

Schicht weiter der Wand. Nach $1,5 \mu\text{sec}$ zeigt sich eine der bisherigen entgegengesetzte Phasenänderung. Bei $2,1 \mu\text{sec}$ im Augenblick der maximalen Pinch-Kontraktion, erfolgt eine sprunghafte Erhöhung der Plasmakonzentration an der Wand durch Strahlung aus der kontrahierten Plasmasäule; bei Entladungen in verunreinigtem Deuterium, die lichtstärker sind als solche in reinem Deuterium, leuchtet im Augenblick der maximalen Kontraktion das Plasma in Wandnähe auf. Die zweite Kontraktion zeigt sich auch am Mikrowellensignal (zwischen $2,5$ und $3,4 \mu\text{sec}$). Ab $3,4 \mu\text{sec}$ ist die kritische Schicht derart nahe der Wand, daß die turbulenten Prozesse nach etwa $4 \mu\text{sec}$, bei denen Plasma an die Gefäßwand geschleudert wird, wie Abb. 1 zeigt, das Meßsignal fast nicht verändern.

Nach dem Erreichen der kritischen Dichte bei $0,3 \mu\text{sec}$ nähert sich die kritische Schicht im wesentlichen der Gefäßwand. Bei $2,1 \mu\text{sec}$ ist die kritische Schicht der Gefäßwand so nah, daß eine weitere Annäherung keine merkbare Phasenänderung der reflektierten Welle mehr bewirken würde. Die Phasendifferenz zwischen $0,3$ und $2,1 \mu\text{sec}$ beträgt nicht ganz 3π . Demnach ist die kritische Schicht mit Elek-

tronendichten um 10^{13} cm^{-3} während der Pinch-Vorgänge innerhalb weniger Millimeter in der Nähe der Gefäßwand. Andererseits zeigt die gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und dynamischen Berechnungen, bei denen eine Kompression der gesamten Masse angenommen war⁴, daß bei der Pinch-Kontraktion ein wesentlicher Teil der Masse mitgeführt wird.

Während der Pinch-Vorgänge kann die $8,7 \text{ mm}$ -Welle nur wenige Millimeter in das Plasma eindringen, die beobachteten Phasenänderungen sind gering. Für eine Welle der doppelten Frequenz ist die kritische Dichte viermal höher, sie dringt tiefer in das Plasma ein. Mit Frequenzen von 35 , 70 und 140 GHz wäre man in der Lage, günstig drei kritische Schichten zeitlich zu verfolgen und so die Gültigkeit vermuteter Dichteprofile zu prüfen.

Mein Dank gebührt Herrn Prof. Dr. FÜNFER für die Anregung und Förderung dieser Arbeit und Herrn Dr. v. GIERKE, der die Durchführung der Untersuchungen mit Mitteln des Max-Planck-Institutes für Physik ermöglichte.

⁴ E. FÜNFER, G. LEHNER u. H. TUCZEK, Z. Naturforschg. **15 a**, 566 [1960].

Klassische nichtlineare Gitterstatik der Stufenversetzung. II: Berechnung

Von F. WAHL

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforschg. **15 a**, 983—993 [1960]; eingegangen am 8. Juli 1960)

Für eine Stufenversetzung im KCl-Kristall werden die Lagen der Gitterbausteine und die Verzerrungsenergie ausgerechnet. Die ermittelten Auslenkungen sind in einer Abbildung übersichtlich eingetragen. Die numerische Rechnung wird in den Grundzügen ausgeführt, aber nicht in allen Einzelheiten gebracht. Eine Anzahl mathematischer Hilfsmittel sind in den anschließenden Paragraphen zusammengestellt. Konvergenz- und Divergenzprobleme werden untersucht und die Ergebnisse diskutiert. Bei der Energieberechnung sind noch Einzelbetrachtungen notwendig.

Die vorliegende Arbeit enthält die numerische Berechnung einer Stufenversetzung im KCl-Kristall mit der Methode der nichtlinearen, klassischen Gitterstatik^{1,2}. Für die Stufenversetzung benutzen wir ein Modell³, dessen Vorteil für die numerische Rechnung in der einfachen Kräfteverteilung liegt, die wir erhalten, wenn wir das Gittergleichungssystem geeignet vorbehandeln. Diese Kräfteverteilung erzwingt

eine Stufenversetzungsstruktur, wie in Anm.³ gezeigt wurde.

Bei der Berechnung einer Versetzungskonfiguration interessieren im wesentlichen die Lage der Gitterbausteine und die Verzerrungsenergie. Zur Berechnung der Gleichgewichtslagen sind eine große Anzahl elementarer Rechnungen durchzuführen, die wir nicht in allen Einzelheiten angeben. Die dafür

¹ E. FUES u. H. STUMPF, Z. Naturforschg. **10 a**, 136 [1955]. Diese Arbeit wird mit (I) bezeichnet, die weiterhin aufgeführten Arbeiten jeweils mit der beigefügten römischen Ziffer.

² E. FUES, H. STUMPF u. F. WAHL, Z. Naturforschg. **13 a**, 962 [1958], (II).

³ F. WAHL, Z. Naturforschg. **14 a**, 901 [1959], (IV).



verwendete Kehrmatrix der idealen Gittermatrix ist für KCl bekannt⁴. Die weiteren, unbedingt notwendigen Hilfsmittel sind zusammengestellt in § 3 – § 5. Dagegen wurde Wert gelegt auf die qualitative Diskussion der Ergebnisse und die Untersuchung über das Konvergenzverhalten der durchgeführten Summationen bzw. Integrationen.

Für die Energieberechnung können wir uns unmittelbar auf die theoretischen Untersuchungen einer vorausgegangenen Arbeit stützen⁵. Die dort abgeleitete Formel zur Berechnung der Verzerrungsenergie einer Stufenversetzung ist sehr einfach zu handhaben, wenn man die Auslenkungen der Gitterpunkte im Kern der Versetzung und entlang der Gleitebene kennt. Die Kenntnis des gesamten Verschiebungsfeldes ist nicht notwendig. Für das Verhalten entlang der Gleitebene läßt sich aus den Gittergleichungen ohne viel Aufwand eine recht gute Näherung angeben. Wir führen in § 6 diese Berechnung in allen Einzelschritten durch, da das einfache Beispiel einen guten Einblick in die Verfahrensweise der numerischen Rechnung gewährt. Im Prinzip erfolgt die Berechnung der Kernausslenkungen genauso wie in diesem einfachen Fall.

Die große Anzahl der elementaren Rechenoperationen ließe sich sicherlich so formalisieren, daß sie von einer elektronischen Rechenmaschine übernommen werden könnten. Doch lohnt sich dies wohl nur, wenn für eine große Anzahl von Kristallen ähnlich gestörte Strukturen ermittelt werden sollen.

In unserem Fall ist der Rechenaufwand jedenfalls noch erträglich.

Ist das System der Gittergleichungen, das wir durch eine entsprechende Vorbehandlung für große Kristallbereiche linearisieren können, einmal aufgelöst, so lassen sich die Auslenkungen, die eventuell noch zusätzlich durch weitere Kräfte entstehen, sofort angeben. Daß dies für eine Theorie der Elektron-Gitterkopplung von großer Bedeutung ist, liegt auf der Hand. Der Wert des vorgeschlagenen Modells zur Berechnung der Stufenversetzung liegt gerade in der Möglichkeit, weitere Störkräfte ohne Neuberechnung der gesamten Versetzung auf einfache Weise zu berücksichtigen.

§ 1. Superposition der Kräfte

Zur Berechnung der Stufenversetzung verwenden wir die Ergebnisse von (IV). Die Formeln, die wir benötigen, stellen wir hier nochmals kurz zusammen.

Die wichtigste Beziehung lautet nach (IV) (39)

$$\tilde{s}_{mn} = \mathbf{B}_{(kn)(hj)}^E \tilde{f}_{ij}^E \quad (1)$$

mit den unter (IV) (35 a) und (37 a) angegebenen Verknüpfungsbeziehungen. (1) ist allerdings noch nicht brauchbar ohne die in (IV), § 8, durchgeführte Dipolbildung. Für die Auslenkungskomponente von \tilde{s}_{mn} in e_1 -Richtung benützen wir daher die Gleichung (48) aus (IV)

$$2 \tilde{s}_{mn,1}^i = \sum_{r=1,2} \{ [(B_{(kn)(hj)}^R)_{1r} - (B_{(-kn)(hj)}^R)_{1r}] \tilde{f}_{ij,r}^R + [(B_{(kn)(-hj)}^R)_{1r} - (B_{(-kn)(-hj)}^R)_{1r}] \tilde{f}_{-ij,r}^R \} \quad (2)$$

mit den Verknüpfungsbeziehungen (49) für h und k , die dort in der angeschlossenen Tabelle zusammengestellt wurden. Für die Auslenkungskomponente in e_2 -Richtung gilt das in (IV), § 8, am Schluß Gesagte. Da wir bei der numerischen Berechnung eine Schematisierung anstreben, benutzen wir auch für diese Komponente eine symmetrisierte Form, die sich von (2) nur durch das Pluszeichen zwischen den Tensorkomponenten unterscheidet, jedoch keine vollständige Zusammenfassung zu Dipolen mehr gestattet.

$$2 \tilde{s}_{mn,2}^i = \sum_{r=1,2} \{ [(B_{(kn)(hj)}^R)_{2r} + (B_{(-kn)(hj)}^R)_{2r}] \tilde{f}_{ij,r}^R + [(B_{(kn)(-hj)}^R)_{2r} + (B_{(-kn)(-hj)}^R)_{2r}] \tilde{f}_{-ij,r}^R \}. \quad (3)$$

Diese Formel läßt sich in gleicher Weise wie (IV) (48) aus (IV) (45) und (46) gewinnen.

Die Auslenkungen \tilde{s}_{mn} ergeben sich nun aus der Superposition der Formeln (2) und (3) für alle vorhandenen Kräfte \tilde{f}_{ij} , die wir aus (IV), § 7, entnehmen. Wir schreiben sie hier nochmals an:

$$1) \text{ Für } (i, j) \text{ in (O)} \quad \tilde{f}_{ij} = \sum_{\substack{n < 0 \\ m \neq 0, -\frac{1}{2}}} [\bar{\mathcal{R}}_{(ij)(mn)} - \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)} \cdot \tilde{s}_{ij}] + \sum_{m \geq \frac{1}{2}, n < 0} [\bar{\mathbf{A}}_{(ij)(m-1, n)} - \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(mn)}] \cdot \tilde{s}_{mn} - \tilde{f}^h, \quad (4a)$$

$$2) \text{ Für } (i, j) \text{ in (L)} \quad \tilde{f}_{ij} = -d \sqrt{2} \sum_{m \geq \frac{1}{2}, n < 0} \bar{\mathbf{A}}_{(ij)(m-1, n)} \cdot \mathbf{e}_1 - \tilde{f}^h, \quad (4b)$$

⁴ H. GROSS u. F. WAHL, Z. Naturforschg. **14 a**, 285 [1959], (III).

⁵ F. WAHL, Z. Naturforschg. **15 a**, 616 [1960] (V).

$$3) \text{ Für } (i, j) \text{ in (R)} \quad \bar{f}_{ij} = \sum_{m, n \geq 0} [\bar{A}_{(i-1, j)(mn)} - \bar{A}_{(ij)(mn)}] \cdot \bar{s}_{mn} + d \sqrt{2} \sum_{m \leq -1, n < 0} \bar{A}_{(i-1, j)(mn)} \cdot e_1 - \bar{f}^h. \quad (4c)$$

Die genaue Form der Vektoren $\bar{A}_{(ij)(mn)}$ und der Tensoren $\bar{A}_{(ij)(mn)}$ ist in § 3 angegeben. Da ihre Komponenten für das ebene Problem unserer Stufenversetzung aus HANKEL-Funktionen bestehen, klingen sie mit wachsendem Wechselwirkungsabstand $\sqrt{(m-i)^2 + (n-j)^2}$ sehr rasch ab. Aus den Formeln (4a–c) erkennt man daher, daß, abgesehen vom eigentlichen Kern der Versetzung selbst, Kräfte nur in unmittelbarer Umgebung der Trennungsfläche von Bereich (L) und (R) und Bereich (O) und (R) auftreten. Bei den ersteren handelt es sich um (4b) und das zweite Glied in (4c). Diese Anteile sind für festes i und beliebiges j konstant und können leicht angegeben werden. Dagegen hängen die übrigen Kräfte, die sich entlang der x_1 -Achse erstrecken und von der Form

$$[\bar{A}_{(ij)(m-1, n)} - \bar{A}_{(ij)(mn)}] \cdot \bar{s}_{mn} \quad (5)$$

sind, noch von den Auslenkungen selbst ab. Die Ausdrücke (2) und (3) sind daher miteinander gekoppelt, und wir erhalten bei ihrer Superposition ein lineares Gleichungssystem, wenn wir hier einmal von den wenigen Kräften höherer Ordnung absehen. Es ist eine Frage der Rechengenauigkeit, wieviel Auslenkungen wir in dieses Gleichungssystem einbeziehen wollen.

Für $\bar{s}_{mn} = \text{const}$ verschwindet (5) bei der Summation über (m, n) sogar ganz. Wir beschränken uns daher für unser Gleichungssystem auf die Berücksichtigung der Punkte

$$[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}], [-1, 0], [-1, -1], [-\frac{3}{2}, \frac{1}{2}], [-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}], \\ [-2, 0], [-\frac{5}{2}, -\frac{1}{2}], [0, 0], [\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}]. \quad (6)$$

Die zur \bar{x}_2 -Achse symmetrisch liegenden Punkte sind damit natürlich automatisch mitbestimmt. Nur für die ersten drei Punkte wollen wir beide Auslenkungskomponenten berücksichtigen. Für die übrigen berechnen wir nur $\bar{s}_{mn, 1}$ bzw. für die letzten beiden nur $\bar{s}_{mn, 2}$, da wir die Gleichgewichtslagen dieser Punkte aus Symmetriegründen auf der x_2 -Achse annehmen. Damit erhalten wir insgesamt zwölf Unbekannte für unser Gleichungssystem.

Im einzelnen sind nun die Größen $B_{(kn)(hj)}$ in (2) und (3) mit Hilfe der Indizesverknüpfungen (IV) (49) für die Wechselwirkungsabstände der oben erwähnten Punkte auszurechnen und in Tabellen zusammenzustellen. Auf die Dipolbildung in (2) und

die Konvergenzfragen gehen wir in § 4 und § 5 noch ein. Wir erwähnen hier nur, daß in (3) eine Divergenz nicht vermeidbar ist. Sie folgt aus der Tatsache, daß die Ausdrücke

$$\bar{f}_{ij} = -d \sqrt{2} \sum_{m \geq \frac{1}{2}, n < 0} \bar{A}_{(ij)(m-1, n)} \cdot e_1 \quad (7a)$$

$$\text{in (4b) und } d \sqrt{2} \sum_{m \leq -1, n < 0} \bar{A}_{(i-1, j)(mn)} \cdot e_1 \quad (7b)$$

in (4c) translationsinvariant in \bar{x}_2 -Richtung sind, und somit für einen beliebig ausgedehnten Kristall die $B_{(kn)(hj)}$ in (2) und (3) über j unbegrenzt summiert werden müssen. In (3) entsteht dadurch eine logarithmische Divergenz der \bar{x}_2 -Komponente $\bar{s}_{mn, 2}$, die sich nicht wie üblich durch eine Dipolbildung beseitigen läßt. Sie kann jedoch durch eine Nullpunktverschiebung des Gesamtsystems aus dem Zentrum heraus an den Rand des Kristalls verlegt werden. In § 6 werden wir dies noch näher ausführen.

Wie in (IV) am Schluß von § 8 vermerkt wurde, gelingt überdies eine Dipolbildung für die Komponenten $(B)_{22}$ nur, wenn zwei entgegengesetzt gleichgroße Kräfte $\bar{f}_{ij, 2}$ zur Verfügung stehen. Dies ist bei den Punkten $[0, 0]$ und $[\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}]$ der Fall. Die Kräfte, die an ihnen angreifen, sind gegenüber den $\bar{f}_{ij, 2}$ an den übrigen Punkten recht groß. Wir vernachlässigen die letzteren daher und beschränken uns auf den Kraftdipol für die angegebenen beiden Punkte.

Die ganze, einigermaßen umfangreiche numerische Rechnung zur Aufstellung des linearen Gleichungssystems, überspringen wir und erwähnen hier nur noch, daß nach Auflösung dieses Systems die nichtlinearen Kraftanteile zwischen den Punkten

$$[0, 0], [\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}], [-1, -1], [1, -1] \quad (8)$$

durch Iteration berücksichtigt wurden. Zur Berechnung der Auslenkungen weiterer Punkte genügt es nun, die aus den schon berechneten Auslenkungen bestimmbar Kräfte \bar{f}_{ij} in die entsprechenden Ausdrücke (2) und (3) einzusetzen. Eine systematische Zusammenstellung erleichtert auch hier wieder die Arbeit. Auf diese Weise wurden zur Vervollständigung und Abrundung des Bildes der Auslenkungen im Kern der Stufenversetzung noch zusätzlich folgende Punkte berechnet:

$$[-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}], [-\frac{3}{2}, \frac{3}{2}], [0, 1], [-1, 1], [-2, 1], \\ [-2, -1], [-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}], [-1, -2], [-2, -2] \quad (9)$$

und damit auch die zur \bar{x}_2 -Achse symmetrischen Punkte.

§ 2. Qualitative Diskussion der Ergebnisse

Nach Auflösung des Gleichungssystems und Durchführung der erwähnten Iteration für die vier Punkte (8), ergibt sich die Versetzungsstruktur wie in Abb. 1 angegeben. Um die Übersicht zu erleichtern, sind die Ionen, ihren neuen Gleichgewichtslagen entsprechend, als Kreise eingezeichnet. Die Verschiebung aus der Ausgangslage ist gekennzeichnet, ihre berechneten Komponenten sind in die Kreise eingetragen, oben die \bar{x}_1 -Komponente, unten die \bar{x}_2 -Komponente, soweit diese berechnet wurde. Der Durchmesser der Kreise wurde gleich d gewählt, so daß man durch einen einfachen Blick Zusammenpressungen und Aufweitungen im Gitter erkennen kann.

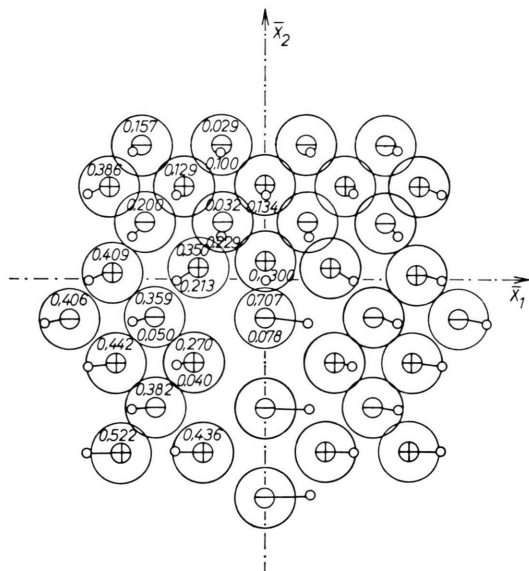


Abb. 1. Stufenversetzung im KCl-Kristall. Die Auslenkungen sind auf d bezogen. Die oberen Ziffern in den Kreisen sind die \bar{x}_1 -Komponenten, die unteren die \bar{x}_2 -Komponenten. Der Radius der Kreise ist $d/2$.

Die Anlagerung der Ionenreihe $[\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}]$ an $[0, 0]$ ist auf Grund der Ladungsverteilung in der Umgebung verständlich. Ob diese Lage stabil ist, läßt sich allerdings mit unserer durchgeführten Berechnung nicht entscheiden, da wir eine symmetrische Lage der Gitterbausteine von Anfang an postuliert und in die Rechnung eingeführt hatten. Zur Vermeidung der Divergenzen sind wir nämlich auf eine solche Symmetrisierung angewiesen, es sei denn, wir wür-

den geeignete Linearkombinationen der Kräfte aufsuchen, die sich gegenseitig aufheben. Das aber ist sehr mühsam und erschwert die Rechnung außerordentlich. Das gleiche gilt natürlich für den Punkt $[\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}]$, eventuell auch noch für $[\frac{1}{2}, -\frac{5}{2}]$. Es wäre durchaus möglich, daß diese Punkte sich nicht auf der Symmetrieachse halten, sondern sich links bzw. rechts an die benachbarten Ionen anlagern würden. Wir wollen hier diese Frage offen lassen und nach dem von HUNTINGTON gegebenen Modell eine symmetrische Anordnung als realisierbar ansehen.

Mit Sicherheit ist jedoch eine größere Verschiebung der Ionen $[-1, -1]$ und $[1, -1]$, die man auf den ersten Blick erwarten würde, instabil. Eine mittlere Lage zwischen vier regelmäßig angeordneten, entgegengesetzt geladenen Ionen ist labil, solange die Abstoßungskräfte nicht wesentlich in Erscheinung treten können. Die einseitige Anlagerung an $[-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}]$ und $[-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}]$ bzw. $[\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}]$ und $[\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}]$ ist also verständlich. Eine Berücksichtigung nichtlinearer Kräfte in der Kopplung für die in Frage kommenden Punkte hat so gut wie keinen Einfluß auf ihre Gleichgewichtslage. Überraschenderweise wird die Verschiebung nach innen, die man erwartet, gerade wieder durch die gleichzeitige Änderung der Kraftverhältnisse an der Ionenreihe $[\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}]$ kompensiert.

Die Lage der beiden Punkte $[-1, 0]$ und $[1, 0]$ ist dagegen bestimmt nicht ganz richtig, da die Abstoßungskräfte zu den Ionenreihen $[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ bzw. $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ bei dieser starken Überlappung schon sehr groß werden. Sie gibt daher nur das lineare Spannungsverhältnis zwischen den Punkten wieder. Eine Berücksichtigung nichtlinearer Kräfte würde hier sicher noch eine kleine Änderung hervorrufen, doch wurde dies nicht durchgeführt.

Die Divergenz in \bar{x}_2 -Richtung ist, wie schon in § 1 erwähnt, durch eine Koordinatenverschiebung an den Rand des Kristalls verlegt worden⁶. Die Auslenkungsdifferenzen werden dadurch nicht beeinflusst. Wie zu erwarten war, werden die beiden Punkte $[0, 0]$ und $[\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}]$ sehr stark auseinandergedrückt.

Interessant ist die starke Aufweitung unterhalb der \bar{x}_1 -Achse, doch dürfte der Zusammenschluß, dem Verlauf der Kopplungsgrößen $(B)_{11}$ in den aufgestellten Tabellen zufolge, spätestens nach ungefähr $10d$, vom Nullpunkt aus gerechnet, vollzogen sein. Dies entspricht etwa sechs bis sieben Ionen in Diagonaleihe.

⁶ Siehe § 6.

§ 3. Kräfte und Potentiale

In den Kräften (4 a–c) treten Glieder der Form ⁷

$$\bar{\mathcal{R}}_{(ij)(mn)} = \sum_p \mathcal{R}_{(ij0)(mnp)} \quad \text{und} \quad \bar{\mathcal{A}}_{(ij)(mn)} = \sum_p \mathcal{A}_{(ij0)(mnp)} \quad (10)$$

auf. Sie bestehen aus den ersten bzw. zweiten Ableitungen der aufsummierten Ionenpotentiale einer alternierenden Ionenreihe. Die kurzreichenden Ersatzpotentiale für die Abstoßung ⁸ sind mit einbezogen.

Das von MADELUNG ⁹ aufsummierte Potential für eine Ionenreihe lautet für unseren Fall ¹⁰

$$V_{\text{im}} = \frac{2 i \pi E}{d} \sum_{l=1}^{\infty} H_0 \left(\frac{i \pi (2l-1) r_{\text{im}}}{d} \right) \quad (11)$$

mit $r_{\text{im}} = d \sqrt{(i-m)^2 + (j-n)^2}$ und der HANKEL-Funktion nullter Ordnung H_0 .

Der Tensor $\bar{\mathcal{A}}_{(ij)(mn)}$ wird ¹¹

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{A}}_{(ij)(mn)} = \frac{1}{d} & \left(\frac{(j-n)^2}{\sqrt{2} \sqrt{(i-m)^2 + (j-n)^2}} \frac{d}{dr_{\text{im}}} + \frac{(i-m)^2}{(i-m)^2 + (j-n)^2} \frac{d^2}{dr_{\text{im}}^2} \right. \\ & \times \left. \frac{(i-m)(j-n)}{(i-m)^2 + (j-n)^2} \frac{d^2}{dr_{\text{im}}^2} - \frac{(i-m)(j-n)}{\sqrt{2} \sqrt{(i-m)^2 + (j-n)^2}} \frac{d}{dr_{\text{im}}} \right. \\ & \times \left. \frac{(i-m)(j-n)}{(i-m)^2 + (j-n)^2} \frac{d^2}{dr_{\text{im}}^2} - \frac{(i-m)(j-n)}{\sqrt{2} \sqrt{(i-m)^2 + (j-n)^2}} \frac{d}{dr_{\text{im}}} \right. \\ & \times \left. \frac{(i-m)^2}{\sqrt{2} \sqrt{(i-m)^2 + (j-n)^2}} \frac{d}{dr_{\text{im}}} + \frac{(j-n)^2}{(i-m)^2 + (j-n)^2} \frac{d^2}{dr_{\text{im}}^2} \right) U_{\text{im}}. \quad (15) \end{aligned}$$

In (7 a) und (7 b) treten Summationen über ganze Gitterblöcke auf. Es genügt dabei im allgemeinen schon die Berücksichtigung von ein oder zwei Netzebenen des betreffenden Gitterblocks, da die Potentiale von Netzebenen, die mit positiven und negativen Ladungen besetzt sind, exponentiell abklingen. Für unser Problem sind die Potentiale von der Form ¹²

$$V_{\text{im}} = \frac{E}{2 d^2 \sqrt{2}} \sum_l (\text{ung}) \sum_s \frac{1}{k_{ls}} e^{-2\pi k_{ls}(i-m) d \sqrt{2}} \cos(2\pi s(j-n)) + \frac{4E}{d \sqrt{2}} \sum_l \frac{1}{l} e^{-\pi \sqrt{2} l(i-m)} \quad (16)$$

mit

$$k_{ls} = \sqrt{\frac{l^2}{4 d^2} + \frac{s^2}{2 d^2}}.$$

Durch Addition des entsprechenden Abstoßungspotentials und Bildung der notwendigen Ableitungen lassen sich die Kräfte (7) leicht herleiten.

§ 4. Berechnung der Tensorkomponenten $(\mathbf{B})_{rs}$

Die Reduktion auf das ebene Problem der Stufenversetzung erfordert, wie schon in (IV), § 1, formuliert, in der Kehrmatrix (IV) (41) eine Summation über den Index p für die einzelnen Glieder in \bar{x}_3 -Richtung. Wir wollen diese Summation hier nachtragen.

⁷ Siehe (IV), § 1.

⁸ Siehe (III), § 2.

⁹ E. MADELUNG, Phys. Z. **19**, 524 [1918].

¹⁰ Die deutschen Indizes i, m repräsentieren jeweils zwei lateinische, also $i = (i, j)$, $m = (m, n)$.

Die Ableitungen erster und zweiter Ordnung sind:

$$\frac{dV}{dr_{\text{im}}} = \frac{2 \pi^2 E}{d^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l-1) H_1 \left(\frac{i \pi (2l-1) r_{\text{im}}}{d} \right), \quad (12 a)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 V_{\text{im}}}{d^2 r_{\text{im}}} = \frac{2 \pi^2 E}{d^3} \sum_{l=1}^{\infty} (2l-1) & \left\{ -\frac{d}{r_{\text{im}}} H_1 \left(\frac{i \pi (2l-1) r_{\text{im}}}{d} \right) \right. \\ & \left. + i \pi (2l-1) H_0 \left(\frac{i \pi (2l-1) r_{\text{im}}}{d} \right) \right\} \quad (12 b) \end{aligned}$$

mit H_0 und H_1 als HANKEL-Funktionen nullter und erster Ordnung. Bei der Summation genügt meist schon das erste Glied.

Für das Abstoßungspotential benutzen wir

$$W_{\text{im}} = \frac{e^2 \alpha_M d^{11}}{72 r_{\text{im}}^{12}}. \quad (13)$$

Mit $U_{\text{im}} = V_{\text{im}} + W_{\text{im}}$ als Gesamtpotential für eine alternierende Ionenreihe läßt sich nun $\bar{\mathcal{R}}_{(ij)(mn)}$ bilden durch

$$\bar{\mathcal{R}}_{\text{im}} = -\nabla_{\text{im}} U_{\text{im}} \quad (14)$$

Wir ersetzen zweckmäßigerweise für größere Abstände vom Aufpunkt die Summation durch die Integration und berücksichtigen nur eine Anzahl benachbarter Glieder diskret, da dieselben eventuell statt mit α_2 mit α_0 oder α_1 multipliziert werden müssen ¹³. In Frage kommen die vier folgenden Integrationen ¹⁴:

¹¹ Auf das halbzahlige System (IV), (40), bezogen.

¹² $\sum_l (\text{ung})$ bedeutet Summation nur über ungerade l .

¹³ Siehe Einzelkraftberechnung in (III).

¹⁴ Die Summation p nicht über die diskreten Glieder.

$$1) \quad \alpha_2 \sum_p \frac{65,22}{r_{mnp}} = 65,22 \alpha_2 \int \frac{d\bar{x}_3}{\sqrt{2m^2 + 2n^2 + \bar{x}_3^2}}. \quad (17)$$

Hier ist der Summationsindex p durch die kontinuierliche Variable \bar{x}_3 ersetzt worden. Das Ergebnis ist

$$\int \frac{d\bar{x}_3}{\sqrt{2m^2 + 2n^2 + \bar{x}_3^2}} = \log(\bar{x}_3 + \sqrt{2m^2 + 2n^2 + \bar{x}_3^2}). \quad (18)$$

Wählt man als obere Grenze ∞ , so divergiert, wie schon in (IV), § 8, erwähnt, das Integral. Durch die dort besprochene Dipolbildung umgeht man diese Schwierigkeit, da sich dann die Werte für die obere Grenze gegenseitig wegheben. Sie brauchen unter dieser Voraussetzung nicht mehr mitgeführt zu werden. Wir haben also, wenn wir als untere Integrationsgrenze die noch nicht festgelegte Größe $\bar{x}_{3,0}$ verwenden¹⁵,

$$\alpha_2 \sum_p \frac{65,22}{r_{mnp}} = -2 \cdot 65,22 \alpha_2 \log(\bar{x}_{3,0} + \sqrt{2m^2 + 2n^2 + \bar{x}_{3,0}^2}), \quad (19)$$

$$\begin{aligned} 2) \quad -22,65 \alpha_2 \sum_p \frac{p^4}{r_{mnp}^5} &= -45,30 \alpha_2 \int_{\bar{x}_{3,0}}^{\infty} \frac{\bar{x}_3^4 d\bar{x}_3}{\sqrt{2m^2 + 2n^2 + \bar{x}_3^2}^5} \\ &= -45,30 \alpha_2 \left\{ -\frac{4}{3} - \log(\bar{x}_{3,0} + \sqrt{2m^2 + 2n^2 + \bar{x}_{3,0}^2}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\bar{x}_{3,0}}{\sqrt{2m^2 + 2n^2 + \bar{x}_{3,0}^2}} + \frac{1}{3} \frac{\bar{x}_{3,0}}{\sqrt{2m^2 + 2n^2 + \bar{x}_{3,0}^2}^3} \right\}. \quad (20) \end{aligned}$$

Hier sind wiederum die divergenten Bestandteile weggelassen, da sie bei Dipolbildung verschwinden.

$$3) \quad 42,92 \alpha_2 \sum_p \frac{m^4 - n^4}{r_{mnp}^5} = 85,84 \alpha_2 (m^4 - n^4) \int_{\bar{x}_{3,0}}^{\infty} \frac{d\bar{x}_3}{\sqrt{2m^2 + 2n^2 + \bar{x}_3^2}^5} \quad (21)$$

$$= 85,84 \alpha_2 (m^4 - n^4) \left\{ \frac{1}{6(m^2 + n^2)^2} - \frac{1}{6(m^2 + n^2)} \frac{\bar{x}_{3,0}}{\sqrt{2m^2 + 2n^2 + \bar{x}_{3,0}^2}^3} - \frac{1}{6(m^2 + n^2)^2} \frac{\bar{x}_{3,0}}{\sqrt{2m^2 + 2n^2 + \bar{x}_{3,0}^2}} \right\},$$

$$4) \quad 181,20 \alpha_2 \sum_p \frac{m n (m^2 + n^2)}{r_{mnp}^5}.$$

Das Ergebnis ist hier bis auf einen Faktor dasselbe wie bei (21). Wir wählen für die numerische Berechnung in der Umgebung des Aufpunkts $\bar{x}_{3,0} = 2,5$. Die restlichen Glieder innerhalb des Intervalls $\langle 0 | 2, 5 \rangle$ werden diskret summiert.

§ 5. Summation der Tensorkomponenten $(B)_{rs}$ über j

In § 1, im Anschluß an die Gl. (7), erwähnten wir eine Summation der Tensorkomponenten $(B)_{rs}$ über j , da sich in größerem Abstand vom Kern die Kräfte auf die konstanten Ausdrücke (7) reduzieren. Bei der Be-

rechnung der Auslenkungen können somit für weite Bereiche die Kräfte in (2) bzw. (3) vorgezogen und die Tensorkomponenten auch über j summiert werden. Wir wollen hier ebenfalls die Summation teilweise durch eine Integration ersetzen und wie in § 4 die Konvergenz untersuchen.

Wir haben nun unmittelbar die Integrale (17) bis (22) auch über n , d. h. über \bar{x}_2 weiterzuintegrieren. Dabei begnügen wir uns bei diesen Formeln mit $\bar{x}_{3,0} = 0$, da wir jederzeit in der unmittelbaren Umgebung des Aufpunkts eine Anzahl der für diskrete n berechneten Glieder aus § 4 hinzuaddieren können. Es sind die folgenden Integrationen durchzuführen:

$$\begin{aligned} 1) \quad 65,22 \alpha_2 \sum_{n,p} \frac{1}{r_{mnp}} &= -130,44 \alpha_2 \int_{\bar{x}_{2,0}}^{\infty} \log \sqrt{2m^2 + 2\bar{x}_2^2} d\bar{x}_2 \\ &= -130,44 \alpha_2 \left\{ \bar{x}_2 \log \sqrt{2m^2 + 2\bar{x}_2^2} - \bar{x}_2 + |m| \arctg \frac{|\bar{x}_2|}{|m|} \right\} \Big|_{\bar{x}_{2,0}}^{\infty}. \quad (24) \end{aligned}$$

Hier divergiert wiederum der Logarithmus für die obere Grenze, doch läßt sich durch eine einfache Grenzbetrachtung zeigen, daß sich dieser Anteil bei Dipolbildung heraushebt.

$$2) \quad -22,65 \alpha_2 \sum_{n,p} \frac{p^4}{r_{mnp}^5} = 45,30 \alpha_2 \int_{\bar{x}_{2,0}}^{\infty} \log \sqrt{2m^2 + 2\bar{x}_2^2} d\bar{x}_2 \quad (25)$$

wie bei (24).

¹⁵ Der Faktor 2 auf der rechten Seite stammt von der Integration zwischen $-\bar{x}_{3,0}$ und $-\infty$.

$$\begin{aligned}
 3) \quad 42,92 \alpha_2 \sum_{n,p} \frac{m^4 - n^4}{r_{mnp}^5} &= 14,31 \alpha_2 \int_{\bar{x}_{2,0}}^{\infty} \frac{m^4 - \bar{x}_2^4}{(m^2 + \bar{x}_2^2)^2} d\bar{x}_2 \\
 &= 14,31 \alpha_2 \left\{ 2 \left| m \right| \arctg \frac{\left| \bar{x}_2 \right|}{\left| m \right|} - \left| \bar{x}_2 \right| \right\} \Big|_{\bar{x}_{2,0}}^{\infty} = 28,63 \alpha_2 \left\{ \left| m \right| \frac{\pi}{2} - \left| m \right| \arctg \frac{\left| \bar{x}_{2,0} \right|}{\left| m \right|} \right\},
 \end{aligned} \quad (26)$$

letzteres wiederum nur bei Dipolbildung.

$$4) \quad 181,2 \alpha_2 \sum_{n,p} \frac{m n (m^2 + n^2)}{r_{mnp}^5} = 60,4 \alpha_2 m \int_{\bar{x}_{2,0}}^{\infty} \frac{\bar{x}_2 d\bar{x}_2}{(m^2 + \bar{x}_2^2)} = 30,2 \alpha_2 m \log(m^2 + \bar{x}_{2,0}^2) \Big|_{\bar{x}_{2,0}}^{\infty}.$$

Dies ist das einzige Glied, bei dem durch Dipolbildung keine Konvergenz erreicht werden kann, da der Faktor m vor dem Logarithmus bei den beiden Gliedern, aus dem der Dipol gebildet werden soll, verschieden ist. Für diese Komponente haben wir daher eine logarithmische Divergenz zu erwarten. Durch eine einheitliche Nullpunktverschiebung läßt sie sich vom Kern der Versetzung an den Rand des Kristalls verlegen, wie wir im nächsten Paragraphen noch ausführen wollen.

§ 6. Verhalten in größerem Abstand vom Kern

Man kann sich für das Verhalten der Auslenkungen außerhalb des Kerns der Versetzung sehr leicht einen Überblick verschaffen, wenn man annimmt, daß in den Kraftgleichungen (4) nur noch die Ausdrücke (7) von Bedeutung sind. Dann reduziert sich die Anzahl der Linearkombinationen (2) bzw. (3) außerordentlich. Berücksichtigen wir die Verknüpfungsbeziehungen (IV) (49), so erhalten wir die Auslenkungskomponente $s_{-mn,1}$ ¹⁶

1) für die Punkte des Bereiches (0) durch

$$\begin{aligned}
 2 s_{-mn,1} &= \mathfrak{f}_{(1/2)} \sum_j \{ (B_{(-m+1/2, n-j)(0,0)})_{11} - (B_{(m+1/2, n-j)(0,0)})_{11} \} + \mathfrak{f}_{(1)} \sum_j \{ (B_{(-m, n-j)(0,0)})_{11} - (B_{(m, n-j)(0,0)})_{11} \} \\
 &+ \mathfrak{f}_{(-1)} \sum_j \{ (B_{(-m+1, n-j)(0,0)})_{11} - (B_{(m+1, n-j)(0,0)})_{11} \} + \mathfrak{f}_{(-3/2)} \sum_j \{ (B_{(-m+3/2, n-j)(0,0)})_{11} - (B_{(m+3/2, n-j)(0,0)})_{11} \},
 \end{aligned} \quad (28)$$

2) für die Punkte des Bereiches (L) durch

$$\begin{aligned}
 2 s_{-mn,1} &= \mathfrak{f}_{(1/2)} \sum_j \{ (B_{(-m+1/2, n-j)(0,0)})_{11} - (B_{(m-1/2, n-j)(0,0)})_{11} \} + \mathfrak{f}_{(1)} \sum_j \{ (B_{(-m, n-j)(0,0)})_{11} - (B_{(m-1, n-j)(0,0)})_{11} \} \\
 &+ \mathfrak{f}_{(-1)} \sum_j \{ (B_{(-m+1, n-j)(0,0)})_{11} - (B_{(m, n-j)(0,0)})_{11} \} + \mathfrak{f}_{(-3/2)} \sum_j \{ (B_{(-m+3/2, n-j)(0,0)})_{11} - (B_{(m+1/2, n-j)(0,0)})_{11} \}.
 \end{aligned} \quad (29)$$

Aus den Integralen des § 5 läßt sich $\sum_j (B_{(m, n-j)(0,0)})_{11}$ berechnen zu¹⁷

$$\sum_j (B_{(m, n-j)(0,0)})_{11} = 56,51 \alpha_2 \left\{ -\left| m \right| \frac{\pi}{2} + \left| m \right| \arctg \frac{n + \frac{1}{2}}{\left| m \right|} \right\} + 85,14 \alpha_2 (n + \frac{1}{2}) \log \sqrt{2 m^2 + 2 (n + \frac{1}{2})^2}. \quad (30)$$

Die Kräfte \mathfrak{f}_l erhalten wir aus den Ausdrücken (7) zu

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{f}_{(1/2)} &= \sum_n \bar{A}_{(1/2, n)(0,0)} \cdot \mathfrak{e}_1 d \sqrt{2}, & \mathfrak{f}_{(1)} &= \sum_n \bar{A}_{(1, n)(0,0)} \cdot \mathfrak{e}_1 d \sqrt{2}, \\
 \mathfrak{f}_{(-1)} &= - \sum_n \bar{A}_{(-1, n)(0,0)} \cdot \mathfrak{e}_1 d \sqrt{2}, & \mathfrak{f}_{(-3/2)} &= - \sum_n \bar{A}_{(-3/2, n)(0,0)} \cdot \mathfrak{e}_1 d \sqrt{2}.
 \end{aligned} \quad (31)$$

Da wir für die Energieberechnung später die Auslenkungen $s_{(m,0)}$ und $s_{(m, -1/2)}$ benötigen¹⁸, geben wir sie hier gleich an. In guter Näherung ist

$$s_{(m,0),1} = d \left\{ 0,145 \left[\log \frac{m - \frac{1}{2}}{m + \frac{1}{2}} + \log \frac{m+1}{m-1} \right] + 0,008 \log \frac{m + \frac{3}{2}}{m - \frac{3}{2}} - \frac{1}{4} \sqrt{2} \right\} \quad \text{und} \quad s_{(m, -1/2),1} = -\frac{1}{4} \sqrt{2} d. \quad (32, 33)$$

Diese Näherungen gelten schon ungefähr von $m=5$ ab. Ersetzt man in (28) und (29) die Komponenten $(B)_{11}$ durch die Komponenten $(B)_{21}$ und ändert, wie in Formel (3) angegeben, alle Minus in Plus, dann erhalten wir

¹⁶ Alle Indizes m seien nur positiv. Siehe dazu (IV), § 8.

¹⁷ Die divergenten Anteile, die bei der Dipolbildung in (18) und (24) herausfallen, sind in (30) nicht mehr aufgeführt.

¹⁸ $s_{(mn),1} = -s_{(-mn),1}$ aus Symmetriegründen.

die Ausdrücke für die Auslenkungen $s_{(-mn), 2}$. Dabei wird nach (27)

$$\sum_j (B_{(m, n-j)(00)})_{21} = 30,2 \alpha_2 m \log(m^2 + \bar{x}_2^2) \Big|_{\frac{1}{2}+n}^R. \quad (34)$$

Wie erwähnt, lassen sich hier keine Dipole bilden, welche die Divergenz für $R \rightarrow \infty$ beseitigen könnten. Bilden wir z. B.

$$\sum_j \{ (B_{(-m, n-j)(00)})_{21} + (B_{(m+1, n-j)(00)})_{21} \} = 30,2 \alpha_2 \{ (m+1) \log[(m+1)^2 + \bar{x}_2^2] - m \log(m^2 + \bar{x}_2^2) \} \Big|_{\frac{1}{2}+n}^R, \quad (35)$$

so verbleibt für die obere Grenze

$$\log \frac{[(m+1)^2 + R^2]^{m+1}}{[m^2 + R^2]^m} \rightarrow 2 \log R. \quad (36)$$

Wir werden daher zweckmäßigerweise von allen Größen (34) den divergenten Anteil $2 \log R + \text{const}$ subtrahieren, was einer Koordinatenverschiebung des Nullpunkts unseres Bezugssystems gleichkommt¹⁹. Nach Ausführung dieser Operation finden wir z. B. für die Auslenkungskomponente $s_{(m, -1/2), 2}$, die wir für die Energieberechnung benötigen, in guter Näherung

$$s_{(m, -1/2), 2} = -0,103 \{ 2 + 2 \log(m-1) \} - 0,006 \{ 6 + 2 \log(m-1) + 3 \log(m - \frac{3}{2}) + \log(m + \frac{1}{2}) \} + 0,400. \quad (37)$$

Diese Formel gilt ebenfalls wie (32) schon für kleines m .

§ 7. Abschirmung durch Elektronenhüllenpolarisation

Wir haben noch zwei Bemerkungen zu machen. Die eine ist prinzipieller Natur, die andere für die numerische Berechnung von Wichtigkeit. Sie betreffen beide die Abschirmung der Kräfte durch die Elektronendipole an den Ionen. Wollen wir diese in unserer Rechnung berücksichtigen, so haben wir alle elektrischen Potentiale bzw. deren Ableitungen in § 3 mit $1/n^2$ zu multiplizieren. Da wir aber nach (III), § 7, annehmen, daß eine Polarisation der Elektronenhüllen nur durch Auslenkung der Ionen aus den Ideallagen des Gitters erzeugt werden kann, gilt eine solche Abschirmung nicht für die Größen $\bar{R}_{(ij)(mn)}$ im ersten Glied von (4 a). Nach (IV) (13) wurden sie addiert, um den idealen Aufbau der Gittermatrix zu sichern. Eine Abschirmung betrifft erst die Größen $A_{(ij)(mn)}$.

Weiterhin haben wir noch die α_i der Kehrmatrix in (III) näher zu betrachten. Die Ergebnisse (III) (56) bei der Einzelkraftberechnung unter Einschluß der Elektronenhüllenpolarisation sind, wie dort vermerkt, sehr unbefriedigend. Man kann aber speziell α_2 durch eine weitere Bedingung sehr einfach berechnen, und zwar durch die Forderung, daß sich ein vollkommen aufgeschlitzter Kristall (Abb. 2) bei freier Beweglichkeit der Teilblöcke allein durch die Gitterkräfte wieder vollständig und regelmäßig schließen muß. Nun ergibt die Integration der Kehrmatrixkomponenten in § 5 über eine ganze Netzebene tatsächlich auch eine gleichgroße Verschiebung für alle Punkte eines Gitterblocks. Benützen wir also, um für eine solche Rechnung im linearen Bereich zu bleiben, das Translationstheorem aus (IV), § 2, so läßt

sich α_2 einfach durch die Forderung bestimmen, daß jede zum Spalt parallele Netzebene gerade die Verschiebung der halben Spaltbreite erleiden muß²⁰.

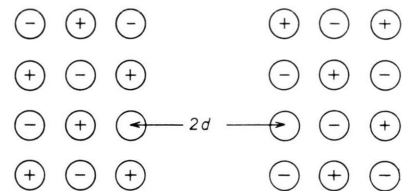


Abb. 2.

Setzt man den ermittelten Wert in (III) (55) ein, so erhält man aus dem System für drei Unbekannte drei Systeme mit zwei Unbekannten. Die Lösungspaare mitteln wir und erhalten dann das Ergebnis:

$$\alpha_0 = -0,238; \quad \alpha_1 = -0,154 \cdot 10^{-2};$$

$$\alpha_2 = -0,204 \cdot 10^{-2} \left[\frac{d^2}{e^2} \right]. \quad (38 a)$$

Macht man dieselbe Rechnung für einen um 45° gedrehten Spalt im Ionenkristall, dann stellt sich für α_2 ein um 23% kleinerer Wert heraus. Hier zeigt sich vermutlich, daß die Anisotropie bei der Einzelkraftberechnung in (III) durch die Benutzung von nur drei Funktionen aus dem vollständigen Funktionensystem zu wenig berücksichtigt wurde. Da unsere Stufenversetzung den zweiten Fall mit einem um 45° gedrehten Spalt repräsentiert, benutzen wir das kleinere Ergebnis für α_2 . α_0 und α_1 tragen bei den Summationen für unser ebenes Problem nicht allzuviel bei und werden der Einfachheit halber

¹⁹ Zur Gewährleistung des Anschlusses an die diskret berechneten Punkte im Kern läßt sich die Konstante noch geeignet wählen.

²⁰ Im Fall des Ionenkristalls müssen zwei Netzebenen herausgenommen werden, damit beim Zusammenschluß der beiden Hälften die Ladungsneutralität gewahrt bleibt.

gleichmäßig mitverkleinert. Wir verwenden also

$$\alpha_0 = -0,183 ; \quad \alpha_1 = -0,118 \cdot 10^{-2} ; \quad \alpha_2 = -0,157 \cdot 10^{-2} \left[\frac{d^2}{e^2} \right]. \quad (38 \text{ b})$$

§ 8. Energie der Stufenversetzung

Für die Energieberechnung wurde zum gewählten Stufenversetzungsmodell in (V) (49) eine Formel angegeben. Sie ist dort in den Freiheitsgraden $\vec{\xi}_{mn}$ geschrieben, die anschaulich die Auslenkungen aus einem idealen Kristall bedeuten. Durch eine Rücktransformation auf die alten Auslenkungen \tilde{s}_{mn} vereinfacht sich die Formel noch beträchtlich und wird dadurch für unseren Gebrauch einfacher handhabbar. Wir setzen also, wie in (V) (40)

$$\tilde{s}_{mn} = \vec{\xi}_{mn} \quad \text{in (O) und (L)}, \quad \tilde{s}_{mn} = \xi_{mn} - e_1 d \sqrt{2} \quad \text{in (R)}. \quad (39)$$

Nach einer Translation der Potentiale und Kräfte

$$\begin{aligned} \bar{P}_{(ij)(m-1,n)}(\vec{\xi}_{mn} - \vec{\xi}_{ij}) &= \bar{P}_{(ij)(m-1,n)}(\tilde{s}_{mn} + e_1 d \sqrt{2} - \tilde{s}_{ij}) = \bar{P}_{(ij)(mn)}(\tilde{s}_{mn} - \tilde{s}_{ij}), \\ \bar{f}_{(ij)(m-1,n)}(\vec{\xi}_{mn} - \vec{\xi}_{ij}) &= \bar{f}_{(ij)(m-1,n)}(\tilde{s}_{mn} + e_1 d \sqrt{2} - \tilde{s}_{ij}) = \bar{f}_{(ij)(mn)}(\tilde{s}_{mn} - \tilde{s}_{ij}) \end{aligned}$$

und ihrer TAYLOR-Entwicklung, erhalten wir die Formel für die Energie zu ²¹

$$\begin{aligned} \Delta U &= \frac{1}{2} \sum_{i,j \geq 0} \sum_{m > 0, n < 0} \left\{ -e_1 d \sqrt{2} \cdot \bar{A}_{(ij)(mn)} \cdot [\tilde{s}_{mn} - \tilde{s}_{ij}] + 2 d^2 e_1 \cdot [\bar{A}_{(ij)(m-1,n)} - \bar{A}_{(ij)(mn)}] \cdot e_1 \right. \\ &\quad + \tilde{s}_{ij} \cdot [\bar{\mathcal{R}}_{(ij)(m-1,n)} - \bar{\mathcal{R}}_{(ij)(mn)}] - 2[\tilde{s}_{ij} - \tilde{s}_{mn}] \cdot [\bar{\mathcal{R}}'_{(ij)(m-1,n)} - \bar{\mathcal{R}}'_{(ij)(mn)}] + e_1 d \sqrt{2} \cdot \bar{\mathcal{R}}'_{(ij)(m-1,n)} \\ &\quad + 2[\bar{P}_{(ij)(mn)}^0 - \bar{P}_{(ij)(m-1,n)}^0] - [\tilde{s}_{ij} - \tilde{s}_{mn} - e_1 d \sqrt{2}] \cdot \bar{f}_{(ij)(mn)}^h (\tilde{s}_{ij} - \tilde{s}_{mn}) + 2 \bar{P}_{(ij)(mn)}^h (\tilde{s}_{mn} - \tilde{s}_{ij}) \} \\ &\quad \cdot \sum_{k,l} \left(-\frac{1}{2} \bar{k}_{kl}^h \cdot \tilde{s}_{kl} + \bar{P}_{kl}^h \right). \end{aligned} \quad (41)$$

Hier ist zu bemerken, daß im Gegensatz zu den $\bar{\mathcal{R}}_{(ij)(mn)}$ die $\bar{\mathcal{R}}'_{(ij)(mn)}$ mit einer Abschirmung des elektrischen Teils behaftet sind. Sie sind nicht, wie in § 7 bemerkt wurde, zur Ergänzung der Idealmatrix herangezogen worden, sondern entsprechen den Kräften eingesetzter Teilchen, die eine Störung des idealen Kristallaufbaus darstellen. Wir hatten dies im Schluß von (III), § 7, diskutiert.

Wir müssen nun die einzelnen Glieder von (41) noch etwas genauer betrachten. Das erste Glied liefert den Hauptbeitrag zur Verzerrungsenergie. Das zweite ergibt praktisch keinen Beitrag, denn es ist

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i,j \geq 0} \sum_{m > 0, n < 0} 2 d^2 e_1 \cdot [\bar{A}_{(ij)(m-1,n)} - \bar{A}_{(ij)(mn)}] \cdot e_1 \\ = \frac{1}{2} \sum_{i,j \geq 0} \sum_{n < 0} [\bar{A}_{(ij)(-\frac{1}{2},n)} + \bar{A}_{(ij)(0,n)} - \bar{A}_{(ij)(M-\frac{1}{2},n)} - \bar{A}_{(ij)(M,n)}]. \end{aligned} \quad (42)$$

Hier bedeutet M die Schlußnummer am Rand des Kristalls. Da sich die verbliebenen Glieder in (42) noch gegenseitig fast völlig wegheben ²², können wir diesen Ausdruck vernachlässigen.

Ein ähnlicher Sachverhalt liegt beim dritten Glied vor. Es ist nämlich wieder

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i,j \geq 0} \sum_{m > 0, n < 0} \tilde{s}_{ij} \cdot [\bar{\mathcal{R}}_{(ij)(m-1,n)} - \bar{\mathcal{R}}_{(ij)(mn)}] \\ = \frac{1}{2} \sum_{i,j \geq 0} \sum_{n < 0} \tilde{s}_{ij} \cdot [\bar{\mathcal{R}}_{(ij)(-\frac{1}{2},n)} + \bar{\mathcal{R}}_{(ij)(0,n)} - \bar{\mathcal{R}}_{(ij)(M-\frac{1}{2},n)} + \bar{\mathcal{R}}_{(ij)(M,n)}]. \end{aligned} \quad (43)$$

²¹ Auf Grund der anders gewählten Definition von $A_{(ij)(mn)}$ in (V) müssen wir hier, um in Übereinstimmung mit (15) zu bleiben, jedes $A_{(ij)(mn)}$ in der Energieformel mit dem negativen Vorzeichen versehen.

²² Die beiden ersten Glieder in (42) wiederholen sich am Rand des Kristalls, also in den beiden negativen Gliedern, fast völlig. Die verbleibenden Glieder sind verschwindend klein.

Da jedoch die Klammer in (43) mit der Variablen \mathfrak{s}_{ij} multipliziert wird, heben sich die einzelnen Glieder auf der rechten Seite nicht mehr weg. Es verbleiben also dort einige Glieder im Kern der Versetzung und am Rand des Kristalls, die berücksichtigt werden müssen.

Das vierte Glied läßt sich aufspalten in

$$\begin{aligned} \sum_{i,j \geq 0} \sum_{m > 0, n < 0} [\mathfrak{s}_{ij} - \mathfrak{s}_{mn}] \cdot [\bar{\mathfrak{K}}'_{(ij)(m-1, n)} - \bar{\mathfrak{K}}'_{(ij)(mn)}] \\ = \sum_{i,j \geq 0} \sum_{n < 0} \mathfrak{s}_{ij} \cdot [\bar{\mathfrak{K}}'_{(ij)(-\frac{1}{2}, n)} + \bar{\mathfrak{K}}'_{(ij)(0n)} - \bar{\mathfrak{K}}_{(ij)(M-\frac{1}{2}, n)} - \bar{\mathfrak{K}}_{(ij)(M, n)}] \\ - \sum_{j \geq 0} \sum_{m > 0, n < 0} \mathfrak{s}_{mn} \cdot [\bar{\mathfrak{K}}'_{(M+\frac{1}{2}, j)(mn)} + \bar{\mathfrak{K}}'_{(M+1, j)(mn)} - \bar{\mathfrak{K}}'_{(-M, j)(mn)} - \bar{\mathfrak{K}}'_{(-M+\frac{1}{2}, j)(mn)}]. \end{aligned} \quad (44)$$

Für die erste Klammer in (44) gilt das unter (43) Gesagte. In der zweiten Klammer verschwinden die zwei letzten Glieder. Auch die beiden ersten sind vernachlässigbar klein. Das fünfte Glied

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j \geq 0} \sum_{m > 0, n < 0} d \sqrt{2} \mathfrak{e}_1 \cdot \bar{\mathfrak{K}}'_{(ij)(m-1, n)} \quad (45)$$

verschwindet praktisch ganz, da $\bar{\mathfrak{K}}'_{(0, j)(-k, n)} = -\bar{\mathfrak{K}}'_{(0j)(kn)}$. Schließlich gilt auch für das sechste Glied

$$\sum_{i,j \geq 0} \sum_{m > 0, n < 0} [P^0_{(ij)(mn)} - P^0_{(ij)(m-1, n)}] \quad (46)$$

das gleiche, wie für das zweite in (42). Es ist also vernachlässigbar.

Wir erhalten somit einen Beitrag zur Verzerrungsenergie vom ersten, dritten und fünften Glied. Außerdem sind noch eine Anzahl nichtlinearer Glieder zu berücksichtigen. Zweckmäßigerweise wird man in diesem Fall für die betreffenden Punkte das siebte und achte Glied auf die ursprünglichen Potentiale und Kräfte umschreiben und zusammenfassen. Dann wird

$$\begin{aligned} \{ -\frac{1}{2} [\mathfrak{s}_{ij} - \mathfrak{s}_{mn} - \mathfrak{e}_1 d \sqrt{2}] \cdot \bar{\mathfrak{F}}^h_{(ij)(mn)} (\mathfrak{s}_{mn} - \mathfrak{s}_{ij}) + \bar{P}^h_{(ij)(mn)} (\mathfrak{s}_{mn} - \mathfrak{s}_{ij}) \} \\ = -\frac{1}{2} [\mathfrak{s}_{ij} - \mathfrak{s}_{mn}] \cdot \bar{\mathfrak{F}}_{(ij)(mn)} (\mathfrak{s}_{mn} - \mathfrak{s}_{ij}) + \bar{P}_{(ij)(mn)} (\mathfrak{s}_{mn} - \mathfrak{s}_{ij}) - \bar{P}^0_{(ij)(mn)} \\ + \frac{1}{2} d \sqrt{2} \mathfrak{e}_1 \cdot \bar{\mathfrak{F}}_{(ij)(mn)} (\mathfrak{s}_{mn} - \mathfrak{s}_{ij}) - \frac{1}{2} \mathfrak{e}_1 d \sqrt{2} \cdot \bar{\mathfrak{K}}'_{(ij)(mn)} + \frac{1}{2} d \sqrt{2} \mathfrak{e}_1 \cdot \bar{\mathfrak{A}}_{(ij)(mn)} \cdot [\mathfrak{s}_{mn} - \mathfrak{s}_{ij}]. \end{aligned} \quad (47)$$

§ 9. Ergebnisse der Energieberechnung

Sieht man von den nichtlinearen Gliedern im Kern der Versetzung ab, so gibt das erste Glied in (41)

$$\Delta U_1 = -\frac{1}{2} \sum_{i,j \geq 0} \sum_{m > 0, n < 0} d \sqrt{2} \mathfrak{e}_1 \cdot \bar{\mathfrak{A}}_{(ij)(mn)} \cdot [\mathfrak{s}_{mn} - \mathfrak{s}_{ij}] \quad (48)$$

den Hauptteil der Verzerrungsenergie. Bilden wir die Differenzen $\mathfrak{s}_{mn} - \mathfrak{s}_{ij}$ mit Hilfe der Formeln (32), (33) und (37) ²³, so zeigt sich, daß sich bei der Summation der einzelnen Anteile in (48) alle Glieder gegenseitig wegheben bis auf ein paar im Kern

der Versetzung und am Rand des Kristalls. Das Verhalten des verzerrten Kristalls am Durchstoßpunkt der \bar{x}_1 -Achse mit der Oberfläche ist also von wesentlicher Bedeutung für die Energie der Versetzung ²⁴. Da an dieser Stelle die Verschiebung logarithmisch divergiert, so erhalten wir auch eine logarithmisch divergente Verzerrungsenergie.

Die Beiträge von (43) und (44) sind recht klein, so daß wir sie vernachlässigen können. Nach Addition der nichtlinearen Anteile für die Punkte (8) erhalten wir als Verzerrungsenergie unserer Stufenversetzung:

$$\begin{aligned} \Delta U = \{ 0,298 - 0,020 \log(N-1) - 0,202 \log(N-\frac{1}{2}) + 0,344 \log N \\ + 0,279 \log(N+1) - 0,325 \log(N+\frac{1}{2}) + 0,019 \log(N+\frac{3}{2}) \} \frac{e^2}{d} \\ \approx \{ 0,298 + 0,096 \log N \} \frac{e^2}{d} = 1,366 + 0,441 \log N \text{ [eV] / Netzebene.} \end{aligned} \quad (49)$$

²³ Nur die der \bar{x}_1 -Achse benachbarten Punkte ergeben einen wesentlichen Beitrag zur Energie.

²⁴ Wir setzen ein zur \bar{x}_2 -Achse symmetrisches Problem voraus, wie schon in der Symmetrisierung in (IV), § 8, zum Ausdruck kommt.

N ist dabei die Koordinate des Randpunktes auf das halbzahlige System (IV), § 7, bezogen. Beziehen wir auf den kürzesten Ionenabstand d , dann wird²⁵

$$\Delta U = 1,366 + 0,441 \log \sqrt{2} n = 1,520 + 0,441 \log n \text{ [eV]}/\text{Netzebene}.$$

Herrn Prof. Dr. E. FUES danke ich herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. H. STUMPF für die kritische Beurteilung und Herrn T. BUCK für die Hilfe bei der Programmierung eines Gleichungssystems.

²⁵ Von H. B. HUNTINGTON wurde in Phys. Rev. **100**, S. 1122, für die gleiche Versetzungsstruktur im NaCl als Energiewert pro Netzebene $0,392 + 0,508 \log n$ angegeben. In der

Größenordnung lassen sich die beiden Ergebnisse jedenfalls vergleichen.

Zur Theorie der π -Elektronensysteme

VON HERMANN HARTMANN

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main
(Z. Naturforsch. **15 a**, 993—1003 [1960]; eingegangen am 22. August 1960)

Das HÜCKELSche zweite Näherungsverfahren wird durch Mitberücksichtigung der höheren Atomzustände erweitert. Dabei ergibt sich die Erklärung für das SCHEIBESche Phänomen. Der Begriff „theoretische Sonderenergie (Resonanzenergie)“ wird richtiggestellt. Die bekannten Schwierigkeiten, die sich beim Vergleich spektroskopischer und kalorischer Energiewerte im Rahmen der Einelektronentheorie der π -Elektronensysteme bisher immer ergeben haben, verschwinden.

SCHEIBE¹ hat beobachtet, daß bei den Molekülen mit π -Elektronensystemen der Abstand des ersten angeregten Elektronenzustandes mit derselben Multiplizität wie der Grundzustand von der Ionisationsgrenze fast immer denselben Wert hat. Es ist nicht möglich, diese Erscheinung im Rahmen der bisher entwickelten Theorien der π -Elektronensysteme zu verstehen.

Wenn man sich bemüht, eine Theorie zu schaffen, aus der das SCHEIBESche Phänomen zwanglos folgt, so wird man davon ausgehen können, daß das Phänomen offenbar grundlegender Natur ist und daß es also schon in dem durch den Begriff effektives Feld charakterisierten Einelektronenschema² müßte verstanden werden können.

Bisher sind π -Elektronensysteme auf zwei Weisen im Rahmen des Einelektronenschemas behandelt worden. Diese unterscheiden sich durch das als Ausgangspunkt gewählte Problem nullter Näherung und damit in dem Typus der verwendeten Eigenfunktionen. Wir zählen in systematischer — nicht historischer — Reihenfolge auf:

1. Im Anschluß an das von SOMMERFELD³ in der Theorie der Elektronenzustände in Kristallen angewandte Verfahren ist das sogenannte Kastenmodell der π -Elektronensysteme entwickelt worden (SCHMIDT⁴, KUHN⁵).

2. Der Begründer der Theorie der π -Elektronensysteme, HÜCKEL⁶, hat im Anschluß an das von BLOCH⁷ in der Theorie der Elektronenzustände in Kristallen angewandte Verfahren die π -Elektronenzustände in Molekülen durch Superposition atomarer 2p-Eigenfunktionen dargestellt.

Wir wählen als Ausgangspunkt für unsere Betrachtungen wie HÜCKEL das BLOCHSche Verfahren. An Hand einer Diskussion des Termschemas des Äthylenmoleküls werden wir zeigen, daß — entgegen den bisherigen Auffassungen — schon im Hinblick auf die theoretische Erfassung der bei diesem einfachsten Molekül vorliegenden Verhältnisse die HÜCKELSche Theorie in einer bestimmten Richtung wesentlich ergänzt werden muß. Die praktisch willkürfreie notwendige Erweiterung der Theorie von HÜCKEL wird dann ohne zusätzliche Annahmen

¹ G. SCHEIBE u. D. BRÜCK, Z. Elektrochem. **54**, 403 [1950]; Chem. Ber. **85**, 867 [1952]; G. SCHEIBE, I. KERN und F. DÖRR, Z. Elektrochem. **63**, 117 [1959].

² H. HARTMANN, Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage. Springer-Verlag, Berlin 1954, S. 87 ff. Im folgenden als „Buch“ zitiert.

³ A. SOMMERFELD u. H. BETHE, Handbuch der Physik, Bd. **24**, Teil 2, 1933.

⁴ O. SCHMIDT, Z. phys. Chem. B **39**, 76 [1938].

⁵ H. KUHN, Helv. chim. Acta **31**, 1441 [1948].

⁶ E. HÜCKEL, Z. Phys. **60**, 423 [1930]; **70**, 204 [1931]; **72**, 310 [1931]; **76**, 628 [1932]; Grundzüge der Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen, Springer-Verlag, Berlin 1938.

⁷ F. BLOCH, Z. Phys. **52**, 555 [1929].