

Dynamische Theorie der Röntgen-Strahl-Interferenzen an schwach verzerrten Kristallgittern

I. Herleitung einer strahlenoptischen Näherung aus den Maxwellschen Gleichungen*

K. KAMBE

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft **, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. **20 a**, 770—786 [1965]; eingegangen am 12. Januar 1965)

The propagation of X-rays in weakly deformed crystal-lattices with excitation of a BRAGG-Reflexion is treated geometrical-optically. By connecting LAUE's dynamical theory with the WANNIER-SLATER electron theory one expands the wave function in WANNIER functions and obtains approximately a transformed form of the wave equation. From this equation the geometrical-optical approximation is derived by going to the limit of infinitely small wave-length and lattice constants. In this way it is clarified that this approximation is closely related to the effective mass theory of electrons.

Die dynamische Theorie der RÖNTGEN-Strahl- und Elektroneninterferenzen an nicht-idealen Kristallen ist u. a. von PENNING und POLDER¹, KATO², HOWIE und WHELAN³, TAKAGI⁴, TAUPIN⁵, BONSE⁶ und WILKENS⁷ entwickelt worden. Die Anregung zu diesen theoretischen Arbeiten gaben erstens die Versuche von BORRMANN und HILDEBRANDT⁸ und anderen Autoren⁹ über die Beeinflussung der anomalen Absorption von RÖNTGEN-Wellenfeldern durch Gitterverzerrungen, die absichtlich (z. B. durch einen Temperaturgradienten) eingeführt waren, und zweitens die Experimente, bei denen Versetzungen mittels Interferenzerscheinungen an fast-idealen Kristallen direkt beobachtet wurden¹⁰; hierbei entsteht der Kontrast durch die Gitterverzerrungen in der Umgebung der Versetzungen.

Die Theorie von PENNING und POLDER¹ behandelt die Fortpflanzung eines schmalen Bündels von RÖNTGEN-Strahlen in einem schwach gekrümmten Kristallgitter. Grundlegend war dabei die in der

Theorie der Beugung am Idealkristall entwickelte Idee eines „Strahls“, der entweder als Weg der Energiestromung oder als Bahn eines Wellenpakets aufgefaßt werden kann (LAUE¹¹, KATO¹², EWALD¹³ und WAGNER¹⁴). In Analogie zur geometrischen Optik, deren mathematische Grundlage die HAMILTONSche Strahlenoptik ist¹⁵, haben PENNING und POLDER¹ eine Näherungsmethode entwickelt, in der die Fortpflanzung von Wellen im verzerrten Gitter strahlenoptisch beschrieben wird.

In der Lichtoptik läßt sich bekanntlich aus den MAXWELLSchen Gleichungen die Grundgleichung der Strahlenoptik, die Eikonalgleichung, herleiten¹⁵. Aus dieser Ableitung ist es ersichtlich, daß die Strahlenoptik eine asymptotische Näherung der Wellenoptik ist, die bei unendlich hohen Schwingungszahlen des Lichtes gültig ist. In analoger Weise ergibt sich, wie bekannt, die klassische Mechanik als Grenzfall der Wellenmechanik. Aus der Eikonalgleichung, die der HAMILTON-JACOBISchen Gleichung der Me-

* Über diese Arbeit ist 1963 in vorläufiger Form auf dem 6. Intern. Congr. der Int. Union für Kristallographie in Rom berichtet worden (s. Acta Cryst. **16** [1963], Suppl. A 161).

** Abteilung Prof. Dr. K. MOLIÈRE.

¹ P. PENNING u. D. POLDER, Philips Res. Rept. **16**, 419 [1961]. — D. POLDER u. P. PENNING, Acta Cryst. **17**, 950 [1964].

² N. KATO, Acta Cryst. **16**, 276, 282 [1963]; J. Phys. Soc., Japan **18**, 1785 [1963]; **19**, 67, 971 [1964].

³ A. HOWIE u. M. J. WHELAN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **263**, 217 [1961]; **A 267**, 206 [1962].

⁴ S. TAKAGI, Acta Cryst. **15**, 1311 [1962].

⁵ D. TAUPIN, Thèse, Paris 1964.

⁶ U. BONSE, Z. Phys. **177**, 385 [1964].

⁷ M. WILKENS, phys. stat. sol. **5**, 175 [1964]; **6**, 939 [1964].

⁸ G. BORRMANN u. G. HILDEBRANDT, Z. Phys. **156**, 189 [1959]. — G. HILDEBRANDT, Z. Krist. **112**, 312, 340 [1959].

⁹ L. P. HUNTER, J. Appl. Phys. **30**, 874 [1959]. — H. COLE u. G. E. BROCK, Phys. Rev. **116**, 868 [1959]. — B. OKKERSE u. P. PENNING, Philips Res. Rept. **18**, 82 [1963]. — A. J. VAN BOMMEL, Acta Cryst. **17**, 956 [1964].

¹⁰ Zum Beispiel Direct Observation of Imperfections in Crystals, Proc. Techn. Conf., St. Louis 1961 (ed. Newkirk & Wernick, Interscience, New York 1962).

¹¹ M. VON LAUE, Acta Cryst. **5**, 619 [1952].

¹² N. KATO, Acta Cryst. **11**, 885 [1958].

¹³ P. P. EWALD, Acta Cryst. **11**, 888 [1958].

¹⁴ E. H. WAGNER, Acta Cryst. **12**, 345 [1959]; Z. Phys. **154**, 352 [1959].

¹⁵ Zum Beispiel M. BORN u. E. WOLF, Principles of Optics, Pergamon Press, London 1959.



chanik entspricht, kann man unmittelbar die dazu äquivalenten HAMILTONSchen kanonischen Gleichungen ableiten.

Man findet nun in der Arbeit von PENNING und POLDER¹ ein Paar von Gln. [Gl. (15) und (18)], die als kanonische Gleichungen aufgefaßt werden können. PENNING und POLDER haben diese Gleichungen lediglich in Analogie zur Lichtoptik postuliert und daraus ihre Theorie entwickelt. Die erste Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, die kanonischen Gleichungen von PENNING und POLDER aus der Wellengleichung der RÖNTGEN-Strahlen herzuleiten¹⁶. Damit gewinnt man nicht nur eine Begründung der PENNING-POLDERSchen Theorie, sondern hat auch die Möglichkeit, zu höheren Näherungen überzugehen.

Es ist zwar schon im Rahmen der normalen Kristallopptik aus den MAXWELLSchen Gleichungen eine Strahlenoptik in nicht-idealnen kristallinen Medien hergeleitet worden¹⁷. Diese Theorie bezieht sich jedoch auf die Optik des sichtbaren Lichtes und beruht deshalb auf der Annahme der folgenden Grenzübergänge für die Wellenlänge λ und die Gitterkonstante a :

$$a \rightarrow 0, \quad \lambda \rightarrow 0, \quad a/\lambda \rightarrow 0.$$

Unsere Annahme lautet dagegen:

$$a \rightarrow 0, \quad \lambda \rightarrow 0, \quad a/\lambda = \text{const.}$$

Da nämlich die Erscheinung der BRAGGSchen Reflexion für uns wesentlich ist, ist es notwendig, den Quotienten a/λ endlich und konstant zu lassen, damit die Geometrie der BRAGGSchen Reflexion unverändert bleibt. Dies führt uns zu einer asymptotischen Approximation, die völlig anders ist als in der normalen Kristallopptik.

Die schon erwähnte Analogie zwischen Optik und Mechanik gibt es natürlich auch bei Vorgängen in Kristallgittern. Eine entsprechende mechanische Theorie existiert z. B. für die Bewegung von Elektronen in Kristallen¹⁸. Der Einfluß eines Störungsfeldes läßt sich hierbei näherungsweise mit Hilfe der effektiven Masse beschreiben. Es wurde von SLATER¹⁹ gezeigt, daß die kanonischen Gleichungen

für diese Bewegung aus der SCHRÖDINGER-Gleichung am besten unter Benutzung der WANNIERSchen Funktionen hergeleitet werden können. Dabei wird das Elektron als ein aus BLOCHschen Funktionen gebildetes Wellenpaket betrachtet. Hier besteht ein deutlicher Parallelismus zu der anfangs erwähnten Idee eines Strahls im Gitter.

In der vorliegenden Arbeit wird deshalb versucht, die Theorie der effektiven Masse auf unser Problem zu übertragen, wobei die Darstellung der Wellenfunktion durch WANNIERSche Funktionen benutzt wird. Es sind natürlich einige Abänderungen nötig, da es sich hier um eine Wellengleichung handelt, die etwas komplizierter ist als die SCHRÖDINGER-Gleichung. Außerdem ist die Störung hier nicht ein zusätzliches Feld, sondern eine Gitterverzerrung.

Obwohl unsere Formulierung sich auf RÖNTGEN-Strahl-Interferenzen bezieht, kann sie ohne Mühe auf den Fall der Elektroneninterferenzen übertragen werden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Der erste Teil bringt die Herleitung der Strahlenoptik. Wir erhalten als erste Näherung aus der Wellengleichung eine Eikonalgleichung, die die Phase der Wellenfunktion bestimmt. Dann liefert die zweite Näherung die Wellenamplitude, wobei die Absorption der Wellen im Kristall berücksichtigt wird.

Die eigentliche Strahlenoptik mit deren physikalischen Deutungen soll im zweiten Teil erörtert werden.

§ 1. Wellenpakete in idealen Kristallen

Wir zeigen zuerst, wie Wellenpakete von RÖNTGEN-Strahlen in Kristallen dargestellt werden können, wobei wir zunächst annehmen, der Kristall sei ideal.

Unser Ausgangspunkt ist die aus den MAXWELLSchen Gleichungen abgeleitete Wellengleichung (s. Anhang 1) für das Vektorpotential \mathfrak{A} von RÖNTGEN-Strahlen mit der Schwingungszahl ν :

$$\frac{4\pi^2\nu^2}{c^2}\mathfrak{A} = \text{rot rot } \mathfrak{A} + u\mathfrak{A}, \quad (1)$$

¹⁶ Dasselbe Problem wurde von KATO (J. Phys. Soc., Japan **18**, 1785 [1963]) mit anderen Methoden behandelt. Trotz unterschiedlicher Auffassung sind im allgemeinen seine Resultate mit den unsrigen identisch.

¹⁷ Zum Beispiel N. ARLEY, Kgl. Danske Videnskab. Selskab **22**, Nr. 8 [1945]. — K. SUCHY, Ann. Phys., Lpz. **11**, 113 [1952]; **12**, 423 [1953]; **13**, 178 [1953]; **14**, 412 [1954].

¹⁸ Zum Beispiel J. C. SLATER, Handbuch der Physik, Bd. 19, S. 1, Springer, Berlin 1956. — R. A. SMITH, Wave Mechanics of Crystalline Solids, Chapman & Hall, London 1961, Kap. 11.

¹⁹ J. C. SLATER, Phys. Rev. **76**, 1592 [1949].

wobei u eine periodische Funktion im Kristall ist, gegeben durch (A 10) mit der FOURIER-Entwicklung

$$u = \sum_n u_n \exp \{2\pi i (\mathbf{b}_n \cdot \mathbf{r})\} \quad (2)$$

(\mathbf{b}_n sind die reziproken Gittervektoren).

Bei Vernachlässigung der Absorption im Kristall ist u eine reelle Größe. Wir versuchen (1) mit dem Ansatz

$$\begin{aligned} \mathfrak{A}(\mathbf{r}) &= \beta(\mathbf{r}, \mathbf{f}) \\ &\equiv \exp \{2\pi i (\mathbf{f} \cdot \mathbf{r})\} \sum_m \mathfrak{A}_m \exp \{2\pi i (\mathbf{b}_m \cdot \mathbf{r})\} \\ &= \sum_m \mathfrak{A}_m \exp \{2\pi i (\mathbf{f}_m \cdot \mathbf{r})\} \end{aligned} \quad (3)$$

mit $\mathbf{f}_m = \mathbf{f} + \mathbf{b}_m$ (4)

zu befriedigen, wobei \mathbf{f} als eine unabhängige reelle²⁰ Variable vorgewählt werden soll. $\beta(\mathbf{r}, \mathbf{f})$ ist ein Vektor, für den wir aus der Elektronentheorie den Namen „BLOCHSche Funktion“ übernehmen wollen.

Nach (3) gilt

$$\beta(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n, \mathbf{f}) = \exp \{2\pi i (\mathbf{f} \cdot \mathbf{R}_n)\} \beta(\mathbf{r}, \mathbf{f}), \quad (5)$$

wobei \mathbf{R}_n ein beliebiger Gittervektor

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (6)$$

ist ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$: Gittervektoren; n_1, n_2, n_3 : ganze Zahlen).

Durch Einsetzen von (3) in (1) bekommt man ein System von Gleichungen

$$\frac{4\pi^2 v^2}{c^2} \mathfrak{A}_m = -4\pi^2 [\mathbf{f}_m [\mathbf{f}_m \mathfrak{A}_m]] + \sum_n u_{m-n} \mathfrak{A}_n. \quad (7)$$

Zur Untersuchung von Strahlen in idealen Kristallen ist es prinzipiell ausreichend (s. EWALD¹³), statt Wellenpakete *monochromatische* Wellenbündel zu betrachten. Ein solches kann dargestellt werden in der Form

$$\mathfrak{A}^{(i)}(\nu_0, \mathbf{r}) = \int \varphi(\mathbf{f}^{(i)}(\nu_0)) \beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f}^{(i)}(\nu_0)) d\mathbf{f}^{(i)}(\nu_0). \quad (11)$$

Dies ist ein Flächenintegral auf der (i)-ten Schale der Dispersionsfläche. $\varphi(\mathbf{f}^{(i)}(\nu_0))$ ist die Amplitudenzuteilung der Wellenfelder im Bündel.

Zur Einführung von WANNIERSchen Funktionen ist es aber zweckmäßig, statt (11) ein Wellenpaket

$$\mathfrak{A}^{(i)}(t, \mathbf{r}) = \frac{1}{v^{-1}} \int_{v^{-1}} \varphi^{(i)}(\mathbf{f}) \exp \{-2\pi i \nu^{(i)}(\mathbf{f}) t\} \beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f}) d\mathbf{f} \quad (12)$$

zu betrachten. Dies ist ein Volumenintegral im \mathbf{f} -Raum. Mit Berücksichtigung der Periodizitäten (8) und (9) wird der Integrationsbereich auf eine reziproke Einheitszelle reduziert, deren Volumen v^{-1} ist.

²⁰ Wir schließen zunächst solche Fälle aus, in denen komplexe Werte von \mathbf{f} berücksichtigt werden müssen (Totalreflexionsbereich beim BRAGG-Fall, s. BONSE⁶).

Aus der Säkulargleichung dieses Systems erhält man die Eigenwerte von ν als Funktion von \mathbf{f} , die wir mit $\nu^{(i)}(\mathbf{f})$ bezeichnen wollen. Aus der Tatsache, daß u eine reelle *positive* Größe ist und damit der Operator $\text{rot rot} + u$ von (1) für die BLOCHSchen Funktionen ein HERMITEScher, positiv-definiter Operator ist, kann man folgern, daß die Eigenwerte von $4\pi^2 v^2/c^2$ positiv-reell sind und daher die Eigenwerte $\nu^{(i)}(\mathbf{f})$ reell sind.

Die Säkulargleichung von (7) ändert sich nicht, wenn man \mathbf{f}_m durch $\mathbf{f}_m + \mathbf{b}_n$ mit einem beliebigen Index n ersetzt. $\nu^{(i)}(\mathbf{f})$ und die daraus mit (7) und (3) berechnete BLOCHsche Funktion $\beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f})$ sind daher periodische Funktionen von \mathbf{f} mit den Perioden des reziproken Gitters. Es gilt also

$$\nu^{(i)}(\mathbf{f} + \mathbf{b}_n) = \nu^{(i)}(\mathbf{f}), \quad (8)$$

$$\beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f} + \mathbf{b}_n) = \beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f}). \quad (9)$$

$\nu^{(i)}(\mathbf{f})$ bildet eine Bandstruktur, wie es aus der Elektronentheorie der Kristalle bekannt ist. Der Index (i) der Eigenwerte kennzeichnet die Bänder.

In der üblichen dynamischen Theorie wird statt \mathbf{f} die Schwingungszahl ν_0 vorgegeben. Die Lösung (3) ist dann nur für solche Werte von \mathbf{f} möglich, die die Bedingung

$$\nu^{(i)}(\mathbf{f}) = \nu_0 \quad (10)$$

erfüllen. Solche Werte von \mathbf{f} bezeichnen wir mit $\mathbf{f}^{(i)}(\nu_0)$. Die $\mathbf{f}^{(i)}(\nu_0)$ bilden im \mathbf{f} -Raum die Schalen der „Dispersionsfläche“, und die dazugehörigen BLOCHschen Funktionen $\beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f}^{(i)}(\nu_0))$ sind „Wellenfelder“ (s. LAUE²¹, S. 303 ff., WAGNER¹⁴).

²¹ M. von LAUE, Röntgenstrahlinterferenzen, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1960.

$\varphi^{(i)}(\mathbf{f})$ gibt die Amplitudenverteilung der Blochschen Wellen, die nach Gl. (3) Summen von ebenen Wellen sind. In Analogie zu Paketen von einfachen ebenen Wellen bezeichnen wir (12) als ein Wellenpaket von Blochschen Wellen¹⁴.

(11) ist ein Spezialfall von (12), in dem $\varphi^{(i)}(\mathbf{f})$ einen Faktor $\delta(\mathbf{f} - \mathbf{f}^{(i)}(\nu_0))$ enthält und der Zeitfaktor $\exp\{-2\pi i \nu_0 t\}$ fortgelassen wird.

§ 2. Wanniersche Funktionen

Den Ausdruck $\varphi^{(i)}(\mathbf{f}) \exp\{-2\pi i \nu^{(i)}(\mathbf{f}) t\}$ im Integranden von (12) entwickeln wir in eine FOURIER-Reihe im \mathbf{f} -Raum

$$\varphi^{(i)}(\mathbf{f}) \exp\{-2\pi i \nu^{(i)}(\mathbf{f}) t\} = \sum_n F^{(i)}(t, \mathfrak{R}_n) \exp\{-2\pi i (\mathbf{f} \cdot \mathfrak{R}_n)\}, \quad (13)$$

deren FOURIER-Koeffizienten also durch

$$F^{(i)}(t, \mathfrak{R}_n) = \frac{1}{v^{-1}} \int_{v^{-1}} \varphi^{(i)}(\mathbf{f}) \exp\{-2\pi i \nu^{(i)}(\mathbf{f}) t\} \exp\{2\pi i (\mathbf{f} \cdot \mathfrak{R}_n)\} d\mathbf{f} \quad (14)$$

gegeben sind. \mathfrak{R}_n ist ein Gittervektor (6). Wir setzen (13) in (12) ein und bekommen

$$\mathfrak{A}^{(i)}(t, \mathbf{r}) = \sum_n F^{(i)}(t, \mathfrak{R}_n) \alpha^{(i)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_n) \quad (15)$$

mit

$$\alpha^{(i)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_n) = \frac{1}{v^{-1}} \int_{v^{-1}} \exp\{-2\pi i (\mathbf{f} \cdot \mathfrak{R}_n)\} \beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f}) d\mathbf{f}. \quad (16)$$

Wir nennen den Vektor $\alpha^{(i)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_n)$ eine WANNIERSche Funktion. Nach (16) haben wir

$$\beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f}) = \sum_n \alpha^{(i)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_n) \exp\{2\pi i (\mathbf{f} \cdot \mathfrak{R}_n)\}. \quad (17)$$

Aus (5) und (16) folgt

$$\alpha^{(i)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_n) = \alpha^{(i)}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n), \quad (18)$$

wobei

$$\alpha^{(i)}(\mathbf{r}) \equiv \alpha^{(i)}(\mathbf{r}, 0) = \frac{1}{v^{-1}} \int_{v^{-1}} \beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f}) d\mathbf{f}. \quad (19)$$

Die Orthogonalitäts- und Normierungsrelation der Blochschen Funktionen im unendlichen Gitter lautet nach (A 29)

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f})^* \beta^{(j)}(\mathbf{r}, \mathbf{f}')) d\mathbf{f} = v^{-1} \delta_{ij} \delta(\mathbf{f} - \mathbf{f}'), \quad (20)$$

wenn man $\beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f})$ mit einem Integral über eine Einheitszelle v normiert:

$$\int_v (\beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f})^* \beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f})) d\mathbf{f} = 1. \quad (21)$$

Daraus folgt für die WANNIER-Funktionen die Orthogonalitätsrelation

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\alpha^{(i)}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m)^* \alpha^{(j)}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n)) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \delta_{mn}. \quad (22)$$

Wegen dieser Orthogonalität ergibt sich aus (15)

$$F^{(i)}(t, \mathfrak{R}_n) = \int_{-\infty}^{\infty} (\alpha^{(i)}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n)^* \mathfrak{A}^{(i)}(t, \mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (23)$$

$$\text{Ebenfalls folgt aus (17)} \quad \exp\{2\pi i (\mathbf{f} \cdot \mathfrak{R}_n)\} = \int_{-\infty}^{\infty} (\alpha^{(i)}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n)^* \beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f})) d\mathbf{r}. \quad (24)$$

(15) und (17) sind also Reihenentwicklungen nach dem Orthogonalsystem der Funktionen $\alpha^{(i)}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n)$. (23) und (24) geben die Entwicklungskoeffizienten und können gleichzeitig als eine Art von Integraltransformationen betrachtet werden. Aus einer Blochschen Funktion, die nach (3) aus vielen ebenen Vektorwellen besteht, erhält man durch die Transformation (24) eine ebene Skalarwelle. Dementspre-

chend wird durch (23) ein Wellenpaket (12) von BLOCHSchen Funktionen zu einem Wellenpaket (14) von ebenen Wellen transformiert. Die „ebene Welle“ $\exp\{2\pi i(\mathbf{k}\mathfrak{R}_n)\}$ ist allerdings eine Gitterwelle, die nur in den Gitterpunkten \mathfrak{R}_n definiert ist.

Nach (1) und den Definitionen von $v^{(i)}(\mathbf{k})$ und $\beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ gilt für die BLOCH-Funktionen die Diff.-Gl.

$$\mathcal{H}\beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \equiv \text{rot rot } \beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + u(\mathbf{r}) \beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{4\pi^2}{c^2} (v^{(i)}(\mathbf{k}))^2 \beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{k}). \quad (25)$$

Es folgt nach (16)

$$\mathcal{H}\alpha^{(i)}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) = \frac{1}{v^{-1}} \int_{v^{-1}} \exp\{-2\pi i(\mathbf{k}\mathfrak{R}_n)\} \mathcal{H}\beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) d\mathbf{k} = \sum_m h^{(i)}(\mathfrak{R}_m) \alpha^{(i)}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n - \mathfrak{R}_m), \quad (26)$$

wobei

$$h^{(i)}(\mathfrak{R}_m) = \frac{1}{v^{-1}} \int_{v^{-1}} \frac{4\pi^2}{c^2} (v^{(i)}(\mathbf{k}))^2 \exp\{2\pi i(\mathbf{k}\mathfrak{R}_m)\} d\mathbf{k}, \quad (27)$$

und folglich

$$\frac{4\pi^2}{c^2} (v^{(i)}(\mathbf{k}))^2 = \sum_n h^{(i)}(\mathfrak{R}_n) \exp\{-2\pi i(\mathbf{k}\mathfrak{R}_n)\}. \quad (28)$$

Mit Berücksichtigung der Periodizität des Operators \mathcal{H} und der Orthogonalitätsrelation (22) hat man nach (26)

$$h^{(i)}(\mathfrak{R}_m - \mathfrak{R}_n) = \int_{-\infty}^{\infty} (\alpha^{(i)}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m))^* \mathcal{H}\alpha^{(i)}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_n) d\mathbf{r}. \quad (29)$$

$h^{(i)}(\mathfrak{R}_m - \mathfrak{R}_n)$ ist in diesem Sinne die Transformierte des Operators \mathcal{H} . Die transformierte Form von (1) ist deshalb

$$\frac{4\pi^2 v^2}{c^2} F^{(i)}(t, \mathfrak{R}_m) = \sum_n h^{(i)}(\mathfrak{R}_m - \mathfrak{R}_n) F^{(i)}(t, \mathfrak{R}_n), \quad (30)$$

wie man durch Einsetzen von (15) in (1) leicht sieht.

Die obigen Resultate gelten ohne Berücksichtigung der Phasen der $\beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{k})$. Im Integral von (19) sollen nun die zunächst frei verfügbaren Phasen der $\beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ für verschiedene \mathbf{k} -Werte so abgestimmt werden, daß $\alpha^{(i)}(\mathbf{r})$, wie bei Wellenpaketen, nur in der Nähe des Nullpunktes eine nicht-verschwindende Amplitude hat und mit zunehmendem absolutem Wert von \mathbf{r} in allen Richtungen möglichst schnell auf Null abfällt.

Aus der Theorie der WANNIERSchen Funktionen (s. z. B. SLATER²²) kann man entnehmen, daß bei lang-samen Elektronen, wo die BLOCHSchen Funktionen aus sehr vielen ebenen Wellen bestehen, die WANNIERSchen Funktionen scharf lokalisiert sind. Dagegen bei den normalen RÖNTGEN-Strahlen (z. B. CuK α -Linie), wo die BLOCHSchen Funktionen aus wenigen ebenen Wellen bestehen, fallen die Amplituden der WANNIERSchen Funktionen relativ langsam ab.

Die Abmessung des Bereichs, außerhalb dessen die WANNIERSche Funktion vernachlässigbar klein wird, liefert uns einen wichtigen Maßstab für die praktische Anwendbarkeit der obigen Formeln mit Benutzung von WANNIERSchen Funktionen. Dies wird sich in den folgenden Abschnitten zeigen.

§ 3. Verzerrtes Gitter

Wir nehmen nun an, daß das Kristallgitter schwach verzerrt sei, jedoch derart, daß es in einem genügend klein gewählten Volumelement als ideal betrachtet werden kann. Dann lassen sich zu einem beliebig gewählten, repräsentativen Punkt einer Einheitszelle (z. B. der Lage eines Atomkerns) in den anderen Zellen äquivalente Punkte finden. Wir nennen diese Punkte die Gitterpunkte \mathbf{r}_p des verzerrten Gitters.

In der Umgebung eines Gitterpunktes \mathbf{r}_p läßt sich die Größe $u(\mathbf{r})$ in (1) durch eine den „lokalen Ideal-kristall“ darstellende Form $u_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)$ annähern. Für jedes p können wir schreiben

$$u(\mathbf{r}) = u_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p) + u'_p(\mathbf{r}), \quad (31)$$

²² J. C. SLATER, Phys. Rev. **87**, 807 [1952].

wobei

$$u_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p) = \sum_n u_{np} \exp \{2\pi i (\mathfrak{b}_{np}, \mathbf{r} - \mathbf{r}_p)\}. \quad (32)$$

u_{np} bzw. \mathfrak{b}_{np} sind die lokalen Werte von u_n bzw. \mathfrak{b}_n am Ort \mathbf{r}_p . $u_p'(\mathbf{r})$ in (31) ist ein Korrektionsglied, das in der unmittelbaren Nachbarschaft von $\mathbf{r} = \mathbf{r}_p$ vernachlässigbar klein ist und mit der Zunahme von $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_p|$ langsam größer wird.

Die Definition der Größen \mathfrak{r}_p , \mathfrak{b}_{np} , u_{np} enthält eine gewisse Willkür. Wir nehmen hier nur an, daß diese Größen so gewählt werden können, daß die weiter unten gemachten Annahmen [insbes. (36), (37), (43)] optimal erfüllt sind.

Die Formeln in § 1 und § 2 gelten für das lokale Idealgitter $u_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)$, wobei wir überall $\mathbf{r} - \mathbf{r}_p$ für \mathbf{r} einsetzen. Die dabei erscheinenden Größen werden im folgenden alle mit einem Suffix p versehen und als „lokal“ bezeichnet. Zum Beispiel (26) lautet

$$\mathcal{H}_p \boldsymbol{\alpha}_p^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p - \mathfrak{R}_{np}) = \sum_m h_p^{(i)}(\mathfrak{R}_{mp}) \boldsymbol{\alpha}_p^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p - \mathfrak{R}_{np} - \mathfrak{R}_{mp}). \quad (33)$$

Wir wollen nun die Lösung der Wellengleichung (1) (mit $\nu = \nu_0$) unter Einsetzung der durch (31) gegebenen Darstellung von $u(\mathbf{r})$ finden. Wir machen den Ansatz:

$$\mathfrak{A}(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_p F^{(i)}(\mathbf{r}_p) \boldsymbol{\alpha}_p^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p). \quad (34)$$

Für einen Idealkristall wäre dies nichts anderes als das monochromatische Wellenbündel (11), das in der Form (15) dargestellt ist. Für das gekrümmte Gitter ist nun $\boldsymbol{\alpha}_p^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)$ die *lokale* WANNIERSche Funktion, die in der Nähe von \mathbf{r}_p lokalisiert ist. Wir wählen $\boldsymbol{\alpha}_p^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)$ für $\mathbf{r} = \mathbf{r}_p$ reell und positiv. $F^{(i)}(\mathbf{r}_p)$ ist die komplexe Amplitude dieser WANNIERSchen Funktion und $|F^{(i)}(\mathbf{r}_p)|$ stellt ungefähr die Amplitude von $\mathfrak{A}(\mathbf{r})$ in der Nähe von \mathbf{r}_p dar. Die Summation über den Bandindex (i) bedeutet, daß zunächst der Übergang von einem Band zum anderen mit berücksichtigt wird. Im Idealkristall gibt es diesen Übergang nicht. Man bekommt nämlich aus dem Ansatz (34) die Gl. (30), die für jedes (i) getrennt gilt.

Wir setzen (34) in (1) ein ($\nu = \nu_0$), bilden das Skalarprodukt mit $\boldsymbol{\alpha}_q^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_q)^*$, integrieren über den ganzen Ortsraum und bekommen

$$\begin{aligned} & \frac{4\pi^2 \nu_0^2}{c^2} \sum_i \sum_p F^{(i)}(\mathbf{r}_p) \int_{-\infty}^{\infty} (\boldsymbol{\alpha}_q^{(j)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_q)^* \boldsymbol{\alpha}_p^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)) d\mathbf{r} \\ &= \sum_i \sum_p F^{(i)}(\mathbf{r}_p) [\int_{-\infty}^{\infty} (\boldsymbol{\alpha}_q^{(j)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_q)^* \mathcal{H}_p \boldsymbol{\alpha}_p^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)) d\mathbf{r} \\ & \quad + \int_{-\infty}^{\infty} (\boldsymbol{\alpha}_q^{(j)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_q)^* u_p'(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha}_p^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)) d\mathbf{r}]. \end{aligned} \quad (35)$$

Dies ist ein System von exakten Gleichungen zur Bestimmung der Amplitudenfunktion $F^{(i)}(\mathbf{r}_p)$. Wir führen nun Näherungen ein, indem wir annehmen, die Kristallgitterverzerrung sei so schwach, daß das Volumen, in dem das Gitter praktisch als ideal betrachtet werden kann, genügend groß ist gegen den in § 2 erläuterten Bereich der WANNIERSchen Funktionen. Man kann dann näherungsweise annehmen, daß

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\boldsymbol{\alpha}_q^{(j)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_q)^* \boldsymbol{\alpha}_p^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)) d\mathbf{r} \approx \delta_{ij} \delta_{pq}, \quad (36)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\boldsymbol{\alpha}_q^{(j)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_q)^* u_p'(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha}_p^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)) d\mathbf{r} \approx 0. \quad (37)$$

Mit der Bezeichnung

$$H_q^{(j)(i)} = \int_{-\infty}^{\infty} (\boldsymbol{\alpha}_q^{(j)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_q)^* \mathcal{H}_p \boldsymbol{\alpha}_p^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)) d\mathbf{r} \quad (38)$$

entsteht aus (35) das annähernd gültige Gleichungssystem

$$\frac{4\pi^2 \nu_0^2}{c^2} F^{(j)}(\mathbf{r}_q) = \sum_i \sum_p H_q^{(j)(i)} F^{(i)}(\mathbf{r}_p). \quad (39)$$

Nun gilt nach (33)

$$H_q^{(j)(i)} = \sum_m h_p^{(i)}(\mathfrak{R}_{mp}) \int_{-\infty}^{\infty} (\boldsymbol{\alpha}_q^{(j)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_q)^* \boldsymbol{\alpha}_p^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p - \mathfrak{R}_{mp})) d\mathbf{r}. \quad (40)$$

Wenn \mathbf{r}_q in genügender Nähe von \mathbf{r}_p liegt, kann man mit geeigneter Wahl von n setzen:

$$\mathbf{r}_q - \mathbf{r}_p \approx \mathfrak{R}_{np} \approx \mathfrak{R}_{nq} \quad \text{und} \quad \boldsymbol{\alpha}_q^{(j)}(\mathbf{r}) \approx \boldsymbol{\alpha}_p^{(i)}(\mathbf{r}). \quad (41, 42)$$

Dann ergibt sich aus der Orthogonalitätsrelation (22)

$$H_q^{(j)(i)} \approx \delta_{ij} h_p^{(i)} (\mathfrak{R}_{np}) \approx \delta_{ij} h_q^{(i)} (\mathfrak{R}_{nq}). \quad (43)$$

Wir wissen, daß im Integranden von (38) die Funktionen $\alpha_q^{(j)} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_q)^*$ und $\mathcal{H}_p \alpha_p^{(i)} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)$ mit Zunahme der Beträge ihrer Argumente gegen Null streben. [Als die FOURIER-Transformierte von $4\pi c^{-2} (\nu^{(i)}(\mathbf{f}))^2 \cdot \beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f})$ nach (26) fällt $\mathcal{H}_p \alpha_p^{(i)} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)$ etwa ebenso schnell ab wie $\alpha_p^{(i)} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)$.] Da nach unserer Annahme die Gitterverzerrung sehr schwach sein soll, findet man, daß bei größeren Abständen $\mathbf{r}_q - \mathbf{r}_p$, wo (41) und (42) nicht mehr erfüllt sind, die beiden obigen Faktoren im Integral von (38) einander kaum überlappen, so daß der Wert von $H_q^{(j)(i)}$ vernachlässigbar klein wird. Wir setzen daher näherungsweise statt (39)

$$\frac{4\pi^2 r_0^2}{c^2} F^{(j)}(\mathbf{r}_q) = \sum_n h_q^{(j)} (\mathfrak{R}_{nq}) F^{(j)}(\mathbf{r}_q - \mathfrak{R}_{nq}). \quad (44)$$

Man vergleiche diese Gleichung mit (30). Die Gleichung für die Amplitudenfunktion behält dieselbe Form, wenn die Gitterverzerrung genügend klein ist. (44) gilt für jeden Index (j) getrennt. Dies bedeutet, daß es innerhalb dieser Näherung keinen Übergang von einem Band zum anderen gibt. Man beachte auch, daß (44) nur solche Größen enthält, zu deren Ausrechnung Kenntnisse über Einzelheiten der WANNIERSCHEN Funktionen nicht gebraucht werden. Dies röhrt natürlich von unserer Annahme her, daß die WANNIERSCHE Funktion auf Null abfällt, bevor die Gitterverzerrung merklich wird.

§ 4. Wanniersche Gleichung

(44) kann nach der WANNIERSCHEN Methode (s. z. B. SLATER¹⁹) in eine Diff.-Gl. umgeformt werden. Man benutzt hierzu den Operator $\exp \{(\mathfrak{R} \nabla_{\mathbf{r}})\}$, der durch seine TAYLOR-Reihe definiert ist:

$$\exp \{(\mathfrak{R} \nabla_{\mathbf{r}})\} f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) + (\mathfrak{R} \nabla_{\mathbf{r}}) f(\mathbf{r}) + \frac{1}{2!} (\mathfrak{R} \nabla_{\mathbf{r}})^2 f(\mathbf{r}) + \dots = f(\mathbf{r} + \mathfrak{R}). \quad (45)$$

Wir setzen voraus, daß sich die Funktion

$$E_p(\mathbf{f}) \equiv \frac{4\pi^2}{c^2} (\nu_p(\mathbf{f}))^2 = \sum_n h_p(\mathfrak{R}_{np}) \exp \{-2\pi i(\mathbf{f} \cdot \mathfrak{R}_{np})\} \quad (46)$$

[s. (28) mit Weglassung des Index (i)] an einem Punkt \mathbf{f}_0 des \mathbf{f} -Raumes in eine TAYLOR-Reihe entwickeln läßt:

$$E_p(\mathbf{f}) = E_p(\mathbf{f}_0) + (\mathbf{f} - \mathbf{f}_0, \nabla_{\mathbf{f}}) E_p(\mathbf{f})|_{(\mathbf{f}_0)} + \dots = \exp \{(\mathbf{f} - \mathbf{f}_0, \nabla_{\mathbf{f}})\} E_p(\mathbf{f})|_{(\mathbf{f}_0)}, \quad (47)$$

wobei $\nabla_{\mathbf{f}} E_p(\mathbf{f})|_{(\mathbf{f}_0)}$ usw. die Werte von $\nabla_{\mathbf{f}}[E_p(\mathbf{f})]$ usw. für $\mathbf{f} = \mathbf{f}_0$ bedeuten. Man definiert einen Operator $E_p \left(\frac{1}{2\pi i} \nabla_{\mathbf{f}} \right) = E_p(\mathbf{f}_0) + \left(\frac{1}{2\pi i} \nabla_{\mathbf{f}} - \mathbf{f}_0, \nabla_{\mathbf{f}} \right) E_p(\mathbf{f})|_{(\mathbf{f}_0)} + \dots = \exp \left\{ \left(\frac{1}{2\pi i} \nabla_{\mathbf{f}} - \mathbf{f}_0, \nabla_{\mathbf{f}} \right) \right\} E_p(\mathbf{f})|_{(\mathbf{f}_0)}. \quad (48)$

Aus (46) entsteht damit die Operatorgleichung

$$E_p \left(\frac{1}{2\pi i} \nabla_{\mathbf{f}} \right) = \sum_n h_p(\mathfrak{R}_{np}) \exp \{-(\mathfrak{R}_{np} \nabla_{\mathbf{f}})\}. \quad (49)$$

(44) kann also in die folgende Form gebracht werden:

$$\begin{aligned} \frac{4\pi^2 r_0^2}{c^2} F(\mathbf{r}_p) &= \sum_n h_p(\mathfrak{R}_{np}) F(\mathbf{r}_p - \mathfrak{R}_{np}) \\ &= \sum_n h_p(\mathfrak{R}_{np}) \exp \{-(\mathfrak{R}_{np} \nabla_{\mathbf{f}})\} F(\mathbf{r})|_{(\mathbf{r}_p)} = E_p \left(\frac{1}{2\pi i} \nabla_{\mathbf{f}} \right) F(\mathbf{r})|_{(\mathbf{r}_p)}. \end{aligned} \quad (50)$$

Wir nehmen hierbei an, daß die Amplitudenfunktion $F(\mathbf{r}_p)$, die eigentlich nur auf den Gitterpunkten \mathbf{r}_p definiert ist, durch eine Funktion $F(\mathbf{r})$ in den Zwischenraum interpoliert werden kann²³. Ebenso seien

²³ Diese Annahme setzt voraus, daß $F(\mathbf{r}_p)$ eine sich langsam mit \mathbf{r}_p ändernde Funktion ist. (50) gilt aber auch dann, wenn mit dem Ansatz $F(\mathbf{r}_p) = G(\mathbf{r}_p) \exp[2\pi i(\mathbf{f} \cdot \mathbf{r}_p)]$ die

Funktion $G(\mathbf{r}_p)$ mit \mathbf{r}_p sich langsam ändert. Hierbei muß \mathbf{f} nicht unbedingt klein sein.

$v_p(\mathbf{f})$, $E_p(\mathbf{f})$ in (46) bzw. der Operator $E_p[(1/2\pi i)\nabla_{\mathbf{r}}]$ im ganzen Raum durch die stetigen Ortsfunktionen $v(\mathbf{f}, \mathbf{r})$, $E(\mathbf{f}, \mathbf{r})$ bzw. den ortsabhängigen Operator $E[(1/2\pi i)\nabla_{\mathbf{r}}, \mathbf{r}]$ interpolierbar und damit auch die Koeffizienten der TAYLOR-Reihe (48) :

$$E\left(\frac{1}{2\pi i}\nabla_{\mathbf{r}}, \mathbf{r}\right) = E(\mathbf{f}_0, \mathbf{r}) + \left(\frac{1}{2\pi i}\nabla_{\mathbf{r}} - \mathbf{f}_0, \nabla_{\mathbf{f}}\right)E(\mathbf{f}, \mathbf{r})|_{\mathbf{f}=\mathbf{f}_0} + \dots . \quad (51)$$

[$\nabla_{\mathbf{r}}$ wirkt nicht auf die Ortskoordinate \mathbf{r} in $E(\mathbf{f}, \mathbf{r})$.]

Dann folgt aus (50)

$$\frac{4\pi^2 v_0^2}{c^2} F(\mathbf{r}) = E\left(\frac{1}{2\pi i}\nabla_{\mathbf{r}}, \mathbf{r}\right)F(\mathbf{r}) . \quad (52)$$

Wir wollen diese Gleichung die WANNIERSche Gleichung nennen. Denn sie ist von derselben Art wie die von WANNIER stammende Gleichung

$$E\psi = \left[E\left(\frac{1}{2\pi i}\nabla_{\mathbf{r}}\right) + V(\mathbf{r})\right]\psi \quad (53)$$

in der Elektronentheorie der Kristalle^{18, 19}.

(52) ist offensichtlich eine Wellengleichung. Dies ersieht man am leichtesten aus der Tatsache, daß für einen Idealkristall eine ebene Welle

$$F(\mathbf{r}) = \exp\{2\pi i(\mathbf{f}(v_0)\mathbf{r})\} \quad (54)$$

eine Lösung von (52) ist, wenn $\mathbf{f}(v_0)$ die Bedingung (10) erfüllt, wovon man sich leicht mit Hilfe von (51) und (46) überzeugen kann. Wegen der Gitterverzerrung weicht die Lösung von (52) von der Form der ebenen Welle ab. Diese Abweichung wollen wir durch die strahlenoptische Näherung ermitteln.

§ 5. Übergang zur Strahlenoptik

In der normalen Strahlenoptik ist es eine Voraussetzung, daß die örtliche Änderung des Brechungsindex genügend langsam ist, so daß man diese Änderung innerhalb einer Wellenlänge des Lichtes vernachlässigen kann. Dieselbe Näherungsmethode ist auf unser Problem anwendbar, wenn sich die Koeffizienten der Wellengleichung (52) mit \mathbf{r} genügend langsam ändern. Dies setzt voraus, daß die Gitterverzerrung genügend klein ist, und zwar eventuell noch kleiner als für die Herleitung von (52) angenommen wurde.

Der Methode der Strahlenoptik folgend setzen wir an

$$F(\mathbf{r}) = \exp\{2\pi i z_0 \hat{S}(\mathbf{r})\}, \quad z_0 = v_0/c, \quad (55)$$

und suchen die asymptotische Grenzform von $\hat{S}(\mathbf{r})$ für $z_0 \rightarrow \infty$. Mit wachsendem z_0 sollen, wie in der

Einleitung erläutert wurde, die Gitterkonstanten mit geändert werden, und zwar proportional zu $1/z_0^{24}$. Diese Maßnahme ist notwendig, um die Geometrie der BRAGGSchen Reflexion beizubehalten, und steht im Einklang mit der Forderung, daß die Gitterverzerrung nicht nur im Vergleich mit der Wellenlänge der RÖNTGEN-Strahlen, sondern auch im Vergleich mit den Gitterperioden genügend klein sein muß, weil ja die Wellenlänge und die Gitterkonstanten von gleicher Größenordnung sind.

Die reziproken Gittervektoren \mathbf{b}_m lassen wir also proportional zu z_0 zunehmen. Mit den Bezeichnungen

$$\mathbf{b}_m = z_0 \hat{\mathbf{b}}_m, \quad \mathbf{f} = z_0 \hat{\mathbf{f}}, \quad \mathbf{f}_m = z_0 \hat{\mathbf{f}}_m \quad (56)$$

kann man die Grundgleichung (7) folgendermaßen umschreiben:

$$4\pi^2 \mathfrak{A}_m = -4\pi^2 [\hat{\mathbf{f}}_m [\hat{\mathbf{f}}_m \mathfrak{A}_m]] + \frac{1}{z_0^2} \sum_n u_{m-n} \mathfrak{A}_n, \quad (57)$$

wobei $v = v_0$ angenommen ist. Man sieht sofort, daß bei unserem Grenzübergang die Größen $\hat{\mathbf{f}}_m$ und \mathfrak{A}_m unverändert bleiben, falls wir u_{m-n} proportional zu z_0^2 wachsen lassen. Die Richtungen und Amplituden der ebenen Wellen, die nach (3) die BLOCHSchen Funktionen bilden, bleiben also erhalten und damit auch die Geometrie der Dispersionsfläche im $\hat{\mathbf{f}}$ -Raum. Geändert werden nur die Beträge der Vektoren \mathbf{f}_m , d. h. der Maßstab, und zwar proportional zu z_0 . Es ist wichtig, daß $\hat{\mathbf{b}}_m$ als Funktion von \mathbf{r} unverändert bleiben soll. Dies bedeutet, daß, obwohl die Gitterkonstanten geändert werden, die Verteilung der Verzerrungen im Gitter erhalten bleibt.

Bei dem Grenzübergang muß offenbar der Operator $E((2\pi i)^{-1}\nabla_{\mathbf{r}}, \mathbf{r})$ in Gl. (52) als Funktion von z_0 betrachtet werden. Mit den Bezeichnungen

$$E(\mathbf{f}, \mathbf{r}) = z_0^2 \hat{E}(\hat{\mathbf{f}}, \mathbf{r}), \quad u_m = z_0^2 \hat{u}_m \quad (58)$$

²⁴ In der Elektronentheorie wird auch dieselbe Änderung der Gitterkonstanten stillschweigend vorgenommen, wenn man aus der Wellengleichung (53) durch den Grenzübergang $h \rightarrow 0$ die Gleichungen der klassischen Mechanik (105) und (106) herleitet (s. SLATER¹⁹).

ergibt sich aus (7) und (46)

$$\hat{E}(\hat{\mathbf{f}}, \mathbf{r}) \mathfrak{A}_m = -4\pi^2 [\hat{\mathbf{f}}_m[\hat{\mathbf{f}}_m \mathfrak{A}_m]] + \sum_n \hat{u}_{m-n} \mathfrak{A}_n. \quad (59)$$

$\hat{E}(\hat{\mathbf{f}}, \mathbf{r})$ bleibt also unverändert. Schreibt man (51) dementsprechend um

$$\begin{aligned} E\left(\frac{1}{2\pi i} \nabla_{\mathbf{r}}, \mathbf{r}\right) &= z_0^2 \left[\hat{E}(\hat{\mathbf{f}}_0, \mathbf{r}) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{2\pi i z_0} \nabla_{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{f}}_0, \nabla_{\hat{\mathbf{f}}} \right) \hat{E}(\hat{\mathbf{f}}, \mathbf{r})_{(\hat{\mathbf{f}}_0)} + \dots \right] \\ &= z_0^2 \hat{E}\left(\frac{1}{2\pi i z_0} \nabla_{\mathbf{r}}, \mathbf{r}\right), \end{aligned} \quad (60)$$

so zeigt es sich, daß der Operator $\hat{E}((2\pi i z_0)^{-1} \cdot \nabla_{\mathbf{r}}, \mathbf{r})$ nur in der Form $(2\pi i z_0)^{-1} \nabla_{\mathbf{r}}$ von z_0 abhängt. Somit erhält man aus (52)

$$4\pi^2 F(\mathbf{r}) = \hat{E}\left(\frac{1}{2\pi i z_0} \nabla_{\mathbf{r}}, \mathbf{r}\right) F(\mathbf{r}). \quad (61)$$

Wir führen den Ansatz (55) ein und lassen nur die Glieder mit der niedrigsten (in diesem Fall der nullten) Potenz von $1/z_0$ stehen. Dann ergibt sich

$$4\pi^2 = \hat{E}(\nabla_{\mathbf{r}} \hat{S}, \mathbf{r}), \quad (62)$$

oder, mit der Bezeichnung

$$S = z_0 \hat{S}, \quad (63)$$

$$4\pi^2 z_0^2 = E(\nabla_{\mathbf{r}} S, \mathbf{r}), \quad (64)$$

oder nach (46)

$$v_0 = v(\nabla_{\mathbf{r}} S, \mathbf{r}). \quad (65)$$

(65) [oder die äquivalente Form (64) bzw. (62)] ist die *Eikonalgleichung* unserer Strahlenoptik. Die Größe $\hat{S} = S/z_0$ wird in Analogie zur geometrischen Optik¹⁵ als Eikonal bezeichnet.

Mit der Lösung $S(\mathbf{r})$ der Eikonalgleichung (65) bekommen wir nach (63) und (55) als erste Näherungslösung von (52)

$$F(\mathbf{r}) = \exp\{2\pi i S(\mathbf{r})\}. \quad (66)$$

Dies ist mit der ebenen Welle (54) zu vergleichen. Man kann nämlich (66) in einem kleinen Bereich lokal als eine ebene Welle betrachten, mit dem lokalen Wert des Wellenvektors

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) = \nabla_{\mathbf{r}} S. \quad (67)$$

Dieser Wert von \mathbf{f} ändert sich von Ort zu Ort, um nach (65)

$$v_0 = v(\mathbf{f}, \mathbf{r}) \quad (68)$$

zu erfüllen. Dies ist nichts weiter als die (im Sinne von § 3) lokale Form der Gleichung der Dispersionsfläche (10). Das bedeutet nach (15) und (17), daß die mit Hilfe von (34) aus (66) berechnete Lösung $\mathfrak{A}(\mathbf{r})$ lokal als eine Blochsche Funktion²⁵ betrachtet werden kann, deren Form dem lokalen Idealgitter angepaßt ist. Die Existenz einer solchen Lösung ist von PENNING und POLDER¹ als Grundlage ihrer Theorie postuliert worden.

§ 6. Amplitude, Absorption

Nach § 1 ist $v(\mathbf{f}, \mathbf{r})$ eine reelle Funktion, und wir betrachten, wie in § 1, nur die reelle Lösung \mathbf{f} von (68). Dementsprechend nehmen wir $S(\mathbf{r})$ als reell an. Die Eikonalgleichung (65) liefert uns demnach nur die Phase der Lösung $F(\mathbf{r})$ von (52) in der Form (66), während die Amplitude in der ersten Näherung überall konstant = 1 gesetzt wird. Die genauere Amplitude von $F(\mathbf{r})$ wird erst durch die zweite Näherung ermittelt.

Bei der Berechnung der Amplitude wollen wir die Absorption der RÖNTGEN-Strahlen im Kristall berücksichtigen. Da die Absorption normalerweise so schwach ist, daß die Amplitude beim Durchgang durch den Kristall längs einer mit der Wellenlänge bzw. Gitterkonstanten vergleichbaren Strecke praktisch nicht abnimmt, erscheint der wesentliche Einfluß der Absorption nicht in den Phasen, sondern in den Amplituden.

Bei Idealkristallen wird der Effekt der Absorption auf die Wellenfunktion durch Einführung eines komplexen Wellenvektors dargestellt. Es wird dabei stets angenommen, daß der imaginäre Teil des Wellenvektors viel kleiner als der reelle Teil ist. Praktisch wird erst der reelle Teil unter Vernachlässigung des imaginären Teils ermittelt, und dann wird der imaginäre Teil mit Benutzung des reellen Teils berechnet (LAUE²¹, S. 403 ff.). Dieses Verfahren entspricht genau den obigen zwei Näherungsstufen der Strahlenoptik.

Wenn man die Absorption berücksichtigen will, muß man nach MOLIÈRE²⁶ in der Wellengleichung (1) zu der Größe $u \mathfrak{A}$ ein Zusatzglied

$$-\frac{4\pi}{c} A \Im = \int_V [\mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathfrak{A}(\mathbf{r}')] d\mathbf{r}' \quad (69)$$

hinzufügen (s. Anhang 2).

²⁵ Die Phase der Blochschen Funktion ist aus der Konstruktion der WANNIERSCHEN Funktion eindeutig bestimmt.

²⁶ G. MOLIÈRE, Ann. Phys., Lpz. 35, 272, 297 [1939].

Mit Berücksichtigung der Periodizität (s. Laue²¹, S. 396)

$$\mathbf{A}(\mathbf{r} + \mathfrak{R}_n, \mathbf{r}' + \mathfrak{R}_n) = \mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (70)$$

kann man unter Hinzufügung des HERMITESchen Teils (s. Anhang 2)

$$\int_{\mathcal{V}} [\mathbf{A}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathfrak{A}(\mathbf{r}')] d\mathbf{r}'$$

zu $u \mathfrak{A}$ in (1) genau die gleichen Rechnungen wie in § 1 und § 2 durchführen und für einen vorgegebenen reellen Wert von f die Funktionen

$$\beta^{(i)}(\mathbf{r}, f), \nu^{(i)}(f), F^{(i)}(t, \mathfrak{R}_n), \alpha^{(i)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_n), h^{(i)}(\mathfrak{R}_n)$$

ermitteln²⁷. Durch die HERMITESche Eigenschaft und wegen der Kleinheit von $\mathbf{A}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ gegen $u(\mathbf{r})$ ist gesichert, daß die Eigenwerte $\nu^{(i)}(f)$ reell sind und daß die Orthogonalität der BLOCHschen Funktionen (20) und der WANNIERSchen Funktionen (22) erhalten bleibt. Der HERMITESche Teil $\mathbf{A}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ verursacht somit keine wesentlichen Änderungen der Lösungen.

Die Dämpfung der Wellen durch die Absorption ist mit dem schief-HERMITESchen Teil $\mathbf{A}^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ verbunden. Diese Dämpfung soll jetzt zusammen mit der Änderung der Amplituden infolge der Gitterverzerrung betrachtet werden.

Für ein verzerrtes Gitter nehmen wir an, daß sich die Größe $\mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ auch örtlich ändert. Ihren lokalen Wert im Sinne von § 3 bezeichnen wir mit $\mathbf{A}_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p, \mathbf{r}' - \mathbf{r}_p)$. Gemäß den obigen Überlegungen definieren wir den Operator \mathcal{H}_p statt durch (25) unter Hinzufügung des Integraloperators $\mathbf{A}_p^H(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p, \mathbf{r}' - \mathbf{r}_p)$ durch

$$\mathcal{H}_p \mathfrak{A}(\mathbf{r}) \equiv \text{rot rot } \mathfrak{A}(\mathbf{r}) + u_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p) \mathfrak{A}(\mathbf{r}) + \int_{\mathcal{V}} [\mathbf{A}_p^H(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p, \mathbf{r}' - \mathbf{r}_p) \mathfrak{A}(\mathbf{r}')] d\mathbf{r}'. \quad (71)$$

Damit behalten (25) und (26) ihre Form.

Wir wollen nun mit dem gleichen Lösungsansatz wie (34) die Lösung der Wellengleichung

$$\frac{4 \pi^2 \nu_0^2}{c^2} \mathfrak{A} = \text{rot rot } \mathfrak{A} + u \mathfrak{A} + \int_{\mathcal{V}} [\mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathfrak{A}(\mathbf{r}')] d\mathbf{r}' \approx \mathcal{H}_p \mathfrak{A} + i \int_{\mathcal{V}} [\mathbf{A}_p^A(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p, \mathbf{r}' - \mathbf{r}_p) \mathfrak{A}(\mathbf{r}')] d\mathbf{r}' \quad (72)$$

aufzusuchen. Man hat statt (39)

$$\frac{4 \pi^2 \nu_0^2}{c^2} F^{(j)}(\mathbf{r}_q) = \sum_i \sum_p (H_q^{(j)(i)} + i \delta H_q^{(j)(i)} p) F^{(i)}(\mathbf{r}_p), \quad (73)$$

$$\text{wobei } \delta H_q^{(j)(i)} = \int_{\infty} (\alpha_q^{(j)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_q)^* \int_{\mathcal{V}} [\mathbf{A}_p^A(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p, \mathbf{r}' - \mathbf{r}_p) \alpha_p^{(i)}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_p)] d\mathbf{r}') d\mathbf{r}. \quad (74)$$

Mit der neu definierten Größe

$$\delta h_p^{(i)}(\mathfrak{R}_{np}) = \int_{\infty} (\alpha_p^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p - \mathfrak{R}_{np})^* \int_{\mathcal{V}} [\mathbf{A}_p^A(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p, \mathbf{r}' - \mathbf{r}_p) \alpha_p^{(i)}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_p)] d\mathbf{r}') d\mathbf{r} \quad (75)$$

erhält man statt (44)

$$\frac{4 \pi^2 \nu_0^2}{c^2} F^{(j)}(\mathbf{r}_q) = \sum_n [h_q^{(j)}(\mathfrak{R}_{nq}) + i \delta h_q^{(j)}(\mathfrak{R}_{nq})] F^{(j)}(\mathbf{r}_q - \mathfrak{R}_{nq}). \quad (76)$$

Man definiert nun entsprechend zu (46)

$$\delta E_p^{(i)}(f) = \sum_n \delta h_p^{(i)}(\mathfrak{R}_{np}) \exp \{-2\pi i(f \mathfrak{R}_{np})\}. \quad (77)$$

Mit Hilfe der Periodizitätseigenschaft (70) und (5) kann man zeigen, daß

$$\delta E_p^{(i)}(f) = \int_v (\beta_p^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p, f)^* \int_{\mathcal{V}} [\mathbf{A}_p^A(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p, \mathbf{r}' - \mathbf{r}_p) \beta_p^{(i)}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_p, f)] d\mathbf{r}') d\mathbf{r}, \quad (78)$$

wobei sich der Integrationsbereich für \mathbf{r} über eine reale Einheitszelle erstreckt. Wegen der HERMITEZITÄT von $\mathbf{A}_p^A(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p, \mathbf{r}' - \mathbf{r}_p)$ ist $\delta E_p^{(i)}(f)$ reell.

²⁷ Obwohl die Abhängigkeit von $\mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ von v zu berücksichtigen wäre (s. Anhang 2), rechnen wir näherungsweise mit Werten für festes $v = v_0$. Erst dadurch behal-

ten die Resultate von § 3, z. B. Orthogonalität, ihre Gültigkeit.

Nach der Methode von § 4 bekommt man an Stelle von (52)

$$\frac{4\pi^2 v_0^2}{c^2} F(\mathbf{r}) = \left[E\left(\frac{1}{2\pi i} \nabla_{\mathbf{r}}, \mathbf{r}\right) + i \delta E\left(\frac{1}{2\pi i} \nabla_{\mathbf{r}}, \mathbf{r}\right) \right] F(\mathbf{r}). \quad (79)$$

Auf diese Gleichung wollen wir jetzt die strahlenoptische Näherung anwenden, und zwar gehen wir einen Schritt weiter als in § 5, d. h. zu einer höheren Näherung.

Dazu entwickeln wir im Exponenten von (55) $\hat{S}(\mathbf{r})$ in eine Potenzreihe

$$\hat{S}(\mathbf{r}) = \hat{S}_0(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\pi i \varkappa_0} \hat{S}_1(\mathbf{r}) + \left(\frac{1}{2\pi i \varkappa_0}\right)^2 \hat{S}_2(\mathbf{r}) + \dots . \quad (80)$$

Wir beschränken uns hier auf die ersten beiden Glieder und setzen statt (55)

$$F(\mathbf{r}) = \exp \left\{ 2\pi i \varkappa_0 \left[\hat{S}_0(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\pi i \varkappa_0} \hat{S}_1(\mathbf{r}) \right] \right\}. \quad (81)$$

Wir bringen (79) in eine Form, welche (61) entspricht:

$$4\pi^2 F(\mathbf{r}) = \left[\hat{E}\left(\frac{1}{2\pi i \varkappa_0} \nabla_{\mathbf{r}}, \mathbf{r}\right) + i \delta \hat{E}\left(\frac{1}{2\pi i \varkappa_0} \nabla_{\mathbf{r}}, \mathbf{r}\right) \right] F(\mathbf{r}) \quad (82)$$

mit der Definition

$$\delta \hat{E}(\hat{\mathbf{f}}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\varkappa_0^2} \delta E(\hat{\mathbf{f}}, \mathbf{r}). \quad (83)$$

Setzen wir (81) in (82) ein und ordnen die Glieder nach Potenzen von $(2\pi i \varkappa_0)^{-1}$ (s. Anhang 4), so ergibt sich

$$4\pi^2 = \hat{E}(\nabla_{\mathbf{r}} \hat{S}_0, \mathbf{r}) + \frac{1}{2\pi i \varkappa_0} \left[(\nabla_{\mathbf{r}} \hat{S}_1 \nabla_{\hat{\mathbf{f}}} \hat{E}(\hat{\mathbf{f}}, \mathbf{r}))_{(\hat{\mathbf{f}}=\nabla_{\mathbf{r}} \hat{S}_0)} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} (\nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\hat{\mathbf{f}}})^2 \hat{S}_0 \hat{E}(\hat{\mathbf{f}}, \mathbf{r})_{(\hat{\mathbf{f}}=\nabla_{\mathbf{r}} \hat{S}_0)} - 2\pi \varkappa_0 \delta \hat{E}(\nabla_{\mathbf{r}} \hat{S}_0, \mathbf{r}) \right] + O((2\pi i \varkappa_0)^{-2}). \quad (84)$$

Hierbei wurde $\delta \hat{E}$ gegen \hat{E} als klein betrachtet, und aus der Entwicklung von $\delta \hat{E}$ nach Potenzen von $(2\pi i \varkappa_0)^{-1}$ wurde das erste Glied in die Gruppe mit der Potenz $(2\pi i \varkappa_0)^{-1}$ eingeordnet. Dies entspricht, wie am Anfang dieses Abschnittes erwähnt wurde, dem bei Idealkristallen üblichen Verfahren. Für eine Blochsche Funktion im Idealkristall bedeutet die Form (81) den Ansatz des komplexen Wellenvektors, und die Glieder mit der Potenz $(2\pi i \varkappa_0)^{-1}$ in (84) liefern die Gl. (97), die den imaginären Teil der Gleichung der Dispersionsfläche darstellt.

Wenn man als erste Näherung nur das erste Glied auf der rechten Seite von (84) stehen lässt, bekommt man als Eikonalgleichung (62) bzw (65)

$$4\pi^2 = \hat{E}(\nabla_{\mathbf{r}} \hat{S}_0, \mathbf{r}) \quad \text{bzw.} \quad v_0 = v(\nabla_{\mathbf{r}} S_0, \mathbf{r}), \quad (85), (86)$$

wobei

$$S_0 = \varkappa_0 \hat{S}_0. \quad (87)$$

Die zweite Näherung ergibt sich durch Nullsetzen der Glieder mit dem Faktor $(2\pi i \varkappa_0)^{-1}$:

$$[(\nabla_{\mathbf{r}} \hat{S}_1 \nabla_{\hat{\mathbf{f}}}) + \frac{1}{2} (\nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\hat{\mathbf{f}}})^2 \hat{S}_0] \hat{E}(\hat{\mathbf{f}}=\nabla_{\mathbf{r}} \hat{S}_0) = 2\pi \varkappa_0 \delta \hat{E}(\nabla_{\mathbf{r}} \hat{S}_0, \mathbf{r}), \quad (88)$$

oder

$$[(\nabla_{\mathbf{r}} \hat{S}_1 \nabla_{\hat{\mathbf{t}}}) + \frac{1}{2} (\nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\hat{\mathbf{t}}})^2 S_0] E_{(\hat{\mathbf{t}}=\nabla_{\mathbf{r}} S_0)} = 2\pi \delta E(\nabla_{\mathbf{r}} S_0, \mathbf{r}). \quad (89)$$

Die Ortsdifferentiationen im Operator $(\nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\hat{\mathbf{t}}})^2$ wirken nur auf S_0 . $\hat{\mathbf{t}} = \nabla_{\mathbf{r}} S_0$ ist erst nach Durchführung der Differentiationen einzusetzen.

Wir betrachten nun die Größe $\operatorname{div} [\nabla_{\hat{\mathbf{t}}} E_{(\hat{\mathbf{t}}=\nabla_{\mathbf{r}} S_0)}]$, wobei $\hat{\mathbf{t}} = \nabla_{\mathbf{r}} S_0$ vor der Divergenzbildung eingesetzt werden soll. Dann hängt $\nabla_{\hat{\mathbf{t}}} E$ von \mathbf{r} sowohl direkt als auch über $\hat{\mathbf{t}}$ ab. Deshalb ist

$$\operatorname{div} [\nabla_{\hat{\mathbf{t}}} E_{(\hat{\mathbf{t}}=\nabla_{\mathbf{r}} S_0)}] = (\nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\hat{\mathbf{t}}} E)_{(\hat{\mathbf{t}}=\nabla_{\mathbf{r}} S_0)} + \widehat{(\nabla_{\mathbf{r}} \{(\hat{\mathbf{t}} \nabla_{\hat{\mathbf{t}}}) \nabla_{\hat{\mathbf{t}}} E\})}_{(\hat{\mathbf{t}}=\nabla_{\mathbf{r}} S_0)}. \quad (90)$$

Beim zweiten Glied auf der rechten Seite handelt es sich um die Kettenregel der Differentiation, und der Bogen bedeutet, daß $\nabla_{\mathbf{r}}$ nur auf $\hat{\mathbf{t}}$ ($= \nabla_{\mathbf{r}} S_0$) wirken soll. Man sieht sofort, daß, abgesehen vom Faktor

1/2, dieses Glied mit dem zweiten Glied von (89) identisch ist. Das erste Glied auf der rechten Seite von (90) ist für einen Idealkristall Null. Wir nehmen hier an, daß die Gitterverzerrung so klein ist, daß dieses Glied vernachlässigbar wird^{27a}. Die Berechtigung dieser Vernachlässigung ist bei einer Anwendung jeweils zu prüfen. Somit hat man

$$(\nabla_{\mathbf{r}} \hat{S}_1 \nabla_{\mathbf{t}} E)_{(\mathbf{t}=\nabla_{\mathbf{r}} S_0)} + \frac{1}{2} \operatorname{div} [\nabla_{\mathbf{t}} E_{(\mathbf{t}=\nabla_{\mathbf{r}} S_0)}] = 2\pi \delta E (\nabla_{\mathbf{r}} S_0, \mathbf{r}) . \quad (91)$$

Nach (46) ist aber

$$\nabla_{\mathbf{t}} E = \frac{4\pi^2}{c^2} 2\nu(\mathbf{f}, \mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{t}} \nu . \quad (92)$$

Wir definieren dementsprechend

$$\delta\nu(\mathbf{f}, \mathbf{r}) = \left[\frac{4\pi^2}{c^2} 2\nu(\mathbf{f}, \mathbf{r}) \right]^{-1} \delta E(\mathbf{f}, \mathbf{r}) . \quad (93)$$

Mit Berücksichtigung von (86)

$$(\nabla_{\mathbf{r}} S_1 \nabla_{\mathbf{t}} \nu)_{(\mathbf{t}=\nabla_{\mathbf{r}} S_0)} + \frac{1}{2} \operatorname{div} [\nabla_{\mathbf{t}} \nu_{(\mathbf{t}=\nabla_{\mathbf{r}} S_0)}] = 2\pi \delta\nu (\nabla_{\mathbf{r}} S_0, \mathbf{r}) , \quad (94)$$

wobei $S_1(\mathbf{r}) \equiv \hat{S}_1(\mathbf{r})$. (95)

Wir nennen (94) die Amplitudengleichung. Aus dieser Gleichung kann man nämlich durch Einsetzen der reellen Lösung $S_0(\mathbf{r})$ von (86) eine *reelle* Funktion $S_1(\mathbf{r})$ ermitteln ($\delta\nu$ ist reell). Nach (18) ist

$$F(\mathbf{r}) = \exp [S_1(\mathbf{r}) + 2\pi i S_0(\mathbf{r})] . \quad (96)$$

$S_0(\mathbf{r})$ liefert also die Phase von $F(\mathbf{r})$, und $S_1(\mathbf{r})$ die Amplitude $|F(\mathbf{r})| = \exp S_1(\mathbf{r})$.

Wenn man an eine ebene Welle (d. h. eine BLOCH-sche Funktion) in einem Idealkristall denkt, ist $\nabla_{\mathbf{t}}$ konstant. Das zweite Glied von (94) verschwindet, und man hat

$$(\nabla_{\mathbf{r}} S_1 \nabla_{\mathbf{t}} \nu) = 2\pi \delta\nu . \quad (97)$$

Diese Gleichung liefert dieselbe Amplitudenänderung durch die Absorption, die man durch den Ansatz der komplexen Wellenvektoren bekommt (s. II. Teil).

Das zweite Glied auf der linken Seite von (94) wird nicht Null, wenn die Lösung von der Form der ebenen Wellen abweicht. Dies verursacht wieder eine Amplitudenänderung. Wie diese mit dem Energieerhaltungsgesetz zusammenhängt, wird in Teil II erläutert.

§ 7. Bewegungsgleichung des Wellenpaketes

Die Strahlenoptik ist in §5 und 6 für eine feste Schwingungszahl entwickelt worden. Da aber die

Ausgangsgleichung (1) aus der zeitabhängigen Wellengleichung (A 9) hergeleitet wurde, und die Schwingungszahl ν in der rechten Seite von (1) nicht enthalten ist (wir vernachlässigen wieder die Absorption), kann man die obige Strahlenoptik ohne weiteres in die zeitabhängige Form umschreiben. Man setzt nämlich

$$\mathfrak{A}(t, \mathbf{r}) = \exp \{-2\pi i \nu t\} \mathfrak{A}(\mathbf{r}) , \quad (98)$$

$$F(t, \mathbf{r}) = \exp \{-2\pi i \nu t\} F(\mathbf{r}) , \quad (99)$$

$$S_0(t, \mathbf{r}) = S_0(\mathbf{r}) - \nu t . \quad (100)$$

Damit geht die Eikonalgleichung (65) bzw. (86) in die Form über:

$$-\partial S_0 / \partial t = \nu (\nabla_{\mathbf{r}} S_0, \mathbf{r}) . \quad (101)$$

Diese Gleichung hat genau die Form der HAMILTON-JACOBISchen Gleichung in der Mechanik, wenn $\nu(\mathbf{f}, \mathbf{r})$ als die HAMILTON-Funktion betrachtet wird. Man erhält also die entsprechenden HAMILTONSchen kanonischen Gleichungen

$$d\mathbf{r}/dt = \nabla_{\mathbf{t}} \nu , \quad (102)$$

$$d\mathbf{f}/dt = -\nabla_{\mathbf{r}} \nu . \quad (103)$$

Diese Gleichungen beschreiben die Bewegung des aus BLOCHschen Funktionen gebildeten Wellenpaketes^{27b}. Die erste Gl. (102), die die Gruppengeschwindigkeit des Paketes angibt, hat genau dieselbe Form, die bei Idealkristallen schon bekannt ist (WAGNER¹⁴). Die Berechtigung der Annahme von PENNING und POLDER¹, daß diese Form auch bei schwach verzerrten Gittern gültig bleibt, ist damit nachgewiesen. Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, sind (102) bzw. (103) äquivalent mit der Gl. (15) bzw. (18) in der Arbeit von PENNING und POLDER, wie im II. Teil gezeigt wird.

Im Einklang mit der Quantenmechanik kann man mit der PLANCKSchen Konstanten \hbar setzen

$$E = \hbar \nu , \quad \mathfrak{p} = \hbar \mathbf{f} \quad (104)$$

und E bzw. \mathfrak{p} als die Energie bzw. den Impuls unserer Partikel betrachten. E ist tatsächlich die Ener-

^{27a} Bei der Annahme von (43) wurde auch ein Glied von derselben Größenordnung vernachlässigt.

^{27b} Siehe Anhang 5.

gie des Photons. \mathfrak{p} ist aber nicht der Impuls des Photons selbst, weil durch unsere Formeln nur die gemittelte Bewegung des Photons beschrieben wird. Man nennt \mathfrak{p} in diesem Zusammenhang den Pseudoimpuls.

Die kanonischen Gleichungen (102), (103) mit Berücksichtigung der Umschreibung (104) sind mit den entsprechenden Gleichungen für Elektronen im Kristall

$$\frac{dr}{dt} = \nabla_{\mathfrak{p}} E_0, \quad (105)$$

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dt} = -\nabla_r H_1 \quad (106)$$

zu vergleichen (SLATER¹⁹). Hierbei hat die HAMILTONSche Funktion die Form $E_0(\mathfrak{p}) + H_1(r)$. Da man sich für die Elektronen in der Nähe der Extrema eines Energiebandes interessiert, ist es zweckmäßig, den Begriff der effektiven Masse einzuführen.

Im Fall der RÖNTGEN-Strahlen interessiert man sich nicht für die Bandextrema, sondern für den Bereich von \mathfrak{k} , wo näherungsweise die Gleichung der Dispersionsfläche

$$\nu(\mathfrak{k}, r) = \nu_0 \quad (107)$$

und die BRAGGSche Bedingung für eine Netzebene

$$|\mathfrak{k}| = |\mathfrak{k} + \mathfrak{b}_h| \quad (108)$$

erfüllt ist. Unter diesen Bedingungen hat die Funktion $\nu(\mathfrak{k}, r)$ eine viel zu komplizierte Form, so daß die Einführung einer effektiven Masse nicht sinnvoll ist. Es handelt sich hier um Photonen und nicht um materielle Teilchen. Dies führt zu einer Komplikation, wie man am folgenden einfachsten Beispiel sieht.

Wenn nämlich nur (107) und nicht (108) erfüllt ist, hat man mit der Annahme $4\pi^2\nu_0^2/c^2 \gg u$ praktisch ein freies Photon. Es gilt

$$\nu(\mathfrak{k}, r) = c|\mathfrak{k}|. \quad (109)$$

Die kanonischen Gleichungen (102), (103) bleiben gültig. Man kann jedoch nach (109) die effektive Masse gar nicht definieren, weil $\nu(\mathfrak{k}, r)$ eine linear homogene Funktion der Komponenten von \mathfrak{k} ist.

Im Falle der Elektronenbeugung gibt es diese Komplikation nicht. Man hat es mit Elektronen von viel höheren Energien zu tun, als in der normalen Elektronentheorie der Kristalle. Wenn die BRAGGSche Bedingung (108) nicht erfüllt ist, handelt es sich praktisch um ein freies Elektron, dessen HAMILTONSche Funktion durch

$$E(\mathfrak{p}, r) = \frac{1}{2m}|\mathfrak{p}|^2 \quad (110)$$

gegeben ist. Seine Masse ist m . Wenn (108) erfüllt ist, erhält man näherungsweise (s. II. Teil)

$$E(\mathfrak{p}, r) = A + \frac{1}{2m} \left[(1+B) \left(p_x + h \frac{|\mathfrak{b}_h|}{2} \right)^2 + p_y^2 + p_z^2 \right]. \quad (111)$$

Hierbei ist die x -Achse parallel zu \mathfrak{b}_h gewählt. A , B und \mathfrak{b}_h können von r abhängen. Der Tensor der effektiven Masse ist diagonal mit den Elementen

$$m_{xx}^* = (1+B)^{-1}m, \quad m_{yy}^* = m, \quad m_{zz}^* = m.$$

Das Elektron hat eine anomal kleine effektive Masse in der Richtung von \mathfrak{b}_h . Im II. Teil wird gezeigt, daß m_{xx}^* einer Bewegung Rechnung trägt, die analog zu den relativistischen Formeln für einen geladenen Massenpunkt im elektromagnetischen Feld verläuft.

Dieselbe Anomalie ist auch bei Photonen vorhanden, obwohl sie sich nicht durch die effektive Masse beschreiben läßt. Wir sind aber an dem zeitlichen Verlauf der Bewegung der Partikel nicht interessiert. Wir werden bei der festen Schwingungszahl ν_0 bleiben, wenn wir im II. Teil die Strahlenoptik weiter entwickeln. Die obige Anomalie wird sich jedoch dabei deutlich bemerkbar machen.

Anhang 1. Wellengleichung

Wir leiten die Wellengleichung für RÖNTGEN-Strahlen im Kristall unter denselben Bedingungen ab, wie sie in der dynamischen Theorie üblich sind (s. LAUE²¹, S. 303 ff.). Wir wählen aber eine etwas andere Darstellung.

Die MAXWELLSchen Gleichungen lauten (LAUE²¹, S. 13)

$$\text{rot } \mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}, \quad (A 1)$$

$$\text{rot } \mathfrak{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathfrak{J}, \quad (A 2)$$

$$\text{div } \mathfrak{E} = 4\pi \rho, \quad (A 3)$$

$$\text{div } \mathfrak{H} = 0. \quad (A 4)$$

Wir setzen an

$$\mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}, \quad (A 5)$$

$$\mathfrak{H} = \text{rot } \mathfrak{A}. \quad (A 6)$$

Durch diese Ansätze werden (A 1) und (A 4) automatisch erfüllt. Aus (A 2) folgt

$$\text{rot rot } \mathfrak{A} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{A}}{\partial t^2} + \frac{4\pi}{c} \mathfrak{J}. \quad (A 7)$$

In der Quantenmechanik der Streuung von RÖNTGEN-Strahlen an den Elektronen des Kristalls erhält man, wenn man die Absorption vernachlässigt, für die Stromdichte den Ausdruck

$$\mathfrak{J} = \frac{e}{m c} \bar{\varrho}(\mathbf{r}) \mathfrak{A}, \quad (\text{A } 8)$$

wobei e bzw. m die Ladung bzw. Masse des Elektrons und $\bar{\varrho}(\mathbf{r})$ die zeitlich gemittelte Ladungsdichte der Elektronenverteilung im Kristall bedeuten. $\bar{\varrho}(\mathbf{r})$ ist hierbei negativ.

Es folgt aus (A 7)

$$-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{A}}{\partial t^2} = \text{rot rot } \mathfrak{A} + u \mathfrak{A} \quad (\text{A } 9)$$

mit $u = -\frac{4 \pi e}{m c^2} \bar{\varrho}(\mathbf{r}) > 0$. (A 10)

Für eine Welle mit der Schwingungszahl ν setzt man

$$\mathfrak{A}(t, \mathbf{r}) = \exp \{ -2 \pi i \nu t \} \mathfrak{A}(\mathbf{r}) \quad (\text{A } 11)$$

an und bekommt

$$\frac{4 \pi^2 \nu^2}{c^2} \mathfrak{A} = \text{rot rot } \mathfrak{A} + u \mathfrak{A}. \quad (\text{A } 12)$$

Diese Gleichung ist mit der LAUESchen Gleichung²¹

$$\frac{4 \pi^2 \nu^2}{c^2} \mathfrak{D} = -\mathcal{A}\mathfrak{D} - \text{rot rot}(\chi \mathfrak{D}) \quad (\text{A } 13)$$

zu vergleichen, wobei

$$\mathfrak{D} = -\frac{c}{2 \pi i \nu} \text{rot rot } \mathfrak{A} = \frac{2 \pi i \nu}{c} (1 + \chi) \mathfrak{A} \quad (\text{A } 14)$$

und $u = -\frac{4 \pi^2 \nu^2}{c^2} \chi$. (A 15)

Die beiden Wellengleichungen sind praktisch äquivalent, da normalerweise gilt:

$$|\chi| \ll 1. \quad (\text{A } 16)$$

Die Gl. (A 3) ist hier nur als Definitionsgleichung der scheinbaren Dichte ϱ anzusehen.

Anhang 2. Absorption

(A 12) ist im Bereich genügend hoher Frequenzen ν gültig, wo die Absorption vernachlässigbar ist. Wenn man die Absorption berücksichtigen will, muß man zu der durch (A 8) gegebenen Stromdichte ein Zusatzglied

$$\delta \mathfrak{J} = -\frac{c}{4 \pi} \int_V [\mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathfrak{A}(\mathbf{r}')] d\mathbf{r}' \quad (\text{A } 17)$$

hinzufügen (s. MOLIÈRE²⁶). Dann hat man statt

(A 12) eine Wellengleichung

$$\frac{4 \pi^2 \nu^2}{c^2} \mathfrak{A} = \text{rot rot } \mathfrak{A} + u \mathfrak{A} + \int_V [\mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathfrak{A}(\mathbf{r}')] d\mathbf{r}'. \quad (\text{A } 18)$$

Hierbei ist $\mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ein Tensor, der nach der LAUESchen Schreibweise (s. LAUE²¹, S. 395) gegeben ist durch

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{x}, \xi) &= -\frac{4 \pi^2 \nu^2}{c^2} \mathbf{A}^*(\mathbf{x}, \xi) \\ &= -\frac{4 \pi}{h c^2} \sum_n \left[\frac{\{\mathfrak{J}_{0n}(\mathbf{x}) \mathfrak{J}_{0n}(\xi)\}}{\nu_{n_0} - \nu} + \frac{\{\mathfrak{J}_{0n}^*(\mathbf{x}) \mathfrak{J}_{0n}(\xi)\}}{\nu_{n_0} + \nu} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A } 19)$$

Das Integral in (A 17) bzw. (A 18) ist ein Volumenintegral über \mathbf{r}' , dessen Bereich durch die Reichweite von $\mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ begrenzt ist, die nicht wesentlich größer als der Atomradius ist.

Wir definieren den zu $\mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ adjungierten Tensor $\mathbf{A}^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ durch die Relation zwischen den Komponenten

$$A_{ij}^+ (\mathbf{r}, \mathbf{r}') = A_{ji}^* (\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (\text{A } 20)$$

Mit Hilfe der Identität

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2} [\mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \mathbf{A}^+(\mathbf{r}', \mathbf{r})] + \frac{1}{2} [\mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \mathbf{A}^+(\mathbf{r}', \mathbf{r})] \quad (\text{A } 21)$$

kann man $\mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ folgendermaßen aufspalten^{27c}

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbf{A}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + i \mathbf{A}^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (\text{A } 22)$$

Es bedeutet \mathbf{A}^H den HERMITESchen Teil

$$\mathbf{A}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2} [\mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \mathbf{A}^+(\mathbf{r}', \mathbf{r})] \quad (\text{A } 23)$$

und \mathbf{A}^A den anti-HERMITESchen (oder schief-HERMITESchen) Teil

$$\mathbf{A}^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2i} [\mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \mathbf{A}^+(\mathbf{r}', \mathbf{r})]. \quad (\text{A } 24)$$

\mathbf{A}^H sowie \mathbf{A}^A sind HERMITESCH als tensorielle Integralkerne, d. h. für zwei beliebige Vektoren $\mathfrak{A}(\mathbf{r})$ und $\mathfrak{B}(\mathbf{r})$ gilt z. B.

$$\begin{aligned} &\int \int (\mathfrak{B}(\mathbf{r}) [\mathbf{A}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathfrak{A}(\mathbf{r}')] d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \int \int (\mathfrak{A}(\mathbf{r}) [\mathbf{A}^{H*}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathfrak{B}(\mathbf{r}')] d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (\text{A } 25)$$

Insbesondere ist

$$\int \int (\mathfrak{A}^*(\mathbf{r}) [\mathbf{A}^H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathfrak{A}(\mathbf{r}')] d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \text{reell}. \quad (\text{A } 26)$$

Entsprechendes gilt für $\mathbf{A}^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$.

^{27c} Wenn das Zusatzglied von (A 18) in der üblichen Näherungsform $\Delta u \mathfrak{A}$ mit einem Skalar Δu geschrieben wird, entspricht \mathbf{A}^H bzw. \mathbf{A}^A dem reellen bzw. imaginären Teil von Δu .

Scheinbar müßte nach (A 19) $\mathbf{A}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ selbst HERMITESCH sein. Die Summe über n ist aber in Wirklichkeit ein Integral über ein kontinuierliches

Spektrum von ν_{n0} , wobei der Nenner des ersten Gliedes durch $\nu_{n0} - \nu + i b$ mit einem kleinen Imaginärteil b ersetzt werden muß (s. MOLIÈRE²⁶⁾.

Anhang 3. Orthogonalität und Normierung von Blochschen Funktionen im unendlichen Gitter

1) BLOCHSche Funktionen mit unterschiedlichen \mathbf{f} -Werten sind orthogonal. Denn es gilt nach (5)

$$\int_{\infty} (\beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f})^* \beta^{(j)}(\mathbf{r}, \mathbf{f}')) d\mathbf{r} = \sum_l \exp \{ -2\pi i (\mathbf{f} - \mathbf{f}', \mathfrak{R}_l) \} \int_v (\beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f})^* \beta^{(j)}(\mathbf{r}, \mathbf{f}')) d\mathbf{r} \\ = \frac{1}{v} \delta(\mathbf{f} - \mathbf{f}') \int_v (\beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f})^* \beta^{(j)}(\mathbf{r}, \mathbf{f}')) d\mathbf{r}. \quad (\text{A 27})$$

2) BLOCHSche Funktionen mit gleichen \mathbf{f} -Werten und unterschiedlichen Bandindizes (i) sind in einer Einheitszelle orthogonal. Dies kann man aus der HERMITESchen Eigenschaft des Operators $\text{rot rot} + u$ unmittelbar folgern.

Es gilt also

$$\int_v (\beta^{(j)*} \beta^{(i)}) d\mathbf{r} = 0, \quad \text{wenn } \nu^{(i)}(\mathbf{f})^2 \neq \nu^{(j)}(\mathbf{f})^2. \quad (\text{A 28})$$

Im Falle der Entartung, d. h. wenn $\nu^{(i)}(\mathbf{f})^2 = \nu^{(j)}(\mathbf{f})^2$ für $(i) \neq (j)$, kann man, wie üblich, durch eine lineare Kombination orthogonale Funktionen bilden.

3) (A 27) und (A 28) zusammenfassend kann man schreiben

$$\int_{\infty} (\beta^{(j)}(\mathbf{r}, \mathbf{f})^* \beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f}')) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \delta(\mathbf{f} - \mathbf{f}') \frac{1}{v} \int_v (\beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f})^* \beta^{(i)}(\mathbf{r}, \mathbf{f})) d\mathbf{r}. \quad (\text{A 29})$$

Zur Normierung kann man über den Wert des Integrals auf der rechten Seite verfügen.

Anhang 4. Entwicklung der Wannierschen Gleichung nach Potenzen von $(2\pi i z_0)^{-1}$

Wir setzen (81) in (82) ein und berücksichtigen nur die Glieder mit den Potenzen $(2\pi i z_0)^0$ und $(2\pi i z_0)^{-1}$. Es ist unmittelbar klar, daß die Glieder mit $(2\pi i z_0)^0$ von $\hat{E}F$ durch $\hat{\delta}\hat{E}(\nabla_{\mathbf{r}} \hat{S}_0, \mathbf{r})F$ gegeben sind. Die Glieder mit $(2\pi i z_0)^{-1}$ von $\hat{E}F$ werden vernachlässigt (s. Text). Deshalb haben wir nur noch die Glieder mit $(2\pi i z_0)^{-1}$ von $\hat{E}F$ aufzusuchen.

Nach (60) ist

$$\hat{E} \left(\frac{1}{2\pi i z_0} \nabla_{\mathbf{r}}, \mathbf{r} \right) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{1}{2\pi i z_0} \nabla_{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{f}}_0, \nabla_{\hat{\mathbf{f}}} \right)^n \hat{E}(\hat{\mathbf{f}}, \mathbf{r})_{(\hat{\mathbf{f}}_0)}. \quad (\text{A 30})$$

Mit (81) folgt

$$\begin{aligned} \hat{E}F &= \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\nabla_{\mathbf{r}} \hat{S}_0 + \frac{1}{2\pi i z_0} \nabla_{\mathbf{r}} \hat{S}_1 - \hat{\mathbf{f}}_0, \nabla_{\hat{\mathbf{f}}} \right)^n \hat{E}(\hat{\mathbf{f}}, \mathbf{r})_{(\hat{\mathbf{f}}_0)} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{n(n-1)}{2} (\nabla_{\mathbf{r}} \hat{S}_0 - \hat{\mathbf{f}}_0, \nabla_{\hat{\mathbf{f}}})^{n-2} \left[\left(\frac{1}{2\pi i z_0} \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\hat{\mathbf{f}}} \right) (\nabla_{\mathbf{r}} \hat{S}_0 \nabla_{\hat{\mathbf{f}}}) \right] \hat{E}(\hat{\mathbf{f}}, \mathbf{r})_{(\hat{\mathbf{f}}_0)} \right. \\ &\quad \left. + O((2\pi i z_0)^{-2}) \right\} F. \end{aligned} \quad (\text{A 31})$$

Durch sukzessive Anwendung der Operation $(1/2\pi i z_0 \cdot \nabla_{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{f}}_0, \nabla_{\hat{\mathbf{f}}})$ von (A 30) ergibt sich die erste Summe von (A 31), wenn alle Operatoren $\nabla_{\mathbf{r}}$ auf F wirken. Die zweite Summe entsteht, wenn ein Operator nicht auf F , sondern auf einen der durch die vorherige Operation entstandenen Faktoren $(\nabla_{\mathbf{r}} \hat{S}_0 - \hat{\mathbf{f}}_0, \nabla_{\hat{\mathbf{f}}})$ wirkt. Die Zahl solcher Glieder ist durch $n(n-1)/2$ gegeben. Das Glied $(2\pi i z_0)^{-1} \nabla_{\mathbf{r}} \hat{S}_1$ wird aus der zweiten Summe fortgelassen, weil es die Potenz $(2\pi i z_0)^{-2}$ ergibt.