

zwischen der „interstitial“- und „interstitialcy“-Anordnung liegende Energieschwelle nicht berücksichtigt hat.

Ferner erscheint es auf den ersten Blick überraschend, daß die Bildungsenergie von Gitterlücken in Cu größer als in Au ist, obwohl für die Bindungsenergie das Umgekehrte gilt. Die Zahlenwerte für die Bildungsenergie lassen sich mit Hilfe eines von Fumi<sup>11</sup> vorgeschlagenen Modells verstehen: Eine Gitterlücke wirkt als negative Ladung, die durch ein Ausweichen der Leitfähigkeits-

<sup>11</sup> F. Fumi, 10. Solvay-Konferenz für Physik über „Les électrons dans les métaux“, Brüssel 1954.

## Die Unmöglichkeit der Selbstlokalisierung von Elektronen im störstellenfreien Kristallgitter

Von H. Haken

Institut für Theoretische Physik der Universität  
Erlangen

(Z. Naturforsch. **10a**, 253–254 [1955]; eingeg. am 3. März 1955)

Daß Elektronen in Kristallen an verschiedenen Sorten von Störstellen lokalisierte, stationäre Zustände einnehmen können, ist wohl bekannt. Bei der theoretischen Behandlung des Verhaltens von Elektronen in einem *störstellenfreien* Kristall, dessen Atome als ruhend oder auch als schwingend gedacht werden, wurde verschiedentlich ebenfalls die Möglichkeit ins Auge gefaßt, daß Elektronen an irgendwelchen willkürlichen Gitterpunkten einen stationären Zustand einnehmen. Hier wurde einmal die Vorstellung entwickelt, daß ein einzelnes Elektron in einem schwingungsfähigen polaren Kristall (bzw. Kontinuum) das umgebende Medium polarisiert, wodurch ein Potentialtopf entsteht, in dem das Elektron gebunden wird<sup>1, 2</sup>. Zum andern wurde in einer kürzlich erschienenen Arbeit von Plaskett<sup>3</sup> bei der Untersuchung von Elektronen mit Coulombscher Wechselwirkung in einem ruhenden Kristall (Kontinuum) die Anschauung vertreten, daß hier einige Elektronen lokalisierte, stationäre Zustände einnehmen können.

Nachdem nun schon von Wonsowski<sup>4</sup> für das Mehrerelektronenproblem mit Coulombscher Wechselwirkung im ruhenden Gitter und vom Verfasser<sup>5</sup> für ein Elektron im schwingenden Gitter<sup>6</sup> bewiesen worden ist, daß es hier keine lokalisierten, stationären

elektronen abgeschirmt werden muß. Die dadurch bewirkte Erhöhung der Energie des Elektronengases wird teilweise durch eine Entspannung des Elektronengases infolge der Vergrößerung des Kristallvolumens bei Bildung einer Schottky-Fehlstelle kompensiert. Vorläufige Rechnungen haben für den „elektronischen“ Beitrag zur Fehlstellenenergie etwa  $0,1_3 \zeta$  ( $\zeta$  = Fermi-Energie) ergeben. Zusammen mit der Änderung der Rumpfwchselwirkung in der Umgebung der Leerstelle (van der Waalsche Kräfte, Überlappungskräfte) kommt man ziemlich genau auf die in Tab. 2 angegebenen Werte für die Bildungsenergie von Leerstellen in Cu und Au.

Elektronenzustände gibt, soll in der vorliegenden Note dieser Beweis unter noch wesentlich allgemeineren Voraussetzungen erbracht werden. Der Hamilton-Operator, den wir für  $n$  Elektronen ansetzen, darf abstands-, geschwindigkeits- und spinabhängige Wechselwirkungen zwischen den Elektronen enthalten. Ferner darf das gitterperiodische Potential durch *harmonische* Schwingungen verändert werden. Mit den Elektronenimpulsen  $p_i$ , den Elektronenkoordinaten  $r_i$  und den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren  $b_\lambda^*$ ,  $b_\lambda$  für die Schallquanten der Gitterwellen mit den Ausbreitungsvektoren  $w_\lambda$  lautet der Hamilton-Operator<sup>7</sup>:

$$H(p_i, r_i; b_\lambda^* b_\lambda; b_\lambda e^{i w_\lambda r_i}, b_\lambda^* e^{-i w_\lambda r_i}). \quad (1)$$

Der Hamilton-Operator bleibt unverändert bei einer simultanen Verschiebung der Elektronen um einen Gittervektor  $a$ :  $r_i \rightarrow r_i + a$  und der gleichzeitigen Verschiebung des Schwingungszustandes um  $a$ :

$$b_\lambda \rightarrow b_\lambda e^{-i w_\lambda a}, \quad b_\lambda^* \rightarrow b_\lambda^* e^{i w_\lambda a}. \quad (2)$$

Wie wir früher<sup>7</sup> zeigten, haben die exakten stationären Lösungen von (1) die Form

$$\psi_{\mathfrak{R}} = e^{-i \mathfrak{R} \cdot \mathfrak{R}} \sum_{(\nu)} e^{-i(w_1 \nu_1 + \dots + w_N \nu_N)} U_{(\nu)}(\mathfrak{R}, r_i - r_j) \Phi_{(\nu)}; \quad (3)$$

$\mathfrak{R}$  ist darin ein Wellenzahlvektor,  $\mathfrak{R}$  die Schwerpunktskoordinate der Elektronen. Die Summation erstreckt sich über alle Schallquantenbesetzungszahlen

$$(\nu) = \nu_1, \dots, \nu_N.$$

$U_{(\nu)}$  ist in  $\mathfrak{R}$  gitterperiodisch und kann noch in beliebiger Weise von den Relativkoordinaten der Elektronen abhängen.  $\Phi_{(\nu)}$  kennzeichnet den Schwingungszustand

<sup>1</sup> L. D. Landau, Sowj. Phys. **3**, 664 [1933]; J. J. Markham u. F. Seitz, Phys. Rev. **74**, 1014 [1948]; N. F. Mott u. R. W. Gurney, *Electric Processes in Ionic Crystals*, Oxford 1940; S. J. Pekar, Uspechi Fiz. Nauk **50**, 197 [1953], deutsch in Fortschr. Phys. **1**, 367 [1954]. Hier eine Reihe weiterer Zitate.

<sup>2</sup> Nach Pekar<sup>1</sup> kann dieses Gebilde: Elektron + Potentialtopf („Polaron“) unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes verschoben werden. Der von Pekar<sup>1</sup> ferner entwickelte Begriff der „Polaronenwelle“ wird von der im folgenden gegebenen Kritik nicht berührt.

<sup>3</sup> J. S. Plaskett, Phil. Mag. **45**, 1255 [1954].

<sup>4</sup> S. W. Wonsowski, Uspechi Fiz. Nauk, S. 289

[1952], deutsch in Fortschr. Phys. **1**, 239 [1954]. Hier auch Zitate früherer Arbeiten.

<sup>5</sup> H. Haken, „Zusatzbemerkungen“ in W. Schottky, *Halbleiterprobleme*, Braunschweig 1954, S. 72, Fußnote 8.

<sup>6</sup> Eine Kritik am Polaronenbegriff in den Pekarschen Fassungen findet sich ferner bei H. Fröhlich, Adv. Phys. **3**, 325 [1954] und G. Höhler, Z. Naturforsch. **9a**, 801 [1954].

<sup>7</sup> Eine genauere Diskussion dieses Hamilton-Operators findet sich bei H. Haken, Z. Naturforsch. **9a**, 228 [1954].



des Gitters, der mit  $\nu_1$  Schallquanten der Gitterwelle 1, mit  $\nu_2$  Schallquanten der Gitterwelle 2 usw. besetzt ist. Wir bilden nun den Ausdruck für die örtliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons 1. (Da wir von Symmetrie-Eigenschaften bei Teilchenvertauschungen keinen Gebrauch machen, können wir die Teilchen ruhig als unterscheidbar ansehen.)

$$w(\mathbf{r}_1) = \int \dots \int \langle \Psi_{\mathfrak{R}}^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \Psi_{\mathfrak{R}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \rangle d\tau_2 \dots d\tau_n^8 \\ = \sum_{(\mu)} \sum_{(\nu)} \int \dots \int e^{i(w_1(\mu_1 - \nu_1) + \dots)} \Re U_{(\mu)}^* U_{(\nu)} \\ d\tau_2 \dots d\tau_n \langle \Phi_{(\mu)}^* \Phi_{(\nu)} \rangle.$$

Wegen  $\langle \Phi_{(\mu)}^* \Phi_{(\nu)} \rangle = \delta_{\mu_1 \nu_1} \cdot \delta_{\mu_2 \nu_2} \dots \delta_{\mu_N \nu_N}$

reduziert sich der Ausdruck für  $w(\mathbf{r}_1)$  auf

$$\sum_{(\mu)} \int \dots \int |U_{(\mu)}(\Re, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)|^2 d\tau_2 \dots d\tau_n. \quad (4)$$

Wir zeigen nun, daß  $w(\mathbf{r}_1)$  gitterperiodisch ist, sich also das Elektron nicht an einem ausgezeichneten Gitterpunkt in einem lokalisierten Zustand befinden kann. Dazu ersetzen wir in  $w(\mathbf{r}_1)$  die Elektronenkoordinate  $\mathbf{r}_1$  durch  $\mathbf{r}_1 + \mathbf{a}$  ( $\mathbf{a}$ : Gittervektor) und ändern gleichzeitig die Integrationsvariablen  $\mathbf{r}_i$ ,  $i > 1$  in  $\mathbf{r}_i + \mathbf{a}$  ab (letzttere Substitution läßt den Wert des Integrals natürlich unverändert):

$$w(\mathbf{r}_1 + \mathbf{a}) = \sum_{(\mu)} \int \dots \int |U_{(\mu)}(\Re + \mathbf{a}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)|^2 d\tau_2 \dots d\tau_n.$$

Da die  $U_{(\mu)}$  in  $\Re$  gitterperiodisch sind, ist der letztere Ausdruck mit  $w(\mathbf{r}_1)$  identisch, also tatsächlich

$$w(\mathbf{r}_1 + \mathbf{a}) = w(\mathbf{r}_1). \quad (5)$$

In vielen Arbeiten wird der Hamilton-Operator speziell so angesetzt, daß er schon gegenüber einer Sub-

stitution (2) mit infinitesimalem  $\mathbf{a}$  invariant ist. Dann ist die örtliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit konstant (6). Die Eigenschaft (5) bzw. (6) muß notwendig jede Lösung aufweisen. Beispielsweise erfüllt der Lösungsansatz, den Fröhlich in seinem eindimensionalen Modell der Supraleitung<sup>9</sup> verwendet, die in diesem Fall zutreffende Bedingung (6) jedoch nicht, so daß sein Ansatz noch nicht die Form der exakten Lösung (3) besitzt.

Obleich es, wie wir eben zeigten, keine lokalisierten stationären Zustände in einem Gitter mit Translations-symmetrie gibt, so kann trotzdem ein Lösungsansatz, der ganz oder teilweise lokalisierte Elektronen- bzw. Schwingungszustände des Gitters benutzt, durchaus sehr nützlich sein. Durch einen solchen Ansatz lassen sich nämlich oft schon wesentliche Teile der in Frage stehenden Wechselwirkungen erfassen. Als Beispiele seien hier nur die Blochsche<sup>10</sup> Behandlung des Einelektronenproblems im ruhenden Gitter (Verwendung von Atomfunktionen) und die Pekarsche<sup>1</sup> Behandlung des Einelektronenproblems im schwingenden polaren Medium genannt. Man darf jedoch bei einem solchen Lösungsansatz nicht stehen bleiben, sondern hat dann aus allen Funktionen, die aus der ursprünglich bestimmten lokalisierten Funktion durch Deckoperationen des Gitters hervorgehen, Linearkombinationen aufzubauen, die speziell mit (3) verträglich sein müssen<sup>11</sup>. Beispiele hierfür sind die eben erwähnte Blochsche<sup>10</sup> Methode und die Höhlersche<sup>6</sup> Behandlung des Polaronenproblems.

Herrn Professor Dr. H. Volz danke ich für interessante Diskussionen.

<sup>8</sup> Bei Berücksichtigung des Spins ist noch über die Spinkoordinaten zu summieren.

<sup>9</sup> H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc. A **223**, 296 [1954].

<sup>10</sup> F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555 [1928].

<sup>11</sup> Ob diese Funktionsmannigfaltigkeit dann schon eine hinreichend gute Lösung darstellt, bedarf natür-

lich stets noch einer besonderen Untersuchung. Auf jeden Fall sind zu der betrachteten Lösungsmannigfaltigkeit noch solche Funktionen hinzuzunehmen, die mit den ursprünglichen energetisch entartet sind (und mit ihnen kombinieren).

## Das W-K $\alpha$ -Interferenzbild des flüssigen Antimons

Von H. Hendus und H. Müller

Institut für Metallforschung, Saarbrücken

(Z. Naturforsch. **10a**, 254—255 [1955]; eingeg. am 24. Februar 1955)

Röntgeninterferenzaufnahmen von flüssigem Antimon können seines relativ hohen Dampfdruckes wegen nicht im Reflexionsverfahren an der freien ebenen Schmelzoberfläche, sondern nur an einer abgeschlossenen Probe im Durchstrahlverfahren gemacht werden. Als Probenbehälter kommen z. B. geschlossene Kapillaren oder Küvetten aus Quarzglas in Betracht. Bei Aufnahmen mit einer der gebräuchlichen K $\alpha$ -Röntgenwellenlängen darf der Radius der Kapillare oder die Spaltbreite der Küvette wegen des starken Absorptionsvermögens des Antimons wenige Hundertstel eines Millimeters nicht überschreiten. Zudem wird der Anteil der Quarzstreuung an der Gesamtstreuung bei der min-

destens erforderlichen Wanddicke der Kapillaren oder Küvetten nicht unerheblich.

Diese Verhältnisse werden mit kürzer werdender Wellenlänge günstiger, weshalb ein Versuch mit Wolfram-K $\alpha$ -Strahlung lohnend erschien. Wir verwenden für unsere Versuche die W-K $\alpha$ -Strahlung einer Röhre mit Feinfokus von 0,2 mm Durchmesser (Bauart R. Seifert, Hamburg). Das an einer 0,2 mm dicken (1011)-Quarzplatte reflektierte K $\alpha_1\alpha_2$ -Dublett fällt durch ein sorgfältig gebautes Blendensystem senkrecht auf die indirekt geheizte, abgeschmolzene Küvette aus Quarzglas mit Wandstärken von 0,25 mm und mit einer optimalen Schichtdicke des flüssigen Antimons von 0,2 mm. Die Abstände zwischen Brennfleck — Monochromator — Blende — Küvette sind so klein wie möglich gehalten. Die nicht unerhebliche Streustrahlung erforderte eine sorgfältige Bleiabschirmung.

Die Aufnahme von geschmolzenem Antimon bei 645°C in Abb. 1 entstand unter folgenden Bedingungen: 137 kV; 1,5 mA; 125 h; Gevaert-Structurix D 10-