

# Elektronenzustände eindimensional gestörter Ionenkristalle\* II

Von FRIEDRICH WAHL \*\*

Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Z. Naturforschg. 19 a, 632—645 [1964]; eingegangen am 25. März 1963)

Die theoretischen Untersuchungen einer vorhergehenden Arbeit<sup>1</sup> werden ausgebaut durch die Einführung von SLATER-Determinanten aus geeigneten Einelektronenfunktionen für die lokalen Simultananregungen. Die Transformation auf Excitonenfunktionen reduziert die Dimension des Säkularproblems für die Entwicklungsamplituden erheblich. Neben der Berechnung realistischer Matrixelemente für KCl mit Berücksichtigung der Spinentartung wird die Abschirmung der COULOMB-Wechselwirkungen im gestörten Kristall untersucht und zur Bestimmung zweier Konstanten der Anschluß an das Experiment angestrebt. Die Berücksichtigung plastischer Deformation im System der Polarisationsamplituden gestattet die Berechnung des Grundzustands sowie eines einfach angeregten Zustands im Kern einer Stufenversetzung.

Im Anschluß an eine theoretische Untersuchung über die Elektronenfunktionen stark gestörter Ionenkristalle<sup>1</sup> beabsichtigen wir die Verfeinerung des Funktionensystems und die Anwendung der entwickelten Methoden auf eine gerade Stufenversetzung. Die folgenden Paragraphen bringen daher einige Ergänzungen und eine Zusammenstellung der Hilfsmittel, die zur expliziten Berechnung der Elektronenzustände einer Versetzung im KCl-Kristall gebraucht werden.

## § 7. Ein Funktionensystem für den Ionenkristall

Im Ionenkristall wird man als niedrigste atomare Anregung einen Übergang aus der äußersten Schale eines Ions in einen Excitonenzustand unterhalb des Leitungsbands erwarten. Speziell beim KCl-Kristall kommt in erster Linie eine Anregung aus der 3p-Schale des Cl-Ions in einen 4s-artigen Excitonenzustand in Betracht. Anregungen aus der äußersten Schale des K-Ions liegen energetisch um einiges höher. Wir wollen sie hier, wie auch alle Übergangsmöglichkeiten in 4p-artige, 4d-artige, .... Zustände vernachlässigen.

Zum Aufbau eines geeigneten vollständigen Funktionensystems lassen sich im gestörten Kristall nur lokalisierte Funktionen verwenden. WANNIER-Funktionen sind zwar lokalisiert, aber im verzerrten Gitter nicht mehr orthogonal. Durch die Bildung von

Linearkombinationen der Form

$$d_m^\mu(r) = \sum_n c_{mn}^{\mu\nu} a_n^\nu(r - R_n), \quad (7.1)$$

wo  $a_n^\nu(r - R_n)$  die WANNIER-Funktionen an den — eventuell verschobenen — Gitterorten  $R_n$  darstellen, kann eine Orthogonalisierung vorgenommen werden. Eine geometrisch sinnvolle Festlegung der Koeffizienten  $c_{mn}^{\mu\nu}$  ergibt sich durch die Definition

$$c_{mn}^{\mu\nu} = \sum_{i\alpha} x_{mi\mu}^{i\alpha} \frac{1}{\sqrt{\lambda^{i\alpha}}} x_{ni\nu}^{i\alpha}, \quad (7.2)$$

wo  $x_{mi\mu}^{i\alpha}$  und  $\lambda^{i\alpha}$  die Lösungen des Eigenwertproblems

$$\sum_n a_{mn}^{\mu\nu} x_{n\nu}^{i\alpha} = \lambda^{i\alpha} x_{mi\mu}^{i\alpha} \quad (7.3)$$

mit<sup>2</sup>

$$a_{mn}^{\mu\nu} = \int a_m^\mu(r - R_m) a_n^\nu(r - R_n) d\tau \quad (7.4)$$

sind. Durch Einsetzen stellt man fest, daß

$$\int d_m^\mu d_{m'}^{\mu'} d\tau = \delta_{m,m'} \delta_{\mu,\mu'} \quad (7.5)$$

gilt, und daß für verschwindende Auslenkungen

$$\lim_{\delta r \rightarrow 0} c_{mn}^{\mu\nu} = \delta_{m,m'} \delta_{\mu,\mu'} \quad (7.6)$$

wird.

An Stelle der Produktfunktionen (1.4) verwenden wir in Zukunft SLATER-Determinanten aus den Einelektronenfunktionen (7.1).  $D_0$  sei dabei diejenige Determinante, die bei verschwindenden Auslenkungen nur die Funktionen der abgeschlossenen Ionenhüllen enthält<sup>3</sup>. Aus  $D_0$  erzeugen wir die Determi-

\* Von der Technischen Hochschule Stuttgart genehmigte Dissertation.

\*\* Jetzige Adresse: Institut für Theoretische Physik der Universität München.

<sup>1</sup> F. WAHL, Z. Naturforschg. 19 a, 620 [1964].

<sup>2</sup> WANNIER-Funktionen können stets reell gewählt werden. Siehe dazu W. KOHN, Phys. Rev. 115, 809 [1959].

<sup>3</sup> Im deformierten Gitter kann über (7.1) auch eine leichte Beimischung angeregter Funktionen hinzukommen.



nanten der lokalen Einfachanregungen  $D(m\mu | n\nu)$  durch Einsetzen einer angeregten Funktion  $d_n^\mu$  am Ort  $n$  an Stelle von  $d_m^\mu$  am Ort  $m$ .  $m$  soll dabei auf den Ort eines Cl-Ions,  $\mu$  auf eine 3p-artige und  $\nu$  auf eine 4s-artige Funktion beschränkt bleiben. Entsprechend entstehen die Determinanten der Mehrfachanregungen  $D(m\mu, m'\mu', \dots | n\nu, n'\nu', \dots)$  durch Einsetzen von  $d_n^\mu, d_n'^{\mu'}, \dots$  an Stelle von  $d_m^\mu, d_m'^{\mu'}, \dots$  usw. Dadurch, daß die Orte  $m$  und  $n$  im allgemeinen nicht mehr zusammenfallen, erhält man im Unterschied zu (1.4) eine höhere Funktionsmannigfaltigkeit. Durch eine geeignete Zusammenfassung der Determinanten für alle  $n, n', \dots$  bei festgehaltenen Orten  $m, m', \dots$  wollen wir sie auf die ursprüngliche Mannigfaltigkeit reduzieren. Die Koeffizienten einer solchen Zusammenfassung

$$E(m\mu, m'\mu', \dots | n\nu, n'\nu', \dots) = \sum_{n,n'} U(m\mu, m'\mu', \dots | n\nu, n'\nu', \dots) \cdot D(m\mu, m'\mu', \dots | n\nu, n'\nu', \dots) \quad (7.7)$$

$$U_r^{(0)}(m\mu | p\nu) + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{q,n} \frac{\exp\{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_q^0 - \mathbf{R}_n^0)\}}{E_{\mathbf{k}} - E_r} W_m^{\mu\nu}(\mathbf{R}_q^0, \mathbf{R}_n^0) U_r^{(0)}(m\mu | n\nu) = 0 \quad (7.9)$$

berechnet werden müssen. Hier ist  $E_{\mathbf{k}}$  das Spektrum des  $\nu$ -ten Bandes, in unserem Fall des Leitungsbandes der 4s-artigen Zustände, und

$$W_m^{\mu\nu}(\mathbf{R}_q^0, \mathbf{R}_n^0) = \langle a_q^\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_q^0) W_m^\mu(\mathbf{r}) a_n^\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^0) \rangle \quad (7.10)$$

das Matrixelement eines Defektelektronenpotentials.  $\mathbf{r}$  beschreibt die möglichen Excitonenzustände. Erweitern wir den Definitionsbereich der Differenzgleichung (7.9) auch auf gestörte Gleichgewichtslagen  $\mathbf{R}_n$  und ersetzen wir die  $a_n^\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^0)$  durch  $d_n^\nu(\mathbf{r})$ , so liefern die aus dem modifizierten System (7.9) berechneten Amplituden  $U_r(m\mu | n\nu)$  im Fall der Einfachanregungen physikalisch sinnvolle Werte für die Konstruktion geeigneter Vergleichsfunktionen (7.7). Wir entnehmen den Rechnungen von Anhang V, daß die  $U_r(m\mu | n\nu)$  außerhalb der Anregungsstelle  $m$  sehr rasch, in größerem Abstand sogar exponentiell, abfallen. Das erlaubt uns die näherungsweise Beschreibung der Amplituden für die Mehrfachanregungen als Produkt der Einfachamplituden

$$U_{r,r'}(m\mu, m'\mu', \dots | n\nu, n'\nu', \dots) = U_r(m\mu | n\nu) U_{r'}(m'\mu' | n'\nu', \dots) \quad (7.11)$$

(7.11) ist eine Näherung, die um so besser wird,

<sup>4</sup> T. Muto, Progr. Theor. Phys., Suppl. 12, 1 [1959].

sind selbstverständlich durch die Lösung des Eigenwertproblems für das Gesamtsystem festgelegt. Ist jedoch die Größe dieser Amplituden als Ergebnis irgendwelcher Betrachtungen näherungsweise bekannt, so können wir an Stelle von (7.7) Vergleichsfunktionen verwenden. Das vereinfacht das Gesamtproblem in der gewünschten Weise, verändert aber bei guter Wahl der Vergleichsfunktionen die Ergebnisse nur unwesentlich.

Der Begriff des lokalisierten Excitons gibt uns hier die Möglichkeit, plausible Annahmen über die Gestalt der obigen Amplituden zu treffen. Nach Muto<sup>4</sup> kann die Einelektronenfunktion des lokalisierten Excitons im KCl-Kristall dargestellt werden durch

$$\chi_{m,r}^{\mu\nu}(\mathbf{r}) = \sum_n U_r^{(0)}(m\mu | n\nu) a_n^\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^0), \quad (7.8)$$

wobei die Amplituden  $U_r^{(0)}(m\mu | n\nu)$  aus der reziproken Differenzengleichung

je weiter die Orte  $m, m', \dots$  voneinander entfernt liegen. Wir beschränken uns bei  $r$  auf den untersten, s-artigen Zustand des Einelektronenexcitons und verzichten im folgenden auf die Angabe dieser Quantenzahl. Spätere Berechnungen der Matrixelemente rechtfertigen diese Vernachlässigung. Ebenso verzichten wir auf die Angabe der Winkelabhängigkeiten  $\mu$  und  $\nu$  in  $U(m\mu | n\nu)$ , denn  $\nu$  beschreibt nur eine 4s-artige Funktion und  $\mu$  spielt in (7.9) bei der Berechnung der Amplituden eine untergeordnete Rolle.

Die mit (7.11) aus den Determinanten

$D(m\mu, m'\mu', \dots | n\nu, n'\nu', \dots)$  zusammengesetzten Funktionen

$$E(m\mu, m'\mu', \dots | n\nu, n'\nu', \dots)$$

sind jedoch erst nach Berücksichtigung der Spinentartung, die wir im nächsten Paragraphen nachholen wollen, ein Ersatz für die Funktionen (1.4).

## § 8. Matrixelemente und Spinaufspaltung des Säkularproblems

Die Einelektronenfunktionen  $d_m^\mu$ , aus denen die Determinanten  $D$  bzw.  $E$  aufgebaut sind, können mit je zwei Elektronen besetzt werden. Wir vermer-

ken dies durch einen Pfeil, den wir den Quantenzahlen  $\mu$  bzw.  $\nu$  beigeben. Die Spinentartung wird durch eine Spin-Bahnwechselwirkung aufgehoben; es entstehen Singulett- und Triplettzustände, die man zweckmäßigerweise durch die betreffenden Linearkombinationen der Determinanten beschreibt. So entsprechen bei den Einfachanregungen die Kombinationen<sup>4</sup>

$$\Phi_{\text{m}}^{\mu\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}} [E(\text{m}|\mu\uparrow|\nu\uparrow) + E(\text{m}|\mu\downarrow|\nu\downarrow)] \quad (8.1)$$

dem Singulettzustand, und

$$^1\Phi_{\text{m}}^{\mu\nu} = E(\text{m}|\mu\uparrow|\nu\downarrow), \quad ^2\Phi_{\text{m}}^{\mu\nu} = E(\text{m}|\mu\downarrow|\nu\uparrow),$$

$$^3\Phi_{\text{m}}^{\mu\nu} = \frac{1}{\sqrt{2}} [E(\text{m}|\mu\downarrow|\nu\downarrow) - E(\text{m}|\mu\uparrow|\nu\uparrow)] \quad (8.2)$$

den Triplettzuständen.

Analog dazu lassen sich die Determinanten der Mehrfachanregungen linear zusammensetzen zu

### I. für die Pol-Dipolwechselwirkungen<sup>6</sup>

$$\langle \Phi_0 H^i \Phi_{\text{m}}^{\mu} \rangle = \delta_{i,0} B_{\text{m}}^{\mu} \approx \delta_{i,0} \left\{ U(\text{m}|\text{m}) \sum_{\text{l}} ee_{\text{l}} \int \varphi^{3p}(\text{r}) \varphi^{4s}(\text{r}) r^3 d\text{r} \sqrt{\frac{8\pi}{3}} \frac{\partial}{\partial x_{\text{ml}}^{\mu}} \frac{1}{R_{\text{ml}}} \right\}. \quad (8.5)$$

Hier sind  $\varphi^{3p}(\text{r})$  und  $\varphi^{4s}(\text{r})$  die Radialanteile der Funktionen und  $e_{\text{l}}$  die Überschussladungen der umgebenden Ionen.  $U(\text{m}|\text{m})$  ist die im Anhang V berechnete Amplitude der Excitonenfunktion am Ort  $\text{m}$ . Die übrigen Bezeichnungen haben die gleiche Bedeutung wie in § 2.

### II. für die Dipol-Dipolwechselwirkungen, wenn $\text{m} \neq \text{m}'$

$$\langle \Phi_{\text{m}}^{\mu} H^j \Phi_{\text{m}'}^{\mu'} \rangle = \delta_{i,j} A_{\text{mm}'}^{\mu\mu'} \approx -\delta_{i,0} \delta_{j,0} \frac{8\pi}{3} e^2 U(\text{m}|\text{m}) U(\text{m}'|\text{m}') \left[ \int \varphi^{3p}(\text{r}) \varphi^{4s}(\text{r}) r^3 d\text{r} \right]^2 \frac{\partial^2}{\partial x_{\text{mm}}^{\mu} \partial x_{\text{mm}'}^{\mu'}} \frac{1}{R_{\text{mm}}}. \quad (8.6)$$

In der angegebenen Näherung verschwindet (8.6) für die Triplettzustände.

### III. für die Dipol-Dipolwechselwirkungen, wenn $\text{m} = \text{m}'$ , aber $\mu \neq \mu'$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\text{m}}^{\mu} H^j \Phi_{\text{m}}^{\mu'} \rangle &= \delta_{i,j} A_{\text{mm}}^{\mu\mu'} \\ &\approx -\delta_{i,j} \left\{ \frac{1}{5} \int (\varphi^{3p}(\text{r}))^2 r^4 d\text{r} \left[ \sum_{\text{l} \neq \text{m}} ee_{\text{l}} \frac{\partial^2}{\partial x_{\text{ml}}^{\mu} \partial x_{\text{ml}}^{\mu'}} \frac{1}{R_{\text{ml}}} + \sum_{\text{n} \neq \text{m}} e^2 U(\text{m}|\text{n})^2 \frac{\partial^2}{\partial x_{\text{mn}}^{\mu} \partial x_{\text{mn}}^{\mu'}} \frac{1}{R_{\text{mn}}} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (8.7)$$

Hier läuft  $\text{l}$  wieder über alle Ionen, während  $\text{n}$  nur über die Cl-Ionen geführt werden darf.

### IV. für das Hauptdiagonalglied

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\text{m}}^{\mu} H^j \Phi_{\text{m}}^{\mu} \rangle &= \delta_{i,j} \{ H_0 + i H_{\text{m}}^{\mu} \} \approx \delta_{i,j} \left\{ H_0 + E_{\text{Ex}} + \sum_{\text{n} \neq \text{m}} \sum_{\text{l} \neq \text{m}} ee_{\text{l}} U(\text{m}|\text{m})^2 \left( \frac{1}{R_{\text{nl}}} - \frac{1}{R_{\text{nl}}^0} \right) \right. \\ &\quad - E_{\text{At}} - \sum_{\text{l} \neq \text{m}} \frac{ee_{\text{l}}}{R_{\text{lm}}} + \delta_{i,0} 2 U(\text{m}|\text{m})^2 \langle d_{\text{m}}^{3p}(\text{r}_1) d_{\text{m}}^{4s}(\text{r}_1) \frac{e^2}{|\text{r}_1 - \text{r}_2|} d_{\text{m}}^{3p}(\text{r}_2) d_{\text{m}}^{4s}(\text{r}_2) \rangle \\ &\quad \left. - \frac{1}{N} \sum_{\text{n} \neq \text{m}} \sum_{\text{n}' \neq \text{m}} U(\text{m}|\text{n}) U(\text{m}|\text{n}') \frac{e^4}{R_{\text{mn}} R_{\text{mn}'}} \left( \frac{1}{R_{\text{mn}}} - \frac{1}{R_{\text{mn}}^0} \right) \sum_{\text{f}} \frac{1}{E_{\text{f}}^{4s} - E_{\text{Ex}}} (\exp \{ i \mathfrak{f} \mathfrak{R}_{\text{nn}}^0 \} - \exp \{ i \mathfrak{f} \mathfrak{R}_{\text{nn}'} \}) \right\}. \end{aligned} \quad (8.8)$$

<sup>5</sup> KCl hat sehr starke Abstoßungskräfte, so daß auch bei großen Auslenkungen keine starke Deformation der Ionenhüllen auftritt. Die Funktionen überlappen daher wenig und wir können von einer Orthogonalisierung absiehen.

Funktionen

$$\langle \dots \Phi_{\text{m}|\text{m}'}^{\mu\nu|\mu'\nu'} \dots \rangle, \quad i, j, \dots = 0, 1, 2, 3. \quad (8.3)$$

Die Zusammenfassung ist leicht zu überblicken. Für jedes Elektron gibt es die vier Kombinationen (8.1) und (8.2). Bilden wir jetzt mit den Funktionen (8.3) die Entwicklung (1.5) und setzen diese in die SCHRÖDINGER-Gleichung ein, dann zerfällt das Säkularproblem

$$\int \langle \dots \Phi_{\text{m}|\text{m}'}^{\mu\nu|\mu'\nu'} \dots \rangle (H - \lambda) \Psi d\tau = 0 \quad (8.4)$$

in eine Anzahl unabhängiger Teilsysteme, wie wir am System nullter und erster Ordnung durch Berechnung der Matrixelemente nachweisen wollen. Dazu nehmen wir an, daß die WANNIER-Funktionen in der näheren Umgebung der Ionen die Winkel-eigenschaften der entsprechenden Atomfunktionen behalten. Unter Verzicht auf die Orthogonalisierung (7.1)<sup>5</sup> ergibt sich näherungsweise:

### I. für die Pol-Dipolwechselwirkungen<sup>6</sup>

<sup>6</sup> Da wir uns bei  $\nu$  auf eine 4s-artige Funktion beschränken, können wir diesen Index bei den Funktionen  $\Phi$  weglassen.

Hier ist  $H_0$  die Energie des Valenzbandzustands,  $E_{\text{Ex}}$  die von MUTO aus (7.9) berechnete Energie des Excitonengrundzustands,  $-E_{\text{At}}$  die Energie des Defektelektrons in der 3p-Schale des Cl-Ions,  $E_{\text{f}}^{4s}$  das Spektrum der Leitungsbandenergien eines Überschusselektrons.  $\mathfrak{l}$  läuft über alle Ionen,  $\mathfrak{n}$  und  $\mathfrak{n}'$  nur über die Cl-Ionen. (8.8) wurde abgeleitet mit Hilfe einer Integro-Differentialgleichung, die sich durch Rücktransformation der Differenzengleichung (7.9) für gestörte Gitterorte ergibt.

**V.** für

$$\langle \Phi_0 H^{ij} \Phi_{mm'}^{\mu\mu'} \rangle = \delta_{i,0} \delta_{j,0} A_{mm'}^{\mu\mu'}, \quad m \neq m' \mu'. \quad (8.9)$$

**VI.** für

$$\begin{aligned} \langle i \Phi_m^{\mu} H^{jj'} \Phi_{m'm''}^{\mu'\mu''} \rangle &= \delta_{j',0} \delta_{i,j} \delta_{m,m''} \delta_{\mu,\mu''} (B_m^{\mu} \delta_{m,m'} \delta_{\mu,\mu'} + B_{m'm'}^{\mu,\mu'}) \\ &\approx \delta_{j',0} \delta_{i,j} \delta_{m,m''} \delta_{\mu,\mu''} \left\{ B_m^{\mu} \delta_{m,m'} \delta_{\mu,\mu'} + U(m|m') \sqrt{\frac{8\pi}{3}} \int \varphi^{3p}(r) \varphi^{4s}(r) r^3 dr \right. \\ &\quad \left. \cdot \left( \sum_{\mathfrak{n}} U(m|\mathfrak{n})^2 \frac{\partial}{\partial x_{m'n'}^{\mu,\mu'}} - \frac{\partial}{\partial x_{m'm'}^{\mu,\mu'}} \frac{e^2}{R_{m'n'}} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (8.10)$$

**VII.** für

$$\langle i \Phi_m^{\mu} H^{jj''} \Phi_{m'm''}^{\mu'\mu''\mu'''} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{j',0} \delta_{j'',0} \delta_{m,m'} \delta_{\mu,\mu'} A_{m'm''}^{\mu'\mu''\mu'''}. \quad (8.11)$$

Mit den Matrixelementen (8.5) bis (8.11) wird nach Vernachlässigung der Ergänzungsgrößen die Gleichung nullter Ordnung

$$\delta_{i,0} \left\{ (H_0 - \lambda) f_0 + \sum_{\mathfrak{z}} {}^0 f_{\mathfrak{z}}^{\mu} B_{\mathfrak{z}}^{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mathfrak{z}} \sum_{j,\beta \neq \mathfrak{z}} A_{\mathfrak{z}\beta}^{\mu\beta} {}^0 f_{\mathfrak{z}}^{\mu} f_{\mathfrak{z}}^{\beta} \frac{1}{f_0} \right\} = 0 \quad (8.12)$$

und das System erster Ordnung

$$f_0 B_m^{\mu} \delta_{i,0} + \sum_{\mathfrak{z} \neq m\mu} A_{m\mathfrak{z}}^{\mu\mathfrak{z}} {}^0 f_{\mathfrak{z}}^{\mu} + {}^i f_m^{\mu} [H^0 + i H_m^{\mu} - i \lambda] + {}^i f_m^{\mu} \left[ \sum_{\mathfrak{z} \neq m\mu} \left\{ (B_{\mathfrak{z}}^{\mu} + B_{m,\mathfrak{z}}^{\mu}) \frac{{}^0 f_{\mathfrak{z}}^{\mu}}{f_0} + \frac{1}{2} \sum_{j,\beta \neq \{m\mathfrak{z}\}} A_{\mathfrak{z}\beta}^{\mu\beta} \frac{{}^0 f_{\mathfrak{z}}^{\mu} f_{\mathfrak{z}}^{\beta}}{f_0^2} \right\} \right] = 0. \quad (8.13)$$

(8.13) zerfällt in vier Untersysteme, wobei jedoch nur für das System der Singulettzustände  $i=0$  eine Elimination des Eigenwerts mit Hilfe von (8.12) in Frage kommt. In die Systeme für  $i=1, 2, 3$  gehen noch die Singulettamplituden  ${}^0 f_m^{\mu}$  ein. Sie können daher erst nach Lösung des Singulettsystems für den Grundzustand durch die Substitution

$$\lambda^i = \mu^i + {}^0 \lambda_{(g)} - B_m^{\mu} \frac{({}^0 f_m^{\mu})}{f_0} + \sum_{\mathfrak{z} \neq m\mu} \left( B_{m,\mathfrak{z}}^{\mu,\mathfrak{z}} - A_{m\mathfrak{z}}^{\mu\mathfrak{z}} \frac{({}^0 f_m^{\mu})}{f_0} \right) \frac{{}^0 f_{\mathfrak{z}}^{\mu}}{f_0} \quad (8.14)$$

vollständig entkoppelt werden. Für die Tripletzustände finden wir dann Eigenwertprobleme, die bei Berücksichtigung von (8.6) in dreidimensionale Systeme zerfallen:

$$\sum_{\mathfrak{z} \neq \mu} A_{m\mathfrak{z}}^{\mu\mathfrak{z}} {}^0 f_{\mathfrak{z}}^{\mu} + {}^i f_m^{\mu} [H_m^{\mu} - i \mu] = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (8.15)$$

Offensichtlich werden die Tripletzustände durch Gitterstörungen nur wenig beeinflusst. Wir beschränken uns in Zukunft vollständig auf das System der Singulettzustände.

## § 9. Polarisationsamplituden bei kleinen Störungen

In fast allen Matrixelementen des § 8 tritt das Integral

$$I = \int \varphi^{3p}(r) \varphi^{4s}(r) r^3 dr \quad (9.1)$$

auf. Seine Berechnung scheitert an der Unkenntnis der WANNIER-Funktionen, insbesondere für die 4s-Funktion. Mit den Ableitungen dieses und des nächsten Paragraphen versuchen wir, den Wert von  $I$  an das Experiment anzupassen.

Für kleine Gitterstörungen kann man das System der Singulettzustände (8.13)<sup>7</sup> nach den Auslenkun-

gen  $\tilde{s}_{\mathfrak{l}}^{\gamma}$  aus den Ideallagen entwickeln und durch Koeffizientenvergleich die Amplituden ermitteln. Bei der Durchführung dieses Programms wollen wir gleichzeitig eine kleine, mit dem Entwicklungspараметer  $\mathfrak{z}$  versehene, äußere Störung  $W$  in das System einbeziehen. Für den Grundzustand des gestörten Gitters beginnt die Entwicklung der Amplituden  $f_m^{\mu}$  erst mit den linearen Gliedern in den Auslenkungen. Wir machen daher den Ansatz

$$f_m^{\mu} = \sum_{\mathfrak{l},\gamma} f_{m|\mathfrak{l}}^{\mu|\gamma} \tilde{s}_{\mathfrak{l}}^{\gamma} + \mathfrak{z} f_{m|\mathfrak{z}}^{\mu} + \dots \quad (9.2)$$

<sup>7</sup> Die Bezeichnung  $i=0$  lassen wir in Zukunft weg.

Mit  $f_0 = 1$  und einer Entwicklung der Matrixelemente von (8.13) nach den Auslenkungen ergibt der Koeffizientenvergleich in erster Ordnung die beiden linearen Gleichungssysteme

$$B_{m|l}^{\mu|\gamma} + \sum_{i\alpha \neq m\mu} {}_0A_{mi}^{\mu\alpha} f_{il}^{\alpha|\gamma} + f_{ml}^{\mu|\gamma} {}_0H_m^\mu = 0 \quad (9.3)$$

$$\text{und } W_m^\mu + \sum_{i\alpha \neq m\mu} {}_0A_{mi}^{\mu\alpha} f_{i|\alpha}^{\gamma} + f_{ml}^{\mu|\gamma} {}_0H_m^\mu = 0 \quad (9.4)$$

( $m$  über alle Cl-Ionen,  $l$  über alle Gitterorte). Hier sind  ${}_0H_m^\mu$  und  ${}_0A_{mi}^{\mu\alpha}$  die Matrixelemente (8.8) und (8.6) bzw. (8.7) für verschwindende Auslenkungen. Weiter ist

$$W_m^\mu = \langle \Phi_0 W \Phi_m^\mu \rangle \quad (9.5)$$

und  $B_{m|l}^{\mu|\gamma}$  das Glied erster Ordnung von (8.5), also

$$B_{m|l}^{\mu|\gamma} = I e e_l \frac{\partial^2}{\partial x_{ml}^\mu \partial x_{ml}^\gamma} \frac{1}{R_{ml}^0}, \quad m \neq l. \quad (9.6)$$

Da die Dipol-Dipolwechselwirkungen  ${}_0A_{mi}^{\mu\alpha}$  sehr klein gegen die Selbstenergie der Elektron-Lochpaare  ${}_0H_m^\mu$  sind, ist

$${}_0K_{mn}^{\mu\nu} = \begin{cases} \frac{\delta_{\mu\nu}}{{}_0H_m^\mu} & \text{für } m = n, \\ -\frac{{}_0A_{mn}^{\mu\nu}}{({}_0H_m^\mu)^2} & \text{für } m \neq n \end{cases} \quad (9.7)$$

eine gute Näherung für die Kehrmatrix der Systeme (9.3) und (9.4). Wir erhalten sie durch Entwicklung der Determinante und der Adjunkten von  $({}_0A_{mi}^{\mu\alpha} + \delta_{m,i}\delta_{\mu,\alpha}H_m^\mu)$ . Mit Hilfe des Summationsverfahrens aus Anhang II werden die Amplituden erster Ordnung aus (9.3) näherungsweise

$$f_{ml}^{\mu|\gamma} = \frac{I e e_l}{{}_0H_m^\mu} \cdot \left(1 - \frac{16\pi e^2 I^2}{3 V {}_0H_m^\mu}\right) \frac{\partial^2}{\partial x_{ml}^\mu \partial x_{ml}^\gamma} \frac{1}{R_{ml}^0}, \quad m \neq l \quad (9.8a)$$

$$f_{ml}^{\mu|\gamma} = - \sum_{i \neq m} f_{il}^{\mu|\gamma} = 0. \quad (9.8b)$$

Hier ist  $V = 2d^3$  mit  $d$  als dem kürzesten Ionenabstand. Aus (9.4) finden wir durch Umkehrung

$$f_{ml}^{\mu|\gamma} = - \sum_{nr} {}_0K_{mn}^{\mu\nu} W_{nr}^\nu. \quad (9.9)$$

Mit der Berechnung von (9.9) für ein schwaches elektrisches Feld haben wir die Möglichkeit, den Quotienten  $I^2/{}_0H_m^\mu$  in (9.8a) mit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_\infty = n^2$  zu verknüpfen. Für ein Parallelfeld mit der Richtung  $\lambda$  wird

$$W_n^\nu = \delta_{\lambda\nu} \cdot \text{const} \quad (9.10)$$

und daher

$$f_{ml}^{\lambda} = - \left( \frac{1}{{}_0H_m^\lambda} - \sum_{n \neq m} \frac{{}_0A_{mn}^{\lambda\lambda}}{({}_0H_m^\lambda)^2} \right) \text{const}. \quad (9.11)$$

Bei der Verwandlung der Summation in eine Integration analog zu Anhang II ist jedoch zu beachten, daß das äußere Feld den ganzen Kristall durchdringt, die Oberflächenintegration (II.2) daher nur über eine Kugelumgebung um den Aufpunkt  $m$  im Innern und über die Oberfläche des Kristalls im Endlichen geführt werden muß. Über Parallelfächern integriert, entfällt der Beitrag der Kristalloberflächen, und wir erhalten:

$$f_{ml}^{\lambda} = \text{const} \left( 1 - \frac{8\pi}{3} \frac{e^2 I^2}{{}_0H_m^\lambda V} \right). \quad (9.12)$$

Dieses Ergebnis läßt sich mit den Polarisationsrechnungen in der Elektrostatik vergleichen. Für die Feldstärke  $\mathfrak{E}^{(i)}$  innerhalb einer Hohlkugel im homogen polarisierten Dielektrikum gilt

$$\mathfrak{E}^{(i)} = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}. \quad (9.13)$$

Die Polarisierung des Dielektrikums  $\mathfrak{P}$  ist mit  $\mathfrak{E}$  verknüpft durch

$$\mathfrak{P} = \frac{n^2 - 1}{4\pi} \mathfrak{E}. \quad (9.14)$$

Daher wird

$$\mathfrak{E}^{(i)} = \frac{n^2 + 2}{3} \mathfrak{E} = \frac{n^2 + 2}{3n^2} \mathfrak{D}. \quad (9.15)$$

Die dielektrische Verschiebung  $\mathfrak{D}$  ist identisch mit dem äußeren Feld und  $\mathfrak{E}^{(i)}$  entspricht dem inneren Feld, das die Amplituden (9.12) induziert. Man kann daher die Abschirmungen gleichsetzen

$$1 - \frac{8\pi}{3} \frac{e^2 I^2}{{}_0H_m^\lambda V} = \frac{n^2 + 2}{3n^2}. \quad (9.16)$$

Für den KCl-Kristall ( $n^2 = 2,13$ ) wird dann

$$\frac{8\pi}{3} \frac{e^2 I^2}{{}_0H_m^\lambda V} = \frac{2}{3} \frac{n^2 - 1}{n^2} = 0,3536. \quad (9.17)$$

Mit (9.17) läßt sich unmittelbar die Abschirmung der COULOMB-Wechselwirkungen bei schwachen Gitterstörungen angeben. Beschreibt man die Valenzbandenergie  $H_0$  durch die Summe der COULOMB-Wechselwirkungen und der klassischen Abstoßungspotentiale zwischen den Ionen

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{l,l} \left( \frac{e_l e_l}{R_{ll}} + \frac{b}{R_{ll}^n} \right) (b \text{ und } n \text{ Parameter}), \quad (9.18)$$

so wird, bei einer Entwicklung von (8.12) bis zu Gliedern zweiter Ordnung in den Auslenkungen  $\tilde{s}_l^\gamma$ , die Energie des gestörten Kristalls

$$\begin{aligned}\lambda &= {}_0H_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{i}\delta} \sum_{\mathbf{l}\gamma} [H_0^{\delta\gamma} + \sum_{\mathbf{i}\alpha} (2B_{\mathbf{i}\mathbf{l}}^{\alpha\delta} + \sum_{\mathbf{j}\beta \neq \mathbf{i}\alpha} A_{\mathbf{i}\mathbf{l}}^{\alpha\beta} f_{\mathbf{j}\mathbf{l}}^{\beta\delta}) f_{\mathbf{i}\mathbf{l}}^{\alpha\gamma}] \mathfrak{s}_{\mathbf{l}}^{\delta} \mathfrak{s}_{\mathbf{l}}^{\gamma} + \dots \\ &= {}_0H_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{i}\delta} \sum_{\mathbf{l}\gamma} \frac{\partial^2}{\partial x_{\mathbf{l}}^{\delta} \partial x_{\mathbf{l}}^{\gamma}} \left[ \frac{e_{\mathbf{l}} e_{\mathbf{l}}}{R_{\mathbf{l}\mathbf{l}}^0} (1 - 2D) + \frac{b}{R_{\mathbf{l}\mathbf{l}}^0} \right] \mathfrak{s}_{\mathbf{l}}^{\delta} \mathfrak{s}_{\mathbf{l}}^{\gamma} + \dots\end{aligned}\quad (9.19)$$

Dabei ist  ${}_0H_0$  das Glied nullter Ordnung und  $H_0^{\delta\gamma}$  das Glied zweiter Ordnung von (9.18).  $D$  ergibt sich durch mehrfache Anwendung des Summationsverfahrens von Anhang II zu

$$D = \frac{16\pi e^2 I^2}{3V_0 H_m^{\mu}} \left( 1 - \frac{16\pi e^2 I^2}{3V_0 H_m^{\mu}} \right) \left[ 1 - \frac{8\pi e^2 I^2}{3V_0 H_m^{\mu}} \left( 1 - \frac{16\pi e^2 I^2}{3V_0 H_m^{\mu}} \right) \right]. \quad (9.20)$$

Mit (9.17) werden daher die weitreichenden Anteile der COULOMB-Wechselwirkungen  $H_0^{\delta\gamma}$  auf

$$H_0^{\delta\gamma} (1 - 2D) = 0,6288 H_0^{\delta\gamma} \quad (9.21)$$

abgeschirmt.

(8.12) bzw. (9.19) ist der Ausgangspunkt einer quantenmechanisch erweiterten Gitterstatik. Sie unterscheidet sich von einer klassischen Gitterstatik in erster Näherung nur durch eine konstante Polarisationsabschirmung, zeigt aber bei starken Störungen erhebliche Abweichungen. Mit ihrer Hilfe können klassisch berechnete Gleichgewichtslagen iterativ verbessert werden.

## § 10. Ein Anregungszustand im Idealkristall

Nach den Erörterungen des § 4 ist der Produktansatz (3.10) eine schlechte Näherung für die Zustände des Idealkristalls. Trotzdem wollen wir mit diesem Ansatz jetzt eine Anregung im Idealgitter ausrechnen, in der Hoffnung, daß sich dieser Energiewert wenigstens als Abschätzung für die späteren numerischen Auswertungen eignet. Dazu greifen wir zurück auf das Gleichungssystem (6.4) bzw. die Bestimmungsgleichung (6.8), in die wir die neuen Matrixelemente von § 8 einsetzen. An Stelle von  $R_{pq}^{\nu\lambda}$  tritt  ${}_0K_{pq}^{\nu\lambda}$  aus (9.7). Damit wird für den Idealkristall

$${}^{(A)}f_{\mathbf{p}}^{\lambda} = \frac{f_0}{{}^0K_{qq}^{\lambda\lambda}} \left[ {}^0K_{pq}^{\nu\lambda} \frac{{}^{(A)}f_{\mathbf{q}}^{\lambda}}{f_0} + {}_0A_{pq}^{\nu\lambda} ({}^0K_{pq}^{\nu\lambda})^2 \left( \frac{{}^{(A)}f_{\mathbf{q}}^{\lambda}}{f_0} \right)^3 \right] \quad (10.1)$$

und

$${}^{(A)}f_{\mathbf{q}}^{\lambda} = \pm f_0 \sqrt{\frac{-\sum_{\mathbf{p}\nu \neq \mathbf{q}\lambda} {}_0A_{\mathbf{q}\mathbf{p}}^{\lambda\nu} {}_0K_{\mathbf{p}\mathbf{q}}^{\nu\lambda} \pm \sqrt{(-\sum_{\mathbf{p}\nu \neq \mathbf{q}\lambda} {}_0A_{\mathbf{q}\mathbf{p}}^{\lambda\nu} {}_0K_{\mathbf{p}\mathbf{q}}^{\nu\lambda})^2 + 4\sum_{\mathbf{p}\nu \neq \mathbf{q}\lambda} ({}^0K_{\mathbf{p}\mathbf{q}}^{\nu\lambda})^2 ({}_0A_{\mathbf{p}\mathbf{q}}^{\nu\lambda})^2}}{2\sum_{\mathbf{p}\nu \neq \mathbf{q}\lambda} ({}^0K_{\mathbf{p}\mathbf{q}}^{\nu\lambda})^2 ({}_0A_{\mathbf{p}\mathbf{q}}^{\nu\lambda})^2}} \quad (10.2)$$

Über die Richtung der Koordinatenachse brauchen hier keine Annahmen gemacht zu werden, denn nach (9.7) bzw. (8.7) ist stets  ${}_0K_{qq}^{\lambda\mu} = 0$  für  $\lambda \neq \mu$ , gleichgültig, wie das Koordinatensystem liegt, d. h. die Kristallumgebung verhält sich isotrop.

Setzt man (10.1) in die Energiegleichung für den Idealkristall

$${}^{(A)}\lambda = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{i}\alpha} \sum_{\mathbf{j}\beta \neq \mathbf{i}\alpha} {}_0A_{\mathbf{i}\mathbf{j}}^{\alpha\beta} \frac{{}^{(A)}f_{\mathbf{i}}^{\alpha} {}^{(A)}f_{\mathbf{j}}^{\beta}}{f_0^2} \quad (10.3)$$

ein, dann wird, mit (10.2) und der Beziehung

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{j}\beta \neq \mathbf{q}\lambda} {}_0A_{\mathbf{i}\mathbf{j}}^{\alpha\beta} {}_0K_{\mathbf{j}\mathbf{q}}^{\beta\lambda} = 0,3536 \frac{{}^0A_{iq}^{\alpha\lambda}}{{}^0H_q^{\lambda}} \quad (10.4)$$

die Anregungsenergie

$${}^{(A)}\lambda = 1,3536 {}^0H_q^{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{i}\alpha \\ \mathbf{j}\beta \neq \mathbf{q}\lambda}} {}_0A_{\mathbf{i}\mathbf{j}}^{\alpha\beta} {}_0A_{\mathbf{j}\mathbf{q}}^{\beta\lambda} ({}^0K_{\mathbf{j}\mathbf{q}}^{\beta\lambda})^2 {}_0K_{iq}^{\alpha\lambda} \left[ 1 + {}_0A_{qi}^{\alpha\lambda} {}_0K_{iq}^{\alpha\lambda} \left( \frac{{}^{(A)}f_{\mathbf{q}}^{\lambda}}{f_0} \right)^2 \right] \left( \frac{{}^{(A)}f_{\mathbf{q}}^{\lambda}}{f_0} \right)^4 \left( \frac{1}{{}^0K_{qq}^{\lambda\lambda}} \right). \quad (10.5)$$

Der erste Anteil von (10.5)  $1,3536 {}^0H_q^{\lambda}$  ist für alle vier Lösungen von (10.2) der gleiche. Der zweite Anteil ist sehr klein. Durch Berechnung der Umgebungsamplituden für die vier Lösungen von  ${}^{(A)}f_{\mathbf{q}}^{\lambda}/f_0$  mit den

Werten des KCl-Kristalls läßt er sich ermitteln. Das Paar der imaginären Lösungen ergibt den Beitrag  $\Delta\lambda \approx 0,00008 {}_0H_q^\lambda$  und das Paar der reellen Lösungen  $\Delta\lambda \approx 0,036 {}_0H_q^\lambda$ . In beiden Fällen ist er vernachlässigbar klein.

Zum Zwecke einer Abschätzung sei  ${}^{(A)}\lambda$  gleich der Energie eines Excitons  $E$  im Ionenkristall gesetzt. Mit

$${}_0H_m^\mu \approx \frac{E}{1,3536} = \frac{8,3}{1,3536} \text{ eV} = 6,12 \text{ eV} \quad \text{für KCl} \quad (10.6)$$

haben wir dann einen numerischen Wert für das Hauptdiagonalelement (8.8) bei verschwindenden Auslenkungen und können damit das Integral (9.1) aus (9.17) näherungsweise berechnen.

## § 11. Die Kehrmatrix bei plastischen Deformationen

Wir wenden uns nun den Versetzungen zu. Für den Kern einer Stufenversetzung in KCl liegen die mit Hilfe einer klassischen Gitterstatik berechneten Gleichgewichtslagen vor<sup>8</sup> (siehe Abb. 1). Es ist hier nicht unsere Absicht, diese Gleichgewichtslagen durch Berechnung der Elektronenhüllenpolarisation zu verbessern. Wir begnügen uns zur Demonstration der entwickelten Verfahren mit der Berechnung des Elektronengrundzustands und einer einzigen Einfachanregung im Zentrum des Versetzungskerns bei festgehaltenen Gitterpunkten. Auf die in Abb. 1 angegebenen Koordinatenachsen und Koordinaten werden wir uns in Zukunft beziehen.

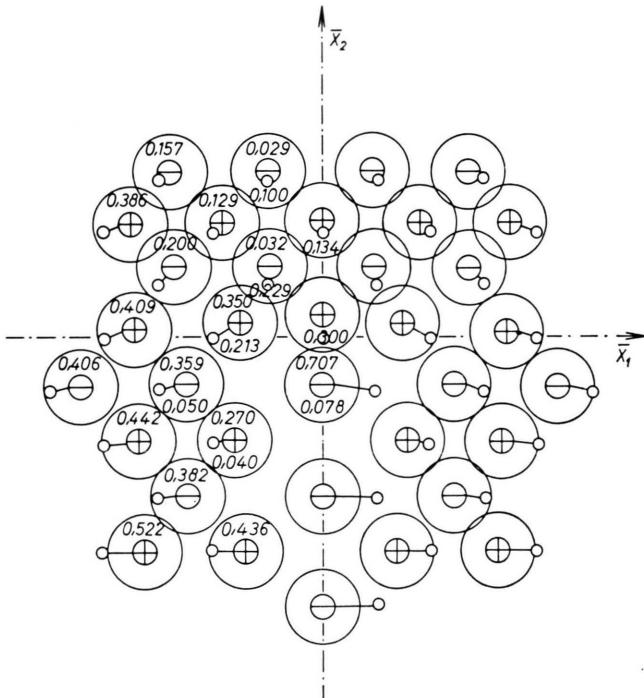


Abb. 1. Stufenversetzung im KCl-Kristall: Auslenkungskomponenten der Stufenversetzung, bezogen auf den kürzesten Ionenabstand  $d$ .

Zur Erzeugung von Versetzungen müssen plastische Deformationen vorgenommen werden, die es uns nicht erlauben, das in § 5 definierte lineare Teilproblem mit den Matrixelementen des Idealkristalls anzu-

<sup>8</sup> F. WAHL, Z. Naturforschg. **14a**, 901 [1959] und **15a**, 983 [1960]. (Die dort berechneten Gleichgewichtslagen sind noch nicht sehr befriedigend, da zu wenig nichtlineare Wechselwirkungskräfte berücksichtigt wurden. Die Auswertung von Elektronenfunktionen kann an diesem Modell jedoch gut demonstriert werden, so daß wir es zu diesem Zweck heranziehen wollen.)

setzen. Man wird berücksichtigen müssen, daß die Elemente der Koeffizientenmatrix  $(A_{mi}^{\mu\alpha} + \delta_{mi} \delta_{\mu,\alpha} H_{mi}^\mu)$  Funktionen der Auslenkungen sind, und daß die plastische Deformation ein spürbarer Eingriff in die Anordnung dieser Elemente ist. Das gilt insbesondere für die  $A_{mi}^{\mu\alpha}$ . Auf die Hauptdiagonalelemente  $H_{mi}^\mu$  hat dagegen eine plastische Deformation wenig Einfluß, so daß es nur eine unwesentliche Abänderung bedeutet, wenn man  $H_{mi}^\mu$  durch  ${}_0H_{mi}^\mu$  ersetzt.

Die Umkehrung der Koeffizientenmatrix soll in zwei Schritten vorgenommen werden. Wir definieren zuerst eine Matrix  $K_{pm}^{\nu\mu}$ , die aus  ${}_0K_{pm}^{\nu\mu}$  dadurch hervorgehen soll, daß man  ${}_0A_{pm}^{\nu\mu}$  in (9.7) durch  $A_{pm}^{\nu\mu}$  ersetzt, die  ${}_0H_p^\nu$  jedoch beläßt. Multiplizieren wir diese Matrix  $K_{pm}^{\nu\mu}$  mit  $(A_{mi} + \delta_{mi} \delta_{\mu,\alpha} {}_0H_{mi}^\mu)$  und ziehen davon die Beziehung

$$\sum_{m\mu} {}_0K_{pm}^{\nu\mu} [{}_0A_{mi}^{\mu\alpha} + \delta_{mi} \delta_{\mu,\alpha} {}_0H_{mi}^\mu] - \delta_{pi} \delta_{\nu,\alpha} = 0 \quad (11.1)$$

ab, dann entsteht eine Matrix, die nur kleine Nichtdiagonalglieder enthält

$$M_{pi}^{\nu\alpha} = \sum_{m\mu} [K_{pm}^{\nu\mu} A_{mi}^{\mu\alpha} - {}_0K_{pm}^{\nu\mu} {}_0A_{mi}^{\mu\alpha}] + \delta_{pi} \delta_{\nu,\alpha}. \quad (11.2)$$

Die Kehrmatrix von (11.2) lautet

$$C_{qp}^{\lambda\nu} = \frac{N_{qp}^{\lambda\nu}}{\text{Det}|M|}, \quad (11.3)$$

wo  $N_{qp}^{\lambda\nu}$  die Adjunkten von  $M_{pi}^{\nu\alpha}$  darstellen. Die Kleinheit der Nichtdiagonalglieder erlaubt eine Entwicklung. Wir finden in erster Näherung

$$N_{qp}^{\lambda\nu} = \begin{cases} 1 + \sum_{l\gamma \neq q\lambda} \sum_{n\delta \neq q\lambda} (K_{ln}^{\gamma\delta} A_{nl}^{\delta\gamma} - {}_0K_{ln}^{\gamma\delta} {}_0A_{nl}^{\delta\gamma}) + \dots & \text{für } q\lambda = p\nu, \\ - \sum_{n\delta \neq q\lambda} (K_{pn}^{\gamma\delta} A_{nq}^{\delta\lambda} - {}_0K_{pn}^{\gamma\delta} {}_0A_{nq}^{\delta\lambda}) + \dots & \text{für } q\lambda \neq p\nu \end{cases} \quad (11.4)$$

$$\text{und} \quad \text{Det}|M| = 1 + \sum_{l\gamma} \sum_{n\delta \neq l\gamma} (K_{ln}^{\gamma\delta} A_{nl}^{\delta\gamma} - {}_0K_{ln}^{\gamma\delta} {}_0A_{nl}^{\delta\gamma}) + \dots. \quad (11.5)$$

Die vollständige Kehrmatrix ergibt sich schließlich durch Multiplikation von  $C_{qp}^{\lambda\nu}$  und  $K_{pi}^{\nu\alpha}$

$$Q_{qi}^{\lambda\alpha} = \sum_{p\nu} C_{qp}^{\lambda\nu} K_{pi}^{\nu\alpha}. \quad (11.6)$$

Die genaue Analyse der Nichtdiagonalglieder von (11.2) zeigt, daß sie bei plastischen Deformationen nur in einer gewissen Umgebung der Gleitebene von Null verschieden sind.

## § 12. Matrixelemente bei gerader Versetzungslinie

Die Translationsinvarianz der Matrixelemente längs einer geraden Versetzungslinie erleichtert die Berechnung der Elektronenzustände einer Versetzung. Das gilt insbesondere für den Grundzustand, bei dem die Polarisationsamplituden ebenfalls in Richtung der Versetzungslinie konstant bleiben. Die Berücksichtigung dieser Eigenschaften erlaubt die Formulierung von (8.13) als ebenes Problem. Dabei ist jedoch zu beachten, daß bei dem gewählten Modell der Stufenversetzung die Ionen in Richtung der Versetzungslinie alternieren. Die Translationsinvarianz bezieht sich aus diesem Grunde nur auf die Doppelschicht zweier Netzebenen. Legen wir die Versetzungslinie in die  $\bar{x}^{(3)}$ -Richtung, dann können die Cl-Ionen in diesen beiden Netzebenen beschrieben werden durch die überstrichenen Indizes  $\bar{m} = (m_1, m_2, \alpha_m)$ , wobei  $\alpha_m$  die Werte 0 und 1 annimmt, je nachdem, ob der Gitterpunkt  $\bar{m}$  in der Netzebene  $\bar{x}^{(3)} = 0$  oder in  $\bar{x}^{(3)} = 1$  liegt. Die Translationsinvarianz der Polarisationsamplituden für den Grundzustand lautet damit

$$f_{\bar{m}}^\mu \equiv f_{(m_1, m_2, m_3)}^\mu = f_{(m_1, m_2, \alpha_m)}^\mu \equiv f_{\bar{m}}^\mu. \quad (12.1)$$

Sämtliche Matrixelemente können in  $\bar{x}^{(3)}$ -Richtung aufsummiert werden. Die dabei auftretenden Summen über Kugelflächenfunktionen lassen sich darstellen durch die Ableitungen der MADELUNG-Potentiale. Mit der Definition

$$r_{(i_1, i_2)(m_1, m_2)} = \sqrt{(\bar{x}_{i\bar{m}}^{(1)})^2 + (\bar{x}_{i\bar{m}}^{(2)})^2} \quad (12.2)$$

für den Abstand zwischen den Projektionen der Punkte  $i$  und  $m$  auf die  $(\bar{x}^{(1)}, \bar{x}^{(2)})$ -Ebene wird

$$\begin{aligned} B_{im}^\mu &= B_{(m_1 m_2 \alpha_m)}^\mu = I \sum_{l_1 l_2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e_{(l_1 l_2 \alpha_m)} \frac{\partial}{\partial x_{im(l_1 l_2 \alpha_m + n)}^\mu} \frac{1}{R_{im(l_1 l_2 \alpha_m + n)}^\mu} \\ &= I \sum_{l_1 l_2} \begin{cases} \frac{2\pi^2}{d^2} \sum_{\gamma=1}^{\infty} (2\gamma-1) \tilde{H}_1 \left( \frac{i\pi(2\gamma-1)r_{(m_1 m_2)(l_1 l_2)}}{d} \right) \frac{\bar{x}_{im(l_1 l_2 \alpha_m)}^\mu}{r_{(m_1 m_2)(l_1 l_2)}} e_{(l_1 l_2 \alpha_m)} & \text{für } \mu = 1, 2 \\ 0 & \text{für } \mu = 3. \end{cases} \end{aligned} \quad (12.3)$$

$\tilde{H}_1$  ist die HANKEL-Funktion erster Ordnung<sup>9</sup>. Die Summation über  $\gamma$  kann auf das Glied  $\gamma=1$  beschränkt werden. Weiter ist

$$\begin{aligned} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_{im(m_1' m_2' \alpha_{m'} + 2n)} &= -I^2 e^2 \sum_n \frac{\partial^2}{\partial x_{im(m_1' m_2' \alpha_{m'} + 2n)}^\mu \partial x_{im(m_1' m_2' \alpha_{m'} + 2n)}^{\mu'}} \frac{1}{R_{im(m_1' m_2' \alpha_{m'} + 2n)}} \\ &= -I^2 e^2 \begin{pmatrix} V'' \left( \frac{\bar{x}^{(1)}}{r} \right)^2 + V' \left( \frac{\bar{x}^{(2)}}{r} \right)^2 \frac{1}{r} & \frac{\bar{x}^{(1)} \bar{x}^{(2)}}{r^2} \left( V'' - \frac{1}{r} V' \right) & 0 \\ \frac{x^{(1)} x^{(2)}}{r^2} \left( V'' - \frac{1}{r} V' \right) & V'' \left( \frac{\bar{x}^{(2)}}{r} \right)^2 + V' \left( \frac{\bar{x}^{(1)}}{r} \right)^2 \frac{1}{r} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 V}{(\partial \bar{x}^{(3)})^2} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (12.4)$$

wo für die Koordinaten  $\bar{x}^{(\mu)} = x^{(\mu)}$ ,  $r = r_{im, \bar{m}}$ ,  $r = r_{(m_1 m_2)(m_1' m_2')}$  und für

$$V' \approx -\frac{2\pi}{d^2} \left[ -\frac{\pi}{2} \tilde{H}_1 \left( \frac{i\pi r}{d} \right) \right] \cos \frac{\pi \bar{x}^{(3)}}{d} - \frac{1}{d r}, \quad (12.5a)$$

$$V'' \approx \left\{ \left[ -\frac{\pi}{2} \tilde{H}_1 \left( \frac{i\pi r}{d} \right) \right] \frac{d}{r} + \pi \left[ \frac{i\pi}{2} \tilde{H}_0 \left( \frac{i\pi r}{d} \right) \right] \right\} \cos \frac{\pi \bar{x}^{(3)}}{d} + \frac{1}{d r^2}, \quad (12.5b)$$

$$\frac{\partial^2 V}{(\partial \bar{x}^{(3)})^2} \approx -\frac{2\pi^2}{d^3} \left[ \frac{i\pi}{2} \tilde{H}_0 \left( \frac{i\pi r}{d} \right) \right] \cos \frac{\pi \bar{x}^{(3)}}{d} \quad (12.5c)$$

eingesetzt werden muß.  $\tilde{H}_0$  und  $\tilde{H}_1$  sind die HANKEL-Funktionen nullter und erster Ordnung. Die übrigen Matrixelemente  $H_{im}^\mu$ ,  $A_{im}^{\mu \alpha}$  und  $\sum_n B_{im(m_1' m_2' \alpha_{m'} + 2n)}^\mu$  lassen sich aus den angegebenen Formeln (12.3) bis (12.5) zusammensetzen. Wir verzichten hier auf ihre explizite Angabe. Zur Berechnung von  $A_{im}^{\mu \mu'}$  und  $\sum_n B_{im(m_1' m_2' \alpha_{m'} + 2n)}^{\mu \mu'}$  benötigt man die Amplituden  $U(m \mid n)$  in Abhängigkeit von den Realorten  $R_n$ . Wir gewinnen sie in einer rohen Näherung durch Interpolation mit einer Exponentialfunktion zwischen den Werten (V.12) und (V.13). Im Verhältnis zu den anderen Matrixelementen sind diese beiden unbedeutend, eine Verbesserung der Näherung lohnt sich daher nicht. An dieser Stelle ist noch ein Wort zu sagen über die ebene Formulierung der Kehrmatrix (11.6). Mit der entsprechenden Näherungsableitung kommt man auf eine Form, die aus (11.6) dadurch hervorgeht, daß man das Matrixelement  $C_{qim}^{\lambda \mu}$  durch  $\sum_n C_{q(m_1 m_2 \alpha_m + 2n)}^{\lambda \mu}$  ersetzt und an Stelle von  $K_{pm}^{\nu \mu}$  die Matrix

$$\bar{K}_{pim}^{\nu \mu} = \begin{cases} \frac{1}{0H_p^v} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} - \frac{I^2 e^2 0,3005}{(0H_p^v)^2 d^3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} & \text{für } \bar{m} = \bar{p}, \\ -\frac{1}{0H_p^v} \sum_n A_{p(m_1 m_2 \alpha_m + 2n)}^{\nu \mu} & \text{für } \bar{m} \neq \bar{p} \end{cases} \quad (12.6)$$

verwendet.

### § 13. Grundzustand der Versetzung

Vor Beginn der numerischen Rechnungen sind Überlegungen über Aufwand und Art der Einschränkungen anzustellen, die bei der Behandlung einer speziellen Störkonfiguration noch vertretbar sind. Bei Versetzungen bezieht sich das in erster Linie auf die Entscheidung, welche Bereiche als wenig deformiert

<sup>9</sup> Tabuliert in JAHNKE-EMDE, Funktionentafeln.

betrachtet und linear behandelt werden können, und wie groß der Bereich des Versetzungskerns angesetzt werden muß. Seine Ausdehnung ist abhängig von den Genauigkeitsansprüchen, die wir stellen. Da die Bezeichnung der Gitterpunkte durch ihre Lage im idealen Ausgangskristall wenig übersichtlich ist, führen wir in Abb. 2 eine Numerierung mit römischen Ziffern ein. Der Versetzungskern möge beschränkt sein auf die Punkte I und II in der  $(\bar{x}^{(3)} = 0)$ -Netzebene und VI, VII, VIII, VIII in der  $(\bar{x}^{(3)} = 1 d)$ -Netzebene sowie den symmetrisch dazu liegenden Punkten. Wie aus der Abbildung hervorgeht, gehören sie einem stark gestörten Bereich an. Alle weiteren Gitterpunkte rechnen wir zu den wenig deformierten Bereichen, die nach § 5 linear behandelt werden können. Dazu multiplizieren wir das in  $\bar{x}^{(3)}$ -Richtung aufsummierte System (8.13) mit der Kehrmatrix  $\bar{Q}_{\bar{p} \bar{m}}^{\nu \mu}$  für das ebene Problem der Stufenversetzung und vernachlässigen die nichtlinearen Glieder in den Amplituden sowie die unbedeutenden Glieder

$$(H_m^\mu - 0 H_{\bar{m}}^\mu) f_m^\mu + \sum_{\mu' \neq \mu} \sum_n (A_{\bar{m}(m_1 m_2 \alpha_m + 2n)}^{\mu \mu'} - 0 A_{\bar{m}(m_1 m_2 \alpha_m + 2n)}^{\mu \mu'})$$

Es verbleibt nach (5.2) der Ausdruck

$$f_{\bar{p}}^\nu / f_0 = - \sum_{m \mu} Q_{\bar{p} m}^{\nu \mu} B_m^\mu, \quad (13.1)$$

den wir nach den Auslenkungsdifferenzen bis zu Gliedern erster Ordnung entwickeln wollen:

$$\frac{f_{\bar{p}}^\nu}{f_0} \approx - \sum_{l_1 l_2} \sum_{\gamma} \frac{I e e_{(l_1 l_2 \alpha_p)}}{0 H_{\bar{p}}^\nu V} \left( 1 - \frac{16\pi e^2 I^2}{30 H_{\bar{p}}^\nu V} \right) \sum_n \frac{\partial^2}{\partial x_{\bar{p}(l_1 l_2 \alpha_p + n)}^\nu \partial \bar{x}_{\bar{p}(l_1 l_2 \alpha_p + n)}^\gamma} R_{\bar{p}(l_1 l_2 \alpha_p + n)}^{\gamma \nu} \quad (13.2)$$

Diese Näherungsformel kann in größerer Entfernung vom Versetzungskern auch in der Umgebung der Gleitebene verwendet werden, denn die Unstetigkeit in der Zuordnung der Glieder lässt sich hier noch durch eine Transformation beseitigen. Mit (13.2) berechnen wir die Amplituden  $f_{\bar{p}}^\nu / f_0$  für die Punkte III, IV, V, XIV in der  $(\bar{x}^{(3)} = 0)$ -Ebene und XII, XIII in der  $(\bar{x}^{(3)} = 1 d)$ -Ebene. Für den Punkt III gibt das allerdings eine etwas großzügige Näherung. Die numerischen Werte der errechneten Amplituden sind in Abb. 2 eingetragen, und zwar in jedem Kreis die Komponenten in  $\bar{x}^{(1)}$ -Richtung oben, die Komponenten in  $\bar{x}^{(2)}$ -Richtung unten.

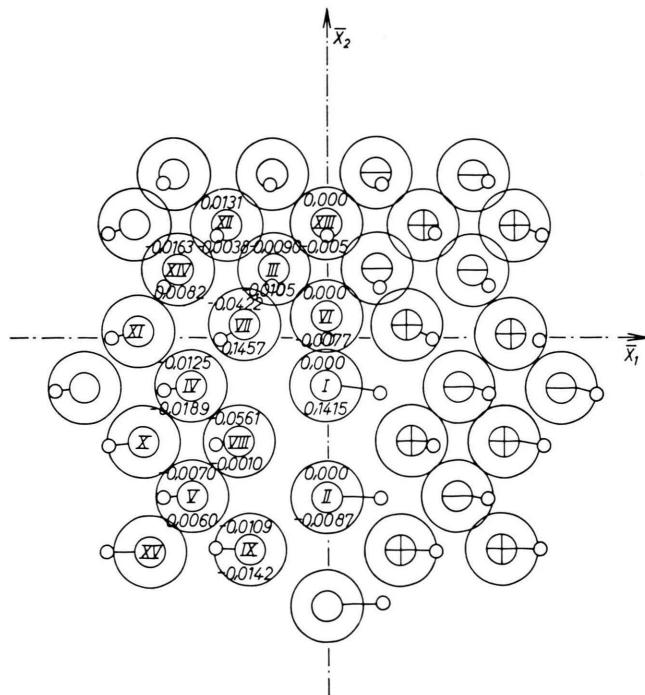


Abb. 2. Stufenversetzung im KCl-Kristall: Polarisationsamplituden des Grundzustandes.

Für die Amplituden im Kern der Versetzung berechnen wir die Ausgangswerte aus

$$\frac{f_p}{f_0} = \frac{1 + \bar{Q}_{\mathfrak{p}}^{\nu} \bar{H}_{\mathfrak{p}}^{\nu} - 0 \bar{H}_{\mathfrak{p}}^{\nu} \pm \sqrt{[1 + \bar{Q}_{\mathfrak{p}}^{\nu} \bar{H}_{\mathfrak{p}}^{\nu} (H_{\mathfrak{p}}^{\nu} - 0 H_{\mathfrak{p}}^{\nu})]^2 + 4 \bar{Q}_{\mathfrak{p}}^{\nu} B_{\mathfrak{p}}^{\nu} \sum_{m \neq \mu} \bar{Q}_{\mathfrak{p}}^{\nu} \bar{B}_{\mathfrak{m}}^{\mu}}}{2 \bar{Q}_{\mathfrak{p}}^{\nu} B_{\mathfrak{p}}^{\nu}}. \quad (13.3)$$

Hier bedeuten die überstrichenen Größen  $H_{\mathfrak{p}}^{\nu}$  Abkürzungen der Form

$$H_{\mathfrak{p}}^{\nu} = H_{\mathfrak{p}}^{\nu} + \sum_{n \neq 0} A_{\mathfrak{p}(p_1 p_2 \alpha_p + 2n)}^{\nu}. \quad (13.4)$$

Die Ergebnisse wurden im nichtlinearen Gleichungssystem iteriert. Es ergaben sich gegenüber den Lösungen von (13.3) nur Abweichungen in der Größenordnung von  $10^{-3}$  der Ausgangswerte. Die Erwartung, daß die quadratischen Gleichungen (5.3) eine gute Näherung zur Berechnung des Grundzustands darstellen, wurde damit bestätigt.

## § 14. Die Einfachanregungen bei gerader Versetzungslinie

Der Translationsinvarianz entlang der Versetzungslinie entsprechend erwarten wir die Ausbildung ebener Wellen für die Einfachanregungen. Es ist daher zweckmäßig, die Systeme nullter und erster Ordnung (8.12) bzw. (8.13) auf die neuen Amplituden

$$f_m^{\mu}(l) = \frac{1}{VN} \sum_{p=0}^{N-1} f_{(m_1 m_2 \alpha_m - 2p)}^{\mu} \exp \left\{ i \pi \frac{2p + m_3 - \alpha_m}{N} \right\} = f_m^{\mu}(l) \exp \left\{ i \pi \frac{l(m_3 - \alpha_m)}{N} \right\} \quad (14.1)$$

umzuschreiben. Das führt, ähnlich wie im Fall der Spinentartung, auf eine teilweise Entkopplung dieser Systeme, denn nur die Zustände mit  $l=0$  kombinieren mit dem Valenzbandzustand

$$\begin{aligned} \delta_{l,0} \left\{ f_0(H_0 - \lambda(0)) + VN \sum_{i \alpha} B_i^{\alpha} f_i^{\alpha}(0) + \frac{1}{2} \sum_l \sum_{i \alpha} \sum_{(1,n) \neq (i,0)} A_{i(j_1 j_2 \alpha_i + 2n)}^{\alpha} \exp \left\{ 2 \pi i \frac{ln}{N} \right\} \frac{f_i^{\alpha}(-l) f_i^{\beta}(l)}{f_0^2} \right\} = 0, \quad (14.2) \\ f_0 VN B_m^{\mu} \exp \left\{ -i \pi \frac{l(m_3 - \alpha_m)}{N} \right\} \delta_{l,0} + \sum_{i \alpha \neq m \mu} \sum_n A_{m(i_1 i_2 \alpha_i + 2n)}^{\mu \alpha} \exp \left\{ 2 \pi i \frac{ln}{N} \right\} f_i^{\alpha}(l) \\ + f_m^{\mu}(l) \left[ H_0 + H_m^{\mu} + \sum_{n \neq 0} A_{m(m_1 m_2 \alpha_m + 2n)} \exp \left\{ 2 \pi i \frac{ln}{N} \right\} + VN \sum_{i \alpha} B_i^{\alpha} \frac{f_i^{\alpha}(0)}{f_0} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{i \alpha} \sum_{(j,n) \neq (i,0)} \sum_{l'} A_{i(j_1 j_2 \alpha_i + 2n)}^{\alpha} \exp \left\{ 2 \pi i \frac{l'n}{N} \right\} \frac{f_i^{\alpha}(-l') f_i^{\beta}(l')}{f_0^2} - \lambda(l) \right] \quad (14.3) \\ - \frac{1}{VN} B_m^{\mu} \sum_{l'} \frac{f_m^{\mu}(l-l') f_m^{\mu}(l')}{f_0} + \frac{1}{VN} \sum_{(i,n) \neq (m,0) \mu} \left( \sum_{l'} B_{m(i_1 i_2 \alpha_i + 2n)}^{\mu \alpha} \exp \left\{ 2 \pi i \frac{l'n}{N} \right\} \frac{f_m^{\mu}(l-l') f_i^{\alpha}(l')}{f_0^2} \right. \\ \left. - \frac{1}{VN} \sum_{l''} A_{m(i_1 i_2 \alpha_i + 2n)}^{\mu \alpha} \exp \left\{ 2 \pi i \frac{l''n}{N} \right\} \frac{f_m^{\mu}(l-l-l') f_m^{\mu}(l') f_i^{\alpha}(l'')}{f_0^2} \right) = 0. \end{aligned}$$

Für die verschiedenen Wellenzahlen  $l$  zerfällt (14.3) jedoch nicht. Wir können dieses System daher nur iterativ behandeln, wobei die Berechnung der Amplituden  $f_m^{\mu}(l)$  mit der gleichzeitigen Bestimmung der Eigenwerte  $\lambda(l)$  verknüpft ist. Nach Aufspaltung in

$$\lambda(l) = \lambda(0) + \mu(l) \quad (14.4)$$

und Elimination von  $\lambda(0)$  mit Hilfe von (14.2) muß (14.3) wechselseitig mit der Determinante

$$\begin{aligned} \left| \delta_{l',0} \left\{ \sum_n A_{m(i_1 i_2 \alpha_i + 2n)}^{\mu \alpha} \exp \left\{ 2 \pi i \frac{l'n}{N} \right\} + \delta_{m,-1} \delta_{\mu,\alpha} \left[ H_m^{\mu} + \sum_{n \neq 0} A_{m(m_1 m_2 \alpha_m + 2n)}^{\mu \alpha} \exp \left\{ 2 \pi i \frac{ln}{N} \right\} - \mu(l) \right] \right\} \right. \\ \left. - \frac{1}{VN} B_m^{\mu} \frac{f_m^{\mu}(l-l')}{f_0} \delta_{m,-1} \delta_{\mu,\alpha} + \frac{1}{VN} B_{m(i_1 i_2 \alpha_i + 2n)}^{\mu \alpha} \exp \left\{ 2 \pi i \frac{l'n}{N} \right\} \frac{f_m^{\mu}(l-l')}{f_0} \right. \\ \left. - \frac{1}{VN} \sum_{l''} \sum_n A_{m(i_1 i_2 \alpha_i + 2n)}^{\mu \alpha} \exp \left\{ 2 \pi i \frac{l''n}{N} \right\} \frac{f_m^{\mu}(l-l-l') f_m^{\mu}(l')}{f_0^2} \right| = 0 \quad (14.5) \end{aligned}$$

iteriert werden. Dieses Verfahren ist sehr schwierig. Wir sind jedoch vorerst nicht so sehr an der Bandstruktur eines Anregungszustandes interessiert, sondern nur an einer mittleren Lage der Energieniveaus. Daher soll uns eine erste Näherung genügen, die durch die Annahme zustande kommt, daß  $f_m^\mu(l)$  nur unwesentlich von  $l$  abhängt und in den drei letzten Gliedern von (14.3) näherungsweise durch  $f_m^\mu(0)$  ersetzt werden kann. Das erzwingt die Entkopplung in Untersystem für die Wellenzahlen  $l$ . Voraussetzung für ihre Behandlung ist jedoch die Berechnung der Amplituden  $f_m^\mu(0)$  aus dem nicht-linearen Gleichungssystem für  $l=0$ , das in der üblichen Weise durch Elimination des Eigenwerts  $\lambda(0)$  mit Hilfe von (14.2) zustande kommt. Die restlichen Untersysteme für  $l \neq 0$  sind dann, nach Berechnung der Eigenwerte  $\lambda(l)$  aus (14.5), nur noch lineare Gleichungssysteme.

Bevor wir das nichtlineare System für  $l=0$  gemäß den Erörterungen von § 6 in die reziproke Form bringen, machen wir die Amplitudenaufspaltung

$$f_m^\mu(0) = \sqrt{N}^{(g)} f_m^\mu + \frac{1}{\sqrt{N}} {}^{(A)} f_m^\mu(0). \quad (14.6)$$

Auf Grund der translationsinvarianten Formulierung entstehen bezüglich der Systeme in § 6 einige Abweichungen. So müssen vor Ermittlung der Kehrmatrix  $R_{\mathfrak{p} m}^{\gamma \mu}$  die Elemente der Koeffizientenmatrix (6.2) zuerst in  $\bar{x}^{(3)}$ -Richtung aufsummiert werden. Die Gleichungssysteme (6.3) bzw. (6.7) behalten dagegen ihre Form bei, wenn wir nur in allen Matrixelementen die Indizes  $m$  bzw.  $i$  durch  $m = (m_1 m_2 \alpha_m)$  bzw.  $i = (i_1 i_2 \alpha_i)$  ersetzen und wenn wir alle Glieder herausstreichen, die  ${}^{(g)} f_m^\mu$  bzw.  ${}^{(g)} f_i^\mu$  enthalten. Diese Glieder verschwinden mit  $1/\sqrt{N}$  und können daher vernachlässigt werden.

Wir berechnen mit den so abgeänderten Gleichungen von § 6 als Beispiel einen Anregungszustand im Kern der Versetzung. Die maximale Amplitude soll an der Punktreihe I lokalisiert sein. Es gibt dort drei ausgezeichnete Anregungsrichtungen, und zwar aus Symmetriegründen in  $\bar{x}^{(1)}$ -,  $\bar{x}^{(2)}$ - und  $\bar{x}^{(3)}$ -Richtung. Wir wählen diejenige Lösung, die in  $\bar{x}^{(2)}$ -Richtung zeigt. Für  $f_i^{(2)}(0)$  erhält man aus (6.7) mit den besprochenen Modifikationen die Gleichung vierter Grades in  $x = f_i^{(2)}(0)/_0 H_m^\mu$

$$1 + 0,14907 x + 0,005325 x^2 + 0,00000377 x^3 - 0,00000757 x^4 = 0. \quad (14.7)$$

Die vier Lösungen sind

$$x_1 = -9,493, \quad x_2 = 36,802, \\ x_{3,4} = -13,406 \pm i 14,085. \quad (14.8)$$

Die komplexen Lösungen scheiden aus. Für  $x_1$  und  $x_2$  wurden die Umgebungs polarisationen ausgerechnet und in Abb. 3 bzw. Abb. 4 eingetragen, oben

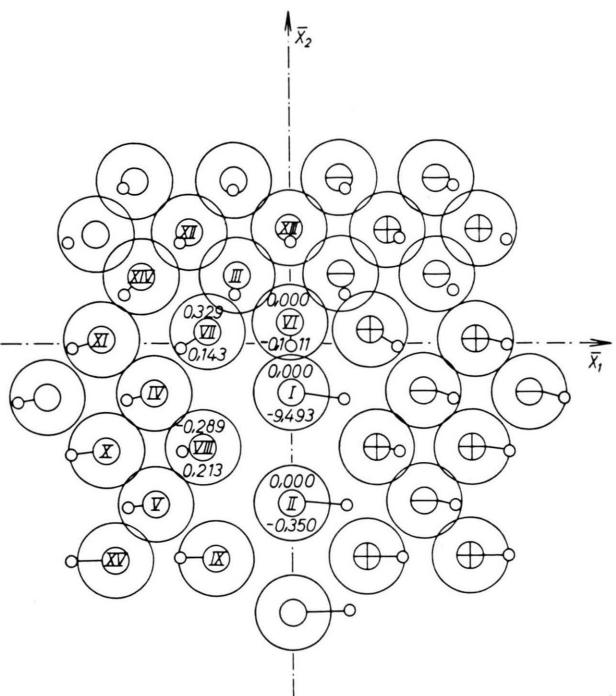


Abb. 3. Stufenversetzung im KCl-Kristall: Amplitude einer Anregung am Punkt I.

die Komponente in  $\bar{x}^{(1)}$ -Richtung, unten die Komponente in  $\bar{x}^{(2)}$ -Richtung. Aus der Energiegleichung (14.2) finden wir, wenn  $f_i^{(2)}(l) \approx f_i^{(2)}(0)$  gesetzt wird, für  $x_1$

$${}^{(A)} \lambda_1(0) = 0,8788 {}_0 H_m^\mu = 0,6492 E \quad (14.10)$$

( $E \approx 8,3$ : Energie eines Mutoschen Excitons in KCl) und für  $x_2$

$${}^{(A)} \lambda_2(0) = 1,3556 {}_0 H_m^\mu = 1,0014 E. \quad (14.9)$$

Nach § 6 ist  $x_1$  (Abb. 3) als die eigentliche physikalische Lösung anzusehen. Wenn  $E = 8,3$  eV angenommen wird, liegt die Energie dieses Zustands nahezu um 2,9 eV unterhalb des Excitonengrundzustands bzw. um 4,75 eV unterhalb des Leitungsbandes. Wir haben daher Grund zu der Annahme, daß im Kern einer Versetzung sehr tiefliegende Störniveaus auftreten können.

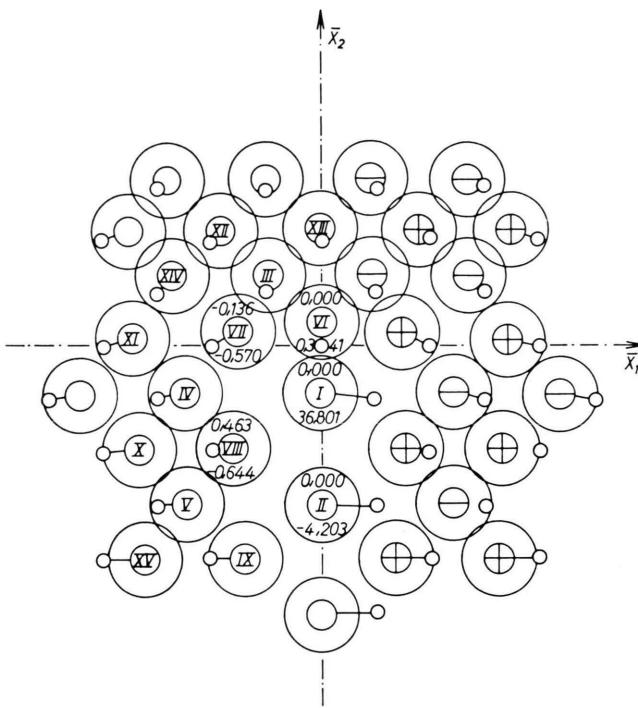


Abb. 4. Stufenversetzung im KCl-Kristall: Amplitude einer Anregung am Punkt I.

Mit (V.3) können wir eine einfache Differenzengleichung für die Berechnung der Amplituden  $U_r(m\mu | n\nu)$  angeben:

$$U_r(m\mu | p\nu) \left[ 1 + \frac{W_m^{\mu\nu}(\mathfrak{R}_p, \mathfrak{R}_q)}{W_m^{\mu\nu}(\mathfrak{R}_m, \mathfrak{R}_m)} \right] + \sum_{q \neq p} G_r^p(\mathfrak{R}_p - \mathfrak{R}_q) W_m^{\mu\nu}(\mathfrak{R}_q, \mathfrak{R}_q) U_r(m\mu | q\nu) = 0. \quad (V.4)$$

Nach Bestimmung der Energiewerte  $E_r$  aus (V.3) ist die Auflösung dieses Systems unproblematisch. Für die Berechnung des Grundzustands  $r=0$  lässt sich überdies noch eine erhebliche Vereinfachung vornehmen:

Neben  $|W_m^{\mu\nu}(\mathfrak{R}_m, \mathfrak{R}_m)| > |W_m^{\mu\nu}(\mathfrak{R}_q, \mathfrak{R}_q)|$  gilt hier noch  $|U_0(m\mu | m\nu)| > |U_0(m\mu | n\nu)|$ ,  $n \neq m$  (V.5, V.6) Wir benutzen (V.5) und (V.6) zur Vereinfachung von (V.4)

$$U_0(m\mu | p\nu) \left[ 1 - \frac{W_m^{\mu\nu}(\mathfrak{R}_p, \mathfrak{R}_p)}{W_m^{\mu\nu}(\mathfrak{R}_m, \mathfrak{R}_m)} \right] + G_0^p(\mathfrak{R}_p - \mathfrak{R}_m) W_m^{\mu\nu}(\mathfrak{R}_m, \mathfrak{R}_m) U_0(m\mu | m\nu) = 0. \quad (V.7)$$

MUTO errechnet im Idealkristall für  $E_0 = 1,52$  eV, für  $W_m^{3p,4s}(\mathfrak{R}_m^0, \mathfrak{R}_m^0) = -3,84$  eV. Dabei ist  $\mu = 3p$  eine 3p-Funktion der äußeren Schale des Cl-Ions,  $\nu = 4s$  eine 4s-artige, am Cl-Ion lokalisierte WANNIER-Funktion des Leitungsbandes. Benutzt man den experimentellen Wert  $E_0 = -1,83$  eV, dann ergibt sich durch Rückrechnen  $W_m^{3p,4s}(\mathfrak{R}_m^0, \mathfrak{R}_m^0) = -4,18$  eV. Für die übrigen Matrixelemente finden wir mit der Abschirmung  $\varepsilon_\infty = n^2 = 2,13$  als Näherung

$$W_m^{3p,4s}(\mathfrak{R}_m, \mathfrak{R}_q) = -\frac{2,15 d}{|\mathfrak{R}_m - \mathfrak{R}_q|}, \quad (V.8)$$

wo  $d = 3,14 \cdot 10^{-8}$  cm der kürzeste Ionenabstand von KCl ist.

Die GREENSche Funktion (V.1) lässt sich nur näherungsweise ermitteln. Beschränkt man sich bei der Berechnung von  $E_t^{4s}$  auf die Wechselwirkung mit den zwölf nächsten Cl-Nachbarn und verwandelt die Summation in eine Integration, dann hat man es mit der Auswertung des folgenden Integrals zu tun:

$$G_0^{4s}(\mathfrak{R}_p - \mathfrak{R}_m) = -\frac{V}{d^3 \pi^3 N} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{\exp \{2i [x(X_p - Y_m) + y(Y_p - Y_m) + z(Z_p - Z_m)]\} dx dy dz}{E_0 + 4c[\sin^2 x + \sin^2 y + \sin^2 z + \sin^2(x-z) + \sin^2(y-z) + \sin^2(x+y-z)]}. \quad (V.9)$$

## Anhang V

Nach MUTO (Anm. 4, S. 28) sind für den KCl-Kristall im System (7.9) große Vereinfachungen erlaubt. Definiert man

$$G_r^p(\mathfrak{R}_p - \mathfrak{R}_q) = \frac{1}{N} \sum_{\mathfrak{t}} \frac{\exp \{i\mathfrak{t}(\mathfrak{R}_p - \mathfrak{R}_q)\}}{E_{\mathfrak{t}}^r - E_r} \quad (V.1)$$

als GREENSche Funktion des Problems, so kann man zeigen, daß

$$|G_r^p(0)| \gg |G_r^p(\mathfrak{R}_p - \mathfrak{R}_q)|, \quad p \neq q \quad (V.2)$$

gilt. Weiterhin ist  $W_m^{\mu\nu}(\mathfrak{R}_q, \mathfrak{R}_m)$  für  $q \neq m$  vernachlässigbar. Benutzen wir diese beiden Eigenschaften, so erhalten wir aus (7.9)

$$1 + G_r^p(0) W_m^{\mu\nu}(\mathfrak{R}_p, \mathfrak{R}_q) = 0 \quad (V.3)$$

als gute Näherungsgleichung zur Berechnung der Energiewerte  $E_r$ . Durchläuft  $p$  die Gitterplätze, so durchläuft  $r$  die möglichen Anregungsstufen des Excitons, solange jedenfalls, als in (V.3) noch reelle Lösungen vorliegen. Speziell für  $p = m$  ergibt sich der Grundzustand. Da  $\mathfrak{R}_m$  der Ort des Defektelektrons ist, hat in dieser Näherung eine Störung des Gitters keinen Einfluß auf die Energie des Grundzustands. Die höheren Zustände sind jedoch empfindlich gegen Störungen.

In (V.9) ist die Einheit  $d \sqrt{2}$ , die Koordinaten sind dann  $\mathfrak{N}_p = d \sqrt{2}(X_p, Y_p, Z_p)$ ,  $V$  ist das Kristallvolumen. Die Konstante  $c$  im Nenner wird

$$c = -\hbar^2/(8m^*d) \quad (V.10)$$

mit der von MUTO angegebenen effektiven Masse  $m^* = 0,85$  für KCl. Wir beschränken uns auf die Berechnung des Integrals für die nächsten Cl-Nachbarn im Idealkristall. In diesem Fall kann die erste Integration geschlossen ausgeführt werden. Für die übrigen Integrationen lassen sich durch etwas umfangreichere Rechnungen recht gute Näherungen finden. Das Ergebnis ist

$$G_0^{4s}(d(1, 1, 0)) = -0,1416 \text{ eV.} \quad (V.11)$$

Damit erhalten wir aus (V.7) die Amplitude am Ort der nächsten Cl-Nachbarn zu

$$U_0(m, 3p | (m - d(1, 1, 0)), 4s) \\ = 0,170 U_0(m, 3p | m, 4s). \quad (V.12)$$

Vernachlässigt man die Elektronendichte außerhalb der 12 nächsten Nachbarn, so wird mit Hilfe der Normierung die Amplitude am Ort der Anregung

$$U_0(m, 3p | m, 4s) = 0,808. \quad (V.13)$$

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. FUES, danke ich herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit und die Betreuung, die er mir stets zukommen ließ. Herrn Prof. Dr. H. HAKEN bin ich für die Förderung dieser Arbeit und für die Übernahme des Referats zu großem Dank verpflichtet. Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. STUMPF, dessen gründliche und kritische Auseinandersetzung mit dieser Arbeit die endgültige Form mitbestimmte. Herrn Oberstudienrat A. WAHL danke ich für die Hilfe bei numerischen Auswertungen.

## Kontrastierungsmethoden zur elektronenmikroskopischen Untersuchung der Mikromorphologie durchstrahlbarer Kristalle

Von A. MAAS

Aus dem Zentraleinstitut für Angewandte Übermikroskopie der Universität Bonn  
(Leiter: Prof. Dr. K. E. WOHLFARTH-BOTTERMANN)  
(Z. Naturforschg. 19 a, 645—652 [1964]; eingegangen am 23. August 1963)

Für eine hochauflösende elektronenmikroskopische Untersuchung der Mikromorphologie kleinsten Kristalle erweisen sich die üblichen kontraststeigernden Präparationsverfahren der Kohlehüllentechnik und Schwermetallbedämpfung nur als bedingt anwendbar. Es werden Präparationsmethoden beschrieben, bei denen die Kontrastierung der Kristalle in der Lösung oder Dampfphase geeigneter Schwermetallverbindungen erfolgt. Die an Testobjekten (Kaolinit und Halloysit-Metahalloysit) erhaltenen Kontrastierungsergebnisse werden diskutiert und zeigen, daß die mitgeteilten Methoden eine verbesserte Kontrastdifferenzierung, eine Erhöhung des Objektauflösungsvermögens und eine Kombination mit der Ultradiünschnitt-Technik gestatten. Es wird auf die hiernach möglich erscheinende Entwicklung selektiver Kontrastierungsmethoden sowie einer Schwermetallhülltechnik für die Untersuchung undurchstrahlbarer Kristalle hingewiesen.

Der elektronenmikroskopische Bildkontrast  $K$  wird definiert als  $K = \log I_0/I$ , wobei  $I_0$  die primär einfallende Elektronenstrahlintensität ohne Objekt und  $I$  diejenige nach dem Durchgang durch das Objekt bedeuten. Der Objektkontrast, welcher bei dünnen durchstrahlbaren Objektschichten im wesentlichen durch elastische Streuprozesse erfolgt, kann in erster Näherung durch die Beziehung  $K = \sigma(\alpha) \gamma D$  beschrieben werden. Die als Streuquerschnitt bezeichnete Größe  $\sigma(\alpha)$  stellt bei gegebenen apparativen Bedingungen (Apertur und Beschleunigungsspannung) in erster Näherung eine Konstante dar. Der Objektkontrast ist somit abhängig von der Dichte  $\gamma$  und der durchstrahlten Schichtdicke  $D$  des Objektes.

Das Produkt  $\gamma D$  wird als Massendicke bezeichnet. Die Kontrastdifferenzierung des elektronenmikroskopischen Bildes beruht demnach im wesentlichen auf dem Vorliegen von Massendickendifferenzen des durchstrahlten Objektes.

Diese einfache Abhängigkeit des Kontrastes von der Massendicke hat strenge Gültigkeit nur für ausgedehnte amorphe Schichten einheitlicher Dicke. Für die vorliegende Untersuchung der Kontrastierungsmöglichkeit durchstrahlbarer Kristalle kann sie jedoch als grobe Näherung herangezogen werden. Es muß hierbei allerdings berücksichtigt werden, daß bei kristallinen Schichten und bei Objektstrukturen in der Größenordnung des elektronenmikroskopischen