

# Untersuchung der Eigenfrequenzen und Eigenschwingungen gestörter Kristallgitter

Von E. FUES und H. STUMPF

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 9a, 897—902 [1954]; eingegangen am 11. August 1954)

In ein Kristallgitter wird ein Störssystem eingelagert. Die für diesen Fall erweiterte Bornsche Gitterdynamik (§ 1) läßt allgemeine Aussagen zu, wenn die inneren Bindungskräfte oder Massen des Störsystems von denen des Gitters wesentlich abweichen. Die Eigenschwingungen und Eigenfrequenzen des Gesamtsystems stimmen in erster Näherung bis auf Glieder von der Größenordnung des mittleren (auf gleiche Massen reduzierten) Verhältnisses der Bindungskräfte mit den Eigenfrequenzen der beiden getrennten Systeme überein (§ 2, § 4). Die den Frequenzen des Störsystems zugeordneten Eigenschwingungen bleiben bis auf einen exponentiellen Abfall im Außenraum im Störzentrum lokalisiert (§ 3).

In den vergangenen Jahren wurde die Bedeutung der Realstrukturen von Kristallen (d. h. jener Strukturen, die an einzelnen Stellen vom idealen Gitter abweichen) bei der theoretischen Behandlung der festen Körper erkannt und in die Rechnung aufgenommen.

Zunächst geschah dies in der Quantenmechanik der Elektronenzustände des Gitters und bei der in rascher Entwicklung begriffenen Theorie der Plastizität.

Die Verfasser haben sich darüber hinaus die Frage vorgelegt, welche Eigenfrequenzen und Eigenschwingungszustände ein Gitter annimmt, in das an einer Stelle ein Störssystem S in die im übrigen homogene Gitterumgebung U eingelagert ist. Die für dieses Problem erweiterte Bornsche Gitterdynamik läßt allgemeine Aussagen zu, wenn die inneren Bindungskräfte oder Massen von S von denen des Gitters wesentlich abweichen. Es müssen nur die Eigenfrequenzen des freien Systems S und jene der Gitterumgebung U bekannt sein. Das kombinierte System liefert in erster Näherung Eigenfrequenzen, die bis auf Glieder von der Größenordnung des mittleren (auf gleiche Massen reduzierten) Verhältnisses der Bindungskräfte mit den ursprünglichen Eigenfrequenzen der beiden getrennten Systeme übereinstimmen. Die gleiche Aussage läßt sich aus der Rechnung für die zugehörigen Eigenschwingungszustände gewinnen. Die den Frequenzen von S zugeordneten Eigenschwingungen bleiben bis auf einen exponentiellen Abfall im Außenraum in S lokalisiert.

Die Untersuchung wurde von uns im Zusammenhang mit anderen Problemen ausgeführt. Wir veröffentlichen dieses Teilergebnis, um einen Vergleich mit der soeben bekannt gewordenen Methode von Lax und Smith<sup>1</sup> zu ermöglichen.

## § 1. Bornsche Gittergleichungen mit Störzentrum

Wir betrachten einen endlichen Kristall, ordnen jedem Freiheitsgrad der Ausschwingung der im Kristall enthaltenen Atome die Amplitude  $u_i$  zu und indizieren diese einfach durch ( $i=1\dots N$ ). Die Gittergleichungen lauten in linearer Näherung<sup>2,3</sup>

$$\bar{a}_{ik} \ddot{u}_k = m_i \ddot{u}_i, \quad (1)$$

wobei die  $m_i$  die den jeweiligen Freiheitsgrad betreffenden Atommassen kennzeichnen. Da wir Eigenwertprobleme lösen wollen, reduzieren wir die verschiedenen Koeffizienten der rechten Seite von (1) durch Einführung der Amplituden  $u_i = \bar{u}_i (m_i)^{1/2}$ . Die Matrix  $\bar{a}_{ik}$  geht dabei über in

$$\bar{a}_{ik} (m_i m_k)^{-1/2} = a_{ik}, \quad (2)$$

und die Bewegungsgleichungen können wir in der Form

$$a_{ik} u_k = \ddot{u}_i \quad (3)$$

schreiben.

Mit dem Ansatz einer Eigenschwingung  $u_i = x_i e^{i\omega t}$  wird (3) zum Eigenwertproblem

$$a_{ik} x_k = -\omega'^2 x_i. \quad (4)$$

$a_{ik}$  ist eine reelle Matrix. Da ein Potential existiert, folgt aus den Integrabilitätsbedingungen, daß  $a_{ik} = a_{ki}$  sein muß, d. h.  $a_{ik}$  ist hermitesch und besitzt reelle Eigenwerte  $\omega'^2$ .

Im folgenden beschäftigt uns der Fall, in dem ein Störzentrum im Gitter vorhanden ist. Bei der analytischen Behandlung von (4) wird dann die

<sup>1</sup> M. Lax, Phys. Rev. **93**, 1391 [1954].

<sup>2</sup> Vgl. Leibfried-Brenig, Fortschr. Phys. **1**, 187 [1953].

<sup>3</sup> Über doppelte Indizes wird summiert.



Numerierung so gewählt, daß vom Zentrum ausgehend zunächst alle Freiheitsgrade der Störstelle durch  $u_1 \dots u_\kappa$  gekennzeichnet werden, und die weitere Numerierung in aufsteigenden Zahlen immer entfernteren Atomschichten vom Zentrum aus entspricht, so daß die Matrix  $a_{ik}$  die Gestalt<sup>4</sup> hat

$$\left( \begin{array}{c|c} \begin{array}{c} a_{11} \dots a_{1\kappa} \\ \text{Störzentrum} \\ a_{\kappa 1} \dots a_{\kappa \kappa} \end{array} & \begin{array}{c} \text{Kopplungsglieder} \\ \text{des Störzentrums} \\ \text{an die Umgebung} \end{array} \\ \hline \begin{array}{c} \text{Kopplungsglieder} \\ \text{der Umgebung} \\ \text{an das Störzentrum} \end{array} & \text{Umgebung} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} b'_{\alpha\beta} \\ c'_{ik} \end{array} \right). \quad (5)$$

Die ebenen Wellen der Bornschen Gittertheorie versagen in dem Augenblick als Lösung der Gl. (4), in dem die Translationssymmetrie des sich periodisch ins Unendliche fortgesetzt gedachten Gitters beseitigt wird. Dies tritt gerade ein, wenn im Gitter eine Störstelle vorhanden ist. In Abhängigkeit von der Struktur des Störsystems bleiben höchstens noch diskrete Symmetrioperationen, deren Zentrum die Störstelle bildet. Eine entsprechende Veränderung erwarten wir auch in den Lösungen von (4). Wir schreiben die Gittergleichungen (4) in einer neuen Form.

Es sei  $b'_{\alpha\beta}$  die Matrix der Gittergleichungen des freien Störzentrums und  $c'_{ik}$  jene der übrigen Atome mit der Kopplung zum Störzentrum und den Kopplungsgliedern des Störzentrums an die Gitterumgebung. Ihre spezielle Gestalt ist aus (5) ersichtlich. Dann wird aus (4)

$$(b'_{ik} + c'_{ik}) x_k = \omega'^2 x_i. \quad (6)$$

Wir beschränken die folgenden Betrachtungen auf den Fall, in welchem die (reduzierten) Bindungskräfte im Störzentrum groß gegen diejenigen der Umgebung sind. Aus der Matrix  $b'_{\alpha\beta}$  ziehen wir einen Faktor  $k_s \gg 1$  hervor in der Weise, daß die darin verbleibenden Glieder die Größenordnung der Bindungskräfte in  $c'_{ik}$  haben. Dann wird

$$b'_{\alpha\beta} = k_s b_{\alpha\beta} \text{ und } c'_{ik} = c_{ik}.$$

Einsetzen in (6) und durchdividieren mit  $k_s$  liefert

$$\left( b_{ik} + \frac{1}{k_s} c_{ik} \right) x_k = \frac{\omega'^2}{k_s} x_i. \quad (7)$$

Mit  $\lambda = 1/k_s \ll 1$  und  $\omega^2 = \omega'^2 \lambda$  wird (7) zu

$$(b_{ik} + \lambda c_{ik}) x_k = \omega^2 x_i. \quad (8)$$

$\lambda$  ist, wie man leicht einsieht, das mittlere Kräfteverhältnis der reduzierten Bindungskräfte im Außenraum zu jenen im Störzentrum. Mit (8) haben wir die

Form erreicht, an die wir die mathematische Behandlung des gestörten Gitters anknüpfen.

## § 2. Eigenschwingungen als Potenzreihen in $\lambda$

Gl. (8) legt nahe, die Eigenvektoren und Eigenwerte als Potenzreihen in  $\lambda$  anzuschreiben. Denn betrachtet man  $\lambda$  als variabel, so wissen wir, daß die Eigenvektoren und Eigenwerte der hermiteschen Matrix  $a_{ik}(\lambda)$  zumindest in einem gewissen Bereich von  $\lambda$  Funktionen dieses Parameters sein müssen:

$$x_i = x_i^{(0)} + \lambda x_i^{(1)} + \lambda^2 x_i^{(2)} + \dots \quad (9)$$

$$\text{und } \omega^2 = \mu^{(0)} + \lambda \mu^{(1)} + \lambda^2 \mu^{(2)} + \dots, \quad (10)$$

wobei wir die Indizierung, die die Nummer des Eigenvektors angibt, zuerst einmal weggelassen haben.

Daher lautet die Gl. (8) nunmehr

$$(b_{ik} + \lambda c_{ik}) (x_k^{(0)} + \lambda x_k^{(1)} + \dots) = (\mu^{(0)} + \lambda \mu^{(1)} + \dots) (x_i^{(0)} + \lambda x_i^{(1)} + \dots), \quad (11)$$

und ihre Lösung wird zu einem Problem der Störungsrechnung.

Wir nehmen für die weitere Untersuchung an, daß die tatsächlich auftretenden Parameterwerte  $\lambda$  in jenen Bereich fallen, in dem eine Entwicklung der Eigenvektoren und Eigenwerte nach  $\lambda$  möglich ist, so daß die zu berechnenden Reihen auch konvergieren.

Um bei einem Koeffizientenvergleich in (11) die  $\mu^{(i)}$  zu bestimmen, müssen wir von einem Basisvektor-System nullter Ordnung ausgehen. Das Basissystem, in dem die Matrizen die Werte  $b_{ik}$  und  $c_{ik}$  besitzen, ist nicht geeignet. Wir transformieren deshalb auf die Eigenvektoren von  $b_{ik}$  als Basisvektoren. Bekanntlich ändert eine solche Transformation die Eigenwerte nicht. Damit wird jene Form erreicht, von der aus die quantentheoretische Störungsrechnung entwickelt wird. Wegen des geringeren Ranges von  $b_{ik}$  gegenüber  $c_{ik}$  wird aber die von den Eigenvektoren von  $b_{ik}$  als Basis ausgehende Störungsrechnung kein vollständiges System von Eigenvektoren und Eigenwerten von  $a_{ik}(\lambda)$  liefern. Wir zeigen, daß gerade jene Vektoren, die den Freiheitsgraden des Störzentrums entsprechen, berechnet werden können. Die übrigen Eigenvektoren und Eigenwerte werden nach einer anderen Methode in § 4 abgeleitet. Wir denken uns die Basistransformation auf die Eigenvektoren von

<sup>4</sup> Wir verwenden griechische Indizes zur Kennzeichnung des Störzentrums allein, lateinische dagegen für

die Gesamtheit der Freiheitsgrade, oder für jene der Gitterumgebung.

$b_{ik}$  durchgeführt und schreiben die transformierte Gl. (8) an

$$A_{im}^{-1} (b_{mn} + \lambda c_{mn}) A_{mk} \bar{x}_k = \omega^2 \bar{x}_i, \quad (12)$$

wo die Matrix  $A_{ik}$  die Gestalt

$$A_{ik} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \dots & \alpha_{1\kappa} & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & & \vdots & & & \\ \alpha_{\kappa 1} & \dots & \alpha_{\kappa \kappa} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & & 0 & 1 & 0 & \dots \\ \vdots & & 0 & 0 & 1 & \dots \\ \vdots & & \vdots & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (13)$$

hat und die Untermatrix  $(\alpha_{\nu\sigma})$   $\nu, \sigma = 1 \dots \kappa$  so bestimmt ist, daß  $\alpha_{i\sigma}^{-1} b_{\sigma\alpha} \alpha_{\alpha l}$  eine Diagonalmatrix wird.

Aus (12) entsteht dann in Komponentenschreibweise mit

$$\alpha_{i\sigma}^{-1} b_{\sigma\alpha} \alpha_{\alpha l} = \mu_i \delta_{il}, \quad (\mu_i = 0, \quad i > \kappa)$$

$$\text{und } A_{im}^{-1} c_{mn} A_{nl} = \bar{c}_{il}, \quad (\bar{c}_{\alpha\beta} = c_{\alpha\beta} = 0) \\ (\mu_i \delta_{il} + \lambda \bar{c}_{il}) \bar{x}_l = \omega^2 \bar{x}_i. \quad (14)$$

Aus einer Lösung von (12) kann eine von (8) gewonnen werden. Multiplikation von links mit  $A_{ik}$  in (12) bewirkt, daß

$$(b_{in} + \lambda c_{in}) A_{nl} \bar{x}_l = \omega^2 A_{im} \bar{x}_m \quad (15)$$

wird; d. h.  $x_i = A_{im} \bar{x}_m$  ist eine Lösung von (8). Damit können wir (14) an Stelle von (8) lösen. Dies geschieht durch Koeffizientenvergleich in

$$(\mu_i \delta_{il} + \lambda \bar{c}_{il}) (\bar{x}_l^{(0)} + \lambda \bar{x}_l^{(1)} + \lambda^2 \bar{x}_l^{(2)} + \dots) \\ = (\mu^{(0)} + \lambda \mu^{(1)} + \dots) (\bar{x}_i^{(0)} + \lambda \bar{x}_i^{(1)} + \lambda \bar{x}_i^{(2)} + \dots) \quad (16)$$

und führt zu den Gleichungen ( $\mu_i \neq 0, \quad i = 1 \dots \kappa$ )

$$\mu_{\sigma} \delta_{\sigma\alpha} \bar{x}_{\sigma}^{(0)} = \mu^{(0)} \bar{x}_{\alpha}^{(0)}, \\ (\mu_i \delta_{il} - \mu^{(0)} \delta_{il}) \bar{x}_l^{(1)} = -\bar{c}_{ik} \bar{x}_k^{(0)} + \mu^{(1)} \bar{x}_i^{(0)}, \quad (17) \\ (\mu_i \delta_{il} - \mu^{(0)} \delta_{il}) \bar{x}_l^{(2)} = -\bar{c}_{ik} \bar{x}_k^{(1)} \\ + \mu^{(2)} \bar{x}_i^{(0)} + \mu^{(1)} \bar{x}_i^{(1)}. \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots$$

Aus (17) folgt, daß  $x_{\alpha}^{(0)}$  ein Eigenvektor zum Eigenwert  $\mu^{(0)} = \mu_{\alpha}$  sein muß.

Einsetzen in (17) ergibt

$$(\mu_i - \mu_{\alpha}) \bar{x}_i^{(1)} = -\bar{c}_{i\alpha} + \mu^{(1)} \delta_{i\alpha}. \quad (18)$$

Für  $i = \alpha$  verschwindet die linke Seite und daraus folgt, daß

$$\mu^{(1)} = \bar{c}_{\alpha\alpha} \quad (19)$$

werden muß. Hierbei ist Voraussetzung, daß die Eigenwerte von  $b_{ik}$  einfach sind.

$\bar{x}_{\alpha}^{(1)}$  wird gleich Null aus Normierungsgründen, ähnlich wie in der quantentheoretischen Störungsrechnung.

Damit ist die erste Näherung ausgeführt. Alle weiteren Schritte verlaufen ganz analog und führen zur Berechnung von  $\mu^{(2)}, \mu^{(3)}, \dots, \bar{x}_i^{(2)}, \bar{x}_i^{(3)}, \dots$  usw.

### § 3. Diskussion der Lösungen, die den gestörten Eigenschwingungen des Störzentrums entsprechen

Aus (19) ergibt sich weiter wegen  $\bar{c}_{\alpha\alpha} = 0$  für  $\alpha \leq \kappa$ , daß die Eigenfrequenzen von  $b_{ik}$  vom Gesamtsystem bis auf Glieder der Größenordnung  $\lambda^2$  reproduziert werden.

Nun ist

$$|b_{ik} - \mu^{(0)} \delta_{ik}| = 0; \quad \mu^{(0)} = \mu_i \quad (i = 1 \dots \kappa).$$

Eigenfrequenzen von  $b'_{ik}$  sind daher wegen

$$b'_{ik} = \frac{1}{\lambda} b_{ik} \quad \text{die Werte } \frac{\mu^{(0)}}{\lambda}.$$

Andererseits ist

$$\omega^2 = \mu^{(0)} + \lambda^2 \mu^{(2)} + \dots, \quad (20)$$

aber auch  $\omega^2 = \lambda \omega'^2$ ,

$$\text{d. h.} \quad \omega'^2 = \frac{\mu^{(0)}}{\lambda} + \lambda \mu^{(2)} + \dots, \quad (21)$$

wenn einfach (21) in (20) eingesetzt wird. Dies zeigt aber, daß die den Eigenfrequenzen von S entsprechenden Lösungen des Systems (6) bis auf Glieder der Größenordnung  $\lambda$  mit den Eigenfrequenzen des freien Störsystems übereinstimmen, auch wenn diese völlig außerhalb der Frequenzbänder des homogenen Gitterverbands liegen. Aus der Lösungsmethode läßt sich auch eine Aussage über die Gestalt der Lösungsvektoren gewinnen. Zunächst ist  $\bar{x}_{\alpha}^{(0)}$  ein Eigenvektor der Schwingung des Störzentrums, d. h. nur Teilchen des Störzentrums sind aus ihrer Ruhelage entfernt.

In der nächsten Näherung steht links bis auf die Konstante  $(\mu_i - \mu^{(0)})$  der Vektor  $\bar{x}_i^{(1)}$  und rechts  $-\bar{c}_{i\beta} \bar{x}_{\beta}^{(0)} + \mu^{(1)} \bar{x}_i^{(0)}$ .

$\bar{c}_{ik}$  enthält die Kopplungsglieder der beiden Systeme und die Matrix des ungestörten Problems, also der Umgebung, aus der S ausgeschnitten ist.

Der Teil von  $c_{ik}$ , der dem Gitter mit ausgeschnittenem Störssystem entspricht, wird durch die unitäre Transformation nicht verändert, wenn man die spezielle Gestalt von  $A_{il}$  berücksichtigt. Dies bedeutet, daß die bei der Störungsrechnung verwendeten Koordinaten im Außenraum von S trotz der Transformation weiterhin den einzelnen Freiheitsgraden der dort befindlichen Teilchen zugeordnet sind und nicht aus Linearkombinationen der ursprünglichen Koordinaten aufgebaut werden. Die Diskussion ist daher so gleich im gestrichenen System der Koordinaten möglich. Wenden wir die Matrix der Bewegungsgleichungen

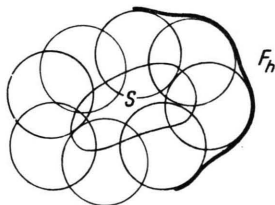
und Kopplungsglieder zum Störsystem  $\bar{c}_{ik}$  auf einen Vektor an, dessen Komponenten  $\bar{x}_\alpha^{(0)}$  nur im Störsystem  $\neq 0$  sind, so werden von  $\bar{c}_{i\beta} \bar{x}_\beta^{(0)}$  auch Glieder  $\neq 0$  sein, für die  $i > \alpha$  ist, weil das Äußere über  $\bar{c}_{ik}$  mit S verkoppelt ist.

Im selben Näherungsschritt zeigen daher wegen

$$(\mu_i - \mu^{(0)}) \bar{x}_i^{(1)} = -\bar{c}_{i\beta} \bar{x}_\beta^{(0)} + \mu^{(1)} \bar{x}_i^{(0)}$$

auch Teilchen außerhalb von S Ausschläge. Dieselbe Betrachtung läßt sich für den zweiten und alle weiteren Schritte durchführen, wobei wegen der gegenseitigen Kopplung immer mehr Gitterteilchen einen Ausschlag  $\neq 0$  aufweisen werden.

Wir denken uns nun um jedes Teilchen eine Kugel geschlagen, in der gerade alle jene Nachbar- teilchen enthalten sind, mit denen das herausgegriffene Teilchen in Wechselwirkung steht. Um definierte Verhältnisse zu schaffen, nehmen wir das Störzentrum S von einem gewissen Raumbereich begrenzt an, der einfach zusammenhängend sei. Bei einem Näherungsschritt sei ein Vektor entstanden, dessen Verschiebungskomponenten für einige Teilchen aus S und der Umgebung  $\neq 0$  sind. Der nächste Näherungsschritt bedeutet die Anwendung der Matrix  $\bar{c}_{il}$  auf diesen Vektor. Dies entspricht aber dem Auftreten einer Kraft beim  $i$ -ten Atom, wenn ein Nachbar- teilchen, das sich innerhalb der Wirkungskugel dieses  $i$ -ten Teilchens befindet, eine Verrückung  $\neq 0$  hat. Zuzugle dessen erfährt das  $i$ -te Teilchen ebenfalls eine Verrückung. Nennen wir das ursprünglich verschobene Teilchen  $m$ , so erfahren alle jene Teilchen beim nächsten Näherungsschritt eine Verrückung, deren Wirkungskugel das  $m$ -te Teilchen enthält, oder was gleichwertig damit ist, die innerhalb der Wirkungskugel von  $m$  liegen.



Die Hüllfläche der Wirkungskugeln aller Teilchen, die nach einem Näherungsschritt der Ordnung  $h$  einen Ausschlag  $\neq 0$  besitzen, gibt jenen Bereich, in dem neue Ausschläge beim folgenden Näherungsschritt auftreten können. Wir nehmen an, daß auch tatsächlich alle Teilchen, die hierfür in Frage kommen, eine Verrückung zeigen. Die Hüllfläche dieser neu hinzugekommenen Teilchen

gibt nun wieder die Grenzen für den nächsten Schritt usw.

Derjenige Raumbereich, der zwischen den Hüllflächen  $F_h$  und  $F_{(h-1)}$  liegt, enthält also solche Teilchen, die gerade beim  $(h+1)$ -ten Schritt zum erstenmal eine Verrückung erleiden. Wir nennen ihre Verschiebung  $x_{(h,s_h)}$ , wobei  $s_h$  in dem Raumgebiet zwischen der  $h$ -ten und  $(h-1)$ -ten Hüllfläche die Teilchen, die darin enthalten sind, von  $(1 \cdots r_h)$  indiziert.

Zuzugle des Näherungsverfahrens lauten aber die Komponenten des Eigenvektors der Verschiebung, wenn sie ebenfalls nach den Raumgebieten zwischen den Hüllflächen geordnet werden, beim  $(h+1)$ -ten Schritt zwischen der  $h$ -ten und  $(h-1)$ -ten Hüllfläche

$$x_{(h,s_h)} = \lambda^{h+1} x_{(h,s_h)}^{(h+1)} = \lambda^{h+1} (-\bar{c}_{h,s_h,l} x_l^{(h)}), \quad (22)$$

weil  $\sum_j \mu^{(j)} x_{(h,s_h)}^{(j)} = 0$  ist, denn nach Voraussetzung waren hier bei den vorangehenden Schritten noch keine Ausschläge vorhanden. Bei den weiteren Näherungsschritten kommen nun noch höhere Potenzen von  $\lambda$  hinzu, so daß  $-\bar{c}_{h,s_h,l} x_l^{(h)}$  das erste Glied einer mit  $\lambda^{h+1}$  beginnenden Potenzreihe der Verrückungen innerhalb der  $h$ -ten Schale ist.

Der endgültige Eigenvektor hat dann die Gestalt

$$x_{(h,s_h)} = \lambda^{h+1} \left[ -\bar{c}_{h,s_h,l} x_l^{(h)} + \sum_{p=1}^{\infty} \lambda^p \alpha_{h,p} \right]. \quad (23)$$

Greifen wir nun zwei Atome heraus, von denen eines in der  $h$ -ten Schale, das andere in der  $(h-1)$ -ten Schale liegt und jeweils das eine in der Wirkungskugel des anderen enthalten ist, so gibt der Quotient der Beträge je zweier einander entsprechender Verschiebungskomponenten

$$\frac{|x_{(h,t)}|}{|x_{(h-1,n)}|} = \frac{\lambda^{h+1} \left[ -\bar{c}_{h,t,l} x_l^{(h)} + \sum_{p=1}^{\infty} \lambda^p \alpha_{h,p} \right]}{\lambda^h \left[ -\bar{c}_{h-1,n,l} x_l^{(h-1)} + \sum_{p=1}^{\infty} \lambda^p \alpha_{h-1,p} \right]} \quad (24)$$

einen Ausdruck (24), der für sehr kleine  $\lambda$  in

$$\approx \lambda \frac{|\bar{c}_{h,t,l} x_l^{(h)}|}{|\bar{c}_{h-1,n,l} x_l^{(h-1)}|}$$

übergeht.

Aus der Formel ersieht man, daß in erster Näherung nur die Kugelumgebung der beiden Teilchen eingeht. Das Näherungsverfahren des vorangehenden Paragraphen ist so angelegt, daß alle  $x_l^{(h)}$  von der gleichen Größenordnung sind. Nehmen wir deshalb an, daß der Quotient

$$|-\bar{c}_{h,t,l} x_l^{(h)}| / (|-\bar{c}_{h-1,n,l} x_l^{(h-1)}|)^{-1}$$



von der Größenordnung 1 ist, was hier natürlich nicht streng begründet werden kann, weil diese Ausdrücke in allen Schichten von der Gestalt des Störzentrums, dem Gitter und den Eigenschwingungen des Zentrums abhängen, so kann daraus auf einen exponentiellen Abfall der Verschiebungen in ihren Beträgen längs der Hüllflächennormalen geschlossen werden. In einfachen Fällen läßt sich dies leicht bestätigen.

#### § 4. Verschiebung der Frequenzbänder der Umgebung

In § 2 ließen sich jene Eigenschwingungen bestimmen, die den Freiheitsgraden des Störzentrums entsprechen. Um auch die übrigen Eigenschwingungen und Eigenwerte des kombinierten Systems zu berechnen, verwenden wir die Möglichkeit, die Säkulargleichung zu reduzieren, wenn bereits einige Eigenvektoren bekannt sind. Der Grad der Säkulargleichung läßt sich dann genau um die Zahl der bekannten Eigenvektoren erniedrigen. Da die Eigenvektoren des Störzentrums vollständig gegeben sind, bleibt gerade das Säkulargleichungsproblem übrig, das die Freiheitsgrade der Umgebung kennzeichnet. Wir führen die Rechnung in Potenzen bis auf  $\lambda$ , d. h. alle Glieder bei Multiplikationen, Inversenbildung von Matrizen, u. ä. werden nur bis auf die Größenordnung  $\lambda$  angeschrieben.

In erster Näherung lauten die Eigenvektoren, die den Schwingungsformen des Störzentrums entsprechen

$$x_{ik}^{(0)} + \lambda x_{ik}^{(1)} \quad (k = 1 \dots \kappa),$$

wobei  $x_i^{(0)}$  nur Atomverschiebungen im Bereich des Störzentrums  $\neq 0$  ergibt, dagegen  $x_i^{(1)}$  auch noch  $\neq 0$  in einigen an den Rand des Störzentrums anschließenden Atomschichten ist. Diese ersten  $\kappa$  Eigenvektoren sind bereits orthogonal aufeinander bis zur Größenordnung  $\lambda$ . Wir ergänzen sie nun zu einem vollständigen Satz von orthogonalen Vektoren, indem wir  $(N - \kappa)$  weitere Vektoren hinzunehmen.

$$\begin{pmatrix} x_{11}^{(0)} + \lambda x_{11}^{(1)} & x_{12}^{(0)} + \lambda x_{12}^{(1)} & \dots & x_{1\kappa}^{(0)} + \lambda x_{1\kappa}^{(1)} \\ x_{21}^{(0)} + \lambda x_{21}^{(1)} & \cdot & & \cdot \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{\kappa 1}^{(0)} + \lambda x_{\kappa 1}^{(1)} & x_{\kappa 2}^{(0)} + \lambda x_{\kappa 2}^{(1)} & \dots & x_{\kappa \kappa}^{(0)} + \lambda x_{\kappa \kappa}^{(1)} \end{pmatrix} \quad (24')$$

$$\begin{pmatrix} \lambda x_{\kappa+1,1}^{(1)} & \lambda x_{\kappa+1,2}^{(1)} & \dots & \lambda x_{\kappa+1,\kappa}^{(1)} \\ \lambda x_{\kappa+2,1}^{(1)} & \cdot & & \cdot \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \end{pmatrix}$$

Explizit angeschrieben besitzen die ersten Vektoren die Gestalt (24') (wenn der zweite Index die Nummer des Eigenvektors angibt).

$l$  sei der Index, für den alle

$$\lambda x_{\kappa+l+m, \varrho}^{(1)} = 0 \quad \left( \begin{matrix} \varrho = 1 \dots \kappa, \\ m = 1 \dots (N - \kappa - l) \end{matrix} \right)$$

werden. Zu diesen  $\kappa$  Eigenvektoren suchen wir zuerst noch  $l$  weitere, die orthogonal auf ihnen sind und in dem Unterraum liegen, der durch die Indizes  $h, j \leq \kappa + l$  charakterisiert wird.

Das seien die Vektoren

$$\alpha_{j, \kappa+n} + \lambda b_{j, \kappa+n} \quad (n = 1 \dots l).$$

Als die restlichen  $N - (\kappa + l)$  Vektoren nehmen wir einfach

$$x_{im} = \delta_{im} \quad [m = (\kappa + l + 1) \dots N].$$

Damit bilden wir die orthogonale Matrix  $S_{ik}$  und transformieren  $(b_{ik} + \lambda c_{ik})$  auf

$$S_{ip}^{-1} (b_{pq} + \lambda c_{pq}) S_{qk}. \quad (25)$$

Hier haben die ersten  $\kappa$  Zeilen die Gestalt

$$\begin{pmatrix} \mu_1^{(0)} + \lambda \mu_1^{(1)} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \mu_2^{(0)} + \lambda \mu_2^{(1)} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ 0 & 0 & \dots & \mu_\kappa^{(0)} + \lambda \mu_\kappa^{(1)} \end{pmatrix}, \quad (26)$$

denn  $(b_{pq} + \lambda c_{pq}) S_{qk} = (\mu_k^{(0)} + \lambda \mu_k^{(1)}) S_{pk}$  für  $k \leq \kappa$

und  $S_{ip}^{-1} (\mu_k^{(0)} + \lambda \mu_k^{(1)}) S_{pk} = (\mu_k^{(0)} + \mu_k^{(1)}) \delta_{ik}$ .

Die Glieder  $c_{ik}$  mit  $i, k > \kappa$  sind noch nicht diagonalisiert und haben eine unitäre Transformation mitgemacht. Um diese Transformation in ihrer Wirkung auf die  $c_{ik}$  untersuchen zu können, betrachten wir zunächst die Vektoren

$$\alpha_{j, \kappa+n} + \lambda \beta_{j, \kappa+n}.$$

In nullter Näherung sind die  $x_{i\varrho}^{(0)}$  aufeinander orthogonal als Eigenvektoren von  $b_{ik}$

$$x_{i\varrho}^{(0)} x_{i\nu}^{(0)} = \delta_{\varrho\nu}.$$

Daher ist im  $(\kappa + l)$ -dimensionalen Vektorraum in nullter Näherung

$$\alpha_{j, \kappa+n} = \delta_{j, \kappa+n} \quad (n = 1 \dots l), \quad (27)$$

weil das Schema nullter Näherung die Gestalt hat

$$\begin{pmatrix} x_{11}^{(0)} & \dots & x_{1\kappa}^{(0)} \\ \vdots & & \vdots \\ x_{\kappa 1}^{(0)} & \dots & x_{\kappa \kappa}^{(0)} \\ 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & \vdots \\ 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}$$

und sicher die Vektoren  $\delta_{j, \kappa+n}$  auf den  $x_{i0}^{(0)}$  senkrecht stehen. In erster Näherung treten dann die Glieder mit  $\lambda$  hinzu, die wir aber gar nicht explizit zu berech-

nen brauchen. Vielmehr genügt es uns zu wissen, wie die Transformationsmatrix in bezug auf eine Potenzentwicklung nach  $\lambda$  aussieht. Wir schreiben sie rasch an:

$$\begin{pmatrix} x_{11}^{(0)} + \lambda x_{11}^{(1)} & \dots & x_{1\kappa}^{(0)} + \lambda x_{1\kappa}^{(1)} & & & & \\ \vdots & & \vdots & & & & \\ x_{\kappa 1}^{(0)} + \lambda x_{\kappa 1}^{(1)} & \dots & x_{\kappa \kappa}^{(0)} + \lambda x_{\kappa \kappa}^{(1)} & & & & \\ \lambda x_{\kappa+1,1}^{(1)} & \dots & \lambda x_{\kappa+1,\kappa}^{(1)} & \alpha_{\kappa+1,\kappa+1} + \lambda \beta_{\kappa+1,\kappa+1} & \lambda \beta_{\kappa+1,\kappa+l} & & \\ & & & \ddots & & & \\ \lambda x_{\kappa+l,1}^{(1)} & & \lambda x_{\kappa+l,\kappa}^{(1)} & & \alpha_{\kappa+l,\kappa+l} + \lambda \beta_{\kappa+l,\kappa+l} & & \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \delta_{ik} \end{pmatrix},$$

wobei wegen der Normierung  $\alpha_{jj}$  die Gestalt  $\delta_{jj}$  hat.

Die Matrix  $S_{ik}$  zerfällt also in erster Näherung in die beiden Matrizen

$$S_{ik} = S_{ik}^{(0)} + \lambda S_{ik}^{(1)}$$

mit

$$S_{ik}^{(0)} = \begin{pmatrix} x_{11}^{(0)} & \dots & x_{1\kappa}^{(0)} & 0 \\ \vdots & & \vdots & \\ x_{\kappa 1}^{(0)} & \dots & x_{\kappa \kappa}^{(0)} & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \delta_{ik} \end{pmatrix}. \quad (28)$$

Jetzt können wir die Transformation (25) durchführen, zerteilen aber vorher noch die Matrix  $c_{ik}$  in zwei Matrizen  $c_{ik}' + c_{ik}''$ , wo  $c_{ik}'$  die Matrix<sup>5</sup> des ungestörten Systems ohne Kopplungsglieder darstellt und  $c_{ik}''$  gerade die Kopplungsglieder der Umgebung zum Störzentrum und umgekehrt enthält. Ferner wird

$$(S_{ik}^{(0)} + \lambda S_{ik}^{(1)})^{-1} = S_{ik}^{(0)-1} + \lambda \Sigma_{ik},$$

wenn man eine Potenzentwicklung der reziproken Matrix  $S_{ik}^{-1}$  vornimmt und bei Gliedern kleiner als  $\lambda$  abbricht.

Die Anwendung von  $S_{ik}$  und  $S_{ik}^{-1}$  ergibt

$$\begin{aligned} (S_{ip}^{(0)-1} + \lambda \Sigma_{ip}) (b_{pq} + \lambda c_{pq}' + \lambda c_{pq}'') (S_{qk}^{(0)} + \lambda S_{qk}^{(1)}) \\ = (S_{ip}^{(0)-1} + \lambda \Sigma_{ip}) b_{pq} (S_{qk}^{(0)} + \lambda S_{qk}^{(1)}) \\ + (S_{ip}^{(0)-1} + \lambda \Sigma_{ip}) \lambda c_{pq}' (S_{qk}^{(0)} + \lambda S_{qk}^{(1)}) \\ + (S_{ip}^{(0)-1} + \lambda \Sigma_{ip}) \lambda c_{pq}'' (S_{qk}^{(0)} + \lambda S_{qk}^{(1)}); \end{aligned} \quad (29)$$

von Interesse sind nur die Glieder der transformierten Matrix mit  $i, k > \kappa$ , denn alles andere verschwindet mit Ausnahme der Diagonalglieder zufolge der Darstellung (26). Wird das Produkt (29)

<sup>5</sup> Nicht zu verwechseln mit den in § 1 eingeführten  $c_{ik}'$ .

nach Potenzen von  $\lambda$  geordnet, so ergibt sich leicht, daß auf Grund der speziellen Gestalt von  $b_{ik}$  und  $c_{ik}'$  die Matrizen

$$S_{ip}^{(0)-1} c_{pq}'' S_{qk}^{(0)} \text{ sowie } \Sigma_{ip} b_{pq} S_{qk}^{(0)} \text{ und } S_{ip}^{(0)-1} b_{pq} S_{qk}^{(1)}$$

nichts zu den Gliedern mit  $i, k > \kappa$  beitragen. Also bleibt für  $i, k > \kappa$  als einzige Matrix

$$S_{ip}^{(0)-1} c_{pq}' S_{qk}^{(0)}$$

im  $\lambda$ -Glied. Wegen

$$S_{ip}^{(0)-1} c_{pq}' S_{qk}^{(0)} = c_{ik}'$$

wird

$$S_{ip}^{-1} c_{pq}' S_{qk} = c_{ik}' + \lambda \gamma_{ik}.$$

Die Eigenwerte von  $(b_{ik} + \lambda c_{ik})$  verändern sich durch die unitäre Transformation  $S_{ik}$  nicht. Suchen wir folglich von

$$S_{ip}^{-1} (b_{pq} + \lambda c_{pq}' + \lambda c_{pq}'') S_{qk}$$

die Eigenwerte, so reduziert sich wegen der abschließenden Gestalt von (26) das Säkularproblem auf die Gleichung

$$|c_{ik}' + \lambda \Gamma_{ik} - E \delta_{ik}| = 0,$$

wenn man beachtet, daß die Säkulargleichung zuerst lautet

$$|\lambda c_{ik}' + \lambda^2 \Gamma_{ik} - \omega^2 \delta_{ik}| = 0,$$

aber  $\omega^2 = \lambda \omega'^2$  ist, d. h. die Säkulargleichung für jenen Anteil der Eigenschwingungen von (6), die denen des freien Gitters entsprechen, in

$$|c_{ik}' + \lambda \Gamma_{ik} - \omega'^2 \delta_{ik}| = 0$$

übergeht.

Zufolge der Bedeutung von  $c_{ik}'$  und  $\omega'^2$  besagt dies, daß die Eigenwerte des Problems mit Störzentrum sich in erster Näherung um Glieder von der Größenordnung  $\lambda$  von den Eigenwerten des Gitters, aus dem die Störstelle einfach ausgeschnitten ist, unterscheiden.