

# Elektronenzustände eindimensional gestörter Ionenkristalle\* I

Von FRIEDRICH WAHL\*\*

Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **19 a**, 620—631 [1964]; eingegangen am 25. März 1963)

Die Beschreibung der Elektronenzustände eindimensional gestörter Ionenkristalle fordert eine grundsätzliche Analyse der zur Entwicklung verwendeten Funktionensysteme. Als zweckmäßig erweisen sich lokalisierte Atomfunktionen, die als Repräsentanten virtueller Anregungen die Darstellung der induzierten Elektronenpolarisation jedoch nur dann gestatten, wenn die sämtlichen Simultananregungen der möglichen Elektron-Lochpaarzustände herangezogen werden. Das vorzeitige Abbrechen einer Entwicklung nach diesen Mehrfachanregungen führt auf eine unphysikalische Abhängigkeit der Polarisationsamplituden von der Größe der Störung. Dagegen ergibt die Behandlung des vollständigen Systems eine befriedigende Darstellung der Polarisation und der einfach angeregten Zustände des gestörten Kristalls. Der Nachweis erfolgt durch Reduktion des hochdimensionalen Eigenwertproblems und Transformation auf ein äquivalentes, nichtlineares Gleichungssystem, das bei Vernachlässigung der Dipol-Dipolwechselwirkungen streng gelöst und diskutiert werden kann. Zur Berechnung des Grundzustands und der einfach angeregten Zustände werden Näherungsmethoden entwickelt.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, durch Berechnung der Elektronenfunktionen eindimensional gestörter Ionenkristalle die Existenz spezieller Störniveaus für Versetzungen nachzuweisen. Diese Problemstellung ist zwar noch nicht Gegenstand experimenteller Untersuchungen, doch liegen die Voraussetzungen für eine theoretische Behandlung vor. Insbesondere lassen sich die Lagen der Gitterpunkte im Kern einer Versetzung mit Hilfe einer klassischen, nichtlinearen Gitterstatik näherungsweise ausrechnen<sup>1, 2</sup>. Einem Ansatz von STUMPF<sup>3</sup> folgend behandeln wir die Elektronenzustände an Versetzungen unter dem Aspekt einer Vielelektronentheorie. Bei der Formulierung dieses Ansatzes stößt man jedoch sehr rasch auf fundamentale Schwierigkeiten, die im Charakter der eindimensionalen Störungen begründet liegen, und die zu ihrer Überwindung ein gründliches Studium des Vielteilchenproblems erfordern. Der Übergang zu einem, dem Säkularproblem äquivalenten nichtlinearen Gleichungssystem erleichtert dabei die Untersuchungen, wirft aber seinerseits Fragen auf, die im Rahmen dieser Arbeit nicht erschöpfend behandelt werden konnten.

Der hier versuchte Ansatz hat enge Beziehungen zu den Vielelektronenfunktionen, die zur Behandlung der Excitonenpolarisation von TOYOZAWA<sup>4</sup> und HAKEN<sup>5</sup> verwendet wurden. Im Gegensatz zu den

translationsinvarianten Formulierungen, die im allgemeinen auch den Übergang zu Kontinuumslösungen gestatten, müssen wir unserer Problemstellung gemäß stets den gestörten Kristall, also die diskrete Gitterstruktur im Auge behalten.

## § 1. Entwicklung nach lokalisierten Mehrfachanregungen

Störungen des Idealgitters sind verknüpft mit elektrischen Zusatzfeldern und induzieren daher eine Polarisation der Elektronenhüllen. Bei Ionenkristallen kann dieser Sachverhalt beschrieben werden durch die Berechnung von Dipolen am Ort der Gitterbausteine. Diese Dipole schirmen die Zusatzfelder ab, sind also für die Gesamtenergie des gestörten Kristalls und damit für die Gleichgewichtslage der Ionen von großer Bedeutung. Die quantenmechanische Beschreibung der Polarisation schließt sich dieser klassischen Interpretation an. Sie benutzt für die Entwicklung einer Zustandsfunktion virtuelle Übergänge aus den abgeschlossenen Ionenhüllen in angeregte Zustände der Ionen. Da solche Übergänge vorwiegend zwischen s- und p-Funktionen angesetzt werden müssen, die zugehörigen Matrixelemente also Dipolcharakter besitzen, entsprechen sie der Darstellung durch klassische Polarisationsdipole.

\* Von der Technischen Hochschule Stuttgart genehmigte Dissertation.

\*\* Jetzige Adresse: Institut für Theoretische Physik der Universität München.

<sup>1</sup> H. STUMPF, Quantentheorie der Ionenreakristalle, Verlag Springer, Berlin 1961, Kap. II.

<sup>2</sup> E. FUES u. F. WAHL, Z. Naturforschg. **16 a**, 385 [1961].

<sup>3</sup> Anmerkung <sup>1</sup>, § 29.

<sup>4</sup> Y. TOYOZAWA, Progr. Theor. Phys. **12**, 421 [1954].

<sup>5</sup> H. HAKEN u. W. SCHOTTKY, Z. Phys. Chem., N. F. **16**, 218 [1958].



Die Amplituden der angeregten Funktionen sind abhängig von sämtlichen Auslenkungen aus den Idealgitterorten und geben Größe und Richtung der induzierten Dipole wieder.

Im Rahmen der adiabatischen Näherung läßt sich für Ionenkristalle<sup>6</sup> die Entkopplung der SCHRÖDINGER-Gleichung in eine Kerngleichung und eine Elektronengleichung rechtfertigen. Die Elektronengleichung

$$H\Psi = \left( \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} H_{ij} \right) \Psi \quad (1.1)$$

$$= \left( \frac{\hbar}{2m} \sum_i \Delta_i + \sum_{i,l} \frac{e e_l}{|r_i - \mathfrak{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_i U_i \right) \Psi = \lambda \Psi,$$

für die wir uns hier ausschließlich interessieren, enthält neben Wechselwirkungen mit nichtkristalleigenen Störungen  $U_i$ , die Kernorte nur als Parameter. Damit werden die Eigenfunktionen  $\Psi$  eindeutige Funktionen der Gitterauslenkungen. Bei einer Entwicklung von  $\Psi$  berücksichtigen wir diese Eigenschaft durch die Wahl lokalisierter Atomfunktionen am Ort der eventuell verschobenen Gitterpunkte. Dies garantiert uns die Erfüllung der Randbedingungen auch bei plastischen Deformationen des Gitters.

Vorläufig definieren wir die lokalisierten Atomfunktionen für ein einfaches Kristallmodell, bei dem nur je ein Elektron pro Kern vorhanden sein möge. Es befinde sich entweder in einem s-förmigen Grundzustand  $a_i(r - \mathfrak{R}_i)$  oder in einem p-förmigen, dreifach entarteten, angeregten Zustand  $b_n^v(r - \mathfrak{R}_n)$ . Die Kristallfunktionen, die wir zur Entwicklung heranziehen wollen, bilden wir aus einem Produkt dieser Funktionen, unter Verzicht auf eine Antisymmetrisierung, die erst später im Rahmen einer Verfeinerung nachgeholt werden soll. Es sei

$$\psi_0 = \prod_i a_i(r_i - \mathfrak{R}_i) \quad (1.2)$$

die Funktion des Valenzbandzustands und

$$\psi_n^v = b_n^v(r_n - \mathfrak{R}_n) \prod_{i \neq n} a_i(r_i - \mathfrak{R}_i) \quad (1.3)$$

die Funktion einer Einfachanregung an der Stelle  $n$  im Zustand  $v$ . Allgemein sei die Funktion einer Simultananregung  $x$ -ter Ordnung

$$\langle \psi_{m^{(1)} \dots m^{(x-1)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-1)}} H \psi_{m^{(1)} \dots m^{(x-1)} n^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-1)} v^{(x)}} \rangle = B_{n^{(x)}}^{v^{(x)}} + \sum_{l=1}^{x-1} B_{m^{(l)} n^{(x)}}^{\mu^{(l)} v^{(x)}} \\ = \langle a_{n^{(x)}} H_{n^{(x)}} b_{n^{(x)}}^{v^{(x)}} \rangle + \sum_i \langle a_i a_i H_{in^{(x)}} a_{n^{(x)}} b_{n^{(x)}}^{v^{(x)}} \rangle + \sum_{l=1}^{x-1} \langle (b_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}} b_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}} - a_{m^{(l)}} a_{m^{(l)}}) H_{m^{(l)} n^{(x)}} a_{n^{(x)}} b_{n^{(x)}}^{v^{(x)}} \rangle, \quad (2.3)$$

<sup>6</sup> Anmerkung 1, § 4.

$$\psi_{n^{(1)} n^{(2)} \dots n^{(x)}}^{v^{(1)} v^{(2)} \dots v^{(x)}} = b_{n^{(1)}}^{v^{(1)}} b_{n^{(2)}}^{v^{(2)}} \dots b_{n^{(x)}}^{v^{(x)}} \prod_{i \neq \begin{pmatrix} n^{(1)} \\ \vdots \\ n^{(x)} \end{pmatrix}} a_i. \quad (1.4)$$

Die allgemeinste Entwicklung für die Zustandsfunktion des gestörten Kristalls macht Gebrauch von sämtlichen Simultananregungen (1.4)

$$\Psi = \sum_{x=0}^N \sum_{n^{(1)} v^{(1)}} \sum_{n^{(2)} v^{(2)}} \dots \sum_{n^{(x)} v^{(x)}} \psi_{n^{(1)} n^{(2)} \dots n^{(x)}}^{v^{(1)} v^{(2)} \dots v^{(x)}} f_{n^{(1)} n^{(2)} \dots n^{(x)}}^{v^{(1)} v^{(2)} \dots v^{(x)}}. \quad (1.5)$$

Hier sei  $N$  die Zahl der Gitterpunkte des Kristalls. Neben den  $\psi_{n^{(1)} \dots n^{(x)}}^{v^{(1)} \dots v^{(x)}}$  sind auch die Amplituden  $f_{n^{(1)} \dots n^{(x)}}^{v^{(1)} \dots v^{(x)}}$  Funktionen sämtlicher Gitterauslenkungen bzw. Gitterstörungen. Sollen dabei eindimensionale Störungen zugelassen sein, so muß, wie in § 3 bzw. Anhang I diskutiert wird, die vollständige Entwicklung (1.5) zur Beschreibung des Problems herangezogen werden. Ein vorzeitiges Abbrechen der Reihe führt auf Divergenzen, die sämtliche Amplituden zum Verschwinden bringen.

## § 2. Säkularproblem und Matrixelemente

Die Entwicklung (1.5) in die SCHRÖDINGER-Gleichung (1.1) eingesetzt, führt auf ein hochdimensionales Eigenwertproblem für die Amplituden  $f_{n^{(1)} \dots n^{(x)}}^{v^{(1)} \dots v^{(x)}}$

$$\int \psi_{m^{(1)} m^{(2)} \dots m^{(x)}}^{\mu^{(1)} \mu^{(2)} \dots \mu^{(x)}} (H - \lambda) \Psi d\tau = 0, \quad x = 0, 1, 2, \dots, N. \quad (2.1)$$

Als System  $x$ -ter Ordnung definieren wir die Gesamtheit der Gleichungen (2.1) für ein festgehaltenes  $x$ . Bevor wir dieses System anschreiben, berechnen wir die auftretenden Matrixelemente und diskutieren sie kurz. Es ist<sup>7</sup>

$$\langle \psi_0 H \psi_0 \rangle = H_0 = \sum_i \langle a_i H_i a_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle a_i a_i H_{ij} a_i a_j \rangle \quad (2.2)$$

die Energie eines durch (1.2) angenäherten Valenzbandzustands. Sie ist eine Funktion aller Gitterauslenkungen und kann näherungsweise beschrieben werden durch die Summe der COULOMB-Wechselwirkungen, der klassischen Ersatzpotentiale für die Abstoßung und der inneren Energie der Atome bzw. Ionen.

<sup>7</sup> Da wir uns vorläufig nur für kristalleigene Störungen interessieren, lassen wir die äußeren Potentiale  $U_i$  weg.

$B_{\text{n}}^{\nu}$  ist die Pol-Dipolwechselwirkung der Ionen bzw. ihrer Überschußladungen mit einem angeregten Zustand  $\nu$  am Ort  $\text{n}$ . Für unser einfaches Kristallmodell erhalten wir bei Berücksichtigung der Winkeleigenschaften von (1.2) und (1.3)

$$B_{\text{n}}^{\nu} = J_1 \sum_{i \neq \text{n}} e_i e_i \frac{\partial}{\partial X_{\text{ni}}^{\nu}} \frac{1}{R_{\text{ni}}}, \quad J_1 = \text{const.} \quad (2.4)$$

Dabei ist  $J_1$  ein Integral aus den Radialanteilen von (1.2) und (1.3),  $e_i$  die Überschußladung am Ort  $i$  und  $R_{\text{ni}}$  der Abstand.  $X_{\text{ni}}$  sind die kartesischen Abstandskoordinaten. Im Idealgitter verschwindet (2.4) aus Symmetriegründen.

$B_{\text{m}, \text{n}}^{\mu, \nu}$  ist dagegen die elektrostatische Wechselwirkung eines Elektron-Lochpaares am Ort  $\text{m}$  mit einem Dipol am Ort  $\text{n}$ . Sie hat die Gestalt

$$B_{\text{m}, \text{n}}^{\mu, \nu} = J_2 e^2 \frac{\partial}{\partial X_{\text{mn}}^{\nu}} \frac{\partial^2}{(\partial X_{\text{mn}}^{\mu})^2} \frac{1}{R_{\text{mn}}}, \quad J_2 = \text{const.}, \quad (2.5)$$

klings also mit dem Abstand  $R_{\text{mn}}$  sehr rasch ab.

$$\text{Weiter ist } \langle \psi_{\text{m}^{(1)} \dots \text{m}^{(x-1)} \text{m}^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-1)} \mu^{(x)}} H \psi_{\text{m}^{(1)} \dots \text{m}^{(x-1)} \text{n}^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-1)} \nu^{(x)}} \rangle = A_{\text{m}^{(x)} \text{n}^{(x)}}^{\mu^{(x)} \nu^{(x)}} \text{ für } \text{m}^{(x)} \neq \text{n}^{(x)}, = 0 \text{ für } \text{m}^{(x)} = \text{n}^{(x)}, \mu^{(x)} \neq \nu^{(x)} \quad (2.6)$$

das Matricelement einer Dipol-Dipolwechselwirkung der Gestalt

$$A_{\text{mn}}^{\mu \nu} = \langle a_{\text{m}} b_{\text{m}}^{\mu} H_{\text{mn}} a_{\text{n}} b_{\text{n}}^{\nu} \rangle \approx J_3 e^2 \frac{\partial^2}{\partial X_{\text{mn}}^{\mu} \partial X_{\text{mn}}^{\nu}} \frac{1}{R_{\text{mn}}}. \quad (2.7)$$

Auf der rechten Seite von (2.7) wurde nur das Glied größter Reichweite berücksichtigt.

$$\text{Ebenso wird } \langle \psi_{\text{m}^{(1)} \dots \text{m}^{(x-2)} \text{m}^{(x-1)} \text{m}^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-2)} \mu^{(x-1)} \mu^{(x)}} H \psi_{\text{m}^{(1)} \dots \text{m}^{(x-2)} \text{n}^{(x-1)} \text{n}^{(x)}}^{\mu^{(x-2)} \nu^{(x-1)} \nu^{(x)}} \rangle = A_{\text{n}^{(x-1)} \text{n}^{(x)}}^{\nu^{(x-1)} \nu^{(x)}}. \quad (2.8)$$

Schließlich ist noch

$$\langle \psi_{\text{m}^{(1)} \dots \text{m}^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}} H \psi_{\text{m}^{(1)} \dots \text{m}^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}} \rangle = H_0 + \sum_{l=1}^x H_{\text{m}^{(l)}}^{\mu^{(l)}} + \frac{1}{2} \sum_{l, h=1}^x E_{\text{m}^{(l)} \text{m}^{(h)}}^{\mu^{(l)} \mu^{(h)}} \quad (2.9)$$

mit

$$H_{\text{m}}^{\mu} = \langle b_{\text{m}}^{\mu} H_{\text{m}} b_{\text{m}}^{\mu} \rangle - \langle a_{\text{m}} H_{\text{m}} a_{\text{m}} \rangle + \sum_{i \neq \text{m}} \langle a_i a_i H_{\text{im}} (b_{\text{m}}^{\mu} b_{\text{m}}^{\mu} - a_{\text{m}} a_{\text{m}}) \rangle, \quad (2.10)$$

$$E_{\text{mn}}^{\mu \nu} = \langle (b_{\text{m}}^{\mu} b_{\text{m}}^{\mu} - a_{\text{m}} a_{\text{m}}) H_{\text{mn}} (b_{\text{n}}^{\nu} b_{\text{n}}^{\nu} - a_{\text{n}} a_{\text{n}}) \rangle \quad (2.11)$$

und  $H_0$  aus (2.2) die Selbstenergie von  $x$  Elektron-Lochpaaren samt ihrer Wechselwirkungsenergie. Mit den Matricelementen (2.2) – (2.11) lautet nun das System  $x$ -ter Ordnung:

$$\begin{aligned} & \sum P_{\text{m}^{(1)} \dots \text{m}^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}} \left[ \frac{1}{2} f_{\text{m}^{(1)} \dots \text{m}^{(x-2)} \text{m}^{(x)}}^{\mu^{(x-2)} \mu^{(x)}} A_{\text{m}^{(x-1)} \text{m}^{(x)}}^{\mu^{(x-1)} \mu^{(x)}} + f_{\text{m}^{(1)} \dots \text{m}^{(x-1)} \text{m}^{(x)}}^{\mu^{(x-1)} \mu^{(x)}} (B_{\text{m}^{(x)}}^{\mu^{(x)}} + \sum_{l=1}^{x-1} B_{\text{m}^{(l)} \text{m}^{(x)}}^{\mu^{(l)} \mu^{(x)}}) \right. \\ & + x \cdot \sum_{\substack{i \alpha \neq \left\{ \begin{smallmatrix} \text{m}^{(1)} \mu^{(1)} \\ \vdots \\ \text{m}^{(x)} \mu^{(x)} \end{smallmatrix} \right\}}} A_{\text{m}^{(x)} i}^{\mu^{(x)} \alpha} f_{\text{m}^{(1)} \dots \text{m}^{(x-1)} i}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-1)} \alpha} + f_{\text{m}^{(1)} \dots \text{m}^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}} \{ H_0 + \sum_{l=1}^x (H_{\text{m}^{(l)}}^{\mu^{(l)}} + \frac{1}{2} \sum_{h=1}^x E_{\text{m}^{(l)} \text{m}^{(h)}}^{\mu^{(l)} \mu^{(h)}}) - \lambda \} \\ & \left. + \sum_{\substack{i \alpha \neq \left\{ \begin{smallmatrix} \text{m}^{(1)} \mu^{(1)} \\ \vdots \\ \text{m}^{(x)} \mu^{(x)} \end{smallmatrix} \right\}}} \{ (x+1) \cdot f_{\text{m}^{(1)} \dots \text{m}^{(x)} i}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)} \alpha} (B_i^{\alpha} + \sum_{l=1}^x B_{\text{m}^{(l)} i}^{\mu^{(l)} \alpha}) + \frac{1}{2} (x+1) (x+2) \sum_{\substack{i \beta \neq \left\{ \begin{smallmatrix} \text{m}^{(1)} \mu^{(1)} \\ \vdots \\ \text{m}^{(x)} \mu^{(x)} \end{smallmatrix} \right\}}} f_{\text{m}^{(1)} \dots \text{m}^{(x)} i}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)} \alpha \beta} A_{ij}^{\alpha \beta} \} \right] = 0. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Hier ist  $\sum P_{\text{m}^{(1)} \dots \text{m}^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}}$  die Summe über alle Permutationen der Indexpaare  $\text{m}^{(i)} \mu^{(i)}$ . Offensichtlich verknüpft der HAMILTON-Operator (1.1) die Funktion  $\psi_{\text{m}^{(1)} \dots \text{m}^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}}$  von der Ordnung  $x$  nur mit Funktionen der Ordnungen  $(x-2)$ ,  $(x-1)$ ,  $x$ ,  $(x+1)$  und  $(x+2)$ , eine Eigenschaft der Zweiteilchenwechselwirkungen in (1.1).

Das Gesamtsystem (2.1) in der üblichen Weise als Säkularproblem anzugehen, ist ziemlich aussichtslos. Wir können jedoch gewisse Eigenschaften, die sich in den Systemen (2.12) periodisch wiederholen, verwenden, um für einen Spezialfall exakte Lösungen auszurechnen.

### § 3. Exakte Lösung bei vernachlässigter Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Die klassische Vorstellung über die Polarisierung der Elektronenhüllen geht davon aus, daß die verschobenen Ionen mit ihrer Überschußladung Elektronendipole erzeugen. Diese Pol-Dipolwechselwirkung findet sich im quantentheoretischen System (2.12) wieder, und zwar ausschließlich in den Matrixelementen  $B_{ii}^{\nu}$ . Die induzierten Dipole stehen ihrerseits miteinander in Wechselwirkung und schirmen dadurch das erzeugende Feld ab. Hierfür sind in (2.12) die Dipol-Dipolwechselwirkungen  $A_{mn}^{\mu\alpha}$  verantwortlich. Abgesehen von  $H_0$  und der Selbstenergie der Elektron-Lochpaare  $H_{mn}^{\mu}$  sind die restlichen Matrixelemente klein und klingen in ihrer Eigenschaft als höhere Pole sehr rasch ab. Das ermöglicht uns eine starke Vereinfachung des Systems (2.12), ohne daß der wesentliche Gehalt dabei verlorengeht. Denn nach einer Vernachlässigung der Dipol-Dipolwechselwirkungen  $A_{mn}^{\mu\alpha}$  und  $B_{mn}^{\mu\nu}$ , sowie aller höheren Pole, enthält das neue System

$$\sum P_{m^{(1)} \dots m^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}} [f_{m^{(1)} \dots m^{(x-1)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-1)}} B_{m^{(x)}}^{\mu^{(x)}} + f_{m^{(1)} \dots m^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}} (H_0 + \sum_{l=1}^x H_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}} - \lambda) + \sum_{i, \alpha \neq \begin{smallmatrix} m^{(1)} \mu^{(1)} \\ \vdots \\ m^{(x)} \mu^{(x)} \end{smallmatrix}} (x+1) f_{m^{(1)} \dots m^{(x)} i}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)} \alpha} B_i^{\alpha}] = 0 \quad (3.1)$$

immer noch sämtliche Wechselwirkungen der Elektronendipole mit allen kristalleigenen Störungen, d. h. mit Störungen, die durch eine beliebige Verschiebung der Ionen aus ihrer Ideallage entstehen. Aus diesem Grund erscheint uns (3.1) für eine erste Untersuchung der Eigenschaften des gestörten Kristalls geeignet zu sein. Erleichtert wird eine solche Untersuchung durch die Tatsache, daß wir (3.1) exakt lösen können. Eliminiert man mit der nach  $\lambda$  aufgelösten Gleichung 0-ter Ordnung aus (3.1)

$$f_0(H_0 - \lambda) + \sum_{i\alpha} f_i^{\alpha} B_i^{\alpha} = 0 \quad (3.2)$$

den Eigenwert in allen übrigen Gleichungssystemen, dann entsteht mit dem Ansatz

$$f_{m^{(1)} \dots m^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}} = \frac{1}{x! f_0^{x-1}} f_{m^{(1)}}^{\mu^{(1)}} f_{m^{(2)}}^{\mu^{(2)}} \dots f_{m^{(x)}}^{\mu^{(x)}} \quad (3.3)$$

für die Amplituden höherer Ordnung aus (3.1) das nichtlineare Gleichungssystem

$$\sum P_{m^{(1)} \dots m^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}} f_{m^{(1)}}^{\mu^{(1)}} f_{m^{(2)}}^{\mu^{(2)}} \dots f_{m^{(x-1)}}^{\mu^{(x-1)}} \left[ B_{m^{(x)}}^{\mu^{(x)}} + \frac{1}{x} \frac{f_{m^{(x)}}^{\mu^{(x)}}}{f_0} \left\{ \sum_{l=1}^x \left( H_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}} - \frac{f_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}}}{f_0} B_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}} \right) \right\} \right] = 0, \quad x = 1, 2, \dots, N. \quad (3.4)$$

Die Gln. (3.4) sind sämtlich miteinander verträglich, d. h. die Lösungen  $f_m^{\mu}$  des Systems erster Ordnung

$$B_m^{\mu} + \frac{f_m^{\mu}}{f_0} \left( H_m^{\mu} - \frac{f_m^{\mu}}{f_0} B_m^{\mu} \right) = 0 \quad (m \text{ über alle Gitterpunkte}) \quad (3.5)$$

erfüllen gleichzeitig alle Systeme höherer Ordnung. Zum Beweis braucht man in (3.4) nur eine Umordnung der Glieder vorzunehmen. Es ist

$$\frac{1}{x f_0} \left( \sum P_{m^{(1)} \dots m^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}} f_{m^{(1)}}^{\mu^{(1)}} \dots f_{m^{(x)}}^{\mu^{(x)}} \left\{ \sum_{l=1}^x \left( H_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}} - \frac{f_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}}}{f_0} B_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}} \right) \right\} \right) = \frac{1}{f_0} \left[ \sum P_{m^{(1)} \dots m^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}} f_{m^{(1)}}^{\mu^{(1)}} \dots f_{m^{(x)}}^{\mu^{(x)}} \left( H_{m^{(x)}}^{\mu^{(x)}} - \frac{f_{m^{(x)}}^{\mu^{(x)}}}{f_0} B_{m^{(x)}}^{\mu^{(x)}} \right) \right], \quad (3.6)$$

d. h. (3.4) enthält innerhalb der eckigen Klammer die Gln. (3.5) für  $m^{(1)}$  bis  $m^{(x)}$ .

Es genügt also, die Lösungen des Systems erster Ordnung (3.5) aufzusuchen. Mit den Amplitudenprodukten (3.3) hat man dann die gesamte Lösungsmannigfaltigkeit. Offensichtlich zerfällt (3.5) in ein System quadratischer Gleichungen für die einzelnen Amplituden. Mit der Gesamtheit der negativen Wurzeln von

$$f_m^{\mu} = \frac{f_0}{2 B_m^{\mu}} (H_m^{\mu} \pm \sqrt{(H_m^{\mu})^2 + 4 (B_m^{\mu})^2}) \quad (3.7)$$

erhält man den Grundzustand des gestörten Kristalls. Denn beim Übergang zum Idealkristall verschwinden alle  $B_m^{\mu}$  und damit auch alle Polarisationsamplituden. Die Energie des Kristalls, die wir aus (3.2) berechnen können, reduziert sich dann auf die Valenzbandenergie  $H_0$ .

Eine Anregung erster Ordnung erhält man durch Wahl der positiven Wurzeln von (3.7) für eine bestimmte Stelle, z. B.  $p, v$ . Beim Übergang zum Ideal-



kristall divergiert zwar die Amplitude  $f_v^\nu$ , die Energie

$$\lambda = H_0 + \frac{1}{2} \sum_{i, \alpha \neq \nu} (H_i^\alpha - \sqrt{(H_i^\alpha)^2 + 4(B_i^\alpha)^2}) + \frac{1}{2} (H_v^\nu + \sqrt{(H_v^\nu)^2 + 4(B_v^\nu)^2}) \quad (3.8)$$

bleibt jedoch endlich und konvergiert gegen die Elektron-Lochpaarenergie  $H_v^\nu$ . In gleicher Weise lassen sich Anregungen beliebig hoher Ordnung zusammenbauen. Insgesamt gibt es bei  $3N$  Gitterfreiheitsgraden  $2^{3N}$  mögliche Kombinationen der Wurzeln (3.7), d. h. es gibt  $2^{3N}$  Zustände des Kristalls.

Die Amplituden (3.7) liefern, wie erwartet, trotz der starken Vernachlässigungen in (3.1) eine physikalisch sinnvolle Beschreibung der Polarisation. Um das einzusehen, brauchen wir nur nach den bezüglich  $H_m^\mu$  kleinen Pol-Dipolgliedern  $B_m^\mu$  zu entwickeln. Näherungsweise finden wir außerhalb eines Anregungszentrums

$$f_m^\mu = -f_0 \frac{B_m^\mu}{H_m^\mu} \quad (3.9)$$

$B_m^\mu$  besteht nach (2.4) aus einer Summe von Dipolen,  $H_m^\mu$  ist dagegen von Gitterauslenkungen nur wenig abhängig. Mit (3.9) haben wir damit wieder den Anschluß an die klassische Vorstellung der Elektronenpolarisation.

Setzt man (3.3) in (1.5) ein, so entsteht die Produktfunktion

$$\Psi = f_0 \prod_n \left( a_n + \sum_{v=1}^3 \frac{f_n^\nu}{f_0} b_n^\nu \right). \quad (3.10)$$

Gl. (3.10) hat einen anschaulichen Inhalt. Nach SCHOTTKY<sup>5</sup> läßt sich die Verschiebung des Ladungsschwerpunktes in polarisierten Elektronenhüllen durch Beimischung von  $p$ -Funktionen zu den abgeschlossenen Ionenschalen beschreiben. (3.10) bringt diese Beimischung explizit zum Ausdruck.

Die Notwendigkeit einer vollständigen Entwicklung (1.5) ist jetzt sofort einzusehen. Würde man an irgendeiner Stelle  $x = M \ll N$  abbrechen, dann würde im  $M$ -ten Gleichungssystem von (3.1) die Polarisationsenergie  $\lambda^p = \frac{1}{f_0} \sum_{i \neq x} f_i^\alpha B_i^\alpha$  nicht mehr in der angegebenen Weise [siehe (3.4)] durch das nachfolgende Glied kompensiert. Bei eindimensionalen Störungen ist  $\lambda^p$  jedoch divergent (s. dazu Anhang I). Das hätte ein divergentes Hauptdiagonalelement zur Folge, und das Gesamtsystem könnte nur durch verschwindende Amplituden erfüllt werden.

#### § 4. Das vollständige System und die Ergänzungsgrößen

Die Deutung der Produktfunktion (3.10) legt es nahe, den Ansatz (3.3) auch für die Amplituden des vollständigen Systems (2.12) zu versuchen. In welchem Maße diese Näherung sinnvoll ist, soll im folgenden genauer untersucht werden. Dazu ist es zweckmäßig, die Amplitudenaufspaltungen

$$f_{m^{(1)} \dots m^{(x)} m^{(x+1)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)} \mu^{(x+1)}} = \frac{1}{(x+1)} \left( f_{m^{(1)} \dots m^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}} \frac{f_{m^{(x+1)}}^{\mu^{(x+1)}}}{f_0} + h_{m^{(1)} \dots m^{(x)} | m^{(x+1)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)} \mu^{(x+1)}} \right) \quad (4.1)$$

und

$$f_{m^{(1)} \dots m^{(x)} m^{(x+1)} m^{(x+2)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)} \mu^{(x+1)} \mu^{(x+2)}} = \frac{2}{(x+1)(x+2)} \left( f_{m^{(1)} \dots m^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}} \frac{f_{m^{(x+1)} m^{(x+2)}}^{\mu^{(x+1)} \mu^{(x+2)}}}{f_0} + h_{m^{(1)} \dots m^{(x)} | m^{(x+1)} m^{(x+2)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)} \mu^{(x+1)} \mu^{(x+2)}} \right) \quad (4.2)$$

zu definieren. Aus (4.1) und (4.2) ergibt sich eine Verknüpfung zwischen den Ergänzungsgrößen von der Form

$$h_{m^{(1)} \dots m^{(x)} | m^{(x+1)} m^{(x+2)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)} \mu^{(x+1)} \mu^{(x+2)}} = \frac{1}{2} \left( h_{m^{(1)} \dots m^{(x)} | m^{(x+1)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)} \mu^{(x+1)}} \frac{f_{m^{(x+2)}}^{\mu^{(x+2)}}}{f_0} + (x-1) h_{m^{(1)} \dots m^{(x)} | m^{(x+1)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)} \mu^{(x+1)}} \frac{f_{m^{(x+2)}}^{\mu^{(x+2)}}}{f_0} - f_{m^{(1)} \dots m^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}} \frac{h_{m^{(x+1)} m^{(x+2)}}^{\mu^{(x+1)} \mu^{(x+2)}}}{f_0} \right). \quad (4.3)$$

(4.1) und (4.2) in (2.12) eingesetzt, führt nach Elimination des Eigenwerts  $\lambda$  mit Hilfe der Gleichung nullter Ordnung

$$(H_0 - \lambda) f_0 + \sum_{i \neq x} f_i^\alpha B_i^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{i \neq x} \sum_{j \neq x} A_{ij}^{\alpha\beta} (f_i^\alpha f_j^\beta / f_0 + h_{ij}^{\alpha\beta}) \quad (4.4)$$

auf das nichtlineare Gleichungssystem

$$\begin{aligned} & \sum P_{m^{(1)} \dots m^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}} \left[ \frac{1}{2} f_{m^{(1)} \dots m^{(x-2)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-2)}} A_{m^{(x-1)} m^{(x)}}^{\mu^{(x-1)} \mu^{(x)}} + f_{m^{(1)} \dots m^{(x-1)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-1)}} (B_{m^{(x)}}^{\mu^{(x)}} + \sum_{l=1}^{x-1} B_{m^{(l)} m^{(x)}}^{\mu^{(l)} \mu^{(x)}}) \right. \\ & \left. + x \cdot \sum_{i \neq x} A_{m^{(x)} i}^{\mu^{(x)} \mu^{(i)}} f_{m^{(1)} \dots m^{(x-1)} i}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-1)} \mu^{(i)}} + f_{m^{(1)} \dots m^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}} \left\{ \sum_{l=1}^x \left( H_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}} - B_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}} \right) \frac{f_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}}}{f_0} \right\} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i\alpha \neq \begin{Bmatrix} m^{(1)} \mu^{(1)} \\ \vdots \\ m^{(x)} \mu^{(x)} \end{Bmatrix}} \left( B_{m^{(1)} i}^{\mu^{(1)} \alpha} \frac{f_i^\alpha}{f_0} - \left( \frac{f_{m^{(1)}}^{\mu^{(1)}} f_i^\alpha}{f_0^2} + \frac{h_{m^{(1)} i}^{\mu^{(1)} \alpha}}{f_0} \right) A_{m^{(1)} i}^{\mu^{(1)} \alpha} \right) + \frac{1}{2} \sum_{h=1}^x \left( E_{m^{(1)} m^{(h)}}^{\mu^{(1)} \mu^{(h)}} - A_{m^{(1)} m^{(h)}}^{\mu^{(1)} \mu^{(h)}} \left( \frac{f_{m^{(1)}}^{\mu^{(1)}} f_{m^{(h)}}^{\mu^{(h)}}}{f_0^2} + \frac{h_{m^{(1)} m^{(h)}}^{\mu^{(1)} \mu^{(h)}}}{f_0} \right) \right) \Bigg\} \\
& + \sum_{i\alpha \neq \begin{Bmatrix} m^{(1)} \mu^{(1)} \dots \mu^{(x)} \\ \vdots \\ m^{(x)} \mu^{(x)} \end{Bmatrix}} \left[ B_{m^{(1)} i}^{\mu^{(1)} \alpha} + \sum_{l=1}^x B_{m^{(l)} i}^{\mu^{(l)} \alpha} + \sum_{i\beta \neq \begin{Bmatrix} m^{(1)} \mu^{(1)} \\ \vdots \\ m^{(x)} \mu^{(x)} \end{Bmatrix}} h_{m^{(1)} \dots m^{(x)} i}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)} \beta} A_{i\beta}^{\alpha \beta} \right] = 0 \quad (x=1, 2, \dots, N). \quad (4.5)
\end{aligned}$$

Bei Vernachlässigung aller Ergänzungsgrößen in (4.5) kommen wir zurück auf den Produktansatz (3.10). Die Hauptdiagonalglieder dieses vereinfachten Systems sind konvergent, was unmittelbar aus ihrer anschaulichen Bedeutung als Selbstenergie und Wechselwirkungsenergie der beteiligten Elektron-Lochpaare im polarisierten Gitter geschlossen werden kann:

$$\begin{aligned}
E_{\text{EL}}^{(x)} &= \sum_{l=1}^x \left\{ \langle b_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}} H_{m^{(l)}} b_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}} \rangle - \langle a_{m^{(l)}} H_{m^{(l)}} a_{m^{(l)}} \rangle \right. \\
& + \sum_{i\alpha \neq m^{(l)} \mu^{(l)}} \left\langle \left( b_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}} b_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}} - a_{m^{(l)}} \left( a_{m^{(l)}} + \frac{f_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}}}{f_0} b_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}} \right) \right) H_{m^{(l)} i} \left( a_i \left( a_i + \frac{f_i^\alpha}{f_0} b_i^\alpha \right) \right) \right\rangle \Bigg\} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^x \sum_{h=1}^x \left\langle \left( b_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}} b_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}} - a_{m^{(l)}} \left( a_{m^{(l)}} + \frac{f_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}}}{f_0} b_{m^{(l)}}^{\mu^{(l)}} \right) \right) H_{m^{(l)} m^{(h)}} \left( b_{m^{(h)}}^{\mu^{(h)}} b_{m^{(h)}}^{\mu^{(h)}} - a_{m^{(h)}} \left( a_{m^{(h)}} + \frac{f_{m^{(h)}}^{\mu^{(h)}}}{f_0} b_{m^{(h)}}^{\mu^{(h)}} \right) \right) \right\rangle. \quad (4.6)
\end{aligned}$$

Im Gegensatz zum vereinfachten System (3.1) bzw. (3.4) sind jedoch die Lösungen des Systems 1. Ordnung nach Vernachlässigung der Ergänzungsgrößen

$$f_0 B_m^\mu + \sum_{i\alpha \neq m\mu} A_{mi}^{\mu\alpha} f_i^\alpha + f_m^\mu \left\{ H_m - B_m^\mu \frac{f_m^\mu}{f_0} + \sum_{i\alpha \neq m\mu} \left( B_{m,i}^{\mu\alpha} \frac{f_i^\alpha}{f_0} - \frac{f_m^\mu}{f_0} A_{mi}^{\mu\alpha} \frac{f_i^\alpha}{f_0} \right) \right\} = 0 \quad (4.7)$$

nicht mehr verträglich mit den Gleichungen höherer Ordnung aus (4.5). Die Entscheidung darüber, ob sie trotzdem eine gute Näherung für unsere Zwecke abgeben, hängt davon ab, wie groß der Einfluß der Ergänzungsgrößen bewertet werden muß. Einen ersten Einblick in ihre Bedeutung gewinnen wir durch die Untersuchung der Gl. (4.4), die, nach  $\lambda$  aufgelöst, zur Energieberechnung verwendet werden kann. Wir sind in erster Linie daran interessiert, den Anteil der Summe  $\frac{1}{2} \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} A_{ij}^{\alpha\beta} h_{ij}^{\alpha\beta}/f_0$  an der Gesamtenergie des Grundzustands und der einfach angeregten Zustände des gestörten Kristalls abzuschätzen. Dazu verwenden wir eine in Anhang III abgeleitete Näherung für  $h_{ij}^{\alpha\beta}$ . Sie lautet

$$h_{ij}^{\alpha\beta} \approx - \frac{f_i^\alpha f_j^\beta}{f_0} - f_0 \frac{A_{ij}^{\alpha\beta} + B_i^\beta (f_i^\alpha/f_0) + B_j^\alpha (f_j^\beta/f_0)}{H_i^\alpha + H_j^\beta - B_i^\alpha (f_i^\alpha/f_0) - B_j^\beta (f_j^\beta/f_0)}. \quad (4.8)$$

Diese Beziehung berechnen wir mit Hilfe der Näherungen für die Einfachamplituden (3.7) bzw. deren Entwicklung nach  $B_m^\mu$ . Sie vereinfacht sich für den Grundzustand auf

$$h_{ij}^{\alpha\beta} \approx -f_0 A_{ij}^{\alpha\beta} / (H_i^\alpha + H_j^\beta) \quad (4.9)$$

und für den Fall einer Einfachanregung am Ort  $(m, \mu)$  auf

$$h_{mi}^{\mu\beta} \approx -f_0 A_{mi}^{\mu\beta} / H_i^\beta. \quad (4.10)$$

Da auch im gestörten Kristall  $H_i^\alpha \approx H_i^\beta$  bleibt, sind bei Einfachanregungen die Größen  $h_{mi}^{\alpha\beta}$  etwa um den Faktor 2 größer als die entsprechenden des Grundzustands. Die überwiegende Menge der  $h_{ij}^{\alpha\beta}$  für  $i$  bzw.  $j \neq m$  sind mit (4.9) im wesentlichen identisch. Daher gelten die folgenden Untersuchungen für den Grundzustand genauso wie für einfach angeregte Zustände, sofern nur die betreffenden Glieder (4.10) aus den Summen herausgezogen und mit 2 multipliziert werden. An den Überlegungen ändert sich dadurch nichts Wesentliches, so daß wir uns auf die Untersuchung des Grundzustands beschränken können.

Mit (3.9) und (4.9) wird aus (4.4)

$$\lambda \approx H_0 - \sum_{i\alpha} \frac{(B_i^\alpha)^2}{H_i^\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} \left( \frac{B_i^\alpha A_{ij}^{\alpha\beta} B_j^\beta}{H_i^\alpha \cdot H_j^\beta} - \frac{(A_{ij}^{\alpha\beta})^2}{H_i^\alpha + H_j^\beta} \right). \quad (4.11)$$

Während das dritte Glied in (4.11) mit Hilfe eines in Anhang II abgeleiteten Summationsverfahrens zu-

mindest für Bereiche geringer Gitterdeformation mit dem zweiten Glied zusammengefaßt und als Abschirmung gedeutet werden kann, findet man für das letzte eine Größe, die auch beim Übergang zum Idealkristall nicht verschwindet und die beim unendlich ausgedehnten Kristall divergiert. Setzt man  $H_i^\alpha \approx H_i^\beta = H$ , so wird mit (2.7)

$$A = \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} \frac{(A_{ij}^{\alpha\beta})^2}{2H} = \frac{\text{const}}{4H} \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} \left( \frac{\partial^2}{\partial X_{ij}^\alpha \partial X_{ij}^\beta} \frac{1}{R_{ij}} \right)^2 = \frac{\text{const}}{4H} \sum_{i\alpha} \left( \sum_{j\neq i} \frac{R_{ij}^2 + 3(X_{ij}^\alpha)^2}{R_{ij}^8} \right) \quad (4.12)$$

und im Fall des Idealgitters bei  $3N$  Freiheitsgraden

$$A = \frac{\text{const}}{4H} 3N \left( \sum_{j\neq 0} \frac{R_{j0}^0 + 3(X_{j0}^{0\alpha})^2}{R_{j0}^8} \right) \rightarrow \infty \quad \text{für } N \rightarrow \infty. \quad (4.13)$$

$A$  ist von der Größenordnung der Valenzbandenergie  $H_0$  und kann mit dieser zur Energie eines echten Grundzustands zusammengefaßt werden. Erst von diesem Grundzustand aus gerechnet erhält die Stör-energie einen physikalisch sinnvollen Wert.

In gleicher Weise muß der Beitrag der Ergänzungsgrößen im System erster Ordnung abgeschätzt werden. Es ist nicht von vornherein zu erkennen, ob dort nicht auch divergente Glieder der Gestalt (4.12) auftreten. Sie würden allerdings jede Amplitudenberechnung vereiteln. Nach (4.5) treten die folgenden drei mit Ergänzungsgrößen gebildeten Ausdrücke im System erster Ordnung auf:

$$\text{I.} \quad A_1 = \sum_{i\alpha \neq m\mu} \frac{h_{mi}^{\mu\alpha}}{f_0} A_{mi}^{\mu\alpha} \approx - \sum_{i\alpha \neq m\mu} \frac{1}{2H} (A_{mi}^{\mu\alpha})^2. \quad (4.14)$$

(4.14) entspricht der inneren Summe von (4.12). Da die Einzelglieder mindestens mit  $(R_{mi})^{-6}$  abklingen, ist (4.14) stets konvergent. Bezüglich der übrigen Größen im Hauptdiagonalelement des Systems 1. Ordnung ist dieser Ausdruck, wie ein numerischer Überschlag für spezielle Atomfunktionen zeigt, vernachlässigbar klein.

II. Mit (2.4), (2.5) und (2.7) ist

$$\begin{aligned} A_2 &= \sum_{i\alpha \neq m\mu} h_{mi}^{\mu\alpha} (B_i^\alpha + B_{m,i}^{\mu,\alpha}) \approx - \frac{f_0}{2H} \sum_{i\alpha \neq m\mu} A_{mi}^{\mu\alpha} (B_i^\alpha + B_{m,i}^{\mu,\alpha}) \\ &\approx - \sum_{i\alpha \neq m\mu} \frac{f_0}{2H} J_3 e^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial X_{mi}^\mu \partial X_{mi}^\alpha} \frac{1}{R_{mi}} \right) \left( J_1 \sum_{l \neq i} e_l \frac{\partial}{\partial X_{il}^\alpha} \frac{1}{R_{il}} + J_2 e^2 \frac{\partial}{\partial X_{mi}^\alpha} \frac{\partial^2}{(\partial X_{mi}^\mu)^2} \frac{1}{R_{mi}} \right). \end{aligned} \quad (4.15)$$

Der erste Anteil von (4.15) kann nach Anhang II näherungsweise aufsummiert werden:

$$A_2' \approx - \frac{1}{2} c_1^2 B_m^\mu f_0. \quad (4.16)$$

Ein numerischer Überschlag der Integrale  $J_1$  und  $J_3$ , wiederum mit geeigneten Atomfunktionen, zeigt, daß  $\frac{1}{2} c_1^2 < 1$ , d. h. (4.16) kann als Abschirmung des ersten Gliedes in (4.7) verstanden werden. Der zweite Beitrag in (4.15) ist ungefährlich, da die Einzelglieder schnell genug abklingen.

III. Schließlich bleibt noch, wenn man mit (4.3) umformt

$$A_3 = \sum_{\substack{i\alpha \\ j\beta}} h_{mi}^{\mu|\alpha\beta} A_{ij}^{\alpha\beta} = \sum_{\substack{i\alpha \\ j\beta}} \frac{1}{2} \left( h_{mi}^{\mu\alpha} \frac{f_i^\beta}{f_0} + 2 h_{mi}^{\mu\alpha|\beta} - \frac{f_m^\mu}{f_0} h_{ij}^{\alpha\beta} \right) A_{ij}^{\alpha\beta}. \quad (4.17)$$

Hier ist das letzte Glied im Sinne von (4.12) divergent, hebt sich jedoch mit einem entsprechenden Anteil, der im vorhergehenden Glied enthalten ist, heraus. Denn nach einer im Anhang IV abgeleiteten Näherung ist

$$h_{mi}^{\mu\alpha|\beta} \approx \frac{1}{2f_0} (f_m^\mu h_{ij}^{\alpha\beta} + f_i^\alpha h_{mj}^{\mu\beta}). \quad (4.18)$$

Damit wird (4.17) näherungsweise

$$A_3 \approx \sum_{\substack{i\alpha \\ j\beta}} \frac{h_{mi}^{\mu\alpha}}{f_0} A_{ij}^{\alpha\beta} f_i^\beta \approx - \sum_{\substack{i\alpha \\ j\beta}} \frac{A_{mi}^{\mu\beta} A_{ji}^{\beta\alpha} f_i^\alpha}{2H} \approx - \frac{c_2^2}{2} \sum_{i\alpha \neq m\mu} A_{mi}^{\mu\alpha} f_i^\alpha \quad (4.19)$$

also eine Abschirmung des zweiten Gliedes in (4.7).

Solange wir uns auf die Berechnung des Grundzustands und der einfach angeregten Zustände beschränken, haben wir mit (4.8) bis (4.19) eine Rechtfertigung des Produktansatzes (3.10). Für höhere Anregungen ist die Näherung (4.8) ungeeignet. Wir sind vorläufig auch nicht an ihnen interessiert und schließen sie von den Betrachtungen aus. Ebenso gelten die Abschätzungen nur dann, wenn die Pol-Dipolwechselwirkungen  $B_i^z$  im gestörten Kristall die wesentliche Rolle spielen. Beim Übergang zum Idealkristall werden dagegen die Amplituden (3.7) für angeregte Zustände sinnlos. Verfeinerte Untersuchungen zeigen, daß in diesem Fall den  $h_{ij}^{\alpha\beta}$  als den Repräsentanten einer Zweiteilchenwechselwirkung bei der Formulierung translationsinvarianter Excitonenzustände eine entscheidende Bedeutung zukommt. Das erscheint plausibel, denn in den Energieausdruck (4.4) gehen bei verschwindenden  $B_i^z$  nur die Amplituden  $f_{ij}^{\alpha\beta}$  ein. Man wird also bestrebt sein, zuerst Lösungen dieser Amplituden aufzusuchen. Ihre Darstellung als Produkt der Einfachamplituden ist dann sicher eine schlechte Näherung. Die Berechnung der Elektronenzustände des Idealkristalls liegt jedoch nicht in unserem Interesse. Wir haben es im Gegenteil bei Versetzungen mit sehr starken Gitterstörungen zu tun, so daß die Anwendung von (3.10) und die Berechnung der Amplituden  $f_i^z$  aus dem nichtlinearen Gleichungssystem (4.7) gerechtfertigt sein dürfte.

### § 5. Das nichtlineare System erster Ordnung und der Grundzustand

Wenn wir das System (4.7) zur Berechnung der Elektronenzustände verwenden wollen, stoßen wir

auf eine große Schwierigkeit. Man kann zeigen, daß dieses System wesentlich mehr Lösungen besitzt als das Eigenwertproblem (2.1)<sup>8</sup>. Das bedeutet, daß in (4.7) nichtphysikalische Lösungen auftreten, die wir durch eine nachträgliche Deutung ausschließen müssen. Insbesondere sind wir bei angeregten Zuständen darauf angewiesen, anschauliche Vorstellungen in das System (4.7) hineinzutragen, um die gewünschten Lösungen auszublenzen. Bei der Berechnung des Grundzustands können wir uns jedoch an den Erörterungen von § 3 orientieren. Dort gelang es, die Amplituden vollständig zu entkoppeln. Eine ähnliche Entkopplung zur Berechnung einer ersten Näherung streben wir auch hier an.

Gl. (4.7) ist ein System von der Dimension der Gitterfreiheitsgrade. Doch läßt sich ein Großteil der Amplituden abspalten, wenn man bedenkt, daß nur in wenigen ausgezeichneten Kristallbereichen starke Störungen auftreten. Außerhalb dieser Bereiche werden die Polarisationsamplituden klein sein, d. h. Produkte dieser Amplituden können wir vernachlässigen. Streicht man in (4.7) die nichtlinearen Glieder, so führt das auf ein lineares Gleichungssystem gleicher Dimension, welches die Polarisation in den Fernbereichen hinreichend genau beschreibt, in den Bereichen starker Störung jedoch die wirklichen Verhältnisse falsch wiedergibt. Unter Umständen gelingt es, dieses lineare Gleichungssystem zu lösen, insbesondere dann, wenn man die Matricelemente  $A_{mi}^{\mu\alpha}$  und  $H_m^\mu$  durch geeignete Näherungen  $^{(0)}A_{mi}^{\mu\alpha}$  und  $^{(0)}H_m^\mu$  ersetzt. In diesem Fall sind wir in der Lage, eine Kehrmatrix  $Q_{vm}^{\nu\mu}$  zu berechnen, welche die Koeffizientenmatrix  $(A_{mi}^{\mu\alpha} + \delta_{mi} \delta_{\mu\alpha} H_m^\mu)$  diagonalisiert. Das nichtlineare System mit  $Q_{vm}^{\nu\mu}$  multipliziert, führt auf ein transformiertes System der Form

$$\sum_{m\mu} Q_{vm}^{\nu\mu} \left\{ f_0 B_m^\mu + \sum_{i\alpha \neq m\mu} (A_{mi}^{\mu\alpha} - ^{(0)}A_{mi}^{\mu\alpha}) f_i^\alpha + f_m^\mu \left[ (H_m^\mu - ^{(0)}H_m^\mu) - \frac{f_m^\mu}{f_0} B_m^\mu + \sum_{i\alpha \neq m\mu} \left( B_{mi,i}^{\mu\alpha} \frac{f_i^\alpha}{f_0} - \frac{f_m^\mu}{f_0} A_{mi}^{\mu\alpha} \frac{f_i^\alpha}{f_0} \right) \right] \right\} + f_v^\nu = 0. \quad (5.1)$$

das sich außerhalb der stark gestörten Bereiche auf

$$f_v^\nu + \sum_{m\mu} Q_{vm}^{\nu\mu} B_m^\mu f_0 = 0 \quad (5.2)$$

vereinfacht. Die aus (5.2) berechneten Amplituden für die Fernbereiche in (5.1) eingesetzt, reduziert dieses System auf wenige Gleichungen für die stark gestörten Bereiche, die wir durch Vernachlässigung aller Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Amplituden entkoppeln wollen. Das führt auf einen Satz quadratischer Gleichungen von der Form

$$\sum_{m\mu} Q_{vm}^{\nu\mu} B_m^\mu f_0 + f_v^\nu \left[ 1 + \sum_{m\mu \neq \nu\nu} Q_{vm}^{\nu\mu} (A_{mv}^{\mu\nu} - ^{(0)}A_{mv}^{\mu\nu}) + Q_{vv}^{\nu\nu} (H_v^\nu - ^{(0)}H_v^\nu) \right] + (f_v^\nu)^2 Q_{vv}^{\nu\nu} B_v^\nu 1/f_0 = 0. \quad (5.3)$$

Für die Beschreibung des Grundzustands kommen nur diejenigen Wurzeln in Frage, die beim Übergang zum Idealkristall verschwinden. Eine nachträgliche Iteration dieser Näherungslösungen in (5.1) führt dann auf den Grundzustand des gestörten Kristalls.

<sup>8</sup> F. WAHL, Ann. Phys., Lpz. 11, 151 [1963].



## § 6. Lösungsverfahren für einfach angeregte Zustände

Das Auffinden von Lösungen einfach angeregter Zustände wird erleichtert durch die Annahme, daß im gestörten Kristall lokalisierte Anregungen auftreten können. Das bedeutet neben der Auszeichnung eines speziellen Amplitudentripels  $f_q^v$  auch den raschen Abfall der Umgebungsamplituden auf den Wert der Grundzustandspolarisation außerhalb des Anregungszentrums. Es empfiehlt sich daher, von vornherein eine Aufspaltung in die Amplituden des Grundzustands  $^{(g)}f_m^\mu$  und die Zusatzamplituden  $^{(A)}f_m^\mu$  vorzunehmen

$$f_m^\mu = ^{(g)}f_m^\mu + ^{(A)}f_m^\mu. \quad (6.1)$$

In (4.7) eingesetzt, führt diese Substitution auf ein lokales Problem endlicher Dimensionszahl in den  $^{(A)}f_m^\mu$ , für dessen linearen Teil wir, ähnlich wie in § 5, eine Kehrmatrix  $R_{v\mu}^{v\mu}$  berechnen können

$$\sum_{m\mu} R_{v\mu}^{v\mu} \left\{ A_{mi}^{\mu\alpha} + B_{mi,i}^{\mu,\alpha} \frac{^{(g)}f_m^\mu}{f_0} - A_{mi}^{\mu\alpha} \left( \frac{^{(g)}f_m^\mu}{f_0} \right)^2 + \delta_{m,i} \delta_{\mu,\alpha} \left[ H_m^\mu - 2 B_m^\mu \frac{^{(g)}f_m^\mu}{f_0} + \sum_{j\beta \neq m\mu} \left( B_{mj,\beta}^\mu - 2 \frac{^{(g)}f_m^\mu}{f_0} A_{mj,\beta}^{\mu\beta} \right) \frac{^{(g)}f_j^\beta}{f_0} \right] \right\} = \delta_{v,i} \delta_{v,\alpha}. \quad (6.2)$$

Nach Multiplikation mit  $R_{v\mu}^{v\mu}$  erhalten wir das nichtlineare System in der reziproken Form

$$\frac{^{(A)}f_v^v}{f_0} = \sum_{m\mu} R_{v\mu}^{v\mu} \left[ - \sum_{i\alpha \neq m\mu} \left( B_{mi,i}^{\mu,\alpha} - 2 A_{mi}^{\mu\alpha} \frac{^{(g)}f_m^\mu}{f_0} \right) \frac{^{(A)}f_m^\mu}{f_0^2} \frac{^{(A)}f_i^\alpha}{f_0} + \left( B_m^\mu + \sum_{i\alpha \neq m\mu} A_{mi}^{\mu\alpha} \frac{^{(g)}f_i^\alpha}{f_0} \right) \left( \frac{^{(A)}f_m^\mu}{f_0} \right)^2 + \sum_{i\alpha \neq m\mu} A_{mi}^{\mu\alpha} \frac{^{(A)}f_i^\alpha}{f_0} \left( \frac{^{(A)}f_m^\mu}{f_0} \right)^2 \right]. \quad (6.3)$$

Dieses System versuchen wir schrittweise in ein Polynom für eine der ausgezeichneten Amplituden  $^{(A)}f_q^v$  überzuführen. Der Lösungsmannigfaltigkeit entsprechend sind an dem betreffenden Anregungsort drei Amplitudentripel  $^{(A)}f_q^v$  ( $v=1, 2, 3$ ) als Lösungen des Eigenwertproblems festgelegt. Sie beschreiben drei Richtungen, von denen wir annehmen wollen, daß sie uns als Ergebnis irgendwelcher Betrachtungen, z. B. Symmetrieüberlegungen, schon bekannt seien. Drehen wir unser Koordinatensystem so, daß die interessierende Anregungsrichtung in die Koordinatenachse  $\lambda$  fällt, dann gilt die zu Anfang erwähnte Auszeichnung für  $^{(A)}f_q^\lambda$  allein, da die beiden anderen Amplituden  $^{(A)}f_q^v$  ( $v \neq \lambda$ ) verschwinden. Eine erste Näherung für die induzierte Umgebungspolarisation ergibt sich aus (6.3) durch Vernachlässigung aller Summen  $m\mu \neq q\lambda$ , sowie aller Glieder, die nicht quadratisch in  $^{(A)}f_q^\lambda$  vorkommen. Das führt auf

$$^{(A)}f_v^v = f_0 R_{vq}^{v\lambda} \left[ B_q^\lambda + \sum_{i\alpha \neq q\lambda} A_{qi}^{\lambda\alpha} \left( \frac{^{(g)}f_i^\alpha}{f_0} + \frac{^{(A)}f_i^\alpha}{f_0} \right) \right] \left( \frac{^{(A)}f_q^\lambda}{f_0} \right)^2 \quad (6.4)$$

und mit Hilfe der speziellen Beziehung für  $^{(A)}f_q^\lambda$  aus (6.4) durch Elimination

$$^{(A)}f_v^v = (R_{vq}^{v\lambda} / R_{qq}^{\lambda\lambda}) ^{(A)}f_q^\lambda. \quad (6.5)$$

Ersetzt man die  $^{(A)}f_i^\alpha$  in (6.4) durch die Beziehung (6.5), dann verbleibt ein Polynom zweiten Grades für die  $^{(A)}f_q^\lambda$  allein. Diese erste Näherung führt jedoch nicht nur auf komplexe Lösungen, sondern auch auf eine komplexe Energie, enthält also ausschließlich unphysikalische Lösungen. Offenbar ist die mit (6.5) benutzte Rückkopplung von  $^{(A)}f_q^\lambda$  an die Umgebungspolarisation ungenügend. Eine Verbesserung der Polynomnäherung durch Berücksichtigung eines weiteren Summengliedes in (6.3) führt dagegen auch zu reellen Lösungen. Neben  $m\mu = q\lambda$  fällt noch das Glied  $m\mu = v\nu$  ins Gewicht. An Stelle von (6.5) tritt dann

$$^{(A)}f_v^v = \frac{R_{vq}^{v\lambda}}{R_{qq}^{\lambda\lambda}} ^{(A)}f_q^\lambda + f_0 R_{vv}^{v\nu} \left[ B_v^\nu + \sum_{i\alpha \neq v\nu} A_{vi}^{\nu\alpha} \left( \frac{^{(g)}f_i^\alpha}{f_0} + \frac{^{(A)}f_i^\alpha}{f_0} \right) \left( \frac{^{(A)}f_v^\nu}{f_0} \right)^2 \right]. \quad (6.6)$$

Läßt man in (6.6) für die  $^{(A)}f_i^\alpha$  nur die überwiegende Amplitude  $^{(A)}f_q^\lambda$  zu und ersetzt  $^{(A)}f_v^\nu$  mit Hilfe von (6.5) durch  $^{(A)}f_q^\lambda$ , so hat man ein erweitertes Gleichungssystem zur Elimination der Amplituden  $^{(A)}f_i^\alpha$  in (6.4). Speziell für  $^{(A)}f_q^\lambda$  ergibt sich eine Bestimmungsgleichung 4. Grades

$$1 = R_{qq}^{\lambda\lambda} \left( B_q^\lambda + \sum_{i\alpha \neq q\lambda} A_{qi}^{\lambda\alpha} \frac{^{(g)}f_i^\alpha}{f_0} \right) \frac{^{(A)}f_q^\lambda}{f_0} + \sum_{v\nu \neq q\lambda} A_{vq}^{\nu\lambda} \left[ R_{vq}^{v\lambda} \left( \frac{^{(A)}f_q^\lambda}{f_0} \right)^2 + (R_{vq}^{v\lambda})^2 \left( B_v^\nu + \sum_{i\alpha \neq v\nu} A_{vi}^{\nu\alpha} \frac{^{(g)}f_i^\alpha}{f_0} \right) \left( \frac{^{(A)}f_q^\lambda}{f_0} \right)^3 + (R_{vq}^{v\lambda})^2 A_{vq}^{\nu\lambda} \frac{R_{vv}^{v\nu}}{R_{qq}^{\lambda\lambda}} \left( \frac{^{(A)}f_q^\lambda}{f_0} \right)^4 \right]. \quad (6.7)$$

Dieses Polynom hat zwei komplexe und zwei reelle Lösungen, wie durch Übergang vom Idealkristall zum gestörten Kristall gezeigt werden kann. Für das Idealgitter verschwinden die Glieder ersten und dritten Grades, und die vier Wurzeln sind

$$^{(A)}f_q^\lambda = \pm f_0 \sqrt{\frac{-\sum_{p \neq q, \lambda} A_{qp}^{\lambda p} R_{pq}^{\nu \lambda} \pm \sqrt{(-\sum_{p \neq q, \lambda} A_{qp}^{\lambda p} R_{pq}^{\nu \lambda})^2 + 4 \sum_{p \neq q, \lambda} (R_{pq}^{\nu \lambda})^2 (A_{pq}^{\nu \lambda})^2}}{2 \sum_{p \neq q, \lambda} (R_{pq}^{\nu \lambda})^2 (A_{pq}^{\nu \lambda})^2}}. \quad (6.8)$$

Das zweite Glied unter der inneren Wurzel ist wesentlich kleiner als das erste. Man kann daher entwickeln und findet

$$^{(A)}f_q^\lambda \approx \pm f_0 \frac{1}{\sqrt{\sum_{p \neq q, \lambda} A_{qp}^{\lambda p} R_{pq}^{\nu \lambda}}}; \quad (6.9a) \quad ^{(A)}f_q^\lambda \approx \pm f_0 \sqrt{\frac{-\sum_{p \neq q, \lambda} A_{qp}^{\lambda p} R_{pq}^{\nu \lambda}}{\sum_{p \neq q, \lambda} (R_{pq}^{\nu \lambda})^2 (A_{pq}^{\nu \lambda})^2}}. \quad (6.9b)$$

(6.9a) ist identisch mit den Wurzeln von (6.4) für den Idealkristall. Sie sind rein imaginär, denn nach (6.2) gilt für die Kehrmatrix im Idealgitter

$$R_{pq}^{\nu \lambda} \approx -A_{pq}^{\nu \lambda}/H_p, \quad p \neq q, \quad (6.10)$$

d. h. die Summe in (6.9a) ist negativ. Durch Störungsrechnung läßt sich nachweisen, daß beim Einschalten einer Gitterstörung ein Realteil hinzukommt, die Lösungen also konjugiert komplex ausfallen. Die aus (4.4) berechnete Energie ist zwar im Falle des Realkristalls reell, wird aber im gestörten Kristall komplex. Solche Energien sind jedoch physikalisch unzulässig, so daß wir die Amplituden (6.9a) als Lösungen ausschließen müssen. Es verbleibt (6.9b). Die beiden Wurzeln sind reell und bleiben auch reell bei eingeschalteter Störung. Energetisch fallen sie für den Idealkristall zusammen, im gestörten Kristall spalten sie auf. Als die eigentlich physikalische Lösung wählen wir diejenige, die auf den niedrigeren Energiewert führt. Das wird durch folgende Betrachtung nahegelegt: Im Idealkristall beschreiben die beiden Lösungen (6.9b) angeregte Zustände entgegengesetzter Dipolrichtung. Eine eingeschaltete Kopplung an das deformierte Gitter begünstigt im allgemeinen eine der beiden Richtungen, erzwingt also eine Aufspaltung der Energie. Die energetisch höhere Lösung ist instabil im Sinne des Minimalproblems, aus dem das Eigenwertssystem (2.12) hervorgeht, und kann daher ausgeschlossen werden.

Selbstverständlich läßt sich die hier entwickelte Lösungsmethode auf Linearkombinationen ausgezeichneter Amplituden ausdehnen, wie sie bei entarteten Problemen gebildet werden müssen. Das soll

hier nicht geschehen, da wir uns bei numerischen Auswertungen später auf die Berechnung angeregter Zustände an Gitterpunkten sehr geringer Symmetrie beschränken wollen.

Anfänglich ist die Richtung des Zustands, den wir berechnen wollen, unbekannt. Eine Gewähr dafür, daß eine Achse des gewählten Koordinatensystems ungefähr in die gewünschte Richtung fällt, haben wir dann, wenn in (6.3) die Nebendiagonalglieder  $R_{qq}^{\nu \lambda}$  mit  $\nu \neq \lambda$  verschwinden. Der Einfluß der beiden Komponenten  $^{(A)}f_q^\nu$  kommt dann nur über eine Kopplung an die Umgebungspolarisation ins Spiel und bleibt daher klein. Häufig wird man jedoch schon durch Symmetriebetrachtungen eine Aussage über die Richtung der Anregung machen können.

## Anhang I <sup>8</sup>

Als Beispiel wollen wir (1.5) nach den Funktionen der Einfachanregungen abbrechen. Das System (3.1) reduziert sich dann auf

$$f_0(H_0 - \lambda) + \sum_{i \neq \alpha} f_i^\alpha B_i^\alpha = 0, \quad (I. 1a)$$

$$B_m^\mu f_0 + f_m^\mu (H_0 + H_m^\mu - \lambda) = 0. \quad (I. 1b)$$

(I. 1b) nach  $f_m^\lambda$  aufgelöst und in (I. 1a) eingesetzt, führt mit  $H_m^\mu \approx H$  auf eine quadratische Gleichung in  $\lambda$  mit den Lösungen

$$\lambda = H_0 + \frac{1}{2} H \pm \sqrt{\frac{1}{4} H^2 + \sum_{i \neq \alpha} (B_i^\alpha)^2}. \quad (I. 2)$$

Nach Anhang II läßt sich die Polarisationsenergie  $\sum_{i \neq \alpha} (B_i^\alpha)^2$  näherungsweise berechnen<sup>9</sup>. Wir erhalten

<sup>9</sup> Dimensionsmäßig ist erst  $\sqrt{\sum_{i \neq \alpha} (B_i^\alpha)^2}$  eine Energie. Das ändert an den Betrachtungen jedoch nichts.

$$\begin{aligned} \sum_{i\alpha} (B_i^\alpha)^2 &= J_1^2 e^2 \sum_{i\alpha} \sum_{\substack{n\beta \\ n'\beta'}} e_n e_{n'} \left( \frac{\partial^2}{\partial X_{in}^\beta \partial X_{in}^\alpha} \frac{1}{R_{in}^0} \right) \left( \frac{\partial^2}{\partial X_{in'}^\alpha \partial X_{in'}^{\beta'}} \frac{1}{R_{in'}^0} \right) \bar{s}_n^\beta \bar{s}_{n'}^{\beta'} + \dots \\ &\approx \text{const } J_1^2 e^2 \sum_{\substack{\beta n \\ n'\beta'}} e_n e_{n'} \frac{\partial^2}{\partial X_n^\beta \partial X_{n'}^{\beta'}} \frac{1}{R_{nn'}^0} \bar{s}_n^\beta \bar{s}_{n'}^{\beta'}. \end{aligned} \quad (\text{I. 3})$$

Nach (2.2) enthält  $H_0$  in (I. 1a) COULOMB-Wechselwirkungen, die wir ebenfalls nach Auslenkungen aus den Ideallagen entwickeln wollen:

$$\frac{1}{2} \sum_{nn'} \frac{e_n e_{n'}}{R_{nn'}} = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\beta \\ n'\beta'}} \frac{\partial^2}{\partial X_n^\beta \partial X_{n'}^{\beta'}} \frac{e_n e_{n'}}{R_{nn'}^0} \bar{s}_n^\beta \bar{s}_{n'}^{\beta'} + \dots \quad (\text{I. 4})$$

(I. 3) hat genau die gleiche Gestalt wie das 2. Glied von (I. 4), kann also mit diesem zusammengefaßt und als Abschirmung betrachtet werden. (I. 4) ist nahezu proportional der Verzerrungsenergie eines Kristalls. Bei Versetzungen ist diese  $\sim l \log R$ , wo  $l$  die Länge der Verzerrung und  $R$  der Radius eines zylinderförmig gedachten Kristalls darstellt. Sie geht über alle Grenzen für beliebig große Kristalle. Daher divergiert auch (I. 3) und (I. 1b) läßt sich nur durch verschwindende Polarisationsamplituden  $f_m/f_0$  erfüllen.

Diese unphysikalische Abhängigkeit der Amplituden von der Größe der Störung tritt genau so auf, wenn (1.5) erst später abgebrochen wird. Erst die Berücksichtigung der gesamten Entwicklung führt auf ein befriedigendes Ergebnis.

## Anhang II

Die Summation über  $i, \alpha$  in (I. 3) verwandeln wir näherungsweise in eine Integration

$$\sum_{i \neq n} \sum_{\alpha} \left( \frac{\partial^2}{\partial X_{in}^\alpha \partial X_{in}^\beta} \frac{1}{R_{in}^0} \right) \left( \frac{\partial^2}{\partial X_{in'}^\alpha \partial X_{in'}^{\beta'}} \frac{1}{R_{in'}^0} \right) \approx - \frac{\partial}{\partial X_n^\beta} \frac{1}{V} \int \int \int_{\mathfrak{B}} \left( \bar{\nabla}_i \frac{1}{R_{in}} \right) \cdot \left( \bar{\nabla}_i \frac{\partial}{\partial X_i^{\beta'}} \frac{1}{R_{in'}} \right) d\tau_i = J. \quad (\text{II. 1})$$

Die überstrichenen Größen sind auf den Gitterabstand 1 bezogen.  $V$  ist ein Normierungsvolumen und  $\mathfrak{B}$  ein Raumbereich, aus dem geeignete Umgebungen um die Punkte  $n$  und  $n'$  ausgeschnitten sind. Das Integral  $J$  läßt sich mit Hilfe des GREENSchen Integralsatzes umformen

$$J = \frac{\partial}{\partial X_n^\beta} \frac{1}{V} \left[ \int \int_{\mathfrak{Q}} \frac{1}{R_{in}} \left( \bar{\nabla}_i \frac{\partial}{\partial X_i^{\beta'}} \frac{1}{R_{in'}} \right) d\tau_i + \int \int \int_{\mathfrak{B}} \frac{1}{R_{in}} \left( \bar{\Delta}_i \frac{1}{\partial X_i^{\beta'}} \frac{1}{R_{in'}} \right) d\tau_i \right]. \quad (\text{II. 2})$$

Das Raumintegral verschwindet, da  $\bar{\Delta}_i \frac{\partial}{\partial X_i^{\beta'}} \frac{1}{R_{in'}} = 0$  ist. Es verbleibt ein Oberflächenintegral, das wir am besten über eine Kugel im Unendlichen und über zwei ausgesparte Kugeloberflächen um  $n$  und  $n'$  erstrecken. Nach Wahl geeigneter Koordinatensysteme ist die Integration ausführbar. Die Kugel im Unendlichen liefert keinen Beitrag. Die beiden Oberflächen um  $n$  und  $n'$  geben zusammen

$$J = \frac{16\pi}{3V} \frac{\partial^2}{\partial X_n^\beta \partial X_{n'}^{\beta'}} \frac{1}{R_{nn'}^0}, \quad (\text{II. 3})$$

sofern der Radius der Kugelumgebungen  $R < R_{nn'}^0$  bleibt.

## Anhang III

Zur Ableitung einer groben Näherung für die Ergänzungsgröße  $h_{m^{(1)}m^{(2)}}^{\mu^{(1)}\mu^{(2)}}$  vernachlässigen wir in der Gleichung 2. Ordnung aus (4.5) alle Dipol-Dipolwechselwirkungen  $A_{m^{(l)}i}^{\mu^{(l)}\alpha}$  mit  $i \neq m^{(l)}$  ( $l=1, 2$ ), also mit Ausnahme von  $A_{m^{(1)}m^{(2)}}^{\mu^{(1)}\mu^{(2)}}$ , sowie die unbedeutenden Matrixelemente  $B_{m^{(l)}i}^{\mu^{(l)}\alpha}$  und  $E_{m^{(l)}m^{(2)}}^{\mu^{(1)}\mu^{(2)}}$ . Nach Aufspaltung von  $f_{m^{(1)}m^{(2)}}^{\mu^{(1)}\mu^{(2)}} = \frac{1}{2} (f_{m^{(1)}}^{\mu^{(1)}} f_{m^{(2)}}^{\mu^{(2)}} / f_0 + h_{m^{(1)}m^{(2)}}^{\mu^{(1)}\mu^{(2)}})$  entsteht eine quadratische Gleichung in  $h_{m^{(1)}m^{(2)}}^{\mu^{(1)}\mu^{(2)}}$ , die wir für  $m^{(1)}, \mu^{(1)} = i, \alpha$  und  $m^{(2)}, \mu^{(2)} = j, \beta$  anschreiben wollen

$$A_{ii}^{\alpha\beta} f_0 + B_i^\alpha f_i^\beta + B_j^\beta f_i^\alpha + \left( f_i^\alpha f_j^\beta \frac{1}{f_0} + h_{ii}^{\alpha\beta} \right) \left\{ H_i^\alpha + H_j^\beta - B_i^\alpha \frac{f_i^\alpha}{f_0} - B_j^\beta \frac{f_j^\beta}{f_0} - \frac{f_i^\alpha}{f_0} A_{ij} \frac{f_j^\beta}{f_0} - \frac{h_{ij}^{\alpha\beta}}{f_0} A_{ij}^{\alpha\beta} \right\} = 0. \quad (\text{III. 1})$$

Entwickelt man die Wurzeln dieser Gleichung nach  $A_{ii}^{\alpha\beta} + (f_i^\alpha/f_0) B_i^\alpha + (f_i^\beta/f_0) B_i^\beta$ , dann wird die Lösung

$$h_{ii}^{\alpha\beta} = -\frac{f_i^\alpha f_i^\beta}{f_0} - \frac{f_0 (A_{ii}^{\alpha\beta} + (f_i^\alpha/f_0) B_i^\alpha + (f_i^\beta/f_0) B_i^\beta)}{H_i^\alpha + H_i^\beta - B_i^\alpha (f_i^\alpha/f_0) - B_i^\beta (f_i^\beta/f_0)} \quad (\text{III. 2})$$

eine brauchbare Näherung für  $h_{ii}^{\alpha\beta}$ . Die andere Lösung führt, in die Gleichung erster Ordnung aus (4.5) eingesetzt, auf einen zu (3.7) völlig verschiedenen Lösungstyp für die Einfachamplituden  $f_m^\mu$ , so daß (3.7) zu der gewünschten Abschätzung nicht mehr herangezogen werden kann.

#### Anhang IV

Wir multiplizieren das Gleichungssystem erster Ordnung aus (4.5) mit  $f_{m^{(1)} \dots m^{(x-1)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-1)}}/f_0$ , bilden die Summe aller Permutationen  $P_{m^{(1)} \dots m^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}}$  und ziehen diesen Ausdruck vom Gleichungssystem  $x$ -ter Ordnung ab ( $x=2, 3, \dots, N$ ). Danach multiplizieren wir das durch obigen Prozeß entstandene System zweiter Ordnung mit  $f_{m^{(1)} \dots m^{(x-2)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-2)}}(1/f_0)$ , bilden wiederum die Summe aller Permutationen  $P_{m^{(1)} \dots m^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}}$  und ziehen diesen neuen Ausdruck von dem System  $x$ -ter Ordnung ab ( $x=3, 4, \dots, N$ ). Dann erhält man

$$\begin{aligned} & \sum P_{m^{(1)} \dots m^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x)}} \left[ h_{m^{(1)} \dots m^{(x-1)} | m^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-1)} | \mu^{(x)}} \left( B_{m^{(x-1)}, m^{(x)}}^{\mu^{(x-1)}, \mu^{(x)}} - \frac{f_{m^{(x-1)}}^{\mu^{(x-1)}}}{f_0} A_{m^{(x-1)} m^{(x)}}^{\mu^{(x-1)}, \mu^{(x)}} + \frac{f_{m^{(x)}}^{\mu^{(x)}}}{f_0} \left( F_{m^{(x-1)} m^{(x)}}^{\mu^{(x-1)}, \mu^{(x)}} + \frac{h_{m^{(x-1)} m^{(x)}}^{\mu^{(x-1)}, \mu^{(x)}}}{f_0} A_{m^{(x-1)} m^{(x)}}^{\mu^{(x-1)}, \mu^{(x)}} \right) \right) \right. \\ & + \sum_{i\alpha \neq \left. \begin{matrix} m^{(1)} \mu^{(1)} \\ \vdots \\ m^{(x)} \mu^{(x)} \end{matrix} \right\} h_{m^{(1)} \dots m^{(x-1)} | i}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-1)} | \alpha} A_{m^{(x)} i}^{\mu^{(x)}, \alpha} - f_{m^{(1)} \dots m^{(x-2)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-2)}} \sum_{i\alpha \neq \left. \begin{matrix} m^{(x-1)} \mu^{(x-1)} \\ m^{(x)} \mu^{(x)} \end{matrix} \right\} A_{m^{(x)} i}^{\mu^{(x)}, \alpha} \frac{h_{m^{(x-1)} i}^{\mu^{(x-1)}, \alpha}}{f_0} \\ & + h_{m^{(1)} \dots m^{(x-1)} | m^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-1)} | \mu^{(x)}} \left\{ \sum_{l=1}^{x-2} \left( F_{m^{(l)} m^{(x)}}^{\mu^{(l)}, \mu^{(x)}} + A_{m^{(l)} m^{(x)}}^{\mu^{(l)}, \mu^{(x)}} \frac{h_{m^{(l)} m^{(x)}}^{\mu^{(l)}, \mu^{(x)}}}{f_0} \right) \right\} \\ & + \left( h_{m^{(1)} \dots m^{(x-1)} | m^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-1)} | \mu^{(x)}} - f_{m^{(1)} \dots m^{(x-2)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-2)}} \frac{h_{m^{(x-1)} m^{(x)}}^{\mu^{(x-1)}, \mu^{(x)}}}{f_0} \right) \left\{ H_{m^{(x)}}^{\mu^{(x)}} - B_{m^{(x)}}^{\mu^{(x)}} \frac{f_{m^{(x)}}^{\mu^{(x)}}}{f_0} \right. \\ & \left. + \sum_{i\alpha \neq m^{(x)} \mu^{(x)}} \left( B_{m^{(x)} i}^{\mu^{(x)}, \alpha} \frac{f_i^\alpha}{f_0} - \left( \frac{f_{m^{(x)}}^{\mu^{(x)}}}{f_0^2} f_i^\alpha + \frac{h_{m^{(x)} i}^{\mu^{(x)}, \alpha}}{f_0} \right) A_{m^{(x)} i}^{\mu^{(x)}, \alpha} \right) \right\} + \text{Differenzglieder} \Big] = 0. \end{aligned} \quad (\text{IV. 1})$$

Hier ist  $F_{mn}^{\mu\nu}$  eine Abkürzung für

$$F_{mn}^{\mu\nu} = \frac{1}{2} \left( E_{mn}^{\mu\nu} + A_{mn}^{\mu\nu} \frac{f_m^\mu f_n^\nu}{f_0^2} + B_{m, n}^{\mu, \nu} \frac{f_n^\nu}{f_0} + B_{n, m}^{\nu, \mu} \frac{f_m^\mu}{f_0} \right). \quad (\text{IV. 2})$$

Aus (IV. 1) liest man ab, daß sich die überwiegenden Glieder  $H_{m^{(x)}}^{\mu^{(x)}}$  durch den Ansatz

$$h_{m^{(1)} \dots m^{(x-1)} | m^{(x)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-1)} | \mu^{(x)}} = \frac{1}{(x-1)! f_0} \left[ \sum P_{m^{(1)} \dots m^{(x-1)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-1)}} f_{m^{(1)} \dots m^{(x-2)}}^{\mu^{(1)} \dots \mu^{(x-2)}} h_{m^{(x-1)} m^{(x)}}^{\mu^{(x-1)}, \mu^{(x)}} \right] \quad (\text{IV. 3})$$

herausheben. Wir betrachten daher (IV. 3) als eine erste Näherung für die höheren Ergänzungsgrößen.