

Nichtlokale Elastizitätstheorie der Ionenkristalle vom Typ A^+B^-

D. KESSEL * und E. KRÖNER **

(Z. Naturforsch. 25 a, 1046—1053 [1970]; eingegangen am 9. Mai 1970)

The concept of non-local elastic response is explained. Neglecting retardation effects, the non-local elasticity theory of ionic crystals of type A^+B^- is derived from the atomic lattice theory by means of the Euler-Maclaurin continuization. The electric part of the theory is comprised in material tensor functions which can be calculated from the long range coupling functions (interatomic potentials). The coupling functions are obtained classically on the basis of Coulomb's law and given in ordinary and Fourier space representation. From these functions the optical and acoustical phonon dispersion curves are calculated.

The theory developed here is intended to replace the atomic lattice theory in situations where the lattices sums of the atomic theory are unmanageable.

1. Allgemeines

Lineare nichtlokale Feldtheorien können gewöhnlich auf ein räumliches Funktional \mathcal{L} , die Lagrange-Dichte, gegründet werden, die durch ein Integral über alle Orte \mathbf{r}' des interessierenden Bereiches dargestellt wird. Die Lagrange-Funktion selbst, daher auch die potentielle Energie, ergibt sich dabei in Form eines doppelten Volumintegrals über \mathbf{r} und \mathbf{r}' . Physikalisch bedeutet dies, daß Wechselwirkungen über endliche Entfernungen das Verhalten der Felder wesentlich bestimmen.

Die Konzeption der Nichtlokalität hat nun auch eine gewisse Bedeutung für die elastischen Eigenschaften der Festkörper. Wir sehen dies deutlich, wenn wir die Antwort eines elastischen Körpers, der einer Deformation unterworfen wird, studieren. Die Kohäsionskräfte, die durch die oben genannten Wechselwirkungen übertragen werden, sind von elektromagnetischer Natur¹; sie greifen an den Atomkernen und Elektronen an, die den Körper aufbauen. Erfährt nun der Kern am Ort \mathbf{r} eine kleine Verschiebung $u_i(\mathbf{r})$, so wird ein anderer Kern am Ort \mathbf{r}' nach Aussage der Elastizitätstheorie hiervon in dem Augenblick informiert, in dem die durch diese Verschiebung ausgelöste Schallwelle den Punkt \mathbf{r}' erreicht.

In Wirklichkeit hingegen beeinflußt die Bewegung des Kernes bei \mathbf{r} das von diesem ausgehende elek-

trische Feld, und dessen Änderung breitet sich mit Lichtgeschwindigkeit aus. Hierdurch fühlt der Kern bei \mathbf{r}' die Verschiebung des Kernes bei \mathbf{r} nach einem Zeitintervall, das äußerst kurz verglichen mit den Zeitintervallen ist, die bei Anwendungen der Elastizitätstheorie eine Rolle spielen. Auf Grund dieses Befundes erwartet man eine praktisch momentane Antwort bei allen Punkten \mathbf{r}' des Körpers auf die Verschiebung des Kernes bei \mathbf{r} .

Während die konventionelle Elastizitätstheorie auf dem Prinzip der Lokalität basiert, also die Spannung am Ort \mathbf{r} als eine Funktion der Dehnung am Ort \mathbf{r} , nicht aber auch als Funktion der Dehnungen an anderen Orten \mathbf{r}' betrachtet, haben wir jetzt eine neue Situation. Hierbei ist es wesentlich, daß die Änderung der elektrischen Felder, die von der Teilchenverschiebung herrührt, eine gewisse Reichweite hat, die materialabhängig ist. In manchen Materialien ist diese Reichweite von der Größenordnung der Gitterparameter, in anderen Stoffen ist sie größer. Man findet, daß die Elastizitätstheorie in ihrer üblichen Form gut genug ist, solange die wirkliche Lösung eines Problems, wenn sie mit Hilfe von Fourier-Integralen oder -Summen dargestellt wird, mit erheblichen Amplituden nur solche Wellenlängen enthält, die groß verglichen mit der Reichweite der Kohäsionskräfte sind. Für solche Wellenlängen beobachtet man z. B., wie von der Elastizitätstheorie gefordert, keine Dispersion.

auch bei der Behandlung der Ionenkristalle sehen werden. An neueren Arbeiten zu dem Problemkreis „Gittermechanik — nichtlokale Elastizitätstheorie“ seien zitiert: I. A. KUNIN, PMM 30, 542, 866 [1966]; V. E. VDOVIN u. I. A. KUNIN, PMM 30, 1071 [1966]; I. A. KUNIN, Mechanics of Generalized Continua, E. KRÖNER Herausg., S. 321, Springer-Verlag, Berlin 1968; J. A. KRUMHANS, ibid. S. 298; R. D. MINDLIN, ibid. S. 312; E. KRÖNER, ibid. S. 330; E. KRÖNER u. B. K. DATTA, Proc. Conf. on Fundamental Aspects of Dislocations, Washington, D.C. 1969, im Druck; J. BAUMGARTE u. E. KRÖNER, Proc. XII-th Intern. Congr. Appl. Mechanics, Stanford 1968.

* Jetzt bei N. V. Texaco Belgium S.A., Gent, Belgien.

** Institut für Theoretische und Angewandte Physik, Universität Stuttgart.

¹ Der Kürze halber werden wir weiterhin von elektrischen Kräften sprechen, da diese, zumindest in den hier besonders interessierenden Ionenkristallen, die magnetischen Kräfte an Bedeutung weit übertreffen.

² Die Form (1) des nichtlokalen Elastizitätsgesetzes ergibt sich durch Grenzübergang aus den Gittergleichungen von Bravais-Kristallen. Vgl. E. KRÖNER, Int. J. Solids and Structures 3, 731 [1967]. — Bei nichtprimitiven Kristallen ergeben sich kompliziertere Verhältnisse, wie wir später



Unter Vernachlässigung der zwar kleinen, aber doch endlichen Laufzeit der elektromagnetischen Welle von \mathbf{r} nach \mathbf{r}' kann man den eben beschriebenen Sachverhalt in linearer Näherung, auf die wir uns durchgehend beschränken, durch ein Materialgesetz der Form ²

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) + \int_V c_{ijkl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varepsilon_{kl}(\mathbf{r}') dV' \quad (1)$$

beschreiben, in dem

$$\varepsilon_{kl} = (\partial_k u_l + \partial_l u_k) / 2 \quad (2)$$

die Dehnung und

$$\sigma_{ij} = \delta \mathcal{L} / \delta \varepsilon_{ij} \quad (3)$$

die zugehörige Antwortgröße darstellen soll, die wir als Spannung bezeichnen. Die lokalen Eigenschaften, die aus dem kurzreichweitigen Anteil der Kohäsionskräfte folgen, werden durch den — evtl. ortsabhängigen — Tensor C_{ijkl} beschrieben, während die dem längerreichweitigen Anteil zugeschriebenen Materialeigenschaften durch die 2-Punkt-Tensorfunktion $c_{ijkl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ erfaßt werden.

Man könnte daran denken, die eben benützte Näherung einer unendlich großen Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Wellen aufzugeben, indem man in das Materialgesetz in passender Weise eine Retardierung einführt. Diesen Gedanken wollen wir in dieser Arbeit nicht weiter verfolgen, da wir uns hier ein anderes Ziel gesetzt haben: Die längerreichweitigen Materialfunktionen (Tensorfunktionen) werden modellmäßig für einen einfachen Fall berechnet, und für die mit ihrer Hilfe aufgestellten Bewegungsgleichungen werden einfache Lösungen gesucht. Auf diese Weise kann ein Eindruck über die Leistungsfähigkeit der Theorie gewonnen werden.

Als Modell wird ein Ionenkristall vom Typ A⁺B⁻ gewählt, dessen Ionen als geladene Massenpunkte behandelt werden. Die elektrische Polarisierbarkeit der Ionen wird nicht berücksichtigt, obwohl sie für das Verhalten realer Ionenkristalle hinreichend wichtig ist. Die Komplikationen, die man sonst erhielte, wären zu groß für unsere mehr orientierenden Studien. In der Tat entfernen sich Teilchen, die nicht nur geladen, sondern auch noch polarisierbar sind, schon recht weit von dem Begriff des Teilchens in der Mechanik.

Wir erwarten, daß die nichtlokale Elastizitätstheorie zur Beschreibung von Phänomenen, die sich

auf einer mittleren Skale abspielen, als nützliches Hilfsmittel erweisen wird. Im makroskopischen Bereich wird die konventionelle Elastizitätstheorie ausreichen. Andererseits kann man zur Beschreibung von Phänomenen auf der atomaren Skale sicher keine Theorie benutzen, die die Diskretheit der Materie übersieht. Die nichtlokale Kontinuumstheorie, die die konventionelle Elastizitätstheorie bei kürzeren Wellenlängen ersetzen soll, würde also auf der atomaren Skale ihre Gültigkeit verlieren, wo eine Gittertheorie angemessen erscheint. Interessanterweise hat jedoch die Kontinuumstheorie auch hier noch Möglichkeiten, wie wir am Schluß dieser Arbeit kurz zeigen werden.

Bedenkt man, daß die klassischen Theorien im atomaren Bereich ohnehin fragwürdig werden, so scheint es, daß klassische Gittertheorien keinen wesentlich größeren Anwendungsbereich besitzen als klassische (nichtlokale) Kontinuumstheorien. Diese Vermutung wird auch durch die vorliegende Arbeit gestützt.

Nun läßt sich, wie auch hier gezeigt wird, die nichtlokale Elastizitätstheorie aus der Gittertheorie gewinnen, indem man die dort auftretenden Summen nach den zuständigen Gesetzen der Mathematik — etwa mit Hilfe der Euler-Maclaurinschen Gleichung — in Integrale umformt. Das Kriterium, ob man in einer gewissen Situation besser die (nichtlokale) Kontinuumstheorie oder die Gittertheorie benützt, dürfte also lauten: Läßt sich unter den gegebenen Umständen besser mit Summen oder mit Integralen rechnen? Während ebene Wellen in der Gittertheorie, aber auch in der Kontinuumstheorie, gut zu behandeln sind, scheint die Kontinuumstheorie in anderen Fällen, z. B. bei der Beschreibung der Wechselwirkung von Gitterfehlern, gewisse Vorzüge zu haben. Wir glauben daher, daß die Beschäftigung mit dem vorliegenden Thema nicht nur allgemeine Einsichten vermittelt, sondern auch praktischen Nutzen zeitigen kann.

Wir werden im folgenden eine rein mechanische Theorie in dem Sinn erhalten, daß der Zustand des Materials ausschließlich durch mechanische Begriffsbildungen beschrieben wird. Der elektrische Anteil wird vollständig in den Materialtensoren untergebracht, deren Berechnung aus den Informationen über den Aufbau des Materials die Lösung eines elektrischen (genau genommen, eines quantenelektrodynamischen) Problems erfordert. Die Nichtlokalität hat in dieser Formulierung ihren Ursprung in

der endlichen bzw. unendlichen Reichweite der elektrischen Wechselwirkungen. Man kann andererseits das elastische Verhalten von Ionenkristallen auch mit einer streng lokalen Theorie beschreiben. Diese Theorie ist dann nicht mehr rein mechanisch im obigen Sinn, sondern gekoppelt mechanisch-elektrisch. Man vergleiche hierzu die Ausführungen von BORN und HUANG³ sowie von LEIBFRIED⁴. Man erkennt, daß die Problematik „lokal – nichtlokal“ eng mit dem alten Problemkreis „Nahewirkung – Fernwirkung“ verknüpft ist.

2. Die Grundgleichungen der nichtlokalen Elastizitätstheorie von A⁺B⁻-Ionenkristallen

Wir beschränken uns weiterhin auf Ionenkristalle vom Typ A⁺B⁻; jedoch ist die Theorie sinngemäß auch auf kompliziertere Gitter anwendbar.

Abb. 1 zeigt die beiden Ionen einer Elementarzelle zunächst in ihrer Anfangslage vor der Deformation des Kristalls. Die Vektoren, die die Lage der Ionen und ihres Schwerpunktes (genauer: Massenmittelpunktes) S beschreiben, sind dabei durch über-

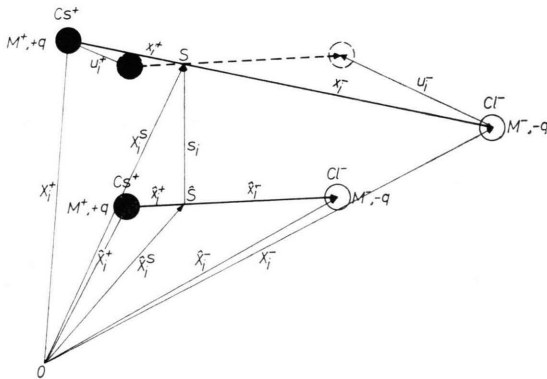


Abb. 1. Zur Geometrie der Teilchenverschiebung im Ionenkristall.

dachte Symbole gekennzeichnet. Eingetragen ist ferner eine gedachte Zwischenlage des Ionenpaares (im Bild gestrichelt), die aus der Anfangslage durch

eine Parallelverschiebung, die wir die „Zellverschiebung“ nennen, um den Vektor s_i hervorgeht. Dabei ist die neue Position des Schwerpunktes durch S angedeutet. Die ebenfalls eingezeichnete Endlage wird von der Zwischenlage aus durch die Verschiebungen u_i^+ bzw. u_i^- erreicht, wobei sich die Lage des Schwerpunktes nicht mehr verändert. Für die Vektoren, die die Endlage beschreiben, sind jeweils die gleichen Buchstaben wie bei der Angabe der Anfangslage gewählt, jedoch ohne Dach.

In allen folgenden Formeln werden kartesische Koordinaten verwendet. Für die Wahl der kinematischen Variablen gibt es mehrere Möglichkeiten. So benützen MINDLIN² und BAUMGARTE und KRÖNER² die Gesamtverschiebungen $s_i + u_i^+$ bzw. $s_i + u_i^-$ der beiden Teilchen. Eine ebenso brauchbare Wahl ergibt sich, wenn man die u_i unter Einführung eines zweistufigen Tensors ψ_{ij} der „Zelldistorsion“ in der Form

$$\begin{aligned} u_i^+ &= x_i^+ - \hat{x}_i^+ = \hat{x}_j^+ \psi_{ij}, \\ u_i^- &= x_i^- - \hat{x}_i^- = \hat{x}_j^- \psi_{ij} \end{aligned} \quad (4)$$

darstellt, wobei S nur dann die neue Lage des Schwerpunktes anzeigt, wenn

$$\begin{aligned} M^+ u_i^+ + M^- u_i^- &= M^+ x_i^+ + M^- x_i^- \\ &= M^+ \hat{x}_i^+ + M^- \hat{x}_i^- = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

gilt. M^+ und M^- sind die Massen der positiven und negativen Ionen.

Es ist leicht zu sehen, daß der Tensor ψ_{ij} drei unabhängige Komponenten enthält, von denen eine die Abstandsänderung der Ionen, die beiden anderen die Drehung des Ionenpaares beschreiben. Wir werden weiterhin die Verschiebungen s_i und die Distorsionen ψ_{ij} als die kinematischen Variablen unserer Theorie verwenden. Sie erfassen 6 kinematische Freiheitsgrade entsprechend den Bewegungsmöglichkeiten zweier Massenpunkte⁵.

Die Ableitung der Bewegungsgleichungen wird jetzt nur kurz in Worten, unter Auslassung der eigentlichen Rechnung, dargestellt, weil diese Rechnung bei KESSEL⁶ detailliert zu finden ist, und weil sie

³ M. BORN u. K. HUANG, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford, Clarendon Press 1954, § 25.

⁴ G. LEIBFRIED, *Gittertheorie der Mechanischen und Thermischen Eigenschaften der Kristalle*, Handbuch der Physik VII/1, Springer-Verlag, Berlin 1955, S. 208 ff.

⁵ Gitter mit 3 Teilchen oder mit 4 nichtplanar angeordneten Teilchen können ebenfalls durch Zellverschiebung s_i und Zelldistorsion ψ_{ij} kinematisch vollständig beschrieben werden, jedoch enthält ψ_{ij} dann 6 bzw. 9 kinematische Freiheitsgrade. Wenn man den Teilchen die Zwangsbedingung

der Erhaltung ihrer Abstände auferlegt – was näherungsweise erfüllt ist, wenn die chemische Bindung innerhalb der Zelle sehr viel stärker als die Bindung von Zelle zu Zelle ist –, dann kann man die Zellen als kleine starre Körper mit den Freiheitsgraden der Translation und Rotation auffassen. Der Tensor ψ_{ij} wird in diesem Fall antisymmetrisch. Von hier aus vollzieht man bequem den Grenzübergang zu dem in den letzten Jahren viel diskutierten Cosserat-Kontinuum.

⁶ D. KESSEL, Dissertation, Clausthal 1968.

sich auch wenig von früheren Rechnungen unterscheidet, z. B. von der bei BAUMGARTE und KRÖNER².

Zunächst stellt man die Gitterformeln für die kinetische Energie T und potentielle Energie W des Kristalls auf, die zweite in Form der bekannten Entwicklung nach den Verschiebungen um die Gleichgewichtslage, wobei nach den Gliedern 2. Grades abgebrochen wird.

Wir numerieren die Zellen mit Hilfe der (zunächst nur diskreter Werte fähigen) Ortsvektoren \mathbf{r} bzw. \mathbf{r}' der Zellschwerpunkte durch, d. h. die Komponenten von \mathbf{r} und \mathbf{r}' sind die $\hat{x}_i^s(\mathbf{r})$ und die $\hat{x}_i^s(\mathbf{r}')$.

Entsprechend den 6 Freiheitsgraden der Zelle betrachten wir W als Funktion von $X_i^s(\mathbf{r})$, $X_i^s(\mathbf{r}')$ sowie — je nach Bedarf — entweder von $x_i^+(\mathbf{r})$, $x_i^+(\mathbf{r}')$ oder von $x_i^-(\mathbf{r})$, $x_i^-(\mathbf{r}')$ oder von $x_i^-(\mathbf{r})$, $x_i^-(\mathbf{r}')$ als unabhängigen Variablen. Man erhält so mehrere Formen für die Energie W , die sich mit Hilfe der Gl. (5), d. h. $M^+ x_i^+ + M^- x_i^- = 0$, leicht ineinander umrechnen lassen. Ersetzt man in der Entwicklung noch die u_i^+ bzw. u_i^- nach Gl. (4) durch die ψ_{ij} , so findet man für die potentielle Energie der Verschiebungen s_i und Zelldistorsionen ψ_{ij}

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \{ \Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') s_i(\mathbf{r}) s_k(\mathbf{r}') + 2 \Phi_{ikj}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') s_i(\mathbf{r}) \psi_{kj}(\mathbf{r}') + \Phi_{ikjl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{ki}(\mathbf{r}) \psi_{lj}(\mathbf{r}') \} \quad (6)$$

Dabei verstehen wir die α und γ als lokale Materialtensoren, die bei einem homogen aufgebauten Kristall konstant werden.

Das Kriterium dafür, wie weit man in den Entwicklungen (8) zu gehen hat, wird durch die Forderung gegeben, daß bei Kontinuierung der potentiellen Energie mit Hilfe einer dreidimensionalen Version der Euler-Maclaurinschen Formel der langreichweitige Anteil $\Phi^{(1)}$ von Φ für $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$ „hinreichend“ sanft wird

Gewöhnlich wird man in Gl. (8) mindestens bis zu den zweiten Ableitungen gehen müssen. Der interessante Fragenkomplex der Aufspaltung der Kohäsionskräfte in Beiträge kurzer und langer Reichweite bedarf weiterer Untersuchungen. Bei der Berechnung der $\Phi^{(1)}$'s für den CsCl-Kristall werden wir hierauf noch zurückkommen (Abschnitt 4).

mit den Kopplungsfunktionen

$$\begin{aligned} \Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{\partial^2 W}{\partial X_i^s(\mathbf{r}) \partial X_k^s(\mathbf{r}')} , \\ \Phi_{ikj}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{\partial^2 W}{\partial X_i^s(\mathbf{r}) \partial x_k^+(\mathbf{r}')} \hat{x}_j^+(\mathbf{r}') \\ &= \frac{\partial^2 W}{\partial X_i^s(\mathbf{r}) \partial x_k^-(\mathbf{r}')} \hat{x}_j^-(\mathbf{r}'), \\ \Phi_{ikjl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{\partial^2 W}{\partial x_i^+(\mathbf{r}) \partial x_k^+(\mathbf{r}')} \hat{x}_j^+(\mathbf{r}) \hat{x}_l^+(\mathbf{r}') \\ &= \frac{\partial^2 W}{\partial x_i^+(\mathbf{r}) \partial x_k^-(\mathbf{r}')} \hat{x}_j^+(\mathbf{r}) \hat{x}_l^-(\mathbf{r}') \\ &= \frac{\partial^2 W}{\partial x_i^-(\mathbf{r}) \partial x_k^-(\mathbf{r}')} \hat{x}_j^-(\mathbf{r}) \hat{x}_l^-(\mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (7)$$

wobei die Differentiationen um die Gleichgewichtslagen

$$X_i^s = \hat{X}_i^s, \quad x_i^+ = \hat{x}_i^+, \quad x_i^- = \hat{x}_i^-$$

zu nehmen sind.

Bei der nun folgenden Kontinuierung der Energie, bei der die Vektoren \mathbf{r} und \mathbf{r}' einen kontinuierlichen Wertebereich erhalten, spalten wir von den Φ 's den stets vorhandenen, für $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$ stark anwachsenden Anteil $\Phi^{(k)}$ ab. Hier soll das hochgestellte (k) andeuten, daß dieser Anteil einer kurzen Reichweite der zugehörigen Kräfte entspricht. Formal setzen wir die $\Phi^{(k)}$ als eine endliche Summe von Diracschen δ -Funktionen $\delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ und deren Ableitungen bis zu einer Ordnung N an, z. B.:

$$\begin{aligned} \Phi_{ik}^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \alpha_{ik}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \alpha_{ikj}(\mathbf{r}) \partial_j \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \alpha_{ikjl}(\mathbf{r}) \partial_j \partial_l \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \dots, \\ \Phi_{ikjl}^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \gamma_{ikjl}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \gamma_{ikjlm}(\mathbf{r}) \partial_m \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \gamma_{ikjlmn}(\mathbf{r}) \partial_m \partial_n \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \dots \end{aligned} \quad (8)$$

Nach Durchführung der Kontinuierung erhält man die kinetische Energie und den kurzreichweitigen Anteil der potentiellen Energie in Form von einfachen Volumintegralen, während sich der langreichweitige Anteil der potentiellen Energie aus doppelten Volum- und Oberflächenintegralen zusammensetzt. Mit der kinetischen und potentiellen Energie kennt man auch die Lagrange-Funktion $L = T - W$ und erhält nach einer Routinerechnung die Bewegungsgleichungen und Randbedingungen.

Um die bei Berücksichtigung der Oberfläche auftretenden Komplikationen zu vermeiden, werden wir uns im folgenden mit unendlich ausgedehnt gedachten Kristallen befassen⁷. Alle Materialtensoren hän-

⁷ Der Beitrag der Oberfläche kann mit der bei KRÖNER und DATTA² besprochenen Methode behandelt werden.

gen nun nur noch von $\mathbf{r}-\mathbf{r}'$ ab. Die Randbedingungen werden gegenstandslos. Setzen wir noch Zentrosymmetrie des betrachteten Kristalls voraus,

$$\begin{aligned} \rho \ddot{s}_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2V_0} \alpha_{ikpq} \partial_p \partial_q s_k(\mathbf{r}) + \frac{1}{V_0^2} \int dV' \Phi_{ik}^{(l)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') s_k(\mathbf{r}') &= -F_i \\ \Theta_{jl} \ddot{\psi}_{il}(\mathbf{r}) + \frac{1}{V_0} \gamma_{ikjl} \psi_{kl}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2V_0} \gamma_{ikjlpq} \partial_p \partial_q \psi_{kl}(\mathbf{r}) + \frac{1}{V_0^2} \int dV' \Phi_{ikjl}^{(l)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \psi_{kl}(\mathbf{r}') &= -F_{ij}. \end{aligned} \quad (9)$$

V_0 ist das Volumen der Elementarzelle. $F_i(\mathbf{r}) = F_i^+(\mathbf{r}) + F_i^-(\mathbf{r})$ stellt die am Schwerpunkt der Zelle angreifend gedachte äußere Kraft dividiert durch das Zellvolumen, also die stetig gedachte äußere Kraft pro Volumeinheit dar, während $F_{ij}(\mathbf{r}) = x_i^+ F_j^+(\mathbf{r}) + x_i^- F_j^-(\mathbf{r})$ das erste Moment der an der Zelle angreifenden äußeren Kräfte dividiert durch das Zellvolumen repräsentiert, das wir als äußere Doppelkraft pro Volumeinheit verstehen. Ähnlich sind die Massendichte ρ und der Trägheitstensor pro Volumeinheit Θ_{jk} mit Hilfe der Ionenmassen M^+ und M^- definiert, nämlich

$$\begin{aligned} \rho &= (M^+ + M^-)/V_0, \\ \Theta_{jk} &= (M^+ x_j^+ x_k^+ + M^- x_j^- x_k^-)/V_0. \end{aligned}$$

Von den lokalen Materialtensoren sei besonders der Tensor γ_{ikjl} hervorgehoben, der die Möglichkeit zu starren Schwingungen des positiven und negativen Ionengitters gegeneinander enthält.

3. Berechnung der Kopplungsfunktionen für Ionenkristalle vom Typ des CsCl

Da das CsCl-Gitter zentrosymmetrisch ist, können wir uns auf die Berechnung von $\Phi_{ik}^{(l)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ und $\Phi_{ikjl}^{(l)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ beschränken. Der zu den Coulomb-Kräften zwischen den Ionen gehörige Anteil der potentiellen Energie schreibt sich, mit q als Ladung des positiven Ions,

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{8} \sum_{\nu=1}^8 W^{(\nu)}, \\ W^{(\nu)} &= \frac{q^2}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \left\{ \frac{1}{|\mathbf{X}_i^+(\mathbf{r}) - \mathbf{X}_i^+(\mathbf{r}')|} + \frac{1}{|\mathbf{X}_i^-(\mathbf{r}) - \mathbf{X}_i^-(\mathbf{r}')|} - \frac{2}{|\mathbf{X}_i^+(\mathbf{r}) - \mathbf{X}_i^-(\mathbf{r}')|} \right\}_{\nu} \\ &\quad - \sum_{\mathbf{r}} \left\{ \frac{q^2}{|\mathbf{x}_i^+(\mathbf{r}) - \mathbf{x}_i^-(\mathbf{r})|} \right\}_{\nu}. \end{aligned} \quad (10)$$

dann verschwinden alle Materialtensoren ungeradzahligter Stufe, und die Bewegungsgleichungen schreiben sich in der Form

Hier kann ν die Werte 1–8 annehmen, mit denen wir die acht $\langle 111 \rangle$ -Richtungen bezeichnen. Die Summe über ν verstehen wir folgendermaßen: Wählt man ein bestimmtes Ion aus, so gibt es für dieses im CsCl-Gitter acht Möglichkeiten, mit einem nächsten Nachbarn eine Elementarzelle zu bilden, entsprechend den acht durch ν bezeichneten Richtungen in den Raumdiagonalen. Es erweist sich für später als zweckmäßig, keine dieser Richtungen auszuzeichnen, weshalb wir oben die Summe über die acht Orientierungen eingeführt haben. Natürlich gilt für alle Richtungen $W^{(\nu)} = W$. Zur Vereinfachung der Schreibweise haben wir die ν 's nicht an den X - bzw. x -Größen, sondern an den Klammern angebracht.

In den Definitionsgleichungen (7) für die Größen Φ wurde die potentielle Energie als Funktion der $X_i^s(\mathbf{r})$ und $x_i^s(\mathbf{r})$ bzw. $x_i^-(\mathbf{r})$ aufgefaßt. Wir ersetzen dementsprechend die Variablen X in Gl. (10) durch $X_i^+ = X_i^s + x_i^+$, $X_i^- = X_i^s + x_i^-$. Wir beachten ferner, daß wegen der besonderen Form der Betragsausdrücke in den ersten drei Nennern von Gl. (10) die Differentiationen nach x_i^+ und x_i^- in den Gln. (7) durch Differentiationen nach X_i^s ersetzt werden dürfen, für die wir $\partial/\partial X_i^s = \partial_i$ schreiben. Der durch den vierten Nenner in Gl. (10) erfaßte Anteil zur potentiellen Energie betrifft nur Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn. Wir denken diesen Beitrag bei den kurzreichweitigen Kräften berücksichtigt, so daß er in den hier zu berechnenden langreichweitigen Kopplungsfunktionen nicht erscheint. Beachten wir noch, daß \mathbf{r} der Vektor mit den Komponenten $\hat{X}_i^s(\mathbf{r})$ sein sollte, daß ferner nach Ausführung der Differentiationen

$X_i^s(\mathbf{r}) = \hat{X}_i^s(\mathbf{r})$, $x_i^+(\mathbf{r}) = \hat{x}_i^+(\mathbf{r})$, $x_i^-(\mathbf{r}) = \hat{x}_i^-(\mathbf{r})$ zu setzen ist, weil Gl. (6) eine Entwicklung um die Gleichgewichtslagen darstellt, so können wir das Ergebnis sofort hinschreiben:

$$\begin{aligned} \Phi_{ik}^{(l)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') &= -\frac{q^2}{4} \partial_i \partial_k \sum_{\nu} \left\{ \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'+\mathbf{c}|} \right\}_{\nu}, \\ \Phi_{ikjl}^{(l)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') &= -\frac{q^2}{8} \partial_i \partial_k \sum_{\nu} \left\{ \frac{a_j a_l + b_j b_l}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \frac{2 a_j b_l}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'+\mathbf{c}|} \right\}_{\nu}. \end{aligned} \quad (11)$$

Aus Gründen einer einfacheren Darstellung ist hier für die im Kristall konstanten Vektoren \hat{x}_i^+ , \hat{x}_i^- und $\hat{x}_i^+ - \hat{x}_i^-$ die neue Bezeichnung a_i , b_i , c_i eingeführt worden. Es sind in den Klammern genau diese Größen, die von den ν abhängen. Wir bemerken noch, daß für große Abstände $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ die Kopplungsgrößen wie $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-4}$ abfallen.

Für die Behandlung von Wellenproblemen benutzt man mit Vorteil die durch

$$\Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \int \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) \exp\{i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\} d^3 \mathbf{k}; \quad (12)$$

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{k}) = \frac{1}{8 \pi^3} \int \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \exp\{-i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')\} dV$$

definierten Fourier-Transformierten $\tilde{\Phi}(\mathbf{k})$ der Kopplungsfunktionen. Diese erhält man mit Hilfe der bekannten Fourier-Darstellung:

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{c}|} = \frac{1}{2 \pi^2} \int \frac{1}{k^2} \exp\{i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{c})\} d^3 \mathbf{k} \quad (13)$$

in der Form

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_{ik}^{(1)}(\mathbf{k}) &= \frac{q^2}{8 \pi^2} \frac{k_i k_k}{k^2} (8 - \sum_{\nu} \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{c}), \\ \tilde{\Phi}_{ijkl}^{(1)}(\mathbf{k}) &= \frac{q^2}{48 \pi^2} \frac{k_i k_j k_k}{k^2} \delta_{jl} [8(a^2 + b^2) \\ &\quad + 2 a b \sum_{\nu} \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{c}]. \end{aligned} \quad (14)$$

Hierbei ist bereits berücksichtigt, daß für ein Gitter vom CsCl-Typ

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} (a_j a_l + b_j b_l) &= \frac{8}{3} (a^2 + b^2) \delta_{jl}, \\ \sum_{\nu} a_j b_l \exp\{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{c}\} &= -\frac{1}{3} a b \delta_{jl} \sum_{\nu} \exp\{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{c}\} \\ &= -\frac{1}{3} a b \delta_{jl} \sum_{\nu} \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{c} \end{aligned} \quad (15)$$

gilt, wo a , b die Beiträge der Vektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} bezeichnen.

4. Weiteres zur Aufspaltung der Wechselwirkungen in Beiträge von kurzer und langer Reichweite

Den kurzreichweitigen Anteil $\Phi^{(k)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ der Kopplungsfunktionen hatten wir in Gl. (8) durch δ -Funktionen und deren Ableitungen bis zu einer gewissen endlichen Ordnung N beschrieben. Bekanntlich hat aber die n -te Ableitung der Diracschen δ -Funktion eine Fourier-Transformierte proportional zu k^n . Die Fourier-Transformierte von

$\Phi^{(k)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ sollte daher als Polynom vom Grade N in k darstellbar sein. Konsequenterweise sollte dann aber die Talyor-Entwicklung des langreichweitigen Anteils $\tilde{\Phi}^{(1)}(\mathbf{k})$ der Kopplungsfunktionen Potenzen bis zum Grad N in k nicht mehr enthalten.

Sollte eine Überprüfung der auf irgendeine Weise ermittelten Kopplungsfunktionen $\tilde{\Phi}^{(1)}(\mathbf{k})$ – hier natürlich der durch die Gl. (14) dargestellten Funktionen – ergeben, daß dort Beiträge von Potenzen vom Grade $n \leq N$ in k enthalten sind, so sollten diese von den $\tilde{\Phi}^{(1)}(\mathbf{k})$ abgezogen werden, da sie nach unserer Vereinbarung in den $\tilde{\Phi}^{(k)}(\mathbf{k})$ zu berücksichtigen sind. Den dann übrig bleibenden Anteil von $\tilde{\Phi}^{(1)}(\mathbf{k})$ bezeichnen wir mit $\tilde{\Phi}^{(N)}(\mathbf{k})$.

Wir werden in der Tat finden, daß die Kopplungsfunktionen in Gl. (14) solche kurzreichweitigen Anteile enthalten. Hierdurch sind wir insofern nicht allzu überrascht, als ja in der für die Berechnung der $\tilde{\Phi}$'s in Gl. (14) verwandten potentiellen Energie auch Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn eingeschlossen waren [nämlich in dem 3. Term von Gl. (10)].

Die sich nach dem erwähnten Abzug ergebenden Kopplungsfunktionen $\Phi^{(N)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ sind für $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$ sanfter als die ursprünglichen langreichweitigen Funktionen $\Phi^{(1)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, und zwar sind sie um so sanfter, je größer N gewählt wird. Eine entsprechend bessere Näherung stellt dann auch die Anwendung der Euler-Maclaurinschen Formel in der von uns benützten abgebrochenen Form, die die Ableitungen an den Bereichsgrenzen ausläßt, dar. Je größer wir also N machen, desto besser stimmt der von uns berechnete Anteil $\tilde{\Phi}^{(N)}(\mathbf{k})$ der Kopplungsfunktionen.

Die folgende Überlegung macht diesen Befund auch gut verständlich. Ziehen wir die Beiträge der Potenzen k^n bei ansteigendem n nacheinander von den $\tilde{\Phi}^{(1)}$ ab, so befreien wir jedesmal die übrig gebliebene langreichweitige Funktion von ihrem kurzreichweitigsten Anteil. Die besondere Schwierigkeit von dessen Berechnung umgehen wir also dadurch, daß wir ihn einfach nicht berechnen, indem wir ihn zu den kurzreichweitigen Kopplungsfunktionen schlagen.

Die Berechnung der im kurzreichweitigen Teil auftretenden lokalen Materialtensoren ist eine schwierige Aufgabe der Quantenmechanik, die auch die Diskretheit des Aufbaus der Ionengitter berücksichtigt. Mit anderen Worten können wir danach unsere

Methode der Aufspaltung der Wechselwirkungen in Beiträge von kurzer und langer Reichweite so charakterisieren: Wir setzen den langreichweitigen Anteil der Kohäsionskräfte mit dem Anteil gleich, den man mit einer klassischen Kontinuumstheorie hinreichend gut erfassen kann.

Bei der Rechnung des nächsten Abschnitts zum Problem der Wellenausbreitung im CsCl-Gitter werden wir das Verfahren konkret erläutern. Dabei werden wir annehmen, daß es gut genug ist, beim Abzug kurzreichweitiger Beiträge zu $\tilde{\Phi}^{(1)}(\mathbf{k})$ bis $N=2$ zu gehen.

5. Ausbreitung elastischer Wellen in Ionenkristallen vom Typ CsCl

Gehen wir mit dem Ansatz für ebene Wellen

$$s_i(\mathbf{r}) = S_i(\mathbf{k}) \exp\{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\text{ak}} t)\}, \quad \psi_{ij}(\mathbf{r}) = \Psi_{ij}(\mathbf{k}) \exp\{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\text{op}} t)\} \quad (16)$$

in die Bewegungsgleichungen (9) mit $F_i=0$, $F_{ij}=0$ ein, so erhalten wir mit $\Theta_{jl} = \Theta \delta_{jl}$:

$$\begin{aligned} & \left\{ -\varrho \omega_{\text{ak}}^2 \delta_{ik} - \frac{1}{2V_0} \alpha_{ikpq} k_p k_q + \frac{8\pi^3}{V_0^2} \tilde{\Phi}_{ik}^{(1)}(\mathbf{k}) \right\} S_k = 0, \\ & \left\{ -\Theta \delta_{jl} \delta_{ik} \omega_{\text{op}}^2 + \frac{1}{V_0} \gamma_{ikjl} - \frac{1}{2V_0} \gamma_{ikjl} k_p k_q + \frac{8\pi^3}{V_0^2} \tilde{\Phi}_{ikjl}^{(1)}(\mathbf{k}) \right\} \Psi_{kl} = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Aus diesen Gleichungen folgen die akustischen und optischen Frequenzen des Schwingungsspektrums. Ein Blick auf die Kopplungsfunktionen nach Gl. (14) zeigt, daß im CsCl-Gitter die langreichweitigen Wechselwirkungen nur die longitudinalen Wellen beeinflussen, bei denen die Verschiebungen s_i bz. u_i^+ und u_i^- parallel zur Ausbreitungsrichtung liegen [vgl.

hierzu Gl. (4)]. Dieser Befund ist schon länger bekannt⁸.

Wir beschränken uns weiterhin auf die longitudinalen Wellen mit der Ausbreitungsrichtung [100]. Dann ist $k_2=k_3=0$ und $k_1=k=|\mathbf{k}|$. Mit dieser Festsetzung lassen sich die Summen in den Gln. (14) leicht ausrechnen und man erhält die Kopplungsfunktionen in der Form

$$\tilde{\Phi}_{11}^{(1)}(k) = \frac{2q^2}{\pi^2} \sin^2 \frac{kc}{2}, \quad \tilde{\Phi}_{11j}^{(1)}(k) = \frac{q^2}{6\pi^2} \delta_{jl} \left[(a^2 + b^2) - 4ab \sin^2 \frac{kc}{2} \right] \quad (18)$$

mit $c=|\mathbf{c}|=a+b$. Da wir uns für $N=2$ entschlossen hatten, müssen wir die Bestandteile mit k^0 und k^2 abziehen, um die endgültig zu benützenden $\tilde{\Phi}^{(2)}(\mathbf{k})$ zu erhalten. Diese ergeben sich zu

$$\tilde{\Phi}_{11}^{(2)}(k) = \frac{2q^2}{\pi^2} \left(\sin^2 \frac{kc}{2} - \frac{k^2 c^2}{4} \right), \quad \tilde{\Phi}_{11j}^{(2)}(k) = -\frac{2q^2}{3\pi^2} ab \delta_{jl} \left(\sin^2 \frac{kc}{2} - \frac{k^2 c^2}{4} \right) \quad (19)$$

und von den Gln. (17) folgen die Frequenzen der longitudinalen elastischen Wellen mit Ausbreitungsrichtung (100) in der Form

$$\begin{aligned} \omega_{\text{ak}}^2 &= \frac{c_{11}}{\varrho} k^2 + \frac{16\pi q^2}{\varrho V_0^2} \left(\sin^2 \frac{kc}{2} - \frac{k^2 c^2}{4} \right); \quad c_{11} \equiv \alpha_{1111}/2V_0, \\ \omega_{\text{op}}^2 &= \omega_0^2 + \frac{d_{111}}{\Theta} k^2 - \frac{16\pi q^2}{3\Theta V_0^2} ab \left(\sin^2 \frac{kc}{2} - \frac{k^2 c^2}{4} \right); \quad \omega_0^2 \equiv \frac{\gamma_{1111}}{V_0}; \quad d_{111} \equiv \frac{\gamma_{111111}}{2V_0}. \end{aligned} \quad (20)$$

Hier haben wir $\alpha_{1111}/2V_0$ mit dem Voigtschen Modul c_{11} des CsCl-Kristalls identifiziert.

Bei unserer Wahl von N erhält man bei Vernachlässigung der langreichweitigen Wechselwirkungen einen geradlinigen Verlauf der $\omega(\mathbf{k})$ -Kurven für den akustischen und optischen Zweig. Die – auch experimentell beobachtete – Krümmung dieser Kurven rührt also von weiterreichenden Wechselwirkun-

gen her, deren Beitrag von den Gln. (20) abzulesen ist. Bilden wir $d^2\omega^2/d(k^2)^2$, so ist der kurzreichweitige Anteil eliminiert und man kann unser Ergebnis ohne besondere Anpassungen mit dem Experiment

⁸ Vgl. G. LEIBFRIED, l. c. ⁴.

vergleichen. Wir hoffen, hierüber in einer späteren Arbeit berichten zu können. Da wir in dieser Untersuchung Retardierungseffekte und Ionenpolarisationen vernachlässigt haben, erwarten wir zunächst noch keine allzu gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

6. Schlußbemerkung

Bei KRÖNER und DATTA² ist eine Methode angegeben, wie man von den Kopplungsfunktionen zu den im Spannungs-Dehnungs-Gesetz [z. B. Gl. (1)] auftretenden Tensorfunktionen kommt. Die hier entwickelte Theorie ist eine erweiterte Elastizitätstheorie der Ionenkristalle, und zwar soweit Zeiteffekte nicht betrachtet werden die allgemeinstmögliche *lineare* Theorie. Dies ist daran erkenntlich, daß wir den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung in Form des allgemeinen linearen Raumfunktionalen erhalten. Insbesondere kann man die Kopp-

lungsparameter aus Messungen von Phononenspektren entnehmen, daraus die genannten Material-Tensorfunktionen bestimmen und danach elastizitätstheoretische Probleme bis zum Erhalt numerischer Ergebnisse durchrechnen. Die Lösungsmannigfaltigkeit ist größer als die der entsprechenden Gittertheorie, da in einer Kontinuumstheorie auch Wellen mit einer Länge vorkommen, die kleiner als der doppelte Gitterparameter ist. Wenn solche unphysikalischen Resultate aus der Kontinuumstheorie ausgeschieden werden, erhält man genau die Lösungen der Gittertheorie (sofern die Kopplungsgrößen in beiden Theorien korrespondieren). Man kann also die Diskretheit des Gitters durch Ausscheiden der kurzen Wellen und durch Einarbeitung des *gemessenen* Phononenspektrums berücksichtigen. Das eben angeführte Ergebnis nehmen wir nur für die lineare Theorie in Anspruch.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Theorie einer zylindrischen Photoionisationskammer hoher Dichte

HANS GRÖNIG

Institut für Allgemeine Mechanik, Technische Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. 25 a, 1053—1062 [1970]; eingegangen am 28. Februar 1970)

Herrn Professor Dr. Klaus Oswatitsch zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wird die Theorie einer zylindrischen Photoionisationskammer bei großer Dichte und kleinem Ionisationsgrad entwickelt. Unter den zugrunde gelegten Voraussetzungen läßt sich das Problem auf die simultane Lösung der mit Produktionstermen behafteten Kontinuitätsgleichungen für Ionen und Elektronen und der Poisson-Gleichung reduzieren. Physikalisch ist der Bereich zwischen den Elektroden durch drei Zonen gekennzeichnet: die beiden Raumladungsgrenzschichten an den Elektroden und das quasineutrale Gebiet dazwischen. Mathematisch ergibt sich eine analoge Aufteilung durch eine asymptotische Entwicklung der dimensionslosen Grundgleichungen nach einem sehr großen Parameter α . Man erhält explizite Lösungen für die Stromspannungs-Charakteristik, die Sättigungsströme und die Teilchendichten. Die Kenntnis dieser Größen legt es nahe, die Photoionisationskammer für die Eichung von Langmuir-Sonden zu verwenden.

Einleitung

Raumladungsphänomene treten überall dort auf, wo Körper mit einem Plasma in Berührung kommen oder wo große Gradienten Ladungstrennungen ermöglichen. Im besonderen gilt dies für elektrische Grenzschichten bei Wiedereintrittskörpern und Raketenröhren, ferner für die Ionosphärenforschung,

Untersuchungen des solaren Windes und elektrische Vorläufer vor Stoßwellen^{1,2}. Ein wichtiges Anwendungsgebiet stellt die Sondentheorie im Hinblick auf die Plasmadiagnostik dar.

Die hier durchgeführte Theorie der zylindrischen Photoionisationskammer verfolgt zwei Ziele: sie ermöglicht auf Grund asymptotischer Methoden die Berechnung der kompletten Strom-Spannungscharak-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. GRÖNIG, Lehrstuhl für allgemeine Mechanik der Techn. Hochschule, D-5100 Aachen.

¹ S. H. LAM, AIAA J. 2, 256 [1964].

² P. M. CHUNG, Electric characteristics of couette flow and stagnation boundary layer flows of weakly ionized gases. Aerospace Corp., Rep. TDR-169 (3230-12) TN-2 [Oktober 1962].