

Klassische, nichtlineare Gitterstatik der Stufenversetzung

I. Theorie

Von F. WAHL

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforschg. 14 a, 901—912 [1959]; eingegangen am 29. Mai 1959)

Im Anschluß an drei vorhergehende Arbeiten wird mit Hilfe der klassischen nichtlinearen Gitterstatik das Modell einer Stufenversetzung durchdiskutiert. Es gibt dabei mehrere Möglichkeiten, dieses Problem zu behandeln. Wir wählen diejenige, die den numerischen Aufwand zur Berechnung der stabilen Lagen des gestörten Gitters möglichst klein hält. Zur Erläuterung des Verfahrens wird ein einatomiges, kubisches Gitter benutzt. Es ist zwar nicht stabil, doch lassen sich an ihm die wesentlichen Züge sehr einfach ableiten. Die Übertragung auf eine stabile Stufenversetzung im Ionenkristall erfolgt anschließend. Konvergenzschwierigkeiten erfordern eine Symmetrisierung des Problems.

Zur Behandlung von Versetzungen wurde in den letzten Jahren die elastische Kontinuumstheorie mit großem Erfolg angewandt¹. Diese ist jedoch nicht in der Lage, im Kern einer Versetzung die Auslenkungen der Gitterbausteine und die Verzerrungsenergie richtig wiederzugeben. Eine diskrete Behandlung dieses Bereiches ist nicht zu umgehen. Zu diesem Zweck wurde eine atomistische, nichtlineare Gitterstatik entworfen², die im Prinzip jedes Atom des gestörten Gitters in die Rechnung einbezieht, aus Gründen der Rechenpraxis sich allerdings in gewissen Grenzen der elastischen Kontinuumstheorie bedient. Diese Verfahrensweise steht im Gegensatz zu einer Anzahl von Arbeiten³, in denen versucht wird, diesem Problem durch eine zusätzliche Variation der Lage für die Kernbausteine beizukommen. Bis auf Randbedingungen wird dabei die Kristallumgebung schon durch die elastische Lösung als bekannt vorausgesetzt. Uns geht es jedoch speziell bei den eindimensionalen Störstellen darum, eine *geschlossene, atomistische Theorie* zu entwickeln, die eine einfache numerische Berechnung auch komplizierter Strukturen zuläßt. Ausgangspunkt ist dabei stets ein diskret atomistisches Verständnis des gesamten Kristalls. Mit den bereits zitierten Arbeiten² sind die wesentlichen Gesichtspunkte einer solchen Theorie schon weitgehend erläutert. Die Einzelkraftlösung für ein KCl-Gitter liegt mit (III) vor. Ihre Anwendung auf nulldimensionale Störstellen bedarf keiner weiteren

Diskussion, da die Erweiterung des Beispiels in (I) auf den dreidimensionalen Fall keine Schwierigkeiten macht. Eindimensionale Störkonfigurationen bieten jedoch in vieler Hinsicht neue prinzipielle Probleme. Sie wurden in (II) erörtert und bis zu einem gewissen Grade dort schon erledigt. Dies gilt in erster Linie für die Schraubenversetzung. Der numerischen Berechnung ihrer Versetzungsstruktur, im besonderen für das KCl-Gitter, steht somit nichts mehr im Wege. Auch zur Berechnung der Stufenversetzung wurde in (II), § 10, ein Weg angegeben. Hier liegt der Fall einer eindimensionalen Störkonfiguration „mit Änderung der Teilchenzahl“ vor⁴, so daß die Herstellung der idealen Gittermatrix einer eingehenden Untersuchung bedarf. Es gibt dabei verschiedene Möglichkeiten zum Ziel zu kommen. Man kann die Lücken in der idealen Gittermatrix ausfüllen durch zweckmäßig definierte, freie Parameter, die während der gesamten Rechnung mitgeführt werden. Es ergibt sich dann das in (II), § 11 (59) angesprochene System. Benützen wir dagegen ein Translationstheorem, das in dieser Arbeit eingeführt werden soll, und etwa durch eine Blockverschiebung veranschaulicht werden kann, so läßt sich bei der Schaffung der idealen Gittermatrix die Anzahl der auf der rechten Seite der Gittergleichungen erscheinenden Kraftglieder beträchtlich reduzieren. Auch dies wurde in (II) erwähnt, aber nicht explizit ausgeführt, weil die Betrachtungen nicht ganz so einfach

¹ E. KRÖNER, Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen, Springer-Verlag, Berlin 1958. — A. SEEGER, Handbuch der Physik VII, 1955.

² E. FUES u. H. STUMPF, Z. Naturforschg. 10 a, 136 [1955]. — E. FUES, H. STUMPF u. F. WAHL, Z. Naturforschg. 13 a, 962 [1958]. — H. GROSS u. F. WAHL, Z. Naturforschg. 14 a, 285 [1959]. Diese Arbeiten werden in Zukunft mit (I), (II) und (III) benannt. Ihre Kenntnis wird vorausgesetzt.

³ H. B. HUNTINGTON u. J. E. DICKEY, Phys. Rev. 100, 1117 [1956]. — G. LEIBFRIED u. CHR. LEHMANN, Phys. Chem. Solids 6, 195 [1958].

⁴ Dieser Sprachgebrauch bezieht sich auf das Ausgangsmodell zur Herstellung der Stufenversetzung, das durch Entfernen einer Halbebene aus einem Idealkristall entsteht. Siehe auch Abb. 1 und (II).



verlaufen. Für die numerische Rechnung aber bietet das Verfahren große Vorteile, die wir ausnützen wollen. Wir gehen daher auf die Behandlung der Stufenversetzung nochmals ausführlich ein. Den Vorverschiebungen kommt bei diesem zweiten Verfahren keine wesentliche Bedeutung mehr zu. Wir werden sie deshalb zur Darlegung der notwendigen Umformungen vorerst nicht verwenden.

Ein einatomiges Gitter mit kubischer Struktur soll, wie in (II), zur Demonstration benutzt werden. Anschließend übertragen wir die gewonnenen Ergebnisse auf eine stabile Stufenversetzung im Ionenkristall. Konvergenzschwierigkeiten bei der Addition von Verschiebungen, die durch Linien- und Flächenkräfte entstehen, verlangen beim Ionenkristall besondere Symmetriebetrachtungen. Sie bilden den Abschluß dieser Arbeit. Die eigentliche numerische Berechnung und die Zusammenstellung der dazu notwendigen Hilfsmittel sind einer letzten Arbeit vorbehalten.

§ 1. Überblick über das Verfahren

Bevor wir die strenge mathematische Ableitung der Theorie der Stufenversetzung entwickeln, wollen wir einen kurzen Überblick vermitteln, der dem Leser die Durchführung der zwar elementaren, aber etwas schwerfälligen Umformungen erleichtert. In der Einleitung wurde Bezug genommen auf drei Arbeiten (I), (II), (III). Sie enthalten die Voraussetzungen für die Theorie der eindimensionalen Gitterstörungen lückenlos. Doch sollen hier die wesentlichen Gesichtspunkte nochmals kurz zusammengestellt werden.

Der Kristall wird durch eine Summe von Ersatzpotentialen klassisch beschrieben. Sowohl der Idealzustand als auch gestörte Gitterzustände werden durch eine Minimalforderung an die Gesamtenergie in Abhängigkeit von den Gittervektoren charakterisiert. Das dabei entstehende hochdimensionale, nichtlineare Gleichungssystem für die Gitterlagen im Kristall zu lösen, ist praktisch aussichtslos. In jedem Fall lassen sich aber die Potentiale bzw. Kräfte nach den Auslenkungen der Gitterbausteine aus bestimmten Ruhelagen entwickeln. Für den linearen Anteil des Systems kann dann bei Entwicklung um die idealen Ruhelagen eine Reziproktransformation ausgeführt werden, die jedenfalls die Lösung des Problems für kleine Auslenkungen aus diesen Orten

gestattet. Durch Berücksichtigung der nichtlinearen Anteile, z. B. auf iterativem Wege, lassen sich aber auch große Auslenkungen behandeln. Dabei betrachtet man diese höheren Glieder formal als äußere Kräfte, die selbst noch von den Auslenkungen abhängen. Das Verfahren in (I) ist damit streng und nicht nur auf kleine Auslenkungen beschränkt.

Von der Entwicklung um die idealen Gitterlagen kann man sich bis zu einem gewissen Grade freimachen. Doch wird diese Freiheit dadurch beschränkt, daß die Reziprokmatrix praktisch nur für den idealen Fall berechenbar ist. Man wird sich daher bei einer als notwendig erachteten Entwicklung um Ruhelagen, die von den idealen Lagen verschieden sind, als Ziel setzen, in dem entstehenden Gleichungssystem trotzdem die ideale Gittermatrix herzustellen. Dieses Verfahren wurde in (II) auf die Schraubenversetzung und die Stufenversetzung angewandt. Nach demselben Prinzip soll in dieser Arbeit nochmals das Problem der Stufenversetzung auf einem anderen Wege angegangen werden. Dies geschieht, wie schon erwähnt, weil das hier angegebene Verfahren der praktischen Rechnung entgegenkommt.

Um also das Verfahren der Herstellung einer idealen Gittermatrix und der damit durch Transformation ermöglichten Abspaltung der linearen Gitterreaktion in den Gleichgewichtsbedingungen zu demonstrieren, überlegen wir uns im folgenden kurz, welchen Einfluß eine andersartige Wahl der Entwicklungsorte auf die Reaktionsmatrix ausübt. Für uns wichtig ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß die Entwicklungsorte auch dann in der Reaktionsmatrix der linearen Gitterkräfte zu einer idealen Gittermatrix führen, wenn die Gitterkräfte nicht an den idealen Gitterpunkten, sondern an Orten entwickelt werden, die aus einer für alle Gitterpunkte verbindlichen starren Translation hervorgehen. Anders ausgedrückt ist dies die Invarianz der Wechselwirkungskräfte der Teilchen gegenüber dem gemeinsamen Ursprung.

Von dieser Tatsache machen wir im Fall der Stufenversetzung Gebrauch. Abb. 1 zeigt, daß bei dem zur Herstellung der Stufenversetzung benützten Ausgangsmodell eine Lücke den regelmäßigen Aufbau der idealen Gittermatrix verhindert. Es fehlen nämlich die Wechselwirkungsglieder mit den herausgenommenen Gitterteilchen der Halbebene. Die Gitterbausteine der rechten unteren Hälfte (R) ließen sich natürlich durch eine plastische Verformung nach links

drücken⁵, so daß ein stabiler Zustand entstände. Das wäre aber wieder ein idealer Kristall und keine Stufenversetzung. Um diese als inneren Spannungszustand des Kristalls zu erzeugen und gleichzeitig die ideale Gittermatrix für die mathematische Umformung herzustellen, machen wir von der erwähnten Freiheit in der Wahl der Entwicklungsorte Gebrauch. Wir verschieben die Entwicklungsorte z. B. von (R) mit Hilfe eines Translationstheorems so, daß sie sich lückenlos an diejenigen von (L) anschließen. Die scheinbar dadurch entstehende Asymmetrie des Vorgehens ist rein mathematischer Natur und hat auf den physikalischen Sachverhalt keinen Einfluß⁶.

In genau derselben Weise, wie die Asymmetrie der Verschiebungsoperationen rein mathematischer Natur ist, sind auch die weiteren Umformungen als rein mathematisch aufzufassen. Wenn wir von der Verschiebung der Entwicklungsorte usw. sprechen, so wird damit die reale Kristallstruktur nicht betroffen, sondern nur die mathematische Beschreibung ihres Zustandes wird in eine andere, äquivalente Form gebracht. Die Umformungen stellen also nichts weiter dar, als das Aufsuchen mathematisch äquivalenter Gleichungssysteme zur Berechnung der Minimallagen des gestörten Kristalls.

Die eben geschilderte Methode zur Wiederherstellung der idealen Gittermatrix durch Verschieben der Entwicklungsorte zerlegen wir nun in zwei Schritte: In § 3 verschieben wir die Entwicklungsorte von (R) mit Hilfe des Translationstheorems nur bezüglich derjenigen von (L). Die Anordnungsverhältnisse bezüglich des oberen Bereichs (O) bleiben vorerst erhalten. Dies ist zwar nicht mehr unmittelbar anschaulich, hat aber den großen Vorteil, daß wir in unserem Gleichungssystem durch diese zweckmäßige Wahl der Entwicklungsorte fast alle nichtlinearen Glieder vernachlässigen können. Wir erzwingen damit in diesem ersten Schritt ein nahezu lineares Problem. An der betreffenden Stelle gehen wir auf diesen Punkt dann noch etwas näher ein.

Andererseits ist jedoch die ideale Anordnung nach diesem ersten Schritt noch nicht vollkommen hergestellt, die Anwendung der Kehrmatrix auf unser Problem also nicht möglich. Der zweite Schritt muß deshalb vollends die Herstellung der idealen Gittermatrix zum Ziele haben. Offensichtlich gelingt dies

nur durch eine erneute Translation, diesmal aber nur bezüglich der oberen Kristallhälfte (O). Sie wird durch Addition von Identitäten erzeugt. Die Umformungen in § 4 zeigen, daß dabei automatisch Zwangskräfte entstehen, die jetzt den inneren Spannungszustand einer Stufenversetzung erzwingen. Die mathematischen Umformungen dieser beiden Paragraphen ermöglichen nun die Auflösung des Gleichungssystems für unser Problem.

§ 2. Stufenversetzung im einfach-kubischen Gitter

Die Struktur einer Stufenversetzung im Ionenkristall ist nicht ganz einfach. Es ergeben sich bei der Anwendung der nichtlinearen klassischen Gitterstatik auf dieses Problem eine Anzahl von zusätzlichen Überlegungen, welche die Darstellung der Methode nur unnötig belasten. Wir stellen daher die Behandlung der Stufenversetzung im Ionenkristall, deren numerische Berechnung wir uns zum Ziel gesetzt haben, vorläufig zurück und wenden uns in den folgenden Paragraphen einer Beschreibung der Verfahrensweise am einfachsten Modell, das uns zur Verfügung steht, zu. Dieses — eine Stufenversetzung im einatomigen Gitter von einfach-kubischer Struktur — ist zwar nicht stabil, doch vorzüglich geeignet, die Anwendung der Gitterstatik auf eine Stufenversetzung zu demonstrieren. Die Übertragung auf Ionengitter, gegebenenfalls mit komplizierteren Kristall- und Versetzungsstrukturen, macht dann keinerlei prinzipielle Schwierigkeiten mehr. Bis auf Zusatzüberlegungen beschränkt sie sich auf eine formale Erweiterung der Gleichungssysteme.

Zuerst eine Vorbemerkung: Da mit der Stufenversetzung ein ebenes Problem vorliegt, können wir die Anzahl der Gittergleichungen des Kristalls auf Grund einer Translationsinvarianz senkrecht zur betreffenden Ebene beträchtlich reduzieren. Das System der Gittergleichungen lautet allgemein, wenn wir jeden Gitterpunkt durch ein Tripel (m, n, p) bzw. (i, j, l) symbolisieren⁷

$$\mathbf{f}_{ijl} = \sum_{mnp} \mathbf{f}_{(ijl)(mnp)} (\mathbf{s}_{mnp} - \mathbf{s}_{ijl}) . \quad (1)$$

Als Repräsentant sei etwa die Gitterebene $p=0$ ge-

⁵ Diese Operation ist mit einem großen Energieaufwand verknüpft. Das erste Energieminimum, das man vom Ausgangsmodell aus erreicht, ist eine Stufenversetzung.

⁶ Wenn in § 8 dann doch noch eine Symmetrisierung durch-

geführt wird, so geschieht dies nur zur Überwindung der Konvergenzschwierigkeiten, die bei der Aufsummation von Linien- bzw. Ebenenkraften entstehen.

⁷ Zur Definition der Gittergleichungen s. (II), § 3.

wählt. Da $\tilde{s}_{mnp} = \tilde{s}_{mn0}$ ist, läßt sich über p summieren, und wir erhalten, wenn $\tilde{f}_{ij0} = \tilde{f}_{ij}$, $\tilde{s}_{mn0} = \tilde{s}_{mn}$ und $\sum_p \tilde{f}_{(ij)(mnp)} = \tilde{f}_{(ij)(mn)}$ gesetzt wird:

$$\tilde{f}_{ij} = \sum_{m,n} \tilde{f}_{(ij)(mn)} (\tilde{s}_{mn} - \tilde{s}_{ij}) . \quad (2)$$

Die TAYLOR-Entwicklung dazu ist

$$\tilde{f}_{ij} = \sum_{m,n} \{ \tilde{f}_{(ij)(mn)} + \tilde{A}_{(ij)(mn)} \cdot [\tilde{s}_{mn} - \tilde{s}_{ij}] + \tilde{f}'_{(ij)(mn)} (\tilde{s}_{mn} - \tilde{s}_{ij}) \} . \quad (3)$$

$\tilde{f}'_{(ij)(mn)}$ ist dabei die Gesamtheit der höheren Glieder.

Wir denken uns nun ein beliebig ausgedehntes, einatomiges Gitter von kubischer Struktur. Ein Koordinatensystem (x_1, x_2, x_3) wird Abb. 1 entsprechend eingeführt. Die x_3 -Achse ist senkrecht zur Papierebene.

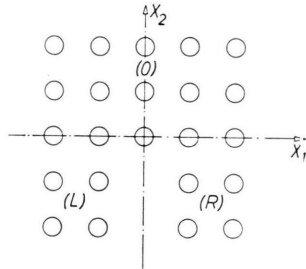


Abb. 1.

d sei die Gitterkonstante. Die Gitterbausteine seien zunächst festgelegt durch die Ortsvektoren

$$\mathfrak{R}_{mnp} = d(m \mathbf{e}_1 + n \mathbf{e}_2 + p \mathbf{e}_3) . \quad (4)$$

Durch Entfernen einer Gitterhalbebene, z. B. der Halbebene $m=0$, $n<0$ entsteht ein aufgeschlitzter Kristall, der bestrebt sein wird, den entstandenen Spalt wieder zu schließen. Er soll eingeteilt werden in die drei Bereiche (O), (L) und (R), die durch folgende Beziehungen definiert sind (Abb. 1):

$$\begin{aligned} (O): & -N \leq m \leq N, \quad n \geq 0; \\ (L): & m \leq -1, \quad n < 0; \\ (R): & m \geq 1, \quad n < 0. \end{aligned} \quad (5)$$

(O), (L) und (R) lassen sich als Kristallblöcke verstehen, die in Wechselwirkung miteinander stehen.

Diese Auffassung wollen wir uns zu eigen machen.

Das System der Gittergleichungen erhält nach Entfernung der Halbebene $m=0$, $n<0$ für die Stufenversetzung die Gestalt

$$\tilde{f}_{ij} = \sum_{\substack{m,n \\ m \neq 0 \text{ für } n < 0}} \tilde{f}_{(ij)(mn)} (\tilde{s}_{mn} - \tilde{s}_{ij}) \quad (i, j) \neq (i=0, j<0) \quad (6)$$

mit $\tilde{f}_{ij} = 0$, da von einer Einwirkung äußerer Kräfte abgesehen werden soll. In dieser Form ist jedoch das Gleichungssystem (6) mit der in (I) entwickelten klassischen Gitterstatik nicht zu bewältigen. Wir sind jedenfalls nicht in der Lage, die ideale Gittermatrix im Sinne der Definition von (II) § 6 herzustellen.

§ 3. EinTranslationstheorem

Um die ideale Gittermatrix zu schaffen, müssen wir von einem Translationstheorem Gebrauch machen. Wie schon in § 1 erwähnt, formen wir das Gleichungssystem (6) in einem ersten Schritt so um, daß bei einer TAYLOR-Entwicklung der Gleichungen um die Orte im Idealgitter, die durch die Indizes von $\tilde{f}_{(ij)(mn)}$ angegeben werden, nur noch wenige nicht-lineare Glieder berücksichtigt werden müssen.

Die Gittergleichungen (6) zerfallen, den drei Kristallbereichen entsprechend, in drei Systeme, die wir ausführlich anschreiben:

1. Für (i, j) in Bereich (O):

$$\sum_{m,n \geq 0} \tilde{f}_{(ij)(mn)} + \sum_{m < 0, n < 0} \tilde{f}_{(ij)(mn)} + \sum_{m > 0, n < 0} \tilde{f}_{(ij)(mn)} = 0 \quad (7)$$

$$\text{mit}^8 \quad \tilde{f}_{(ij)(mn)} = \tilde{f}_{(ij)(mn)} (\tilde{s}_{mn} - \tilde{s}_{ij}) .$$

2. Für (i, j) in Bereich (L):

$$\sum_{m,n \geq 0} \tilde{f}_{(ij)(mn)} + \sum_{m < 0, n < 0} \tilde{f}_{(ij)(mn)} + \sum_{m > 0, n < 0} \tilde{f}_{(ij)(mn)} = 0 . \quad (8)$$

Das letzte Glied in (8) unterwerfen wir einer Translation der Entwicklungsorte von (R)⁹

$$\begin{aligned} \sum_{m > 0, n < 0} \tilde{f}_{(ij)(mn)} (\tilde{s}_{mn} - \tilde{s}_{ij}) \\ = \sum_{m > 0, n < 0} \tilde{f}_{(ij)(m-1, n)} (\tilde{s}_{mn} - \tilde{s}_{ij} + \mathbf{e}_1 d) . \end{aligned} \quad (8a)$$

die Translation ist willkürlich und nicht entscheidend.

Bei verschwindenden Auslenkungen sind die $\tilde{f}_{(ij)(mn)}$ Funktionen der Abstände $|\mathfrak{R}_{mn} - \mathfrak{R}_{ij}|$. Im dritten Glied von (8) erfolgt die Translation folgendermaßen:

$$|\mathfrak{R}_{mn} - \mathfrak{R}_{ij}| = |\mathfrak{R}_{m-1, n} + \mathbf{e}_1 d - \mathfrak{R}_{ij}| \quad \text{usw.}$$

⁸ Wenn nicht anders vermerkt, soll $\tilde{f}_{(ij)(mn)}$ immer dieses Argument besitzen.

⁹ Siehe z. B. (II), § 11, Gl. (56). Mit gleichem Recht hätten wir natürlich auch das zweite Glied in Gl. (8) um eine Gitterkonstante nach rechts verschieben können ($\tilde{f}_{(ij)(mn)} \rightarrow \tilde{f}_{(ij)(m+1, n)}$) usw. Die Wahl des Gitterbereichs (R) für

3. Für (i, j) in Bereich (R):

In diesem System müssen wir im zweiten Glied eine Verschiebung der Entwicklungsorte vornehmen:

$$\sum_{m, n \geq 0} \bar{f}_{(ij)(mn)} + \sum_{m < 0, n < 0} \bar{f}_{(i-1, j)(mn)} (\bar{s}_{mn} - \bar{s}_{ij} - \epsilon_1 d) \quad (9)$$

$$+ \sum_{m > 0, n < 0} \bar{f}_{(ij)(mn)} = 0.$$

Um auf eine einheitliche Schreibweise zu kommen, unterwerfen wir nicht nur das zweite, sondern auch das dritte Glied einer Translation. Dies ist wegen der Translationsinvarianz $\bar{f}_{(ij)(mn)} = \bar{f}_{(i-1, j)(m-1, n)}$ bei Kristallen mit gleichartigen Gitterbausteinen immer möglich. Damit wird aus (9)

$$\sum_{m, n \geq 0} \bar{f}_{(ij)(mn)} + \sum_{m < 0, n < 0} \bar{f}_{(i-1, j)(mn)} (\bar{s}_{mn} - \bar{s}_{ij} - \epsilon_1 d) \quad (9a)$$

$$+ \sum_{m > 0, n < 0} \bar{f}_{(i-1, j)(m-1, n)} = 0.$$

In den Gittergleichungen (8) und (9) sind offensichtlich die Entwicklungsorte wieder lückenlos und ideal angeordnet. Dies entspricht der Tatsache, daß in größerem Abstand vom Versetzungszentrum der Kristall auch im unteren Bereich eine annähernd ideale Struktur aufweist, für die Berechnung der kleinen Auslenkungen aus den idealen Lagen daher schon die linearen Glieder genügen¹⁰. Wie schon in § 1 erwähnt, ist die in (8) und (9) aufgetretene Asymmetrie in der Anordnung der Entwicklungsorte

rein mathematischer Natur und stört hier nicht, da die Wechselwirkungskräfte nur vom Relativabstand abhängen. Dies gilt jedoch nur, solange wir die Wechselwirkung zwischen (L) und (R) betrachten. Der Anschluß dieser beiden Bereiche an (O) kommt zwar auch dem Sachverhalt entgegen, daß sich bei der Stufenversetzung die Gleichgewichtslagen der Gitterbausteine in x_2 -Richtung nur langsam ändern, die gegenseitige Lage der Entwicklungsorte also am besten unverändert beibehalten wird, doch enthält er damit eine Unstetigkeit in deren Anordnung, die die Aufstellung der idealen Gittermatrix verhindert. Es bleibt hier nichts anderes übrig, als in einem zweiten Schritt die Translation der Entwicklungsorte von (R) auch bezüglich (O) zu vervollständigen. Doch entstehen dabei — wie wir im nächsten Paragraphen sehen werden — notwendig Zwangskräfte, die schließlich für die Stufenversetzung verantwortlich sein werden.

§ 4. Herstellung der idealen Gittermatrix

Wir schreiben die Gittergleichungen (7), (8) und (9) jetzt in entwickelter Form an. Die Glieder höherer Ordnung schleppen wir dabei im folgenden nicht immer mit. Zum größten Teil können sie ja vernachlässigt werden. Die wenigen verbleibenden sollen symbolisch durch \bar{f}' auf der rechten Seite der Gleichungen vermerkt werden.

1. (i, j) in (O):

$$\sum_{m, n \geq 0} \{\bar{\mathfrak{R}}_{(ij)(mn)} + \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)} \cdot [\bar{s}_{mn} - \bar{s}_{ij}]\} + \sum_{m < 0, n < 0} \{\bar{\mathfrak{R}}_{(ij)(mn)} + \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)} \cdot [\bar{s}_{mn} - \bar{s}_{ij}]\} \quad (10)$$

$$+ \sum_{m > 0, n < 0} \{\bar{\mathfrak{R}}_{(ij)(mn)} + \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)} \cdot [\bar{s}_{mn} - \bar{s}_{ij}]\} = -\bar{f}'.$$

2. (i, j) in (L):

$$\sum_{m, n \geq 0} \{\bar{\mathfrak{R}}_{(ij)(mn)} + \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)} \cdot [\bar{s}_{mn} - \bar{s}_{ij}]\} + \sum_{m < 0, n < 0} \{\bar{\mathfrak{R}}_{(ij)(mn)} + \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)} \cdot [\bar{s}_{mn} - \bar{s}_{ij}]\} \quad (11)$$

$$+ \sum_{m > 0, n < 0} \{\bar{\mathfrak{R}}_{(ij)(m-1, n)} + \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(m-1, n)} \cdot [\bar{s}_{mn} - \bar{s}_{ij}]\} = -d \sum_{m > 0, n < 0} \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(m-1, n)} \cdot \epsilon_1 - \bar{f}'.$$

3. (i, j) in (R):

$$\sum_{m, n \geq 0} \{\bar{\mathfrak{R}}_{(ij)(mn)} + \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)} \cdot [\bar{s}_{mn} - \bar{s}_{ij}]\} + \sum_{m < 0, n < 0} \{\bar{\mathfrak{R}}_{(i-1, j)(mn)} + \bar{\mathbf{A}}_{(i-1, j)(mn)} \cdot [\bar{s}_{mn} - \bar{s}_{ij}]\} \quad (12)$$

$$+ \sum_{m > 0, n < 0} \{\bar{\mathfrak{R}}_{(i-1, j)(m-1, n)} + \bar{\mathbf{A}}_{(i-1, j)(m-1, n)} \cdot [\bar{s}_{mn} - \bar{s}_{ij}]\} = d \sum_{m < 0, n < 0} \bar{\mathbf{A}}_{(i-1, j)(mn)} \cdot \epsilon_1 - \bar{f}'.$$

Fassen wir die drei Systeme (10), (11) und (12) wieder zusammen, so verschwinden die Absolutglieder $\bar{\mathfrak{R}}_{(ij)(mn)}$ nun nicht mehr wie üblich. Erst durch die Addition der Identität

$$\sum_{n < 0} \bar{\mathfrak{R}}_{(ij)(0n)} = \sum_{n < 0} \bar{\mathfrak{R}}_{(ij)(0n)}, \quad (i, j) \text{ in (O)}, \quad (13)$$

¹⁰ Die Auslenkungen \bar{s}_{mn} beziehen sich stets auf die idealen Gitterpunkte des Ausgangsmodells Abb. 1. Für (L) und (R) kommen sie in die Größenordnung der Gitterkon-

stante. Durch die Translation ist aber die alleinige Verwendung der linearen Glieder gerechtfertigt.

zu System (10) heben sich diese jetzt aus Symmetriegründen auf der linken Seite des Gesamtsystems weg.

Wir übertragen diese Verfahrensweise auf die linearen Glieder. Im Gesamtsystem (10) – (12) gelingt die ideale Anordnung der Glieder $\bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)}$ vorerst nicht. Wir begegnen dieser Schwierigkeit durch Addition der Identität

$$\sum_{m>0, n<0} \{\bar{\mathbf{A}}_{(ij)(m-1, n)} - \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)}\} \cdot [\tilde{s}_{mn} - \tilde{s}_{ij}] = \sum_{m>0, n<0} \{\bar{\mathbf{A}}_{(ij)(m-1, n)} - \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)}\} \cdot \tilde{s}_{mn} - \sum_{n<0} \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(0n)} \cdot \tilde{s}_{ij} \quad (14)$$

zu Gleichungssystem (10), und der Identität

$$\sum_{m, n \geq 0} \{\bar{\mathbf{A}}_{(i-1, j)(mn)} - \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)}\} \cdot [\tilde{s}_{mn} - \tilde{s}_{ij}] = \sum_{m, n \geq 0} \{\bar{\mathbf{A}}_{(i-1, j)(mn)} - \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)}\} \cdot \tilde{s}_{mn} \quad (15)$$

zu Gleichungssystem (12). Dabei sind natürlich die (i, j) in (14) und (15) jeweils auf die Gültigkeitsbereiche der Systeme (10) und (12) beschränkt.

Die drei Gleichungssysteme (10), (11) und (12) lassen sich damit zu einem einzigen Gesamtsystem zusammenfassen. Um dies mathematisch formulieren zu können, sind wir jedoch gezwungen, die Auslenkungen aller Gitterbausteine von (R) umzubenennen. Diese Umbenennung wird nach der Auflösung des Gleichungssystems wieder rückgängig gemacht.

Wir definieren:

Jede Verschiebung eines Gitterbausteins (i, j) bzw. (m, n) aus (R) soll eine in i bzw. m um 1 kleinere Nummer erhalten. Die Benennung der Auslenkungen in (O) und (L) belassen wir. Die Zuordnung lautet somit¹¹:

$$\begin{aligned} (i, j) &\rightarrow (i, j) & \text{bzw. } (m, n) &\rightarrow (m, n) & \text{in (O) und (L),} \\ (i, j) &\rightarrow (i-1, j) & \text{bzw. } (m, n) &\rightarrow (m-1, n) & \text{in (R).} \end{aligned} \quad (16)$$

Damit erhalten aber die Gleichungssysteme (10), (11) und (12) und die Identitäten (14) bzw. (15) eine etwas andere Form. Nach Addition von (13), (14) und (15) zu den entsprechenden Systemen finden wir für diese¹²:

1. (i, j) in (O):

$$\begin{aligned} \sum_{m, n \geq 0} \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)} \cdot [\tilde{s}_{mn} - \tilde{s}_{ij}] + \sum_{m < 0, n < 0} \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)} \cdot [\tilde{s}_{mn} - \tilde{s}_{ij}] + \sum_{m > 0, n < 0} \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(m-1, n)} \cdot [\tilde{s}_{m-1, n} - \tilde{s}_{ij}] \\ = + \sum_{n < 0} \{\bar{\mathbf{R}}_{(ij)(0n)} - \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(0n)}\} \cdot \tilde{s}_{ij} + \sum_{m > 0, n < 0} \{\bar{\mathbf{A}}_{(ij)(m-1, n)} - \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)}\} \cdot \tilde{s}_{m-1, n} - \tilde{f}'. \end{aligned} \quad (17)$$

2. (i, j) in (L):

$$\begin{aligned} \sum_{m, n \geq 0} \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)} \cdot [\tilde{s}_{mn} - \tilde{s}_{ij}] + \sum_{m < 0, n < 0} \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)} \cdot [\tilde{s}_{mn} - \tilde{s}_{ij}] + \sum_{m > 0, n < 0} \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(m-1, n)} \cdot [\tilde{s}_{m-1, n} - \tilde{s}_{ij}] \\ = -d \sum_{m > 0, n < 0} \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(m-1, n)} \cdot \mathbf{e}_1 - \tilde{f}'. \end{aligned} \quad (18)$$

3. (i, j) in (R):

$$\begin{aligned} \sum_{m, n \geq 0} \bar{\mathbf{A}}_{(i-1, j)(mn)} \cdot [\tilde{s}_{mn} - \tilde{s}_{i-1, j}] + \sum_{m < 0, n < 0} \bar{\mathbf{A}}_{(i-1, j)(mn)} \cdot [\tilde{s}_{mn} - \tilde{s}_{i-1, j}] + \sum_{m > 0, n < 0} \bar{\mathbf{A}}_{(i-1, j)(m-1, n)} \cdot [\tilde{s}_{m-1, n} - \tilde{s}_{i-1, j}] \\ = d \sum_{m < 0, n < 0} \bar{\mathbf{A}}_{(i-1, j)(mn)} \cdot \mathbf{e}_1 + \sum_{m, n \geq 0} \{\bar{\mathbf{A}}_{(i-1, j)(mn)} - \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)}\} \cdot \tilde{s}_{mn} - \tilde{f}'. \end{aligned} \quad (19)$$

Durch geeignete Umindizierung lassen sich aber diese drei Systeme sofort zusammenfassen zu einem Gesamtsystem. Definieren wir

$$\begin{aligned} h = i, \quad k = m & \quad \text{für die Bereiche (O) und (L),} \\ h = i-1, \quad k = m-1 & \quad \text{für den Bereich (R),} \end{aligned} \quad (20)$$

¹¹ Es soll hier ausdrücklich vermerkt werden, daß sich diese Umbenennung nur auf die Auslenkungen \tilde{s}_{mn} bezieht und nicht auf die Indizes der Koeffizienten $\bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)}$. Sie wird in allen drei Gitterbereichen ausgeführt. Eine solche Umbenennung ist gleichbedeutend einer Transformation

auf ein neues System von Freiheitsgraden, welche selbstverständlich ohne Rücksicht auf die Gittermatrix durchgeführt werden kann, unabhängig davon, ob neue Buchstaben oder Indizes eingeführt werden.

¹² Die $\bar{\mathbf{R}}_{(ij)(mn)}$ schreiben wir nicht mehr an, da sie sich im Gesamtsystem von (17), (18) und (19) sowieso wegheben.

so wird

$$\sum_{k,n} \bar{\mathbf{A}}_{(hj)(kn)} \cdot [\bar{\mathbf{s}}_{kn} - \bar{\mathbf{s}}_{hj}] = \bar{\mathbf{f}}_{hj} \quad (21)$$

das Gesamtsystem der Gittergleichungen unseres Problems. $\bar{\mathbf{f}}_{hj}$ sind die rechten Seiten von (17), (18) und (19). Durch Umordnung der Koeffizienten $\bar{\mathbf{A}}_{(hj)(kn)}$ erhalten wir die ideale Gittermatrix¹³.

§ 5. Auflösung des Gleichungssystems

Das System (21) läßt sich jetzt auflösen:

$$\bar{\mathbf{s}}_{kn} = \sum_{hj} \mathbf{B}_{(kn)(hj)} \cdot \bar{\mathbf{f}}_{hj} \quad (22)$$

mit $\mathbf{B}_{(kn)(hj)} = \sum_l \mathbf{B}'_{(kn0)(hjl)}$ als Kehrmatrix der idealen Gittermatrix.

Wir machen die Umindizierung (20) und die Umbenennung (16) der Auslenkungen von (R) rückgängig. Es ergeben sich dann aus (22) drei Lösungssysteme, die wir wiederum ausführlich anschreiben:

1. (m, n) in (O):

$$\bar{\mathbf{s}}_{mn} = \sum_{i,j \geq 0} \mathbf{B}_{(mn)(ij)} \cdot \bar{\mathbf{f}}_{ij}^{(1)} + \sum_{i < 0, j < 0} \mathbf{B}_{(mn)(ij)} \cdot \bar{\mathbf{f}}_{ij}^{(2)} + \sum_{i > 0, j < 0} \mathbf{B}_{(mn)(i-1, j)} \cdot \bar{\mathbf{f}}_{ij}^{(3)}. \quad (23)$$

2. (m, n) in (L):

$$\bar{\mathbf{s}}_{mn} = \sum_{i,j \geq 0} \mathbf{B}_{(mn)(ij)} \cdot \bar{\mathbf{f}}_{ij}^{(1)} + \sum_{i < 0, j < 0} \mathbf{B}_{(mn)(ij)} \cdot \bar{\mathbf{f}}_{ij}^{(2)} + \sum_{i > 0, j < 0} \mathbf{B}_{(mn)(i-1, j)} \cdot \bar{\mathbf{f}}_{ij}^{(3)}. \quad (24)$$

3. (m, n) in (R):

$$\bar{\mathbf{s}}_{mn} = \sum_{i,j \geq 0} \mathbf{B}_{(m-1, n)(ij)} \cdot \bar{\mathbf{f}}_{ij}^{(1)} + \sum_{i < 0, j < 0} \mathbf{B}_{(m-1, n)(ij)} \cdot \bar{\mathbf{f}}_{ij}^{(2)} + \sum_{i > 0, j < 0} \mathbf{B}_{(m-1, n)(i-1, j)} \cdot \bar{\mathbf{f}}_{ij}^{(3)}. \quad (25)$$

Man kann diese drei Systeme bei Verwendung der Beziehungen (20) in einfacher Weise zusammenfassen. Da für den späteren Gebrauch die ausgeschriebene Form etwas schwerfällig ist, schreiben wir an Stelle von (23), (24) und (25) kürzer

$$\bar{\mathbf{s}}_{mn} = \mathbf{B}_{(kn)(hj)} \bar{\mathbf{f}}_{ij} \quad (26)$$

mit den Verknüpfungsbeziehungen

$$\begin{aligned} h = i, \quad k = m & \quad \text{für (O) und (L),} \\ h = i - 1, \quad k = m - 1 & \quad \text{für (R)} \end{aligned}$$

und der Summationskonvention für i und j . Man beachte aber, daß $(i, j) \neq (i=0, j<0)$.

Die Kräfte $\bar{\mathbf{f}}_{ij}$ auf der rechten Seite von (26) sind:

1. für (i, j) in (O):

$$\bar{\mathbf{f}}_{ij}^{(1)} = \sum_{n < 0} \{ \bar{\mathbf{R}}_{(ij)(0n)} - \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(0n)} \cdot \bar{\mathbf{s}}_{ij} \} + \sum_{m > 0, n < 0} \{ \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(m-1, n)} - \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)} \} \cdot \bar{\mathbf{s}}_{mn} - \bar{\mathbf{f}}', \quad (27 a)$$

2. für (i, j) in (L):

$$\bar{\mathbf{f}}_{ij}^{(2)} = -d \sum_{m > 0, n < 0} \mathbf{A}_{(ij)(m-1, n)} \cdot \mathbf{e}_1 - \bar{\mathbf{f}}', \quad (27 b)$$

3. für (i, j) in (R):

$$\bar{\mathbf{f}}_{ij}^{(3)} = \sum_{m, n \geq 0} \{ \bar{\mathbf{A}}_{(i-1, j)(mn)} - \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)} \} \cdot \bar{\mathbf{s}}_{mn} + d \sum_{m < 0, n < 0} \mathbf{A}_{(i-1, j)(mn)} \cdot \mathbf{e}_1 - \bar{\mathbf{f}}'. \quad (27 c)$$

Wir werden uns später noch mit der Diskussion dieser Kraftglieder zu beschäftigen haben. Es sei aber hier die allgemeine Bemerkung vorweggenommen, daß die Wechselwirkungsglieder $\bar{\mathbf{R}}_{(ij)(mn)}$ bzw. $\mathbf{A}_{(ij)(mn)}$ bei einem ebenen Problem, wie etwa der Stufenversetzung, mit wachsendem Wechselwirkungs-

abstand $[(i-j)^2 + (m-n)^2]^{1/2}$ sehr rasch abklingen, so daß nur wenige Glieder in den obigen Summen berücksichtigt werden müssen.

¹³ Siehe dazu (II), § 4. Es ist

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{A}}_{(hj)(kn)} &\equiv \sum_p \mathbf{A}'_{(hj0)(knp)} \quad \text{für } (h, j) \neq (k, n), \\ -\sum_{k,n} \bar{\mathbf{A}}_{(hj)(kn)} &\equiv \sum_p \mathbf{A}'_{(hj0)(hjp)}. \end{aligned}$$

§ 6. Anschauliche Deutung

Die Addition der Identitäten (14) und (15) zu den betreffenden Gleichungssystemen läßt sich anschaulich deuten. Erinnern wir uns daran, daß beim Anschluß der beiden Kristallbereiche (O) und (R), wie man auch die Anordnung der Koeffizienten $\bar{A}_{(ij)(mn)}$ versuchte, stets eine Unstetigkeit verblieb. Durch (14) bzw. (15) werden (O) und (R) vollständig entkoppelt, gleichzeitig aber so neu gekoppelt, daß sämtliche Entwicklungsorte der Gitterbausteine von (R) um eine Gitterkonstante nach links verschoben erscheinen. Damit ist die teilweise Translation von (R) in den Gleichungen (11) und (12) vervollständigt. Sofern wir uns die Gitterbausteine dieses Kristallbereichs in den neuen Entwicklungsorten denken, entspricht dies einer Verschiebung des Kristallblocks (R) in seiner Gesamtheit um eine Gitterkonstante nach links. Dies ist jedoch kein stabiler Zustand. Die auf der rechten Seite von (10) bzw. (12) neu hinzugekommenen Zwangskräfte erzwingen die gewünschte Versetzungsstruktur dadurch, daß sie die parallel der positiven x_1 -Achse nach links verschobenen Atome nahezu auf ihre ursprünglichen Lagen zurückziehen.

Nunmehr ist auch anschaulich klar, daß die regelmäßige Anordnung der Glieder erster Ordnung zur idealen Gittermatrix gelingen muß.

§ 7. Stufenversetzung im Ionenkristall

Es ist nun nicht schwierig, dieses Verfahren auf beliebige Gittertypen zu übertragen. Als Beispiel soll im folgenden eine stabile Stufenversetzung im Ionenkristall streng durchgerechnet werden. Wir wählen dazu eine von HUNTINGTON¹⁴ angegebene Stufenversetzung im NaCl-Gitter¹⁵:

Abb. 2 zeigt einen Schnitt durch diese Versetzungsstruktur. Offensichtlich fehlen unterhalb der x_1 -Achse zwei negative Ionenreihen parallel der x_2 -Achse. Weiterhin wurde an Stelle der positiven Ionenreihe auf der x_2 -Achse unterhalb des Ursprungs eine versetzte negative Ionenreihe eingeschoben.

In Anschluß an die vorhergehenden Paragraphen versuchen wir, vom Idealkristall ausgehend, diese Versetzung herzustellen. Wie wir wissen, lassen sich

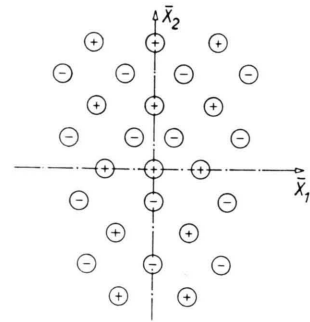


Abb. 2.

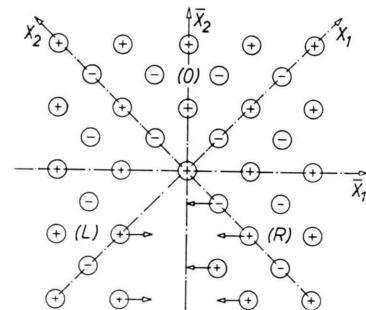


Abb. 3.

ohne weiteres Ionenreihen und Ionenebenen entfernen, wenn nur die Neutralität der Ladung gewahrt bleibt. Dann nämlich ist es möglich, den verbleibenden Ionen eine Vorverschiebung¹⁶ zu geben, so daß sie in die Nähe der stabilen Lagen einer gewünschten Versetzungsstruktur kommen, oder anders ausgedrückt, die potentielle Energie des Gesamtkristalls annähernd das relative Minimum erreicht, welches dieser Versetzung entspricht.

Abb. 3 zeigt, welche Ionenreihen aus dem Idealkristall entfernt werden müssen. An Stelle des in (III) verwendeten Koordinatensystems (x_1, x_2) ¹⁷ führen wir das um 45° im Uhrzeigersinn gedrehte Koordinatensystem (\bar{x}_1, \bar{x}_2) ein. Die Ortsvektoren der Punkte im Idealgitter waren im System (x_1, x_2)

$$\mathfrak{R}_{mn} = d(m \mathbf{e}_1 + n \mathbf{e}_2) \quad (28)$$

mit ganzzahligen m und n . Jetzt wollen wir vereinbaren, daß im System (\bar{x}_1, \bar{x}_2) die Ortsvektoren gegeben sind durch

$$\mathfrak{R}_{mn} = d\sqrt{2}(m \mathbf{e}_1 + n \mathbf{e}_2) \quad (29)$$

¹⁴ Siehe Anm. 3, 1. Zitat.

¹⁵ Die numerische Berechnung erfolgt später für die gleiche Versetzungsstruktur im KCl-Kristall, da wir für diesen die Kehrmatrix zur Verfügung haben. Siehe (III).

¹⁶ Über die Wahl von Vorverschiebungen s. (II), § 5.

¹⁷ Da ein ebenes Problem vorliegt, benötigen wir auch nur die Koordinatenachsen x_1 und x_2 . x_3 senkrecht zur Bildebene bleibt bei der Drehung erhalten. d = kürzester Ionenabstand.

mit ganz- und halbzahligen m und n . Das bedeutet, daß alle positiven Ionen durch ganzzahlige, alle negativen Ionen durch halbzahlige Nummern festgelegt sind. Wir erkennen dann aus Abb. 3, daß alle Gitterbausteine mit $m=0$, $n \leq -1$, sowie $m = -\frac{1}{2}$, $n \leq -\frac{1}{2}$ entfernt wurden. Die eingezeichneten Pfeile demonstrieren, welche Auslenkungen die benachbarten Ionen ungefähr erleiden müssen, um die gewünschte Versetzungsstruktur aus Abb. 2 herzustellen. Der Kristall sei, ähnlich wie in § 2, aufgeteilt in drei Bereiche:

$$(O): m, n \geq 0; \quad (L): m \leq -1, n < 0;$$

$$(R): m \geq \frac{1}{2}, n < 0.$$

Wir wenden uns nun dem System der Gittergleichungen zu. Sie lauten:

$$\sum_{m,n} \mathbf{f}_{(ij)(mn)} (\mathbf{s}_{mn} - \mathbf{s}_{ij}) = 0, \quad (30)$$

$$1. (i, j) \text{ in } (O): \quad \sum_{m,n \geq 0} \mathbf{f}_{(ij)(mn)} + \sum_{m \leq -1, n < 0} \mathbf{f}_{(ij)(mn)} + \sum_{m \geq \frac{1}{2}, n < 0} \mathbf{f}_{(ij)(mn)} = 0, \quad (32)$$

$$2. (i, j) \text{ in } (L): \quad \sum_{m,n \geq 0} \mathbf{f}_{(ij)(mn)} + \sum_{m \leq -1, n < 0} \mathbf{f}_{(ij)(mn)} + \sum_{m \geq \frac{1}{2}, n < 0} \mathbf{f}_{(ij)(m-1, n)} [u_{mn} - u_{ij} - (w_{mn} - w_{ij})] = 0, \quad (33)$$

$$3. (i, j) \text{ in } (R): \quad \sum_{m,n \geq 0} \mathbf{f}_{(ij)(mn)} + \sum_{m \leq -1, n < 0} \mathbf{f}_{(i-1, j)(mn)} [u_{mn} - u_{ij} - (w_{mn} - w_{ij})] + \sum_{m \geq \frac{1}{2}, n < 0} \mathbf{f}_{(i-1, j)(m-1, n)} = 0. \quad (34)$$

Diese Gleichungen beschreiben wiederum eine ideale Anordnung zwischen den Bereichen (L) und (R), so daß bei einer TAYLOR-Entwicklung Glieder höherer Ordnung nur in unmittelbarer Umgebung des Kerns berücksichtigt werden müssen. Diese Entwicklung denken wir uns ausgeführt. Durch Addition geeigneter Identitäten analog (13), (14) und (15) gelingt uns wieder die Aufstellung der idealen Gittermatrix. Auflösung und formale Zusammenfassung der den Gln. (23), (24) und (25) äquivalenten Lösungssysteme gibt

$$u_{mn} = \mathbf{B}_{(kn)(hj)} \cdot \mathbf{f}_{ij} \quad (35)$$

1. für (i, j) in (O):

$$\mathbf{f}_{ij} = \sum_{\substack{m=0, -\frac{1}{2} \\ n < 0}} \{ \mathbf{A}_{(ij)(mn)} - \mathbf{A}_{(ij)(mn)} \cdot \mathbf{s}_{ij} \} + \sum_{m \geq \frac{1}{2}, n < 0} \{ \mathbf{A}_{(ij)(m-1, n)} - \mathbf{A}_{(ij)(mn)} \} \cdot \mathbf{s}_{mn} - \mathbf{f}', \quad (36 a)$$

2. für (i, j) in (L):

$$\mathbf{f}_{ij} = -\sqrt{2} d \sum_{m \geq \frac{1}{2}, n < 0} \mathbf{A}_{(ij)(m-1, n)} \cdot \mathbf{c}_1 - \mathbf{f}', \quad (36 b)$$

¹⁸ Wie man sofort erkennt, wenn man entsprechend § 3 und § 4 alle Umformungen anschreibt, sind nicht die Vorverschiebungen v_{mn} , sondern ihre Ergänzungsvektoren w_{mn} von wesentlicher Bedeutung.

$$\text{wo } (i, j) \text{ bzw. } (m, n) \neq \begin{cases} (i=0, j \leq -1), \\ (i = -\frac{1}{2}, j \leq -\frac{1}{2}). \end{cases}$$

Ganz entsprechend zu § 3 teilen wir die Gittergleichungen wieder ein in drei Systeme. Das in § 3 verwendete Translationstheorem kann auch mit Hilfe von Vorverschiebungen ausgedrückt und dadurch etwas allgemeiner formuliert werden. Wir führen dazu die Transformation $\mathbf{s}_{mn} = u_{mn} + v_{mn}$ ein und treffen mit Hilfe eines Ergänzungsvektors w_{mn} die beiden Vereinbarungen¹⁸:

$$(v_{mn} - v_{ij}) + (w_{mn} - w_{ij}) = -d \sqrt{2} c_1 \quad (31 a)$$

für (i, j) in (L), (m, n) in (R), sowie

$$(v_{mn} - v_{ij}) + (w_{mn} - w_{ij}) = d \sqrt{2} c_1 \quad (31 b)$$

für (i, j) in (R), (m, n) in (L), und erhalten dann die drei Systeme der Gittergleichungen zu¹⁹:

$$\begin{aligned} \text{mit } h=i, \quad k=m \quad \text{in } (O) \text{ und } (L), \\ h=i-1, \quad k=m-1 \quad \text{in } (R) \end{aligned} \quad (35 a)$$

und der Summationskonvention für i und j .

Die Vorverschiebungen v_{mn} können unbedenklich gleich Null gesetzt werden. Wir brauchen kaum zu befürchten, daß für dieses Versetzungsmodell irgendwelche Potentialpässe überschritten werden. Die Gitterbausteine haben auch in ihrer Ausgangslage die Tendenz, sich zur gewünschten Stufenversetzung zusammenzuschließen. Mit $v_{mn} = 0$ erhalten wir dann für die Kräfte \mathbf{f}_{ij} in (35):

¹⁹ Hier ist, wenn nicht anders vermerkt, immer $\mathbf{f}_{(ij)(mn)} = \mathbf{f}_{(ij)(mn)} (u_{mn} - u_{ij} + v_{mn} - v_{ij})$.

3. für (i, j) in (R):

$$\mathbf{f}_{ij} = \sum_{m, n \geq 0} \{ \mathbf{A}_{(i-1, j)(mn)} - \mathbf{A}_{(ij)(mn)} \} \cdot \tilde{\mathbf{s}}_{mn} + d \sqrt{2} \sum_{m \leq -1, n < 0} \mathbf{A}_{(i-1, j)(mn)} \cdot \mathbf{e}_1 - \mathbf{f}'. \quad (36 c)$$

Wie schon am Schluß des § 2 vermerkt, klingen diese Kraftglieder mit wachsendem Abstand bei einem in x_3 -Richtung translationsinvarianten Problem schnell ab²⁰. Es genügt also, in (36 a) nur wenige $n < 0$, im ersten Glied von (36 c) nur wenige $n \geq 0$ zu berücksichtigen. Ebenso sind in (36 b) und im letzten Glied von (36 c) nur wenige Glieder für $m \geq 0$, bzw. $m \leq -1$ wesentlich von Null verschieden. Bei diesen ist zudem eine Summation über alle $n < 0$ möglich, so daß sie auf den betreffenden Punkt (i, j) als konstante Kraft einwirken.

Problematisch ist lediglich die zweite Summe in (36 a) und die erste in (36 c). An sich müßten darin alle der $n=0$ -Ebene benachbarten Punkte berücksichtigt werden. Bedenken wir aber, daß für größeren Abstand vom Versetzungskern die Gitterbausteine mit gleichem n sämtlich nahezu die gleiche

Auslenkung erfahren, so sehen wir, daß sich diese Glieder bei der Summation näherungsweise wegheben, mit Ausnahme einiger weniger Glieder in der Umgebung des Kerns.

Aus Gründen, die wir im nächsten Paragraphen erläutern wollen, ist es nötig, auch das zum vorliegenden Problem spiegelbildlich gelegene zu betrachten. Zu diesem Zweck müssen die beiden Halbebenen $m=0$, $n \leq -1$ und $m=\frac{1}{2}$, $n \leq -\frac{1}{2}$ entfernt werden. (35) bekommt dann die Form²¹:

$$\tilde{\mathbf{s}}_{mn} = \mathbf{B}_{(kn)(hj)}^L \cdot \mathbf{k}_{ij}^L, \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \text{wo } h=i, \quad k=m \quad & \text{in (O) und (R),} \\ h=i+1, \quad k=m+1 \quad & \text{in (L)} \end{aligned} \quad (37 a)$$

mit den Kräften:

1. für (i, j) in (O):

$$\mathbf{f}_{ij}^L = \sum_{m=0, 1/2, n < 0} \{ \mathbf{S}_{(ij)(mn)} - \mathbf{A}_{(ij)(mn)} \} \cdot \tilde{\mathbf{s}}_{ij} + \sum_{m \leq -1/2, n < 0} \{ \mathbf{A}_{(ij)(m+1, n)} - \mathbf{A}_{(ij)(mn)} \} \cdot \tilde{\mathbf{s}}_{mn}, \quad (38 a)$$

2. für (i, j) in (L):

$$\mathbf{f}_{ij}^L = \sum_{m, n \geq 0} \{ \mathbf{A}_{(i+1, j)(mn)} - \mathbf{A}_{(ij)(mn)} \} \cdot \tilde{\mathbf{s}}_{mn} - d \sqrt{2} \sum_{m \geq 1, n < 0} \mathbf{A}_{(i+1, j)(mn)} \cdot \mathbf{e}_1, \quad (38 b)$$

3. für (i, j) in (R):

$$\mathbf{f}_{ij}^L = d \sqrt{2} \sum_{m \leq -1/2, n < 0} \mathbf{A}_{(ij)(m+1, n)} \cdot \mathbf{e}_1. \quad (38 c)$$

In (38 a) – (38 c) sind die höheren Glieder nicht vermerkt. Sie sind gegebenenfalls zu berücksichtigen.

§ 8. Symmetrisierung

In (35) und (37) haben wir zwei Möglichkeiten für das Lösungssystem der Stufenversetzung:

$$\tilde{\mathbf{s}}_{mn} = \mathbf{B}_{(kn)(hj)}^E \cdot \mathbf{k}_{ij}^E \quad (39)$$

mit $E=R$ oder $E=L$,

wo wiederum die Beziehungen (35 a) oder entsprechend (37 a) für die Verknüpfung der Indizes zu

$$(B_{(mn)(0,0)})_{rs} = \alpha_2 \sum_{p=-\infty}^{\infty} [S(m, n, p)]_{rs} = \alpha_2 \sum_{p=-\infty}^{\infty} \begin{pmatrix} 65,22 - \frac{22,65 p^4}{r_{mnp}^5} + \frac{42,92 (m^4 - n^4)}{r_{mnp}^5} & ; & \frac{181,20 m n (m^2 + n^2)}{r_{mnp}^5} \\ 181,20 m n (m^2 + n^2) & ; & 65,22 - \frac{22,65 p^4}{r_{mnp}^5} - \frac{42,92 (m^4 - n^4)}{r_{mnp}^5} \end{pmatrix} \quad (41)$$

mit $r_{mnp} = \sqrt{2m^2 + 2n^2 + p^2}$, wenn $|m| \geq \frac{1}{2}$, $|n| \geq \frac{1}{2}$ (vgl. Anm. ²²).

²⁰ Es handelt sich um die Ableitungen der MADELUNG-Potentiale für Ionenreihen bzw. Ionenebenen.

²¹ Der Buchstabe L soll andeuten, daß es sich um das spiegelbildliche Problem handelt.

berücksichtigen sind. Wir wollen das System (39) für $E=R$ das Rechtssystem, für $E=L$ das Linkssystem nennen.

Der Tensor $\mathbf{B}_{(kn)(hj)}$ läßt sich gewinnen aus den drei Tensoren \mathbf{S}_0 , \mathbf{S}_1 , \mathbf{S}_2 der Fundamentalintegrale in (III) (36 a) – (36 b). Führt man in (III) (35) die Koordinatentransformation

$$x_1 = \bar{x}_1 + \bar{x}_2; \quad x_2 = -\bar{x}_1 + \bar{x}_2; \quad x_3 = \bar{x}_3 \quad (40)$$

ein, bezieht die Tensorkomponente auf die gestrichenen Achsen und summiert nach der Ersetzung der Koordinaten durch m, n, p über p , dann erhält man

²² m und n können nach § 7 (29) ganz- und halbzahlige Werte annehmen. p ist nur ganzzahlig.

Für $(m, n) = (0, 0)$ und $(m, n) = (\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2})$ müssen bei der Summation entsprechend (III) (36 a) und (36 b) die beiden Tensoren $\mathbf{S}_0 = \alpha_0 \mathbf{I}$ (\mathbf{I} = Einheitsensor) und $\bar{\mathbf{S}}_1 = \alpha_1 \mathbf{S}(m, n, p)$ berücksichtigt werden, so daß

$$\mathbf{B}_{(00)(00)} = \alpha_0 \mathbf{I} + \alpha_1 \sum_{p=1, -1} \mathbf{S}(0, 0, p) + \alpha_2 \sum_{\substack{p=-\infty \\ \neq -1, 0, 1}}^{\infty} \bar{\mathbf{S}}(0, 0, p) \quad (42)$$

und

$$\mathbf{B}_{(\pm \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2})(0, 0)} = \alpha_1 \bar{\mathbf{S}}(\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, 0) + \sum_{\substack{p=-\infty \\ \neq 0}}^{\infty} \mathbf{S}(\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, p) \quad (43)$$

wird. Durch Einführung von $m-i, n-j$ an Stelle von m, n erhalten wir den translationsinvarianten Tensor $\mathbf{B}_{(mn)(ij)}$. Wir erkennen aus (41), daß in $(\mathbf{B}_{(mn)(00)})_{11}$ und in $(\mathbf{B}_{(mn)(00)})_{22}$ das erste Glied bei der Summation nicht konvergiert. Dies ist eine charakteristische Schwierigkeit, die nur durch Ausnützung der Symmetrie unseres Problems bewältigt werden kann. Wir versuchen in (39) Kraftdipole zusammenzufassen.

Für das ebene Problem der Stufenversetzung bestehen folgende Symmetriebeziehungen:

$$1. \quad \bar{\mathbf{s}}_{mn, 1} = -\bar{\mathbf{s}}_{-mn, 1}, \quad \bar{\mathbf{s}}_{mn, 2} = \bar{\mathbf{s}}_{-mn, 2}. \quad (44)$$

Dies erkennt man unmittelbar aus Abb. 3.

$$2. \text{ Aus (36) und (38) folgt } \bar{\mathbf{f}}_{ij, 1}^R = -\bar{\mathbf{f}}_{-ij, 1}^L \quad \text{und} \quad \bar{\mathbf{f}}_{ij, 2}^R = \bar{\mathbf{f}}_{-ij, 2}^L. \quad (45)$$

3. Bei Benutzung der Verknüpfungsbeziehungen (35 a) und (37 a) erkennt man aus (41)

$$(\mathbf{B}_{(kn)(hj)}^R)_{11} = (\mathbf{B}_{(-kn)(-hj)}^L)_{11}, \quad (\mathbf{B}_{(kn)(hj)}^R)_{12} = -(\mathbf{B}_{(-kn)(-hj)}^L)_{12}, \quad (46 a)$$

$$(\mathbf{B}_{(kn)(hj)}^R)_{21} = -(\mathbf{B}_{(-kn)(-hj)}^L)_{21}, \quad (\mathbf{B}_{(kn)(hj)}^R)_{22} = (\mathbf{B}_{(-kn)(-hj)}^L)_{22}. \quad (46 b)$$

Es liegt nun nahe, mit Hilfe dieser Symmetriebeziehungen aus den unsymmetrischen Systemen R und L ein symmetrisches Gesamtsystem aufzubauen, in welchem die gewünschten Dipolglieder auftreten.

Bei der Summation über i und j in (39) soll vorläufig ($i=0, j \geq 0$), ($i=\pm \frac{1}{2}, j < 0$) und ($i=0, j < 0$) ausgeschlossen werden. Wir wollen weiterhin vereinbaren, daß im folgenden i nur positiv sein soll, also $i \geq 0$.

Die beiden Kräfte $\bar{\mathbf{f}}_{ij}$ und $\bar{\mathbf{f}}_{-ij}$ tragen zur Auslenkung $\bar{\mathbf{s}}_{mn}$ einen Anteil bei, den wir $\bar{\mathbf{s}}_{mn}^i$ nennen wollen. Die 1-Komponente dieses Auslenkungsanteils wird dann bei Benutzung des Systems R

$$\bar{\mathbf{s}}_{mn, 1}^i = \sum_{r=1, 2} \{ (\mathbf{B}_{(kn)(hj)}^R)_{1r} \bar{\mathbf{k}}_{ij, r}^R + (\mathbf{B}_{(kn)(-hj)}^R)_{1r} \bar{\mathbf{k}}_{-ij, r}^R \} \quad \text{mit (32 a)}. \quad (47 a)$$

Ebenso muß aber auch sein:

$$\bar{\mathbf{s}}_{mn, 1}^i = \sum_{r=1, 2} \{ (\mathbf{B}_{(kn)(hj)}^L)_{1r} \bar{\mathbf{k}}_{ij, r}^L + (\mathbf{B}_{(kn)(-hj)}^L)_{1r} \bar{\mathbf{k}}_{-ij, r}^L \} \quad \text{mit (34 a)}. \quad (47 b)$$

Addieren wir (47 a) und (47 b), und beachten wir (45) und (46 a), so können wir zusammenfassen zu

$$2 \bar{\mathbf{s}}_{mn, 1}^i = \sum_i \{ [(\mathbf{B}_{(kn)(hj)}^R)_{1r} - (\mathbf{B}_{(-kn)(hj)}^R)_{1r}] \bar{\mathbf{k}}_{ij, r}^R + [(\mathbf{B}_{(kn)(-hj)}^R)_{1r} - (\mathbf{B}_{(-kn)(-hj)}^R)_{1r}] \bar{\mathbf{k}}_{-ij, r}^R \} \quad (48)$$

mit (35 a) allein.

In (48) haben wir die gewünschten Dipolglieder. Bei einer Summation über p in (41) konvergieren die Differenzen in (45) in jedem Falle.

Vereinbaren wir weiterhin auch für m nur positive Werte, dann erhalten die Verknüpfungsbeziehungen (35 a) für das System R die Form:

$$\begin{aligned} \pm k &= \pm m, & \pm h &= \pm i & \text{in (O)}, \\ -k &= -m, & -h &= -i & \text{in (L)}, \end{aligned} \quad (49)$$

$$k = m - 1, \quad h = i - 1 \quad \text{in (R)}.$$

(48) muß für den praktischen Gebrauch selbstverständlich ausgeschrieben werden, d. h. h und k müssen mit Hilfe von (49) durch m und i ersetzt werden. Es genügt die Berechnung der $\bar{\mathbf{s}}_{mn, 1}^i$, da die anderen Auslenkungen spiegelbildlich dazu sind. Wir stellen die Indizes der Tensoren $\mathbf{B}_{(kn)(hj)}$ in der folgenden Tabelle zusammen:

	$\mathbf{B}_{(-kn)(hj)}$	$-\mathbf{B}_{(kn)(hj)}$	$\mathbf{B}_{(-kn)(-hj)}$	$-\mathbf{B}_{(kn)(-hj)}$
$n \geq 0, j \geq 0$	$(-m\ n)(i\ j)$	$(m\ n)(i\ j)$	$(-m\ n)(-i\ j)$	$(m\ n)(-i\ j)$
$n \geq 0, j < 0$	$(-m\ n)(i-1, j)$	$(m\ n)(i-1, j)$	$(-m\ n)(-i\ j)$	$(m\ n)(-i\ j)$
$n < 0, j \geq 0$	$(-m\ n)(i\ j)$	$(m-1, n)(i\ j)$	$(-m\ n)(-i\ j)$	$(m-1, n)(-i\ j)$
$n < 0, j < 0$	$(-m\ n)(i-1, j)$	$(m-1, n)(i-1, n)$	$(-m\ n)(-i\ j)$	$(m-1, n)(-i\ j)$

Für das Rechtssystem existiert \mathbf{f}_{ij} in $(i=0, j<0)$ bzw. $(i=-\frac{1}{2}, j<0)$ gar nicht. Da \mathbf{f}_{ij} aber für $(i=-\frac{1}{2}, j<0)$ im Linkssystem existiert, lassen sich für $(i=\frac{1}{2}, j<0)$ trotzdem die geforderten Dipolglieder in (47) aufstellen. Ebenso lassen sich die Punkte $(i=0, j \geq 0)$ in die Symmetriebetrachtung einbeziehen, so daß diese auch für die oben ausgeschlossenen Punkte gültig ist.

Etwas anders liegt der Fall für die Komponenten $\mathbf{s}_{mn,2}$. Hier lassen sich die Dipolglieder nicht mehr so geschickt zusammenbauen. Die $(B)_{21}$ konvergieren natürlich, so daß es keine Schwierigkeiten macht, den Anteil, den die Kraftkomponenten $\mathbf{f}_{ij,1}$ zu den Auslenkungen $\mathbf{s}_{mn,2}$ beitragen, auszurechnen. Für die Komponenten $(B)_{22}$ bleibt jedoch nichts anders übrig als geeignete $\mathbf{f}_{ij,2}$ zu suchen, die dem Betrage

nach ungefähr übereinstimmen, jedoch entgegengesetzte Richtungen besitzen. Jedenfalls lassen sich immer zwei Kombinationen aus solchen $\mathbf{f}_{ij,2}$ finden, welche die geforderten Eigenschaften besitzen, da sonst der Kristall nicht stabil wäre. In der nachfolgenden numerischen Berechnung werden wir uns auf wenige wesentliche Kraftkomponenten $\mathbf{f}_{ij,2}$ beschränken und die restlichen vernachlässigen. Die Diskussion dieses Problems wird, ebenso wie die weitere Konvergenzuntersuchung für eine notwendige Summation über n in (36b), auf eine nächste Arbeit verschoben.

Herrn Professor Dr. E. FUES danke ich herzlich für die freundliche Förderung dieser Arbeit. Besonders gilt mein Dank Herrn Dr. H. STUMPF, der durch seine stete Kritik diese Darstellung wesentlich beeinflusst hat.

Die Umwandlung des Cristobalits

Von O. KRISEMENT und G. TRÖMEL

Aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf

(Z. Naturforsch. 14 a, 912—919 [1959]; eingegangen am 29. August 1959)

The $\alpha \rightleftharpoons \beta$ inversion of cristobalite has been investigated by observing optically the transformation of a sufficiently great number of single crystals of microscopic size. The derived transformation-temperature-function (Mengenkurve) is in good agreement with data from microcalorimetric measurements. Additional information is obtained from the distribution of the transformation temperatures of individual crystals. The behavior of the $\alpha \rightleftharpoons \beta$ inversion is determined by the superposition of two effects: the Gaussian distribution of the temperatures, for which the free energies of α - and β -phases are equal, and the Gaussian distribution of values for the hysteresis.

Cristobalit ist eine der kristallinen Modifikationen des SiO_2 neben Quarz und Tridymit¹. Die Struktur dieser verschiedenen Kristallarten läßt sich durch eine Anordnung von SiO_4 -Tetraedern beschreiben, bei der jedes O-Atom zwei Tetraedern gemeinsam ist. Beim Cristobalit ändert sie sich im Temperaturgebiet zwischen 200° und 300°C von der kubischen Hochtemperaturform (α -Cristobalit) in die tetragonale Tieftemperaturform (β -Cristobalit). Dieser $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung entsprechende Umwandlungen sind auch beim Quarz und Tridymit bekannt. Eine vollständige Strukturbestimmung des Cristobalits gibt es bis heute nicht, in erster Näherung läßt sich

sein Gitter als eine 3-Schicht-Struktur darstellen^{2,3}. Die $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung hat große Ähnlichkeit mit der Martensitumwandlung von Metallen, bei der in sehr kurzer Zeit eine größere Anzahl von Atomen in neue Gleichgewichtslagen übergeht. Sehr kurze Zeit bedeutet schnell gegenüber Diffusionsvorgängen, und man spricht deshalb auch von diffusionslosen Umwandlungen.

In den früheren Arbeiten über die $\alpha - \beta$ -Umwand-

¹ W. EITEL, The Physical Chemistry of the Silicates, The University of Chicago Press, Chicago 1954.

² O. W. FLÖRKE, Ber. DKG 32, 369 [1955].

³ V. G. HILL u. R. ROY, J. Amer. Cer. Soc. 41, 532 [1958].