

Von Hermann Hartmann<sup>[\*]</sup>

*Die wichtigsten der bisher üblichen quantenmechanischen Modell-Betrachtungsweisen von Festkörpern lassen sich in Einelektronen(Bänder-) und unvollständige Mehrelektronentheorien unterscheiden. Vollständige Mehrelektronentheorien gibt es noch nicht. Bei Gittern mit hohen Koordinationszahlen verlieren jedoch die zwischenatomaren Austauschkräfte an Bedeutung; auf der Grundlage der nur lokalen Antisymmetrisierung in Atomen oder Atomgruppen kann deshalb im Prinzip eine Theorie der metallischen Phasen entwickelt werden.*

Die Frage nach der chemischen Bindung in Festkörpern ist einfach die Frage nach dem Energieinhalt von Festkörpern in ihrem energieärmsten Zustand, wobei als Bezugspunkt zweckmäßig die Gesamtheit der freien Atome in ihren Grundzuständen gewählt wird, aus denen der jeweilige Festkörper aufgebaut gedacht werden kann. Der energieärmste Zustand eines Festkörpers ist der Gleichgewichtszustand, der sich in unmittelbarer Nähe des absoluten Temperaturnullpunktes einstellt. Den Energieinhalt des Festkörpers bezeichnen wir für diesen Fall mit  $E_0$ .

Es ist ziemlich sicher, daß man  $E_0$  prinzipiell – bis auf relativistische Korrekturen – mit Hilfe der Quantenmechanik angeben kann. Praktisch sind jedoch nur Näherungsrechnungen möglich. Bei solchen Rechnungen führt man in der Regel vereinfachende Annahmen ein, so daß man schließlich gar nicht die Festkörper selbst, sondern Modelle behandelt, die den Festkörpern mehr oder weniger ähnlich sind.

Eine erste, im Zusammenhang mit Festkörperproblemen fast immer eingeführte Annahme ist die von *Born* und *Oppenheimer* aufgrund des großen Massenunterschiedes zwischen Atomkernen und Elektronen als plausibel nachgewiesene Trennung von Kern- und Elektronenbewegung<sup>[1]</sup>. In diesem Sinne behandelt man zunächst die Elektronenbewegung bei festgehaltenen Atomkernen und bestimmt insbesondere die um die Wechselwirkungsenergie der ruhend angenommenen Kerne vermehrte Energie des Elektronengrundzustandes  $E_E$  als Funktion der die Kernlagen beschreibenden Koordinaten, die wir mit  $\tau_1, \tau_2, \dots$  bezeichnen wollen.

Wenn diese Funktion

$$E_E = E_E(\tau_1, \tau_2, \dots) \quad (1)$$

an der Stelle  $\tau_1 = \tau_{10}, \tau_2 = \tau_{20}, \dots$  ein absolutes Minimum mit dem Wert

$$E_{E0} = E_E(\tau_{10}, \tau_{20}, \dots) \quad (2)$$

besitzt, sagt man, die im Bezugszustand vorliegende Menge von Atomen könne ein stabiles Kondensat bilden.

Im nächsten Schritt behandelt man die Kernbewegung, wobei die Funktion (1) die Rolle der potentiellen Energie

übernimmt. Die dem energieärmsten Kernbewegungszustand entsprechende Energie sei  $E_{K0}$ . In der Born-Oppenheimer-Näherung ist dann

$$E_0 \approx E_{E0} + E_{K0} \quad (3)$$

Wird die ganze Betrachtung nach Einführung zusätzlicher äußerer und eventuell zeitabhängiger Kräfte (die durch Parameter näher beschrieben seien) wiederholt, so lassen sich für die dann anstelle von Funktion (2) auftretende Funktion

$$E_{E0}^* = E_E^*(\tau_{10}, \tau_{20}, \dots; c, t) \quad (4)$$

Kriterien angeben, aufgrund derer stabile Kondensate entsprechend ihrer Fluidität als fest oder flüssig zu bezeichnen wären. Da die Fluiditätseigenschaften aber sowieso nur eine problematische Basis für die Definition von „Festkörper“ abgeben, ist es zweckmäßiger, ein stabiles Kondensat dann einen Festkörper zu nennen, wenn die  $\tau_{10}, \tau_{20}, \dots$  in Gl. (2) – bis auf geringe unsystematische Abweichungen – Gitterpunkte in einer räumlich periodischen Anordnung der Atomkerne bezeichnen.

Die Funktion  $E_{E0}$  (2) gibt Auskunft über die geometrischen Verhältnisse im Festkörper, wenn sich die Atomkerne in ihren „Normallagen“ befinden. Sie beschreibt den Gittertyp der am absoluten Nullpunkt stabilen Phase.

Interessiert man sich für Festkörper, die nur unter anderen Bedingungen – von Null verschiedene Temperatur und Anwesenheit äußerer Kräfte – beständig sind, so hat man die oben angegebenen Rechnungen zunächst unter Einschluß der äußeren Kräfte auszuführen. Dabei sind aber sowohl für die Elektronenbewegung als auch für die Kernbewegung nicht nur die jeweiligen Grundzustände, sondern auch die angeregten Zustände zu ermitteln und dann mit den bekannten Methoden der statistischen Mechanik die Normaleigenschaften des Systems unter den gegebenen Bedingungen zu bestimmen. Bei endlichen Temperaturen können relative Minima der Funktion  $E_E$  (1) eine Rolle spielen. Diese Minima, die etwa durch die Koordinatenwerte  $\tau'_{10}, \tau'_{20}, \dots; \tau''_{10}, \tau''_{20}, \dots$  beschrieben werden, entsprechen in der Regel Gittern mit anderen geometrischen Verhältnissen.

In der theoretischen Chemie der Festkörper hat sich das Interesse bisher vor allem auf die Ermittlung der Funktion  $E_E$  (1) konzentriert. Bei den meisten Untersuchungen hat man sogar die interessierenden Normallagen  $\tau_{10}, \tau_{20}, \dots$  aus dem Experiment entnommen oder nur einen gemein-

[\*] Prof. Dr. H. Hartmann  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
6 Frankfurt/Main 1, Robert-Mayer-Straße 11

[\*\*] Nach einem Vortrag vor der GDCh-Fachgruppe „Festkörperchemie“ am 1. Oktober 1970 in Bonn.

samen Faktor dieser Größen als zu ermittelnd angesehen. Das letztere Verfahren bedeutet, daß der Gittertyp vorgegeben, die Gitterkonstante aber als zu ermittelnde Größe angesehen wird.

Man hat also meistens entweder (bei vorgegebenen  $\tau_{10}, \tau_{20}, \dots$ ) den Energiewert

$$E_{E0} = E_E(\tau_{10}, \tau_{20}, \dots)$$

zu ermitteln versucht, oder man hat nach Einführung von

$$\tau_{i0} = \sigma \rho_{i0}$$

bei gegebenen  $\rho_{i0}$  den Wert  $\sigma_0$  von  $\sigma$  zu bestimmen versucht, der die Funktion

$$E_E(\sigma \rho_{10}, \sigma \rho_{20}, \dots)$$

zu einem Minimum macht, so daß dann also

$$E_{E0} = E_E(\sigma_0 \rho_{10}, \sigma_0 \rho_{20}, \dots)$$

wird.

Zur Lösung dieser Aufgaben hat man zwei Wege eingeschlagen:

1. Behandlung des Festkörpers als Einelektronenproblem und anschließende Herstellung des elektronischen Festkörpergrundzustandes nach dem Aufbauprinzip („Einfüllen“ der Elektronen in die Einelektronenzustände unter Beachtung des Pauli-Prinzips).

2. Behandlung des Festkörpers als echtes Elektronenproblem.

Zu 1.: Die potentielle Energie des Elektronensystems, einschließlich der Wechselwirkungsenergie der festgehaltenen Atomkerne, ist

$$V = - \sum_i \sum_j \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} + \sum_i \sum_{i'} \frac{e^2}{r_{ii'}} + \sum_{j < j'} \sum_{j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{r_{jj'}} \quad (4)$$

$j$  (bzw.  $j'$ ) ist eine Atomkernnummer,  $i$  (bzw.  $i'$ ) eine Elektronennummer;  $Z_j$  (bzw.  $Z_{j'}$ ) ist die Ladungszahl des  $j$ -ten (bzw.  $j'$ -ten) Atomkerns;  $e$  ist die Elementarladung. Die erste Summe in Gl. (4) stellt die Wechselwirkungsenergie der Elektronen mit den Kernen dar, die zweite die der Elektronen untereinander und die dritte die der Kerne untereinander.  $V$  hängt also in sehr komplizierter Weise von den Koordinaten aller Kerne und den Koordinaten aller Elektronen ab.

Ein herausgegriffenes Elektron befindet sich in Wechselwirkung mit allen (festgehaltenen) Kernen und allen übrigen Elektronen. Da diese übrigen Elektronen sich letztlich periodisch bewegen (da sie sonst einen endlichen Festkörper verlassen würden), ist es plausibel, sich eine über die Zeit gemittelte und dann nur mehr von der Lage des herausgegriffenen Elektrons abhängige Wechselwirkungsenergie dieses Elektrons mit den übrigen Elektronen vorzustellen. Wenn man zu dieser Wechselwirkung die des Elektrons mit den Kernen hinzuzählt, ist es plausibel, sich vorzustellen, das Elektron bewege sich in einem

„effektiven“ elektrischen Feld, so daß für seine effektive potentielle Energie

$$v = v(q)$$

geschrieben werden kann, wobei  $q$  ein Zeichen für die drei Koordinaten des Elektrons ist.

Damit wäre dann

$$V_{eff} = \sum_i v(q_i) \quad (5)$$

ein Ausdruck für die effektive potentielle Energie des Elektronensystems. Ein bekanntes Verfahren<sup>[2]</sup> besteht nunmehr darin, in

$$V = V_{eff} + (V - V_{eff}) \quad (6)$$

die Glieder so wie angegeben zusammenzufassen und  $v$  so zu wählen, daß  $|V - V_{eff}|$  im allgemeinen, d.h. für die meisten Konfigurationen, klein gegen  $|V_{eff}|$  ist. Dann ist

$$V \approx V_{eff} = \sum_i v(q_i) \quad (7)$$

Die Schrödinger-Gleichung mit diesem Ausdruck als potentieller Energie läßt sich aber sofort separieren, und man hat dann zur Auffindung der Einelektronenzustände und ihrer zugehörigen Energiewerte  $\epsilon$  nur mehr die repräsentative Einelektronen-Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + v(q) \psi = \epsilon \psi \quad (8)$$

zu lösen. Will man die  $\epsilon$ -Werte verbessern, so muß man mit den Eigenfunktionen von Gl. (8) und  $(V - V_{eff})$  als Störungsoperator eine Störungsrechnung betreiben.

Alle Einelektronentheorien der Festkörper arbeiten nach diesem Schema. Die einfachste Näherung mit  $v(q) = \text{const.}$  ist die der Sommerfeld-Theorie<sup>[3]</sup>. Ein schwach periodisches  $v$  liegt dem Ansatz von Peierls<sup>[4]</sup> zugrunde, ein stark periodisches dem von Bloch<sup>[5]</sup>. Eine zusätzliche Näherungsannahme über die Form der Eigenfunktionen der Gleichung (8) ist die von Wigner und Seitz<sup>[6]</sup> eingeführte. Auch die vor allem von Slater stammenden Weiterführungen des Gedankens von Wigner und Seitz, z.B. die Slater-Methode der „augmented plane waves“<sup>[7]</sup> beruhen auf der Gleichung (8) und ihren Voraussetzungen. Zusammenfassend bezeichnet man die angeführten Verfahren als Bändertheorien.

Bei der Anwendung der Einelektronentheorien muß – was häufig nicht ausreichend bedacht wird – klar gesehen werden, daß die entscheidend wichtige Funktion  $v = v(q)$ , die das effektive Feld beschreibt, nur plausibel gewählt werden kann, daß sie aber selbst in der Natur nicht vorkommt, also nicht bestimmt ist. Sie ist eindeutig eine Modellbeziehung und das heißt, daß ihre (plausible) Festsetzung ein Modell konstituiert, das mit dem Festkörper nicht identisch ist.

Zu 2.: Vollständige Mehrelektronentheorien der Festkörper existieren bisher nicht.

Eigenfunktionen von Mehrelektronensystemen hängen von den Koordinaten aller Elektronen ab:

$$\psi = \psi(q_1, q_2, \dots) \quad (9)$$

Sie müssen antisymmetrisch sein. Bedeutet  $T$  einen Operator, durch den in  $\psi$  die Koordinaten zweier Elektronen vertauscht werden, so muß für alle derartigen Paarvertauschungen

$$T\psi = -\psi \quad (10)$$

gelten.

Als unvollständige Mehrelektronentheorien wird man diejenigen Theorien bezeichnen müssen, bei denen als Näherungsmodus die nur lokale Antisymmetrisierung in Atomen oder Atomgruppen eingeführt wird. Werden die gemeinten Atome oder Atomgruppen durch den Index  $k$  bezeichnet, kann man dann

$$\psi = \psi_1 \psi_2 \dots = \prod_k \psi_k \quad (11)$$

setzen, wobei  $\psi_k$  eine antisymmetrische Eigenfunktion eines Atoms oder einer Atomgruppe bedeutet. Die Gesamtfunktion  $\psi$  (11) ist unter diesen Umständen nicht voll antisymmetrisch.

Wenn man sich auf den Standpunkt der Valenzstruktur näherung<sup>[8]</sup> stellt, bedeutet die Annahme der nur lokalen Antisymmetrisierung die Vernachlässigung von Austauschwechselwirkungen zwischen verschiedenen Atomen oder Gruppen. Diese Vernachlässigung wird in einigen Fällen durch die Einführung von empirischen Parametern, z. B. von „Ionenradien“, ausgeglichen.

In die angesprochene Gruppe von Theorien gehört vor allem die von *Madelung*<sup>[9]</sup> begründete Theorie der Ionenkristalle und ihre Erweiterung durch Einbeziehung von Polarisationseffekten nach *Hund* und *Heisenberg*<sup>[10]</sup>. Polarisationseffekte bei Ionen mit nicht abgeschlossenen Schal-

len behandelt die nach dem Erfolg der methodisch äquivalenten Ligandenfeldtheorie<sup>[11]</sup> neu belebte Kristalfeldtheorie<sup>[12]</sup>.

Bei Gittern mit hohen Koordinationszahlen treten, worauf ich schon vor längerer Zeit aufmerksam gemacht habe<sup>[13]</sup>, die zwischenatomaren Austauscheffekte aus rein kombinatorischen Gründen zurück. Auf der Basis der nur lokalen Antisymmetrisierung kann deshalb im Prinzip eine Theorie der metallischen Phasen entwickelt werden. Untersuchungen über Magnesium und Zink sind in Gang. Eine Untersuchung über Edelgaskristalle<sup>[14]</sup> gehört ebenfalls in diesen Rahmen.

Nicht nur inneratomare, sondern auch zwischenatomare Austauscheffekte werden bei den statistischen Behandlungen von Festkörpern – letztlich im Anschluß an *Lenz* und *Jensen*<sup>[15]</sup> – berücksichtigt. Da bei statistischen Untersuchungen jedoch die Quantenmechanik nur im Sinne einer Mittelbildung Verwendung findet, kann man auch von ihnen nicht sagen, daß sie als vollständige Mehrelektronentheorien anzusprechen wären.

Eingegangen am 29. April 1971 [A 829]

- [1] M. Born u. J. R. Oppenheimer, Ann. Physik 84, 457 (1927).
- [2] H. Hartmann: Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage. Springer, Berlin 1954, S. 185 ff.
- [3] A. Sommerfeld, W. V. Houston u. C. Eckart, Z. Physik 47, 1 (1928).
- [4] R. Peierls, Z. Physik 53, 255 (1929).
- [5] F. Bloch, Z. Physik 52, 555 (1928).
- [6] E. Wigner u. F. Seitz, Phys. Rev. 43, 804 (1933).
- [7] J. C. Slater: Quantum Theory of Molecules and Solids. Bd. 2, McGraw-Hill, New York 1965, S. 228 ff.
- [8] H. Hartmann [2], dort S. 154 ff.
- [9] E. Madelung, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 100 (1909).
- [10] W. Heisenberg, Z. Physik 26, 196 (1924); F. Hund, ibid. 31, 81 (1925); 32, 1 (1925).
- [11] F. E. Ilse u. H. Hartmann, Z. Physik. Chem. 197, 239 (1951).
- [12] H. Bethe, Ann. Physik (5) 3, 133 (1929).
- [13] H. Hartmann [2], dort S. 311 ff.
- [14] H. Hartmann u. E. O. Steinborn, Theoret. Chim. Acta 5, 29 (1966).
- [15] W. Lenz, Z. Physik 77, 713 (1932); H. Jensen, ibid. 77, 722 (1932).