

gangssubstanz diene Hydrazin der Firma Fluka mit einem nominellen Reinheitsgrad von 98%. Die Substanz wurde über Bariumoxid mehrere Stunden bei 110 °C im Rückfluß destilliert, im N<sub>2</sub>-Strom von gelöstem NH<sub>3</sub> gereinigt und durch Umkondensieren bei -78 °C unter Vakuum entgast. Die Proben hatten Schmelztemperaturen zwischen 1,2 und 1,5 °C; für die reine Substanz wird 1,4 °C angegeben<sup>11</sup>.

Die Messungen wurden bei Drucken zwischen 0,8 und 1,5 Torr durchgeführt. Für alle Drucke ergaben sich mit einer Reproduzierbarkeit von ±10% übereinstimmende Ergebnisse. Diese Fehlergrenze ist zum größten Teil durch die Druckmessung bedingt.

Als mögliche Verunreinigungen kommen hauptsächlich NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O in Frage. Ihr Gehalt war jedoch vernachlässigbar gering. Der Wassergehalt wurde mittels einer genügend empfindlichen Methode in gesonderten Versuchen<sup>12</sup> untersucht. Er betrug weniger als 1%. Die Methode beruht auf der Bildung elektronisch angeregter OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>)-Radikale bei der Photodissoziation von H<sub>2</sub>O im Vakuum-UV<sup>12</sup>, wobei sich die Fluoreszenz der Radikale noch bei H<sub>2</sub>O-Drucken von weniger als 0,01 Torr ohne weiteres nachweisen läßt.

<sup>11</sup> L. F. AUDRIETH u. R. A. OGG, The Chemistry of Hydrazin, J. Wiley & Sons, New York 1951.

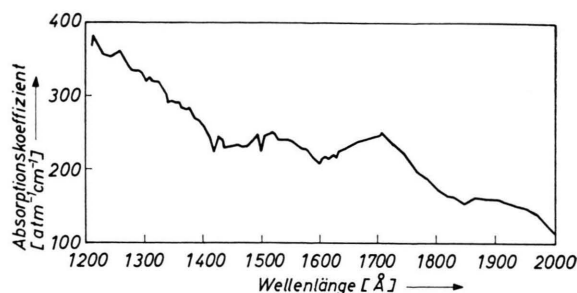


Abb. 3. Absorptionskoeffizient von N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Nach Abb. 3 besteht das N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Absorptionsspektrum im wesentlichen aus einem Kontinuum. Im Gegensatz dazu weist das NH<sub>3</sub>-Spektrum zwischen 2000 und 1200 Å eine ausgeprägte Bandenstruktur auf<sup>6</sup>. Da außerdem der NH<sub>3</sub>-Absorptionskoeffizient<sup>6</sup> den des N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> zum Teil erheblich übersteigt, hätte sich eine nennenswerte NH<sub>3</sub>-Konzentration durch Überlagerung bemerkbar machen müssen.

Wir möchten Herrn Professor Dr. W. GROTH für die Förderung der Arbeit herzlich danken.

<sup>12</sup> D. KLEY, Dissertation, Bonn 1967.

## Die statische Greensche Tensorfunktion für den NaCl-Kristall

JÜRGEN LANGEHEINE \*

Physikalisches Institut der Technischen Universität Clausthal-Zellerfeld

(Z. Naturforsch. **23a**, 1510–1516 [1968]; eingegangen am 17. Juli 1968)

The static Greens tensor function of the NaCl-crystal is calculated, using a method of KANZAKI<sup>5</sup>.

Schon seit langer Zeit interessiert man sich für die Berechnung von Strukturänderungen, die bei Gitterfehlern im Kristall auftreten. Die wohl älteste Arbeit auf diesem Gebiet stammt von Lord KELVIN<sup>1</sup>. Er erhielt eine Lösung der Gleichungen der isotropen Elastizitätstheorie für Verschiebungen, die durch eine in einem Punkt des unendlich ausgedehnten Festkörpers angreifende Kraft hervorgerufen werden. Der Defekt wurde hier als Singularität in einem elastischen Kontinuum betrachtet.

Diese Näherung wurde von ESHELBY<sup>2</sup> weiterentwickelt und auf ihre bisher eleganteste Form gebracht. Sie vernachlässigt allerdings vollkommen die atomare Natur des wirklichen Kristalls. Teilweise berücksichtigt wurde diese in der Arbeit von MOTT und LITTLETON<sup>3</sup>. Hier wurde die Kristallstruktur nur bei den nächsten Nachbarn der Störstelle berücksichtigt, der Rest jedoch als elastisches Kontinuum behandelt. Eine Verbesserung dieser Arbeit, in der nur die Strukturstörung der nächsten

\* Die vorliegende Arbeit ist ein Auszug aus einer Diplomarbeit, die am Institut für Theoretische Physik A der Technischen Hochschule Braunschweig ausgeführt wurde.

<sup>1</sup> M. BORN u. K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford 1954.

<sup>2</sup> J. D. ESHELBY, Solid State Phys. **3**, 79 [1956].

<sup>3</sup> N. F. MOTT u. M. J. LITTLETON, Trans. Faraday Soc. **34**, 385 [1938].



Nachbarn bestimmt wurde, stammt von BRAUER<sup>4</sup>. Er berechnete auch Störungen in größerer Entfernung vom Defekt.

Alle bisher erwähnten Verfahren kranken daran, daß sie nicht ohne die Hilfe der Elastizitätstheorie auskommen. Eine Beseitigung dieser Mängel brachte die Arbeit von KANZAKI<sup>5</sup>. Hier wurde die ganze Rechnung auf der diskreten Struktur des Gitters aufgebaut. Abgesehen von der Beschränkung auf kleine Störungen kommt diese Methode den wirklichen Verhältnissen im Kristall wohl am nächsten. Das von KANZAKI gezeigte Verfahren wurde von HARDY<sup>6</sup> zur Berechnung der Strukturänderungen und der Wechselwirkungsenergie eines, in einem NaCl-Kristall eingefügten K<sup>+</sup>-Ions benutzt. HARDY verwendete dabei den von KELLERMANN<sup>7</sup> berechneten Frequenztensor des NaCl-Gitters.

Vorliegende Ausführung folgt der von KANZAKI vorgeschlagenen Methode. Sie weist jedoch, bedingt durch die allgemeinere Aufgabenstellung, einige Abwandlungen auf. So werden die Verschiebungen im gestörten Gitter nach den Eigenvektoren des ungestörten Gitters entwickelt und die Gitterstatik als Grenzfall der Frequenz Null der Gitterdynamik behandelt. Dabei werden die von Kellermann berechneten Werte des Frequenzensors im NaCl-Gitter benutzt. Es läßt sich zeigen, daß die so erhaltene Greensche Tensorfunktion für Gitterpunkte, die weit von der Störstelle entfernt liegen, in die Tensorfunktion der anisotropen Elastizitätstheorie übergeht.

## 1. Gleichungen der Gitterdynamik

Unter dem Einfluß einer ungleich auf das Gitter verteilten äußeren Kraft ändern sich die Normallagen der Gitterbausteine. Die Verschiebung des Gitterpunktes  $\mathfrak{R}_\mu^m$  aus seiner Lage im ungestörten Gitter sei  $u_\mu^m$ . Dabei beschreibt der Index  $m$  einen Vektor mit ganzzahligen Komponenten, der die Lage einer betreffenden Elementarzelle im Kristall charakterisiert. Der Index  $\mu$  durchläuft die Zahlen  $1 \dots s$ , wenn  $s$  die Anzahl der Teilgitter angibt. Die neue Gleichgewichtslage ist damit durch

$$\mathfrak{R}_i^m = \mathfrak{R}_i^{0m} + u_i^m, \quad i = 1, 2, 3 \quad (1)$$

festgelegt. Eine Entwicklung der potentiellen Energie um die Gleichgewichtslage liefert für kleine Verschiebungen:

$$\Phi(\mathfrak{R}_\mu^m) = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{m, \mu, i \\ n, v, k}} \Phi_{i k}^{m n} u_i^m u_v^n. \quad (2)$$

Die Koeffizienten  $\Phi_{i k}^{m n}$  heißen Kopplungsparameter.

Werden diese Ergebnisse nun auf die Bewegung innerhalb eines Gitters übertragen, so läßt sich eine Lösung der Bewegungsgleichung

$$M_\mu \ddot{u}_i^m = - \frac{\partial \Phi}{\partial u_i^m} \quad (3)$$

finden.  $M_\mu$  ist die Masse der Gitterbausteine des Teilgitters  $\mu$ . Mit (2) und dem Ansatz

$$u_i^m = u_i^{0m} e^{i\omega t}$$

folgt aus (3):

$$\lambda_\mu u_i^{0m} = \sum_{n, v, k} \Phi_{i k}^{m n} u_v^n. \quad (4)$$

Dabei ist

$$\lambda_\mu = M_\mu \omega^2$$

und  $\omega$  die Kreisfrequenz der Gitterschwingungen. Gleichung (4) wird durch die Einführung der neuen Größen:

$$\begin{aligned} \frac{M}{(M_\mu \cdot M_v)^{1/2}} \Phi_{i k}^{m n} &= \bar{\Phi}_{i k}^{m n} \\ (M_\mu/M)^{1/2} u_i^{0m} &= \bar{u}_i^{0m} \end{aligned} \quad (5)$$

mit

$$M = \frac{1}{s} \sum_{\mu=1}^s M_\mu$$

in bezug auf die Massen  $M_\mu$  symmetrisiert und lautet nun:

$$\sum_{n, v, k} \bar{\Phi}_{i k}^{m n} \bar{u}_v^n = \lambda \bar{u}_i^{0m} \quad (6)$$

mit

$$\lambda = M \omega^2.$$

Die Eigenvektoren dieses Gleichungssystems lassen sich durch ebene Wellen beschreiben:

$$\bar{u}_i^{0m} = \frac{1}{\sqrt{N \cdot s}} \bar{e}_i^\mu(q, \sigma) \exp\{i q \mathfrak{R}_\mu^{0m}\}. \quad (7)$$

Damit ergibt sich:

$$\sum_{v, k} D_{i k}^{\mu \nu}(q) \bar{e}_k^\nu(q, \sigma) - \lambda(q, \sigma) \bar{e}_i^\mu(q, \sigma) = 0. \quad (8)$$

Die Koeffizienten  $D_{i k}^{\mu \nu}$  sind Elemente der dynamischen Matrix und folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} D_{i k}^{\mu \nu}(q) &= \frac{M}{(M_\mu \cdot M_v)^{1/2}} \sum_{\mathfrak{R}} \Phi_{i k}^{\mu \nu} \exp\{-i q \mathfrak{R}_{\mu \nu}^{0\mathfrak{R}}\}, \\ \mathfrak{R}_{\mu \nu}^{0\mathfrak{R}} &= \mathfrak{R}_\mu^{0\mathfrak{R}} - \mathfrak{R}_v^{0\mathfrak{R}}. \end{aligned} \quad (9)$$

<sup>4</sup> P. BRAUER, Z. Naturforsch. **7a**, 372 [1952].

<sup>5</sup> H. KANZAKI, J. Phys. Chem. Solids **2**, 24 [1957].

<sup>6</sup> J. R. HARDY, J. Phys. Chem. Solids **15**, 39 [1960].

<sup>7</sup> E. W. KELLERMANN, Phil. Trans. Roy. Soc. London A **238**, 513 [1940].

Zu jedem Wert des Wellenvektors  $q$  liefert das 3s-dimensionale Gleichungssystem (8)  $\sigma = 1, \dots, 3s$  Polarisationsvektoren  $\bar{e}^\mu(q, \sigma)$ . Davon gehören drei zu den akustischen Schwingungszuständen und  $3(s-1)$  zu den optischen.

Die Eigenvektoren sind auf ein Periodizitätsvolumen begrenzt und genügen den Orthonormierungsbedingungen:

$$\sum_{m, \mu, i} \bar{u}^{0*}_{\mu i}{}^m(q, \sigma) \bar{u}^0_{\mu i}{}^m(q', \sigma') = \delta_{qq'} \delta_{\sigma\sigma'}, \quad (10)$$

$$\sum_{\mu, i} \bar{e}^{*\mu}_i(q, \sigma) \bar{e}^\mu_i(q', \sigma') = s \delta_{\sigma\sigma'}$$

und den Vollständigkeitsrelationen:

$$\sum_{q, \sigma} \bar{u}^{0*}_{\mu i}{}^m(q, \sigma) \bar{u}^0_{\nu k}{}^n(q, \sigma) = \delta_{mn} \delta_{\mu\nu} \delta_{ik}, \quad (11)$$

$$\sum_{\sigma} \bar{e}^{*\mu}_i(q, \sigma) \bar{e}^\nu_k(q, \sigma) = s \delta_{\mu\nu} \delta_{ik}.$$

Dabei ist  $\delta_{ik}$  das Kronecker-Symbol.

## 2. Die Greensche Tensorfunktion

An einem Punkt  $\mathfrak{R}^m_\mu$  des unendlichen Gitters soll jetzt eine äußere Störkraft angreifen, die durch den bezüglich  $M_\mu$  symmetrisierten Ausdruck

$$\mathfrak{R}^m_\mu(\mathfrak{R}^m_\mu) = \bar{\mathfrak{R}}^m_\mu \delta_{mm'} \delta_{\mu\mu'}, (M/M_\mu)^{1/2} \mathfrak{R}^m_\mu = \bar{\mathfrak{R}}^m_\mu \quad (12)$$

erfaßt werden soll. Die potentielle Energie dieses Systems ergibt sich nun zu

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{m, \mu, i} \bar{K}^m_{\mu i} \delta_{\mu\mu'}^{mm'} \bar{u}^m_{\mu i} + \frac{1}{2} \sum_{m, \mu, i} \Phi^m_{\mu i} \delta_{\mu\mu'}^{nn'} \bar{u}^m_{\mu i} \bar{u}^n_{\mu i}. \quad (13)$$

Die Verschiebung aus der Gleichgewichtslage in  $i$ -ter Richtung wird für den Gitterbaustein  $\mathfrak{R}^m_\mu$  durch die Beziehung

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \bar{u}^m_{\mu i}} = 0 \quad (14)$$

festgelegt. Diese Gleichgewichtsbedingungen liefern die linearen partiellen Differenzengleichungen:

$$-\bar{K}^m_{\mu i} \delta_{\mu\mu'}^{mm'} = \sum_{n, \nu, k} \bar{\Phi}^m_{\mu i} \delta_{\mu\mu'}^{nn'} \bar{u}^n_{\nu k} \quad (15)$$

und geben das Kräftegleichgewicht zwischen der Kraft, die aus der Deformation des Gitters entsteht,

$$\sum_{n, \nu, k} \bar{\Phi}^{m'n}_{\mu i} \delta_{\mu\mu'}^{nn'} \bar{u}^n_{\nu k},$$

und der Störkraft  $\bar{K}^m_{\mu i} \delta_{\mu\mu'}^{mm'}$  wieder.

Zur Lösung der Gl. (15) wird angenommen, daß sich die Störung regelmäßig im unendlichen Kristall fortpflanzt. Für große Periodizitätsvolumen bildet

diese Annahme keine Einschränkung der Allgemeinheit der Lösung, wenn vorausgesetzt wird, daß auch im unendlichen Kristall die Störung der Kristallstruktur nur in einem vergleichbar kleinen Umkreis um die Störstelle bemerkbar ist.

Wie bei der Bornschen Periodizitätsbedingung wird nun auch hier die Periodizitätszelle als Ersatz für den ganzen Kristall genommen. Da das System der Eigenvektoren des ungestörten Gitters vollständig ist, lassen sich nun die Verschiebungen des gestörten Gitters nach diesen Eigenvektoren entwickeln:

$$\bar{u}^m_{\mu i} = \sum_{q, \sigma} \alpha(q, \sigma) \bar{u}^0_{\mu i}{}^m(q, \sigma). \quad (16)$$

Für reelle Verschiebungen müssen die Entwicklungskoeffizienten der Bedingung

$$\alpha(q, \sigma) = \alpha^*(-q, \sigma)$$

genügen. Damit lautet Gl. (15)

$$-\bar{K}^m_{\mu i} \delta_{\mu\mu'}^{mm'} = \sum_{q, \sigma} \alpha(q, \sigma) \sum_{n, \nu, k} \bar{\Phi}^m_{\mu i} \delta_{\mu\mu'}^{nn'} \bar{u}^0_{\nu k}{}^n(q, \sigma).$$

Mit Gl. (6) folgt daraus:

$$-\bar{K}^m_{\mu i} \delta_{\mu\mu'}^{mm'} = \sum_{q, \sigma} \alpha(q, \sigma) \lambda(q, \sigma) \bar{u}^0_{\mu i}{}^m(q, \sigma). \quad (17)$$

Auf Grund der Beziehungen (10) und (11) sind die Eigenvektoren eines Gitterpunkts, die zu verschiedenen Wellenvektoren gehören, orthogonal zueinander. Damit bleibt bei skalarer Multiplikation von Gl. (17) mit  $\bar{u}^{0*}_{\mu i}{}^m(q', \sigma')$  und Summation über  $m, \mu$  nur noch der folgende Teil übrig:

$$-\sum_{m, \mu, i} \bar{u}^{0*}_{\mu i}{}^m(q', \sigma') \bar{K}^m_{\mu i} \delta_{\mu\mu'}^{mm'} = \alpha(q', \sigma') \lambda(q', \sigma').$$

Die Entwicklungskoeffizienten ergeben sich also zu:

$$\alpha(q, \sigma) = -\frac{1}{\lambda(q, \sigma)} \sum_{m, \mu, i} \bar{u}^{0*}_{\mu i}{}^m(q, \sigma) \bar{K}^m_{\mu i} \delta_{\mu\mu'}^{mm'}. \quad (18)$$

Für  $q = 0$  verschwindet die Summe  $\sum_{m, \mu, i}$ , da dann

die Eigenvektoren für alle Punkte eines Teilgitters  $\mu$  gleich sind.

Für die  $3(s-1)$  optischen Zustände, bei denen  $\lambda(q=0, \sigma) \neq 0$  ist, wird damit:

$$\alpha(q=0, \sigma) = 0.$$

Für die drei akustischen Zustände, bei denen für  $q \rightarrow 0$  auch  $\lambda(q, \sigma) \rightarrow 0$  geht, kann gezeigt werden, daß die Summe  $\sum_{m, \mu, i}$  für kleine  $q$ -Werte proportional zu  $|q|$  verläuft, während  $\lambda(q, \sigma)$  quadratisch in  $|q|$  ist.

Damit geht  $\alpha(q, \sigma)$  für  $q \rightarrow 0$  wie  $1/q$  gegen Unendlich. Das bedeutet für die akustischen Zustände eine unbegrenzte starre Verschiebung des ganzen Gitters. Die potentielle Energie des Gitters ist jedoch invariant gegenüber einer starren Verschiebung. Damit kann  $\alpha(q = 0, \sigma)$  für das hier zu lösende Problem auch für die drei akustischen Zustände gleich Null gesetzt werden.

Mit dem Entwicklungskoeffizienten aus (18) folgt:

$$\tilde{u}_k^n = - \sum_{q, \sigma} \sum_{m, \mu, i} \frac{\tilde{u}_i^{0*} \cdot \tilde{u}_k^{0n}}{\lambda(q, \sigma)} \tilde{K}_i^m \delta_{\mu\mu'}^{mm'}.$$

Für die nichtsymmetrisierten Verschiebungen  $u_k^n$  ergibt sich mit (5) und (12) die Gleichung:

$$u_k^n = - \sum_{m, \mu, i} G_{i k}^{mn} K_i^m \delta_{\mu\mu'}^{mm'}. \quad (19)$$

Durch

$$G_{i k}^{mn} = \frac{M}{(M_\mu M_\nu)^{1/2}} \sum_{q, \sigma} \frac{\tilde{u}_i^{0*} \cdot \tilde{u}_k^{0n}}{\lambda(q, \sigma)} \quad (20)$$

ist dabei die Greensche Tensorfunktion definiert. Sie ermöglicht es jetzt, die Strukturstörungen des Gitters bei einer noch beliebigen Fehlkraft zu bestimmen.

Aus der Frequenzgleichung (8) folgt durch skalare Multiplikation mit  $\tilde{e}^{*\mu}(q, \sigma)$  und Summation über  $\sigma$ :

$$\sum_{\sigma} \sum_{\mu, \nu} D_{ik}^{\mu\nu}(q) \frac{\tilde{e}_i^{*\mu}(q, \sigma) \cdot \tilde{e}_k^\nu(q, \sigma)}{\lambda(q, \sigma)} = s.$$

Damit gilt die Komponentengleichung:

$$\sum_{\sigma} \frac{\tilde{e}_i^{*\mu}(q, \sigma) \cdot \tilde{e}_k^\nu(q, \sigma)}{\lambda(q, \sigma)} = s (D_{ik}^{\mu\nu}(q))^{-1}$$

und

$$\frac{M}{(M_\mu \cdot M_\nu)^{1/2}} \sum_{\sigma} \frac{\tilde{e}_i^{*\mu}(q, \sigma) \cdot \tilde{e}_k^\nu(q, \sigma)}{\lambda(q, \sigma)} = s (V_{ik}^{\mu\nu}(q))^{-1} = s \cdot A_{ik}^{\mu\nu}(q). \quad (21)$$

Dabei ist  $V_{ik}^{\mu\nu}$  der Frequenztensor:

$$V_{ik}^{\mu\nu}(q) = \sum_{\delta} \Phi_{ik}^{\delta\mu\nu} \exp\{-i q \Re_{\mu\nu}^{\delta}\}.$$

Die Greensche Tensorfunktion läßt sich nun folgendermaßen schreiben:

$$G_{ik}^{\mu\nu}(\Re_{\mu\nu}^{0\delta}) = \frac{1}{N} \sum_q' A_{ik}^{\mu\nu}(q) \exp\{i q (\Re_{\nu}^{0n} - \Re_{\mu}^{0m})\}. \quad (22)$$

Unter Benutzung der von Kellermann für den Frequenztensor im NaCl Kristall berechneten Werte wurden mit einem Maschinenprogramm folgende Ergebnisse für die Komponenten der Greenschen Tensorfunktion bestimmt:

$\Re_{\mu\nu}^{0\delta}$	$G_{11}^{11}$	$G_{22}^{11}$	$G_{33}^{11}$	$G_{11}^{12}$	$G_{22}^{12}$	$G_{33}^{12}$
0 0 0	-0,2282	-0,2282	-0,2282	—	—	—
1 0 0	—	—	—	-0,0845	-0,0662	-0,0662
1 1 0	-0,0572	-0,0572	-0,0324	—	—	—
1 1 1	—	—	—	-0,0285	-0,0285	-0,0285
2 0 0	-0,0408	-0,0166	-0,0166	—	—	—
2 1 0	—	—	—	-0,0296	-0,0198	-0,0131
2 1 1	-0,0203	-0,0092	-0,0092	—	—	—
2 2 0	-0,0166	-0,0161	-0,0103	—	—	—
2 2 1	—	—	—	-0,0129	-0,0129	-0,0107
3 0 0	—	—	—	-0,0182	-0,0101	-0,0101
3 1 0	-0,0164	-0,0105	-0,0097	—	—	—
3 1 1	—	—	—	-0,0148	-0,0098	-0,0098
$\Re_{\mu\nu}^{0\delta}$	$G_{12}^{11}$	$G_{13}^{11}$	$G_{23}^{11}$	$G_{12}^{12}$	$G_{13}^{12}$	$G_{23}^{12}$
0 0 0	0	0	0	—	—	—
1 0 0	—	—	—	—	0	0
1 1 0	-0,0170	0	0	—	—	—
1 1 1	—	—	—	-0,0007	-0,0007	-0,0007
2 0 0	0	0	0	—	—	—
2 1 0	—	—	—	-0,0079	0	0
2 1 1	-0,0041	-0,0041	-0,0029	—	—	—
2 2 0	-0,0032	0	0	—	—	—
2 2 1	—	—	—	-0,0026	-0,0004	-0,0004
3 0 0	—	—	—	0	0	0
3 1 1	-0,0021	0	0	—	—	—
3 1 1	—	—	—	-0,0010	-0,0010	-0,0008

Tab. 1.

$G_{ik}^{\mu\nu}$  wurde in der Einheit  $v_z/e^2$  angegeben. Dabei beschreibt  $v_z$  das Volumen einer Elementarzelle. Der Vektor  $\mathfrak{R}_{\mu\nu}^{0\delta}$  gibt den Differenzvektor zwischen dem Angriffspunkt der Störkraft und dem Gitterpunkt wieder, dessen Verschiebung berechnet werden soll.

Mit den in der vorstehenden Tabelle angegebenen Werten der Greenschen Tensorfunktion lassen sich jetzt die Verschiebungen berechnen, die eine an einem Gitterpunkt angreifende Störung in ihrer nahen Umgebung verursacht.

### 3. Die Greensche Tensorfunktion für Gitterpunkte, die weit von der Störung entfernt sind

Wird zur Berechnung der Verschiebungen von Gitterpunkten, die weit von der Störung entfernt sind, das Periodizitätsvolumen entsprechend groß gewählt, dann kann näherungsweise die Summe  $\sum_q$  im Ausdruck (20) in ein Integral über die Brillouin-Zone übergeführt werden:

$$G_{ik}^{\mu\nu} = \frac{1}{NS} \sum_{q,\sigma} \frac{e_i^{*\mu}(q, \sigma) e_k^{\nu}(\sigma)}{\lambda(q, \sigma)} \exp\{i q (\mathfrak{R}_\nu^{0n} - \mathfrak{R}_\mu^{0m})\} \\ \rightarrow \frac{v_z}{(2\pi)^3 \cdot s} \sum_{\sigma} \int_{\text{B.Z.}} \frac{e_i^{*\mu}(q, \sigma) e_k^{\nu}(\sigma)}{\lambda(q, \sigma)} \cdot \exp\{i q (\mathfrak{R}_\nu^{0n} - \mathfrak{R}_\mu^{0m})\} dq; \quad (23)$$

$v_z$  ist das Volumen der Elementarzelle.

$$e_i^{*\mu}(q, \sigma) e_k^{\nu}(\sigma) / \lambda(q, \sigma) \quad (23a)$$

ist für optische Zustände eine stetige Funktion von  $q$  im ganzen Integrationsbereich. Damit verschwindet das Integral nach dem Riemann-Lebesgueschen Satz für optische Zustände, wenn

$$\mathfrak{R}_\nu^{0n} - \mathfrak{R}_\mu^{0m} = -\mathfrak{R}_{\mu\nu}^{0\delta}$$

sehr groß wird. Für akustische Zustände besitzt der Ausdruck (23a) bei  $q=0$  eine Singularität. Für große  $\mathfrak{R}_{\mu\nu}^{0\delta}$  wird dann der Wert des Integrals von Null verschieden sein und von dem Beitrag aus der Umgebung dieser Singularität festgelegt werden.

$\sigma$  läuft damit also nur noch über die akustischen Zustände. Da für kleine Werte von  $q$  die akustischen Schwingungszustände in elastische Wellen übergehen, wird das Gitter für große Entfernungen vom Störzentrum nur noch homogene Verformungen erleiden.

Damit kann:

$$e_i^{\nu}(\sigma) = e_i^{\mu}(q, \sigma), \quad \mu \neq \nu, \\ e_i^{\nu}(q, \sigma) = e_i(q, \sigma)$$

gesetzt werden. Die Greensche Tensorfunktion erhält dann folgende Gestalt:

$$G_{ik}(\mathbf{r}) = \frac{v_z}{(2\pi)^3} \int_{\text{B.Z.}} \bar{A}_{ik} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (24)$$

mit

$$\mathbf{r} = \mathfrak{R}_\nu^{0n} - \mathfrak{R}_\mu^{0m}$$

und

$$\bar{A}_{ik} = (\bar{V}_{ik})^{-1}; \quad \sum_{\mu\nu} V_{ik}^{\mu\nu} = \bar{V}_{ik}.$$

Da nur kleine Werte von  $q$  den entscheidenden Beitrag liefern, können die Integrationsgrenzen  $-\infty$ ,  $+\infty$  erweitert werden:

$$G_{ik}(\mathbf{r}) = \frac{v_z}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{A}_{ik} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad (25)$$

Mit  $q \rightarrow \tau \mathfrak{k}$  liefert eine Entwicklung des Frequenz-tensors nach  $\tau$  für kleine Werte dieses Parameters:

$$V_{ik}^{\mu\nu}(q) = V_{ik}^{0\mu\nu} + V_{ik}^{1\mu\nu} \tau + V_{ik}^{2\mu\nu} \tau^2. \quad (26)$$

Für die Entwicklungskoeffizienten gilt dabei:

$$V_{ik}^{0\mu\nu} = \sum_{\delta} \Phi_{ik}^{\delta \mu\nu},$$

$$V_{ik}^{1\mu\nu} = i \sum_{\delta} \sum_m \Phi_{ik}^{\delta \mu\nu} (\mathfrak{R}_{\mu\nu}^{0\delta})_m \mathfrak{k}_m,$$

$$V_{ik}^{2\mu\nu} = -\frac{1}{2} \sum_{\delta} \sum_{m,n} \Phi_{ik}^{\delta \mu\nu} (\mathfrak{R}_{\mu\nu}^{0\delta})_m \cdot \mathfrak{k}_m (\mathfrak{R}_{\alpha\beta}^{0\delta})_n \mathfrak{k}_n.$$

Bei einem kubisch symmetrischen Kristall folgt nun

$$\sum_{\mu} V_{ik}^{0\mu\nu} = 0 \quad \text{und} \quad \sum_{\mu} V_{ik}^{1\mu\nu} = 0.$$

Für den letzten Koeffizienten der Entwicklung (26) ergeben sich nach LEIBFRIED<sup>8</sup> folgende Beziehungen:

$$\frac{1}{2} \sum_{\delta} \Phi_{ik}^{\delta \mu\nu} (\mathfrak{R}_{\mu\nu}^{0\delta})_m (\mathfrak{R}_{\mu\nu}^{0\delta})_n = -v_z \tilde{C}_{ikmn}^{\mu\nu}. \quad (27)$$

Dabei gilt nach BORN<sup>1</sup>:

$$\sum_{\mu,\nu} \tilde{C}_{ik,mn}^{\mu\nu} = C_{ik,mn}$$

mit

$$C_{11,11} = c_{11}, \quad C_{11,22} = c_{12} \\ C_{12,12} = c_{44}; \quad c_{12} = c_{44}. \quad (28)$$

Der Tensor  $\bar{V}_{ik}$  erhält nun folgende Gestalt:

$$\bar{V}_{ik} = \sum_{\mu\nu} V_{ik}^{\mu\nu} = -v_z \sum_{m,n} C_{ik,mn} \mathfrak{k}_m \mathfrak{k}_n \tau^2. \quad (29)$$

Mit

$$\tilde{V}_{ik} = -\sum_{m,n} C_{ik,mn} \mathfrak{k}_m \mathfrak{k}_n$$

<sup>8</sup> G. LEIBFRIED in FLÜGGE, Handbuch der Physik 7/1, Springer, Berlin 1955.



$$\tilde{V}_{ik} = \begin{bmatrix} k_x^2(c_{12} - c_{11}) - k^2 c_{12} & -2k_x k_y c_{12} & -2k_x k_z c_{12} \\ -2k_y k_x c_{12} & k_y^2(c_{12} - c_{11}) - k^2 c_{12} & -2k_y k_z c_{12} \\ -2k_z k_x c_{12} & -2k_z k_y c_{12} & k_z^2(c_{12} - c_{11}) - k^2 c_{12} \end{bmatrix}$$

$$\text{und } \bar{A}_{ik}(q) = (\tilde{V}_{ik})^{-1} \frac{1}{v_z \tau^2} = \tilde{A}_{ik} \frac{1}{v_z \tau^2} \quad (30)$$

ergibt sich nun die Greensche Tensorfunktion zu

$$G_{ik}(r) = \frac{v_z}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{A}_{ik}(q) e^{iqr} \quad (31)$$

Zum numerischen Vergleich dieses Ausdrucks mit der Formel (22) muß berücksichtigt werden, daß die Störkraft durch den Grenzübergang (23) in eine Volumenkraft übergeführt wurde, und damit auf eine ganze Zelle des Gitters wirkt. Es besteht damit folgende Beziehung zwischen der elastischen Störkraft  $\mathfrak{R}_e$  und der Störkraft im diskreten Gitter  $\mathfrak{R}_g$ :

$$\mathfrak{R}_e = s \mathfrak{R}_g. \quad (32)$$

Für den NaCl-Kristall ist  $\bar{A}_{ik}(q)$  eine symmetrische Funktion in  $q$ . Damit vereinfacht sich das Integral zu

$$G_{ik}(r) = \frac{2v_z}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \bar{A}_{ik}(q) \cos(qr) dq \quad (33)$$

Zur Berechnung werden nun sphärische Polarkoordinaten so eingeführt, daß  $q_z$  in der Achse des Koordinatensystems liegt. Mit

$$r = R \cdot r^0, \quad q = \tau \mathfrak{f}$$

ergibt sich dann über (30):

$$G_{ik}(r) = \frac{2\pi}{(2\pi)^3 R} \int_0^\pi \int_0^\pi \tilde{A}_{ik}(\vartheta, \varphi) \delta(\mathfrak{f} \cdot r^0) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (34)$$

Wird das Koordinatensystem jetzt so gedreht, daß die Polarachse in die Richtung von  $r^0$  zeigt, so folgt mit den neuen Koordinaten  $\vartheta'$  und  $\varphi'$ :

$$G_{ik}(r) = \quad (35)$$

$$\frac{2\pi}{(2\pi)^3 R} \int_0^\pi \int_0^\pi \tilde{A}_{ik}(\vartheta', \varphi') \delta(\cos \vartheta') \sin \vartheta' d\vartheta' d\varphi'.$$

Daraus ergibt sich dann die Greensche Tensorfunktion der Elastizitätstheorie:

$$G_{ik}(r) = \frac{2\pi}{(2\pi)^3 R} \int_0^{\pi/2} [\tilde{A}_{ik}(\vartheta', \varphi')]_{\vartheta'=\pi/2} d\varphi'$$

oder mit der Abkürzung

$$\bar{G}_{ik}(\vartheta, \varphi) = \frac{2\pi}{(2\pi)^3} \int_0^{\pi/2} [\tilde{A}_{ik}(\vartheta', \varphi')]_{\vartheta'=\pi/2} d\varphi' \quad (36)$$

der Ausdruck

$$G_{ik}(r) = \frac{1}{R} \bar{G}_{ik}(\vartheta, \varphi). \quad (37)$$

$\bar{G}_{ik}$  hängt nur von der Richtung des Verbindungsvektors zwischen zwei betrachteten Punkten ab.

Mit Hilfe eines Maschinenprogrammes wurde nun die Matrix  $\bar{A}_{ik}(\vartheta', \varphi')$  berechnet und das Integral ausgewertet. Um eine bessere Vergleichsmöglichkeit der so berechneten Werte des Greenschen Funktionstensors zu denen des diskreten Gitters zu erzielen, wurde die Matrix  $\tilde{A}_{ik}(\vartheta', \varphi')$  mit Hilfe der von Kellermann berechneten elastischen Konstanten:

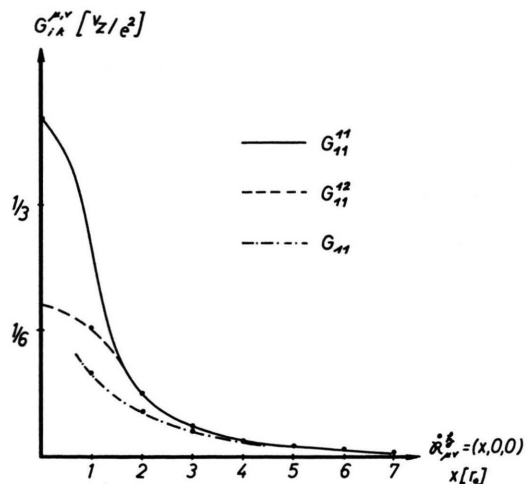
$$c_{11} = 2,53 \cdot e^2 / v_z r_0,$$

$$c_{12} = 0,695 \cdot e^2 / v_z r_0 \quad (38)$$

bestimmt. Es ergaben sich die in Tab. 2 zusammengestellten Werte für die Elemente der Greenschen Tensorfunktion.

#### 4. Auswertung der Ergebnisse

Trägt man die Werte der Greenschen Tensorfunktionen  $2G_{11}^{11}(\mathfrak{R}_{11}^{05})$  und  $2G_{11}^{12}(\mathfrak{R}_{12}^{05})$  (der Faktor 2 ergibt sich aus (32)) und den durch die elastische Näherung angegebenen Wert  $G_{11}(r)$  in Abhängigkeit vom Differenzvektor auf, so ergibt sich folgendes Bild:



Richtung	$\bar{G}_{11}$	$\bar{G}_{22}$	$\bar{G}_{33}$	$\bar{G}_{12}$	$\bar{G}_{13}$	$\bar{G}_{23}$
1 0 0	-0,114008	-0,063754	-0,063754	0	0	0
1 1 0	-0,081777	-0,081777	-0,064388	-0,012377	0	0
1 1 1	-0,074961	-0,074961	-0,074961	-0,007558	-0,007578	-0,007558
2 1 0	-0,097762	-0,070366	-0,064178	-0,011255	0	0
3 1 0	-0,105051	-0,067025	-0,064001	-0,008803	0	0
4 1 0	-0,108500	-0,065676	-0,063909	-0,007057	0	0
5 1 0	-0,110323	-0,065011	-0,063859	-0,005836	0	0
3 2 0	-0,091217	-0,074154	-0,064304	-0,012601	0	0
4 3 0	-0,088408	-0,076099	-0,064344	-0,012980	0	0
5 2 0	-0,102122	-0,068179	-0,064076	-0,009941	0	0
5 3 0	-0,093695	-0,072661	-0,064261	-0,012694	0	0
5 4 0	-0,086874	-0,077263	-0,064361	-0,013136	0	0
2 1 1	-0,089624	-0,069308	-0,069308	-0,008361	-0,008361	-0,003580
3 1 1	-0,098893	-0,066840	-0,066840	-0,007413	-0,007413	-0,001983
4 1 1	-0,104124	-0,065668	-0,065668	-0,006329	-0,006329	-0,001234
5 1 1	-0,107164	-0,065042	-0,065042	-0,005420	-0,005420	-0,000933
2 2 1	-0,079292	-0,079292	-0,067641	-0,011106	-0,004960	-0,004960
3 2 1	-0,088426	-0,073322	-0,066404	-0,011043	-0,005156	-0,003089
4 2 1	-0,095044	-0,070029	-0,065715	-0,010265	-0,005063	-0,002137
5 2 1	-0,099987	-0,068153	-0,065094	-0,009343	-0,004494	-0,001461
3 3 1	-0,080565	-0,080565	-0,065904	-0,012248	-0,003535	-0,003535
4 3 1	-0,087077	-0,075538	-0,065457	-0,012572	-0,003630	-0,002514
5 3 1	-0,092403	-0,072334	-0,065100	-0,011575	-0,003545	-0,001859
4 4 1	-0,081071	-0,081071	-0,065256	-0,012714	-0,002719	-0,002719
5 4 1	-0,086017	-0,076946	-0,065046	-0,012626	-0,002771	-0,002093
5 5 1	-0,081318	-0,081318	-0,064948	-0,012944	-0,002202	-0,002202
3 2 2	-0,082856	-0,071565	-0,071565	-0,008394	-0,008394	-0,005098
5 2 2	-0,094909	-0,067830	-0,067830	-0,007952	-0,007952	-0,002619
3 3 2	-0,077837	-0,077837	-0,069831	-0,009857	-0,006089	-0,006089
4 3 2	-0,083905	-0,074172	-0,068444	-0,010269	-0,006444	-0,004488
5 3 2	-0,089180	-0,071620	-0,067406	-0,011298	-0,006438	-0,003400
5 4 2	-0,084128	-0,075849	-0,066959	-0,011305	-0,005147	-0,003877
5 5 2	-0,080090	-0,080090	-0,066534	-0,011816	-0,004140	-0,004140
4 3 3	-0,080302	-0,072558	-0,072558	-0,008247	-0,008247	-0,005791
5 3 3	-0,085273	-0,070703	-0,070703	-0,008448	-0,008448	-0,004509
4 4 3	-0,077094	-0,077094	-0,071047	-0,009242	-0,006548	-0,006548
5 4 3	-0,081572	-0,074504	-0,069769	-0,009687	-0,006922	-0,005236
5 5 3	-0,078429	-0,078429	-0,068911	-0,010358	-0,005672	-0,005672
5 4 4	-0,078986	-0,073104	-0,073104	-0,008130	-0,008130	-0,006182
5 5 4	-0,075680	-0,075680	-0,073766	-0,008112	-0,007263	-0,007263

Tab. 2. Elemente der Greenschen Tensorfunktion für NaCl in Einheiten  $v_z r_0 / e^2$ .

Daraus geht hervor, daß für größere Differenzvektoren:

1. Die beiden Tensorfunktionen  $G_{ik}^{12}$  und  $G_{ik}^{11}$  gleich werden und
2. Die Greensche Tensorfunktion des diskreten Gitters in die Greensche Tensorfunktion der Elastizitätstheorie übergeht.

Für kleine Werte  $\mathfrak{R}_{\mu\nu}^{05}$  unterscheiden sich die Greenschen Tensorfunktionen beträchtlich. Die Er-

gebnisse der Elastizitätstheorie sind bei Störungsuntersuchungen also nur für Punkte gültig, die weit vom Störzentrum entfernt liegen.

Mit den hier berechneten Greenschen Tensorfunktionen ist nun eine Möglichkeit gegeben, Strukturänderungen eines NaCl-Kristalls für beliebige Punktstörungen zu bestimmen.

Herrn Professor Dr. M. KOHLER danke ich für wertvolle Ratschläge und zahlreiche Diskussionen.