

erweiterte HARTMANNSche Methode wegen der merklichen Krümmung der Kurve im Bereich $q_i = 0$ bis -1 nicht so deutlich. Dagegen erklärt die RUCHSche Arbeit am Beispiel des Äthylens in idealer Weise das Auftreten wasserstoffatom-ähnlicher Linien im Spektrum. Allen erwähnten Rechnungen haftet gemeinsam der Nachteil an, daß für größere π -Elek-

tronensysteme alle angeregten HÜCKEL-Zustände einer bestimmten Verbindung nahezu entartet sind, die intra-valence-shell-Übergänge also nur Anlaß zu einer einzigen Bande geben. Dies ist nach den bisher gemachten Erfahrungen wohl nicht der Fall und sollte nicht durch die Einfachheit des vorliegenden Modelles allein seine Erklärung finden.

Zur klassischen Theorie der Elektronenhüllenpolarisation in schwach gestörten Ionenkristallen

Von H. RAMPACHER

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

(Z. Naturforsch. **17 a**, 1057—1062 [1962]; eingegangen am 12. September 1962)

Die Wechselwirkungsenergie der Ionen eines im Gleichgewicht befindlichen idealen Kristallgitters kann bekanntlich in guter Näherung durch COULOMB-Potentiale und kugelsymmetrische mechanische Ersatzpotentiale beschrieben werden. Denkt man sich durch eine mechanische äußere Einwirkung die Gitterionen aus ihren idealen Ruhelagen ausgelenkt, dann entstehen wegen der gestörten Kristallsymmetrie innere elektrische Zusatzfelder, welche die Elektronenhüllen der einzelnen Gitterionen deformieren. Die deformierten Ionen bewirken ein nicht coulombartiges Potential und liefern einen Zusatzbeitrag zur Gitterenergie. Es wird am Beispiel eines Kristalls vom NaCl-Typ gezeigt, daß bei kleinen Gitterauslenkungen die Energie des deformierten Gitters durch abgeschirmte COULOMB-Potentiale dargestellt werden kann. Die Abschirmkonstante läßt sich leicht berechnen. Aus dem Ausdruck für die Energie des deformierten Gitters lassen sich durch Ableitung nach den Auslenkungen aus den idealen Gitterruhelagen jene Kräfte bestimmen, welche sich mit vorgegebenen, auf das Gitter wirkenden Störkräften ins Gleichgewicht setzen. Aus diesem Gleichgewicht der Kräfte lassen sich nach einem bekannten Verfahren die neuen Ruhelagen des gestörten Kristalls berechnen.

In Ionenkristallen sind die Elektronen stark an den einzelnen Kernen lokalisiert und die Wellenfunktionen benachbarter Ionen überlappen sich nur wenig. Dies legt nahe, sich in einem ungestörten Kristall Kerne und Elektronenhüllen zu kugelsymmetrischen Ionen zusammengefaßt zu denken. Die Wechselwirkungen der Ionen untereinander lassen sich dann durch COULOMB-Potentiale und phänomenologische mechanische Potentiale beschreiben — die letzten sind durch die wesentlich quantenmechanisch zu erklärenden Abstoßungskräfte bedingt, die bei der Überlappung der Elektronenhüllen benachbarter Ionen auftreten. Im Rahmen dieses Modells kann man z. B. auch versuchen, Störungen der idealen Kristallstruktur zu behandeln. Dabei erweist sich allerdings die Beschreibung des elektrischen Anteils der Gitterenergie durch COULOMB-Potentiale allein als ungenügend. Die atomistische Struktur der Gitterionen, welche sich im hochsymmetrischen Gleich-

gewichtszustand des Idealkristalls kaum bemerkbar macht, muß jetzt berücksichtigt werden. Denn bei Störungen aller Art — insbesondere auch bei rein mechanischen Deformationen — wird die hochsymmetrische Kräfteverteilung im Idealkristall aufgehoben, wodurch elektrische Zusatzfelder entstehen, welche die Elektronenhüllen der einzelnen Gitterionen deformieren. Bekanntlich kann das Potential einer beliebigen, im Endlichen liegenden Ladungsverteilung in größerer Entfernung von den felderzeugenden Ladungen durch eine Summe von Multipolen dargestellt werden. Die einfachste Ergänzung des COULOMB-Potentials eines Ions ergibt sich demnach aus der Annahme eines zusätzlichen Dipolpotentials, welches wegen der Deformation seiner Elektronenhülle auftritt.

Die Wirkung einer Störung auf das Gitter läßt sich durch die von ihr ausgeübten Störkräfte darstellen. Unter deren Einfluß stellen sich die neuen Gleichgewichtslagen ein. Diese werden eingenommen, wenn die als Folge der Ionenauslenkungen aus

* Neue Adresse: Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule München.



den Lagen minimaler potentieller Gitterenergie auftretenden Gitterreaktionskräfte gerade entgegengesetzt gleich den Störkräften sind. In einigen vorangehenden Arbeiten¹ wurde ein Verfahren entwickelt, welches gestattet, bei vorgegebener Ortsabhängigkeit der Störkräfte die Gleichgewichtslagen des gestörten Kristalls sowie seine Energie zu bestimmen. Doch berücksichtigt lediglich die Arbeit von GROSS und WAHL die Elektronenhüllenpolarisation in den Kraftgleichungen, in welchen Ableitungen abgeschirmter COULOMB-Potentiale auftreten. Hier soll nun versucht werden, die dort vorhandenen Ansätze physikalisch und mathematisch ein wenig zu vertiefen.

Wir merken noch an, daß wir uns in dieser Arbeit auf schwach gestörte Kristalle beschränken wollen. Diese zeichnen sich dadurch aus, daß die Gleichgewichtslagen des gestörten Kristalls sich so wenig von jenen des zugeordneten idealen unterscheiden, daß bei einer Entwicklung der Gitterreaktionskräfte nach den Verschiebungen der Gleichgewichtslagen schon nach dem linearen Gliede abgebrochen werden kann.

§ 1. Das Polarisationsgesetz

Im Rahmen der klassischen Physik können wir — etwa geleitet durch das halbklassische THOMAS-FERMI-Modell — ein Atom oder Ion mit abgeschlossenen Elektronenschalen als eine kugelsymmetrische negative Ladungswolke betrachten, in deren Mittelpunkt sich der positive Atomkern befindet. Bringt man ein Atom in ein homogenes elektrisches Feld \mathfrak{E} , induziert dieses in jenem einen Dipol mit dem Moment

$$m = \alpha \mathfrak{E}. \quad (1)$$

Die konstante Polarisierbarkeit α liegt in der Größenordnung des Atomvolumens.

Dies kann man klassisch leicht abschätzen, wenn man sich die Hülle vom Durchmesser a als geladen mit der Gesamtladung q und in erster Näherung nicht deformierbar vorstellt. Dann bewirkt das äußere Feld ein Auseinanderrücken der Ladungsschwerpunkte von Hülle und Kern um ζ , so daß im Gleichgewicht gilt

$$q \mathfrak{E} = \frac{\zeta^3}{a^3} \frac{q^2}{\zeta^2}, \quad m = q \zeta = a^3 \mathfrak{E}. \quad (1a)$$

Auch quantenmechanische Untersuchungen liefern eine Polarisierbarkeit dieser Größenordnung². Sie zeigen

darüber hinaus, daß der Hauptbeitrag zur Polarisierung von den äußeren, schwächer gebundenen Elektronen geleistet wird. Handelt es sich deshalb um kein freies Atom oder Ion, sondern wie bei uns um ein Ion in einem Kristallverband, dann werden gerade die äußeren Elektronen durch das MADELUNG-Feld stärker oder schwächer als im freien Zustand gebunden. Dieser Sachverhalt erhöht die Polarisierbarkeit bei einem positiven und erniedrigt sie bei einem negativen Ion. SHOCKLEY³ versuchte für die Alkalihalogenide die Polarisierbarkeit von Ionen innerhalb des Kristalls klassisch-physikalisch zu berechnen, und wir werden im folgenden seine Werte verwenden.

Gl. (1) gilt streng genommen nur, wenn \mathfrak{E} sich längs einer Distanz vom Atom- oder Ionendurchmesser nicht ändert. Um aber weiter über ein einfaches Polarisationsgesetz zu verfügen, extrapolieren wir und betrachten (1) als gültig, solange nur die Quellen von \mathfrak{E} außerhalb des Atoms oder Ions am Aufpunkt liegen. Ist die Quelle kugelsymmetrisch und ausgedehnt, darf sie insbesondere das Ion am Aufpunkt nicht überlappen.

Um wenigstens ein ungefähres Maß für den bezüglich der Polarisierung maßgebenden Ionenradius zu haben, verwenden wir das obige Modell: Vergleichen wir (1) mit (1a), so folgt $\alpha = a^{1/3}$. Unser extrapoliertes Polarisationsgesetz lautet also

$$m_a(r_a) = \alpha(|r_a - r_q|) \mathfrak{E} = \begin{cases} \alpha \mathfrak{E} & \text{für } |r_a - r_q| > \alpha_a^{1/3} + \alpha_q^{1/3}, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (1b)$$

Die einschränkende Bedingung rechts gilt, wenn am Quellpunkt r_q ebenfalls ein polarisiertes Ion sitzt. Für eine Punktladung ist $\alpha_q^{1/3}$ natürlich gleich Null. Solange die einschränkende Bedingung erfüllt ist, kann man mit m_a und m_q so rechnen, als ob es sich um Punktdipole handelte.

§ 2. Auslenkungsdipole und Polarisationsdipole

Wir denken uns einen idealen Kristall durch die Einwirkung äußerer mechanischer Kräfte schwach deformiert und entwickeln das Monopol-Potential der Ionen nach den Auslenkungen ξ_k bis zum linearen Glied

$$\mathfrak{E}(\mathfrak{R}) = -\nabla \sum_k \left[\frac{e_k}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_k|} + \frac{e_k \xi_k (\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_k)}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_k|^3} \right], \quad e_k \xi_k = \mathfrak{M}_k. \quad (2)$$

Die nur wenig verschobenen Gitterionen wirken ge-

¹ 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]. — F. WAHL, Z. Naturforschg. **15 a**, 616 [1960]. —

Siehe auch H. STUMPF, Quantentheorie der Ionenrealkristalle, Springer-Verlag, Berlin 1961, Kap. 2.

² J. G. KIRKWOOD, Phys. Z. **33**, 57 [1932].

³ W. SHOCKLEY, Phys. Rev. **70**, 105 (A) [1946].

nau so, als ob in den idealen Gitterpunkten \mathfrak{R}_k zusätzlich zu den Punktladungen e_k noch Punktdipole \mathfrak{M}_k – wir nennen sie im folgenden Auslenkungsdipole, um sie von den Polarisationsdipolen zu unterscheiden – angebracht wären. Dabei muß man freilich voraussetzen, daß auch die ausgelenkten Ionen nur unwesentlich überlappen, was in einem schwach gestörten Gitter plausibel erscheint.

Da die Ionen selbst polarisierbar sind, erzeugt das Feld der Auslenkungsdipole in jedem einzelnen Gitterion einen Polarisationsdipol \mathfrak{m}_i . Denken wir uns die Polarisationsdipole ebenfalls in den idealen Gitterpunkten lokalisiert – was man bei kleinen Auslenkungen annehmen kann –, dann liefern nur die Auslenkungsdipole in (2) ein polarisierendes Zusatzfeld, weil sich die Felder der Punktladungen an jedem idealen Gitterpunkt zu Null kompensieren. Die Polarisationsdipole ihrerseits erzeugen aber noch ein weiteres Zusatzfeld, so daß wir mit Hilfe von (1b) für das Moment \mathfrak{m}_i des Polarisationsdipols am Orte \mathfrak{R}_i die Formel

$$\mathfrak{m}_i = -\alpha_i \nabla_i \left[\sum_k' \frac{\mathfrak{M}_k(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_k)}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_k|^3} + \sum_k' \frac{e_k(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_k)}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_k|^3} \right] \quad (3)$$

gewinnen. Der Strich am Summenzeichen weist darauf hin, daß $i \neq k$ sein muß.

Wir wollen zunächst versuchen, das Potential

$$\varphi_P(\mathfrak{R}_i) = \sum_l' \frac{m_l(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_l)}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_l|^3} \quad (4)$$

der Polarisationsdipole in Abhängigkeit vom induzierenden Potential zu bestimmen. In Formel (3) ist das induzierende Potential durch die Auslenkungsdipole gegeben. Da wir aber Dipole aus einer Summe geeignet liegender Punktladungen gewinnen können, ist es einfacher, diese Frage für ein induzierendes Feld, welches durch eine Summe von Punktladungen erzeugt wird, zu lösen. Wir halten also gewissermaßen sämtliche Gitterionen fest und setzen an die – zunächst beliebigen – Orte \mathfrak{r}_k Punktladungen e_k . Dann gilt unter Berücksichtigung von (1b) und (4)

$$\mathfrak{m}_j = -\alpha_j \nabla_j \left[\sum_k' \frac{e_k}{|\mathfrak{R}_j - \mathfrak{r}_k|} + \varphi_P(\mathfrak{R}_j) \right]. \quad (5)$$

Um nun das Potential $\varphi_P(\mathfrak{R}_i)$ der Polarisationsdipole am Gitterpunkt \mathfrak{R}_i bestimmen zu können, verwenden wir ein Iterationsverfahren. In nullter Näherung setzen wir

$$\mathfrak{m}_j^{(0)} = -\alpha_j \nabla_j \sum_k' \frac{e_k}{|\mathfrak{R}_j - \mathfrak{r}_k|} \quad (6)$$

und demgemäß

$$\begin{aligned} \varphi_P^{(0)}(\mathfrak{R}_i) &= \sum_l' \frac{m_l(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_l)}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_l|^3} \\ &= - \sum_l' \alpha_l \sum_k' \nabla_l \frac{e_k}{|\mathfrak{R}_l - \mathfrak{r}_k|} \nabla_l \frac{1}{|\mathfrak{R}_l - \mathfrak{R}_i|} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k,l}' \alpha_l \Delta_l \frac{e_k}{|\mathfrak{R}_l - \mathfrak{r}_k| |\mathfrak{R}_l - \mathfrak{R}_i|}. \end{aligned} \quad (7)$$

Dabei ist zu berücksichtigen, daß wegen (1b) $\mathfrak{R}_l \neq \mathfrak{r}_k$ und wegen des Striches an der l -Summe $\mathfrak{R}_l \neq \mathfrak{R}_i$ ist. Den Ausdruck nach dem letzten Gleichheitszeichen erhält man aus der Formel

$$\Delta(\varphi\psi) = \varphi \Delta\psi + \psi \Delta\varphi + 2 \nabla\varphi \nabla\psi.$$

Um die Summation über l in (7) zu umgehen, verwandeln wir sie näherungsweise in ein Volumenintegral. Der Einfachheit halber verwenden wir Kristalle vom NaCl-Typ. Es sei α_+ die Polarisierbarkeit der positiven und α_- die oft stark von ihr verschiedene Polarisierbarkeit der negativen Ionen, dann definieren wir durch

$$\alpha = \frac{1}{2} (\alpha_+ + \alpha_-) \quad (8)$$

eine mittlere Polarisierbarkeit der Gitterionen. Aus (7) ergibt sich mit (8)

$$\varphi_P^{(0)}(\mathfrak{R}_i) = -\frac{1}{2} \frac{\alpha}{d^3} \sum_k' \int \int \int_G \Delta \frac{d\Gamma}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{r}_k| |\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_i|}. \quad (9)$$

Der Faktor $1/d^3$ ist eine einfache Folge der Verwandlung der in d dreifach räumlich periodischen l -Summe in ein Volumenintegral. Dieses kann nach dem GAUSSschen Satz in ein Oberflächenintegral über die das Integrationsgebiet G begrenzenden Oberflächen verwandelt werden. Wenn wir annehmen, daß die e_k alle im Endlichen liegen, dann verschwindet der Beitrag des Oberflächenintegrals für eine ins Unendliche strebende geschlossene Fläche. Lediglich die beiden Oberflächen der Kugelumgebungen um \mathfrak{r}_k mit Radius ϱ und um \mathfrak{R}_i mit Radius σ liefern Beiträge. Diese letzte Kugelumgebung hat wegen des Polarisationsgesetzes (1b) einen festen Radius:

$$\sigma = \alpha_i^{1/3} = \alpha^{1/3}.$$

Die Kugelumgebung um \mathfrak{r}_k hingegen ist eine bloße mathematische Fiktion und kann deshalb beliebig klein gewählt werden. Wir haben somit nur die beiden Fälle zu unterscheiden, daß e_k entweder innerhalb des Ions am Aufpunkt oder aber außerhalb desselben sitzt. Es ergibt sich dann für das Integral (9) folgendes Resultat

$$\varphi_P^{(0)}(\mathfrak{R}_i) = -\frac{4\pi\alpha}{d^3} \left[\sum_{\substack{k \\ |\mathfrak{R}_i - \mathfrak{r}_k| > \alpha^{1/3}}} \frac{e_k}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{r}_k|} + \sum_{\substack{l \neq k \\ |\mathfrak{R}_i - \mathfrak{r}_l| \leq \alpha^{1/3}}} \frac{e_l}{\alpha^{1/3}} \right]. \quad (10)$$

Setzen wir den Ausdruck (10) in Gl. (5) ein, so erhalten wir in erster Näherung als Dipolmoment

$$m_j^{(1)} = -\alpha \left(1 - \frac{4\pi\alpha}{d^3}\right) \nabla_j \sum_k' \frac{e_k}{|\mathfrak{R}_j - \mathbf{r}_k|}, \quad (11)$$

wobei der Strich am Summenzeichen hier bedeutet, daß $|\mathfrak{R}_j - \mathbf{r}_k| > \alpha^{1/3}$ ist. Die konstanten Summanden der stetigen Potentialfunktion (10) fallen bei der Differentiation weg, weshalb wir sie gar nicht erst mit hingeschrieben haben.

Das Näherungsverfahren, welches auf dem einfachen Polarisationsgesetz (1b) gründet, ist also nur sinnvoll, solange $4\pi\alpha/d^3 = \beta < 1$ ist. Diese Bedingung ist gewissermaßen ein Maß für die Möglichkeit, die Extrapolation von (1) auf (1b) vorzunehmen. Tab. 1 enthält β für einige Alkalihalogenide, wobei für die Polarisierbarkeiten der Gitterionen die Werte von SHOCKLEY³ verwendet wurden.

Kristall	$d \cdot 10^8 \text{ cm}$	$\alpha_+ 10^{24} \text{ cm}^3$	$\alpha_- 10^{24} \text{ cm}^3$	$\alpha 10^{24} \text{ cm}^3$	β
LiF	2,01	0,045	0,86	0,45	0,70
LiCl	2,57	0,045	2,92	1,49	1,10
NaF	2,31	0,28	0,86	0,57	0,58
NaCl	2,81	0,28	2,92	1,60	0,90
KCl	3,14	1,13	2,92	2,02	0,82
KBr	3,29	1,13	4,12	2,62	0,92
KI	3,53	1,13	6,41	3,77	1,08
RbCl	3,29	1,79	2,92	2,36	0,83
RbBr	3,43	1,79	4,12	2,96	0,92
RbI	3,66	1,79	6,41	4,10	1,05

Tab. 1.

Unser Näherungsverfahren wird demnach nur bei LiCl, KI und RbI unbrauchbar. Wir wollen hier nicht weiter darauf eingehen, inwieweit sich auch bei diesen Kristallen die Konvergenz erzwingen läßt, wenn (1b) durch ein komplizierteres Gesetz ersetzt wird.

Die Formel (11) unterscheidet sich von (6) nur durch die multiplikative Konstante $(1-\beta)$. Die erste Näherung des Dipolpotentials ergibt sich demnach zu

$$\varphi_P^{(1)}(\mathfrak{R}_i) = -\beta(1-\beta) \sum_k' \frac{e_k}{|\mathfrak{R}_i - \mathbf{r}_k|}, \quad (12)$$

die μ -te mit $\beta = -\gamma$

$$\varphi_P^{(\mu)}(\mathfrak{R}_i) = \gamma(1 + \gamma + \gamma^2 + \dots + \gamma^\mu) \sum_k' \frac{e_k}{|\mathfrak{R}_i - \mathbf{r}_k|} \quad (13)$$

und für $\mu \rightarrow \infty$ wegen $|\gamma| = \beta < 1$

$$\nabla_i \varphi_P(\mathfrak{R}_i) = \frac{\gamma}{1-\gamma} \nabla_i \sum_k' \frac{e_k}{|\mathfrak{R}_i - \mathbf{r}_k|}. \quad (14)$$

Das induzierende Feld, welches uns hier besonders interessiert, ist das der Auslenkungsdipole. Das Dipolfeld kann durch geeignet liegende Punktladungen gewonnen werden, doch dürfen die Ionen nur solange rechnerisch als Punktladungen behandelt werden, als sie sich gegenseitig nicht überlappen. Diese Bedingung ist aber in schwach gestörten Kristallen erfüllt; das bedeutet gleichzeitig, daß in Gl. (10) und den ihr im Iterationsverfahren entsprechenden Gleichungen nur solche Summanden auftreten, wie sie in der eckigen Klammer an erster Stelle stehen.

Eine ganz rohe Abschätzung am Beispiel des KCl mag zeigen, daß unsere Annahmen wenigstens größenordnungsmäßig sinnvoll sind:

$$\alpha_+^{1/3} + \alpha_-^{1/3} = 1,05 + 1,44 \approx 2,5 \quad [10^{-8} \text{ cm}], \\ d = 3,14 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Ähnliche Abschätzungen gelten für alle Ionenkristalle aus Tab. 1 mit $\beta < 1$!

Setzen wir in Gl. (14) $\mathbf{r}_k = \mathfrak{R}_k + \boldsymbol{\xi}_k$ und entwickeln bis zum linearen Glied, so ergibt sich

$$\nabla_i \varphi_P(\mathfrak{R}_i) = \frac{\gamma}{1-\gamma} \nabla_i \sum_k' \frac{\mathfrak{M}_k(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_k)}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_k|^3} \quad (15)$$

mit $\mathfrak{M}_k = e_k \boldsymbol{\xi}_k$. Das konstante Glied der Entwicklung verschwindet wieder, weil sich die Felder der in den idealen Ruhelagen befindlichen Punktladungen an jedem idealen Gitterpunkt als Aufpunkt zu Null kompensieren. Das Feld der von den Auslenkungsdipolen induzierten Polarisationsdipole ist also in unserer Näherung einfach gleich dem abgeschirmten Feld der Auslenkungsdipole.

§ 3. Gitterenergie mit Berücksichtigung der Elektronenhüllenpolarisation

Bekanntlich kann man die Wechselwirkungsenergie P der Ionen eines idealen Gitters in recht guter Näherung durch

$$P = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}' \left(\frac{e_i e_j}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|} - \frac{b}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|^n} \right) \quad (16)$$

beschreiben, wobei der erste Bruch in der Klammer die COULOMB- und der zweite die phänomenologische mechanische Wechselwirkungsenergie wiedergibt, welche das Zusammenstürzen des Gitters verhindert. Dieser Ansatz gilt jedoch nur für das im Gleichgewicht befindliche Gitter. Wird es durch die Einwirkung von Störkräften deformiert, ist die hochsymmetrische Kräfteverteilung im Gitter gestört und

(16) stellt eine ungenügende Beschreibung dar. Wir wollen in diesem Paragraphen unter Berücksichtigung der Ergebnisse der vorangehenden eine neue Formel für die Energie eines schwach deformierten Gitters herleiten.

Dazu betrachten wir zunächst die Gitterionen als zwar auslenkbar, nicht aber als polarisierbar. Dann läßt sich die Energie des deformierten Gitters, wenn man nach den einzelnen Auslenkungen ξ_i und ξ_j bis zum quadratischen Glied entwickelt, durch

$$P(\mathfrak{R}_k') = \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \left[\frac{e_i e_j}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|} + \frac{b}{|\mathfrak{R}_i' - \mathfrak{R}_j'|^n} + \mathfrak{M}_i \nabla_i \frac{\mathfrak{M}_j(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j)}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|^3} \right] \quad (17)$$

darstellen. \mathfrak{R}_i kennzeichnet ideale Lagen, \mathfrak{R}_i' Lagen des deformierten Gitters. Die Ausdrücke für die Wechselwirkungsenergie zwischen den in den idealen Ruhelagen gedachten Monopolen einerseits und den eben dort angebracht zu denkenden Auslenkungsdipolen und Auslenkungsquadrupolen andererseits verschwinden, wie man zeigen kann, aus Symmetriegründen. Gegenüber (16) tritt also nur die Wechselwirkungsenergie der Auslenkungsdipole neu hinzu.

Nun sind aber die einzelnen Gitterionen polarisierbar. Statt (17) gilt deshalb

$$\begin{aligned} \overline{P(\mathfrak{R}_k')} = P(\mathfrak{R}_k') + \sum'_{i,j} \mathfrak{m}_i \nabla_i \frac{\mathfrak{M}_j(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j)}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|^3} + \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \mathfrak{m}_i \nabla_i \frac{\mathfrak{m}_j(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j)}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|^3} \\ - \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \mathfrak{m}_i \nabla_i \left[\frac{\mathfrak{M}_j(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j)}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|^3} + \frac{\mathfrak{m}_j(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j)}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|^3} \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

Die erste Doppelsumme bedeutet die Energie der Polarisationsdipole im Feld der Auslenkungsdipole, die nächste die Energie der Polarisationsdipole im eigenen Feld – der Faktor 1/2 muß vor das Summenzeichen gesetzt werden, weil wegen der Symmetrie der einzelnen Summanden gegenüber einer Vertauschung von i und j jede Wechselwirkung sonst doppelt berücksichtigt würde – und die letzte Summe steht für die innere Energie der Polarisationsdipole. Man sieht sofort, daß sich die Wechselwirkung der Polarisationsdipole untereinander aus der obigen Formel heraushebt. Wir erhalten also für die Energie des schwach deformierten idealen Gitters

$$P(\mathfrak{R}_k') = \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \left[\frac{e_i e_j}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|} + \frac{b}{|\mathfrak{R}_i' - \mathfrak{R}_j'|^k} + \mathfrak{M}_i \nabla_i \frac{\mathfrak{M}_j(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j)}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|^3} + \mathfrak{M}_i \nabla_i \frac{\mathfrak{m}_j(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j)}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|^3} \right], \quad (19)$$

wobei wir die letzte Doppelsumme durch Vertauschen von \mathfrak{m}_i und \mathfrak{M}_j gewonnen haben. Für diese Doppelsumme erhalten wir aber mit (15) die Beziehung

$$\sum'_{i,j} \mathfrak{M}_i \nabla_i \frac{\mathfrak{m}_j(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j)}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|^3} = \sum'_i \mathfrak{M}_i \nabla_i \varphi_P(\mathfrak{R}_i) = \frac{\gamma}{1-\gamma} \sum'_{i,j} \mathfrak{M}_i \nabla_i \frac{\mathfrak{M}_j(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j)}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|^3}.$$

Setzen wir den Ausdruck ganz rechts in (19) ein, so ergibt sich für die Gitterenergie die Formel

$$\overline{P(\mathfrak{R}_k')} = \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \left[\frac{e_i e_j}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|} + \frac{b}{|\mathfrak{R}_i' - \mathfrak{R}_j'|^n} + \frac{1}{1-\gamma} \mathfrak{M}_i \nabla_i \frac{\mathfrak{M}_j(\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j)}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|^3} \right]. \quad (20)$$

Diese läßt sich leicht auf folgende Form bringen ($-\gamma = \beta > 0$; siehe Tab. 1)

$$\overline{P(\mathfrak{R}_k')} = \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \left[\frac{e_i e_j}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|} + \frac{b}{|\mathfrak{R}_i' - \mathfrak{R}_j'|^n} + \frac{1}{1+\beta} \left(\frac{e_i e_j}{|\mathfrak{R}_i' - \mathfrak{R}_j'|} - \frac{e_i e_j}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|} \right) \right]. \quad (21)$$

Die Richtigkeit dieser Formel sieht man sofort ein, wenn man den ersten Ausdruck in der runden Klammer rechts nach den Auslenkungen bis zum quadratischen Glied entwickelt.

Gl. (21) läßt aber eine einfache Deutung zu: Ein schwach deformiertes, aus polarisierbaren Ionen aufgebautes ideales Gitter läßt sich in guter Näherung so beschreiben wie ein aus nicht polarisier-

baren Ionen bestehendes Kristallgitter, welches in ein dielektrisches Medium mit der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = 1 + \beta$ eingetaucht ist, wobei aber das elektrische Feld der Punktladungen in den idealen Gitterpunkten nicht abgeschirmt wird. Denn im idealen, unausgelenkten Gitter tritt wegen der fast vollkommenen Kugelsymmetrie des elektrischen Feldes in der unmittelbaren Umgebung eines jeden

idealen Gitterpunktes kaum eine Polarisation auf. Lediglich das Überschußfeld der ausgelenkten Punktladungen wird abgeschirmt, was gerade die Aussage von (21) ist.

§ 4. Die Verschiebung der Gitterruhelagen durch Störkräfte

Abschließend wollen wir noch kurz die Gleichungen angeben, aus denen sich bei vorgegebenen Störkräften die Gitterauslenkungen bestimmen lassen.

Differenziert man Gl. (21) nach \mathfrak{R}_i' , erhält man die Kraft, welche das Gitter auf das Gitterion am Ort \mathfrak{R}_i' ausübt, wenn dieses durch eine Störkraft geringfügig aus der idealen Ruhelage \mathfrak{R}_i verschoben ist. Gl. (21) ist aber nach der Art ihrer Herleitung nur solange gültig, als die Verschiebungen so klein sind, daß höhere als in den Verschiebungen quadratische Glieder in der Gitterenergie nicht berücksichtigt werden müssen. Die aus ihr folgende Kraftgleichung kann also nur den linearen Anteil der Gitterreaktion enthalten. Dieser Anteil lautet demnach

$$\nabla_i P(\mathfrak{R}_k') = \nabla_i \sum_j \left[\frac{b}{|\mathfrak{R}_i' - \mathfrak{R}_j'|^n} + \frac{1}{1+\beta} \frac{e_i e_j}{|\mathfrak{R}_i' - \mathfrak{R}_j'|} \right]. \quad (22)$$

Sei \mathfrak{f}_i die vorgegebene Störkraft, welche am Gitter-

ion im Ort \mathfrak{R}_i' angreift, \mathfrak{h}_i die Zusammenfassung der nichtlinearen Gitterreaktion, dann gilt ganz allgemein für das Gleichgewicht des gestörten Kristalls

$$\nabla_i P(\mathfrak{R}_k') + \mathfrak{h}_i + \mathfrak{f}_i = 0. \quad (23)$$

Für schwach gestörte Gitter verschwindet laut Definition die nicht lineare Gitterreaktion \mathfrak{h}_i und Gl. (23) vereinfacht sich zu

$$\nabla_i P(\mathfrak{R}_k') + \mathfrak{f}_i = 0. \quad (23 a)$$

Diese Gleichung findet sich insbesondere in der Arbeit von GROSS und WAHL¹ und wird dort für spezielle \mathfrak{f}_i am Beispiel des KCl praktisch gelöst (allerdings verwendeten die Autoren nicht ganz korrekte Abschirmkonstanten!). Die allgemeine Methode zur Lösung von (23) findet man auch im Buch von STUMPF¹. Bei vorgegebenen Störkräften liefert die Lösung die Gleichgewichtslagen des gestörten Gitters sowie die Differenz der Gitterenergie zwischen gestörtem und ungestörtem Gitter.

Den Herren Professoren Dr. FUES und Dr. HAKEN danke ich dafür, daß ich diese Arbeit in ihrem Institut durchführen durfte, den Herren Dozenten Dr. H. STUMPF und Dr. F. WAHL für Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gebührt Dank für die Förderung der Untersuchungen, von denen diese Arbeit ein kleiner Teil ist.