



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG

Institut für Festkörper- und Neutronenphysik

Drehimpulswellen in festem Orthowasserstoff

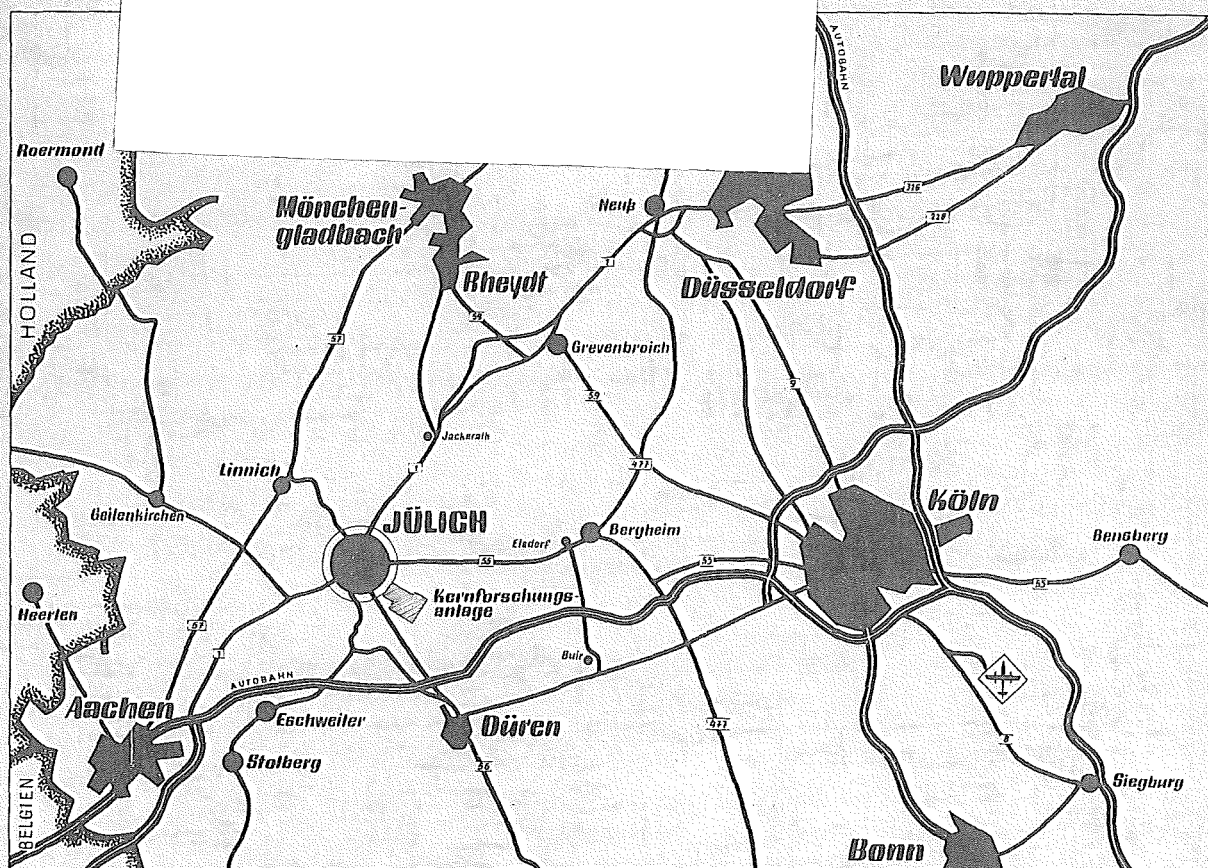
von

Franz-Georg Mertens

Jül - 564 - FN

Oktober 1968

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 564
Institut für Festkörper- und Neutronenphysik Jülich - 564 - FN

Dok.: Hydrogen (Solid)
 Collective Excitations - Spin Waves

DK: 546.11 : 541.1-16
 539.196.5 : 539.193.4 : 539.192

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
 Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Drehimpulswellen in festem Orthowasserstoff

von

Franz-Georg  Mertens

I n h a l t

	<u>Seite</u>
I. Einleitung	1
II. Die Kräfte zwischen zwei Wasserstoffmolekülen.	4
III. Drehimpulswellentheorie, dargestellt an einem einfachen Modell.	11
IV. Der Grundzustand des festen Orthowasserstoffs.	25
V. Drehimpulswellentheorie für festen Orthowasserstoff.	38
VI. Reduktion der Säkularmatrix für Wellen in speziellen Richtungen.	47
VII. Numerisches Verfahren zur direkten Bestimmung der Eigenwerte der Säkularmatrix bei beliebigem Wellenvektor. Weitere Dispersionskurven.	64
VIII. Das Spektrum der Drehimpulswellen	79
IX. Wechselwirkung zwischen Drehimpulswellen und Gitterschwingungen.	91
X. Experimentelle Möglichkeiten: Anregung von Drehimpulswellen durch Neutronenbeugung.	97
 <u>Anhänge</u>	 <u>Seite</u>
A	I
B	VI
C	XIII
D	XIX
 <u>Literatur</u>	 XXIII

I. Einleitung

Es gibt zwei Arten von Wasserstoffmolekülen: Orthowasserstoff (Ortho- H_2) mit parallelen und Parawasserstoff (Para- H_2) mit antiparallelen Kernspins. Die Wellenfunktion der Kerne muß antisymmetrisch gegen eine Vertauschung der beiden Protonen sein, da diese Fermionen sind. Beim Ortho- H_2 ist die Spinfunktion symmetrisch, also muß der ortsabhängige Teil der Wellenfunktion antisymmetrisch sein. Beim Para- H_2 ist es umgekehrt. Dadurch werden die Rotationszustände der Wasserstoffmoleküle auf die beiden Modifikationen aufgeteilt. Ortho- H_2 kann die durch die Drehimpulsquantenzahlen $J=1,3,5\dots$ beschriebenen Zustände annehmen; Para- H_2 die Zustände mit $J=0,2,4\dots$.

Wasserstoff wird bei 20°K flüssig, bei 14°K fest. Ortho- H_2 befindet sich bei tiefen Temperaturen praktisch ganz im Zustand $J=1$. ($\Delta E/h = 750^\circ\text{K}$; ΔE = Energiedifferenz zwischen den Zuständen $J=3$ und $J=1$).

Bei schnell abgekühltem Wasserstoff ist das Verhältnis Para- H_2 zu Ortho- H_2 dasselbe wie bei hohen Temperaturen, nämlich 1:3 wegen der dreifachen Entartung des Zustands $I=1$ ($m_I=0, \pm 1$). Man kann aber die Konzentration an Ortho- H_2 bis auf über 99 % steigern. (Verfahren: Adsorption an Tonerde (Al_2O_3) ist für Ortho- H_2 und Para- H_2 wesentlich verschieden [8]). Die Rate für die bei tiefen Temperaturen erfolgende Umwandlung des Ortho- H_2 in Para- H_2 liegt bei etwa 1% pro Stunde.

Fester Wasserstoff mit mehr als 62% Ortho- H_2 -Anteil zeigt bei einer Temperatur T_c eine λ -Anomalie der spezifischen Wärme. T_c liegt zwischen $1,5$ und 3°K und ist um so höher, je größer die Konzentration an Ortho- H_2 ist. 3°K entspricht der Extrapolation für reinen Ortho- H_2 . - Untersucht man die magnetische Kernresonanz (NMR) des H_2 , so treten unterhalb einer Temperatur T_{NMR} , die nahe bei T_c liegt, Seitenlinien auf, während das zentrale Absorptions-

signal klein wird. - Eine gute Zusammenstellung aller Meßergebnisse für spezifische Wärme und NMR mit ausführlichen Literaturangaben findet sich bei Mills, Schuch und Depatie in [1].

Eine Erklärung der λ -Anomalie der spez. Wärme ist mehrfach versucht worden (Literaturangaben bei [3]). Man ist übereinstimmend zu der Ansicht gekommen, daß die elektrischen Quadrupolkräfte zwischen den H_2 -Molekülen verantwortlich sind. (Näheres über alle im Ortho- H_2 -Kristall vorkommenden Kräfte in Kapitel II). Man glaubt, daß in der Nähe von T_c eine Ordnung der Orientierung der H_2 -Moleküle im Kristall entsteht, wodurch die dreifache Entartung des Zustandes $J = 1$ aufgehoben wird. D. h. die Entropie S nimmt im Verlauf der Zunahme der Ordnung um insgesamt $k N \ln 3$ ab, (N = Gesamtzahl der Moleküle) und bewirkt so das Maximum der spez. Wärme nach $C_v = T \frac{\partial S}{\partial T}$.

Aber über die Art der Ordnung und über den Grundzustand gingen die Ansichten auseinander.

Ende 1965 entdeckten Mills und Schuch [2], daß fester Wasserstoff mit mehr als 62% Ortho- H_2 bei einer Temperatur T_{tr} seine Kristallstruktur ändert, wobei die Dichte konstant bleibt. Oberhalb T_{tr} ist die Struktur eine hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp), unterhalb T_{tr} eine kubisch dichteste (kubisch flächenzentriertes Gitter (fcc)). Alle vorherigen Arbeiten hatten nämlich angenommen, daß das hcp-Gitter bis herunter zu $T = 0$ erhalten bleibt.

Genaue Messungen der Umwandlungstemperatur T_{tr} in Abhängigkeit von der Konzentration an Ortho- H_2 und Vergleich mit dem nahe bei T_{tr} liegenden T_c der Messungen der spezifischen Wärme finden sich bei Mills, Schuch und Depatie [1].

Im Jahre 1966 gelang es dann Raich und James [3] mit

einem sehr allgemeinen Variationsansatz nach der Methode von Bragg-Williams einen Grundzustand des Ortho-H₂ im fcc-Gitter zu finden, der eine wesentlich tiefere Energie liefert als alle anderen bisher betrachteten Anordnungen.

Dieser, allerdings komplizierte, Grundzustand wird in Kapitel IV näher untersucht und bildet die Grundlage für die in dieser Arbeit entwickelte Drehimpulswellentheorie.

Ferner ergibt die Rechnung von Raich und James [3] einen Phasenübergang erster Art bei $\bar{T}_c = 4,53^\circ\text{K}$ von einem Zustand, in dem die Moleküle bezüglich ihrer Orientierung noch stark geordnet sind, in einen gänzlich ungeordneten Zustand, der für alle $\bar{T} > \bar{T}_c$ stabil ist. Näheres in Kapitel IV und Anhang C.

In Analogie zur Spinwellentheorie, soll die vorliegende Arbeit die niedrigsten angeregten Spinzustände von festem Ortho-H₂ beschreiben, die darin bestehen, daß sich Änderungen der Orientierung der Molekül-Drehimpulse wellenförmig im Kristall ausbreiten.

II. Die Kräfte zwischen 2 Wasserstoffmolekülen

Der Hamiltonoperator eines Systems von N Wasserstoffmolekülen ist:

$$H = \sum_i^N H_i + \sum_{i < j} W_{ij} \quad (1)$$

H_i ist der Hamiltonoperator des freien Moleküls i. Ein Molekül habe die Masse m und das Trägheitsmoment M. Innermolekulare Schwingungen werden bei den betrachteten tiefen Temperaturen praktisch nicht angeregt und werden vernachlässigt. Es bleiben ein Translations- und ein Rotationsanteil:

$$H_i = \frac{p_i^2}{2m} + \frac{J_i^2}{2M} \quad (2)$$

Der 2. Term in (1) beschreibt die Wechselwirkung der Moleküle untereinander und ist eine Summe von 2-Teilchen-Operatoren W_{ij} . Echte Drei- und Mehrkörperkräfte werden vernachlässigt. W_{ij} wird hervorgerufen durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Bestandteilen der Wasserstoffmoleküle. Man unterscheidet

- a) Quadrupol-Quadrupol-Kräfte
- b) Van der Waals-Kräfte
- c) Überlappkräfte.

Zu a) Eine Multipolentwicklung des elektrostatischen Potentials des H_2 -Moleküls ergibt folgendes:

Die beiden ersten Glieder der Entwicklung verschwinden, da H_2 -Moleküle elektrisch neutral sind und kein permanentes Dipolmoment besitzen. Erst das 3. Glied liefert einen Beitrag, da die Wasserstoffmoleküle ein permanentes Quadrupolmoment haben: $\mu_Q = 0,110 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$.

Literatur bei [4] und [5].

In Anhang A 1 ist die Berechnung der Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungsenergie zwischen zwei H_2 -Molekülen durchgeführt. Man erhält

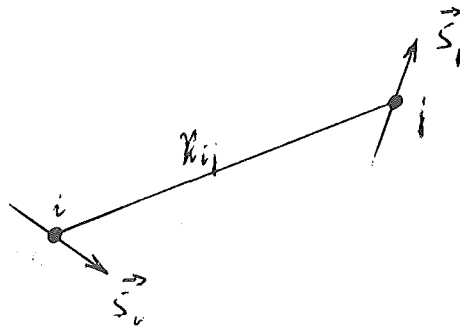
$$W_{ij}^Q = \frac{1}{R_{ij}^5} \frac{3}{4} e^2 \mu_Q^2 \left[1 + 35 (\vec{S}_i \cdot \vec{K}_0)^2 (\vec{S}_j \cdot \vec{K}_0)^2 - 5 [(\vec{S}_i \cdot \vec{K}_0)^2 + (\vec{S}_j \cdot \vec{K}_0)^2] - 20 (\vec{S}_i \cdot \vec{K}_0) (\vec{S}_j \cdot \vec{K}_0) (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) + 2 (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^2 \right] \quad (3)$$

Dabei ist R_{ij} der Abstand der Moleküle,

$\vec{K}_{ij}$ der Vektor in Richtung der Verbindungslinie,

$\vec{K}_0$ der zugehörige Einheitsvektor,

$\vec{S}_i$ und $\vec{S}_j$ sind Einheitsvektoren in Richtung der Quadrupolachsen.



Neben der koordinateninvarianten Form (3) braucht man zur Berechnung der bei der Drehimpulswellen-Theorie vorkommenden Matrixelemente Ausdrücke für W_{ij}^Q in speziellen Koordinaten: Es ist naheliegend, $\vec{K}_{ij}$ als z-Achse eines Kugelkoordinatensystems zu wählen. Nach Ausführen der Skalarprodukte in (3), nämlich

$$(\vec{S}_i \cdot \vec{K}_0) = \cos \vartheta_i$$

$$(\vec{S}_j \cdot \vec{K}_0) = \cos \vartheta_j$$

$$(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) = \cos \varphi = \sin \vartheta_i \cdot \sin \vartheta_j \cdot \cos (\varphi_i - \varphi_j) + \cos \vartheta_i \cdot \cos \vartheta_j$$

und mit Hilfe der Additionstheoreme für Kugelfunktionen erhält man:

$$W_{ij}^Q = \lambda(R_{ij}) \cdot \frac{10}{3} = \sum_{\mu} \frac{4!}{(2-\mu)!(2+\mu)!} Y_{2,\mu}(Q_i) Y_{2,\mu}(Q_j) \quad (4)$$

mit

$$\lambda(R_{ij}) = \lambda_{ij} = \frac{6 e^2 \mu^2}{\lambda^5 R_{ij}^5} \quad (5)$$

$$Q_i = (\vartheta_i, \varphi_i) ; \quad Q_j = (\vartheta_j, \varphi_j)$$

Der winkelabhängige Anteil wird im folgenden mit Q_{ij}^V abgekürzt, also

$$W_{ij}^Q = \lambda(R_{ij}) Q_{ij}^V(Q_i, Q_j) \quad (6)$$

Der Index V bedeutet hier wie auch weiterhin "im System der Verbindungslinie der Moleküle". Die Eigenfunktionen eines freien Ortho-Moleküls im Zustand $J = 1$ sind z. B. der Satz Kugelfunktionen $Y_{1,1}, Y_{1,0}, Y_{1,-1}$, und da Q_{ij}^V ebenfalls in Kugelfunktionen vorkiegt, kann man leicht die Matrixelemente

$$\langle Y_{1,m_i}(Q_i) \cdot Y_{1,m_j}(Q_j) | Q_{ij}^V | Y_{1,m_i'}(Q_i) \cdot Y_{1,m_j'}(Q_j) \rangle \quad (7)$$

abgekürzt = $\langle m_i m_j | Q_{ij} | m_i' m_j' \rangle$

berechnen.

Diese (9 x 9)- Matrix (die Darstellung von Q_{ij}^V in der orthonormalen Basis $Y_{1,1}, Y_{1,0}, Y_{1,-1}$) ist im Anhang A 2 explizit angegeben. Die Faktoren bei λ_{ij} und Q_{ij}^V sind so gewählt, daß in dieser Matrix nur einfache ganze Zahlen vorkommen. Da überdies 62 der 81 Elemente Null sind, werden später vorkommende kompliziertere Matrixelemente gewöhnlich als Linearkombination von Elementen des Typs (7) dargestellt.

In den Matrixelementen kommen nur Winkelintegrationen vor, weshalb der ortsabhängige Anteil $\lambda(R_{ij})$ stets nur ein Faktor ist und mit λ_{ij} abgekürzt wird.

Speziell für $R_{ij} = R_1$ (Abstand nächster Nachbarn) erhält man

$$\begin{aligned}\lambda(R_1) &= 0,903 \cdot 10^{-16} \text{ erg} & (R_1 = 3,75 \text{ \AA}) \\ &= 0,0564 \text{ meV} \\ \lambda(R_1)/k &= 0,654 \text{ }^\circ\text{K}\end{aligned} \quad (8)$$

$\lambda(R_1)$ wird meist einfach mit λ bezeichnet und als Energieeinheit verwendet.

Manchmal ist es nützlich (Kapitel III) die Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungsenergie W_{ij}^2 bezogen auf eine raum- bzw. kristallfeste Achse zu kennen. Bezeichnet man mit $\Omega_{ij} = (\Theta_{ij}, \phi_{ij})$ die Winkelposition von R_{ij} relativ zu dieser Achse, so erhält man aus (3) bzw. (4) nach Gush und van Kranendonk [6]:

$$Q_{ij} = \frac{20\pi}{9} \sqrt{70\pi} \sum_{m,n} C(224, mn) Y_{2,m}(\Omega_i) Y_{2,n}(\Omega_j) Y_{4,m+n}^*(\Omega_{ij}) \quad (9)$$

Dabei ist der Clebsch-Gordan-Koeffizient

$$C(224, mn) = \sqrt{\frac{4! \cdot 4!}{8!}} \cdot \sqrt{\frac{(4+m+n)! (4-m-n)!}{(2-m)! (2+m)! (2-n)! (2+n)!}}$$

Die Matrixelemente $\langle m_i m_j | Q_{ij}(\Omega_{ij}) | m'_i m'_j \rangle$ sind in Anhang A 3 explizit angegeben.

Zu b) Die van-der-Waals-Kräfte entstehen durch Induktion von Dipolmomenten in den Molekülen ($\sim 1/R_{ij}^6$; anziehend).

Zu c) Ferner gibt es ein Überlappen der elektronischen Ladungswolken der Moleküle, was Abstoßung zur Folge hat.

Die van-der-Waals-Kräfte sind für die Bildung des H_2 -Kristalls verantwortlich und halten sich im Gleichgewicht (bei $R_1 = 3,75 \text{ \AA}$ = Abstand nächster Nachbarn) die Waage mit den Überlappkräften.

Wir interessieren uns in dieser Arbeit für die relative Orientierung der Moleküle zueinander und brauchen deshalb nur die anisotropen Anteile der van-der-Waals- und Überlappkräfte zu betrachten, die im folgenden der Größenordnung nach mit der rein anisotropen Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung verglichen werden sollen.

Der Vergleich kann am besten durchgeführt werden, wenn man die von de Boer (1942) [10] und Margenau (1943) [11] angegebenen Ausdrücke für die Überlapp- und van-der-Waals-Kräfte so wie die Gleichung (4) schreibt. Dies wurde von Elliot und Hartmann [5] durchgeführt und ergibt:

$$\begin{aligned} W_{ij} = & \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \Gamma_1(R_{ij}) \left\{ Y_{2,0}(\Omega_i) + Y_{2,0}(\Omega_j) \right\} \\ & + \frac{4\pi}{5} \Gamma_2(R_{ij}) \sum_{\mu} \sigma_{\mu} Y_{2,\mu}(\Omega_i) \cdot Y_{2,-\mu}(\Omega_j) \end{aligned} \quad (10)$$

Dabei gilt

a) Quadrupol-Quadrupol-Kräfte

Aus (4) und (5) entnehmen wir:

$$\Gamma_1 = 6 ; \quad \Gamma_2(R_{ij}) = \frac{25}{6} R_{ij} = \frac{e^2 \mu_0^2}{R_{ij}^5} ; \quad \sigma_{\mu} = \frac{4!}{(2-\mu)!(2+\mu)!}$$

$$\underline{\Gamma_2(R_1) = 0,24 \text{ meV}}$$

b) van-der-Waals-Kräfte

$$\Gamma_1(R_{ij}) = \frac{Y}{3\alpha} W ; \quad W = -10,9 \frac{e^2}{a_0} \left(\frac{a_0}{R_{ij}} \right)^6$$

$$\Gamma_2(R_{ij}) = \frac{Y^2}{18\alpha^2} W \quad \sigma_0 = 6 ; \quad \sigma_1 = -4 ; \quad \sigma_2 = 2$$

mit $a_0 =$ Bohr'scher Radius; $R_1 = 7,1 a_0$

$\bar{\alpha}$ mittlere Polarisierbarkeit des H_2 - Moleküls

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} (2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}) ; \quad \gamma = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \quad \text{Anisotropie}$$

Mit $\gamma/\bar{\alpha} = 0,27$ und für $R_{ij} = R_1$ erhält man

$$\Gamma_1(R_1) = -0,21 \text{ meV} ; \quad \underline{\Gamma_2(R_1) = -9,5 \cdot 10^{-3} \text{ meV}}$$

c) Überlappkräfte

$$\Gamma_1(R_{ij}) = \frac{e^2}{a_0} \left\{ 1,12 \cdot 10^6 \left(\frac{a_0}{R_{ij}} \right)^{13} + 1,96 \cdot 10^7 \left(\frac{a_0}{R_{ij}} \right)^{15} \right\}$$

$$\Gamma_1(R_1) = 0,36 \text{ meV}$$

$$\Gamma_2(R_{ij}) = \frac{e^2}{a_0} \cdot 5,49 \cdot 10^5 \left(\frac{a_0}{R_{ij}} \right)^{15} ; \quad \begin{array}{l} \sigma_0 = 66 \\ \sigma_1 = -14 \end{array}$$

$$\underline{\Gamma_2(R_1) = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ meV}} \quad \sigma_2 = 1$$

Die ersten Terme von $\tilde{W}_{ij}$ in (10) hängen nicht von der relativen Orientierung der Moleküle ab.

Die Matrixelemente

$\langle m_i m_j | \tilde{W}_{ij}^{1. \text{ Teil}} | m_i' m_j' \rangle$ sind proportional $\delta_{m_i, m_i'} \cdot \delta_{m_j, m_j'}$, also nur Diagonalelemente. Betrachtet man nicht nur ein Paar von H_2 -Molekülen, sondern ein Molekül mit allen seinen Nachbarn in einer dichtesten Kugelpackung, wie sie bei festem H_2 vorliegen^t, so heben sich die Beiträge gegeneinander auf.

Interessant für uns sind also nur die zweiten Terme in (10), die von der relativen Orientierung der Moleküle abhängen. Vergleicht man nun die Faktoren

$$\Gamma_{\lambda}^{\text{van der Waals.}}(R_1) = -9,5 \cdot 10^{-3} \text{ meV}$$

$$\Gamma_{\lambda}^{\text{Überlapp}}(R_1) = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ meV}$$

$$\Gamma_{\lambda}^{\text{Quadrupol-Q.}}(R_1) = 6,24 \text{ meV}$$

so erkennt man, daß die Beiträge der Quadrupol-Quadrupol-Kräfte etwa um den Faktor 100 größer sind als die anisotropen (und von der relativen Orientierung der Moleküle abhängigen) Teile der van-der-Waals- und Überlappkräfte.

Es erscheint daher gerechtfertigt, in der weiteren Rechnung nur die Quadrupol-Quadrupol-Kräfte zu berücksichtigen.

III. Drehimpulswellentheorie, dargestellt an einem einfachen Modell

Die Kristallstruktur von Ortho-H₂ unterhalb von T_c ist kubisch flächenzentriert (Kapitel I).

In diesem Kapitel soll der Formalismus der Drehimpuls-
wellen an einem einfachen Modell dieses fcc-Kristalls
dargestellt werden, das erlaubt, die Säkulargleichung
allgemein zu lösen und die Dispersion der Drehimpuls-
wellen für diesen Fall anzugeben.

Es wird angenommen, daß alle Moleküle des Kristalls sich
bei T = 0 im gleichen Zustand befinden. Die Konfiguration,
die unter diesen Annahmen die tiefste Energie hat, wurde
1962 von Bell und Fairbain [7] gefunden und besteht darin,
daß sich alle Moleküle im Zustand m = 0 befinden, wobei
die Quantisierungsachse parallel zu einer der Würfelkanten
des fcc-Gitters ist.

Diese Konfiguration wurde lange Zeit für den Grundzustand
gehalten. Raich und James [3] haben jedoch 1966 gezeigt,
daß die Annahme, alle Atome seien im gleichen Zustand, zu
sehr einschränkt. Sie zerlegten das fcc-Gitter in seine
4 einfach kubischen Untergitter und nahmen lediglich an,
daß sich innerhalb eines jeden Untergitters alle Moleküle
im gleichen Zustand befinden. Mit diesem Ansatz fanden
Raich und James den richtigen (Hartree-) Grundzustand,
auf den in Kapitel V die Drehimpulswellentheorie aufgebaut
wird.

Im folgenden benutzen wir das Modell von Bell und Fairbain,
um daran den Formalismus der Drehimpulswellen zu demon-
strieren. Die Verallgemeinerung auf das in seine 4 einfach
kubischen Untergitter zerlegte fcc-Gitter ist dann leicht
möglich. (Kapitel V).

Ohne die langreichweitigen Korrelationen der Drehimpuls-
wellen, die ja erst noch berechnet werden sollen, gehen
wir vom Hartree-Grundzustand aus:

$$\phi = \prod_{i=1}^N Y_{1,0}(i) \quad (1)$$

oder $|\phi\rangle = \prod_i b_i^{*0} | \rangle = | \begin{smallmatrix} 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ 1 & 2 & \dots & i & \dots & N \end{smallmatrix} \rangle$

(1a)

$| \rangle = \text{Vakuumszustand}$

Dabei ist $b_i^{*\mu}$ der Erzeugungsoperator eines Moleküls im
Zustand μ mit der Wellenfunktion $Y_{1,\mu}(i)$ ($\mu = 0, \pm 1$).

Eine Anregung entsteht, wenn eines der Moleküle, z. B.
das j -te, in den Zustand $\mu = +1$ oder $\mu = -1$ gebracht
wird.

$$|\phi_j^\alpha\rangle = | \begin{smallmatrix} 0 & 0 & \dots & \alpha & \dots & 0 \\ 1 & 2 & \dots & j & \dots & N \end{smallmatrix} \rangle, \quad \alpha = \pm 1 = \pm \quad (2)$$

$$= b_i^{*\alpha} b_j^0 |\phi\rangle \quad (2a)$$

Der Hartree-Grundzustand ϕ ist jedoch nicht wie im Fall
eines Ferromagneten der wahre Grundzustand, da ϕ nicht
Eigenfunktion des Hamiltonoperators ist. Dies sieht
man z. B. an der Matrix $\langle m_i m_j | \hat{W}_{ij} | m_i' m_j' \rangle$ in Anhang A2:

$$\frac{1}{\lambda_{ij}} \hat{W}_{ij} |00\rangle = 4 |00\rangle + 2 |1,-1\rangle + 2 |-1,1\rangle \quad (3)$$

Wir versuchen daher, den Grundzustand zu verbessern, und führen mit Hilfe von Dichtematrizen ein zeitabhängiges selbst-konsistentes Feld ein. Diese Methode entspricht der Random Phase Approximation (RPA). Wir führen die Rechnung in der Art durch, wie Brenig die Gitterschwingungen behandelt hat [18] .

Die Definition der Dichtematrizen lautet:

$$\rho(t)_{ij}^{\mu\nu} = \langle b_i^{\mu\dagger}(t) \cdot b_j^{\nu}(t) \rangle \quad \mu, \nu = 0, \pm 1 \quad (4)$$

Bildet man den Erwartungswert bezüglich des Hartree-Grundzustandes ϕ , so nimmt $\rho_{ij}^{\mu\nu}$ eine sehr einfache Gestalt an:

$$\rho_{ij}^{\mu\nu} \text{ Hartree} = \langle \phi | b_i^{\mu\dagger} b_j^{\nu} | \phi \rangle = N_i^{\mu} \delta_{ij}^{\mu\nu} \quad (5)$$

$$\text{mit } N_i^{\mu} = \begin{cases} 1 & \text{für } \mu=0 \\ 0 & \text{für } \mu=\pm 1 = \alpha \end{cases} \quad (6)$$

Allgemein ist für einen festen Körper

$$\rho_{ij}^{\mu\nu} = \rho_i^{\mu\nu} \cdot \delta_{ij} \quad (7)$$

denn an jedem Gitterpunkt soll genau ein Molekül sitzen. Wir haben nun die Bewegungsgleichung:

$$i \dot{\rho}_i^{\mu\nu} = [H, \rho]_i^{\mu\nu} \quad (8)$$

zu lösen.

$$i \dot{\rho}_i^{\mu\nu} = [T, \rho]_i^{\mu\nu} + [V, \rho]_i^{\mu\nu} \quad (9)$$

Wir beschränken uns auf ein starres Gitter; dann ist

$$T_i^{\mu\nu} = \langle \mu_i | T | \nu_i \rangle = \frac{\hbar^2}{2M} j(j+1) \delta^{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{M} \delta^{\mu\nu} \quad (10)$$

damit

$$[T, \rho]_i^{\mu\nu} = 0$$

Wir führen ein mittleres Feld V_i ein, welches die Wirkung aller Moleküle auf das Molekül i beschreibt, wenn der Zustand des Kristalls durch die Dichtematrix ρ angegeben wird:

$$V_i^{\mu\nu} = \langle \mu_i | V | \nu_i \rangle = \sum_j' \langle \mu_i^{\xi} | W | \nu_j^{\eta} \rangle \rho_j^{\eta\xi} \quad (11)$$

$\sum_j'$ bedeutet Summation über alle j ($\neq i$); $\mu, \nu, \eta, \xi = 0, \pm 1$

In der Hartreenäherung ist

$$V_i^{\mu\nu} = \sum_{j, \eta, \xi}' \langle \mu_i^{\xi} | W | \nu_j^{\eta} \rangle \rho_j^{\eta\xi} \underset{\text{Hartree}}{=} \sum_j' \langle \mu_i^0 | W | \nu_j^0 \rangle \quad (12)$$

woran man die Verallgemeinerung (11) gegenüber der Hartreenäherung leicht erkennt.

W steht in der Folge für W^Q (Operator der Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung). Für die Matrixelemente verwenden wir die in Kapitel II eingeführte Schreibweise.

$$\langle \mu_i^{\xi} | W | \nu_j^{\eta} \rangle = \langle \mu^{\xi} | W_{ij} | \nu^{\eta} \rangle \quad (13)$$

Dann ergibt (11) in (9) eingesetzt:

$$i \dot{p}_i^{\mu\nu} = \sum_{\xi, \eta} \sum_j' \left[\langle \mu \xi | W_{ij} | \xi \eta \rangle p_j^{\xi\eta} p_i^{\mu\nu} - \langle \xi \eta | W_{ij} | \nu \eta \rangle p_j^{\xi\eta} p_i^{\mu\xi} \right] \quad (14)$$

$$u, v, \xi, \eta = 0, \pm 1$$

Wir betrachten nun kleine Beimischungen von angeregten Zuständen zum Hartree-Grundzustand und linearisieren die p_i :

$$\begin{aligned} p_i^{\mu\nu} &= p_i^{\mu\nu} \text{ Hartree} + \bar{v}_i^{\mu\nu} e^{-i\omega t} + \bar{v}_i^{\nu\mu} e^{+i\omega t} \\ &= N_i^{\mu} \delta^{\mu\nu} + (\bar{v}_i^{\mu\nu} e^{-i\omega t} + \text{h.c.}) \end{aligned} \quad (15)$$

Wir setzen dies in die Bewegungsgleichung (14) ein und linearisieren diese ebenfalls. Man erhält unter Ausnutzung von (6):

$$\begin{aligned} \omega (\bar{v}_i^{\mu\nu} e^{-i\omega t} - \text{h.c.}) &= \\ (N_i^{\nu} - N_i^{\mu}) \sum_j' \langle \mu 0 | W_{ij} | \nu 0 \rangle + (N_i^{\nu} - N_i^{\mu}) \sum_j' \langle \mu \xi | W_{ij} | \nu \eta \rangle (\bar{v}_j^{\xi\eta} e^{-i\omega t} + \text{h.c.}) \\ + \sum_{\mu\xi} \left\{ \langle \mu 0 | W_{ij} | \xi 0 \rangle (\bar{v}_j^{\xi\nu} e^{-i\omega t} + \text{h.c.}) \right. \\ \left. - \langle \xi 0 | W_{ij} | \nu 0 \rangle (\bar{v}_j^{\mu\xi} e^{-i\omega t} + \text{h.c.}) \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

Aus der Hartree-Gleichung folgt, daß

$$\sum_j' \langle \mu 0 | W_{ij} | \nu 0 \rangle = 0 \quad \text{für } \mu \neq \nu \text{ ist.} \quad (17)$$

$$\sum_j' \langle \mu 0 | W_{ij} | \mu 0 \rangle \quad \text{bezeichnen wir mit } E^{\mu} \quad (17a)$$

Speziell ist $\frac{1}{2} \sum_{i(j)} E^0 = \frac{N}{2} E^0 = E_H =$ Summe aller Wechselwirkungsenergien im Hartree-Grundzustand

Damit vereinfacht sich (16) auf:

$$\begin{aligned} \omega (\bar{\sigma}_i^{\mu\nu} e^{-i\omega t} + h.c.) &= (E^\mu - E^\nu) (\bar{\sigma}_i^{\mu\nu} e^{-i\omega t} + h.c.) \\ &+ (N_i^\nu - N_i^\mu) \sum_{j, \xi, \eta} \langle \mu \xi | W_{ij} | \nu \eta \rangle (\bar{\sigma}_j^{\eta\xi} e^{-i\omega t} + h.c.) \end{aligned} \quad (18)$$

Es folgt:

$$[\omega - (E^\mu - E^\nu)] \bar{\sigma}_i^{\mu\nu} = (N_i^\nu - N_i^\mu) \sum_{j, \xi, \eta} \langle \mu \xi | W_{ij} | \nu \eta \rangle \bar{\sigma}_j^{\eta\xi} \quad (19)$$

Wegen (6) folgt hieraus, daß nur $\bar{\sigma}_i^{\mu 0}$ und $\bar{\sigma}_i^{0\mu}$ verschieden von Null sind.

Damit erhält man aus (19) die folgenden RPA-Gleichungen:

$$(\omega - \varepsilon^\alpha) \bar{\sigma}_i^{\alpha 0} = \sum_{j, \beta} [\langle \alpha 0 | W_{ij} | 0 \beta \rangle \bar{\sigma}_j^{\beta 0} + \langle \alpha \beta | W_{ij} | 0 0 \rangle \bar{\sigma}_j^{0\beta}] \quad (20)$$

$$-(\omega + \varepsilon^\alpha) \bar{\sigma}_i^{0\alpha} = \sum_{j, \beta} [\langle \alpha 0 | W_{ij} | 0 \beta \rangle^* \bar{\sigma}_j^{0\beta} + \langle \alpha \beta | W_{ij} | 0 0 \rangle^* \bar{\sigma}_j^{\beta 0}] \quad (20a)$$

mit $\alpha, \beta = \pm 1$

mit $\varepsilon^\alpha = E^\alpha - E^0 =$ Energie, die benötigt wird, um ein Molekül von $m = 0$ nach $m = \alpha$ anzuregen, wobei alle anderen Moleküle im Zustand $m = 0$ bleiben.

Bevor wir diese Gleichungen exakt lösen, betrachten wir eine Näherung: In Anhang B wird an einem einfachen Beispiel (lineare Kette) demonstriert, daß sich die RPA-Anregungen für den Fall, daß sie durch eine Energielücke vom Grundzustand getrennt sind, nicht wesentlich von denen unterscheiden, die sich ergeben, wenn man die Matrixelemente $\langle \alpha \beta | W_{ij} | 0 0 \rangle$ wegläßt. Der Unterschied ist um so geringer, je größer die Energielücke im Vergleich zur Breite des Spektrums ist.

In unserem Fall kann man direkt einsehen, daß eine Energielücke vorhanden ist: Eine kleine Änderung der Rotationszustände aller Moleküle (das entspricht einer Welle mit $k \rightarrow 0$) kann keine Translation oder Rotation des ganzen Kristalls bewirken, bei denen nämlich die Energie der Welle verschwinden würde.*

Wir lassen also zunächst einmal die Matrixelemente $\langle \alpha \beta | W_i | 00 \rangle$ in (20, 20a) weg. Wie am Ende dieses Kapitels gezeigt wird, bedeutet dies, daß wir näherungsweise vom Hartreegrundzustand ausgehen und die Drehimpulswellen nach Art der Bloch'schen Spinwellen berechnen. Gleichung (20) lautet dann:

$$(\omega_B - \varepsilon^\alpha) \bar{\sigma}_i^{\alpha 0} = \sum_{1, \beta} \langle \alpha 0 | W_i | 0, \beta \rangle \bar{\sigma}_i^{\beta 0} \quad (21)$$

$$(\omega_B = \omega_{\text{Bloch}})$$

Gleichung (20a) kann befriedigt werden, indem man $\bar{\sigma}^{0\alpha} = 0$ setzt.

Unter Ausnutzung der Gittertranslationsinvarianz machen wir für die $\bar{\sigma}_i^{\alpha 0}$ einen Ansatz in Form ebener Wellen und reduzieren damit die Ordnung des Eigenwertproblems (21) von $2N$ auf 2:

$$\bar{\sigma}_i^{\alpha 0} = C^\alpha e^{ik \cdot R_i} \quad (22)$$

mit

R_i : Ortsvektor des i -ten Moleküls

k : Wellenvektor

$\begin{pmatrix} C^+ \\ C^- \end{pmatrix}$: Polarisationsvektor

* Im Gegensatz dazu dann beim akustischen Zweig der Gitterschwingungen eine kleine räumliche Verschiebung aller Moleküle eine Translation des ganzen Gitters verursachen.

Damit

$$(\omega_B - \varepsilon^\alpha) C^\alpha = \sum_{\beta} \sum_i e^{ikR_{ij}} \langle \alpha 0 | W_{ij} | 0 \beta \rangle C^\beta \quad (23)$$

oder mit $R_{ij} = R_j - R_i$

$$\sum_{\beta} S^{\alpha\beta} C^\beta = \omega_B C^\alpha \quad (24)$$

Dabei sind die Elemente der Säkularmatrix S:

$$S^{\alpha\beta} = \varepsilon^\alpha \delta^{\alpha\beta} + \sum_i e^{ikR_{ij}} \langle \alpha 0 | W_{ij} | 0 \beta \rangle \quad (25)$$

Mit Hilfe der in Anhang A3 angegebenen Matrixelementen kann $S^{\alpha\beta}$ explizit berechnet werden und damit auch ω_B . Dies geschieht weiter unten.

Wir wenden uns jetzt wieder den RPA-Gleichungen (20, 20a) zu und wollen diese exakt lösen.

$$\text{Es gilt} \quad \langle \alpha 0 | W_{ij} | \alpha 0 \rangle = \langle \bar{\alpha} 0 | W_{ij} | \bar{\alpha} 0 \rangle \quad (26)$$

$$\alpha = \pm 1, \quad \bar{\alpha} = -\alpha$$

Hieraus folgt

$$\varepsilon^\alpha = \sum_i \langle \alpha 0 | W_{ij} | \alpha 0 \rangle - E^0 = \sum_i \langle \bar{\alpha} 0 | W_{ij} | \bar{\alpha} 0 \rangle - E^0 = \varepsilon^{\bar{\alpha}} \quad (27)$$

$$\varepsilon^\alpha = \varepsilon^{\bar{\alpha}} = \varepsilon \quad (28)$$

Ferner gilt

$$\langle \alpha \alpha | W_{ij} | 0 0 \rangle = - \langle \alpha 0 | W_{ij} | 0 \bar{\alpha} \rangle = - \langle \bar{\alpha} 0 | W_{ij} | 0 \alpha \rangle^* \quad (29)$$

$$\langle \alpha \bar{\alpha} | W_{ij} | 0 0 \rangle = - \langle \alpha 0 | W_{ij} | 0 \alpha \rangle = - \langle \bar{\alpha} 0 | W_{ij} | 0 \bar{\alpha} \rangle^* \quad (29a)$$

Die Vorzeichen entstehen wegen $Y_{l,m}^* = (-1)^m Y_{l,-m}$
(Condon-Shortly-Konvention)

Die RPA-Gleichungen lauten damit:

$$(\omega - \varepsilon) \bar{\psi}_i^{\alpha\beta} = \sum_{j,\beta} \langle \alpha\beta | W_{ij} | \beta\beta \rangle (\bar{\psi}_j^{\beta\beta} - \bar{\psi}_j^{\beta\alpha}) \quad (30)$$

$$-(\omega + \varepsilon) \bar{\psi}_i^{\beta\alpha} = \sum_{j,\beta} \langle \bar{\alpha}\alpha | W_{ij} | \beta\beta \rangle (\bar{\psi}_j^{\beta\beta} - \bar{\psi}_j^{\beta\alpha}) \quad (30a)$$

Die Gleichungen (30, 30a) können zusammengefaßt werden zu

$$\bar{\psi}_i^{\alpha\beta} - \bar{\psi}_i^{\beta\alpha} = \left(\frac{1}{\omega - \varepsilon} - \frac{1}{\omega + \varepsilon} \right) \sum_{j,\beta} \langle \alpha\beta | W_{ij} | \beta\beta \rangle (\bar{\psi}_j^{\beta\beta} - \bar{\psi}_j^{\beta\alpha}) \quad (31)$$

Wir machen wieder einen Ansatz in Form ebener Wellen:

$$\bar{\psi}_i^{\alpha\beta} - \bar{\psi}_i^{\beta\alpha} = c^\alpha e^{ikR_i} \quad (32)$$

$$\frac{\omega^2 - \varepsilon^2}{2\varepsilon} c^\alpha = \sum_{\beta} \sum_j e^{ikR_{ij}} \langle \alpha\beta | W_{ij} | \beta\beta \rangle c^\beta \quad (33)$$

oder

$$\sum_{\beta} \left[\sum_j e^{ikR_{ij}} \langle \alpha\beta | W_{ij} | \beta\beta \rangle + \varepsilon \delta^{\alpha\beta} \right] c^\beta = \frac{\omega^2 + \varepsilon^2}{2\varepsilon} c^\alpha \quad (34)$$

$$S^{\alpha\beta} [G.E. (25)] \quad (35)$$

$$\sum_{\beta} S^{\alpha\beta} c^\beta = \frac{\omega^2 + \varepsilon^2}{2\varepsilon} c^\alpha$$

Wir vergleichen dies mit (24): $\sum_{\beta} S^{\alpha\beta} c^\beta = \omega_B c^\alpha$
und sehen, daß wir bei der exakten Lösung der RPX-Gleichungen dieselbe Säkularmatrix erhalten wie bei der oben durchgeführten Näherung. Nur steht an Stelle von ω_B jetzt der Ausdruck $\frac{\omega^2 + \varepsilon^2}{2\varepsilon}$
D.h.

$$\frac{\omega^2 + \varepsilon^2}{2\varepsilon} = \omega_B \quad (36)$$

$$\omega = \omega_{RPA} = \epsilon \sqrt{\frac{2\omega_B}{\epsilon} - 1}$$

oder

$$\omega_{RPA} = \epsilon \sqrt{1 + \frac{2\Delta}{\epsilon}} \quad \text{mit} \quad \omega_B = \epsilon + \Delta \quad (37)$$

$$\text{d.h.} \quad \omega_{RPA} \approx \omega_B \quad \text{für} \quad |\Delta| \ll \epsilon$$

Wir wollen nun zeigen, daß die näherungsweise Lösung der RPA-Gleichungen (Weglassen der Matrixelemente $\langle \alpha, \beta | W_i | 0, 0 \rangle$) identisch ist mit der Berechnung der Drehimpulswellen nach der Bloch'schen Spinwellentheorie.

Wir gehen näherungsweise vom Hartree-Grundzustand

$$|\phi\rangle = | \overset{0}{1} \dots \overset{0}{N} \rangle$$

aus. Aus den Zuständen $|\phi_i^\alpha\rangle = | \overset{0}{1} \overset{0}{2} \dots \overset{\alpha}{j} \dots \overset{0}{N} \rangle$, die die Anregung eines einzelnen Moleküls am Ort j beschreiben, gewinnen wir den Zustand der Anregungen des Gesamtkristalls durch Linearkombination

$$|\Psi\rangle = \sum_j \sum_\alpha a_j^\alpha |\phi_j^\alpha\rangle, \quad \alpha = \pm 1 \quad (38)$$

Zur Bestimmung der a_i^α bildet man

$$\langle \phi_i^\alpha | W | \Psi \rangle = E a_i^\alpha = (E_H + \omega_B) a_i^\alpha \quad (39)$$

Wir machen wieder einen Ansatz in Form ebener Wellen, um die Ordnung des Eigenwertproblems (39) von $2N$ auf 2 zu reduzieren:

$$a_i^\alpha = c^\alpha e^{ikR_i} \quad (40)$$

und erhalten

$$\sum_\beta \sum_j e^{ikR_{ij}} \langle \phi_i^\alpha | W | \phi_j^\beta \rangle c^\beta = (E_H + \omega_B) c^\alpha \quad (41)$$

oder
$$\sum_{\beta} S^{\alpha\beta} c^{\beta} = W_{\beta} c^{\beta} \quad (42)$$

mit
$$S^{\alpha\beta} = \sum_i e^{ikx_{ij}} \langle \phi_i^{\alpha} | W | \phi_i^{\beta} \rangle - E_H \delta^{\alpha\beta}$$

$$= \langle \phi_i^{\alpha} | W | \phi_i^{\beta} \rangle - E_H \delta^{\alpha\beta} + \sum_i' e^{ikx_{ij}} \langle \phi_i^{\alpha} | W | \phi_i^{\beta} \rangle \quad (43)$$

W ist eine Summe von 2-Teilchenoperatoren; (43) vereinfacht sich zu:

$$S^{\alpha\beta} = (E_H + E^{\alpha}) \delta^{\alpha\beta} - E_H \delta^{\alpha\beta} + \sum_i' e^{ikx_{ij}} \langle \alpha 0 | W_{ij} | 0 \beta \rangle \quad (44)$$

$$= E^{\alpha} \delta^{\alpha\beta} + \sum_i' e^{ikx_{ij}} \langle \alpha 0 | W_{ij} | 0 \beta \rangle \quad (45)$$

Dies ist in der Tat identisch mit Gleichung (25).

Die bis hierher durchgeführten Rechnungen werden in Kapitel V auf das in seine 4 einfach kubischen Untergitter zerlegte fcc-Gitter verallgemeinert.

Wir wollen nun $S^{\alpha\beta}$, W_{β} und W_{RPA} speziell für das Bell und Fairbain Modell berechnen. Alle in $S^{\alpha\beta}$ vorkommenden Matrixelemente sind vom Typ $\langle m_i m_j | W_{ij} | m_i' m_j' \rangle$

Dabei beziehen sich die Quantenzahlen m auf eine allen Molekülen gemeinsame Quantifizierungsachse, die parallel zu einer der Würfelkanten des fcc-Gitters ist (siehe 1. Seite dieses Kapitels).

Deshalb benutzen wir zweckmäßig die auf eine kristallfeste Achse bezogene Darstellung von W_{ij} :

$$\begin{aligned}
 W_{ij} &= \lambda(R_{ij}) \cdot Q(R_i, R_j; R_{ij}) \\
 &= \lambda_{ij} \cdot Q_{ij}
 \end{aligned}
 \tag{II, 9}$$

$R_{ij} = (\theta_{ij}, \phi_{ij})$ ist die Winkelposition von R_{ij} relativ zur Quantisierungsachse.

Die Matrixelemente $\langle m_i m_j | Q_{ij} | m_i' m_j' \rangle$ sind im Anhang A3 angegeben. Speziell benötigen wir:

$$\langle 0 0 | Q_{ij} | 0 0 \rangle = 4 \tilde{Y}_{4,0}(R_{ij})
 \tag{46}$$

($\tilde{Y}$ bedeutet nicht normierte Kugelflächenfunktion)

Damit

$$E_H(\text{Bell} + \text{Fairbairn}) = \frac{N}{2} E^0 = 2N \sum_i \lambda_{ij} \tilde{Y}_{4,0}(R_{ij})
 \tag{47}$$

Ferner

$$\left. \begin{aligned}
 \langle \alpha 0 | Q_{ij} | \alpha 0 \rangle &= \langle \bar{\alpha} 0 | Q_{ij} | \bar{\alpha} 0 \rangle \\
 \langle \alpha 0 | Q_{ij} | 0 \alpha \rangle &= \langle \bar{\alpha} 0 | Q_{ij} | 0 \bar{\alpha} \rangle
 \end{aligned} \right\} = -2 \tilde{Y}_{4,0}
 \tag{48}$$

damit

$$\varepsilon = \varepsilon^\alpha = \varepsilon^{\bar{\alpha}} = -6 \sum_i \lambda_{ij} \tilde{Y}_{4,0}(R_{ij})
 \tag{49}$$

und

$$S^{\alpha\alpha} = S^{\bar{\alpha}\bar{\alpha}} = \varepsilon - 2 \sum_i \lambda_{ij} e^{ikR_{ij}} \tilde{Y}_{4,0}(R_{ij})
 \tag{50}$$

$$\langle \alpha 0 | Q_{ij} | 0 \bar{\alpha} \rangle = \langle \bar{\alpha} 0 | Q_{ij} | 0 \alpha \rangle = -\frac{1}{6} \tilde{Y}_{4,2}^*
 \tag{51}$$

$$S^{+-} = (S^{-+})^* = -\frac{1}{6} \sum_i \lambda_{ij} e^{ikR_{ij}} \tilde{Y}_{4,2}^*(R_{ij})
 \tag{52}$$

Die charakteristische Gleichung des Eigenwertproblems

$$\sum_{\beta} S^{\alpha\beta} C^{\beta} = W_{\beta} C^{\alpha} \quad \text{bzw.} \quad = \frac{W_{RPA}^2 + \epsilon^2}{2\epsilon} C^{\alpha} \quad (24)$$

bzw. (35)

hat die Lösungen: $W_{\beta} = S^{\alpha\alpha} \pm |S^{\alpha\bar{\alpha}}|$

$$W_{\beta} = \epsilon - \lambda \sum_i' \lambda_{ij} e^{ikR_{ij}} \tilde{y}_{4,0} \pm \left| \frac{1}{6} \sum_i' \lambda_{ij} e^{ikR_{ij}} \tilde{y}_{4,2}^* \right| \quad (53)$$

b.z.w. $W_{RPA} = \epsilon \sqrt{\frac{2W_{\beta}}{\epsilon} - 1}$

Wegen $\lambda_{ij} \sim 1/R_{ij}^5$ ist es eine brauchbare Näherung, nur die Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn zu betrachten.

Die Summen in (35) laufen dann über die 12 nächsten Nachbarn des beliebig herausgegriffenen Moleküls i . k, m, R_{ij} sollen in einem kartesischen Koordinatensystem angegeben werden, dessen Achsen parallel zu den Würfelkanten des fcc-Gitters sind. Nach Ausführen der Summation erhält man:

$$E_H^{\text{Bell + Fairbairn}} = -\frac{7}{\lambda} \lambda N \quad \epsilon = \frac{\lambda}{2} \lambda \quad (54)$$

$$W_{\beta}(k) = \frac{\lambda}{4} \left[4\lambda - 12 \cos u \cdot \cos v + 13 \cos u (\cos u + \cos v) \right. \\ \left. \pm \sqrt{25^2 \cos^2 u (\cos u - \cos v)^2 + 20^2 \sin^2 u \cdot \sin^2 v} \right] \quad (55)$$

mit der Abkürzung

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \frac{a}{2} k = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix} \quad a = \text{Gitterkonstante} \quad (56)$$

Diskussion von (55) ergibt:

$$1\lambda \leq W_{\beta}(k) \leq 26\lambda \quad (57)$$

D. h. die Breite der Energielücke (1λ) ist klein gegen die Breite des Spektrums (25λ), weswegen man für diesen Fall vermuten kann, daß die einfache Bloch'sche Spinwellennäherung unzureichend ist.

Betrachtet man die Ergebnisse der RPA, nämlich

$$\omega_{RPA} = \varepsilon \sqrt{\frac{2W_B}{\varepsilon} - 1} = 10,5\lambda \cdot \sqrt{\frac{W_B}{5,25\lambda} - 1} \quad (58)$$

so sieht man, daß in der Tat ω_{RPA} für gewisse k -Werte imaginär wird, d.h., daß das Modell von Bell und Fairbain sogar instabil ist. Diese Instabilität hat man in der Bloch'schen Näherung völlig übersehen.

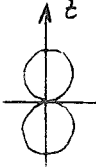
Dies bestätigt das Ergebnis von Raich und James, daß es eine energetisch tiefer liegende Grundzustandskonfiguration gibt. Dieser wenden wir uns im nächsten Kapitel zu.

IV. Der Grundzustand des festen Orthowasserstoffs

Nagai und Nakamura [16] sowie Feldsteiner [17] fanden in klassischer Rechnung, daß die folgende Anordnung von linearen Quadrupolen im fcc-Gitter die tiefste Energie liefert: In jedem der 4 einfach kubischen Untergitter des fcc-Gitters sind die Achsen aller Quadrupole parallel zueinander und außerdem parallel zu einer der 4 Raumdiagonalen. Jedem Untergitter ist eine andere der 4 Raumdiagonalen zugeordnet. Eine Zerlegung des fcc-Gitters in mehr als 4 Untergitter bringt mit großer Sicherheit keine Änderung des tiefsten Zustandes. Dies wurde bis hin zu einer Zerlegung in 32 einfach kubische Untergitter überprüft.

Raich und James [3] untersuchten mit der Methode von Bragg-Williams (bzw. mit der Methode des Weiß'schen inneren Feldes), wie die Ordnung der Orientierung der Ortho- H_2 -Moleküle von der Temperatur abhängt. Dabei nahmen sie Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen an. Sie fanden, daß sich bei $T = 0$ in jedem der 4 Untergitter alle Moleküle im Zustand $m = 0$ befinden, bezogen auf die zum jeweiligen Untergitter gehörende Raumdiagonale. [Der Zustand $J = 1, m = 0$, entspricht klassisch einer Ausrichtung des Moleküls in z-Richtung:

$$J = 1, m = 0 : Y_{1,0} = \cos \vartheta$$



entspricht

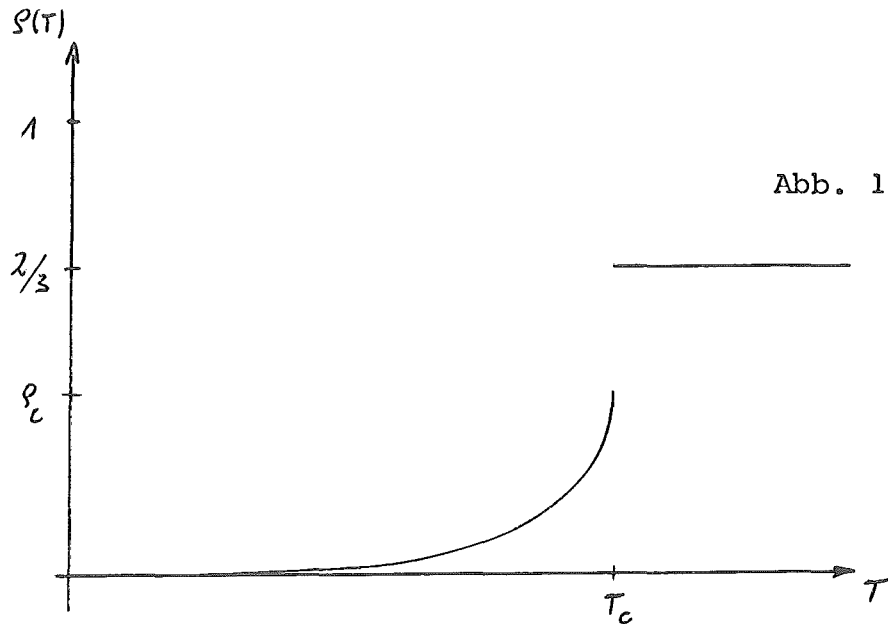


$H\text{-Atom}$

]

Die beiden zu $m = 0$ orthogonalen Zustände $m = -1$ sind entartet. Mit wachsendem T nimmt ρ (Wahrscheinlichkeit) eines angeregten Zustandes, also $m = +1$ oder $m = -1$) langsam zu und erreicht bei $T_C = 4,53^\circ K$ den Wert $\approx 0,4$. An diesem Punkt gibt es einen Phasenübergang erster Art und ρ springt abrupt auf den Wert $2/3$, der der ungeord-

neten Phase entspricht.



Eine genaue Diskussion der Ergebnisse von Raich und James in [3] mit Berechnung des $\rho(T)$ und Zeichnung der stabilen und unstabilen Äste von $\rho(T)$ findet sich in Anhang C.

Der oben beschriebene Grundzustand soll die Grundlage einer Drehimpulswellentheorie bilden. Dazu muß man ihn besser kennenlernen; insbesondere interessiert die relative Lage der Untergitter zueinander.

Es wird zunächst eine willkürliche Nummerierung der Untergitter vorgenommen:

Nr. des Untergitters	Richtung der zum Untergitter gehörigen Raumdiagonalen = Z-Achse	
g		
0	$[111]$	(1)
1	$[\bar{1}11]$	im
2	$[1\bar{1}1]$	kubischen
3	$[11\bar{1}]$	System

Diese Nummerierung hat den Vorteil, daß es eine Merkregel gibt: Die Nummer des Untergitters gibt an, die wievielte Komponente des Vektors, der die zugehörige Raumdiagonale beschreibt, mit einem negativen Vorzeichen zu versehen ist.

Ferner werden folgende Abkürzungen eingeführt:

V-System = Koordinatensystem, in dem die
Verbindungsline zweier Moleküle
Polar-Achse ist.

(g)-System = Koordinatensystem, in dem die zum
g-ten Untergitter gehörige Raumdia-
gonale Polar-Achse ist.

Für die Rotationseigenfunktionen eines Ortho-H₂-Moleküls (mit J = 1) des g-ten Untergitters wird wieder die Basis $Y_{1,m}(\Omega^g)$, $m = 0, \pm 1$ gewählt. Die Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen i und j der Untergitter (g) und (h) wird durch die Matrixelemente

$$\langle Y_{1,m_i}(\Omega_i^g) \cdot Y_{1,m_j}(\Omega_j^h) | \hat{U}_{ij}^V | Y_{1,m_i'}(\Omega_i^g) \cdot Y_{1,m_j'}(\Omega_j^h) \rangle \quad (2)$$

beschrieben.

Die auf verschiedene Untergitter-Systeme bezogenen Funktionen werden im V-System der beiden Moleküle dargestellt mittels der Transformation

$$Y_{1,m}(\Omega^g) = \sum_{m'} D_{m'm}^1(\alpha_{g,i}, \beta_{g,i}, \gamma_{g,i}) Y_{1,m'}(\Omega^V) \quad (3)$$

Dabei sind $\alpha_{g,i}, \beta_{g,i}, \gamma_{g,i}$ die Euler'schen Winkel*, um die das

*Es wurde folgende Definition der Euler'schen Winkel benutzt:

α = Drehung um die ursprüngliche z-Achse

β = Drehung um die neue y-Achse

γ = Drehung um die endgültige z-Achse

In der Literatur finden sich noch eine Reihe anderer Definitionen.

V- System in das (g)-System gedreht wird. Die Matrix D^1 findet man z. B. bei Rose, "Elementary Theory of Angular Momentum". [9] S. 67 .

$$D_{m'm}^1 = e^{-im'\alpha - im\gamma} d_{m'm}^1 \quad (4)$$

mit

$$d^1 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1+\cos\beta) & -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta & \frac{1}{2}(1-\cos\beta) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta & \cos\beta & -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta \\ \frac{1}{2}(1-\cos\beta) & \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta & \frac{1}{2}(1+\cos\beta) \end{pmatrix}$$

Um die Schreibweise zu vereinfachen und um Verwechslungen zu vermeiden, wird für die im V-System dargestellten eine neue Bezeichnung eingeführt:

Gl. (3) lautet dann

$$\varphi_g^m = \sum_{m'} D_{m'm}^1(\alpha_g, \beta_g, \gamma_g) \cdot Y_{1,m'}(\Omega^V) \quad (5)$$

und die Matrixelemente (2) lauten

$$\langle \varphi_g^{m_i(i)} \cdot \varphi_h^{m_j(j)} | Q_{ij}^V | \varphi_g^{m_i'(i)} \cdot \varphi_h^{m_j'(j)} \rangle \quad (6)$$

Jedes φ ist eine Linearkombination aus 3 Funktionen $Y_{1,m'}(\Omega^V)$.
D.h. (6) wird berechnet als Summe der 81 Matrixelemente

$$\langle m_1 m_2 | Q_{12}^V | m_1' m_2' \rangle \quad (7)$$

die in (II,6) eingeführt und im Anhang A 2 explizit aufgeführt sind.

Von diesen 81 Matrixelementen verschwinden 62 und der Rest sind einfache ganze Zahlen, so daß die Summation einfach auszuführen ist. Die Gewichte der Summanden hängen von den

Euler'schen Winkeln $\alpha_g, \beta_g, \gamma_g$ u. $\alpha_h, \beta_h, \gamma_h$ ab.

Für den Grundzustand werden nur die Funktionen φ_g^0 bzw. φ_h^0 benötigt.

$$\varphi^0 = -e^{-i\alpha} \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} Y_{1,1} + \cos\beta Y_{1,0} + e^{i\alpha} \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} Y_{1,-1} \quad (8)$$

mit Indices (g) bzw. (h).

Hierin kommt γ nicht vor. Die beiden ersten Euler'schen Winkel (α und β) geben die Winkelposition der z-Achse des (g)-bzw. (h)-Systems im V-System an.

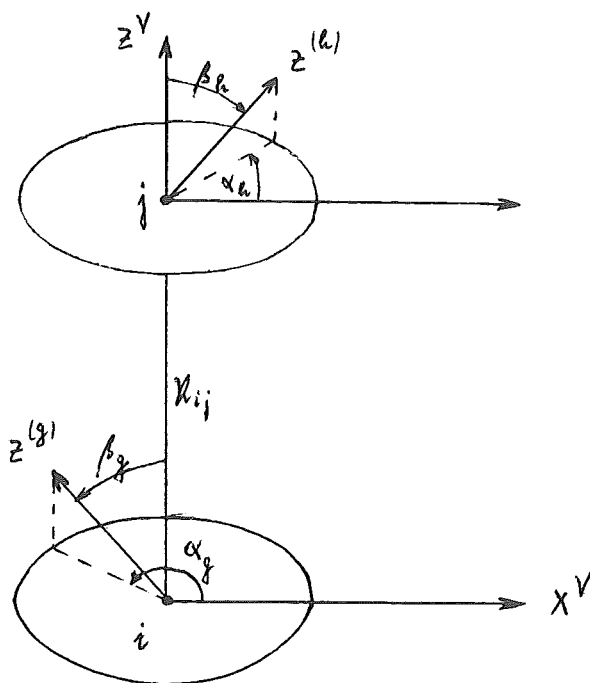


Abb. 2

Im Grundzustand befinden sich alle Moleküle im Zustand $m = 0$ bezüglich der zu ihrem Untergitter gehörenden Raumdiagonale.

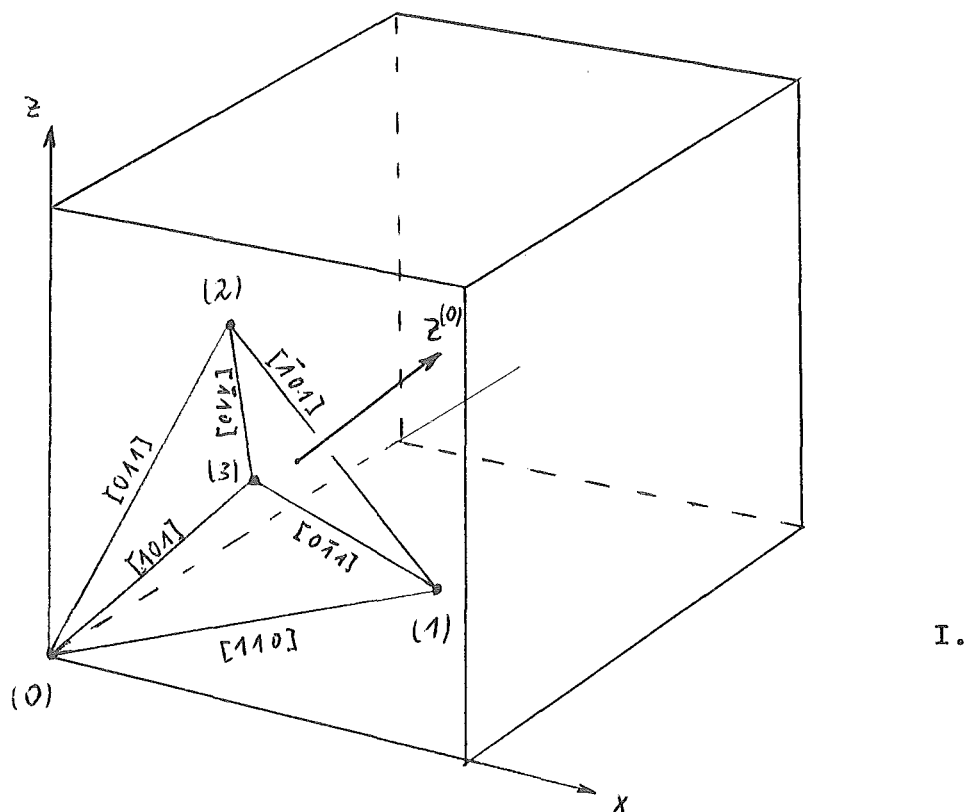
Die Energie des Gesamtsystems aus N Molekülen kann nun leicht berechnet werden:

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \lambda_{ij} \langle \varphi_g^0 \varphi_h^0 | Q_{ij}^V | \varphi_g^0 \varphi_h^0 \rangle \quad (9)$$

(speziell für nächste Nachbarn $\lambda(r_{ij}) = \lambda(r_1) = \lambda$)

Diese Energie hängt aber noch von der relativen Lage der Untergitter zueinander ab. Die von Raich und James [3] durch Variation ermittelte Grundzustandsenergie ($E_H^{R\chi} = -\frac{19}{2} \lambda N$ für Nächste-Nachbarn-Wechselwirkung) erhält man nur für die in Abb. 3 angegebenen zwei Grundtypen von Untergitterkonfigurationen. Jede andere, nicht auf diese 2 Typen zurückführbare Konfiguration liefert eine höhere Energie (Beweis folgt weiter unten).

In der Abb. 3 ist jeweils eine kubische Einheitszelle des fcc-Gitters gezeigt mit einem Tetraeder, dessen 4 Ecken von Molekülen aus je einem anderen Untergitter besetzt sind (die Zahlen an den Molekülen sind die Nummern der Untergitter). Die 6 Bindungen in diesem Tetraeder sind repräsentativ für alle im Kristall vorkommenden Nächste-Nachbar-Bindungen. Der Ursprung des kubischen Koordinatensystems in der oberen Zeichnung von Abb. 3 ist willkürlich in ein Molekül des 0.ten Untergitters gelegt worden.



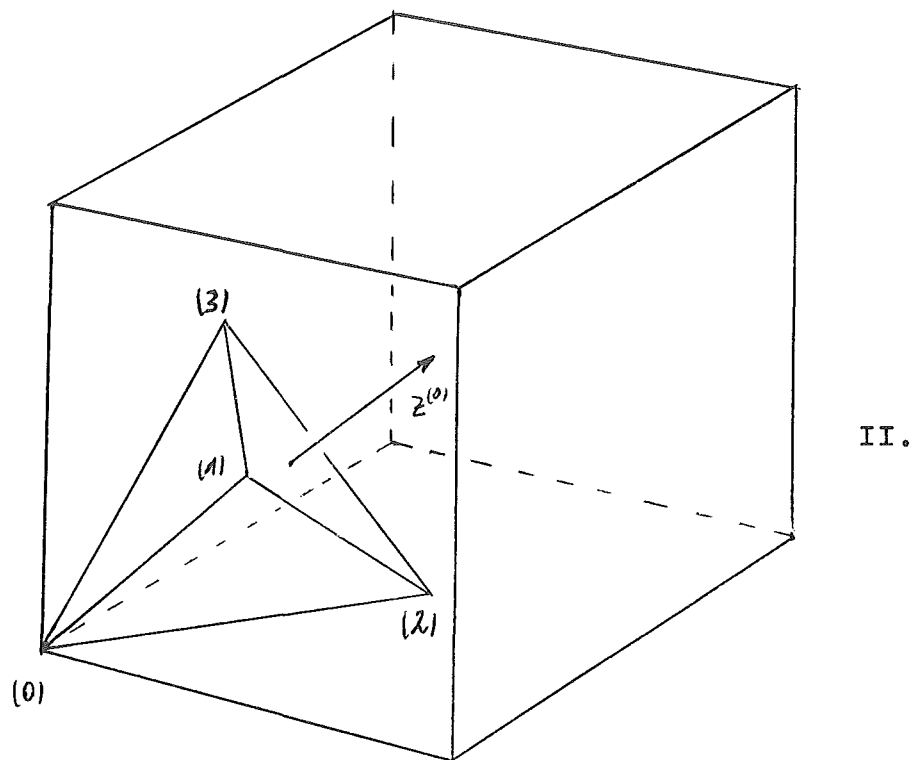
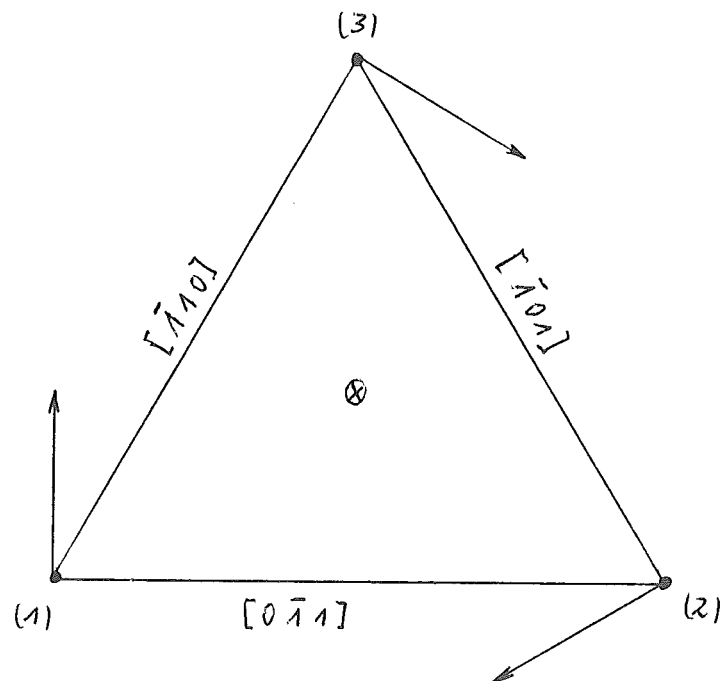
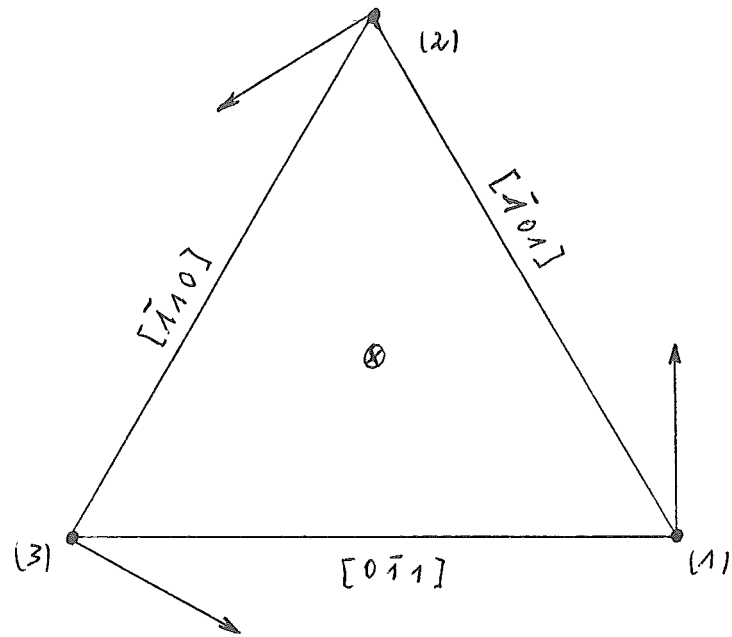


Abb. 3 Untergitterkonfigurationen

Die beiden angegebenen Konfigurationen unterscheiden sich in ihrem Schraubensinn. Abb. 4 zeigt jeweils die (111)-Ebene durch 3 Moleküle der Untergitter 1,2,3 mit den Projektionen der zugehörigen Raumdiagonalen auf diese Ebene.



$\otimes$ Durchstoßungspunkt der zu (0) gehörenden $[111]$ -Raumdiagonalen
Abb. 4

Die beiden Konfigurationen in Abb. 3 zeichnen sich dadurch aus, daß alle Nächste-Nachbar-Bindungen physikalisch gleichgeartet sind und die gleiche Energie liefern: $-\frac{19}{18} \cdot \lambda$
Im ganzen Kristall gibt es $6N$ Nächste-Nachbar-Bindungen (Oberflächeneffekte vernachlässigt). Also

$$E_H^{R\gamma} = - \frac{19}{18} \lambda \cdot 6N = - \frac{19}{3} \lambda N \quad (10)$$

Wir betrachten eine der vorkommenden Bindungen z.B.:

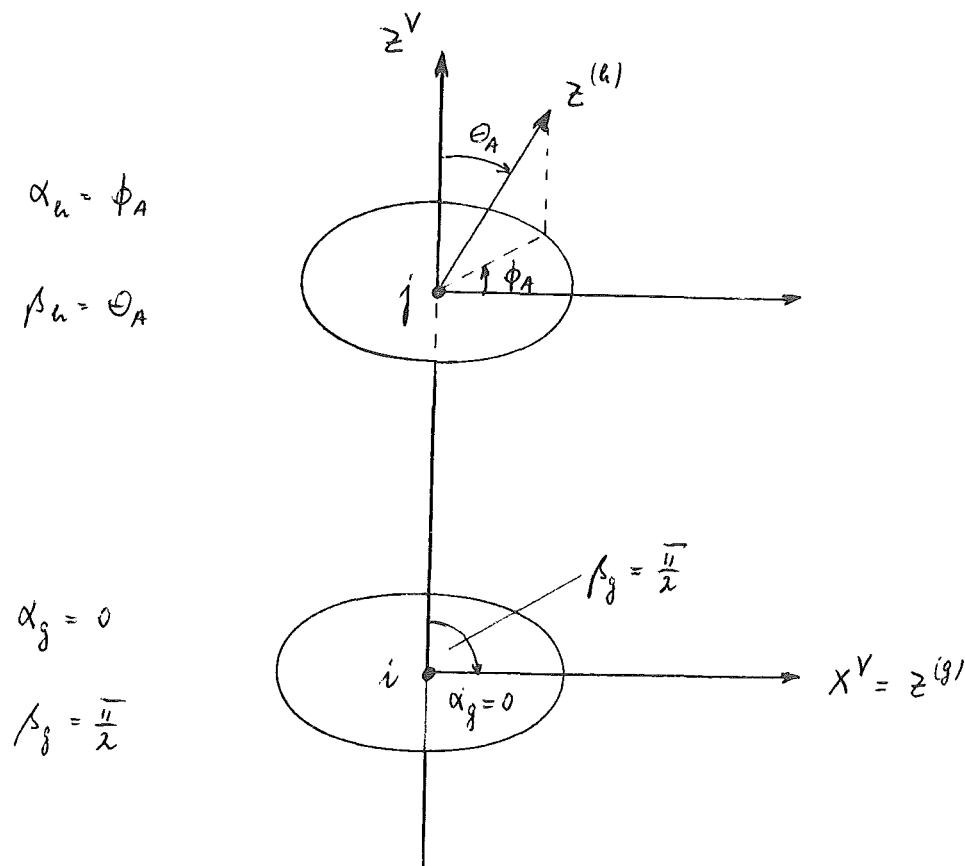


Abb. 5

wobei ϕ_A und θ_A durch die folgenden Relationen definiert sind:

$$\cos \phi_A = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\cos \Theta_A = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$

$$\sin \phi_A = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$

$$\sin \Theta_A = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

(11)

$$\phi_A \approx 54,7^\circ$$

$$\Theta_A \approx 35,3^\circ$$

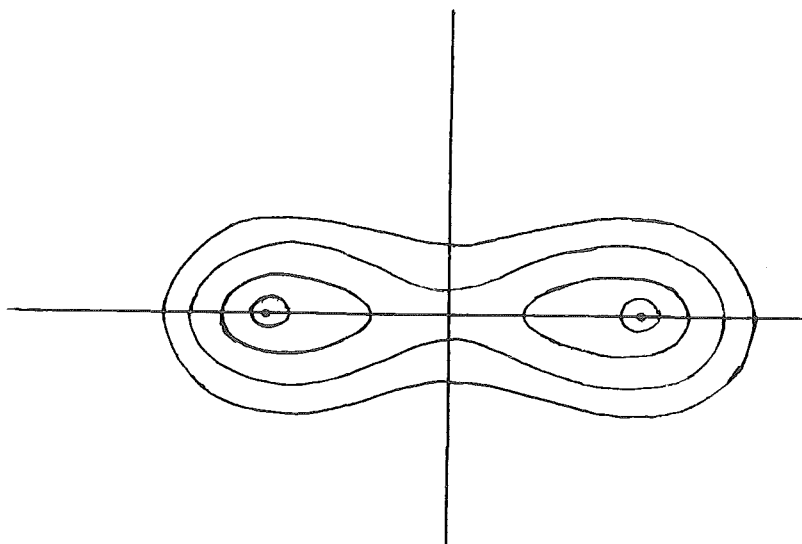


Abb. 6 Wasserstoffmolekül mit Dichte der Ladungsverteilung der Elektronen.

Wegen der Symmetrie der Wasserstoffmoleküle (Abb. 6) stellt der Fall

$$\alpha_h = \phi_A$$

$$\alpha_g = 0$$

$$\beta_h = \pi - \Theta_A$$

$$\beta_g = \frac{\pi}{2}$$

physikalisch dieselbe Situation dar wie

$$\alpha_h = \phi_A$$

$$\alpha_g = 0$$

$$\beta_h = \Theta_A$$

$$\beta_g = \frac{\pi}{2}$$

Außerdem entstehen durch Inversion der $z^{(g)}$, $z^{(h)}$ und z^V Achsen noch weitere gleichartige Fälle, insgesamt 8:

$$\alpha_u = \begin{cases} \phi_A \\ \lambda \bar{u} - \phi_A \\ \bar{u} - \phi_A \\ \bar{u} + \phi_A \end{cases} \quad \beta_u = \begin{cases} \Theta_A \\ \bar{u} - \Theta_A \end{cases} \quad \begin{matrix} \alpha_g = 0 \\ \beta_g = \frac{\pi}{2} \end{matrix} \quad (12)$$

(Außerdem kann man natürlich die Indices g und h vertauschen).

Durch Berechnung der α und β kann man sich davon überzeugen, daß alle Nächste-Nachbarn-Bindungen, die in den in Abb. 3 gezeigten Konfigurationen vorkommen, vom Typ (12) sind und die Energie

$$\lambda \langle \varphi_g^0 \varphi_u^0 | Q_{ij}^V | \varphi_g^0 \varphi_u^0 \rangle = -\frac{19}{18} \lambda \quad \text{liefere.}$$

$$\text{Damit } E_H^{(1)} = -\frac{19}{3} \lambda N \quad \text{nach (10).}$$

Jede andere Konfiguration der Untergitter liefert eine höhere Energie. Denn neben dem bisher untersuchten Bindungstyp (12), bei dem einer der Winkel β gleich $\frac{\pi}{2}$ war und der andere gleich Θ_A oder $\bar{u} - \Theta_A$, treten jetzt noch zwei andere Typen auf:

$$1) \quad \beta_g = \beta_u = \frac{\pi}{2} \quad (13)$$

$$2) \quad \beta_g \text{ und } \beta_u \neq \frac{\pi}{2} \quad (14)$$

nämlich

$$\begin{aligned} \cos \beta_g &= \pm \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & \cos \beta_u &= \pm \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \\ \sin \beta_g &= \sin \beta_u = \frac{1}{\sqrt{3}} \end{aligned}$$

Bestimmt man die zugehörigen Winkel α und berechnet

$\langle \varphi_g^0 \varphi_u^0 | Q_{ij}^V | \varphi_g^0 \varphi_u^0 \rangle$, so ergibt sich in beiden Fällen eine höhere Energie als $-\frac{19}{18} \lambda$. Damit ist gezeigt, daß die in Abb. 3 angegebenen Untergitterkonfigurationen die niedrigste Energie liefern.

Der Beitrag der übernächsten Nachbarn läßt sich übrigens leicht berechnen, da diese stets zum selben Untergitter gehören. Dadurch wird die Darstellung der $\chi_{1,0}$ im V-System nicht benötigt.

Nach Anhang A 3

$$\langle \chi_{1,0}(\mathbf{Q}_i) \chi_{1,0}(\mathbf{Q}_j) | W_{ij}(\mathbf{Q}_{ij}) | \chi_{1,0}(\mathbf{Q}_i) \cdot \chi_{1,0}(\mathbf{Q}_j) \rangle \quad (15)$$

$$= 4 \lambda_{ij} P_4(\cos \epsilon_{ij})$$

$$= 4 \lambda(R_2) P_4(\pm 1/\sqrt{3})$$

$$= -\frac{14}{9} \lambda(R_2)$$

mit $R_2 = \sqrt{2} R_1$ Abstand
übernächster Nachbarn.

$\cos \epsilon_{ij} = +\frac{1}{\sqrt{3}}$ oder $-\frac{1}{\sqrt{3}}$ für
alle Bindungen.

Insgesamt gibt es $3N$ Bindungen; der Beitrag der übernächsten Nachbarn ist dann

$$= -\frac{14}{9} \lambda(R_2) \cdot 3N = -\frac{14}{9} \frac{1}{4\sqrt{2}} \lambda(R_1) \cdot 3N = -\frac{7}{6\sqrt{2}} \lambda N \quad (16)$$

Zusammen erhält man als Grundzustandsenergie

$$E_H^{R_1^{(2)}} = -\lambda N \left\{ \frac{14}{3} + \frac{7}{6\sqrt{2}} \right\} \quad (17)$$

Das bedeutet gegenüber $E_H^{R_1^{(1)}}$ eine Absenkung um ca. 12%.

Bei Mitnahme der Nachbarn höherer Ordnung verläuft die Rechnung analog dem in diesem Kapitel benutzten Verfahren für die nächsten Nachbarn.

Eine für das folgende sehr wichtige Überlegung ist diese: Obwohl es 2 Konfigurationen (Abb. 3) mit derselben Grundzustandsenergie E_u gibt, spielt diese Entartung für eine Drehimpulswellentheorie praktisch keine Rolle. Der Übergang von einer Konfiguration zur anderen erfordert nämlich sicherlich viel umfangreichere Änderungen in der Orientierung der Moleküle als die Anregung eines Moleküls von $m = 0$ nach $m = \pm 1$. Anders ausgedrückt: Der Potentialwall zwischen den beiden Grundzustand-Konfigurationen ist im Vergleich zu den in der Drehimpulswellentheorie betrachteten Anregungen sehr hoch. Da außerdem die Anregungsenergien beider Konfigurationen gleich groß sind, ist es gerechtfertigt, die Drehimpulswellentheorie auf einer der beiden aufzubauen. Es wird hier willkürlich die erste (in Abb. 3) genommen. Die Rechnung mit der anderen Konfiguration verläuft analog und bringt die gleichen Ergebnisse.

V. Drehimpulswellentheorie für festen Ortho-H₂

Wir wollen die Rechnungen des Kapitels III auf den Fall verallgemeinern, daß eine kubische Elementarzelle 4 Moleküle enthält. Jedes dieser Moleküle gehört zu einem anderen der 4 einfach kubischen Untergitter g ($g = 0, 1, 2, 3$) aus denen das fcc-Gitter aufgebaut ist.

Die Position eines Moleküls im Gitter beschreiben wir, indem wir die kubische Zelle, in der es sich befindet, durch einen Vektorindex $\mathcal{M} = (m_1, m_2, m_3)$ charakterisieren, und die Lage innerhalb der Zelle durch einen Vektor $\mathcal{R}_g$. Die Ortskoordinate des Moleküls $r \equiv (\mathcal{M}, g)$ in Zelle $\mathcal{M}$ und Untergitter g ist dann $\mathcal{R}_r = a(\mathcal{M} + \mathcal{R}_g)$, wobei a die Gitterkonstante ist.

In jedem Untergitter ist eine andere der 4 Raumdiagonalen d_g Quantisierungsachse. In (IV,1) wurde die folgende Zuordnung zwischen dem Index g und den Raumdiagonalen gewählt:

$$d_0 = [111], \quad d_1 = [\bar{1}11], \quad d_2 = [1\bar{1}1], \quad d_3 = [11\bar{1}] \quad (1)$$

Im Hartree-Grundzustand befinden sich alle Moleküle im Zustand $m = 0$ bezüglich der Achsen (1). Dabei sind nach Kapitel IV im Prinzip zwei Untergitterkonfigurationen möglich (Siehe Abb. 3):

$$\text{I. } \mathcal{R}_0 = 0; \quad \mathcal{R}_1 = \frac{1}{2} [110]; \quad \mathcal{R}_2 = \frac{1}{2} [\bar{0}11]; \quad \mathcal{R}_3 = \frac{1}{2} [101] \quad (2)$$

$$\text{II. } \mathcal{R}_0 = 0; \quad \mathcal{R}_1 = \frac{1}{2} [101]; \quad \mathcal{R}_2 = \frac{1}{2} [110]; \quad \mathcal{R}_3 = \frac{1}{2} [011]$$

Wie im letzten Abschnitt des vorigen Kapitels erläutert, genügt es, nur die Konfiguration I zu betrachten.

Die Drehimpulswellentheorie verläuft nun genau analog Kapitel III. Wir müssen nur beachten, daß der Index i jetzt (M, g) bedeutet und $j \equiv (M, h)$. Außerdem müssen die Funktionen $|\mu_i\rangle = Y_{1,\mu}(R_i)$ einen zusätzlichen Index g erhalten, der angibt, in welchem der (g) -Systeme sie definiert sind; d.h. welche der Achsen d_g Quantisierungsachse ist.

Wie in Kapitel IV verwenden wir die Abkürzung: $Y_{1,\mu}(R_i^g) \equiv \varphi_g^{\mu}(i)$
Die Matrixelemente

$$\langle \mu_i^F | W | \nu_j^g \rangle = \langle \mu_i^F | W_{ij} | \nu_j^g \rangle$$

lauten dann

$$\langle \varphi_g^{\mu}(i) \varphi_h^{\nu}(j) | W | \varphi_g^{\mu}(i) \cdot \varphi_h^{\nu}(j) \rangle = \langle \varphi_g^{\mu} \varphi_h^{\nu} | W_{ij} | \varphi_g^{\mu} \varphi_h^{\nu} \rangle \quad (3)$$

Es ist nicht nötig, die in Kapitel III durchgeführten Rechnungen für den verallgemeinerten Fall nochmals hinzuschreiben, da die einzige formale Änderung darin besteht, alle 1-Teilchen-Wellenfunktionen zusätzlich mit einem Index g bzw. h zu versehen.

Die RPA-Gleichungen lauten:

$$(\omega - \varepsilon^{\alpha}) \sigma_i^{\alpha 0} = \sum_{j,\beta} [\langle \varphi_g^{\alpha} \varphi_h^0 | W_{ij} | \varphi_g^0 \varphi_h^{\beta} \rangle \sigma_i^{\beta 0} + \langle \varphi_g^{\alpha} \varphi_h^{\beta} | W_{ij} | \varphi_g^0 \varphi_h^0 \rangle \sigma_i^{\beta 0}] \quad (4a)$$

$$-(\omega + \varepsilon^{\alpha}) \sigma_i^{0\alpha} = \sum_{j,\beta} [\langle \varphi_g^{\alpha} \varphi_h^0 | W_{ij} | \varphi_g^0 \varphi_h^{\beta} \rangle^* \sigma_i^{0\beta} + \langle \varphi_g^{\alpha} \varphi_h^{\beta} | W_{ij} | \varphi_g^0 \varphi_h^0 \rangle^* \sigma_i^{0\beta}] \quad (4b)$$

Für die Matrixelemente gelten die Relationen (III, 26 bis 29):

$$\langle \varphi_g^{\alpha} \varphi_h^0 | W_{ij} | \varphi_g^{\alpha} \varphi_h^0 \rangle = \langle \varphi_g^{\bar{\alpha}} \varphi_h^0 | W_{ij} | \varphi_g^{\bar{\alpha}} \varphi_h^0 \rangle \quad (5)$$

Hieraus folgt $\varepsilon^{\alpha} = \varepsilon^{\bar{\alpha}} = \varepsilon$

$$\begin{aligned} \langle \varphi_g^{\alpha} \varphi_h^{\alpha} | W_{ij} | \varphi_g^0 \varphi_h^0 \rangle &= -\langle \varphi_g^{\alpha} \varphi_h^0 | W_{ij} | \varphi_g^0 \varphi_h^{\bar{\alpha}} \rangle = -\langle \varphi_g^{\bar{\alpha}} \varphi_h^0 | W_{ij} | \varphi_g^0 \varphi_h^{\alpha} \rangle^* \\ \langle \varphi_g^{\alpha} \varphi_h^{\bar{\alpha}} | W_{ij} | \varphi_g^0 \varphi_h^0 \rangle &= -\langle \varphi_g^{\alpha} \varphi_h^0 | W_{ij} | \varphi_g^0 \varphi_h^{\alpha} \rangle = -\langle \varphi_g^{\bar{\alpha}} \varphi_h^0 | W_{ij} | \varphi_g^0 \varphi_h^{\bar{\alpha}} \rangle^* \end{aligned} \quad (6)$$

Dadurch können die Gleichungen (4) zusammengefaßt werden zu:

$$\bar{\sigma}_i^{\alpha\alpha} - \bar{\sigma}_i^{\alpha\bar{\alpha}} = \left(\frac{1}{\omega - \varepsilon} - \frac{1}{\omega + \varepsilon} \right) \sum_{\beta} \sum_{j'} \langle \varphi_{\beta}^{\alpha} \varphi_{\alpha}^0 | W_{ij} | \varphi_{\beta}^0 \varphi_{\alpha}^{\beta} \rangle (\bar{\sigma}_i^{\beta\alpha} - \bar{\sigma}_i^{\beta\bar{\beta}}) \quad (7)$$

$i \equiv (m, g) ; j \equiv (m, h)$

Der Ansatz in Form ebener Wellen lautet hier:

$$\bar{\sigma}_i^{\alpha\alpha} - \bar{\sigma}_i^{\alpha\bar{\alpha}} = \bar{\sigma}_{m,g}^{\alpha\alpha} - \bar{\sigma}_{m,g}^{\alpha\bar{\alpha}} = c_g^{\alpha} e^{i k R_i} \quad (8)$$

mit $R_i = a(m + r_g)$

Wir erhalten ein Eigenwertproblem der Ordnung 8 :

$$\sum_{\beta, h} S_{g h}^{\alpha \beta} c_h^{\beta} = \frac{\omega^2 + \varepsilon^2}{2\varepsilon} c_g^{\alpha} \quad i \quad \begin{matrix} \alpha, \beta = \pm 1 \\ g, h = 0, 1, 2, 3 \end{matrix} \quad (9)$$

mit

$$S_{g h}^{\alpha \beta} = \varepsilon \delta_{g h}^{\alpha \beta} + \sum_{\alpha'} e^{i k R_{ij}} \langle \varphi_{\beta}^{\alpha} \varphi_{\alpha}^0 | W_{ij} | \varphi_{\beta}^0 \varphi_{\alpha}^{\beta} \rangle \quad (10)$$

Für den Fall der Bloch'schen Näherung erhalten wir in genauer Analogie zu Kapitel III das Eigenwertproblem:

$$\sum_{\beta, h} S_{g h}^{\alpha \beta} c_h^{\beta} = \omega_B c_g^{\alpha} \quad (11)$$

d.h. es gilt auch hier die Beziehung

$$\omega = \omega_{RPA} = \varepsilon \sqrt{\frac{2\omega_B}{\varepsilon} - 1} \quad (12)$$

Wegen der Relationen (5), (6) besitzt die Säkularmatrix S die folgenden Symmetrien:

- 1.) S ist hermitisch
- 2.) $S_{g h}^{\alpha \alpha} = (S_{g h}^{\bar{\alpha} \bar{\alpha}})^* = S_{h g}^{\bar{\alpha} \bar{\alpha}}$ wegen 1.) (13)
- 3.) $S_{g h}^{\alpha \bar{\alpha}} = (S_{g h}^{\bar{\alpha} \alpha})^* = S_{h g}^{\alpha \bar{\alpha}}$ wegen 1.)

Durch Ausnutzung dieser Symmetrien brauchen nur noch 14 der 64 Elemente von S explizit berechnet zu werden.

Die in $S_{g h}^{\alpha, \bar{\alpha}}$ vorkommenden Matrixelemente

$$\langle \psi_g^{\alpha} \psi_h^{\bar{\alpha}} | W_{ij} | \psi_g^0 \psi_h^0 \rangle \quad (14)$$

werden in gleicher Weise berechnet wie das Element

$\langle \psi_g^0 \psi_h^0 | W_{ij} | \psi_g^0 \psi_h^0 \rangle$ in Kapitel IV: Wir stellen die Funktionen ψ im V-System der Moleküle i und j dar:

$$\psi_g^m(i) = \sum_{m'} D_{m'm}^1(\alpha_{g,i}, \beta_{g,i}, \gamma_{g,i}) Y_{1,m'}(\Omega_i^V) \quad (15)$$

$$\psi_h^m(j) = \sum_{m'} D_{m'm}^1(\alpha_{h,j}, \beta_{h,j}, \gamma_{h,j}) Y_{1,m'}(\Omega_j^V)$$

Dementsprechend nehmen wir für W_{ij} die in (II,4 bis 6) angegebene Darstellung im V-System, also

$$W_{ij} = \lambda_{ij} \cdot Q_{ij}^V \quad (16)$$

Die Matrixelemente (14) werden dann als Linearkombination der in Anhang A 2 angegebenen Matrixelemente $\langle m_1 m_2 | Q_{12}^V | m_1' m_2' \rangle$ berechnet, wobei die Gewichte der Summanden von den Euler'schen Winkeln $\alpha_{g,i}, \beta_{g,i}, \gamma_{g,i}$ und $\alpha_{h,j}, \beta_{h,j}, \gamma_{h,j}$ abhängen.

Bevor wir dies tatsächlich durchführen können, müssen wir noch festlegen, von wo ab wir die Winkel γ zählen; d.h. wir müssen die x- und y-Achsen der (g)-Systeme festlegen. Bisher genügte die Festlegung der z-Achsen (IV,1),

da bei der Berechnung von $\langle \varphi_j^0 \varphi_a^0 | W_{ij} | \varphi_g^0 \varphi_a^0 \rangle$ die Winkel γ nicht auftraten (IV,8).

Es ist nicht möglich, die Eigenwerte der (8x8)-Matrix S mit einem analytischen Verfahren allgemein zu bestimmen. Aber wenn man die x- und y-Achsen der g -Systeme möglichst symmetrisch bezüglich einer der Raumdiagonalen = $z^{(g)}$ -Achsen wählt, so hat man die Chance, durch relativ einfache Ansätze die Säkularmatrix für Wellen in Richtung dieser Raumdiagonalen zu reduzieren und die Eigenwerte und -vektoren analytisch zu bestimmen.

Es wird willkürlich die $[111]$ -Raumdiagonale = $z^{(0)}$ -Achse dazu ausersehen.

Symmetrisch soll heißen, daß bei einer Drehung um $n \cdot 120^\circ$ um diese Achse die Koordinatensysteme der übrigen 3 Untergitter ineinander überführt werden. Das kann man z.B. durch folgende Wahl erreichen:

<u>Untergitter</u>	<u>Richtung der z-Achse</u>	<u>Richtung der x-Achse</u>	
0	$[111]$	$[\bar{1}10]$	
1	$[\bar{1}11]$	$[0\bar{1}1]$	
2	$[1\bar{1}1]$	$[10\bar{1}]$	(17)
3	$[11\bar{1}]$	$[\bar{1}10]$	

Damit sind auch die y-Achsen eindeutig festgelegt.

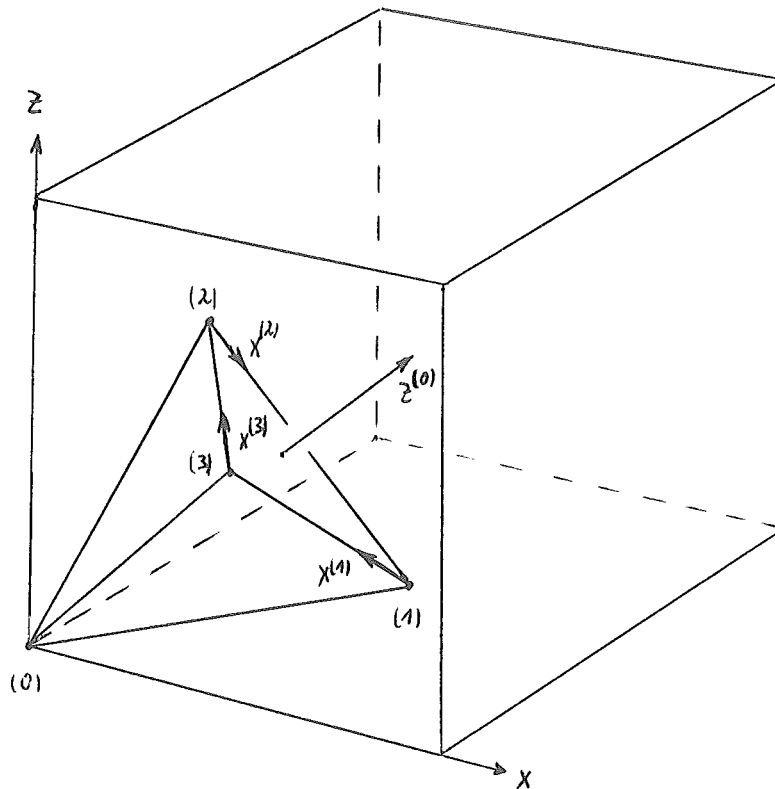


Abb. 7

Damit ist alles Wesentliche zur Berechnung der Matrixelemente von S gesagt.

Die Bestimmung der zu den einzelnen Bindungen gehörenden Euler'schen Winkel entsprechend der Festlegung in (17), die Berechnung der Matrixelemente (14) wie beschrieben und das Einsetzen in Gleichung (10) soll nicht im einzelnen vorgeführt werden. Es folgen die Ergebnisse für den Fall, daß nur die Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt werden. Dies ist wegen $\lambda_{ij} \sim 1/R_{ij}^5$ eine brauchbare Näherung. Alle in den nächsten Kapiteln angegebenen Ergebnisse gelten nur in dieser Näherung.

Mit den Abkürzungen:

$$\vec{u} = \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \frac{a}{2} \vec{k}_i \quad ; \quad a = \text{Gitterkonstante} \quad (18)$$

$$e^+ = e^{+\frac{2\pi}{3}i}, \quad e^- = e^{-\frac{2\pi}{3}i} \quad (19)$$

$$A = \frac{37 + 25\sqrt{3}i}{18}, \quad R = \frac{40}{18}, \quad J = \frac{10 \cdot \sqrt{3}}{18}i \quad (20)$$

folgt für

$$S = \begin{pmatrix} S^{++} & S^{+-} \\ S^{-+} & S^{--} \end{pmatrix} \quad (21)$$

$$S^{++} = \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 19 & Ae^{-\cos u \cdot \cos v} & Ae^{+\cos v \cdot \cos w} & A \cos u \cdot \cos w \\ \hline A^* e^{+\cos u \cdot \cos v} & 19 & -Re^{+\cos u \cdot \cos w} & -Re^{-\cos v \cdot \cos w} \\ & & -Je^{+\sin u \cdot \sin w} & -J^* e^{-\sin v \cdot \sin w} \\ \hline A^* e^{-\cos v \cdot \cos w} & -Re^{-\cos u \cdot \cos w} & 19 & -Re^{+\cos u \cdot \cos v} \\ & -J^* e^{-\sin u \cdot \sin w} & & -Je^{+\sin u \cdot \sin v} \\ \hline A^* \cos u \cdot \cos w & -Re^{+\cos v \cdot \cos w} & -Re^{-\cos u \cdot \cos v} & 19 \\ & -Je^{+\sin v \cdot \sin w} & -J^* e^{-\sin u \cdot \sin v} & \\ \hline \end{array}$$

(22)

$$S^{+-} = \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \begin{array}{c} 0 \\ \\ \end{array} & \begin{array}{c} Re^{-\cos n \cdot \cos v} \\ + Ie^{-\sin n \cdot \sin v} \end{array} & \begin{array}{c} Re^{+\cos v \cdot \cos w} \\ + Ie^{+\sin v \cdot \sin w} \end{array} & \begin{array}{c} R \cos n \cdot \cos w \\ + I \sin n \cdot \sin w \end{array} \\ \hline \begin{array}{c} Re^{-\cos n \cdot \cos v} \\ + Ie^{-\sin n \cdot \sin v} \end{array} & 0 & -A^* \cos n \cdot \cos w & -A^* \cos v \cdot \cos w \\ \hline \begin{array}{c} Re^{+\cos v \cdot \cos w} \\ + Ie^{+\sin v \cdot \sin w} \end{array} & -A^* \cos n \cdot \cos w & 0 & -A^* \cos n \cdot \cos v \\ \hline \begin{array}{c} R \cos n \cdot \cos w \\ + I \sin n \cdot \sin w \end{array} & -A^* \cos v \cdot \cos w & -A^* \cos n \cdot \cos v & 0 \\ \hline \end{array}$$

(23)

und $S^{--} = (S^{++})^{\dagger}$ wegen (13) (24)

$S^{-+} = (S^{+-})^{\dagger}$ wegen (13) (25)

In den folgenden Kapiteln werden die Eigenwerte von S ermittelt, die nach (11) identisch sind mit $\omega_B(k)$. Die RPA-Energien erhält man aus (12):

$$\omega_{RPA}(k) = \varepsilon \sqrt{\frac{2\omega_B(k)}{\varepsilon} - 1} \quad (26)$$

(mit $\varepsilon = 19 [\lambda]$, da wir nur die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigen)

Der Einfachheit halber werden jedoch meist nur die Formeln für ω_B explizit angegeben.

Bei den Matrixelementen $S_{gh}^{\alpha\beta}$ in (22,23) ist der Faktor $\lambda(R_1) = \lambda$ überall weggelassen. Wir erhalten daher die Eigenwerte von S, und damit auch ω_Z und ω_{RPA} , in der Einheit $\lambda = 0,0564$ meV.

VI. Reduktion der Säkularmatrix für Wellen in speziellen Richtungen. Dispersionskurven

Die Raumdiagonalen ($\pm k_x = \pm k_y = \pm k_z$) sind 3-zählige Symmetrieachsen. Eine Drehung um n. 120° um eine dieser Achsen überführt den Grundzustand in sich selber.

Da die Wahl der Koordinatensysteme in den Untergittern willkürlich ist, kann man i.A. nicht erwarten, daß auch die analytische Beschreibung des physikalischen Zustandes bei einer der oben genannten Drehungen dieselbe bleibt.

Im vorigen Kapitel wurde jedoch gezeigt, daß man die Koordinatensysteme so wählen kann, daß bei Drehung um eine bestimmte Raumdiagonale immerhin die Koordinatensysteme der 3 übrigen, nicht zu dieser Raumdiagonalen gehörenden Untergitter ineinander überführt werden.

Die Wahl wurde in (V, 17) speziell so getroffen, daß bei Drehung um n. 120° um $z^{(0)}$ die Untergitter-Systeme (1), (2), (3) ineinander überführt werden.

Man kann nun erwarten, daß die Matrix S für $k_x = k_y = k_z$ ($z^{(0)}$ -Achse) eine Struktur aufweist, die diese Drehsymmetrie sichtbar macht, und daß S sich für diesen Fall reduzieren läßt.

Betrachtet werde zunächst eine Welle, zu der die einzelnen Untergitter nur Beimischungen in Richtung von $z^{(0)}$ liefern, also eine Art longitudinale Welle. Die Untergitter (1), (2), (3) liegen zu $z^{(0)}$ symmetrisch, weshalb ihre Beiträge gleich groß sein müssen. Deshalb werden die 2. bis 4. und 6. bis 8. Komponente des Eigenvektors

$$\mathcal{L} = (c_0^+, c_1^+, c_2^+, c_3^+, c_0^-, c_1^-, c_2^-, c_3^-) \quad (1)$$

einander gleich gesetzt:

$$c_1^+ = c_2^+ = c_3^+ = a_1, \quad c_1^- = c_2^- = c_3^- = b_1 \quad (2)$$

Über den Beitrag von (o) läßt sich zunächst noch nichts sagen, weshalb hierfür noch eigene Parameter freigehalten werden. Damit lautet der Ansatz:

$$\chi_L = (a_0, a_1, a_1, a_1, b_0, b_1, b_1, b_1) \quad (3)$$

Eine weitere Normalschwingung muß hierzu orthogonal sein. Die Untergitter (1), (2), (3) werden samt den zugehörigen Koordinatensystemen bei Drehung um n. 120° um $Z^{(o)}$ ineinander überführt. Deshalb werden die Beiträge von (1), (2), (3) so angesetzt, daß sich die Phasen um jeweils $120^\circ = 2\pi/3$ unterscheiden. Also eine Art zirkularpolarisierte Welle. Der Beitrag von (o) wird wieder offengelassen.

Damit

$$\chi_{T1} = (a_0, a_1 e^+, a_1 e^-, a_1, e_0, e_1 e^+, e_1 e^-, e_1) \quad (4)$$

$$(\text{mit } e^+ = e^{+2\pi i/3}, \quad e^- = e^{-2\pi i/3})$$

bzw.

$$\chi_{T2} = (f_0, f_1 e^-, f_1 e^+, f_1, g_0, g_1 e^-, g_1 e^+, g_1) \quad (5)$$

bei Polarisation mit entgegengesetztem Drehsinn.

Wir betrachten nun S für den Fall $k_x = k_y = k_z$ bzw.
 $u = v = w = \xi$ in dimensionslosen Koordinaten.

$$S^{++} = \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 1q & Ae^{-\cos^2 \xi} & Ae^{+\cos^2 \xi} & A \cos^2 \xi \\ \hline A^* e^{+\cos^2 \xi} & 1q & -Re^{+\cos^2 \xi} & -Re^{-\cos^2 \xi} \\ & & -Je^{+\sin^2 \xi} & -J^* e^{-\sin^2 \xi} \\ \hline A^* e^{-\cos^2 \xi} & -Re^{-\cos^2 \xi} & 1q & -Re^{+\cos^2 \xi} \\ & & & -Je^{+\sin^2 \xi} \\ \hline A^* \cos^2 \xi & -Re^{+\cos^2 \xi} & -Re^{-\cos^2 \xi} & 1q \\ & & -J^* e^{-\sin^2 \xi} & \\ \hline \end{array} \quad (6)$$

$$S^{--} = (S^{++})^\dagger$$

$$S^{+-} = \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0 & Re^{-\cos^2 \xi} & Re^{+\cos^2 \xi} & R \cos^2 \xi \\ & +Je^{-\sin^2 \xi} & +Je^{+\sin^2 \xi} & +J \sin^2 \xi \\ \hline Re^{-\cos^2 \xi} & 0 & -A^* \cos^2 \xi & -A^* \cos^2 \xi \\ +Je^{-\sin^2 \xi} & & & \\ \hline Re^{+\cos^2 \xi} & -A^* \cos^2 \xi & 0 & -A^* \cos^2 \xi \\ +Je^{+\sin^2 \xi} & & & \\ \hline R \cos^2 \xi & -A^* \cos^2 \xi & -A^* \cos^2 \xi & 0 \\ +J \sin^2 \xi & & & \\ \hline \end{array} \quad (7)$$

$$S^{-+} = (S^{+-})^\dagger$$

Wir haben die Eigenwertgleichung

$$\hat{S} \hat{\chi} = \omega_B \hat{\chi} \quad (8)$$

zu lösen. Als erstes setzen wir für $\hat{\chi}$ den Ansatz $\hat{\chi}_L$ aus (3) ein und erhalten die folgenden 8 Gleichungen:

$$19 a_0 = \omega_B a_0 \quad (9)$$

$$A^* e^{+\cos^2 \xi} a_0 + \delta_1 a_1 + (R \cos^2 \xi + J \sin^2 \xi) e^- b_0 + \delta_2^* b_1 = \omega_B a_1 \quad (10)$$

$$A^* e^{-\cos^2 \xi} a_0 + \delta_1 a_1 + (R \cos^2 \xi + J \sin^2 \xi) e^+ b_0 + \delta_2^* b_1 = \omega_B a_1 \quad (11)$$

$$A^* \cos^2 \xi a_0 + \delta_1 a_1 + (R \cos^2 \xi + J \sin^2 \xi) b_0 + \delta_2^* b_1 = \omega_B a_1 \quad (12)$$

$$19 b_0 = \omega_B a_0 \quad (13)$$

$$(R \cos^2 \xi + J^* \sin^2 \xi) e^+ a_0 + \delta_2 a_1 + A e^{-\cos^2 \xi} b_0 + \delta_1 b_1 = \omega_B b_1 \quad (14)$$

$$(R \cos^2 \xi + J^* \sin^2 \xi) e^- a_0 + \delta_2 a_1 + A e^{+\cos^2 \xi} b_0 + \delta_1 b_1 = \omega_B b_1 \quad (15)$$

$$(R \cos^2 \xi + J^* \sin^2 \xi) a_0 + \delta_2 a_1 + A \cos^2 \xi b_0 + \delta_1 b_1 = \omega_B b_1 \quad (16)$$

mit den Abkürzungen: (17)

$$\delta_1 = 19 + R \cos^2 \xi + J^* J \sin^2 \xi$$

$$\delta_2 = -2A \cos^2 \xi \quad (18)$$

Man überzeugt sich leicht davon, daß sich die Gleichungen (9) - (16) nur erfüllen lassen, wenn $a_0 = b_0 = 0$ ist. Dann sind die Gleichungen (9) und (13) identisch Null, (10) bis (12) und (14) bis (16) sind jeweils untereinander gleich. Es verbleiben 2 linear unabhängige Gleichungen:

$$\delta_1 a_1 + \delta_2^* b_1 = \omega_B a_1 \quad (19)$$

$$\delta_2 a_1 + \delta_1 b_1 = \omega_B b_1$$

oder

$$S_{II} \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix} = \omega_B \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix}$$

mit

$$S_{II} = \begin{pmatrix} \delta_1 & \delta_2^* \\ \delta_2 & \delta_1 \end{pmatrix} \quad (20)$$

Die Lösung der charakteristischen Gleichung von S_{II} lautet

$$\begin{aligned} \omega_{1/2}^B &= \delta_1 \pm |\delta_2| \\ &= 1g + R \cos^2 \xi + |\vec{s}| |\sin^2 \xi \pm 2|A| \cos^2 \xi \end{aligned} \quad (21)$$

$$\omega_{1/2}^B = 1g + \frac{5}{3} + \left[\frac{5}{9} \pm 2|A| \right] \cos^2 \xi$$

Damit haben wir 2 der 8 Zweige der Wellen in $Z^{(0)}$ -Richtung gewonnen.

Für $\xi = \frac{\pi}{2}$ ist $\omega_1^B = \omega_2^B$. Für $\xi \neq \frac{\pi}{2}$ haben die Eigenvektoren χ_L die Form ($a_1 = 1$ gesetzt):

$$\frac{1}{\sqrt{6}} (0, 1, 1, 1; 0, e^{i\varphi_A}, e^{i\varphi_A}, e^{i\varphi_A}) \quad (22)$$

$$\frac{1}{\sqrt{6}} (0, 1, 1, 1; 0, -e^{i\varphi_A}, -e^{i\varphi_A}, -e^{i\varphi_A})$$

wobei γ_A die Phase von $A = |A| e^{i\gamma_A}$ ist. (siehe V, 20)

Der in (4) in Analogie zu zirkularpolarisierten Wellen gemachte Ansatz

$$\mathcal{L}_{T1} = (d_0, d_1 e^+, d_1 e^-, d_1; e_0, e_1 e^+, e_1 e^-, e_1)$$

soll kürzer behandelt werden: Bildet man

$$S \mathcal{L}_{T1} = \omega_B \mathcal{L}_{T1} \quad (23)$$

so sieht man, daß nicht d_0 und e_0 zugleich $\neq 0$ sein dürfen. Wir wählen z.B. $e_0 = 0$; dann sind die 2. bis 4. Gleichung in (23) linear abhängig, ebenso die 6. bis 8. Gleichung. Ferner ist die 5. Gleichung identisch Null. Es verbleiben 3 linear unabhängige Gleichungen:

$$S_{\underline{III}} \begin{pmatrix} d_0 \\ d_1 \\ e_1 \end{pmatrix} = \omega_B \begin{pmatrix} d_0 \\ d_1 \\ e_1 \end{pmatrix} \quad (24)$$

mit

$$S_{\underline{III}} = \begin{pmatrix} 19/3 & A \cos^2 \xi & R \cos^2 \xi + I \sin^2 \xi \\ A^* \cos^2 \xi & 19 + R \cos^2 \xi - \sqrt{3} |I| \sin^2 \xi & A^* \cos^2 \xi \\ R \cos^2 \xi + I^* \sin^2 \xi & A \cos^2 \xi & 19 - 2R \cos^2 \xi \end{pmatrix} \quad (25)$$

Die Wahl $d_0 = 0$ entspricht der Welle, bei der die Polarisation den entgegengesetzten Drehsinn hat (5):

$$\mathcal{L}_{T2} = (0, f_1 e^-, f_1 e^+, f_1; g_0, g_1 e^-, g_1 e^+, g_1)$$

Man erhält aus $S \mathcal{L}_{T2} = \omega_B \mathcal{L}_{T2}$:

$$\begin{pmatrix} 19 - 2R \cos^2 \xi - \omega_B & R \cos^2 \xi + I \sin^2 \xi & A^* \cos^2 \xi \\ 3(R \cos^2 \xi + I^* \sin^2 \xi) & 19 - \omega_B & 3A^* \cos^2 \xi \\ A \cos^2 \xi & A \cos^2 \xi & 19 + R \cos^2 \xi - I^* I \sin^2 \xi - \omega_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1 \\ g_0 \\ g_1 \end{pmatrix} = 0 \quad (26)$$

Nach Umstellung der Elemente ist dies

$$\left(\underline{S_{III}} - \omega_B \mathbf{1} \right) \begin{pmatrix} g_0 \\ g_1 \\ f_1 \end{pmatrix} = 0 \quad (27)$$

S_{III}' hat die gleichen Eigenwerte wie S_{III} ; die beiden Lösungen

$$(d_0, d_1 e^+, d_1 e^-, d_1; 0, e_1 e^+, e_1 e^-, e_1) \quad (28)$$

und $(0, f_1 e^-, f_1 e^+, f_1; g_0, g_1 e^-, g_1 e^+, g_1)$

sind also miteinander entartet.

Damit ist die (8x8)-Matrix S für den Fall $k_x = k_y = k_z$ auf eine (2x2)-Matrix S_{II} und zwei (3x3)-Matrizen S_{III} und S_{III}' reduziert. Die Dispersionskurven können in 2 "longitudinale" und 6 "zirkular-polarisierte" Zweige aufgeteilt werden; von den letzteren sind je zwei miteinander entartet.

Die charakteristische Gleichung von S_{II} wurde bereits in (21) gelöst. Die von S_{III} bzw. S_{III}' läßt sich als kubische Gleichung, deren Koeffizienten Funktionen von ξ sind,

nicht allgemein (d.i. für beliebige ξ) lösen, wohl aber für spezielle Werte ($\xi = 0, \frac{1}{2}$).

Man erhält aus (25) nach einfacher Rechnung:

a) $\xi = 0$ d.h. $k = 0$

Eigenwerte von S_{III} :

$$\omega_3^B = 19 - 3R$$

$$\omega_{4/5}^B = 19 + R \pm 2|A| \quad (29)$$

Eigenwerte von S_{III}' : $\omega_6^B = \omega_3^B$; $\omega_{7/8}^B = \omega_{4/5}^B$

Dazu kommen noch die Eigenwerte von S_{II} für $\xi = 0$.

aus (21) $\omega_{1/2}^B = 19 + R \pm 2|A|$

D.h. für $k = 0$ nehmen ω_B und ω_{RPA} die folgenden Werte an:

ω_B	$\omega_{RPA} = 19 \sqrt{2\omega_B/19 - 1}$	Entartung
$19 + R + 2 A = 27,55$	26,19	dreifach
$19 + R - 2 A = 14,89$	14,31	"
$19 - 3R = 12,33$	10,38	zweifach

(30)

(alles in der Einheit λ angegeben)

b) $\xi = \frac{1}{2}$ d.h. $k = (\frac{1}{a}, \frac{1}{a}, \frac{1}{a})$

Eigenwerte von S_{III} :

$$\omega_3^B = 19 - \frac{5}{3}$$

$$\omega_{4/5}^B = 19 \pm \frac{5}{3}$$

(31)

Eigenwerte von S_{III}' : $\omega_6^B = \omega_3^B$, $\omega_{7/8}^B = \omega_{4/5}^B$

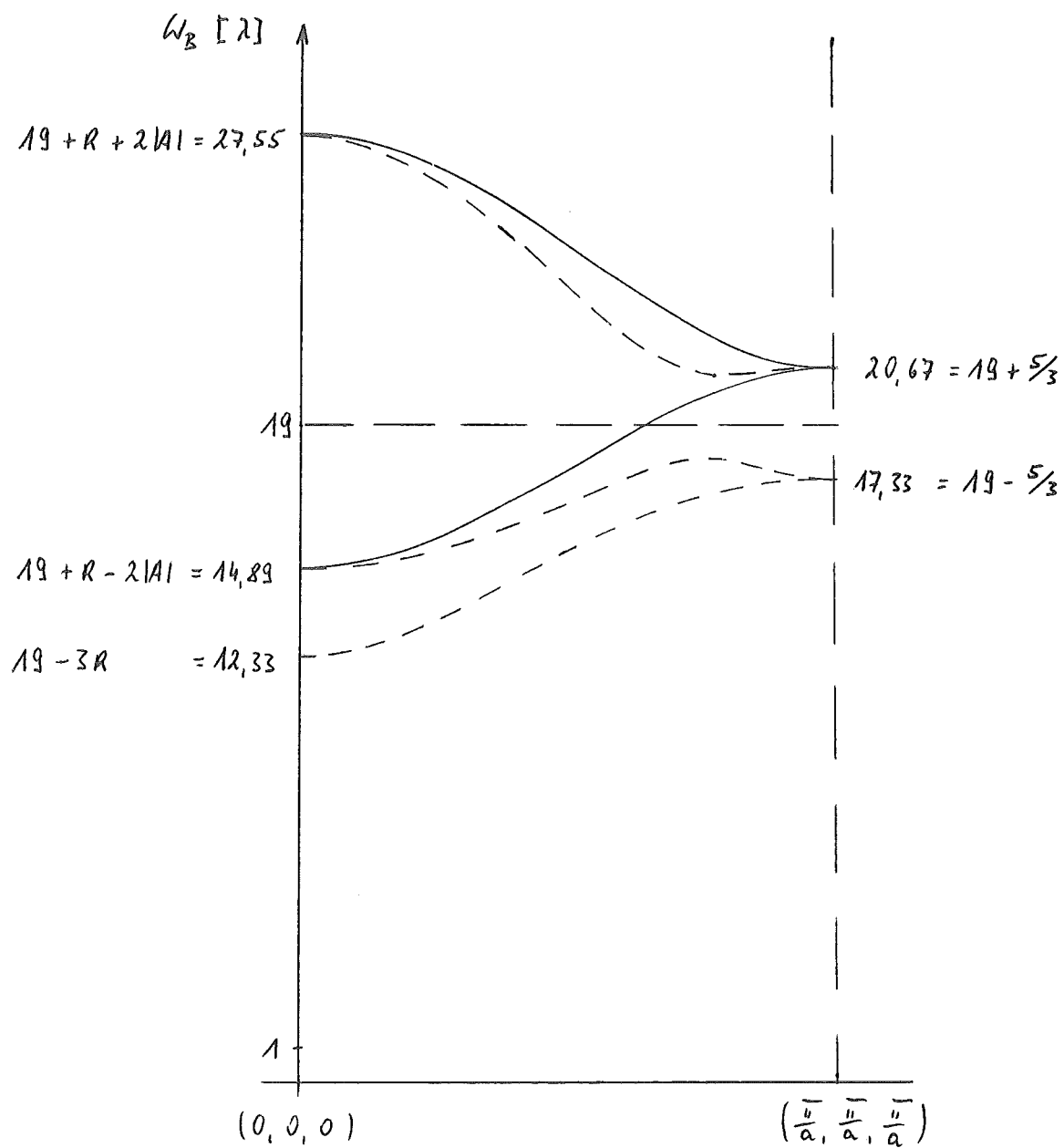
Dazu kommen die Eigenwerte von S_{II} für $\xi = \frac{\pi}{\lambda}$:

$$\omega_{1/2}^B = 19 + 5/3$$

D.h. für $k = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ nehmen ω_B und ω_{RPA} die folgenden Werte an:

ω_B	$\omega_{RPA} = 19\sqrt{2\omega_B/19 - 1}$	Entartung
$19 + 5/3 = 20,67$	20,59	vierfach
$19 - 5/3 = 17,33$	17,26	vierfach

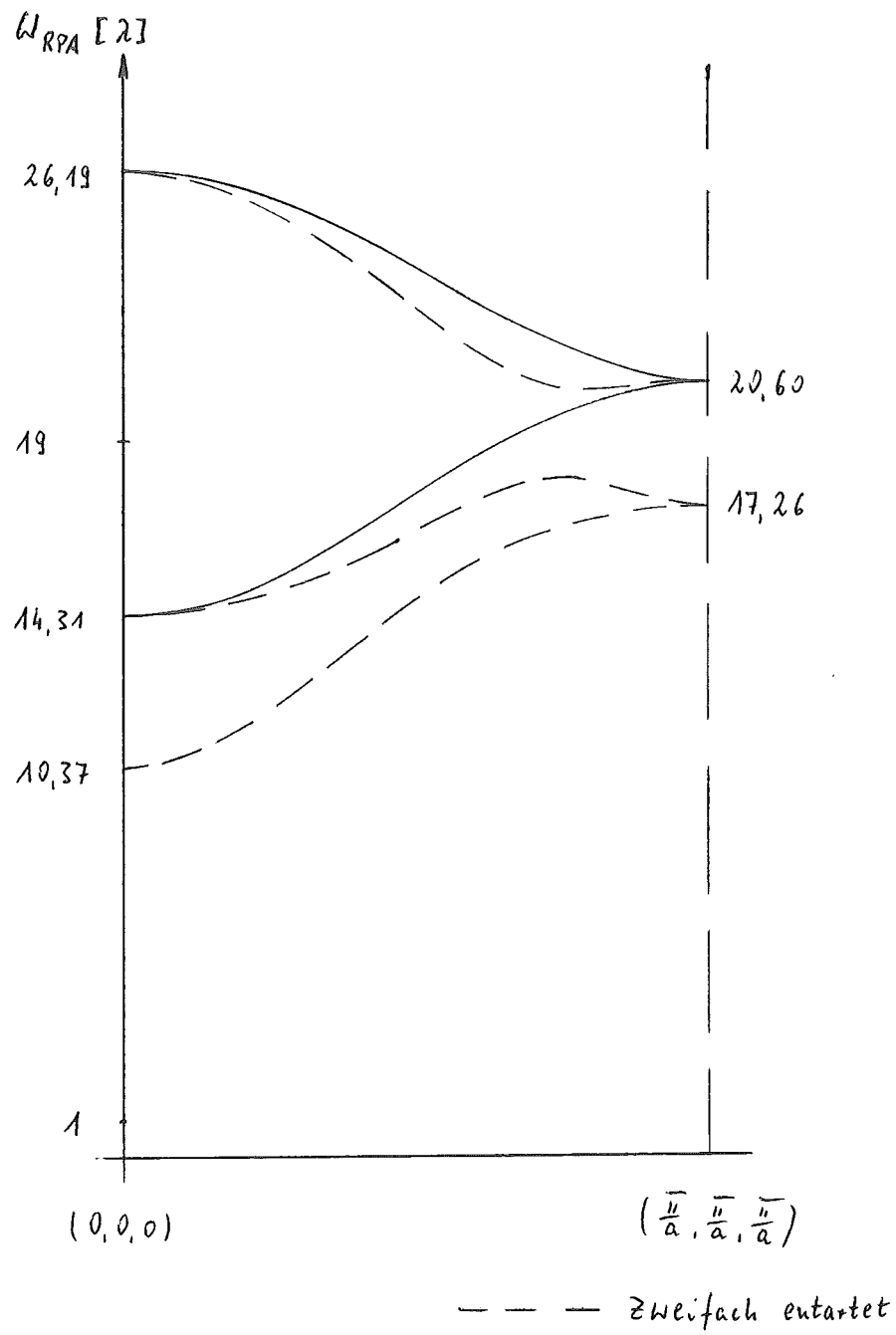
Um die Eigenwerte von S_{III} bzw. S_{III}' für beliebiges ξ zu ermitteln, könnte man die charakteristische Gleichung von S_{III} numerisch lösen. Da jedoch im nächsten Kapitel alle Eigenwerte der (8×8) -Matrix S für beliebige k mit einem direkten Verfahren numerisch bestimmt werden, möchte ich auf die Ergebnisse des nächsten Kapitels vorgreifen und alle Dispersionskurven der Wellen in Richtung der Raumdiagonalen zeigen: $\omega_B(\xi)$ in Abb. 8a und $\omega_{RPA}(\xi)$ in Abb. 8b. (Alles in der Näherung, daß nur die Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt werden). Ein Vergleich der Dispersionskurven zeigt, daß ω_B eine brauchbare Näherung für ω_{RPA} ist, was die Gestalt der Kurven betrifft. Die Größe der Dispersion ist etwa gleich ($15,33 \lambda$ bei ω_{RPA} und $15,22 \lambda$ bei ω_B ; das sind 3,7 % Unterschied). Aber die Breite der Energielücke ist bei ω_B mit $12,33 \lambda$ um 18,8% größer als bei ω_{RPA} , wo sie $10,38 \lambda$ beträgt.



--- zweifach entartet

$$W_B (\pm k_x = \pm k_y = \pm k_z)$$

Abb. 8a



$$\omega_{RPA} (\pm k_x = \pm k_y = \pm k_z)$$

Abb. 8b

Die (g)-Systeme waren in (V, 17) so gewählt worden, daß eine Reduktion von S für die $z^{(0)}$ -Richtung möglich wurde. Drehungen um n. 120° um $z^{(1)}$, $z^{(2)}$ oder $z^{(3)}$ sind keine Deckoperationen für die (g)-Systeme; man darf daher nicht erwarten, S für diese Richtungen durch einfache Ansätze wie in (3), (4) und (5) reduzieren zu können.

Trotzdem existieren für alle Raumdiagonalen die gleichen, in Abb. 8a;8b gezeigten Dispersionskurven; denn man könnte ja zur Behandlung jeder einzelnen Raumdiagonalen die (g)-Systeme neu so wählen, daß die Reduktion mit den gleichen Ansätzen wie oben für die $z^{(0)}$ -Richtung durchgeführt werden kann. Die numerische Berechnung von $\mathcal{W}(k)$ aus S im nächsten Kapitel ergibt dann auch für alle Raumdiagonalen die gleiche Lösung.

Nach der Behandlung der Raumdiagonalen wenden wir uns nun einer weiteren Klasse von Richtungen zu, für die S in Untermatrizen zerlegbar ist, deren charakteristische Gleichungen vollständig analytisch gelöst werden können.

Dazu ordnen wir die Zeilen und Spalten von S so um, daß sie statt

$$C_0^+, C_1^+, C_2^+, C_3^+; C_0^-, C_1^-, C_2^-, C_3^- \quad (33)$$

die Reihenfolge

$$C_0^+, C_1^-, C_2^-, C_3^-; C_0^-, C_1^+, C_2^+, C_3^+ \quad (34)$$

haben. Dann sieht S so aus (mit den Abkürzungen $su = \sin u$; $cu = \cos u$ usw.):

Matrizelemente $S_{gl}^{\alpha\beta}$; $\alpha, \beta = \pm 1$; $g, l = 0, 1, 2, 3$

	C_0^+	C_1^-	C_2^-	C_3^-	C_0^-	C_1^+	C_2^+	C_3^+
C_0^+	19	$Re^{+}cu \cdot cv$ $+ Ie^{+}su \cdot sv$	$Re^{+}cv \cdot cw$ $+ Ie^{+}sv \cdot sw$	$Rcu \cdot cw$ $+ Isu \cdot sw$	0	$Ae^{-}cu \cdot cv$	$Ae^{+}cv \cdot cw$	$Acu \cdot cw$
C_1^-		19	$-Re^{-}cu \cdot cw$ $- Ie^{-}su \cdot sw$	$-Re^{+}cv \cdot cw$ $- Ie^{+}sv \cdot sw$	$Ae^{-}cu \cdot cv$	0	$-Acu \cdot cw$	$-Acv \cdot cw$
C_2^-			19	$-Re^{-}cu \cdot cv$ $- Ie^{-}su \cdot sv$	$Ae^{+}cv \cdot cw$	$-Acu \cdot cw$	0	$-Acu \cdot cv$
C_3^-				19	$Acu \cdot cw$	$-Acv \cdot cw$	$-Acu \cdot cv$	0
C_0^-					19	$Re^{+}cu \cdot cv$ $+ Ie^{+}su \cdot sv$	$Re^{+}cv \cdot cw$ $+ Ie^{+}sv \cdot sw$	$Rcu \cdot cw$ $+ Isu \cdot sw$
C_1^+						19	$-Re^{+}cu \cdot cw$ $- Ie^{+}su \cdot sw$	$-Re^{+}cv \cdot cw$ $- Ie^{+}sv \cdot sw$
C_2^+							19	$-Re^{+}cu \cdot cv$ $- Ie^{+}su \cdot sv$
C_3^+								19

S besteht aus vier (4x4)-Untermatrizen, von denen die in den Ecken nur Kosinusfunktionen zusammen mit der Konstanten A enthalten. Die Untermatrizen auf der Hauptdiagonalen enthalten Sinusfunktionen mit I als Faktor, sowie Kosinusfunktionen mit R als Faktor.

Wenn nun zwei der drei Variablen u, v, w gleich $\pm \frac{\bar{u}}{2}$ sind (dazu gibt es 12 Möglichkeiten), so hat S die Form

$$S = \begin{pmatrix} S_{\bar{u}} & 0 \\ 0 & S'_{\bar{u}} \end{pmatrix} \quad (35)$$

Wir betrachten als Beispiel den Fall $v = w = \frac{\bar{u}}{2}$; dann ist

$$S_{\bar{u}} = \begin{pmatrix} 1g & Ie^{-\sin u} & Ie^+ & I \sin u \\ I^* e^+ \sin u & 1g & -I^* e^{-\sin u} & -Ie^+ \\ I^* e^- & -Ie^+ \sin u & 1g & -I^* e^{-\sin u} \\ I^* \sin u & -I^* e^- & -Ie^+ \sin u & 1g \end{pmatrix} \quad (36)$$

Die charakteristische Gleichung von $S_{\bar{u}}$ und $S'_{\bar{u}}$ lautet:

$$(1g - \omega_B)^4 - 2|I|^2(1 + 2\sin^2 u)(1g - \omega_B)^2 + |I|^4(1 + 2\sin^2 u)^2 = 0 \quad (37)$$

Dies läßt sich schreiben als

$$[(1g - \omega_B)^2 - |I|^2(1 + 2\sin^2 u)]^2 = 0 \quad (38)$$

Es folgt ($S_{\bar{u}}$ und $S'_{\bar{u}}$ haben die gleichen Eigenwerte):

$$\omega_B = 1g \pm |I| \sqrt{1 + 2\sin^2 u} \quad (\text{jede Lösung vierfach}) \quad (39)$$

Die 8 Zweige der Dispersionskurven fallen also zu zwei je vierfach entarteten zusammen.

Mit $\vec{u} = \frac{q}{\lambda} \vec{k}$ und $\gamma = \frac{10}{18} \sqrt{3} i$ lautet (39):

$$\omega_B(k) = 19 \pm \frac{5}{3} \sqrt{\frac{1 + 2 \sin^2\left(\frac{q}{\lambda} k_x\right)}{3}} \quad (40)$$

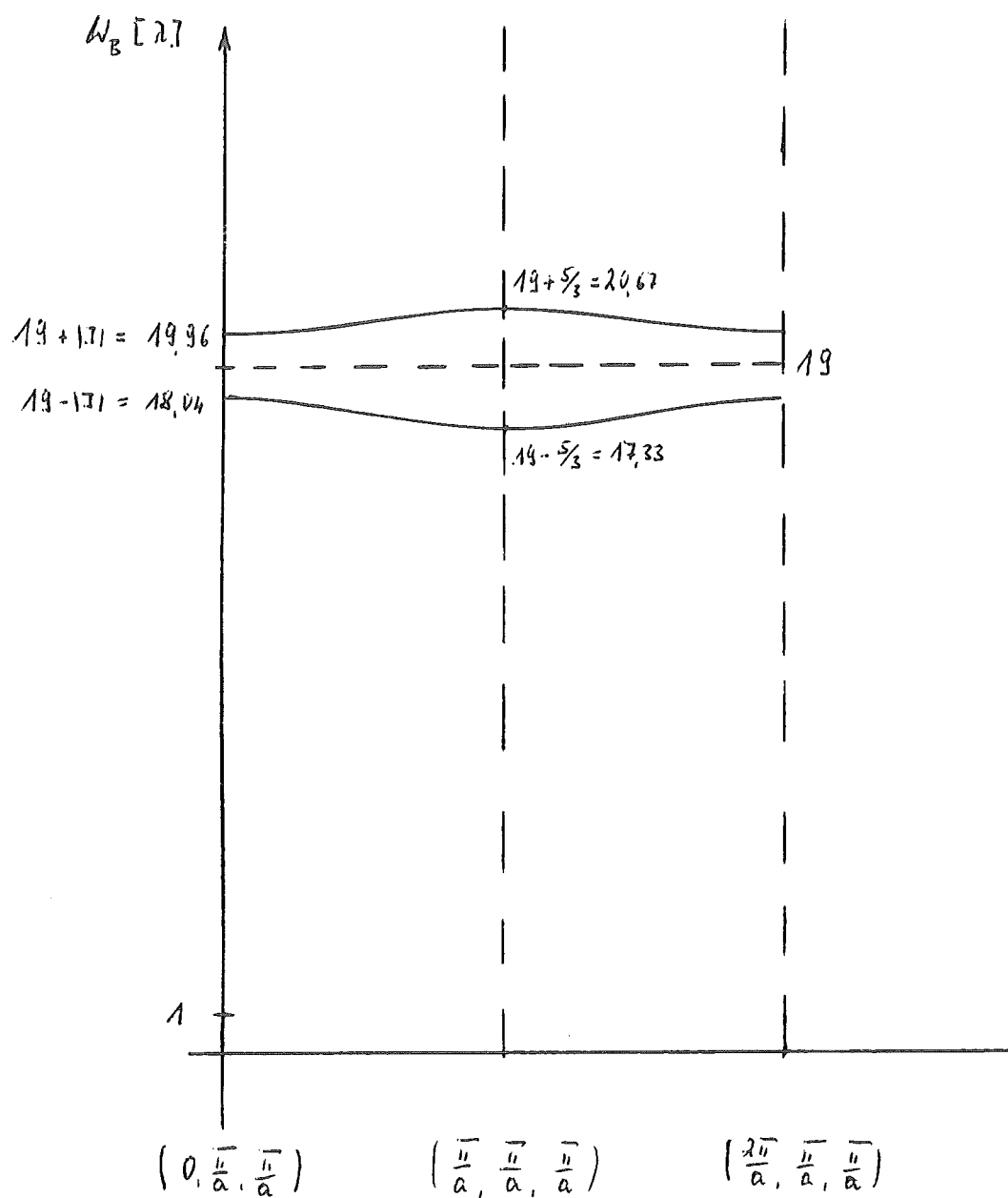
$[k_y = k_z = \frac{\bar{u}}{a}]$

Der Verlauf dieser Funktion ist in Abb. 9a gezeigt;

ω_{RPA} in Abb. 9b.

Die durch $k_y = k_z = \frac{\bar{u}}{a}$ festgelegte Linie ist das Lot vom Punkt $(\frac{\bar{u}}{a}, \frac{\bar{u}}{a}, \frac{\bar{u}}{a})$ der Raumdiagonalen $z^{(0)}$ auf die Flächendiagonale $k_y = k_z$. Hierzu symmetrisch sind die Lote auf die beiden anderen Flächendiagonalen $k_x = k_y$ und $k_x = k_z$, da die Raumdiagonalen dreizählige Symmetrieachsen sind. Außerdem ist $\omega_B(k)$ invariant gegen alle möglichen Vorzeichenänderungen der Komponenten von k . Das bedeutet: Für alle 12 Linien, die dadurch definiert sind, daß 2 der 3 Komponenten von k gleich $\frac{\bar{u}}{a}$ oder $-\frac{\bar{u}}{a}$ sind, erhält man die gleiche Lösung wie in Abb. 9a bzw. 9b.

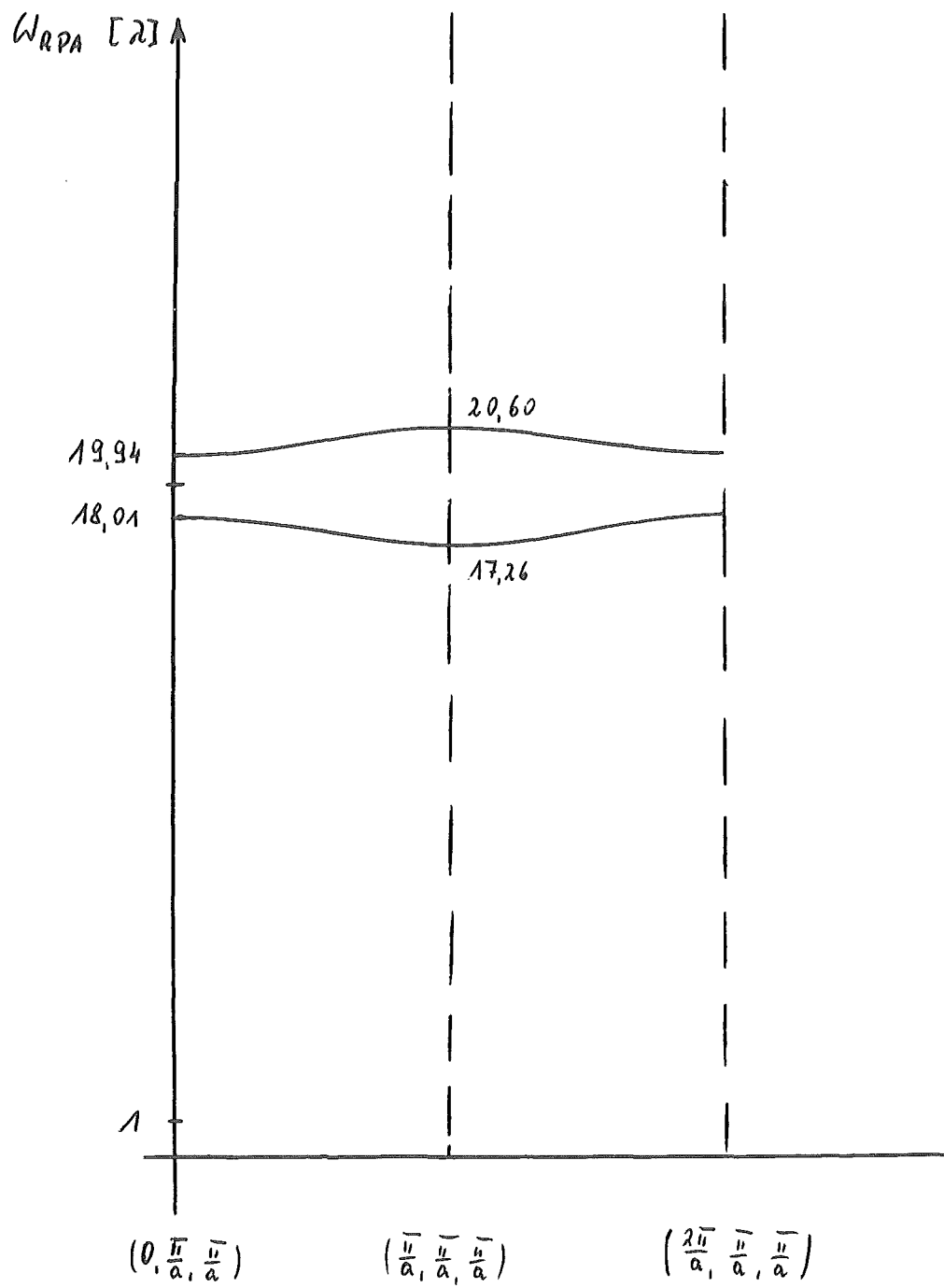
Die 12 Linien bilden innerhalb der 1. Brioullin-Zone einen Würfel der Kantenlänge $\frac{2\bar{u}}{a}$. Den Mittelpunkt des Würfels bildet $k = 0$. Die 8 Eckpunkte haben die Koordinaten $(\pm \frac{\bar{u}}{a}, \pm \frac{\bar{u}}{a}, \pm \frac{\bar{u}}{a})$ und sind Randpunkte der 1. Brioullin-Zone.



(Zweige je vierfach entartet)

$$W_B(k_\lambda, \pm \frac{\bar{u}}{a}, \pm \frac{\bar{u}}{a}) \quad m. \text{ zykl.}$$

Abb. 9 a



(Zweige je vierfach entartet)

$$\omega_{RPA} (k_x, \pm \frac{\hbar}{a}, \pm \frac{\hbar}{a}) \text{ m. zykl.}$$

Abb. 9 b

VII. Numerisches Verfahren zur direkten Bestimmung der
Eigenwerte der Säkularmatrix bei beliebigem Wellenvektor.
Weitere Dispersionskurven.

Abgesehen von den gerade behandelten Fällen ist eine analytische Bestimmung der Eigenwerte von S nicht möglich, weshalb man auf numerische Verfahren angewiesen ist.

Das Aufstellen der charakteristischen Gleichung von S , die dann z.B. mit dem Newton'schen Verfahren iterativ gelöst wird, ist hier nicht zu empfehlen. Wegen der hohen Dimension von S (8×8) ist der Rechenaufwand beträchtlich und die Fehlerkontrolle schlecht. Außerdem gibt es beim Lösen der charakteristischen Gleichung Komplikationen und Konvergenzverschlechterung, sobald mehrfache Wurzeln auftreten.

Deshalb soll hier eines der Verfahren benutzt werden, mit denen die Eigenwerte aus der Matrix selbst iterativ berechnet werden. Für unseren Fall erscheint das von Jakobi 1846 angegebene Verfahren besonders geeignet, das auf hermitische Matrizen zugeschnitten ist und auch nur für diese gültig ist. Es hat den entscheidenden Vorteil, daß es völlig unempfindlich gegen den gewöhnlich sehr unangenehmen Fall betragsgleicher oder betragsnaher Eigenwerte ist.

Die Matrix, deren Eigenwerte gesucht sind, wird durch eine Folge ebener Drehungen (zweidimensionale unitäre Transformationen) mehr und mehr in Diagonalform überführt, so daß die Diagonalelemente der transformierten Matrizen sich den Eigenwerten $\mathcal{E}_i$ nähern, während die Spalten der Gesamt-Transformationsmatrix* die zugehörigen Eigenvektoren annähern.

Bei jeder Einzeltransformation wird ein außerhalb der Diagonale stehendes Elementenpaar a_{ik} , $a_{ki} = a_{ik}^*$ ($i \neq k$) in Null verwandelt. Die so erzeugten Nullen gehen zwar bei

* Produkt der Matrizen der Einzeltransformationen

der folgenden Transformation, die ein neues Elementenpaar zu Null macht, wieder verloren, aber man kann zeigen (s. ^u ~~u~~ ^u ~~u~~), daß die Quadratsumme der Diagonalelemente mit jedem Schritt zunimmt bzw. daß die Summe der Betragsquadrate der Außerdiagonalelemente abnimmt und gegen Null konvergiert. Damit entsteht eine Diagonalmatrix, die die Eigenwerte in irgendeiner Reihenfolge enthält.

Bei der näheren Untersuchung ist es zweckmäßig, die sogenannte Euklid'sche Norm γ einer Matrix einzuführen:

B sei eine beliebige quadratische Matrix.

$$\text{Def.} \quad \gamma^2(B) = \text{Sp}(B^+ B) = \text{Sp}(B B^+) \quad (1)$$

Diese Norm hat die Invarianzeigenschaft

$$\gamma(B) = \gamma(WB) = \gamma(BW) \quad (2)$$

wobei W unitär ist.

A sei hermitisch; W sei unitär mit

$$A = W D W^+ \quad (3)$$

wobei D diagonal sein soll. [Diagonalelemente ε_i]

Dann gilt

$$\begin{aligned} \gamma^2(A) &= \text{Sp}(A A^+) = \text{Sp}(A \cdot A) = \text{Sp}(W D W^+ W D W^+) \\ &= \text{Sp}(W D D W^+) \\ &= \text{Sp}(D D) && \text{da sich die Spur bei einer} \\ &= \sum_i \varepsilon_i^2 && \text{unitären Transformation nicht} \\ & && \text{ändert.} \end{aligned}$$

$$\gamma^2(A) = \sum_i \varepsilon_i^2 \quad \text{mit} \quad A = A^+ \quad (4)$$

Die Euklid'sche Norm einer hermitischen Matrix ist gleich

der Wurzel aus der Quadratsumme der Eigenwerte der Matrix. Andererseits gilt

$$\eta^2(A) = \text{Sp}(A \cdot A) = \sum_{i,k} a_{ik} a_{ki} = \sum_{i,k} |a_{ik}|^2 \quad (5)$$

$$[A = A^t \Rightarrow a_{ik} = a_{ki}^*]$$

Damit

$$\eta^2(A) = \sum_{i,k} |a_{ik}|^2 = \sum_i \varepsilon_i^2 \quad (6)$$

$$\sum_i a_{ii}^2 + \sum_{i \neq k} |a_{ik}|^2 = \sum_i \varepsilon_i^2 \quad (7)$$

Es folgt die Abschätzung

$$\sum_i a_{ii}^2 \leq \sum_i \varepsilon_i^2 \quad (8)$$

Das Gleichheitszeichen gilt genau dann, wenn A diagonal ist.

Um die Konvergenz des Jacobi-Verfahrens zu beweisen, braucht man nun nur noch zu zeigen, daß die Quadratsumme der Diagonalglieder ($\sum_i a_{ii}^2$) bei jeder unitären Transformation, die 2 Außerdiagonalglieder zu Null macht, zunimmt.

Dann folgt aus (7), daß die Summe der Betragsquadrate der Außerdiagonalelemente ($\sum_{i \neq k} |a_{ik}|^2$) bei jeder der Transformationen abnimmt und gegen Null konvergiert.

Damit konvergiert die Diagonale gegen die Eigenwerte ε_i ; denn es werden ausschließlich unitäre Transformationen

durchgeführt. Wir betrachten nun eine einzelne unitäre Transformation:

$$T^\dagger A T = A^{(1)} \quad \text{mit} \quad a_{ik}^{(1)} = a_{ki}^{(1)} = 0 \quad (9)$$

d.h. die Elemente a_{ik} u. $a_{ki} = a_{ik}^*$ sollen bei der Transformation zu Null werden. Dies kann man durch eine sogenannte ebene Drehung (zweidimensionale unitäre Transformation) erreichen. Dabei weicht die Transformationsmatrix T nur in den Elementen (i, i) ; (k, k) ; (i, k) ; (k, i) von der Einheitsmatrix ab.

$$T = \begin{pmatrix} 1 & & & & \\ & \ddots & & & \\ & & 1 & & \\ & & t_{ii} & & t_{ik} \\ & & & \ddots & \\ & t_{ki} & & & 1 \\ & & t_{kk} & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & 1 \end{pmatrix} \quad (10)$$

alle sonstigen Elemente sind Null.

Es genügt, die Untermatrizen A_{ik} und $\bar{T}_{ik}$ bzw. $\bar{T}_{ik}^\dagger$ zu betrachten

$$\bar{T}_{ik}^\dagger A_{ik} \bar{T}_{ik} = A_{ik}^{(1)} \quad (11)$$

oder

$$\begin{pmatrix} t_{ii} & t_{ki}^* \\ t_{ik}^* & t_{kk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{ii} & a_{ik} \\ a_{ik}^* & a_{kk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_{ii} & t_{ik} \\ t_{ki} & t_{kk} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{ii}^{(1)} & 0 \\ 0 & a_{kk}^{(1)} \end{pmatrix} \quad (12)$$

Wegen $T^\dagger T = \underline{1}$ gilt auch $\bar{T}_{ik}^\dagger \bar{T}_{ik} = \underline{1}$

Damit

$$\eta^2(A_{ik}^{(1)}) = \eta^2(A_{ik})$$

oder

$$a_{ii}^{(1)2} + a_{kk}^{(1)2} = a_{ii}^2 + a_{kk}^2 + 2|a_{ik}|^2 \quad (13)$$

wegen (6).

Bei der Transformation $T^+ A T$ werden wegen (10) in A nur die Elemente der i-ten und k-ten Zeile und Spalte geändert. Speziell für die Diagonalelemente gilt daher

$$a_{ee}^{(1)} = a_{ee} \quad \text{für } e \neq i \text{ u. } e \neq k \quad (14)$$

Es gilt für die Quadratsumme der Diagonalglieder: vor der Transformation $\sum_e a_{ee}^2$ nach der Transformation

$$\begin{aligned} \sum_e a_{ee}^{(1)2} &= \sum_{\substack{e \neq i \\ e \neq k}} a_{ee}^{(1)2} + a_{ii}^{(1)2} + a_{kk}^{(1)2} \\ &= \sum_{\substack{e \neq i \\ e \neq k}} a_{ee}^2 + a_{ii}^{(1)2} + a_{kk}^{(1)2} \quad \text{wegen (14)} \\ &= \sum_{\substack{e \neq i \\ e \neq k}} a_{ee}^2 + a_{ii}^2 + a_{kk}^2 + 2|a_{ik}|^2 \quad \text{wegen (13)} \\ \sum_e a_{ee}^{(1)2} &= \sum_e a_{ee}^2 + 2|a_{ik}|^2 \quad (15) \end{aligned}$$

D.h. die Quadratsumme der Diagonalglieder nimmt bei jeder unitären Transformation zu, die 2 Außerdiagonalelemente (i, k) und (k, i) zu Null macht. q. e. d.

Die Zunahme beträgt $2 \cdot |a_{ik}|^2$. D.h. die Konvergenz des Jacobi-Verfahrens ist um so besser, je größer die Beträge der Außerdiagonalelemente sind, die bei den Einzeltransformationen zu Null gemacht werden.

Näheres zur praktischen Durchführung des Verfahrens in Anhang D.

Mit Hilfe der Methode von Jacobi können also für jeden Wellenzahlvektor k die zugehörigen 8 Eigenwerte der Säkularmatrix S numerisch berechnet werden. Damit können die Dispersionskurven der Drehimpulswellen für jede Richtung bestimmt werden, die man betrachten möchte.

Als erstes nehmen wir uns zur Kontrolle die Richtungen von k vor, für die wir im vorigen Kapitel analytische Ausdrücke von $\omega(k)$ gewonnen haben. Dies sind

- a) Die 12 Linien $k_x = k_y = \frac{\sqrt{u}}{a}$ u.s.w., für die alle 8 Zweige analytisch berechnet worden sind. (VI, 40); Abb. 9a,b
- b) Die Raumdiagonalen. $\omega(k)$ wurde analytisch berechnet für $k = 0$ und $k = (\pm \frac{\sqrt{u}}{a}, \pm \frac{\sqrt{u}}{a}, \pm \frac{\sqrt{u}}{a})$, sowie für die beiden "longitudinalen" Zweige. (VI, 21); Abb. 8a,b

Von den restlichen 6 Zweigen ist bekannt, daß sie zu 3 zweifach entarteten zusammenfallen.

Die Kontrolle ergibt, daß die numerische Rechnung die gleichen Ergebnisse liefert wie die analytische. (Innerhalb der durch den numerischen Rechenaufwand bestimmten Fehlergrenzen; näheres dazu weiter unten).

Es folgt eine Reihe von numerisch berechneten Dispersionskurven, die wir im nächsten Kapitel benötigen. Alle numerischen Rechnungen wurden im Rechenzentrum der TH Aachen mit einer "Control Data 6400" durchgeführt. Die dabei benutzten und für diese Arbeit geschriebenen Programme (in der Programmiersprache FORTRAN formuliert) sind in Anhang D angegeben.



Die Iteration nach dem Jacobi-Verfahren wurde jeweils solange durchgeführt, bis alle Außerdiagonalelemente dem Betrage nach mindestens um den Faktor 10^3 kleiner als der Mittelwert der Diagonalelemente waren. Die Eigenwerte von S waren dann bis auf einen relativen Fehler von $\approx 10^{-6}$ bestimmt.* Diese Fehlerangabe beruht nicht auf einer Abschätzung, sondern auf dem quantitativen Vergleich mit den im vorigen Kapitel analytisch berechneten Werten.

Ferner wurden die Symmetrien überprüft:

$\omega(\pm k_x, \pm k_y, \pm k_z) = \omega(k_x, k_y, k_z)$ für alle Vorzeichenkombinationen. Speziell erhält man für alle Raumdiagonalen die gleichen Dispersionskurven (siehe auch voriges Kapitel).

Außerdem ist die Dispersion für Wellen in Richtung jeder kubischen Achse die gleiche. (Da die Raumdiagonalen dreizählige Symmetrieachsen sind).

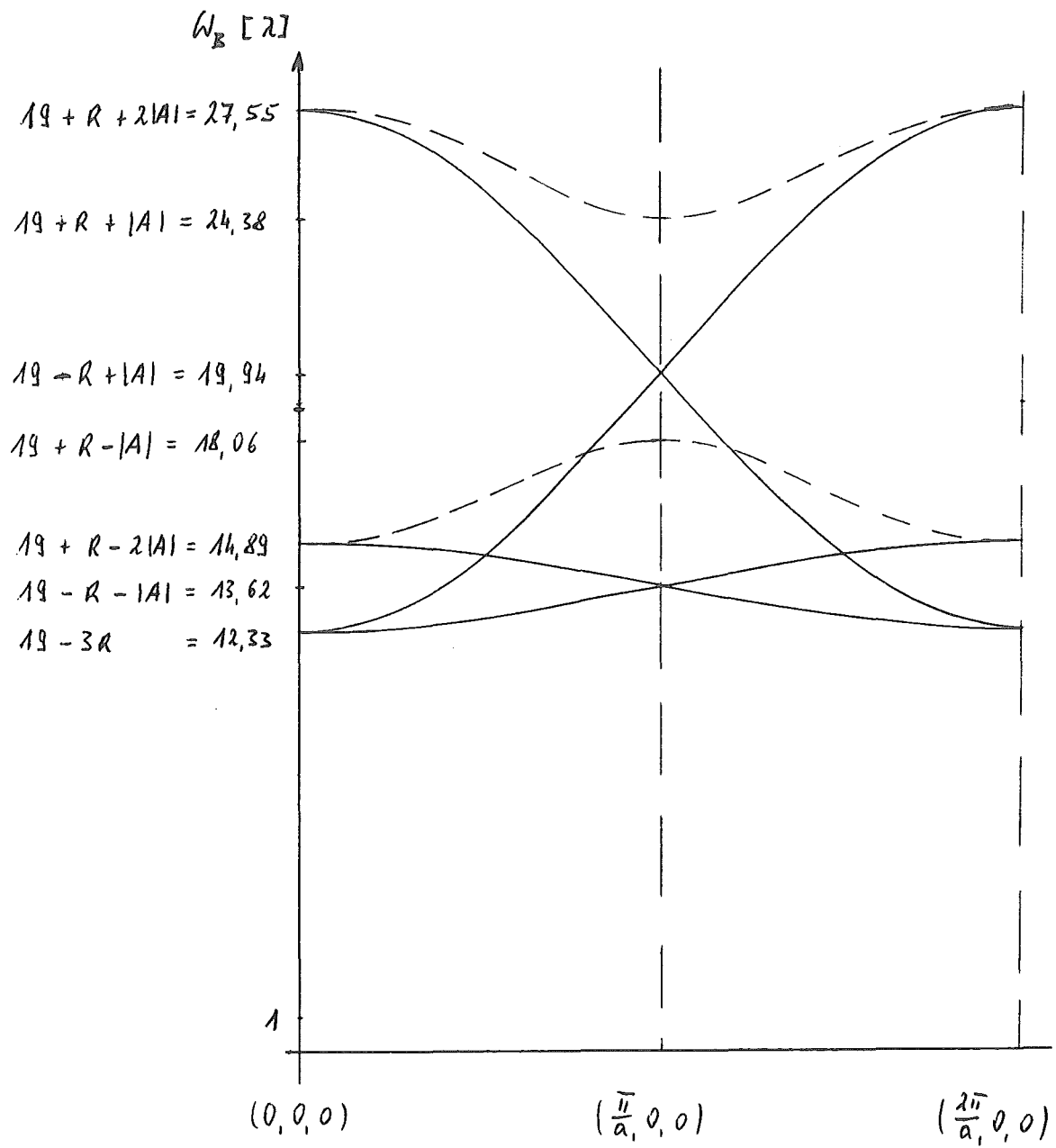
Zu bemerken ist noch, daß das Jacobi-Verfahren nicht selbstkorrigierend ist. D.h. die beim numerischen Rechnen unvermeidlich entstehenden Rundungsfehler summieren sich im Laufe der Iteration auf. Dadurch kann die Stellenzahl der Maschine nicht voll ausgenutzt werden. Das ist aber unwichtig, solange die Genauigkeit, mit der die Maschine rechnet, um einige Stellen größer ist als die gewünschte Genauigkeit.

* Wie aus der Störungsrechnung bekannt, ist die Näherung für die Eigenwerte stets etwa eine Ordnung besser als die für die Eigenvektoren (bzw. Eigenfunktionen). Sind z.B. die Eigenfunktionen in 0. Ordnung bekannt, so kann man die Eigenwerte bereits in 1. Ordnung berechnen u.s.w.

Deshalb sind hier die Eigenwerte schon ziemlich gut berechnet, während die Eigenvektoren (= Spalten der Gesamttransformationsmatrix) vergleichsweise noch ungenau sind.

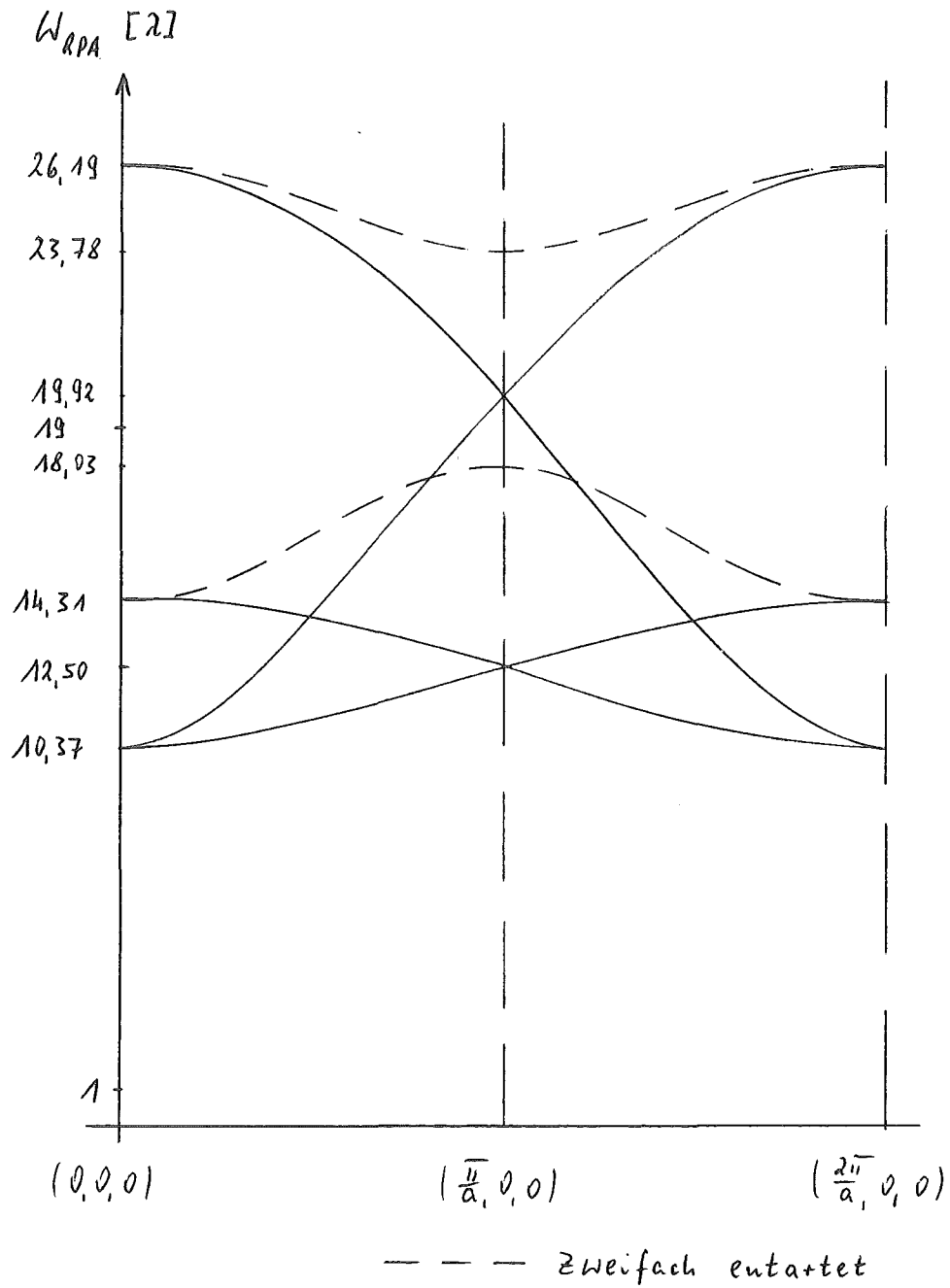
Um einen Eindruck von der Größenordnung der Rundungsfehler beim Jacobi-Verfahren zu geben, betrachten wir als Beispiel den Computer CD 6400 * und unsere Säkularmatrix. Die relative Genauigkeit der Eigenwerte auf der Raumdiagonalen wurde zu diesem Zweck auf 10^{-8} gesteigert. (Dies wurde erreicht, indem weiter iteriert wurde, bis daß alle Außerdiagonalelemente dem Betrage nach um den Faktor 10^4 kleiner als der Mittelwert der Diagonalelemente waren). Die Rundungsfehler machen sich dadurch bemerkbar, daß die Matrix $S^{(n)}$ (n = Ordnung der Iteration) nicht mehr genau hermitisch ist, und liegen alle zwischen 10^{-13} und 10^{-14} , sind also relativ zu 10^{-8} zu vernachlässigen.

* Die CD 6400 arbeitet mit einem Zentralrechnerwort von 60 bit. In der Gleitkommadarstellung der reellen Zahlen entfallen davon 1 bit auf das Vorzeichen, 11 bit auf den Exponenten und 48 bit auf die Ziffernfolge. Diese 48 bit entsprechen etwa 15 dezimalen Stellen.



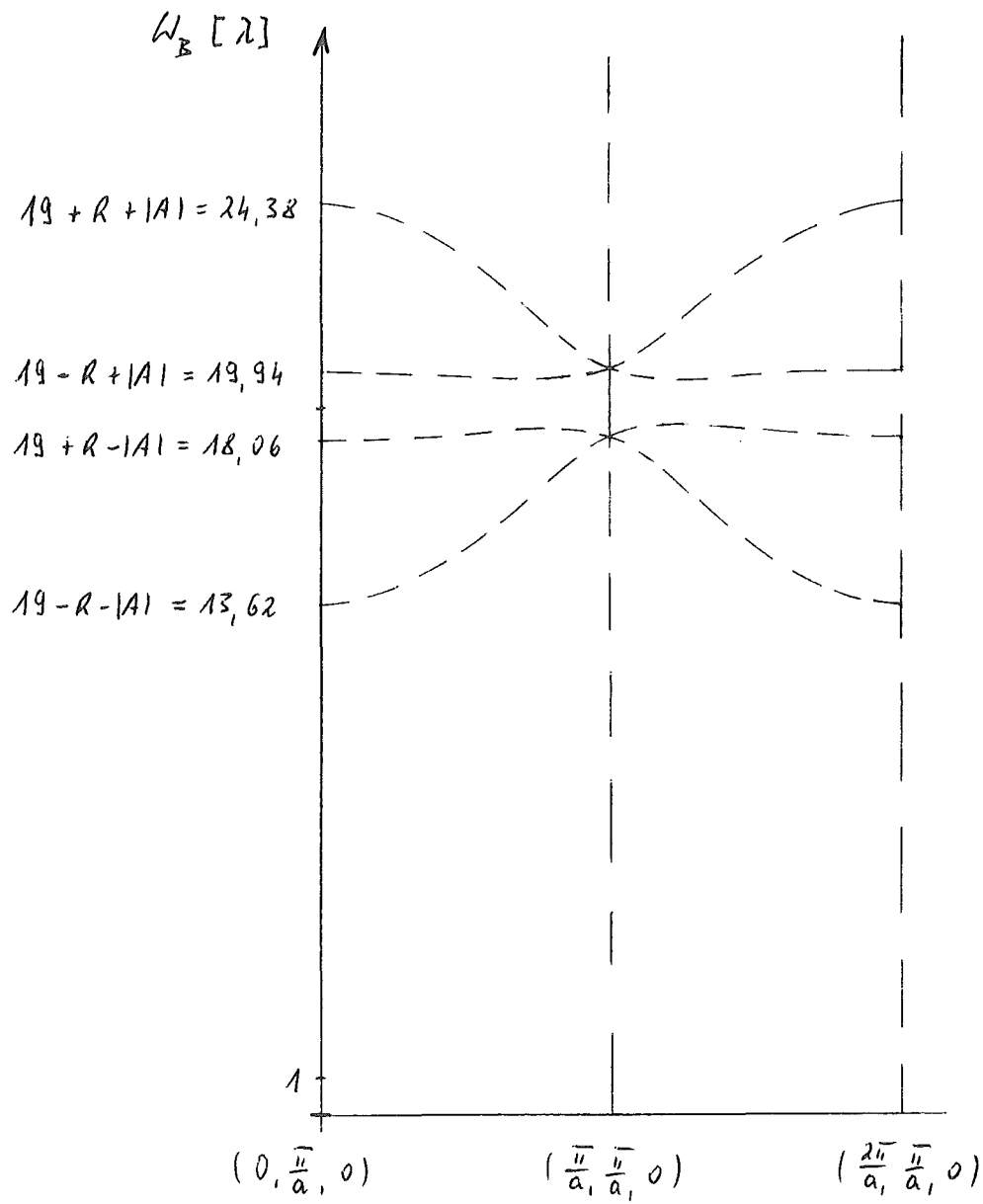
$$W_B(k_x, 0, 0) \quad \text{m. zyklisch}$$

Abb. 10a



$$W_{RPA}(k_x, 0, 0) \text{ m. zykl.}$$

Abb. 10b



----- zweifach entartet

$$W_B(k_x, \pm \frac{\bar{u}}{a}, 0) \quad \text{w. zykl.}$$

Abb. 11a

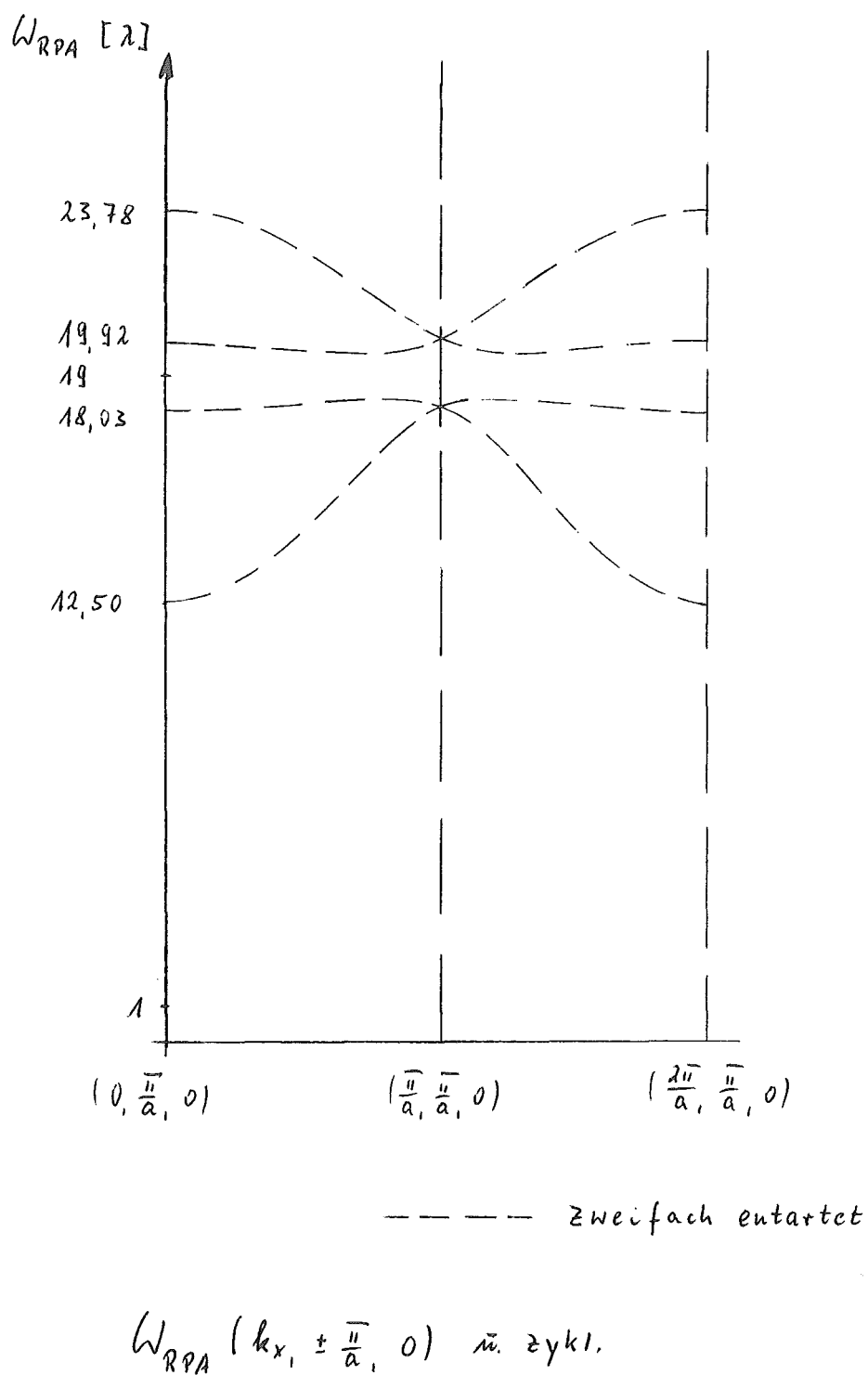
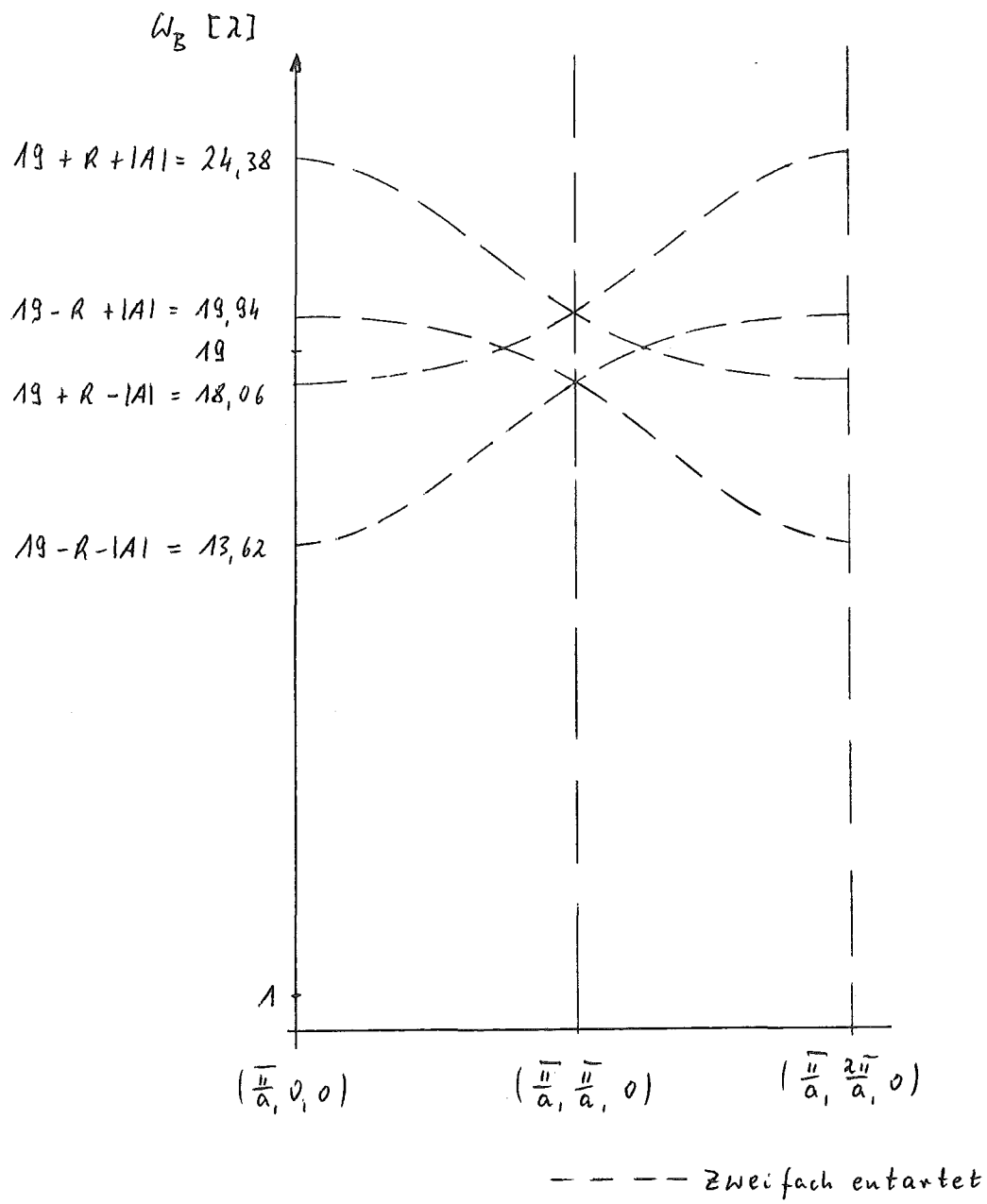
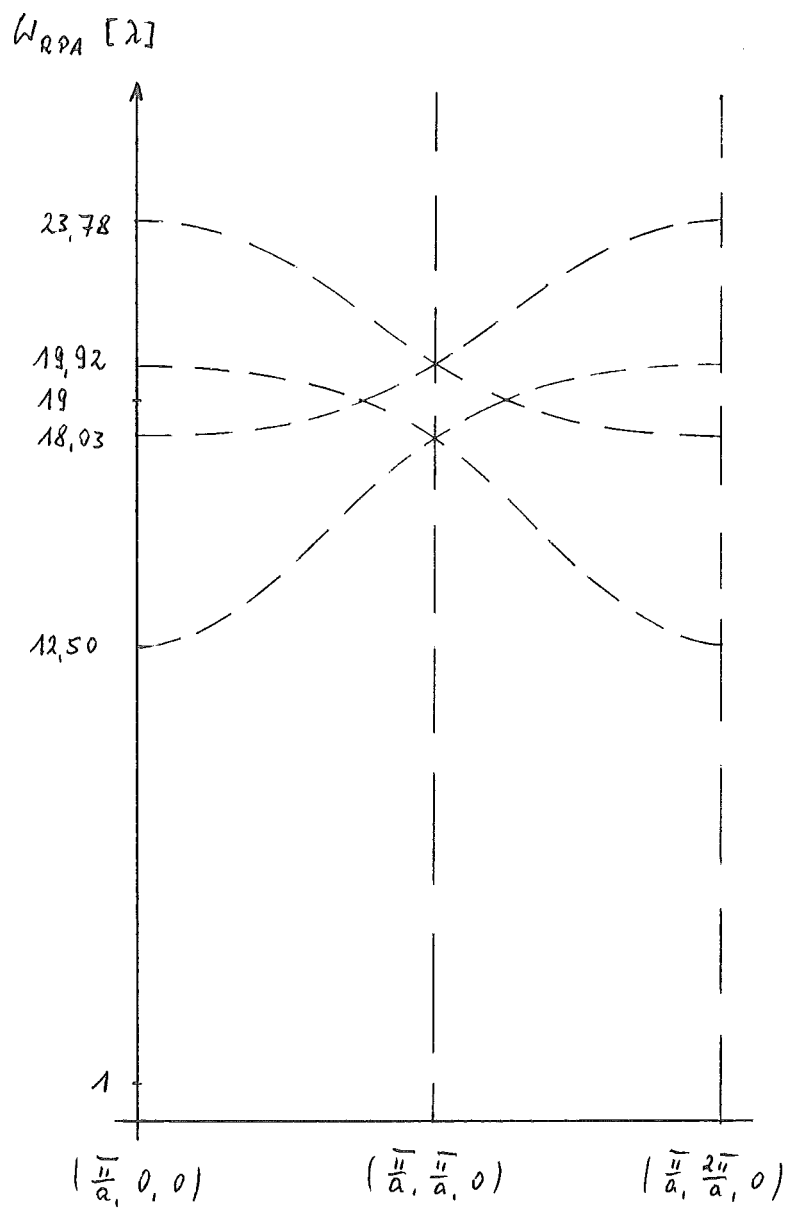


Abb. 11b



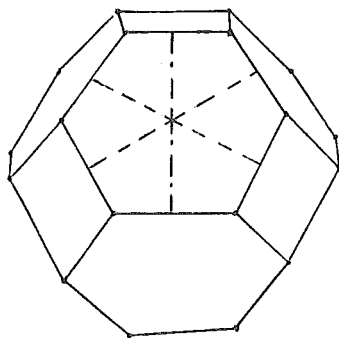
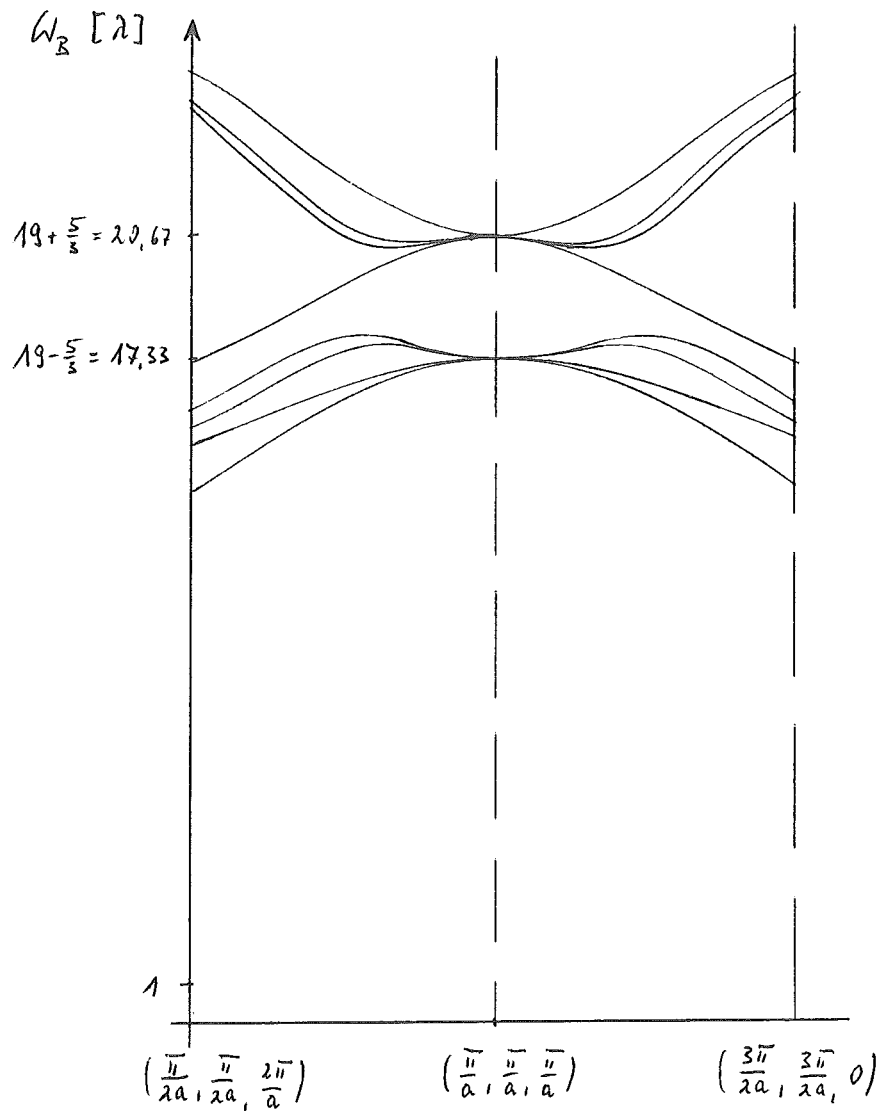
$$\omega_B (\pm \frac{\pi}{a}, k_y, 0) \quad n. \text{ zykl.}$$

Abb. 12a



$$\omega_{RPA} \left(\pm \frac{h}{a}, k_y, 0 \right) \text{ u. zyk. l.}$$

Abb. 12b



$\omega_B(k)$ für - - - - -

1. Brillouin - Zone des fcc-Gitters

Abb. 13a

VIII. Das Spektrum der Drehimpulswellen.

Als Spektrum bezeichnet man die Verteilungsfunktion $g(\omega)$ der Energieeigenwerte $\omega(k)$.

Es ist

$$g(\omega) d\omega = \frac{1}{V_1} \int_{V_\omega} d^3k \quad (1)$$

Integriert wird über das Gebiet V_ω des k -Raums, in dem $\omega(k)$ im Intervall $[\omega, \omega + d\omega]$ liegt. Wegen der Normierungsbedingung

$$\int g(\omega) d\omega = 1$$

ist

$$V_1 = \int_{V_1} d^3k \quad (2)$$

Dabei ist V_1 eine Elementarzelle des reziproken Gitters. Wir benutzen die symmetrisch um den Nullpunkt gelegene Elementarzelle des reziproken Gitters, welche 1. Brioullin-Zone genannt wird. (siehe Abb. 13 unterer Teil)

Für das fcc-Gitter ist $V_1 = 4 (2\pi/a)^3$.

Substituiert man

$$k = \frac{2}{a} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \frac{2}{a} \vec{u} \quad \text{wie in (V, 33), so fällt } a \text{ heraus:}$$

$$g(\omega) d\omega = \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_\omega} du dv dw \quad (3)$$

Im folgenden werden die dimensionslosen Koordinaten u, v, w benutzt.

Da die Eigenwerte $\omega(k)$ numerisch vorliegen, wird die Integration in (3) numerisch ausgeführt: Man legt in V_1 ein möglichst engmaschiges Netz und berechnet $\omega(\vec{k})$ an allen Netzknoten. Dann zerlegt man den Wertebereich von ω in Intervalle der Länge $\Delta\omega$ und ermittelt die normierte Verteilung der berechneten Energiewerte auf die einzelnen Intervalle.

Man bildet

$$\frac{\text{Anzahl der Energiewerte in } [\omega, \omega + \Delta\omega]}{\text{Gesamtzahl der Energiewerte}} \cdot \frac{1}{\Delta\omega} \quad (4)$$

und erhält damit näherungsweise $g(\omega)$ im Intervall $[\omega, \omega + \Delta\omega]$.

Wegen der Symmetrie $\omega(\pm\mu, \pm\nu, \pm\omega) = \omega(\mu, \nu, \omega)$ (alle Vorzeichenkombinationen) genügt es in unserem Fall, als Integrationsgebiet den Teil der 1. Brioullin-Zone zu nehmen, der im 1. (oder einem anderen) Oktanten des $\vec{u}$ -Raumes liegt.

Dieses Gebiet wird durch die folgenden Bedingungen abgegrenzt:

$$0 < \mu, \nu, \omega < \pi$$

und

$$\mu + \nu + \omega < \frac{3\pi}{2} \quad (5)$$

Dieses Gebiet soll $V_{1/8}$ genannt werden, da es 1/8 der gesamten Brioullin-Zone V_1 umfaßt. Die Randpunkte von $V_{1/8}$ haben relativ zu den inneren Punkten von $V_{1/8}$ ein falsches Gewicht. So kommt z.B. der Nullpunkt in V_1 einmal vor, in $V_{1/8}$ incl. Rand jedoch ebenfalls einmal, obwohl $V_{1/8}$ nur der 8. Teil von V_1 ist. Deshalb darf kein Netzknoten auf dem Rand von $V_{1/8}$ liegen. Andererseits soll das Netz das Integrationsgebiet gleichmäßig ausfüllen, weshalb das Netz bis dicht an den Rand herangehen muß.

Da die Raumdiagonalen dreizählige Symmetrieachsen sind, würde es genügen, ein geeignet gewähltes Drittel von $V_{1/8}$ zu nehmen, also 1/24 der ganzen Brioullin-Zone. Dies ist aber rechnerisch ungünstig, da die Grenzen dieses Gebietes analytisch kompliziert zu beschreiben sind.

Um zu verhindern, daß wir wegen der eben erwähnten Symmetrie an verschiedenen, aber zueinander symmetrischen

Punkten die Energiewerte berechnen, was für die Bestimmung von $g(\omega)$ keine neue Information liefern würde, wählen wir als Netz die Punkte $\vec{u}_N$:

$$u = \tilde{u}_1 + m_1 \cdot \delta$$

$$\text{mit } M = (m_1, m_2, m_3)$$

$$v = \tilde{u}_2 + m_2 \cdot \delta$$

(6)

$$w = \tilde{u}_3 + m_3 \cdot \delta$$

$$m_1, m_2, m_3 \text{ ganz}$$

$$0 < \tilde{u}_1, \tilde{u}_2, \tilde{u}_3 < \pi / \text{alle verschieden}$$

mit den Bedingungen

$$u, v, w < \pi ; \quad u + v + w < 3\pi/2$$

Damit erreichen wir gleichzeitig, daß kein Netzpunkt ein Randpunkt ist.

Das FORTRAN-Programm zur Berechnung von $g(\omega)$ ist in Anhang D angegeben. Das Programm zur Bestimmung der $\omega(\vec{u}_N)$ nach dem Jacobi-Verfahren ist darin als Unterprogramm enthalten.

Es wurde die Schrittweite $\delta = 0,2$ benutzt und $\tilde{u}_1 = 0,01$; $\tilde{u}_2 = 0,05$; $\tilde{u}_3 = 0,1$ gewählt. Das Netz umfaßte dann 2048 Punkte. Es wurden $2048 \cdot 8 = 16\,384$ Energiewerte berechnet und deren Verteilung auf Intervalle der Länge $\Delta\omega$ ermittelt.

Der Fehler, den man bei der numerischen Berechnung der $\omega(\vec{u}_N)$ macht, pflanzt sich nicht auf das Ergebnis $g(\omega)$ fort, wenn nur die $\omega(\vec{u}_N)$ so genau bestimmt werden, daß sichergestellt ist, daß jedes $\omega(\vec{u}_N)$ dem richtigen Intervall zugeordnet ist. Die kleinste hier benutzte Intervalllänge war $\Delta\omega = 0,25$. Die $\omega(\vec{u}_N)$ liegen in der Größenordnung $10 - 30$; d.h. der relative Fehler der $\omega(\vec{u}_N)$ muß $< 10^{-3}$ sein. Die $\omega(\vec{u}_N)$ wurden, wie im vorigen Kapitel, mit einem relativen Fehler von $\approx 10^{-6}$ berechnet, womit diese Bedingung gut erfüllt ist.

Problematischer ist die Intervalllänge $\Delta\omega$. Wählt man $\Delta\omega$ zu groß, so geht Information verloren; man hat den Rechenaufwand schlecht ausgenutzt. Wird dagegen $\Delta\omega$ zu klein gewählt, so fallen in die einzelnen Intervalle zu wenig Werte. In $g(\omega)$ treten zu große Schwankungen auf, da die Integration zu ungenau wird. Selbstverständlich kann man $\Delta\omega$ um so kleiner wählen, je engmaschiger das Netz ist und je mehr Werte somit berechnet werden.

Durch Variation der Intervalllänge ($\Delta\omega = 0,25; 0,4$ und ganzzahlige Vielfache davon) zeigte sich, daß es in unserem Fall mit 16 384 berechneten Energiewerten und einer Breite des Spektrums von ≈ 15 günstig ist, $\Delta\omega = 0,4$ zu wählen. Bei dieser Intervallteilung sind nur sehr kleine Schwankungen in $g(\omega)$ sichtbar, und die Konturen des Spektrums treten scharf hervor.

Abb. 14a zeigt das so ermittelte Spektrum der Drehimpuls- wellen in der Bloch'schen Näherung. (Dabei sind, wie stets seit Kapitel V, nur die Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt.) Der Schwerpunkt des Spektrums liegt bei 19, da der Mittelwert der 8 ω_B -Werte, die zu jedem K gehören, 19 beträgt.

Aus dem Spektrum in der Bloch'schen Näherung ($g(\omega_B)$) kann man mit Hilfe der Beziehung $\omega_{RPA} = \varepsilon \sqrt{2\omega_B/\varepsilon - 1}$ das RPA-Spektrum $f(\omega_{RPA})$ berechnen.

$$g(\omega_B) d\omega_B = g\left(\frac{\omega_{RPA}^2 + \varepsilon^2}{2\varepsilon}\right) \frac{\omega_{RPA}}{\varepsilon} d\omega_{RPA} \quad (7)$$

$$\text{d.h.} \quad f(\omega_{RPA}) = \frac{\omega_{RPA}}{\varepsilon} g\left(\frac{\omega_{RPA}^2 + \varepsilon^2}{2\varepsilon}\right) \quad (8)$$

Wenn $g(\omega_B)$ wie in Abb. 14a als Histogramm vorliegt, so erhält man das Histogramm des RPA-Spektrums (Abb. 14b) durch

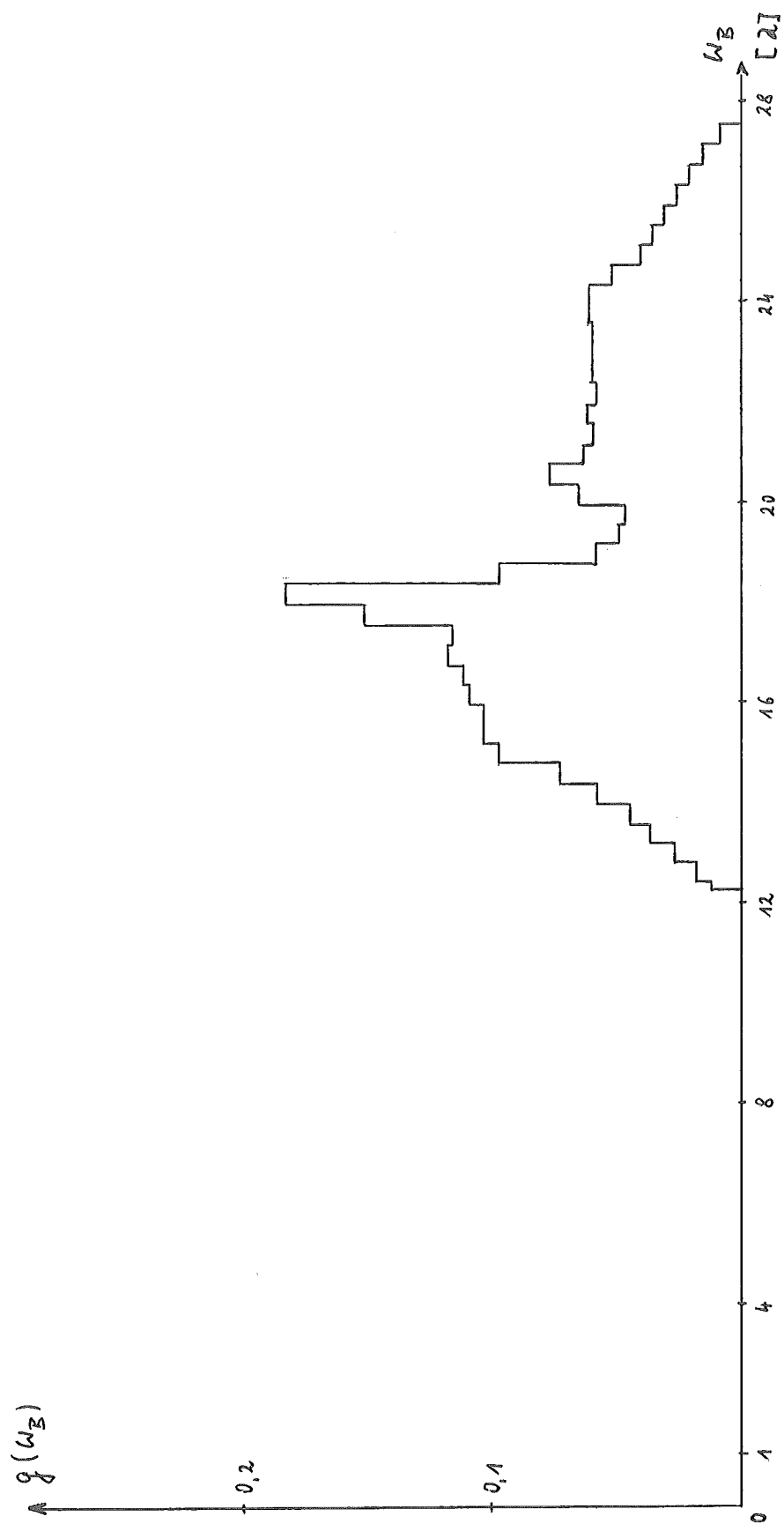
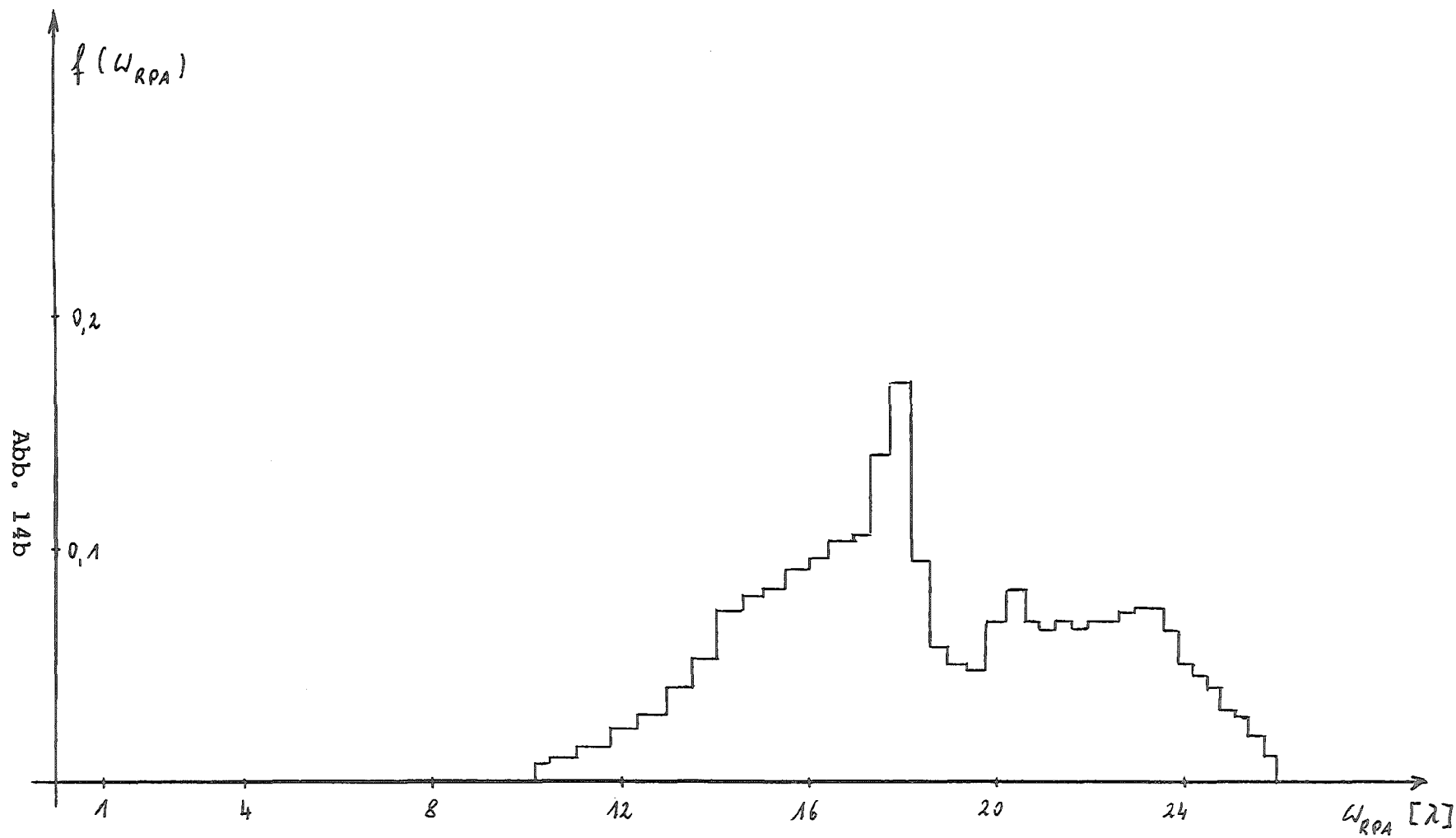


Abb. 14a

Spektrum der Drehimpulswellen in Bloch'scher Näherung



Spektrum der Drehimpulswellen in der Random Phase Approximation

$$f_i \cdot (\Delta \omega_{RPA})_i = g_i \cdot (\Delta \omega_B)_i$$

$$f_i = \frac{(\Delta \omega_B)_i}{(\Delta \omega_{RPA})_i} \cdot g_i \quad (9)$$

mit $(\Delta \omega)_i = \omega_{i+1} - \omega_i$; $\omega_i^{RPA} = \varepsilon \sqrt{2 \omega_i^2 / \varepsilon - 1}$

(Der Index i zählt die Intervallgrenzen bzw. die Intervalle und die zugehörigen Funktionswerte ab)

Aus $\omega_{RPA} = \varepsilon \sqrt{2 \omega_B^2 / \varepsilon - 1}$ folgt $\omega_{RPA} \leq \omega_B$; d.h. der Schwerpunkt des RPA-Spektrums liegt tiefer als der des Spektrums in Bloch'scher Näherung. Numerische Rechnung ergibt $\bar{\omega}_{RPA} = 18,66$.

Ferner gilt

$$\overline{\omega_{RPA}^2} = \lambda \varepsilon \bar{\omega}_B^2 - \varepsilon^2 \quad (10)$$

Es ist $\bar{\omega}_B = \varepsilon = 19$ (s.o.), damit

$$\overline{\omega_{RPA}^2} = 19^2 \quad (11)$$

Es folgt eine Zusammenstellung einiger charakteristischer Daten der Spektren.

	Spektrum	
	in Bloch'scher Näherung	in RPA
Energielücke zwischen Spektrum u. Grundzustand	12,33	10,38
Breite $\omega_{max} - \omega_{min}$	15,22	15,81
Schwerpunkt $\bar{\omega}$	19	18,66
$\sqrt{\overline{\omega^2} - \bar{\omega}^2}$	3,54	3,58

Singularitäten der Ableitung von $g(\omega)$:

Man kann (1) in ein Oberflächenintegral umwandeln und erhält

$$g(\omega) = \frac{1}{V_1} \int_{S_\omega} \frac{ds}{|g + \text{grad}_k \omega|} \quad (12)$$

Dabei ist ds ein Flächenelement auf der Fläche S_ω , für die die Energie konstant und gleich ω ist. Als kritische Punkte werden die Punkte des k -Raums bezeichnet, für die $\text{grad}_k \omega(k) = 0$ ist. Diese Punkte k_c bewirken in der Spektralfunktion $g(\omega)$ an den Stellen $\omega(k_c) = \omega_c$ sogenannte Van-Hove-Singularitäten. Bei eindimensionalen Problemen hat $g(\omega)$ Wurzelsingularitäten, bei zweidimensionalen logarithmische; bei dreidimensionalen ist $g(\omega)$ selbst stetig, aber die Ableitung hat an den Stellen ω_c Wurzelsingularitäten. Wenn man weiß, wie sich $\omega(k)$ in der Umgebung von k_c verhält (Extremum, Sattelpunkt), kann man nach van Hove [12] die analytische Form von $g(\omega)$ in der Umgebung von ω_c angeben. Anhand der in den vorigen Kapiteln berechneten Dispersionskurven ist es möglich, eine ganze Reihe von kritischen Punkten in $\omega_B(k)$ bzw. $\omega_{RPA}(k)$ zu finden und mit einiger Sicherheit auch ihren Typ zu bestimmen. Die Ergebnisse für $\omega_B(k)$ sind auf der folgenden Seite zu einer Tabelle zusammengefaßt, in der auch das Verhalten von $g(\omega_B)$ in der Umgebung der ω_B^c angegeben ist.

k_c	$\omega_B^c = \omega_B(k_c)$ [2]	Typ des kritischen Punktes	Verhalten von $g(\omega)$ in der Umgebung von ω_B^c für	
			$\omega_B < \omega_B^c$	$\omega_B > \omega_B^c$
(0,0,0)	$19-3R = 12,33$	Minimum für 2 Zweige (absolutes)	0	$C_1 \sqrt{\omega_B - 12,33}$
	$19+R-2 A = 14,89$	Minimum für 2 Zweige + Sattelpunkt 2. Art für einen Zweig	$C_2 - C_3 \sqrt{14,89 - \omega_B}$	$C_2 + C_4 \sqrt{\omega_B - 14,89}$
	$19+R+2 A = 27,55$	Maximum für 3 Zweige (absolutes)	$C_5 \sqrt{27,55 - \omega_B}$	0
$(\pm \frac{\bar{u}}{a}, 0, 0)$ u. zyklisch	$19+R+ A = 24,38$	Sattelpunkt 1. Art für 2 Zweige	$C_6 + O(\omega_B - 24,38)$	$C_6 - C_7 \sqrt{\omega_B - 24,38}$
	$19+R- A = 18,06$	Sattelpunkt 2. Art für 2 Zweige (sehr flach)	$C_8 - C_9 \sqrt{18,06 - \omega_B}$	$C_8 + O(\omega - 18,06)$
$(\pm \frac{\bar{u}}{a}, \pm \frac{\bar{u}}{a}, \pm \frac{\bar{u}}{a})$ alle Vorzeichenkombinationen	$19+5/3 = 20,67$	Maximum für 3 Zweige + Sattelpunkt 2. Art für 1 Zweig	$C_{10} + C_{11} \sqrt{20,67 - \omega_B}$ $- C_{12} \sqrt{20,67 - \omega_B}$	$C_{10} + O(\omega_B - 20,67)$
	$19-5/3 = 17,33$	Minimum für 2 Zweige + Sattelpunkt 1. Art für 2 Zweige	$C_{13} + O(\omega_B - 17,33)$	$C_{13} + C_{14} \sqrt{\omega_B - 17,33}$ $- C_{15} \sqrt{\omega_B - 17,33}$

Sattelpunkt 1. Art bedeutet, daß in der Umgebung von ω_c die Flächen gleicher Energie für $\omega < \omega_c$ einschalige Hyperboloide sind, für $\omega > \omega_c$ jedoch zweischalige. Beim Sattelpunkt 2. Art ist es umgekehrt.

Die C_i sind positive Konstanten, die hier unbestimmt bleiben. Man kann nur qualitativ sagen, daß die C_i , die als Faktoren vor den Wurzeln auftreten, um so größer sind, je flacher das jeweilige Maximum bzw. Minimum etc. ist.

$g(\omega_B)$ ist jedoch numerisch berechnet worden. (Histogramm in Abb. 14a) Vereinigen wir nun unsere Kenntnisse über die Singularitäten (Tabelle) mit dem, was wir aus dem Histogramm über den Verlauf von $g(\omega_B)$ wissen, so kann man sagen, daß $g(\omega_B)$ etwa die in Abb. 15a gezeichnete Form haben sollte.

Ganz analog kann man herausfinden, wie $f(\omega_{RA})$ ungefähr verläuft. Abb. 15b.

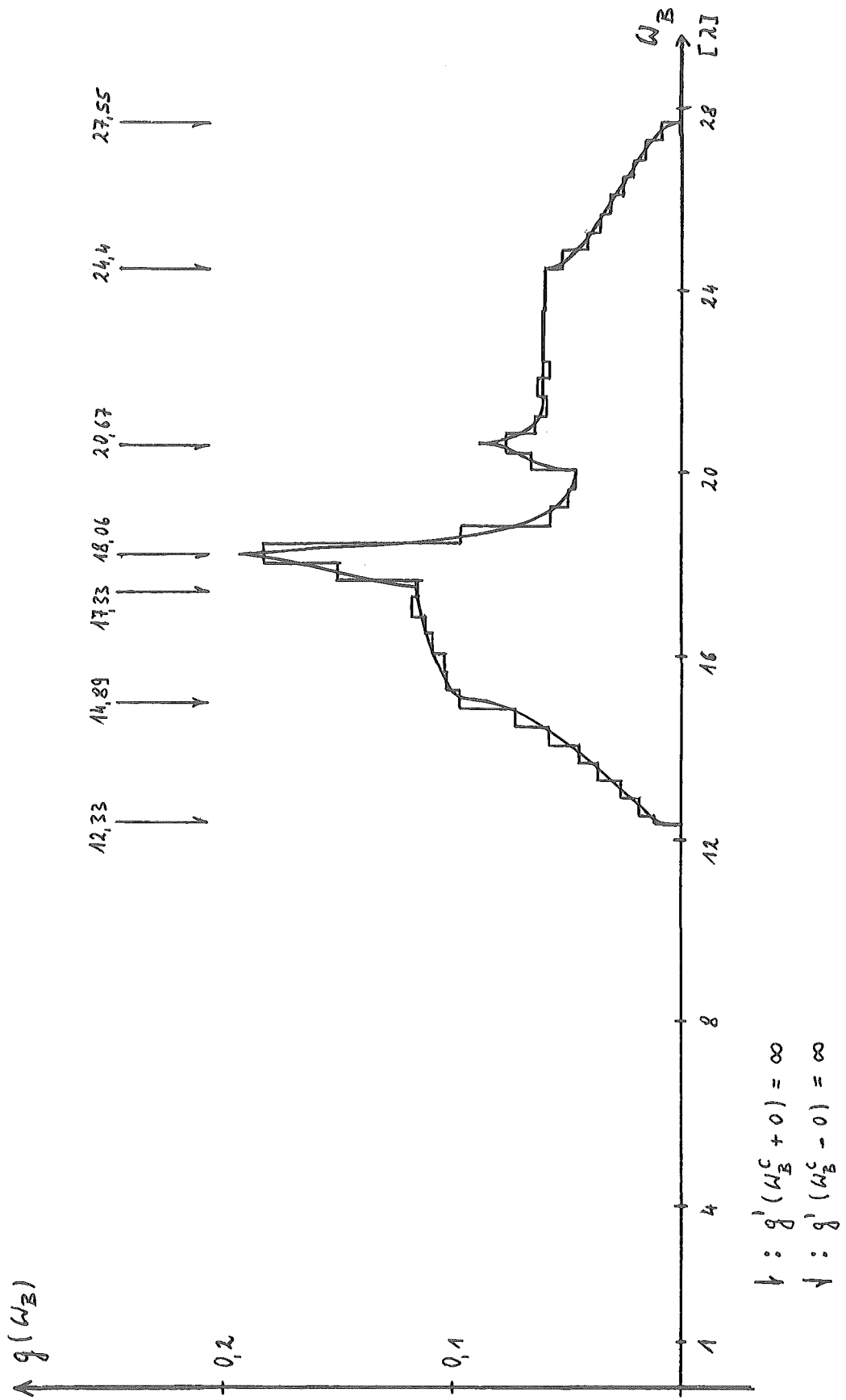


Abb. 15a

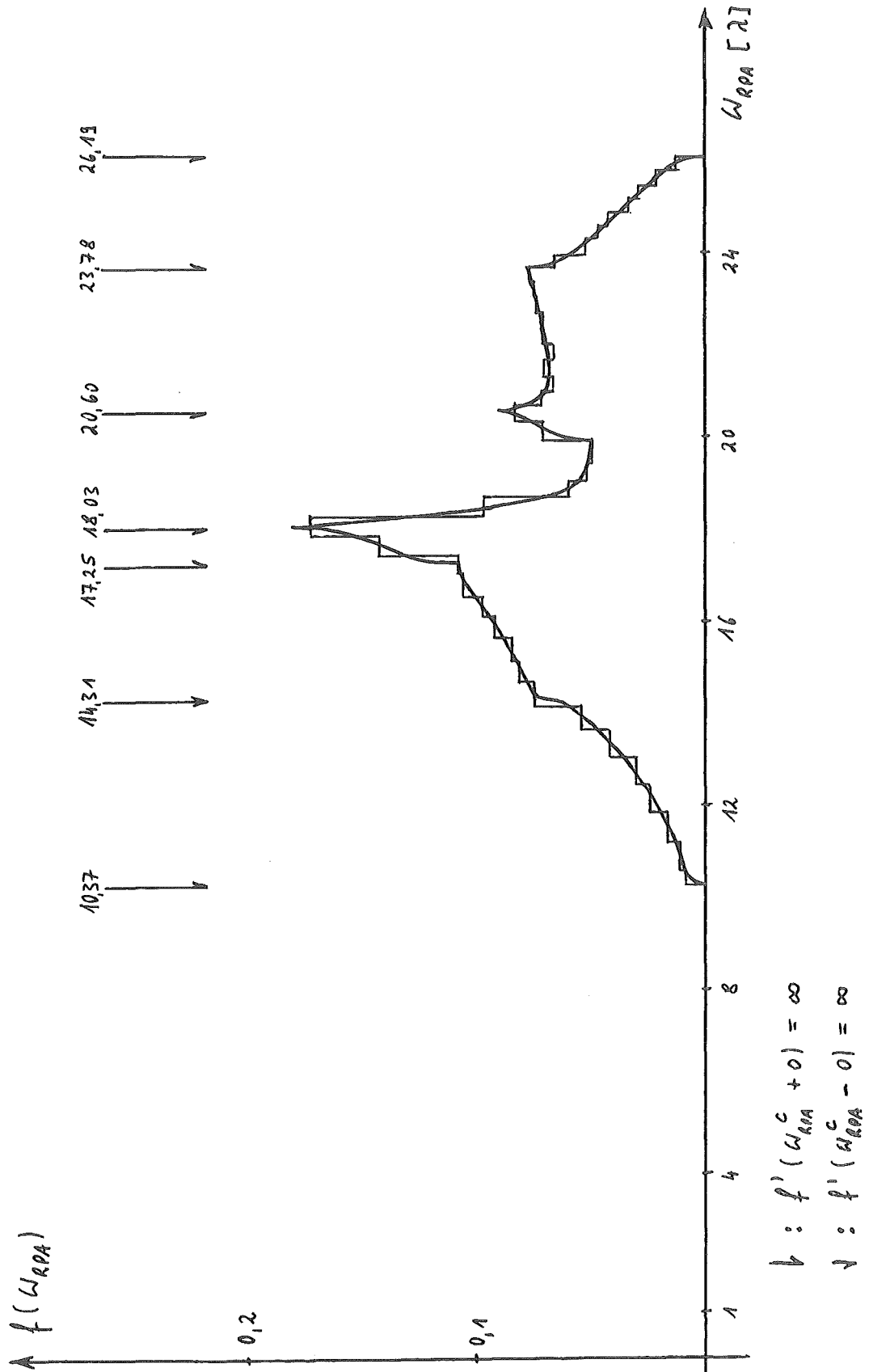


Abb. 15b

IX. Der Einfluß der Gitterschwingungen auf die Drehimpuls- wellen.

Für die Berechnung der Drehimpulswellen haben wir ein starres Gitter angenommen. Wir wollen nun abschätzen, wie groß die Wechselwirkung zwischen den Gitterschwingungen und den Drehimpuls-
wellen ist, um zu erkennen, ob diese Näherung erlaubt war.

Dazu betrachten wir 2 Ortho-H₂-Moleküle i und j im Abstand R_{ij} . Das Molekül i werde um r_i aus der Ruhelage ausgelenkt. Es wird $|r_i| = s_i \ll R_{ij}$ angenommen, dann kann die Wechselwirkung zwischen den Molekülen nach Potenzen von r_i entwickelt werden:

$$W(R_{ij} + r_i) = W(R_{ij}) + r_i \cdot \text{grad } W|_{R_{ij}} + \dots \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Delta W_{ij} &= W(R_{ij} + r_i) - W(R_{ij}) \\ &= r_i \cdot \text{grad } W|_{R_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{e,m} S_e^{(i)} S_m^{(i)} \frac{\partial^2 W}{\partial x_e \partial x_m} \Big|_{R_{ij}} + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Berechnet man die Änderung der Wechselwirkung zwischen dem Molekül i und allen seinen Nachbarn, die sich in ihren Ruhelagen befinden sollen, so verschwindet die Summe über die in r linearen Glieder in (2) wegen der kubischen Kristallsymmetrie. Wir brauchen uns also nur noch mit den in r quadratischen Gliedern in (2) zu beschäftigen.

Nach Kapitel II spielen für die Drehimpulswellen nur die anisotropen Wechselwirkungen eine Rolle. Unter diesen überwiegt die Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung bei weitem. Es genügt also, ΔW_{ij}^Q zu berechnen. (Index Q wird in der Folge wieder weggelassen).

Wir benutzen W in der Darstellung im System der Verbindungsline der beiden Moleküle.

$$W_{ij} = \lambda(R_{ij}) \cdot Q_{ij}^V(l_i, l_j) \quad (\text{II}, 6)$$

Wir betrachten den Spezialfall, daß $\vec{r}_i$ parallel zu R_{ij} ist. Dann gilt

$$\Delta W_{ij} = - \frac{5}{R_{ij}} S_i W_{ij} + \frac{5 \cdot 6}{R_{ij}^2} S_i^2 W_{ij} + \dots \quad (3)$$

(Die Faktoren entstehen durch Differentiation von $\lambda \sim R_{ij}^{-5}$ nach R ; die in V linearen Glieder sind der Vollständigkeit halber mit angegeben). Die Änderung der Wechselwirkungsenergie ist dann

$$\begin{aligned} \Delta E_{ij} &= \langle \varphi_g^{m_i} \varphi_h^{m_j} | \Delta W_{ij} | \varphi_g^{m_i'} \varphi_h^{m_j'} \rangle \\ &= - \frac{5}{R_{ij}} S_i \langle \varphi_g^{m_i} \varphi_h^{m_j} | W_{ij} | \varphi_g^{m_i'} \varphi_h^{m_j'} \rangle \\ &\quad + \frac{5 \cdot 6}{R_{ij}^2} S_i^2 \langle \quad | W_{ij} | \quad \rangle \end{aligned} \quad (4)$$

die Funktionen φ sind in (IV, 5) definiert.

Es gilt nach Kapitel IV

$$| \langle \varphi_g^{m_i} \varphi_h^{m_j} | W_{ij} | \varphi_g^{m_i'} \varphi_h^{m_j'} \rangle | \leq | \langle \varphi_g^0 \varphi_h^0 | W_{ij} | \varphi_g^0 \varphi_h^0 \rangle | \quad (5)$$

$$\leq | - \frac{19}{18} \lambda_{ij} | \approx 1 \lambda_{ij}$$

Damit

$$| \Delta E_{ij} | \leq \frac{5}{R_{ij}} S_i \lambda_{ij} + \frac{5 \cdot 6}{R_{ij}^2} S_i^2 \lambda_{ij} \quad (6)$$

für $\vec{r}_i \parallel R_{ij}$

Man kann sich davon überzeugen, daß ΔE_{ij} für den Fall, daß $\vec{r}_i$ nicht parallel zu R_{ij} ist, stets kleiner ist als der in (6) angegebene Ausdruck. Deshalb gilt

$$|\Delta E_{ij}| \leq |\Delta E_{ij}|_{\max} \leq \frac{5}{R_{ij}} S_i \lambda_{ij} + \frac{5 \cdot 6}{R_{ij}^2} S_i^2 \lambda_{ij}^2 \quad (7)$$

Nun soll die Änderung ΔE_i der Wechselwirkungsenergie zwischen dem um $\mathcal{V}_i$ ausgelenkten Molekül i und seinen Nachbarn berechnet werden, die wir uns festgehalten denken.

Natürlich kann $\mathcal{V}_i$ nicht parallel zu allen R_{ij} sein. Trotzdem soll für jede Bindung zwischen dem Molekül i und seinen Nachbarn j die maximale Änderung $|\Delta E_{ij}|_{\max}$ aus (7) eingesetzt werden. Das ergibt dann eine ganz grobe Abschätzung für $|\Delta E_i|$: Speziell für Wechselwirkung nur zwischen nächsten Nachbarn:

$$|\Delta E_i| < 12 \cdot \frac{5 \cdot 6}{R_1^2} S_i^2 \cdot \lambda \quad (8)$$

Bei den tiefen Temperaturen, die wir betrachten, ($T \ll 3^\circ K$) spielt praktisch nur die Nullpunktschwingung der Moleküle eine Rolle. Diese ist nach Poll und van Kranendonk [13]

$$\overline{p^2} = 1,0 \cdot 10^{-2} R_1^2 \quad (9)$$

Damit

$$\overline{|\Delta E_i|} < 12 \cdot \frac{5 \cdot 6}{R_1^2} \cdot 10^{-2} R_1^2 \cdot \lambda \quad (10)$$

$$\overline{|\Delta E_i|} < 3,6 \lambda = 0,2 \text{ meV}$$

Die Breite des Phononenspektrums kann durch die Debye-Temperatur abgeschätzt werden: $T_D = 105^\circ K \cong 9,06 \text{ meV}$ [14]. Genauere Information liefern die Messungen des Spektrums durch Gush, Hare, Allin und Welsh [15], die eine Breite

von $64 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 8 \text{ meV}$ angeben.

In die Abb. 17 sind qualitativ die Dispersionskurven der Phononen und der Drehimpulswellen eingetragen. Man erkennt, daß nur für sehr kleine k , d.h. für einen kleinen Bereich großer Wellenlängen die Kopplung ins Gewicht fällt. Ihre Größe ist nach der obigen Abschätzung jedenfalls $< 0,2 \text{ meV}$.

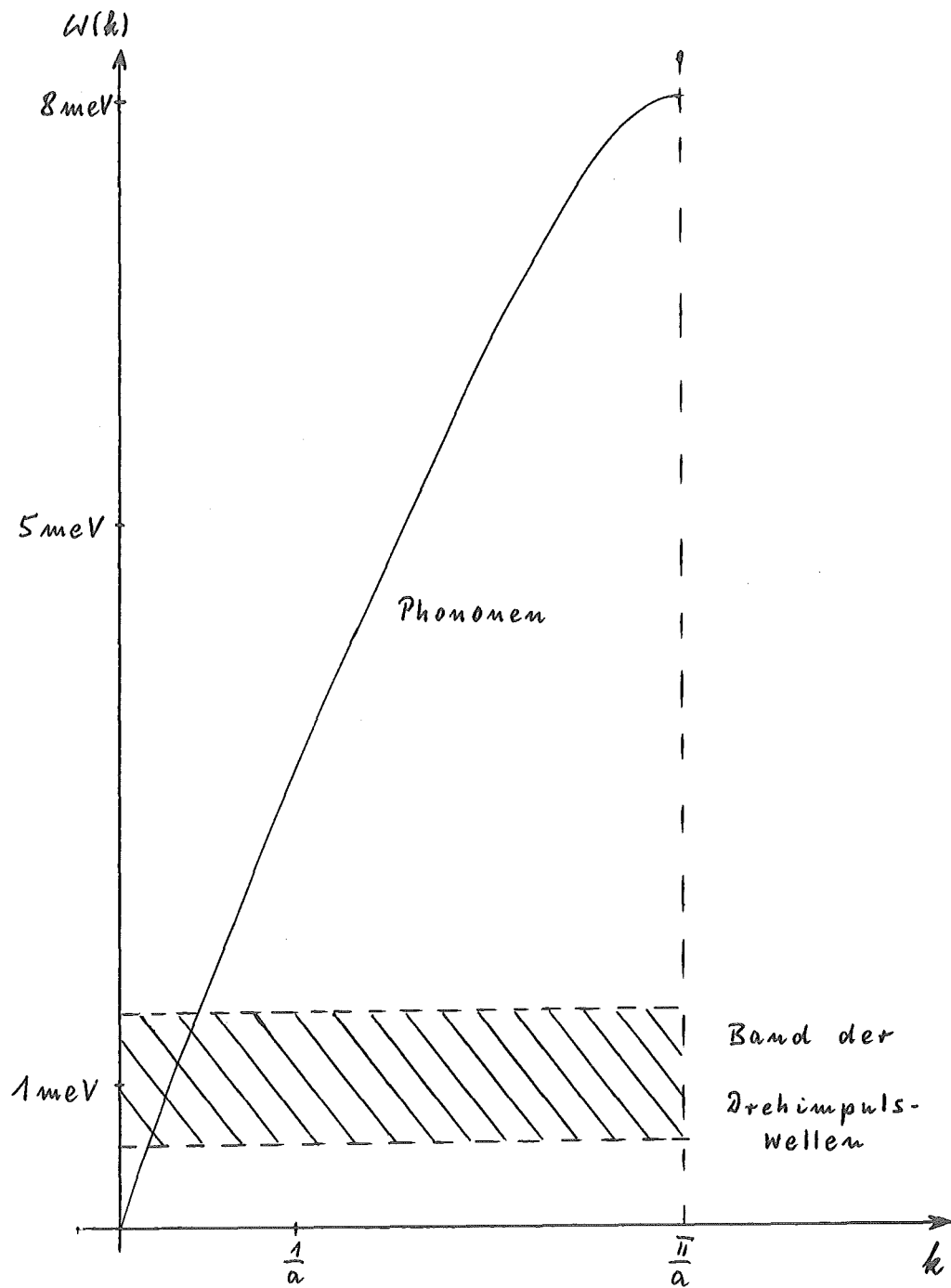


Abb. 16
Dispersionskurven der Phononen und der Drehimpuls-
wellen (schematisch)

Eine grobe Abschätzung ergibt, daß für $0 < k < 0,5/a$ die Kopplung so groß ist, daß die Dispersionskurven stark verändert werden. Aber dieser Bereich umfaßt nur einen kleinen Bruchteil der Brioullin-Zone (weniger als 2%), so daß die Auswirkung auf das Spektrum $g(\omega)$ nur sehr gering sein kann. Sie beschränkt sich auf die unmittelbare Umgebung der Werte

$$\omega_B (k=0) = 12,33 \lambda \ ; \ 14,89 \lambda \text{ und } 27,55 \lambda \text{ bzw.}$$
$$\omega_{RPA}(k=0) = 10,38 \lambda \ ; \ 14,31 \lambda \ ; \ 26,19 \lambda .$$

X. Anregung von Drehimpulswellen durch Neutronenstreuung.

Die Drehimpulswellen sind bisher noch nicht experimentell nachgewiesen worden. - Zum Nachweis scheint die inelastische Neutronenstreuung geeignet zu sein. Im folgenden soll deshalb der differentiell wirkungsquerschnitt für die Anregung von Drehimpulswellen durch Neutronenstreuung berechnet werden.

Die Schrödingergleichung für das System Neutron-Kristall lautet:

$$\left[H^{\text{Kristall}} - \frac{\hbar^2}{2m_N} \Delta_N + \sum_e U(N - N_e) \right] \Psi = E \Psi \quad (1)$$

Dabei sei U das Fermi'sche Pseudopotential:

$$U(N - N_e) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_N} \delta(N - N_e) \left[b + b'(\vec{\sigma}_N, \vec{I}_e) \right] \quad (2)$$

mit

- N : Ort des Neutrons
- $\vec{\sigma}_N$: Spin des Neutrons
- m_N : Masse des Neutrons
- N_e : Ort des Wasserstoffatoms l
- $\vec{I}_e$: Spin des Wasserstoffatoms l
- b : kohärente Streulänge des Wasserstoffatoms
- b' : inkohärente Streulänge des Wasserstoffatoms

Wir betrachten zunächst den wechselwirkungsfreien Fall ($U = 0$).

a) Wellenfunktion des freien Neutrons:

$$\Psi_0^{\text{Neutron}} = e^{i k N} \cdot \chi^{\text{Neutron}} \quad (3)$$

χ^{Neutron} : Spinfunktion des Neutrons

b) Kristalleigenfunktionen:

$$\psi_0^{\text{Kristall}} = \chi^{\text{Kristall}} \cdot \phi \cdot R \quad (4)$$

R enthält die Schwingungs- und Elektronenzustände der Moleküle. Bei Streuung von Neutronen mit niedriger Energie, wie wir sie betrachten, bleiben diese Zustände ungeändert.

Wir nehmen also an, daß der Operator U nicht auf R wirkt.

a + b) Die Eigenfunktionen des Operators $H^{\text{Kristall}} = \frac{h^2}{2m_N} \Delta_R$ sind damit

$$\begin{aligned} \psi_0 &= \psi_0^{\text{Neutron}} \psi_0^{\text{Kristall}} \\ &\Rightarrow e^{i k R} \chi^{\text{Neutron}} \cdot \chi^{\text{Kristall}} \cdot \phi \cdot R \quad (5) \\ &= e^{i k R} \chi \cdot \phi \cdot R \end{aligned}$$

mit

$$\chi = \chi^{\text{Neutron}} \cdot \chi^{\text{Kristall}}$$

Das System der Funktionen ϕ soll durch einen Index D abgezählt werden; (D wie Drehimpulswelle). Das System der Spinfunktionen χ durch einen Index S. Damit lautet (5)

$$\psi_0^{S,D} = e^{i k R} \chi_S \cdot \phi_D \cdot R \quad (6)$$

Zur Abkürzung setzen wir $A = (S,D)$:

$$\psi_0^A = e^{i k R} \psi_A \quad (7)$$

mit $\psi_A = \chi_S \cdot \phi_D \cdot R$

ψ_A sei eine Lösung der inhomogenen Gleichung (1) (inclusive der Wechselwirkung U). ψ_A soll nach den ψ_A entwickelt werden:

$$\psi_A = \sum_A \varphi_A(R) \psi_A \quad (8)$$

Man erhält in Born'scher Näherung

$$\begin{aligned}\psi_{A'}(r) &= - \frac{m_N}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik'|r-r'|}}{|r-r'|} e^{ikr'} \langle \psi_{A'} | \sum_c U(r'-r_c) | \psi_A \rangle d^3r' \\ &= - \frac{m_N}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik'r}}{r} \langle \psi_{A'} | \sum_c U(r'-r_c) e^{i\vec{x}r'} | \psi_A \rangle d^3r'\end{aligned}\quad (9)$$

für $|r'| \gg |r_c|$

mit $\vec{x} = k - k'$ k' : Wellenvektor des Neutrons nach der Streuung

Damit lautet die Lösung von Gleichung (1):

$$\psi = \psi_0 + \psi_1 = e^{ikr} \psi_A - \sum_{A'} a_{A'} \frac{e^{ik'r}}{r} \psi_{A'} \quad (10)$$

mit der Streuamplitude

$$a_{A'}^{A'} = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \langle \psi_{A'} | \sum_c U(r'-r_c) e^{i\vec{x}r'} | \psi_A \rangle d^3r' \quad (11)$$

Mit $U(r' - r_c)$ aus (2) ist dies

$$a_A^{A'} = \langle \psi_{A'} | \underbrace{\sum_c [b + b'(\vec{\sigma}_i \cdot \vec{I}_c)]}_V e^{i\vec{x}r_c} | \psi_A \rangle \quad (12)$$

Wir wollen den Operator V umformen: Statt über die H-Atome soll über die H₂-Moleküle summiert werden. Mit den Molekülschwerpunkten

$$R_i = \frac{1}{2} (r_{i1} + r_{i2}) \quad (13)$$

und den Relativkoordinaten

$$\vec{\rho}_i = r_{i1} - r_{i2} \quad (14)$$

lautet V:

$$V = \sum_i \left\{ e^{i\vec{x}(\vec{R}_i + \frac{1}{\lambda}\vec{p}_i)} [b + b'(\vec{\sigma}, \vec{I}_{i1})] + e^{i\vec{x}(\vec{R}_i - \frac{1}{\lambda}\vec{p}_i)} [b + b'(\vec{\sigma}, \vec{I}_{i2})] \right\} \quad (15)$$

$$V = \sum_i e^{i\vec{x}\vec{R}_i} \left[2b \cos \frac{\vec{x}\vec{p}_i}{\lambda} + b' \cos \frac{\vec{x}\vec{p}_i}{\lambda} (\vec{\sigma}, \vec{I}_{i1} + \vec{I}_{i2}) + i b' \sin \frac{\vec{x}\vec{p}_i}{\lambda} (\vec{\sigma}, \vec{I}_{i1} - \vec{I}_{i2}) \right] \quad (16)$$

Der 1. Term in (16) beschreibt die kohärente Streuung; wegen $b \approx 0$ für H_2 kann er vernachlässigt werden.

Der 2. Term beschreibt inkohärente Streuung, bei der der Gesamtkernspin $\vec{I}_{i1} + \vec{I}_{i2}$ ungeändert bleibt. D.h. es handelt sich um Ortho-Ortho-Übergänge. Bei den tiefen Temperaturen, die wir betrachten, sind dies Übergänge innerhalb der $J = 1$ Zustände.

Der 3. Term beschreibt ebenfalls inkohärente Streuung, bei der aber der Gesamtkernspin geändert wird, also Ortho-Para-Übergänge bzw. Para-Ortho. Bei uns kommt nur $J = 1 \rightarrow J = 0$ in Frage. (inelastisch mit einem Energieübertrag von $\hbar^2/M \approx 15$ meV; M = Trägheitsmoment des H_2 -Moleküls).

Wir betrachten im folgenden nur den 2. Term, der den Übergang zwischen verschiedenen Drehimpulswellen-Zuständen vermittelt. Zur Abkürzung wird $\vec{I}_i = \vec{I}_{i1} + \vec{I}_{i2}$ benutzt.

$$\begin{aligned}
 a_A^{A'} &= \langle \psi_{A'} | \sum_i e^{i \vec{x} \cdot \vec{r}_i} b' \cos \frac{\vec{x} \cdot \vec{r}_i}{2} (\vec{r}_i, \vec{r}_i) | \psi_A \rangle \\
 &= a_{s, \lambda}^{s', \lambda'} = \langle \chi_{s'} | \phi_{\lambda'} | \sum_i e^{i \vec{x} \cdot \vec{r}_i} b' \cos \frac{\vec{x} \cdot \vec{r}_i}{2} (\vec{r}_i, \vec{r}_i) | \chi_s | \phi_{\lambda} \rangle \\
 &= b' \sum_i e^{i \vec{x} \cdot \vec{r}_i} \langle \chi_{s'} | (\vec{r}_i, \vec{r}_i) | \chi_s \rangle \langle \phi_{\lambda'} | \cos \frac{\vec{x} \cdot \vec{r}_i}{2} | \phi_{\lambda} \rangle
 \end{aligned}$$

(17)

Wir benötigen nun die Wellenfunktionen $\phi_{\lambda}, \phi_{\lambda'}$ in einer expliziten Form. Dazu rechnen wir am besten in der Bloch'schen Spinwellen-Näherung, weil dann die Wellenfunktionen eine einfache Gestalt haben. Wie wir in den Kapiteln VI bis VIII durch quantitativen Vergleich der Ergebnisse gesehen haben, ist es in unserem Fall eine gute Näherung, die RPA durch die Bloch'sche Näherung zu ersetzen.

Der Hartree-Grundzustand wird beschrieben durch

$$\phi_0 = \prod_{i=1}^N \varphi_g^0(i) \quad (18)$$

mit $i \equiv (m, l); j \equiv (m, l); \varphi_g^{\mu}(i) \equiv Y_{\mu, \mu}(l, i)$ (V, 2 ff)

Aus den Zuständen $\phi_j^{\alpha} = \varphi_{\mu}^{\alpha}(j) \prod_{i \neq j} \varphi_g^0(i); \alpha = \pm 1$, die die Anregung eines einzelnen Moleküls am Ort j beschreiben, gewinnt man den Zustand der Anregungen des Gesamtkristalls durch Linearkombination

$$\phi = \sqrt{\frac{4}{N}} \sum_{j, \alpha} e^{i q \cdot \vec{r}_j} c_{\alpha}^{\alpha} \phi_j^{\alpha} \quad (19)$$

Dabei ist q der Wellenvektor der Drehimpulswellen (früher k genannt). Analog zu (III, 38 ff) und (V, 10) erhält man

die Energie der Anregungen durch Lösung des Eigenwertproblems

$$\sum_{\beta, h} S_{gh}^{\alpha\beta} c_h^\beta = \omega_g c_g^\alpha \quad (20)$$

mit $S_{gh}^{\alpha\beta} = \varepsilon \delta_{gh}^{\alpha\beta} + \sum_N e^{i\varphi R_{ij}} \langle \varphi_g^\alpha \varphi_h^0 | W_{ij} | \varphi_g^0 \varphi_h^\beta \rangle$

Zu jedem φ gehören 8 Eigenwerte $\omega_g^{(p)}(\varphi)$ und Eigenvektoren $\chi^{(p)}(\varphi)$ ($p = 1, 2, \dots, 8$). Der Index p , der die Polarisation der Wellen beschreibt, wird jedoch vorerst weggelassen, um die Schreibweise zu vereinfachen.

Wir betrachten speziell den Fall, daß eine Drehimpuls-welle aus dem Grundzustand angeregt wird; d.h.

$$\phi_0 = \phi_o = \prod_i \varphi_o(i)$$

$$\phi_{0'} = \sqrt{\frac{4}{N}} \sum_{i,\alpha} e^{i\varphi R_i} c_h^\alpha \phi_i^\alpha$$

Damit lautet (17)

$$\begin{aligned} a_A^{A'} &= b' \sum_i e^{i\vec{x} \cdot \vec{R}_i} \langle \chi_{s'} | (\vec{\sigma}_i \cdot \vec{I}_i) | \chi_s \rangle \langle \sqrt{\frac{4}{N}} \sum_{i,\alpha} e^{i\varphi R_i} c_h^\alpha \phi_i^\alpha | \cos \frac{\vec{x} \cdot \vec{p}_i}{2} | \phi_o \rangle \\ &= b' \sqrt{\frac{4}{N}} \sum_i e^{i(\vec{x} - \varphi) \cdot \vec{R}_i} \langle \chi_{s'} | (\vec{\sigma}_i \cdot \vec{I}_i) | \chi_s \rangle \langle \sum_\alpha c_g^\alpha \phi_i^\alpha | \cos \frac{\vec{x} \cdot \vec{p}_i}{2} | \phi_o \rangle \end{aligned}$$

(21)

In den Streuquerschnitt geht nur das Absolutquadrat der Streuamplitude ein:

$$\begin{aligned} |a_A^{A'}|^2 &= b'^2 \frac{4}{N} \sum_{i,j} e^{i(\vec{x} - \varphi) \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \langle \chi_{s'} | (\vec{\sigma}_i \cdot \vec{I}_i) | \chi_s \rangle \langle \chi_{s'} | (\vec{\sigma}_j \cdot \vec{I}_j) | \chi_s \rangle^* \\ &\quad \cdot \langle \sum_\alpha c_g^\alpha \phi_i^\alpha | \cos \frac{\vec{x} \cdot \vec{p}_i}{2} | \phi_o \rangle \langle \sum_\alpha c_h^\alpha \phi_j^\alpha | \cos \frac{\vec{x} \cdot \vec{p}_j}{2} | \phi_o \rangle^* \end{aligned} \quad (22)$$

Die Kernspins der verschiedenen Moleküle sind nicht ausgerichtet. Durch Mittelung über alle Richtungen erhält man

$$\overline{(\vec{\sigma}_i, \vec{I}_i) \cdot (\vec{\sigma}_j, \vec{I}_j)} = \delta_{ij} \overline{(\vec{\sigma}_i, \vec{I}_i)^2} \\ = \frac{1}{2} \delta_{ij} \quad (23)$$

[Der Eigenwert von $(\vec{\sigma}_i, \vec{I}_i)$ ist $1/2$ für alle Quartettzustände des Systems Neutron+Ortho- H_2 -Molekül, und -1 für die beiden Dublettzustände.]

Damit

$$|a_0^{D'}|^2 = b'^2 \frac{4}{N} \cdot \frac{1}{2} \sum_i \left| \sum_{\alpha} \langle c_g^{\alpha} \phi_i^{\alpha} | \cos \frac{\vec{x} \vec{p}_i}{\lambda} | \phi_0 \rangle \right|^2 \quad (24)$$

Es ist

$$\phi_i^{\alpha} = \varphi_g^{\alpha}(i) \cdot \prod_{j \neq i} \varphi_a^0(j) \\ \phi_0 = \prod_j \varphi_a^0(j) \quad (25)$$

Damit

$$|a_0^{D'}|^2 = b'^2 \frac{4}{N} \cdot \frac{1}{2} \sum_i \left| \sum_{\alpha} \langle c_g^{\alpha} \varphi_g^{\alpha}(i) | \cos \frac{\vec{x} \vec{p}_i}{\lambda} | \varphi_g^0(i) \rangle \right|^2 \quad (26)$$

Das Matrixelement ergibt für Moleküle, die zum gleichen Untergitter gehören, den gleichen Wert. Deshalb, mit $i \equiv (m, g)$:

$$|a_0^{D'}|^2 = \frac{1}{2} b'^2 \sum_{g=0}^3 \left| \sum_{\alpha} \langle c_g^{\alpha} \varphi_g^{\alpha}(i) | \cos \frac{\vec{x} \vec{p}_i}{\lambda} | \varphi_g^0(i) \rangle \right|^2 \quad (27)$$

$\cos \frac{\vec{x} \vec{p}_i}{\lambda}$ wird nach Kugelflächenfunktionen entwickelt:

$$\cos \frac{\vec{x} \vec{p}_i}{\lambda} = j_0\left(\frac{x\rho}{\lambda}\right) - 4\pi j_2\left(\frac{x\rho}{\lambda}\right) \sum_{\nu} Y_{2,\nu}(\varrho_i^g) Y_{2,-\nu}(\varrho_x^g) \quad (28)$$

mit ϱ_x^g = Winkelposition von $\vec{x}$ im (g)-System

$|\vec{p}_i| = \rho$ = Abstand der Protonen im H_2 -Molekül

Die weiteren Glieder enthalten Kugelflächenfunktionen höherer Ordnung, die in der $J = 1$ Mannigfaltigkeit keine von Null verschiedenen Matrixelemente liefern.

Die j sind sphärische Besselfunktionen:

$$\begin{aligned} j_0(\tilde{r}) &= \frac{\sin \tilde{r}}{\tilde{r}} & \tilde{r} &= \frac{x\rho}{\lambda} \\ j_1(\tilde{r}) &= \frac{\sin \tilde{r}}{\tilde{r}^2} - \frac{\cos \tilde{r}}{\tilde{r}} \\ j_2(\tilde{r}) &= \left(\frac{3}{\tilde{r}^3} - \frac{1}{\tilde{r}}\right) \sin \tilde{r} - \frac{3}{\tilde{r}^2} \cos \tilde{r} \end{aligned} \quad (29)$$

Die $\mathcal{Y}_g^{\mu}(\varrho)$ in (27) schreiben wir nun ausführlich als $Y_{1,\mu}(\varrho_i^g)$

$$|a_0^{g'}|^2 = \frac{1}{\lambda} b'^2 \sum_{g=0}^3 \left| \sum_{\alpha} \langle C_g^{\alpha} Y_{1,\alpha}(\varrho_i^g) | \cos \frac{\vec{x} \vec{p}_i}{\lambda} | Y_{1,0}(\varrho_i^g) \rangle \right|^2 \quad (30)$$

(28) eingesetzt:

$$\begin{aligned} |a_0^{g'}|^2 &= \frac{1}{\lambda} b'^2 \sum_g \left| -4\pi j_2 \sum_{\alpha} C_g^{\alpha} \sum_{\nu} Y_{2,\nu}(\varrho_x^g) \langle Y_{1,\alpha} | Y_{2,\nu} | Y_{1,0} \rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{\lambda} b'^2 \sum_g \left| 4\pi j_2 \sum_{\alpha} C_g^{\alpha} Y_{2,-\alpha}(\varrho_x^g) \langle Y_{1,\alpha} | Y_{2,\alpha} | Y_{1,0} \rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{4} b'^2 j_2^2 \sum_{g=0}^3 \left| \sum_{\alpha} C_g^{\alpha} \tilde{Y}_{2,-\alpha}(\varrho_x^g) \right|^2 \end{aligned} \quad (31)$$

($\tilde{Y}$ bedeutet nicht normierte Funktion)

$$|a_0^{(p)}|^2 = \frac{1}{4} b'^2 \left[j_\lambda \left(\frac{x_p}{\lambda} \right) \right]^2 \sum_{g=0}^3 \left| \sum_{\alpha} c_g^{\alpha} \tilde{Y}_{2,\alpha} \right|^2 \quad (32)$$

Die c_g^{α} hängen von q ab und müssen noch mit einem Index p versehen werden, da es zu jedem q 8 Polarisationsvektoren $\lambda^{(p)}$ gibt. D.h.

$$\sum_{g=0}^3 \left| \sum_{\alpha} c_g^{\alpha, (p)}(q) \tilde{Y}_{2,\alpha} \left(\lambda_{\vec{x}}^g \right) \right|^2 = \overline{F} \left(\lambda^{(p)}(q), \frac{\vec{x}}{x} \right) = \overline{F} (q, p, \vec{x}/x) \quad (33)$$

F kann berechnet werden, da die $\lambda^{(p)}$ für jedes q numerisch bestimmt werden können (Kapitel VII) und $\vec{x}$ vom Experiment her bekannt ist. Der differentiale Wirkungsquerschnitt lautet

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \varepsilon} = \sum_{p'} \delta [\varepsilon - \omega_B(q)] \frac{k'}{k} |a_0^{(p)}|^2 \quad (34)$$

Die angeregte Drehimpulsquelle wird durch ihren Wellenvektor q und ihren Polarisationsvektor $\lambda^{(p)}(q)$ charakterisiert. Der zugehörige Energieeigenwert ist $\omega_B^{(p)}(q)$. Die $\sum_{p'}$ in (34) wird demnach durch eine Summe über q, p ersetzt.

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \varepsilon} = \frac{1}{4} b'^2 \left[j_\lambda \left(\frac{x_p}{\lambda} \right) \right]^2 \sum_{q,p} \delta [\varepsilon - \omega_B^{(p)}(q)] \frac{k'}{k} \cdot \overline{F} \left(\lambda^{(p)}(q), \frac{\vec{x}}{x} \right) \quad (35)$$

Die bisherige Rechnung galt für Streuung am Einkristall. Im Falle eines Polykristalls kann man F über alle Richtungen von $\vec{x}$ mitteln.

$$\begin{aligned} \overline{F} \left(\lambda^{(p)}(q), \frac{\vec{x}}{x} \right) &= \sum_g \left| \sum_{\alpha} c_g^{\alpha, p} \tilde{Y}_{2,\alpha} \right|^2 = \sum_g \sum_{\alpha, \beta} c_g^{\alpha} c_g^{\beta *} \tilde{Y}_{2,\alpha} \tilde{Y}_{2,\beta}^* \\ &= \sum_g \left\{ \sum_{\alpha} |c_g^{\alpha}|^2 P_{2,1}^2(\Theta_{\vec{x}}^g) - 2 P_{2,1}^2(\Theta_{\vec{x}}^g) \operatorname{Re} [c_g^+ c_g^- e^{2i\phi_{\vec{x}}^g}] \right\} \end{aligned} \quad (36)$$

mit $\tilde{Y}_{\lambda,\alpha}(\mathcal{R}_{\vec{x}}^j) = P_{\lambda,\alpha}(\Theta_{\vec{x}}^j) e^{i\phi_{\vec{x}}^j}$

$$\overline{F}^{\vec{x}} = \frac{1}{4\pi} \int F d\mathcal{R}_{\vec{x}}^j \quad (37)$$

$$= \frac{1}{4\pi} \sum_{j=0}^3 \sum_{\alpha} C_j^{\alpha,p} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} P_{\lambda,\alpha}^2(\Theta_{\vec{x}}^j) d\mathcal{R}_{\vec{x}}^j$$

$$= \sum_{j=0}^3 \sum_{\alpha} C_j^{\alpha,p} \cdot \frac{3}{5} \quad (38)$$

= 3/5, da die Polarisationsvektoren $\mathcal{L}^{(p)}(q)$ normiert sind.

Damit

$$\frac{\partial^2 \overline{F}^{\vec{x}}}{\partial \mathcal{R} \partial \varepsilon} = \frac{3}{20} b^2 \left[j_{\lambda}\left(\frac{\kappa \rho}{\lambda}\right) \right]^2 \sum_{q,p} \delta[\varepsilon - \omega_B^{(p)}(q)] \frac{k'}{k} \quad (39)$$

Daraus kann man das Spektrum der Drehimpulswellen ermitteln.

Weil ρ nur 0,75 Å groß ist, ist $\frac{\kappa \rho}{\lambda} < 0,5$ für $\lambda < \frac{2\pi}{a} \approx 1,2 \text{ Å}^{-1}$. Daher läßt sich $\left[j_{\lambda}\left(\frac{\kappa \rho}{\lambda}\right) \right]^2$ entwickeln. Das erste Glied ist proportional λ^4 . Im Gegensatz dazu ist der Wirkungsquerschnitt für 1-Phononprozesse $\sim \lambda^2$. Die Drehimpulswellen haben kleine Energien im Vergleich zu den meisten Phononen ($\rightarrow$ Kapitel IX) und sind also, wenn man die in eine Richtung gestreuten Neutronen nach der Energie auflöst, bei kleinen übertragenen Energien zu finden, wo das Phononenspektrum noch gut durch die Debye'sche Näherung beschrieben werden kann. Deshalb kann man im Prinzip den Wirkungsquerschnitt für die Anregung von Drehimpulswellen trennen von dem der Phononanregungen.

Nachtrag

Während der Niederschrift dieser Arbeit wurden einige Artikel veröffentlicht, die das gleiche Problem behandeln wie diese Arbeit, dabei jedoch andere Methoden bzw. mathematische Formalismen benutzen:

S. Homma, K. Okada und H. Matsuda [19] (abgekürzt HOM)

J.C. Raich und R.D. Etters [21] (abgekürzt RE)

H. Ueyama und T. Matsubara [20] (abgekürzt UM)

Es folgt ein kurzer Überblick über die verwendeten Methoden und die Ergebnisse, soweit sie die Dispersionskurven und das Spektrum betreffen. Wir berücksichtigen dabei nicht den Einfluß der Nullpunktsbewegungen der Drehimpulse, die einige Autoren zusätzlich behandeln.

HOM bilden in Analogie zur Spinwellentheorie von Holstein - Primakoff einen effektiven Hamiltonoperator. Die Energie der Anregungen wird in Störungstheorie 1. Ordnung berechnet. Die Erzeugungsoperatoren der Anregungen sind Bose - Operatoren. Die von HOM erhaltenen Dispersionskurven und das Spektrum haben eine ähnliche Gestalt wie die Ergebnisse dieser Arbeit und der von RE; die Dispersion beträgt jedoch nur $7,7 \lambda$ und ist damit etwa halb so groß wie bei allen anderen Autoren.

RE verwenden die Bewegungsgleichungs-Methode von D.C. Wallace, Phys. Rev. 152, 261 (1966) und berechnen die Energie der Anregungen in Störungstheorie 1. Ordnung.

Im ersten Teil der Arbeit wird angenommen, daß die Kommutatoren der Erzeugungsoperatoren mit dem Hamiltonoperator linear sind. Diese "lineare Theorie" entspricht genau dem Vorgehen von HOM; RE erhalten aber im Gegensatz zu HOM eine Dispersion von $15,2 \lambda$; das ist der gleiche Wert wie wir ihn für $\omega_B(k)$ erhalten haben. Auch sonst

stimmen die Ergebnisse der linearen Theorie von RE exakt mit denen der Bloch'schen Näherung in dieser Arbeit überein.

Im 2. Teil der Arbeit von RE sind die Erzeugungsoperatoren der Anregungen i. A. keine Bose-Operatoren^e mehr. Die oben erwähnten Kommutatoren sind nicht linear. Die Ergebnisse dieser "nicht linearen" Theorie sind genau die gleichen, wie wir sie in der RPA erhalten haben. Insbesondere folgt analog zu $\omega_{RPA} = 19\lambda \sqrt{2\omega_0 / 19\lambda - 1}$ aus den Formeln (4.20) u. 15.22 ff. die Beziehung $\omega_{nicht\ l.} = 19\lambda \sqrt{2\omega_{linear} / 19\lambda - 1}$ und die Dispersion beträgt $15,8\lambda$.

UM arbeiten mit doppelt zeitabhängigen Green-Funktionen und lösen die Bewegungsgleichung für diese Funktionen in der RPA. Die Theorie von UM sollte äquivalent sein mit der nicht-linearen Theorie von RE und unserer RPA, die darin besteht, daß wir mit Hilfe von Dichtematrizen ein zeitabhängiges, selbst-konsistentes Feld eingeführt haben und die Bewegungsgleichung für die Dichtematrizen gelöst haben. UM erhalten zwar ebenfalls eine Dispersion von $15,8\lambda$, jedoch ist die Gestalt der Dispersionskurven und des Spektrums verschieden von allen anderen Autoren.

Diese Arbeit wurde angeregt und betreut von Herrn Dr. W. Biem und Herrn Dr. H. Hahn, KFA Jülich, denen ich dafür herzlich danke. Ebenso danke ich Herrn Professor Dr. G. Leibfried für eine Reihe von klärenden Diskussionen.

Anhang A 1Wechselwirkungsenergie zwischen 2 elektrischen Quadrupolen

$V = \int \rho(\mathcal{M}) \varphi(\mathcal{M}) d^3\mathcal{M}$ ist die potentielle Energie einer Ladungsverteilung $\rho(\mathcal{M})$ in einem elektrischen Feld, das durch sein Potential $\varphi(\mathcal{M})$ beschrieben wird. Wenn $\rho(\mathcal{M})$ nur in der Nähe von $\mathcal{M} = 0$ von Null verschieden ist und die Ladungen, die das elektrische Feld erzeugen, weit vom Nullpunkt entfernt sind, so ist eine Multipolentwicklung von V möglich:

$$V = e_{\text{ges}} \cdot \varphi(0) + \mathcal{P} \cdot \text{grad } \varphi|_{\mathcal{M}=0} + \frac{e}{2} \text{Sp} (Q \cdot \partial^2 \varphi|_{\mathcal{M}=0}) + \dots \quad (1)$$

$$\left. \begin{array}{l} e_{\text{ges}} = \text{Gesamtladung} \\ \mathcal{P} = \text{Dipolmoment} \\ Q = \text{Tensor des Quadrupolmoments} \end{array} \right\} \text{ von } \rho(\mathcal{M})$$

Im Fall des reinen Quadrupols ist $e_{\text{ges}} = 0$ und $\mathcal{P} = 0$; ebenso verschwinden die Oktupolmomente etc.

Damit

$$V = \frac{e}{2} \text{Sp} (Q \cdot \partial^2 \varphi|_{\mathcal{M}=0}) \quad (2)$$

Die Elemente von $\partial^2 \varphi$ sind $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_k}$.

$\partial^2 \varphi$ ist spurfrei wegen $\Delta \varphi = 0$ in der Nähe von $\mathcal{M} = 0$. Die Elemente des Tensors Q sind

$$Q_{ik} = \frac{1}{e} \left[\int x_i x_k \rho(\mathcal{M}) d^3\mathcal{M} - \bar{r}^2 \delta_{ik} \right] \quad (\text{spurfrei gemacht}).$$

Wir setzen für φ speziell das Potential eines Quadrupols ein, nämlich

$$\varphi = \frac{e}{2} \text{Sp} (Q \cdot \partial^2 \frac{1}{r}) = \frac{e}{2} \sum_{ik} Q_{ik} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \frac{1}{r} \quad (3)$$

V ist dann die Wechselwirkungsenergie zwischen 2 Quadrupolen (1) und (2), deren Abstand groß ist im Vergleich zu

ihrer Ausdehnung.

$$\begin{aligned}
 V = W_{12} &= \frac{e^2}{4} \sum_p \left[Q^{(1)} \cdot \partial^2 \left\{ \sum_p \left(Q^{(2)} \cdot \partial^2 \frac{1}{r} \right) \right\} \right] \\
 &= \frac{e^2}{4} \sum_{i,j} Q_{ij}^{(1)} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \sum_{k,e} Q_{ke}^{(2)} \frac{\partial^2}{\partial x_k \partial x_e} \frac{1}{r} \\
 &= \frac{e^2}{4} \sum_{i,j,k,e} Q_{ij}^{(1)} Q_{ke}^{(2)} \frac{\partial^4}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k \partial x_e} \frac{1}{r} \\
 &= \frac{e^2}{4} \sum_{i,j,k,e} Q_{ij}^{(1)} Q_{ke}^{(2)} \partial_i \partial_j \partial_k \partial_e \frac{1}{r}
 \end{aligned} \tag{4}$$

Der Quadrupol des H_2 -Moleküls läßt sich durch einen gestreckten Quadrupol darstellen, bei dem 4 Ladungen auf einer Geraden liegen. Für einen solchen ist

$$Q_{ij} = q_i q_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} q^2 \tag{5}$$

q zeigt in Richtung der Längsachse des gestreckten Quadrupols. $q^2 = \mu_Q$ ist ein Maß für die Größe des Quadrupolmoments. (5) in (4) eingesetzt:

$$W_{12} = \frac{e^2}{4} \sum_{i,j,k,e} \left(q_i q_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} q^2 \right)^{(1)} \left(q_k q_e - \frac{1}{3} \delta_{ke} q^2 \right)^{(2)} \partial_i \partial_j \partial_k \partial_e \frac{1}{r} \tag{6}$$

Es ist

$$\begin{aligned}
 \partial_i \partial_j \partial_k \partial_e \frac{1}{r} &= 3 \cdot 5 \cdot 7 \frac{x_i x_j x_k x_e}{r^9} - 3 \cdot 5 \frac{1}{r^7} \left(\delta_{ie} x_j x_k + \delta_{je} x_i x_k + \right. \\
 &\quad \left. + \delta_{ik} x_j x_e + \delta_{jk} x_i x_e \right) \\
 &- \frac{3 \cdot 5}{r^7} \left(\delta_{ke} x_i x_j + \delta_{ij} x_k x_e \right) + \frac{3}{r^5} \left(\delta_{ik} \delta_{je} + \delta_{jk} \delta_{ie} + \delta_{ij} \delta_{ke} \right)
 \end{aligned}$$

III

Damit erhält man nach längerer Rechnung aus (6):

$$\begin{aligned}
 W_{12} = & \frac{1}{r^5} \frac{3e^2}{4} \left[5 \cdot 7 \left\{ (q R_0)^2 - \frac{1}{3} q^2 \right\}^{(1)} \left\{ (q R_0)^2 - \frac{1}{3} q^2 \right\}^{(2)} \right. \\
 & - 5 \cdot 4 \left\{ (q R_0) q - \frac{1}{3} q^2 R_0 \right\}^{(1)} \left\{ (q R_0) q - \frac{1}{3} q^2 R_0 \right\}^{(2)} \\
 & \left. + 2 \left\{ (q^{(1)} q^{(2)})^2 - \frac{1}{3} q^{(1)2} q^{(2)2} \right\} \right] \quad (7)
 \end{aligned}$$

mit $R_0 = \frac{14}{r}$

Wenn die beiden Quadrupole das gleiche Moment $q^{(1)2} = q^{(2)2} = \mu_Q$ haben, so kann man mit den Einheitsvektoren

$$\vec{S}_1 = \frac{q^{(1)}}{|q^{(1)}|} \quad ; \quad \vec{S}_2 = \frac{q^{(2)}}{|q^{(2)}|}$$

(7) wie folgt schreiben:

$$W_{12} = \frac{1}{r^5} \cdot \frac{3}{4} e^2 \mu_Q^2 \left[1 + 35 (\vec{S}_1 R_0)^2 (\vec{S}_2 R_0)^2 \right. \quad (8)$$

$$\left. - 5 [(\vec{S}_1 R_0)^2 + (\vec{S}_2 R_0)^2] - 20 (\vec{S}_1 R_0) (\vec{S}_2 R_0) (\vec{S}_1 \vec{S}_2) + 2 (\vec{S}_1 \vec{S}_2)^2 \right]$$

Anhang A 3

Matrixelemente $\langle m_i m_j | Q_{ij} | m_i' m_j' \rangle$

$$Q_{ij}(R_i, R_j, R_{ij}) = \frac{20\pi}{9} \sqrt{70\pi} \sum_{\mu, \nu} C(224; \mu, \nu) Y_{2, \mu}(R_i) Y_{2, \nu}(R_j) Y_{4, \mu+\nu}^*(R_{ij})$$

Nach Rose [9], Kap. III, IV ist:

$$\langle m_i m_j | Q_{ij} | m_i' m_j' \rangle = \frac{25}{9} \sqrt{8\pi} C(224; m_i - m_i', m_j - m_j') \cdot$$

$$\cdot C(222; m_i', m_i - m_i') \cdot C(121; m_j, m_j - m_j') \cdot Y_{4, m_i - m_i' + m_j - m_j'}^*(R_{ij})$$

Speziell werden benötigt:

$$\langle 00 | Q_{ij} | 00 \rangle = 4 \tilde{Y}_{4,0}(R_{ij})$$

$$\left. \begin{aligned} \langle \alpha 0 | Q_{ij} | \alpha 0 \rangle &= \langle \bar{\alpha} 0 | Q_{ij} | \bar{\alpha} 0 \rangle \\ \langle \alpha 0 | Q_{ij} | 0 \alpha \rangle &= \langle \bar{\alpha} 0 | Q_{ij} | 0 \bar{\alpha} \rangle \end{aligned} \right\} = -2 \tilde{Y}_{4,0}(R_{ij})$$

$$\langle \alpha 0 | Q_{ij} | 0 \bar{\alpha} \rangle = -\frac{1}{6} \tilde{Y}_{4,2}^*(R_{ij}) \quad \alpha = \pm 1$$

$\tilde{Y}$ bedeutet nicht normierte Kugelflächenfunktion.

Anhang BRPA bei der linearen Kette

Wir betrachten den folgenden nichtdiagonalisierten Hamiltonoperator in Besetzungszahl-Schreibweise:

$$H = \underbrace{\hbar\omega_0 \sum_k' (b_k^\dagger b_k + \frac{1}{2})}_{H_0} - \underbrace{\frac{\hbar\omega_1}{\lambda} \sum_k' \cos kd (b_{-k} + b_k^\dagger)(b_k + b_{-k}^\dagger)}_{H_1} \quad (1)$$

$\sum_k'$ bedeutet $\sum_{k \neq 0}$. Für die $b_k, b_k^\dagger$ sollen die Bosonvertauschungsregeln gelten:

$$[b_k, b_{k'}^\dagger] = \delta_{kk'}, \quad [b_k, b_{k'}] = [b_k^\dagger, b_{k'}^\dagger] = 0$$

Für $\omega_1 = \omega_0$ ist H der Hamiltonoperator einer linearen Kette von Atomen im Abstand d mit Federkopplung zwischen nächsten Nachbarn $f = m\omega_0^2$. H_0 ist dann der Hamiltonoperator für einen Satz wechselwirkungsfreier Bose-Teilchen, die die Energie $\hbar\omega_0$ unabhängig von k haben (Einsteinphononen). Durch den Wechselwirkungsterm H_1 werden daraus die Phononen der Gittertheorie nach Born und v. Karmann. $\omega_0 = \omega_1$ bewirkt, daß die Phononenenergie $\hbar\omega_k$ für $k \rightarrow 0$ proportional k ist (akustisches Verhalten). Wir untersuchen das Verhalten für $\omega_1 \leq \omega_0$.

$$(1) \text{ kann man schreiben als } H = \sum_k' H_k \text{ mit}$$

$$H_k = \hbar\omega_0 (b_k^\dagger b_k + \frac{1}{2}) - \frac{\hbar\omega_1}{\lambda} \cos kd (b_{-k} b_k + b_{-k} b_k^\dagger + b_k^\dagger b_k + b_k^\dagger b_{-k}^\dagger)$$

(2)

Im folgenden wollen wir in Teil B 1 den Hamiltonoperator exakt diagonalisieren, in Teil B 2 näherungsweise, d.h. unter Weglassen aller Terme mit $b_{-k} b_k$ und $b_k^\dagger b_{-k}^\dagger$. Diese Näherung entspricht bei den Drehimpulswellen dem Weglassen

der Matrixelemente $\langle \alpha, \beta | W_{ij} | 0, 0 \rangle$; $\alpha, \beta = \pm 1$

Anschließend wollen wir die Ergebnisse von B 1 und B 2 vergleichen und sehen, wann die Näherung in B 2 gut ist.

Teil B 1

$$\begin{aligned}
 H_k &= \hbar \omega_0 \left(b_k^+ b_k + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar \omega_1}{4} \cos kd \left\{ b_{-k} b_k + b_{-k} b_{-k}^+ + b_k^+ b_k + b_k^+ b_{-k}^+ \right\} \\
 &= \frac{\hbar \omega_0}{2} + \left(\hbar \omega_0 - \frac{\hbar \omega_1}{4} \cos kd \right) b_k^+ b_k \\
 &\quad - \frac{\hbar \omega_1}{4} \cos kd \left\{ b_{-k} b_k + b_{-k} b_k^+ + b_k^+ b_{-k}^+ \right\}
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Dies kann man schreiben als:

$$H_k = \frac{\hbar \omega_0}{2} + (b_k^+, b_{-k}) \overline{F} \begin{pmatrix} b_k \\ b_{-k}^+ \end{pmatrix}
 \tag{4}$$

$$\text{mit } \overline{F} = \begin{pmatrix} \hbar \omega_0 - \frac{\hbar \omega_1}{4} \cos kd & -\frac{\hbar \omega_1}{4} \cos kd \\ -\frac{\hbar \omega_1}{4} \cos kd & -\frac{\hbar \omega_1}{4} \cos kd \end{pmatrix}
 \tag{5}$$

F soll diagonalisiert werden

$$(b_k^+, b_{-k}) \overline{F} \begin{pmatrix} b_k \\ b_{-k}^+ \end{pmatrix} = (a_k^+, a_{-k}) D \begin{pmatrix} a_k \\ a_{-k}^+ \end{pmatrix}$$

$$\text{mit } D = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix}
 \tag{6}$$

so daß die a_k^+, a_k wieder Boseteilchen erzeugen bzw. vernichten. Dies geschieht durch eine Transformation

$$\begin{pmatrix} a_k \\ a_{-k}^+ \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} b_k \\ b_{-k}^+ \end{pmatrix} \quad (7)$$

Ansatz: $U = \begin{pmatrix} u & v \\ v^* & u^* \end{pmatrix}$

mit $\det U = |u|^2 - |v|^2 = 1$, damit für die a_k, a_k^+ die gleichen Vertauschungsrelationen gelten wie für die b_k, b_k^+ .

$$\bar{F} = U^\dagger \mathcal{D} U \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{D} = (U^{-1})^\dagger \bar{F} U^{-1} \quad (8)$$

oder $\bar{F} U^{-1} = U^\dagger \mathcal{D}$

$$\bar{F} \begin{pmatrix} u^* & -v \\ -v^* & u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u^* & v \\ v^* & u \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \quad (9)$$

Dies kann man mit Hilfe einer Matrix

$$B = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (10)$$

umschreiben:

Wegen $\begin{pmatrix} u^* \\ v^* \end{pmatrix} = B \begin{pmatrix} u^* \\ -v^* \end{pmatrix}$ und $\begin{pmatrix} v \\ u \end{pmatrix} = -B \begin{pmatrix} -v \\ u \end{pmatrix} \quad (11)$

ist

$$\bar{F} \begin{pmatrix} u^* \\ -v^* \end{pmatrix} = \varepsilon_1 B \begin{pmatrix} u^* \\ -v^* \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \bar{F} \begin{pmatrix} -v \\ u \end{pmatrix} = -\varepsilon_2 B \begin{pmatrix} -v \\ u \end{pmatrix} \quad (12)$$

$\begin{pmatrix} u^* \\ -v^* \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -v \\ u \end{pmatrix}$ sind Eigenvektoren in dem verallgemeinerten Eigenwertproblem:

$$\bar{F} \vec{u}_i = \lambda_i B \vec{u}_i \quad (13)$$

IX

$\vec{M}_i$: Eigenvektor

$$\lambda_1 = \varepsilon_1$$

$$\lambda_2 = -\varepsilon_2 \quad (14)$$

Lösung der charakteristischen Gleichung $\det(\vec{M}_i - \lambda_i \vec{B}) = 0$ ist:

$$\lambda_{1/2} = \frac{\hbar \omega_0}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{\omega_1}{\omega_0} \cos kd} \right) \quad (15)$$

Wegen $\varepsilon_1 = \lambda_1$, $\varepsilon_2 = -\lambda_2$ unterscheidet man 2 Fälle:

I.

II.

$$\varepsilon_1 = \frac{\hbar \omega_0}{2} (1 + \sqrt{})$$

$$\varepsilon_1 = \frac{\hbar \omega_0}{2} (1 - \sqrt{})$$

$$\varepsilon_2 = -\frac{\hbar \omega_0}{2} (1 - \sqrt{})$$

$$\varepsilon_2 = -\frac{\hbar \omega_0}{2} (1 + \sqrt{}) \quad (16)$$

Um zu entscheiden, welcher der beiden Fälle physikalisch sinnvoll ist, setzen wir die Ergebnisse in den diagonalisierten Hamiltonoperator ein:

$$\begin{aligned} H &= \sum_k H'_k = \sum_k \left\{ \frac{\hbar \omega_0}{2} + (a_k^+, a_{-k}) \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_k \\ a_{-k}^+ \end{pmatrix} \right\} \\ &= \sum_k \left\{ \frac{\hbar \omega_0}{2} + \varepsilon_1 a_k^+ a_k + \varepsilon_2 a_{-k} a_{-k}^+ \right\} \\ &= \sum_k \left\{ \frac{\hbar \omega_0}{2} + (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) a_k^+ a_k + \varepsilon_2 \right\} \end{aligned} \quad (17)$$

Fall I:

$$\begin{aligned} H &= \sum_k \left\{ \frac{\hbar \omega_0}{2} + \hbar \omega_0 \sqrt{1 - \frac{\omega_1}{\omega_0} \cos kd} a_k^+ a_k - \frac{\hbar \omega_0}{2} + \frac{\hbar \omega_0}{2} \sqrt{} \right\} \\ &= \sum_k \hbar \omega_0 \sqrt{1 - \frac{\omega_1}{\omega_0} \cos kd} \left(a_k^+ a_k + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

Hieraus folgt die Dispersionsgleichung

$$\omega(k) = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{\omega_1}{\omega_0} \cos kd}$$

Fall II ergibt:

$H = - \sum_k' \frac{1}{2} \omega_0 \Gamma (a_k^+ a_k + \frac{1}{2})$ negative Energien, physikalisch nicht sinnvoll.

Teil B 2

$$H_k = \frac{1}{2} \omega_0 (b_k^+ b_k + \frac{1}{2}) - \frac{1}{4} \omega_1 \cos kd \{ b_{-k} b_k + b_{-k} b_k^+ + b_k^+ b_k + b_k^+ b_{-k}^+ \}$$

Wir lassen die $b_{-k} b_k$ und $b_k^+ b_{-k}^+$ weg und erhalten den genäherten Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= \sum_k' \left\{ \frac{1}{2} \omega_0 (b_k^+ b_k + \frac{1}{2}) - \frac{1}{4} \omega_1 \cos kd (b_k^+ b_k + b_{-k} b_{-k}^+) \right\} \\ &= \sum_k' \left\{ \frac{1}{2} \omega_0 (b_k^+ b_k + \frac{1}{2}) - \frac{1}{4} \omega_1 \cos kd (b_k^+ b_k + b_k b_k^+) \right\} \\ &= \sum_k' \left\{ \frac{1}{2} \omega_0 - \frac{1}{2} \frac{\omega_1}{2} \cos kd \right\} (b_k^+ b_k + \frac{1}{2}) \end{aligned} \quad (19)$$

Die Dispersion ist dann:

$$\tilde{\omega}(k) = \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\omega_1}{\omega_0} \cos kd \right) \quad (20)$$

d.h. es gilt

$$\omega(k) = \omega_0 \sqrt{\frac{2 \tilde{\omega}(k)}{\omega_0} - 1} \quad \text{bzw.} \quad \tilde{\omega}(k) = \frac{\omega(k)^2 + \omega_0^2}{2 \omega_0} \quad (21)$$

Wir vergleichen nun die beiden Ergebnisse:

$$\omega(k) = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{\omega_1}{\omega_0} \cos kd} \quad \tilde{\omega}(k) = \omega_0 \left(1 - \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\omega_1}{\omega_0} \cos kd \right) \quad (22)$$

1. Fall $\omega_1 = \omega_0$

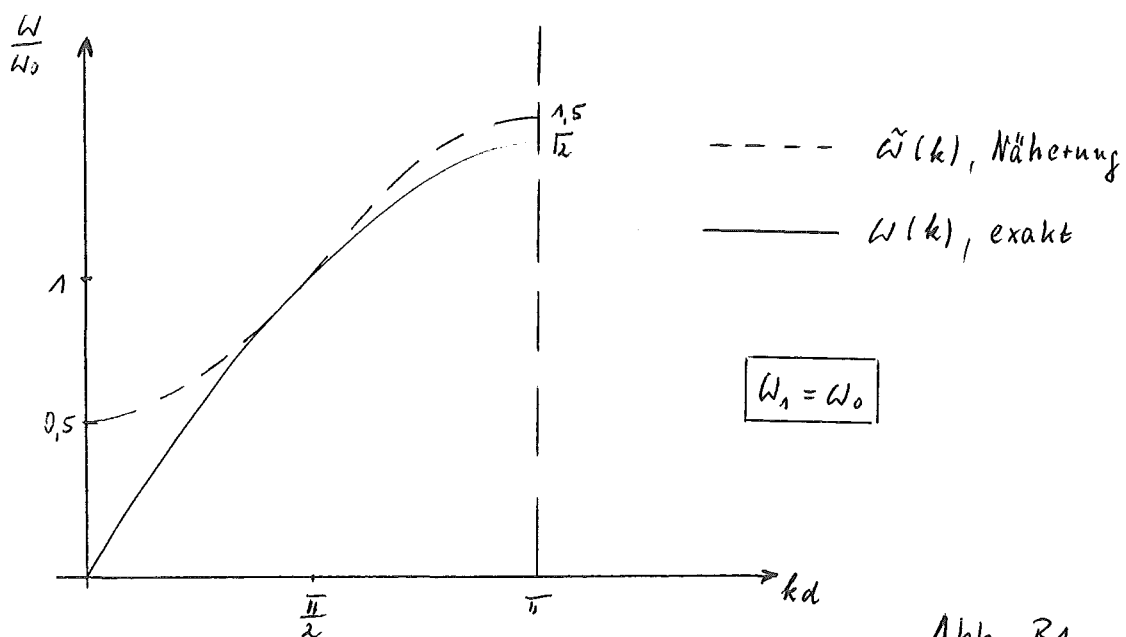
$$\omega(k) = \omega_0 \sqrt{1 - \cos kd} \quad \tilde{\omega}(k) = \omega_0 \left(1 - \frac{1}{\lambda} \cos kd \right) \quad (23)$$

Disk.: $\omega(0) = 0$

$$\tilde{\omega}(0) = \frac{1}{\lambda} \omega_0$$

linearer Anstieg,
akustisches Verhalten

parabelförmiger
Anstieg



Das bedeutet: für $\omega_1 = \omega_0$ ist die Näherung sehr schlecht; die Form der Dispersionskurve wird völlig verzerrt.

2. Fall $\omega_1 < \omega_0$

$$\omega(k) = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{\omega_1}{\omega_0} \cos kd} = \omega_0 \left(1 - \frac{1}{\lambda} \frac{\omega_1}{\omega_0} \cos kd + \dots \right) \quad (24)$$

Dies stimmt in den beiden ersten Gliedern der Entwicklung mit $\tilde{\omega}(k) = \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\omega_1}{\omega_0} \cos kd \right)$ überein. Die Bedeutung der höheren Glieder ist um so geringer, je kleiner das Verhältnis ω_1/ω_0 ist.

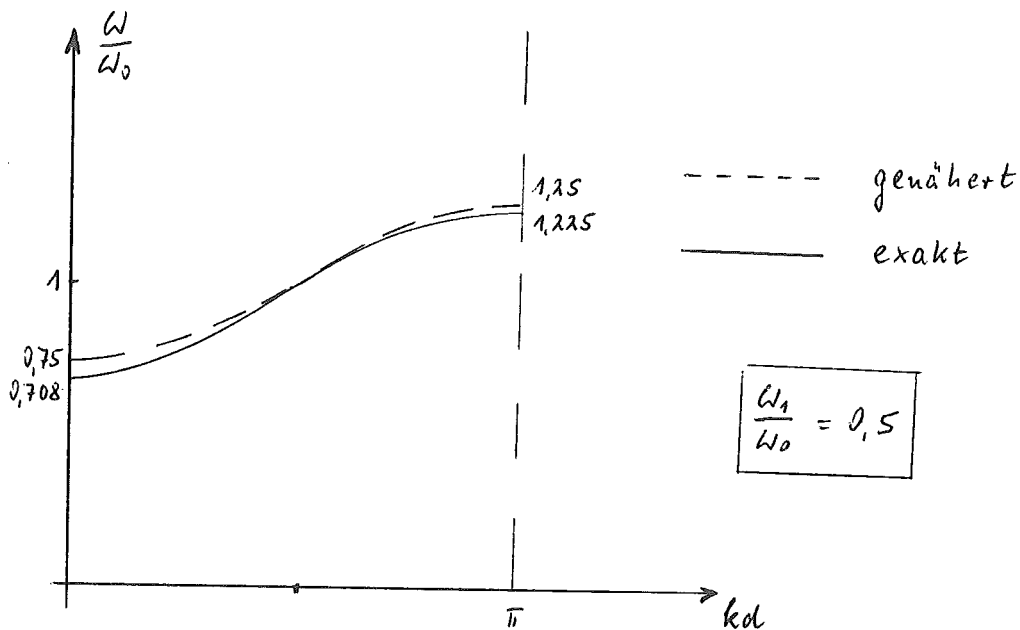


Abb. B2

Das bedeutet:

Wenn die Dispersionskurve kein akustisches Verhalten zeigt, sondern wenn eine Energielücke besteht (das ist der Fall

$\omega_1 < \omega_0$), so ist es eine brauchbare Näherung, im Hamiltonoperator die Glieder $b_{-k} b_k$ und $b_k^\dagger b_{-k}^\dagger$ wegzulassen.

Die Form der Dispersionskurve bleibt erhalten.

Die Näherung ist um so besser, je größer die Energielücke ist (d.h. je kleiner das Verhältnis ω_1/ω_0 ist).

Anhang C

Wir setzen die Lösung für den Grundzustand des Ortho- H_2 nach Raich und James hier voraus und wollen eine kurze Ableitung für die Anzahl $\varrho(T)$ der Anregungen der Moleküle aus dem Zustand $m = 0$ nach $m = \pm 1$ angeben. Insbesondere wollen wir die Temperatur T_c bestimmen, bei der es einen Phasenübergang aus einem Zustand mit Fernordnung in einen ohne Fernordnung gibt. Wir rechnen in der Bragg-Williams-Näherung.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen 2 Ortho- H_2 -Molekülen i und j in den Zuständen m_i und m_j wird durch das Matrixelement

$$\langle Y_{1,m_i} \cdot Y_{1,m_j} | W_{ij} | Y_{1,m_i} \cdot Y_{1,m_j} \rangle \quad (1)$$

berechnet. Mit Hilfe von Anhang A 2 und A 3 sieht man, daß die Zustände $m = +1$ und $m = -1$ energetisch gleichberechtigt sind (Entartung). Insbesondere gilt:

$$\langle Y_{1,\alpha} \cdot Y_{1,\alpha} | W_{ij} | Y_{1,\alpha} \cdot Y_{1,\alpha} \rangle = \frac{1}{4} \langle Y_{1,0} \cdot Y_{1,0} | W_{ij} | Y_{1,0} \cdot Y_{1,0} \rangle \quad (2)$$

und

$$\langle Y_{1,\alpha} \cdot Y_{1,0} | W_{ij} | Y_{1,\alpha} \cdot Y_{1,0} \rangle = -\frac{1}{2} \langle Y_{1,0} \cdot Y_{1,0} | W_{ij} | Y_{1,0} \cdot Y_{1,0} \rangle \quad (3)$$

$$\alpha = \pm 1$$

Die Moleküle im Zustand $m = 0$ sollen A-Moleküle heißen, die im Zustand $m = \pm 1$ B-Moleküle. W_{AA} sei die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei A-Molekülen; W_{BB} , W_{AB} entsprechend. Dann lauten (2) und (3)

$$W_{BB} = \frac{1}{4} W_{AA} \quad (4)$$

$$W_{AB} = -\frac{1}{2} W_{AA} \quad (5)$$

Man braucht also nur eines der drei ω zu berechnen.

Im Grundzustand bei $T = 0$ befinden sich nach Raich und James [3] alle N Moleküle im Zustand $m = 0$, bezogen auf die zu ihrem Untergitter gehörende Raumdiagonale. Es ist $\omega_{AA} = -\frac{19}{18}\lambda$ für nächste Nachbarn. Damit

$$E_H = 6N\omega_{AA} = -\frac{19}{3}\lambda N \quad (\text{IV}, 10)$$

Für $T > 0$ sind nicht alle Moleküle im Zustand $m = 0$. N_B sei die Anzahl der B-Moleküle. N_A die der A-Moleküle. Wir setzen

$$p_B = \frac{N_B}{N} \quad ; \quad p_A = \frac{N_A}{N} \quad (6)$$

Dann ist die Wechselwirkungsenergie zwischen irgend zwei Molekülen:

$$\omega(p_A, p_B) = p_A^2 \omega_{AA} + 2p_A p_B \omega_{AB} + p_B^2 \omega_{BB} \quad (7)$$

$$= \omega_{AA} \left(p_A^2 - p_A p_B + \frac{1}{4} p_B^2 \right) \quad \text{nach (4), (5)}$$

$$= \omega_{AA} \left(p_A - \frac{1}{2} p_B \right)^2$$

$$= \omega_{AA} \left(1 - \frac{3}{2} p_B \right)^2 \quad \text{wegen } p_A + p_B = 1$$

Die gesamte Konfigurationsenergie ist dann:

$$\begin{aligned} U(p_B) &= 6N\omega_{AA} \left(1 - \frac{3}{2} p_B \right)^2 \\ &= E_H \left(1 - \frac{3}{2} p_B \right)^2 \end{aligned} \quad (8)$$

Wir wollen $p_B(T)$ ermitteln. Dazu bilden wir die freie Energie

$$\bar{F} = \mathcal{U} - TS$$

Entropie S :

$$\begin{aligned} S &= -kN \left[p_A \ln p_A + p_B \ln \frac{1}{2} p_B \right] \\ &= -kN \left[p_B \ln p_B + (1-p_B) \ln (1-p_B) - p_B \ln 2 \right] \end{aligned} \quad (9)$$

Damit

$$\bar{F} = E_H \left(1 - \frac{2}{3} p_B \right)^2 + kTN \left[p_B \ln p_B + (1-p_B) \ln (1-p_B) - p_B \ln 2 \right] \quad (10)$$

Wir führen die Temperatur T_0 ein mit

$$T_0 = -\frac{E_H}{kN} = \frac{12}{3} \frac{\lambda}{k} = 4,14 \text{ eK} \quad (11)$$

Außerdem setzen wir zur Abkürzung

$$p_B = s \quad (12)$$

Damit lautet (10):

$$\frac{\bar{F}}{kN} = -T_0 \left(1 - \frac{2}{3} s \right)^2 + T \left[s \ln s + (1-s) \ln (1-s) - s \ln 2 \right] \quad (13)$$

Die Stabilitätsbedingung ist, daß F ein Minimum annehmen muß

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial s} = 0; \quad T_0 \cdot \frac{4}{3} \left(\frac{2}{3} - s \right) + T \ln \frac{s}{2(1-s)} = 0 \quad (14)$$

Diese Gleichung wird durch

$$s = \frac{2}{3} \quad \text{für alle } T \quad (15)$$

befriedigt. (Simuläre Lösung).

$$\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial \vartheta^2} = -\frac{\vartheta}{\lambda} \bar{T}_0 + \bar{T} \frac{1}{\vartheta(1-\vartheta)}$$

$$\begin{aligned} \bar{F}''(\vartheta = 2/3) &< 0 \quad \text{für } \bar{T} < \bar{T}_0 \quad \text{instabil} \\ &> 0 \quad \text{für } \bar{T} > \bar{T}_0 \quad \text{stabil} \end{aligned} \quad (16)$$

Neben der Lösung (15) gibt es jedoch noch andere Lösungen. Wir bringen (14) in die Form

$$\ln \frac{\vartheta}{\lambda(1-\vartheta)} = \frac{\bar{T}_0}{\bar{T}} \frac{\vartheta}{\lambda} \left(\vartheta - \frac{2}{3} \right) \quad (17)$$

und können dann $\vartheta(\bar{T})$ graphisch schnell ermitteln als Schnittpunkt der Kurve $\ln [\vartheta / (\lambda(1-\vartheta))]$ mit den Geraden $\bar{T}_0 / \bar{T} \cdot \frac{\vartheta}{\lambda} (\vartheta - 2/3)$ deren Steigung proportional zu $1/\bar{T}$ ist, (Abb. C1).

Aus der Bedingung $\bar{F}''(\vartheta) < 0$ erkennt man, welche Lösungen instabil sind.

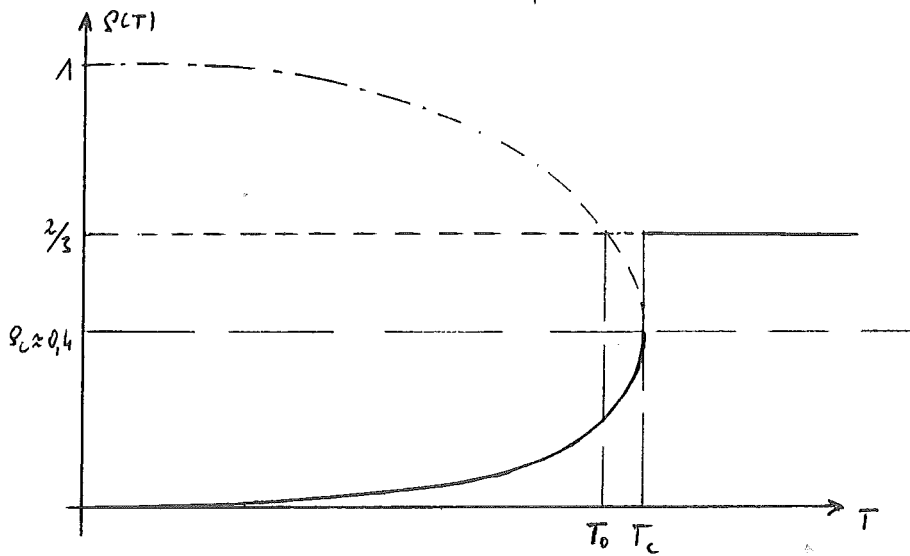
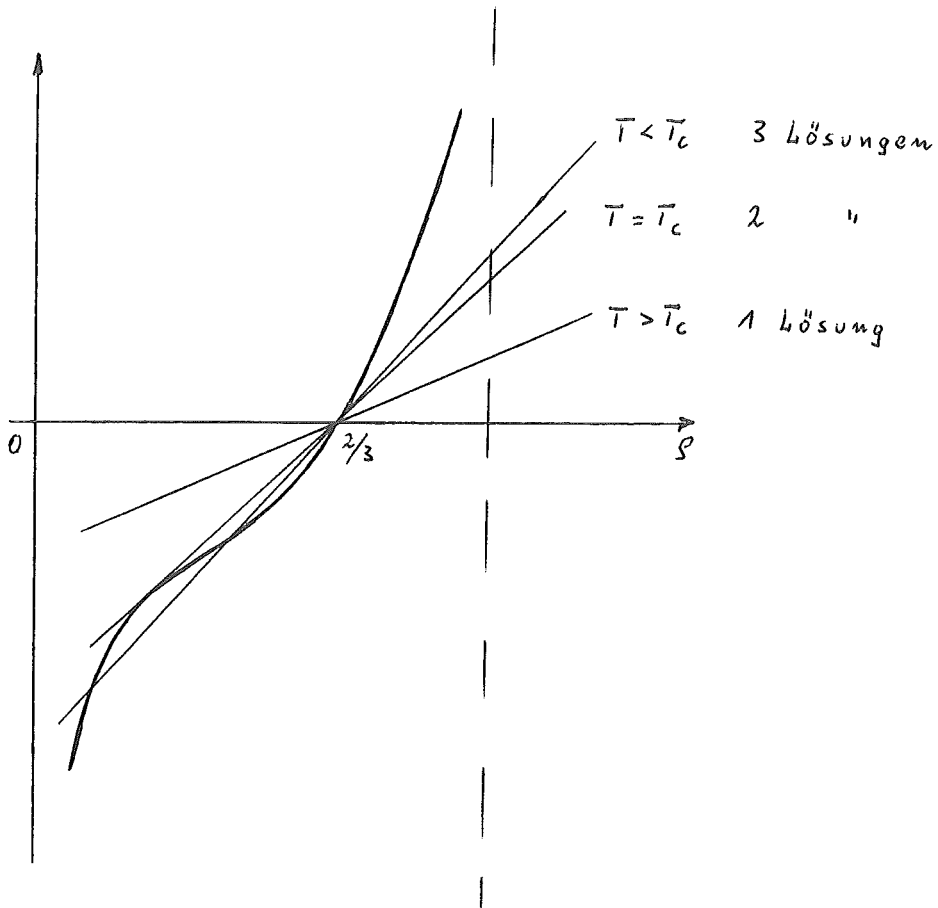
$$\bar{F}''(\vartheta) < 0 \quad \text{oder} \quad \frac{\vartheta - 2/3}{\vartheta(1-\vartheta) \ln \frac{\vartheta}{\lambda(1-\vartheta)}} < 1 \quad (18)$$

(mit $\vartheta \neq 2/3$. Der Fall $\vartheta = 2/3$ ist bereits in (16) untersucht). (18) ist erfüllt für einen Bereich $\vartheta_c < \vartheta < 2/3$. Numerische Rechnung ergibt $\vartheta_c \approx 0,4$. $\bar{T}(\vartheta_c) = \bar{T}_c = 4,53^\circ \text{K}$. Ferner gilt $\bar{T}'(\vartheta_c) = 0$ (exakt).

In Abb. C 1 sind die Ergebnisse gezeigt.

Zusammenfassung:

Bei $T = 0$ ist $\rho = 0$; alle Moleküle sind A-Moleküle. Mit wachsendem T nimmt ρ zu und erreicht bei $T_c = 4,53^\circ \text{K}$ den Wert $\rho_c \approx 0,4$. Hier wird die Steigung von $\rho(T)$ unendlich. Es gibt einen Phasenübergang 1. Art und ρ springt auf den Wert $2/3$, der für alle $T > T_c$ stabil ist und der ungeordneten Phase entspricht.



- stabile Lösungen
 - - - instabile Lösungen
 - · - · - metastabile Lösungen
- (F hat ein Min., aber es existiert noch ein tiefer liegendes Min.)

Abb. C 1

Anhang DFØRTRAN - Programme

- 1.) Das Programm SPECTRA tastet ein Netz von Punkten im k -Raum ab, berechnet per Unterprogramm JACØBI die 8 Energieeigenwerte zu jedem Punkt und ermittelt die Verteilung dieser Werte auf Intervalle von vorgegebener Länge.

- 2.) Das Unterprogramm JACØBI hat als Eingangsparameter die Koordinaten x, y, z eines Punktes im k -Raum; Ausgangsparameter ist das Feld E , dessen Komponenten die 8 Energieeigenwerte der Säkularmatrix S sind, die zu diesem Punkt gehören. Der Eingangsparameter N bestimmt die Genauigkeit: Die Iteration nach dem Jacobi-Verfahren wird abgebrochen, sobald alle Außerdiagonalelemente dem Betrage nach mindestens um den Faktor 10^N kleiner sind als der Mittelwert der Diagonalelemente. Zu bemerken ist noch, daß bei jeder Einzeltransformation nicht das jeweils betragsgrößte Paar von Außerdiagonalelementen zu Null gemacht wird. Vielmehr ist aus Zeitgründen ein Zyklus festgelegt, nach dem die Transformationen erfolgen. Die einzelne Transformation wird nur ausgeführt, wenn der Betrag des betreffenden Elementenpaares größer als eine vorgegebene Schranke ist, (die am Anfang gleich dem Mittelwert der Diagonalelemente gesetzt wird). Anderenfalls wird zum nächsten Elementenpaar übergegangen. Der Zyklus wird durchlaufen, bis alle Außerdiagonalelemente kleiner als die Schranke sind. Diese wird dann um eine Zehnerpotenz erniedrigt, und der Zyklus abermals durchlaufen usw. bis zu dem durch den Parameter N festgelegten Ende.

XX

```
PROGRAM SPECTRA (OUTPUT)
DIMENSION NPRO(80),NWI(80),E(8)
PRINT 1
1 FORMAT(1H1)
  NGE=0
  DO 2 K=1,80
    NPRO(K)=0
2  NWI(K)=0
  ALPHA=3.14159*1.5
  DO 6 K=1,16
    X=0.2*FLOAT(K-1)+0.01
    DO 6 L=1,16
      Y=0.2*FLOAT(L-1)+0.05
      M=6
      Z=0.2*FLOAT(M-1)+0.1
      IF(X+Y+Z.GT.ALPHA) GO TO 6
      CALL JACOBI (3,X,Y,Z,E)
      NGE=NGE+8
      DO 4 I=1,8
        A=10.
        DO 3 INT=1,80
          A=A+0.25
          IF(E(I)-A.GE.0.25) GO TO 3
          NPRO(INT)=NPRO(INT)+1
          GO TO 4
        3 CONTINUE
      4 CONTINUE
      DO 6 I=1,8
        A=10.
        DO 5 INT=1,50
          A=A+0.4
          IF(E(I)-A.GE.0.4) GO TO 5
          NWI(INT)=NWI(INT)+1
          GO TO 6
        5 CONTINUE
      6 CONTINUE
      PRINT 7,NGE
7  FORMAT(I10)
      PRINT 8, (NPRO(K),K=1,80)
      PRINT 1
      PRINT 8, (NWI(K),K=1,50)
8  FORMAT (/ ,12I10,/)
      STOP
      END
```

XXI

```

SUBROUTINE JACOBI (N,X,Y,Z,E)
COMPLEX S,A,V,D,DC,T1,T2,T,TH,C
DIMENSION S(8,8),T(8,8),TH(8,8),C(8,8),E(8)
CX=COS(X)
CY=COS(Y)
CZ=COS(Z)
SX=SIN(X)
SY=SIN(Y)
SZ=SIN(Z)
DO 1 I=1,8
1 S(I,I)=(19.,0.)
W=SQRT(3.)
AR=37./18.
AI=W*25./18.
A=CMPLX(AR,AI)
R=40./18.
VR=0.
VI=W*10./18.
V=CMPLX(VR,VI)
DR=-0.5
DI=0.5*W
D=CMPLX(DR,DI)
DC=CONJG(D)
S(1,2)=A*DC*(CX*CY)
S(1,3)=A*D*(CY*CZ)
S(1,4)=A*(CX*CZ)
S(2,3)=-D*(R*CX*CZ)-D*V*(SX*SZ)
S(2,4)=-DC*(R*CY*CZ)-DC*CONJG(V)*(SY*SZ)
S(3,4)=-D*(R*CX*CY)-D*V*(SX*SY)
DO2 I=1,3
IM=I+1
IT=I+4
DO2 K=IM,4
KT=K+4
2 S(IT,KT)=CONJG(S(I,K))
S(1,5)=(0.,0.)
S(1,6)=DC*(R*CX*CY)+V*DC*(SX*SY)
S(2,5)=S(1,6)
S(1,7)=D*(R*CY*CZ)+V*D*(SY*SZ)
S(3,5)=S(1,7)
S(1,8)=R*CX*CZ+V*(SX*SZ)
S(4,5)=S(1,8)
S(2,6)=(0.,0.)
S(2,7)=-CONJG(A)*(CX*CZ)
S(3,6)=S(2,7)

S(2,8)=-CONJG(A)*(CY*CZ)
S(4,6)=S(2,8)
S(3,7)=(0.,0.)
S(3,8)=-CONJG(A)*(CX*CY)
S(4,7)=S(3,8)
S(4,8)=(0.,0.)
DO 3 I=1,7
IM=I+1
DO 3 K=IM,8
3 S(K,I)=CONJG(S(I,K))
DO 9 LL=1,N
ETA=19./(10.**LL)
4 DO 8 I=1,7
IM=I+1
DO 8 K=IM,8
IF(CABS(S(I,K)).LT.ETA) GO TO 9
DELTA=((REAL(S(I,I))-REAL(S(K,K)))*0.5)**2+(CABS(S(I,K)))**2

```

XXII

```

      Q=(REAL(S(I,I))-REAL(S(K,K)))*0.5+SQRT(DELTA)
      T1=-S(I,K)/Q
      T2=-CONJG(T1)
      TAB=CABS(T1)
      P=1./SQRT(1.+TAB*TAB)
      DO 7 L=1,8
      DO 7 M=1,8
      IF(L-M)6,5,6
5     T(L,M)=(1.,0.)
      TH(L,M)=(1.,0.)
      GO TO 7
6     T(L,M)=(0.,0.)
      TH(L,M)=(0.,0.)
7     CONTINUE
      T(I,K)=T1*P
      T(K,I)=T2*P
      TH(I,K)=-T1*P
      TH(K,I)=-T2*P
      T(I,I)=P
      T(K,K)=P
      TH(I,I)=P
      TH(K,K)=P
      CALL MUKOMA (S,T,C)
      CALL MUKOMA (TH,C,S)
8     CONTINUE
      DO 9 I=1,7
      IM=I+1
      DO 9 K=IM,8
      IF(CABS(S(I,K)).GT.ETA) GO TO 4
9     CONTINUE
      DO 90 I=1,8
90    E(I)=REAL(S(I,I))
      RETURN
      END

```

```

SUBROUTINE MUKOMA (B,F,C)
COMPLEX B,F,C
DIMENSION B(8,8),F(8,8),C(8,8)
DO 1 L=1,8
DO 1 J=1,8
C(L,J)=(0.,0.)
DO 1 M=1,8
1  C(L,J)=C(L,J)+B(L,M)*F(M,J)
RETURN
END

```

L i t e r a t u r

- [1] R.L. Mills, A.F. Schuch and D.A. Depatie
Phys. Rev. Letters 17, S. 1131 (1966)
- [2] R. L. Mills and A.F. Schuch
Phys. Rev. Letters 15, S. 722 (1965)
- [3] J.C. Raich and H.M. James
Phys. Rev. Letters 16, S. 173 (1966)
- [4] T. Nakamura
Progr. Theor. Phys. (Japan), 14, S. 135 (1955)
- [5] R.J. Elliott and W.M. Hartmann
Proc. Phys. Soc. 90, S. 671 (1966)
- [6] H.P. Gush and J. Van Kranendonk
Can. J. Phys. 40, S. 1461 (1962)
- [7] G.M. Bell and W.M. Fairbain
Mol. Phys. 5, S. 605 (1962)
- [8] C.M. Cunningham, D.S. Chapin and H.L. Johnston
Journal Am. Chem. Soc. 80, S. 2382 (1958)
- [9] M.E. Rose, Elementary Theory of Angular Momentum
John Wiley & Sons, New York 1957
- [10] J. de Boer, Physica 9, S. 363 (1942)
- [11] H. Margenau, Phys. Rev. 64, S. 131 (1943)
- [12] L. Van Hove, Phys. Rev. 97, S. 1189 (1953)
- [13] J.D. Poll and J. Van Kranendonk
Can. J. Physics 40, S. 163 (1962)
- [14] R.W. Hill and O.V. Loumasmaa
Phil. Mag. 4, S. 785 (1959)

- [15] H.P. Gush, W.F. Hare, E.J. Allin, H.L. Welsh
Can. J. Phys. 38, S. 176 (1960)
- [16] O. Nagai and T. Nakamura
Progr. Theor. Phys. 14, S. 135 (1960)
- [17] J. Feldsteiner, Phys. Rev. Letters 15, S. 1025
(1965)
- [18] W. Brenig, Z. f. Physik 171, S. 60 (1963)
- [19] S. Homma, K. Okada and H. Matsuda
Progr. Theor. Phys. 38, S. 767 (1967)
- [20] H. Ueyama and T. Matsubara
Progr. Theor. Phys. 38, S. 784 (1967)
- [21] J.C. Raich and R.D. Etters
Phys. Rev. 168, S. 425 (1968)

