

# Die Kehrmatrix der nichtlinearen Gitterstatik für KCl

Von H. GROSS und F. WAHL

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 14 a, 285—294 [1959]; eingegangen am 4. November 1958)

Die atomistische Berechnung komplizierter Kristallstörungen mit Hilfe der nichtlinearen Gitterstatik erfordert die Kenntnis der Kehrmatrix für den linearen Anteil der klassischen Gittergleichungen. Eine praktische Lösungsmöglichkeit für dieses hochdimensionale Problem der Kehrmatrix wurde in einer früheren Arbeit aufgezeigt. Sie wird im Hinblick auf eine spätere Verwendung zur Bestimmung der Kehrmatrix für KCl benutzt. Eine Berücksichtigung der Elektronenhüllenpolarisation liefert eine wesentliche Korrektur.

In zwei vorhergehenden Arbeiten<sup>1</sup> wurde ein Verfahren zur atomistischen klassischen Behandlung von Gitterstörungen entwickelt, das geeignet ist, bei nulldimensionalen und eindimensionalen Störungen die Verzerrungen im Zentrum und in unmittelbarer Umgebung davon richtig wiederzugeben. Die dabei angewendete Methode zur Lösung der zugehörigen klassischen nichtlinearen Gittergleichungen stützt sich auf eine Transformation, deren wesentlicher Bestandteil die Bildung einer Kehrmatrix für den linearen Anteil der Gittergleichungen ist. Durch Multiplikation der ermittelten Einzelkraftlösungen mit nichtlinearen, verzerrungsabhängigen Kräften gelingt es dann im allgemeinen durch wenige Iterationsschritte, auch bei komplizierten Störkonfigurationen zu einem befriedigenden Ergebnis zu kommen.

Der erste Schritt zur Berechnung von Gitterstörungen besteht somit in der Bildung der Kehrmatrix. Wir wollen uns in dieser Arbeit ausführlich mit einer praktischen Lösungsmöglichkeit dieses hochdimensionalen Problems der idealen Gittermatrix beschäftigen. Betreffs ihrer Definition verweisen wir auf (II). Da sie eine gitterkonstante Rechengröße darstellt, kann ihre Berechnung vollkommen losgelöst von der Betrachtung irgendeiner speziellen Störkonfiguration erfolgen. Lediglich die Einführung der idealen Struktur eines bestimmten Kristalls ist notwendig. Haben wir einen Kristall gewählt, so sind wir allerdings in allen weiteren Berechnungen auf diesen festgelegt. Doch läuft die Ableitung der Kehrmatrix für jeden beliebigen anderen Ionenkristall ganz analog. Wir beschränken uns im folgenden auf das Beispiel von KCl.

<sup>1</sup> E. FUES u. H. STUMPF, Z. Naturforschg. 10 a, 1055 [1955]. — E. FUES, H. STUMPF u. F. WAHL, Z. Naturforschg. 13 a, 962 [1958]. Beide Arbeiten sollen im folgenden mit (I) bzw. (II) bezeichnet werden. Im Gegensatz zu ihnen be-

## § 1. Gitterreaktion im verzerrten Gitter

Die ideale Struktur eines Kristalls ist bestimmt durch das absolute Minimum der potentiellen Energie, die bei konservativen Kräften eine Funktion der Lagen sämtlicher Kristallbausteine ist. Die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen superponieren sich, so daß wir für die potentielle Energie des Teilchens mit der Nummer  $i = (i, j, l)$ <sup>2</sup> allgemein schreiben können:

$$\begin{aligned} U_i &= \sum_m P(|\mathfrak{R}_m + \mathfrak{S}_m - \mathfrak{R}_i - \mathfrak{S}_i|) \\ &= \sum_m P_{im} (\mathfrak{S}_m - \mathfrak{S}_i) \end{aligned} \quad (1)$$

entsprechend Gl. (4) in II. Wie dort repräsentieren die Indizes  $i$  und  $m$  die Koordinaten der idealen Gitterpunkte. Im Fall des reinen Translationsgitters ist also

$$\mathfrak{R}_m = d(m \mathfrak{e}_1 + n \mathfrak{e}_2 + p \mathfrak{e}_3). \quad (2)$$

Die Vektoren  $\mathfrak{S}_m$  sind die Auslenkungen aus diesen Punkten. Zur Beschreibung unseres KCl-Gitters benutzen wir rechtwinklige Einheitsvektoren  $\mathfrak{e}_1, \mathfrak{e}_2, \mathfrak{e}_3$ .  $d$  sei der kürzeste Ionenabstand. Weiterhin definieren wir die Komponenten von  $\mathfrak{r}_m = \mathfrak{R}_m + \mathfrak{S}_m$

$$\mathfrak{r}_{m,b} = X_{m,b} + \xi_{m,b}, \quad b = 1, 2, 3 \quad (3a)$$

mit

$$X_{m,1} = m d; \quad X_{m,2} = n d; \quad X_{m,3} = p d$$

sowie die Differenzen

$$r_{im} = \mathfrak{r}_m - \mathfrak{r}_i. \quad (3b)$$

Den Betrag des Abstands bezeichnen wir mit

$$r_{im} = |\mathfrak{r}_{im}| = \sqrt{r_{im,1}^2 + r_{im,2}^2 + r_{im,3}^2}. \quad (3c)$$

nützen wir jedoch in dieser Arbeit eine abgeänderte Bezeichnungsweise.

<sup>2</sup> Die drei Indizes, die einen Punkt im kubischen Gitter festlegen, sind der Einfachheit halber zusammengefaßt in einem einzigen deutschen Buchstaben.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die Potentiale  $P_{im}$  sind im wesentlichen Funktionen des Abstands. Es wird daher zweckmäßig sein, bei den späteren Berechnungen die Differentiationen auf  $r_{im}$  zu beziehen.

Die Reaktionskräfte eines verzerrten Gitters ergeben sich aus der Variation nach den Auslenkungen

$$\nabla_i U_i = -g_i = \sum_m k_{im} (\xi_m - \xi_i). \quad (4a)$$

Eine stabile Lage der Bausteine wird gewährleistet durch die Beziehung

$$g_i + k_i = 0, \quad (4b)$$

d. h. die äußeren Kräfte müssen, sofern keine plastischen Verformungen auftreten, die Gitterreaktionskräfte  $g_i$  kompensieren. Wir schreiben das System der Gittergleichungen in der Form

$$k_i = \sum_m k_{im} (\xi_m - \xi_i) \quad (5)$$

und entwickeln jede Kraftkomponente an den Ruhelagen der idealen Struktur:

$$k_i = \sum_m \{ \mathfrak{R}_{im} + A_{im} \cdot [\xi_m - \xi_i] + k'_{im} (\xi_m - \xi_i) \}. \quad (6)$$

Die  $\mathfrak{R}_{im}$  sind Vektoren, die  $A_{im}$  Tensoren zweiter Stufe. Der erste Summand in (6) verschwindet auf Grund der Stabilitätsforderung der idealen Gitterstruktur. Die nicht ausgeschriebenen Glieder höherer Ordnung in den  $\xi_m$ ,  $k_{im}$  wollen wir beiseite lassen, da in dieser Arbeit nur die Aufstellung der Kehrmatrix  $B_{jn} = (A^{-1})_{jn}$  betrachtet werden soll (§ 4 in II).

Wir interessieren uns nun für die Gestalt des Tensors zweiter Stufe  $A_{im}$  im speziellen Fall von Zentralkräften zwischen den Gitterpunkten. Entwickelt man die potentielle Energie (1) in einer TAYLOR-Reihe nach den Komponenten (3b) an den Stellen  $\xi_m - \xi_i = 0$ , so findet man in Operatorschreibweise

$$U_i = \sum_m \sum_{a=0}^{\infty} \frac{1}{a!} \{ [\xi_m - \xi_i] \cdot \nabla_{im} \}^a P_{im}, \quad (7)$$

wobei  $\nabla_{im,a} = \frac{\partial}{\partial r_{im,a}}$  für  $a = 1, 2, 3$ .

Gemäß der Variation  $\nabla_i, a U_i = -g_i, a$  hat der Tensor  $A_{im}$  die Gestalt<sup>3</sup>

$$(A_{im})_{ab} = A_{ia, mb} = \left( \begin{array}{ccc} \frac{\partial^2}{\partial r_{im,1}^2} & \frac{\partial^2}{\partial r_{im,1} \partial r_{im,2}} & \frac{\partial^2}{\partial r_{im,1} \partial r_{im,3}} \\ \frac{\partial^2}{\partial r_{im,2} \partial r_{im,1}} & \frac{\partial^2}{\partial r_{im,2}^2} & \frac{\partial^2}{\partial r_{im,2} \partial r_{im,3}} \\ \frac{\partial^2}{\partial r_{im,3} \partial r_{im,1}} & \frac{\partial^2}{\partial r_{im,3} \partial r_{im,2}} & \frac{\partial^2}{\partial r_{im,3}^2} \end{array} \right) P_{im} \quad (9)$$

oder unter Verwendung des dyadischen Produkts  $A_{ia, ml} = \nabla_{im, a} \nabla_{im, l} P_{im}$ , wie sich aus dem Vergleich der nach den Komponenten aufgespaltenen Beziehung (6) mit den Gliedern der variierten Gl. (7) ergibt. Wir formen (9) um in die praktischere Gestalt der Differentiation nach  $r_{im}$ :

$$A_{ia, mb} = \left( \begin{array}{c} \frac{r_{im}^2 - r_{im,1}^2}{r_{im}^3} \frac{\partial}{\partial r_{im}} + \frac{r_{im,1}^2 \partial^2}{r_{im}^2 \partial r_{im}^2}; - \frac{r_{im,1} r_{im,2}}{r_{im}^3} \frac{\partial}{\partial r_{im}} + \frac{r_{im,1} r_{im,2}}{r_{im}^2} \frac{\partial^2}{\partial r_{im}^2}; - \frac{r_{im,1} r_{im,3}}{r_{im}^3} \frac{\partial}{\partial r_{im}} + \frac{r_{im,1} r_{im,3}}{r_{im}^2} \frac{\partial^2}{\partial r_{im}^2} \\ - \frac{r_{im,1} r_{im,2}}{r_{im}^3} \frac{\partial}{\partial r_{im}} + \frac{r_{im,1} r_{im,2}}{r_{im}^2} \frac{\partial^2}{\partial r_{im}^2}; \frac{r_{im}^2 - r_{im,2}^2}{r_{im}^3} \frac{\partial}{\partial r_{im}} + \frac{r_{im,2}^2 \partial^2}{r_{im}^2 \partial r_{im}^2}; \dots \\ - \frac{r_{im,1} r_{im,3}}{r_{im}^3} \frac{\partial}{\partial r_{im}} + \frac{r_{im,1} r_{im,3}}{r_{im}^2} \frac{\partial^2}{\partial r_{im}^2}; \dots \end{array} \right). \quad (11)$$

Die Kraftgleichungen erhalten wir durch skalare Multiplikation mit dem Vektor  $\xi_m - \xi_i$  und Summation über  $m$ .

## § 2. Coulomb-Potential und Abstoßungspotential

Das Potential  $P_{im}$  setzt sich bei den Ionenkristallen im wesentlichen aus zwei Beiträgen zusammen:

1. aus der elektrostatischen COULOMB-Wechselwirkung der Gitterionen aufeinander,  $V_{im}$ ,
2. aus dem teils quantenhaft bedingten Abstoßungspotential  $W_{im}$ , das ein vollkommenes Ineinanderstürzen der Gitterionen verhindert.

Die VAN DER WAALSSCHEN Kräfte vernachlässigen wir.

<sup>3</sup> i, m sind die Indizes der Punkte, a, b die Zeilen- bzw. Spaltennummern.

Man erhält insgesamt für die Energie des Punktes i

$$U_i = \sum_m \{V_{im} + W_{im}\}. \quad (12)$$

Die beiden Teilpotentiale haben die Gestalt

$$V_{im} = \frac{e_i e_m}{r_{im}} \quad \text{und} \quad W_{im} = \frac{b}{(r_{im})^n}. \quad (13)$$

Die Größe des Abstoßungsexponenten entnehmen wir der Literatur<sup>4</sup>. Dann bestimmt sich die Konstante b aus der Stabilitätsforderung des Gitters<sup>5</sup>

$$(\partial U / \partial d) = 0, \quad (14)$$

wobei d wieder den kürzesten Ionenabstand bedeutet. Die Struktur wird dabei schon vorausgesetzt, als einzige Variable bleibt die Gitterkonstante. Die Ausführung der Summation in (11) liefert für das COULOMB-Potential in der Idealstruktur den Beitrag

$$\sum_m V_{im} = -\frac{e^2}{d} \alpha_M, \quad (15)$$

wo e die Elementarladung und  $\alpha_M$  die MADELUNGSCHE Konstante für das KCl-Gitter ist. Die Abstoßungsglieder  $W_{im}$  liefern nur für die 6 nächsten Nachbarn nennenswerte Beiträge, also

$$\sum_m W_{im} \approx 6 W_{(0,0,0)(1,0,0)}. \quad (16)$$

(14) und (15) in (13) eingesetzt und nach dem Ionenabstand d variiert ergibt

$$b = \frac{e^2 \alpha_M d^{n-1}}{6^n}. \quad (17)$$

Wir geben noch die Konstanten für KCl an, die für die spätere Rechnung verwendet werden:

$$\alpha_M = 1,748; \quad d = 3,14 \cdot 10^{-9}; \quad n = 12.$$

$$(A_{(0,0,0)(m',n',p')})_{ab} = \frac{e^2}{d^3} \begin{pmatrix} 1,787 m'^2 + 0,709 n'^2 + 0,709 p'^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0,709 m'^2 + 1,787 n'^2 + 0,709 p'^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0,709 m'^2 + 0,709 n'^2 + 1,787 p'^2 \end{pmatrix} \quad (20 \text{ a})$$

mit  $(m', n', p') = (\pm 1, 0, 0); (0, \pm 1, 0); (0, 0, \pm 1)$ . Für den Außenbereich haben wir

$$(A_{(0,0,0)(mnp)})_{ab} = \frac{e^2 (-1)^{m+n+p}}{d^3 (m^2 + n^2 + p^2)^{3/2}} \begin{pmatrix} 2 m^2 - n^2 - p^2 & 3 m n & 3 m p \\ 3 m n & 2 n^2 - m^2 - p^2 & 3 n p \\ 3 m p & 3 n p & 2 p^2 - m^2 - n^2 \end{pmatrix} \quad (20 \text{ b})$$

mit  $(m, n, p) \neq (m', n', p')$ .

Für eine Translation nach dem Aufpunkt i = (i, j, l) müssen die Laufzahlen (m, n, p) ersetzt werden durch (m - i, n - j, p - l), da die Wechselwirkungen von den Relativabständen abhängig sind. Wir können jetzt mit Hilfe der Matrizen (20 a) und (20 b) bzw.

### § 3. Der Tensor $A_{im}$ im KCl-Kristall

Mit Hilfe der in § 2 eingeführten Potentiale können wir jetzt die genaue Form des Tensors (11) angeben. Wir legen den Aufpunkt i der Einfachheit halber in den Ursprung des Koordinatensystems  $\mathfrak{o} = (0, 0, 0)$ . Durch Translation erhält man dann zwangslässig auch die anderen Tensoren  $A_{im}$  für beliebiges i.

Für die 6 nächsten Nachbarn lautet die Wechselwirkungsenergie

$$P_{om'} \Big|_{r_{om} = d} = -\frac{e^2}{d} + \frac{\alpha_M}{72} \frac{e^2}{d}, \quad (18 \text{ a})$$

wenn mit den gestrichenen Größen die 6 nächsten Nachbarn von o bezeichnet seien. Daraus erhält man durch zweimaliges Differenzieren nach  $r_{om}$  an der Stelle d

$$\frac{\partial^2 P_{om}}{\partial r_{im}^2} \Big|_d = -\frac{2 e^2}{d^3} + \frac{13 \alpha_M}{6} \frac{e^2}{d^3}. \quad (19 \text{ a})$$

Für den übrigen Bereich des Gitters heißt die Wechselwirkungsenergie

$$P_{om} = \frac{e^2}{r_{om}} (-1)^{m+n+p}, \quad m \neq m'. \quad (18 \text{ b})$$

Nach zweimaliger Differentiation

$$\frac{\partial^2 P_{om}}{\partial r_{om}^2} \Big|_{r_{om}} = \frac{2 e^2}{|\mathfrak{R}_{im}|^3} (-1)^{m+n+p}. \quad (19 \text{ b})$$

(19 a) und (19 b) setzen wir in (11) ein. Die Tensorkomponenten für die Wechselwirkung des Teilchens im Nullpunkt mit seinen 6 nächsten Nachbarn lauten

ihrer Translationen die ideale Gittermatrix des KCl-Kristalls im Sinne von § 6 in II zusammenbauen.

<sup>4</sup> M. BORN u. M. GOEPPERT-MAYER, Handb. d. Phys. XXIV, Springer, Berlin 1933; Kap. 4, S. 718.

<sup>5</sup> N. F. MOTT u. R. W. GURNEY, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford University Press, Oxford 1950; S. 12.  $\mathfrak{R}$  an Stelle von d im Differential aus Bezeichnungsgründen.

#### § 4. Transformation der Verschiebungen

Wir beschäftigen uns jetzt mit der Auflösung des linearen Systems der Gittergleichungen (s. dazu II, § 4). Zu diesem Zweck bringen wir dasselbe auf die Form

$$\sum_m A'_{im} \cdot \xi_m = f_i. \quad (21)$$

Die Lösung lässt sich formal anschreiben:

$$\xi_m = \sum_i B'_{m,i} f_i. \quad (22)$$

Die  $B'_{m,i}$  sind wieder Tensoren zweiter Stufe, welche in ihrer Gesamtheit die Kehrmatrix darstellen. In II, § 4, wurde ausführlich die Bedeutung dieser Kehrmatrix erörtert. Sie lässt sich mit Hilfe von Einzelkräften definieren und ist daher unabhängig vom speziell gewählten Problem irgendeiner Gitterstörung. Es genügt, wenn sie jeweils für die ideale Struktur der speziellen Gittertypen berechnet wird. Ihre Kenntnis gestattet dann die Konstruktion beliebiger Störkonfigurationen durch Superposition von Einzelkräften. Setzt man nämlich

$$f_i a = \delta_{if} \delta_{ac} = \delta_{if} \delta_{ig} \delta_{gh} \delta_{hc}, \quad (23a)$$

so ergibt sich die Reaktion auf eine Einzelkraft an der Stelle  $f$  mit Richtung  $c$  aus (22) zu

$$\xi_{mb}^{(fc)} = B'_{mb, fc} \quad (23b)$$

wobei die oberen Indizes von  $\xi_{mb}$  daran erinnern, daß es sich um das Verschiebungsfeld einer Einzelkraft im Punkt  $f$  mit Richtung  $c$  handelt.

Diese Beziehung kann man auch umkehren zur Definition von  $B'$ ; indem man setzt

$$B'_{mb, fc} = \xi_{mb}^{(fc)}, \quad (23c)$$

hat man mit der Gesamtheit der  $\xi_{mb}^{(fc)}$  für alle  $m, b$  und  $f, c$  die Kehrmatrix gewonnen.

Die Bestimmung von  $B'$  führt also auf ein hochdimensionales Problem. Es geht uns jetzt darum, eine praktische Lösungsmöglichkeit zu finden. Wir schließen uns den Ausführungen des § 2 in I an und greifen an dieser Stelle auf die Darstellungsmöglichkeit unseres Variablenystems durch ein vollständiges Funktionensystem zurück (I, § 12).

Wir wählen als Ausgangspunkt für die folgende Ableitung zunächst eine Einzelkraft am Punkt  $\vartheta = (0, 0, 0)$  des Gitters. Vorerst habe sie die Richtung 1. Die Auslenkungen  $\xi_{mb}^{(0,1)}$  fassen wir auf als die Komponenten eines Zustandsvektors  $\vec{\chi}_{0,1}$  im 3- $n$ -

dimensionalen kartesischen Raum der Auslenkungen  $\xi_{mb}^{(0,1)}$  mit dem Basissystem  $e_{mb}$

$$\vec{\chi}_{0,1} = \sum_{mb} \xi_{mb}^{(0,1)} e_{mb}, \quad (24)$$

Die Nummer  $(0, 1)$  bei  $\xi_{mb}$  deute auf die Einzelkraft im Ursprung mit 1-Richtung hin.

Der Vektor  $\vec{\chi}_{0,1}$  lässt sich aber auch durch beliebige andere Basissysteme im gleichen Raum ausdrücken. Wir wählen ein durchindiziertes Basissystem  $f_\sigma^{(0,1)}$ , lassen jedoch seine Bedeutung noch offen. So mit wird

$$\vec{\chi}_{0,1} = \sum_\sigma \alpha_\sigma f_\sigma^{(0,1)} \quad (25)$$

ebenso eine Darstellung des hochdimensionalen Vektors.

Der Zusammenhang zwischen den Basisvektoren sei gegeben durch

$$f_\sigma^{(0,1)} = \sum_{mb} F_{mb, \sigma}^{(0,1)} e_{mb}. \quad (26a)$$

Wir erhalten daraus die Beziehung zwischen den Komponenten zu

$$\xi_{mb}^{(0,1)} = \sum_\sigma F_{mb, \sigma}^{(0,1)} \alpha_\sigma^{(1)}. \quad (26b)$$

Dreht man die Einzelkraft um  $90^\circ$  in Richtung  $c = 2$ , oder  $c = 3$ , so liegt jeweils ein ähnlicher Sachverhalt vor. Ganz entsprechend führen wir daher die Basissysteme  $f_\sigma^{(0,2)}$  und  $f_\sigma^{(0,3)}$  ein und erhalten dann die dazugehörigen Verknüpfungsmatrizen  $F_{mb, \sigma}^{(0,2)}$  bzw.  $F_{mb, \sigma}^{(0,3)}$ .

Es liegt nun nahe, diese drei Basissysteme zusammenzufassen zu einem neuen vollständigen System. Entsprechend bauen wir die Verknüpfungsmatrizen  $F_{mb, \sigma}^{(0,c)}$  zusammen zu einer Matrix  $S_{m, \sigma}^{(0)}$  mit dreifacher Kolonnenzahl, deren Komponenten für jedes feste Indexsystem  $(m, \sigma)$  Tensoren zweiter Stufe darstellen:

$$(S_{m, \sigma}^{(0)})_{bc} \equiv S_{mb, \sigma c, \sigma}, \quad (27)$$

Dieser Tensor erschöpft sämtliche Kraft-Verschiebungskombinationen im Ursprung.

(26b) erhält damit die allgemeinere Form:

$$\xi_{mb}^{(0,c)} = \sum_\sigma S_{mb, \sigma c, \sigma} \alpha_\sigma^{(c)}. \quad (28)$$

Diese Beziehung ist für uns von wesentlicher Bedeutung. Ihr Wert liegt in der Tatsache, daß unser Gleichungssystem (21) durch geschickte Wahl der Basissysteme  $f_\sigma^{(0,c)}$  sehr vereinfacht werden kann. Wir

ersetzen die orthogonalen Spaltenvektoren des Tensors (27)<sup>6</sup> durch ein orthogonales vollständiges System von Funktionen, die nur an den Stellen  $m, b$  die vorgeschriebenen Werte der Matrixelemente annehmen müssen, sonst aber beliebig definiert sein können<sup>7</sup>. Wir schreiben, um den Funktionscharakter anzudeuten

$$S_{mb,oc,\sigma} = S_{b,c,\sigma}(r_m), \quad (29)$$

d. h. es wurde für jedes  $\sigma$  ein System von jeweils 9 Funktionen, entsprechend den drei Richtungen  $b$  bzw.  $c$ , eingeführt.

Wir wählen nun das Basissystem, bzw. die Transformationsmatrizen so, daß  $S_{a,b,1}(r_m)$  das System der Fundamentalintegrale aus der Kontinuumstheorie wird, weil diese mit wachsender Entfernung von der Einzelkraft die Auslenkungen im diskreten Gitter immer genauer approximieren. Am Ort der Einzelkraft und in seiner Umgebung dagegen werden die Lösungen der Kontinuumstheorie merklich falsch. Da z. B. dieses Funktionensystem der Fundamentalintegrale in  $o$  eine Singularität hat, müssen wir dort die Funktionen  $S_{b,c,1}(r_m)$  durch die Werte

$$S_{b,c,0} = \delta_{mo} \delta_{bc} \quad (29a)$$

ersetzen. Die übrigen Funktionen  $\sigma \geq 2$  sind dem Problem so angepaßt zu wählen, daß sie in der Umgebung der Singularität die Abweichungen der Fundamentalintegrale vom wirklichen Wert kompensieren können (I, § 2). Mit wachsendem  $|r_m|$  sollen sie rasch verschwinden, da ja dann die Auslenkungen durch  $S_{b,c,1}(r_m)$  schon recht gut wiedergegeben werden.

Setzen wir (28) in (21) ein, so erhalten wir ein Gleichungssystem in den Komponenten  $\alpha_{\sigma}^{(c)}$ , die wir jetzt in gewisser Hinsicht als Normierungskonstanten der Funktionensysteme ansehen können:

$$\begin{aligned} & \sum_{m,b} \sum_{\sigma} A_{ia,mb} S_{mb,oc,\sigma} \alpha_{\sigma}^{(c)} \\ &= \sum_{m,b} \sum_{\sigma} A_{ia,mb} S_{b,c,\sigma}(r_m) \alpha_{\sigma}^{(c)} = \delta_{io} \delta_{ac}. \end{aligned} \quad (30)$$

Bei geschickter Wahl der Funktionensysteme erfüllen schon wenige  $S_{\sigma}$  die Gl. (30) näherungsweise. Wir haben damit das hochdimensionale Gleichungssystem (21) auf ein System mit nur wenigen  $\alpha_{\sigma}^{(c)}$  reduziert. Weiterhin bemerken wir, daß auf Grund der Drehsymmetrie unseres Problems die Komponenten  $\alpha_{\sigma}^{(c)}$  für  $c = 1, 2, 3$  übereinstimmen, wir also je drei von ihnen durch eine einzige Größe  $\alpha_{\sigma}$  ersetzen können.

Die Wahl des Angriffspunktes der Einzelkraft war natürlich willkürlich. Jeder andere Punkt kann mit gleicher Berechtigung herausgegriffen werden. Wir haben daher unser Funktionensystem noch translationsinvariant zu machen. Ist der Angriffspunkt jetzt  $f = (f, g, h)$ , so muß (29) ersetzt werden durch

$$S_{mb,fc,\sigma} = S_{b,c,\sigma}(r_{mf}). \quad (31)$$

## § 5. Fundamentalintegrale

Im vorhergehenden Paragraphen führten wir das System der Fundamentalintegrale aus der linearen Elastizitätstheorie ein, um die Anzahl der notwendigen Funktionen  $S_{b,c,\sigma}(r_{mf})$  möglichst klein zu halten. Wir wenden uns jetzt der expliziten Berechnung der Fundamentalintegrale für den anisotropen Fall der KCl-Struktur zu.

In der Kontinuumstheorie gehorcht der Verschiebungsvektor  $\mathfrak{S}(x, y, z)$  für eine Kraftsingularität  $\delta(r)$  im Koordinatensprung dem Differentialgleichungssystem

$$\mathbf{D} \mathfrak{S}(x, y, z) = \delta(r), \quad (32)$$

wo  $\mathbf{D}$  ein Differentialoperator 2. Ordnung ist, der durch die Struktur des vorgegebenen Kristallproblems bestimmt wird. In unserem Fall ist

$$\mathbf{D} = \left\{ \begin{array}{l} c_{11} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + c_{44} \left( \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right); \quad (c_{12} + c_{44}) \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}; \quad (c_{12} + c_{44}) \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \\ (c_{12} + c_{44}) \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}; \quad c_{11} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + c_{44} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right); \quad (c_{12} + c_{44}) \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \\ (c_{12} + c_{44}) \frac{\partial^2}{\partial x \partial z}; \quad (c_{12} + c_{44}) \frac{\partial^2}{\partial y \partial z}; \quad c_{11} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + c_{44} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \end{array} \right\}. \quad (33)$$

Zu diesem Differentialoperator gelangen wir auch mit Hilfe unserer diskreten Theorie, wenn wir das System der Differenzengleichungen (21) näherungsweise durch ein Differentialgleichungssystem erset-

<sup>6</sup> Hier ist es am einfachsten, man geht über zu abzählbar unendlich vielen Dimensionen entsprechend einem unendlich ausgedehnten Kristall.

<sup>7</sup> Nur die Spaltenvektoren mit gleichem Index  $c$  sind notwendig orthogonal zueinander.

zen. Die Konstanten  $c_{kl}$  würden dann durch Summation der Komponenten von  $A_{ia,mb}$  hervorgehen. Da diese Summation aber schlecht konvergiert, verwenden wir die experimentellen Werte für die  $c_{kl}$ . Wir kommen später noch darauf zurück.

Die Lösung des homogenen Differentialgleichungssystems (32) ist die GREENSCHE Funktion des kontinuumstheoretischen Problems. Abgesehen von der hexagonalen Struktur lässt sich für sie kein geschlossener Ausdruck finden, doch gibt es einige gute Näherungsmethoden<sup>8</sup>. Für unseren Fall genügt es, den Verschiebungsvektor aus der Beziehung

$$\mathfrak{S}(x, y, z) = c \mathbf{D}^* \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) r^3 I$$

$$S_{b,c,1} = \frac{1}{dr_m^5} \begin{cases} \begin{aligned} & 87,87 m^4 + 42,57 (n^4 + p^4) \\ & + 130,44 (m^2 n^2 + m^2 p^2) + 138,30 n^2 p^2 \end{aligned} ; & \begin{aligned} & 21,46 (m^3 n + m n^3) \\ & + 2,59 m n p^2 \end{aligned} ; & \begin{aligned} & 21,46 (m^3 p + m p^3) \\ & + 2,59 m n^2 p \end{aligned} \\ \begin{aligned} & 21,46 (m^3 n + m n^3) \\ & + 2,59 m n p^2 \end{aligned} ; & \begin{aligned} & 87,87 n^4 + 42,57 (m^4 + p^4) \\ & + 130,44 (m^2 n^2 + n^2 p^2) + 138,30 m^2 p^2 \end{aligned} ; & \begin{aligned} & 21,46 (n^3 p + p n^3) \\ & + 2,59 m^2 n p \end{aligned} \\ \begin{aligned} & 21,46 (m^3 p + m p^3) \\ & + 2,59 m n^2 p \end{aligned} ; & \begin{aligned} & 21,46 (n^3 p + n p^3) \\ & + 2,59 m^2 n p \end{aligned} ; & \begin{aligned} & 87,87 p^4 + 42,57 (m^4 + n^4) \\ & + 130,44 (n^2 p^2 + m^2 p^2) + 138,30 m^2 n^2 \end{aligned} \end{aligned} \end{cases} \quad (35)$$

mit  $r_m = \sqrt{m^2 + n^2 + p^2}$ .

Um wieder die Translationsinvarianz zu erhalten, müssen wir wie im vorhergehenden Paragraphen  $m$  durch  $m - f$  ersetzen.

## § 6. Berechnung der Konstanten $\alpha_\sigma$

Für die praktische Berechnung einer Einzelkraftwirkung ist es eine Frage der Genauigkeit, wieviel Funktionen  $S_\sigma$  wir berücksichtigen wollen. Es zeigt sich, daß man bei einer etwas abgeänderten Definition schon mit drei Funktionssystemen eine recht gute Näherung erreichen kann. Wir wollen im Unterschied zu § 4 folgendes vereinbaren:

1. Für das erste System  $S_{b,c,0}$  belassen wir Definition (29 a). Das würde bedeuten, daß die Auslenkungskomponenten des Aufpunkts gemäß Gl. (28) für eine Einzelkraft in 1-Richtung als

$$\xi_{0,1}^{(0,1)} = \alpha_0; \quad \xi_{0,2}^{(0,1)} = 0; \quad \xi_{0,3}^{(0,1)} = 0 \quad (36 \text{ a})$$

in die Rechnung eingehen.

2. Die 6 nächsten Nachbarn werden wie der Aufpunkt gesondert behandelt. Wir definieren für die Einzelkraft in 1-Richtung

$$\xi_{m'b}^{(0,1)} = \alpha_1 S_{b1,1}(r_m), \quad b = 1, 2, 3 \quad (36 \text{ b})$$

mit

$$(m', n', p') = (\pm 1, 0, 0); \quad (0, \pm 1, 0); \quad (0, 0, \pm 1).$$

<sup>8</sup> E. KRÖNER, Z. Phys. 136, 402 [1953].

zu berechnen. Dabei ist  $\mathbf{D}^*$  der Tensor der Adjunkten unseres Deformationstensors (33). Offensichtlich ist er ein Tensor 2. Stufe und 4. Ordnung in den Differentialoperatoren.  $I$  ist der Einheitstensor,  $c$  eine Konstante, die uns jedoch nicht weiter interessiert. Wir erhalten drei Lösungsvektoren  $\mathfrak{S}_c(x, y, z)$  ( $c = 1, 2, 3$ ), jeweils für eine Einzelkraft in  $x$ -,  $y$ - oder  $z$ -Richtung.

Mit den elastischen Moduln  $c_{11} = 3,70$ ;  $c_{12} = 0,81$ ;  $c_{44} = 0,79$  [ $10^{11}$  dyn/cm] wurde das System der Verschiebungsvektoren berechnet. Wir fassen die  $\mathfrak{S}_c(x, y, z)$  zusammen im Tensor (29) und geben die numerischen Werte in dieser Form an:

Dabei nehmen wir an, daß die Fundamentalintegrale (35) bis in die nächste Umgebung der Singularität das Verhältnis der Auslenkungen richtig wiedergeben, eine gesonderte Normierung durch  $\alpha_1$  für die Beschreibung der 6 nächsten Nachbarn also genügt.

3. Von den restlichen Auslenkungen nehmen wir an, daß sie in guter Näherung durch die Fundamentalintegrale für die Orte  $m$  beschrieben werden können. Wir definieren:

$$\xi_{mb}^{(0,1)} = \alpha_2 S_{b1,1}(r_m), \quad b = 1, 2, 3 \quad (36 \text{ c})$$

mit  $(m, n, p) \neq (m', n', p)$ .

Führen wir diese drei Definitionen in (30) ein und benutzen wir die berechneten Tensoren (20 a) und (20 b), so erhalten wir  $3N$  Gleichungen für die Berechnung von drei  $\alpha_\sigma$ . Wir benötigen dazu natürlich nur drei linear unabhängige Gleichungen und greifen dazu diejenigen für  $(i, j, l) = (0, 0, 0)$ ;  $(1, 0, 0)$ ;  $(2, 0, 0)$  heraus. Die sehr langwierige und umfangreiche Summation soll hier unterdrückt werden.

Wir erhalten schließlich das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} -6,408 \alpha_0 + 434,71 \alpha_1 + 12,48 \alpha_2 &= 1 \cdot \frac{d^3}{e^2}, \\ 1,787 \alpha_0 - 511,05 \alpha_1 + 176,42 \alpha_2 &= 0, \\ 0,250 \alpha_0 + 129,16 \alpha_1 - 109,32 \alpha_2 &= 0 \end{aligned} \quad (37)$$

mit den Lösungen

$$\begin{aligned}\alpha_0 &= -0,314 \cdot d^3/e^2 \text{ cm/dyn}, \\ \alpha_1 &= -0,234 \cdot 10^{-2} \cdot d^3/e^2 \text{ cm/dyn}, \\ \alpha_2 &= -0,346 \cdot 10^{-2} \cdot d^3/e^2 \text{ cm/dyn}.\end{aligned}\quad (38 \text{ a})$$

Für die spätere Anwendung ist es vorteilhaft, die  $\alpha_\sigma$  auf die Gitterkonstante als Einheit zu beziehen:

$$\alpha'_\sigma = \frac{\alpha_\sigma}{d} 1/\text{dyn}. \quad (38 \text{ b})$$

Wir wollen diese Definition in Zukunft beibehalten.

## § 7. Die Gittergleichungen bei Elektronenhüllennormalisation

Bei der Berechnung der Gitterreaktion und der Bestimmung der Normierungskonstanten  $\alpha_\sigma$  wurden nur eine elektrostatische Kopplung der Ionen sowie ihre Abstoßungskräfte berücksichtigt. In einem verzerrten Gitter wird man aber zusätzliche Polarisierungen der Elektronenhüllen erwarten müssen, deren Beitrag zu den Reaktionskräften nicht vernachlässigt werden darf. In der idealen Struktur verschwinden sämtliche Elektronendipolmomente. Eine Variation des Gesamtpotentials nach der Gitterkonstanten, wie sie in § 2 zur Bestimmung der Abstoßungskräfte erfolgte, verlangt daher nur die Berücksichtigung der Ionenkopplungen. Beliebige Auslenkungen von Gitterpunkten aus ihren idealen Ruhelagen sind jedoch in erster Näherung als Zusatzdipole zu verstehen, die auf Grund der gestörten Symmetrieverhältnisse eine Polarisation der Elektronenhüllen unserer Gitterionen hervorrufen. Die Glieder erster Ordnung in unseren Gittergleichungen entsprechen gerade diesen Ionendipolen, denen wir die Induktion der Elektronenpolarisation zuschreiben. Sofern Verzerrungen im Gitter behandelt werden sollen, ist es daher notwendig, die Elektronenpolarisation als Zusatzpotential einzuführen. Das ergibt andere Gittergleichungen als bei reiner COULOMB- und Abstoßungskopplung. Da die neuen Gittergleichungen mit den zugehörigen Einzelkraftlösungen aber den realen Fall darstellen, so werden wir sie im folgenden herleiten, und die zugehörige Einzelkraftlösung unter Berücksichtigung der Elektronenpolarisation angehen.

Das elektrostatische Potential  $\varphi_i$  an einem Punkt

<sup>9</sup> Bei sämtlichen Summationen in diesem Paragraphen wird der Aufpunkt  $i$  nicht mit einbezogen. Wir wollen dies nicht jedesmal erwähnen.

$r_i$  wird gegeben durch

$$\varphi_i = \sum_{m \neq i} (\varphi_{im} + \psi_{im}) \quad (\text{s. Anm. } ^9). \quad (39)$$

Dabei ist  $\varphi_{im} = e_m / r_{im}$  (39 a)

das COULOMB-Potential der Ionen, und

$$\psi_{im} = \frac{\mathfrak{M}_m \cdot r_{im}}{r_{im}^3} \quad (39 \text{ b})$$

das elektrostatische Potential der Elektronendipole mit den Dipolmomenten  $\mathfrak{M}_m$ .

Die Gittergleichungen (5) lauten mit (39):

$$\mathfrak{k}_i = -g_i^{Ab} + e_i \nabla_i \sum_m (\varphi_{im} + \psi_{im}), \quad (40)$$

wenn wir hier unter  $g_i^{Ab}$  die Gesamtheit der Abstoßungskräfte auf den Punkt ( $i$ ) verstehen. In (40) wurde die Wechselwirkung mit dem Dipol  $\mathfrak{M}_i$  vernachlässigt, da wir diesen Beitrag als klein annehmen<sup>10</sup>.

Die Elektronendipole  $\mathfrak{M}_m$  sind Funktionen der Ladung, Auslenkung und Hüllennormalisation aller Ionen des Systems

$$\mathfrak{M}_m = \mathfrak{M}_m(e_f, \xi_f, \mathfrak{E}_f). \quad (41 \text{ a})$$

Sie gehorchen der Beziehung

$$\mathfrak{M}_m = \beta_m \mathfrak{E}(m),$$

wobei sich das am Ort ( $m$ ) wirksame Feld  $\mathfrak{E}(m)$  zusammensetzt aus der Summe aller Ionen und Elektronendipolfelder.  $\beta_m$  ist die Polarisierbarkeit des Ions ( $m$ ). Nennen wir die Ionendipolpotentiale  $\varphi_{mf}^{Dip}$ , so wird, da die von den Ladungspolen der Ionen ausgehenden Kräfte bzw. elektrischen Felder sich im Idealgitter aufheben

$$\mathfrak{M}_m = -\beta_m \nabla_m \left\{ \sum_f \varphi_{mf}^{Dip} + \sum_f \frac{\mathfrak{M}_f \cdot r_{fm}}{r_{fm}^3} \right\}. \quad (42)$$

(40) und (42) bilden zusammen ein gekoppeltes System zur Bestimmung der Auslenkungen und Polarisationen. Wir haben es hier mit einem „self consistent“-Problem zu tun, dessen Auswertung nur durch iterative Behandlung geschehen kann. Wir verzichten jedoch auf eine genaue Kenntnis der Elektronendipole. Ihr Beitrag in den Gittergleichungen (40) soll durch eine Betrachtung der Elektronenhüllen der Kristallionen als kontinuierlich polarisierbares Medium berücksichtigt werden. Wir beweisen

<sup>10</sup> Die Gittergleichungen (40) lauten bei Berücksichtigung dieses Anteils

$$\mathfrak{k}_i = -g_i^{Ab} + e_i \mathfrak{E}(i) - \frac{1}{2} \beta_i \mathfrak{E}^2(i).$$

Der letzte Summand ist in (40) vernachlässigt.

im folgenden die Formel

$$\begin{aligned} \mathfrak{k}_i &= -g_i^{Ab} + e_i \nabla_i \sum_f \left\{ \varphi_{if} - \frac{n^2-1}{n^2} \varphi_{if} \right\} \\ &= -g_i^{Ab} e_i \nabla_i \sum_f \frac{1}{n^2} \varphi_{if} \end{aligned} \quad (43)$$

für die Gittergleichungen<sup>11</sup>.

Danach ist in dieser Näherung das Potential der Elektronendipole durch das Potential der Ionen ausdrückbar.  $n^2$  ist die Dielektrizitätskonstante für schnell wechselnde Felder und geht in der Schlußformel in bekannter Weise als Abschirmung der Ionenpotentiale ein.

In der Einleitung zu diesem Paragraphen wurde darauf hingewiesen, daß die Elektronendipole erst durch Auslenkung der Gitterionen aus ihren idealen Ruhelagen induziert werden. (43) hat daher in Wirklichkeit die Gestalt

$$\mathfrak{k}_i = -g_i^{Ab} + e_i \nabla_i \sum_f \left\{ \psi_{if} - \frac{n^2-1}{n^2} \psi_{if}^{Dip} \right\}. \quad (44)$$

Entwickelt man jedoch das Ionenpotential  $\varphi_{if}$  um die idealen Ruhelagen, so entspricht dem Glied erster Ordnung genau das Absolutglied des Dipolpotentials  $\varphi_{if}^{Dip}$ . Da sich in den Gittergleichungen aus Symmetriegründen die Glieder nullter Ordnung wegheben, können wir  $\varphi_{if}^{Dip}$  formal durch das gesamte Ionenpotential  $\varphi_{if}$  ersetzen. Wir weisen aber darauf hin, daß Formel (44) nach dieser Ersetzung zwar richtig bleibt, den Sachverhalt der Abschirmung aber nicht richtig wiedergibt, da man in (43) den Eindruck gewinnen muß, daß schon die Glieder nullter Ordnung eine Abschirmung besitzen. Dies ist nicht der Fall, doch bringt die Summation über ( $f$ ) in (43) die fraglichen Glieder im Idealgitter sowieso zum Verschwinden, so daß wir (43) als (44) äquivalent ansehen können.

Aus denselben Gründen kann in (42) das Ionendipolpotential durch das einfache Potential (39 a) ersetzt werden. Dann gewinnen wir als eine nulle Närherung für unsere Elektronendipole

$$\mathfrak{M}_m^{(0)} = \beta_m \sum_f \frac{\mathbf{r}_{mf} \cdot \mathbf{e}_f}{r_{mf}^3} \sum_f \mathfrak{M}_{mf}^{(0)}$$

und für das Potential dieser Dipole  $\mathfrak{M}_m^{(0)}$  am Punkt i

$$\psi_i^{(0)} = \sum_m \psi_{im}^{(0)} = \sum_m \frac{\mathfrak{M}_m^{(0)} \cdot \mathbf{r}_{im}}{r_{im}^3} = \sum_m \sum_f \beta_m \frac{e_f \mathbf{r}_{im} \cdot \mathbf{r}_{mf}}{r_{im}^3 r_{mf}^3}. \quad (46)$$

Eine Summation über das ganze Gitter ist praktisch undurchführbar. Wir vertauschen aus diesem Grund die Summationszeichen in (46) und ersetzen die Summation über ( $m, n, p$ ) durch eine Integration über den ganzen Raum. Definieren wir mit  $\psi_i^{(0)}(\mathfrak{f})$  das durch die Ladung  $e_f$  induzierte Elektronenpotential, so ist näherungsweise

$$\psi_i^{(0)}(\mathfrak{f}) = \sum_m \beta_m e_f \frac{\mathbf{r}_{im} \cdot \mathbf{r}_{mf}}{r_{im}^3 \cdot r_{mf}^3} \approx e_f \beta \iiint \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) (\mathbf{r} - \mathbf{r}_f)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|^3 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_f|^3} d\tau. \quad (47)$$

Dabei wurde für die Polarisierbarkeiten  $\beta_m$  ein mittlerer Wert  $\beta$  für die Volumeneinheit eingesetzt. Aus der Elektrostatisik dielektrischer Medien ist dieser als die Suszeptibilität für schnell veränderliche Felder bekannt.

$$\beta = (n^2 - 1)/4\pi. \quad (48)$$

Bei der Integration von (47) lassen wir zwei Kugelumgebungen mit den Radien  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  um die Punkte (i) und ( $f$ ) frei. Das Ergebnis ist

$$\psi_i^{(0)}(\mathfrak{f}) = -4\pi \frac{n^2-1}{4\pi} e_f \left\{ \frac{1}{r_{if}} - \sum_{z=1,2} \left( \frac{\sqrt{r_{if}^2 + \varrho_z^2}}{r_{if} \varrho_z} - \frac{1}{\varrho_z} \right) \right\}. \quad (49)$$

Durch Entwicklung der Wurzel in eine binomische Reihe erkennt man sofort, daß das Integral für  $\varrho_z \rightarrow 0$  gegen den Ausdruck

$$\psi_i^{(0)}(\mathfrak{f}) = -(n^2 - 1) \frac{e_f}{r_{if}} = -(n^2 - 1) \varphi_{fi} \quad (50)$$

konvergiert.

Diese Näherung genügt uns noch nicht, da in (45) eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung vernachlässigt wurde. Mit dem Ergebnis der Integration (47) für den Summenausdruck (46) ist es uns jedoch möglich, schrittweise weitere Näherungen für die Potentiale der Elektronendipole abzuleiten.

<sup>11</sup> Diese Formel ließe sich durch eine heuristische Überlegung aus der Elektrostatisik übernehmen. Wir wollen sie hier streng ableiten.

Die  $\mu$ -te Näherung für das Potential  $\psi_i^{(\mu)}(\vec{r})$  der Elektronendipole, die durch die Ladung  $e_f$  induziert werden, kann dargestellt werden in der Form

$$\psi_i^{(\mu)}(\vec{r}) = \sum_m \frac{\mathbf{r}_{im} \cdot \mathcal{M}_m^{(\mu)}}{r_{im}^3} = - \sum_m \beta_m \frac{\mathbf{r}_{im}}{r_{im}^3} \cdot \nabla_m (\psi_{mf} + \varphi_m^{(\mu-1)}(\vec{r})). \quad (51)$$

$\mathcal{M}_m^{(\mu)}$  ist dabei der durch die Ladung  $e_f$  erzeugte Anteil des Elektronendipolmoments  $\mathcal{M}_m^{(\mu)}$ . Schreiben wir vorübergehend  $\alpha = -(n^2 - 1)$  und ersetzen wir wieder, wie in (47), die Summation für den ersten Summanden in (51) durch die Integration, so erhalten wir aus (51) in Analogie zu (50)

$$\psi_i^{(\mu)}(\vec{r}) = \alpha \varphi_{if} - \sum_m \beta_m \frac{\mathbf{r}_{im}}{r_{im}^3} \cdot \nabla_m \psi_m^{(\mu-1)}(\vec{r}). \quad (52)$$

Diese Rekursionsformel gestattet es, die Größe  $\psi_i^{(\sigma)}(\vec{r})$  allein durch das Ionenpotential  $\varphi_{if}$  auszudrücken.

Zur Demonstration der Verfahrensweise wollen wir den nächsten Schritt explizit angeben.

$$\begin{aligned} \psi_i^{(\mu)}(\vec{r}) &= \alpha \varphi_{if} - \sum_m \beta_m \frac{\mathbf{r}_{im}}{r_{im}^3} \cdot \nabla_m \left\{ \alpha \varphi_{mf} - \sum_u \beta_u \frac{\mathbf{r}_{mu}}{r_{mu}^3} \cdot \nabla_u \psi_u^{(\mu-2)}(\vec{r}) \right\} \\ &= \alpha \varphi_{if} + \alpha^2 \varphi_{if} + \sum_m \beta_m \frac{\mathbf{r}_{im}}{r_{im}^3} \cdot \nabla_m \left\{ \sum_u \beta_u \frac{\mathbf{r}_{mu}}{r_{mu}^3} \cdot \nabla_u \psi_u^{(\mu-2)}(\vec{r}) \right\}. \end{aligned}$$

Führen wir bei Fortsetzung dieses Verfahrens nach obiger Vorschrift stets die Integration (47) an Stelle der Summation ein, so erhalten wir eine bei  $\alpha^{\mu+1}$  abbrechende geometrische Reihe:

$$\psi_i^{(\mu)}(\vec{r}) = \alpha(1 + \alpha + \alpha^2 + \dots + \alpha^\mu) \varphi_{if} = \frac{\alpha(1 - \alpha^\mu)}{1 - \alpha} \varphi_{if}. \quad (53)$$

Für  $\mu \rightarrow \infty$ , falls  $|\alpha| < 1$  (s. Anm. 12), erhält man schließlich

$$\psi_i(\vec{r}) = -\frac{n^2 - 1}{n^2} \varphi_{if}. \quad (54)$$

(54) in (40) eingesetzt ergibt offensichtlich das System (43) der Gittergleichungen, was wir beweisen wollten.

Damit erhielten wir mit Hilfe einer Ersetzung unserer Summationen über die diskreten Dipole durch Integriertionen und durch Vernachlässigung der ausgeschnittenen Kugelumgebungen die aus der Elektrostatik bekannte Abschirmung einer Ladung im polarisierbaren Medium.

Selbstverständlich steht es uns frei, gewisse größere Kugelumgebungen zu wählen, sie mit diskret berechneten Elektronendipolen zu besetzen und die Kontinuumslösung erst für die außerhalb liegenden Bereiche als gültig anzunehmen. Die Möglichkeit dazu ist mit den oben abgeleiteten Gleichungen gegeben, doch wollen wir uns für unsere Zwecke mit der einfachen Abschirmung begnügen.

Wird eine Fremdladung in den Kristall eingeführt, so stört dieselbe die Symmetrie des Gitters. Ihre Wirkung bleibt daher auch in nullter Näherung abgeschirmt, im Gegensatz zu den gitterreigenen Ionen, bei denen erst die durch Auslenkung entstehenden Zusatzdipole eine Abschirmung erfahren. Das gleiche geschieht, wenn ein Gitterbaustein ganz entfernt wird. Eine zur Neutralisierung auf den Gitterpunkt gebrachte Gegenladung erzeugt eine Elektronenpolarisation, wird also abgeschirmt.

## § 8. Die Normierungskonstanten $\alpha_\sigma$ bei Elektronenhüllennormalisation

Da wir die experimentellen Konstanten  $c_{kl}$  zur Berechnung der Fundamentalintegrale verwendet hatten, die den Einfluß der Elektronenhüllennormalisation schon enthalten, ändert sich bei der Neuberechnung die Gestalt des Tensors (33) nicht. Lediglich die Normierungskonstanten  $\alpha_\sigma$  werden einen anderen Wert annehmen. Trennen wir in den Gleichungen (37) die Anteile der reinen Ionewchselwirkung von den Abstoßungsanteilen, multiplizieren wir erstere, nach dem Ergebnis des vorhergehenden Paragraphen, mit  $1/n^2 = (2,13)^{-1}$  (s.

Anm. 13) und addieren wir wieder, dann erhalten wir das abgeänderte Gleichungssystem

$$\begin{aligned} -6,408 \alpha_0 + 530,90 \alpha_1 + 5,89 \alpha_2 &= 1, \\ 2,848 \alpha_0 - 538,86 \alpha_1 + 142,26 \alpha_2 &= 0, \\ 0,117 \alpha_0 + 237,72 \alpha_1 - 136,60 \alpha_2 &= 0. \end{aligned} \quad (55)$$

<sup>12</sup> Diese Konvergenzbedingung ist häufig nicht erfüllt. Man erzwingt die Konvergenz etwa so, daß man in (49) geeignete Kugelumgebungen beläßt, die den Faktor unter 1 drücken, die Summation dann durchführt und erst später eine geeignete Grenzbetrachtung durchführt.

<sup>13</sup> s. Anm. 3, S. 18.

<sup>14</sup> Diese Ergebnisse sind nicht sehr befriedigend. Durch eine Randbedingung kann  $\alpha_2$  jedoch unabhängig von  $\alpha_0$  und  $\alpha_1$  bestimmt werden, wie später gezeigt werden soll. Zusammen mit (55) lassen sich dann Ergebnisse erzielen, die den Sachverhalt richtig wiedergeben.

Die Ergebnisse sind<sup>14 \*</sup>

$$\alpha_0 = -0,618; \quad \alpha_1 = -0,548 \cdot 10^{-2}; \\ \alpha_2 = -0,837 \cdot 10^{-2} \text{ cm/dyn}. \quad (56)$$

Damit ist die Kehrmatrix für KCl berechnet. Wir geben zum Schluß nochmals ihre Definition an. Der Angriffspunkt der Einzelkraft sei der Punkt  $\mathfrak{f}$ . Dann wird die Kehrmatrix repräsentiert durch die drei Beziehungen

$$\begin{aligned} \xi_{\mathfrak{f} b}^{(f,c)} &= \alpha_0 \delta_{bc}, & \xi_{m' b}^{(f,c)} &= \alpha_1 S_{bc,1}(r_{m'\mathfrak{f}}) \\ b &= 1, 2, 3 & \text{mit } (m-f, n-g, p-h) \\ &= (\pm 1, 0, 0); \quad (0, \pm 1, 0); \quad (0, 0, \pm 1), \\ \xi_{m b}^{(f,c)} &= \alpha_2 S_{bc,1}(r_{m\mathfrak{f}}) & b &= 1, 2, 3 \quad \text{und } m \neq m'. \end{aligned}$$

\* Anm.<sup>14</sup> siehe S. 293.

Dabei bedeutet  $c$  die Richtung der Einzelkraft,  $b$  die Komponente der Auslenkung,  $S_{bc,1}(r_{m\mathfrak{f}})$  das System der Fundamentalintegrale (35). Die Faktoren  $\alpha_\sigma$  entnehmen wir (38) bzw. (56).

Die Verwendung dieser Kehrmatrix bei komplizierten Störproblemen, die eine nichtlineare Rechnung erfordern, soll in späteren Arbeiten demonstriert werden.

Herrn Prof. E. FUES sagen wir herzlichen Dank für die freundliche Förderung dieser Arbeit. Außerdem gilt unser Dank Herrn Dr. H. STUMPF, der durch sein stete Kritik und durch wertvolle Anregungen diese Arbeit wesentlich mitbestimmt hat. Oberstudienrat A. WAHL verdanken wir die Berechnung des komplizierten Integrals (47).

## Deformation und Quadrupolmomente leichter Kerne

Von ELMAR WINDTHORST

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität München  
(Z. Naturforsch. 14 a, 294—305 [1959]; eingegangen am 26. November 1958)

Es wird untersucht, inwieweit im Schalenmodell mit deformierbarem Oszillatorpotential bei Berücksichtigung von Nukleon-Nukleon-Wechselwirkung und Konfigurationsmischungen eine nichtsphärische Kernstruktur erklärt werden kann. Es ergeben sich bei den Kernen Li<sup>6</sup>, Li<sup>7</sup>, Be<sup>9</sup> und N<sup>14</sup> Deformationen, die in dem aus Quadrupolmomentmessungen erwarteten Bereich liegen. Gegenüber früheren Berechnungen wurde eine Verbesserung der Werte des Quadrupolmomentes erzielt.

Der Erfolg des Schalenmodells bei der Erklärung der Eigenschaften von Atomkernen führte in einer Vielzahl von Arbeiten der vergangenen Jahre zu Erweiterungen des 1950 von GOEPPERT-MAYER<sup>1</sup> und HAXEL, JENSEN und SUESS<sup>2</sup> vorgeschlagenen Einteilchen-Schalenmodells. Durch Einbeziehung von Nukleon-Nukleon-Wechselwirkungen ergab sich eine gute Annäherung an die experimentellen Daten bei den magnetischen Momenten und den Spektren leichter Kerne<sup>3—8</sup>. Bindungsenergien und elektrische Quadrupolmomente konnten weniger gut erklärt werden.

In neuerer Zeit wurden in mehreren Arbeiten kollektive Effekte im Einteilchen-Schalenmodell untersucht<sup>9—10</sup>. Dabei wurde die Wechselwirkung eines Nukleons außerhalb einer abgeschlossenen Schale

mit dem Rumpf durch Berücksichtigung von Anregungskonfigurationen des Rumpfes beschrieben, deren schwache Beimischungen mittels Störungsrechnung bestimmt wurden, wobei die Störung die Differenz zwischen dem Einteilchen-Schalenmodellpotential und der Summe der Zweikörperwechselwirkung des Außenklassen mit den Nukleonen des Rumpfes ist.

Weiter wurden im Kollektivmodell<sup>11</sup> Rechnungen mit Einteilchen-Schalenmodell-Potentialen durchgeführt<sup>12—15</sup>. Das die Wirkung der Restnukleonen auf ein herausgegriffenes Teilchen beschreibende Potential wurde deformierbar angenommen und dessen Wirkung auf die Bindungszustände der Nukleonen untersucht. Dabei wird der vom Deformationsparameter abhängige Anteil des Potentials als Störung

<sup>1</sup> M. GOEPPERT-MAYER, Phys. Rev. **75**, 1969 [1949].

<sup>2</sup> O. HAXEL, H. D. JENSEN u. M. SUESS, Z. Phys. **128**, 295 [1950].

<sup>3</sup> B. H. FLOWERS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **212**, 248 [1952].

<sup>4</sup> D. R. INGLIS, Phys. Rev. **87**, 915 [1952].

<sup>5</sup> D. R. INGLIS, Rev. Mod. Phys. **25**, 390 [1953].

<sup>6</sup> R. SCHULTEN, Z. Naturforsch. **8a**, 759 [1953].

<sup>7</sup> D. KURATH, Phys. Rev. **101**, 216 [1956].

<sup>8</sup> R. HÜPER, Z. Naturforsch. **12a**, 295 [1957].

<sup>9</sup> R. D. AMADO, Phys. Rev. **108**, 1462 [1957].

<sup>10</sup> R. D. AMADO u. R. J. BLIN-STOYLE, Proc. Phys. Soc., Lond. A **70**, 532 [1957].

<sup>11</sup> unified model.

<sup>12</sup> S. MOSZKOWSKI, Phys. Rev. **99**, 803 [1955].

<sup>13</sup> K. GOTTFRIED, Phys. Rev. **103**, 1017 [1955].

<sup>14</sup> E. B. PAUL, Phil. Mag. **2**, 311 [1957].

<sup>15</sup> S. G. NILSSON, Dan. Mat. fys. Medd. **29**, 16 [1955].