

worin

$$N_A^- = N_A / (1 + \exp \{ (E_2 - eV - E_F) / (kT) \}) \quad (A, 14)$$

die Dichte der ionisierten Akzeptoren und N_A die Dichte der gesamten Akzeptoren bedeutet. E_2 ist die Energie des Grundzustandes der Akzeptoren.

Unter der Voraussetzung $E_F - E_2 \gg kT$ folgt $N_A^- \approx N_A$: Alle Akzeptoren sind negativ geladen (mit Elektronen besetzt). Die Neutralitätsbedingung lautet dann statt (A, 11)

$$n_0 = N_D / (1 + \bar{e}) - N_A. \quad (A, 15)$$

Das Entwicklungsglied erster Ordnung ist unter dieser Voraussetzung sehr klein gegenüber dem entsprechenden Gliede von N_D in Gl. (A, 10), so daß sich an (A, 10) nichts ändert. Setzt man also die geänderte Neutralitätsbedingung (A, 15) in (A, 10) ein, so folgt:

⁷ H. BROOKS, Advan. Electron. 7, 87 [1955], vgl. S. 157 f.

$$\begin{aligned} & -n + N_D^+ - N_A^- \\ & = \left\{ n_0 + (n_0 + N_A) \left(1 - \frac{n_0 + N_A}{N_D} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (A, 16)$$

Es ist daher statt (A, 12) jetzt

$$N = n_0 + (n_0 + N_A) (1 - (n_0 + N_A) / N_D) \quad (A, 17)$$

in die DEBYE-HÜCKEL-Länge L_D [Gl. (A, 1)] einzuführen.

Für p-Leiter sind in (A, 17) n_0 durch p_0 zu ersetzen und N_A und N_D zu vertauschen.

Mit (A, 12) bzw. (A, 17) identische Gleichungen wurden bereits von BROOKS⁷ und HERRING⁸ benutzt im Zusammenhang mit Untersuchungen zum Problem der Streuung von Elektronen und Löchern an abgeschirmten geladenen Punktfehlstellen.

Herrn M. J. GELEYNS vom Philips-Rekencentrum, Eindhoven (Holland), danke ich für die Ausführung der numerischen Rechnungen.

⁸ C. HERRING, unveröffentlicht.

Berechnung und Anwendung der Kehrmatrix der nichtlinearen Gitterstatik für Alkalihalogenide

LORE KERN-BAUSCH

Institut für Theoretische Physik der Universität München

(Z. Naturforsch. 21 a, 798–806 [1966]; eingegangen am 16. März 1966)

Mit der Theorie der klassischen nichtlinearen Gitterstatik lassen sich bei Ionenkristallen beliebige Störkonfigurationen im Kristallgitter atomistisch beschreiben. Die Lösung der nichtlinearen Gittergleichungen gelingt, wenn die Kehrmatrix für den linearen Anteil der Gittergleichungen bekannt ist. Die Kehrmatrix wird für Ionenkristalle vom NaCl-Gittertyp aufgestellt und für die Alkalihalogenide LiF, NaCl, NaBr, KCl, KBr und KJ numerisch berechnet. Mit den Ergebnissen wird ein quantenmechanisches F-Zentren-Modell für die verschiedenen Alkalihalogenide behandelt und das gekoppelte Gleichgewichtsproblem Gitterauslenkung–Elektronenkonfiguration gelöst. Die Berechnung der Gitterverschiebungen und des Variationsparameters der Wellenfunktion für den 1s-Zustand erfolgt durch Iteration.

Vom atomistischen Standpunkt aus stellt ein Kristall ein kompliziertes System von Atomkernen und Elektronen dar. Wir wissen aber, daß in Ionenkristallen die Elektronen stark an die einzelnen Kerne gebunden sind; deshalb kann man dort in guter Näherung die Kristallelektronen kollektiv mit den Atomkernen des Gitters zu Ionen zusammenfassen, die in ihrer periodischen Anordnung die Kristallstruktur bestimmen. Lokalisieren wir die Gitterteilchen in ihren Gleichgewichtslagen und vernachlässigen die oszillatorischen Bewegungen um

die Ruhelagen, so haben wir als Modell für einen idealen Ionenkristall ein streng periodisches statisches Punktgitter.

In der Natur finden wir stets nur Realkristalle vor, deren Symmetrie durch Störzentren verletzt ist. Für den Fall, daß diese Zentren auf einen sehr kleinen Bereich lokalisiert sind, gelingt es bei Ionenkristallen häufig, die physikalischen Eigenschaften der Störung durch quantenmechanische Modelle zu beschreiben, die nur wenige Elektronen und Ionen umfassen. Das übrige Gitter darf als Punktgitter



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

klassisch behandelt werden, wozu sich die in den Arbeiten von FUES, STUMPF und WAHL¹ entwickelte klassische nichtlineare Gitterstatik eignet.

Eine wesentliche Voraussetzung für die atomistische Lösung der klassischen nichtlinearen Gittergleichungen ist die Bildung einer Kehrmatrix für den linearen Anteil der Gittergleichungen. Sie ist eine gitterkonstante Größe des idealen Kristalls und nicht von speziellen Störkonfigurationen abhängig. Anknüpfend an eine Arbeit von GROSS und WAHL² bringen wir hier eine genauere Berechnung der Kehrmatrix für verschiedene Kristalle vom NaCl-Gittertyp. Dazu gehören insbesondere alle Alkalihalogenide mit Ausnahme der Cs-Salze³.

Mit den Ergebnissen behandeln wir anschließend das Gleichgewichtsproblem Gitterauslenkung – Elektronenkonfiguration am F-Zentrum. Zur iterativen Berechnung der Gitterauslenkungen und des Parameters der Wellenfunktion für den 1s-Zustand als Funktion der effektiven Massen benutzen wir die von WAGNER⁴ angegebene F-Zentrenfunktion.

§ 1. Nichtlineare Gitterstatik

Wir tragen hier nochmals die für die folgenden Rechnungen notwendigen Einzelheiten aus dem Gebiet der nichtlinearen Gitterstatik zusammen. Die Kristallbausteine seien in ihren idealen Gitterorten \mathfrak{R}_i durch die dreikomponentigen Indizes $i = (i_1, i_2, i_3)$ bzw. $m = (m_1, m_2, m_3)$ charakterisiert. Sie sollen diese Nummerierung auch dann noch beibehalten, wenn sie sich infolge statischer Fehlordnungen in den neuen Lagen

$$\mathbf{r}_i = \mathfrak{R}_i + \mathfrak{y}_i \quad (1)$$

befinden.

Die Struktur eines stabilen Kristalls ist durch ein Minimum der potentiellen Wechselwirkungsenergie sämtlicher Kristallbausteine bestimmt, die Idealstruktur durch das absolute Minimum. Da wir nur Zweiteilchenwechselwirkungen haben⁵, entstehen die Kräfte durch Superposition. Somit erhalten wir nach Variation der potentiellen Energie

$$\nabla_i U_i \equiv -g_i = \sum_m p_{im} (\mathfrak{y}_m - \mathfrak{y}_i) \quad (2)$$

¹ E. FUES u. H. STUMPF, Z. Naturforschg. **10a**, 1055 [1955]. – E. FUES, H. STUMPF u. F. WAHL, Z. Naturforschg. **13a**, 962 [1958]. (Diese Arbeit soll im folgenden mit (I) bezeichnet werden.) – H. STUMPF, Quantentheorie der Ionenrealkristalle, Springer-Verlag, Berlin 1961.

² H. GROSS u. F. WAHL, Z. Naturforschg. **14a**, 285 [1959]. (Wird im folgenden mit (II) bezeichnet.)

das System der Gittergleichungen

$$\mathfrak{f}_i = \sum_m p_{im} (\mathfrak{y}_m - \mathfrak{y}_i); \quad (3)$$

\mathfrak{f}_i sei eine „äußere“ Kraft, wie wir diejenigen Kräfte bezeichnen wollen, die nicht durch eine Wechselwirkung mit regulären Gitterteilchen zustande kommen.

Unter der Annahme, daß die Abstandsänderung $|\mathfrak{y}_m - \mathfrak{y}_i|$, die durch Verrückung zum idealen Gitterabstand hinzukommt, klein gegen die Gitterkonstante ist, kann jede Kraftkomponente auf der rechten Seite von (3) in eine TAYLOR-Reihe um die Ruhelagen des idealen Gitters entwickelt werden, und wie in (I) und (II) ergibt sich

$$\sum_m A_{im} \cdot [\mathfrak{y}_m - \mathfrak{y}_i] = \mathfrak{f}'_i. \quad (4)$$

Dabei wurde für die Tensorgrößen $\nabla p_{im} (\mathfrak{R}_m - \mathfrak{R}_i)$ die Bezeichnung A_{im} gesetzt;

$$\mathfrak{f}_i = \mathfrak{f}'_i - \sum_m \mathfrak{h}_{im} \quad (5)$$

mit \mathfrak{h}_{im} als höhere nichtlineare Glieder der Kräfte im gestörten Gitter.

Gemäß (II) haben die Tensorkomponenten $(A_{im})_{ik}$ folgendes Aussehen:

$$(A_{im})_{ik} = \left(\frac{r^2 \delta_{ik} - x_{im,i} x_{im,k}}{r^3} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{x_{im,i} x_{im,k}}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) P_{im} \quad (6)$$

mit $\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_{im} = (x_{im,1}, x_{im,2}, x_{im,3})$ und $|\mathbf{r}_{im}| = r$. Das Potential P_{im} ist nur vom Abstand abhängig.

Schreiben wir (4) um, so gilt (nach Umsummation)⁶

$$\sum_m A_{im} \cdot \mathfrak{y}_m = \mathfrak{f}_i. \quad (7)$$

Eine formale Umkehrung führt auf die Gleichung

$$\mathfrak{y}_m = \sum_i R_{mi} \mathfrak{f}_i. \quad (8)$$

Die Auslenkungen kommen also durch Überlagerung derjenigen Wirkungen zustande, die durch die an den verschiedenen Punkten angreifenden Kräfte entstehen. Dies gestattet eine Bestimmung der Reziprokmatrix $R = A^{-1}$ über die Einzelkraftlösungen. Setzen

³ Handbuch d. Phys. **VII/L**, Springer-Verlag, Berlin 1956, S. 86.

⁴ M. WAGNER, Z. Naturforschg. **15a**, 889 [1960] u. **16a**, 302 u. 410 [1961].

⁵ Polarisationskräfte sind Vier teilchenwechselwirkungen, die aber in dieser Arbeit nur pauschal durch eine Abschirmkonstante erfaßt werden sollen.

⁶ S. Anm. 1, Arbeit I.

wir nämlich eine normierte Einzelkraft am Punkt \mathfrak{f} in Richtung c an, so erhält man an der Stelle m in Richtung b die Verschiebung

$$y_{mb}^{(fc)} = R_{mb, \mathfrak{f}c}. \quad (9)$$

Die Gesamtheit der $y_{mb}^{(fc)}$ kann man als Verschiebungsvektor in einem $3N$ -dimensionalen Raum auffassen. Durch geeignete Transformation der Basisvektoren suchen wir für die Transformation der Komponenten

$$y_{mb}^{(fc)} = \sum_{\sigma} F_{mb\sigma}^{(fc)} \alpha_{\sigma}^{(c)} \quad (10)$$

die Matrix so festzulegen, daß die meistens α_{σ} unbedeutend klein werden. Aus der Kontinuumstheorie kennen wir die Lösung für eine Einzelkraft⁷. Es liegt daher nahe, die Transformation (10) als eine Reihenentwicklung in den α_{σ} aufzufassen, die als wesentlichstes Glied unter den $F_{mb\sigma}^{(fc)}$ die erwähnte elastische Lösung für eine Einzelkraft enthält. Die weiteren Glieder sind dann Korrekturfunktionen zur Verbesserung der Kontinuumslösung in den Bereichen, in denen die wirklichen Auslenkungen stark von den nach der Elastizitätstheorie berechneten Werten abweichen.

Zur Durchführung dieses Programms definiert man die Matrizen F als diejenigen Werte, die aus den elastischen Lösungs- bzw. Korrekturfunktionen $S_{bc\sigma}(\mathfrak{R}_{fm})$ durch Einsetzen der idealen Gitterabstände

$$\mathfrak{R}_m - \mathfrak{R}_f \equiv \mathfrak{R}_{fm} \quad (11)$$

hervorgehen.

Mit c als Richtung der Kraft und b als Richtung der Auslenkung sind die $S_{bc\sigma}$ Tensoren zweiter Stufe; sie enthalten 9 Funktionen. Wir setzen also

$$F_{mb}^{(fc)} = S_{bc\sigma}(\mathfrak{R}_{fm}). \quad (12)$$

Die Transformationsmatrix $S_{bc\perp 1}(\mathfrak{R}_{fm})$ soll mit der elastischen Lösung, dem sog. System der Fundamentalintegrale⁸, identifiziert werden. Diese Funktionen geben mit wachsender Entfernung vom Angriffspunkt der Einzelkraft die Verschiebungen im diskreten Gitter immer genauer, während sie im Störzentrum eine Singularität besitzen und auch in der Umgebung des Kraftaufpunktes sehr große Abweichungen aufweisen. Wir werden daher im nächsten Paragraphen für Aufpunkt und Umgebung noch geeignete Definitionen treffen.

⁷ E. KRÖNER, Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen, Erg. angew. Math. 5, Springer-Verlag, Berlin 1958.

Mit (4) erhalten wir ein endliches, in den $\alpha_{\sigma}^{(c)}$ lineares Gleichungssystem

$$\sum_{m, b, \sigma} A_{ia, mb} (S_{bc\sigma}(\mathfrak{R}_{fm}) - S_{bc\sigma}(\mathfrak{R}_{fi})) \alpha_{\sigma}^{(c)} = \delta_{if} \delta_{ac}. \quad (13)$$

Zur Korrektur der elastischen Lösung auf die atomistische genügt es, aus dem hochdimensionalen Gleichungssystem (13) nur wenige Gleichungen zu berücksichtigen, da die restlichen das Ergebnis praktisch nicht beeinflussen.

§ 2. Die Tensoren $S_{bc\perp 1}$ und A_{im}

Als Lösung der elastischen Differentialgleichungen ergeben sich jeweils 3 Verschiebungsvektoren für eine Einzelkraft am Punkt $f = (f_1, f_2, f_3)$ in x -, y - oder z -Richtung, die wir in dem symmetrischen Tensor (12) zusammenfassen, der dann mit $|\mathfrak{R}_{fm}| = r = d|m - f|$ folgende Gestalt annimmt:

$$S_{bc\perp 1} = \frac{1}{r^5} (S_{ik}). \quad (14)$$

Dabei ist

$$\begin{aligned} S_{ii} = & a(m_i - f_i)^4 + b((m_k - f_k)^4 + (m_l - f_l)^4) \\ & + c((m_i - f_i)^2 (m_k - f_k)^2 + (m_i - f_i)^2 (m_l - f_l)^2) \\ & + \tilde{d}(m_k - f_k)^2 (m_l - f_l)^2; \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} S_{ik} = & \tilde{e}((m_i - f_i)^3 (m_k - f_k) + (m_i - f_i) (m_k - f_k)^3) \\ & + f(m_i - f_i) (m_k - f_k) (m_l - f_l)^2; \end{aligned}$$

$i, k, l = 1, 2, 3$; $i \neq k \neq l \neq i$ (i, k, l stets voneinander verschieden);

$$a = 3(6 c_{11} c_{44} + c_{11}^2 - c_{12}^2 - 2 c_{12} c_{44});$$

$$b = 12(c_{44}^2 + c_{11} c_{44});$$

$$c = 3(4 c_{44}^2 + c_{11}^2 - c_{12}^2 + 10 c_{11} c_{44} - 2 c_{12} c_{44});$$

$$\tilde{d} = 3(8 c_{44}^2 + 2 c_{44} c_{11} - 6 c_{12} c_{44} + 3 c_{11}^2 - 3 c_{12}^2);$$

$$\tilde{e} = 3(2 c_{44}^2 + c_{12} c_{44} + c_{44} c_{11} + c_{11} c_{12} - c_{12}^2);$$

$$f = 6(4 c_{44}^2 + 5 c_{12} c_{44} - c_{44} c_{11} - c_{11} c_{12} + c_{12}^2).$$

Die c_{uv} sind die Voigtschen elastischen Konstanten.

Wir verwenden die gleichen Ersatzpotentiale wie in (II). Bezeichnet α_M die sog. MADELUNGSche Konstante⁹, die den jeweiligen Gittertyp berücksichtigt, d den kürzesten Ionenabstand, e die Elementarladung und η den Abstoßungsexponenten, so lautet für die 6 nächsten Nachbarn m' des betrachteten Aufpunkt-

⁸ E. KRÖNER, Diplomarbeit, T. H. Stuttgart; — (II).

⁹ MADELUNG, Phys. Z. 1918, 524 [1918].

tes i die Wechselwirkungsenergie

$$P_{im}(|\mathfrak{R}_{im'}| = d) = -\frac{e^2}{d} + \frac{\alpha_M e^2}{6\eta d}, \quad (16)$$

im übrigen Gitterbereich ($m \neq m'$)

$$P_{im}(|\mathfrak{R}_{im}|) = \pm \frac{e^2}{d|m-i|} \quad (\text{s. Anm. } 10). \quad (17)$$

Für alle Punkte $m \neq m'$ erhalten wir mit (6) die Kugelflächenfunktionen 2. Ordnung

$$A^{Cb} \equiv (A_{0,m-i}^{Cb})_{ab} = \pm \frac{e^2}{d^3|m-i|^5} (A_{uv}) \quad (18)$$

mit

$$A_{uu} = 2(m_u - i_u)^2 - (m_v - i_v)^2 - (m_w - i_w)^2;$$

$$A_{uv} = 3(m_u - i_u)(m_v - i_v);$$

$$u, v, w = 1, 2, 3; u \neq v \neq w \neq u.$$

Für $m' - i = (\pm 1, 0, 0); (0, \pm 1, 0); (0, 0, \pm 1)$ addiert sich zu (18) der Tensor

$$A^{Ab} \equiv (A_{0,m'-i}^{Ab})_{ab} = \frac{e^2}{d^3} (A'_{uv}) \quad (19)$$

mit

$$A'_{uu} = \frac{\eta+1}{6} \alpha_M (m'_u - i_u)^2$$

$$- \frac{\alpha_M}{6} ((m'_v - i_v)^2 + (m'_w - i_w)^2);$$

$$A'_{uv} = 0; \quad u, v, w = 1, 2, 3; \quad u \neq v \neq w \neq u.$$

In guter Näherung kann man die Elektronenhüllennäherung dadurch berücksichtigen, daß man den COULOMB-Anteil (18) mit einem Abschirmfaktor¹⁰

$$\Gamma = 1/(1+\gamma) \quad (20)$$

multipliziert. Man erhält somit:

$$A = A^{Cb} \Gamma + A^{Ab}. \quad (21)$$

§ 3. Die Normierungskonstanten α_σ

Zur numerischen Bestimmung der Kehrmatrix wählen wir eine Einzelkraft, die am Gitterpunkt $f = o = (0, 0, 0)$ in Richtung $c = 1$ angreift. Allen Funktionen $S_{bc|\sigma}$ ordnen wir im Ursprung den Wert Null zu, mit Ausnahme der Größe $S_{bc|0}$, für die wir

$$S_{bc|0}(\mathfrak{R}_{fm}) = \delta_{mf} \delta_{bc} \quad (22)$$

definieren.

Entsprechend dieser Festlegung folgt nach (10) und (22) für die Auslenkungskomponenten des Angriffspunktes in den Richtungen $b = 1, 2, 3$:

¹⁰ „+“ für Anionen.

¹¹ H. RAMPACHER, Z. Naturforschg. 17a, 1056 [1962]; – (II).

$$y_{ob} \equiv y_{ob}^{(f1)} = \alpha_0 \delta_{of} \delta_{b1}. \quad (23)$$

Diese Definition und die folgenden Korrekturen der elastischen Lösung in der Umgebung des Nullpunktes sollen in Abb. 1, dem Modell eines Kristalls mit NaCl-Gitter, veranschaulicht werden.

Um eine möglichst genaue Beschreibung unseres NaCl-Gittertyps mit Hilfe der Fundamentalintegrale zu erreichen, betrachten wir an Stelle eines singulären Punktes ein „Singularitätsgebiet“, in das wir die 6 nächsten Nachbarn des Kraftzentrums miteinbeziehen. Für diese 6 Ionen brauchen wir im NaCl-Gitter nur die Auslenkungskomponenten in Richtung $b = 1$ anzugeben, die Komponenten in den anderen Raumrichtungen verschwinden, da sich die entsprechenden Reaktionskräfte aus Symmetriegründen gegenseitig wegheben:

$$\begin{aligned} y_{(\pm 1, 0, 0)b} &= \alpha_1 \delta_{b1}, \\ y_{(0, \pm 1, 0)b} &= y_{(0, 0, \pm 1)b} = \beta_1 \delta_{b1}. \end{aligned} \quad (24)$$

Wir wollen voraussetzen, daß das Verhältnis der Auslenkungskomponenten für die übernächsten Nachbarn durch die Fundamentalintegrale richtig wiedergegeben wird und diese Gitterteilchen von den weiter außen liegenden nur durch eine andere Normierungskonstante unterschieden werden müssen:

$$y_{m''b}^{(o1)} = \alpha_2 S_{b1|1}(\mathfrak{R}_{m''}) \quad (25)$$

mit

$$m'' = (\pm 1, \pm 1, 0); (\pm 1, 0, \pm 1); (0, \pm 1, \pm 1).$$

Für das übrige Gitter, d. h. für alle Punkte $m \neq m'$, m'' , begnügen wir uns mit dem Fundamentalintegral und verzichten auf weitere Korrekturfunktionen in der Annahme, daß in diesem Bereich keine allzu großen Abweichungen mehr vorliegen:

$$y_{mb}^{(o1)} = \alpha_3 S_{b1|1}(\mathfrak{R}_m). \quad (26)$$

Mit diesen 5 Funktionensystemen stellen wir jetzt die Reziprokmatrix auf.

Als Ausgangspunkt für die numerische Berechnung der Normierungskonstanten α_σ dient das System der $3N$ Gleichungen (13). Zur Bestimmung unserer 5 verschiedenen α_σ benötigen wir nur 5 linear unabhängige Gleichungen und greifen dazu diejenigen für die Aufpunkte

$$\begin{aligned} i &= (0, 0, 0); (1, 0, 0); (2, 0, 0); (0, 1, 0); \\ &\quad (0, 1, 1) \quad (27) \end{aligned}$$

mit $a = 1$ heraus. Wir wollen die betreffenden Gleichungen in dieser Reihenfolge mit I – V durchnu-

merieren und schreiben:

$$A_i \alpha_0 + B_i \alpha_1 + C_i \beta_1 + D_i \alpha_2 + E_i \alpha_3 = \delta_{i0} \frac{d^3}{e^2} \quad (i=I, \dots, V). \quad (28)$$

§ 4. Numerische Berechnung der Koeffizienten

Zur praktischen Auswertung der Koeffizienten von (28) benutzen wir unter Beachtung der Elektronenhüllenpolarisation die Tensoren (14) und (21), wobei der Angriffspunkt der Kraft stets im Ursprung

Für die Koeffizienten von (28) erhalten wir folgende Ausdrücke:

$$\begin{aligned} A_I &= -\frac{1}{3} \alpha_M (\eta - 1); & B_I &= \frac{1}{3} \alpha_M (\eta + 1) - 4 \Gamma; & C_I &= -\frac{2}{3} \alpha_M + 4 \Gamma; \\ D_I &= 0,25 \Gamma (a - b + c - \tilde{d} + 6 \tilde{e}); & E_I &= \Gamma (0,06332(a - b) - 0,02636(c - \tilde{d}) - 0,46100 \tilde{e} - 0,15141 f); \\ A_{II} &= \frac{1}{6} \alpha_M (\eta + 1) - 2 \Gamma; & B_{II} &= -\frac{1}{3} \alpha_M (\eta - 1) + 0,25 \Gamma; & C_{II} &= 0,70711 \Gamma; \\ D_{II} &= 0,70711 ((-\frac{1}{6} \alpha_M + 0,87478 \Gamma) (a + b + c) - 0,21466 \Gamma \tilde{e}); \\ E_{II} &= (\frac{1}{12} \alpha_M (\eta + 1) - 0,867662 \Gamma) a + \Gamma (-0,14985 b - 0,10006 c - 0,06941 \tilde{d} + 0,27270 \tilde{e}); \\ A_{III} &= 0,25 \Gamma; & B_{III} &= \frac{1}{6} \alpha_M (\eta + 1) - 2,07407 \Gamma; & C_{III} &= -0,50088 \Gamma; \\ D_{III} &= 0,70711 \Gamma (0,23054 a + 0,36662 b + 0,23054 c + 0,06804 \tilde{d} - 1,00374 \tilde{e}); \\ E_{III} &= (\frac{1}{6} \alpha_M (0,28270 - \eta) + 0,39199 \Gamma) a + (-\frac{1}{6} \alpha_M 0,07155 + 0,02805 \Gamma) b \\ &\quad + (-\frac{1}{6} \alpha_M 0,28622 + 0,15536 \Gamma) c + \Gamma (-0,02867 \tilde{d} + 0,27536 \tilde{e} + 0,06858 f); \\ A_{IV} &= -\frac{1}{6} \alpha_M + \Gamma; & B_{IV} &= 0,35355 \Gamma; & C_{IV} &= -\frac{1}{3} \alpha_M (\eta - 1) - 0,83211 \Gamma; \quad (30) \\ D_{IV} &= 0,35355 \{ [\frac{1}{6} \alpha_M (\eta + 1) - 1,96422 \Gamma] (a + c) + [\frac{1}{6} \alpha_M (\eta - 1) + 0,21466 \Gamma] b \\ &\quad + [-\frac{1}{6} \alpha_M + 1,08944 \Gamma] \tilde{d} - 0,98446 \Gamma \tilde{e} \}; \\ E_{IV} &= 0,02333 \Gamma a + (-\frac{1}{12} \alpha_M + 0,43587 \Gamma) b + \Gamma (0,09274 c - 0,01651 \tilde{d} + 0,40852 \tilde{e} + 0,10412 f); \\ A_V &= -0,35355 \Gamma; & B_V &= 0; & C_V &= -\frac{1}{3} \alpha_M + 2,17889 \Gamma; \\ D_V &= 0,35355 \{ 0,28551 \Gamma (a + c) + [-\frac{1}{3} \alpha_M (\eta - 1) - 0,00868 \Gamma] b \\ &\quad + [-\frac{1}{6} \alpha_M (\eta - 1) - 0,14710 \Gamma] \tilde{d} + 0,27217 \tilde{e} \}; \\ E_V &= [\frac{1}{6} \alpha_M (\eta + 1) 0,1283 - 0,21398 \Gamma] a + \{ \frac{1}{3} \alpha_M ((\eta + 1) 0,1283 - 0,30411) - 0,17355 \Gamma \} b \\ &\quad + (\frac{1}{3} \alpha_M (\eta + 1) 0,1283 - 0,43717 \Gamma) c + \{ \frac{1}{6} \alpha_M [(\eta + 1) 0,1283 - 0,14311] - 0,09383 \Gamma \} \tilde{d} \\ &\quad + \Gamma (0,01554 \tilde{e} + 0,00710 f). \end{aligned}$$

Wir lösen (28) für Alkalihalogenide unter Verwendung der Daten in Tab. 1. Für den NaCl-Gittertyp ist die MADELUNG-Konstante α_M , bezogen auf den kürzesten Ionenabstand, gleich 1,747565¹². Das Ergebnis ist in Tab. 2. angegeben.

§ 5. Bestimmungsgleichungen für den Grundzustand beim F-Zentrum

Nachdem die Reziprokmatrix vorliegt, können wir die Gleichungen für Gitterstörungen lösen. Als Bei-

belassen wird, also $f_1 = f_2 = f_3 = 0$. A_i , B_i , C_i und D_i lassen sich nach kurzen Rechnungen anschreiben; auf umfangreiche Summationen führt dagegen die Berechnung von E_i , die aus Termen der Art

$$\sum_{m,b} A_{ia,m} S_{b1|1} (\mathfrak{R}_m) \quad (29)$$

bestehen. Die Berechnung erfolgte mit einer elektronischen Rechenmaschine, und die Gittersumination wurde über 50 Gitterabstände ausgeführt. Die Summation über einen noch größeren Bereich ergibt praktisch keinen Beitrag mehr.

Für die Koeffizienten von (28) erhalten wir folgende Ausdrücke:

$$\begin{aligned} C_I &= -\frac{2}{3} \alpha_M + 4 \Gamma; \\ D_I &= 0,25 \Gamma (a - b + c - \tilde{d} + 6 \tilde{e}); & E_I &= \Gamma (0,06332(a - b) - 0,02636(c - \tilde{d}) - 0,46100 \tilde{e} - 0,15141 f); \\ A_{II} &= \frac{1}{6} \alpha_M (\eta + 1) - 2 \Gamma; & B_{II} &= -\frac{1}{3} \alpha_M (\eta - 1) + 0,25 \Gamma; & C_{II} &= 0,70711 \Gamma; \\ D_{II} &= 0,70711 ((-\frac{1}{6} \alpha_M + 0,87478 \Gamma) (a + b + c) - 0,21466 \Gamma \tilde{e}); \\ E_{II} &= (\frac{1}{12} \alpha_M (\eta + 1) - 0,867662 \Gamma) a + \Gamma (-0,14985 b - 0,10006 c - 0,06941 \tilde{d} + 0,27270 \tilde{e}); \\ A_{III} &= 0,25 \Gamma; & B_{III} &= \frac{1}{6} \alpha_M (\eta + 1) - 2,07407 \Gamma; & C_{III} &= -0,50088 \Gamma; \\ D_{III} &= 0,70711 \Gamma (0,23054 a + 0,36662 b + 0,23054 c + 0,06804 \tilde{d} - 1,00374 \tilde{e}); \\ E_{III} &= (\frac{1}{6} \alpha_M (0,28270 - \eta) + 0,39199 \Gamma) a + (-\frac{1}{6} \alpha_M 0,07155 + 0,02805 \Gamma) b \\ &\quad + (-\frac{1}{6} \alpha_M 0,28622 + 0,15536 \Gamma) c + \Gamma (-0,02867 \tilde{d} + 0,27536 \tilde{e} + 0,06858 f); \\ A_{IV} &= -\frac{1}{6} \alpha_M + \Gamma; & B_{IV} &= 0,35355 \Gamma; & C_{IV} &= -\frac{1}{3} \alpha_M (\eta - 1) - 0,83211 \Gamma; \quad (30) \\ D_{IV} &= 0,35355 \{ [\frac{1}{6} \alpha_M (\eta + 1) - 1,96422 \Gamma] (a + c) + [\frac{1}{6} \alpha_M (\eta - 1) + 0,21466 \Gamma] b \\ &\quad + [-\frac{1}{6} \alpha_M + 1,08944 \Gamma] \tilde{d} - 0,98446 \Gamma \tilde{e} \}; \\ E_{IV} &= 0,02333 \Gamma a + (-\frac{1}{12} \alpha_M + 0,43587 \Gamma) b + \Gamma (0,09274 c - 0,01651 \tilde{d} + 0,40852 \tilde{e} + 0,10412 f); \\ A_V &= -0,35355 \Gamma; & B_V &= 0; & C_V &= -\frac{1}{3} \alpha_M + 2,17889 \Gamma; \\ D_V &= 0,35355 \{ 0,28551 \Gamma (a + c) + [-\frac{1}{3} \alpha_M (\eta - 1) - 0,00868 \Gamma] b \\ &\quad + [-\frac{1}{6} \alpha_M (\eta - 1) - 0,14710 \Gamma] \tilde{d} + 0,27217 \tilde{e} \}; \\ E_V &= [\frac{1}{6} \alpha_M (\eta + 1) 0,1283 - 0,21398 \Gamma] a + \{ \frac{1}{3} \alpha_M ((\eta + 1) 0,1283 - 0,30411) - 0,17355 \Gamma \} b \\ &\quad + (\frac{1}{3} \alpha_M (\eta + 1) 0,1283 - 0,43717 \Gamma) c + \{ \frac{1}{6} \alpha_M [(\eta + 1) 0,1283 - 0,14311] - 0,09383 \Gamma \} \tilde{d} \\ &\quad + \Gamma (0,01554 \tilde{e} + 0,00710 f). \end{aligned}$$

spiel bringen wir hier die quantenmechanische Beschreibung von F-Zentren in Alkalihalogeniden, für die die Auslenkung der Ionen und die Gestalt der Elektronenwellenfunktionen in Abhängigkeit von den Gleichgewichtslagen der Gitterbausteine angegeben werden soll. Wir führen die Berechnung auf der Grundlage einer Theorie durch, wie sie von STUMPF und Mitarbeitern¹³ entwickelt wurde.

Betrachtet wird ein Kristallvolumen mit einem einzigen F-Zentrum. Nach WAGNER¹³ dient uns als

¹² LANDOLT-BÖRNSTEIN I/4, Springer-Verlag, Berlin 1955, S. 537.

¹³ H. STUMPF, Quantentheorie der Ionenrealkristalle, Springer-Verlag, Berlin 1961; — s. a. Anm.⁴.

	$c_{\mu\nu} \cdot 10^{-11}$ dyn cm $^{-2}$	d [Å] 2*	γ^{3*}	Γ^{4*}	η^{2*}
LiF	$c_{11} = 11,77$ $c_{12} = 4,33$ $c_{44} = 6,28$	2,010	0,696	0,5895	7
NaCl	$c_{11} = 4,68$ $c_{12} = 1,23$ $c_{44} = 1,19$	2,814	0,902	0,5257	8
NaBr 5*	$c_{11} = 3,87$ $c_{12} = 0,97$ $c_{44} = 0,97$	2,981	1,044	0,4893	8
KCl	$c_{11} = 4,095$ $c_{12} = 0,705$ $c_{44} = 0,630$	3,14	0,820	0,5495	9
KBr	$c_{11} = 3,46$ $c_{12} = 0,58$ $c_{44} = 0,505$	3,293	0,922	0,5203	9
KJ	$c_{11} = 2,67$ $c_{12} = 0,43$ $c_{44} = 0,42$	3,526	1,087	0,4792	9

Anm.: 1* Handbuch d. Phys. VII/1, Springer-Verlag, Berlin 1956, S. 197.
— 2* BORN-HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford 1954, S. 26. — 3* H. RAMPACHER, Z. Naturforschg. 17 a, 1056 [1962]; W. SHOCKLEY, Phys. Rev. 70, 105(A) [1946]. — 4* Siehe § 2, (20). — 5* H. B. HUNTINGTON, Solid State Physics 7, 276 [1958].

Tab. 1.

Ausgangspunkt die von der SCHRÖDINGER-Gleichung des Gesamtsystems separierte SCHRÖDINGER-Gleichung des lokalisierten Störstellenelektrons. An die Stelle der Elektronenmasse tritt die effektive Masse m_{eff} , die die Wechselwirkung mit dem periodischen Gitter berücksichtigt:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_{\text{eff}}} \Delta_e + V_F \right] \psi_n(r_e, r_m) = U_n(r_m) \psi_n(r_e, r_m) \quad (31)$$

Die Kernfreiheitsgrade sind in r_m zusammengefaßt, r_e bezeichnet die Freiheitsgrade und n den Zustand des Störstellenelektrons. V_F ist identisch mit dem Eigenwert der Gitterelektronengleichung, dessen Be-

stimmung äußerst kompliziert ist; davon sehen wir ab und beschreiben V_F durch die potentielle Energie des gestörten Gitters mit Hilfe von Ersatzpotentialen. Wir setzen — unter Vernachlässigung einer COULOMB-Abschirmung¹⁴ —

$$V_F = \bar{P}(r_m) - \sum_{m \neq 0} \left(\frac{e_e e_m}{|r_m|} + \frac{b}{|r_m|^n} \right) + \sum_{m \neq 0} \frac{e_e e_m}{|r_m - r_e|}; \quad (32)$$

$\bar{P}(r_m)$ ist die Wechselwirkungsenergie des deformierten Gitters unter Beachtung der Elektronenhüllenpolarisation. Der 2. Term beschreibt das Potential einer Anionenlücke im Ursprung, zu dem wir noch den Ausdruck für die Elektron-Gitterion-Wechselwirkung hinzufügen.

Zur Bestimmung der Wellenfunktion des Störstellenelektrons verwenden wir das Variationsverfahren der Quantenmechanik¹⁵. Wir benutzen normierte Vergleichsfunktionen vom Wasserstofftyp

$$\psi_n = \psi_n(r_e, \beta_l^{(n)}(r_m)), \quad (33)$$

deren Variationsparameter $\beta_l^{(n)}$ noch von den Gleichgewichtslagen der Gitterbausteine und ihrem Gitterschwingungszustand l abhängen.

Die Elektronenenergie erhalten wir, indem wir den Energieerwartungswert von (31) bilden; U_n wird jetzt eine Funktion der Variationsparameter und der Kernlagen.

Äquivalent mit der Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung ist die Forderung, daß die Energie U_n in bezug auf die gewählte Wellenfunktion und die Kernlagen minimal werden soll:

$$\frac{\partial}{\partial \beta_l^{(n)}} U_n(r_m, \beta_l^{(n)}(r_m)) = 0 \quad (l = 1, 2, \dots) \quad (34)$$

$$\text{und} \quad \nabla_i U_n(r_m, \beta_l^{(n)}) = 0. \quad (35)$$

Ersetzt man V_F durch den Ausdruck (32), so erhält man nach Ausführung der Integration für die Gln.

	α_0	α_1	β_1	α_2	α_3
LiF	-1,42797	-1,06631	-0,96018	-0,93039 · 10 $^{-3}$	-0,99667 · 10 $^{-3}$
NaCl	-0,89411	-0,64100	-0,47617	-0,55573 · 10 $^{-2}$	-0,59877 · 10 $^{-2}$
NaBr	-0,97064	-0,71335	-0,53148	-0,91986 · 10 $^{-2}$	-0,98716 · 10 $^{-2}$
KCl	-0,62622	-0,42628	-0,27109	-0,56065 · 10 $^{-2}$	-0,65100 · 10 $^{-2}$
KBr	-0,66010	-0,45911	-0,28935	-0,87233 · 10 $^{-2}$	-1,01220 · 10 $^{-2}$
KJ	-0,74629	-0,53974	-0,35017	-1,71353 · 10 $^{-2}$	-1,94768 · 10 $^{-2}$

Alle Werte sind in $d^3 \cdot e^{-2} \cdot \text{cm dyn}^{-1}$ angegeben.

Tab. 2.

¹⁴ Die COULOMB-Abschirmung ist bei der stark lokalisierten 1s-Funktion sicher nur in geringem Maße ausgebildet.

¹⁵ H. RAMPACHER, Z. Naturforschg. 18 a, 777 [1963]; — s. a. Anm.¹³.

(34) und (35) :

$$\frac{\partial}{\partial \beta_l^{(n)}} (T(\beta_l^{(n)}) + Q(r_m, \beta_l^{(n)})) = 0 \quad (36)$$

bzw.

$$-\nabla_i \bar{P}(r_m) = \nabla_i \left(Q(r_m, \beta_l^{(n)}) - \sum_m \frac{b}{|r_m|^n} \right) \quad (37)$$

$$= -g_i = f_i$$

$$\text{mit } T(\beta_l^{(n)}) = -\frac{\hbar^2}{2m_{\text{eff}}} \int \psi^* \Delta \psi d\tau$$

und

$$Q(r_m, \beta_l^{(n)}) = \sum_{m \neq 0} e_m \left(-\frac{e_0}{|r_m|} + e_e \int \frac{|\psi|^2}{|r_m - r_e|} d\tau \right).$$

f_i ist die Störkraft auf das Gitterion am Ort r_i . Man kann zeigen, daß unter der Annahme kleiner Auslenkungen die durch ein im F-Zentrum gebundenes Elektron entstehenden Gitterstörungen

$$y_m = \sum_{i \neq 0} R_{mi} \cdot f_i \quad (39)$$

hervorgerufen werden durch Kräfte f_i von der Form:

$$f_i = \text{Dip} f_i^{el} + \text{Ab} f_i^{(0)} + A_{i0} \cdot [y_0 - y_i]. \quad (40)$$

Die f_i resultieren aus einem Dipolterm der Elektron-Gitter-Wechselwirkung und einem kompensierenden Abstoßungsglied. Bei der Beschreibung der Abstoßung beschränken wir uns auf einen konstanten und einen linearen Anteil.

Für den Grundzustand des F-Zentrums setzen wir nach WAGNER die Wasserstoffvergleichsfunktion

$$\psi_{1s} = \pi^{-1/2} (\beta^{(1s)})^{1/2} \exp\{-\beta^{(1s)} |\varrho|\} \quad (41)$$

an. Da wir nur den 1s-Zustand behandeln wollen und uns außerdem beim F-Zentrum mit einem einzigen Variationsparameter begnügen, definieren wir $\beta := \beta^{(1s)}$.

Um die Bestimmungsgleichungen (36) und (37) anschreiben zu können, benötigen wir die Energieerwartungswerte $T(\beta)$ und $Q(r_m, \beta)$ (38). Es ist

$$\int \psi_{1s}^* \frac{1}{\varrho^2} \frac{\partial}{\partial \varrho} \left(\varrho^2 \frac{\partial}{\partial \varrho} \right) \psi_{1s} d\tau = -\beta^2 \quad (42)$$

Wir entwickeln f_i (40) : $f_i = f_i^{(0)} + A_{i0} \cdot [y_0 - y_i]$

und erhalten dann für die x -Komponente der Kraft auf das Teilchen $i = (1) \equiv (1, 0, 0)$:

$$k(1)_1 = k(1)_1^{(0)} - (A_{(0,0,0)(-1,0,0)})_{11} \cdot y(1)_1. \quad (47)$$

Für die Teilchen $(7) \equiv (1, 1, 0)$ und $(19) \equiv (1, 1, 1)$ ergibt sich:

$$k(7)_1 = k(7)_1^{(0)} - [(A_{(0,-1,-1,0)})_{11} + A_{(0,-1,-1,0)})_{12}] \cdot y(7)_1 \quad (48)$$

und

$$k(19)_1 = k(19)_1^{(0)} - [(A_{(0,-1,-1,-1)})_{11} + (A_{(0,-1,-1,-1)})_{12} + (A_{(0,-1,-1,-1)})_{13}] \cdot y(19)_1. \quad (49)$$

und

$$\int \frac{|\psi_{1s}|^2}{|r_m - r_e|} d\tau = \frac{1}{|r_m|} - \left(\beta + \frac{1}{|r_m|} \right) \exp\{-2\beta|r_m|\}. \quad (43)$$

(36) und (37) lauten dann:

$$\frac{\hbar^2}{m_{\text{eff}}} \beta + \sum_{m \neq 0} e_m e_e (1 + 2\beta|r_m|) \exp\{-2\beta|r_m|\} = 0 \quad (44)$$

und

$$f_i = \nabla_i \left(\sum_{m \neq 0} \left(-\frac{b}{|r_m|^n} - \frac{e_m e_e}{|r_m|} \cdot (1 + \beta|r_m|) \exp\{-2\beta|r_m|\} \right) \right). \quad (45)$$

§ 6. Die Kraftgleichungen und die Koeffizienten der reziproken Gittergleichungen

Beim F-Zentrum setzen wir näherungsweise einen Einfluß der Störkräfte bis zu den Nachbarn 3. Ordnung voraus, d. h. wir betrachten die Gleichungen der 26 Teilchen des Kubus mit der Kantenlänge $2d$, in dessen Mitte das Störzentrum lokalisiert ist. Da es sich um ein vollkommen kugelsymmetrisches Problem handelt, genügt es, jeweils die Auslenkungskomponenten in Richtung 1 der Teilchen mit der Nummer 1, 7 und 19 (s. Abb. 1) zu berechnen.

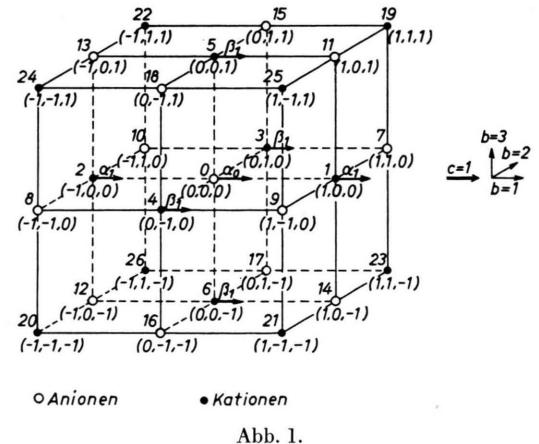


Abb. 1.

(46)

Der symmetrische Tensor A_{om} berechnet sich mit (45) analog § 2. (47), (48) und (49) lauten dann:

$$k(1)_1 = \frac{e^2}{d^2} [\frac{1}{6}\alpha_M - (1 + 2\beta d + 2\beta^2 d^2) \exp\{-2\beta d\}] + y(1)_1 \frac{e^2}{d^3} [\frac{1}{6}\alpha_M(\eta+1) - 2(1 + 2\beta d + 2\beta^2 d^2 + 2\beta^3 d^3) \exp\{-2\beta d\}]; \quad (50)$$

$$k(7)_1 = \frac{e^2}{\sqrt{2} d^2} (\frac{1}{2} + \sqrt{2}\beta d + 2\beta^2 d^2) \exp\{-2\beta d \sqrt{2}\} + y(7)_1 \frac{e^2}{d^3} (\frac{1}{2}\sqrt{2} + 2\beta d + 2\sqrt{2}\beta^2 d^2 + 4\beta^3 d^3) \exp\{-2\beta d \sqrt{2}\}; \quad (51)$$

$$k(19)_1 = -\frac{e^2}{\sqrt{3} d^2} (\frac{1}{3} + \frac{2}{3}\sqrt{3}\beta d + 2\beta^2 d^2) \exp\{-2\beta d \sqrt{3}\} - y(19)_1 \frac{e^2}{d^3} (\frac{2}{3}\sqrt{3} + \frac{4}{3}\beta d + \frac{4}{3}\sqrt{3}\beta^2 d^2 + 4\beta^3 d^3) \exp\{-2\beta d \sqrt{3}\}. \quad (52)$$

Nachdem wir die auf die Gitterbausteine wirkende Kraft kennen, benötigen wir, um die Auslenkungen zu berechnen, in unserer reziproken Gittergleichung (39) noch die Elemente der Kehrmatrix.

Für die Auslenkungen der Teilchen m mit der Nummer 1, 7 und 19 ergeben sich unter Beachtung der Symmetrieverhältnisse im Gitter folgende durch die notwendigen Summationen über die R_{mi} entstehenden Gleichungen:

$$y(m)_t = P_{t1} k(1)_1 + P_{t2} k(7)_1 + P_{t3} k(19)_1 \quad (t=1, 2, 3) \quad (53)$$

mit

$$P_{11} = (R_{11})_{11} - (R_{12})_{11} + 4(R_{13})_{12};$$

$$P_{12} = 4(R_{17})_{11} - 4(R_{18})_{11} - 4(R_{18})_{12} + 8(R_{15})_{12};$$

$$P_{13} = 4(R_{19})_{11} - 4(R_{19})_{12} - 8(R_{19})_{20};$$

$$P_{21} = (R_{71})_{11} - (R_{72})_{11} - (R_{74})_{12} + 2(R_{75})_{13};$$

$$\begin{aligned} P_{22} = & (R_{77})_{11} - (R_{78})_{11} + (R_{79})_{11} - (R_{710})_{11} \\ & + 2(R_{711})_{11} - 2(R_{712})_{11} - (R_{78})_{12} - 2(R_{716})_{12} \\ & - 2(R_{712})_{13} + 2(R_{715})_{13} - 2(R_{716})_{13}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{23} = & 2(R_{719})_{11} - 2(R_{720})_{11} + 2(R_{721})_{11} - 2(R_{722})_{11} \\ & - 2(R_{720})_{12} - 2(R_{720})_{13} + 2(R_{722})_{13}; \end{aligned}$$

$$P_{31} = (R_{19})_{11} - (R_{19})_{12} - 2(R_{19})_{20};$$

$$\begin{aligned} P_{32} = & 2(R_{19})_{11} - 2(R_{19})_{12} + 2(R_{19})_{20} \\ & - 2(R_{19})_{11} - 2(R_{19})_{12} - 2(R_{19})_{20} \\ & - 2(R_{19})_{18}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{33} = & (R_{19})_{11} - (R_{19})_{12} + (R_{19})_{21} - (R_{19})_{22} \\ & + 2(R_{19})_{23} - (R_{19})_{24} - 2(R_{19})_{20} \\ & - 2(R_{19})_{24}. \end{aligned}$$

Die Kehrmatrixelemente R für alle 26 Gitterpunkte, die wir in die Rechnung aufnehmen, berechnen sich aus (23) bis (26) mit (15). Unter anderem ist

$$(R_{11})_{11} = \alpha_0;$$

$$(R_{12})_{11} = \alpha_3 S_{11|1}(\mathfrak{R}_{(-2, 0, 0)}); \quad (54)$$

$$(R_{13})_{12} = \alpha_2 S_{12|1}(\mathfrak{R}_{(-1, +1, 0)}).$$

Es ist ohne weiteres einsichtig, wie die übrigen $(R_{mi})_{ab}$ gebildet werden.

Für die P_{tk} ergeben sich bei den Alkalihalogeniden LiF, NaCl, NaBr, KCl, KBr und KJ folgende numerischen Werte:

$$\begin{aligned} \text{LiF} \quad (P_{tk}) = & \frac{d^3}{e^2} \begin{pmatrix} +0,17045 & +0,50277 & +0,04860 \\ +0,12569 & -0,17934 & -0,21010 \\ +0,01215 & -0,21010 & -0,65828 \end{pmatrix} \\ \text{NaCl} \quad (P_{tk}) = & \frac{d^3}{e^2} \begin{pmatrix} -0,07874 & +0,08269 & -0,00701 \\ +0,02067 & -0,19551 & -0,04887 \\ -0,00175 & -0,04887 & -0,32120 \end{pmatrix} \\ \text{NaBr} \quad (P_{tk}) = & \frac{d^3}{e^2} \begin{pmatrix} -0,09072 & +0,09490 & -0,02559 \\ +0,02122 & -0,21297 & -0,05456 \\ -0,00640 & -0,05456 & -0,32638 \end{pmatrix} \\ \text{KCl} \quad (P_{tk}) = & \frac{d^3}{e^2} \begin{pmatrix} -0,17718 & +0,05064 & -0,01954 \\ +0,01266 & -0,20658 & +0,00289 \\ -0,00488 & +0,00289 & -0,21975 \end{pmatrix} \\ \text{KBr} \quad (P_{tk}) = & \frac{d^3}{e^2} \begin{pmatrix} -0,17696 & +0,05954 & -0,03081 \\ +0,01488 & -0,21017 & +0,00769 \\ -0,00770 & +0,00769 & -0,21615 \end{pmatrix} \\ \text{KJ} \quad (P_{tk}) = & \frac{d^3}{e^2} \begin{pmatrix} -0,16629 & +0,06104 & -0,05262 \\ +0,01526 & -0,21958 & +0,00119 \\ -0,01315 & +0,00119 & -0,22484 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (55)$$

§ 7. Iterative Lösung

Gl. (44) lautet bei Summation über die Gitterpunkte 1 bis 26:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{m_{eff}} \beta = & 6 e^2 \{1 + 2\beta(d+x)\} \exp\{-2\beta(d+x)\} \\ & - 12 e^2 \{1 + 2\beta\sqrt{2}(d+y)\} \exp\{-2\beta\sqrt{2}(d+y)\} \\ & + 8 e^2 \{1 + 2\beta\sqrt{3}(d+z)\} \exp\{-2\beta\sqrt{3}(d+z)\}. \end{aligned} \quad (56)$$

Dabei sind die Auslenkungen in 1-Richtung der nächsten Nachbarn, die durch Punkt (1) repräsentiert werden, mit x , der übernächsten, repräsentiert durch Punkt (7), mit y und der Nachbarn 3. Ord-

nung (Punkt (19)) mit z bezeichnet. Die Gln. (50) bis (52) und (56) bilden ein gekoppeltes nicht-lineares Gleichungssystem für die Variablen x , y , z und β , das nur iterativ zu lösen ist. Die Zahl der notwendigen Iterationsschritte für einen Ausgangswert $\beta_0 = 8 \cdot 10^7$ bei einer Genauigkeit

$$\left| \frac{\beta^{(n-1)} - \beta^{(n)}}{\beta^{(n)}} \right| < 5 \cdot 10^{-4} \text{ liegt zwischen 5 und 6.}$$

Die Ergebnisse für die Variationsparameter und die neuen Ruhelagen, die sehr stark von den β -Werten abhängen, sind für verschiedene effektive Massen in Tab. 3 zusammengestellt. Positives Vorzeichen bei den Daten für die Verschiebungen bedeutet eine Gitteraufweitung. Abb. 2 gibt den funktionellen Zusammenhang zwischen m_{eff} und dem Variationsparameter wieder.

m_{eff}	Variations-parameter β	Auslenkungen in % der Gitterkonstanten		
		x	y	z
LiF	$6.10 \cdot 10^7$	+ 2,67	+ 0,30	- 0,15
	$6.84 \cdot 10^7$	+ 3,56	+ 1,47	- 0,04
	$7.33 \cdot 10^7$	+ 4,12	+ 2,15	+ 0,05
NaCl	$6.32 \cdot 10^7$	- 0,13	- 0,42	+ 0,06
	$7.16 \cdot 10^7$	- 0,69	- 0,10	+ 0,00
	$7.72 \cdot 10^7$	- 0,96	+ 0,06	- 0,02
NaBr	$6.32 \cdot 10^7$	- 0,17	- 0,46	+ 0,02
	$7.17 \cdot 10^7$	- 0,79	- 0,12	- 0,06
	$7.73 \cdot 10^7$	- 1,10	+ 0,05	- 0,09
KCl	$6.36 \cdot 10^7$	- 0,59	- 0,51	+ 0,12
	$7.24 \cdot 10^7$	- 1,53	- 0,21	+ 0,02
	$7.81 \cdot 10^7$	- 1,98	- 0,08	+ 0,01
KBr	$6.36 \cdot 10^7$	- 0,56	- 0,52	+ 0,12
	$7.23 \cdot 10^7$	- 1,51	- 0,20	+ 0,05
	$7.81 \cdot 10^7$	- 1,97	- 0,06	- 0,04
KJ	$6.35 \cdot 10^7$	- 0,50	- 0,54	+ 0,09
	$7.23 \cdot 10^7$	- 1,43	- 0,21	- 0,05
	$7.80 \cdot 10^7$	- 1,87	- 0,06	- 0,11

Tab. 3.

Nach unserem Modell sind die 6 nächsten Nachbarn der Störstelle Kationen; die Dipolwirkung sucht den Abstand zwischen F-Zentrum und Kation zu vergrößern, die elastische Wirkung ihn zu verkleinern. Zufolge unseres Ansatzes sind die Abstoßungskräfte bei den nächsten Nachbarn größer als die Dipolkräfte; somit ist dort der Abstand der Gleichgewichtslagen vom Störzentrum kleiner als die Gitterkonstante. Der Dipolterm nimmt für höhere β -Werte ab; dies bedeutet in Übereinstimmung mit unseren numerischen Ergebnissen eine Zunahme der Teilchenkonzentration um das F-Zentrum. Die

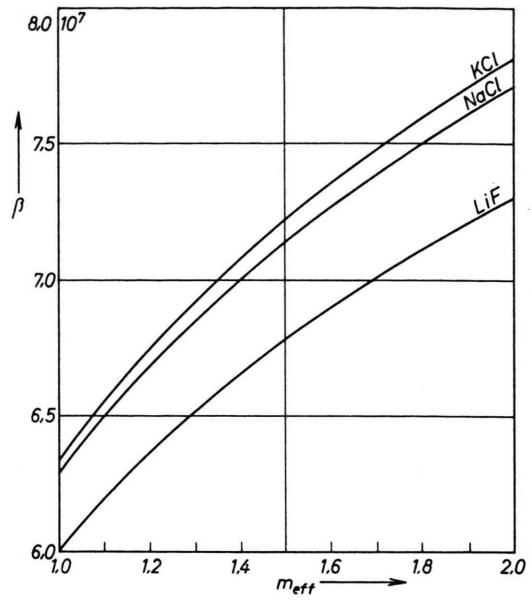


Abb. 2.

Anionen werden nach innen gezogen, jedoch umso weniger, je größer der Variationsparameter β ist. Die Nachbarn 3. Ordnung erfahren durch das F-Zentrum nur noch eine schwache Beeinflussung, so daß sie durch die unmittelbare Umgebung der Störstelle teilweise sogar leicht nach innen ausweichen. Damit dürfte die von uns gemachte Vernachlässigung weiterer Gitterteilchen in dem Gleichungssystem für den Grundzustand des Störstellenelektrons als zulässig angesehen werden.

Lithiumfluorid verhält sich nach unserer Berechnung gerade umgekehrt wie alle anderen Alkalihalogenide vom NaCl-Gittertyp. Nun hat aber das Lithiumion einen 2- bis 3-mal kleineren Radius als die Halogenionen, während alle anderen Alkalihalogenide ein günstigeres Verhältnis in den Ionenradien aufweisen. Es bliebe daher zu untersuchen, inwieweit unser Punktladungsmodell mit nur pauschaler Berücksichtigung der Elektronenhüllenspolarisation und vor allem die Vernachlässigung der Abstoßung bei übernächsten Nachbarn im Falle des LiF noch gerechtfertigt ist: eine Frage, die im Rahmen dieser Arbeit nicht entschieden werden soll.

Ich danke Herrn Dr. F. WAHL, der die Arbeit anregte und sie durch wertvolle Diskussionen förderte, herzlich. Herrn Prof. Dr. F. BOPP spreche ich dafür meinen Dank aus, daß ich die Arbeit an seinem Institut ausführen durfte, desgleichen der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, auf deren Großrechenanlage TR 4 ich die umfangreichen numerischen Rechnungen durchführen konnte.