

Frequenzspektren von ungeordneten Kristallgittern

Autor(en): **Schlup, Werner Alfred**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **36 (1963)**

Heft I

PDF erstellt am: **19.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113356>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Frequenzspektren von ungeordneten Kristallgittern

von **Werner Alfred Schlup**

Institut für Theoretische Physik der Universität Zürich

(15. V. 62)

Zusammenfassung. Eine allgemeine Methode zur Darstellung der Frequenzmomente der Gitterschwingungen durch a) die Momente der reziproken Massen, b) die beliebig zentrierten Momente oder Varianzen und c) die Semiinvarianten der reziproken Massen wird angegeben und für kubische Gitter zur Berechnung der drei ersten Momente benützt. Damit lässt sich die spezifische Wärme des ungeordneten Kristalls für hohe Temperaturen berechnen. Ferner wird die Konfigurationsmittelung der Eigenwertgleichung kritisch untersucht und mit der exakten Theorie verglichen. Die Ergebnisse der Konfigurationsmittelung werden für die Gitterschwingungen einer linearen A - B Kette bei Wechselwirkung nächster Nachbarn in den Spezialfällen a) gleicher Konzentration, b) verschwindender Masse einer Komponente und c) unendlicher Masse einer Komponente genauer diskutiert.

Einleitung

Die Untersuchung von Kristallen, deren periodische Struktur durch Gitterbaufehler oder Anordnungsfehler gestört ist, ist für die Physik von grossem Interesse. Will man die thermodynamischen Eigenschaften eines solchen Kristalls beschreiben, so ist es nötig, die Anzahl Zustände pro Energie- bzw. Frequenzintervall oder die entsprechende Verteilungsdichte $f(x) = dF(x)/dx$ (x = Energie bzw. Frequenzquadrat, $F(x)$ = Verteilungsfunktion) zu kennen. Für periodische Kristalle ist dieses Problem durch BLOCH und BORN prinzipiell gelöst worden; dabei stellt sich heraus, dass das Spektrum in erlaubte Bereiche (Bänder) und verbotene Bereiche (Lücken) zerfällt. Die Bestimmung der elektronischen Struktur führt auf Differentialgleichungen mit gitterperiodischen Koeffizienten und bietet daher mehr Schwierigkeiten als die auf ein algebraisches Problem reduzierbaren Gitterschwingungen. Falls man in einem binären A - B Kristall Anordnungsfehler hat, ermöglicht die algebraische Natur die explizite Angabe der Eigenwertgleichung für jede A - B Anordnung und im Prinzip auch deren Lösung. Die Lösung der Schrödingergleichung bietet aber für beliebige A - B Anordnungen erhebliche Schwierigkeiten, weshalb NORDHEIM¹⁾ die virtuelle Kristallapproximation vorschlug. Danach soll das Potential der Schrödingergleichung in 0. Näherung durch seinen Mittelwert ersetzt werden und die Abweichungen hiervon störungstheoretisch berücksichtigt werden. Die Methode ist unbefriedigend, da die mit Störstellen verknüpften lokalisierten Wellenfunktionen und deren Spektralanteil im Störbereich (A -Band $\cap$ B -Lücke, bzw. B -Band $\cap$ A -Lücke) überhaupt nicht in Erscheinung treten. Um eine wahrscheinlichkeitstheoretische Formulierung des Bloch-

problems geben zu können, muss man sich auf eine Dimension beschränken und eine Überlappung des stochastischen Atompotentials ausschliessen (SCHMIDT²⁾). Diese Eigenschaft besitzen die Deltapotentiale $V(x) = \sum_l V_l \delta(x - l a)$, wobei an Stelle einer stochastischen Funktion ein stochastischer Parameter V_l analog der Masse m_l bei den Gitterschwingungen tritt. Die Mehrzahl der exakten Untersuchungen des Störbereichs beschränkt sich daher auf die Deltapotentiale, bzw. das Phononspektrum. SAXON, HUTNER³⁾ haben 1949 eine binäre Deltapotentialkette untersucht und eine Vermutung aufgestellt, die von LUTTINGER⁴⁾ bewiesen wurde. Danach ist der Durchschnitt der Lücken der reinen A - bzw. B -Gitter (A -Lücke $\cap$ B -Lücke) in jeder beliebigen A - B Kette ebenfalls verboten. In welchem Sinne andererseits die Durchschnitte der Bänder in jeder A - B Kette erlaubt sind, ist noch nicht abgeklärt. DYSON⁵⁾, DES CLOIZEAUX⁶⁾ und SCHMIDT²⁾ entwickelten elegante mathematische Theorien für Gitterschwingungen in einer Dimension mit harmonischer Wechselwirkung der nächsten Nachbarn. Sie erfordern die Lösung einer inhomogenen Funktionalgleichung für eine Phasenverteilungsfunktion $W(z, x)$ (z = Quotient benachbarter Gitterauslenkungen), deren Inhomogenität $C(x)$ die Frequenzverteilungsfunktion $F(x)$ darstellt. MONTROLL, POTTS⁷⁾ und LIFSCHITZ, STEPANOVA⁸⁾ entwickelten eine Clustertheorie der additiven Funktionen (z. B. für die freie Energie) in Analogie zur Virialentwicklung der Gastheorie (VAN KAMPEN⁹⁾); die additiven Funktionen werden dabei in Form einer Potenzreihe nach Konzentrationen c der Störatome dargestellt, wobei die Koeffizienten zu c^k den mittleren Beitrag des Clusters k -ter Ordnung bedeuten. Für kleine Konzentrationen ergibt die Clusterentwicklung brauchbare Resultate. Sie enthält im Störbereich die Eigenwerte der lokalisierten Wellenfunktionen in Form von Deltafunktionen, den sogenannten Störlinien. Die Lage der Hauptstörlinie (nur ein Defektatom im reinen Kristall) lässt sich auch in einfacheren mehrdimensionalen Problemen bei geeigneter Spezialisierung des Atompotentials angeben (ENGELMANN¹⁰⁾). PIRENNE¹¹⁾ hat eine dem schwachen Defektgrenzwert ($\varepsilon = 1 - (m_B/m_A)$, $|\varepsilon| \ll 1$) von MONTROLL, POTTS entsprechende Entwicklung der thermodynamischen Eigenschaften nach ε angegeben; dazu berechnete er die Terme $(\overline{\Delta\mu})^2$, $(\overline{\Delta\mu})^3$, $(\overline{\Delta\mu})^4$, $(\overline{\Delta\mu})^2$ der Momente $\overline{x^n}$ für allgemeine n und hieraus die Verteilungsfunktion. Ähnliche Rechnungen wurden von PRIGOGINE, BINGEN, JEENER¹²⁾ störungstheoretisch ausgeführt, wobei im Sinne der Kontinuumstheorie langer Wellen in 0-ter Ordnung ein periodischer Kristall mit der mittleren Masse $m = (1 - c) m_A + c m_B$ verwendet wurde. MAHANTY¹³⁾ hat vorgeschlagen, an Stelle der Ensemblemittelung der virtuellen Kristallapproximation nur eine Konfigurationsmittelung der Eigenwertgleichung vorzunehmen. Für die Eigenfrequenzen eines binären Kristalls mit Kopplung nächster Nachbarn gab er für das konfigurationsgemittelte Eigenwertpolynom $P^*(x)$ eine Integraldarstellung an. KORRINGA, FAULKNER¹⁴⁾ benützten dieselbe Methode zur Diskussion des Elektronenenergiespektrums für Atompotentiale $V_A(x)$ und $V_B(x)$. TAKENO¹⁵⁾ und LANGER¹⁶⁾ machten sich die Methoden aus der Theorie der Mehrfachstreuung dienstbar, um das Spektrum in 1. Ordnung in c auszurechnen. LANGER fand ein relativ schmales Störband, während sich die Singularität $1/\sqrt{1-x}$ am oberen Rand des Grundbandes auf $1/\sqrt[4]{1-x}$ abschwächte. Von DOMB, MARADUDIN, MONTROLL, WEISS¹⁷⁾ wurde darauf hingewiesen, dass für unendliche Masse der B -Atome ein binärer eindimensionaler Kristall in Teilketten zerfällt und daher das Spektrum exakt angegeben werden kann. In der

gleichen Arbeit wird die Momentenmethode (MONTROLL¹⁸) benützt, um das Spektrum durch einen Polynomialansatz aus den ersten zehn Momenten $\overline{x^n}$ näherungsweise zu bestimmen. Abgesehen von negativen Beiträgen, die auf die Anpassung von nur endlich vielen Momenten zurückzuführen sind, gewinnt man dadurch den globalen Verlauf des Spektrums. Um die detaillierte Struktur im Störbereich zu erforschen, ermittelt man durch eine Monte Carlo Rechnung eine gute Stichprobe des Ensembles, deren Anzahl Eigenwerte in passend gewählten Intervallen man numerisch aus zählt. Die von DEAN und MARTIN¹⁹) so gefundenen Spektren zeigen für kleine Störkonzentrationen c eine glatte Form im Grundband, dessen Randsingularität verschwindet, während im Störbereich sehr viele schmale Maxima auftreten, die im Sinne der Clusterentwicklung als verbreiterte Störlinien eines bestimmten Defekttypus interpretiert werden können. Für grössere c wird das Spektrum im Störbereich immer ausgeglichener und geht für $c \lesssim 1$ d. h. kleine Konzentration der anderen Komponente in eine im ganzen Bereich glatte Funktion ohne obere Randsingularität über. Daneben gibt es Arbeiten über Flüssigkeitsmodelle, bei denen die Lage der durch Deltapotentiale charakterisierten, gleichartigen Atome durch einen stochastischen Prozess definiert ist. (LAX, PHILLIPS und BORLAND²⁰).)

In Kapitel I, § 1 der folgenden Arbeit geben wir eine allgemeine Methode zur Berechnung der Frequenzmomente der Gitterschwingungen in drei Normaldarstellungen an, a) durch die Momente der reziproken Massen, b) durch die beliebig zentrierten Momente oder Varianzen und c) durch die Semiinvarianten der reziproken Massen.

Aus der Varianzenform verifizieren wir in § 2 die Clusterentwicklung in $O(c^3)$ und geben ein Ausleseverfahren der Momente an, das in zweiter Ordnung in c mit der Konfigurationsmittelung zusammenfällt. In § 3 werden als Anwendung die niedersten Momente der kubischen Gitter für allgemeine mit der Gittersymmetrie verträgliche Kopplungsmatrizen der nächsten und übernächsten Nachbarn ausgewertet und zur Bestimmung der spezifischen Wärme $C_V(T)$ für hohe Temperaturen benützt. In Kapitel II, § 1 wird das Charakteristische der Clusterentwicklung auf beliebige Ensemble, mit Defektentwicklung ausgedehnt und für binäre Gemische und Wechselwirkung nächster Nachbarn explizit diskutiert. Ferner wird die Konfigurationsmittelung kritisch untersucht und ihre formalen Eigenschaften an Hand einer Clusterentwicklung mit der exakten Theorie verglichen. In § 2 werden die Ansätze der Konfigurationsmittelung verallgemeinert und die Resultate für binäre Gemische und Wechselwirkung nächster Nachbarn in den Spezialfällen a) $c = 1/2$, b) $m_B = 0$ und c) $m_B = \infty$ genauer diskutiert. § 3 Schlussbemerkungen.

KAPITEL I

Berechnung der Frequenzmomente in isotopisch ungeordneten Kristallen

Wir legen den Betrachtungen ein eindimensionales Gittermodell mit translationsinvarianten Kopplungsparametern $V_{ll'}$ ($l, l' = 1, 2 \dots N$ indiziert die Gitterpunkte) und Massen m_l zu Grunde. Die Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik lauten dann

$$m_l \ddot{u}_l = - \sum_{l'} V_{ll'} u_{l'}, \quad (\text{I.1})$$

wobei u_l die Auslenkung des l -ten Atoms vom geometrischen Gitterplatz bedeutet. Das zugehörige Eigenwertproblem für zyklische Randbedingungen wird:

$$u \sim e^{i\omega t}, \quad x = \omega^2, \quad u_0 = u_N, \quad u_1 = u_{N+1}, \quad \dots$$

$$m_l x u_l = \sum_{l'} V_{ll'} u_{l'}. \quad (\text{I.2})$$

Daraus bestimmen sich bis auf die Reihenfolge die Eigenwerte $x^v(m_1, m_2 \dots m_N)$ und Eigenfunktionen $u_l^v(m_1, m_2 \dots m_N)$, welcher in komplizierte Weise von den Massen m_l , deren Anordnung und den $V_{ll'}$ abhängen. Wegen der Translationsinvarianz der Kopplungsparameter $V_{ll'} = V_{l+L, l'+L}$ und der zyklischen Randbedingung bleiben die Eigenwerte x^v bei zyklischer Vertauschung der Massen invariant, während in den Eigenfunktionen der Index l entsprechend zu verschieben ist.

Die Potenzsummen der Wurzeln (Frequenzmomente) lassen sich hingegen explizit angeben (s. Ref. ¹¹) und ¹⁷): $\mu_l = 1/m_l$

$$\tilde{x}^n = \frac{1}{N} \sum_{v=1}^N (x^v)^n = \frac{1}{N} \sum_{l_1, l_2 \dots l_n=1}^N \mu_{l_1} \mu_{l_2} \dots \mu_{l_n} V_{l_1 l_2} V_{l_2 l_3} \dots V_{l_n l_1}. \quad (\text{I.3})$$

Um diese Ausdrücke zu vereinfachen, führt man ein Ensemble von Ketten ein, das folgendermassen definiert ist:

- a) $V_{ll'}$ seien feste Kopplungsparameter
- b) μ_l (bzw. m_l) seien stochastische Grössen mit einer vorgegebenen Verteilung $W(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N)$
- c) die μ_l zu verschiedenen Gitterpunkten seien statistisch unabhängig und besässen dieselbe Verteilung $W(\mu_l)$.

Diese Annahmen sind für einen realen Kristall vernünftig.

a) heisst: Die harmonischen Bindungskräfte $P_l = - \sum_{l'} V_{ll'} u_{l'}$ sind unabhängig von der Besetzung eines Gitterpunktes l , was für Isotopengemische sicher wahr ist und auch für Atome mit ähnlichen Elektronenhüllen, die für diese Kräfte verantwortlich sind, näherungsweise gilt. Eine genauere Theorie müsste die prinzipiell vorhandene Korrelation zwischen der Besetzung eines Gitterpunktes und den benachbarten Gitterkräften berücksichtigen.

b) heisst, falls man $W(\mu_l)$ mit der Verteilung $\sum_{j=0}^r c^j \delta(\mu_l - \mu^j)$ identifiziert, bei der die stochastische Variable μ_l die Werte $\mu^0, \mu^1, \dots, \mu^r$ mit der Wahrscheinlichkeit $c^0, c^1 \dots c^r$ annimmt, dass die Konzentrationen $c^0, c^1 \dots c^r$ der zugelassenen Atomsorten $A^0, A^1, \dots, A^r$ vorgegeben sind.

c) besagt, dass die verschiedenen Atomarten $A^0 \dots A^r$ gleichförmig, d.h. mit konstanter Konzentration $c^0 \dots c^r$ im übrigen ungeordnet verteilt sind. Dieses Fehlen einer Korrelation lässt sich physikalisch rechtfertigen, wenn eine Atomart A^0 , das Grundatom, sehr häufig ist und alle übrigen Atomarten $A^1 \dots A^r$, die Störatome, ins-

gesamt eine sehr kleine Konzentration besitzen. Dann kann wegen des grossen mittleren Abstandes der Störzentren deren Wechselwirkung und die durch sie hervorgerufene Korrelation vernachlässigt werden. Ausserdem begünstigen hohe Temperaturen die statistische Unabhängigkeit, was in der Momentenentwicklung der spezifischen Wärme benützt wird.

§ 1. Darstellungen der Frequenzmomente

Die Spurformel (I. 3) gestattet, die Momente durch die (reziproken) Massenmomente $\overline{\mu^{n_i}}$ auszudrücken, wobei grundsätzlich alle Partitionen $(n_1, n_2, \dots, n_t)$ von n auftreten können:

$$N \overline{x^n} = N \sum_{\mu_1 \dots \mu_N} W(\mu_1 \mu_2 \dots \mu_N) \tilde{x}^n = \sum_{l_1 l_2 \dots l_n} \overline{\mu_{l_1} \mu_{l_2} \dots \mu_{l_n}} V_{l_1 l_2 \dots l_n l_1}; \quad (\text{I.1.1})$$

dabei wird über alle ganzzahligen Gitterpunkte des N^n -Kubus summiert; wegen der statistischen Unabhängigkeit ist es zweckmässig, eine Zerlegung des n -dimensionalen Kubus nach Hyperdiagonalen durchzuführen. Der Faktor von $\overline{\mu^{n_1}} \overline{\mu^{n_2}} \dots \overline{\mu^{n_t}}$ wird durch alle Hyperdiagonalen vom Typus $n_1 \dots n_t$ gegeben, d. h. durch alle $n!/\prod n_i!$ Kombinationen der Indices 1, 2 ... n zur $n_1 \dots n_t$ Klasse (Indexgruppierung = IG)

$$(l_{i_1^1} l_{i_2^1} \dots l_{i_{n_1}^1}) = l^1, \quad (l_{i_1^2} \dots l_{i_{n_2}^2}) = l^2, \quad \dots \quad (l_{i_1^t} \dots l_{i_{n_t}^t}) = l^t, \quad (\text{I.1.2})$$

wobei über die t -dimensionale Hyperdiagonale so zu summieren ist, dass keine Hyperdiagonalen kleinerer Dimension berührt werden, d. h. $l^1, l^2 \dots l^t$ dürfen nur paarweise verschiedene Werte annehmen.

$$\sum_{l_1 \dots l_n} (\dots) = \sum_{t=0}^{\infty} \frac{1}{t!} \sum_{\substack{n_1 n_2 \dots n_t \geq 1 \\ \sum n_i = n}} \left\{ \sum'_{l^1 l^2 \dots l^t} (\dots) + \dots \left(\frac{n!}{\prod n_i!} \text{ Summen} \right) \right\}, \quad (\text{I.1.3})$$

wobei mit $(n!/\prod n_i! \text{ Summen})$ angedeutet ist, dass für jede Partition die $n!/\prod n_i!$ Summen aller Indexgruppierungen vorkommen. Der Strich deutet an, dass $l^1, l^2 \dots l^t$ paarweise verschieden sein sollen. Damit wird

$$\overline{x^n} = \sum_{t=0}^{\infty} \frac{1}{t!} \sum_{\substack{n_1 \dots n_t \geq 1 \\ \sum n_i = n}} \overline{\mu^{n_1}} \overline{\mu^{n_2}} \dots \overline{\mu^{n_t}} A_{n_1 n_2 \dots n_t}^n, \quad (\text{I.1.4})$$

$$A_{n_1 n_2 \dots n_t}^n = \frac{1}{N} \sum_{\substack{n! \\ \prod n_i!}} \sum'_{l^1 \dots l^t} V_{l_1 l_2} V_{l_2 l_3} \dots V_{l_n l_1}. \quad (\text{I.1.5})$$

$A_{n_1 \dots n_t}^n$ ist seiner Definition nach total symmetrisch. Falls man definiert

$$\hat{A}_{n_1 \dots n_t}^n = \frac{A_{n_1 n_2 \dots n_t}^n}{\prod (\text{Multiplizität der } n_1 n_2 \dots n_t)!}, \quad (\text{I.1.6})$$

bekommt man die asymmetrische Form:

$$\bar{x}^n = \sum_{t=0}^{\infty} \sum_{\substack{1 \leq n_1 \leq \dots \leq n_t \\ \sum n_i = n}} \bar{\mu}^{n_1} \bar{\mu}^{n_2} \dots \bar{\mu}^{n_t} \hat{A}_{n_1 n_2 \dots n_t}^n \quad (\text{I.1.7})$$

oder bei Auszeichnung des 1. Moments $\bar{\mu}$:

$$\bar{x}^n = \sum_{k=0}^{\infty} \bar{\mu}^{n-k} \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{\substack{2 \leq k_1 \leq \dots \leq k_s \\ \sum k_i = k}} \bar{\mu}^{k_1} \bar{\mu}^{k_2} \dots \bar{\mu}^{k_s} \hat{A}_{k_1 k_2 \dots k_s}^n \quad (\text{I.1.8})$$

wobei

$$\underbrace{\hat{A}_{11 \dots 1 k_1 \dots k_s}^n}_{n-k \text{ mal}} = \hat{A}_{k_1 \dots k_s}^n$$

für $k > n$ verschwindet. Oder in symmetrischer Form wird

$$\hat{A}_{k_1 \dots k_s}^n = \Pi (\text{Multiplizität der } k_1 \dots k_s)! \hat{A}_{k_1 \dots k_s}^n.$$

Da nur die Multiplizität der $n_i = 1$ wegfällt, wird

$$\hat{A}_{k_1 \dots k_s}^n = \frac{\hat{A}_{\underbrace{111 \dots 1}_{n-k \text{ mal}} k_1 \dots k_s}^n}{(n-k)!}, \quad k = \sum k_i \quad (\text{I.1.9})$$

und

$$\bar{x}^n = \sum_{k=0}^{\infty} \bar{\mu}^{n-k} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!} \sum_{\substack{k_1 \dots k_s \geq 2 \\ \sum k_i = k}} \bar{\mu}^{k_1} \bar{\mu}^{k_2} \dots \bar{\mu}^{k_s} \hat{A}_{k_1 \dots k_s}^n. \quad (\text{I.1.10})$$

DOMB, MARADUDIN, MONTROLL, WEISS¹⁷⁾ berechneten in der A -Form die ersten 10 Momente für das eindimensionale Gitter im Fall nächster Nachbar-Wechselwirkung und konnten sogar eine auf das endliche Gitter zurückführbare erzeugende Funktion für $\hat{A}_{n_1 \dots n_t}^n$ finden. TAKENO¹⁵⁾ gab eine ähnliche Darstellung der Momente; desgleichen LITZMANN, ROSZA²¹⁾, die eine höheren Dimensionen angepasste Hypermatrixschreibweise benützten.

Es erweist sich als zweckmässig für eine Entwicklung nach kleinen Störkonzentrationen, die Momente $\bar{x}^n$ durch die beliebig zentrierten Momente der reziproken Massen anzugeben. Daher führen wir eine neue stochastische Variable η_l ein:

$$\mu_l = \mu_0 + \eta_l. \quad (\text{I.1.11})$$

Aus der Spurformel I.3 folgt:

$$N \bar{x}^n = \sum_{k=0}^{\infty} \mu_0^{n-k} \sum_{l_1 \dots l_n} \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_k=1}^n \overline{\eta_{l_{i_1}} \eta_{l_{i_2}} \dots \eta_{l_{i_k}}} V_{l_1 l_2} \dots V_{l_n l_1}. \quad (\text{I.1.12})$$

Die Matrixsummation kann zu einem festen $i_1 \dots i_k$ für alle Indizes $l_1, l_2, \dots, l_n$, welche von $l_{i_1} = l'_1, \dots, l_{i_k} = l'_k$ verschieden sind, ausgeführt werden.

$$N \bar{x}^n = \sum_{k=0}^{\infty} \mu_0^{n-k} \sum_{l'_1 \dots l'_k} \overline{\eta_{l'_1} \dots \eta_{l'_k}} \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_k} (V^{i_2-i_1})_{l'_1 l'_2} \dots (V^{n-i_k+i_1})_{l'_k l'_1}. \quad (\text{I.1.13})$$

Wegen der statistischen Unabhängigkeit der η_l hat man eine Hyperdiagonalzerlegung eines N^k -Kubus vorzunehmen

$$\sum_{l'_1 \dots l'_k} (\dots) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!} \sum_{\substack{k_1 \dots k_s \geq 1 \\ \sum k_i = k}} \left\{ \sum_{l^1 \dots l^s} (\dots) + \dots \left(\frac{k!}{\prod k_i!} \text{ Summen} \right) \right\} \quad (\text{I.1.14})$$

in Analogie zu (I.1.3)

$$N \overline{\chi^n} = \sum_{k=0}^{\infty} \mu_0^{n-k} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!} \sum_{\substack{k_1 \dots k_s \geq 1 \\ \sum k_i = k}} \overline{\eta^{k_1}} \dots \overline{\eta^{k_s}} \left\{ \sum_{l^1 \dots l^s} (\dots) + \dots \left(\frac{k!}{\prod k_i!} \text{ Summen} \right) \right\} \times \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_k} (V^{i_2-i_1})_{l'_1 l'_2} \dots (V^{n-i_k+i_1})_{l'_k l'_1}. \quad (\text{I.1.15})$$

Damit wird

$$\overline{\chi^n} = \sum_{k=0}^{\infty} \mu_0^{n-k} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!} \sum_{\substack{k_1 \dots k_s \geq 1 \\ \sum k_i = k}} \overline{\eta^{k_1}} \dots \overline{\eta^{k_s}} B_{k_1 k_2 \dots k_s}^n, \quad (\text{I.1.16})$$

$$B_{k_1 \dots k_s}^n = \frac{1}{N} \left\{ \sum_{l^1 \dots l^s} (\dots) + \dots \left(\frac{k!}{\prod k_i!} \text{ Summen} \right) \right\} \times \sum_{i_1 < \dots < i_k=1}^n (V^{i_2-i_1})_{l'_1 l'_2} \dots (V^{n-i_k+i_1})_{l'_k l'_1}. \quad (\text{I.1.17})$$

In $\{\}$ treten die Summen aller Indexgruppierungen auf. Die Summation ist wieder über alle paarweise verschiedenen Indizes $l^1 l^2 \dots l^s$ zu erstrecken.

Unter Verwendung der Translationsinvarianz und der Summenregel

$$\begin{aligned} \sum_{i_1 < \dots < i_k=1}^n (\dots) &= \sum_{i_1=1}^{n-k+1} \sum_{i_2=i_1+1}^{n-k+2} \dots \sum_{i_k=i_{k-1}+1}^n (\dots) \\ &= \sum_{n_1=1}^{n-k+1} \sum_{n_2=1}^{n-k+2-n_1} \dots \sum_{n_{k-1}=1}^{n-1-n_1-\dots-n_{k-2}} (n - n_1 - \dots - n_{k-1}) (\dots) \\ &= \sum_{\substack{n_1 \dots n_k \geq 1 \\ \sum n_i = n}} n_k (\dots) = \frac{n}{k} \sum_{\substack{n_1 \dots n_k \geq 1 \\ \sum n_i = n}} (\dots), \\ n_j &= i_{j+1} - i_j, \quad j = 1, 2 \dots k-1 \end{aligned} \quad (\text{I.1.18})$$

(letzteres gilt, weil die Summationsvorschrift symmetrisch ist und daher bei einer zyklischen Vertauschung erhalten bleibt) wird $B_{k_1 k_2 \dots k_s}^n$:

$$B_{k_1 \dots k_s}^n = \frac{1}{N} \frac{n}{k} \sum_{\substack{k! \\ \prod k_i!}} \sum_{l^1 \dots l^s} \sum_{\substack{n_1 \dots n_k \geq 1 \\ \sum n_i = n}} (V^{n_1})_{l_1 l_2} (V^{n_2})_{l_2 l_3} \dots (V^{n_k})_{l_k l_1}. \quad (\text{I.1.19})$$

$B_{k_1 \dots k_s}^n$ ist total symmetrisch in $k_1 \dots k_s$ und kann leichter als $A_{k_1 \dots k_s}^n$ berechnet werden, da ein grosser Teil der Matrixsummationen ausgeführt werden konnte. Ferner kann man für $B_{k_1 \dots k_s}^n$ im Gegensatz zu $A_{k_1 \dots k_s}^n$ sehr leicht eine erzeugende Funktion

angeben. Bei einer Mittelwertzentrierung $\mu_0 = \bar{\mu}$ wird $\bar{\eta} = 0$, das heisst es genügt, wenn die $B_{k_1 \dots k_s}^n$ für $k_i \geq 2$ bekannt sind. Im übrigen zeigt man leicht, dass die $B_{k_1 \dots k_s}^n$, deren Indizes einige $k_i = 1$ enthalten, durch Linearformen der $B_{k_1 \dots k_s}^n$ mit $k_i \geq 2$ dargestellt werden können. Von dieser Varianzenform ausgehend, werden nun an Stelle der $\bar{\eta}^k$ die Semiinvarianten G_k eingeführt.

Def:

$$\ln \varphi(t) = \psi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(it)^n}{n!} G_n, \quad (\text{I.1.20})$$

$$\left. \begin{aligned} \varphi(t) &= (\overline{e^{it\mu}}) = e^{it\bar{\mu}} (\overline{e^{it\eta}}), \quad \bar{\eta} = 0, \\ \Rightarrow G_1 &= \bar{\mu}, \quad G_2 = \bar{\eta}^2, \quad G_3 = \bar{\eta}^3, \quad G_4 = \bar{\eta}^4 - 3\bar{\eta}^2{}^2 \text{ etc.} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.1.21})$$

allgemein wird:

$$\bar{\eta}^k = G_k + \frac{1}{2!} \sum_{\substack{k_1, k_2 \geq 2 \\ \sum k_i = k}} (k_1, k_2) G_{k_1} G_{k_2} + \frac{1}{3!} \sum_{\substack{k_1, k_2, k_3 \geq 2 \\ \sum k_i = k}} (k_1, k_2, k_3) G_{k_1} G_{k_2} G_{k_3} + \dots \quad (\text{I.1.22})$$

$$\binom{k}{k_1 \dots k_{s-1}} = (k_1, \dots, k_s) = \frac{k!}{\prod_{i=1}^s k_i!}, \quad k = \sum k_i \quad (\text{I.1.23})$$

ist der Polynomkoeffizient.

Ein Produkt $\bar{\eta}^{k_1} \bar{\eta}^{k_2} \dots \bar{\eta}^{k_s}$ kann man durch eine Verallgemeinerung des Polynomkoeffizienten $\binom{k_1 \dots k_s}{l_1 \dots l_r}$ in einfacher Weise schreiben. $\binom{k_1 \dots k_s}{l_1 \dots l_r}$ gibt dabei die Anzahl Möglichkeiten an, aus s Klammern mit je $k_1 \dots k_s$ Objekten r Gruppen von je $l_1, l_2 \dots l_r$ Objekten derart herauszugreifen, dass die l_j -te Gruppe Objekte nur einer Klammer umfasst, aber aus einer Klammer mehrere Gruppen entnommen werden dürfen. Unter Beachtung, dass der Polynomkoeffizient $\binom{k}{l_1 \dots l_r}$ die Anzahl Möglichkeiten darstellt aus einer Klammer von k Objekten r Gruppen von je $l_1 \dots l_r$ Objekten herauszugreifen, wird die Verallgemeinerung von (I.1.23)

$$\left. \begin{aligned} \binom{k_1 \dots k_s}{l_1 \dots l_r} &= \sum_{i_1=s} \binom{k_{i_1}}{l_{j_1^1} \dots l_{j_{s_1}^1}} + \frac{1}{2!} \sum_{\substack{s_1, s_2 \geq 1 \\ \sum s_i = s}} \sum_{\substack{s! \\ s_1! s_2!}} \sum_{\text{IG}}' \binom{k_{i_1}}{l_{j_1^1} \dots l_{j_{s_1}^1}} \binom{k_{i_2}}{l_{j_1^2} \dots l_{j_{s_2}^2}} + \dots \\ &\times \binom{k_{i_1}}{l_{j_1^1} \dots l_{j_{s_1}^1}} \binom{k_{i_2}}{l_{j_1^2} \dots l_{j_{s_2}^2}} + \dots \\ &+ \frac{1}{q!} \sum_{\substack{s_1, \dots, s_q \geq 1 \\ \sum s_i = s}} \sum_{\substack{s! \\ \prod s_i!}} \sum_{\text{IG}}' \binom{k_{i_1}}{l_{j_1^1} \dots l_{j_{s_1}^1}} \binom{k_{i_2}}{l_{j_1^2} \dots l_{j_{s_2}^2}} \dots \binom{k_{i_q}}{l_{j_1^q} \dots l_{j_{s_q}^q}} + \dots, \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.1.24})$$

wobei die erste Summe die Anzahl Möglichkeiten darstellt, aus der i_1 -ten Klammer alle s Gruppen zu nehmen, die zweite die Anzahl aus der i_1 -ten Klammer s_1 der Indizes aus der i_2 -ten Klammer s_2 der Indizes zu nehmen; für jedes feste s_1, s_2 ist über alle $s!/s_1!s_2!$ Kombinationen der Indexauswahl (Indexgruppierung) und über alle Klammerauswahlen $i_1, i_2 = 1, 2 \dots n$, deren i_l paarweise verschieden sind, zu summieren. Zum Beispiel wird die asymmetrische Form für $r = 4$

$$\begin{aligned} \binom{k_1 \dots k_s}{l_1 \dots l_4} &= \sum_{i_1} \binom{k_{i_1}}{l_1 l_2 l_3 l_4} \\ &+ \sum'_{i_1, i_2} \left\{ \left[\binom{k_{i_1}}{l_1 l_2 l_3} \binom{k_{i_2}}{l_4} + \dots (4 \text{ Terme}) \right] + \left[\binom{k_{i_1}}{l_1 l_2} \binom{k_{i_2}}{l_3 l_4} + \dots (3 \text{ Terme}) \right] \right\} \\ &+ \sum'_{i_1, i_2, i_3} \left\{ \binom{k_{i_1}}{l_1 l_2} \binom{k_{i_2}}{l_3} \binom{k_{i_3}}{l_4} + \dots (6 \text{ Terme}) \right\} + \sum'_{i_1, i_2, i_3, i_4} \binom{k_{i_1}}{l_1} \binom{k_{i_2}}{l_2} \binom{k_{i_3}}{l_3} \binom{k_{i_4}}{l_4}. \end{aligned}$$

Dieser verallgemeinerte Polynomkoeffizient ist symmetrisch bezüglich der Vertauschung der k_i unter sich und der l_j unter sich. Im Spezialfall $\binom{k_1 \dots k_s}{k^1 \dots k^r}$, wobei $\sum k_i = \sum k^j = k$, ist der Koeffizient nur dann $\neq 0$, wenn $k^1 \dots k^r$ eine Unterpartition von $k_1 \dots k_s$ ist, das heisst durch additive Zerlegung einiger der k_i zustande kommt. Dies ist aus seiner kombinatorischen Deutung evident. Für genügend allgemeine k_i und k^j zerfällt er dann in ein Produkt von Polynomkoeffizienten. Z.B.:

$$\binom{k_1 + k_2 + k_3 \quad k_4 \quad k_5 + k_6 \quad k_7 \quad k_8}{k_1 k_2 k_3 \quad k_4 \quad k_5 k_6 \quad k_7 \quad k_8} = (k_1, k_2, k_3) (k_5, k_6). \quad (\text{I.1.25})$$

Wegen dieser Eigenschaft wird

$$\overline{\eta^{k_1}} \dots \overline{\eta^{k_s}} = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{r!} \sum_{\substack{k^1, \dots, k^r \geq 2 \\ \sum k_i = \sum k^j = k}} \binom{k_1 \dots k_s}{k^1 \dots k^r} G_{k^1} \dots G_{k^r}. \quad (\text{I.1.26})$$

Damit lässt sich die B -Form umrechnen:

$$\overline{x^n} = \sum_{k=0}^{\infty} \overline{\mu}^{n-k} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!} \sum_{\substack{k_1, \dots, k_s \geq 2 \\ \sum k_i = k}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{r!} \sum_{\substack{k^1, \dots, k^r \geq 2 \\ \sum k^j = k}} \binom{k_1 \dots k_s}{k^1 \dots k^r} G_{k^1} \dots G_{k^r} B_{k_1 \dots k_s}^n, \quad (\text{I.1.27})$$

$$\overline{x^n} = \sum_{k=0}^{\infty} \overline{\mu}^{n-k} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{r!} \sum_{\substack{k^1, \dots, k^r \geq 2 \\ \sum k^j = k}} G_{k^1} \dots G_{k^r} C_{k^1 \dots k^r}^n, \quad (\text{I.1.28})$$

$$C_{k^1 \dots k^r}^n = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!} \sum_{\substack{k_1, \dots, k_s \geq 2 \\ \sum k_i = \sum k^j}} \binom{k_1 \dots k_s}{k^1 \dots k^r} B_{k_1 \dots k_s}^n. \quad (\text{I.1.29})$$

Wegen der kombinatorischen Bedeutung der Koeffizienten tragen nun die Überpartitionen $k_1, \dots, k_s$ von $k^1, \dots, k^r$ bei und ergeben wegen (I.1.25) bei asymmetrischer Schreibweise:

$$C_{k^1 \dots k^r}^n = B_{k^1 \dots k^r}^n + \left[\begin{aligned} & (k^1, k^2) B_{k^1 + k^2, k^3, \dots, k^r}^n + \dots \left(\binom{r}{2} \text{ Terme} \right) \\ & + \left[(k^1, k^2, k^3) B_{k^1 + k^2 + k^3, k^4, \dots, k^r}^n + \dots \left(\binom{r}{3} \text{ Terme} \right) \right] \\ & + \left[(k^1, k^2, k^3, k^4) B_{k^1 + k^2 + k^3 + k^4, \dots, k^r}^n + \dots \left(\binom{r}{4} \text{ Terme} \right) \right] \\ & + \left[(k^1, k^2) (k^3, k^4) B_{k^1 + k^2, k^3 + k^4, \dots, k^r}^n + \dots \left(3 \binom{r}{4} \text{ Terme} \right) \right] \\ & + \dots + (k^1, k^2, \dots, k^r) B_{k^1 + k^2 + \dots + k^r}^n \end{aligned} \right] \quad (\text{I.1.30})$$

Wir wollen zeigen, dass C mit B formal übereinstimmt, mit der Ausnahme, dass keine Summationsbeschränkungen bestehen

$$C_{k^1 \dots k^r}^n = \frac{1}{N} \frac{n}{k} \sum_{\substack{k! \\ \prod k^j!}} \sum_{\substack{l^1 \dots l^r \\ \text{IG}}} \sum_{\substack{n_1 \dots n_k \geq 1 \\ \sum n_i = n}} (V^{n_1})_{l_1 l_2} \dots (V^{n_k})_{l_k l_1}. \quad (\text{I.1.31})$$

Der Beweis wird erbracht, indem man für $\sum_{l^1 \dots l^r}$ eine Diagonalebenezerlegung vornimmt, da z. B. in

$$\sum'_{l^1 = l^2, l^3 \dots l^r}$$

(k_1, k_2) Indexgruppierungen zu jeder festen Indexgruppierung

$$(l_{j_1^{12}} \dots l_{j_{k^1 + k^2}^{12}}) (l_{j_1^3} \dots l_{j_{k^3}^3}) \dots (l_{j_1^r} \dots l_{j_{k^r}^r})$$

von $B_{k^1 + k^2, k^3 \dots k^r}^n$ existieren, nämlich alle Aufteilungen der Klammern von $k^1 + k^2$ Objekten in zwei Klammern der Längen k^1 und k^2 . Entsprechendes gilt für die Diagonalebene kleinerer Dimension. Während die Summationsrestriktion für alle n Indizes $l_1 \dots l_n$ eine Vereinfachung der A -Koeffizienten verhinderte, konnte in der B -Form die unbeschränkte Summation über $n - k$ Indizes ausgeführt werden. Die restlichen Indizes $l^1 \dots l^r$ unterliegen noch der Beschränkungsbedingung, die erst in der C -Form vollkommen entfällt. Für die Rechnungen ist es meist erwünscht, von den Summationsbeschränkungen loszukommen. Die Darstellung der Frequenzmomente durch die beliebig zentrierten Momente der reziproken Massen ist geeignet für die Entwicklungen von diskreten Massenverteilungen nach kleinen Störkonzentrationen. Wegen

$\bar{\eta}^k = \sum_{j=1}^r c^j (\mu^j - \mu^0)^k$ genügt es für Näherungen s -ter Ordnung in c^j nur $B^n, B_k^n, B_{k_1 k_2}^n \dots B_{k_1 \dots k_s}^n$ zu kennen. Alle thermodynamischen Eigenschaften, die sich durch die Frequenzmomente ausdrücken lassen, können damit in s -ter Ordnung in c^j angegeben

werden. Die Semiinvariantenform (C) ist vom Standpunkt der Massenverteilung für kontinuierliche Verteilungen geeignet; zum Beispiel ist für eine Gaussverteilung $\ln \varphi(t) = i \bar{\mu} t - (\sigma/2) t^2 \Rightarrow G_1 = \bar{\mu}, G_2 = \sigma, G_3 = G_4 = \dots = 0$, und der grösste Teil der Terme verschwindet; dies suggeriert, dass das Frequenzspektrum für eine Gaussverteilung sehr einfach ist (s. DYSON⁵) exakte Lösung). PIRENNE¹¹) berechnete $C_2^n, C_3^n, C_4^n, C_{22}^n$ und ermittelte damit die thermodynamischen Eigenschaften in der Ordnung $(1 - (m^1/m^0))^4$.

§ 2. Berechnung der Verteilungsfunktion $F(x)$, erzeugende Funktion der $B_{k_1 \dots k_s}^n$ und Reduktion der Momente

Wir wollen $B_{k_1 \dots k_s}^n$ für $s = 0, 1, 2$ berechnen und hieraus die Verteilungsfunktion in zweiter Ordnung in den Störkonzentrationen ermitteln.

0. Ordnung:

$$B^n = \frac{1}{N} \sum_{l_1 \dots l_n} V_{l_1 l_2} \dots V_{l_n l_1} = \frac{1}{N} \sum_l (V^n)_{ll} = (V^n)_0 = \bar{x}_0^n, \quad (\text{I.2.1})$$

da $(V^n)_{ll} = \bar{x}_0^n$ wegen der Translationsinvarianz unabhängig von l ist und das Frequenzmoment eines periodischen Kristalls mit der Masse 1 darstellt.

1. Ordnung:

$$B_k^n = \frac{n}{k} \sum_{\substack{n_1 \dots n_k \geq 1 \\ \sum n_i = n}} (V^{n_1})_0 \dots (V^{n_k})_0 = \frac{n}{k} \sum_{\substack{n_1 \dots n_k \geq 1 \\ \sum n_i = n}} \bar{x}_0^{n_1} \bar{x}_0^{n_2} \dots \bar{x}_0^{n_k}. \quad (\text{I.2.2})$$

Zur Berechnung der Summe sei die Hilfsfunktion

$$E_{l l'}(\zeta) = - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(V^n)_{l l'}}{\zeta^n} \quad (\text{I.2.3})$$

benützt; sie ist für $\zeta > x_0^{\max}$ (= Maximalfrequenz des Gitters mit der Masse 1) konvergent, da

$$(V^n)_{l-l'} = (V^n)_{l l'} = \frac{1}{N} \sum_{v=1}^N e^{i \tau^v (l-l')} (x(\tau^v))^n \rightarrow \frac{1}{2\pi} \int d\tau e^{i(l-l')\tau} (x(\tau))^n \quad (\text{I.2.4})$$

und daher

$$E_{l-l'}(\zeta) = E_{l l'}(\zeta) = \frac{\zeta}{N} \sum_{v=1}^N \frac{e^{i \tau^v (l-l')}}{x(\tau^v) - \zeta} \rightarrow \frac{\zeta}{2\pi} \int d\tau \frac{e^{i \tau (l-l')}}{x(\tau) - \zeta}. \quad (\text{I.2.5})$$

Somit wird

$$B_k^n = (-)^k \frac{n}{k} \frac{1}{2\pi i} \oint (E_0(\zeta) + 1)^k \zeta^{n-1} d\zeta, \quad (\text{I.2.6})$$

da $E_0(\zeta)$ in der Umgebung von $\zeta = \infty$ regulär analytisch ist.

Sei $\beta_1(v)$ eine erzeugende Funktion für B_k^n :

$$\beta_1(v) = \sum_{k=1}^{\infty} B_k^n v^k = - \frac{n}{2\pi i} \oint \ln(1 + v(E_0 + 1)) \zeta^{n-1} d\zeta. \quad (\text{I.2.7})$$

Durch partielle Integration erhält man

$$\beta_1(v) = \frac{1}{2\pi i} \oint \zeta^n d \ln \left(1 + \frac{v}{1+v} E_0(\zeta) \right). \quad (\text{I.2.8})$$

2. Ordnung:

$$B_{k_1 k_2}^n = \frac{1}{N} \frac{n}{k} \sum_{\substack{k! \\ k_1! k_2!}} \sum'_{l^1 l^2} \sum_{\substack{n_1, \dots, n_k \geq 1 \\ \sum n_i = n}} (V^{n_1})_{l_1 l_2} \dots (V^{n_k})_{l_k l_1}. \quad (\text{I.2.9})$$

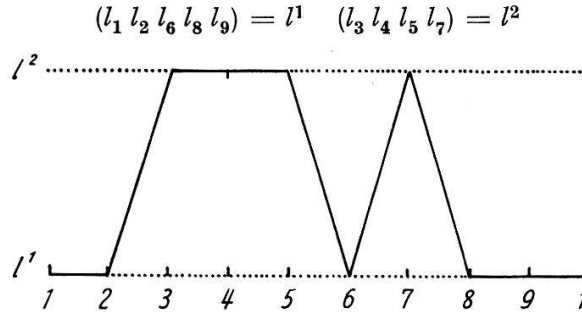


Fig. 1

Jede Indexgruppierung lässt sich durch ein Übergangsschema darstellen, z. B. durch Figur 1. Die Anzahl Wechsel von l^1 nach l^2 und umgekehrt ist $s_{12} = 4$. Da das Schema zyklisch ist, ist die Anzahl Wechsel eine gerade Zahl $s_{12} = 2s$ ($s = 1, 2, \dots$). Wegen $(V^n)_{ll} = (V^n)_0$ und $(V^n)_{l'l'} = (V^n)_{l'l}$ geben alle Indexgruppierungen vom gleichen Typus s_{12} denselben Beitrag zu $B_{k_1 k_2}^n$; die Anzahl der Indexkombinationen zu gegebenem Typus $s_{12} = 2s$ ist

$$\left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 \\ s_{12} \end{matrix} \right\} = \binom{k_1 - 1}{s - 1} \binom{k_2}{s} + \binom{k_2 - 1}{s - 1} \binom{k_1}{s}. \quad (\text{I.2.10})$$

Somit wird

$$\left. \begin{aligned} B_{k_1 k_2}^n &= \frac{1}{N} \frac{n}{k} \sum'_{l^1 l^2} \sum_{s=1}^{\infty} \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 \\ 2s \end{matrix} \right\} \sum_{\substack{n_1, \dots, n_k \geq 1 \\ \sum n_i = n}} (V^{n_1})_0 \dots (V^{n_{k-2s}})_0 (V^{n_{k-2s+1}})_{l^1 l^2} \dots (V^{n_k})_{l^2 l^1} \\ &= (-)^k \frac{n}{k} \sum'_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{k}{s} \binom{k_1 - 1}{s - 1} \binom{k_2 - 1}{s - 1} \frac{1}{2\pi i} \oint (E_0 + 1)^{k-2s} (E_m)^{2s} \zeta^{n-1} d\zeta. \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.2.11})$$

Wir definieren eine erzeugende Funktion

$$\beta_2(v_1 v_2) = \sum_{k_1 k_2=1}^{\infty} B_{k_1 k_2}^n v_1^{k_1} v_2^{k_2},$$

und man findet, wenn man die Summationen über s k_1 k_2 ausführt:

$$\beta_2(v_1 v_2) = \sum'_{m=-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi i} \oint \zeta^n d \ln \frac{\left| \begin{matrix} 1 + \frac{v_1}{1+v_1} E_0 & \frac{v_1}{1+v_1} E_m \\ \frac{v_2}{1+v_2} E_m & 1 + \frac{v_2}{1+v_2} E_0 \end{matrix} \right|}{\left(1 + \frac{v_1}{1+v_1} E_0 \right) \left(1 + \frac{v_2}{1+v_2} E_0 \right)}. \quad (\text{I.2.12})$$

Für kleine Störatomkonzentrationen wird daher

$$\left. \begin{aligned} \overline{x^n} - \overline{x_0^n} &= \int x^n dF(x) - \int x^n dF_0(x) = \int x^n d\Delta F(x) \\ &= \sum_j c^j \sum_{k=1}^{\infty} \mu_0^{n-k} (\mu^j - \mu^0)^k B_k^n + \frac{1}{2!} \sum_{j,j'} c^j c^{j'} \sum_{k_1 k_2=1}^{\infty} \\ &\quad \times \mu_0^{n-k} (\mu^j - \mu^0)^{k_1} (\mu^{j'} - \mu^0)^{k_2} B_{k_1 k_2}^n + O(c^3) \\ &= \mu_0^n \sum_j c^j \beta_1 \left(\frac{\mu^j}{\mu^0} - 1 \right) + \mu_0^n \frac{1}{2!} \sum_{j,j'} c^j c^{j'} \beta_2 \left(\frac{\mu^j}{\mu^0} - 1, \frac{\mu^{j'}}{\mu^0} - 1 \right) + O(c^3) \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.2.13})$$

$$\left. \begin{aligned} &= \mu_0^n \frac{1}{2\pi i} \oint \zeta^n d \left\{ \sum_j c^j \ln(1 + \varepsilon^j E_0) + \frac{1}{2!} \sum_{j,j'} c^j c^{j'} \right. \\ &\quad \times \sum_{m=-\infty}^{\infty} \ln \left| \frac{1 + \varepsilon^j E_0}{\varepsilon^{j'} E_m} \frac{\varepsilon^j E_m}{1 + \varepsilon^{j'} E_0} \right| + O(c^3) \left. \right\}, \quad (\text{I.2.14}) \\ &\varepsilon^j = \frac{v^j}{1 + v^{j'}} = 1 - \frac{\mu^0}{\mu^j} = 1 - \frac{m^j}{m^0}. \end{aligned} \right\}$$

$E_0(\zeta)$, $E_m(\zeta)$ sind regulär analytische Funktionen mit einem Verzweigungsschnitt auf der reellen Achse, daher wird die Störung $\Delta F(x)$ der integrierten Verteilungsfunktion

$$\left. \begin{aligned} \Delta F(x) &= -\frac{1}{\pi} J \left\{ \sum_j c^j \ln(1 + \varepsilon^j E_0) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2!} \sum_{j,j'} c^j c^{j'} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \ln \left| \frac{1 + \varepsilon^j E_0}{\varepsilon^{j'} E_m} \frac{\varepsilon^j E_m}{1 + \varepsilon^{j'} E_0} \right| + O(c^3) \right\}_{\zeta = x + i0}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.2.15})$$

Dieses Resultat ist identisch mit der Clusterentwicklung von MONTROLL, POTTS⁷⁾ und LIFSCHITZ, STEPANOVA⁸⁾. Umgekehrt kann diese Entwicklung als erzeugende Funktion für die $\beta_s(v_1 \dots v_s)$ und somit für die $B_{k_1 \dots k_s}^n$ betrachtet werden. Diese erzeugende Funktion steht wie diejenige für $A_{k_1 \dots k_s}^n$ in einem engen Zusammenhang mit der periodischen Kette, indem für $\beta_s(v_1 \dots v_s)$ nur s Defekte in die Kette gebracht werden müssen. Damit ist genügend dargetan, dass eine Störungstheorie der Momente und der daraus ableitbaren physikalischen Größen nicht über den Rahmen der Clusterentwicklung hinausgehen kann.

Das allgemeine Resultat der Clustertheorie lautet:

$$\left. \begin{aligned} \Delta F(x) &= -\frac{1}{\pi} J \left\{ \sum_{j_1} c^{j_1} \langle \phi_{l_1}^{j_1} \rangle + \frac{1}{2!} \sum_{j_1, j_2} c^{j_1} c^{j_2} \langle \phi_{l_1 l_2}^{j_1 j_2} - \phi_{l_1}^{j_1} - \phi_{l_2}^{j_2} \rangle N \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3!} \sum_{j_1, j_2, j_3} c^{j_1} c^{j_2} c^{j_3} \langle \phi_{l_1 l_2 l_3}^{j_1 j_2 j_3} - \phi_{l_1 l_2}^{j_1 j_2} - \phi_{l_1 l_3}^{j_1 j_3} - \phi_{l_2 l_3}^{j_2 j_3} + \phi_{l_1}^{j_1} + \phi_{l_2}^{j_2} + \phi_{l_3}^{j_3} \rangle N^2 + \dots \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.2.16})$$

wobei

$$\Delta_{l_1 \dots l_s}^{j_1 \dots j_s} = e^{\phi_{l_1 \dots l_s}^{j_1 \dots j_s}} = |\delta_{\alpha\beta} + \varepsilon^{\alpha} E_{l_{\alpha} l_{\beta}}(\zeta)|_{\zeta = x + i0} \quad (\text{I.2.17})$$

eine s -reihige Determinante und $\langle \rangle$ bedeutet, dass über alle Konfigurationen der Defekte in $l_1 \dots l_s$ zu mitteln ist; dabei existieren im limes $N \rightarrow \infty$ die Grenzwerte

$$N \langle \phi_{l_1 l_2}^{j_1 j_2} - \phi_{l_1}^{j_1} - \phi_{l_2}^{j_2} \rangle \text{ etc.}$$

Die erzeugende Funktion für $\beta_s(v_1 v_2 \dots v_s)$ wird daher

$$\left. \begin{aligned} \beta_s(v_1 \dots v_s) &= \sum_{k_1 \dots k_s=1}^{\infty} B_{k_1 \dots k_s}^n v_1^{k_1} v_2^{k_2} \dots v_s^{k_s} \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} N^{s-1} \left\langle \phi_{l_1 l_2 \dots l_s}^{j_1 j_2 \dots j_s} - \left(\phi_{l_1 \dots l_{s-1}}^{j_1 \dots j_{s-1}} + \dots \binom{s}{1} \text{ Terme} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\phi_{l_1 \dots l_{s-2}}^{j_1 \dots j_{s-2}} + \dots \binom{s}{2} \text{ Terme} \right) - \dots + (-)^{s-1} (\phi_{l_1}^{j_1} + \dots + \phi_{l_s}^{j_s}) \right\rangle, \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.2.18})$$

wobei

$$\varepsilon^j = \frac{v^j}{1+v^j} \quad (j = 1, 2 \dots s).$$

Bei der direkten Berechnung der $B_{k_1 \dots k_s}^n$ aus den Momenten hat man zu jeder Indexkombination der Klassen $k_1, k_2, \dots, k_s$ ein Übergangsschema für s -Stufen, wobei die Anzahl Übergänge von i nach k und umgekehrt durch s_{ik} gegeben ist. Die Anzahl Indexgruppierungen vom gleichen Typus sei

$$\begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & \dots & k_s \\ s_{12} & s_{23} & \dots & s_{s-1,s} \\ & s_{13} & \dots & s_{s-2,s} \\ & & \ddots & s_{1,s} \end{Bmatrix}.$$

Da die Beiträge desselben Übergangstyps gleich sind, kann man $B_{k_1 \dots k_s}^n$ vereinfachen und eine (I.2.11) analoge Darstellung finden.

Nun wollen wir die $B_{k_1 \dots k_s}^n$ unter dem Gesichtspunkt der Reduzierbarkeit auf die ungestörten Momente $\bar{x}_0^n$ betrachten. Es ist zu erwarten, dass die reduzierbaren Anteile $\bar{x}^{n \text{ red}}$ der Momente $\bar{x}^n$ auf ein einfacheres Problem führen. Offenbar besteht die Aufgabe darin, alle Übergangsschemata zu finden, die sich durch Matrixmultiplikation auf die Diagonalelemente $(V^n)_{ll} = (V^n)_0$ reduzieren; sie mögen reduzibel genannt werden; daneben gibt es teilweise reduzible und irreduzible Schemata. B_k^n ist, da nur eine Stufe vorhanden, a fortiori reduzibel: $B_k^n = B_k^{n \text{ red}}$.

In 2. Ordnung sind offenbar alle Schemata mit mehr als zwei Wechseln irreduzibel, da mindestens 4 Faktoren $(V^n)_{l_1 l_2}$ vorkommen und die Summation daher nicht auf ein Matrixprodukt führt. Hingegen ist $s_{12} = 2$ vollständig reduzibel, und da

$$\begin{Bmatrix} k_1 & k_2 \\ 2 \end{Bmatrix} = k$$

ist, wird

$$B_{k_1 k_2}^{n \text{ red}} = \frac{n}{N} \sum'_{l^1, l^2} \sum_{\substack{n_1, \dots, n_k \geq 1 \\ \sum n_i = n}} (V^{n_1})_0 (V^{n_2})_0 \dots (V^{n_t})_{l^1 l^2} \dots (V^{n_{t'}})_{l^2 l^1} \dots (V^{n_k})_0 \quad (\text{I.2.19})$$

$$= n \sum_{\substack{n_1, \dots, n_k \geq 1 \\ \sum n_i = n}} (V^{n_1})_0 \dots (V^{n_{k-2}})_0 [(V^{n_{k-1} + n_k})_0 - (V^{n_{k-1}})_0 (V^{n_k})_0]. \quad (\text{I.2.20})$$

$B_{k_1 k_2}^{n \text{ red}}$ lässt sich sogar auf B_k^n zurückführen. Dazu benützen wir die Hilfsfunktion $S_k^n(x_1 \dots x_k)$:

$$S_k^n(x_1 \dots x_k) = \sum_{\substack{n_1, \dots, n_k \geq 1 \\ \sum n_i = n}} x_1^{n_1} x_2^{n_2} \dots x_k^{n_k}, \quad (\text{I.2.21})$$

$$B_k^n = \frac{n}{k} \int dF_0(x_1) \dots dF_0(x_k) S_k^n(x_1 \dots x_k), \quad (\text{I.2.22})$$

$$B_{k_1 k_2}^{n \text{ red}} + k B_k^n = n \int dF_0(x_1) \dots dF_0(x_{k-1}) S_k^n(x_1 x_2 \dots x_{k-2}, x_{k-1}, x_{k-1}), \quad (\text{I.2.23})$$

wobei $k = k_1 + k_2$.

$S_k^n(x_1 x_2 \dots x_k)$ ist eine homogene Funktion, daher gilt die Euler-Relation:

$$\sum_{i=1}^k x_i \frac{\partial}{\partial x_i} S_k^n(x_1 x_2 \dots x_k) = n S_k^n(x_1 \dots x_k). \quad (\text{I.2.24})$$

Wegen

$$\left. \begin{aligned} S_k^n(x_1 \dots x_{k-1} x_k) \\ = \frac{x_k}{x_{k-1} - x_k} S_{k-1}^n(x_1 \dots x_{k-2} x_{k-1}) + \frac{x_{k-1}}{x_k - x_{k-1}} S_{k-1}^n(x_1 \dots x_{k-2} x_k) \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.2.25})$$

wird im limes $x_k \rightarrow x_{k-1}$

$$S_k^n(x_1 \dots x_{k-2} x_{k-1} x_{k-1}) = \left(x_{k-1} \frac{\partial}{\partial x_{k-1}} - 1 \right) S_{k-1}^n(x_1 \dots x_{k-1}) \quad (\text{I.2.26})$$

oder allgemein

$$S_k^n(\underbrace{x_1 \dots x_1}_{k_1 \text{ mal}} \underbrace{x_2 \dots x_2}_{k_2 \text{ mal}} \dots \underbrace{x_r \dots x_r}_{k_r \text{ mal}}) = \prod_{i=1}^r \left(x_i \frac{\partial}{\partial x_i} - 1 \right)^{k_i-1} S_r^n(x_1 x_2 \dots x_r). \quad (\text{I.2.27})$$

Damit wird (I.2.22) in (I.2.19) eingesetzt unter Verwendung der Symmetrie und der Euler-Relation:

$$B_{k_1 k_2}^{n \text{ red}} + k B_k^n = n \frac{n-k+1}{k-1} \int dF_0(x_1) \dots dF_0(x_{k-1}) S_{k-1}^n(x_1 \dots x_{k-1}). \quad (\text{I.2.28})$$

Also

$$B_{k_1 k_2}^{n \text{ red}} = (n - k + 1) B_{k-1}^n - k B_k^n, \quad (\text{I.2.29})$$

wobei

$$k = k_1 + k_2.$$

Wir wollen jetzt zeigen, dass es in jeder Ordnung vollreduzible Schemata gibt, d. h. $B_{k_1 k_2 \dots k_s}^{n \text{ red}} \neq 0$ ist und auf welche Art sie sich charakterisieren lassen. Offenbar ist ein Schema s -ter Ordnung vollreduzibel, wenn es $s - 1$ mal reduziert werden kann. Da bereits diagonale Anteile $(V^n)_0$ unwesentlich für das folgende sind, seien sie durch ... angedeutet. Betrachtet man als Beispiel die Indexgruppierung

$$\sum_{l^1, \dots, l^9} \sum_{(n_i)} \dots (V^{n_1})_{l^1 l^2} \dots (V^{n_2})_{l^2 l^1} \dots (V^{n_3})_{l^1 l^3} \dots (V^{n_4})_{l^3 l^1} \dots (V^{n_5})_{l^1 l^4} \dots (V^{n_6})_{l^4 l^5} \\ \dots (V^{n_7})_{l^5 l^7} \dots (V^{n_8})_{l^7 l^8} \dots (V^{n_9})_{l^8 l^7} \dots (V^{n_{10}})_{l^7 l^6} \dots (V^{n_{11}})_{l^6 l^5} \dots (V^{n_{12}})_{l^5 l^9} \dots (V^{n_{13}})_{l^9 l^1} \dots,$$

so kann man offenbar von $l^2, l^3, l^4, l^6, l^8, l^9$ beginnend reduzieren, da diese Indizes nur paarweise auftreten. Während für die Kombinatorik das Übergangsschema zweckmässig war, erweist sich eine graphische Darstellung, durch Punkte in der Ebene, die der Indexfolge entsprechend verbunden werden (Fig. 2), zur Charakterisierung der Reduzierbarkeit als besser. Offenbar bedeutet eine freie Ecke ein Indexpaar, über das summiert werden kann; der Reduktion entspricht graphisch das Verschwinden der betreffenden Ecke. Daraus folgt, dass ein Graph dann vollständig reduzibel ist, wenn er einfach zusammenhängt. Irreduzibel sind die Graphen 2 *b* und 2 *c*. Nach der Summation ergibt unser Beispiel bis auf ebenfalls vollreduzible subtraktive Terme, die von der Summationsbeschränkung herrühren:

$$\sum_{(n_i)} \dots (V^{n_1 + n_2})_0 (V^{n_3 + n_4})_0 (V^{n_5 + n_6 + n_{12} + n_{13}})_0 (V^{n_7 + n_{10} + n_{11}})_0 (V^{n_8 + n_9})_0 \dots$$

Die weitere Auswertung hätte von Formel (I.2.27) Gebrauch zu machen.

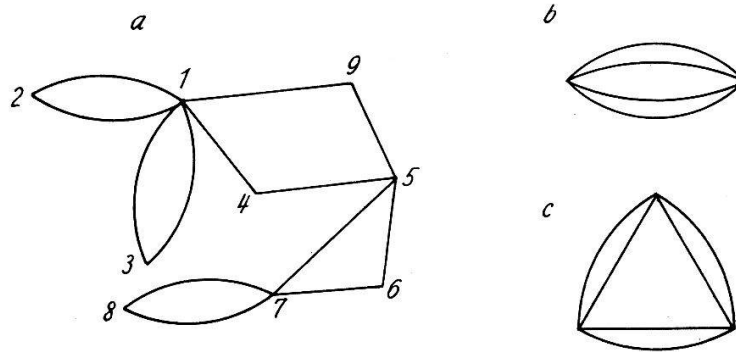


Fig. 2

Es wird nun an Hand der explizit berechneten Momente $\bar{x} \dots \bar{x}^6$ für ein lineares Modell mit Wechselwirkung nächster Nachbarn gezeigt, dass die vollreduzierbaren Anteile der Momente $\bar{x}^{n \text{ red}}$ in der 2. Ordnung mit den Momenten $\bar{x}^{n*}$ des konfigurationsgemittelten Eigenwertpolynoms übereinstimmen. Wir werden später sehr einfache Gründe angeben, warum die ersten drei Momente exakt sind und ausserdem in erster Ordnung in den Störkonzentrationen Übereinstimmung besteht. Es gilt:

$$B_k^n = B_k^{n*} = B_k^{n \text{ red}}, \quad B_{k_1 k_2}^n \neq B_{k_1 k_2}^{n*} = B_{k_1 k_2}^{n \text{ red}}, \quad B_{k_1 k_2 k_3}^n \neq B_{k_1 k_2 k_3}^{n*} \neq B_{k_1 k_2 k_3}^{n \text{ red}}. \quad (\text{I.2.30})$$

Die exakten Momente lauten (s. Ref. 17)) in der Varianzenform, falls man die Federkonstante = 1 setzt:

$$\left. \begin{aligned}
 \bar{x} &= 2 \bar{\mu} & &= \bar{x}^*, \\
 \bar{x^2} &= 6 \bar{\mu}^2 + 4 \bar{\eta}^2 & &= \bar{x^{2*}}, \\
 \bar{x^3} &= 20 \bar{\mu}^3 + 36 \bar{\mu} \bar{\eta}^2 + 8 \bar{\eta}^3 = \bar{x^{3*}}, \\
 \bar{x^4} &= 70 \bar{\mu}^4 + 232 \bar{\mu}^2 \bar{\eta}^2 + 96 \bar{\mu} \bar{\eta}^3 + 16 \bar{\eta}^4 + 18 \bar{\eta}^2{}^2, \\
 \bar{x^5} &= 252 \bar{\mu}^5 + 1300 \bar{\mu}^3 \bar{\eta}^2 + 760 \bar{\mu}^2 \bar{\eta}^3 + 240 \bar{\mu} \bar{\eta}^4 + 32 \bar{\eta}^5 + 320 \bar{\mu} \bar{\eta}^2{}^2 \\
 &\quad + 100 \bar{\eta}^2 \bar{\eta}^3, \\
 \bar{x^6} &= 924 \bar{\mu}^6 + 6744 \bar{\mu}^4 \bar{\eta}^2 + 4992 \bar{\mu}^3 \bar{\eta}^3 + 2256 \bar{\mu}^2 \bar{\eta}^4 + 576 \bar{\mu} \bar{\eta}^5 + 64 \bar{\eta}^6 \\
 &\quad + 3444 \bar{\mu}^2 \bar{\eta}^2{}^2 + 2088 \bar{\mu} \bar{\eta}^2 \bar{\eta}^3 + 146 \bar{\eta}^3{}^2 + 264 \bar{\eta}^2 \bar{\eta}^4 + 24 \bar{\eta}^2{}^3.
 \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.2.31})$$

Die aus dem konfigurationsgemittelten Eigenwertpolynom mit Hilfe der Newtonformeln gefundenen Momente sind:

$$\left. \begin{aligned}
 \bar{x^{4*}} &= 70 \bar{\mu}^4 + 232 \bar{\mu}^2 \bar{\eta}^2 + 96 \bar{\mu} \bar{\eta}^3 + 16 \bar{\eta}^4 + 16 \bar{\eta}^2{}^2, \\
 \bar{x^{5*}} &= 252 \bar{\mu}^5 + 1300 \bar{\mu}^3 \bar{\eta}^2 + 760 \bar{\mu}^2 \bar{\eta}^3 + 240 \bar{\mu} \bar{\eta}^4 + 32 \bar{\eta}^5 + 280 \bar{\mu} \bar{\eta}^2{}^2 \\
 &\quad + 80 \bar{\eta}^2 \bar{\eta}^3, \\
 \bar{x^{6*}} &= 924 \bar{\mu}^6 + 6744 \bar{\mu}^4 \bar{\eta}^2 + 4992 \bar{\mu}^3 \bar{\eta}^3 + 2256 \bar{\mu}^2 \bar{\eta}^4 + 576 \bar{\mu} \bar{\eta}^5 + 64 \bar{\eta}^6 \\
 &\quad + 2976 \bar{\mu}^2 \bar{\eta}^2{}^2 + 1632 \bar{\mu} \bar{\eta}^2 \bar{\eta}^3 + 96 \bar{\eta}^3{}^2 + 192 \bar{\eta}^2 \bar{\eta}^4 + 48 \bar{\eta}^2{}^3,
 \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.2.32})$$

das heisst

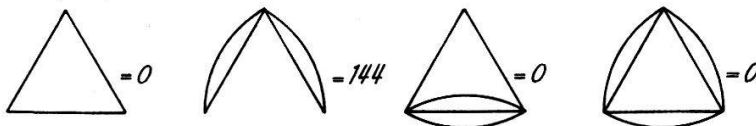
$$B_{22}^{4*} = 32,$$

$$B_{32}^{5*} = 80, \quad B_{22}^{5*} = 560,$$

$$B_{42}^{6*} = 192, \quad B_{33}^{6*} = 192, \quad B_{32}^{3*} = 1632, \quad B_{22}^{6*} = 5952, \quad B_{222}^{6*} = 288.$$

Mit Hilfe von (I.2.29) lässt sich die Vermutung leicht verifizieren.

Dagegen wird $B_{222}^{6\text{red}} = B_{222}^6$, wie man aus den zu B_{222}^6 gehörigen Graphenbeiträgen



leicht ermitteln kann.

Welche der beiden Näherungen des Problems als besser anzusprechen ist, lässt sich erst durch Vergleichen der entsprechenden Verteilungsfunktionen entscheiden. Wir wollen uns im II. Kapitel auf die Diskussion der Konfigurationsmittelung beschränken.

§ 3. Verallgemeinerung der Methode auf mehr Dimensionen und Berechnung einiger Momente für kubische Gitter

Die bisherige Berechnung der Momente aus der Spurformel (I.3) benützt nur die Eigenschaft der statistischen Unabhängigkeit verschiedener l . Für ein Bravaisgitter wird die Eigenwertgleichung:

$$m_l x u_l^\alpha = \sum_{l' \alpha'} V_{l l'}^{\alpha \alpha'} u_{l'}^{\alpha'},$$

wobei l die Gitterpunkte, α die Komponenten des Bravaisgitters indiziert. $V_{l l'}^{\alpha \alpha'}$ sind die Kopplungsmatrizen. Somit ergibt die Spurformel

$$3 N \bar{x}^n = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_n} \sum_{l_1 \dots l_n} \overline{\mu_{l_1} \mu_{l_2} \dots \mu_{l_n}} V_{l_1 l_2}^{\alpha_1 \alpha_2} V_{l_2 l_3}^{\alpha_2 \alpha_3} \dots V_{l_n l_1}^{\alpha_n \alpha_1}. \quad (\text{I.3.1})$$

Wegen des skalaren Charakters der Massen hat die statistische Unabhängigkeit nur einen Einfluss auf die Auslese der l , während sich die $\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n$ Summationen als Spurformal zusammenfassen lassen.

Für einfach kubische Gitter wird $(V^n)_{l l'}^{\alpha \alpha'} = \delta^{\alpha \alpha'} (V^n)_0^{11}$; damit entfällt die α Summation für B_k^n , da diese nur $(V^n)_{l l'}^{\alpha \alpha'}$ enthalten:

$$B_k^n = \frac{n}{k} \sum_{\substack{n_1 \dots n_k \geq 1 \\ \sum n_i = n}} (V^{n_1})_0^{11} (V^{n_2})_0^{11} \dots (V^{n_k})_0^{11}. \quad (\text{I.3.2})$$

Da

$$\bar{x}_0^n = \int x^n dF_0(x) = (V^n)_0^{11},$$

kann man die Beiträge in 1. Ordnung in der Störatomkonzentration durch die Verteilungsfunktion des periodischen Problems allein ausdrücken, während in höherer Ordnung Nichtdiagonalterme $(V^n)_{l l'}^{\alpha \alpha'}$ vorkommen, das heisst Polarisations-effekte eine Rolle spielen (siehe PIRENNE ¹¹). Die dadurch entstehenden Komplikationen für die Auswertung kann man vermeiden, wenn man sich auf richtungsentartete Wechselwirkungen mit $V_{l l'}^{\alpha \alpha'} = \delta^{\alpha \alpha'} V_{l l'}$ (NEWELL, ROSENSTOCK ²²) beschränkt. Für k -dimensionale, einfach kubische Gitter mit zentraler und nichtzentraler Wechselwirkung nächster Nachbarn wurden von MAHANTY, MARADUDIN, WEISS ²³) die thermodynamischen Eigenschaften in der Ordnung c^2 untersucht. Die Einführung einer nichtdiagonalen Wechselwirkung genügt, um die Richtungsentartung aufzuheben. Für kubisch raum- und flächenzentrierte Gitter führt man eine Basis $\varrho = 1, 2 \dots s$ ein. Sind die Gitterpunkte (ϱ, l) statistisch unabhängig, so hat man l mit (ϱ, l) zu identifizieren und die Zerlegung nach den (ϱ, l) Paaren auszuführen; da in B_k^n nur Diagonalterme in l eingehen und ferner $\bar{x}_0^n = (V^n)_0^{11}$ ist, genügt die Kenntnis der ungestörten Verteilungsfunktion, um die Störung in 1. Ordnung zu erhalten. In höherer Ordnung treten Nichtdiagonalterme in l, l' und somit auch in ϱ, ϱ' und α, α' auf, was auf den Einfluss der Basis-Polarisationsfaktoren zurückgeht.

$$B_k^n = \frac{n}{k} \sum_{\substack{n_1 \dots n_k \geq 1 \\ \sum n_i = n}} (V^{n_1})_0^{11} (V^{n_2})_0^{11} \dots (V^{n_k})_0^{11}, \quad (\text{I.3.3})$$

wobei $V_{\underline{l}\underline{l}'}^{\alpha\alpha'}$ die Kopplungsmatrix ist, für die

$$(V^n)_{\underline{l}\underline{l}'}^{\alpha\alpha'} = \delta^{\alpha\alpha'} \delta_{\underline{l}\underline{l}'} (V^n)_{\underline{l}\underline{l}'}^{11}$$

gilt. Für das Folgende seien die allgemeinsten Kopplungsmatrizen, die mit der Gittersymmetrie verträglich sind, für die Wechselwirkung mit den nächsten und übernächsten Nachbarn den Momentenberechnungen zugrunde gelegt.

Die ersten drei Momente werden in der Varianzenform:

$$\bar{x} = \bar{\mu} \bar{x}_0, \quad \bar{x^2} = \bar{\mu}^2 \bar{x}_0^2 + \Delta \bar{\mu}^2 \bar{x}_0^2, \quad \bar{x^3} = \bar{\mu}^3 \bar{x}_0^3 + 3 \bar{\mu} \Delta \bar{\mu}^2 \bar{x}_0 \bar{x}_0^2 + \Delta \bar{\mu}^3 \bar{x}_0^3, \quad (\text{I.3.4})$$

oder in der Momentenform

$$\bar{x} = \bar{\mu} \bar{x}_0, \quad \bar{x^2} = \bar{\mu}^2 \bar{x}_0^2 + \bar{\mu}^2 \Delta \bar{x}_0^2, \quad \bar{x^3} = \bar{\mu}^3 \bar{x}_0^3 + 3 \bar{\mu} \bar{\mu}^2 \bar{x}_0 \Delta \bar{x}_0^2 + \bar{\mu}^3 \Delta \bar{x}_0^3. \quad (\text{I.3.5})$$

Berechnung der ungestörten Momente und ihrer Varianzen:

a) einfach kubische Gitter

$$1. \text{ Nachbarn (6) } V_{100} = - \begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & B \end{pmatrix} \text{ etc.}$$

$$2. \text{ Nachbarn (8) } V_{110} = - \begin{pmatrix} C & D & 0 \\ D & C & 0 \\ 0 & 0 & E \end{pmatrix} \text{ etc.}$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{x}_0 &= 2A + 4B + 8C + 4E, \\ \Delta \bar{x}_0^2 &= 2A^2 + 4B^2 + 8C^2 + 8D^2 + 4E^2, \\ \Delta \bar{x}_0^3 &= -48ABC - 24B^2E - 48C^2E + 16D^3, \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.3.6})$$

b) kubisch raumzentrierte Gitter

$$1. \text{ Nachbarn (8) } V_{1/2, 1/2, 1/2} = - \begin{pmatrix} 0 & \mathfrak{A} \\ \mathfrak{A} & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathfrak{A} = \begin{pmatrix} A & B & B \\ B & A & B \\ B & B & A \end{pmatrix} \text{ etc.}$$

$$2. \text{ Nachbarn (6) } V_{100} = - \begin{pmatrix} \mathfrak{B} & 0 \\ 0 & \mathfrak{B} \end{pmatrix}, \quad \mathfrak{B} = \begin{pmatrix} C & 0 & 0 \\ 0 & D & 0 \\ 0 & 0 & D \end{pmatrix}$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{x}_0 &= 8A + 2C + 4D, \\ \Delta \bar{x}_0^2 &= 8A^2 + 16B^2 + 2C^2 + 4D^2, \\ \Delta \bar{x}_0^3 &= -24A^2C + 48B^2C - 48A^2D, \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.3.7})$$

c) kubisch flächenzentrierte Gitter

$$1. \text{ Nachbarn (12) } V_{1/2, 1/2, 0} = - \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \mathfrak{A} \\ 0 & 0 & \mathfrak{A} & 0 \\ 0 & \mathfrak{A} & 0 & 0 \\ \mathfrak{A} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathfrak{A} = \begin{pmatrix} A & B & 0 \\ B & A & 0 \\ 0 & 0 & C \end{pmatrix} \text{ etc.}$$

$$2. \text{ Nachbarn (6) } V_{100} = - \begin{pmatrix} \mathfrak{B} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathfrak{B} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathfrak{B} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathfrak{B} \end{pmatrix}, \quad \mathfrak{B} = \begin{pmatrix} D & 0 & 0 \\ 0 & E & 0 \\ 0 & 0 & E \end{pmatrix} \text{ etc.}$$

$$\left. \begin{aligned} \overline{x_0} &= 8A + 4C + 2D + 4E, \\ \overline{\Delta x_0^2} &= 8A^2 + 8B^2 + 4C^2 + 2D^2 + 4E^2, \\ \overline{\Delta x_0^3} &= -24A^2D - 24A^2E + 24B^2D + 24B^2E - 24C^2E. \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.3.8})$$

In Spezialfällen von Federkräften wurden die ungestörten Momente von MONTROLL¹⁸⁾ und MONTROLL, PEASLEE²⁴⁾ berechnet. Die Momente $\overline{x^n}$ sind geeignet, um im Sinne der Momentenmethode die Verteilungsfunktion zu approximieren. Diese Funktion kann Effekte, in der im wesentlichen nur die niedersten Momente eingehen, gut wiedergeben.

Die spezifische Wärme $C_v(T)$ für hohe Temperaturen ist solch ein Effekt, der sich als Potenzreihenentwicklung nach $1/T^2$ darstellen lässt, wobei der Koeffizient zu T^{-2n} im wesentlichen das $2n$ -te Frequenzmoment $\overline{\omega^{2n}} = \overline{x^n}$ ist (THIRRING²⁵⁾). Inwieweit man Effekte von 0 ($1/T^2$) für hohe Temperaturen noch feststellen kann, hängt von der Grösse der anharmonischen Terme der Wechselwirkung ab. Falls diese genügend klein sind und erst für Temperaturen $T \gg \theta_D$ wirksam werden, kann sich der Unordnungseffekt bemerkbar machen. Die spezifische Wärme pro Atom wird dann

$$\frac{C_v}{N_s} = 3k \left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} (-)^{n-1} (2n-1) \frac{B_n}{2n!} \left(\frac{\hbar}{kT} \right)^{2n} \overline{x^n} \right), \quad (\text{I.3.9})$$

wo B_n die Bernoullizahlen

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42} \dots$$

sind. In 0 ($1/T^2$) geht nur der periodische Kristall mit der Masse $1/\mu$ ein.

Eine genauere Diskussion der anharmonischen Effekte in ungeordneten Kristallen müsste die Vorteile der Maxwell-Boltzmann-Statistik benützen und eine Ensembletheorie für den Logarithmus der Zustandssumme aufstellen. Diese zerfällt für Gitterschwingungen in einen kinetischen und potentiellen Anteil; dasselbe gilt für die aus $\ln Z$ zu bestimmende spezifische Wärme. Da für den kinetischen Anteil das Äquipartitionsgesetz gilt, würde eine Ensembletheorie mit beliebigen stochastischen Massen und festem Wechselwirkungspotential das Resultat des geordneten Kristalls liefern. Für die Abweichungen davon sind also die für hohe Temperaturen sehr kleinen quantenmechanischen Effekte verantwortlich.

KAPITEL II

Ensembletheorie der ungeordneten Kristallgitter

In der Clustertheorie der Defekte in einem periodischen Kristall betrachtet man eine additive Funktion, zum Beispiel die freie Energie g ; man kann ihren Wert $g_{l_1 l_2 \dots l_k}^k$ für k Störatome in den Gitterplätzen $l_1, l_2 \dots l_k$ explizite angeben, da man im Gegensatz zur Clustertheorie der realen Gase die zugehörige Eigenfrequenzgleichung $P_{l_1 l_2 \dots l_k}^k(x)$ kennt. Wegen der Invarianz der Eigenwerte x^ν gegenüber einer Translation hat $g_{l_1 l_2 \dots l_k}^k$ ebenfalls diese Eigenschaft. Die Clustertheorie zerlegt g nach den Beiträgen der einzelnen Cluster, zum Beispiel $\Delta g_{l_1}^1 = g_{l_1}^1 - g^0$ ist der Selbst- g -Beitrag eines Defektatoms im Kristall, $\Delta g_{l_1 l_2}^2 = g_{l_1 l_2}^2 - g_{l_1}^1 - g_{l_2}^1 + g^0$ ist der Paarwechselwirkungsbeitrag zu g eines Clusters mit Defekten in l_1 und l_2 etc. Das totale g setzt sich aus den mit der entsprechenden Anzahl Cluster k -ter Ordnung $\binom{n}{k}$ multiplizierten, über alle Konfigurationen gemittelten Clusterbeiträgen zusammen (N = Gesamtzahl der Gitterpunkte, n = Gesamtzahl der Störatome):

$$g = g^0 + \binom{n}{1} \langle \Delta g_{l_1}^1 \rangle + \binom{n}{2} \langle \Delta g_{l_1 l_2}^2 \rangle + \dots \quad (\text{II.1})$$

Im limes $N \rightarrow \infty, n \rightarrow \infty$, so dass $n/N = c = \text{konstant}$ ist, wird bei exponentiellem Abfall der Wechselwirkung

$$\langle g_{l_1 l_2 \dots l_k}^k \rangle \sim \frac{1}{N^{k-1}} \sum'_{l_1=0, l_2, l_3, \dots, l_k=-\infty}^{\infty} \Delta g_{l_1 l_2 \dots l_k}^k, \quad (\text{II.2})$$

wobei über alle paarweise verschiedenen $l_1, l_2 \dots l_k$ zu summieren ist.

Die Störung der freien Energie pro Atom wird für $N \rightarrow \infty$

$$\frac{g - g^0}{N} = \frac{c}{1!} \Delta g_0^1 + \frac{c^2}{2!} \sum'_{l_2=-\infty}^{\infty} \Delta g_{0 l_2}^2 + \frac{c^3}{3!} \sum'_{l_2=-\infty}^{\infty} \sum'_{l_3=-\infty}^{\infty} \Delta g_{0 l_2 l_3}^3 + \dots \quad (\text{II.3})$$

Wahrscheinlichkeitstheoretisch kann die Aussage präzisiert werden. Ein Ensemble sei gegeben durch die stochastischen Variablen $m_1, m_2, \dots, m_N$ (zum Beispiel Massen, aber auch beliebige andere Kristallparameter zu einem Gitterpunkt), die insgesamt statistisch unabhängig seien und die Wahrscheinlichkeit $1 - c$ für $m_i = m_A$ und c für $m_i = m_B$ hätten (binärer Kristall). Dann ist der Ensemblemittelwert $\bar{g}$ von $g(m_1, m_2, \dots, m_N)$:

$$\bar{g} = (1 - c)^N g^0 + \binom{N}{1} (1 - c)^{N-1} c \langle g_{l_1}^1 \rangle + \binom{N}{2} (1 - c)^{N-2} c^2 \langle g_{l_1 l_2}^2 \rangle + \dots \quad (\text{II.4})$$

oder nach c entwickelt:

$$\bar{g} = g^0 + \binom{N}{1} c \langle g_{l_1}^1 - g^0 \rangle + \binom{N}{2} c^2 \langle g_{l_1 l_2}^2 - g_{l_1}^1 - g_{l_2}^1 + g^0 \rangle + \dots, \quad (\text{II.5})$$

was wegen $\binom{n}{k} \sim c^k \binom{N}{k}$ im limes $N \rightarrow \infty$ in der Ordnung N mit (II.1) übereinstimmt.

Anstatt die gemittelte Funktion $\bar{g}$ nach c zu entwickeln, kann man mit der Verteilungsdichte so verfahren. Man erhält dabei eine der Entwicklung (II.5) entsprechende Summe von Produkten von δ -Funktionen, die fast immer in $m_l = m_A$ liegen und daher auf die Berechnung von Gittern mit nur wenigen Defekten führen. Besitzt die das Ensemble definierende Wahrscheinlichkeit einen oder mehrere kleine Parameter $c^1, c^2 \dots c^r$ derart, dass die Potenzreihenkoeffizienten von $(c^1)^{k_1} \dots (c^r)^{k_r}$ δ -Funktionen oder deren Ableitungen von höchstens k_1 Defekten der Sorte 1, k_2 Defekten der Sorte 2 etc. involvieren, so kann man das Problem im Sinne der Clustertheorie auf das periodische Gitter mit einigen Defekten zurückführen. Man kann solche Ensembles mit Defektentwicklung finden. Die Verteilung von Kapitel I zeigt für kleine Störkonzentrationen $c^1 \dots c^r$ diese Eigenschaft. Aber auch ein Modell, das die Wirkung der Auslenkungen δ_n gleichartiger Gitteratome vom geometrischen Gitterplatz auf die elektronische Struktur nach einer Verteilung

$$f(\delta_1 \dots \delta_N) = \prod_{l=1}^N f(\delta_l), \quad f(\delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\delta^2/2\sigma}$$

beschreibt, gibt für kleine σ eine Defektentwicklung. Damit könnte der Einfluss der thermischen Gitterschwingungen auf das Spektrum der Elektronen für δ -förmiges Atompotential untersucht werden. HAUG, SCHÖNHOFER²⁶⁾ fanden für gitterkommensurable Phononenwellenlängen (Supergitter) eine Aufspaltung und Verbreiterung der Energiebänder. Da man aber ein Gemisch von allen Wellenlängen hat, geht die Supergitterstruktur im realen Kristall verloren; eine statistisch unabhängige Verteilungsfunktion der Auslenkungen dürfte dem Problem eher gerecht werden.

§ 1. Frequenzspektrum für kleine Konzentrationen und kritische Untersuchung der Konfigurationsmittelung

a) Spektrum der exakten Eigenwertgleichung.

Sei g eine additive Funktion in den Frequenzen x^v , so wird nach einem Satz der Funktionentheorie (siehe Ref. 7))

$$\tilde{g} = \frac{1}{N} \sum_{v=1}^N g(x^v) = \frac{1}{2\pi i N} \oint g(x) d \ln P(x), \quad (\text{II.1.1})$$

wobei $P(x)$ das Eigenwertpolynom mit den reellen Eigenwerten x^v ist. Das Kontourintegral hat dabei den Bereich der x^v , bzw. die ganze reelle Axe zu umschliessen.

Der Ensemblemittelwert der physikalischen Grösse $\tilde{g}$ lässt sich daher schreiben

$$\bar{g} = \tilde{g} = \frac{1}{N} \sum_{v=1}^N \overline{g(x^v)} = \frac{1}{2\pi i N} \oint g(x) d \ln \overline{P(x)}. \quad (\text{II.1.2})$$

Wegen der Normierung

$$\tilde{g} = \frac{1}{N} \sum_{v=1}^N g(x^v)$$

wird $\bar{g}$ im limes $N \rightarrow \infty$ von 0 (1) und daher mit der Bezeichnung

$$R = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \overline{\ln P(x)}, \quad (\text{II.1.3})$$

$$\bar{g} = \frac{1}{2\pi i} \oint g(x) dR(x) = \int g(x) dF(x). \quad (\text{II.1.4})$$

$F(x)$ ist dabei die Verteilungsfunktion der Wurzeln x'' . $R(x)$ ist eine analytische Funktion mit einem Verzweigungsschnitt und abzählbar unendlich vielen Polen auf der reellen Axe, daher wird

$$F(x) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow +0} J R(x + i\delta). \quad (\text{II.1.5})$$

Die Schwierigkeit für die Auswertung besteht darin, dass ein arithmetischer Ensemblemittelwert des Logarithmus des Eigenwertpolynoms, das heisst ein geometrischer Ensemblemittelwert für $P(x)$ selbst zu ermitteln ist. Wir führen die Auswertung für den binären Kristall mit kleinen Störkonzentrationen durch. Dabei ergibt sich im limes $N \rightarrow \infty$ (siehe I.2.15) bei passender Wahl der Frequenzeinheit

$$\Delta F(x) = -\frac{1}{\pi} J \left\{ c \ln(1 + \varepsilon E_0) + c^2 \sum_{m=1}^{\infty} \ln \frac{\left| \begin{smallmatrix} 1 + \varepsilon E_0 & \varepsilon E_m \\ \varepsilon E_m & 1 + \varepsilon E_0 \end{smallmatrix} \right|}{(1 + \varepsilon E_0)^2} + \dots \right\}_{x+i0}. \quad (\text{II.1.6})$$

Es empfiehlt sich, an Stelle von x die Variable τ im Grundband und σ durch $\tau = \pi + i\sigma$ im Störbereich einzuführen, dann wird $x + i0$ der komplexen x -Ebene auf den Weg C (siehe Figur 3) der τ -Ebene abgebildet, nach dem Gesetz:

$$x = \sin^2 \frac{\tau}{2}.$$

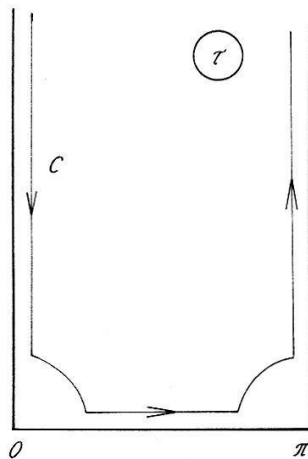


Fig. 3

Bei Integration von

$$E_m(x) = \frac{x}{2\pi} \int_{\tau'=-\pi}^{\pi} \frac{e^{im\tau'} d\tau'}{x(\tau') - x}$$

für $x > 1$ (Störbereich II) und analytischer Fortsetzung in $0 < x < 1$ (Grundband I) findet man für (I)

$$x = \sin^2 \frac{\tau}{2}, \quad E_m(\tau) = i \operatorname{tg} \frac{\tau}{2} e^{i|m|\tau} \quad (\text{II.1.9})$$

und für (II) $\tau = \pi + i\sigma$, $\sigma \geq 0$,

$$x = \text{Ch}^2 \frac{\sigma}{2}, \quad E_m(\sigma) = (-)^{m+1} \text{Cth} \frac{\sigma}{2} e^{-|m|\sigma}.$$

Damit wird die Verteilungsfunktion

$$\Delta F = F - F_0 = c F_1 + c^2 F_2 + \dots$$

mit

$$Y(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases} \quad (\text{Heavysidefunktion}) \quad (\text{II.1.10})$$

und

$$\delta_{\varepsilon, (ab)} = \begin{cases} 0 & \varepsilon \notin (a, b) \\ 1 & \varepsilon \in (a, b) \end{cases}.$$

$$F_1 = -\frac{1}{\pi} \arctan \left(\varepsilon \tan \frac{\tau}{2} \right) - \frac{1}{2} Y(\sigma) + \delta_{\varepsilon, (01)} Y(\sigma - \sigma_0), \quad (\text{II.1.11})$$

wobei

$$\Delta^1(\sigma_0) = 1 - \frac{\varepsilon}{\text{Th} \sigma_0/2} = 0,$$

$$F_2 = \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ -\frac{1}{\pi} \arg \left[1 - \left(\frac{i \varepsilon \tan(\tau/2) e^{im\tau}}{1 + i \varepsilon \tan(\tau/2)} \right)^2 \right]_{\tau+i0} + \frac{1}{2} Y(\sigma) \right. \\ \left. + \delta_{\varepsilon, (01)} [\delta_{m, (0M_1)} Y(\sigma - \sigma_1(m)) + Y(\sigma - \sigma_2(m)) - 2 Y(\sigma - \sigma_0)] \right\}, \quad (\text{II.1.12})$$

wobei

$$M_1 = \left[\frac{1}{2\varepsilon} \right], \quad \Delta_{m1}^2 = 1 - \frac{\varepsilon}{\text{Th} \sigma/2} (1 - e^{-\sigma m}),$$

$$\Delta_{m1}^2(\sigma_1(m)) = 0, \quad \Delta_{m2}^2(\sigma_2(m)) = 0, \quad 0 < \sigma_1(m) < \sigma_0 < \sigma_2(m) < \infty.$$

Das Resultat in 1. Ordnung (MAHANTY, MARADUDIN, WEISS²³) gibt für den Fall $\varepsilon > 0$, das heisst die leichte Masse m_B ist die seltene Atomart, eine Verkleinerung der Wahrscheinlichkeit im Innern, wobei die höheren Frequenzen um so stärker betroffen werden, je kleiner m_B ist. Ferner treten am oberen Rand des Grundbandes $\tau = \pi$ bzw. $\sigma = 0$ und in σ_0 Linien, die Rand- und Hauptstörlinie auf; letztere verschwindet für $\varepsilon < 0$. Die Wahrscheinlichkeit am oberen Rand wird negativ; darin deutet sich in singulärer Weise der zu erwartende Abfall der Wahrscheinlichkeit am oberen Rande an (siehe Fall unendlicher Masse m_B und DEAN, MARTIN¹⁹). Die Normierung verlangt für eine Potenzreihenentwicklung $\int f_1(x) dx = 0$ und ist erfüllt, da das Grundband den Beitrag $1/2 - \delta_{\varepsilon, (01)}$ ergibt. In 2. Ordnung werden die Grundwahrscheinlichkeiten für lange Wellen weiter verkleinert, und der Wert $\lim_{x \rightarrow 1-0} F_2(x)$ wird $M_1 - M/2$, wenn man die Summation über m bei M abbricht. Die Randlinie besitzt eine Intensität $M/2$, während jede der $2M - M_1$ -Störlinien die Intensität 1 besitzen und für $m \rightarrow \infty$ gegen die Hauptstörlinie streben. Deren Intensität $-2M$ ergibt die Normierung $\int f_2(x) dx = 0$. Die

Störlinien der Klasse $\sigma_1(m)$ werden für $0 < \varepsilon < 1/2$, das heisst $1/2 m_A < m_B < m_A$ und $m < M_1 = [1/2 \varepsilon]$ im Grundband absorbiert. Für die höheren Ordnungen wird die Mannigfaltigkeit der Störlinien noch grösser. Die Beiträge lassen sich immer in Grundband, Randlinie und Störlinienkomplex aufteilen. Die Clustertheorie der ungeordneten Kristalle setzt also kein Störband in Evidenz, wie das Theorien mit Supergittern hoffen lassen, sondern einen über den Störbereich sich erstreckenden Störlinienkomplex. Man kann versuchen, wie das in der Schmidt-Paartheorie gemacht wurde, die Linien in der Umgebung der Hauptstörlinie durch eine stetige Verteilungsfunktion zu ersetzen, indem man die Störatomabstände m als kontinuierliche Variable betrachtet.

b) Konfigurationsmittelung.

Von MAHANTY¹³⁾ wurde vorgeschlagen, an Stelle einer geometrischen Ensemble-mittelung der Eigenwertgleichung $P(x) = 0$, zunächst eine Konfigurationsmittelung von $P(x)$ über alle $N!$ -Permutationen der Massen $m_1, m_2, \dots, m_N$ auszuführen und das konfigurationsgemittelte Polynom $P^*(x)$ zur Bestimmung der Verteilung $f(x)$ zu benutzen.

$$P^*(x) = \langle P(x) \rangle = \frac{1}{N!} \sum P(x, m_{i_1} m_{i_2} \dots m_{i_N}) \quad (\text{II.1.13})$$

alle Permutationen von $(i_1, i_2, \dots, i_N)$. Dies erscheint zunächst sehr willkürlich, da nur die Mittelwerte von physikalischen Grössen einen Sinn haben. Solche vorzeitige Mittelwerte werden öfter in der Physik verwendet (zum Beispiel in der Boltzmann-Gleichung, LUTTINGER, KOHN²⁷⁾) und bei genügend kleiner Varianz der vorkommenden stochastischen Variablen als berechtigt angesehen. Eine Konfigurationsmittelung ist eigentlich nur ein Symmetrisierungsprozess und daher schwächer als eine Ensemblemittelung. Letztere führt auf die virtuelle Kristallapproximation eines periodischen Kristalls. Das Eigenwertpolynom für Wechselwirkung nächster Nachbarn lautet in Normalform (x^n -Koeffizient = 1)

$$P(x) = x^N - C_1 x^{N-1} + C_2 x^{N-2} - \dots + (-)^N C_N. \quad (\text{II.1.14})$$

Die C_k sind durch die Summe der k -reihigen Hauptminoren der Matrix

$$\begin{pmatrix} 2\mu_1 & -\mu_1 & 0 & 0 & . & . & 0 & -\mu_1 \\ -\mu_2 & 2\mu_2 & -\mu_2 & 0 & . & . & 0 & 0 \\ 0 & -\mu_3 & 2\mu_3 & -\mu_3 & 0 & . & 0 & 0 \\ \vdots & & & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & . & . & -\mu_{N-1} & 2\mu_{N-1} & -\mu_{N-1} \\ -\mu_N & 0 & 0 & . & . & . & -\mu_N & 2\mu_N \end{pmatrix}$$

gegeben.

$$C_1 = 2 a_1, \quad C_2 = 3 a_2 + 2 \cdot 2 a_{11}, \quad C_3 = 4 a_3 + 3 \cdot 2 a_{21} + 2 \cdot 2 \cdot 2 a_{111}, \quad (\text{II.1.15})$$

mit

$$a_{k_1 k_2 \dots k_s} = \sum \mu_{j_1} \mu_{j_2} \dots \mu_{j_k}, \quad (\text{II.1.16})$$

wobei die Summation über alle Indizes $j_1, j_2 \dots j_k$ derart zu erstrecken ist, dass nur jeweils $k_1, k_2, \dots k_s$ Indizes benachbart liegen.

Zum Beispiel

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_N, & a_2 &= \mu_1 \mu_2 + \mu_2 \mu_3 + \dots + \mu_{N-1} \mu_N + \mu_N \mu_1, \\ a_{11} &= \mu_1 \mu_3 + \mu_1 \mu_4 + \mu_2 \mu_4 + \dots + \mu_N \mu_2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.1.17})$$

etc.

Wenn man $P(x)$ mit $C(\mu_1, \mu_2, \dots \mu_N)$ multipliziert, bleibt die Verteilung der Wurzeln ungeändert. Eine Ensemblemittelung von $\overline{C P(x)}$ hingegen gibt andere Resultate als $\overline{P(x)}$, wie aus den ersten Momenten schon ersichtlich ist. Die Ergebnisse stimmen überein, wenn C unabhängig von $\mu_1, \mu_2 \dots \mu_N$ ist.

Falls man die Normalform mittelt, erhält man einen virtuellen Kristall mit der Masse $1/\bar{\mu}$, falls man mit $C = 1/\mu_1 \mu_2 \dots \mu_N$ mittelt, einen virtuellen Kristall mit der Masse $\bar{m}$ (letzterer Fall stimmt mit der Kontinuumstheorie für lange Wellen überein und wird daher bevorzugt, siehe Ref. ¹²⁾). Die Konfigurationsmittelung lässt eine grössere Klasse von Multiplikatoren zu, nämlich für alle symmetrischen Funktionen $C(\mu_1, \mu_2 \dots \mu_N)$ haben $\langle C P(x) \rangle = 0$ und $\langle P(x) \rangle = 0$ dieselbe Verteilung, da die Konfigurationsmittelung an symmetrischen Funktionen nicht angreift, das heisst $C = 1$ und $C = 1/\mu_1 \mu_2 \dots \mu_N$ geben dasselbe Resultat, im Gegensatz zur Ensemblemittelung. Aus demselben Grund stimmen bei der Konfigurationsmittelung die ersten drei Momente $\bar{x}^{n*}$ von $P^*(x)$ (in Normalform) mit den exakten Momenten $\bar{x}^n$ überein. Die Potenzsummen S_k der x^p kann man mit den Newtonformeln durch die algebraischen Grundfunktionen C_k ausdrücken:

$$\left. \begin{aligned} S_1 &= C_1, & S_2 &= C_1^2 - 2 C_2, & S_3 &= C_1^3 - 3 C_1 C_2 + 3 C_3, \\ S_4 &= C_1^4 - 4 C_1^2 C_2 + 2 C_2^2 + 4 C_1 C_3 - 4 C_4, \\ N \tilde{x}^3 &= \langle S_3 \rangle = \langle C_1^3 \rangle - 3 \langle C_1 C_2 \rangle + 3 \langle C_3 \rangle, \\ N \tilde{x}^{3*} &= \langle C_1 \rangle^3 - 3 \langle C_1 \rangle \langle C_2 \rangle + 3 \langle C_3 \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.1.18})$$

Da C_1 symmetrisch ist, vertauscht es mit der Konfigurationsmittelung

$$\langle C_1 C_2 \rangle = \langle C_1 \rangle \langle C_2 \rangle \Rightarrow \tilde{x}^3 = \tilde{x}^{3*} \quad (\text{II.1.19})$$

und entsprechend

$$\tilde{x} = \tilde{x}^*, \quad \tilde{x}^2 = \tilde{x}^{2*},$$

woraus die Behauptung durch Mittelung folgt.

Da C_2 nichtsymmetrisch ist, wird

$$\langle C_2^2 \rangle \neq \langle C_2 \rangle^2 \Rightarrow \tilde{x}^4 \neq \tilde{x}^{4*}. \quad (\text{II.1.20})$$

Allgemein stimmen wegen der Struktur der Newtonformeln die Momente bis zur Ordnung $n = 2k + 1$ überein, wenn $C_1, C_2, \dots, C_k$ symmetrische Funktionen in $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N$ sind. Untersucht man die Momente $\bar{x}^{nr*}$, die man aus der Konfigurationsmittelung der r -ten Potenz ($r = 1, 2, 3, \dots$) des Eigenwertpolynoms $P^{r*}(x) = \langle P^r(x) \rangle$ erhält, so findet man aus denselben Gründen eine Übereinstimmung der ersten drei Momente

$$\tilde{x}^{r*} = \tilde{x}, \quad \tilde{x}^{2r*} = \tilde{x}^2, \quad \tilde{x}^{3r*} = \tilde{x}^3, \quad (\text{II.1.21})$$

während die höheren Momente um so mehr vom exakten Resultat abweichen, je grösser r ist.

Die Polynome $\langle P^r \rangle$ für $r = 1, 2, 3, \dots$ zeigen, wegen der Homogenität der Koeffizienten von P^r , die Eigenschaft, dass sie nach der Mittelung $\langle \rangle$ bis auf einen vom Homogenitätsgrad k und N abhängigen Zahlfaktor $b_k(N)$ die entsprechende symmetrische Grundfunktion a_k in $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N$ erzeugen. Man kann kein Polynom von diesem Grundfunktionstypus

$$P(x) = \sum_{k=0}^N (-)^k b_k(N) a_k x^{N-k} \quad (\text{II.1.22})$$

konstruieren, das das 4. Moment richtig wiedergeben kann. Hingegen sieht man, dass die Momente $\bar{x}^{nr*}$ mit den exakten $\bar{x}^n$ übereinstimmen, wenn man formal $r \rightarrow 0$ gehen lässt; $P_0(x)$ sei ein durch folgenden limes definiertes Polynom:

$$P_0(x) = \lim_{r \rightarrow 0} H W \langle P^r \rangle^{1/r}; \quad (\text{II.1.23})$$

dabei soll man nur den Hauptteil der Funktion für $x = \infty$, der für die Momentenberechnung massgebend ist, aufschreiben. Der Beweis folgt aus der Ensembletheorie. Ein symmetrisches Polynom, das die richtigen Momente ergibt, muss der Beziehung $\ln P_0(x) = \langle \ln P(x) \rangle$ genügen, da $\ln P_0(x) = \langle \ln P(x) \rangle = \ln P(x)$ wegen der statistischen Unabhängigkeit von $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N$.

Im Sinne einer Momentenübereinstimmung, das heisst für asymptotische x , gilt für ein beschränktes Spektrum von $\langle P(x) \rangle$

$$\left| \frac{P - \langle P \rangle}{\langle P \rangle} \right| < 1$$

für alle genügend grossen x .

Somit

$$\left. \begin{aligned} \ln P_0 &= \langle \ln P \rangle = \ln \langle P \rangle + \left\langle \ln \left(1 + \frac{P - \langle P \rangle}{\langle P \rangle} \right) \right\rangle \\ &= \ln \langle P \rangle - \frac{1}{2} \frac{\langle \Delta P^2 \rangle}{\langle P \rangle^2} + \frac{1}{3} \frac{\langle \Delta P^3 \rangle}{\langle P \rangle^3} - \dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.1.24})$$

andererseits, unter denselben Voraussetzungen

$$\ln P_0 = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \ln \langle P^r \rangle = \ln \langle P \rangle + \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \ln \left\langle \left(1 + \frac{P - \langle P \rangle}{\langle P \rangle} \right)^r \right\rangle \quad \left. \vphantom{\lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \ln \langle P^r \rangle} \right\} \quad (\text{II.1.25})$$

$$= \ln \langle P \rangle + \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \ln \left(1 + \binom{r}{2} \frac{\langle \Delta P^2 \rangle}{\langle P \rangle^2} + \binom{r}{3} \frac{\langle \Delta P^3 \rangle}{\langle P \rangle^3} + \dots \right),$$

$$P_0(x) = H W \langle P \rangle e^{-\frac{1}{2} \frac{\langle \Delta P^2 \rangle}{\langle P \rangle^2} + \frac{1}{3} \frac{\langle \Delta P^3 \rangle}{\langle P \rangle^3} - \dots} \quad (\text{II.1.26})$$

$P_0(x)$ ist offenbar nicht vom Grundfunktionstypus (II.1.22), da $\langle \Delta P^2 \rangle$ symmetrische Funktionen höheren Grades involviert. Der Exponent ist von der Ordnung $1/x^4$ und korrigiert alle Momente vom 4. an aufwärts.

Zum Schluss wollen wir noch einige Aussagen über eine Clustertheorie zu $P^* = \langle P \rangle$ machen.

Analog zu (II.1.2) wird

$$\bar{g}^* = \bar{g}^* = \frac{1}{N} \sum_{v=1}^N \overline{g(x^{*v})} = \frac{1}{2\pi i N} \oint g(x) d \ln P^*(x), \quad (\text{II.1.27})$$

$$R^*(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \overline{\ln \langle P \rangle}, \quad F^*(x) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow +0} J R^*(x + i\delta). \quad (\text{II.1.28})$$

Eine Clusterentwicklung für $\overline{\ln \langle P \rangle}$ und somit für $F^*(x)$ ergibt:

$$\ln \langle P \rangle = \ln \langle P^0 \rangle + \binom{N}{1} c \left\langle \ln \frac{\langle P_{l_1}^1 \rangle}{\langle P^0 \rangle} \right\rangle + \binom{N}{2} c^2 \left\langle \ln \frac{\langle P_{l_1 l_2}^2 \rangle \langle P^0 \rangle}{\langle P_{l_1}^1 \rangle^2} \right\rangle + \dots \quad (\text{II.1.29})$$

Die Konfigurationsmittelung greift an P^0 und $P_{l_1}^1$ nicht an, desgleichen nicht an den Logarithmen von symmetrischen Ausdrücken. Daher wird mit $P_{l_1 l_2 \dots l_k}^k / P^0 = \Delta_{l_1 l_2 \dots l_k}^k$

$$\ln \langle P \rangle - \ln P^0 = \binom{N}{1} c \ln \Delta^1 + \binom{N}{2} c^2 \ln \frac{\langle \Delta_{l_1 l_2}^2 \rangle}{(\Delta^1)^2} + \dots \quad (\text{II.1.30})$$

Der Unterschied zu der exakten Entwicklung liegt darin, dass die Konfigurationsmittelung im Argument des Logarithmus stattfindet. Die Ausführung der Mittelung ergibt

$$\Delta F^* = -\frac{1}{\pi} J \left\{ c \ln \left(1 + i \varepsilon \operatorname{tg} \frac{\tau}{2} \right) + c^2 \left(\frac{i \varepsilon \operatorname{tg} (\tau/2)}{1 + i \varepsilon \operatorname{tg} (\tau/2)} \right)^2 \frac{1}{1 - e^{-2i\tau}} + \dots \right\}_C \quad (\text{II.1.31})$$

mit $x = \sin^2(\tau/2)$ und C dem Weg aus Figur 3. Dabei zeigt sich eine Übereinstimmung mit der Clustertheorie für ΔF in 1. Ordnung in c , während die höheren Terme den für das Auftreten der Nebenstörlinien verantwortlichen Logarithmus nicht mehr enthalten; für die Hauptstörlinie $1 + i \varepsilon \operatorname{tg} (\tau/2) = 0$ treten Pole höherer Ordnung auf. Damit ist die Behauptung $B_k^n = B_k^{n*}$ bewiesen. Aus dem Koeffizienten von c^2 kann man die Vermutung (I.2.30) leicht allgemein bestätigen. Bis jetzt haben wir uns nur um allgemeine Eigenschaften der Konfigurationsmittelung gekümmert und das Verfahren kritisch beleuchtet. Der grosse Vorteil liegt darin, dass man das Frequenzspektrum von $P^* = \langle P \rangle$, abgesehen von algebraischen Schwierigkeiten, durch eine Sattelpunktmethode finden kann.

§ 2. Auswertung des konfigurationsgemittelten Eigenwertpolynoms mit Hilfe der Sattelpunktmethode

Während die Clustertheorie auf Entwicklungen der Verteilungsfunktion $F(x)$ führt, die nur für kleine Störkonzentrationen brauchbar sind, erlaubt das konfigurationsgemittelte Eigenwertpolynom im Prinzip eine exakte Auswertung.

In Verallgemeinerung des MAHANTY¹³⁾-Ansatzes lassen wir für die Grundformel eine beliebige Wechselwirkung für die h nächsten Nachbarn und mehrere Atomsorten der Masse m^k und der Konzentration $c^k = N_k/N$, $k = 0, 1, 2 \dots r$ zu. Dann wird die Eigenwertgleichung für die eindimensionale Kette:

$$-m_l x u_l = K_1 (u_{l+1} + u_{l-1} - 2 u_l) + K_2 (u_{l+2} + u_{l-2} - 2 u_l) + \dots + K_h (u_{l+h} + u_{l-h} - 2 u_l) \quad \text{(II.2.1)}$$

was in Matrixform geschrieben wird

$$w_l = \begin{pmatrix} u_{l-h+1} \\ u_{l-h+2} \\ \vdots \\ u_{l+h} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ & & 1 \\ & & 0 & 1 & 0 \\ \dots & 0 & 0 & 1 & \dots \\ & 0 & 0 & 0 & \\ & & & 1 & 0 \\ & & & 0 & 1 \\ -1 & -\beta_{h-1} & -\beta_{h-2} & \dots & -\beta_1 & 2\alpha - \frac{m_l x}{K_h} & -\beta_1 & \dots & -\beta_{h-2} & -\beta_{h-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{l-h} \\ u_{l-h+1} \\ \vdots \\ u_{l+h+1} \end{pmatrix} = H(m_l) w_{l-1}, \quad \text{(II.2.2)}$$

wobei

$$\beta_i = \frac{K_i}{K_h} (i = 1, 2 \dots h-1), \quad \alpha = \sum_{i=1}^{h-1} \beta_i + 1.$$

Die Eigenwertgleichung folgt aus der zyklischen Randbedingung

$$w_N = w_0, \quad w_N = H(m_N) H(m_{N-1}) \dots H(m_1) w_0 = 1 \cdot w_0, \quad \text{(II.2.3)}$$

$$0 = |H(m_N) \dots H(m_1) - 1| = 2 - S p H(m_N) \dots H(m_1) \quad \text{(II.2.4)}$$

wegen $|H(m_l)| = 1$.

Da die Verteilungsfunktion im limes $N \rightarrow \infty$ nicht durch die Konstante des Polynoms beeinflusst wird, darf man setzen

$$P(x) = S p H(m_N) \dots H(m_1). \quad \text{(II.2.5)}$$

Entsprechend dem Vorhandensein mehrerer Atomsorten wird die erzeugende Funktion der Konfigurationsmittelung

$$(H_0 + z_1 H_1 + \dots + z_r H_r)^N, \quad \text{(II.2.6)}$$

wobei

$$H_k = H(m^k) \quad k = 0, 1, 2 \dots r.$$

Der Koeffizient von $z_1^{N_1} z_2^{N_2} \dots z_r^{N_r}$ gibt die über alle $N!/N_0! N_1! \dots N_r!$ Konfigurationen gemittelte Eigenwertgleichung wieder; in komplexer Schreibweise wird

$$P^* = \langle P \rangle = \frac{1}{\binom{N}{N_1 N_2 \dots N_r}} \frac{1}{(2\pi i)^r} \oint \frac{dz_1}{z_1^{N_1+1}} \dots \frac{dz_r}{z_r^{N_r+1}} \left. \begin{array}{l} \\ \times (H_0 + z_1 H_1 + \dots + z_r H_r)^N. \end{array} \right\} \quad (\text{II.2.7})$$

Wegen $N_1 = c^1 N, \dots, N_r = c^r N$, und da wir nur an der für $N \rightarrow \infty$ kontinuierlich werdenden Frequenzverteilung interessiert sind, liegt es nahe, das mehrfache komplexe Integral asymptotisch auszuwerten; dabei ist zunächst eine Matrix $\tilde{H}$ vom Typ H mit einer mittleren Masse $\tilde{m} = (m^0 + z_1 m^1 + \dots + z_r m^r)/(1 + z_1 + \dots + z_r)$ zu diagonalisieren, was auf die Lösung des periodischen Problems zurückgeführt werden kann.

$$\tilde{H}_{dia} = (e^{i\lambda_j(z_1, \dots, z_r)} \delta_{jj'}) , \quad (\text{II.2.8})$$

wo $\lambda_j(z_1 \dots z_r)$ über die Masse $\tilde{m}$ von $z_1 \dots z_r$ abhängt. Damit wird die für die Asymptotik geeignete Form

$$\langle P \rangle = \text{const} \frac{1}{(2\pi i)^r} \oint \frac{dz_1}{z_1} \dots \frac{dz_r}{z_r} \left(\frac{1 + z_1 + \dots + z_r}{z_1^{c^1} \dots z_r^{c^r}} \right)^N (e^{iN\lambda_1} + \dots + e^{iN\lambda_h}) . \quad (\text{II.2.9})$$

Die Konsequenzen der Asymptotik seien für den Fall $k = h = 1$, das heisst binäre Kristalle mit Wechselwirkung nächster Nachbarn näher untersucht:

$$\langle P \rangle = \text{const} \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z} \left(\frac{1+z}{z^c} \right)^N (e^{iN\lambda_1(z)} + e^{iN\lambda_2(z)}) , \quad (\text{II.2.10})$$

wo $e^{i\lambda_1}, e^{i\lambda_2}$ Eigenwerte von

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 2 - \frac{m_A + m_B z}{1+z} \frac{x}{K} \end{pmatrix}$$

sind; daher

$$\sin^2 \frac{\lambda}{2} = \frac{m_A + m_B z}{1+z} \frac{x}{4K}, \quad \lambda_1 = \lambda, \quad \lambda_2 = -\lambda.$$

Damit wird

$$\langle P \rangle = \text{const} \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z} (e^{Nf_+(z)} + e^{Nf_-(z)}) . \quad (\text{II.2.11})$$

Nach der Sattelpunktmethode folgen die Sattelpunkte $z_1^+, \dots$ und $z_1^-, \dots$ aus $(df^+/dz)(z^+) = 0$ und $(df^-/dz)(z^-) = 0$. Da $f^+(z)$ und $f^-(z)$ konjugiert komplex sind, wird $f^+(z) = f^-(z)^*$ eine reelle Gleichung für alle Sattelpunkte darstellen. Bekanntlich ergibt die asymptotische Auswertung von

$$\frac{1}{2\pi i} \oint e^{Nf(z)} dz$$

je nach der Lage des Sattelpunktes z_0 ein rein exponentielles Verhalten

$$\sim (2 \pi N f''(z_0))^{-1/2} e^{N f(z_0)}$$

(falls $f(z_0)$ reell), bzw. für konjugiert komplex liegende Paare von Sattelpunkten $z_1, z_2 = z_1^*$ ein exponentiell oszillatorisches Verhalten

$$\sim (2 \pi N |f''(z_1)|)^{-1/2} e^{N \Re f(z_1)} 2 \cos \left[N J f(z_1) - \frac{1}{2} \arg f''(z_1) \right] \quad (\text{falls } f(z_2) = f^*(z_1)).$$

Die Linearität des Argumentes in N ermöglicht für die Nullstellen $N J f = \pi \nu$ des asymptotischen Ausdrucks einen sinnvollen Grenzübergang $N \rightarrow \infty$. Wegen des beschränkten Gültigkeitsbereiches der asymptotischen Formel ist ν nur über einen endlichen Bereich, z. B. $0 < \nu < N$ zu erstrecken; die Wahl des Bereichs lässt sich an Hand der Normierung sehr leicht prüfen. Die Variable ν/N wäre danach im limes $N \rightarrow \infty$ gleichverteilt, was eine bestimmte Verteilung für $J f$ und somit für x nach sich zieht.

In unserem Beispiel lautet die Sattelgleichung

$$f^{++} f^{-} = \left(\frac{1}{1+z} - \frac{c}{z} \right)^2 + (\lambda'(z))^2 = 0 \quad (\text{II.2.12})$$

oder für

$$\zeta = \frac{1+\mu z}{1+z}, \quad \mu = \frac{m_B}{m_A}, \quad \sin^2 \frac{\lambda}{2} = \zeta x, \quad 1-c=p, \quad c=q,$$

bei passender Wahl der Frequenzeinheit

$$\left. \begin{aligned} P_3(\zeta | x, q, \mu) &= \zeta^3 [1 + 2x(p + q\mu) - 2x(1 + \mu)] \\ &+ \zeta^2 [-x(p + q\mu)^2 - 2(p + q\mu) + x(\mu^2 + 4\mu + 1)] \\ &+ \zeta [(p + q\mu)^2 - 2\mu x(1 + \mu)] + x\mu^2 = 0. \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.2.13})$$

Die charakteristische Gleichung $P_3(\zeta | x, q, \mu) = 0$ hat im allgemeinen drei Wurzeln, von denen nur konjugiert komplexe Paare bei einer asymptotischen Auswertung einen exponentiell oszillatorischen Beitrag liefern. Die eine der Wurzeln ist dabei ein Sattelpunkt von f^+ , die andere einer von f^- , da $f^{+*}(z) = f^-(z^*)$. Das Spektrum erstreckt sich daher über einen x -Bereich, in den die Gleichung $P_3(\zeta | x, q, \mu) = 0$ zwei konjugiert komplexe Lösungen besitzt. Die Diskriminante

$$\text{Dis} = \frac{\alpha^2 \delta^2}{4} + \frac{\alpha \gamma^3 + \beta^3 \delta}{27} - \frac{\beta^2 \gamma^2}{108} - \frac{\alpha \beta \gamma \delta}{6} \quad (\text{II.2.14})$$

zu

$$P_3(\zeta) = \alpha \zeta^3 + \beta \zeta^2 + \gamma \zeta + \delta$$

entscheidet über die Anzahl reeller Lösungen. Da $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ lineare Funktionen in x sind, wird $\text{Dis} = P_4(x | q, \mu)$ ein Polynom 4. Grades in x , das $x = 0$ immer als Lösung hat. Da reelle Lösungen immer paarweise vorkommen, existiert zu $x_1 = 0$ ein reelles x_2 , das den oberen Rand des Grundbandes ergibt. Es kann aber ausserdem noch ein Störband

auftreten, wenn x_3 und x_4 ebenfalls reell sind. Darüber entscheidet die zum Polynom 3. Grades $P_4(x | q, \mu)/x$ gehörige Diskriminante $\text{Dis}^* = P(q, \mu)$, wobei $P(q, \mu)$ ein Polynom höheren Grades in q und μ bedeutet.

a) Es wird nun der Spektralbereich im Spezialfall von Gittern mit gleicher Konzentration $p = q = 1/2$ diskutiert. Sei

$$u = \frac{1}{(1+\mu)x}, \quad v = \frac{4\mu}{(1+\mu)^2},$$

dann lässt sich das Polynom

$$\text{Dis} = P_4(x | q, \mu) = F(u, v)$$

als symmetrische algebraische Funktion 4. Grades schreiben.

$$F(u, v) = -9u^2 + 36uv - 9v^2 + 8u^3 - 30u^2v - 30uv^2 + 8v^3 + 27u^2v^2. \quad (\text{II.2.15})$$

Es genügt, sich für die Diskussion auf $\mu < 1$ zu beschränken, da für $\mu \rightarrow \mu' = 1/\mu$, $x \rightarrow x' = x/\mu$ das heisst bei Vertauschung der beiden Massen und Einführung eines neuen Frequenzmaßstabs u und v in sich übergehen. Man findet dabei für einen Massenquotient, der grösser als $\sim 1:6$ (genau $u = 1$, $v = 1/2 \Rightarrow x = 1/2 + \sqrt{2}/4$, $\mu = 3 - \sqrt{8}$) eine Trennung des Bereichs im Grundband und Störband. Der genaue Verlauf der Spektralgrenzen ist in Figur 4 dargestellt.

Ein Vergleich mit den üblichen Methoden zeigt, dass das Störband eine sehr grosse Ausdehnung besitzt, aber die theoretische Maximalfrequenz $x_{\max} = 1/\mu$ nicht erreicht. Die Hauptstörlinie der Clusterentwicklung liegt im Innern des Störbandes, ebenso das bei einer periodischen Anordnung entstehende optische Band.

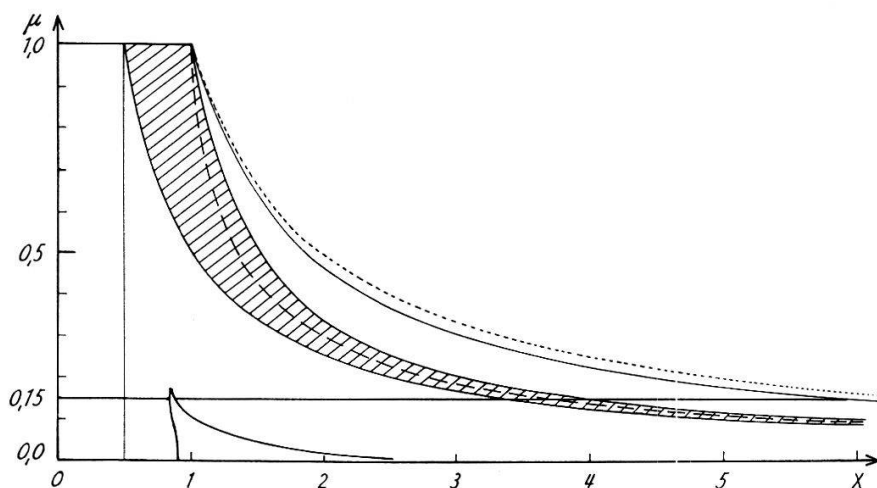


Fig. 4

- theoretische Maximalfrequenz
- Hauptstörlinie der Clustertheorie
- ////////// optisches Band für periodische ABAB...-Anordnung
- Grenzen des Spektralbereichs

Ein Vergleich der zugehörigen Verteilungsfunktion könnte erst über die Güte der virtuellen Kristallapproximation bzw. eines Supergittermodells entscheiden. Die Diskussion der Verteilungsfunktion an sich ist nur mit einem erheblichen Rechenaufwand möglich, da die komplexen Wurzeln $z_1, z_2 = z_1^*$ zu suchen sind, die, in $J f^+(z_1)$ eingesetzt, durch Differentiation nach x die Verteilungsdichte ergäben. Eine qualitative Diskussion ist an Hand der früheren Bemerkungen über die Clusterentwicklung von $P^*(x)$ möglich; danach wird sich die Verteilung im Störband für kleine Störkonzentrationen um die Hauptstörlinie konzentrieren, während die Nebenzestörlinien, wegen des Verschwindens des Logarithmus bei der Konfigurationsmittelung, wegfallen. Die Wahrscheinlichkeit ist daher in den Flügeln des Störbandes klein. Für grössere Konzentrationen ist eine Verkleinerung der Flügel zu erwarten.

Eine vollständige Diskussion der Frequenzverteilung ist in den Spezialfällen $\mu = 0$ und $\mu = \infty$ möglich, weil sich die Eigenwertgleichungen durch ultrasphärische Polynome $P_n^{(\lambda)}(x)$ (SZEGÖ²⁸) darstellen lassen.

Def.:

$$P_n^{(\lambda)}(x) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{(1 - 2xz + z^2)^{\lambda} z^{n+1}}. \quad (\text{II.2.16})$$

b) Spezialfall $\mu = 0, m_B = 0$ (Leerstellen siehe STRIPP, KIRKWOOD³⁰)

$$\langle P \rangle = \text{const } P_{2N_1}^{(N_2)}(\sqrt{x}), \quad \sqrt{x} = y \quad (\text{II.2.17})$$

$$= \text{const } \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{(1 - 2yz + z^2)^q z^{2pN+1}}, \quad (\text{II.2.18})$$

$$f(z) = -2p \ln z - q \ln(1 - 2yz + z^2) \quad (\text{II.2.19})$$

hat die Sattelpunkte

$$z_{1,2} = \sqrt{p} e^{\pm i\varrho}, \quad \cos \varrho = \frac{y}{y_0}, \quad y_0 = \frac{2\sqrt{p}}{1+p}. \quad (\text{II.2.20})$$

Die asymptotische Auswertung ergibt:

$$\langle P \rangle \sim \text{const } \sin(N J f(z_1) + 0(1)),$$

deren Nullstellen

$$N J f(z_1) + 0(1) = \pi \nu$$

sind.

Da $P_n^{(\lambda)}(x)$ n Nullstellen für negative und positive x besitzt, hat die gerade Funktion $P_{2N_1}^{(N_2)}(y)$ N_1 Nullstellen für positive y ; daher ist für den Anteil positiver Frequenzen ν über 1, 2, ... N_1 zu erstrecken. Folglich ist ν/N_1 im limes $N \rightarrow \infty$ gleichverteilt:

$$\varrho = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\nu}{N_1} = \frac{1}{\pi p} J f(z_1). \quad (\text{II.2.21})$$

Somit

$$g^*(y) = \frac{d\rho}{dy} = \frac{2}{\pi} J \frac{1}{y-z_1} = \frac{1+p}{\pi p} \frac{\sqrt{y_0^2 - y^2}}{1-y^2}$$

oder

$$f^*(x) = g^*(\sqrt{x}) \frac{1}{2\sqrt{x}} = \frac{(1+p)\sqrt{x_0-x}}{2\pi p\sqrt{x}(1-x)}. \quad (\text{II.2.22})$$

Diese Verteilung ist auf 1 normiert und berücksichtigt nur die im Endlichen liegenden Frequenzen; die Gesamtverteilung hat aber N_2 Eigenwerte $x = \infty$ wegen $m_B = 0$.

$$f_{tot}^*(x) = \frac{1+p}{2\pi} \frac{\sqrt{x_0-x}}{\sqrt{x}(1-x)} + q \delta(x - \infty), \quad (\text{II.2.23})$$

wobei

$$x_0 = \frac{4p}{(1+p)^2}.$$

Für kleine q wird

$$f_{tot}^*(x) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{x}(1-x)} \left(1 - \frac{q}{2}\right) - \frac{q}{2} \delta(x-1) + q \delta(x - \infty) + 0(q^2). \quad (\text{II.2.24})$$

c) Spezialfall

$$\mu = \infty, \quad m_B = \infty, \quad \langle P \rangle = \text{const } x^{N_2} P_{N_1}^{(N_2)} (1-2x),$$

die Auswertung ist analog dem Fall b).

Man findet

$$f^*(x) = \frac{2}{\pi p} \frac{\sqrt{1-q^2-(1-2x)^2}}{1-(1-2x)^2} \quad (\text{II.2.25})$$

ohne Berücksichtigung der N_2 Nullstellen $x = 0$. Somit wird

$$f_{tot}^*(x) = \frac{2}{\pi} \frac{\sqrt{1-q^2-(1-2x)^2}}{1-(1-2x)^2} + q \delta(x) \quad (\text{II.2.26})$$

oder im Grenzfall kleiner q :

$$f_{tot}^*(x) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{x}(1-x)} + \frac{q}{2} (\delta(x) - \delta(x-1)) + 0(q^2). \quad (\text{II.2.27})$$

Die berechneten Verteilungsdichten $f_{tot}^*(x)$ für $\mu = 0, \infty$ sind für alle $0 \leq q \leq 1$ positiv. Die für die Clustertheorie typischen Randsingularitäten findet man bei einer formalen Entwicklung nach q . In diesem Sinne sind sie nur die Folge der Verschiebung des oberen Randes, bzw. erreichen sie in geschlossener Form geschrieben das Verschwinden der für das periodische Problem charakteristischen Singularität $1/\sqrt{1-x}$ am oberen Rand. Inwieweit die senkrechte Tangente in x_0 auch für die exakten Verteilungen zutrifft, lässt sich noch nicht entscheiden. Jedoch kann man im Fall $m_B = \infty$ zeigen, dass die exakte Lösung, falls man sie stetig approximiert, am oberen Rand $f(x) \approx e^{-\text{const } q/(1-x)}$ wird; das heisst die sich bis $x = (1 + \sqrt{1-q^2})/2$ erstreckende Lösung der Konfigura-

tionsmittelung verliert einen exponentiell kleinen Randanteil. Auch die numerischen Methoden zeigen eine Ausdehnung des Spektrums über den ganzen Grundbereich mit einem rapiden Abfall gegen den oberen Rand.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Konfigurationsmittelung des Eigenwertpolynoms die globalen Eigenschaften des Spektrums gut wiedergibt, während die für kleine $q = c$ differenzierte Struktur der Nebenstörlinien in einem Störband mit im wesentlichen einem Maximum aufgeht. Inwiefern die Grenzen des Störbandes auch mit dem Bereich des Hauptbeitrags übereinstimmen, lässt sich nur durch eine eingehende Untersuchung von $f^*(x)$ entscheiden.

§ 3. Schlussbemerkungen

Die bisherigen Überlegungen befassten sich nur mit den Frequenzspektren von Gitterschwingungen. Diese sind einer wahrscheinlichkeitstheoretischen Untersuchung zugänglich, da das Problem auch in mehr Dimensionen auf eine algebraische Aufgabe zurückgeführt werden kann. Viel schwieriger liegen die Verhältnisse bei Elektronenenergiespektren, da die realen Wechselwirkungen weit über die Einheitszelle des Gitters hinausreichen. Damit hat man eine Differentialgleichung mit stochastischen Koeffizienten zu lösen; diese Art von Gleichungen ist aus der Theorie der Brownschen Bewegung (stochastische Erregerkraft) bekannt. Die Schrödinger-Gleichung ist aber unter diesen Umständen bedeutend schwieriger, und man kann nur durch physikalisch plausible Näherungen (KORRINGA²⁹) eine brauchbare Lösung erhoffen. Für deltaförmige Atompotentiale binärer Kristalle kann man sowohl eine Clustertheorie als auch eine Konfigurationsmittelung (siehe Ref. ¹⁴) durchführen. Wegen der Transzendenz der Eigenwertgleichung zerfällt das Spektrum in abzählbar unendlich viele normierbare Verteilungsfunktionen $F_m(x)$ ($m = 1, 2 \dots$ Bandindex). Die einzelnen Bänder sind wegen des SAXON, HUTNER, LUTTINGER (siehe Ref. ³)⁴) Theorems streng getrennt; jedes der Bänder zerfällt unter Umständen in Grund und Störbereich, in denen ähnliche Verhältnisse herrschen wie im Fall der Frequenzspektren (siehe FAULKNER, KORRINGA¹⁴)).

Die Konfigurationsmittelung wurde aus technischen Gründen bisher nur auf eindimensionale Probleme angewandt. Im Prinzip kann man sie auf den Raum erweitern, wobei die Übereinstimmung der ersten drei Momente und der Resultate in 1. Ordnung in c bestehen bleibt. Die eigentliche Schwierigkeit liegt darin, eine für die Asymptotik $N \rightarrow \infty$ geeignete Integraldarstellung des konfigurationsgemittelten Eigenwertpolynoms zu finden.

Eine andere Approximation $f^{red}(x)$ könnte man durch Beschränkung auf die reduzierbaren Anteile der Momente erreichen, welche in 2. Ordnung in c mit der Konfigurationsmittelung zusammenfällt. LANGER¹⁶) benützte zur Berechnung der Verteilung in 1. Ordnung eine in der Theorie der Mehrfachstreuung übliche Entwicklung des Phononpropagators, die gewisse einfach zusammenhängende Graphen der Entwicklung in allen Ordnungen in c berücksichtigt. Das entspricht im wesentlichen einer Reduktion von $\sum_{l_1, l_2 \dots l_n} E_{l_1 l_2} E_{l_2 l_3} \dots E_{l_n l_1}$. Inwiefern die beiden Verfahren übereinstimmen, sei einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Herrn Prof. A. THELLUNG möchte ich für sein reges Interesse und wertvolle Diskussionen danken. Herrn Prof. B. L. VAN DER WAERDEN verdanke ich einige kritische Bemerkungen zur Wahrscheinlichkeitsrechnung.

Referenzenliste

- 1) L. NORDHEIM, Ann. d. Physik 9, 607, 641 (1931); T. MUTO, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo) 34, 377 (1938).
- 2) H. SCHMIDT, Phys. Rev. 105, 425 (1957).
- 3) D. S. SAXON, R. A. HUTNER, Philips Res. Rep. 4, 81 (1949).
- 4) J. M. LUTTINGER, Philips Res. Rep. 6, 303 (1951).
- 5) F. J. DYSON, Phys. Rev. 92, 1331 (1952).
- 6) J. J. DES CLOIZEAUX, J. Physique Rad. 18, 131 (1957).
- 7) E. W. MONTROLL, R. B. POTTS, Phys. Rev. 102, 72 (1956).
- 8) I. M. LIFSCHITZ, G. I. STEPANOVA, Soviet Phys. JETP 3, 656 (1956).
- 9) N. G. VAN KAMPEN, Physica 27, 783 (1961).
- 10) F. ENGELMANN, Z. Physik 145, 430 (1956).
- 11) J. PIRENNE, Physica 24, 73 (1958); 27, 385 (1961).
- 12) J. PRIGOGINE, R. BINGEN, J. JEENER, Physica 20, 384 (1954).
- 13) J. MAHANTY, Nuovo Cimento 19, 46 (1961).
- 14) J. S. FAULKNER, J. KORRINGA, Phys. Rev. 122, 390 (1961).
- 15) S. TAKENO, Progr. Theor. Phys. 25, 102 (1961).
- 16) J. S. LANGER, J. Math. Phys. 2, 584 (1961).
- 17) C. DOMB, A. A. MARADUDIN, E. W. MONTROLL, G. H. WEISS, Phys. Rev. 175, 18, 24 (1959).
- 18) E. W. MONTROLL, J. Chem. Phys. 10, 218 (1942); 11, 481 (1943).
- 19) P. DEAN, Proc. Roy. Soc. A 254, 507 (1960); 260, 263 (1961); Proc. Phys. Soc. 73, 413 (1959); J. L. MARTIN, Proc. Roy. Soc. A 260, 139 (1961); P. DEAN, J. L. MARTIN, Proc. Roy. Soc. A 259, 409 (1960).
- 20) R. H. PARMENTER, Phys. Rev. 97, 587 (1955); 104, 22 (1956); M. LAX, J. C. PHILLIPS, Phys. Rev. 170, 41 (1958); R. E. BORLAND, Proc. Phys. Soc. 77, 705 (1961).
- 21) O. LITZMAN, P. ROSZA, Phys. Sol. Status 2, 28 (1962).
- 22) G. F. NEWELL, H. B. ROSENSTOCK, J. Chem. Phys. 21, 1607, 1877 (1953).
- 23) J. MAHANTY, A. A. MARADUDIN, G. H. WEISS, Progr. Theor. Phys. 20, 369 (1958); 24, 648 (1960).
- 24) E. W. MONTROLL, D. C. PEASLEE, J. Chem. Phys. 12, 98 (1944).
- 25) H. THIRRING, Phys. Z. 14, 867 (1913); 15, 127, 180 (1914).
- 26) A. HAUG, A. SCHÖNHOFER, Z. Physik 148, 513 (1957).
- 27) W. KOHN, J. M. LUTTINGER, Phys. Rev. 108, 590 (1957).
- 28) G. SZEGÖ, Orthogonal Polynomials (New York 1939).
- 29) J. KORRINGA, J. Phys. Chem. Sol. 7, 252 (1958).
- 30) K. F. STRIPP, J. G. KIRKWOOD, J. Chem. Phys. 22, 1579 (1954).