



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG

Institut für Festkörperforschung

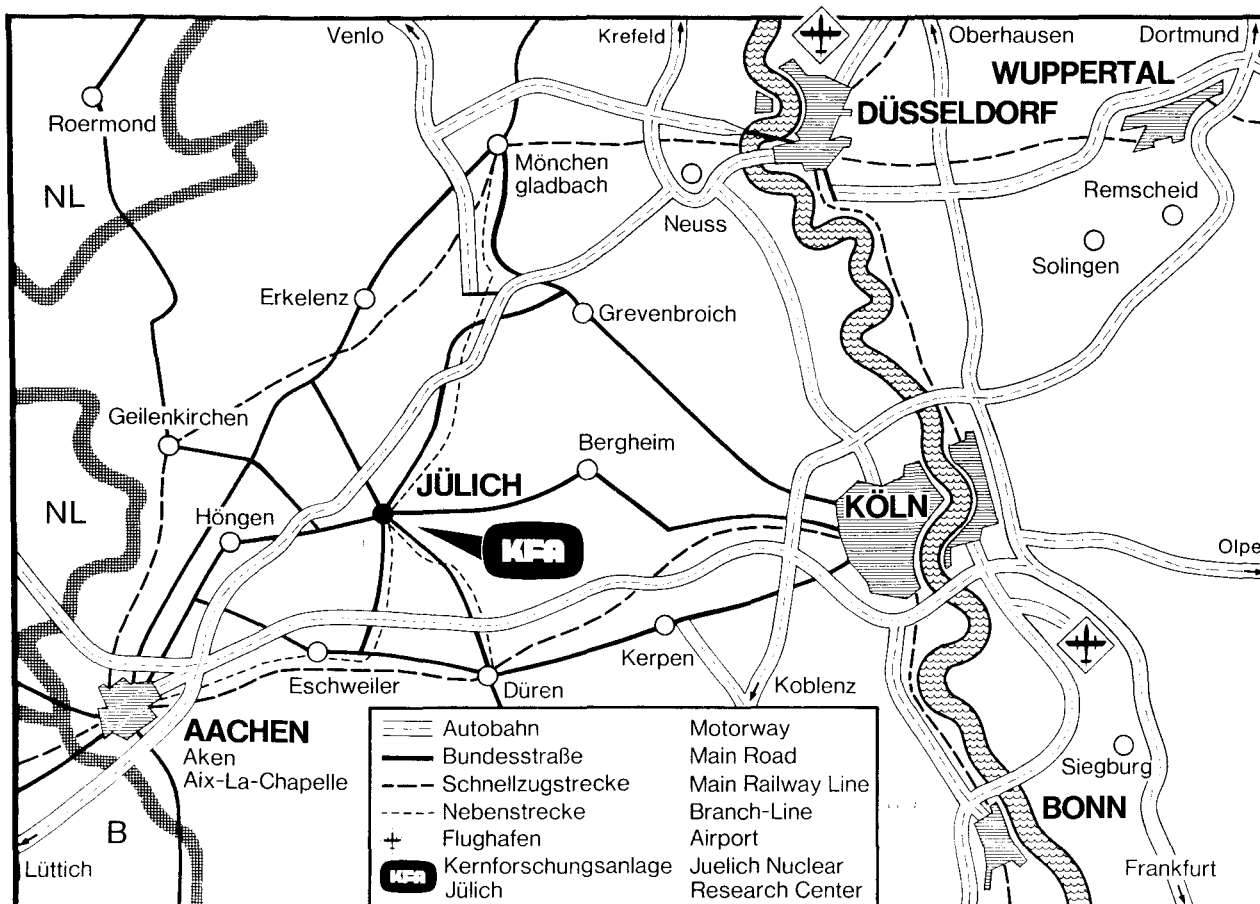
Schwingungsverhalten von Zwischengitteratomen

von

R. Zeller

JüI - 1259
Dezember 1975

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1259

Institut für Festkörperforschung Jül - 1259

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Schwingungsverhalten von Zwischengitteratomen

von

R. Zeller

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

A b s t r a c t:

The vibrational behaviour of crystals with point defects, especially with self-interstitials, is discussed with particular emphasis on defect-induced resonant and localised modes. For low-frequency resonant modes, an analytical expression for the Green's function of the defect is derived starting from a method due to Krumhansl and Matthew. The Green's function has the form of the Green's function of an onedimensional oscillator with an effective force constant f^{eff} , an effective mass M^{eff} and a velocity-dependent damping determined by f^{eff} and M^{eff} . Simple approximations for these effective quantities are given. The vibrational properties of self-interstitials in the octahedral and 100-dumbbell configuration in a fcc lattice are treated in detail. For simple force-constant-models the local frequency spectra are calculated for both configurations showing that the interstitial only vibrates with high-frequency localised modes and with low-frequency resonant modes. Furthermore the influence of the resonant modes on physical properties such as the change of elastic constants of phonon dispersion curves and of specific heat is discussed.

I n h a l t

	Seite
I <u>Einleitung</u> -----	1
II <u>Greensche Funktion</u>	
1) Bewegungsgleichungen für das Gitter -----	6
2) Eigenschaften der Greenschen Funktion -----	9
3) Greensche Funktion für das defekte Gitter -----	22
III <u>Greenfunktion für kleine Frequenzen</u>	
1) Entwicklung der exakten Gleichungen -----	28
2) Effektive Masse und effektive Federkonstante -----	32
3) Dämpfung und Leistungsabstrahlung -----	37
IV <u>Lokalisierte Schwingungen</u>	
1) Analytische Näherung -----	44
2) Variationsprinzip -----	45
3) Molekülnäherung -----	47
V <u>Zwischengitteratom in Oktaederlage im fcc-Gitter</u>	
1) Federmodell -----	48
2) Greenfunktion für das Defektatom -----	51
3) Näherungslösungen -----	55
4) Bereich für resonante und lokalisierte Moden -----	59
5) Schwingungsspektrum $z^d(\omega)$ und zeitabhängige Green- funktion -----	60
VI <u>100 - Hantel im fcc-Gitter</u>	
1) Federmodell -----	64
2) Schwingungsspektrum -----	66
3) Näherungen für die Resonanzfrequenzen -----	72
4) Näherungen für die lokalisierten Frequenzen -----	76
5) Mittleres Schwankungsquadrat und Mößbauereffekt -----	77
VII <u>Viele statistisch verteilte Defekte</u>	
1) Mittlere Greenfunktion -----	82
2) Änderung der Phononendispersionskurven -----	87
3) Änderung der elastischen Konstanten -----	94
4) Änderung des gesamten Spektrums -----	98
5) Änderung der spezifischen Wärme -----	104
VIII <u>Zusammenfassung</u> -----	107

I Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wird das Schwingungsverhalten von Kristallen mit Punktdefekten untersucht, wobei der Schwerpunkt auf den von Punktdefekten hervorgerufenen charakteristischen Defektschwingungen liegen wird (lokalisierte und resonante Moden).

Punktdefekte kann man klassifizieren in substitutionelle Defekte, Leerstellen und Zwischengitteratome. Sie unterscheiden sich durch die Änderung der Anzahl der Freiheitsgrade (= dreimal Änderung der Anzahl der Atome). Bei einem substitutionellen Defekt wird ein Atom des idealen Gitters durch ein Fremdatom ersetzt, wobei die Masse dieses Atoms und die Bindungen zu den Nachbaratomen mehr oder weniger stark geändert sein können. Ähnlich ist die Situation bei einer Leerstelle, wo im wesentlichen die Bindungen zu den Nachbaratomen fehlen.

Zwischengitteratome können entweder von Fremdatomen oder von Gitteratomen gebildet werden (Eigenzwischengitteratome). In diesen Fällen werden die Bindungen in der Nähe des Defektes stark gestört, da durch das zusätzliche Atom die Abstände zu den nächsten Nachbarn deutlich verringert werden. Als Beispiel zeigt Bild 1 ein Zwischengitteratom in einem fcc Gitter in der Oktaederlage (Kubusmitte) und die sogenannte 100-Hantel-Konfiguration.

Da die ideale periodische Struktur eines Kristalls durch Punktdefekte gestört ist, ändert sich sein Schwingungsverhalten beträchtlich. Die charakteristische Frequenz der Defektschwingung ist gegeben durch $\omega_d^2 = f/M$, wobei f eine typische Kopplungskonstante darstellt und M im wesentlichen durch die Defektmasse bestimmt ist.

Für hinreichend große Kopplungskonstanten f oder kleine Massen M ist die Frequenz ω_d größer als die maximale Eigenfrequenz ω_{max} des idealen Gitters. Man spricht dann von lokalisierten Schwingungen, da die Schwingungsenergie bei $\omega_d > \omega_{max}$ nicht vom idealen Gitter aufgenommen werden kann und deshalb auf das Defektatom und seine Umgebung beschränkt ist. Für kleine Kopplungskonstanten f oder große Massen M treten niederfrequente Resonanzschwingungen mit $\omega_d \ll \omega_{max}$ auf. Bei diesen Schwingungen ist der Defekt nur

schwach an seine Umgebung gekoppelt und seine Schwingungsenergie wird nur langsam durch das umgebende Gitter nach außen abgestrahlt.

Im Fall von Eigenzwischengitteratomen erwartet man wegen der geringen Atomabstände eine starke Abstoßung im Defektbereich. Diese läßt sich durch starke longitudinale Federbindungen $f_{||}$ beschreiben und ist für das Auftreten hochfrequenter lokalisierter Schwingungen verantwortlich. Erstaunlicherweise haben jedoch vor kurzem Scholz und Lehmann [1] auch Resonanzschwingungen für Eigenzwischengitteratome durch Computersimulationsrechnungen gefunden. Ihre unerwarteten Ergebnisse lassen sich dadurch erklären [2], daß durch die starke Abstoßung ein seitliches Ausweichen der Atome begünstigt wird, d.h. neben den starken positiven Longitudinalfedern $f_{||}$ wirken negative Transversalfedern $f_{\perp}$ im Defektbereich. Diese Querfedern $f_{\perp}$ erniedrigen die Frequenz der Defektschwingung und führen so zu Resonanzschwingungen.

Da bei früheren gittertheoretischen Modellrechnungen [3-6] nur die starken longitudinalen Federn berücksichtigt wurden, nicht aber die negativen Transversalfedern, haben diese Computerergebnisse den Anstoß zur vorliegenden Arbeit gegeben.

Zur Bestimmung des Schwingungsverhaltens von Zwischengitteratomen wird in dieser Arbeit die harmonische Gittertheorie verwendet. Dabei wird im wesentlichen nur die Dynamik des Einzeldefektes im unendlich ausgedehnten Gitter behandelt, was die Theorie erheblich vereinfacht. Dies bedeutet eine Beschränkung auf Kristalle mit einer kleinen Konzentration von Punktdefekten, die allerdings experimentell besonders wichtig sind, da man nur im Grenzfall großer Verdünnung die Eigenschaften von Einzeldefekten studieren kann.

Die Verwendung der Gittertheorie hat gegenüber der Computersimulation [1] einige bedeutende Vorteile. Während bei der Computersimulation die Bewegungsgleichung nur für einen Kristallausschnitt von etwa 2000 Atomen gelöst werden, ist die Gittertheorie auf unendlich ausgedehnte Kristalle anwendbar. Ferner ist eine exakte Behandlung der Schwingungsdämpfung möglich, die durch die Ausstrahlung der Energie nach außen hervorgerufen wird. Bei der Computersimulation wird sie durch eine künstliche Reibungsdämpfung

der Randatome ersetzt. Außerdem gelingt es, mittels der Gittertheorie analytische Ergebnisse herzuleiten, die man mit den numerischen Computerergebnissen vergleichen kann.

Allerdings hat die harmonische Gittertheorie den Nachteil, daß sie nur für kleine Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage gültig ist. Anharmonische Effekte wie z.B. thermische Ausdehnung oder gar Platzwechselforgänge (Diffusion des Zwischengitteratoms) werden dadurch natürlich nicht beschrieben.

Im zweiten Kapitel wird als Grundlage die Bewegungsgleichung des idealen und des gestörten Gitters diskutiert. Dabei werden zur Vereinfachung nur primitive Gitter betrachtet, obwohl sich die Verallgemeinerung auf nicht primitive Gitter einfach durchführen läßt. Zur Lösung der Bewegungsgleichungen wird die frequenzabhängige Greensche Funktion $G(\omega)$ der Gittertheorie eingeführt und ihre Eigenschaften, wie z.B. Entwicklung für kleine und große Frequenzen oder asymptotische Entwicklung für große Abstände, diskutiert.

Im Fall von Zwischengitteratomen enthalten gestörtes und ideales Gitter unterschiedliche Anzahlen von Atomen. Die Elimination der zusätzlichen Freiheitsgrade wird nach der Methode von Krumhansl und Matthew [7], [8] durchgeführt, die es außerdem erlaubt, die Greensche Funktion des Defektatoms direkt zu berechnen.

Die in diesem Kapitel aufgestellten exakten Gleichungen zur Berechnung der Greenschen Funktion $G^d(\omega)$ des Defektatoms werden im dritten Kapitel für kleine Frequenzen ω entwickelt. Dadurch erhält man eine analytische Näherung für $G^d(\omega)$, die die Resonanzschwingungen des Defektatoms beschreibt. Das Ergebnis $G^d(\omega) = \frac{1}{M_{\text{eff}} \omega^2 - f_{\text{eff}} + i M_{\text{eff}} \gamma \omega}$ entspricht der Greenfunktion eines Einsteinoszillators. Die effektive Masse M_{eff} und die effektive Federkonstante f_{eff} und damit die Resonanzfrequenz $\omega_{\text{res}}^2 = \frac{f_{\text{eff}}}{M_{\text{eff}}}$ können direkt mit Hilfe der numerischen Ergebnisse [9] für die Greenfunktion des idealen Gitters berechnet werden. Außerdem wird in diesem Kapitel eine Methode angegeben, die eine näherungsweise analytische Berechnung von M_{eff} und f_{eff} erlaubt.

Schließlich wird in diesem Kapitel eine einfache Formel für die Dämpfungskonstante γ aus der Betrachtung der mittleren abgestrahl-

ten Leistung $\overline{L(t)}$ hergeleitet. Dabei wird gezeigt, daß $\overline{L(t)}$ nicht von der Defektstruktur abhängt und genau so groß wie im idealen Gitter ist.

Im vierten Kapitel wird ein kurzer Überblick über die Berechnung der lokalisierten Schwingungen gegeben, die durch Pole der Greenfunktion für $\omega > \omega_{max}$ bestimmt sind. Zur näherungsweisen Berechnung der lokalisierten Frequenzen wird das von Dettmann [10] angewendete Variationsprinzip vorgestellt. Außerdem wird die Molekülnäherung, die von Dettmann [10], Lengeler [3] und Ludwig [4] vorgeschlagen wurde, behandelt.

Im fünften Kapitel werden die in den vorhergehenden Kapiteln aufgestellten allgemeinen Ergebnisse auf das spezielle Beispiel eines Eigenzwischengitteratoms in Oktaederlage (Bild 1) im fcc-Gitter angewendet, wobei ein einfaches Modell mit nächster Nachbarwechselwirkung zugrundegelegt wird. Dieses Beispiel wurde wegen der hohen kubischen Defektsymmetrie gewählt, die bei Anwendung der Gruppentheorie die Dimension der umzukehrenden Matrizen zur Berechnung von $G^d(\omega)$ deutlich verringert. Es wird diskutiert, für welche Federkonstanten $f_{||}$ und $f_{\perp}$, mit denen das ZGA an seine Nachbarn gekoppelt ist, diese Lage stabil ist und wann sich resonante oder lokalisierte Schwingungen ergeben. Außerdem wird das lokale Schwingungsspektrum $z^d(\omega) = -\frac{2M\omega}{\pi} \text{Im } G^d(\omega)$ für das Defektatom berechnet, das angibt, mit welchen Frequenzen der Defekt schwingen kann.

Während die Oktaederkonfiguration instabil [1, 11-14] zu sein scheint, wird in Kapitel VI die 100-Hantel-Konfiguration behandelt, die in Al und Cu von Ehrhart und Schilling [15], [16] und Haubold und Schilling [17], [16] mittels diffuser Röntgenstreuung nachgewiesen wurde.

Zur Diskussion des Schwingungsverhaltens wird wie in Kapitel V ein einfaches Modell mit nächster Nachbarwechselwirkung zugrundegelegt. Die in diesem Kapitel berechneten lokalen Schwingungsspektren werden dann benutzt um das mittlere Schwankungsquadrat $\langle (s_i^d(t))^2 \rangle$ und mittlere Geschwindigkeitsquadrat $\langle (v_i^d(t))^2 \rangle$ für das Zwischengitteratom zu berechnen und den Einfluß von resonanten und lokalisierten Schwingungen auf diese Größen zu diskutieren. Sie können experimentell aus der Intensität und dem qua-

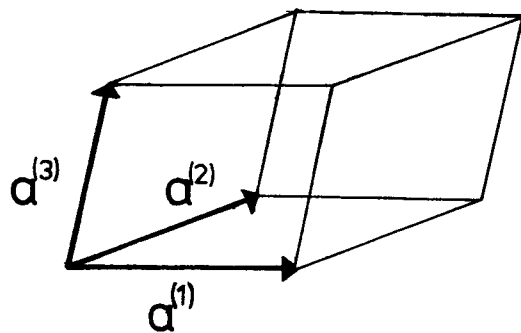
dratischen Dopplereffekt bei Mößbauereffektmessungen bestimmt werden. Vogl, Mansl, Vogl [18] haben solche Messungen an Fe^{57} -Fremdatomen in Al durchgeführt, die daraufhindeuten, daß das Fe^{57} -Atom nach Neutronen- oder Elektronenbestrahlung auf einem Zwischengitteratomplatz liegt.

Während in den vorangegangenen Kapiteln nur ein Einzeldefekt im unendlichen Kristall behandelt wurde, wird im letzten Kapitel der Fall vieler statistisch verteilter Defekte diskutiert, die zu Änderungen der makroskopischen Eigenschaften des Kristalls führen. Zu diesem Zweck wird die über alle Konfigurationen gemittelte Greensche Funktion $\langle G^d(\omega) \rangle$ eingeführt, die sich für kleine Konzentration $c \ll 1$ allein aus den Ergebnissen für den Einzeldefekt berechnen läßt. Es wird gezeigt, daß die Resonanzschwingungen der Zwischengitteratome einen erheblichen Einfluß auf die Phononendispersionskurven, die elastischen Eigenschaften und die spezifische Wärme des Kristalls haben können. Dies ist für die elastischen Eigenschaften seit langer Zeit aus experimentellen Ergebnissen [19] bekannt.

Kapitel II: Greensche Funktion

II.1 Bewegungsgleichungen für das Gitter

Die primitive Einheitszelle eines unendlichen idealen Gitters wird aufgespannt durch drei nichtkomplanare Basisvektoren



Faßt man die Basisvektoren $a_k^{(i)}$ in einer Matrix $A_{ki} = a_k^{(i)}$ zusammen, dann sind die Ruhelagen der Atome des primitiven Gitters gegeben durch

$$\underline{R}^m = A \underline{m} \quad (2.1)$$

wobei mit $\underline{m}$ Vektoren mit ganzzahligen Komponenten bezeichnet werden.

In der harmonischen Näherung lautet die Bewegungsgleichung für das Atom $\underline{n}$ mit der Masse $m^{\underline{n}}$:
(im idealen Gitter sind alle Massen $m^{\underline{n}}$ gleich)

$$m^{\underline{n}} \ddot{s}_i^{\underline{n}}(t) = - \sum_{\underline{m}, j} \phi_{ij}^{\underline{n} \underline{m}} s_j^{\underline{m}}(t) + K_i^{\underline{n}}(t) \quad (2.2)$$

Dabei bedeutet $s^{\underline{n}}(t)$ die Verschiebung des Atoms $\underline{n}$ aus seiner Ruhelage und $K^{\underline{n}}(t)$ ist die Kraft, die an diesem Atom angreift. Der Kopplungsparameter $-\phi_{ij}^{\underline{n}\underline{m}}$ ist die Kraft auf das Atom $\underline{n}$ in i -Richtung, wenn das Atom $\underline{m}$ in j -Richtung um eine Einheit ausgelenkt wird.

Die Kopplungsparameter sind die zweiten Ableitungen der potentiellen Energie $\phi(\dots R^{\underline{m}} \dots)$:

$$\phi_{ij}^{\underline{m}\underline{n}} = \frac{\partial}{\partial R_i^{\underline{m}}} \frac{\partial}{\partial R_j^{\underline{n}}} \phi \quad (2.3)$$

und haben eine Reihe von nützlichen Eigenschaften:

$$\phi_{ij}^{\underline{m}\underline{n}} = \phi_{ji}^{\underline{n}\underline{m}} \quad (2.4a)$$

$$\sum_{\underline{n}} \phi_{ij}^{\underline{m}\underline{n}} = 0 \quad (2.4b)$$

$$\sum_{\underline{n}} \phi_{ij}^{\underline{m}\underline{n}} R_{\underline{n}}^{\underline{m}} = \sum_{\underline{n}} \phi_{ik}^{\underline{m}\underline{n}} R_{\underline{j}}^{\underline{n}} \quad (2.4c)$$

Man erhält Gleichung (2.4a) direkt aus der Definition (2.3), Gleichung (2.4b) aus der Invarianz von $\phi(\dots R^{\underline{n}} \dots)$ gegenüber Translationen und (2.4c) aus der Invarianz gegenüber Rotationen. Diese Beziehungen (2.4a - 2.4c) sind wie die Bewegungsgleichung (2.2) unabhängig von der Annahme einer periodischen Struktur des Kristalls, gelten also allgemein für beliebige Anordnungen von Atomen, z.B. auch für defekte Gitter.

Im unendlich ausgedehnten idealen Kristall kommt wegen der Invarianz gegenüber Translationen um einen Gittervektor $\underline{R}^{\underline{h}}$ eine weitere Relation hinzu

$$\phi_{ij}^{\underline{m}\underline{n}} = \phi_{i+h, j+h}^{\underline{m}+\underline{h}, \underline{n}+\underline{h}} = \phi_{ij}^{\underline{m}-\underline{n}, 0} = \phi_{ij}^{(\underline{m}-\underline{n})} \quad (2.4d)$$

Die Kopplungsparameter hängen also nur noch von der Differenz $m-n$ ab. Weitere Beziehungen zwischen den Φ_{ij}^{mn} erhält man aus der Punktsymmetrie des Gitters. Dies wird in Kapitel V und VI erläutert werden.

Zur Lösung der Bewegungsgleichung (2.2) ist es zweckmäßig die Greensche Funktion $G_{ij}^{mn}(t)$ zu verwenden, die definiert ist durch ^{+) :}

$$m^n \ddot{G}_{ij}^{nm}(t) = - \sum_{p,k} \Phi_{ik}^{np} G_{kj}^{pm}(t) - \delta_{ij}^{nm} \delta(t) \quad (2.5)$$

$G_{ij}^{nm}(t)$ gibt also an, um wieviel das Atom n in i -Richtung ausgelenkt wird, wenn man das Atom in j -Richtung zur Zeit $t=0$ mit einer Kraft, die einen negativen Einheitsimpuls überträgt, anstößt.

Mit der Fouriertransformierten

$$G_{ij}^{mn}(t) = \frac{1}{2\pi} \int d\omega e^{-i\omega t} G_{ij}^{mn}(\omega) \quad (2.6)$$

geht Gleichung (2.5) über in

$$m^n \omega^2 G_{ij}^{nm}(\omega) = \sum_{p,k} \Phi_{ik}^{np} G_{kj}^{pm}(\omega) + \delta_{ij}^{nm} \quad (2.7)$$

Zusammen mit der Fouriertransformation der Bewegungsgleichung (2.2)

$$m^n \omega^2 s_i^n(\omega) = \sum_{m,j} \Phi_{ij}^{nm} s_j^m(\omega) - K_i^n(\omega) \quad (2.8)$$

^{+) :} Hier ist eine negative Einheitskraft gewählt, damit in Gleichung (2.7) für die frequenzabhängige Greenfunktion die Inhomogenität $+\delta_{ij}^{mn}$ ist, in Analogie zur Greenfunktion in der Quantenmechanik.

erhält man als Lösung für die Amplitude der Verschiebung des Atoms $\underline{n}$ zur Frequenz ω

$$s_{\underline{i}}^{\underline{n}}(\omega) = - \sum_{\underline{m}, \underline{j}} G_{\underline{i} \underline{j}}^{\underline{n} \underline{m}}(\omega) K_{\underline{j}}^{\underline{m}}(\omega) \quad (2.9)$$

II. 2 Eigenschaften der Greenschen Funktion

a) Zerlegung nach Eigenvektoren

Der homogene Teil der Gleichung (2.8) läßt sich durch die $\sqrt{m}$ -Transformation in eine Eigenwertgleichung mit den Eigenfunktionen $\eta_{\underline{i}}^{\underline{m}}(\alpha)$ und den Eigenwerten $m \omega_{\alpha}^2$ überführen

$$\sum_{\underline{n}, \underline{j}} \psi_{\underline{i} \underline{j}}^{\underline{m} \underline{n}} \eta_{\underline{j}}^{\underline{n}}(\alpha) = m \omega_{\alpha}^2 \eta_{\underline{i}}^{\underline{m}}(\alpha) \quad (2.10)$$

wobei m ein beliebige Referenzmasse (z.B. im Fall von Massendefekten die des idealen Gitters) ist und die modifizierten Kopplungsparameter ψ gegeben werden durch:

$$\psi_{\underline{i} \underline{j}}^{\underline{m} \underline{n}} = \sqrt{\frac{m}{m^{\underline{m}}}} \phi_{\underline{i} \underline{j}}^{\underline{m} \underline{n}} \sqrt{\frac{m}{m^{\underline{n}}}} \quad (2.10a)$$

Die Eigenvektoren $\eta_{\underline{i}}^{\underline{m}}(\alpha)$ bilden ein orthonormiertes und vollständiges System, da ψ eine symmetrische Matrix ist und können reell gewählt werden, da ψ reell ist.

$$\sum_{\underline{m}, i} \eta_i^{\underline{m}}(\alpha) \eta_i^{\underline{m}}(\alpha') = \delta_{\alpha\alpha'} \quad (2.11a)$$

$$\sum_{\alpha} \eta_i^{\underline{m}}(\alpha) \eta_j^{\underline{n}}(\alpha) = \delta_{ij}^{\underline{m}\underline{n}} \quad (2.11b)$$

und bestimmen die Amplituden $\xi_i^{\underline{m}}(\alpha)$ der Eigenschwingung ⁺⁾

$$\xi_i^{\underline{m}}(\alpha) = \sqrt{\frac{m}{m^{\underline{m}}}} \eta_i^{\underline{m}}(\alpha) \quad (2.12)$$

Im idealen Gitter ist $m^{\underline{m}} = m$ und die $\xi_i^{\underline{m}}(\alpha)$ lassen sich, da $\hat{\phi}$ nur von der Differenz $\underline{m} - \underline{n}$ abhängt, als ebene Wellen darstellen⁺⁺⁾

$$\xi_i^{\underline{m}}(\alpha) = \xi_i^{\underline{m}}(\sigma, \underline{k}) = \frac{1}{\sqrt{V_B}} \dot{e}_i^{\sigma}(\underline{k}) e^{i \underline{k} \underline{R}^{\underline{m}}} \quad (2.13)$$

Bei einer reellen Wahl ist $e^{i \underline{k} \underline{R}^{\underline{m}}}$ durch $\sqrt{2} \cos \underline{k} \underline{R}^{\underline{m}}$ und $\sqrt{2} \sin \underline{k} \underline{R}^{\underline{m}}$ zu ersetzen. Hier sind die Wellenzahlvektoren $\underline{k}$ auf die erste Brillouinzone (Volumen V_B) beschränkt und die drei Polarisationsvektoren $\underline{e}_i^{\sigma}(\underline{k})$, $\sigma = 1, 2, 3$ erfüllen die folgenden Orthonormierungs- und Vollständigkeitsrelationen

$$\sum_i e_i^{\sigma}(\underline{k}) e_i^{\sigma'}(\underline{k}) = \delta^{\sigma\sigma'} \quad \sum_{\sigma} e_i^{\sigma}(\underline{k}) e_j^{\sigma}(\underline{k}) = \delta_{ij} \quad (2.13a)$$

⁺⁾ Im Fall gleicher Massen sind die Amplituden also durch die Eigenfunktionen $\xi \equiv \eta$ von $\phi \equiv \psi$ gegeben.

⁺⁺⁾ Durch einen Index $^{\circ}$, z.B. $\hat{\phi}^{\circ}$, ξ° , $\hat{G}^{\circ}$, sollen Größen im idealen Gitter gekennzeichnet werden.

Die Greenfunktion $G(\omega)$ läßt sich nun nach den Eigenvektoren von Ψ zerlegen. Man erhält als Ergebnis für die Greenfunktion eines beliebigen Gitters

$$G_{ij}^{mn}(\omega) = \sum_{\alpha} \frac{\eta_i^m(\alpha) \eta_j^n(\alpha)}{\sqrt{m}(\omega^2 + i\gamma\omega - \omega_{\alpha}^2)\sqrt{m}} = \sum_{\alpha} \frac{\xi_i^m(\alpha) \xi_j^n(\alpha)}{m(\omega^2 + i\gamma\omega - \omega_{\alpha}^2)} = G_{ji}^{nm}(\omega) \quad (2.14)$$

und speziell für die Greenfunktion $\overset{\circ}{G}$ des unendlichen idealen Gitters (aus der Summation über α wird hier eine Integration über die Brillouinzone und eine Summe über die 3 Polarisationen)

$$\overset{\circ}{G}_{ij}^{mn}(\omega) = \overset{\circ}{G}_{ij}^{(m-n)} = \sum_{\sigma} \frac{1}{v_B} \int_{v_B} d\mathbf{k} \frac{\dot{e}_i^{\sigma}(\mathbf{k}) \dot{e}_j^{\sigma}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}^{m-n}}}{m(\omega^2 + i\gamma\omega - \omega_{\sigma}^2(\mathbf{k}))} \quad (\gamma \rightarrow 0+) \quad (2.15)$$

Hier ist $m\omega_{\sigma}^2(\mathbf{k})$ der Eigenwert von $\overset{\circ}{\Phi}$ zum Eigenvektor $\xi_i^m(\sigma, \mathbf{k})$ und durch $\gamma \rightarrow 0+$ wird der Integrationsweg so vorgeschrieben, daß eine an einem Atom angreifende Kraft auslaufende Gitterwellen erzeugt. Gleichung (2.14) bzw. (2.15) stellt dann die retardierte Greenfunktion dar.

Da $\overset{\circ}{\Phi}$ reell und symmetrisch ist, sind $\xi(\mathbf{k})$ und $\xi^*(\mathbf{k}) = \xi(-\mathbf{k})$ entartet, so daß $\omega_{\sigma}(\mathbf{k}) = \omega_{\sigma}(-\mathbf{k})$. Die Exponentialfunktion in (2.15) läßt sich daher durch $\cos \mathbf{k}\mathbf{R}^{m-n}$ ersetzen, so daß (mit $\mathbf{h} = \mathbf{m}-\mathbf{n}$) gilt

$$\overset{\circ}{G}_{ij}(\mathbf{h}) = \overset{\circ}{G}_{ij}(-\mathbf{h}) = \overset{\circ}{G}_{ji}(\mathbf{h}) \quad (2.16)$$

Die Integration in (2.15) läßt sich nur numerisch ausführen. In der vorliegenden Arbeit werden die Resultate von Schober et al. verwendet, die nach dem in [9] vorgestellten Verfahren nach der Methode von Gilat und Raubenheimer [20] berechnet wurden.

Als ein Beispiel sind in Fig. 2 und 3 (für ein fcc Gitter mit einer einzigen (longitudinalen) Federkonstanten f_0) die Real- und Imaginärteile von $\dot{G}_{ij}^{(h)}(\omega)$ für $h = (000)$, (110) und (200) als Funktion von ω aufgetragen,

Neben diesen numerischen Ergebnissen für $\dot{G}$ lassen sich jedoch auch noch einige analytische Eigenschaften von G und $\dot{G}$ zeigen, was im folgenden durchgeführt wird.

b) Zerlegung nach Real- und Imaginärteil

Unter Verwendung der Relation ⁺)

$$\frac{1}{\omega^2 - \omega_\alpha^2 + i\gamma\omega} = \mathcal{P} \frac{1}{\omega^2 - \omega_\alpha^2} - i\pi \operatorname{sgn} \omega \delta(\omega^2 - \omega_\alpha^2) \quad (2.17)$$

erhält man aus Gleichung (2.14)

$$\operatorname{Re} G_{ij}^{mn}(\omega) = \sum_{\alpha} \mathcal{P} \frac{\xi_i^m(\alpha) \xi_j^n(\alpha)}{m(\omega^2 - \omega_\alpha^2)} = \operatorname{Re} G_{ij}^{mn}(-\omega) \quad (2.18a)$$

$$\operatorname{Im} G_{ij}^{mn}(\omega) = -\frac{\pi}{m} \operatorname{sgn} \omega \sum_{\alpha} \xi_i^m(\alpha) \xi_j^n(\alpha) \delta(\omega^2 - \omega_\alpha^2) = -\operatorname{Im} G_{ij}^{mn}(-\omega) \quad (2.18b)$$

Real- und Imaginärteil von G sind durch die Kramers-Kronig-Relation (2.19) verknüpft, die man durch Einsetzen von (2.18a) und (2.18b) zeigen kann

$$\operatorname{Re} G_{ij}^{mn}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega'^2 \mathcal{P} \frac{1}{\omega'^2 - \omega^2} \operatorname{Im} G_{ij}^{mn}(\omega') \quad (2.19)$$

⁺) $\mathcal{P}$ kennzeichnet den Hauptwert $\mathcal{P} \frac{1}{x} = \frac{x}{x^2 + \varepsilon^2} \Big|_{\varepsilon \rightarrow 0}$

c) Normierung und Momente von $\Im_m G$

Das Moment ν -ter Ordnung des Imaginärteils von G ist gegeben durch das Integral

$$\int_0^\infty d\omega^2 (m\omega^2)^\nu \Im_m G_{ij}^{mn}(\omega)$$

Für das nullte Moment oder die Normierung von $\Im_m G$ erhält man aus (2.18b)

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\omega^2 \Im_m G_{ij}^{mn}(\omega) &= -\frac{\pi}{m} \sum_\alpha \xi_i^m(\alpha) \xi_j^n(\alpha) \int_0^\infty d\omega^2 \operatorname{sgn} \omega \delta(\omega^2 - \omega_\alpha^2) \\ &= -\frac{\pi}{m} \sum_\alpha \xi_i^m(\alpha) \xi_j^n(\alpha) = -\frac{\pi}{m} \delta_{ij}^{mn} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Da das Integral für die Nichtdiagonalelemente von $\Im_m G$ verschwindet, müssen diese für $\omega > 0$ mindestens einmal das Vorzeichen wechseln. Dagegen ist $\Im_m G_{ii}^{mn}$ für $\omega > 0$ immer negativ

$$\Im_m G_{ii}^{mn}(\omega) = -\frac{\pi}{m} \sum_\alpha \left(\xi_i^m(\alpha) \right)^2 \delta(\omega^2 - \omega_\alpha^2) < 0 \quad \text{für } \omega > 0 \quad (2.21)$$

Analog zu Gleichung (2.20) lassen sich auch die höheren Momente von $\Im_m G$ berechnen. Man erhält für $\nu = 1$

$$\begin{aligned} -\frac{m}{\pi} \int_0^\infty d\omega^2 m\omega^2 \Im_m G_{ij}^{mn}(\omega) &= \sum_\alpha m\omega_\alpha^2 \xi_i^m(\alpha) \xi_j^n(\alpha) \\ &\equiv \Phi_{ij}^{mn} \frac{m^2}{m^m m^n} \equiv \sqrt{\frac{m}{m^m}} \psi_{ij}^{mn} \sqrt{\frac{m}{m^n}} \end{aligned} \quad (2.22)$$

und allgemein

$$-\frac{m}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega^2 (m\omega^2)^{\nu} \Im G_{ij}^{mn}(\omega) = \sqrt{\frac{m}{m^2}} (\psi^{\nu})_{ij}^{mn} \sqrt{\frac{m}{m^2}} \quad (2.23)$$

d) Zusammenhang zwischen $\Im G$ und dem Spektrum

Im idealen Gitter ist der Imaginärteil der Diagonalelemente von $\dot{G}_{ij}^{mn} = \dot{G}_{ij}^{(0)}$ in einfacher Weise mit dem Spektrum $\dot{z}(\omega)$ verknüpft. Mit Gleichung (2.15) erhält man

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \Im \sum_i \dot{G}_{ii}^{(0)}(\omega) &= -\frac{\pi}{m} \rho_{gn\omega} \frac{1}{3V_B} \sum_{\sigma} \int_{V_B} d\mathbf{k} \delta(\omega^2 - \omega_{\sigma}^2(\mathbf{k})) \\ &= -\frac{\pi}{m} \rho_{gn\omega} \dot{z}(\omega^2) \\ &= -\frac{\pi}{2m\omega} \dot{z}(\omega) \end{aligned} \quad (2.24)$$

Mit (2.20) ist die Normierung des Spektrum gegeben

$$\int_0^{\infty} d\omega \dot{z}(\omega) = \int_0^{\infty} d\omega^2 \dot{z}(\omega^2) = 1 \quad (2.25)$$

Im defekten Kristall läßt sich ein lokales Spektrum (für das Atom $\underline{m}$ in i -Richtung) definieren

$$\begin{aligned} \dot{z}_{ii}^{\underline{m}\underline{m}}(\omega) &= -\frac{2\underline{m}\omega}{\pi} \Im G_{ii}^{\underline{m}\underline{m}}(\omega) \\ &= \frac{\underline{m}}{m} \sum_{\alpha} \left(\xi_i^{\underline{m}}(\alpha) \right)^2 \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Das gesamte Spektrum ist dann wegen Gleichung (2.12b) gegeben als

$$Z(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{m=1}^N \sum_{i=1}^3 Z_{ii}^{mm}(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{\alpha} \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \quad (2.27)$$

Das lokale Spektrum ist also gegeben durch das Gesamtspektrum, gewichtet mit dem lokalen Amplitudenquadrat und dem Faktor $\frac{m_{ii}}{m}$ und gibt, grob gesagt, an, mit welchen Frequenzen das Atom m in i -Richtung schwingen kann. Das lokale Spektrum ist ebenfalls normiert und seine Momente folgen aus den Gleichungen (2.22) und (2.23).

Die Einführung des lokalen Spektrums $Z_{ii}^{mm}(\omega)$ erweist sich als nützlich, da es genau das Schwingungsverhalten des Atoms m beschreibt. Wie in Kapitel VI.5 gezeigt wird, bestimmt $Z_{ii}^{mm}(\omega)$ z.B. eindeutig das thermische Schwankungsquadrat $\langle (S_i^m)^2 \rangle$ und ebenso das mittlere Geschwindigkeitsquadrat $\langle (v_i^m)^2 \rangle$. Beides sind Größen, die mittels des Mößbauereffektes gemessen werden können.

e) Entwicklung von $G(\omega)$ für große und kleine Frequenzen

Nach Gleichung (2.18b) verschwindet der Imaginärteil von G für Frequenzen ω , die größer sind als die maximale Eigenfrequenz $\omega_{\max}$ des Gitters. Aus der Dispersionsrelation (2.19) folgt dann für hohe Frequenzen ($\omega \gg \omega_{\max}$)

$$G_{ij}^{mn}(\omega) = \text{Re } G_{ij}^{mn}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega' \left\{ -\frac{1}{\omega^2} - \frac{\omega'^2}{\omega^4} - \dots \right\} \text{Im } G_{ij}^{mn}(\omega') \quad (2.28)$$

Also ist G für große ω durch die Momente (2.23) von $\text{Im } G$ gegeben

$$G_{ij}^{mn}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{m_{ii} m_{jj}} \omega^2} \delta_{ij}^{mn} + \frac{1}{m_{ii} m_{jj} \omega^4} \phi_{ij}^{mn} + \dots \quad (2.29)$$

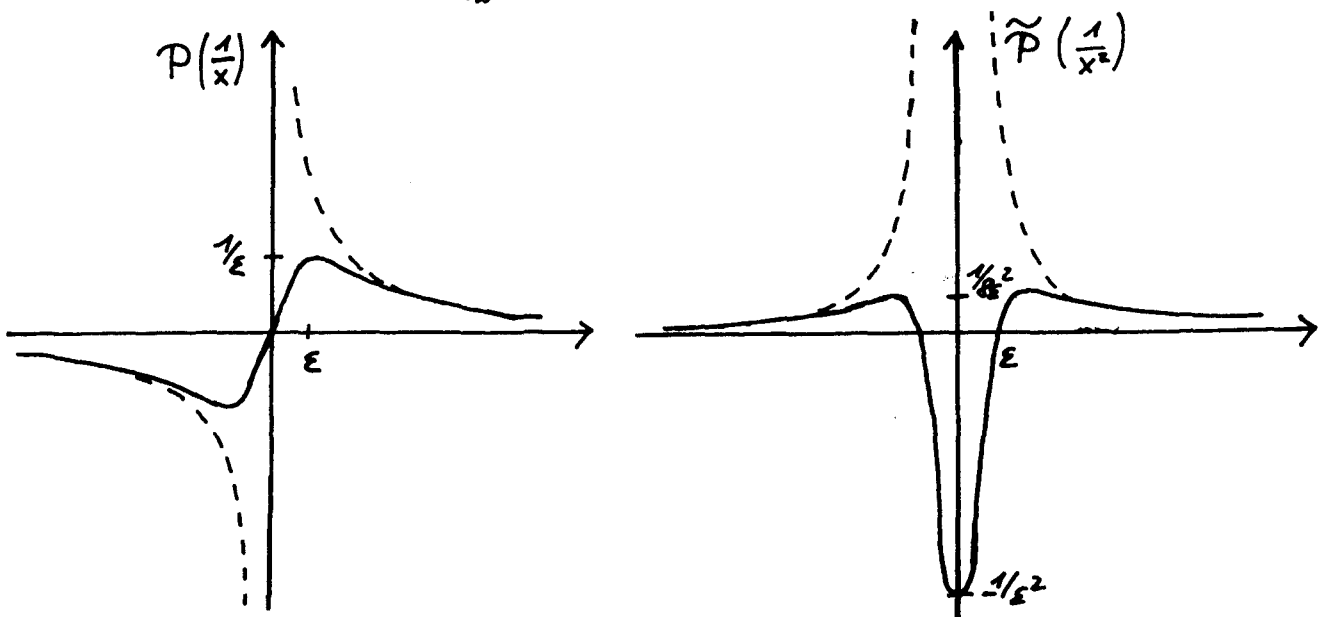
Analog erhält man für tiefe Frequenzen $\omega \ll \omega_{\max}$, daß $\operatorname{Re} G$ durch die reziproken Momente von $\operatorname{Im} G$ gegeben ist, die über den Hauptwert definiert sind

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} G_{ij}^{\infty}(\omega) &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega'^2 \mathcal{P}\left(\frac{1}{\omega'^2}\right) \operatorname{Im} G_{ij}^{\infty}(\omega') \\ &+ \frac{\omega^2}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega'^2 \tilde{\mathcal{P}}\left(\frac{1}{\omega'^4}\right) \operatorname{Im} G_{ij}^{\infty}(\omega') \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (2.30)$$

Hier ist $\tilde{\mathcal{P}}\left(\frac{1}{x^2}\right)$ die Ableitung des Hauptwertes

$$\tilde{\mathcal{P}}\left(\frac{1}{x^2}\right) = -\partial_x \mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right) = -\partial_x \frac{x}{x^2 + \varepsilon^2} \Big|_{\varepsilon \rightarrow 0} = \frac{x^2 - \varepsilon^2}{(x^2 + \varepsilon^2)^2} \Big|_{\varepsilon \rightarrow 0} \quad (2.31)$$

Der Verlauf von $\mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right)$ und $\tilde{\mathcal{P}}\left(\frac{1}{x^2}\right)$ ist in untenstehender Figur für ein endliches ε dargestellt. (Man beachte, daß $\tilde{\mathcal{P}}\left(\frac{1}{x^2}\right) = -\partial_x \mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right) \neq \mathcal{P}\left(-\partial_x \frac{1}{x}\right) = \mathcal{P}\left(\frac{1}{x^2}\right)$ ist.) Aufgrund der Definition als Ableitung des Hauptwertes existiert das Integral über $\tilde{\mathcal{P}}\left(\frac{1}{\omega'^4}\right)$ in Gleichung (2.30) sowie auch alle Integrale für die höheren Ableitungen von $\mathcal{P}\left(\frac{1}{\omega^2}\right)$



Während der Imaginärteil von $G(\omega)$ für $\omega > \omega_{max}$ verschwindet, läßt sich die Entwicklung von $\text{Im } G$ für kleine ω nur für den idealen Kristall angeben. Hier ist

$$\omega_\sigma(\underline{k}) \cong c_\sigma(\underline{x}) k \quad \text{mit} \quad \underline{k} = \underline{x} \cdot |\underline{k}| = x k \quad (2.32)$$

Dann erhält man aus Gleichung (2.15) und (2.17) nach Ausführen der Integration über k ($d\underline{k} = k^2 dk d\Omega_x$)

$$\text{Im } \hat{G}_{ij}^{(b)} \cong -\frac{\pi}{m V_B} \gamma m \omega \sum_{\sigma} \int d\Omega_x \dot{e}_i^{\sigma}\left(\frac{\omega x}{c_{\sigma}(x)}\right) \dot{e}_j^{\sigma}\left(\frac{\omega x}{c_{\sigma}(x)}\right) \frac{\omega^2}{c_{\sigma}^3(x) \cdot 2|\omega|} \cos\left(\frac{\omega}{c_{\sigma}(x)} x R^{\frac{1}{2}}\right) \quad (2.33)$$

Falls der Abstand der beiden Gitterpunkte m und n klein ist, d.h. falls $\frac{\omega}{c_{\sigma}(x)} \ll \frac{1}{R^{\frac{1}{2}}}$ ist, läßt sich der Cosinus entwickeln und man erhält

$$\begin{aligned} \text{Im } \hat{G}_{ij}^{(b)} \cong & -\frac{\pi \omega}{m V_B} \int d\Omega_x \sum_{\sigma} \frac{\dot{e}_i^{\sigma}\left(\frac{\omega x}{c_{\sigma}(x)}\right) \dot{e}_j^{\sigma}\left(\frac{\omega x}{c_{\sigma}(x)}\right)}{c_{\sigma}^3(x)} \\ & + \frac{\pi \omega^3}{2 m V_B} \int d\Omega_x \sum_{\sigma} \frac{\dot{e}_i^{\sigma}\left(\frac{\omega x}{c_{\sigma}(x)}\right) \dot{e}_j^{\sigma}\left(\frac{\omega x}{c_{\sigma}(x)}\right)}{c_{\sigma}^5(x)} (x R^{\frac{1}{2}})^2 \\ & + \dots \end{aligned} \quad (2.34)$$

Der erste Term ist unabhängig von m und n und für kubische Kristalle proportional zu δ_{ij} , so daß sich (2.34) schreiben läßt als

$$\operatorname{Im} \hat{G}_{ij}^{(h)} \cong -\alpha \omega \delta_{ij} + \omega^3 \sum_{kl} R_k^h T_{ijkl} R_l^h + \dots \quad +) \quad (2.34a)$$

Dies bedeutet, daß das Spektrum $\hat{z}(\omega)$ für kleine ω proportional zu ω^2 ist und durch ein Debyespektrum dargestellt werden kann

$$\hat{z}(\omega) \cong \frac{2m}{\pi} \alpha \omega^2 = \hat{z}_{\text{Debye}}(\omega) = 3 \frac{\omega^2}{\omega_D^3} \quad (2.35)$$

mit $\alpha = \frac{3\pi}{2m\omega_D^3}$ und $\int_0^{\omega_D} d\omega \hat{z}_{\text{Debye}}(\omega) = 1$

Für isotrope Kristalle ($c_{11} - c_{12} = 2c_{44}$) erhält man für α und T_{ijkl}

$$\alpha = \frac{4\pi^2}{3mV_B} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \quad (2.36a)$$

$$T_{ijkl} = \frac{4\pi^2}{30mV_B} \left\{ \left(\frac{4}{c_t^5} + \frac{1}{c_l^5} \right) \delta_{ij} \delta_{kl} + \left(\frac{1}{c_t^5} - \frac{1}{c_l^5} \right) (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \right\} \quad (2.36b)$$

mit $c_t = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}$ $c_l = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}}$ (2.36c)

Hier sind c_{11}, c_{12}, c_{44} die elastischen Konstanten und ρ die Massendichte, c_l und c_t sind die longitudinalen und transversalen Schallgeschwindigkeiten.

+) Zusätzlich ergibt sich noch ein Term $\alpha' \omega^3 \delta_{ij}$, der von der Dispersion $\omega_r(k)$ für größere k herrührt und unabhängig von m und n ist.

f) Asymptotische Entwicklung der Greenfunktion

Für große Abstände $R^{m-n} \gg a$ (a ist die Gitterkonstante) läßt sich die Greenfunktion des idealen Kristalls asymptotisch entwickeln. Für Frequenzen innerhalb des Gitterspektrums ($0 < \omega < \omega_{max}$) erhält man unter Verwendung von

$$\frac{1}{\omega^2 - \omega_\sigma^2(\underline{k}) + i\gamma\omega} = \frac{1}{i} \int_0^\infty e^{-i(\omega_\sigma^2(\underline{k}) - \omega^2)t - \gamma\omega t} dt \quad (2.37)$$

für die Greenfunktion

$$\hat{G}_{ij}^{(k)}(\omega) = \frac{1}{m i V_B} \sum_{\sigma} \int d\underline{k} \int_0^\infty dt \, \hat{e}_i^\sigma \hat{e}_j^\sigma e^{i\varphi - \gamma\omega t} \quad (2.38)$$

mit $\varphi = (\omega^2 - \omega_\sigma^2(\underline{k}))t + \underline{k} \underline{R}^h$

Für große Abstände R^h oszilliert die Exponentialfunktion sehr schnell, so daß praktisch nur die Stellen bei der Integration einen Beitrag liefern, wo φ stationär ist

$$\partial_{\underline{k}} \varphi = 0 = \underline{R}^h - t \partial_{\underline{k}} \omega_\sigma^2(\underline{k}) \quad (2.39a)$$

$$\partial_t \varphi = 0 = \omega^2 - \omega_\sigma^2(\underline{k}) \quad (2.39b)$$

Im allgemeinen gibt es mehrere Stellen $\underline{k}_\nu, t_\nu$ für die diese Bedingungen erfüllt sind; über diese muß summiert werden. Nach

Thoma [21] oder Ludwig [4] erhält man dann

$$\hat{G}_{ij}^{(h)}(\omega) = \frac{1}{m i V_B} \sum_{\sigma, \nu} \hat{e}_i^{\sigma}(\underline{k}_{\nu}) \hat{e}_j^{\sigma}(\underline{k}_{\nu}) \frac{\exp\left\{-\frac{i\pi}{4}(\operatorname{sgn} \varepsilon_2 + \operatorname{sgn} \varepsilon_3)\right\}}{\sqrt{\varepsilon_2 \varepsilon_3}} \frac{e^{i \underline{k}_{\nu} \underline{R}^h}}{|\underline{R}^h|} \quad (2.40)$$

mit $\varepsilon_2 = \frac{\partial^2 \omega_{\sigma}^2(\underline{k})}{\partial k_y^2}, \quad \varepsilon_3 = \frac{\partial^2 \omega_{\sigma}^2(\underline{k})}{\partial k_z^2} \quad (2.40e)$

Es soll hier noch angedeutet werden, wie man in ähnlicher Weise auch eine Entwicklung oberhalb der Bandgrenze erhält. Gleichung (2.39b) läßt sich nicht mehr durch reelle $\underline{k}$, sondern nur noch durch komplexe $\underline{k} = \underline{k}' + i \underline{k}''$ erfüllen. Dabei muß wegen der Ausstrahlungsbedingung $\underline{k}''$ parallel zu $\underline{R}^h$ sein. Mit $\underline{R}^h = (x, 0, 0)$ ist also $\underline{k} = (k_x' + i k_x'', k_y, k_z)$ mit k_y, k_z reell und $k_x'' > 0$. Für verschiedene reelle ω bilden die mit $\omega^2 = \omega_{\sigma}^2(\underline{k})$ verträglichen komplexen k_x -Werte eine Linie in der komplexen k_x -Ebene, entlang welcher der Gradient in (2.39b) zu bilden ist, da $\underline{R}^h$ reell ist. Da φ nur für komplexe k_x stationär ist, muß die k_x -Integration von der reellen Achse ins Komplexe verlegt werden. Man erhält für die Greenfunktion folgendes Ergebnis mit einem exponentiellen Abfall für große Abstände

$$\hat{G}_{ij}^{(h)} = \frac{1}{m i V_B} \sum_{\sigma, \nu} \hat{e}_i^{\sigma}(\underline{k}_{\nu}) \hat{e}_j^{\sigma}(\underline{k}_{\nu}) \frac{\exp\left\{-\frac{i\pi}{4}(\operatorname{sgn} \varepsilon_2 + \operatorname{sgn} \varepsilon_3)\right\}}{\sqrt{\varepsilon_2 \varepsilon_3}} e^{i \underline{k}_{\nu}' \underline{R}^h} \frac{e^{-\underline{k}_{\nu}'' \underline{R}^h}}{|\underline{R}^h|} \quad (2.41)$$

Zum Schluß ist hier noch der Kontinuumsfall ($\omega \ll \omega_{max}, R \gg a$) der Greenfunktion für isotrope Materialien angegeben (b. Ludwig [6])

$$G_{ij}(\underline{R}, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^3 \rho} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} d\underline{k} \frac{e_i^{\sigma}(\underline{x}) e_j^{\sigma}(\underline{x}) e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}}}{\omega^2 - c_{\sigma}^2(\underline{x}) k^2 + i\gamma\omega} \quad (\gamma \rightarrow 0+) \quad (2.42)$$

Durch Substitution $\tilde{\underline{k}} = \underline{k} \cdot \underline{R}$ läßt sich zeigen, daß $G_{ij}(\underline{R}, \omega)$ sich darstellen läßt als Produkt von $\frac{1}{R}$ mit einer Funktion, die nur von der Richtung $\hat{\underline{R}} = \underline{R}/R$ und von $R\omega$ abhängt. Für isotrope Materialien erhält man aus (2.42) folgendes Ergebnis

$$G_{ij}(\underline{R}, \omega) = -\frac{\delta_{ij}}{4\pi\rho c_t^2 R} e^{i\frac{\omega R}{c_t}} + \frac{1}{4\pi\rho\omega^2} \partial_{R_i} \partial_{R_j} \left\{ \frac{1}{R} (e^{i\frac{\omega R}{c_l}} - e^{i\frac{\omega R}{c_t}}) \right\} \quad (2.42a)$$

II.3 Greensche Funktion für das defekte Gitter

Die Bewegungsgleichung des durch einen Punktdefekt gestörten Gitters ist auch durch Gleichung (2.2) gegeben. Der Unterschied zum idealen Gitter besteht in einer möglichen Änderung der Masse des Defektatoms, der Kopplungskonstanten oder im Fall von Zwischengitteratomen auch der Anzahl der Atome.

Zunächst soll der substitutionelle Defekt mit Masse M behandelt werden. Die Bewegungsgleichungen für das ideale und das gestörte Gitter lauten ⁺⁾

$$m \omega^2 \overset{\circ}{G} = \overset{\circ}{\Phi} \overset{\circ}{G} + 1 \quad \text{oder} \quad \overset{\circ}{G}^{-1} = m \omega^2 - \overset{\circ}{\Phi} \quad (2.43a)$$

$$M \omega^2 G = \Phi G + 1 \quad \text{oder} \quad G^{-1} = M \omega^2 - \Phi \quad (2.43b)$$

Im allgemeinen ist die Änderung der Kopplungskonstanten bei größeren Abständen vom Defekt klein, und man kann bei der Bestimmung des Bewegungsverhaltens des Punktdefektes annehmen, daß nur ein endlicher Bereich in der Nähe des Defektes gestört ist. Dann ist die im folgenden beschriebene Greenfunktionsmethode zur Lösung der unendlich dimensionalen Bewegungsgleichung (2.2) vorteilhaft, weil die defekte Greenfunktion G aus der idealen Greenfunktion $\overset{\circ}{G}$ durch Umkehrung endlicher Matrizen berechnet werden kann.

Wenn man mit φ die Änderung der Kopplungsparameter und der Masse bezeichnet, erhält man durch Subtraktion

$$\overset{\circ}{G}^{-1} - G^{-1} = \Phi - \overset{\circ}{\Phi} - (M - m) \omega^2 = \varphi \quad (2.44a)$$

$$\text{oder} \quad G = \overset{\circ}{G} + \overset{\circ}{G} \varphi G = \overset{\circ}{G} \frac{1}{1 - \varphi \overset{\circ}{G}} = \frac{1}{1 - \overset{\circ}{G} \varphi} \overset{\circ}{G} \quad (2.44b)$$

⁺⁾ Zur Vereinfachung sind die Indizes bei Greenfunktion und Kopplungskonstanten weggelassen. Man beachte, daß auch M eine indizierte Größe ist, die von m nur an der Stelle des Defektatoms verschieden ist. Durch 1 ist die Einheitsmatrix bezeichnet.

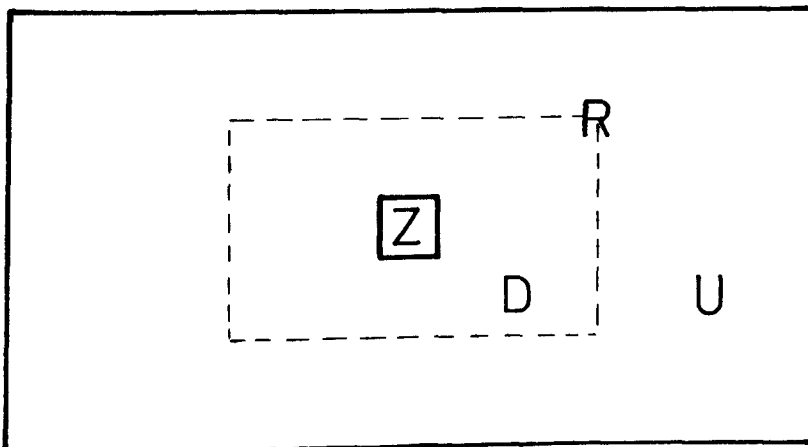
Ein äquivalenter Ausdruck für G ist

$$G = \overset{\circ}{G} + \overset{\circ}{G} t \overset{\circ}{G} \quad \text{mit} \quad t = \varphi \frac{1}{1 - \overset{\circ}{G} \varphi} \quad (2.44c)$$

Sind die geänderten Kopplungsparameter φ_{ij}^{mn} nur für insgesamt n Atome in der Nähe des Defektes von Null verschieden, so braucht man zur Berechnung der t -Matrix nur eine $3n$ -dimensionale Matrix zu invertieren. G ergibt sich dann durch Multiplikation mit $\overset{\circ}{G}$. Symmetrieüberlegungen ergeben mit Hilfe der Gruppentheorie eine weitere Reduktion des Problems, wie in Kapitel V und VI an Beispielen erläutert wird.

Krumhansl und Matthew [7], [8] haben eine Methode vorgeschlagen, die Greensche Funktion des Defektatoms direkt zu berechnen. Diese wird im folgenden abgeleitet und hat u.a. den Vorteil, daß sie auch auf Defekte mit zusätzlichen Freiheitsgraden angewandt werden kann. Dies ist z.B. der Fall bei Zwischengitteratomen, bei denen die obige Methode versagt, da G und $\overset{\circ}{G}$ sich auf Räume verschiedener Dimensionen beziehen.

Dazu führt man Projektionsoperatoren auf die verschiedenen Unterräume des Gitters ein, z.B. auf das Defektatom selber und auf das Restgitter. Zur Illustration möge folgendes Bild dienen

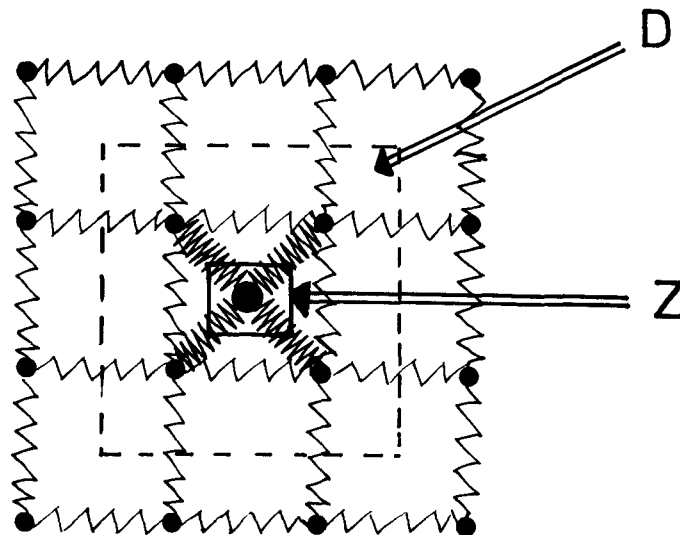


$$R = D + U$$

$$R + Z = 1$$

Der Zentralbereich Z besteht aus dem Zwischengitteratom bzw. aus dem substitutionellen Atom. Das Restgitter R lässt sich unterteilen in den Defektbereich D, bestehend aus allen Atomen, die an den Punktdefekt gekoppelt sind, und aus den Atomen, zwischen denen die Kopplungen geändert sind (mit Ausnahme des Bereiches Z), und in einen ungestörten Bereich U.

Für ein ebenes Gitter mit einem Zwischengitteratom ist dies in folgender Figur veranschaulicht



Für die Projektionsoperatoren gilt

$$\begin{aligned} P^2 &= P, & P + Q &= 1, & PQ &= QP = 0 \\ Q^2 &= Q \end{aligned} \quad (2.45)$$

Dann hat man zwischen den Projektionsoperatoren P_z, P_R, P_D, P_u z.B. folgende Beziehungen

$$1 = P_z + P_R, \quad P_R = P_D + P_u, \quad P_z = Q_R, \quad P_R = Q_z \quad (2.46)$$

und die Kopplungsmatrix lässt sich schreiben als

$$\Phi = \left(\begin{array}{c|c} \mathcal{P}_z \Phi \mathcal{P}_z & \mathcal{P}_z \Phi \mathcal{P}_R \\ \hline \mathcal{P}_R \Phi \mathcal{P}_z & \mathcal{P}_R \Phi \mathcal{P}_R \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c|c|c} \mathcal{P}_z \Phi \mathcal{P}_z & \mathcal{P}_z \Phi \mathcal{P}_D & 0 \\ \hline \mathcal{P}_D \Phi \mathcal{P}_z & \mathcal{P}_D \Phi \mathcal{P}_D & \mathcal{P}_D \Phi \mathcal{P}_u \\ \hline 0 & \mathcal{P}_u \Phi \mathcal{P}_D & \mathcal{P}_u \Phi \mathcal{P}_u \end{array} \right) \quad (2.47)$$

Hier beschreibt $\mathcal{P}_z \Phi \mathcal{P}_z$ die Einteinkopplung des Zentralbereichs, $\mathcal{P}_R \Phi \mathcal{P}_R$ ist die Kopplung der Atome des Restgitters untereinander und $\mathcal{P}_z \Phi \mathcal{P}_R \equiv \mathcal{P}_z \Phi \mathcal{P}_D$ die Kopplung des Zentralbereichs an den Defektbereich. Außerhalb des Defektbereichs sind die Kopplungskonstanten ungestört, d.h. $\mathcal{P}_D \Phi \mathcal{P}_u = \mathcal{P}_D \Phi \mathcal{P}_u$ und $\mathcal{P}_u \Phi \mathcal{P}_u = \mathcal{P}_u \Phi \mathcal{P}_u$.

Durch Projektion mit $\mathcal{P}_z$ von rechts und $\mathcal{P}_z$ bzw. $\mathcal{Q}_z$ von links erhält man aus (2.43b) die beiden Gleichungen

$$M\omega^2 \mathcal{P}_z G \mathcal{P}_z = \mathcal{P}_z \Phi \mathcal{P}_z G \mathcal{P}_z + \mathcal{P}_z \Phi \mathcal{Q}_z G \mathcal{P}_z + \mathcal{P}_z \quad (2.48a)$$

$$m\omega^2 \mathcal{Q}_z G \mathcal{P}_z = \mathcal{Q}_z \Phi \mathcal{P}_z G \mathcal{P}_z + \mathcal{Q}_z \Phi \mathcal{Q}_z G \mathcal{P}_z \quad (2.48b)$$

oder in vereinfachter Schreibweise ⁺⁾

$$M\omega^2 G_{zz} = \Phi_{zz} G_{zz} + \Phi_{zR} G_{Rz} + E_{zz} \quad (2.49a)$$

$$m\omega^2 G_{Rz} = \Phi_{Rz} G_{zz} + \Phi_{RR} G_{Rz} \quad (2.49b)$$

⁺⁾ z.B. $\mathcal{P}_z \Phi \mathcal{P}_z = \Phi_{zz}$, $\mathcal{P}_z \Phi \mathcal{Q}_z = \mathcal{P}_z \Phi \mathcal{P}_R = \Phi_{zR}$ und $E_{zz} = \mathcal{P}_z E \mathcal{P}_z = \mathcal{P}_z$
Durch E wird die Einheitsmatrix bezeichnet.

Durch Auflösen der zweiten Gleichung nach G_{RZ} und Einsetzen in die erste Gleichung erhält man für die Greenfunktion des Zentralbereichs

$$G_{ZZ} = (M\omega^2 E_{ZZ} - \phi_{ZZ} - \phi_{ZR} \hat{G}_{RR} \phi_{RZ})^{-1} \quad (2.50)$$

mit

$$\hat{G}_{RR} = (m\omega^2 E_{RR} - \phi_{RR})^{-1} \quad (2.50a)$$

In Gleichung (2.50) würde allein durch den Term $(M\omega^2 E_{ZZ} - \phi_{ZZ})^{-1}$ die Einsteinnäherung für den Zentralbereich beschrieben, bei der das Restgitter festgehalten wird. Genauso gut kann man auch $\hat{G}_{RR}$ als Einsteinterm für das Restgitter bei festgehaltenem Zentralbereich verstehen, denn in Analogie zu (2.50) ergibt sich für die Greenfunktion G_{RR} des Restgitters

$$G_{RR} = (m\omega^2 E_{RR} - \phi_{RR} - \phi_{RZ} \frac{1}{M\omega^2 E_{ZZ} - \phi_{ZZ}} \phi_{ZR})^{-1} \quad (2.51)$$

(Gleichung (2.51) entspricht dem Ergebnis, das M. Wagner [22], [23] zur Berechnung der Gitterschwingungen bei Einbau eines Moleküls in das Atomgitter verwendet hat)

Zur Berechnung von G_{ZZ} in (2.50), bzw. von G_{RR} in (2.51) benötigt man also die Greenfunktion $\hat{G}_{RR}$ bei festgehaltenem Defekt.

Bei einem Zwischengitteratom enthält der Raum R die gleichen Atome wie das ideale Gitter. Daher ist $\hat{G}_{RR}$ gegeben durch:

$$\hat{G}_{RR} = \hat{G}^0 + \hat{G}^0 \varphi_{RR} \hat{G}_{RR} = \hat{G}^0 + \hat{G}^0 t_{DD} \hat{G}^0 \quad (2.52)$$

mit $t_{DD} = \varphi_{DD} \frac{1}{1 - \hat{G}_{DD}^0 \varphi_{DD}}$

Dabei ist $\overset{\circ}{G} \equiv \overset{\circ}{G}_{RR}$ die Greenfunktion des idealen Gitters und $\varphi_{RR} \equiv \varphi_{DD}$ die Änderung der Kopplungskonstanten der Gitteratome im Unterraum D. Sind diese nur für insgesamt n Atome geändert, so muß man zur Berechnung von t nur eine Matrix der Dimension $3n$ umkehren.

Bei einem substitutionellen Defekt enthält der Raum R die Atome des idealen Gitters mit Ausnahme des Defektatoms. Hier ist

$$\hat{G}_{RR} = \overset{\circ}{G}_{RR} + \overset{\circ}{G}_{RR} \varphi_{RR} \hat{G}_{RR} = \overset{\circ}{G}_{RR} + \overset{\circ}{G}_{RD} t_{DD} \overset{\circ}{G}_{DR} \quad (2.53)$$

mit $\varphi_{RR} \equiv \varphi_{DD}$ und $t_{DD} = \varphi_{DD} \frac{1}{1 - \overset{\circ}{G}_{DD} \varphi_{DD}}$

Im Gegensatz zu $\overset{\circ}{G}$ in (2.52) ist jetzt $\hat{G}_{RR}$ die Greensche Funktion im idealen Gitter, wobei der Gitterplatz des Defektatoms festgehalten ist. Dies läßt sich in einem idealen Gitter durch Einführung einer unendlich starken Federkonstanten $\varphi_{zz} \rightarrow \infty$ erreichen, so daß im gesamten Raum $\overset{\circ}{G}$ gegeben ist durch

$$\overset{\circ}{G} = \overset{\circ}{G} + \overset{\circ}{G} \varphi_{zz} \overset{\circ}{G} = \overset{\circ}{G} + \overset{\circ}{G} t_{zz} \overset{\circ}{G} \quad (2.54)$$

mit $t_{zz} = \varphi_{zz} \frac{1}{1 - \overset{\circ}{G}_{zz} \varphi_{zz}} \rightarrow -\frac{1}{\overset{\circ}{G}_{zz}}$ für $\varphi_{zz} \rightarrow \infty$

Daher ist also

$$\hat{G}_{RR} = \overset{\circ}{G}_{RR} - \overset{\circ}{G}_{Rz} \frac{1}{\overset{\circ}{G}_{zz}} \overset{\circ}{G}_{zR} \quad (2.55)$$

Somit läßt sich $\hat{G}$ direkt aus $\overset{\circ}{G}$ berechnen und Gleichung (2.53) erfordert wie (2.52) nur die Umkehrung einer $3n$ dimensionalen Gleichung.

Kapitel III: Greenfunktion für kleine Frequenzen

III.1 Entwicklung der exakten Gleichungen

Zur Beschreibung der Resonanzschwingungen bei Punktdefekten wird eine Entwicklung der Greenfunktion $G_{zz}(\omega)$ für kleine Frequenzen durchgeführt. Wie in Kapitel II hergeleitet, läßt diese sich schreiben als

$$G_{zz}(\omega) = \frac{1}{M\omega^2 E_{zz} - \phi_{zz}^{eff}(\omega)} \quad (3.1)$$

wobei $\phi_{zz}^{eff}(\omega)$ eine komplexe und frequenzabhängige Kopplungsmatrix ist, die gegeben ist durch

$$\phi_{zz}^{eff}(\omega) = \phi_{zz} + \phi_{zd} \hat{G}_{dd}(\omega) \phi_{dz} \quad (3.2)$$

Die Entwicklung von ϕ^{eff} für kleine ω muß getrennt für den Real- und Imaginärteil durchgeführt werden. Unter der Annahme, daß $\hat{G}_{dd}(\omega)$ für kleine ω langsam veränderlich in ω ist, d.h. daß es z.B. keine niederfrequenten Resonanzen bei festgehaltenem Zentralbereich gibt, erhält man für den Realteil

$$\begin{aligned} \text{Re } \hat{G}_{dd}(\omega) &= \hat{G}_{dd}(0) + \left. \partial_{\omega^2} \text{Re } \hat{G}_{dd}(\omega) \right|_{\omega^2 \rightarrow 0} \omega^2 + \dots \\ &= - \left(\frac{1}{\phi_{RR}} \right)_{dd} + \left. \tilde{\mathcal{P}} \left(\frac{1}{\phi_{RR} - M\omega^2} \right)^2 \right|_{\omega^2 \rightarrow 0} \cdot m\omega^2 + \dots \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\text{mit } \tilde{\mathcal{P}}\left(\frac{1}{x^2}\right) = - \partial_x \mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right) = \frac{x^2 - \varepsilon^2}{(x^2 + \varepsilon^2)^2} \Big|_{\varepsilon \rightarrow 0}$$

Mit dem ersten Term von (3.3) ergibt sich aus $\phi_{zz}^{eff}(\omega)$ eine statische effektive Federkonstante

$$f_{zz}^{\text{eff}} = \phi_{zz}^{\text{eff}}(0) = \phi_{zz} - \phi_{zD} \left(\frac{1}{\phi_{RR}} \right)_{DD} \phi_{Dz} \quad (3.4a)$$

Der in ω quadratische Term von $\phi_{zz}^{\text{eff}}(\omega)$ hat die Dimension einer Masse und lässt sich mit der Masse M des Defektes zu einer effektiven Masse zusammenfassen

$$M_{zz}^{\text{eff}} = M_{zz} + m \phi_{zD} \tilde{P} \left(\frac{1}{\phi_{RR} - m\omega^2} \right)_{DD} \Big|_{\omega^2 \rightarrow 0} \phi_{Dz} \quad (3.4b)$$

Bei der Entwicklung des Imaginärteils von $\hat{G}^1(\omega)$ erhält man wie bei der Entwicklung (2.34a) der idealen Greenfunktion $\hat{G}^0(\omega)$ einen in ω linearen Term, der in Abschnitt III.3 diskutiert wird. Damit ergibt sich

$$\text{Im } \phi_{zz}^{\text{eff}}(\omega) = M_{zz}^{\text{eff}} \gamma_{zz} \omega \quad (3.5)$$

Insgesamt lässt sich dann die Greenfunktion des Zentralbereichs schreiben als

$$G_{zz}(\omega) \approx \frac{1}{M_{zz}^{\text{eff}} \omega^2 - f_{zz}^{\text{eff}} + i M_{zz}^{\text{eff}} \gamma_{zz} \omega} \quad (3.6)$$

Beschränkt man den Zentralbereich auf ein einzelnes Atom, wie es z.B. bei einem substitutionellen Defekt oder beim Zwischengitteratom in Oktaederlage naheliegt, so ergeben sich für die effektiven Größen dreidimensionale Matrizen, die speziell bei kubischer Symmetrie proportional zur Einheitsmatrix δ_{ij} sind. In diesem speziellen Fall sind also f^{eff} , M^{eff} und γ skalare Größen.

Dann entspricht G_{zz} der Greenschen Funktion eines isotropen, dreidimensionalen Oszillators mit geschwindigkeitsproportionaler

Dämpfung. Die Resonanzfrequenz dieses Oszillators wird gegeben durch

$$\omega_{\text{res}}^2 = \frac{f^{\text{eff}}}{M^{\text{eff}}} \quad (3.7)$$

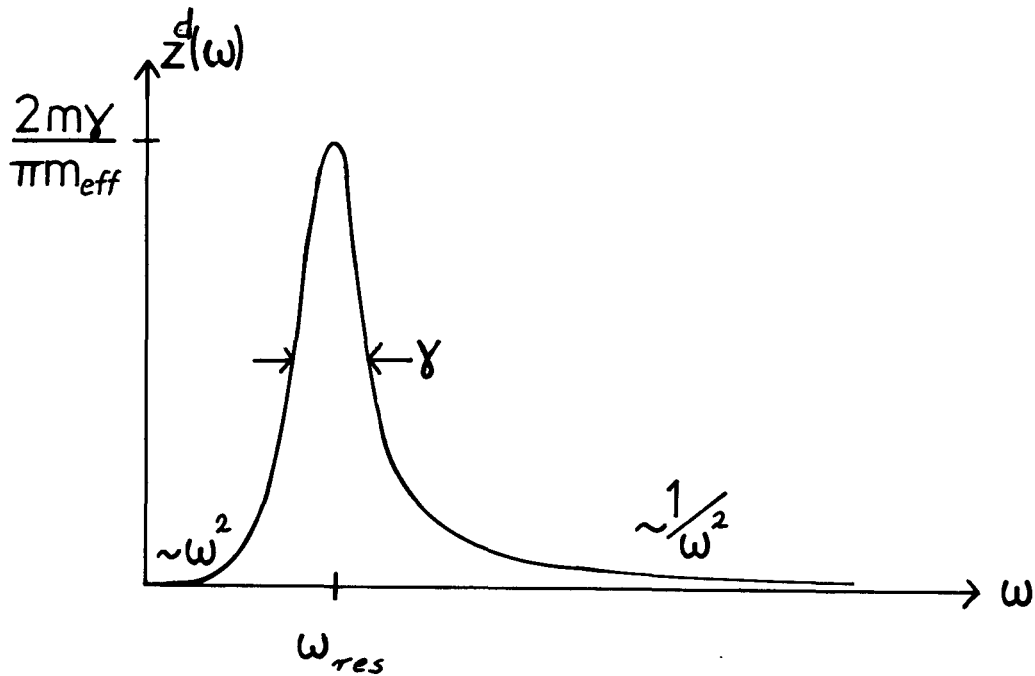
Es gibt also zwei Arten von Resonanzen, Federresonanzen mit "kleinem" f^{eff} und Massenresonanzen mit "großem" M^{eff} bzw. M . Im Fall einer Federresonanz erhält man mit $G_{zz}(0) = -\frac{1}{f^{\text{eff}}}$ einen großen statischen Response, der zu einer Änderung des elastischen Verhaltens führt, nicht jedoch im Fall einer Massenresonanz. Durch $f^{\text{eff}} = 0$ wird die statische Stabilitätsgrenze der betrachteten Defektkonfiguration angegeben. Für negative f^{eff} ist diese instabil und muß in eine andere, stabile Konfiguration zerfallen.

Das Schwingungsspektrum $z^d(\omega)$ für das Defektatom d läßt sich aus (3.6) nach Gleichung (2.26) bestimmen.

$$\begin{aligned} z^d(\omega) &= -\frac{2M\omega}{\pi} \frac{1}{3} \operatorname{Im} \sum_{i=1}^3 G_{ii}(\omega) \\ &= \frac{M}{M^{\text{eff}}} \frac{2}{\pi} \frac{\gamma \omega^2}{(\omega^2 - \omega_{\text{res}}^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Durch die Näherung (3.8) (dargestellt in der folgenden Figur) wird eine Resonanz der Halbwertsbreite γ mit einem maximalen Wert $\frac{2M}{M^{\text{eff}}\pi\gamma}$ an der Stelle $\omega = \omega_{\text{res}}$ beschrieben. Für kleine Frequenzen verhält sich diese Näherung wie $\frac{2M\gamma\omega^2}{M^{\text{eff}}\pi\omega_{\text{res}}^4}$ ⁺⁾ und für große Frequenzen fällt sie wie $\frac{2M\gamma}{M^{\text{eff}}\pi\omega^2}$ ab.

⁺⁾ Wie in Abschnitt III.3 gezeigt wird, stimmt $z^d(\omega)$ für kleine ω mit dem idealen $z^0(\omega)$ bis auf einen Faktor M/m überein, woraus sich γ direkt berechnen läßt.



Die Näherung (3.8) ist im Gegensatz zum exakten Schwingungsspektrum nicht auf 1 normiert, sondern enthält nur den resonanten Anteil $\frac{M}{M_{eff}}$:

$$\int_0^{\infty} d\omega \frac{2M}{\pi M_{eff}} \frac{\omega^2 \gamma}{(\omega^2 - \omega_{res}^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} = \frac{M}{M_{eff}} \quad (3.9)$$

Das Ergebnis (3.8) bzw. (3.6) beruht auf der Annahme, daß $\hat{G}_{DD}(\omega)$ für kleine ω langsam veränderlich ist. Als Konsequenz erhält man für einen einatomigen Zentralbereich bei kubischer Symmetrie höchstens eine Resonanz. Falls dies nicht der Fall ist, z.B. beim Vorlegen von mehreren Resonanzen, muß man den Zentralbereich entsprechend vergrößern. Als Beispiel wird in Kapitel VI die 100-Hantel im fcc-Gitter behandelt. Hier liegt es auch aus Symmetriegründen nahe, den Zentralbereich auf die beiden Hantelatome zu erweitern.

III.2 Effektive Masse und effektive Federkonstante

Während für die exakte Berechnung des Schwingungsspektrums $\mathbf{z}^d(\omega)$ des Defektes die Greenfunktion $\hat{G}_{DD}(\omega)$ für alle Frequenzen ω erforderlich ist, benötigt man zur Bestimmung der Resonanzschwingung nach Gleichung (3.8) neben der Dämpfung γ (die in Abschnitt III.3 behandelt wird) nur die effektive Masse und die effektive Federkonstante.

Im Folgenden wird ein Verfahren zur näherungsweisen Berechnung von f^{eff} und M^{eff} beschrieben, das sich ohne Kenntnis der Greenfunktion $\hat{G}(\omega)$ des gestörten bzw. $\hat{G}(\omega)$ des idealen Gitters durchführen läßt. Der Einfachheit halber soll der Zentralbereich nur aus einem Atom mit kubischer Symmetrie bestehen ⁺). Anstatt durch Gleichung (3.4a) und (3.4b) lassen sich die effektiven Größen f^{eff} und M^{eff} auch durch die beiden folgenden dazu äquivalenten Gleichungen berechnen ⁺⁺)

$$f^{\text{eff}} = \phi_{xx}^{dd} + \sum_{\underline{n}, i} \phi_{xi}^{dn} u_i^n(0) \quad (3.10a)$$

$$M^{\text{eff}} = M + m \left\{ \sum_{\underline{m}, i} \text{Re} (u_i^m(\omega) u_i^m(\omega)) \right\}_{\omega^2 \rightarrow 0+} \quad (3.10b)$$

Die Verschiebungen $u_i^n(\omega)$ sind dabei die Lösungen der Bewegungsgleichung für eine vorgegebene Verschiebung $u_i^d(\omega) = \delta_{ix}$ des Defektes

$$\sum_{\underline{N}, j} \phi_{ij}^{mN} u_j^N(\omega) - m \omega^2 u_i^m(\omega) = 0 \quad \text{mit} \quad u_i^d(\omega) = \delta_{ix} \quad (3.11)$$

Sie sind gegeben durch

$$u_i^m(\omega) = \sum_{\underline{m}, j} \hat{G}_{ij}^{mm}(\omega) \phi_{jx}^{md} = \frac{G_{ix}^{md}(\omega)}{G_{xx}^{dd}(\omega)} \quad (3.12)$$

⁺) Eine Verallgemeinerung für mehratomige Zentralbereiche oder nicht kubische Symmetrie läßt sich ohne weiteres durchführen.

⁺⁺) Folgende Nomenklatur wird zur Indizierung der Atome verwendet: Für das Defektatom der Index d ; für Atome des Restgitters kleine Indizes $\underline{m}$, $\underline{n}$, ...; für alle Atome, sowohl des Zentralbereiches (Defekt) als auch des Restgitters, große Indizes $\underline{M}$, $\underline{N}$, ...

Damit ist Gleichung (3.10a) identisch mit (3.4a), während (3.10b) aus (3.4b) folgt, wenn man folgende Beziehung berücksichtigt

$$[G(\omega)]^2 = -\frac{1}{m} \partial_{\omega^2} G(\omega) \quad (3.13)$$

In Gleichung (3.10a) für f^{eff} kann man unmittelbar die statischen Verschiebungen $u_i^N(0)$ verwenden, während dies in Gleichung (3.10b) für M^{eff} nicht geht. Der Grenzwert $\omega^2 \rightarrow 0+$ und die Summation über n dürfen nicht vertauscht werden, denn die Summe $\sum_{n=1}^{\infty} u_i^N(0) u_i^N(0)$ divergiert. Dies liegt daran, daß für große Abstände $R^{m-2} \gg a$ zwar die statische Greenfunktion nach Gleichung (2.40) existiert

$$\hat{G}^{mn}(\omega=0) \sim \frac{1}{R^{m-2}}$$

aber $\sum_p \hat{G}^{mp}(\omega=0) \hat{G}^{pn}(\omega=0) \sim \sum_p \frac{1}{R^{m-2}} \frac{1}{R^{p-2}} \rightarrow \infty$ divergiert. Für die frequenzabhängige Greenfunktion besteht dieses Problem nicht

$$\hat{G}^{mn}(\omega) \sim \frac{e^{i k_p R^{m-2}}}{R^{m-2}}$$

Hier sorgt die oszillierende Exponentialfunktion dafür, daß auch $\hat{G}^2(\omega)$ existiert und selbst im Grenzfall $\omega^2 \rightarrow 0+$ nicht divergiert.

Aus Gleichung (3.10a) und (3.10b) erhält man für die Resonanzfrequenz

$$\omega_{res}^2 = \frac{f^{eff}}{M^{eff}} = \frac{\sum_{N,i} \phi_{xi}^{dN} u_i^N(0)}{\left\{ \text{Re} \sum_{N,i} u_i^N(\omega) m^N u_i^N(\omega) \right\}_{\omega^2 \rightarrow 0+}} \quad (3.14a)$$

$$= \frac{\sum_{N,M,i,j} u_i^N(0) \phi_{ij}^{NM} u_j^M(0)}{\left\{ \text{Re} \sum_{N,i} u_i^N(\omega) m^N u_i^N(\omega) \right\}_{\omega^2 \rightarrow 0+}} \quad \text{da} \sum_{N,i} \phi_{xi}^{nN} u_i^N(0) = 0 \quad (3.14b)$$

In dieser Form, die dem Rayleighquotienten (4.7) bei den lokalisierten Schwingungen entspricht, kann man von der Nebenbedingung $u_i^d(\omega) = \delta_{ix}$ absehen.

Der Ausdruck (3.14b) für die Resonanzfrequenz ist extremal für die exakten Lösungen u^N und unempfindlich gegenüber kleinen Ab-

weichungen von den exakten Lösungen. Näherungsweise kann man den Zustand $\underline{u}^M$ durch einen "Zerfallszustand" $\tilde{\underline{u}}^M$ ersetzen, der sich aus einer leicht geänderten Kopplungsmatrix ergibt, für die

$$\sum_{N,j} \Phi_{ij}^{MN} \tilde{u}_j^N(0) = 0 \quad \text{bzw.} \quad \omega_{\omega_0} = 0 \quad \text{ist.}$$

Der Zustand $\tilde{\underline{u}}^M$ beschreibt also, wie die Defektkonfiguration zerfällt, wenn sie im Grenzfall $\omega_{\omega_0} \rightarrow 0$ instabil wird.

Diesen Zerfallszustand und die effektiven Größen f^{eff} und M^{eff} hat auch Page [24] benutzt, um die Resonanzschwingungen bei Defekten zu berechnen.

Um Näherungen für f^{eff} zu bekommen, geht man folgendermaßen vor: Man lenkt das Defektatom in der vorgeschriebenen Weise statisch aus, läßt aber nicht das gesamte Gitter, sondern nur einen endlichen Teil der Atome in der Nähe des Defektes relaxieren und hält die restlichen Atome fest. Die einfachste Näherung dieser Art ist die Einsteinnäherung (nur der Defekt ist beweglich, alle anderen Atome sind fest). Aus Gleichung (3.4a) folgt, da Φ und damit Φ^{-1} positiv definit ist

$$f^{\text{eff}} = \Phi_{xx}^{dd} - \sum_{\substack{n,m \\ i,j}} \Phi_{xi}^{dn} \left(\frac{1}{\Phi} \right)_{ij}^{nm} \Phi_{jx}^{md} \leq \Phi_{xx}^{dd} \quad (3.15)$$

d.h. die Einsteinnäherung liefert eine obere Grenze für f^{eff} .

Im allgemeinen ist diese Näherung jedoch schlecht, da die Relaxationen der übrigen Gitteratome die Frequenz stark erniedrigen können, wenn sie sich in Phase mit dem Defekt bewegen (Dies wird in Kapitel V für die Oktaederlage diskutiert), d.h. man muß mehr Atome beweglich machen. Hier wird nun gezeigt, daß jede solche Näherung eine obere Grenze für f^{eff} liefert.

Gleichung (3.4a) läßt sich auch schreiben als

$$\frac{1}{f^{\text{eff}}} = -G_{zz}(0) = \left(\frac{1}{\Phi} \right)_{zz} = \frac{1}{\Phi_{zz} - \Phi_{zR} \frac{1}{\Phi_{RR}} \Phi_{Rz}} \quad (3.16)$$

In Analogie dazu erhält man

$$\left(\frac{1}{\Phi_{RR}} \right)_{NN} = \frac{1}{\Phi_{NN} - \Phi_{NR'} \frac{1}{\Phi_{R'R'}} \Phi_{R'N}} \quad (3.17)$$

Hier ist N der Unterraum der beweglichen Atome in der Nähe des Defektes und R' der Unterraum der festgehaltenen Atome. Da Φ positiv definit ist, folgt

$$\left(\frac{1}{\Phi_{RR}}\right)_{NN} \geq \frac{1}{\Phi_{NN}} \quad \text{und} \quad \Phi_{ZR} \frac{1}{\Phi_{RR}} \Phi_{RZ} \geq \Phi_{ZN} \left(\frac{1}{\Phi_{RR}}\right)_{NN} \Phi_{NZ} \quad (3.18)$$

und als Ergebnis für f^{eff} erhält man

$$f^{\text{eff}} \leq \Phi_{ZZ} - \Phi_{ZN} \frac{1}{\Phi_{NN}} \Phi_{NZ} \quad (3.19)$$

Je mehr Atome man relaxieren läßt, desto näher kommen diese oberen Grenzen dem exakten Wert. Zu ihrer Berechnung braucht man keine Greenfunktion, sondern nur die Inverse der Matrix Φ_{NN} in dem endlichen Unterraum N .

Um ähnliche Näherungen für M^{eff} zu erhalten, muß man anstatt der divergenten Summe $\sum_{N,i} (u_i^N(0))^2$ einen anderen konvergenten Ausdruck für M^{eff} finden, der nur von statischen Größen abhängt. Dies gelingt wenn man die Übereinstimmung von $G_{ix}^{\text{md}}(\omega)$ und $\hat{G}_{ix}^{\text{md}}(\omega)$ für große Abstände $R \gg a$ und kleine Frequenzen $\omega \ll \omega_{\text{max}}$ (siehe Abschnitt III.3) verwendet. Dann erhält man für $u_i^{\text{m}}(\omega)$ folgenden asymptotischen Wert

$$u_i^{\text{m}}(\omega) = \frac{f^{\text{eff}}}{\hat{f}^{\text{eff}}} \hat{u}_i^{\text{m}}(\omega) \quad \text{mit} \quad \hat{f}^{\text{eff}} = \frac{1}{\hat{G}_{xx}^{\text{dd}}(\omega)} \quad (3.20)$$

wobei die Verschiebungen $\hat{u}_i^{\text{m}}(\omega)$ für das ideale Gitter in Analogie zu (3.12) definiert werden durch

$$\hat{u}_i^{\text{m}}(\omega) = \frac{\hat{G}_{ix}^{\text{nd}}(\omega)}{\hat{G}_{xx}^{\text{dd}}(\omega)} \cong \hat{f}^{\text{eff}} \hat{G}_{ix}^{\text{nd}}(\omega) \quad (3.21)$$

Definiert man analog zu Gleichung (3.10b) eine effektive Masse $\hat{M}^{\text{eff}}$ für das ideale Gitter, so erhält man

$$M^{\text{eff}} = \left(\frac{f^{\text{eff}}}{\hat{f}^{\text{eff}}}\right)^2 \hat{M}^{\text{eff}} + \sum_{N,i} \left\{ m^N (u_i^N(0))^2 - m \left(\frac{f^{\text{eff}}}{\hat{f}^{\text{eff}}}\right)^2 (\hat{u}_i^{\text{m}}(0))^2 \right\} \quad (3.22)$$

wobei es wegen der Subtraktion des asymptotischen Wertes in der Summe keine Schwierigkeiten beim Grenzübergang $\omega^2 \rightarrow 0+$ gibt. Für eine starke Resonanz mit $f^{eff} \ll \dot{f}^{eff}$ kann man die Terme mit $(\frac{f^{eff}}{\dot{f}^{eff}})^2$ vernachlässigen, wenn man die Summe über nicht zu viele Atome N erstreckt, und erhält als grobe Näherung für die effektive Masse

$$M^{eff} \cong M + m \sum_{\underline{n}, i} (u_i^{\underline{n}}(0))^2 \quad (3.23)$$

Während die Näherungen mit Hilfe der statischen Auslenkungen $u_i^{\underline{n}}(0)$ für f^{eff} obere Grenzen lieferten, läßt sich eine ähnliche Aussage für M^{eff} im allgemeinen nicht machen, da die Summe in (3.23) aufgrund des zu langsamen Abfalls von $u_i^{\underline{n}}(0) \sim 1/R^2$ für große Abstände divergiert. Eine Ausnahme bilden Schwingungsmoden mit z.B. gerader Symmetrie $u_i^{\underline{n}} = -u_i^{-\underline{n}}$, für die sich $u_i^{\underline{n}}(0)$ asymptotisch wie $(1/R^2)^2$ verhält. Dann ergeben sich in Gleichung (3.10b) keine Konvergenzschwierigkeiten beim Übergang $\omega^2 \rightarrow 0+$. Ferner liefert dann Gleichung (3.23) für ein festes N immer untere Grenzen für M^{eff} . Für den oben betrachteten Spezialfall eines einatomigen Defektes mit kubischer Symmetrie sind solche Schwingungen von geringerem Interesse, da das Defektatom dabei in Ruhe bleibt, sie sind jedoch wichtig z.B. im Fall von Zwischengitteratomen in Hantelkonfiguration.

III.3 Dämpfung und Leistungsabstrahlung

Zur vollständigen Bestimmung des Resonanzschwingungsspektrums nach Gleichung (3.8) braucht man außer der effektiven Masse und der effektiven Federkonstante noch die Halbwertsbreite γ , die Dämpfung der Resonanz. Dazu benötigt man den Imaginärteil der Greenschen Funktion G des gestörten Gitters für kleine Frequenzen.

Für substitutionelle Defekte ist die Greenfunktion G durch Gleichung (2.44) gegeben und für Zwischengitteratome benötigt man $\hat{G}$ aus Gleichung (2.52). Wie im Anhang unter Verwendung des optischen Theorems gezeigt wird, erhält man für den Imaginärteil von G (ebenso für $\hat{G}$)

$$\text{Im } G = (1 + \varphi G)^+ \text{Im } G^0 (1 + \varphi G) \quad (3.24)$$

Für kleine Frequenzen ist der Imaginärteil von G_{ij}^{mn} proportional zu ω und unabhängig von m und n . Setzt man also (2.34a) in (3.24) ein, so kann man für den in ω linearen Term dieser Gleichung auf der rechten Seite G durch $G(\omega=0)$ ersetzen

$$\text{Im } G_{ij}^{mn}(\omega) \approx - \sum_{\substack{p,q \\ k}} \left(\delta_{ik}^{np} + \sum_{r,k'} G_{ik'}^{nr}(0) \varphi_{k'k}^{rp} \right) \frac{3\pi\omega}{2m\omega_0^3} \left(\delta_{kj}^{qm} + \sum_{r,k''} \varphi_{kk''}^{qr} G_{k''j}^{rm}(0) \right) \quad (3.25)$$

Für substitutionelle Defekte läßt sich die Summation über p und q sofort ausführen, da wegen der Translationsinvarianz gilt

$$\sum_m \varphi_{ij}^{nm} = 0 = \sum_n \varphi_{ij}^{nm} \quad (3.26)$$

⁺) Durch A^+ wird die zu A adjungierte Matrix bezeichnet.

Als Ergebnis erhält man dann

$$\Im G_{ij}^{mn}(\omega) \cong \Im \dot{G}_{ij}^{mn}(\omega) \cong -\frac{\dot{z}(\omega)}{\omega} \delta_{ij} = -\frac{3\pi\omega}{2m\omega_0^3} \delta_{ij} \quad (3.27)$$

Dieses Ergebnis, welches, wie später bewiesen, auch bei Zwischengitteratomen gilt, besagt, daß bei Einführung eines Punkdefektes in das ideale Gitter der Imaginärteil der Greenfunktion für $\omega \rightarrow 0$ unverändert bleibt.

Nach Gleichung (3.6) gilt

$$\Im G_{zz}(\omega) \cong -\frac{1}{f_{zz}^{eff}} M_{zz}^{eff} \delta_{zz} \frac{1}{f_{zz}^{eff}} \quad (3.28)$$

so daß für Defekte mit kubischer Symmetrie die Halbwertsbreite $\Delta\omega = \gamma$ gegeben ist durch

$$\gamma = \frac{3\pi}{2m\omega_0^3} \frac{(f^{eff})^2}{M^{eff}} = \frac{3\pi}{2\omega_0^3} \frac{M^{eff}}{m} \omega_{res}^4 \quad (3.29)$$

bzw. die relative Halbwertsbreite durch

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_{res}} = \frac{3\pi}{2m\omega_0^3} (f^{eff})^{\frac{3}{2}} (M^{eff})^{-\frac{1}{2}} \quad (3.29a)$$

Es sind also Resonanzschwingungen, die durch kleine effektive Federn hervorgerufen werden, wesentlich schwächer gedämpft als solche, die aufgrund großer Massen entstehen.

Um die anschauliche Bedeutung dieses Ergebnisses zu erkennen, betrachtet man die Leistung $L(t)$ einer vorgegebenen Verteilung von harmonischen Kräften der Frequenz $K_i^n(t) = K_i^n \cos \omega_0 t$, die an den Atomen in der Nähe des Defektes und am Defektatom selber angreifen.

$$\begin{aligned} L(t) &= \sum_{n,i} \dot{z}_i^n(t) K_i^n(t) = \sum_{\substack{n,m \\ i,j}} \int_{-\infty}^t dt' K_i^n(t) \dot{G}_{ij}^{nm}(t-t') K_j^m(t') \\ &= \sum_{\substack{n,m \\ i,j}} K_i^n(t) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} i\omega G_{ij}^{nm}(\omega) K_j^m(\omega) \end{aligned} \quad (3.30)$$

Nun ist $K_L^m(\omega) = \frac{1}{2} K_{o_i}^m [\delta(\omega - \omega_o) + \delta(\omega + \omega_o)]$ und aus (3.30)

folgt nach Integration über eine Periode für die mittlere Leistung

$$\begin{aligned} \overline{L(t)} &= \frac{\omega_o}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega_o} L(t) dt = \frac{i\omega_o}{4} \sum_{\substack{m,n \\ i,j}} K_{o_i}^m [G_{ij}^{mn}(\omega_o) - G_{ij}^{mn}(-\omega_o)] K_{o_j}^n \\ &= -\frac{\omega_o}{2} \sum_{\substack{m,n \\ i,j}} K_{o_i}^m \eta_m G_{ij}^{mn}(\omega) K_{o_j}^n \end{aligned} \quad (3.31)$$

Unter Verwendung der Beziehung (3.27) für den Imaginärteil der Greenfunktion wird daraus für kleine Frequenzen

$$\begin{aligned} \overline{L(t)} &\approx \frac{3\pi\omega_o^2}{2m\omega_o^3} \frac{1}{2} \sum_i \left(\sum_{\underline{m}} K_{o_i}^m \right) \left(\sum_{\underline{n}} K_{o_i}^n \right) \\ &\approx \frac{3\pi\omega_o^2}{2m\omega_o^3} \sum_i \sum_{\underline{m}} K_i^m(t) \sum_{\underline{n}} K_i^n(t) \end{aligned} \quad (3.32)$$

Die mittlere Leistung ist also für tiefe Frequenzen ω_o proportional zu ω_o^2 und hängt nur von der Gesamtkraft $\sum_{\underline{n}} K^n$ ab, sie ist also unabhängig von der Defektstruktur genauso groß wie im idealen Gitter.

Dies gilt jedoch nicht mehr für eine Kraftverteilung mit verschwindender Gesamtkraft, z.B. falls die Kraftverteilung gerade Symmetrie hat

$$K_i^n = -K_i^{-n} \quad \text{so daß} \quad \sum_{\underline{n}} K_i^n = 0 \quad (3.33)$$

Dann fällt der ω_0^2 -Term in Gleichung (3.30) weg und man muß den Imaginärteil von G weiter als bis zum linearen Term in ω_0 entwickeln. Für Glieder höherer Ordnung gilt nicht mehr die Beziehung (3.27) zwischen den Imaginärteilen von G und $\bar{G}$, d.h. die mittlere Leistung im gestörten Kristall ändert sich gegenüber dem idealen Kristall.

Mit dem Tensor T_{ijke} aus Gleichung (2.34) läßt sich die mittlere Leistung bei verschwindender Gesamtkraft darstellen als

$$\overline{L(t)} \cong \frac{1}{2} \omega_0^4 \sum_{ikje} P_{ik} T_{ijke} P_{je} \quad (3.34)$$

Dabei ist das Gesamtdipolmoment $P_{ij} = \sum_n R_i^n F_j^n$ nicht mehr direkt bestimmt durch die Kräfte K_0 , sondern durch

$$\underline{F} = (1 + \varphi G(0)) \underline{K}_0 = \left(1 + \frac{1}{1 - \varphi \bar{G}(0)} \varphi \bar{G}(0)\right) \underline{K}_0 \quad (3.34a)$$

die den Kanzaki-Kräften in der Gitterstatik entsprechen. Gleichung (3.34) ist analog zur Leistungsabstrahlung eines Hertzschen Dipols in der Elektrodynamik, da die abgestrahlte Leistung eines schwingenden elektrischen Dipols mit dem Dipolmoment $\underline{P}$ ebenfalls proportional zu ω^4 ist:

$$\overline{L(t)} = \frac{1}{3c^3} \omega^4 P^2 \quad (3.35)$$

Eine entsprechende Analogie zu Gleichung (3.30) gibt es nicht, da in der Elektrodynamik keine zeitlich veränderliche Punktladung existiert.

Während bisher nur die Leistungsaufnahme am substitutionellen Defekt und ihr Zusammenhang mit dem Imaginärteil der Greenfunktion betrachtet wurde, wird jetzt gezeigt, daß man auch für Zwischengitteratome die gleichen Ergebnisse erhält. Dazu wird die Abstrahlung der Leistung ins Unendliche untersucht, die der Grund für die Dämpfung der Schwingung ist.

Wie im Anhang gezeigt ist, läßt sich die mittlere Leistungsabstrahlung durch eine Fläche F bei der Frequenz ω darstellen als

$$\overline{L(t)} = \frac{\omega}{2} \sum_{\underline{MNPQ}} \underline{K}_o^{\underline{M}} \operatorname{Im} (G^{\underline{MP}}(\omega) \phi^{\underline{PQ}} G^{*\underline{QN}}(\omega)) \underline{K}_o^{\underline{N}} \quad (3.36)$$

Mit $\underline{P}$ werden dabei Atome innerhalb der Fläche F , mit $\underline{Q}$ Atome außerhalb von F bezeichnet.

Dabei brauchen, falls die Fläche F weit außerhalb des Defektes und der Atome, an denen die Kräfte angreifen, liegt, wegen der begrenzten Reichweite von $\phi^{\underline{PQ}}$ nur Atome $\underline{p}$ und $\underline{q}$ des idealen Gitters in der Summation über $\underline{P}$, $\underline{Q}$ berücksichtigt werden. Außerdem läßt sich dann ϕ durch $\dot{\phi}$ ersetzen. Auch die Summationen über $\underline{N}$ und $\underline{M}$ können auf Atome des idealen Gitters beschränkt werden, wenn man anstelle der tatsächlichen Kräfte $\underline{K}^{\underline{v}}$ an den zusätzlichen Atomen $\underline{v}$, effektive Kräfte $\underline{K}_{eff}^{\underline{m}}$ an den Atomen des idealen Gitters einführt, die wegen $G_{Rz} = G_{RR} \phi_{Rz} \frac{1}{M\omega^2 - Q_{zz}}$ durch

$$\begin{aligned} \underline{K}_{eff}^{\underline{m}} &= \sum_{\underline{v}, \underline{\mu}} \underline{K}_o^{\underline{v}} \frac{1}{M\omega^2 \delta^{\underline{vm}} - \phi^{\underline{vm}}} \phi^{\underline{\mu m}} \\ &\cong - \sum_{\underline{v}, \underline{\mu}} \underline{K}_o^{\underline{v}} \frac{1}{\phi^{\underline{vm}}} \phi^{\underline{\mu m}} \quad \text{für } \omega \ll \omega_{max} \end{aligned} \quad (3.37)$$

gegeben sein müssen. Dabei bleibt die Gesamtkraft $\sum_{\underline{N}} K_o^{\underline{N}}$ im Grenzfall $\omega = 0$ ungeändert, denn es ist

$$\sum_{\underline{m}} (K_o^{\underline{m}} + K_{eff}^{\underline{m}}) = \sum_{\underline{m}} \left(K_o^{\underline{m}} - \sum_{\nu, \mu} K_o^{\nu} \frac{1}{\phi_{\nu\mu}} \phi^{\mu\mu} \right) = \sum_{\underline{m}} K_o^{\underline{m}} + \sum_{\nu} K_o^{\nu} = \sum_{\underline{N}} K_o^{\underline{N}} \quad (3.38)$$

wegen der Translationsinvarianz $0 = \sum_{\underline{N}} \phi^{\mu\mu} = \sum_{\underline{m}} \phi^{\mu\mu} + \sum_{\nu} \phi^{\mu\nu}$

Schließlich kann man in Gleichung (3.36) die Greenfunktion G des gestörten Gitters durch die Greenfunktion $\hat{G}$ des idealen Gitters ersetzen. Dies sieht man, wenn man folgende Gleichung (aus (2.44b) bzw. (2.52)) betrachtet

$$G^{\underline{m}\underline{p}}(\omega) = \hat{G}^{\underline{m}\underline{p}}(\omega) + \sum_{\underline{m}'\underline{m}''} \hat{G}^{\underline{m}\underline{m}'}(\omega) \varphi^{\underline{m}'\underline{m}''} G^{\underline{m}''\underline{p}}(\omega) \quad (3.39)$$

Wenn die Bedingung

$$R^{\underline{m}} \gg a, \quad \frac{\omega}{c_a} \ll \frac{1}{a} \quad (3.40)$$

erfüllt ist, kann man $\hat{G}^{\underline{m}\underline{m}'}(\omega)$ durch den Kontinuumsausdruck (2.42) ersetzen und wegen der begrenzten Reichweite von φ (d.h. $R^{\underline{m}'} \ll R^{\underline{m}}$) eine Entwicklung von $G(R^{\underline{m}} - R^{\underline{m}'}, \omega)$ um $R^{\underline{m}}$ durchführen

$$G(R^{\underline{m}} - R^{\underline{m}'}, \omega) = G(R^{\underline{m}}, \omega) + R^{\underline{m}'} \cdot \partial_{R^{\underline{m}}} G(R^{\underline{m}}, \omega) + \dots \quad (3.41)$$

Wegen $\sum_{\underline{m}'} \varphi^{\underline{m}'\underline{m}''} = 0^+$ liefert der erste Term keinen Beitrag in (3.39)

+) Für Defekte mit zusätzlichen Freiheitsgraden gilt dies bis auf Fehler der Ordnung ω^2

$$\begin{aligned} \sum_{\underline{m}'} \varphi_{eff}^{\underline{m}'\underline{m}''} &= \sum_{\underline{m}'} \left(\phi_{eff}^{\underline{m}'\underline{m}''} - \cancel{\phi^{\underline{m}'\underline{m}''}} \right) = \sum_{\underline{m}'} \phi^{\underline{m}'\underline{m}''} + \sum_{\underline{m}', \nu, \mu} \phi^{\underline{m}'\nu} \frac{1}{M\omega^2 \delta_{\nu\mu} - \phi_{\nu\mu}} \phi^{\mu\mu''} \\ &\approx \sum_{\underline{m}'} \phi^{\underline{m}'\underline{m}''} - \sum_{\underline{m}', \nu, \mu} \phi^{\underline{m}'\nu} \frac{1}{\phi_{\nu\mu}} \phi^{\mu\mu''} = \sum_{\underline{m}'} \phi^{\underline{m}'\underline{m}''} + \sum_{\mu} \phi^{\mu\mu''} = 0 \end{aligned}$$

Ähnliches gilt für Massendefekte, für die $\varphi \sim M\omega^2$.

Die Korrektur durch den zweiten Term kann vernachlässigt werden, da dieser aufgrund der Ableitung nach $\underline{R}^m$ um einen Faktor $\underline{R}^m / \underline{R}^m \ll 1$ bzw. $\frac{\omega}{c} \underline{R}^m \ll 1$ stärker abfällt als $G(\underline{R}^m, \omega)$.

Insgesamt lassen sich auf der rechten Seite von Gleichung (3.36) alle Größen durch die des idealen Gitters ersetzen. Für Frequenzen und Abstände, die der Bedingung (3.40) genügen, wird die Abstrahlung der Leistung also nur durch die äußeren Atome bestimmt, die eine ideale Umgebung haben, und ist genauso groß wie im idealen Gitter. Die inneren Atome in der Nähe des Defektes verschieben sich dabei quasistatisch.

Diese Aussage über die Leistungsabstrahlung gilt jedoch nur, falls die Gesamtkraft $\sum_N \underline{K}^N \neq 0$ ist. Anderenfalls ist nämlich $\overline{L(t)}$ nicht mehr proportional zu ω^2 , sondern zu ω^4 und das Verschiebungsfeld proportional zu $1/\underline{R}^2$ anstatt zu $1/\underline{R}$. Dann lassen sich die Abschätzungen für Gleichung (3.39) nicht mehr durchführen, um in (3.36) G durch $\tilde{G}$ ersetzen zu können.

IV Lokalisierte Schwingungen

IV, 1 Analytische Näherung

Hier wird nur ein kurzer Überblick über lokalisierte Schwingungen bei Punktdefekten ohne neue Ergebnisse gegeben. Ausführlichere Darstellungen kann man bei Dettmann [10] oder Ludwig [4], [6] finden.

Lokalisierte Schwingungen sind Eigenschwingungen des gestörten Gitters mit einer Frequenz oberhalb der Bandgrenze $\omega_{\max}$ des idealen Gitters. Da bei dieser Frequenz der $\gamma_m \hat{G}$ verschwindet, kann keine Ausstrahlung der Energie in das ideale Gitter erfolgen. Deshalb sind die lokalisierten Moden in der harmonischen Theorie nicht gedämpft und die Amplitude μ^n der Schwingung des Atoms n fällt exponentiell mit dem Abstand vom Punktdefekt ab (Gleichung (2.41)).

Gegeben werden die lokalisierten Moden als Pole des Realteils der Greenfunktion G_{zz} des Defektes aus Gleichung (2.50)

$$m\omega^2 E_{zz} - \Phi_{zz} - \Phi_{zD} \hat{G}_{DD}(\omega) \Phi_{Dz} = 0 \quad \text{für } \omega = \omega_{\text{lok}} \quad (4.1)$$

Man kann eine Entwicklung in der Nähe von ω_{lok} durchführen und erhält z.B. für den Spezialfall aus Kapitel III (eiatomiger Zentralbereich mit kubischer Symmetrie)

$$G_{zz}(\omega) \approx \frac{1}{M_{\text{eff}}^{\text{lok}} (\omega^2 - \omega_{\text{lok}}^2) + i\gamma\omega} \Big|_{\gamma \rightarrow 0+}$$

$$= \mathcal{P} \frac{1}{M_{\text{eff}}^{\text{lok}} (\omega^2 - \omega_{\text{lok}}^2)} - i\pi \gamma \omega \delta(M_{\text{eff}}^{\text{lok}} (\omega^2 - \omega_{\text{lok}}^2)) \quad (4.2)$$

Dabei erhält man für die effektive Masse nach Gleichung (4.1)

$$\begin{aligned} M_{\text{eff}}^{\text{lok}} &= M - \partial_{\omega_{\text{lok}}^2} \phi_{2D} \hat{G}_{DD}(\omega) \phi_{2D} \\ &= M + m \phi_{2D} \hat{G}_{DD}^2(\omega_{\text{lok}}) \phi_{2D} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Das lokale Schwingungsspektrum nach Gleichung (2.26)

$$z_{\text{lok}}^d(\omega) = \frac{M}{M_{\text{eff}}^{\text{lok}}} \delta(\omega - \omega_{\text{lok}}) \quad (4.4)$$

ist wie der resonante Anteil (3.8) auf $\frac{M}{M_{\text{eff}}^{\text{lok}}}$ normiert.

IV.2 Variationsprinzip

Die Bewegungsgleichung (2.8) ohne äußere Kräfte $\underline{K}^n$ erhält man aus einem Variationsprinzip, welches zuerst von Dettmann [10] zur näherungsweise Berechnung der lokalisierten Schwingungen von Punktdefekten angewendet wurde, und dem Verfahren von Rayleigh [25] zur Berechnung der Eigenfrequenzen einer schwingenden Saite entspricht.

Der Ausdruck

$$\mathcal{R}[u] = \frac{\sum_{\underline{m}, i, j} u_i^{\underline{m}} \phi_{ij}^{\underline{m}, \underline{n}} u_j^{\underline{n}}}{\sum_{\underline{m}, i} u_i^{\underline{m}} m^{\underline{m}} u_i^{\underline{m}}} \quad (4.7)$$

heißt Rayleighscher Quotient. Er ist ein Funktional der Verschiebungen und soll so bestimmt werden, daß er extremal wird. Ein Vergleich der Eulerschen Gleichungen dieses Variationsprinzips, gegeben durch

$$m^p \frac{\sum_{m,n,i,j} u_i^m \phi_{ij}^{mn} u_j^n}{\sum_{m,i} u_i^m m^m u_i^m} u_k^p - \sum_{q,e} \phi_{ke}^{pq} u_e^q = 0 \quad (4.8)$$

mit der Bewegungsgleichung (2.8) zeigt eine Übereinstimmung beider Gleichungen

$$\omega^2 = \frac{\sum_{m,n,i,j} u_i^m \phi_{ij}^{mn} u_j^n}{\sum_{m,i} u_i^m m^m u_i^m} \quad (4.9)$$

Durch einen geeigneten Ansatz für die Verschiebungen erhält man durch (4.9) eine Näherung für die Eigenfrequenz ω^2 , die wegen der Extremaleigenschaft um eine Ordnung besser ist als der gewählte Ansatz. Dabei wird der höchste Eigenwert von unten und der niedrigste Eigenwert von oben approximiert. Für die anderen Eigenwerte läßt sich eine solche Aussage nicht machen, es sei denn, man wählt den Ansatz für die Verschiebungen so, daß er orthogonal auf den exakten Eigenvektoren zu allen höheren bzw. allen tieferen Eigenwerten ist. Diese Orthogonalitätsbedingung läßt sich für die lokalisierten Schwingungen i.a. durch Symmetrieüberlegungen gewährleisten (Dies wird für die 100-Hantel-Konfiguration in Kapitel VI diskutiert). Im Gegensatz dazu gibt es unterhalb der Resonanzfrequenz immer ein kontinuierliches Spektrum von Eigenwerten, deren exakte Eigenvektoren nicht bekannt sind.

IV.3 Molekülnäherung

Folgende, von Dettmann [10], Lengeler [3] und Ludwig [4] vorgeschlagene Näherung führt zu einem geeigneten Ansatz für die Verschiebungen in Gleichung (4.9) und damit zu einer Näherung für die lokalisierten Frequenzen:

Wegen des exponentiellen Abfalls der Amplituden mit der Entfernung vom Defekt, setzt man sie beispielsweise außerhalb des Defektbereiches gleich Null. Dann sind nur der Defektbereich D und der Zentralbereich Z beweglich, das übrige Gitter ist fest.

Die Eigenvektoren für das "Molekül" aus den beweglichen Atomen, welches an das feste äußere Gitter gekoppelt ist, kann man als einen Ansatz für das Variationsverfahren (4.9) auffassen. Die sich aus der Variation ergebenden Frequenzen der lokalisierten Zustände sind identisch mit den Eigenfrequenzen des Moleküls und können daher aus

$$\det \left| m^{\underline{m}} \omega^2 \delta_{ij}^{\underline{m}\underline{n}} - \Phi_{ij}^{\underline{m}\underline{n}} \right| = 0 \quad (4.10)$$

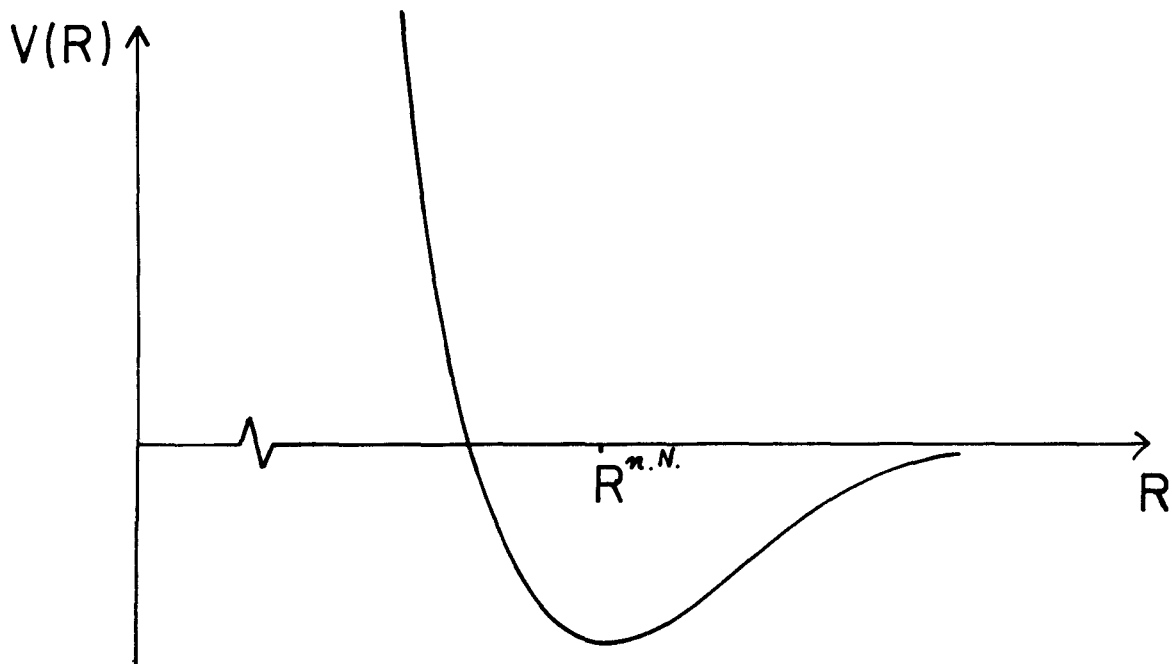
berechnet werden, wobei $\underline{m}$ und $\underline{n}$ alle Atome des Moleküls durchlaufen. Dadurch erhält man untere Grenzen für die exakten Frequenzen. Durch sukzessive Vergrößerung des Molekülbereichs können diese Näherungen schrittweise verbessert werden.

V Zwischengitteratom in Oktaederlage im fcc Gitter

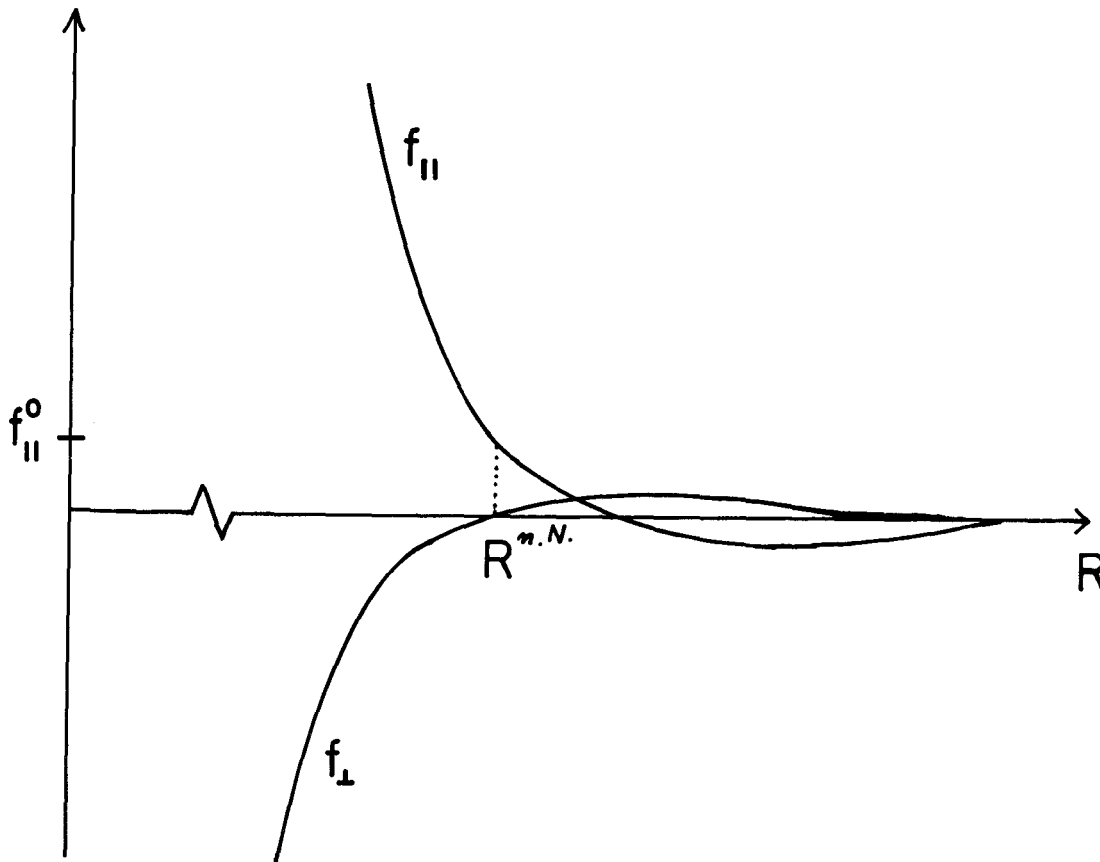
V. 1 Federmodell

Die Ergebnisse der vorherigen Kapitel sollen hier für ein einfaches Modell eines Zwischengitteratoms diskutiert werden.

Um die Ursache für das Auftreten von Resonanzschwingungen zu erkennen, werden zunächst die Kopplungskonstanten für ein Zentralpotential $V(R)$ untersucht. (z.B. für das Morsepotential, welches in untenstehender Figur dargestellt ist)



Aus Gleichung (2.3) erhält man eine Federkonstante $f_{||} = V''(R)$ für Verschiebungen parallel zu $\underline{R}$ und eine Federkonstante $f_{\perp} = V'(R)/R$ für Verschiebungen senkrecht zu $\underline{R}$, die in folgender Figur dargestellt sind.



Im idealen Gitter sind die Querfedern (= Blattfedern) $f_{\perp}$ klein gegenüber den dominierenden Längsfedern (= Spiralfedern) $f_{\parallel}$ zwischen den nächsten Nachbarn und können daher vernachlässigt werden. In der Nähe des Zwischengitteratoms jedoch sind die Atomabstände geringer als der Abstand $R^{m.N.}$ nächster Nachbarn des idealen Gitters. Aus Computersimulation [26] erhält man z.B. für Kupfer unter Verwendung eines Born-Mayer-Potentials den in Bild 4 dargestellten Wert $0.62a$ für den Abstand zwischen dem Zwischengitteratom in Oktaederlage und seinem benachbarten Atom. Dadurch werden die Federkonstanten $f_{\parallel}$ und $f_{\perp}$ vergrößert [z.B. $f_{\parallel}(0.62a) = 480f_{\parallel}^0$, $f_{\perp}(0.62a) = -0.42f_{\parallel}^0$ mit $f_{\parallel}^0 = f_{\parallel}(a/\sqrt{2})$] und die Querfedern $f_{\perp}$ werden vergleichbar mit den Kopplungen im idealen Gitter. Weil diese Querfedern negativ sind, verringern sie die Stabilität des Defektbereichs und sorgen für das Auftreten von tieffrequenten Resonanzschwingungen, falls die Atome so schwingen, daß die starken positiven Lösungsfedern $f_{\parallel}$ nicht wesentlich beansprucht werden. Eine wesentliche Beanspruchung dieser Federn tritt bei den lokalisierten Schwingungen auf.

Diese Überlegungen zu den Längs- und Querfedern legen folgendes einfaches Modell (Bild 4) für das Zwischengitteratom in Oktaederlage im fcc-Gitter nahe:

Die Wechselwirkung wird auf Kopplungen zwischen nächsten Nachbarn beschränkt. Zwischen den Atomen des idealen Gitters wirken nur Längsfedern f_0 und das Zwischengitteratom ist mit positiven Längsfedern $f_{||}$ und negativen Querfedern $f_{\perp}$ an seine sechs nächsten Nachbarn gekoppelt. Die Relaxation der Gitteratome durch Einführen des Defektatoms ins Gitter wird nicht berücksichtigt. Das Koordinatensystem wird so gewählt, daß das Zwischengitteratom im Ursprung liegt. Dann besteht der Zentralbereich $\bar{z}$ aus dem Zwischengitteratom [am Ort $d = (0,0,0)$] mit 3 Freiheitsgraden und der Defektbereich aus den sechs nächsten Nachbarn [an den Stellen $(\pm 1,0,0)$, $(0, \pm 1,0)$, $(0,0, \pm 1)$] mit 18 Freiheitsgraden.

Die Kopplungsparameter $\phi_{\bar{z}\bar{z}}$, $\phi_{\bar{z}z}$ und ϕ_{zz} für dieses Federmodell sind dann gegeben durch

$$\phi_{\bar{z}\bar{z}}: \quad \phi_{ij}^{(100)(010)} = -\frac{f_0}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \phi_{ij}^{(100)(100)} = \begin{pmatrix} 4f_0+f_{||} & 0 & 0 \\ 0 & 4f_0+f_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & 4f_0+f_{\perp} \end{pmatrix}$$

$$\phi_{\bar{z}z}: \quad \phi_{ij}^{d(100)} = - \begin{pmatrix} f_{||} & 0 & 0 \\ 0 & f_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & f_{||} \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

$$\phi_{zz}: \quad \phi_{ij}^{dd} = (2f_{||} + 4f_{\perp}) \delta_{ij}$$

Alle anderen Kopplungsparameter folgen aus den hier angegebenen aus der kubischen Symmetrie.

Diese Kopplungsparameter erfüllen zwar die Bedingungen (2.4a) und (2.4b), nicht aber die Rotationsbedingung (2.4c). Denn es ist z.B. ⁺⁾

$$\sum_{\underline{m}} \phi_{\bar{z} \bar{z}}^{(100) \underline{m}} R_{\bar{x}}^{\underline{m}} - \sum_{\underline{m}} \phi_{\bar{z} x}^{(100) \underline{m}} R_{\bar{z}}^{\underline{m}} = f_{\perp} \neq 0 \quad (5.2)$$

⁺⁾ Nur die Querfedern brauchen betrachtet zu werden, da die Rotationsbedingung für Längsfedern immer erfüllt ist.

Es wirkt also eine Kraft auf das Atom (1,0,0) bei einer Drehung des gesamten Kristalls um die y-Achse. Diese läßt sich durch zusätzliche Querfedern $-f_{\perp}/4$ zwischen den Nachbarn des Zwischengitteratoms beseitigen, so daß dann die Rotationsbedingung erfüllt ist.

Obwohl diese Korrektur keine Erweiterung des Defektbereichs mit sich bringt, soll sie im folgenden zur Vereinfachung der analytischen Gleichungen weggelassen werden. Es ergeben sich dadurch keine wesentlichen, sondern nur quantitative Änderungen für das Schwingungsspektrum, wie in Kap. VI bei der Diskussion des 100-Zwischengitteratoms gezeigt wird.

V. 2 Greenfunktion für das Defektatom

Zur Berechnung der Greenfunktion $G_d(\omega)$ des Defektatoms sind die beiden Gleichungen (2.50) und (2.52) zu lösen, die in Komponentenschreibweise folgendermaßen für das hier betrachtete Federmodell lauten:

$$G_{ij}^d(\omega) = (m\omega^2 \delta_{ij} - \Phi_{ij}^{dd} - \sum_{\substack{m,n \\ k,e}} \Phi_{ik}^{dm} \hat{G}_{ke}^{mn} \Phi_{ej}^{nd})^{-1} \quad (5.3)$$

$$\hat{G}_{ij}^{mn}(\omega) = \hat{G}_{ij}^{mn}(\omega) + \sum_{\substack{p,q \\ k,e}} \hat{G}_{ik}^{mp} \psi_{ke}^{pq} \hat{G}_{ej}^{qn} \quad (5.4)$$

wobei die Indizes $\underline{m}, \underline{n}, \underline{p}, \underline{q}$ die sechs Atome des Defektbereichs durchlaufen. Also erfordert für jede Frequenz ω die Berechnung von $G_{ij}^d(\omega)$ die Umkehrung einer 3×3 Matrix in (5.3) und die Umkehrung einer 18×18 Matrix in (5.4)

Die Dimension dieser Matrizen kann nun durch Ausnutzung der Symmetrie (hier der kubischen Symmetrie der Punktgruppe O_h) mit Hilfe der Gruppentheorie deutlich verkleinert werden [10], [4]. Dazu zerlegt man die Matrizen in (5.3) und (5.4) nach den irreduziblen Darstellungen Γ der Punktgruppe O_h . Es läßt sich z.B. $\hat{G}$ schreiben als:

$$\hat{G}_{ij}^{\underline{m}\underline{n}} = \sum_{\Gamma} \sum_{\gamma=1}^{\sigma_{\Gamma}} \sum_{\mu=1}^{d_{\Gamma}} s_i^{\underline{m}}(\Gamma; \gamma; \mu) G_{\gamma\gamma'}^{\Gamma} s_j^{\underline{n}}(\Gamma; \gamma'; \mu) \quad (5.5)$$

Dabei gibt die Vielfachheit σ_{Γ} der irreduziblen Darstellung Γ an, wie oft Γ in der Gesamtdarstellung vorkommt, und d_{Γ} ist ihre Dimension, die die Entartung der Eigenwerte bestimmt. Die Vektoren $s_i^{\underline{m}}(\Gamma; \gamma; \mu)$; $\gamma = 1, \dots, \sigma_{\Gamma}$; $\mu = 1, \dots, d_{\Gamma}$ spannen den zu der Darstellung Γ gehörenden, gegenüber Symmetrietransformationen invarianten, Unterraum auf. Sie genügen den folgenden Orthonormierungs- und Vollständigkeitsrelationen:

$$\sum_{\underline{m}, i} s_i^{\underline{m}}(\Gamma; \gamma; \mu) s_i^{\underline{m}}(\Gamma'; \gamma'; \mu') = \delta_{\Gamma\Gamma'} \delta_{\gamma\gamma'} \delta_{\mu\mu'} \quad (5.6)$$

$$\sum_{\Gamma} \sum_{\gamma=1}^{\sigma_{\Gamma}} \sum_{\mu=1}^{d_{\Gamma}} s_i^{\underline{m}}(\Gamma; \gamma; \mu) s_j^{\underline{n}}(\Gamma; \gamma; \mu) = \delta_{ij}^{\underline{m}\underline{n}} \quad (5.7)$$

Die für den betrachteten Zentral- und Defektbereich benötigten invarianten Unterräume können bei Dettmann [10] oder Ludwig [4] entnommen werden und sind im Anhang in Tabelle 1 und Bild 5 dargestellt.

Zerlegt man alle Matrizen in Gleichung (5.4) analog zu (5.5), so erhält man unter Verwendung der Relationen (5.6) und (5.7) folgende Gleichungen für die Matrizen

$$\hat{G}_{\sigma\sigma'}^{\Gamma} = \hat{G}_{\sigma\sigma'}^{\circ\Gamma} + \sum_{\substack{\sigma'' \\ \sigma, \sigma''=1}}^{\sigma^{\Gamma}} \hat{G}_{\sigma\sigma''}^{\circ\Gamma} \varphi_{\sigma''\sigma'}^{\Gamma} \hat{G}_{\sigma''\sigma'}^{\Gamma} \quad (5.8)$$

Die Dimension der in dieser Gleichung vorkommenden Matrizen ist also durch die Vielfachheit σ^{Γ} der irreduziblen Darstellung Γ gegeben. Diese Vielfachheiten lassen sich aus den Charakteren χ der Gesamtdarstellung und χ^{Γ} der irreduziblen Darstellung berechnen

$$\sigma^{\Gamma} = \frac{1}{g} \sum_{A \in O_h} \chi(A) \chi^{\Gamma}(A) \quad (5.9)$$

wobei A alle Symmetrieelemente der Punktgruppe O_h mit der Ordnung $g=48$ durchläuft.

In Tabelle 2 sind die Charaktere χ und χ^{Γ} und die daraus berechneten σ^{Γ} für den hier betrachteten Defekt- und Zentralbereich angegeben. Wie man daraus erkennt, erhält man anstatt der 18-dimensionalen Matrixgleichung (5.4) fünf 1-dimensionale ($\Gamma = A_{1g}, E_g, F_{1g}, F_{2g}, F_{2u}$) und eine 2-dimensionale ($\Gamma = F_{1u}$) Matrixgleichung in (5.8).

Man erhält deshalb als Lösung für $\hat{G}_{\Gamma}$ für die einmal vorkommenden Darstellungen ($A_{1g}, E_g, F_{1g}, F_{2g}, F_{1u}$) sofort

$$\hat{G}_{\Gamma} = \frac{1}{(\hat{G}^{\Gamma})^{-1} - \varphi^{\Gamma}}$$

$$\begin{aligned}
 \text{mit } \overset{\circ}{G}^{A_{1g}} &= \overset{\circ}{G}_{xx}^{(000)} - \overset{\circ}{G}_{xx}^{(200)} - 4\overset{\circ}{G}_{xy}^{(110)} & \varphi^{A_{1g}} &= f_{||} \\
 \overset{\circ}{G}^{E_g} &= \overset{\circ}{G}_{xx}^{(000)} - \overset{\circ}{G}_{xx}^{(200)} + 2\overset{\circ}{G}_{xy}^{(110)} & \varphi^{E_g} &= f_{||} \\
 \overset{\circ}{G}^{F_{1g}} &= \overset{\circ}{G}_{xx}^{(000)} - \overset{\circ}{G}_{zz}^{(200)} + 2\overset{\circ}{G}_{xy}^{(110)} & \varphi^{F_{1g}} &= f_{\perp} \\
 \overset{\circ}{G}^{F_{2g}} &= \overset{\circ}{G}_{xx}^{(000)} - \overset{\circ}{G}_{zz}^{(200)} - 2\overset{\circ}{G}_{xy}^{(110)} & \varphi^{F_{2g}} &= f_{\perp} \\
 \overset{\circ}{G}^{F_{2u}} &= \overset{\circ}{G}_{xx}^{(000)} + \overset{\circ}{G}_{zz}^{(200)} - 2\overset{\circ}{G}_{zz}^{(110)} & \varphi^{F_{2u}} &= f_{\perp}
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

Für die zweimal vorkommende Darstellung F_{1u} erhält man aus

$$\overset{\circ}{G}^{F_{1u}} = \begin{pmatrix} a & b \\ b & c \end{pmatrix} \quad \varphi^{F_{1u}} = \begin{pmatrix} f_{||} & 0 \\ 0 & f_{\perp} \end{pmatrix} \tag{5.11}$$

$$\text{mit } a = \overset{\circ}{G}_{xx}^{(000)} + \overset{\circ}{G}_{xx}^{(200)}, \quad b = 2\sqrt{2} \overset{\circ}{G}_{xx}^{(110)}, \quad c = \overset{\circ}{G}_{xx}^{(000)} + \overset{\circ}{G}_{zz}^{(200)} + 2\overset{\circ}{G}_{zz}^{(110)} \tag{5.11a}$$

folgendes Ergebnis für $\hat{G}^{F_{1u}}$:

$$\hat{G}^{F_{1u}} = \frac{1}{(1-af_{||})(1-ef_{\perp}) - b^2 f_{||} f_{\perp}} \begin{pmatrix} a - (ac-b^2)f_{\perp} & b \\ b & c - (ac-b^2)f_{||} \end{pmatrix} \tag{5.12}$$

Bei einer Zerlegung von Gleichung (5.3) für die Greenfunktion des Zwischengitteratoms kommt nur die Darstellung F_{1n} vor. Dies ist auch anschaulich klar, da das Zwischengitteratom sich nur bei dieser Darstellung bewegen kann (Bild 5).

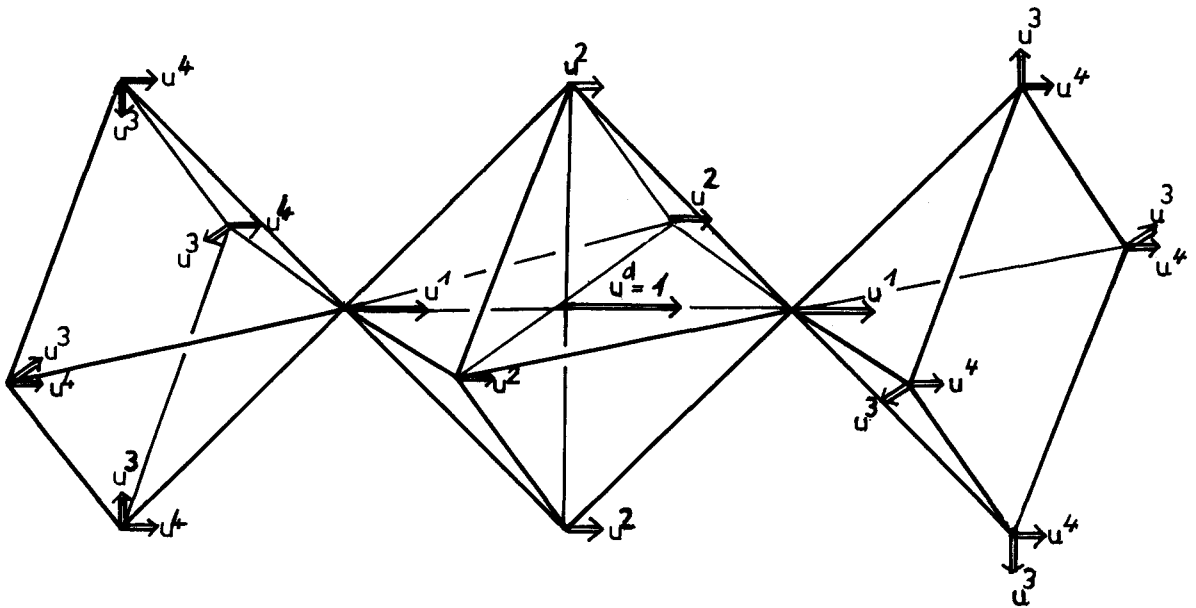
Man erhält schließlich folgendes Ergebnis für die Greenfunktion des Zwischengitteratoms

$$G_{ij}^d = G_{xx}^d \delta_{ij} \quad (5.12)$$

mit
$$G_{xx}^d = \frac{1 - f_n a - f_L c + (ac - b^2) f_L f_n}{m\omega^2 (1 - f_n a - f_L c + (ac - b^2) f_L f_n) - 2f_n - 4f_L + f_n f_L (4a + 2c - 4\sqrt{2} b)}$$

V.3 Näherungslösungen

Zur näherungsweisen Berechnung der Resonanzfrequenz müssen nach Gleichung (3.14) die effektive Masse und Federkonstante bestimmt werden. Dazu braucht man die statischen Verschiebungen aller Atome für den Fall, daß das Zwischengitteratom um eine Einheitslänge z.B. in x-Richtung ausgelenkt wird. Da das Zwischengitteratom nur in der irreduziblen Darstellung F_{1n} bewegt wird, haben die entstehenden Verschiebungen F_{1n} -Symmetrie. Sie sind für einen Teil des Gitters in untenstehender Figur eingezeichnet



Folgende Näherungen zur Berechnung von F^{eff} und M^{eff} sollen jetzt durchgeführt werden:

- nur Zwischengitteratom beweglich (Einsteinnäherung), nur $u^d \neq 0$
- zwei nächste Nachbarn in Schwingungsrichtung zusätzlich zu a) beweglich (u^d und $u_1 \neq 0$)
- Defekt- und Zentralbereich beweglich ($u^d, u_1, u_2 \neq 0$)
- zusätzlich zu c) auch die weiteren 8 Atome in obiger Figur beweglich

Die Verschiebungen u_n für diese Näherungen lassen sich aus folgender Tabelle berechnen:

	u^d	u_1	u_2	u_3	u_4
a)	1	0	0	0	0
b)	1	$\frac{f_{11}}{4f_0 + f_{11}}$	0	0	0
c)	1	$\frac{f_{11}(4f_0 + f_{11}) + 2f_0 f_{12}}{(4f_0 + f_{11})(4f_0 + f_{12}) - 2f_0^2}$	$\frac{f_{12}(4f_0 + f_{11}) + f_0 f_{11}}{(4f_0 + f_{11})(4f_0 + f_{12}) - 2f_0^2}$	0	0
d)	1	$\frac{f_{11}(4f_0 + f_{12}) + 2f_0 f_{12}}{(4f_0 + f_{12})(3.55f_0 + f_{11}) - 2f_0^2}$	$\frac{f_{12}(3.55f_0 + f_{11}) + f_0 f_{11}}{(4f_0 + f_{12})(3.55f_0 + f_{11}) - 2f_0^2}$	$\frac{1}{10} u_1$	$\frac{1}{8} u_1$

Die Näherungen für die effektiven Größen bestimmen sich mit diesen u_m nach folgenden Formeln: ⁺⁾

$$M^{\text{eff}} = m (1 + 2u_1^2 + 4u_2^2 + 8u_3^2 + 8u_4^2) \quad f^{\text{eff}} = 2f_0 + 4f_1 - 2f_2 u_1 - 4f_3 u_2$$

$$\omega_{\text{res}} = \sqrt{\frac{f^{\text{eff}}}{M^{\text{eff}}}} \quad \frac{\gamma}{\omega_{\text{res}}} = \frac{3\pi}{2} \left(\frac{m}{M^{\text{eff}}} \right)^{1/2} \left(\frac{f^{\text{eff}}}{m\omega_0^2} \right)^{3/2} \quad (5.13)$$

Dann ist

	M^{eff}/m	f^{eff}/f_0	$\omega_{\text{res}}/\omega_{\text{max}}$	$\gamma/\omega_{\text{res}}$	für den Fall $f_1 = 5f_0$ $f_2 = -0.85f_0$
a)	1	6.6	(0.909)	(3.2)	
b)	1.617	1.044	0.284	0.160	
c)	1.609	0.926	0.268	0.134	
d)	1.733	0.656	0.217	0.074	
e)	1.865	0.565	0.195	0.057	

Zeile e) enthält zum Vergleich die exakten Ergebnisse aus einer Entwicklung der Greenfunktion (5.12)

⁺⁾ Die Debyefrequenz ω_D läßt sich numerisch aus dem idealen Spektrum bei kleinen Frequenzen bestimmen, man erhält für das hier betrachtete Federmodell: $m\omega_D^2 \cong 8.5f_0$

Die Einsteinnäherung a) ist nach dieser Tabelle zu schlecht, um die Resonanzschwingung zu bestimmen. Dagegen sind die anderen Näherungen schon einigermaßen brauchbar. Näherung d) bestimmt die Resonanzfrequenz schon bis auf etwa 10% und die Halbwertsbreite bis auf etwa 30%.

Zusätzlich zu der Resonanzschwingung kann bei der Bewegung des Zwischengitteratoms im F_{1u} -Zustand auch eine lokalisierte Schwingung auftreten. Berechnet man diese mit einer Molekülnäherung bestehend aus den sieben Atomen von Zentral- und Defektbereich, so kommt nach Tabelle 1 der F_{1u} -Zustand dreimal vor. Nach Gleichung (4.10) erhält man dann

$$\det \begin{pmatrix} 2f_{||} + 4f_{\perp} - m\omega_{\text{lok}}^2 & -\sqrt{2}f_{||} & -2f_{\perp} \\ -\sqrt{2}f_{||} & f_{||} + 4f_0 - m\omega_{\text{lok}}^2 & -\sqrt{2}f_0 \\ -2f_{\perp} & -\sqrt{2}f_0 & f_{\perp} + 4f_0 - m\omega_{\text{lok}}^2 \end{pmatrix} = 0 \quad (5.14)$$

und daraus eine Gleichung dritten Grades für $m\omega_{\text{lok}}^2$, die für den Spezialfall $f_{||} = 5f_0$, $f_{\perp} = -0.85f_0$ als Lösung folgendes Ergebnis liefert.

$$m\omega_{\text{lok}}^2 = 15.4 f_0 \quad \text{oder} \quad \omega_{\text{lok}} = 1.39 \omega_{\text{max}} \quad (5.15)$$

Zum Vergleich ist der exakte mit (5.12) berechnete Wert angegeben:

$$\omega_{\text{lok}} = 1.403 \omega_{\text{max}} \quad (5.15a)$$

V.4 Bereich für resonante und lokalisierte Moden

Durch die beiden Bedingungen ⁺⁾

$$0 \leq \omega_{\text{res}} \leq \frac{1}{3} \omega_{\text{max}} \quad \text{und} \quad \omega_{\text{max}} \leq \omega_{\text{lok}} \quad (5.16)$$

lassen sich solche Bereiche für die Querfedern $f_{\perp}$ und die Längsfedern $f_{\parallel}$ definieren, in denen resonante bzw. lokalisierte Schwingungen des Zwischengitteratoms vorkommen.

Zunächst wird die Stabilitätsgrenze $\omega_{\text{res}} = 0$ untersucht. Sie erlaubt einen guten Vergleich zwischen der Näherungsmethode und der Greenfunktionsmethode. Für die verschiedenen irreduziblen Darstellungen Γ sind die Stabilitätsgrenzen in der folgenden Tabelle für die exakte Greenfunktion (5.10) bzw. (5.12) und die Näherung, bei der nur Defekt- und Zentralbereich beweglich sind (Näherung c) aus V.3), gegenübergestellt.

Γ	exakte Grenzen	Näherung
A_{1g}	$f_{\parallel} = -5.465f_0$	$f_{\parallel} = -6f_0$
E_g	$f_{\parallel} = -2.354f_0$	$f_{\parallel} = -3f_0$
F_{1g}	$f_{\perp} = -2.349f_0$	$f_{\perp} = -3f_0$
F_{2g}	$f_{\perp} = -3.781f_0$	$f_{\perp} = -5f_0$
F_{2u}	$f_{\perp} = -3.536f_0$	$f_{\perp} = -4f_0$
F_{1u}	$2f_{\parallel} + 4f_{\perp} + 1.295 \frac{f_{\parallel} f_{\perp}}{f_0} = 0$	$2f_{\parallel} + 4f_{\perp} + \frac{8}{7} \frac{f_{\parallel} f_{\perp}}{f_0} = 0$

In Bild 6 sind die exakten Grenzen (durchgezogene Linien) und die so angenäherten Grenzen (gestrichelte Linien) in der $f_{\parallel}$ - $f_{\perp}$ -Ebene für die einzelnen Schwingungsmoden eingezeichnet. Man erkennt, daß die Näherung ein qualitativ richtiges Stabilitätsverhalten zeigt, welches auch quantitativ brauchbar ist. Besonders gut ist die

⁺⁾ Die obere Grenze für den Resonanzbereich ist fließend. Sie wurde willkürlich durch $\frac{1}{3} \omega_{\text{max}}$ festgelegt.

Übereinstimmung bei F_{1u} -Schwingungstyp mit der exakten Grenze nach (5.12).

Dieser Zustand gibt die Stabilitätsgrenzen für das Zwischengitteratom in Oktaederlage an, denn er ist da schon instabil, wo die anderen Zustände noch stabil sind. ⁺⁾ Das ist auch der Grund dafür, daß nur der F_{1u} -Zustand eine Resonanzschwingung haben kann.

In Bild 7 sind daher nur für F_{1u} neben der Stabilitätsgrenze auch die anderen Grenzen (5.16) eingezeichnet. Für schwache Federn gibt es nur eine resonante Schwingung, für starke positive Federn nur eine oder zwei lokalisierte Moden. Der in Abschnitt V.3 betrachtete Spezialfall $f_{||} = 5f_0$, $f_{\perp} = -0,8f_0$ liegt in dem Bereich, wo es sowohl eine resonante, als auch eine lokalisierte Schwingung gibt.

V.5 Schwingungsspektrum $\mathfrak{z}^d(\omega)$ und zeitabhängige Greenfunktion

Das lokale Schwingungsspektrum $\mathfrak{z}^d(\omega)$ des Defektatoms ist wegen der kubischen Symmetrie isotrop und berechnet sich mittels der Greenfunktion (5.12) als

$$\mathfrak{z}^d(\omega) = \frac{2m\omega}{\pi} \operatorname{Im} G_{xx}^d(\omega) \quad (5.17)$$

⁺⁾ Nur für den nicht realistischen Fall starker positiver Querfedern und negativer Längsfedern wäre der E_g -Zustand entscheidend.

Dieses Schwingungsspektrum ist in Bild 8 für verschiedene Längsfedern $f_{||}$ bei verschwindender Querfeder $f_{\perp} = 0$ und in Bild 9 für verschiedene Querfedern $f_{\perp}$ bei konstanter Längsfeder $f_{||} = 5f_0$ als Funktion der Frequenz ω aufgetragen. Man erhält in Bild 8 resonante Moden nur für schwache Längsfedern, in Bild 9 jedoch auch bei starken Längsfedern $f_{||} = 5f_0$, falls die Querfeder hinreichend negativ ist (nach Bild 7: $-0.96f_0 \leq f_{\perp} \leq -0.64f_0$). Nur für diesen Fall treten sowohl resonante als auch lokalisierte Moden auf. Dabei werden die lokalisierten Moden im wesentlichen durch die Längsfedern und die resonanten Moden durch die Querfedern bestimmt.

Zum Vergleich mit dem idealen Gitter ist jeweils noch das ideale Spektrum eingezeichnet. Für kleine Frequenzen stimmen, wie in Kapitel III gezeigt, die Spektren überein. Der Defekt schwingt aber nicht mehr mit dem idealen Gitterspektrum, sondern praktisch nur noch mit den resonanten und lokalisierten Moden. Das Schwingungsspektrum läßt sich also näherungsweise aus (3.8) und (4.4) zusammensetzen:

$$\begin{aligned} z^d(\omega) &= z_{res}(\omega) + z_{lok}(\omega) \\ &= \frac{2}{\pi} \frac{m}{M_{res}^{eff}} \frac{\gamma \omega^2}{(\omega^2 - \omega_{res}^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} + \frac{m}{M_{lok}^{eff}} \delta(\omega^2 - \omega_{lok}^2) \end{aligned} \quad (5.18)$$

Aus der Normierung von $z^d(\omega)$ ergibt sich folgende Beziehung zwischen den beiden effektiven Massen:

$$\frac{1}{M_{res}^{eff}} + \frac{1}{M_{lok}^{eff}} = \frac{1}{m} \quad (5.19)$$

In Bild 10 ist die Näherung (5.18) zusammen mit dem exakten Spektrum (5.17) aufgetragen für den Fall $f_{||} = 5f_0$ und $f_{\perp} = -0.85f_0$.

Dabei sind die effektiven Größen für den resonanten Mode aus der Entwicklung von $G_{xx}^d(\omega)$ für kleine Frequenzen ω entnommen (Ergebnisse e) auf Seite 56). Beide Kurven stimmen sehr gut überein, was daran liegt, daß $\hat{G}(\omega)$ nur langsam in ω veränderlich ist und keine Resonanzen zeigt. Diese Übereinstimmung kann durch eine Anpassung der effektiven Größen an die exakte Kurve noch verbessert werden.

Die Darstellung (5.18) für das lokale Schwingungsspektrum gilt jedoch nur für das Zwischengitteratom selber, nicht aber z.B. für dessen Nachbarn, an deren Schwingungen das ideale Gitterspektrum wesentlich stärker beteiligt ist. Eine Zerlegung von Gleichung (2.51) im Defektbereich nach irreduziblen Darstellungen ergibt

$$G^{\Gamma} = \hat{G}^{\Gamma} \quad \text{für} \quad \Gamma = A_{1g}, E_g, F_{1g}, F_{2g}, F_{2u}$$

$$G^{F_{1u}} = \frac{1}{A} \begin{pmatrix} aB - (ac-b^2)f_{\perp}(m\omega^2 - 2f_{\parallel}) & bB + 2\sqrt{2}(ac-b^2)f_{\parallel}f_{\perp} \\ bB + 2\sqrt{2}(ac-b^2)f_{\parallel}f_{\perp} & cB - (ac-b^2)f_{\parallel}(m\omega^2 - 4f_{\perp}) \end{pmatrix} \quad (5.19)$$

mit $B = m\omega^2 - 2f_{\parallel} - 4f_{\perp}$ und $A = m\omega^2(1 - af_{\parallel} - cf_{\perp} + (ac-b^2)f_{\parallel}f_{\perp}) - 2f_{\parallel} - 4f_{\perp} + f_{\parallel}f_{\perp}(4a+2c-4\sqrt{2}b)$

Die Greenfunktion z.B. für den Nachbarn (100) erhält man dann nach einer Summation gemäß (5.5) durch

$$G_{xx}^{(100)(100)} = \frac{1}{6} (G^{A_{1g}} + 2G^{E_g} + 3G^{F_{1u}})$$

$$G_{yy}^{(100)(100)} = G_{zz}^{(100)(100)} = \frac{1}{4} (G^{F_{1g}} + G^{F_{2g}} + G^{F_{2u}} + G^{F_{1u}}) \quad (5.20)$$

Dazu gehören die lokalen Schwingungsspektren in Bild 11a für die (100)-Richtung und senkrecht dazu. Das Spektrum in (100)-Richtung enthält weniger Anteile des idealen Spektrums, da es stärker durch das Zwischengitteratom beeinflusst wird. In Bild 11b ist das Gesamtspektrum $z^{NN}(\omega)$ für einen nächsten Nachbarn zu sehen, das nach folgender Gleichung berechnet wird:

$$z^{NN}(\omega) = \frac{1}{3} \sum_i z_{i,i}^{(100)(100)}(\omega) \quad (5.21)$$

Zum Schluß soll noch kurz das zeitliche Bewegungsverhalten $G_{xx}^d(t)$ des Zwischengitteratoms für einen Stoß bei $t=0$ mit Einheitsimpuls in x-Richtung untersucht werden. Mit der Gleichung (5.18) entsprechenden analytischen Näherung für $G_{xx}(\omega)$:

$$G_{xx}^d(\omega) = \frac{1}{M_{res}^{eff}(\omega^2 - \omega_{res}^2) + i\gamma M_{res}^{eff}\omega} + \frac{1}{M_{coh}^{eff}(\omega^2 - \omega_{coh}^2)} \quad (5.22)$$

folgt daraus für $t \rightarrow 0$ für die zeitabhängige Greenfunktion nach Gleichung (2.6):

$$G_{xx}^d(t) = \frac{1}{M_{res}^{eff}} \frac{\sin \tilde{\omega}_{res} t}{\tilde{\omega}_{res}} e^{-\frac{\gamma}{2}t} + \frac{1}{M_{coh}^{eff}} \frac{\sin \omega_{coh} t}{\omega_{coh}} \quad (5.23)$$

mit $\tilde{\omega}_{res} = \sqrt{\omega_{res}^2 - \gamma^2/4} \approx \omega_{res}$

In Bild 12 ist diese Verschiebung aufgetragen. Es ist eine schwach gedämpfte Resonanzschwingung, überlagert von einer hochfrequenten lokalisierten Schwingung, zu sehen. Es zeigt sich qualitativ das gleiche Verhalten, wie es auch durch Computersimulation für (100)-Hantel in Cu von Dederichs, Lehmann und Scholz [2,1] erhalten wurde.

VI 100-Hantel im fcc-Gitter

VI.1 Federmodell

Bei der 100-Hantel-Konfiguration des Zwischengitteratoms (Bild 1) hat das zusätzliche Atom das ursprünglich am Ursprung (0,0,0) gelegene Atom so verschoben, daß eine symmetrische Hantel mit den beiden Atomen an den Lagen (0,0,d) und (0,0,-d) entsteht. Formal kann man die Konfiguration durch zwei Zwischengitteratome und eine Leerstelle am Ort (0,0,0) beschreiben, was für die Rechnung nützlich ist, obwohl es sich nur um ein Zwischengitteratom handelt.

Um das Schwingungsverhalten dieser 100-Hantel zu diskutieren, wird wie in Kapitel V ein einfaches Federmodell mit Wechselwirkung nur zwischen nächsten Nachbarn verwendet (Bild 13a):

Die Atome des idealen Gitters sind durch Längsfedern f_o miteinander gekoppelt. Die Leerstelle wird dadurch beschrieben, daß die Federn f_o zum Atom (0,0,0) durchgeschnitten werden, d.h. sie werden Null gesetzt. Jedes der beiden Hantelatome ist mit Längsfedern $F_{||}$ und Querfedern $F_{\perp}$ an seine vier nächsten Nachbarn gekoppelt und untereinander sind die Hantelatome mit Längs- und Querfedern $f_{||}, f_{\perp}$ verbunden.

Die Kopplungskonstanten für dieses Federmodell bestimmen sich aus den folgenden Gleichungen, wenn man die tetragonale Symmetrie der 100-Hantel und die Relationen (2.4a) und (2.4b) ausnutzt

$$\phi^{(00d)(00\bar{d})} = - \begin{pmatrix} f_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & f_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & f_{||} \end{pmatrix} \quad \phi^{(110)(000)} = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} f_o & f_o & 0 \\ f_o & f_o & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{(011)(00d)} = - \frac{1}{1 + (1-d)^2} \begin{pmatrix} F_{\perp} + F_{\perp}(1-d)^2 & 0 & 0 \\ 0 & F_{||} + F_{\perp}(1-d)^2 & (F_{\perp} - F_{||})(1-d) \\ 0 & (F_{||} - F_{\perp})(1-d) & F_{||}(1-d)^2 + F_{\perp} \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

$$\phi^{(110)(000)} = 0$$

Die Erfüllung der Rotationsbedingung (2.4c) kann durch zusätzliche Querfedern erreicht werden (Bild 13b):

Querfedern f_1 zwischen je zwei nächsten Nachbarn eines Hantelatoms, Querfedern f_2 zwischen jedem Hantelatom und den vier nächsten Nachbarn des anderen Hantelatoms, Querfedern f_3 zwischen je zwei gegenüberliegenden Nachbarn verschiedener Hantelatome.

Die Größe dieser Querfedern erhält man aus der Bedingung (2.4c) oder, wenn man die Kräfte auf die Atome $(0,1,1)$ und $(0,0,d)$ bei Drehungen um die x-, y- und z-Achse betrachtet:

$$f_1 = \frac{\frac{1}{4} d f_{\perp} - F_{\perp}}{1 + d}$$

$$f_2 = \frac{2(1-d)F_{\perp} - d f_{\perp}}{2(1+d)} \quad (6.2)$$

$$f_3 = \frac{1}{4} d f_{\perp} - (1-d)F_{\perp}$$

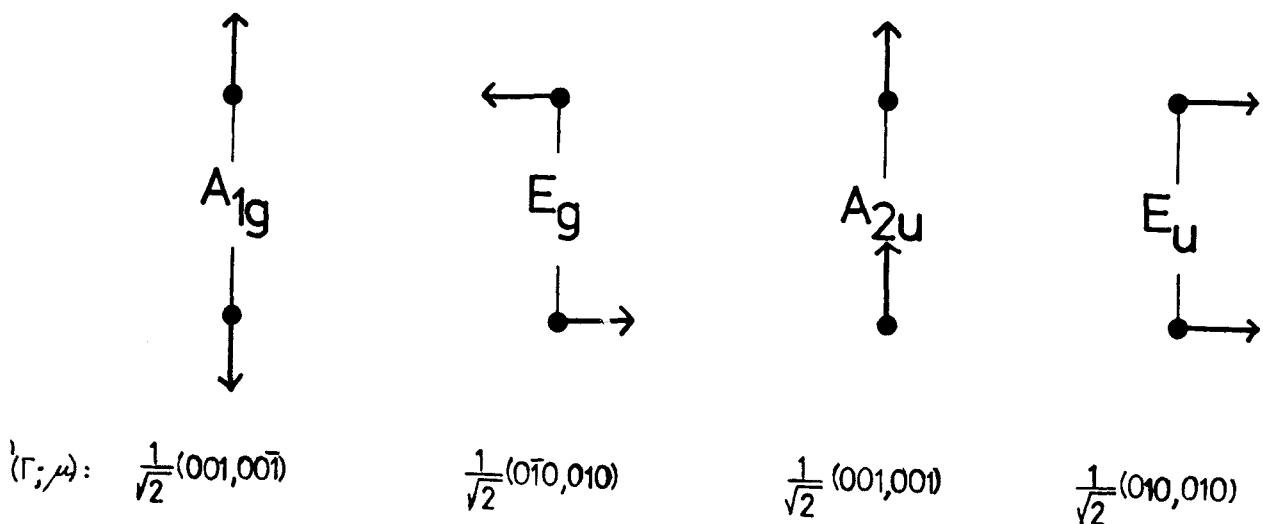
Wie bei der Oktaederlage läßt sich auch hier die Rotationsbedingung ohne Erweiterung des Defektbereiches erfüllen. Dieser besteht hier aus der Leerstelle und ihren zwölf nächsten Nachbarn mit insgesamt 39 Freiheitsgraden, während der Zentralbereich die beiden Hantelatome mit 6 Freiheitsgraden umfaßt.

VI.2 Schwingungsspektrum

Wie in Kapitel V wird auch hier die Symmetrie der Konfiguration benutzt, um die Dimension der Matrixgleichungen (2.50) und (2.52) zur Berechnung der Greenfunktion, bzw. des Schwingungsspektrums der Hantelatome zu verringern. Bei einer Zerlegung nach irreduziblen Darstellungen Γ entstehen niederdimensionale Gleichungen:

Die Vielfachheiten σ^Γ der Darstellungen Γ werden nach Gleichung (5.9) mittels der Charaktere für die $\mathcal{D}_{4h}$ -Symmetrie (Tabelle 4) berechnet.⁺⁾ Gleichung (2.52) für 39x39 Matrizen zerfällt in eine eindimensionale ($\Gamma = A_{1u}$), vier zweidimensionale ($\Gamma = A_{2g}, B_{1g}, B_{1u}, B_{2u}$), zwei dreidimensionale ($\Gamma = A_{1g}, B_{2g}$), zwei vierdimensionale ($\Gamma = A_{2u}, E_g$) und eine sechsdimensionale ($\Gamma = E_u$) Matrixgleichung der Form (5.8). Die im Vergleich zur Oktaederlage größere Dimension dieser Gleichungen erklärt sich aus der größeren Anzahl der Atome und aus niedrigeren tetragonalen $\mathcal{D}_{4h}$ -Symmetrie.

Aus Gleichung (2.50) für die Greenfunktion des Zentralbereiches werden vier eindimensionale Gleichungen für die Greenfunktionen der vier Schwingungstypen $\Gamma = A_{1g}, E_g, A_{2u}, E_u$, wobei E_g und E_u zweifach entartet sind. Diese sind die einzigen Schwingungen, bei denen sich die Hantelatome mitbewegen, und sind in folgender Figur dargestellt:



⁺⁾ Die dazugehörigen invarianten Unterräume sind in Tabelle 3 angegeben (nach Dettmann [10] oder Ludwig [4]) und in Bild 14 dargestellt

Wie man daran unmittelbar sieht, hängen die Zustände E_g, A_{2u}, E_u nicht von der Längsfeder, $f_{||}$ ab und die Zustände A_{1g}, A_{2u}, E_u werden nur wegen der Rotationsbedingung (6.2) von der Querfeder $f_{\perp}$ beeinflusst. Für den Fall starker Längsfedern $f_{||}, F_{||}$ und negativer Querfedern $f_{\perp}, F_{\perp}$ hat der A_{1g} -Zustand nur eine lokalisierte, aber keine resonante Schwingung, weil die starke Feder $f_{||}$ beansprucht wird. Die drei anderen Zustände haben sowohl resonante, als auch lokalisierte Moden. Bei den Resonanzschwingungen bewegen sich die Nachbarn in Phase mit den Hantelatomen, während sie bei den lokalisierten Schwingungen entgegengesetzt schwingen.

In den Bildern 15-24 sind die lokalen Schwingungsspektren

$$z^{\Gamma}(\omega) = \frac{2m\omega}{\pi} \operatorname{Im} G^{\Gamma}(\omega) \quad (6.3)$$

für die vier Schwingungstypen ($\Gamma = A_{1g}, E_g, A_{2u}, E_u$) als Funktion der Frequenz aufgetragen, wobei der Einfachheit halber auf die Erfüllung der Rotationsbedingung (6.2) verzichtet wurde, d.h. es wurde $f_1 = f_2 = f_3 = 0$ gesetzt. Als Parameter ist jeweils eine der vier Federn $f_{\perp}, F_{\perp}, f_{||}, F_{||}$ geändert worden. Die Querfedern sind dabei um $\pm 15\%$, die Längsfedern um $\pm 25\%$ gegenüber folgenden Ausgangswerten geändert

$$\begin{aligned} f_{||} &= 6.4 f_0 & F_{||} &= 4.8 f_0 \\ f_{\perp} &= -0.62 f_0 & F_{\perp} &= -0.36 f_0 \end{aligned} \quad (6.4)$$

Diese Werte sind so gewählt, daß sich für den Hantelabstand ⁺⁾ $2d = 0.5a$ folgende Frequenzen unter Berücksichtigung der Rotationskorrektur (6.2) ergeben:

⁺⁾ Nach der Computersimulation [1] ist $2d \cong 0.6a$, aber auch die Nachbarn sind merklich von ihren idealen Lagen ausgelenkt. Da hier diese Auslenkungen vernachlässigt sind, muß $2d$ auf $0.5a$ verkleinert werden, damit die Geometrie der Konfiguration in etwa erhalten bleibt.

$$\omega_{\text{res}}^{E_g} \cong 0.15 \omega_{\text{max}} \quad \omega_{\text{lok}}^{E_g} \cong 1.3 \omega_{\text{max}}$$

(6.5)

$$\omega_{\text{res}}^{A_{2u}} \cong 0.15 \omega_{\text{max}} \quad \omega_{\text{lok}}^{A_{1g}} \cong 1.5 \omega_{\text{max}}$$

Diese Frequenzen sind aus der Computersimulation [2] für Kupfer bei Verwendung eines Born-Mayer-Potentials erhalten worden.

Die in den Bildern 15-17 dargestellten A_{1g} -Schwingungsspektren zeigen, wie erwartet (wegen der Beanspruchung von $f_{||}$), keine resonanten, sondern nur lokalisierte Schwingungen. Wie man an Bild 15 sieht, hängen diese lokalisierten Moden kaum von der Querfeder $F_{\perp}$ ab, sie werden fast nur durch die Längsfeder $f_{||}$ (Bild 16) und durch die Längsfeder $F_{||}$ (Bild 17) bestimmt. Am oberen Rand des Spektrums deutet sich bei Vergrößerung der Längsfedern in beiden Bildern eine zweite fast lokalisierte Schwingung an. Für den Fall $F_{||} \geq 11f_0$, $f_{||} = 6.4f_0$ oder $f_{||} \geq 8.3f_0$, $F_{||} = 4.8f_0$ wandert diese aus dem Spektrum heraus und wird echt lokalisiert.

In den Bildern 18-20 für die E_g -Schwingungsspektren zeigt sich ebenfalls, daß eine Änderung der Querfedern $F_{\perp}$ (Bild 18) oder $f_{\perp}$ (Bild 19) die Frequenzen der lokalisierten Moden kaum ändert, aber einen wesentlichen Einfluß auf die Resonanzschwingungen hat. Durch die 15% Änderung der Querfedern werden sie mehr verschoben als durch 25% Änderung der Längsfedern. Man kann sogar leicht durch $F_{\perp} \leq 0.47f_0$ oder $f_{\perp} \leq 0.47f_0$ erreichen, daß die Resonanzfrequenz gegen Null geht und die Mantelkonfiguration gegenüber dem E_g -Schwingungstyp instabil wird.

Gemeinsam ist den Spektren der geraden Schwingungen (Bild 15-20) das Verhalten für kleine $\omega \rightarrow 0$. Sie zeigen einen Anstieg proportional zu ω^4 und daraus resultierend eine starke Asymmetrie der Resonanzmoden in Bild 18-20. Im Gegensatz dazu gehen die Schwingungen ungerader Symmetrie für $\omega \rightarrow 0$ proportional zu ω^2 und zeigen nur eine leichte Asymmetrie der Resonanzmoden.

Die A_{2u} -Schwingungsspektren sind in Bild 21 (in Abhängigkeit von $F_{\perp}$) und in Bild 22 (in Abhängigkeit von $F_{\parallel}$) dargestellt. Die Quersfedern $F_{\perp}$ beeinflussen wie bei den E_g -Schwingungen kaum die lokalisierten Frequenzen, aber stark die Resonanzmoden (Für $F_{\perp} < 0.45 f_0$ ist die Hantelkonfiguration bezüglich dieses A_{2u} -Schwingungstyps instabil). Eine deutliche Änderung der lokalisierten Moden läßt sich nur durch Änderung der Längsfedern $F_{\parallel}$ erreichen.

Schließlich zeigen die Bilder 23 und 24 die Schwingungsspektren für die E_u -Symmetrie. Die Frequenzen der lokalisierten Moden unterscheiden sich fast nicht von denjenigen für die E_g -Symmetrie (Bild 19 und 20). Im wesentlichen wird eben nur die Quersfeder $f_{\perp}$ anders beansprucht, und diese kann man bei Berechnung der lokalisierten Moden gegenüber den Längsfedern praktisch vernachlässigen. Beim Vergleich der Resonanzfrequenzen von E_g und E_u ist jedoch gerade diese Quersfeder wesentlich. Bei den E_u -Schwingungen wird sie nicht, bei den E_g -Schwingungen stark beansprucht. Deshalb haben die Resonanzschwingungen mit E_u -Symmetrie deutlich höhere Frequenzen und sind erheblich breiter als bei E_g -Symmetrie.

Unabhängig von Schwingungstypen zeigen diese Bilder, daß die Hantelatome praktisch nur mit lokalisierten und mit resonanten Moden schwingen können; denn von dem idealen Spektrum bleibt in den gezeichneten lokalen Spektren fast nichts übrig. Deshalb kann man das lokale Schwingungsspektrum praktisch aus δ -Funktionen für die lokalisierten Moden und aus Lorentzkurven für die resonanten Moden zusammensetzen.

Aus den in diesen Bildern dargestellten lokalen Schwingungsspektren für die vier irreduziblen Darstellungen, kann man in Analogie zu Gleichung (5.5) das lokale Schwingungsspektrum eines Hantelatoms bestimmen

$$\bar{z}_{ii}^d(\omega) = \sum_{\Gamma, \mu} s_i^d(\Gamma, \mu) \bar{z}^{\Gamma}(\omega) s_i^d(\Gamma, \mu) \quad (6.6)$$

Daraus erhält man die lokalen Spektren in den drei Koordinatenrichtungen

$$\begin{aligned} z_{xx}^d(\omega) &= z_{yy}^d(\omega) = \frac{1}{2} (z^{E_g}(\omega) + z^{E_u}(\omega)) \\ z_{zz}^d(\omega) &= \frac{1}{2} (z^{A_{1g}}(\omega) + z^{A_{2u}}(\omega)) \end{aligned} \quad (6.7a)$$

und das gesamte lokale Schwingungsspektrum

$$z^d(\omega) = \frac{1}{3} (z_{xx}^d(\omega) + z_{yy}^d(\omega) + z_{zz}^d(\omega)) \quad (6.7b)$$

Wie man an Gleichung (6.7a) sieht, ist das lokale Spektrum des Hantelatoms für kleine Frequenzen $\omega \rightarrow 0$ im wesentlichen durch die Schwingungen ungerader Symmetrie bestimmt, denn diese sind $\sim \omega^2$ während Schwingungen gerader Symmetrie $\sim \omega^4$ sind.

In Bild 25 ist das nach Gleichung (6.7b) bestimmte Gesamtspektrum für die Federkonstanten aus Gleichung (6.4) zu sehen. Es stimmt für kleine Frequenzen $\omega \rightarrow 0$ mit dem idealen Spektrum überein und zeigt die drei resonanten Moden (E_g, A_{2u}, E_u) mit Resonanzfrequenzen:

$$\omega_{\text{res}}^{E_g} = 0.13 \omega_{\text{max}} \quad \omega_{\text{res}}^{A_{2u}} = 0.17 \omega_{\text{max}} \quad \omega_{\text{res}}^{E_u} = 0.33 \omega_{\text{max}} \quad (6.8a)$$

und die vier lokalisierten Moden (A_{1g}, E_g, A_{2u}, E_u) mit den Frequenzen

$$\begin{aligned} \omega_{\text{lok}}^{A_{1g}} &= 1.48 \omega_{\text{max}} & \omega_{\text{lok}}^{E_g} &= 1.28 \omega_{\text{max}} \\ \omega_{\text{lok}}^{A_{2u}} &= 1.19 \omega_{\text{max}} & \omega_{\text{lok}}^{E_u} &= 1.30 \omega_{\text{max}} \end{aligned} \quad (6.8b)$$

In Bild 26 schließlich ist das Gesamtspektrum für die gleichen Federkonstanten, jedoch hier mit Berücksichtigung der Rotationsbedingung (6.2), gezeichnet. Es zeigt qualitativ das gleiche Spektrum wie Bild 25 ohne Berücksichtigung der Rotationsbedingung. Allerdings sind die Resonanzfrequenzen durch die zusätzlichen Querfedern etwas (ungefähr 10%) verschoben, z.B. fallen A_{2u} -Resonanz und E_g -Resonanz übereinander:

$$\omega_{\text{res}}^{E_u} = \omega_{\text{res}}^{A_{2u}} = 0.15 \omega_{\text{max}} \quad \omega_{\text{res}}^{E_u} = 0.35 \omega_{\text{max}} , \quad (6.9a)$$

Dagegen sind die lokalisierten Frequenzen praktisch nicht (ungefähr 1%) geändert

$$\omega_{\text{lok}}^{A_{1g}} = 1.48 \omega_{\text{max}} \quad \omega_{\text{lok}}^{E_g} = 1.29 \omega_{\text{max}} \quad (6.9b)$$

$$\omega_{\text{lok}}^{A_{2u}} = 1.18 \omega_{\text{max}} \quad \omega_{\text{lok}}^{E_u} = 1.31 \omega_{\text{max}}$$

Diese geringen Änderungen gegenüber (6.8a) und (6.8b) erklären sich durch die gegenüber den entscheidenden Querfedern f_1 und F_1 relativ kleinen Korrekturfedern, für die man nach (6.2) folgende Werte erhält

$$f_1 = 0.19 f_0 \quad f_2 = -0.02 f_0 \quad f_3 = 0.10 f_0 \quad (6.10)$$

VI.3 Näherungen für die Resonanzfrequenzen

Um die Resonanzfrequenzen für die 100-Hantel-Konfiguration näherungsweise zu berechnen, geht man von Gleichung (3.6) aus, die der Entwicklung der Greenfunktion des Zentralbereichs für kleine Frequenzen darstellt. Mit den Vektoren $s_i^{\mu}(\Gamma; \mu)$ aus der Figur auf Seite 65, die hier zur Abkürzung durch $|\Gamma; \mu\rangle$ gekennzeichnet werden, zerlegt man Gleichung (3.6) nach irreduziblen Unterräumen:

$$G_{zz}^{\Gamma}(\omega) = \sum_{\Gamma, \mu} |\Gamma; \mu\rangle \langle \Gamma; \mu| \frac{1}{M_{\text{eff}}^{\Gamma} \omega^2 - f_{\text{eff}}^{\Gamma} + i M_{\text{eff}}^{\Gamma} \gamma^{\Gamma} \omega} \quad (6.11)$$

mit $f_{\text{eff}}^{\Gamma} = \langle \Gamma; \mu | f_{zz}^{\text{eff}} | \Gamma; \mu \rangle$

$$M_{\text{eff}}^{\Gamma} = \langle \Gamma; \mu | M_{zz}^{\text{eff}} | \Gamma; \mu \rangle \quad (6.12)$$

$$\gamma^{\Gamma} = \langle \Gamma; \mu | \gamma_{zz} | \Gamma; \mu \rangle$$

Die Resonanzfrequenzen sind dann gegeben durch

$$(\omega_{\text{res}}^{\Gamma})^2 \cong \frac{f_{\text{eff}}^{\Gamma}}{M_{\text{eff}}^{\Gamma}} \quad \text{für} \quad \Gamma = E_g, A_{2u}, E_u \quad (6.13)$$

während $f_{\text{eff}}^{A_{1g}}$ wegen Beanspruchung der starken Längsfeder zwischen den Hantelatomen zu groß für eine Resonanz ist.

Zur Berechnung der Dämpfung γ^{Γ} benutzt man Gleichung (3.28) und zerlegt diese nach irreduziblen Darstellungen. Dann erhält man, wenn man noch die Übereinstimmung von $\text{Im } G(\omega)$ und $\text{Im } \hat{G}(\omega)$ für

kleine Frequenzen berücksichtigt

$$\gamma^{\Gamma} \cong \frac{(f_{eff}^{\Gamma})^2}{M_{eff}} \langle \Gamma; \mu | \frac{-1}{\omega} \nabla_m \dot{G}(\omega) | \Gamma; \mu \rangle \quad (6.14)$$

Nach Gleichung (2.34a) ist $\nabla_m \dot{G}_{ij}^{mm}(\omega) \cong -\frac{3\pi\omega}{2m\omega_0^3} \delta_{ij}$ und es ergibt sich folgendes Ergebnis für die Dämpfung

$$\gamma^{\Gamma} \cong 2 \cdot \frac{3\pi}{2m\omega_0^3} \frac{(f_{eff}^{\Gamma})^2}{M_{eff}} \quad \text{für ungerade Symmetrie } (\Gamma = A_{2u}, E_u) \quad (6.15a)$$

$$\gamma^{\Gamma} \cong 0, \quad \text{d.h. } \sim \omega^2 \quad \text{für gerade Symmetrie } (\Gamma = A_g, E_g) \quad (6.15b)$$

Dieser Unterschied der Dämpfung für Schwingungen gerader und ungerader Symmetrie ist für den anderen Anstieg bei kleinen Frequenzen verantwortlich, der in den Bildern 15-24 für die lokalen Schwingungsspektren zu sehen ist.

Im folgenden werden nur die Einsteinnäherung (nur Hantelatome beweglich) untersucht und die Näherung bei der zusätzlich die nächsten Nachbarn der Hantelatome beweglich sind, und zwar im Rahmen des oben verwendeten Federmodells ($f_u = 6.4f_0$, $F_u = 4.8f_0$, $f_{\perp} = -0.36f_0$, $F_{\perp} = -0.62f_0$). Wie in Kapitel V wird dabei zur Vereinfachung auf die Erfüllung der Rotationsbedingung verzichtet.

Sind nur die beiden Hantelatome beweglich, so erhält man für die effektive Masse $M_{eff}^{\Gamma} = M$ und für die effektiven Federkonstanten

$$f_{eff}^{A_{2u}} \cong 3.2 F_{\perp} + 0.8 F_u = 2.688 f_0$$

$$f_{eff}^{E_g} \cong 1.6 F_{\perp} + 2.4 F_u + 2 F_{\perp} = 5.576 f_0 \quad (6.16)$$

$$f_{eff}^{E_u} \cong 1.6 F_u + 2.4 F_{\perp} = 6.816 f_0$$

und daraus dann für die Einsteinfrequenzen (mit $\omega_{\max} = \sqrt{\frac{8f_0}{M}}$)

$$\omega_E^{A_{2u}} = 0.58 \omega_{\max}$$

$$\omega_{\text{res}}^{A_{2u}} = 0.17 \omega_{\max}$$

$$\omega_E^{E_g} = 0.84 \omega_{\max}$$

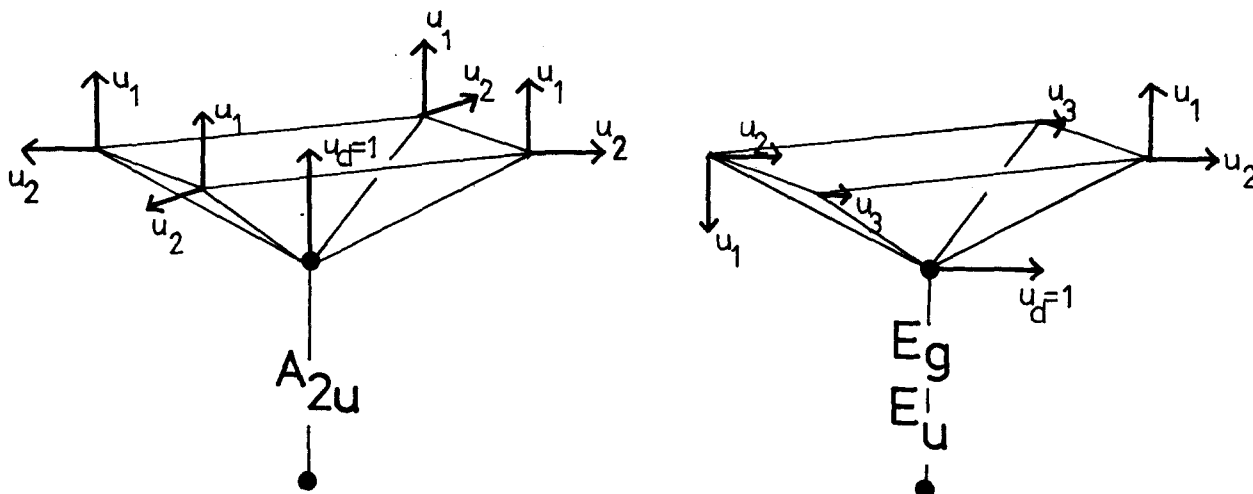
$$\omega_{\text{res}}^{E_g} = 0.13 \omega_{\max} \quad (6.17)$$

$$\omega_E^{E_u} = 0.92 \omega_{\max}$$

$$\omega_{\text{res}}^{E_u} = 0.33 \omega_{\max}$$

Zum Vergleich sind in (6.17) die mit der Greenfunktionsmethode berechneten Resonanzfrequenzen (Spektrum dazu in Bild 25) angegeben, die einen deutlichen Unterschied zu den Einsteinwerten zeigen.

Die Bewegung der nächsten Nachbarn bei Schwingungen mit A- bzw. E-Symmetrie ist in der folgenden Figur dargestellt (sie ist noch entsprechend der g- bzw. u-Symmetrie zu ergänzen)



Hält man alle äußeren Atome fest, so erhält man die Auslenkungen u_n für $u_0 = 1$ aus

$$\begin{aligned} A_{2u}: \quad & (3.5f_0 + 0.2F_{II} + 0.8F_L)u_1 - (0.5f_0 + 0.4F_L - 0.4F_{II})u_2 = 0.2F_{II} + 0.8F_L \\ & - (0.5f_0 + 0.4F_L - 0.4F_{II})u_1 + (4.5f_0 + 0.8F_{II} + 0.2F_L)u_2 = 0.4F_{II} - 0.4F_L \end{aligned} \quad (6.18a)$$

$$\Rightarrow u_1 = 0.073 \quad u_2 = 0.236 \quad (6.18b)$$

$$\begin{aligned} E_g, E_u: \quad & (3.5f_0 + 0.2F_{II} + 0.8F_{\perp})u_1 - (0.5f_0 + 0.4F_{\perp} - 0.4F_{II})u_2 = 0.4F_{II} - 0.4F_{\perp} \\ & - (0.5f_0 + 0.4F_{\perp} - 0.4F_{II})u_1 + (3.5f_0 + 0.8F_{II} + 0.2F_{\perp})u_2 - f_0u_3 = 0.8F_{II} + 0.2F_{\perp} \\ & (4f_0 + 4F_{\perp})u_3 - f_0u_2 = F_{\perp} \end{aligned} \quad (6.19a)$$

$$\Rightarrow u_1 = 0.325 \quad u_2 = 0.452 \quad u_3 = 0.025 \quad (6.19b)$$

Mit diesen Auslenkungen erhält man dann aus Gleichung (3.10a) und (3.10b) die folgenden Näherungen für die effektiven Massen und Federkonstanten und daraus nach (3.14a) die Resonanzfrequenzen:

Zustand	M_{eff}/M	f_{eff}/f_0	$\frac{m \cdot N}{\omega_{res}} / \omega_{max}$	$\frac{Greenfkt.}{\omega_{res}} / \omega_{max}$
A_{2u}	1.244	0.545	0.23	0.17
E_g	1.621	0.846	0.26	0.13
E_u	1.621	2.086	0.40	0.33

Die Übereinstimmung mit den nach der Greenfunktionsmethode berechneten Werten (6.10) ist nicht so gut wie beim Beispiel für die Oktaederlage in Kapitel V, jedoch liegen hier auch die Resonanzfrequenzen höher, so daß die Entwicklung nach kleinen Frequenzen etwas schlechtere Ergebnisse liefert. Außerdem sind hier nur die nächsten Nach-

barn der Hantelatome in der Näherung mitgenommen worden. Besonders für die E_g -Schwingung ist dies zu schlecht. Hier ist nach (6.19b) die Auslenkung der Nachbaratome in (1,1,0)-Richtung etwa halb so groß wie die Auslenkung der Hantelatome. Das bedeutet, daß sich die Resonanzschwingung besonders weit in (1,1,0)-Richtung erstreckt und für eine gute Näherung weitere Atome zu berücksichtigen sind.

IV.4 Näherungen für die lokalisierten Frequenzen

Zur näherungsweisen Berechnung der lokalisierten Frequenzen wird die Molekülnäherung aus Kapitel IV angewendet. Hier besteht das Molekül aus den beiden Hantelatomen und ihren jeweils vier nächsten Nachbarn. Eine Zerlegung von Gleichung (4.10) nach irreduziblen Darstellungen liefert z.B. für den A_{1g} -Zustand folgende Bedingung für die Frequenz der lokalisierten Schwingung:

$$0 = \det \begin{pmatrix} \lambda - (35f_0 + 0.8F_{\perp} + 0.2F_{\parallel}) & -(0.5f_0 + 0.4F_{\perp} - 0.4F_{\parallel}) & 0.4F_{\parallel} + 1.6F_{\perp} \\ -(0.5f_0 + 0.4F_{\perp} - 0.4F_{\parallel}) & \lambda - (4.5f_0 + 0.8F_{\parallel} + 0.2F_{\perp}) & -0.8F_{\parallel} + 0.8F_{\perp} \\ 0.4F_{\parallel} + 1.6F_{\perp} & -0.8F_{\parallel} + 0.8F_{\perp} & \lambda - (2f_0 + 2.2F_{\perp} + 0.8F_{\parallel}) \end{pmatrix} \quad (6.20)$$

Man erhält also eine Gleichung dritten Grades ⁺⁾ für $\lambda = M\omega^2$. Für die spezielle Wahl der Federn wie in Abschnitt VI.3 erhält man daraus als höchste Nullstelle

$$\lambda \approx 17.52 f_0 \quad \Rightarrow \quad \omega_{\text{lok}}^{A_{1g}} \approx 1.480 \omega_{\text{max}} \quad (6.21)$$

⁺⁾ Nach Tabelle 3 kommt der A_{1g} -Zustand in der Gesamtdarstellung des betrachteten Unterraumes dreimal vor.

während der mit der Greenfunktion berechnete Wert $\omega_{\text{lok}}^{A_{1g}} = 1.481 \omega_{\text{max}}$ beträgt.

Für die anderen irreduziblen Darstellungen erhält man auf gleiche Weise eine Gleichung 3. Grades für A_{2u} und Gleichungen 4. Grades für E_g und E_u und daraus folgende Näherungen für die Frequenzen der lokalisierten Moden:

Zustand	$\omega_{\text{lok}}/\omega_{\text{max}}$ durch Näherung	$\omega_{\text{lok}}/\omega_{\text{max}}$ mit Greenfunktion	$M_{\text{eff}}(\omega_{\text{lok}})/M$
A_{1g}	1.480	1.481	1.253
E_g	1.276	1.281	2.745
A_{2u}	1.175	1.190	5.267
E_u	1.302	1.305	2.406

Die Frequenzen der lokalisierten Schwingungen lassen sich also sehr gut aus dieser Näherung bestimmen. Dies liegt an der starken Lokalisierung dieser Schwingungen, die durch den exponentiellen Abfall der Greenschen Funktion zustande kommt. Im Gegensatz dazu sind die resonanten Schwingungen nicht so stark lokalisiert und werden vom umgebenden Gitter stärker beeinflusst. Dies erklärt, weshalb die gleiche Näherung für die Resonanzfrequenzen wesentlich schlechtere Ergebnisse liefert.

VI.5 Mittleres Schwankungsquadrat und Mößbauereffekt

Zur Berechnung des mittleren Schwankungsquadrates $\langle (s_i^m(t))^2 \rangle$ zerlegt man die Auslenkung $s_i^m(t)$ nach Eigenschwingungen $\xi_i^m(t)$

$$s_i^m(t) = \frac{1}{\sqrt{m}} \sum_{\alpha=1}^{3N} A_{\alpha}(t) \xi_i^m(t) \quad (6.22)$$

wobei die Normalkoordinaten $A_{\alpha}(t)$ den klassischen Oszillator-

gleichungen gehorchen. Wie beim linearen Oszillator führt man Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren a_α und a_α^+ ein mit $[a_\alpha, a_\alpha^+] = 1$:

$$A_\alpha(t) = \left(\frac{\hbar}{2\omega_\alpha} \right)^{1/2} (a_\alpha(t) + a_\alpha^+(t)) \quad (6.23)$$

und erhält für den thermischen Mittelwert des Schwankungsquadrates

$$\begin{aligned} \langle (s_i^m(t))^2 \rangle &= \frac{1}{m^m} \sum_{\alpha, \beta} \xi_i^m(\alpha) \xi_i^m(\beta) \frac{\hbar}{2\sqrt{\omega_\alpha \omega_\beta}} \langle (a_\alpha + a_\alpha^+)(a_\beta + a_\beta^+) \rangle \\ &= \frac{1}{m^m} \sum_{\alpha} (\xi_i^m(\alpha))^2 \frac{\hbar}{2\omega_\alpha} 2(n(\omega_\alpha, T) + \frac{1}{2}) \\ &= \sum_{\alpha} (\xi_i^m(\alpha))^2 \frac{\varepsilon(\omega_\alpha, T)}{m^m \omega_\alpha} \end{aligned} \quad (6.24)$$

Hier ist $\varepsilon(\omega_\alpha, T) = \frac{\hbar\omega_\alpha}{2} + \frac{\hbar\omega_\alpha}{\exp \frac{\hbar\omega_\alpha}{k_B T} - 1}$ die innere Energie eines linearen Oszillators der Frequenz ω_α , bzw. $n(\omega_\alpha, T) = (e^{\frac{\hbar\omega_\alpha}{k_B T}} - 1)^{-1}$ die Besetzungszahl des Oszillatorzustandes mit der Energie $\hbar\omega_\alpha$.

Gleichung (6.24) läßt sich mittels des lokalen Spektrums auch schreiben als

$$\langle (s_i^m(t))^2 \rangle = \int_0^\infty d\omega z_{ii}^{mm}(\omega) \frac{\varepsilon(\omega, T)}{m^m \omega^2} \quad (6.25)$$

Für hohe Temperaturen $k_B T \gg \hbar\omega_{\max}$ ist $\varepsilon(\omega, T) \cong k_B T$ und das mittlere Schwankungsquadrat ist gegeben durch

$$\langle (s_i^m(t))^2 \rangle \cong \frac{k_B T}{m^m} \int_0^\infty d\omega z_{ii}^{mm}(\omega) \frac{1}{\omega^2} = \frac{k_B T}{m^m} \left\langle \frac{1}{\omega^2} \right\rangle \quad (6.25a)$$

Für tiefe Temperaturen $k_B T \ll \hbar \omega_{\max}$ ist $\varepsilon(\omega, T) \approx \frac{\hbar \omega}{2}$, also durch Nullpunktschwingungen bestimmt, und es gilt

$$\langle (s_i^m(t))^2 \rangle \approx \frac{\hbar}{2m\omega} \left\langle \frac{1}{\omega} \right\rangle \quad (6.25b)$$

Wenn im lokalen Spektrum eine niederfrequente Resonanzschwingung vorliegt, sind die Mittelwerte $\langle \frac{1}{\omega} \rangle$ und $\langle \frac{1}{\omega^2} \rangle$ wesentlich größer als im idealen Kristall, d.h. der Defekt hat ein großes mittleres Schwankungsquadrat, insbesondere bei hohen Temperaturen T .

Eine zu (6.25) entsprechende Gleichung erhält man für das mittlere Geschwindigkeitsquadrat, indem man den Integranden mit ω^2 multipliziert

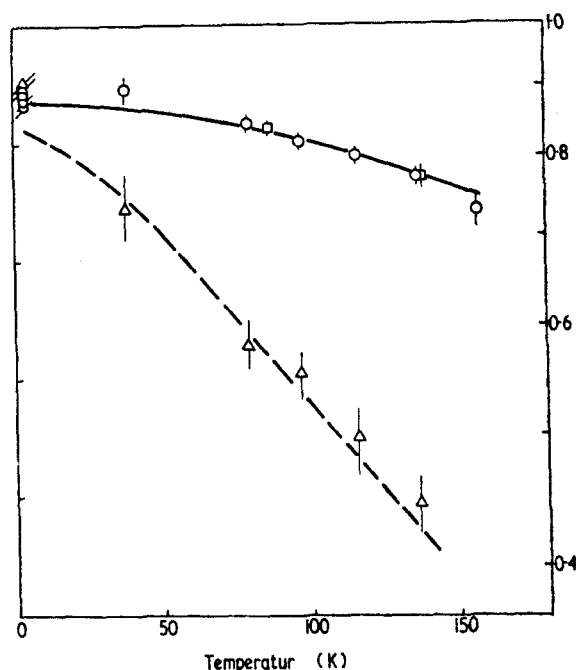
$$\langle (v_i^m(t))^2 \rangle = \frac{1}{m\omega} \int_0^\infty d\omega \, z_{ii}^{mm}(\omega) \varepsilon(\omega, T) \quad (6.26)$$

$$\approx \begin{cases} \frac{k_B T}{m\omega} & \text{für } k_B T \gg \hbar \omega_{\max} \\ \frac{\hbar \langle \omega \rangle}{2m\omega} & \text{für } k_B T \ll \hbar \omega_{\max} \end{cases} \quad (6.26a)$$

Hier sind lokalisierte Schwingungen mit $\omega_{\text{lok}} > \omega_{\max}$ bei kleinen Temperaturen besonders wichtig, da sie wegen des Mittelwertes $\langle \omega \rangle$ zu einem relativ großen Wert von $\langle (v_i^m(t))^2 \rangle$ führen.

Sowohl das mittlere Schwankungsquadrat als auch das mittlere Geschwindigkeitsquadrat lassen sich experimentell durch Messungen des Mößbauereffektes (z.B. für Fe^{57} oder Au^{197} -Fremdatome) bestimmen. Die Intensität der Mößbauerlinie ist proportional zu dem Debye-Waller-Faktor $e^{-2W} = e^{-\langle (k \cdot s^m)^2 \rangle}$ ($\hbar k$ = Impuls der ausgesendeten γ -Quanten) und wird also durch das mittlere Schwankungsquadrat in $\hbar$ -Richtung gegeben. Der quadratische Dopplereffekt $\frac{\Delta \omega_D}{\omega_D} = - \frac{\langle (v_{\parallel}^m, v_{\parallel}^m) \rangle}{2c^2}$ (c = Lichtgeschwindigkeit, ω_D = Frequenz des γ -Quants) wird durch das mittlere Geschwindigkeitsquadrat bestimmt.

Vogl, Mansel, Vogl [18] haben den Debye-Waller-Faktor und den quadratischen Dopplereffekt für Fe^{57} in Al vor und nach Neutronenbestrahlung gemessen. Das untenstehende Bild zeigt ihre Ergebnisse für den Debye-Waller-Faktor:



Die obere Kurve gibt die Mößbauerintensität für die Unbestrahlte Probe an, die untere Kurve wurde nach Bestrahlung bei 4°K und nach Erholung bei 160°K gemessen. Sie zeigt eine deutliche Abnahme des Debye-Waller-Faktors, besonders bei höheren Temperaturen. Diese Ergebnisse können erklärt werden, wenn man annimmt, daß das Fe^{57} -Atom vorher auf einem substitutionellen Platz und nachher auf einem Zwischengitterplatz (wahrscheinlich als gemischte Al-Fe-Hantel in 100-Richtung) liegt und in dieser Position niederfrequente Resonanzschwingungen durchführt. Noch größer als bei Neutronenbestrahlung ist die Abnahme des Debye-Waller-Faktors bei elektronenbestrahltem Al, wie neuere Ergebnisse von Vogl, Mansel, Vogl [17] zeigen. Dies deutet darauf hin, daß die Effekte bei Neutronenbestrahlung zu einem großen Teil von kleinen Zwischengitteratomklustern herrühren, die wie Zwischengitteratome auch eine Erhöhung des mittleren Schwingungsquadrates hervorzurufen scheinen.

Zum Vergleich zu diesen experimentellen Ergebnisse ist in Bild 27 und 28 das mittlere Schwankungsquadrat und das mittlere Geschwindigkeitsquadrat als Funktion der Temperatur für das Hantelmodell aus Kapitel VI.1 aufgetragen. Dabei sind $\langle (s_x^d)^2 \rangle$ und $\langle (s_z^d)^2 \rangle$ bzw. $\langle (v_x^d)^2 \rangle$ und $\langle (v_z^d)^2 \rangle$ für ein Hantelatom numerisch mittels der lokalen Spektren (6.11) für x- und z-Richtung berechnet worden. Es zeigt sich die erwartete Vergrößerung des Schwankungsquadrat gegenüber dem idealen Schwankungsquadrat, insbesondere bei hohen Temperaturen. Da für ein Nachbaratom der Hantel das lokale Spektrum wesentlich mehr dem idealen Spektrum gleicht, kann man mit hoher Wahrscheinlichkeit ausschließen, daß das Fe^{57} -Atom auf einem Nachbarplatz sitzt.

VII Viele statistisch verteilte Defekte

VII.1 Mittlere Greensche Funktion

In den vorangegangenen Kapiteln wurde nur das lokale Schwingungsspektrum eines Einzeldefektes in einem unendlichen Kristall und das Schwingungsverhalten seiner nächsten Nachbarn untersucht. Viele physikalische Eigenschaften (z.B. Änderung der Phononendispersionskurven oder Änderung der spezifischen Wärme) werden jedoch durch das Schwingungsverhalten des ganzen Kristalls bestimmt, der immer eine Vielzahl von Punktdefekten enthält. Dieses Schwingungsverhalten wird beschrieben durch folgende Greenfunktion:

$$G(\omega) = \dot{G}(\omega) + \dot{G}(\omega) \varphi(\omega) G(\omega) \quad \varphi(\omega) = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha}(\omega) \quad (7.1)$$

Hier beschreibt $\varphi(\omega)$ die gesamte Änderung der Kopplungskonstanten und Massen durch die Punktdefekte. Näherungsweise ist φ die Summe der Änderungen φ_{α} der Einzeldefekte, sofern Überlappungseffekte ausgeschlossen werden. Für Kristalle mit einer kleinen Konzentration von Defekten sollte dies zulässig sein.

Formal kann man Gleichung (7.1) lösen, wenn man in Analogie zur t-Matrix des Einzeldefektes (2.4c) eine T-Matrix für den gesamten Kristall einführt.

$$T(\omega) = \varphi(\omega) + \varphi(\omega) \dot{G}(\omega) T(\omega) = \varphi(\omega) \frac{1}{1 - \dot{G}(\omega) \varphi(\omega)} \quad (7.2)$$

Dann erhält man für $G(\omega)$:

$$G(\omega) = \dot{G}(\omega) + \dot{G}(\omega) T(\omega) G(\omega) \quad (7.3)$$

Diese formale Lösung für $G(\omega)$ ist für praktische Anwendungen unbrauchbar, da man zur Berechnung von T die Positionen aller

Defekte wissen muß. (Selbst bei einer sehr kleinen Konzentration $c = \frac{N_d}{N} \approx 10^{-4}$ sind dies immerhin $3 \cdot 10^{19}$ Zahlenwerte)

Die makroskopischen Eigenschaften eines solchen defekten Kristalls hängen jedoch nicht von den genauen Positionen aller N_d Defekte ab, sondern nur von dem Defekttyp und von der Konzentration c . Daher kann man die Greensche Funktion $G(\omega)$ mitteln über alle möglichen Konfigurationen aller Defekte, die makroskopisch äquivalent sind. Das Ergebnis einer solchen Konfigurationsmittelung sollte mit einer Volumenmittelung übereinstimmen:

$$\langle G_{ij}^{mn}(\omega) \rangle_{\text{Konf.}} = \overline{G_{ij}^{mn}(\omega)}^{\text{Vol}} = \frac{1}{N} \sum_{\underline{n}'} G_{i, n'}^{m-n', n-n'}(\omega) \quad (7.4)$$

Aus Gleichung (7.3) erhalten wir nach Mittelung, da $\dot{G}(\omega)$ unabhängig von der Defektanordnung ist:

$$\langle G(\omega) \rangle = \dot{G}(\omega) + \dot{G}(\omega) \langle T(\omega) \rangle \dot{G}(\omega) \quad (7.5)$$

Es erweist sich als zweckmäßig, eine effektive Änderung $\Sigma(\omega)$ der Kopplungsmatrix $\hat{\Phi}$ des idealen Kristalls einzuführen, so daß

$$\begin{aligned} \langle G(\omega) \rangle &= \dot{G}(\omega) + \dot{G}(\omega) \Sigma(\omega) \langle G(\omega) \rangle \\ &= \frac{1}{m\omega^2 - \hat{\Phi} - \Sigma(\omega)} \end{aligned} \quad (7.6)$$

Infolge der Mittelwertbildung hat $\langle G(\omega) \rangle$ und damit auch $\Sigma(\omega)$ die Periodizität und alle Symmetrien des "mittleren" Gitters, d.h. im wesentlichen die gleichen Symmetrien wie $\hat{\Phi}$.

Dadurch wird das Problem erheblich vereinfacht, denn die Eigenfunktionen von $(\hat{\Phi} + \Sigma(\omega))$ sind wie die Eigenfunktionen von $\hat{\Phi}$ ebene Wellen.

Um $\Sigma(\omega)$ zu berechnen, vergleicht man die Gleichungen (7.5) und (7.6) und erhält

$$\langle T \rangle \dot{G} = \Sigma \langle G \rangle = \Sigma (1 + \dot{G} \langle T \rangle) \dot{G} \quad (7.7)$$

und daraus

$$\Sigma(\omega) = \langle T(\omega) \rangle \frac{1}{1 + \dot{G}(\omega) \langle T(\omega) \rangle} \quad \langle T(\omega) \rangle = \left\langle \frac{1}{1 - \varphi \dot{G}} \varphi \right\rangle \quad (7.8)$$

Die Eigenschaften von Σ werden also auch durch $\dot{G}$ bestimmt:

Σ ist gitterperiodisch ($\Sigma_{ij}^{mn} = \Sigma_{ij}^{(m-n)}$) und symmetrisch ($\Sigma_{ij}^{mn} = \Sigma_{ji}^{nm}$) wie $\dot{\Phi}$, aber frequenzabhängig und komplex infolge der Abhängigkeit von $\dot{G}(\omega)$.

Wegen der Gitterperiodizität stellt man zweckmäßig $\langle G(\omega) \rangle$ durch seine Fouriertransformierte $G_{ij}(\underline{k}, \omega)$ dar:

$$\langle G_{ij}^{mn}(\omega) \rangle = \frac{1}{V_3} \int_{V_3} d\underline{k} G_{ij}(\underline{k}, \omega) e^{i \underline{k} \underline{R}^h} \quad h = \underline{m} - \underline{n} \quad (7.9)$$

für die man aus Gleichung (7.6) erhält

$$\sum_{\underline{e}} (M \omega^2 \delta_{ie} - \dot{\Phi}_{ie}(\underline{k}) - \Sigma_{ie}(\underline{k}, \omega)) G_{ej}(\underline{k}, \omega) = \delta_{ij}$$

$$\dot{\Phi}_{ij}(\underline{k}) = \sum_{\underline{h}} \dot{\Phi}_{ij}^{(\underline{h})} e^{-i \underline{k} \underline{R}^h} \quad \Sigma_{ij} = \sum_{\underline{h}} \Sigma_{ij}^{(\underline{h})}(\omega) e^{-i \underline{k} \underline{R}^h} \quad (7.10)$$

Gleichung (7.10) läßt sich nach Polarisationsvektoren

$e_i^\sigma(\underline{k}, \omega)$, $\sigma = 1, 2, 3$ zerlegen, die als Eigenvektoren von $[\dot{\Phi}_{ij}(\underline{k}) + \Sigma_{ij}(\underline{k}, \omega)]$ definiert sind, und dadurch parametermäßig von ω abhängen:

$$\sum_{\underline{e}} \left(\Phi_{ie}(\underline{k}) + \Sigma_{ie}(\underline{k}, \omega) \right) e_e^{\sigma}(\underline{k}, \omega) = \Lambda_{\sigma}(\underline{k}, \omega) e_i^{\sigma}(\underline{k}, \omega) \quad (7.11)$$

Da Φ_{ij}^{mn} und Σ_{ij}^{mn} symmetrisch sind, gilt $\Phi_{ie}(\underline{k}) = \Phi_{ei}(\underline{k})$ und $\Sigma_{ie}(\underline{k}) = \Sigma_{ei}(\underline{k})$, falls die Inversionssymmetrie erhalten bleibt. Daher sind die Polarisationsvektoren orthonormiert

$$\sum_i e_i^{\sigma}(\underline{k}, \omega) e_i^{\sigma'}(\underline{k}, \omega) = \delta^{\sigma\sigma'} \quad (7.12)$$

Die Eigenwerte $\Lambda_{\sigma}(\underline{k}, \omega)$ sind komplex, da $\Sigma(\omega)$ komplex ist. Damit erhält man folgendes Ergebnis für die mittlere Greenfunktion des defekten Kristalls

$$\langle G_{ij}^{mn}(\omega) \rangle = \sum_{\sigma} \frac{1}{V_B} \int_{V_B} d\underline{k} G_{\sigma}(\underline{k}, \omega) e_i^{\sigma}(\underline{k}, \omega) e_j^{\sigma}(\underline{k}, \omega) e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}^{m-n}} \quad (7.13)$$

mit

$$G_{\sigma}(\underline{k}, \omega) = \frac{1}{m\omega^2 - \Lambda_{\sigma}(\underline{k}, \omega)} = \frac{1}{m\omega^2 - \Lambda'_{\sigma}(\underline{k}, \omega) - i\Lambda''_{\sigma}(\underline{k}, \omega)} \quad (7.13a)$$

Für den praktisch sehr wichtigen Fall, daß der Vektor $\underline{k}$ in einer der Hauptsymmetrierichtungen (1,0,0), (1,1,0) oder (1,1,1) eines kubischen Kristalls liegt, werden die Polarisationsvektoren $e_i^{\sigma}(\underline{k}, \omega)$ allein durch die Symmetrie bestimmt und sind unabhängig von ω dieselben wie im idealen Kristall. Dann ist

$$\begin{aligned} \Lambda_{\sigma}(\underline{k}, \omega) &= \sum_{ij} \dot{e}_i^{\sigma}(\underline{k}) \left\{ \Phi_{ij}(\underline{k}) + \Sigma_{ij}(\underline{k}, \omega) \right\} \dot{e}_j^{\sigma}(\underline{k}) \\ &= m\omega_{\sigma}^2(\underline{k}) + \Sigma_{\sigma}(\underline{k}, \omega) \end{aligned} \quad (7.14)$$

Diese Gleichung soll nun für den Fall kleiner Konzentration c nach c entwickelt werden, wodurch sich das Problem der Berechnung von $\langle G \rangle$ deutlich vereinfacht. Für die mittlere T-Matrix und für Σ gilt bis auf Glieder der Ordnung c^2 :

$$\langle T(\omega) \rangle \cong \Sigma(\omega) \cong N_d \langle t_\alpha(\omega) \rangle_{\text{über } \alpha} \quad (7.15)$$

$$\text{bzw. } \Sigma_{ij}^{mn}(\omega) \cong \frac{N_d}{N} \sum_{i'} t_{i'}^{m-n', n-n'}(\omega) \quad +)$$

wenn man mit $t_\alpha = \varphi_\alpha + \varphi_\alpha \hat{G} t_\alpha$ die t-Matrix des Einzeldefektes α bezeichnet. In dieser Näherung ist dann

$$\Lambda_\sigma(\underline{k}, \omega) = m \omega_\sigma^2(\underline{k}) + c t_\sigma(\underline{k}, \omega) \quad (7.16)$$

mit

$$t_\sigma(\underline{k}, \omega) = \sum_{\substack{n, m \\ i, j}} e^{-i \underline{k} \underline{R}^m} \hat{e}_i^\sigma(\underline{k}) t_{ij}^{mn}(\omega) \hat{e}_j^\sigma(\underline{k}) e^{i \underline{k} \underline{R}^n} \quad (7.17)$$

$$= \langle \underline{k} \sigma | t(\omega) | \underline{k} \sigma \rangle$$

+)

Falls der Defekt eine Vorzugsorientierung hat (z.B. 100-Hantel) ist neben dieser Volumenmittelung noch eine Orientierungsmittelung vorzunehmen.

VII.2 Änderung der Phononendispersionskurven

Durch inelastische Neutronenstreuung mißt man die Zustandsdichte $\chi_\sigma(\underline{k}, \omega)$ für einen vorgegebenen Impulsübertrag $\underline{k}$:

$$\chi_\sigma(\underline{k}, \omega) = - \frac{2m\omega}{\pi} \operatorname{Im} G_\sigma(\underline{k}, \omega) \quad (7.18)$$

$$\approx \frac{2m\omega}{\pi} \frac{c t_\sigma''(\underline{k}, \omega)}{\{m\omega^2 - m\omega_\sigma^2(\underline{k}) - c t_\sigma'(\underline{k}, \omega)\}^2 + \{c t_\sigma''(\underline{k}, \omega)\}^2} \quad +)$$

Im idealen Kristall ($c \rightarrow 0$) ist

$$\chi_\sigma(\underline{k}, \omega) = 2\omega \delta(\omega^2 - \omega_\sigma^2(\underline{k})) = \delta(\omega - \omega_\sigma(\underline{k})) \quad (7.19)$$

Die Phononen des Kristalls werden also durch δ -funktionsartige Maxima dieser Zustandsdichte in der $\underline{k}$ - ω -Ebene dargestellt.

Im defekten Kristall ($c \ll 1$) werden diese Phononenlinien verschoben um

$$\Delta \omega_\sigma(\underline{k}) = \frac{c}{2m\omega_\sigma(\underline{k})} t_\sigma'(\underline{k}, \omega) \quad (7.20a)$$

und verbreitert um

$$\gamma_\sigma(\underline{k}) = \frac{c}{2m\omega_\sigma(\underline{k})} t_\sigma''(\underline{k}, \omega) \quad (7.20b)$$

^{+) Es ist $t_\sigma' = \operatorname{Re} t_\sigma$, $t_\sigma'' = \operatorname{Im} t_\sigma$.}

da man für $\epsilon \ll 1$ in der t-Matrix ω durch $\omega_\sigma(\underline{k})$ ersetzen kann. Zusätzlich können jedoch neue Linien entstehen, die weiter unten diskutiert werden.

Die Änderung der Phononendispersionskurven wird also für kleine Konzentrationen durch die t-Matrix des Einzeldefektes bestimmt, welche gegeben ist durch:

$$t(\omega) = \varphi_\alpha + \varphi_\alpha \dot{G}(\omega) t(\omega) \quad (7.21)$$

$$\text{oder } t(\omega) = \varphi_\alpha + \varphi_\alpha G(\omega) \varphi_\alpha \quad \text{mit} \quad G(\omega) = \dot{G}(\omega) \frac{1}{1 - \varphi_\alpha \dot{G}(\omega)}$$

Falls eine Resonanz vorliegt, kann man $G(\omega)$ näherungsweise nach Kapitel III durch folgenden Ausdruck ersetzen

$$G(\omega) \cong \frac{|0\rangle\langle 0|}{m(\omega^2 - \omega_{res}^2 + i\gamma\omega)} \quad (7.22)$$

wenn $|0\rangle$ der dort durch $\tilde{u}^m$ bezeichnete normierte "Zerfallszustand" ist. Die Dämpfung γ ist dabei für ungerade Symmetrie ($\tilde{u}^m = \tilde{u}^{-m}$) konstant und für gerade Symmetrie ($\tilde{u}^m = -\tilde{u}^{-m}$) proportional zu ω^2 .

Mit dieser Darstellung für $G(\omega)$ erhält man mit (7.21) aus (7.17)

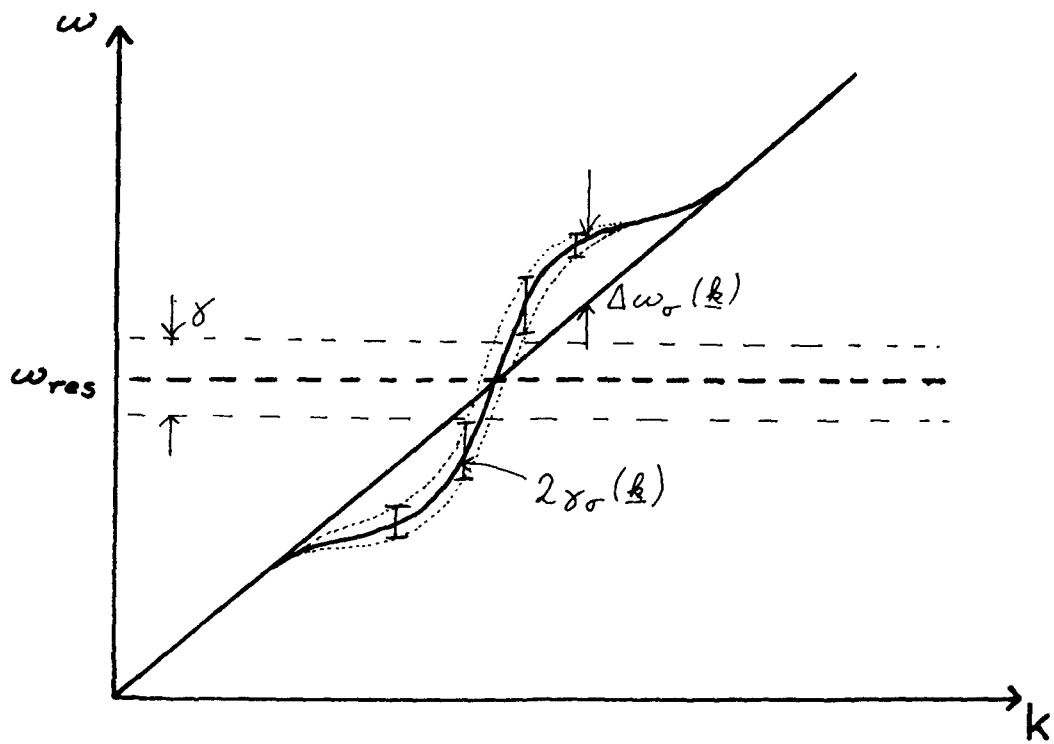
$$t_\sigma(\underline{k}, \omega) = \langle \underline{k}\sigma | \varphi_\alpha | \underline{k}\sigma \rangle + \frac{|\langle \underline{k}\sigma | \varphi_\alpha | 0 \rangle|^2}{m} \frac{1}{\omega^2 - \omega_{res}^2 + i\gamma\omega} \quad (7.23)$$

und daraus

$$\Delta \omega_\sigma(\underline{k}) \cong \frac{c}{2m\omega_\sigma(\underline{k})} \frac{|\langle \underline{k}\sigma | \varphi_\alpha | 0 \rangle|^2}{m} \frac{\omega_\sigma^2(\underline{k}) - \omega_{res}^2}{(\omega_\sigma^2(\underline{k}) - \omega_{res}^2)^2 + \gamma^2 \omega_\sigma^2(\underline{k})} \quad (7.24a)$$

$$\gamma_\sigma(\underline{k}) \cong \frac{c}{2m\omega_\sigma(\underline{k})} \frac{|\langle \underline{k}\sigma | \varphi_\alpha | 0 \rangle|^2}{m} \frac{\gamma \omega_\sigma(\underline{k})}{(\omega_\sigma^2(\underline{k}) - \omega_{res}^2)^2 + \gamma^2 \omega_\sigma^2(\underline{k})} \quad (7.24b)$$

Diese Ergebnisse sind in folgender Figur in der $\underline{k}$ - ω -Ebene ver-



In der Nähe der Resonanz tritt also eine deutliche Verschiebung und Verbreiterung der Phononenlinien auf.

Der charakteristische Resonanzeffekt bei den Phononendispersionskurven hängt entscheidend davon ab, ob der Resonanzzustand $|0\rangle$ gerade und ungerade Symmetrie hat. Dies erkennt man, wenn man in

$\langle \underline{k}\sigma | \varphi_\alpha | 0 \rangle$ die ebene Welle $e^{i\underline{k}\underline{R}^m}$ für kleine $k = |\underline{k}|$ entwickelt

$$|\underline{k}\sigma\rangle_i^m = \hat{e}_i^\sigma(\underline{k}) e^{i\underline{k}\underline{R}^m} \cong \hat{e}_i^\sigma(\underline{k}) \left\{ 1 + i\underline{k}\underline{R}^m - \frac{1}{2}(\underline{k}\underline{R}^m)^2 \right\} \quad (7.25)$$

Der erste Term liefert nur einen Beitrag $\sim \omega^2 \sim k^2$ bei Massendefekten, da er sonst wegen der Translationssymmetrie von φ_α ganz verschwindet. Damit ist

$$|\langle \underline{k}\sigma | \varphi_\alpha | 0 \rangle|^2 \cong \left| \sum_{\substack{nm \\ ij \in e}} \hat{e}_i^\sigma(\underline{k}) k_e R_e^{\frac{n}{e}} \varphi_{ij}^{\frac{nm}{e}} \tilde{u}_j^{\frac{m}{e}} \right|^2 + O(k^4) \quad (7.26)$$

Hier ist der erste Term für gerade Symmetrie von $\tilde{u}$ proportional zu k^2 und verschwindet für ungerade Symmetrie, so daß gilt

$$|\langle \underline{k}\sigma | \varphi_\alpha | 0 \rangle|^2 \sim \begin{cases} k^2 & \text{für g-Symmetrie} \\ k^4 & \text{für u-Symmetrie} \end{cases} \quad (7.27)$$

Dies bedeutet, daß die Resonanzzustände ungerader Symmetrie für $k \rightarrow 0$ einen verschwindenden Beitrag liefern, also nichts zu der Änderung der elastischen Konstanten beitragen können, was in Abschnitt VII,3 diskutiert wird.

Bei der 100-Hantel kann praktisch nur die E_g -Resonanz die Phononenlinien ändern, nicht jedoch die A_{2u} -Resonanz, da das Matrixelement $\langle \underline{k}\sigma | \varphi_\alpha | 0 \rangle$ zu klein ist.

Schober, Tewary, Dederichs [28] haben den Einfluß von Zwischengitteratomen auf die Dispersionskurven anhand eines Federmodells für die 100-Hantel in Al untersucht. Bild 29 zeigt als Ergebnis

die Änderung $\frac{\Delta \omega_{\sigma}(\underline{k})}{c \omega_{\sigma}(\underline{k})}$ für eine transversale Welle mit $\underline{e}^t = (1, 0, 0)$ und $\underline{k} = (0, 0, k)$ (Hantel in z-Richtung). Die durchgezogene Kurve gibt den sehr großen Beitrag der E_g -Resonanz wieder, der genau das Verhalten von Gleichung (7.24a) und (7.27) zeigt. Der Beitrag der A_{2u} -Schwingung ist sehr klein. Bild 30 zeigt die zugehörigen Breiten $\frac{\gamma_{\sigma}(\underline{k})}{c \omega_{\sigma}(\underline{k})}$ (Gleichung (7.24b)). Zusätzlich zu den verschobenen Phononenlinien erhält man neue Maxima in der Nähe der Resonanzfrequenz $\omega \approx \omega_{res}$. Denn für $|m(\omega^2 - \omega_{\sigma}^2(\underline{k}))| \approx |m(\omega_{res}^2 - \omega_{\sigma}^2(\underline{k}))| \gg c |t_{\sigma}(\underline{k}, \omega)|$ erhält man aus Gleichung (7.18)

$$\varepsilon_{\sigma}(\underline{k}, \omega) \approx \frac{c |\langle \underline{k} \sigma | \varphi_{\alpha} | 0 \rangle|^2}{m^2 (\omega_{res}^2 - \omega_{\sigma}^2(\underline{k}))^2} \frac{2}{\pi} \frac{\gamma \omega^2}{(\omega^2 - \omega_{res}^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (7.28)$$

Dieses neue "Resonanzband" hat unabhängig von $\underline{k}$ Maxima bei $\omega = \omega_{res}$ und eine konstante Breite γ . Lediglich die Intensität ist $\underline{k}$ -abhängig und proportional zu c .

Diese neue Linie schneidet die Phononenlinie $\omega^2 = \omega_{\sigma}^2(\underline{k})$ bei $\omega^2 = \omega_{res}^2 = \omega_{\sigma}^2(\underline{k})$. Es hängt jetzt entscheidend davon ab, wie groß die Dämpfung γ der Resonanz und die konzentrationsabhängige Dämpfung $\gamma_{\sigma}(\underline{k})$ der ebenen Wellen sind, ob das durch Gleichung (7.20) beschriebene Verhalten (Verschiebung und Verbreiterung der idealen Linie) oder eine Aufspaltung auftritt, die man bei Kreuzung zweier Linien im dämpfungsfreien Fall erwartet.

$G_{\sigma}(\underline{k}, \omega)$ ist im Fall einer Resonanz gegeben durch:

$$G_{\sigma}(\underline{k}, \omega) = \frac{1}{m(\omega^2 - \omega_{\sigma}^2(\underline{k})) - c \frac{|\langle \underline{k} \sigma | \varphi_{\alpha} | 0 \rangle|^2}{m(\omega^2 - \omega_{res}^2 + i\gamma\omega)}} \quad (7.29)$$

wobei als Bedingung für die t-Matrix-Näherung

$$m \omega_{\sigma}^2(\underline{k}) \gg c \frac{|\langle \underline{k} \sigma | \varphi_{\alpha} | 0 \rangle|^2}{m \gamma \omega_{res}} \quad (7.29a)$$

vorausgesetzt wurde.

Für $c \rightarrow 0$ kann man in (7.29) in dem konzentrationsabhängigen Term ω^2 durch $\omega_\sigma^2(k)$ ersetzen, falls gilt

$$\omega^2 - \omega_{res}^2 \ll \gamma \omega \quad (7.30)$$

Verschiebung und Verbreiterung der Phononenlinien bestimmt sich dann aus

$$m \omega^2 = m \omega_\sigma^2(k) + \frac{c |\langle \hat{A}_\sigma | \varphi_\alpha | 0 \rangle|^2}{m (\omega_\sigma^2(k) - \omega_{res}^2 + i \gamma \omega_\sigma(k))} \quad (7.31)$$

woraus Gleichung (7.24a) für $\Delta \omega_\sigma(k)$ und Gleichung (7.24b) für die Breite $\gamma_\sigma(k)$ folgen. Setzt man dieses Ergebnis in Gleichung (7.30) ein, so erhält man als Bedingung

$$2 \gamma_\sigma(k) \ll \gamma \quad (7.32)$$

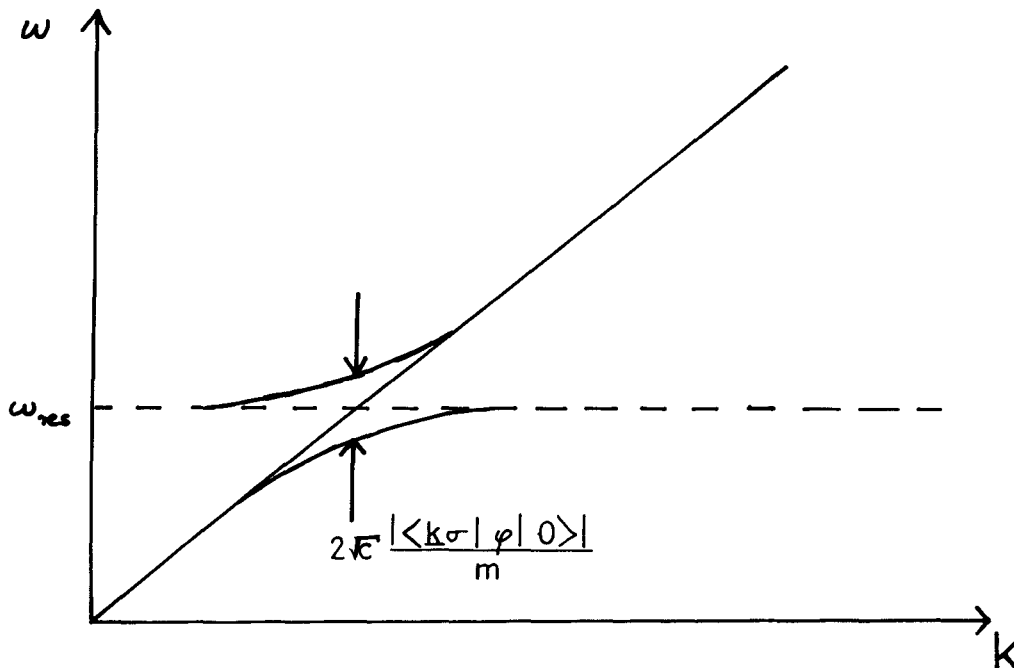
Falls jedoch für höhere Konzentration $2 \gamma_\sigma(k) \gg \gamma$ ist, Bedingung (7.29a) aber noch erfüllt ist, kann man in Gleichung (7.29) γ gegenüber $\omega^2 - \omega_{res}^2$ vernachlässigen. Daraus erhält man für die Phononenlinien

$$m (\omega^2 - \omega_\sigma^2(k)) = c \frac{|\langle \hat{A}_\sigma | \varphi_\alpha | 0 \rangle|^2}{m (\omega^2 - \omega_{res}^2)} \quad (7.33a)$$

Dies beschreibt eine Aufspaltung der Linien $\omega^2 = \omega_{res}^2$ und $\omega^2 = \omega_\sigma^2(k)$ die in untenstehender Figur dargestellt ist.

Speziell für $\omega_\sigma(\mathbf{k}) = \omega_{res}$ ist z.B.

$$\omega^2 = \omega_{res}^2 \pm \frac{|\langle \mathbf{A} \sigma | \varphi | 0 \rangle|}{m} \sqrt{c} \quad (7.33b)$$



Während Resonanzschwingungen also die Phononendispersionskurven deutlich ändern können, ist dies bei lokalisierten Schwingungen nicht der Fall. Analog zu (7.23) läßt sich $G(\omega)$ in der Nähe von ω_{coh} darstellen als

$$G(\omega) = \frac{|0\rangle\langle 0|}{m(\omega^2 - \omega_{coh}^2) + i\Gamma} \quad (7.34)$$

Hier ist durch $|0\rangle$ der lokalisierte Schwingungszustand bezeichnet. In harmonischer Näherung ist die Dämpfung $\Gamma = 0$, aber anharmonische Effekte machen $\Gamma \neq 0$ und es entsteht analog zum Resonanzband (7.28) ein lokalisiertes Band bei $\omega^2 = \omega_{coh}^2$. Dieses Band liegt außerhalb des normalen Phononenspektrums und verursacht daher keinen spektakulären Effekt bei den Dispersionskurven.

VII.3 Änderung der elastischen Konstanten

Das elastische Verhalten des defekten Kristalls wird durch die statische Greenfunktion $\langle G(\omega=0) \rangle$ beschrieben, die ihrerseits durch die statischen effektiven Kopplungskonstanten $\Phi + \Sigma(\omega=0)$ bestimmt wird

$$\langle G(0) \rangle = -\frac{1}{\Phi + \Sigma(0)} = -\frac{1}{V_B} \int d\mathbf{k} \sum_{\sigma} \frac{|\mathbf{k}_{\sigma}\rangle \langle \mathbf{k}_{\sigma}|}{\Lambda_{\sigma}(\mathbf{k}, 0)} \quad (7.35)$$

Für lange Wellen ($k \rightarrow 0$) bzw. große Abstände ($|\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^n| \rightarrow \infty$) geht die Greenfunktion $\langle G^{nn} \rangle$ über in die elastische Greenfunktion, die durch die elastischen Konstanten C_{ijkl} bestimmt ist. Es ist

$$\begin{aligned} \Lambda_{\sigma}(\mathbf{k}, 0) &= \sum_{ij} \hat{e}_i^{\sigma}(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{h}} \left\{ \Phi_{ij}^{(\mathbf{h})} + \Sigma_{ij}^{(\mathbf{h})}(0) \right\} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}^{\mathbf{h}}} \hat{e}_j^{\sigma}(\mathbf{k}) \\ &\approx \sum_{ijmn} \hat{e}_i^{\sigma} V_z C_{ijkl} \hat{e}_j^{\sigma} k_l k_m \quad \text{für } k \rightarrow 0 \end{aligned} \quad (7.36)$$

Da für kleine Konzentrationen $\Sigma(0) \approx N_d \langle t(0) \rangle$ gilt, erhält man in dieser Näherung für die Änderung der elastischen Konstanten

$$\Delta C_{ijkl} = \frac{c}{V_z} \sum_{mn} R_j^m + t_{iA}^{mn}(0) R_l^n \quad (7.37)$$

Für Kristalle mit kubischer Symmetrie führt man zweckmäßigerweise durch

$$\sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl}^{(\nu)} = c^{(\nu)} \varepsilon_{ij}^{(\nu)} \quad \text{mit} \quad \sum_{ij} \varepsilon_{ij}^{(\nu)} \varepsilon_{ji}^{(\nu')} = \delta^{\nu\nu'} \quad (7.38)$$

definierte orthonormierte Elementarverformungen $\varepsilon_{ij}^{(\nu)} = \varepsilon_{ji}^{(\nu)}$ ($\nu = 1, \dots, 6$) ein. Die Eigenwerte $c^{(\nu)}$ hängen direkt mit den elastischen Konstanten c_{11}, c_{12}, c_{44} zusammen

$$\begin{aligned} c^{(1)} &= c_{11} + 2c_{12} \\ c^{(2)} &= c_{11} - c_{12} = c^{(3)} \\ c^{(4)} &= 2c_{44} = c^{(5)} = c^{(6)} \end{aligned} \quad (7.38a)$$

Für die Änderungen $\Delta c^{(\nu)}$ erhält man aus (7.37)

$$\Delta c^{(\nu)} = \frac{c}{V_2} \sum_{\substack{m \\ ijkl}} \varepsilon_{ij}^{(\nu)} R_j^m t_{ik}^{mn}(0) R_l^m \varepsilon_{kl}^{(\nu)} = \frac{c}{V_2} (\varepsilon^{\nu} \underline{R}, t^{\nu} \underline{R}) \quad (7.39)$$

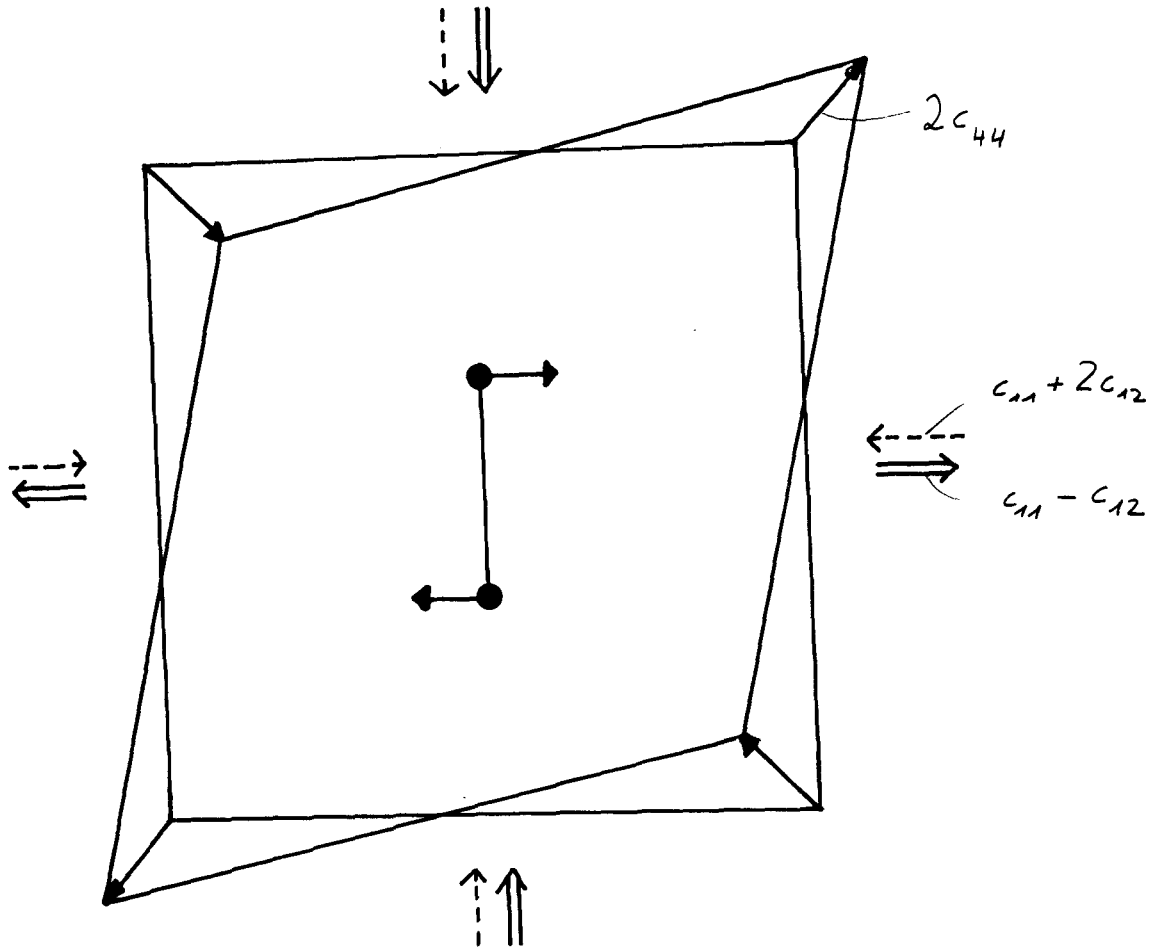
Nach Gleichung (7.21) und (7.22) ist $t(0)$ beim Auftreten einer niederfrequenten Resonanzschwingung gegeben durch

$$t(0) = \varphi_\alpha - \varphi_\alpha \frac{10 \langle 0 |}{m \omega_{res}^2} \varphi_\alpha \quad (7.40)$$

Hier ist wegen der tiefliegenden Resonanzfrequenz der zweite Term entscheidend, der große und negative Änderungen der elastischen Konstanten hervorruft.

Aus Gleichung (7.39) folgt wegen $\varepsilon \underline{R}^m = -\varepsilon \underline{R}^{-m}$, daß nur Resonanzzustände mit gerader Symmetrie einen Beitrag zu der Änderung der elastischen Konstanten geben. Bei der 100-Hantel wird also die E_g -Resonanz, nicht jedoch A_{1u} - oder E_u -Resonanz das elastische Verhalten beeinflussen. Weiter folgt aus Symmetriegründen, daß die homogenen Verformungen $\varepsilon^{(\nu)} \underline{R}$, $\nu = 1, 2, 3$ gegenüber Symmetrioperationen der tetragonalen D_{4h} -Symmetrie sich anders transformieren als der E_g -Zustand. Also bewirkt die E_g -Resonanz nur eine Änderung des Modul c_{44} und läßt $c_{11} + 2c_{12}$ und $c_{11} - c_{12}$ unverändert. Dies kann man sich auch anschaulich an folgendem

Bild klarmachen



Bei der eingezeichneten (1,1,0)-Scherung (die zum Modul $2c_{44}$ gehört) wird die Hantel entsprechend dem E_g -Zustand ausgelenkt. Dagegen wird diese Auslenkung weder durch die Kompression (zum Modul $c_{11} + 2c_{12}$), angedeutet durch gestrichelte Pfeile, noch durch die 100-Scherung (zum Modul $c_{11} - c_{12}$), angedeutet durch Doppelpfeile, hervorgerufen.

Dederichs, Lehmann, Scholz [29] haben für Frenkeldefekte, bestehend aus Leerstelle und 100-Hantel-Konfiguration des Zwischengitteratoms, die Änderung der elastischen Konstanten für C_u unter Verwendung eines Morsepotentials ausgerechnet. Ihre Computerergebnisse für die relative Änderung der Konstanten bezogen auf die Konzentration c sind in der ersten Zeile der folgenden Tabelle angegeben

	$\frac{\Delta c_{44}}{c_{44}}$	$\frac{\Delta(c_{11}-c_{12})}{c(c_{11}-c_{12})}$	$\frac{\Delta(c_{11}+2c_{12})}{c(c_{11}+2c_{12})}$
Theorie: [29]	-40.1	-19.7	-10.6
Experiment: Cu [30,31]	-31	-15	0 ± 1
Al. [32]	-27 ± 2	-15 ± 2	—

Die Ergebnisse zeigen eine große Änderung Δc_{44} des Schubmoduls c_{44} und wesentlich kleinere Änderungen der beiden anderen Moduln. Zum Vergleich sind zusätzlich experimentelle Ergebnisse von Rehn [30], [31] und Robrock [32] angegeben, die mit den theoretischen Werten einigermaßen übereinstimmen.

VII.4 Änderung des gesamten Spektrums

Das gesamte Spektrum des defekten Kristalls ist nach Gleichung (2.22) der Mittelwert aller lokalen Spektren

$$z(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{\underline{m}, i} z_{ii}^{\underline{m}\underline{m}}(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{\alpha=1}^{3N} \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \quad (7.41)$$

$$= - \frac{1}{3N} \frac{2\omega}{\pi} \overline{m} \sum_{\underline{m}, i} m^{\underline{m}} G_{ii}^{\underline{m}\underline{m}}(\omega)$$

Da die Summe über $\underline{m}$ eine Volumenmittelung darstellt, kann man wegen der Äquivalenz von Volumen- und Konfigurationsmittelung zusätzlich über die Konfigurationen mitteln. Dadurch entfällt die Summe über $\underline{m}$:

$$z(\omega) = - \frac{2\omega}{3\pi} \overline{m} \sum_i \langle m^{\underline{m}} G_{ii}^{\underline{m}\underline{m}}(\omega) \rangle \quad (7.42)$$

$$= - \frac{1}{3N} \frac{2m\omega}{\pi} \overline{m} \overline{G_{ii}^{\underline{m}\underline{m}}} \langle G(\omega) \rangle \quad (\text{für } m^{\underline{m}} = m)^{+)}$$

und die Änderung des Spektrums ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \Delta z(\omega) &= z(\omega) - z^0(\omega) \\ &= - \frac{2m\omega}{\pi} \overline{m} \overline{G_{ii}^{\underline{m}\underline{m}}} \{ \langle G(\omega) \rangle - G^0(\omega) \} \end{aligned} \quad (7.43)$$

⁺) Hier soll der Einfachheit halber nur der Fall gleicher Massen diskutiert werden.

Eine zu (7.42) äquivalente Darstellung des Gesamtspektrums erhält man durch Fouriertransformation nach Gleichung (7.9). Dabei geht die Spur im Ortsraum in die Spur im $\underline{k}\sigma$ -Raum über:

$$\begin{aligned} z(\omega) &= - \frac{1}{3N} \frac{2m\omega}{\pi} \sum_{\sigma} \frac{1}{V_B} \int d\underline{k} G_{\sigma}(\underline{k}, \omega) \\ &= \sum_{\sigma} \frac{1}{3V_B} \int d\underline{k} z_{\sigma}(\underline{k}, \omega) \end{aligned} \quad (7.44)$$

Wegen der Integration über $d\underline{k}$ ist im Fall kleiner Konzentrationen $c \ll 1$ eine lineare Entwicklung von $z(\omega)$ nach c möglich, während eine solche Entwicklung für $z_{\sigma}(\underline{k}, \omega)$ nicht möglich ist, da sich die Pole der Greenfunktion in der $\underline{k}$ - ω -Ebene verschieben.

Bei der Entwicklung von $\Delta z(\omega)$ für kleine ω kann man entweder von Gleichung (7.43) ausgehen und dort $\langle G(\omega) \rangle = \overset{\circ}{G}(\omega) + \overset{\circ}{G}(\omega) N_d \langle t(\omega) \rangle \overset{\circ}{G}(\omega)$ einsetzen, was bis auf quadratische Glieder richtig ist, oder man geht zurück auf Gleichung (7.41). Für eine kleine Konzentration von Defekten sollte $\Delta z(\omega)$ gleich sein der Zahl N_d der Defekte multipliziert mit der Änderung $\delta z(\omega)$ für einen einzelnen Punktdefekt. Also ist

$$\Delta z(\omega) = N_d \delta z(\omega) = - \frac{2\omega c}{3\pi} \sum_{m,i} \left\{ m^m G_{ii}^{mm}(\omega) - m \overset{\circ}{G}_{ii}^{mm}(\omega) \right\} \quad (7.45a)$$

Hier ist $G(\omega) = \overset{\circ}{G}(\omega) + \overset{\circ}{G}(\omega) t(\omega) \overset{\circ}{G}(\omega)$ die Greenfunktion des durch einen Einzeldefekt gestörten Kristalls. Im Fall gleicher Massen ist dann

$$\Delta z(\omega) = - \frac{2m\omega c}{3\pi} \sum_{m,i} \text{Spur} \left(\overset{\circ}{G}(\omega) t(\omega) \overset{\circ}{G}(\omega) \right) \quad (7.45b)$$

Unter Verwendung der Beziehung $\overset{\circ}{G}^2(\omega) = - \frac{1}{m} \partial_{\omega^2} \overset{\circ}{G}(\omega)$ (Gleichung (3.13)) läßt sich $\Delta z(\omega)$ auch schreiben als

$$\Delta z(\omega) = \frac{2\omega c}{3\pi} \operatorname{Tr}_m \operatorname{Spur} (t(\omega) \partial_{\omega^2} \dot{G}(\omega)) = \frac{2\omega c}{3\pi} \operatorname{Tr}_m \sum_{\substack{\underline{m} \underline{n} \\ i, j}} \{ t_{ij}^{\underline{m} \underline{n}}(\omega) \partial_{\omega^2} G_{ji}^{\underline{n} \underline{m}}(\omega) \} \quad (7.45c)$$

Diese Darstellung von $\Delta z(\omega)$ zeigt, daß man $t(\omega)$ und $\partial_{\omega^2} G(\omega)$ nur in der Nähe des Einzeldefektes zu kennen braucht, denn $t_{ij}^{\underline{m} \underline{n}}(\omega)$ ist nur für Atome $\underline{m}$ und $\underline{n}$ im Defektbereich von Null verschieden. In der Literatur wird häufig eine Darstellung von $\Delta z(\omega)$ angegeben, die mit (7.22) aus (7.45b) folgt

$$\begin{aligned} \Delta z(\omega) &= \frac{2\omega c}{3\pi} \operatorname{Tr}_m \operatorname{Spur} [\partial_{\omega^2} \ln (1 - \dot{G}(\omega) \varphi)] \\ &= \frac{c}{3\pi} \partial_{\omega} \operatorname{Tr}_m \ln \det |1 - \dot{G}(\omega) \varphi| \end{aligned} \quad (7.45d)$$

Hier braucht man bei der Berechnung der Determinante nur Greenfunktionen im Defektbereich, da φ auf den Defektbereich beschränkt ist.

Im folgenden werden nun einige Eigenschaften der Änderung des Gesamtspektrums angegeben:

a) Momente von $\Delta z(\omega)$

Aus Gleichung (7.45a) lassen sich leicht die Momente von $\Delta z(\omega)$ berechnen, wenn man die Momente von $\operatorname{Tr}_m \dot{G}$ aus Kapitel II.2 benutzt. Für Defekte ohne zusätzliche Freiheitsgrade gilt ^{+) z.B.}

$$\int_0^\infty d\omega \Delta z(\omega) = 0 \quad (7.46a)$$

$$\int_0^\infty d\omega m \omega^2 \Delta z(\omega) = \frac{c}{3} \sum_{\underline{m}, i} \varphi_{ii}^{\underline{m} \underline{m}} \quad (7.46b)$$

^{+) Jeder zusätzliche Freiheitsgrad würde in Gleichung (7.46a) einen Beitrag $\frac{c}{3}$ liefern.}

b) Entwicklung von $\Delta z(\omega)$ für $\omega \rightarrow 0$

Ersetzt man in Gleichung (7.45b) den Imaginärteil von $t(\omega)$ mittels des optischen Theorems (siehe Anhang) durch $t^+ \nabla_m G t$ so erhält man

$$\Delta z(\omega) = \frac{2\omega c}{3\pi} \sum_{ij,kl} (t^+(\omega) \nabla_m \dot{G}(\omega) t(\omega) \partial_{\omega^2} \text{Re} \dot{G}(\omega) + \text{Re} t(\omega) \partial_{\omega^2} \nabla_m \dot{G}(\omega)) \quad (7.47)$$

Unter Verwendung von Gleichung (2.34a) für $\nabla_m \dot{G}(\omega)$ läßt sich Gleichung (7.47) für kleine Frequenzen ($\omega \rightarrow 0$) entwickeln. Wegen $\sum_{ij} t_{ij}^{mn}(\omega) = 0$ liefert der erste Summand nur einen Beitrag $\sim \omega^4$ und kann gegenüber dem zweiten Summanden vernachlässigt werden

$$\begin{aligned} \Delta z(\omega) &\approx \frac{2c\omega^2}{3\pi} \sum_{ij,kl} R_k^m t_{ij}^{mn}(0) R_l^n T_{ij,kl} \\ &= \frac{2V_z \omega^2}{3\pi} \sum_{ij,kl} \Delta C_{ikjl} T_{ij,kl} \\ &= 3\omega^2 \Delta \left(\frac{1}{\omega_D^2} \right) \end{aligned} \quad (7.48)$$

Für kleine Frequenzen wird also die Änderung des Spektrums durch die Änderung (7.37) der elastischen Konstanten bestimmt, wie es auch bei einer einfachen gitterperiodischen Störung der Kopplungskonstanten des idealen Kristalls der Fall ist. Da die Änderung proportional zu ω^2 ist, kann man sie auch durch eine Änderung $\Delta \omega_D$ der Debyefrequenz beschreiben.

c) Einfluß von lokalisierten Schwingungen

Gleichung (7.45b) lautet im $\frac{1}{2}\sigma$ -Raum:

$$\Delta z(\omega) = \frac{2\omega c}{3\pi} \sum_{\sigma} \frac{1}{V_B} \int d\frac{1}{2} \nabla_m (t_{\sigma}(\frac{1}{2}, \omega) \partial_{\omega^2} \dot{G}_{\sigma}(\frac{1}{2}, \omega)) \quad (7.49a)$$

oder unter Verwendung von Gleichung (2.17)

$$\Delta z(\omega) = \frac{2\omega c}{3\pi m} \sum_{\sigma} \frac{1}{V_B} \int d\mathbf{k} \left\{ t_{\sigma}''(\mathbf{k}, \omega) \partial_{\omega^2} \frac{1}{\omega^2 - \omega_{\sigma}^2(\mathbf{k})} - \pi t_{\sigma}'(\mathbf{k}, \omega) \partial_{\omega^2} \delta(\omega^2 - \omega_{\sigma}^2(\mathbf{k})) \right\} \quad (7.49b)$$

Setzt man die Näherung (7.34) bei der Berechnung von $t_{\sigma}(\mathbf{k}, \omega)$ ein, so erhält man für Frequenzen innerhalb des idealen Spektrums ($\omega < \omega_{\max} < \omega_{\text{coh}}$) die Beziehung $t_{\sigma}''(\mathbf{k}, \omega) \ll t_{\sigma}'(\mathbf{k}, \omega)$ und $t_{\sigma}''(\mathbf{k}, \omega)$ kann in (7.49b) vernachlässigt werden. Wenn man noch ω in $t_{\sigma}'(\mathbf{k}, \omega)$ durch $\omega_{\sigma}(\mathbf{k})$ ersetzt, ist $\Delta z(\omega)$ gegeben durch

$$\Delta z(\omega) \approx 2\omega \sum_{\sigma} \frac{1}{3V_B} \int d\mathbf{k} \left\{ \delta[\omega^2 - \omega_{\sigma}^2(\mathbf{k})] - \frac{c}{m} t_{\sigma}'(\mathbf{k}, \omega_{\sigma}(\mathbf{k})) \delta[\omega^2 - \omega_{\sigma}^2(\mathbf{k})] \right\} \quad (7.50)$$

Die Änderung von $z(\omega)$ für $\omega < \omega_{\max}$ kommt also durch praktisch scharfe, aber gegenüber dem Idealkristall verschobene Phononen (beschrieben durch Gleichung (7.20a)) zustande.

Für $\omega > \omega_{\max}$ verschwindet $\text{Im } \dot{G}(\omega)$ und $\Delta z(\omega)$ ist nach Gleichung (7.45b) und (7.34) gegeben durch

$$\Delta z(\omega) = - \frac{2\omega c}{3\pi m} \frac{\Gamma}{(\omega^2 - \omega_{\text{coh}}^2)^2 + \Gamma^2} \text{Spur} (\varphi_{\alpha} | 0 \rangle \langle 0 | \varphi_{\alpha} \partial_{\omega^2} \text{Re } \dot{G}(\omega)) \quad (7.51)$$

Da $\text{Spur} (\varphi_{\alpha} | 0 \rangle \langle 0 | \varphi_{\alpha} \partial_{\omega^2} \text{Re } \dot{G}(\omega)) = -m \text{Spur} (\text{Re } \dot{G} \varphi_{\alpha} | 0 \rangle \langle 0 | \varphi_{\alpha} \text{Re } \dot{G})$ ist (nach Gleichung (3.13)) und der lokalisierte Zustand die Gleichung $\text{Re } \dot{G} \varphi_{\alpha} | 0 \rangle = | 0 \rangle$ erfüllt, folgt wegen $\text{Spur} (| 0 \rangle \langle 0 |) = \langle 0 | 0 \rangle = 1$:

$$\Delta z(\omega) = \frac{2\omega c}{3\pi} \frac{\Gamma}{(\omega^2 - \omega_{\text{coh}}^2)^2 + \Gamma^2} \rightarrow \frac{c}{3} \delta(\omega - \omega_{\text{coh}}) \quad (\Gamma \rightarrow 0) \quad (7.52)$$

Jede lokalisierte Schwingung liefert also eine δ -Funktion bei $\omega = \omega_{\text{coh}}$ als zusätzlichen Beitrag zum Gesamtspektrum, der wegen der Normierung (7.46a) im Bereich des idealen Spektrums ($\omega < \omega_{\max}$) fehlen muß.

d) Einfluß von resonanten Schwingungen

Eine ähnliche Diskussion wie für die lokalisierten Schwingungen, läßt sich auch für die resonanten Schwingungen durchführen. Für Frequenzen ω , die nicht in der Nähe von ω_{res} liegen, ist in Gleichung (7.49a) der Term mit $t_{\sigma}'(\underline{k}, \omega)$ entscheidend. Das bedeutet wie oben eine Änderung von $z(\omega)$ durch praktisch scharfe, aber verschobene Phononen.

Für Frequenzen, die in der Nähe der Resonanzfrequenz liegen, wird jedoch $t_{\sigma}''(\underline{k}, \omega)$ wichtig. Setzt man die Näherung (7.22) für die Greenfunktion der Resonanzschwingung ein, so erhält man wieder Gleichung (7.51) mit $\Gamma = \gamma \omega$ (bzw. $\Gamma \sim \omega^3$). Dabei ist durch $|0\rangle$ der in Kapitel III definierte, normierte "Zerfallszustand" $\tilde{\alpha}^{\omega}$ bezeichnet, der Lösung der homogenen Gleichung $\phi|0\rangle = |0\rangle$ bzw. $|0\rangle = \hat{G}(0) \psi|0\rangle$ ist. Also ist analog zu (7.52)

$$\Delta z(\omega) = \frac{2\omega c}{3\pi} \frac{\gamma \omega}{(\omega^2 - \omega_{res}^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \approx \frac{c}{3} \delta(\omega - \omega_{res}) \quad (7.53)$$

Diesen Beitrag zum Gesamtspektrum kann man zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften (z.B. in Kapitel VII, 5) näherungsweise durch eine δ -Funktion ersetzen, wenn die Breite der Resonanzschwingung klein gegen die Resonanzfrequenz ist.

VII.5 Änderung der spezifischen Wärme

Die spezifische Wärme $C_V(T)$ bei konstantem Volumen und bei der Temperatur T erhält man aus der freien Energie $F(T, V)$

$$C_V(T) = - T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V \quad (7.54)$$

wobei E die innere Energie ist, deren Schwingungsbeitrag $E_s(T)$ in harmonischer Näherung gegeben ist durch

$$E_s(T) = \sum_{\alpha=1}^{3N} \varepsilon(\omega_{\alpha}, T) = 3N \int_0^{\infty} d\omega \, z(\omega) \varepsilon(\omega, T) \quad (7.55)$$

Hier ist $\varepsilon(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1}$ die innere Energie eines linearen Oszillators der Frequenz ω . Die spezifische Wärme ist daher

$$C_V(T) = 3N \int_0^{\infty} d\omega \, z(\omega) \frac{\partial \varepsilon(\omega, T)}{\partial T} = 3N k_B \int_0^{\infty} d\omega \, z(\omega) \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad \text{mit } x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (7.56)$$

Für hohe Temperaturen ($k_B T \gtrsim \hbar\omega_{\max}$) ist $\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \cong 1$ und die spezifische Wärme des idealen Kristalls ist durch den klassischen Wert gegeben:

$$C_V(T) \cong 3N k_B \quad \text{für } T \gtrsim \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B} \quad (7.57a)$$

Für tiefe Temperaturen ($k_B T \ll \hbar\omega_{\max}$) wird der wesentliche Beitrag zu $C_V(T)$ durch kleine Frequenzen ω geliefert. Die Debyesche Näherung $z(\omega) = \frac{3\omega^2}{\omega_D^3}$ kann verwendet werden und

es ergibt sich ein T^3 -Gesetz:

$$\begin{aligned} C_v(T) &= 3Nk_B \int_0^\infty d\omega \frac{3\omega^2}{\omega_D^3} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \\ &= 3Nk_B \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \end{aligned} \quad (7.57b)$$

wobei $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ die Debye-Temperatur des idealen Kristalls ist.

Die Änderung der spezifischen Wärme wird durch die Änderung des Gesamtspektrums bestimmt

$$\Delta C_v(T) = 3Nk_B \int_0^\infty d\omega \Delta z(\omega) \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (7.58)$$

Für hohe Temperaturen ($k_B T \gtrsim \hbar\omega_{\max}$) wird nach Gleichung (7.46a) die spezifische Wärme nur durch zusätzliche Freiheitsgrade geändert und zwar um den klassischen Wert $k_B T$ für jeden Freiheitsgrad. Bei tiefen Temperaturen ist $\Delta z(\omega) \sim \omega^2$ (Gleichung (7.48)) und man erhält wie beim Idealkristall ein T^3 -Gesetz

$$\Delta C_v(T) = 3Nk_B \frac{4\pi^4}{5} T^3 \underbrace{\left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 \frac{2V_2}{3\pi} \sum_{i,k,l} \Delta C_{i,k,l} T_{i,k,l}}_{\left(\frac{1}{\Theta_D} \right)^3 - \left(\frac{1}{\Theta_D} \right)^3} \quad (7.59)$$

Für den Fall niederfrequenter Resonanzschwingungen kann man für nicht zu tiefe Temperaturen $\Delta z(\omega) \cong \frac{c}{3} \delta(\omega - \omega_{\text{res}})$ setzen. Damit ist die Änderung der spezifischen Wärme gegeben durch

$$\Delta C_v(T) = N_B k_B \frac{x_{\text{res}}^2 e^{x_{\text{res}}}}{(e^{x_{\text{res}}} - 1)^2} \quad x_{\text{res}} = \frac{\hbar\omega_{\text{res}}}{k_B T} \quad (7.60)$$

Der Beitrag der Resonanzschwingungen erreicht also schon bei Temperaturen $T \approx \frac{\hbar \omega_{res}}{k_B}$ den klassischen Wert $\Delta C_v(T) = N_D k_B$. Da der ideale Kristall wegen $\omega_{res} \ll \omega_{max}$ bei diesen Temperaturen noch ein T^3 -Verhalten zeigt, können die Resonanzschwingungen ein Vielfaches der Defektkonzentration zur spezifischen Wärme beitragen.

Dies wird bestätigt durch experimentelle Messungen von Panova und Samoilov [33], die für 2,8% Pb in Mg eine Erhöhung der spezifischen Wärme bei 10°K auf das Doppelte gefunden haben (Das Massenverhältnis zwischen Pb- und Mg-Atomen beträgt 8,5 und führt deshalb zu Resonanzschwingungen).

Die relative Änderung der spezifischen Wärme

$$\frac{\Delta C_v(T)}{C_v(T)} = \frac{c}{3} \frac{5}{4\pi^4} \left(\frac{\omega_D}{\omega_{res}} \right)^3 \frac{x_{res}^5 e^{x_{res}}}{(e^{x_{res}} - 1)^2} \quad (7.61)$$

erreicht für $x_{res} = 4.93$ bzw. $T \approx \frac{1}{5} \frac{\hbar \omega_{res}}{k_B}$ ein Maximum mit dem Wert

$$\left. \frac{\Delta C_v(T)}{C_v(T)} \right|_{max} = 0.0913 c \left(\frac{\omega_D}{\omega_{res}} \right)^3 \quad (7.61a)$$

Für die 100-Hantel in Cu gibt es nach der Computersimulation [2] eine einfach entartete A_{2u} -Resonanz bei $\omega_{res}^{A_{2u}} = 1/7 \omega_{max}$ und die zweifach entarteten E_g - und E_u -Resonanzen bei $\omega_{res}^{E_g} = 1/7 \omega_{max}$ und $\omega_{res}^{E_u} = 1/7 \omega_{max}$. Mit dem Näherungsansatz

$$\Delta z(\omega) = \frac{c}{3} \left\{ \delta(\omega - \omega_{res}^{A_{2u}}) + 2\delta(\omega - \omega_{res}^{E_g}) + 2\delta(\omega - \omega_{res}^{E_u}) \right\} \quad (7.62)$$

läßt sich die relative Änderung der spezifischen Wärme $\frac{\Delta C_v(T)}{C_v(T)}$ bezogen auf die Konzentration c berechnen, die in Bild 31 als Funktion von T aufgetragen ist. Es ergibt sich ein Maximum für $T = 11^\circ K$ mit dem Wert 104, so daß eine Konzentration von 10^{-4} Zwischengitteratomen in Cu eine 1% Änderung der spezifischen Wärme bei 11°K hervorruft. Die vereinfachte Berechnung der spezifischen Wärme $\Delta C_v(T)$ aufgrund der Formel (7.62) wurde von Rehn, Holder, Granato [31] durchgeführt.

VIII Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird das Schwingungsverhalten von Zwischengitteratomen im Rahmen der harmonischen Näherung untersucht. Im Mittelpunkt steht dabei das Auftreten von niederfrequenten Resonanzschwingungen, die durch Computersimulation [1] gefunden wurden.

In Erweiterung einer von Krumhansl und Matthew [34] vorgeschlagenen Methode wird ein analytischer Ausdruck für die Greensche Funktion des Defektes in der Nähe der Resonanzfrequenz ω_{res} angegeben, der die Form der Greenschen Funktion eines gedämpften linearen Oszillators hat. Die Einbettung des Defektes in das Gitter wird dabei durch eine effektive Federkonstante f_{eff} , eine effektive Masse M_{eff} und eine Dämpfung γ beschrieben. Die effektive Federkonstante bestimmt die Rückstellkraft, die das Gitter einer statischen Auslenkung entgegensetzt. Für $f_{eff} \leq 0$ ist die Defektkonfiguration instabil und zerfällt. Die effektive Masse M_{eff} ist ein Maß dafür, wie stark andere Atome an der Defektschwingung beteiligt sind. Die Dämpfung γ bestimmt die Breite $\Delta\omega$ der Resonanzschwingung und läßt sich direkt aus f_{eff} , M_{eff} und der Debye-frequenz ω_D des idealen Gitters berechnen: $\frac{\Delta\omega}{\omega_{res}} = \frac{3\pi}{2m\omega_D^3} M_{eff}^{-1/2} f_{eff}^{3/2}$. Resonanzschwingungen als Folge kleiner Federkonstanten f_{eff} sind also wesentlich schwächer gedämpft als Massenresonanzen. Aus dieser für kleine ω exakten Darstellung folgt, daß das Schwingungsspektrum des Defektes für kleine Frequenzen mit dem idealen Spektrum übereinstimmt.

Zwei Konfigurationen des Zwischengitteratoms im fcc Gitter, die Oktaederlage und die 100-Hantellage, werden detailliert behandelt, indem einfache Federmodelle mit nächster Nachbarwechselwirkung zugrundegelegt werden. Dabei werden die Ergebnisse für das lokale Schwingungsspektrum des Zwischengitteratoms auf zwei Arten bestimmt, einmal mittels der numerischen Ergebnisse für die Greenfunktion des idealen Gitters, zum anderen direkt durch analytische Näherungen für die resonanten und lokalisierten Moden. Beide Methoden liefern qualitativ die gleichen Ergebnisse: Die lokalisierten Moden werden im wesentlichen durch die im Zwischengitteratom-bereich starken positiven Longitudinalfedern bestimmt, dagegen entstehen die resonanten Moden durch die negativen Transversalfeder-

dern. Auch quantitativ stimmen beide Methoden bei den berechneten Modellen gut überein, die Abweichung liegt in der Größenordnung von 10%.

Die berechneten lokalen Schwingungsspektren lassen erkennen, daß das Schwingungsspektrum des Zwischengitteratoms praktisch nur aus resonanten oder lokalisierten Schwingungen besteht. Das Zwischengitteratom schwingt also nur mit diesen Frequenzen und kaum mit den normalen Schwingungsfrequenzen des idealen Gitters. Die zum Vergleich berechneten lokalen Spektren für die Nachbaratome des ZGA zeigen dagegen, daß diese Atome schon sehr stark (mit mehr als 60%) an den normalen Gitterschwingungen teilnehmen.

Mittels des lokalen Schwingungsspektrums werden dann die Änderungen von makroskopischen physikalischen Größen untersucht:

- 1) Durch Resonanzschwingungen wird das mittlere Schwankungsquadrat $\langle (s_i^d)^2 \rangle_T$ des ZGA vergrößert, insbesondere bei Temperaturen $T \gtrsim \Theta_D/7$, bei denen die Resonanzmoden thermisch bevölkert werden. Dies führt zur bekannten Diffusion des Zwischengitteratoms bei tiefen Temperaturen.
- 2) Die Phononendispersionskurven des Kristalls werden durch Resonanzschwingungen stark verändert. Für sehr kleine Konzentrationen von Defekten werden sie gegenüber den idealen Linien verschoben und durch eine Dämpfung verbreitert, bei größeren Konzentrationen kann eine Aufspaltung bei $\omega = \omega_{res}$ auftreten.
- 3) Die experimentell beobachteten großen Erniedrigungen der elastischen Konstanten nach Bestrahlung [30-32] können durch die Resonanzschwingungen erklärt werden [29]. Bei der 100-Hantel führt die Librationsschwingung E_g zu besonders großen Änderungen des Schubmoduls c_{44} .
- 4) Bei tiefen Temperaturen $T \approx \frac{k\omega_{res}}{5k_B}$ liefern die Resonanzschwingungen einen besonders großen Beitrag zur spezifischen Wärme. Bei der 100-Hantel-Konfiguration beträgt - bei einer Konzentration von 10^{-4} - die relative Änderung etwa 1%, wenn die Resonanzfrequenz bei $\frac{1}{7} \omega_{max}$ liegt.

A N H A N G

1) a) Beweis des optischen Theorems ($\mathcal{T}_m t = t^+ \mathcal{T}_m \overset{\circ}{G} t$)

$$\begin{aligned}
 \mathcal{T}_m t &= \frac{1}{2i} (t - t^+) \\
 &= \frac{1}{2i} \left(\varphi \frac{1}{1 - \overset{\circ}{G} \varphi} - \varphi \frac{1}{1 - \overset{\circ}{G}^+ \varphi} \right) \\
 &= \frac{1}{2i} \varphi \frac{1}{1 - \overset{\circ}{G}^+ \varphi} (1 - \overset{\circ}{G}^+ \varphi - 1 + \overset{\circ}{G} \varphi) \frac{1}{1 - \overset{\circ}{G} \varphi} \\
 &= \frac{1}{2i} t^+ (\overset{\circ}{G} - \overset{\circ}{G}^+) t \\
 &= t^+ \mathcal{T}_m \overset{\circ}{G} t
 \end{aligned}$$

Dies gilt, falls $\det |1 - \overset{\circ}{G} \varphi| \neq 0$ ist, also nicht bei $\omega = \omega_{\text{loch}}$.

b) Herleitung der Formel für $\mathcal{T}_m \overset{\circ}{G}$ (Gleichung (3.19))

$$\begin{aligned}
 2i(1 + \varphi \overset{\circ}{G})^+ \mathcal{T}_m \overset{\circ}{G} (1 + \varphi \overset{\circ}{G}) &= (1 + t \overset{\circ}{G})^+ (\overset{\circ}{G} - \overset{\circ}{G}^+) (1 + t \overset{\circ}{G}) \\
 &= \overset{\circ}{G} + \overset{\circ}{G} t \overset{\circ}{G} - \overset{\circ}{G}^+ - \underbrace{\overset{\circ}{G}^+ t^+ \overset{\circ}{G}^+ + \overset{\circ}{G}^+ (t^+ - t + t^+ (\overset{\circ}{G} - \overset{\circ}{G}^+) t)}_{= 0} \overset{\circ}{G} \\
 &\quad \text{wegen des optischen Theorems} \\
 &= 2i \mathcal{T}_m \overset{\circ}{G}
 \end{aligned}$$

2) Formel für die mittlere Leistung (Gleichung (3.31))

Aus der Bewegungsgleichung

$$m \ddot{\underline{s}}^P(t) = - \sum_Q \phi^{PQ} \underline{s}^Q(t) - \underline{K}_0^P \cos \omega_0 t$$

erhält man durch Multiplikation mit $\dot{\underline{s}}^P(t)$ und Summation über alle Atome $\underline{P}$ innerhalb einer geschlossenen Fläche F

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \left\{ \sum_{\substack{\underline{P} \text{ innerhalb } F}} \frac{m}{2} (\dot{\underline{s}}^P(t), \dot{\underline{s}}^P(t)) + \sum_{\substack{\underline{P}, \underline{Q} \text{ innerhalb } F}} \frac{1}{2} (\dot{\underline{s}}^P(t), \phi^{PQ} \underline{s}^Q(t)) \right\} \\ &= - \sum_{\substack{\underline{P} \text{ innerhalb } F \\ \underline{Q} \text{ außerhalb } F}} \frac{1}{2} (\dot{\underline{s}}^P(t), \phi^{PQ} \underline{s}^Q(t)) + \sum_{\substack{\underline{P} \text{ innerhalb } F}} (\dot{\underline{s}}^P(t), \underline{K}_0^P) \cos \omega_0 t \end{aligned}$$

Hier stellt der erste Summand die Leistung der Atome $\underline{P}$ innerhalb der Fläche F gegen die Kräfte der äußeren Atome $\underline{Q}$, also die Leistungsabstrahlung $\underline{L}(t)$ nach außen, dar, und der zweite Summand ist die Leistungsaufnahme durch die Kräfte $\underline{K}_0^P \cos \omega_0 t$.

Wenn man obige Gleichung über eine Periode mittelt, verschwindet die linke Seite, die aufgenommene mittlere Leistung ist genauso groß wie die durch die Fläche F abgestrahlte mittlere Leistung $\overline{\underline{L}(t)}$. Diese ist wegen Gleichung (2.9) $\underline{s} = -G\underline{K}$ gegeben durch:

$$\overline{\underline{L}(t)} = \frac{\omega_0}{2} \sum_{\underline{M}, \underline{N}} \sum_{\substack{\underline{P} \text{ innerhalb } F \\ \underline{Q} \text{ außerhalb } F}} \underline{K}_0^M \gamma_m (G_{(\omega_0)}^{MP} \phi^{PQ} G_{(\omega_0)}^{QN}) \underline{K}_0^N$$

Irreduzible Unterräume beim Zwischengitteratom in Oktaederlage

	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\frac{n}{i}$
$s_i^n(A_{1g}) =$	$\begin{pmatrix} x_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -x_1 \\ 0 & x_1 & 0 & 0 & 0 & -x_1 & 0 \\ 0 & 0 & x_1 & 0 & -x_1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	x	y	z				
$s_i^n(E_g) =$	$\begin{pmatrix} x_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -x_1 \\ 0 & y_2 & 0 & 0 & 0 & -y_2 & 0 \\ 0 & 0 & z_3 & 0 & -z_3 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	mit $x_1 = -(y_2 + z_3)$						
$s_i^n(F_{1g}) =$	$\begin{pmatrix} 0 & x_2 & x_3 & 0 & -x_3 & -x_2 & 0 \\ -x_2 & 0 & y_3 & 0 & -y_3 & 0 & x_2 \\ -x_3 & -y_3 & 0 & 0 & y_3 & x_3 & 0 \end{pmatrix}$							
$s_i^n(F_{2g}) =$	$\begin{pmatrix} 0 & x_2 & x_3 & 0 & -x_3 & -x_2 & 0 \\ x_2 & 0 & y_3 & 0 & -y_3 & 0 & -x_2 \\ x_3 & y_3 & 0 & 0 & 0 & -y_3 & -x_3 \end{pmatrix}$							
$s_i^n(F_{1u}) =$	$\begin{pmatrix} x_1 & x_2 & x_2 & x_0 & x_2 & x_2 & x_1 \\ y_1 & y_2 & y_1 & y_0 & y_1 & y_2 & y_1 \\ z_1 & z_1 & z_2 & z_0 & z_2 & z_1 & z_1 \end{pmatrix}$							
$s_i^n(F_{2u}) =$	$\begin{pmatrix} 0 & x_2 & -x_2 & 0 & -x_2 & x_2 & 0 \\ y_1 & 0 & -y_1 & 0 & -y_1 & 0 & y_1 \\ z_1 & -z_1 & 0 & 0 & 0 & -z_1 & z_1 \end{pmatrix}$							

TABELLE 1

O_h - Symmetrie

Symmetrie- elemente	E	$8C_3$	$6C_4$	$3C_4^2$	$6C_2$	I	$8S_6$	$6S_4$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	D	Z
Darstellungen												
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
A_{2g}	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	0	0
E_g	2	-1	0	2	0	2	-1	0	2	0	1	0
F_{1g}	3	0	1	-1	-1	3	0	1	-1	-1	1	0
F_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	1	0
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	0	0
A_{2u}	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	0	0
E_u	2	-1	0	2	0	-2	1	0	-2	0	0	0
F_{1u}	3	0	1	-1	-1	-3	0	-1	1	1	2	1
F_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	0	0
$\chi(D)$	18	0	2	-2	0	0	0	0	4	2		
$\chi(Z)$	3	0	1	-1	-1	-3	0	-1	1	1		

TABELLE 2

TABELLE 3

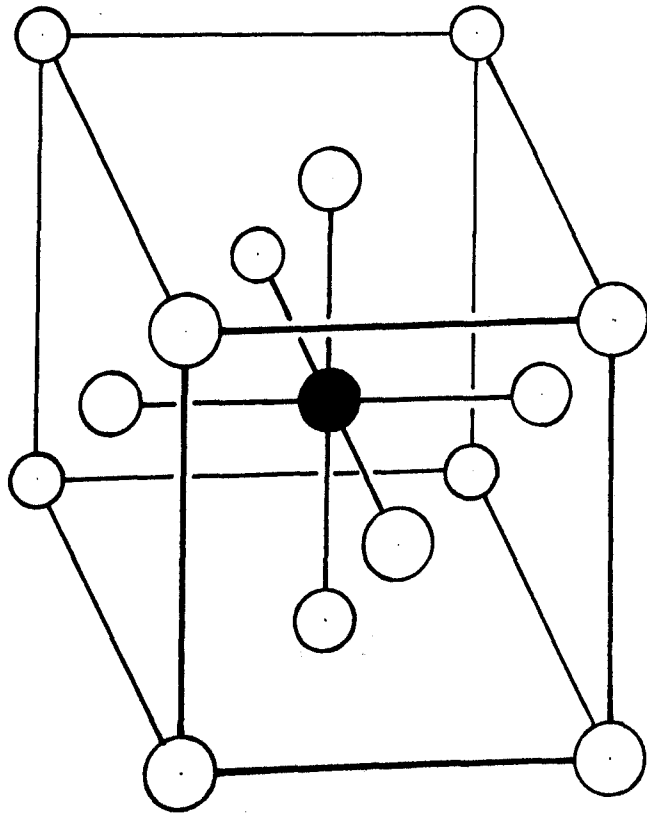
Irreduzible Unterräume beim Zwischengitteratom in 100-Hantel-Lage

	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ d \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} \bar{1} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 0 \\ \bar{1} \\ 1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 1 \\ \bar{1} \\ 0 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	n	i	
$s_1^n(A_{1g}) =$	$\begin{pmatrix} 0 & x_2 & 0 & -x_2 & 0 & x_4 & x_4 & 0 \\ 0 & 0 & x_2 & 0 & -x_2 & x_4 & -x_4 & 0 \\ z_1 & z_2 & z_2 & z_2 & z_2 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	x		$s_1^n = - s_1^{-n}$
$s_1^n(A_{2g}) =$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -y_2 & 0 & y_2 & x_4 & -x_4 & 0 \\ 0 & y_2 & 0 & -y_2 & 0 & -x_4 & -x_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$			$s_1^n = - s_1^{-n}$
$s_1^n(B_{1g}) =$	$\begin{pmatrix} 0 & x_2 & 0 & -x_2 & 0 & x_4 & x_4 & 0 \\ 0 & 0 & -x_2 & 0 & x_2 & -x_4 & x_4 & 0 \\ 0 & z_2 & -z_2 & z_2 & -z_2 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$			$s_1^n = - s_1^{-n}$
$s_1^n(B_{2g}) =$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & y_2 & 0 & -y_2 & x_4 & -x_4 & 0 \\ 0 & y_2 & 0 & -y_2 & 0 & x_4 & x_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$			$s_1^n = - s_1^{-n}$
$s_1^n(E_g) =$	$\begin{pmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & x_2 & x_3 & 0 & 0 & 0 \\ y_1 & y_2 & y_3 & y_2 & y_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & z_3 & 0 & -z_3 & z_4 & z_5 & 0 \end{pmatrix}$			$s_1^n = - s_1^{-n}$
$s_1^n(A_{1u}) =$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -y_2 & 0 & y_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & y_2 & 0 & -y_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$			$s_1^n = + s_1^{-n}$
$s_1^n(A_{2u}) =$	$\begin{pmatrix} 0 & x_2 & 0 & -x_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x_2 & 0 & -x_2 & 0 & 0 & 0 \\ z_1 & z_2 & z_2 & z_2 & z_2 & z_4 & z_4 & z_0 \end{pmatrix}$			$s_1^n = + s_1^{-n}$
$s_1^n(B_{1u}) =$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & y_2 & 0 & -y_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & y_2 & 0 & -y_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & z_4 & -z_4 & 0 \end{pmatrix}$			$s_1^n = + s_1^{-n}$
$s_1^n(B_{2u}) =$	$\begin{pmatrix} 0 & x_2 & 0 & -x_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -x_2 & 0 & x_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & z_2 & -z_2 & z_2 & -z_2 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$			$s_1^n = + s_1^{-n}$
$s_1^n(E_u) =$	$\begin{pmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & x_2 & x_3 & x_4 & x_5 & x_0 \\ y_1 & y_2 & y_3 & y_2 & y_3 & y_4 & y_5 & y_0 \\ 0 & z_2 & z_3 & -z_2 & -z_3 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$			$s_1^n = + s_1^{-n}$

D_{4h} - Symmetrie

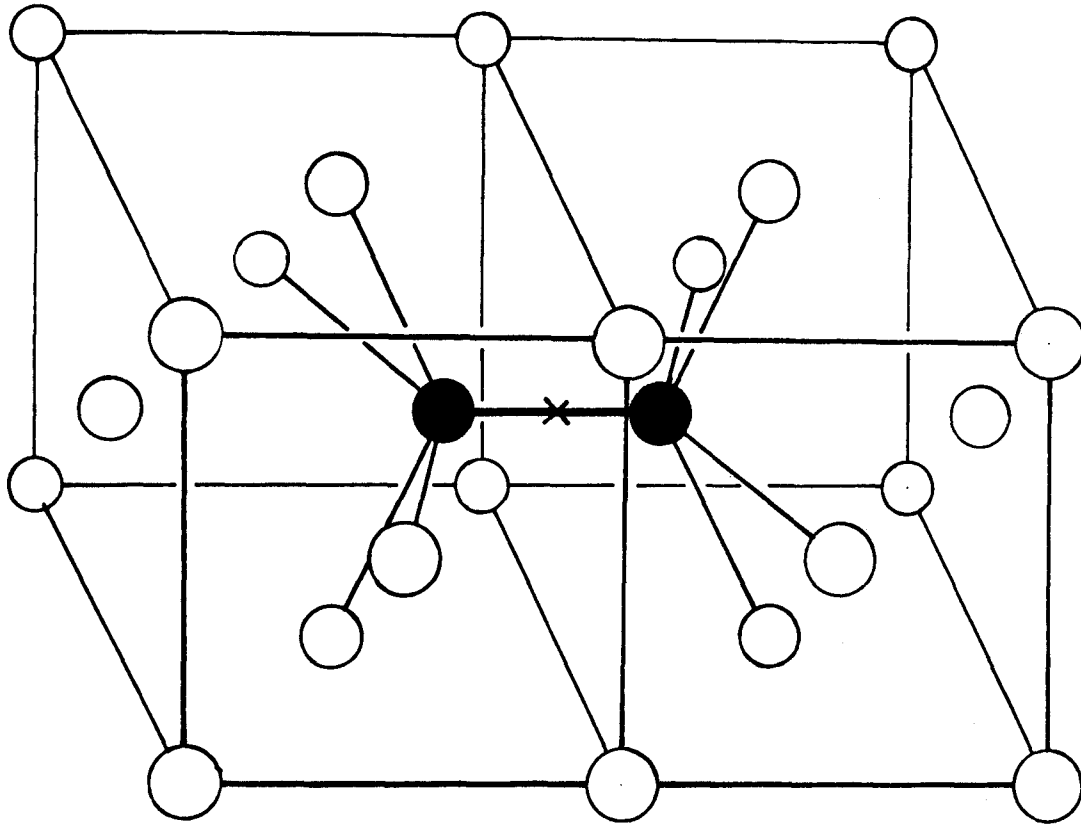
Symmetrie- elemente Darstellungen	E	C_2	$2C_4$	$2C_v$	$2C_d$	I	σ_h	$2S_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	D	Z
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	2	0
B_{1g}	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	2	0
B_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	3	0
E_g	2	-2	0	0	0	2	-2	0	0	0	4	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	0
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	4	1
B_{1u}	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	2	0
B_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	2	0
E_u	2	-2	0	0	0	-2	2	0	0	0	6	1
$\chi(D)$	39	-1	1	-3	-1	-3	5	-1	3	5		
$\chi(Z)$	6	-2	2	0	0	0	0	0	2	2		

TABELLE 4



OKTAEDERLAGE

BILD 1



100 – HANTEL

REALTEIL DER GREENFUNKTION

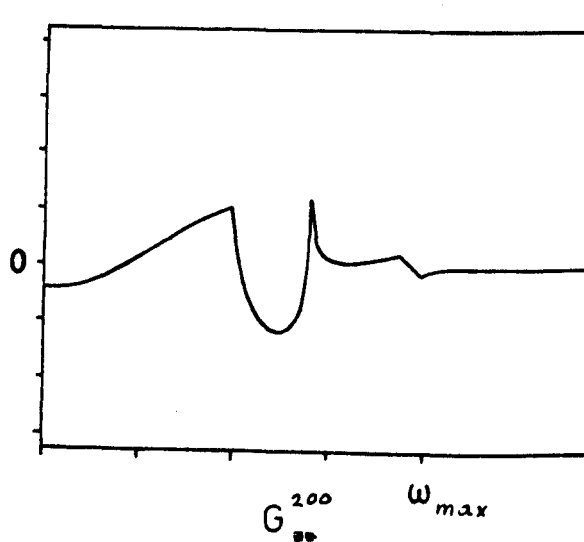
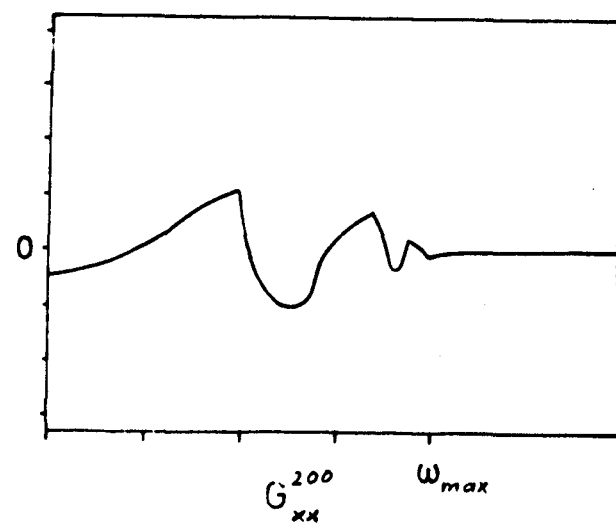
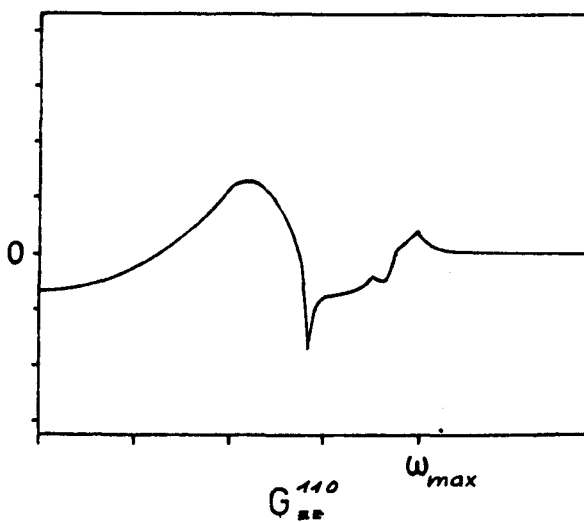
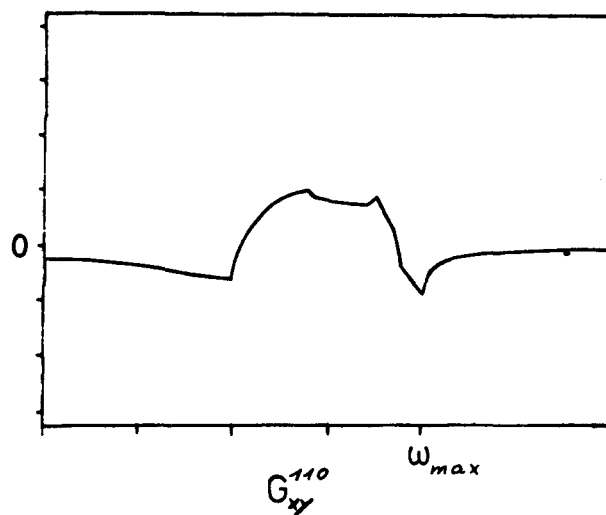
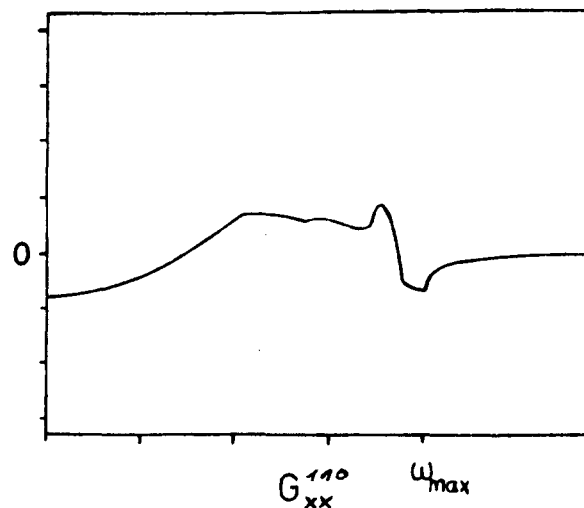
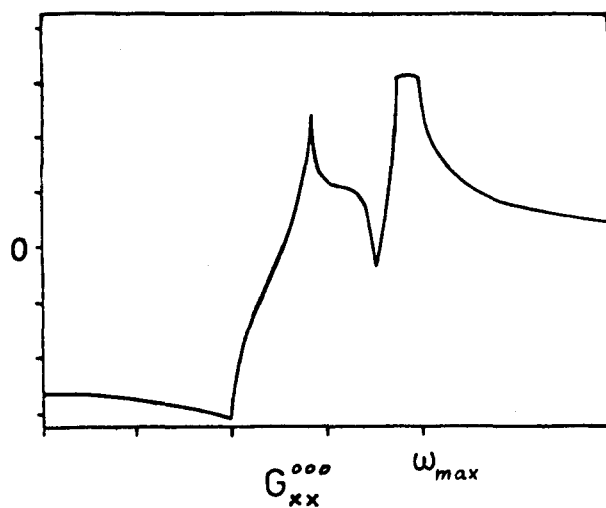


BILD 2

IMAGINÄRTEIL DER GREENFUNKTION

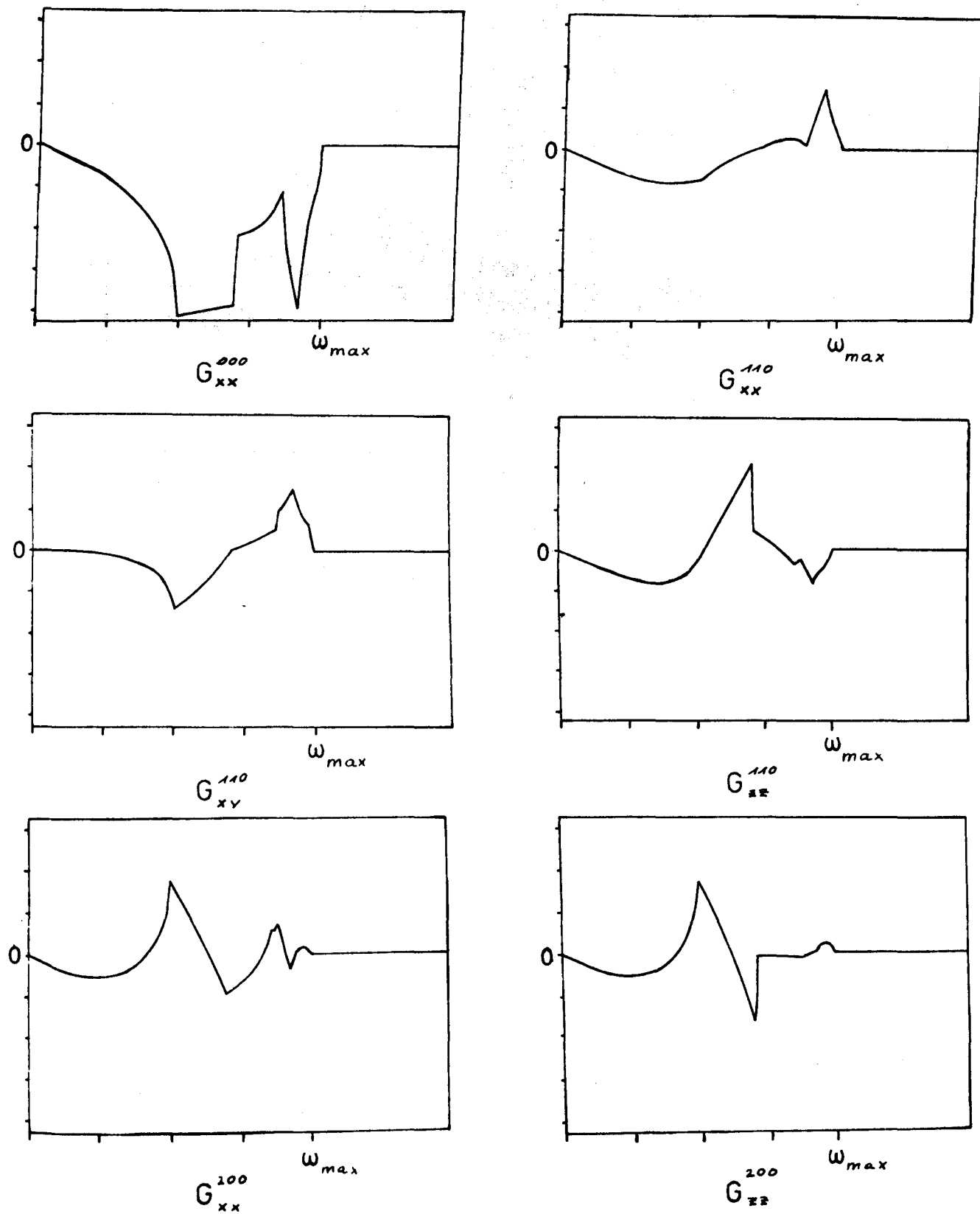
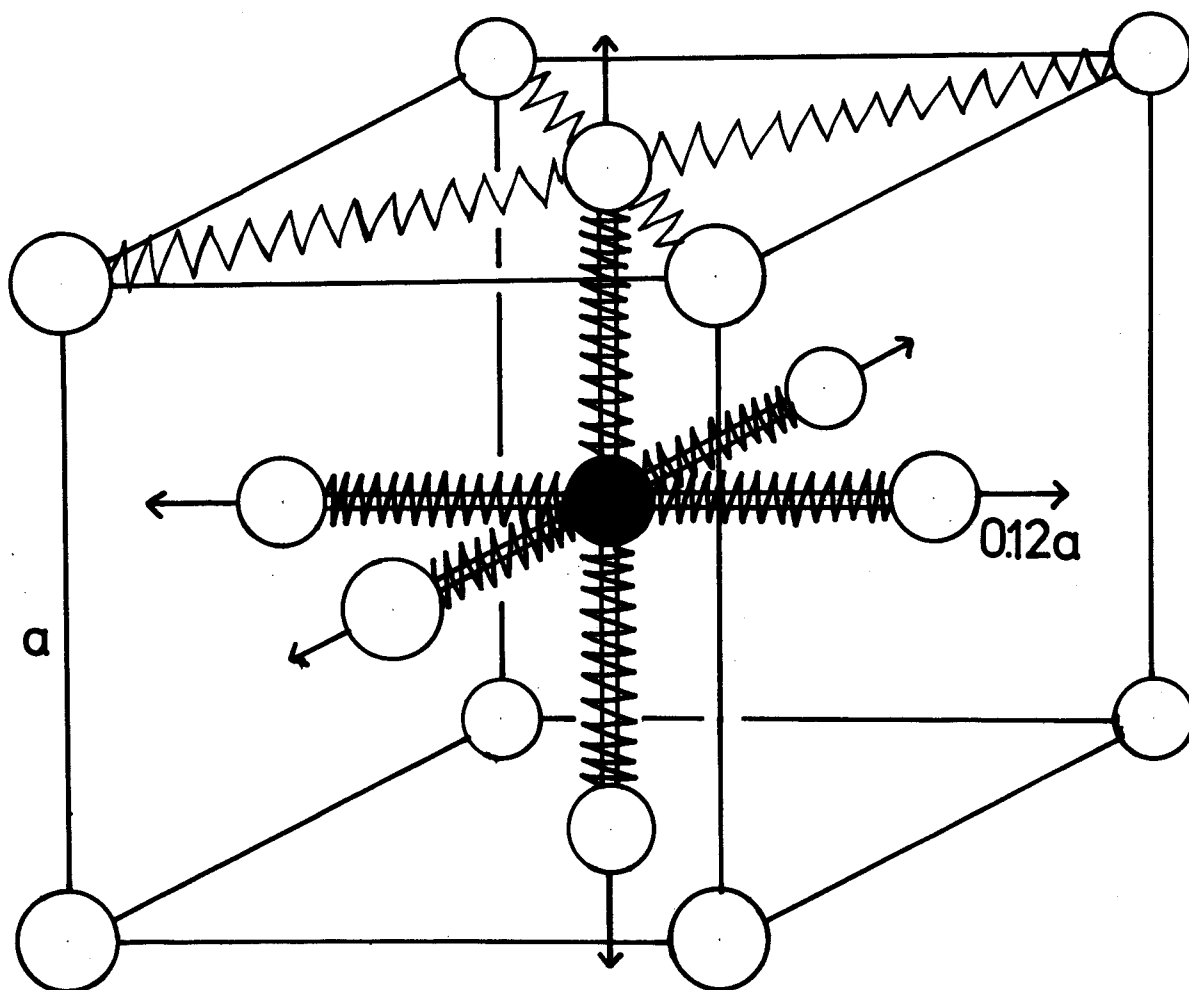


BILD 3



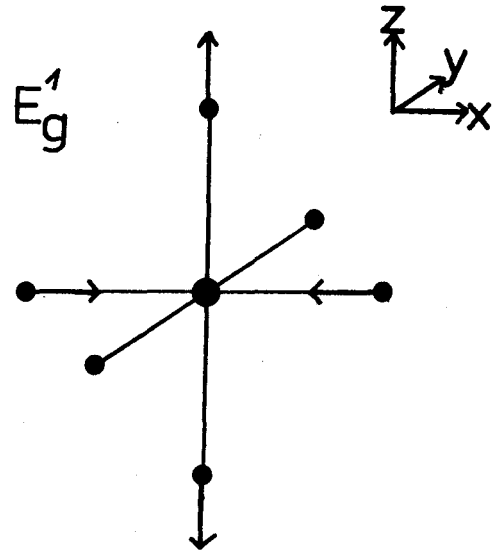
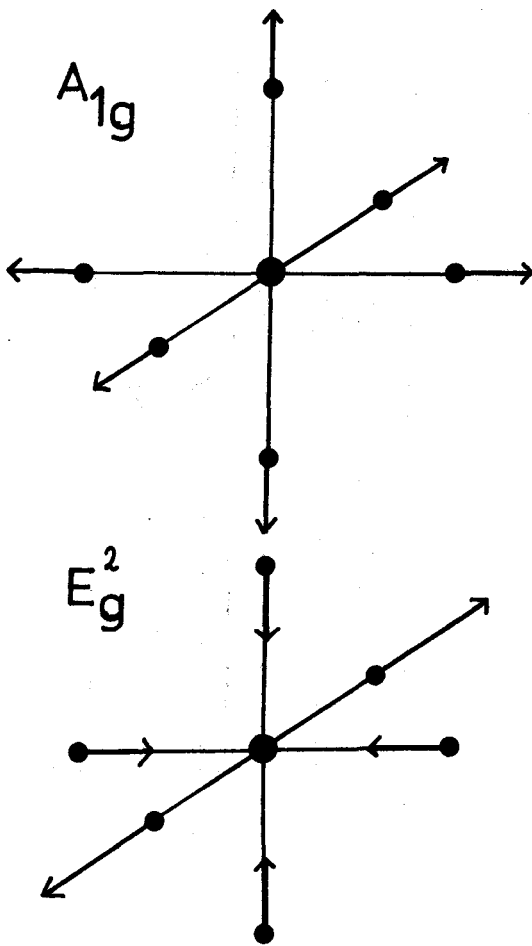
 = f_0

 = f_{11}

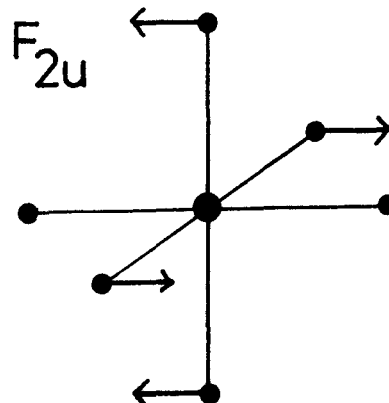
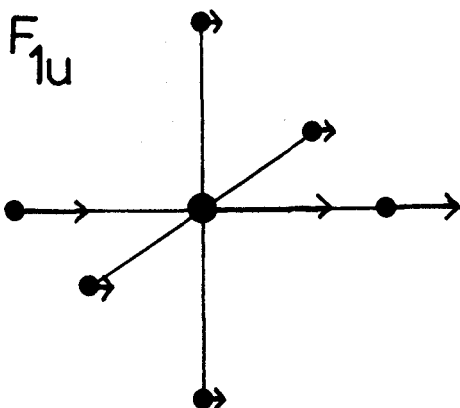
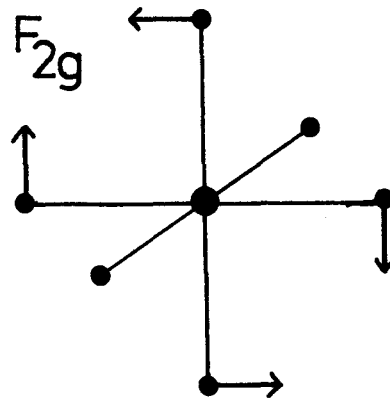
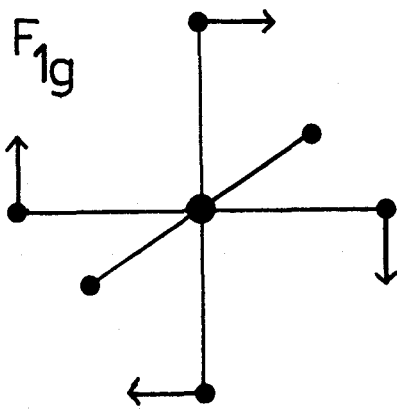
 = f_1

BILD 4

BILD 5



Zu dem E_g^1 -Zustand (gezeichnet in der x-z-Ebene) gibt es zwei äquivalente Zustände in der x-y-Ebene und in der y-z-Ebene. Diese drei Zustände sind jedoch nicht linear unabhängig. Deshalb ist der zu E_g^1 orthogonale E_g^2 -Zustand gezeichnet.



Von den drei Dimensionen der F-Zustände ist jeweils nur eine gezeichnet.

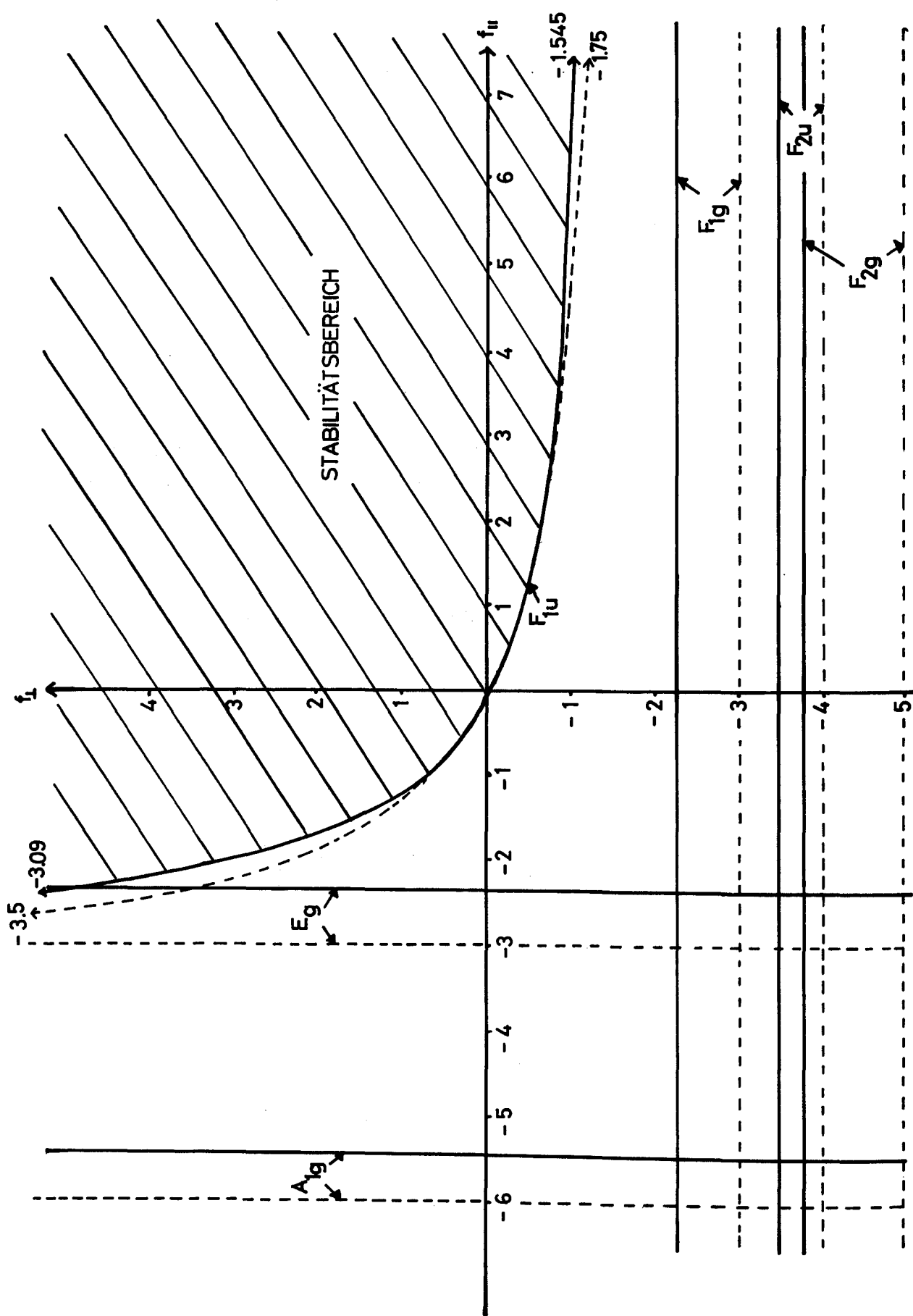


BILD 6



BILD 7

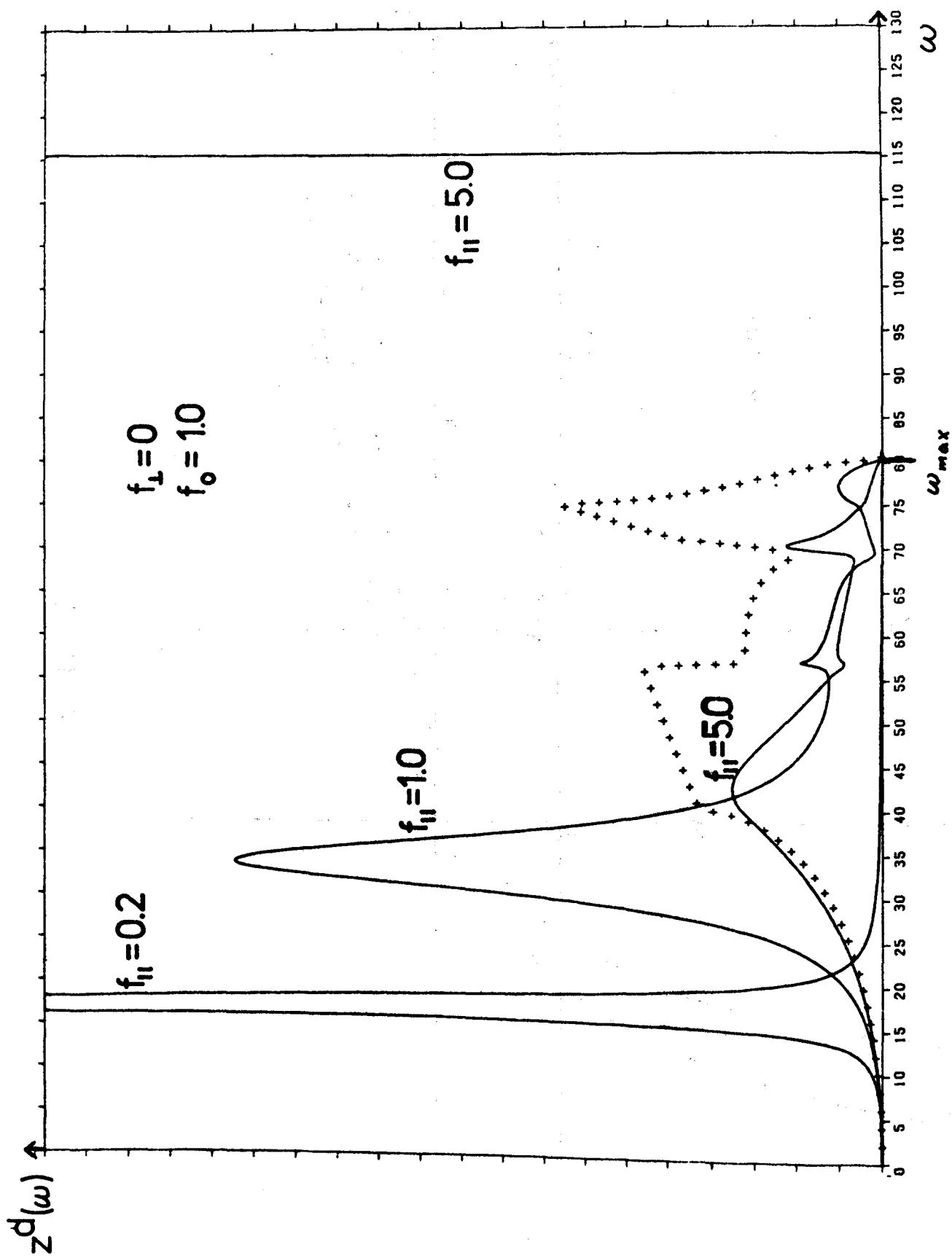


BILD 8

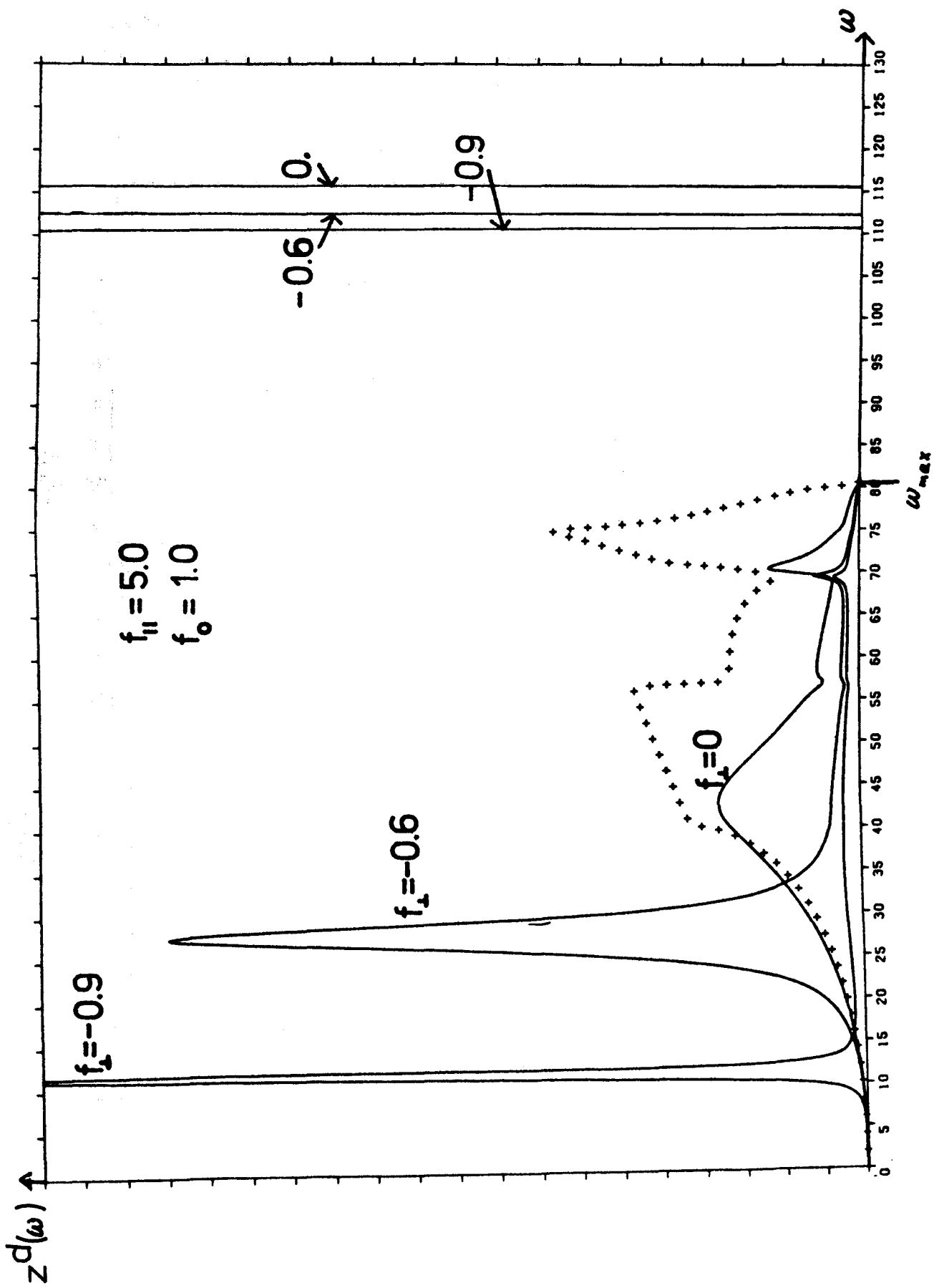


BILD 9

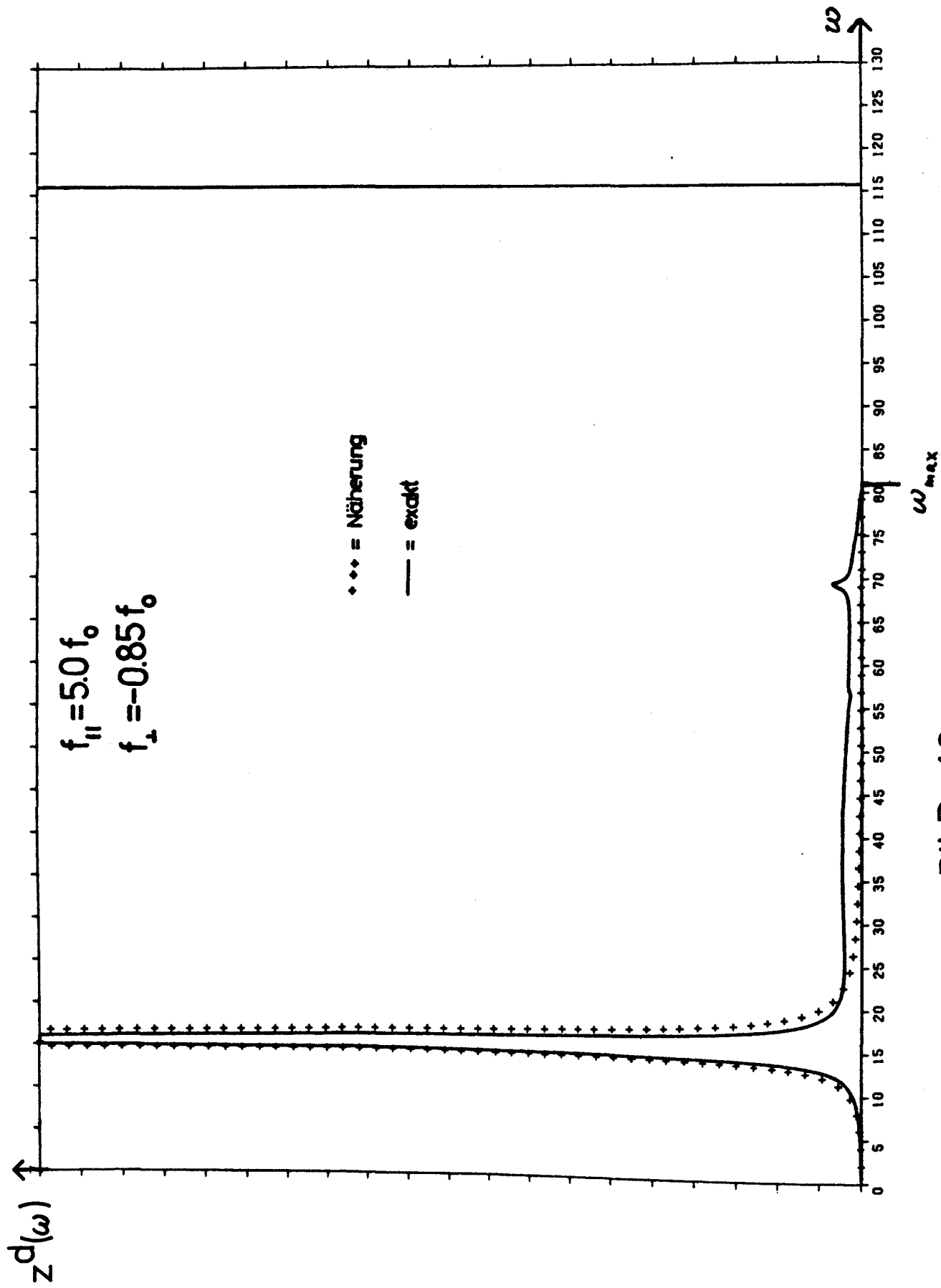


BILD 10

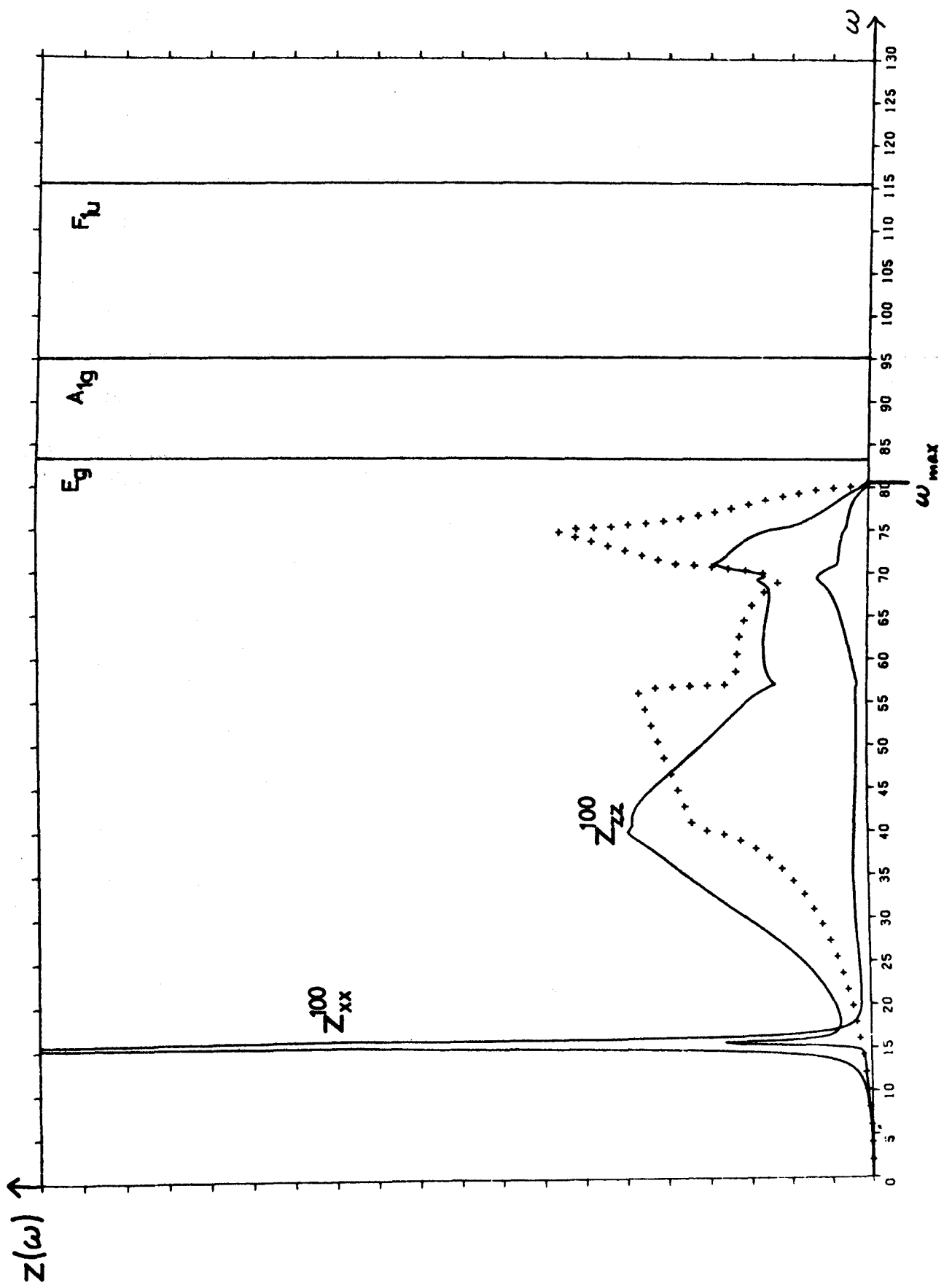


BILD 11a

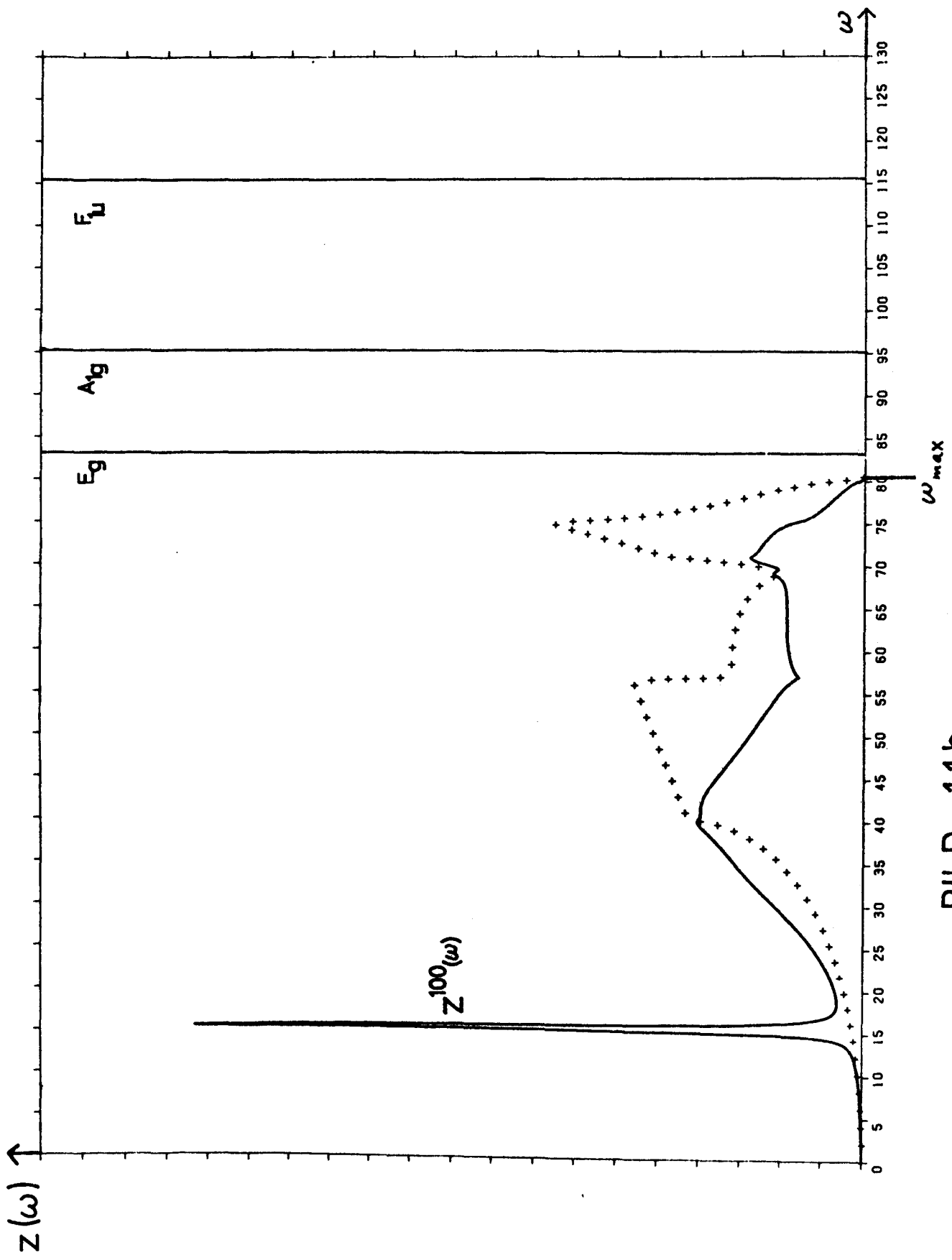


BILD 11b

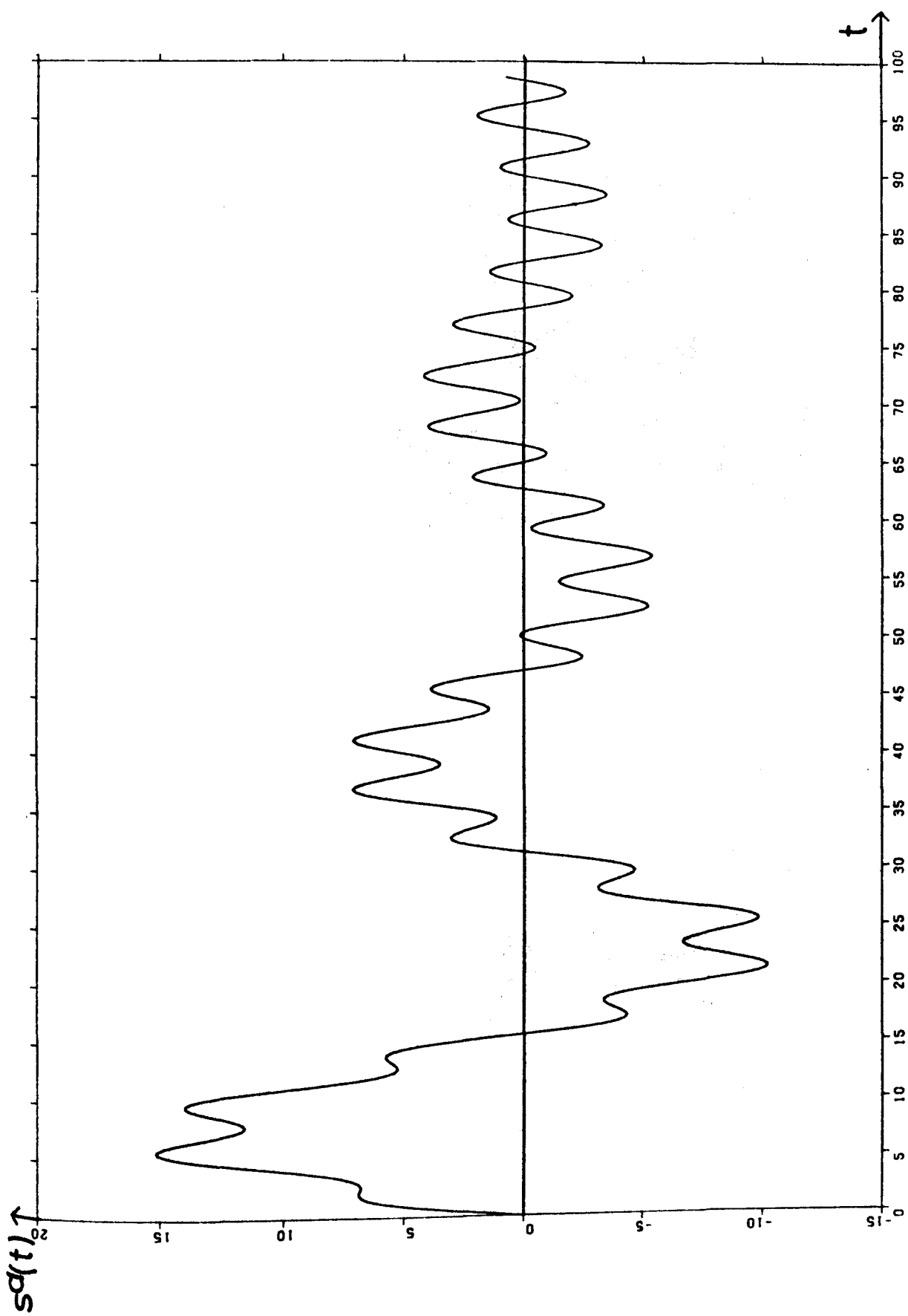
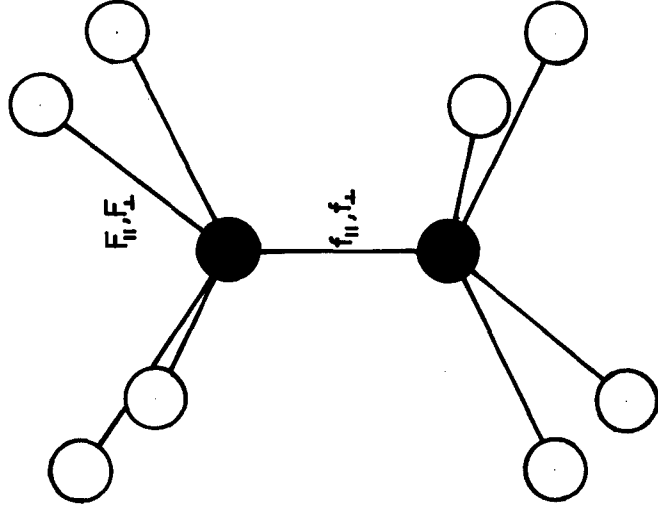


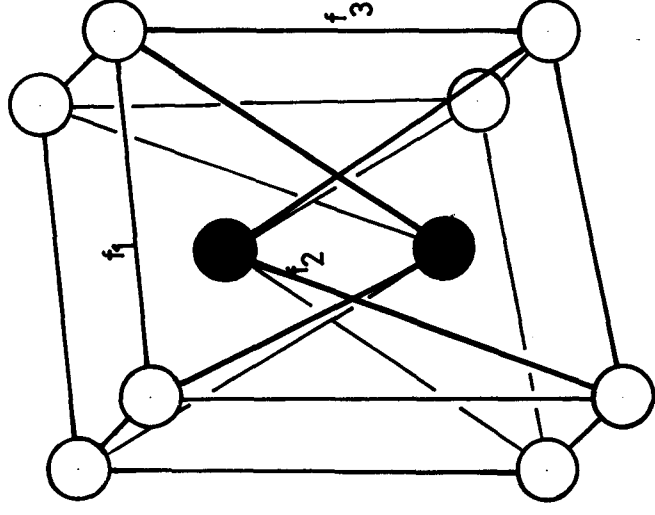
BILD 12

FEDERMODELL



a

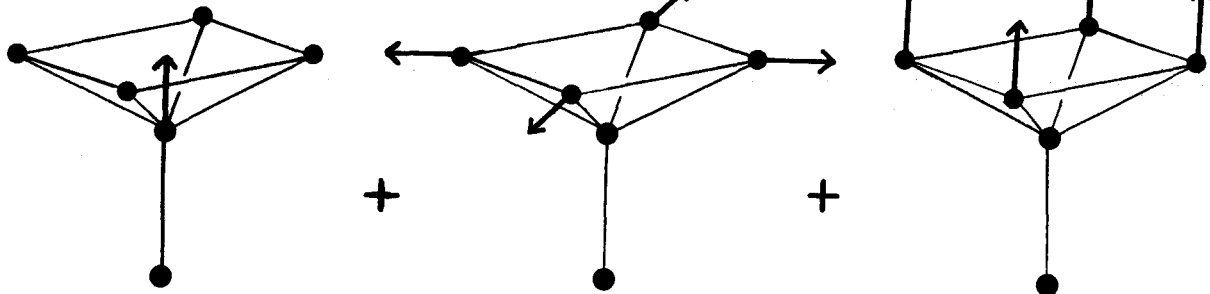
ROTATIONSKORREKTUR



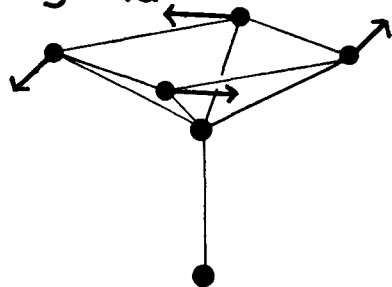
b

BILD 13

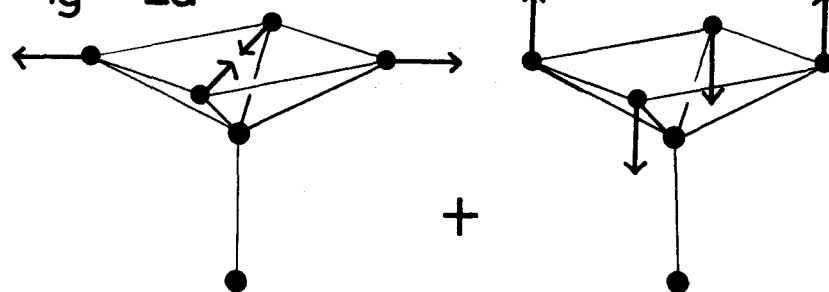
$A_{1g}, A_{2u}:$



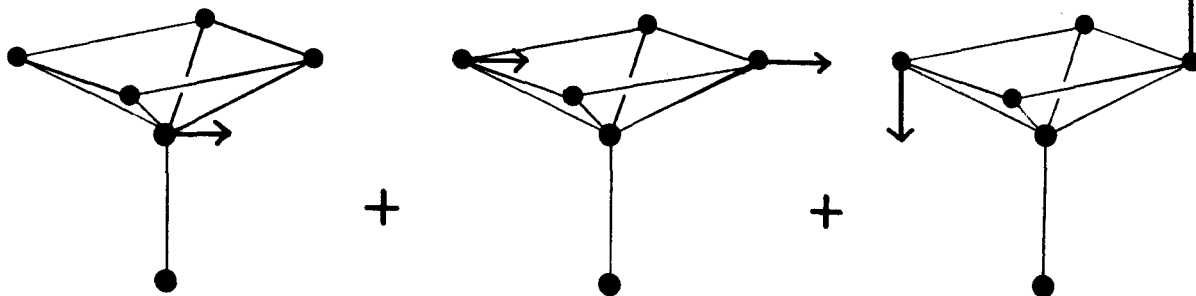
$A_{2g}, A_{1u}:$



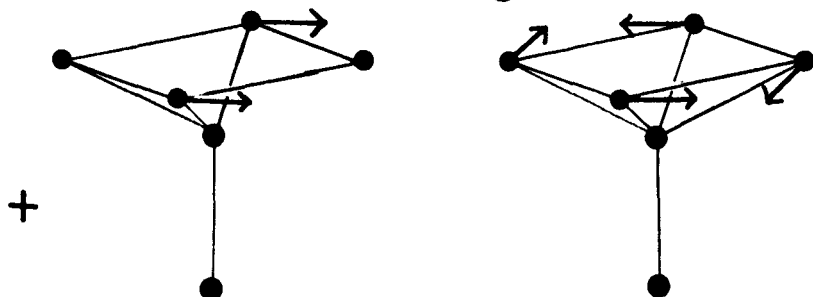
$B_{1g}, B_{2u}:$



$E_g, E_u:$



$B_{2g}, B_{1u}:$



Von den Atomen aus Tabelle 3 sind nur die Hantelatome und die vier nächsten Nachbarn eines Hantelatoms gezeichnet. Die Auslenkungen sind entsprechend der g- bzw. u-Symmetrie zu ergänzen

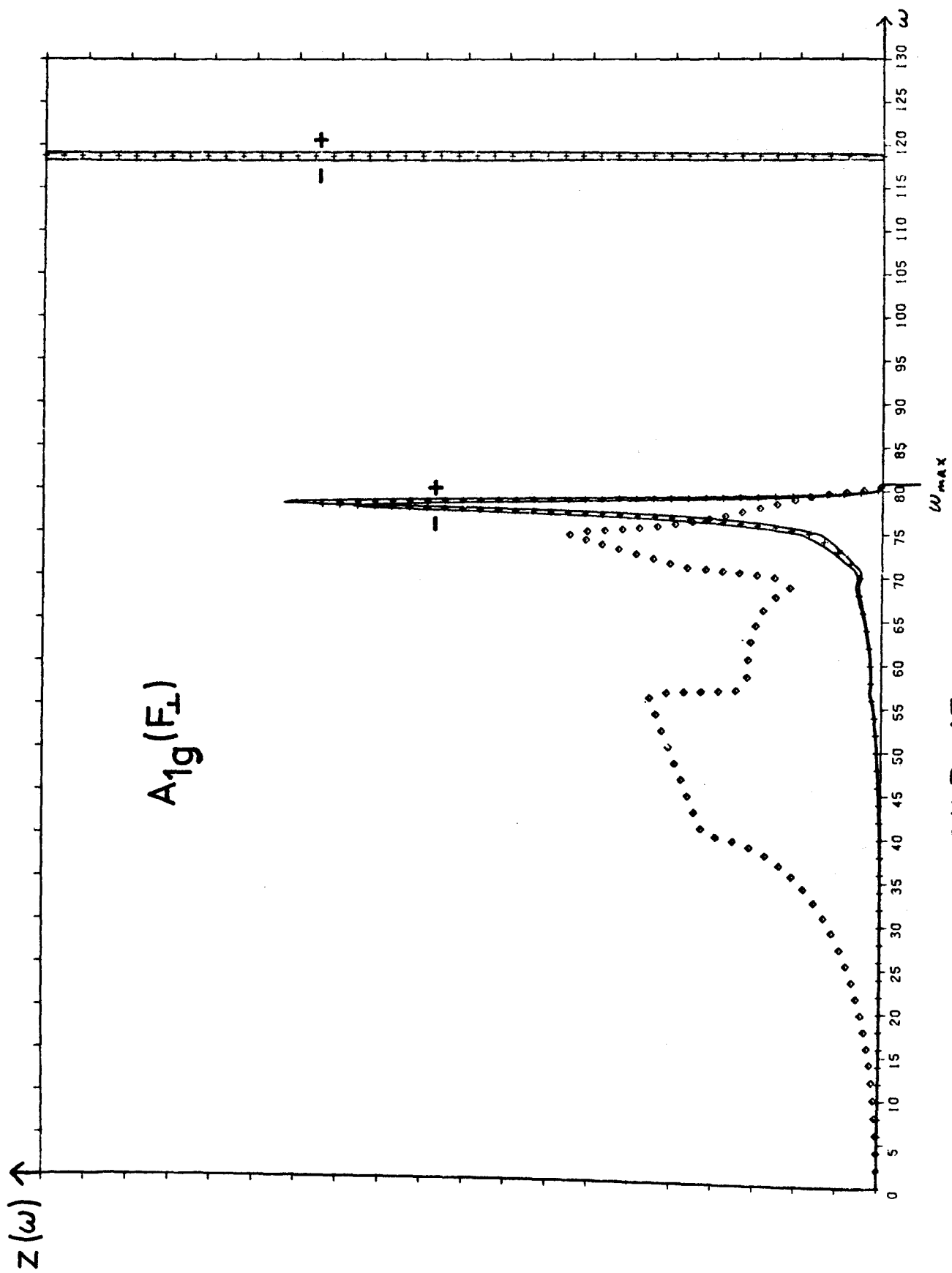


BILD 15

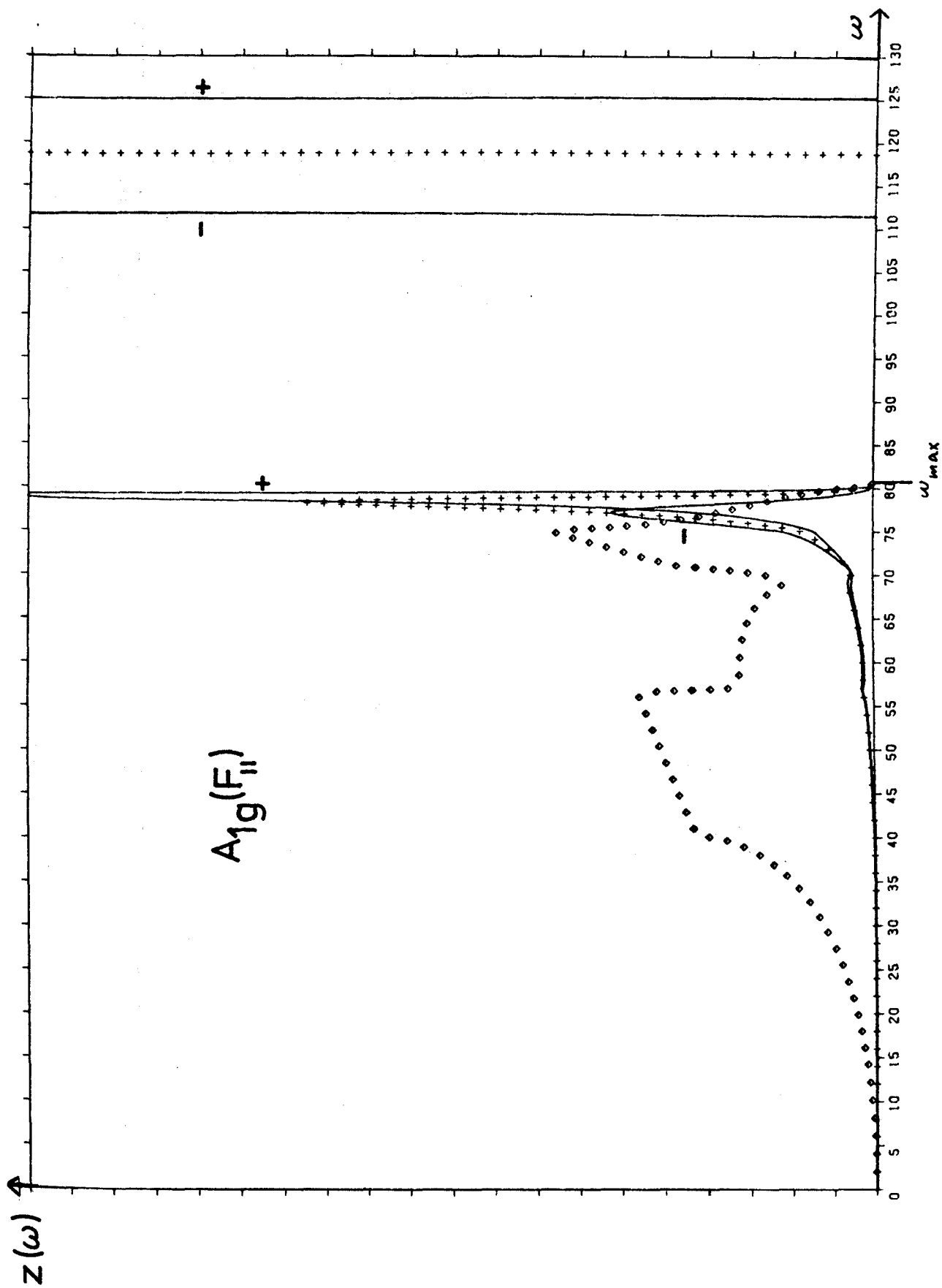


BILD 16

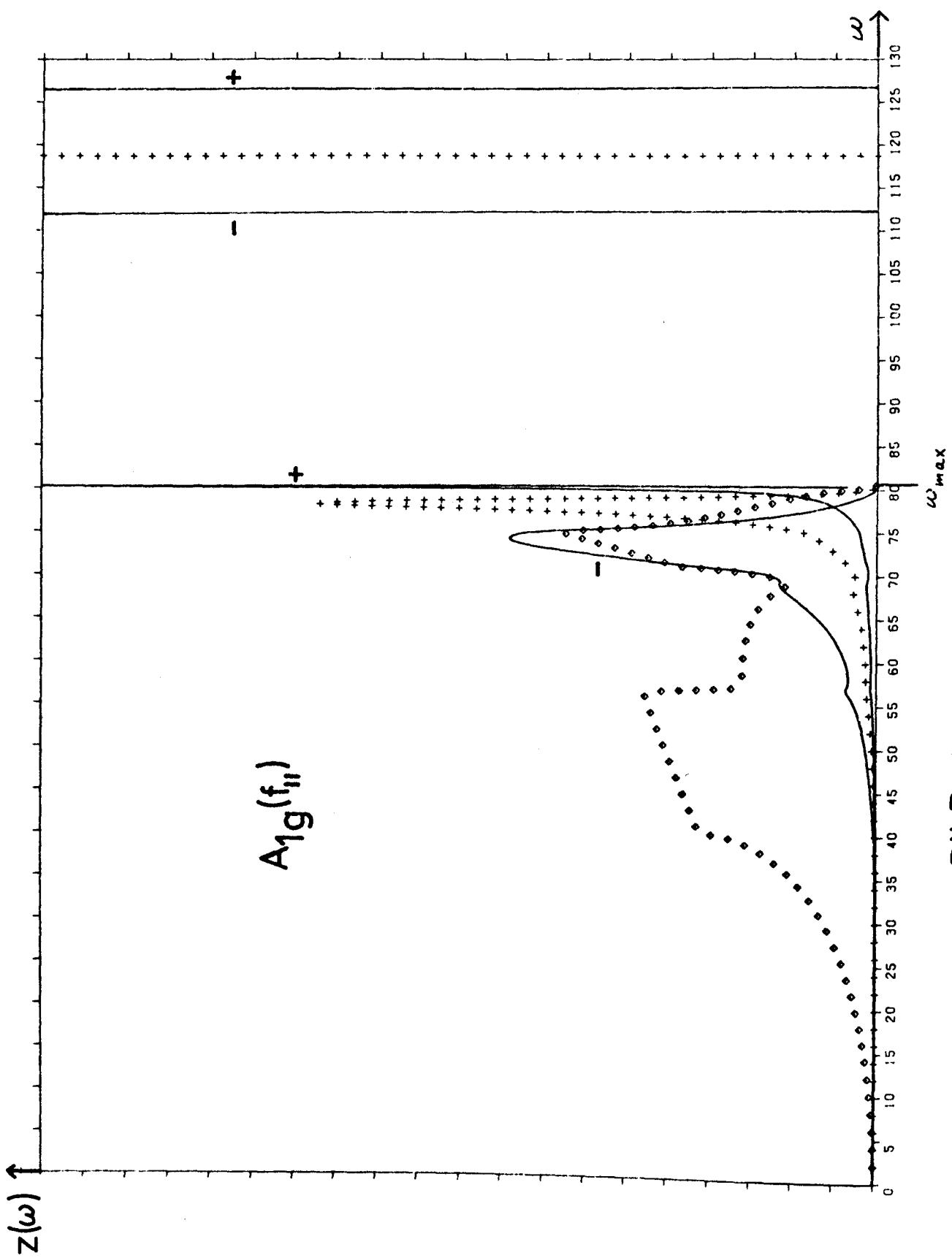
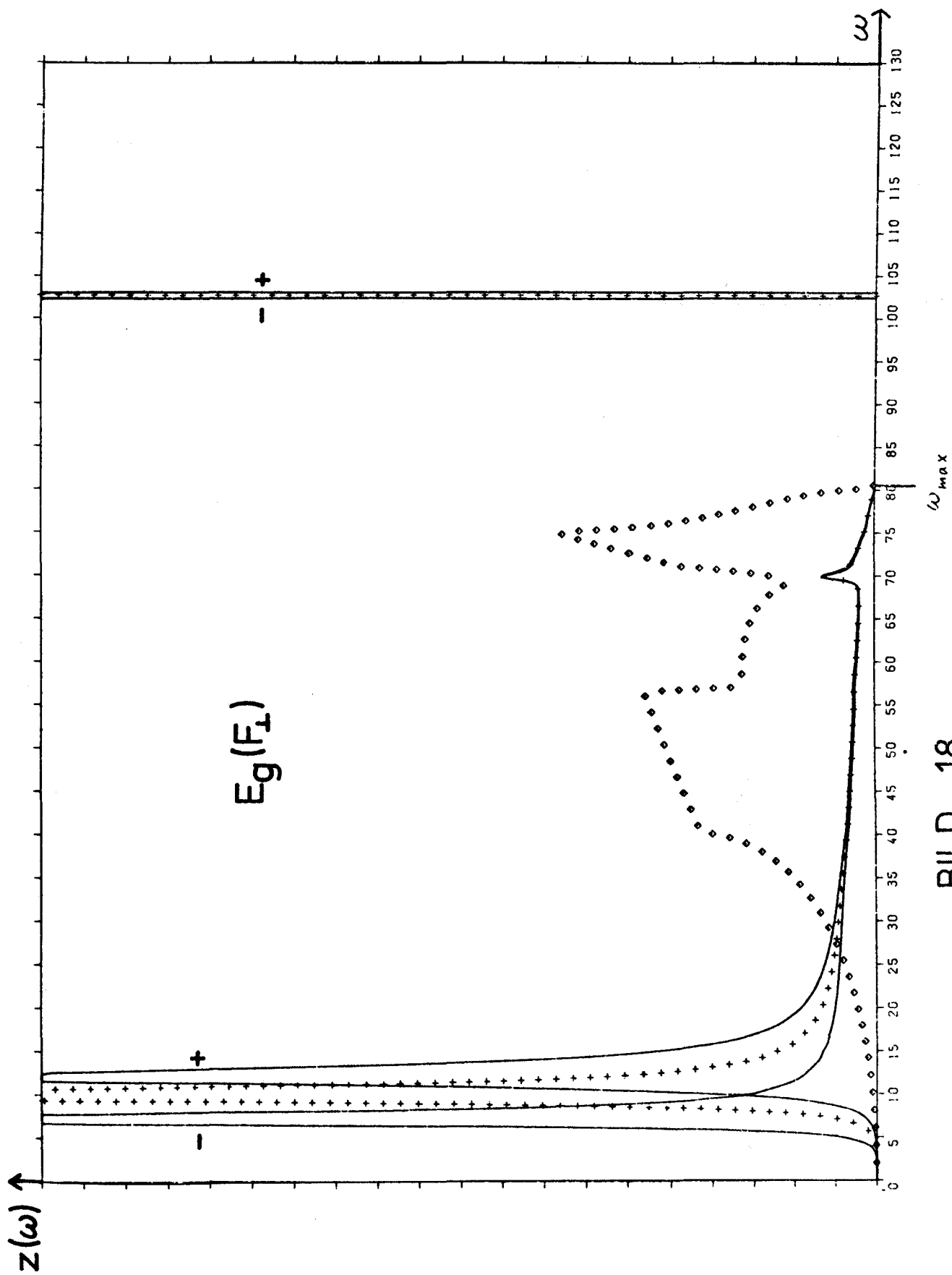


BILD 17



$\omega_{\max}$

BILD 18

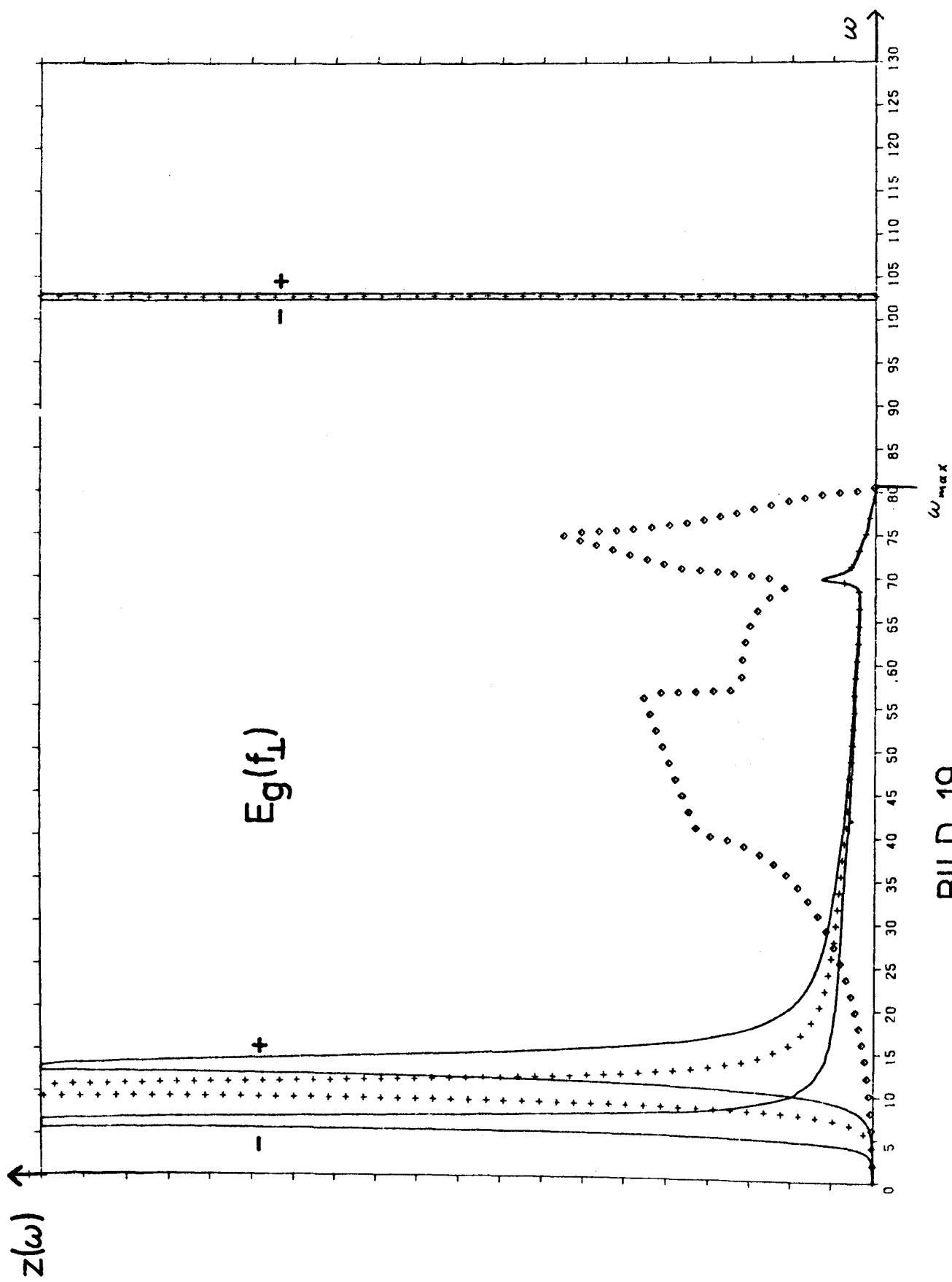


BILD 19

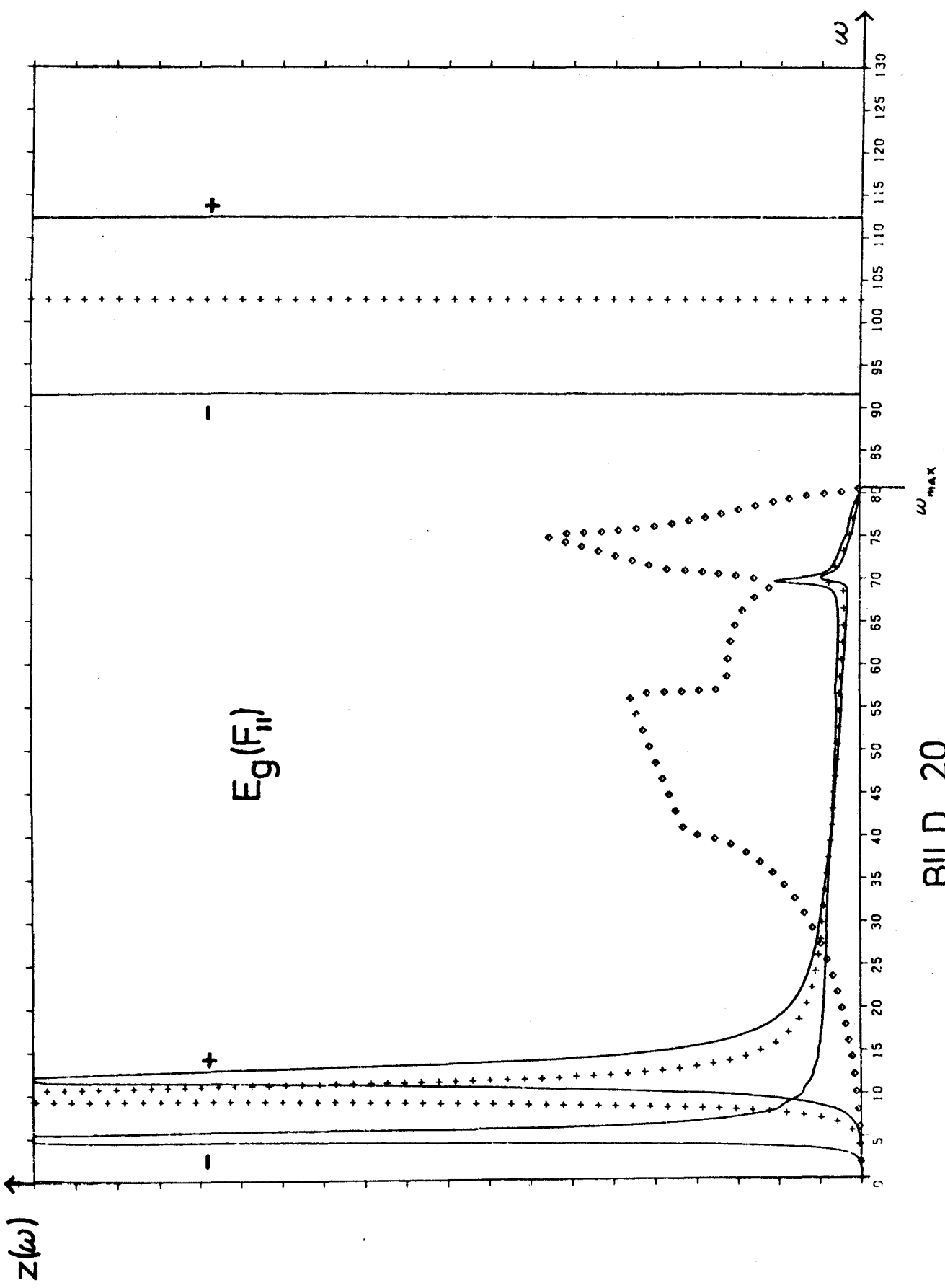


BILD 20

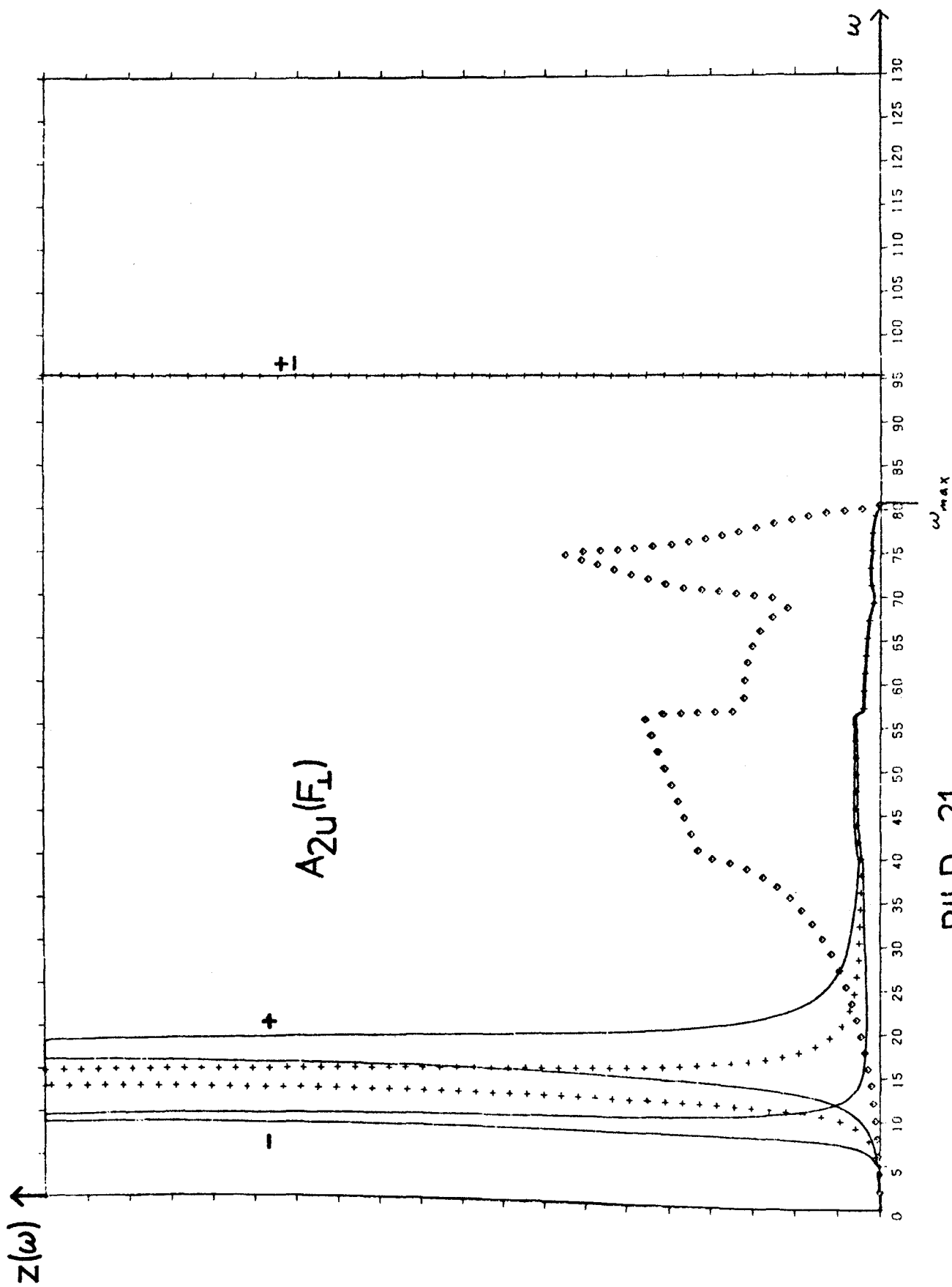


BILD 21

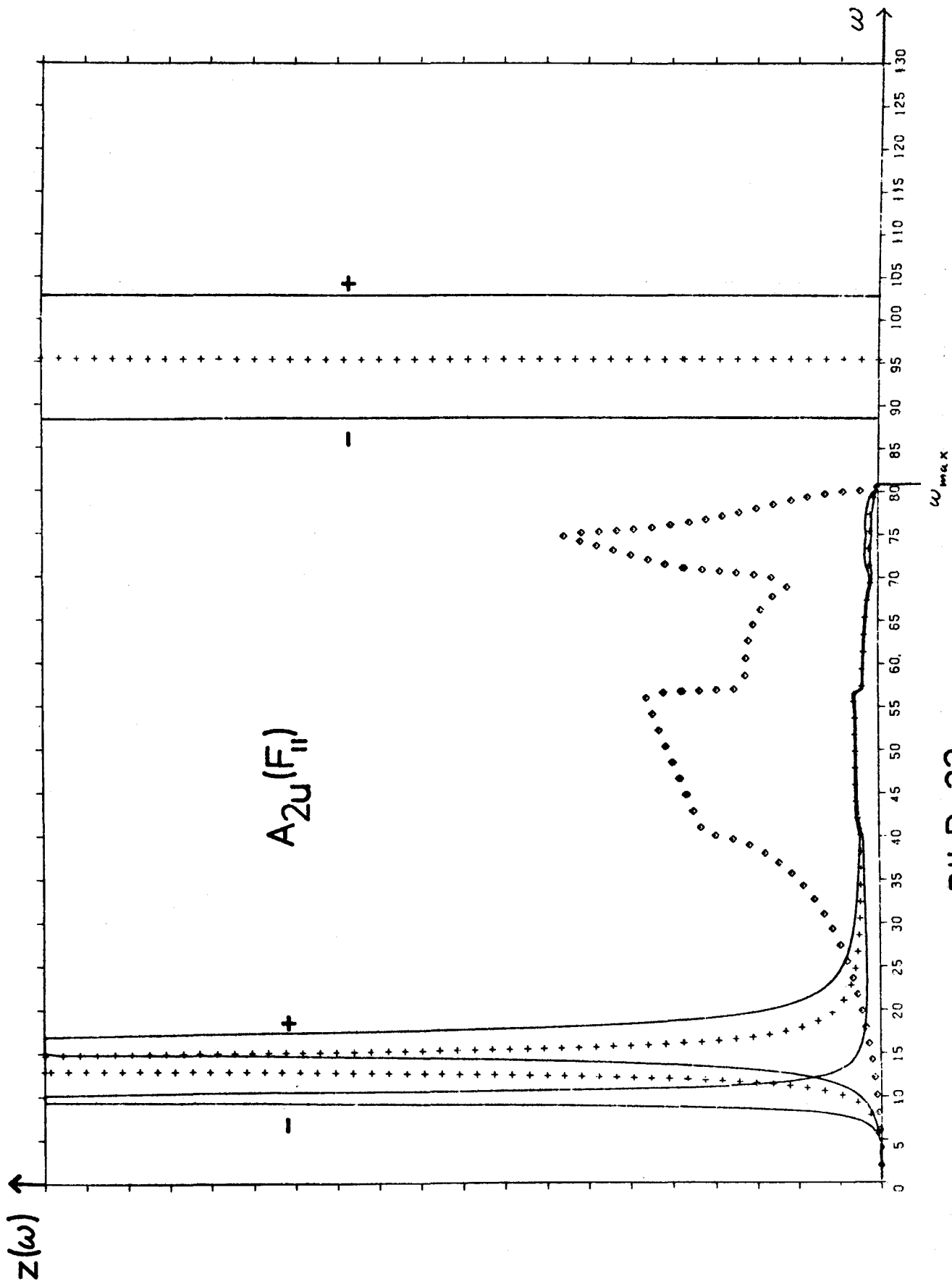


BILD 22

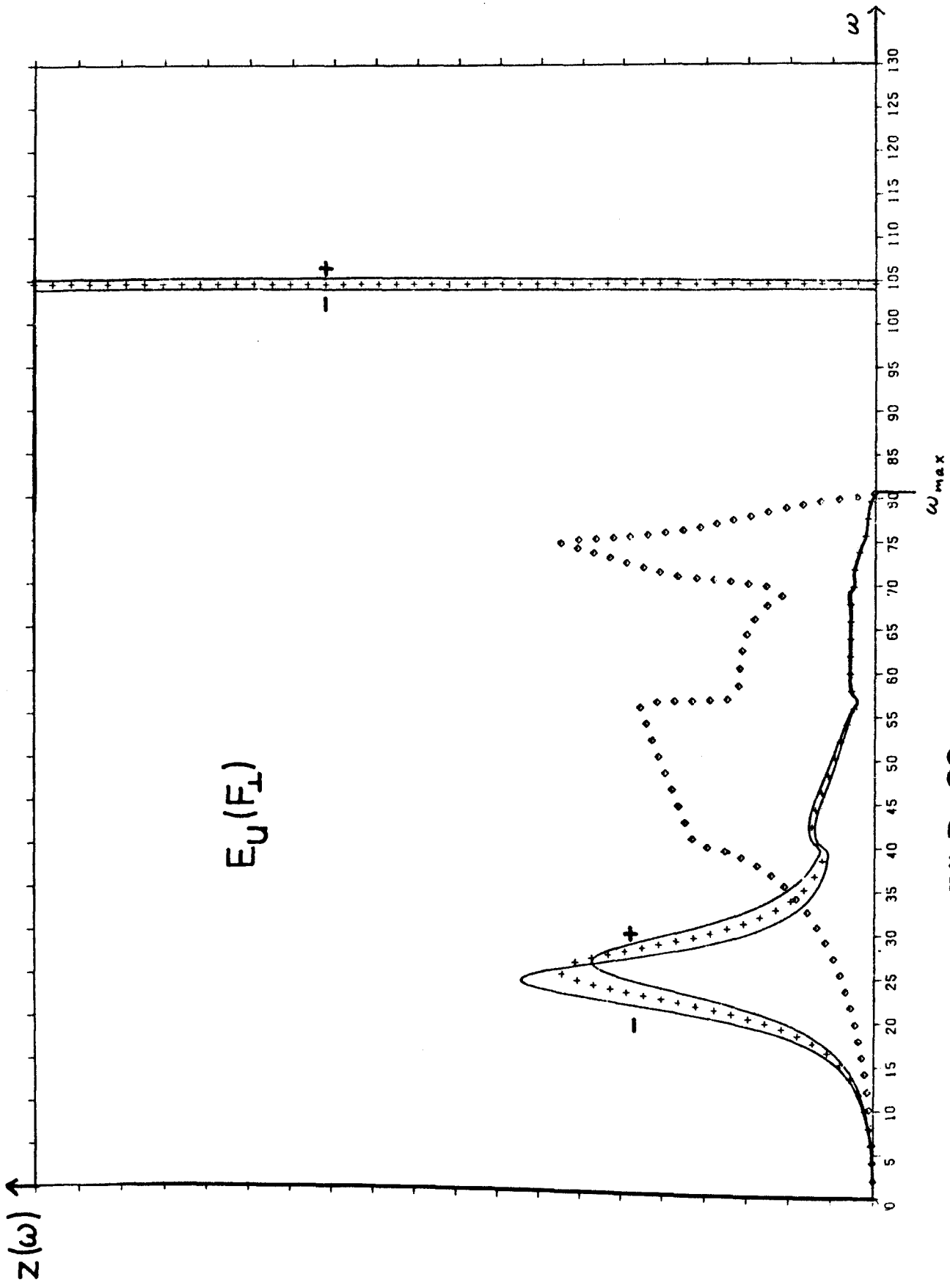


BILD 23

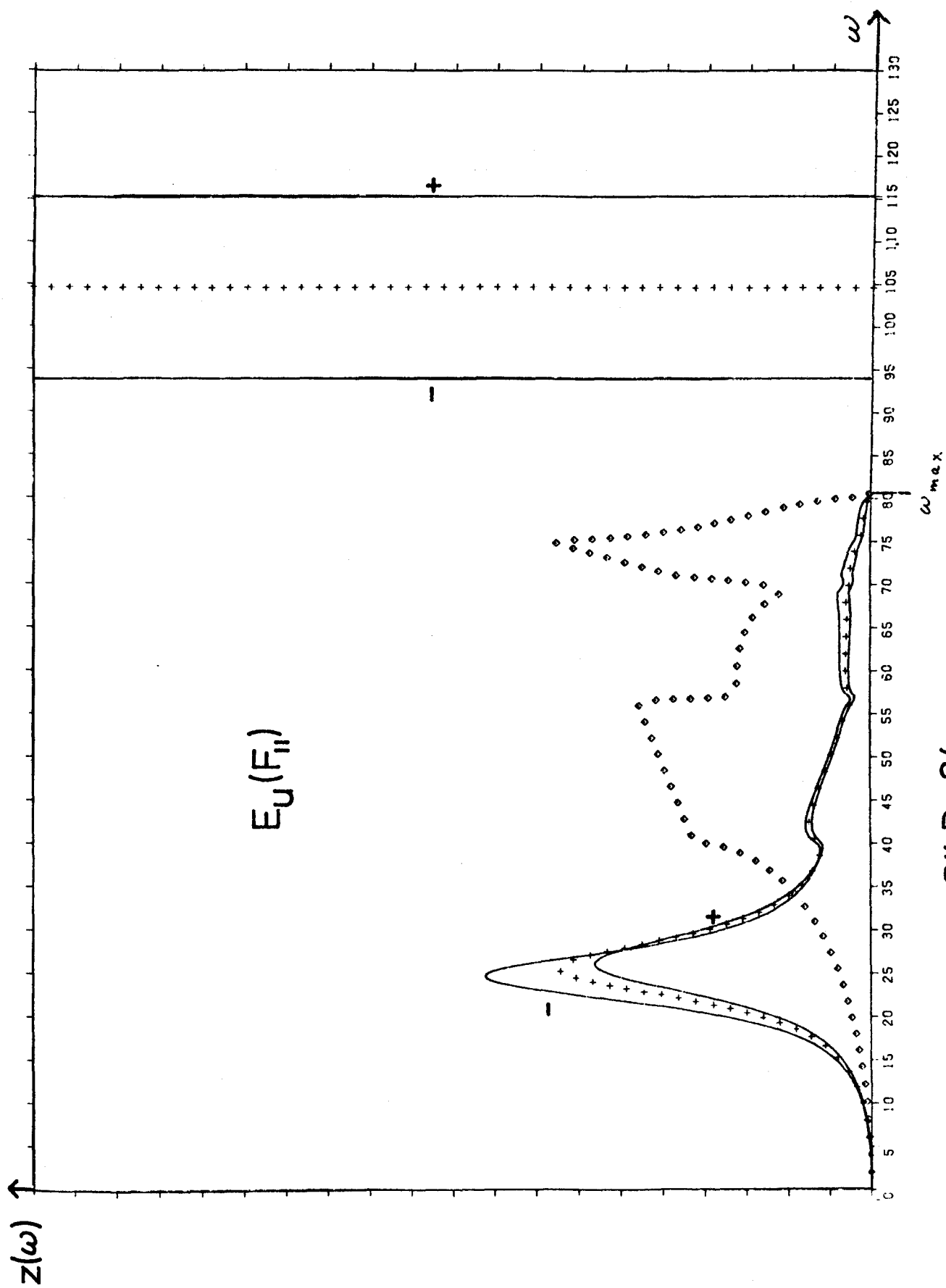


BILD 24

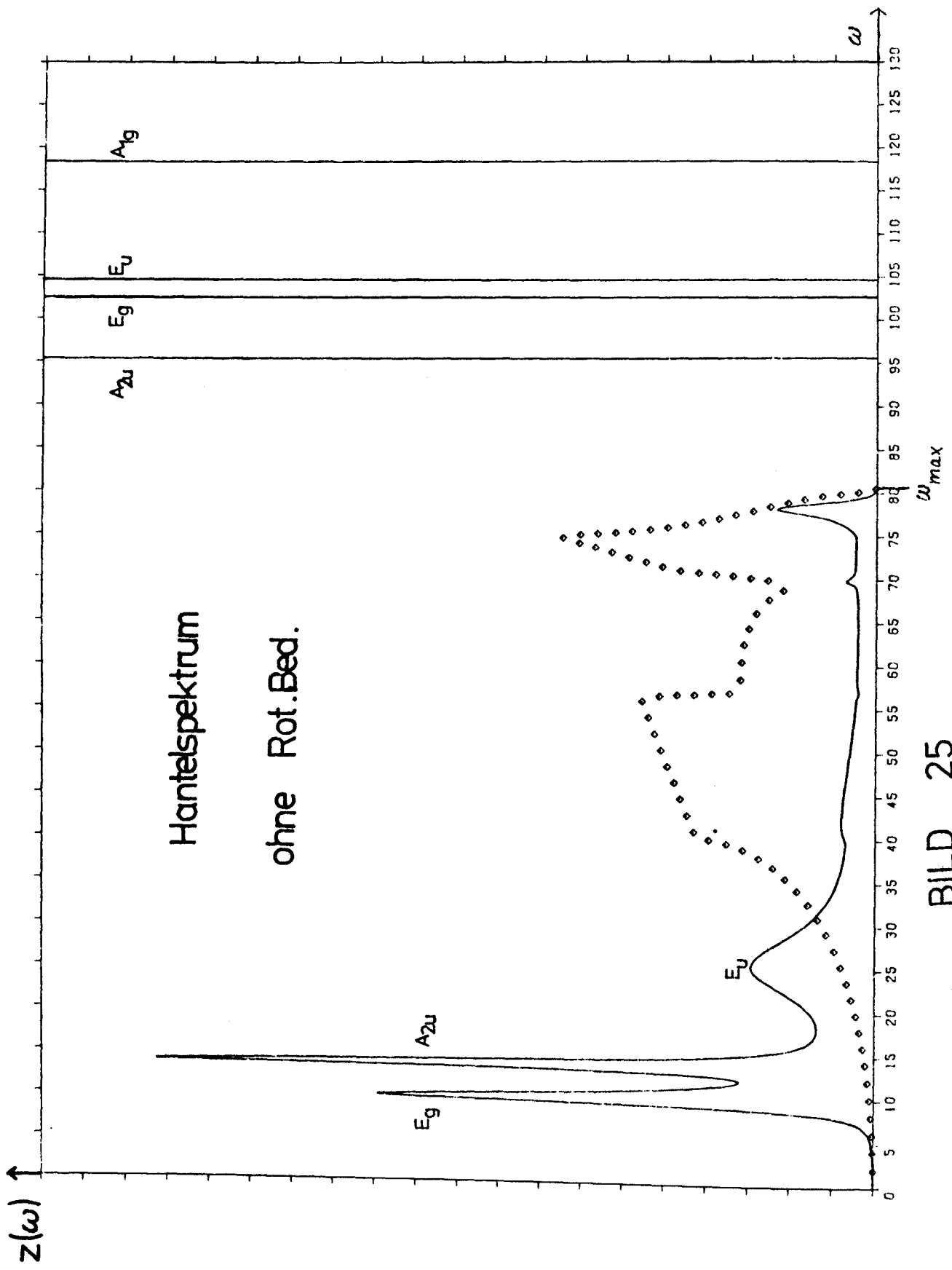


BILD 25

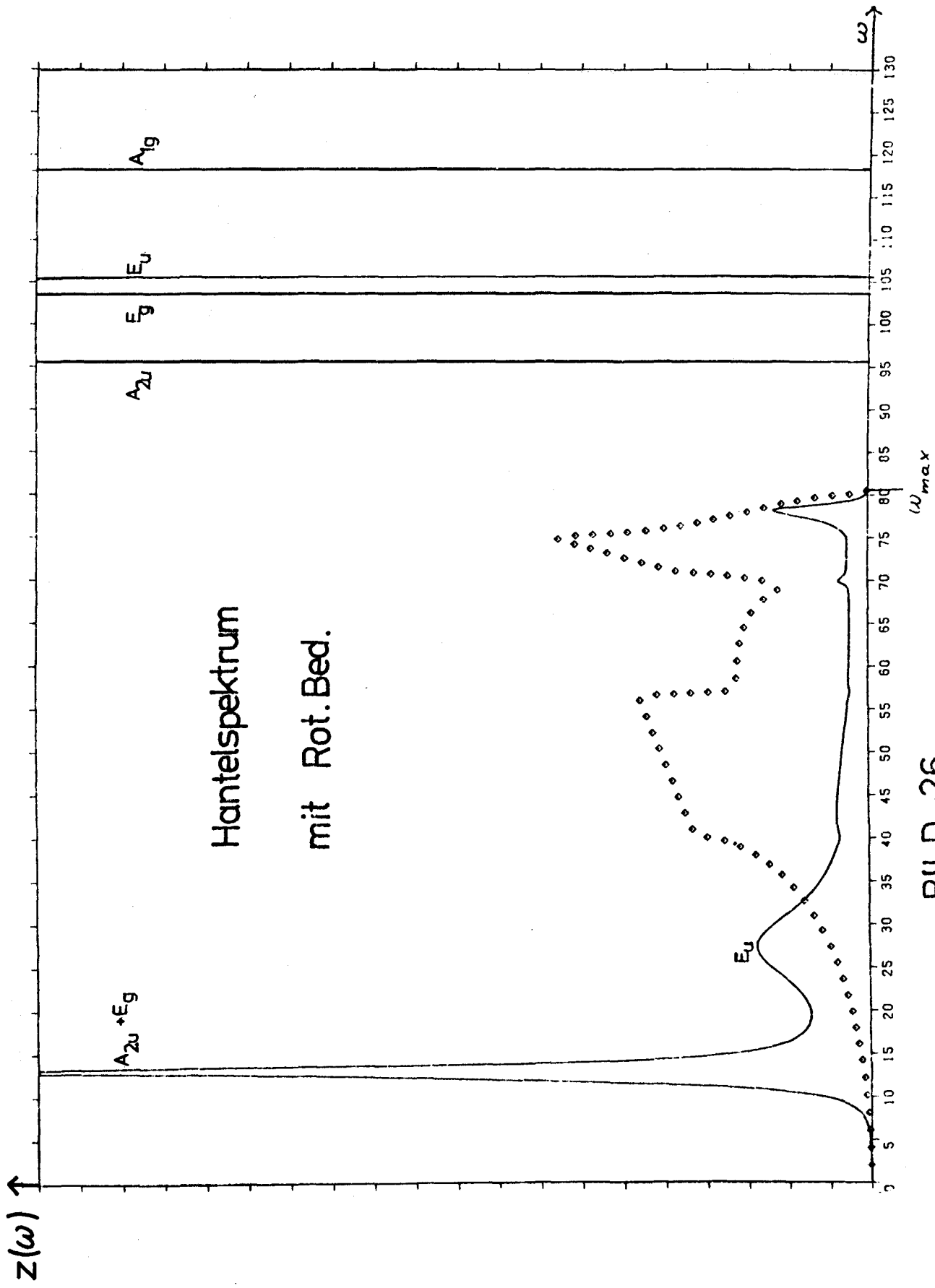


BILD 26

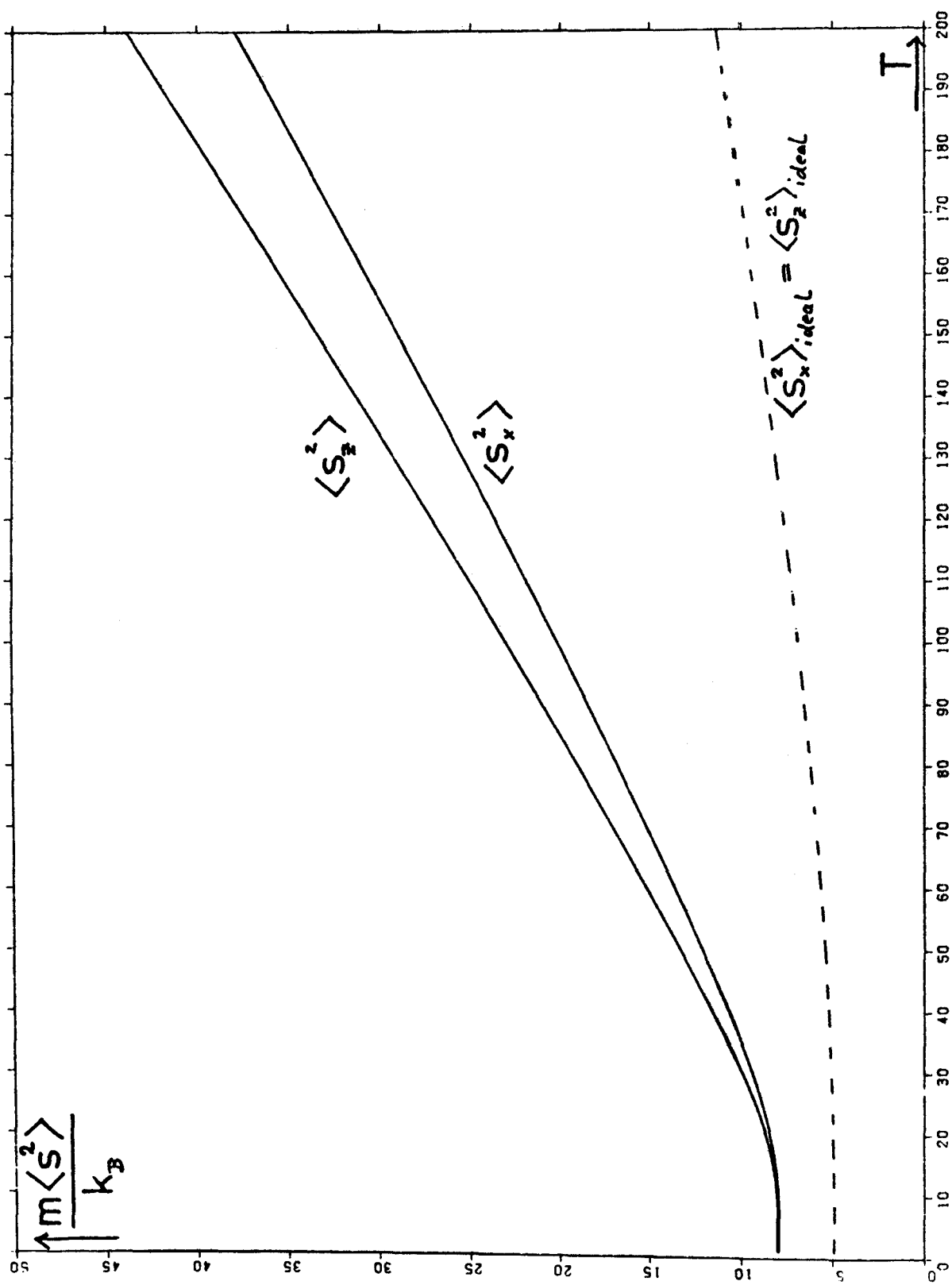


BILD 27

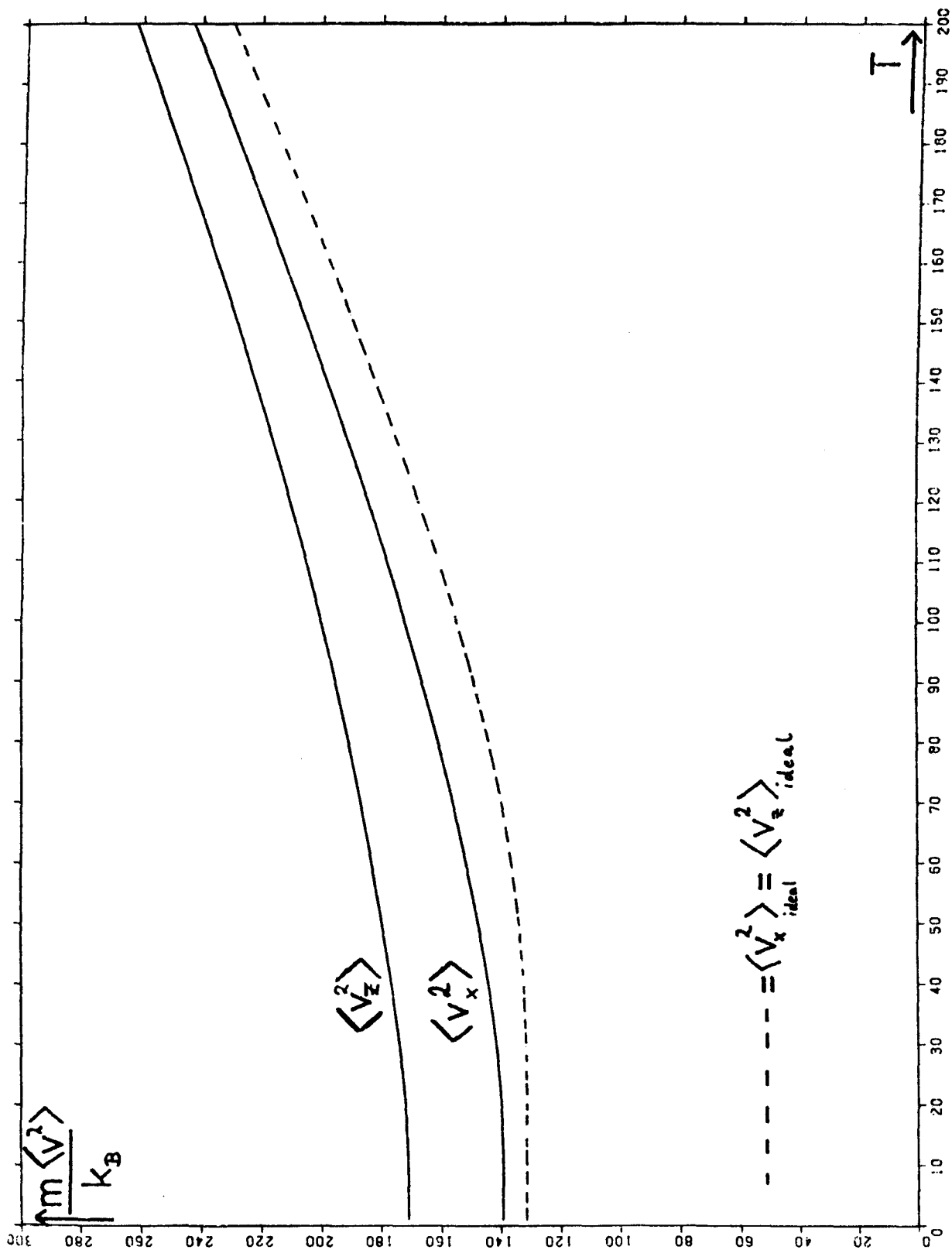


BILD 28

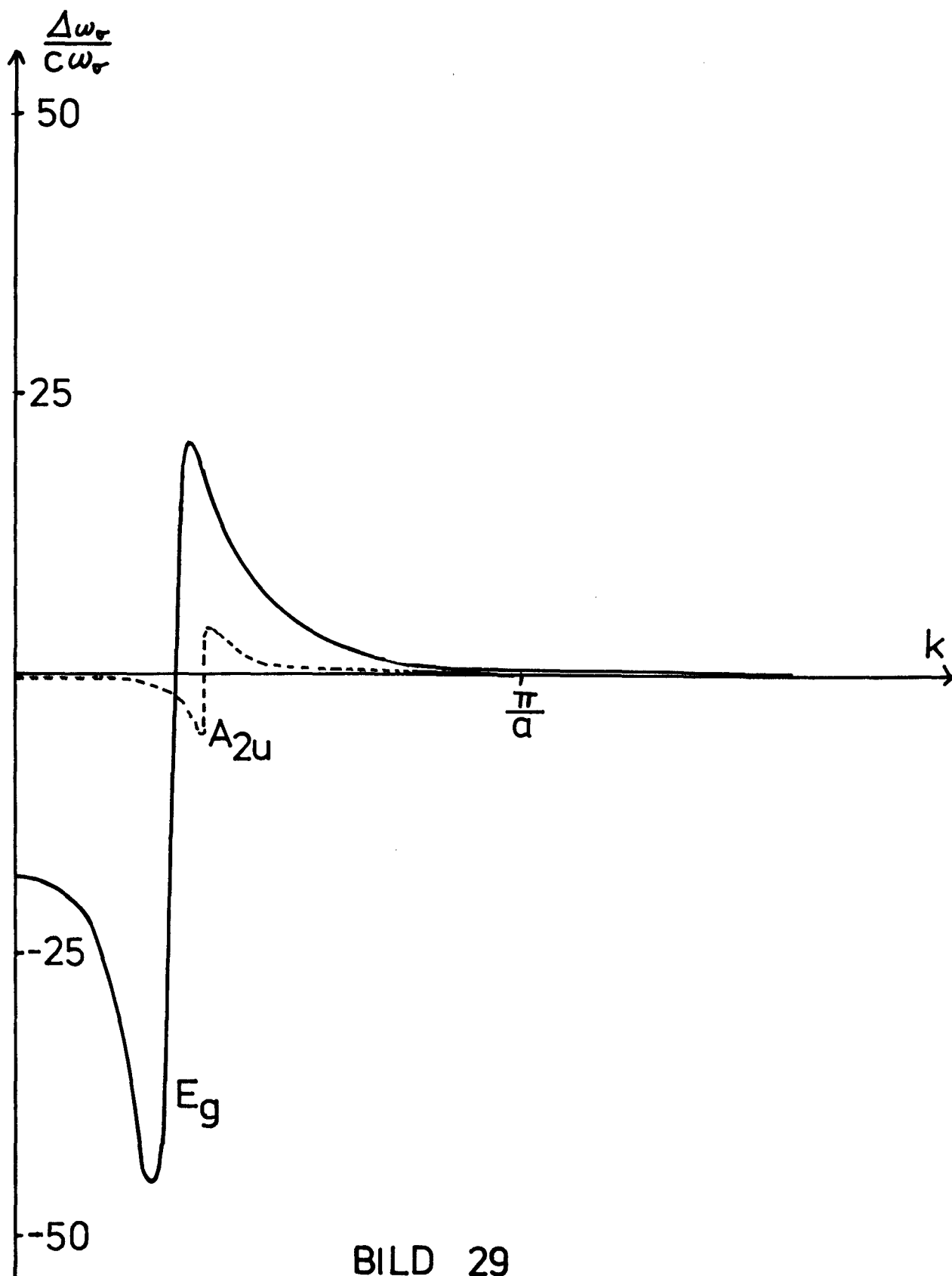


BILD 29

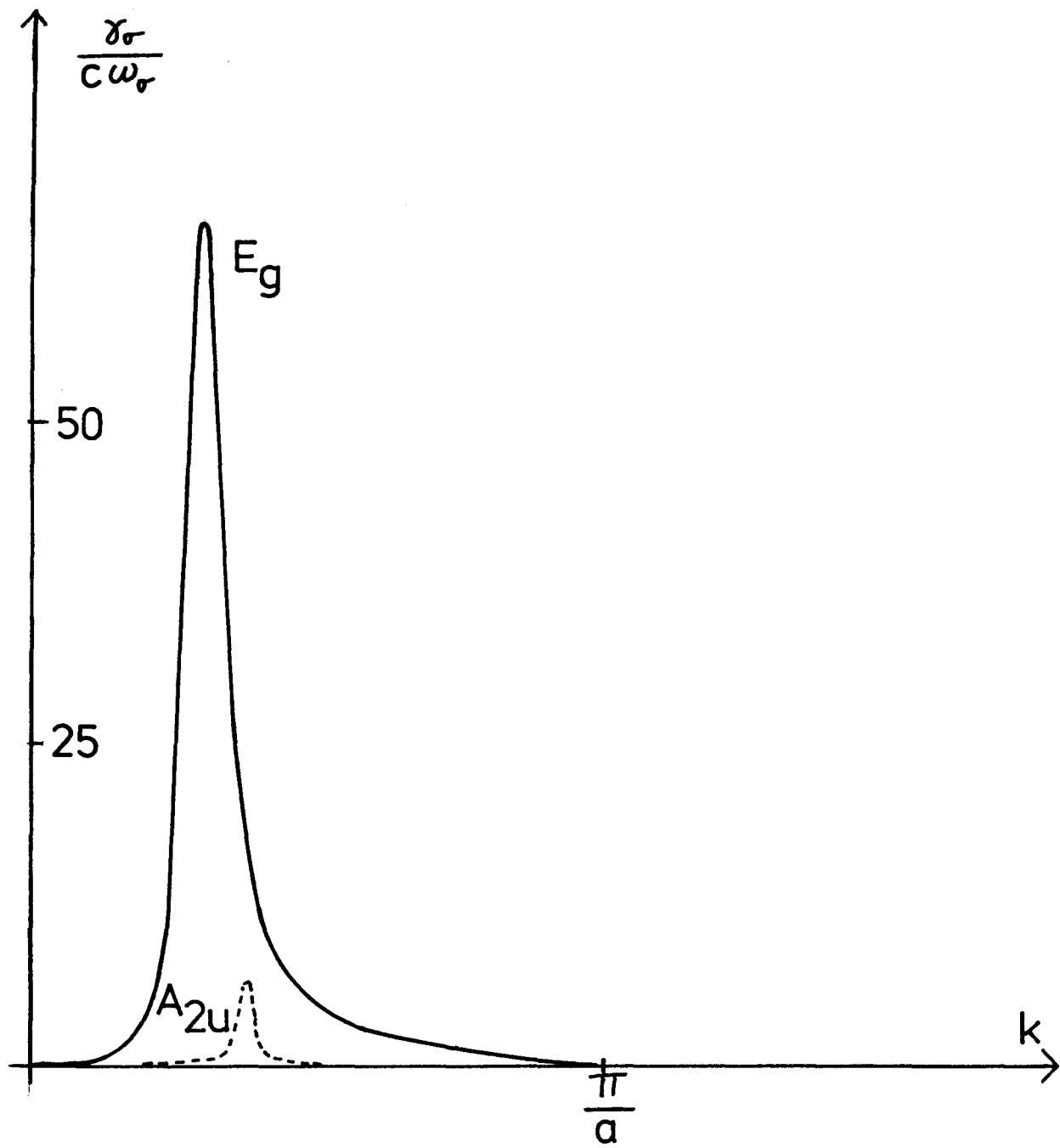


BILD 30

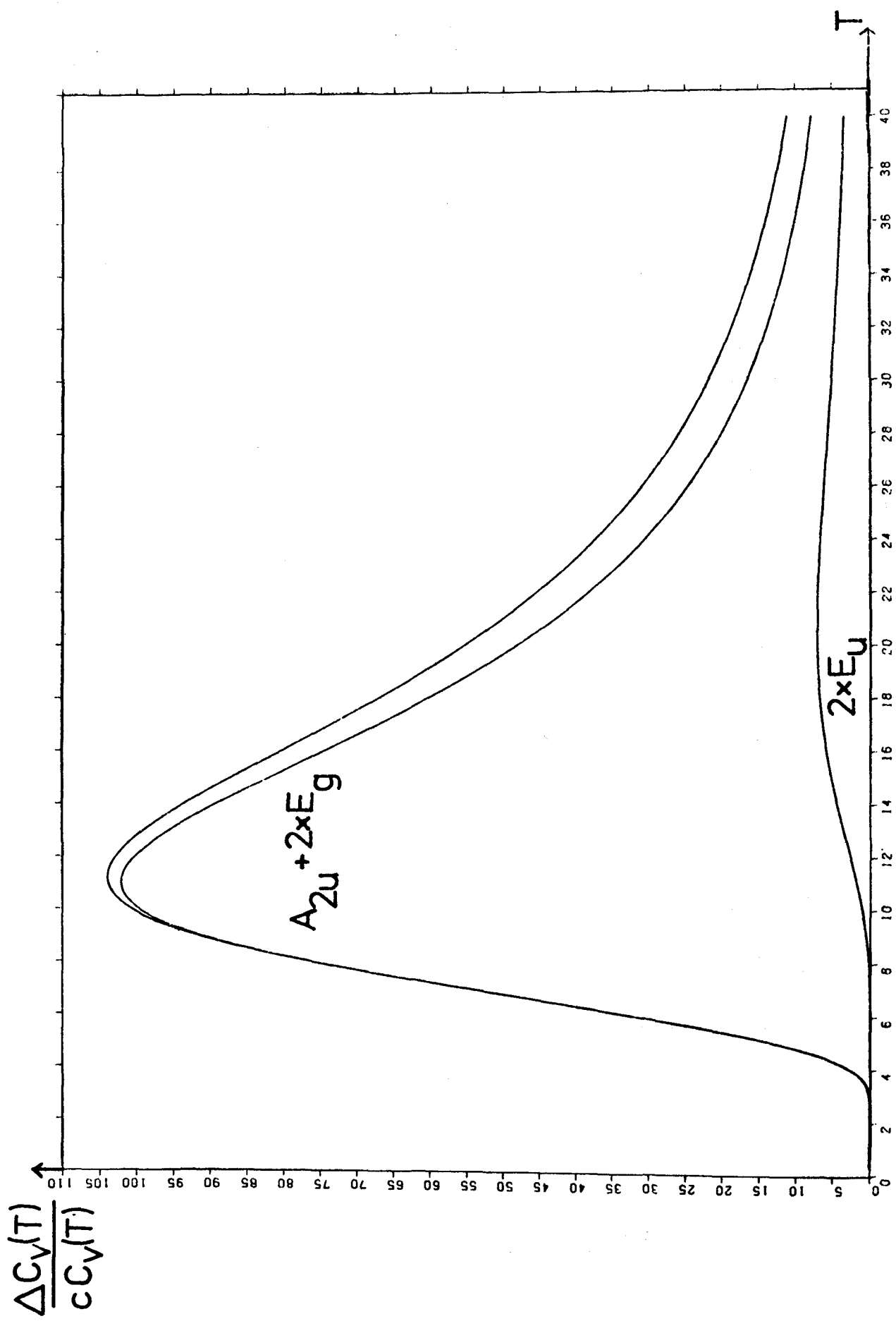


BILD 31

Literatur:

1. A. Scholz, C. Lehmann, Phys. Rev. B, 6, 3, 813 (1972)
2. P.H. Dederichs, C. Lehmann, A. Scholz, Phys. Rev. Letters, 31, 1130 (1973)
3. B. Lengeler, W. Ludwig, Z. Phys. 171, 273 (1963)
4. W. Ludwig, Erg. d. exakten Naturwissenschaften, 35, 1 (1963)
5. K. Dettmann, W. Ludwig, Phys. kond. Materie 2, 241 (1964)
6. W. Ludwig, in: Springer Tracts in Modern Physics 43, 1 (1967)
7. J. A. Krumhansl, J.A.D. Matthew, Phys. Rev. 166, 856 (1968)
8. J.A. Krumhansl, in: Proc. of the Int. Conf. on Lattice Dynamics, Copenhagen (1963) (Pergamon Press Inc. NY 1965) p.523
9. H.R. Schober, M. Mostoller, P.H. Dederichs, phys. stat. sol. b 64, 173 (1974)
10. K. Dettmann, Diplomarbeit Aachen (1963)
11. J.B. Gibson, A.N. Goland, M. Milgram, G.H. Vineyard, Phys. Rev. 120, 1229 (1960)
12. K.H. Bennemann, Phys. Rev. 124, 669 (1961)
13. R.A. Johnson, E. Brown, Phys. Rev. 127, 446 (1962)
14. M. Doyama, R.M.J. Cotterill, in: Lattice Defects and their Interactions, ed. R.R. Hasigutti, New York, Gordon Beach
15. P. Ehrhard, W. Schilling, Phys. Rev. B8, 2604 (1973)
16. P. Ehrhard, H.G. Haubold, W. Schilling, in: Festkörperprobleme XIV, Pergamon-Vieweg, Braunschweig (1974)
17. H.G. Haubold, KFA-Jülich-Report, JÜL-1090-FF
18. G. Vogl, W. Mansel, W. Vogl, J. Phys. F, 4, 2321 (1974)
19. siehe z.B. H. Wenzl, in: Vacancies and Interstitials in Metals ed. A. Seeger et al., North-Holland, Amsterdam 1969
20. G. Gilat, L.J. Raubenheimer, Phys. Rev. 144, 390 (1966)
21. K. Thoma, Diplomarbeit Aachen (1963)
22. M. Wagner, Phys. Rev. 131, 2520 (1963)
23. M. Wagner, Phys. Rev. 133, A750 (1964)
24. J.B. Page, Phys. Rev. B 10, 2, 719 (1974)
25. Lord Rayleigh, Proc. Math. Soc. London 4, 357 (1873)
26. A. Scholz, private Mitteilung (1974)
27. G. Vogl, W. Mansel, G. Vogl, private Mitteilung (1975)

28. H.R. Schober, V.K. Tewary, P.H. Dederichs, Z. Phys., B21, 255 (1975)
29. P.H. Dederichs, C. Lehmann, A. Scholz, Z. Phys. B 20, 155 (1975)
30. L.E. Rehn, J. Holder, A.V. Granato, R.R. Coltman, F.W. Young Phys. Rev. B 10, 349 (1974)
31. J. Holder, A.V. Granato, L.E. Rehn, Phys. Rev. B 10, 363 (1974)
32. K.H. Robrock, W. Schilling, wird veröffentlicht
33. G.Kh. Panova, B.N. Samoilov, Sov. Phys. JETP, 22, 320 (1966)
34. J.A. Krumhansl, J.A.D. Matthew, Phys. Rev. 166, 856 (1968)

Den Herren Prof. G. Leibfried, Dr. N. Breuer und Dr. H. Schober danke ich für viele anregende und klärende Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. P.H. Dederichs für seine intensive Betreuung dieser Arbeit.