

ÜBER LINEARE BEZIEHUNGEN ZWISCHEN MADELUNGKONSTANTEN

Otto Emersleben

Unter Anwendung einer neueren Beziehung zwischen Epsteinschen Zetafunktionen, insbesondere dem Bernschen Grundpotentials $H(x, y, z)$, auf ältere Ergebnisse des Verfassers erkennt man, dass die Madelungkonstanten der 4 Gittertypen NaCl, CsCl, ZnS und CaF_2 nur von 2 Zetafunktionswerten abhängen, von denen ausser $H\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, der Madelungkonstanten des Steinsalzgitters, jetzt auch der Wert von $H\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$ mit einer den vergrößerten Ansprüchen entsprechenden Genauigkeit (12 Dezimalstellen) vorliegt. — Näheres über die Berechnung findet man im Anhang. — Zwischen den Madelungkonstanten jener 4 Gittertypen bestehen lineare Beziehungen mit ganzzahligen Koeffizienten — z. B. zwischen je 3 dieser 4 Größen je 1 lineare Beziehung. Von diesen Beziehungen sind 2 von einander linear unabhängig. Daher kann man die Madelungkonstanten dieser 4 Gitter rational auf 2 unter ihnen zurückführen, z. B. auf diejenigen des Steinsalz- und des CsCl-Gitters. Letztere, die bisher nur als Summe zweier Zetafunktionswerte dargestellt war, wird jetzt auch durch einen einzelnen Zetafunktionswert ausgedrückt, mit einer rhomboedrischen quadratischen Form anstelle der bisherigen kubischen Formen. Numerische Werte siehe die Zusammenfassungen (S. 115 ff) nebst der Tabelle 1 (S. 103).

EINLEITUNG

Vor längerer Zeit hatte ich gezeigt [1][2], daß man die heute allgemein als Madelungkonstanten bezeichneten Gitterenergiegrößen auf Werte Epsteinscher Zetafunktionen zurückführen kann. Bei den damals berechneten Beispielen der 4 regulären Gittertypen NaCl, CsCl, ZnS und CaF_2 erfolgte die Zurückführung linear, mit rationalen Koeffizienten von kleinem Nenner, auf weniger als 4 — nämlich zunächst 3 — verschiedene Werte solcher Zetafunktionen. Daraus folgte bereits, daß man hieraus (mindestens) 4—3 = 1 lineare Beziehung zwischen diesen Madelungkonstanten erhalten kann.

Daneben bestehen aber lineare Beziehungen mit ganzzahligen Koeffizienten zwischen Epsteinschen Zetafunktionen unter sich. Eine früher von mir mit solchen Zetafunktionen berechnete Parallelströmung zäher Flüssigkeiten [3], auf die ich wegen ihrer vielfachen Anwendungen kürzlich zurückgekommen bin [4], gab Anlaß, schon um die dadurch mögliche erhebliche Ersparnis an numerischen Rechnungen auszunutzen,

die zwischen solchen Funktionen bestehenden linearen Beziehungen umfassender zu untersuchen [5][6], auch soweit sie für die bei Kristallgittern, also räumlichen Gittern, vorzugsweise interessierenden Zetafunktionen 3.Ordnung in Betracht kommen. Dabei zeigte sich u. a., daß auch unter jenen Werten der Epsteinschen Zetafunktionen, auf die ich die Madelungkonstante der 4 erwähnten Kristallgitter zurückgeführt habe, eine sehr einfache Beziehung besteht, so daß sich dadurch die Zahl der linearen Beziehungen zwischen diesen 4 Madelungkonstanten noch um eine, auf (mindestens) 2, vergrößert.

Diese Ergebnisse veranlaßten mich, die zwischen Epsteinschen Zetafunktionen bestehenden linearen Beziehungen auch auf Fragen der Kristallgitterenergie anzuwenden.

Soeben erhalte ich von einer Arbeit von Herrn F. Bertaut [7] Kenntnis, die die zwischen Madelungkonstanten bestehenden linearen Beziehungen behandelt, speziell auch zwischen den von mir erwähnten 4 Gittertypen. Unter Anknüpfung an einen Vortrag von Herrn Noar, der mir leider noch nicht zugänglich war, führt Bertaut unter Benutzung der Patterson-Funktion einen nicht ganz einfachen analytischen Beweis für die Existenz solcher Beziehungen.

Vorbehaltlich späterer weitergehender Veröffentlichungen über die Anwendungen der erwähnten Beziehungen zwischen den Zetafunktionen der räumlichen Gitter, insbesondere des Bornschen Grundpotentials, sollen vorweg bereits Fragen behandelt werden, die lineare Beziehungen zwischen Madelungkonstanten betreffen. War es seit der Darstellung dieser Größen durch Epsteinsche Zetafunktionen bereits klar, daß einfache lineare Beziehungen zwischen diesen Konstanten existieren, so wird man im folgenden eine deutliche Übersicht hierüber erhalten, sowohl unter Zugrundelegung kubischer Gitter bei diesen 4 regulären Kristalltypen als auch unter Anwendung eines rhomboedrischen Gitters für Kristalle vom CsCl-Typ.

ÜBERSICHT

In Teil I wird zunächst auf einfache Weise gezeigt, wie man zwischen der Gitterenergie der 4 regulären Kristallgittertypen NaCl, CsCl, ZnS und CaF_2 in mehrfacher Weise lineare Beziehungen aufstellen kann, unter denen zwei von einander linear unabhängig sind. Dabei beschränke ich mich zunächst auf unmittelbare Folgerungen aus früheren eigenen Veröffentlichungen und schließe mich eng an die damaligen Bezeichnungen [1][2] an, speziell auch hinsichtlich der Definition der Gitterkonstanten. Da man verschiedene Möglichkeiten kennt und verwendet hat, die Madelungkonstanten auf die linearen Abmessungen des Gitters zurückzuführen (insbesondere auf die Gitterkonstanten des zugrunde gelegten kubischen Gitters einerseits und auf den gegenseitigen Abstand der nächstliegenden Ionen andererseits), werden in Abschnitt c die Ergebnisse auf diese verschiedenen linearen Gittergrößen umgerechnet. Unter diesen ergeben sich auch die beiden von Bertaut genannten Beziehungen zwischen den Madelungkonstanten.

Da diese Darstellbarkeit analytisch gesehen auf der Abhängigkeit der 4 Madelungkonstanten von den beiden Epsteinschen Zetafunk-

tionswerten beruht, die die Madelungkonstanten des NaCl-Gitters und des CsCl-Gitters bestimmen, und dieser Wert für das Steinsalzgitter bereits sehr genau bekannt ist, wurde nunmehr — vgl. Anhang — der numerische Wert dieser Größe für den CsCl-Gittertyp ebenfalls genauer als bisher bestimmt, so daß sich daraus insgesamt die Madelungkonstanten aller jener 4 Gittertypen mit mindestens 12 Dezimalstellen ergeben.

Teil II behandelt die Abhängigkeit der Madelungkonstanten von den Zetafunktionen des Gitters, auch den Übergang auf ein nichtkubisches Gitter für den CsCl-Gittertyp.

Die bereits mehrfach erwähnten Epsteinschen Zetafunktionen werden im folgenden (zu Beginn des Teils II) für Interessenten kurz definiert, Teil I ist jedoch von dieser Definition insofern unabhängig, als er verständlich bleibt, wenn der Leser jeden Wert dieser Funktionen lediglich als eine besondere Konstante betrachtet. An Mathematik wird dort nicht mehr als die elementare Auflösung linearer Gleichungen mit 2, 3 oder höchstens 4 Unbekannten angewandt. Teil II enthält auch einige einfache geometrische Überlegungen an Gitterpunkten und über Entfernungen zwischen solchen unter Bezugnahme auf dem Gitter zukommende quadratische Formen.

1. LINEARE BEZIEHUNGEN ZWISCHEN MADELUNGKONSTANTEN ALS ELEMENTARE FOLGE AUS FRÜHEREN BERECHNUNGEN

a. Darstellung von 4 Madelungkonstanten durch Zetafunktionen des kubischen Gitters

In meiner Dissertation [1] habe ich die Gitterenergie eines Kristalls linear durch verallgemeinerte Zetafunktionen dargestellt, die P. Epstein [8] bereits mathematisch untersucht hatte, bei kubischen Gittern durch Werte der Funktion

$$Z_{xyz}^{000}(s)_A.$$

Für Newtonsches Potential zwischen den Ionen ist $s=1$ zu setzen. Bis auf einen gemeinsamen Faktor von der Gestalt $\frac{e^2}{a}$, wo e die Ladung des Elektrons oder ein Vielfaches davon (Ionenladung) und a eine Länge, vorzugsweise die Gitterkonstante, bedeutet, erhält man dann für die Gitterenergie pro Ionenpaar, pro Einheitswürfel, pro Zelle oder in ähnlicher spezifischer Zusammenfassung eine einfache lineare Kombination verschiedener Funktionswerte der Epsteinschen Zetafunktion

$Z_{xyz}^{000}(1)_A$, mit verschiedenen Werten der unteren Parameter x, y, z .

Zur vereinfachten Schreibweise setze ich unter Benutzung einer von M. Born eingeführten Funktion dreier Variabler, des „Grundpotentials“ $\Pi(x, y, z)$ [9a] [9b]

$$Z_{xyz}^{000}(1)_A = \Pi(x, y, z).$$

Dabei bleibt zu beachten, daß es sich bei diesem, wie ich gezeigt habe, um spezielle Werte der erwähnten Epsteinischen Zetafunktionen handelt.

Beim Gitter vom Steinsalztyp ergibt sich für die Gitterenergie pro Ionenpaar NaCl eine Darstellung durch einen Wert dieser Zetafunktion:

$$(1a) \quad \psi_{\text{NaCl}} = \frac{e^2}{a} H\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).$$

Für andere Gittertypen treten einfach gebaute lineare Kombinationen solcher Funktionswerte — mit rationalen Koeffizienten — auf. Insbesondere erhielt ich [2] für die Gittertypen CsCl, ZnS und CaF_2 , reduziert auf je ein Ionenpaar bzw. — bei CaF_2 — ein neutrales Ionen-tripel (ein „Molekül“ CaF_2).

$$(1b) \quad \psi_{\text{CsCl}} = \frac{e^2}{a} \left[\frac{3}{4} H\left(0, 0, \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{4} H\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \right],$$

$$(1c) \quad \psi_{\text{ZnS}} = \frac{e^2}{a} \left[2H\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right) + \frac{3}{2} H\left(0, 0, \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} H\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \right],$$

$$(1d) \quad \psi_{\text{CaF}_2} = \frac{e^2}{a} \left[H\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right) + \frac{3}{2} H\left(0, 0, \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} H\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \right].$$

Dabei bedeutet e die Ladung des Elektrons, so daß beim ZnS-Gitter jeder besetzte Gitterpunkt mit der Ladung $2e$ besetzt ist.

a bedeutet die Gitterkonstante in dem Sinn, daß die Strecke a der größte gemeinsame Teiler der relativen Koordinaten aller Ionenpunkte zu einander in Bezug auf ein mit den Würfelkanten des Gitters gleichgerichtetes rechtwinkliges Koordinatensystem darstellt.

Bei der Anwendung der physikalischen Konstanten e und a auf die Gitterenergie verschiedener Kristalle besteht jedoch ein grundsätzlicher Unterschied: Während e eine universelle Konstante ist, die sich von Gitter zu Gitter nicht ändert, Mehrwertigkeit der Ionen wird ja berücksichtigt — ändert sich der Wert der Gitterkonstanten a schon von Kristall zu Kristall desselben Typs, z. B. vom NaCl-Gitter mit $a = 2,814 \text{ \AA}$ zum KCl-Gitter mit $a = 3,14 \text{ \AA}$, sogar bei demselben Gitter mit den physikalischen Bedingungen wie Temperatur und Druck. Wenn man aber — wie hier — Kristalle verschiedener Typen miteinander vergleicht, sind Zweifel möglich, was man bei einem Typ als Gitterkonstanten definiert, auch wenn man den Begriff der Gitterkonstanten bei einem anderen Typ als gegeben hinnimmt. Auch die formale Definition der Madelungkonstante als Gitterenergie eines Einheitsgitters des betreffenden Typs — mit Gitterkonstante 1 — vermag diese Schwierigkeiten beim Übergang zu einem anderen Gittertyp oft nicht zu beheben.

b. Lineare Beziehung zwischen 2 hierbei auftretenden Zetafunktionen

Aus den 4 Gleichungen (1) ersieht man, daß dort die Gitterenergie von 4 verschiedenen Kristallgittertypen durch nur 3 Funktionswerte

$H\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$, $H\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ und $H\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ linear ausgedrückt ist, so

daß sich jedenfalls (mindestens) eine lineare Beziehung zwischen den Gitterenergiwerten dieser 4 Kristalltypen ergibt.

Daneben wurde gezeigt [10], daß für jedes s

$$(2) \quad \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ \sum & 1 & 1 & 1 & (s), & 2^s \sum & 1 & 1 & 1 & (s), \\ & 2 & 2 & 2 & & & 4 & 4 & 4 \end{array}$$

speziell also für $s=1$:

$$(2,1) \quad H\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right) = \frac{1}{2} H\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).$$

Daher vereinfachen sich [11] Gleichungen (1c) und (1d) zu:

$$(2c) \quad \psi'_{\text{ZnS}} = \frac{e^2}{a} \cdot \frac{3}{2} \left[H\left(0, 0, \frac{1}{2}\right) + H\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \right]$$

sowie

$$(2d) \quad \psi'_{\text{CaF}_2} = \frac{e^2}{a} \cdot \left[\frac{3}{2} H\left(0, 0, \frac{1}{2}\right) + H\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \right]$$

Hierdurch erhöht sich der Grad der gegenseitigen linearen Abhängigkeit der Gitterenergiekoeffizienten, der Madelungkonstanten, dieser 4 Gitter. Denn alle 3 Gitter vom Typ CsCl, ZnS und CaF_2 sind damit linear auf 2 Parameter, $H\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$ und $H\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, zurückgeführt, während die Energie des NaCl-Gitters nur von einem, dem letzten, dieser beiden Werte abhängt.

c. Aufstellung der linearen Beziehungen zwischen Gitterenergien

Hieraus lassen sich ganzzahlige lineare Beziehungen zwischen den Gitterenergien leicht herleiten, wenn man zunächst die Gitterkonstante a als gleich annimmt: Durch Subtraktion der Gleichung (2d) von Gleichung (2c) erhält man:

$$\psi'_{\text{ZnS}} - \psi'_{\text{CaF}_2} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{a} \cdot H\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).$$

Wegen (1a) ergibt sich hieraus

$$(I) \quad 2\psi'_{\text{ZnS}} = 2\psi'_{\text{CaF}_2} + \psi'_{\text{NaCl}}.$$

Ferner kann man z. B. aus (1b) und (2c) $H\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$ eliminieren:

$$\psi'_{\text{ZnS}} - 2\psi'_{\text{CsCl}} = \frac{e^2}{a} \cdot H\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \text{ wegen (1a)}$$

$$(II) \quad \psi'_{\text{ZnS}} = 2\psi'_{\text{CsCl}} + \psi'_{\text{NaCl}}.$$

Oder man eliminiere $H\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$ aus (1b) und (2d):

$$\psi'_{\text{CaF}_2} - 2\psi'_{\text{CsCl}} = \frac{e^2}{a} \cdot \frac{1}{2} H\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \text{ oder wegen (1a)}$$

$$(III) \quad 2\psi'_{\text{CaF}_2} = 4\psi'_{\text{CsCl}} + \psi'_{\text{NaCl}}.$$

Schließlich kann man auch aus den 3 Gleichungen (1b), (2c) und (2d), die dieselben Größen $H\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$ und $H\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ explicite enthalten, diese Größen eliminieren und man erhält

$$(IV) \quad 2\psi'_{\text{CaF}_2} = \psi'_{\text{ZnS}} + 2\psi'_{\text{CsCl}}.$$

Gleichung (IV) ergibt sich auch, wenn man aus 2 der vorangehenden Gleichungen (I), (II) und (III) ψ'_{NaCl} eliminiert.

In jeder dieser 4 Gleichungen (I), (II), (III) und (IV) tritt eine der 4 Größen ψ'_{NaCl} , ψ'_{CsCl} , ψ'_{ZnS} , ψ'_{CaF_2} nicht auf. Jedoch sind nur 2 dieser 4 Gleichungen von einander linear unabhängig.

Daher kann man irgend 2 aus diesen 4 Gleichungen auswählen — dies ergibt $\binom{4}{2} = 6$ Möglichkeiten — und erhält so jeweils ein Gleichungspaar, dessen beide Gleichungen von einander unabhängig sind und aus dem man die anderen beiden Gleichungen des Gleichungssquadrupels (I) bis (IV) erhalten kann.

Entsprechend den verschiedenen Definitionsmöglichkeiten der Gitterenergie, bzw. der Madelungkonstanten, insbesondere je nach der zugrunde gelegten Gitterkonstante a oder sonstigen Längeneinheit des Gitters, können sich in den Gleichungen (I) bis (IV) die Werte der Koeffizienten noch etwas ändern — jedoch ohne Änderungen des Vorzeichens. Sei r die kürzeste Entfernung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen in dem betreffenden Gitter, so ist beim Steinsalzgitter $r = a$, bei den anderen 3 Gittern $r = a/3$.

ψ^* bedeute die Gitterenergie in bezug auf diesen Abstand r .

Dann ist

$$\psi'^*_{\text{NaCl}} = \psi'_{\text{NaCl}},$$

aber $\psi'^* = 1/3 \cdot \psi'$ für die Gitter von CsCl, ZnS und CaF₂. Daher erhält man aus (I), (II) und (III):

$$(I^*) \quad \psi'^*_{\text{ZnS}} = \psi'^*_{\text{CaF}_2} + \frac{1}{2} \psi'^*_{\text{NaCl}},$$

$$(II^*) \quad \psi'^*_{\text{ZnS}} = 2\psi'^*_{\text{CsCl}} + \frac{1}{3} \psi'^*_{\text{NaCl}},$$

$$(III^*) \quad \psi'^*_{\text{CaF}_2} = 2\psi'^*_{\text{CsCl}} + \frac{1}{2} \psi'^*_{\text{NaCl}},$$

jedoch aus (IV) unverändert

$$(IV^*) \quad 2\psi_{\text{CaF}_2}^* = \psi_{\text{ZnS}}^* + 2\psi_{\text{CsCl}}^*$$

(III*) ist, in anderer Bezeichnung, eine der beiden Gleichungen die F. Bertaut [7] analytisch bewiesen hat.

Die andere seiner beiden Gleichungen ist gleichwertig mit der vorstehenden Gleichung (IV*), lediglich hinsichtlich der Ladungen in einer anderen Einheit: Wir hatten die Gitterenergie bei ZnS, ebenso wie bei den anderen Kristallen, auf die Elektronenladung e bezogen. Bezieht man den Wert der Madelungkonstanten A bei ZnS wegen der Zweiwertigkeit seiner Ionen auf die doppelte Ladung, $2e$ (entsprechend der Definition: „Madelungkonstante Gitterenergie im physikalischen Einheitsgitter, d. h. im Gitter mit Ladungen 1^+ , so wie etwa die Madelungkonstante des MgO-Gitters gleich der des Steinsalzgitters ist, weil, von der Wertigkeit der Ladungen abgesehen, beide Gitter übereinstimmen), so ergibt sich bei ZnS nur $\frac{1}{4}$ des Wertes; also

$$2A_{\text{CaF}_2} = 4A_{\text{ZnS}} + 2A_{\text{CsCl}},$$

oder

$$(IV^{**}) \quad A_{\text{CaF}_2} = 2A_{\text{ZnS}} + A_{\text{CsCl}}.$$

Dies ist, von der Schreibweise abgesehen, die erste der beiden Gleichungen, die Herr Bertaut anführt.

Entsprechend ergibt sich

$$(I^{**}) \quad 4A_{\text{ZnS}} = A_{\text{CaI}_2} + \frac{13}{2} A_{\text{NaCl}},$$

$$(II^{**}) \quad 2A_{\text{ZnS}} = A_{\text{CsCl}} + \frac{13}{2} A_{\text{NaCl}}.$$

(III*) ändert sich hierbei nicht, also

$$(III^{**}) \quad A_{\text{CaI}_2} = 2A_{\text{CsCl}} + \frac{13}{2} A_{\text{NaCl}}.$$

d. Genaue numerische Werte

Aus vorstehendem ersieht man, daß diese Gleichungen eine einfache Folge der linearen Darstellbarkeit der Madelungkonstanten durch Werte Epsteinischer Zetafunktionen sind, da die Anzahl solcher Funktionswerte, von der die Größen abhängen, geringer ist als die Anzahl dieser Gitterenergiegrößen, die durch sie linear dargestellt werden.

Von praktischer Bedeutung sind diese Beziehungen, wenn man zur Berechnung nicht auf die Werte der Zetafunktionen selbst zurückgeht.

Da man die Madelungkonstante des Steinsalzgitters mit großer Genauigkeit kennt, auf 14 bis 16 Dezimalstellen [12]:

$$- \pi \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) = - Z \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{array} (1)_4 \quad 1.74756 \quad 45946 \quad 33182 \quad 1_6.$$

jetzt aber auch der Funktionswert $H\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$ mit größerer Genauigkeit als bisher berechnet wurde (siehe Anhang):

$$-H\left(0, 0, \frac{1}{2}\right) = Z_{00\frac{1}{2}}^{000}(1)_s = 0,77438\ 61414\ 240,$$

kann man nunmehr die Madelungkonstanten der oben angeführten 4 kubischen Gittertypen, nicht wie bisher nur diejenige für das Steinsalzgitter, mit 12 Dezimalstellen angeben.

Wegen neuerer vergleichender Arbeiten des CsCl-Gitters [13] ist dies von besonderem Interesse.

Man erhält so die Werte in Spalte 1 und 2 der der Zusammenfassung beigefügten Tabelle 1 (S. 103).

II. DIE MADELUNGKONSTANTEN DES STEINSALZ- UND DES CsCl- GITTERS ALS WERTE EPSTEINSCHER ZETA FUNKTIONEN

a. Die Zetafunktionen der räumlichen Gitter

Die verallgemeinerte Zetafunktion, durch die man bei räumlichen Gittern die Madelungkonstante darstellen kann, die Funktion

$$Z_{xyz}^{000}(s)_v,$$

wird durch eine der zu dem betreffenden Gitter gehörigen — positiv definiten — quadratischen Formen

$$\varphi((x)) = \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 a_{jk} x_j x_k \quad (\text{mit } a_{jk} = a_{kj})$$

bestimmt. s bedeutet den Exponenten der zwischen den Ladungen des Kristalls wirksamen Kraftfunktion $\frac{1}{r^s}$, also $s=1$ für Newtonsches Potential.

Bei kubischen Gittern sind die Koeffizienten der quadratischen Form (Kugelform) $a_{jj} = a$ und $a_{jk} = 0$ für $j \neq k$. Die Größe a kann man als die Gitterkonstante des zugrundegelegten kubischen Gitters bezeichnen, nämlich den größten gemeinsamen Teiler der relativen Koordinaten aller Ionenpunkte zu einander in Bezug auf ein mit den Würfelkanten dieses Gitters gleich gerichtetes rechtwinkliges Koordinatensystem.

Bis auf a als konstanten Proportionalitätsfaktor können daher bei kubischen Gittern die Koeffizienten der quadratischen Form

$$a_{jk} = a \delta_{jk}$$

gesetzt werden mit $\delta_{jj} = 1$ und $\delta_{jk} = 0$ für $j \neq k$.

Die zu einer solchen quadratischen Form (Kugelform) gehörenden Zetafunktionen tragen den Index δ .

In diesem Fall ist für $s > 3$ die Epsteinsche Zetafunktion 3. Ordnung mit verschwindenden oberen Parametern und den unteren Parametern x, y, z durch die absolut konvergente dreifach unendliche Reihe definiert

$$Z_{\begin{smallmatrix} 0 & 0 & 0 \\ x & y & z \end{smallmatrix}}(s) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty}{}' \frac{\cos 2\pi(kx + ly + mz)}{(k^2 + l^2 + m^2)^{\frac{s}{2}}}$$

Der Strich (') am Summenzeichen bedeutet, daß das Glied mit den Indizes $k=l=m=0$ (bei dem der Nenner verschwinden würde) wegzulassen ist.

Wenn $x=y=z=0$ ist (oder sonst alle Parameter x, y, z ganzzahlig sind) konvergiert die die Zetafunktion definierende Reihe nicht mehr für $s < 3$.

In allen anderen Fällen konvergiert die Reihe bedingt auch für gewisse $s < 3$, wenn man z. B. nach wachsendem Nenner, d. h. als Dirichletsche Reihe, summiert. Für so kleine s , für die diese Reihe rechts nicht mehr konvergiert, wird die Zetafunktion auf der linken Seite durch die analytische Fortsetzung dieser Funktion in der Variablen s definiert.

Dass die analytische Fortsetzung dieser Dirichletschen Reihe auch im Gebiet der Nichtkonvergenz dieser Reihe zu richtigen physikalischen Ergebnissen führt, beruht auf dem Zusammenwirken tiefer liegender mathematischer Überlegungen betr. Summierbarkeit Dirichletscher Reihen mit der Tatsache, dass in jedem materiellen Gitterstück die Gitterpunktentfernungen nur bis zu einem bestimmten (von der Grösse des Stückes abhängigen) maximalen Gitterpunkt Abstand vorkommen. Der Leser braucht hiervon für die Anwendung nur zu berücksichtigen, dass es zulässig ist, in der Zetafunktion den Wert $s = 1$ einzusetzen, auch wenn die Reihen dort nicht konvergieren. Bei den numerischen Rechnungen, auf die wir Bezug nehmen, ist nicht die Reihe, sondern der Wert der analytischen Fortsetzung jener Zetafunktion berechnet worden.

b. Die Zetafunktion des Steinsalzgitters

Z. B. divergiert die Reihe mit den Parameterwerten $x = y = z = \frac{1}{2}$ in dem wichtigen Fall des Newtonschen Potentials, $s = 1$ [14]. Dieser Fall ergibt, zunächst für solche $s > 1$, für die die nachfolgende Reihe, nach wachsendem Nenner summiert, noch konvergiert:

$$\begin{aligned} Z_{\begin{smallmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{smallmatrix}}(s) &= \sum_k \sum_l \sum_m{}' \frac{\cos \pi(k + l + m)}{(k^2 + l^2 + m^2)^{\frac{s}{2}}} \\ &= \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty}{}' \frac{(-1)^{k+l+m}}{(k^2 + l^2 + m^2)^{\frac{s}{2}}} \end{aligned}$$

Hier werden, wie man sieht, die reziproken Werte der s -ten Potenzen des Abstandes des Koordinatenanfangspunktes von den Gitterpunkten mit den Koordinaten (k, l, m) über alle Gitterpunkte des

unendlich ausgedehnten Gitters (außer dem Anfangspunkt selbst) summiert, und zwar mit einem Gewicht vom Betrage 1, das in jeder der 3 zu einander orthogonalen Gitterachsenrichtungen das Vorzeichen wechselt, wenn man um einen Gitterpunkt fortschreitet. Das ist aber die Gewichtsverteilung (Ladungsanordnung) des Steinsalzgitters.

$$Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (s)_s$$
 stellt also in einem Einheitsgitter die Summe der s -ten

Potenzen der reziproken Abstände der einzelnen Gitterpunkte vom Anfangspunkt dar mit einem Vorzeichen, das dem Vorzeichen der Ionenladung des betr. Gitterpunktes in einem Gitter vom Steinsalztyp entspricht. Mit anderen Worten: Um aus einem physikalischen Einheitsgitter (mit Gitterkonstante $a = 1$ und Ladungen ± 1), in dem die Kraftfunktion $\frac{1}{r^s}$ wirksam ist, ein Ion zu entfernen, ist die Arbeit

$$- Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (s)_s$$
 erforderlich. Bei diesem Gitter mit beliebiger Gitter-

konstante $a > 0$ und Ladungen vom Betrage e beträgt daher die Aufbauarbeit

$$(1a^*) \quad \psi_{\text{NaCl}} = \frac{e^2}{a^s} Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (s)_s.$$

Daraus ergibt sich für $s = 1$ Gleichung (1a).

c. Das CsCl-Gitter im kubischen Raumgitter

Die Gleichungen (1b) bis (1d) habe ich früher [1] [2] auf einem nichtelementaren Weg abgeleitet. Da im folgenden von Gleichung (1b) Gebrauch gemacht werden soll, soll für diese eine einfache direkte Ableitung gegeben werden, die auf der geometrischen Anordnung des CsCl-Gitters beruht.

Die Funktion $Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ x & y & z \end{vmatrix} (s)_s$ ist symmetrisch in x , y und z . Daher

$$\text{ist} \quad Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} (s)_s + Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \end{vmatrix} (s)_s + Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \end{vmatrix} (s)_s$$

$$\text{und somit} \quad 3 Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} (s)_s + Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (s)_s =$$

$$Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (s)_\delta + Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \end{vmatrix} (s)_\delta + Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \end{vmatrix} (s)_\delta + Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} (s)_\delta,$$

für $s > 3$

$$\begin{aligned} &= \sum_k \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_m' \frac{(-1)^{k+l+m}}{(k^2+l^2+m^2)^{\frac{s}{2}}} + \sum_k \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_m' \frac{(-1)^k + (-1)^l + (-1)^m}{(k^2+l^2+m^2)^{\frac{s}{2}}} \\ &= \sum_k \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_m' \frac{(-1)^{k+l+m} + (-1)^k + (-1)^l + (-1)^m}{(k^2+l^2+m^2)^{\frac{s}{2}}} \\ &= 4 \sum_{\substack{k \\ \text{gerade}}} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_m' \frac{1}{(k^2+l^2+m^2)^{\frac{s}{2}}} - 4 \sum_{\substack{k \\ \text{ungerade}}} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_m' \frac{1}{(k^2+l^2+m^2)^{\frac{s}{2}}} \end{aligned}$$

Die Richtigkeit des Schrittes von der vorletzten zur letzten Gleichungszeile erkennt man wie folgt:

1. Wenn alle 3 Werte k , l und m , gerade sind, ist jeder der 4 Summanden im Zähler der vorletzten Zeile,

$$(-1)^{k+l+m} + (-1)^k + (-1)^l + (-1)^m,$$

positiv, gleich $+1$, jeder Zähler zusammen also gleich 4. Hieraus ergibt sich die erste der beiden Reihen in der letzten Gleichungszeile

2. Wenn alle 3 Werte, k , l und m , ungerade sind, ist jeder dieser 4 Summanden negativ, gleich -1 , der Zähler zusammen also gleich -4 . Hieraus ergibt sich die zweite der beiden Reihen der letzten Gleichungszeile.

3. Wenn einer der 3 Werte, k , l oder m , ungerade ist, die anderen beiden gerade sind, z. B. (ohne Beschränkung der Allgemeinheit) k ungerade, l und m gerade, ist $(-1)^{k+l+m} = -1$; $(-1)^k = -1$; $(-1)^l = 1$; $(-1)^m = 1$, der Zähler zusammen also 0.

4. Wenn einer der 3 Werte, k , l oder m , gerade ist (z. B. k), die anderen beiden ungerade (l und m), ergibt sich $(-1)^{k+l+m} = 1$; $(-1)^k = 1$; $(-1)^l = -1$; $(-1)^m = -1$, der Zähler zusammen also ebenfalls gleich 0.

Die letzten beiden Fälle liefern daher keinen Beitrag zur Summe.

Die hierbei erhaltene Ladungsverteilung ($+1$, wenn in einem kubischen Gitter alle 3 Gitterpunktindizes gerade, -1 , wenn alle 3 Indizes ungerade sind, 0 in den übrigen Gitterpunkten) ist aber die Ladungsverteilung des CsCl-Gittertyps, wenn die Gitterkonstante a gleich der Projektion der Verbindungsgeraden eines Cs^+ -Ions mit einem benachbarten Cl^- -Ion auf eine der 3 Richtungen des kubischen Gitters ist. In diesem Sinne ist daher der nächste Abstand zweier entgegengesetzt geladener Ionen $r_{\text{CsCl}} = \text{Cs}^+ - \text{Cl}^- = a/3$. Die Gitterkonstante des reinen Cs^+ -Kationengitters beträgt $2a$, desgleichen diejenige des reinen Cl^- -Anionengitters. Mit dem so definierten Wert der Gitter-

konstanten a ergibt sich daher, zunächst für allgemeine Kraftfunktionsexponenten s , der vierfache Wert der Gitterenergie des CsCl-Gitters

$$(1b^*) \quad 4\psi_{\text{NaCl}} = \frac{e^2}{a^s} \left\{ 3Z \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{array} (s)_3 + Z \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{array} (s)_3 \right\}.$$

Mit $s = 1$ folgt hieraus Gleichung (1b) (S. 90).

Damit ist für das neutrale raumzentrierte Gitter (CsCl-Typ) der Aufbau seiner Madelungkonstanten aus 2 Zetafunktionswerten einfach nachgewiesen.

d. Die quadratische Form des CsCl-Gitters

Vorstehend wurde die Gitterenergie des CsCl-Gitters auf 2 Zetafunktionswerte mit kubischer quadratischer Form (Kugelform), $k^2 + l^2 + m^2$, zurückgeführt.

Das kubisch raumzentrierte CsCl-Gitter hat jedoch seine eigene quadratische Form, da das Gesamtgitter aus Rhomboedern aufgebaut werden kann, von denen jede Ecke mit einer Ladung $+e$, $-e$ besetzt ist, abwechselnd in jeder Rhomboederkantenrichtung, bzw. im physikalischen Einheitsgitter abwechselnd $+1$, -1 . Die Kante dieses Rhomboeders habe (siehe oben) die Länge $r = a\sqrt{3}$. Die Flächen des Rhomboeders sind Rhomben, deren Diagonalen die Längen $2a$ und $2a\sqrt{2}$ haben, wie man am räumlichen Modell unmittelbar ersieht.

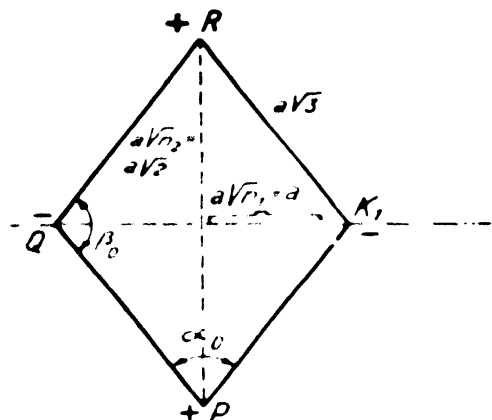


Fig. 1

gleichnamige Ionen, also Gitterpunkte in dem kubischen Gitter mit der Gitterkonstante $2a$. Diese müssen die Länge $2a\sqrt{n}$ haben, wo n eine ganze Zahl ist, die sich als Summe von 2 Quadraten ganzer Zahlen darstellen lässt, also $n = 1, 2, 4, 5, 8$. Jede Diagonale ist jedoch kürzer als die Summe zweier Kanten, also $2a\sqrt{n_j} < 2a\sqrt{3}$ ($j = 1, 2$). Daher können für n_1 und n_2 nur die Werte 1 und 2 in Frage kommen. Da aus Symmetriegründen beide Diagonalen senkrecht auf einander stehen, muss (Fig. 1) $n_1 + n_2 = 3$ sein, also $n_1 = 1$ und $n_2 = 2$ (oder umgekehrt).

Eine solche rhombische Begrenzungsfläche ergibt sich z. B. aus den 4 Eckpunkten

$(0, 0, 0)$, $(1, 1, 1)$, $(-1, 1, 1)$, $(0, 2, 2)$ (P, K_1, T, S in Fig. 4).

Die Verbindungsgerade K_1T zwischen den mittleren beiden Punkten ist die kurze Diagonale, von der Länge $2a$, die zwischen den beiden äußeren Punkten PS , die lange Diagonale, Länge $2a\sqrt{2}$. Eine angrenzende Fläche hat die Eckpunkte $(0, 0, 0)$, $(1, 1, 1)$, $(1, -1, 1)$, $(2, 0, 2)$ (P, K_1, Q, R in Fig. 1 und 4). Diese 6 Punkte nebst den beiden weite-

ren Punkten K_2 (0, 0, 2) und U (1, 1, 3) sind die Eckpunkte eines Rhomboeders, das in Fig. 4 schaubildlich dargestellt ist.

Die Körperdiagonale SQ von (0, 2, 2) nach (1, -1, 1) hat die Länge $a\sqrt{1^2+3^2+1^2} = a\sqrt{11}$. Dies ist zugleich die Länge von 7 anderen Körperdiagonalen desselben Rhomboeders.

Die 4. Körperdiagonale K_1K_2 (in Fig. 4 strich-punktiert) ergibt sich aus einem Schnitt längs zweier Kanten (Länge $a\sqrt{3}$) und zweier Flächendiagonalen je von der Länge $2a$ (Fig. 2).

In diesem Schnittparallelogramm ist die lange Diagonale gleich einer der erwähnten langen Körperdiagonalen, $a\sqrt{11}$. Daraus folgt die Länge der anderen, der kurzen Körperdiagonale: Wenn die Ecken des Parallelogramms S ,

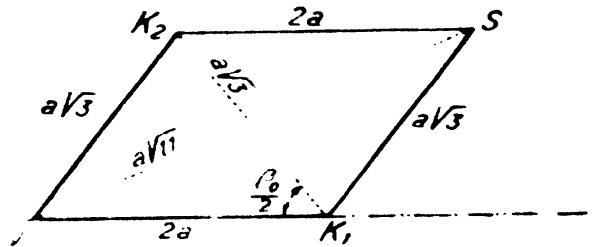


Fig. 2

K_1 , Q , K_2 die Punkte (0, 2, 2), (1, 1, 1), (1, -1, 1) und (0, 0, 2) sind, wird der erste und dritte dieser 4 Punkte S und Q , von der Diagonale der Länge $a\sqrt{11}$ verbunden (siehe oben), der zweite und vierte Punkt K_1 und K_2 (durch die kurze Diagonale KD) von der Länge

$$a\sqrt{1^2+1^2+1^2} = a\sqrt{3}.$$

Auf Grund dieser einfachen geometrischen Überlegungen soll die quadratische Form des CsCl-Gitters und zur Vorbereitung hierzu zunächst diejenige ihrer Begrenzungsfläche festgestellt werden.

Seien κ , λ , μ die ganzzahligen Indizes der Gitterpunkte des rhomboedrischen CsCl-Gitters. In der Ebene $\mu = 0$ (als Beispiel) sei die λ -Achse gegen die μ -Achse um den Winkel α_0 geneigt (Fig. 3), wo $\tan \frac{\alpha_0}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $\alpha_0 = 70^\circ 31' 44''$. Dann wird die quadratische Form q_μ gesucht, die die Gitterpunkte κ , λ in der Ebene μ konstant darstellt, so daß

$$q_\mu(\kappa, \lambda) = b_{11}\kappa^2 + b_{22}\lambda^2 + 2b_{12}\kappa\lambda$$

das Entfernungsquadrat des Anfangspunktes $\kappa = 0$, $\lambda = 0$ von dem Gitterpunkt κ , λ darstellt. Daher ist

$$\text{mit } \lambda = 0, \kappa = 1 \quad q_\mu(1, 0) = b_{11} = 3a^2,$$

$$\text{mit } \kappa = 0, \lambda = 1 \text{ ebenfalls } q_\mu(0, 1) = b_{22} = 3a^2$$

Für $\kappa = \lambda = 1$ ist:

$$q_\mu(1, 1) = b_{11} + b_{22} + 2b_{12} = 3a^2 + 3a^2 + 2b_{12} = 8a^2, \text{ also } b_{12} = a^2.$$

Die quadratische Form lautet daher $q_\mu(\kappa, \lambda) = a^2(3\kappa^2 + 3\lambda^2 + 2\kappa\lambda)$. Für $\kappa = 1$, $\lambda = -1$ ergibt sich hieraus richtig die kurze Diagonale

$$\sqrt{q_\mu(1, -1)} = 2a.$$

Entsprechend ist in dem oben durch seine Eckpunkte beschriebenen Rhomboeder für $\kappa=0$ in der λ, μ -Ebene

$$\varphi_{\kappa}(\lambda, \mu) = 3\lambda^2 + 3\mu^2 + 2\lambda\mu;$$

da jedoch in einer Rhomboeder-Ecke mit 2 spitzen Winkeln $\alpha_0 = 70\frac{1}{2}^\circ$ (siehe oben) der 3. Winkel stumpf ist, $\beta_0 = 109\frac{1}{2}^\circ$ (mit $\operatorname{tg} \frac{\beta_0}{2} = 12$, we-

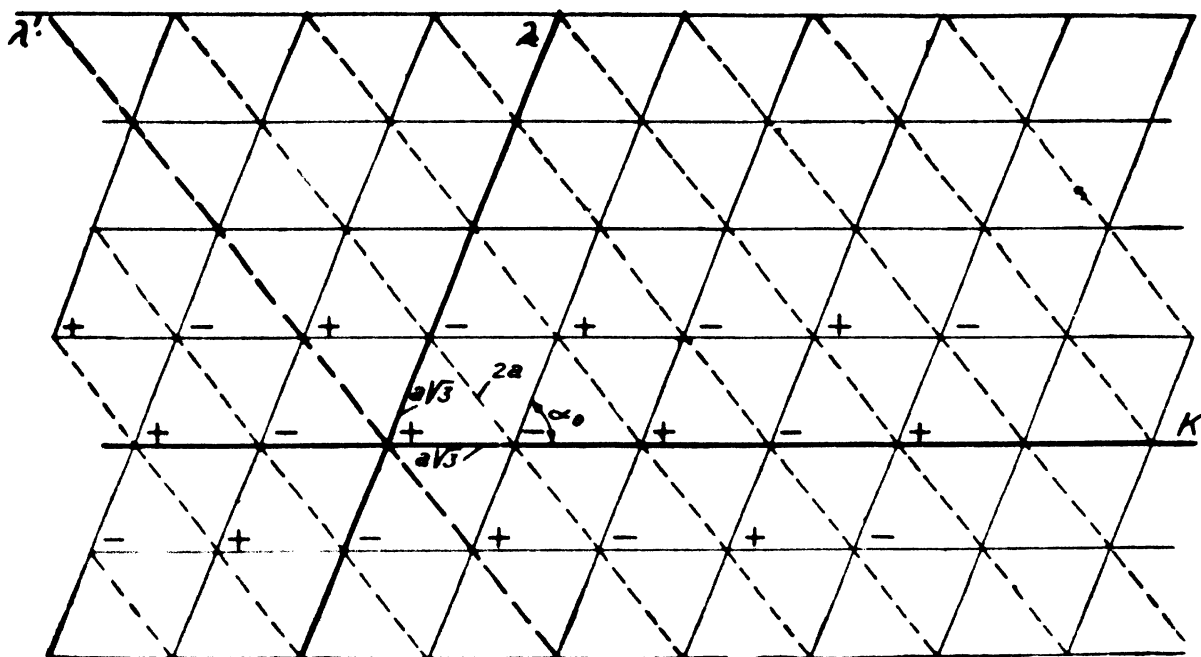


Fig. 3

gen $\alpha_0 + \beta_0 = \pi$) ist die quadratische Form für die Ebenen parallel $\lambda = 0$ im Vorzeichen des gemischten Gliedes von den vorhergehenden quadratischen Formen verschieden, nämlich $\varphi_{\lambda}(\kappa, \mu) = a^2(3\kappa^2 + 3\mu^2 - 2\kappa\mu)$. Das gemischte Glied hat hier also negatives Vorzeichen.

Diese 3 quadratischen Formen φ_{μ} , φ_{κ} und φ_{λ} zusammen ergeben für das räumliche Gitter die quadratische Form in 3 Unbestimmten

$$\varphi(\kappa, \lambda, \mu) = a^2[3(\kappa^2 + \lambda^2 + \mu^2) + 2(\kappa\lambda + \lambda\mu - \mu\kappa)].$$

Für die Körperdiagonale zum Punkt $\kappa = \lambda = \mu = 1$ hat daher die quadratische Form den Wert $\varphi(1, 1, 1) = 11a^2$, also die Diagonale selbst die Länge $\sqrt{\varphi(1, 1, 1)} = a\sqrt{11}$, in Übereinstimmung mit der früheren Rechnung.

Für die kurze Diagonale, zum Punkt $\kappa = \mu = 1, \lambda = -1$, erhält man $\varphi(1, -1, 1) = 3a^2$. Die Länge der Diagonale ergibt sich daher zu $\sqrt{\varphi} = a\sqrt{3}$, wie früher direkt erhalten.

Da die so bestimmte quadratische Form noch den Längenparameter a enthält, sei $\varphi(\kappa, \lambda, \mu) = a^2\varphi^*(\kappa, \lambda, \mu)$ mit $\varphi^*(\kappa, \lambda, \mu) =$

$= 3(\kappa^2 + \lambda^2 + \mu^2) + 2(\kappa\lambda + \lambda\mu - \mu\kappa)$, wo die quadratische Form φ^* nunmehr eine rein arithmetische Form ist, ohne Längenparameter.

Durch das Gitter ist die quadratische Form nicht eindeutig bestimmt, da auch die äquivalenten Formen dasselbe Gitter bestimmen. So ist in der Netzebene $\mu=0$ nach Fig. 3 zu demselben Punktgitter ein anderes Koordinatensystem gezeigt, mit derselben κ' -Achse, aber einer anderen zweiten Achse, λ' (gestrichelt), die gegen die κ -Achse um $180^\circ - \frac{\beta_0}{2} = 180^\circ - \left(90^\circ - \frac{\alpha_0}{2}\right) = 90^\circ + \frac{\alpha_0}{2} = 125\frac{1}{4}^\circ$ geneigt ist, mit der quadratischen Form

$$\varphi'_\mu(\kappa, \lambda') = a^2(3\kappa^2 + 4\lambda'^2 - 4\kappa\lambda').$$

Hier liegen auf der λ' -Achse nur positive Ionen. Das Grundparallelogramm dieser Form entspricht der Fig. 2 in derart gedrehter Lage, daß die strich-doppelt-punktierte Achse der Fig. 2 in die λ' -Richtung der Fig. 3 fällt.

Fig. 3a zeigt punktiert eine noch andere Lage der zweiten Achse λ'' , bei der ebenfalls, wie die λ Achse in Fig. 3, + und - Gitterpunkte abwechseln.

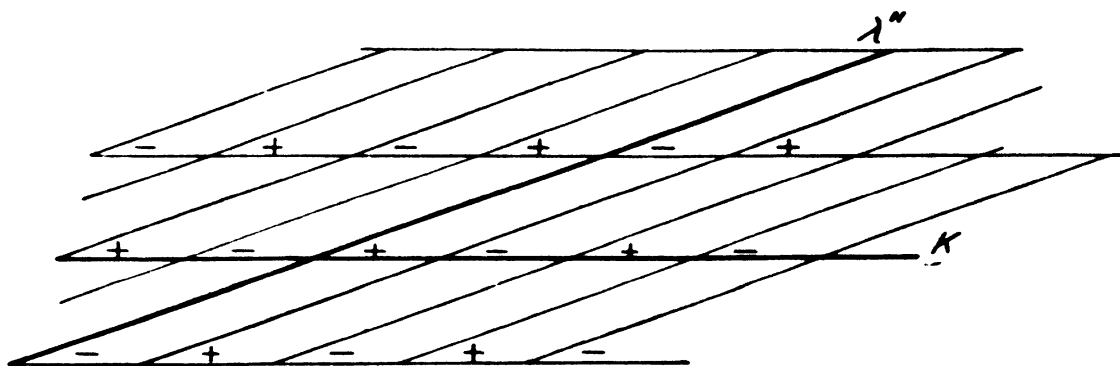


Fig. 3a

Der Inhalt einer Rhomboederfläche (Fig. 1) ist $2a\sqrt{2}$. Schneidet man ein Rhomboeder längs der in Fig. 1 strichdoppelpunktierten Geraden senkrecht zu der Fläche gemäß Fig. 1, so geht dieser Schnitt aus Symmetriegründen durch die Enden K_1K_2 der kurzen Diagonale und ergibt ein Parallelogramm gemäß Fig. 2, mit der Höhe $a\sqrt{2}$. Sei in Fig. 4 $PQRK_1$ das Rhomboeder gemäß Fig. 1, K_1QK_2S der Schnitt gemäß Fig. 2. Die Symmetrie, gemäß der diese beiden Flächen senkrecht auf einander stehen, ergibt sich in einem einfachen räumlichen Modell (evtl. aus Pappe ohne weiteres selbst zu fertigen). Daher hat jedes solche Rhomboeder das Volumen $V=4a^3$. In der Tat sieht man leicht, daß das Volumen des Rhomboeders gleich der Hälfte eines Würfels im Cs^+ -Gitter oder im Cl^- -Gitter sein muß. Diese Würfel, Kantenlänge $2a$, haben aber das Volum $8a^3$. V ist hiervon in der Tat die Hälfte.

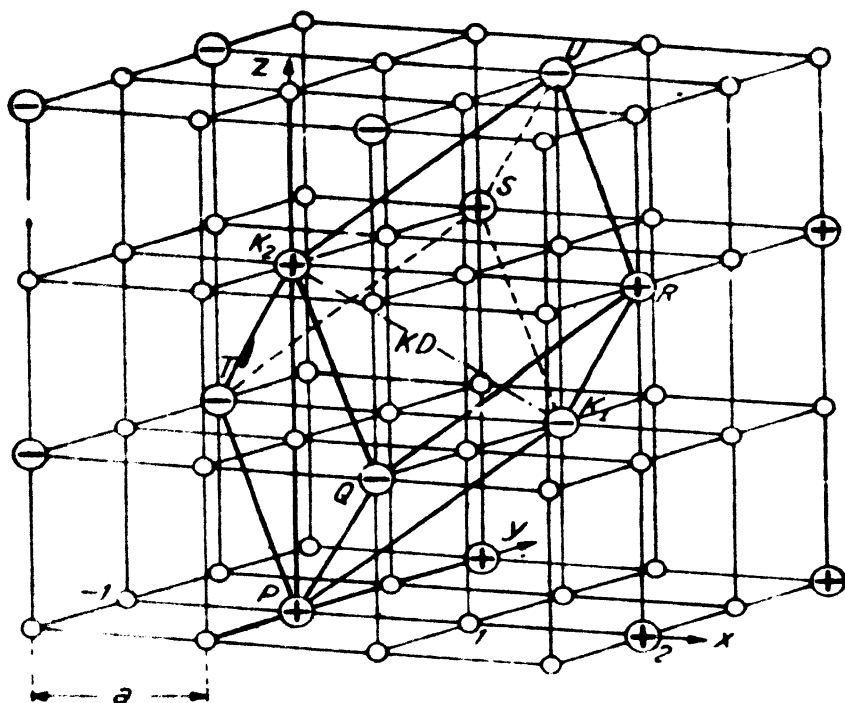


Fig. 4

e. CsCl-Gitterenergie im rhomboedrischen Gitter

Auf dieser Grundlage ergibt sich für die Gitterenergie des CsCl Gittertyps mit der Zetafunktion

$$Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (s)_{\nu^*} = \sum_{\kappa=-\infty}^{\infty} \sum_{\lambda=-\infty}^{\infty} \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} \frac{(-1)^{\kappa+\lambda+\mu}}{[3(\kappa^2 + \lambda^2 + \mu^2) + 2(\kappa\lambda + \lambda\mu - \mu\kappa)]^s}$$

die Gitterenergie des CsCl-Gittertyps

$$\psi_{\text{CsCl}} = \frac{e^2}{a^3} Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (s)_{\nu^*}.$$

Wegen (1b) ist diese Zetafunktion

$$Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (s)_{\nu^*} = \frac{3}{4} Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (s)_s + \frac{1}{4} Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (s)_s$$

Für $s=1$ erhält man die Werte:

$$Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (1)_{\nu^*} = \frac{3}{4} \pi \left(0, 0, \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{4} \pi \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

TABELLE I
Werte der Gitterenergie, ψ , für 4 reguläre Kristallgittertypen

Gittertyp	1	2	3
	ψ'		
	ψ'	ψ'	ψ'^*
NaCl	$\frac{e^2}{a}$ 1,74756 45946 33182	$\frac{e^2}{2a}$ 3,49512 91892 66364	$\frac{e^2}{r_{NaCl}}$ 1,74756 45946 33182
CsCl	$\frac{e^2}{a}$ 1,01768 07547 263	$\frac{e^2}{2a}$ 2,03536 15094 52 6	$\frac{e^2}{r_{CsCl}}$ 1,76267 47730 710
ZnS	$\frac{e^2}{a}$ 3,78292 61040 85 7 8	$\frac{e^2}{4a}$ 15,13170 44163 4 29 32	$\frac{e^2}{r_{ZnS}}$ 6,55222 02135 55 0 2
	$\frac{(2e)^2}{a}$ 0,94573 15260 214	$\frac{(2e)^2}{4a}$ 3,78292 61040 85 7 8	$\frac{(2e)^2}{r_{ZnS}}$ 1,63805 50533 888
CaF ₂	$\frac{e^2}{a}$ 2,90914 38067 69 1 2	$\frac{e^2}{4a}$ 11,63657 52270 76 6 8	$\frac{e^2}{r_{CaF_2}}$ 5,08878 48798 48 4 6

Tabelle I gibt genauere Werte der Gitterenergie ψ für 4 reguläre Kristallgittertypen.

Gitterkonstante a , die den Werten der Spalte 1 zugrunde liegt, ist im Text (S. 90) definiert. In Spalte 2 ist ein solches Vielfaches dieser Gitterkonstante a zugrunde gelegt — siehe im Nenner den Faktor von a — das die Länge des Periodizitätsabstandes in Richtung des orthogonalen Achsensystems angibt (Das ist die Gitterkonstante im Sinn einer anderen Definition).

In Spalte 3 ist r der Abstand nächstgelegener Ionen des Gitters.

Die numerischen Koeffizienten der Spalte 3 sind diejenigen, die bei Born und Huang [21] (mit 4 Dezimalstellen) als a' , die Koeffizienten von Spalte 2, die dort als a'' bezeichnet sind. (Bei ZnS die Werte aus der unteren der beiden Zeilen.)

$$\frac{3}{4} (-0,77438 \ 61414 \ 24) + \frac{1}{4} (-1,74756 \ 45946 \ 332) \\ = -1,01768 \ 07547 \ 263.$$

Da bisher kaum Zetafunktionswerte für nicht-kubische quadratische Formen berechnet worden sind, ist darauf aufmerksam zu machen, daß die quadratische Form q^* nicht symmetrisch in den Unbestimmten ist.

Die quadratische Form φ war so definiert, daß sie ganzzahlige Koeffizienten aufweist. In mancher Hinsicht gestattet eine quadratische Form, deren rein quadratischer Bestandteil $x^2 + \lambda^2 + \mu^2$ den Koeffizienten 1 hat, einen besseren Vergleich mit der Kugelform. Daher setze ich

$$\varphi_{\text{CsCl}}(x, \lambda, \mu) = \frac{1}{3} q^*(x, \lambda, \mu) \text{ oder}$$

$$\varphi_{\text{CsCl}}(x, \lambda, \mu) = x^2 + \lambda^2 + \mu^2 + \frac{2}{3} (x\lambda + \lambda\mu - \mu x), \text{ so daß}$$

$$\varphi_{\text{CsCl}} = \frac{r^2}{r_{\text{CsCl}}} Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (s)_{\varphi_{\text{CsCl}}}, \text{ wo } r_{\text{CsCl}} = a \sqrt{3} \text{ war.}$$

$$\text{Dabei ist } Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (s)_{\varphi_{\text{CsCl}}} = 3^{-s} Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (s)_{\varphi}, \text{ für } s = 1$$

$$Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (1)_{\varphi_{\text{CsCl}}} = -1,76267 \ 47730 \ 710.$$

Nachdem nunmehr außer der Gitterenergie des Steinsalzgitters φ_{NaCl} , auch diejenige des CsCl-Typs, φ_{CsCl} , durch genau eine Zetafunktion dargestellt werden kann, deren Wert numerisch sehr genau bekannt ist, erhalten die eingangs bewiesenen Gleichungen (II) und (III), die die Gitterenergie von ZnS und CaF₂ durch diejenige von NaCl und CsCl darstellen, eine weitere Bedeutung. Numerische Werte siehe die letzten Zeilen der nachfolgenden Tabelle 1.

ANHANG

ÜBER NUMERISCHE BERECHNUNGEN VON ZETA FUNKTIONSWERTEN

1. Vorbemerkung

Die Herleitung der nachstehend angewandten Gleichungen zur Berechnung von Zetafunktionswerten wurde den Rahmen dieser Zeitschrift wohl überschreiten, wenn sie noch nötig wäre [1] [2]. Dagegen besteht sehr gut die Möglichkeit, die mit diesen Gleichungen durchgeführten numerischen Rechnungen zu erläutern, sowie einige Kunstgriffe zu erwähnen, die den Rechnungsgang wesentlich vereinfacht haben, zugleich als Beispiel für etwas von anderer Seite durchzuführende ähnliche Rechnungen. Den dabei auftretenden einfachen Sätzen der elementaren Zahlentheorie (betr. Zerlegung in Summen von Quadraten) entsprechen jeweils gewisse Eigenschaften des Raumgitters.

In diesem Anhang handelt es sich stets um Zetafunktionen dritter Ordnung mit rein quadratischer Form (Kugelform), so daß der Index δ (vergl. Abschn. IIa S. 94) weggelassen werden kann.

1. Die Werte von $Z \begin{smallmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ & & 2 \end{smallmatrix} (1)$ und $Z \begin{smallmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ & 2 & 2 \end{smallmatrix} (1)$ wurden auf demselben Wege auf 13 Dezimalstellen berechnet, auf dem früher bereits [15] der Wert von $Z \begin{smallmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{smallmatrix} (1)$ auf 15 Dezimalstellen berechnet wurde.

Als Ausgang diene wiederum eine frühere Darstellung [2a] der Funktion $Z \begin{smallmatrix} 0 & 0 & 0 \\ x & y & z \end{smallmatrix} (1)$, sofern x, y und z nicht alle zugleich ganzzahlig sind:

$$H(x, y, z) = Z \begin{smallmatrix} 0 & 0 & 0 \\ x & y & z \end{smallmatrix} (1) = H^{(1)}(x, y, z) + H^{(2)}(x, y, z), \text{ wobei}$$

$$H^{(1)}(z_1, z_2, z_3) = \frac{1}{\pi} \sum_{k_1=-\infty}^{\infty} \sum_{k_2=-\infty}^{\infty} \sum_{k_3=-\infty}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\tau^2} R_{k-z}^2}}{R_{k-z}^2} - \frac{2\tau}{\pi} \text{ mit}$$

$$R_{k-z}^2 = (k_1 - z_1)^2 + (k_2 - z_2)^2 + (k_3 - z_3)^2 \text{ und}$$

$$H^{(2)}(z_1, z_2, z_3) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - F(\tau \sqrt{n})}{\sqrt{n}} \sum_{k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 = n} \cos 2\pi (k_1 z_1 + k_2 z_2 + k_3 z_3).$$

Hierbei bedeutet

$$F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy$$

das Gaußsche Fehlerintegral, also

$$1 - F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-y^2} dy.$$

Die in den vorstehenden Gleichungen auftretende Größe τ , der Trennstellenparameter, bedarf näherer Erläuterung (siehe nachfolgende Ziff. 2). Ferner ist es zweckmäßig und führt zu wesentlichen Vereinfachungen der Rechnungen, auch die Größe R_{k-z}^2 , ein Entfernungsquadrat im Raumgitter, die bei $H^{(1)}$ sowohl im Exponenten der Exponentialfunktion als auch im Nenner auftritt, einer näheren Betrachtung zu unterziehen (siehe nachfolgende Ziff. 3).

2. Wahl des Trennstellenparameters

$II^{(1)}$ und $II^{(2)}$ hängen je auch von τ ab. Ihre Summe ist jedoch von der speziellen Wahl von $\tau > 0$ unabhängig. Daher kann dies willkürlich gewählt werden. Je kleiner τ ist, um so schlechter konvergiert die Reihe für $II^{(2)}$, je größer, um so schlechter die für $II^{(1)}$.

Bei den Berechnungen von 1922 [1][2] wurde in der Hauptsache mit $\tau = \frac{\pi}{3}$, daneben mit $\tau = \frac{\pi}{2}$, zum Teil auch mit $\tau = \pi$ gerechnet. Dies ergab im Zähler der dreifachen Summe von $II^{(1)}$ Exponentialfunktionswerte mit rationalen Exponenten. Das erleichterte die Benutzung der damals vorhandenen Tafeln. Für die neueren Berechnungen mit größerer Stellenzahl mußte man sich noch mehr den vorhandenen Tafeln anpassen. Hier erwiesen sich zunächst inzwischen erschienene Tafeln für e^{-x} mit einfachem rationalem x als nützlich [16]. Später wurden in der Abt. angewandte Mathematik der Universität Greifswald vollständige Tafeln für $e^{-\frac{\pi}{10}n}$ für ganzzahlige $0 < n < 200$ mit etwa 17 Dezimalstellen berechnet.

Mit dieser Tafel gelangt man leicht auf die bei den jetzigen Rechnungen benötigten Werte, wenn man $\tau = \frac{1}{2}\pi$ oder $\tau = \pi$ setzt. Mit einem anderen Parameter $\omega = \frac{\tau^2}{\pi}$ ergibt dies $\omega = 1$ bzw. 2. Die bei solchen Werten der Trennstelle auftretenden Werte des Fehlerintegrals wurden auf 15 Dezimalstellen besonders berechnet [17]. Dadurch ergibt sich eine Schranke der mit diesen Hilfwerten erreichbaren Genauigkeit der Zetafunktionswerte.

3. Die Entfernungsquadrate R_{k-z}^2

R_{k-z}^2 ist das Quadrat der Entfernung des Punktes (z) mit den Koordinaten z_1, z_2, z_3 von dem einzelnen Gitterpunkt (k) mit ganzzahligen Koordinaten k_1, k_2, k_3 .

Bei festem (z) tritt also jeweils nur eine abzählbare Folge von Werten R_{k-z}^2 auf, von denen nur die ersten, d. h. für kleine (k), explicite berechnet zu werden brauchen, da für größere (k), also größere R^2 , die Exponentialfunktion so klein wird, daß eine allgemeine Restgliedabschätzung [18] ausreicht.

In folgendem werden die 4 Fälle, die auftreten, wenn die z_j gleich Null oder $\frac{1}{2}$ sind, einzeln behandelt.

a)
$$z_1 = z_2 = z_3 = \frac{1}{2}$$

ergibt

$$4R_{k-\frac{1}{2}}^2 = (2k_1 - 1)^2 + (2k_2 - 1)^2 + (2k_3 - 1)^2.$$

Dies ist die Summe dreier Quadrate ungerader Zahlen, also von der

Gestalt $8n+3$, wenn n im folgenden eine nichtnegative ganze Zahl bedeutet.

Umgekehrt treten bei einer derartigen Darstellung von $4R_{k-1}^2$, alle möglichen Darstellungen solcher Zahlen von der Gestalt $8n+3$ als Summe dreier Quadratzahlen auf, wenn k_1 , k_2 und k_3 unabhängig voneinander alle ganzen Zahlen $\left(\begin{smallmatrix} < \\ > \end{smallmatrix} 0 \right)$ durchlaufen (da die Zahl $8n+3$ als Summe dreier Quadratzahlen dargestellt, stets die Summe dreier ungerader Zahlen sein muß).

Wenn die Tripel ganzer Zahlen (k) alle Gitterpunkte des unendlich ausgedehnten Raumgitters durchlaufen, tritt daher jede dieser Zahlen $8n+3$ genau so oft auf, wie sich die Zahl $8n+3$ als Summe dreier Quadratzahlen darstellen läßt. Die Anzahl ist daher $r_3(8n+3)$, wenn $r_3(l)$ die Anzahl der Darstellungsmöglichkeiten der natürlichen Zahl l als Summe dreier Quadratzahlen bedeutet, d. h. im Einheitsgitter die Anzahl der Gitterpunkte auf einer Kugelfläche von Radius \sqrt{l} um einen Gitterpunkt als Mittelpunkt (z. B. $r_3(1) = 6$, weil $1 = (+1)^2 + 0^2 + 0^2 = 0^2 + (+1)^2 + 0^2 = 0^2 + 0^2 + (+1)^2$).

Für die Durchführung der Rechnung bedeutet dies auf Grund einfacher zahlentheoretischer Überlegung gewonnene Resultat, daß bei diesen Berechnungen jede Zahl $8n+3$ genau $r_3(8n+3)$ mal in der Gestalt $4R_{k-1}^2$ vorkommt, eine wesentliche Vereinfachung.

Im Kristallgitter besagt dies, daß bei einem unendlich ausgedehnten CsCl-Gitter mit der Gitterkonstante a (Fig. 4) auf jeder Kugelfläche um ein Cs^+ -Ion als Mittelpunkt mit einem Radius $a\sqrt{8n+3}$ ($n = 0, \text{ ganz}$) $r_3(8n+3)$ Cl^- -Ionen liegen, während umgekehrt alle Cl^- -Ionen auf Kugelflächen mit Radien $a\sqrt{8n+3}$ ($n = 0, \text{ ganz}$) um irgend ein festes Cs^+ -Ion als Mittelpunkt liegen. (Dieselbe Bemerkung gilt selbstverständlich aus Symmetriegründen auch bei Vertauschung der Rollen der Cs^+ - und Cl^- -Ionen).

Daher nimmt im vorliegenden Fall die erste Teilsumme des gesuchten Zetafunktionswertes mit $R_{k-1}^2 = \frac{1}{4}(8n+3)$ unter Berücksichtigung der vorstehend errechneten Häufigkeit des Auftretens dieser einzelnen Werte die Gestalt an

$$\begin{aligned} H^{(1)}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) &= \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} r_3(8n+3) \frac{e^{-\frac{\pi^2}{4}(8n+3)}}{8n+3} - 2 \frac{1}{\sqrt{\pi}} \\ &= \frac{4}{\pi} e^{-\frac{3}{4}\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r_3(8n+3)}{8n+3} e^{-2n\pi^2} - 2 \frac{1}{\sqrt{\pi}} \end{aligned}$$

N. B. Dieselbe zahlentheoretische Funktion $r_3(l)$ tritt auch bei Berechnung der 2. Summe, $H^{(2)}$, auf, denn für $z_1 = z_2 = z_3 = \frac{1}{2}$ ist $\cos 2\pi(k_1 z_1 + k_2 z_2 + k_3 z_3) = \cos \pi(k_1 + k_2 + k_3) = (-1)^{k_1 + k_2 + k_3}$.

Diese Größe hat den Wert $+1$ oder -1 je nachdem, ob die Summe $k_1 + k_2 + k_3$ gerade oder ungerade ist. Dieses ist aber genau dann der Fall, wenn auch die Summe der Quadrate ihrer Summanden gerade oder ungerade ist, d. h.

$$(-1)^{k_1+k_2+k_3} = (-1)^{k_1^2+k_2^2+k_3^2} = (-1)^n;$$

denn jedes dieser \cos -Glieder in $II^{(2)}$ sollte mit denjenigen Gliedern zusammengefaßt werden, deren Quadratsumme $k_1^2 + k_2^2 + k_3^2$ denselben Wert n hat, für die also der Gitterpunkt (k) auf derselben Kugeloberfläche mit Radius \sqrt{n} um den Anfangspunkt liegt.

Daher ist die \cos -Summe für $z_1 = z_2 = z_3 = \frac{1}{2}$

$$\sum_{k_1^2+k_2^2+k_3^2=n} \cos \pi(k_1+k_2+k_3) = \sum_{k_1^2+k_2^2+k_3^2=n} (-1)^{k_1^2+k_2^2+k_3^2} = \sum_{k_1^2+k_2^2+k_3^2=n} (-1)^n = (-1)^n r_3(n).$$

Also ergibt sich

$$II^{(2)}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n r_3(n) \frac{1 - F(\tau | n)}{n}$$

b) Mit $z_1 = z_2 = 0, z_3 = \frac{1}{2}$

ist $4R_{k-z}^2 = (2k_1)^2 + (2k_2)^2 + (2k_3 - 1)^2 = 4n + 1.$

Jede ganze Zahl der Gestalt $4n+1$, die sich als Summe von 3 Quadratzahlen darstellen läßt, muß dabei die Summe von 2 Quadraten gerader und einem Quadrat einer ungeraden Zahl sein. Wenn mehrere wesentlich verschiedene Darstellungen derselben Zahl existieren (z. B. $9 = 0^2 + 0^2 + 3^2 = 2^2 + 2^2 + 1^2$) ist jede solche Darstellung die Summe zweier Quadrate gerader Zahlen und eines Quadrates einer ungeraden Zahl.

Jedoch treten bei dieser Darstellung von R_{k-z}^2 als Summe dreier Quadrate, was die Reihenfolge der Summanden betrifft, nicht alle Darstellungsmöglichkeiten der Zahl $4n+1$ auf, sondern nur ein Drittel davon, nämlich nur, wenn $(2k_3-1)$ ungerade Zahlen sind, nicht jedoch wenn $(2k_1-1)$ oder $(2k_2-1)$ ungerade sind, sofern ich die Funktion

$$Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} (1) \text{ berechne mit } z_1 = z_2 = 0 \text{ und } z_3 = \frac{1}{2}.$$

$$\text{Zwar ist } Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \end{vmatrix} (1) = Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \end{vmatrix} (1) = Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} (1),$$

jedoch muß man bei einer Berechnung mit einem festen $z_j = \frac{1}{2}$

rechnen, während gleichzeitig die beiden anderen $z_j=0$ sind. Daher tritt die ungerade Zahl $4n+1$ bei diesen Berechnungen insgesamt (nur) $\frac{1}{3} r_3(4n+1)$ mal in der Gestalt $4R_{k-z}^2$ auf.

Die rechnerischen Folgerungen hieraus werden in Ziff. 4 gezogen.

c) Mit $z_1=0, z_2=z_3=\frac{1}{2}$

ist $4R_{k-z}^2 = (2k_1)^2 + (2k_2-1)^2 + (2k_3-1)^2 = 4n+2$.

Jede Darstellung einer Zahl $4n+2$ als Summe von 3 Quadratzahlen muß daher die Summe zweier Quadrate ungerader Zahlen und eines Quadrates einer geraden Zahl sein (denn damit die Summe der 3 Quadrate eine gerade Zahl ist, müssen ungerade Zahlen in gerader Anzahl vorkommen, also zweimal oder garnicht. In letzterem Falle hätte man aber die Summe der Quadrate von 3 geraden Zahlen, die wie jedes Quadrat einer geraden Zahl durch 4 teilbar ist, also nicht die Gestalt $4n+2$ haben kann).

Im vorliegenden Fall wurde ohne Beschränkung der Allgemeinheit $z_1=0$ genommen, die anderen beiden $z_j=\frac{1}{2}$ ($j=2$ und 3). Die gleiche Anzahl der Darstellungsmöglichkeiten für $4n+2$ gibt sich mit $z_2=0$ und mit $z_3=0$. Daher entfällt auf jeden einzelnen dieser Fälle, insbesondere also auch auf den speziell betrachteten Fall $z_1=0$, nur ein Drittel aller möglichen Darstellungen der Zahl $4n+2$ als Summe von 3 Quadraten. Jede solche Zahl $4n+2$ tritt somit bei dieser Berechnung insgesamt (nur) $\frac{1}{3} r_3(4n+2)$ mal in der Gestalt $4R_{k-z}^2$ auf.

Daher ist

$$H^{(1)}\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} r_3(4n+2) \frac{e^{-\frac{\pi^2}{4}(4n+2)}}{4n+2} - \frac{2\tau}{\pi}$$

$$= \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{\pi} e^{-\frac{\pi^2}{4}} \sum_{n=0}^{\infty} r_3(4n+2) \frac{e^{-\frac{\pi^2}{4}n}}{2n+1} - \frac{2\tau}{\pi}$$

d) $z_1=z_2=z_3=0$.

Wenn alle z_j ganzzahlig sind, z. B. $z_j=0$ ($j=1,2,3$), verschwindet bei der früher angegebenen Formel für $H^{(1)}$ eins der Entfernungsgquadrate R_k^2 , die auch im Nenner auftreten. Dieses Glied ist wegzulassen (was bei der früheren Formel bereits durch einen Strich an der dreifachen Summe zum Ausdruck gebracht wurde).

Dafür tritt ein weiteres Glied auf [19], sodaß man insgesamt erhält

$$Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} (1) = -\frac{1}{\omega} - 2\sqrt{\omega} + \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} r_3(n) \frac{e^{-\frac{\pi}{\omega}n}}{n} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1-F(\sqrt{\pi n \omega})}{\sqrt{n}} r_3(n),$$

indem man wiederum die Funktion $r_3(l)$ einführt.

Die ersten beiden Glieder, die algebraisch von ω abhängen, nehmen ihr Maximum, -3 , für $\omega=1$ an. Bei diesem Wert des Trennstellenparameters hat daher die Summe der beiden unendlichen Reihen, die beide aus positiven Gliedern bestehen, ihren kleinsten Wert, was für die Durchführung der numerischen Rechnungen zweckmäßig ist. Mit diesem Wert wurde daher eine Rechnung durchgeführt, eine andere mit $\omega=2$.

4. Berechnung von $Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} (1)$

Von besonderem Interesse im Rahmen dieser Arbeit ist

$$Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} (1) = H^{(1)}\left(0, 0, \frac{1}{2}\right) = H^{(1)}\left(0, 0, \frac{1}{2}\right) + H^{(2)}\left(0, 0, \frac{1}{2}\right).$$

Hierbei war nach Ziff. 1, mit $\tau = \frac{1}{2}\pi\omega > 0$:

$$H^{(1)}\left(0, 0, \frac{1}{2}\right) = \frac{4}{\pi} \sum_{k_1=-\infty}^{\infty} \sum_{k_2=-\infty}^{\infty} \sum_{k_3=-\infty}^{\infty} e^{\frac{\pi}{4\omega} 4R_{k-z}^2} - 2\frac{1}{\omega},$$

(mit $4R_{k-z}^2 = 4n+1$ nach Ziff. 3b:)

$$\begin{aligned} & \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{3} r_3(4n+1) \cdot \frac{e^{-\frac{\pi}{4\omega}(4n+1)}}{4n+1} - 2\frac{1}{\omega} \\ & - \frac{4}{\pi} \cdot e^{-\frac{\pi}{4\omega}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{3} r_3(4n+1) \frac{1}{4n+1} \cdot e^{-\frac{\pi}{\omega}n} - 2\frac{1}{\omega} \end{aligned}$$

(mit $\omega = 1$)

$$= \frac{4}{\pi} \cdot e^{-0,25\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{3} \cdot r_3(4n+1) \frac{1}{4n+1} - e^{-\pi} - 2.$$

Die unendliche Reihe ist in Tabelle 2, Spalte 1—5, berechnet. Mit

$$\frac{1}{\pi} \cdot e^{-\frac{\pi}{4}} = 0,14512 \ 96135 \ 56044 \ 8715$$

erhält man hieraus $H^{(1)}\left(0, 0, \frac{1}{2}\right) = -0,79758 \ 93864 \ 94223 \ 2 \pm 4$

Für $H^{(2)}\left(0, 0, \frac{1}{2}\right) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - F(\frac{1}{2}\pi n\omega)}{\frac{1}{2}\pi n} \sum_{k_1^2+k_2^2+k_3^2=n} (-1)^k$ ergibt sich mit

TABELLE 2

Berechnung der in $I^{(0)}(0, 0, \frac{1}{2})$ auftretenden Reihe

1	2	3	4	5	6
n	$4n+1$	$r_3(4n+1)$	$e^{-\pi n}$	$r_3(4n+1)$ $4n+1$	$\sum_{k_1^2+k_2^2+k_3^2=n} (-1)^{k_3}$
0	1	6	1	2	1
1	5	24	0,04321 39182 63772 25	0,06914 22692 22035 6	2
2	9	30	0,00186 74427 31707 99	0,00207 49363 68564 4	4
3	13	24	0,00008 06995 17570 30	0,00004 96612 41581 7	-8
4	17	48	0,00000 34873 42356 18	0,00000 32822 04570 5	6
5	21	48	0,00000 01507 01727 54	0,00000 01148 20363 8	8
6	25	30	0,00000 00065 12412 14	0,00000 00026 04964 9	-8
7	29	72	0,00000 00002 81426 85	0,00000 00002 32905 0	0
8	33	48	0,00000 00000 00000 12161 56	0,00000 00000 05896 5	12
9	37	24	0,00000 00000 00000 00525 55	0,00000 00000 00113 6	10
10	41	96	0,00000 00000 00000 00022 71	0,00000 00000 00017 7	8
11	45	72	0,00000 00000 00000 00000 98	0,00000 00000 00000 5	-24
			$\sum_{n=0}^{11} \frac{1}{3} r_3(4n+1) e^{-\pi n}$	$= 2,07127 02667 01014 2$	$\pm 5,5$
0			$\sum_{n=12}^{\infty} \frac{1}{3} r_3(4n+1) e^{-\pi n}$	$= 0,00000 00000 00000 1$	
			$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{3} r_3(4n+1) e^{-\pi n}$	$= 2,07127 02667 01014 25$	± 60
			$\frac{r_3(l)}{l}$	6	

*) Restabschätzung nach [18] wegen 0

$$0 < \sum_{n=12}^{\infty} \frac{1}{3} r_3(4n+1) e^{-\pi n} = 2 \sum_{n=12}^{\infty} e^{-\pi n} - 2 e^{-12\pi} < 2 \cdot \frac{4241 \cdot 10^{-20}}{1-0,044} < 2,045 \cdot 10^{-16} < 0,9 \cdot 10^{-16} < 1 \cdot 10^{-16}$$

$\omega = 1$ [17] und den in Tabelle 2, letzte Spalte, zusammengestellten Summenwerten:

$$H^{(2)}\left(0, 0, \frac{1}{2}\right) = 0,02320 \ 32450 \ 702304, \\ \pm 216$$

insgesamt also

$$Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} (1) = -0,77438 \ 61414 \ 239928, \\ \pm 22$$

Auf 18 Dezimalstellen gerundet ist dieser Wert, desgl. die entsprechend berechneten anderen Zetafunktionswerte, in Ziff. 1a der Zusammenfassung übernommen worden. Die genaueren Fehlerschranken für diese Werte finden sich bei der Kontrollrechnung im folgenden Abschnitt

5. Überprüfung der numerischen Werte

Zwischen diesen 4 Größen besteht die Funktionalgleichung [20]

$$H\left(0, 0, \frac{1}{2}\right) + H\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{3} H\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = H(0, 0, 0).$$

Wenn man diese Werte einsetzt, ergibt sich

$$\begin{aligned} H\left(0, 0, \frac{1}{2}\right) &= -0,77438 \ 61414 \ 2 \overset{3971}{\underset{4015}{}} \\ + H\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) &= -1,48038 \ 98065 \ 12 \overset{178}{\underset{222}{}} \\ + \frac{1}{3} H\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) &= -0,58252 \ 15315 \ 44394 \\ &= -2,83729 \ 74794 \ 80 \overset{542}{\underset{631}{}} \end{aligned}$$

in bester Übereinstimmung mit dem Wert

$$H(0, 0, 0) = -2,83729 \ 74794 \ 806 \overset{1}{\underset{8}{}}.$$

Diese numerischen Berechnungen wurden im mathematischen Praktikum der Universität Greifswald ausgeführt unter besonderer Mitwirkung meines Assistenten, Herrn J. Krolow.

Eingegangen am 13. 4. 1956

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

1. O. Emersleben. Gitterpotentiale und Zetafunktionen, Diss. Göttingen 1922.
2. O. Emersleben. Zetafunktionen und elektrostatische Gitterpotentiale, I, II. *Physik. Z.* **24**, 73–80, 97–104 (1923).
- 2a. A. a. O. [2], Teil II, Gleichungen (3), (3.1) und (3.2).
3. O. Emersleben. Das Darcysche Filtergesetz, *Physik. Z.* **26**, 601–610 (1925)

4. O. E m e r s l e b e n. Anwendungen neuerer mathematischer Ergebnisse in der makromolekularen Chemie der Faserstofftechnik, I, II. Wiss. Annalen 3 138—147, 242—253 (1954).
5. O. E m e r s l e b e n. Über eine doppeltperiodische Parallelströmung zäher Flüssigkeiten. Vortrag Jahrestagung Ges. f. angew. Math. Mech. (GAMM), München, 21. 4. 1954. Vgl. hierzu:
 - a) Programm und Vortragsauszüge wiss. Jahrestagung. Ges. f. angew. Math. Mech. (GAMM), München 1954, S. 20,
 - b) Physik. Verh. 5, 16—17 (1954),
 - c) Z. angew. Math. Mech. 35, 156—160 (1955).
6. O. E m e r s l e b e n. Über Funktionalgleichungen zwischen Epsteinschen Zetafunktionen mit verschiedenen Werten der „unteren“ Parameter, Vortrag Int. Math. Kongr. Amsterdam, 9. 9. 54. Vgl. hierzu:
 - a) Proc. Int. Congr. Math. Amsterdam, 1954, Vol. I, Groningen und Amsterdam 1957, S. 452—453.
 - b) Über Summen Epsteinscher Zetafunktionen regelmässig verteilter „unterer“ Parameter, Math. Nachr. 13, 59—72 (1955).
7. F. B e r t a u t. Sur les relations linéaires entre constantes de Madelung, C. R. Acad. Sci., Paris. 239, 234—235 (1954).
Vgl. auch mein Referat hierüber Zbl. Math. 56, 451 (1955).
8. P. E p s t e i n. Zur Theorie allgemeiner Zetafunktionen, I u. II. Math. Annalen 56, 615—644 (1903) u. 63, 205—216 (1906). Ich schliesse mich im wesentlichen der Bezeichnung der ersten Arbeit von Epstein an, insbesondere auch hinsichtlich der Variablen s.
- 9a. M. B o r n. Über elektrostatische Gitterpotentiale, Z. Physik 7, 124—140 (1921).
- 9b. Numerische Werte des Grundpotentials: E m e r s l e b e n, a. a. O. [2] Tabelle I. mit geringerer Stellenzahl auch bei M. B o r n, Atomtheorie des festen Zustandes (=Dynamik der Kristallgitter, 2. Aufl.) Leipzig 1923, S. 782.
- 10a. Gleichungen (2) und (2,1) wurden u. a. bereits auf der Tagung in München (vgl. [5]) einem grösseren Hörerkreis vorgetragen unter Vergleich der Werte von (2,1) mit den früher — a. a. O. [2] — von mir berechneten numerischen Werten. Siehe a. a. O. [5c] S. 160 (Abschn. IV).
- 10b. Ferner wurde Gl. (2,1) am 20. 5. 1954 in Dresden auf der Chemiedozententagung vorgetragen im Rahmen der Frage „Mit welcher Genauigkeit benötigt man die Madelungkonstante eines Kristalls beispielsweise vom Steinsalzgitter?“ Der Vortrag ist abgedruckt Z. physik. Chem. 204, 43—55 (1955). Siehe dort insbes. die Gleichungen S. 55 und die Darstellung S. 54.
- 10c. Siehe auch a. a. O. [6b], Gl. (4).
11. Man beachte, dass die Summe der Koeffizienten der Grundpotentialwerte in Gl. (1a) und (1b) gleich 1 ist, in Gl. (1c), weil Zn und S zweiwertig sind, gleich 4. Die letztgenannten und ähnliche Beziehungen gehen nach Anwendung der Gl. (2,1), also in Gl. (2c), verloren.
12. O. E m e r s l e b e n. Der Wert der Madelungkonstanten des Steinsalzgitters, Wiss. Z. Univ. Greifswald, math.-nat. Reihe, 3, 607—617 (1954).
13. O. E m e r s l e b e n. Wie wirkt sich eine Häufung gleichnamiger Ionen an der Oberfläche neutraler Ionengitter auf die Koeffizienten der Gitterenergieentwicklung aus I. Teil. Z. physik. Chem. 204, 121—130 (1955).
14. Elementaren Beweis siehe O. E m e r s l e b e n, Über die Konvergenz der Reihen Epsteinscher Zetafunktionen, Math. Nachr. 4, 468—480 (1951), § 2.
15. O. E m e r s l e b e n. Die elektrostatische Gitterenergie endlicher Stücke heteropolarer Kristalle, Z. physik. Chem. 199, 170—190 (1952), insbes. S. 179 Anm. 7.
16. K. H a y a s h i. Tafeln der Besselschen, Theta-, Kugel- und anderer Funktionen Berlin 1930, insbesondere Tafel VIII.
Bei Benutzung dieser Tafeln ist zu beachten, dass der Wert für π in der Tafel für $\frac{\pi^x}{x!}$ für $x=1$ in der 20. Dezimalstelle unrichtig ist; anstelle der 8 muss eine 6 stehen.

17. O. E m e r s l e b e n. Numerische Werte des Fehlerintegrals für $\sqrt{n\pi}$, Z. angew. Math. Mech. **31**, 393—394 (1951).
18. Etwa nach O. E m e r s l e b e n. Anwendungen zahlentheoretischer Abschätzungen bei numerischen Rechnungen, Z. angew. Math. Mech. **33**, 265—268 (1953).
19. Vgl. a. a. O. [2] Teil I in Gleichung (19) das durch 2 Striche (") bezeichnete Glied.
20. A. a. O. [6b] S. 72. Tabelle 2a.
21. M. B o r n u. K. H u a n g. Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford 1954. Appendix II. S. 387.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Grundlage der numerischen Werte für die Gitterenergie (siehe nächste Ziffer) sind gewisse Werte Epsteinischer Zetafunktionen für $s=1$ (d. h. für Newtonsches Potential), die teilweise mit größerer Genauigkeit als bisher bekannt berechnet wurden.

a. Zetafunktionswerte für kubische quadratische Formen $k^2+l^2+m^2$ oder Bornsches Grundpotential

$$Z \begin{smallmatrix} 0 & 0 & 0 \\ x & y & z \end{smallmatrix} \Big| (1)_s = \Pi(x, y, z),$$

$$\Pi\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = -1,74756 \ 45946 \ 33182$$

$$\Pi\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = -1,48038 \ 98065 \ 122$$

$$\Pi\left(0, 0, \frac{1}{2}\right) = -0,77438 \ 61414 \ 240$$

$$\Pi(0, 0, 0) = -2,83729 \ 74794 \ 80\frac{6}{7}.$$

b. Zetafunktionen des CsCl-Rhomboeders.

$$Z \begin{smallmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{smallmatrix} (1)_{\varphi_{\text{CsCl}}} = -1,76267 \ 47730 \ 710$$

mit $\varphi_{\text{CsCl}} = k^2 + l^2 + m^2 + \frac{2}{3} (kl + lm - mk)$

oder, mit ganzzahliger quadratischer Form.

$$\varphi^* = 3(k^2 + l^2 + m^2) + 2(kl + lm - mk),$$

$$Z \begin{smallmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ \frac{2}{2} & \frac{2}{2} & \frac{2}{2} \end{smallmatrix} (1)_{\varphi^*} = -1,01768 \ 07547 \ 263$$

2. Gitterenergien

Die Gitterenergie pro Ionenpaar beträgt bei Kristallen vom Steinsalztyp:

$$\psi_{\text{NaCl}} = -\frac{e^2}{a} H\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)^*.$$

Hierbei ist die Gitterkonstante $a = a_{\text{NaCl}} = r_{\text{NaCl}}$ gleich dem kürzesten Abstand zwischen verschiedenen Ionen des Gitters.

$$\begin{aligned} \text{CsCl-Typ: } \psi_{\text{CsCl}} &= -\frac{e^2}{a} \left[\frac{3}{4} H\left(0, 0, \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{4} H\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \right]^* \\ &= -\frac{e^2}{a} Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (1)_{\psi}^* \\ &= -\frac{e^2}{r_{\text{CsCl}}} Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (1)_{\psi_{\text{CsCl}}}^{**}. \end{aligned}$$

Dabei bedeutet r_{CsCl} den kürzesten Abstand zwischen verschiedenen Ionen des Gitters und a die Projektion dieser Verbindungsstrecke auf eine Achsenrichtung des kubischen Gitters, in dem das CsCl-Gitter enthalten ist.

$2a$ bedeutet daher die Gitterkonstante des im CsCl-Gitter enthaltenen gleichnamigen Cs^+ - bzw. Cl^- -Ionen-Gitters.

Für ψ_{ZnS} siehe Gleichung (3c), für ψ_{CaF_2} Gleichung (3d) in Abschnitt Id.

Zwischen diesen 4 Größen ψ bestehen, bezogen auf gleiche Gitterkonstanten a , die linearen Beziehungen (I) bis (IV), zwischen den 4 Größen ψ^* , bezogen auf gleichen kürzesten Abstand r der entgegengesetzt geladenen Teile im Gitter, die linearen Gleichungen (I*) bis (IV*); siehe Abschnitt Ic.

* Numerische Werte, siehe Tabelle 1, Spalte 1.

** Numerische Werte, siehe Tabelle 1, Spalte 3.

ВЪРХУ ЛИНЕЙНИ ЗАВИСНОСТИ МЕЖДУ КОНСТАНТИ НА МАДЕЛУНГ

Ото Емерслебен (Грайфсвалд)

РЕЗЮМЕ

1. Основна роля при численото пресмятане на енергията на една кристална решетка (вж. следващата точка 2.) играят някои стойности на Елщайнови цета-функции за $s = 1$ (т. е. при Нютонов потенциал), които в тази работа са дадени с точност, по-голяма от досега познатата.

а. Стойности на цета-функции за кубични квадратични форми $k^2 + l^2 + m^2$ или за основния потенциал на Борн.

$$Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ x & y & z \end{vmatrix} (1)_s = H(x, y, z).$$

$$H \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) = -1,74756 \ 45946 \ 33182$$

$$H \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) = -1,48038 \ 98065 \ 122$$

$$H \left(0, 0, \frac{1}{2} \right) = -0,77438 \ 61414 \ 240$$

$$H \left(0, 0, 0 \right) = -2,83729 \ 74794 \ 807^6.$$

б. Цета-функции на CsCl-ромбоедъра

$$Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (1)_{\text{CsCl}} = -1,76267 \ 47730 \ 710$$

$$\varphi_{\text{CsCl}} = k^2 + l^2 + m^2 + \frac{2}{3} (kl + lm - mk)$$

или с целочислена квадратична форма

$$\varphi^* = 3(k^2 + l^2 + m^2) + 2(kl + lm - mk),$$

$$Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (1)_{\varphi^*} = -1,01768 \ 07547 \ 263.$$

2. Енергии на решетките. Енергията на решетката за всяка двойка йони при кристали от типа на каменната сол е равна на: $\psi_{\text{NaCl}} = -\frac{e^2}{a} \Pi \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)^*$ Тук решетъчната константа $a = a_{\text{NaCl}} = r_{\text{NaCl}}$ е равна на най-късото разстояние между два различни йони на решетката. При кристали от типа на цезиевия хлорид имаме:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{CsCl}} &= -\frac{e^2}{a} \left[\frac{3}{4} \Pi \left(0, 0, \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{4} \Pi \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \right]^* \\ &\quad - -\frac{e^2}{a} Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (1)_{\varphi^*}^* \\ &= -\frac{e^2}{r_{\text{CsCl}}} Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (1)_{\varphi^*}^{**} \end{aligned}$$

Тук r_{CsCl} е най-късото разстояние между два различни йона на решетката, а a означава проекцията на тази отсечка върху някоя от осите на кубичната решетка, в която се съдържа решетката на цезиевия хлорид. Следователно $2a$ означава константата на съдържащата се в CsCl-решетка едноименна Cs^+ - респ. Cl^- -решетка).

За ψ_{ZnS} вж. ур. (3c), за ψ_{CaF_2} вж. ур. (3d), част Id.

Между тези 4 величини ψ са в сила, приведени към еднакви решетъчни константи, линейните зависимости (I) до (IV). Между 4-те величини ψ^* са в сила, приведени към най-късото разстояние r на противоположно зережените части на решетката, линейните зависимости (I*) и (IV*); вж. ч. I c.

* За числени стойности вж. табл. 1, графа 1.

** За числени стойности вж. табл. 1, графа 3.

О ЛИНЕЙНЫХ ЗАВИСИМОСТЯХ МЕЖДУ КОНСТАНТАМИ МАДЕЛУНГА

Отто Емерслебен (Грейфсвальд)

РЕЗЮМЕ

1. Основную роль при численном подсчете энергии одной кристаллической решетки (см. следующий пункт 2) играют некоторые значения Епштейновых дзета-функций для $s=1$ (т. е. при Нютоновом потенциале), которые даны в этой работе частично с точностью выше известной до сих пор.

а. Значения дзета-функций для кубических квадратических форм $k^2 + l^2 + m^2$ или для основного потенциала Борна.

$$Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ x & y & z \end{vmatrix} (1)_s = \Pi(x, y, z)$$

$$\Pi\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = -1,74756 \ 45946 \ 33182$$

$$\Pi\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = -1,48038 \ 98065 \ 122$$

$$\Pi\left(0, 0, \frac{1}{2}\right) = -0,77438 \ 61414 \ 240$$

$$\Pi(0, 0, 0) = -2,83729 \ 74794 \ 80\frac{6}{7}.$$

б. Дзета-функции CsCl-ромбоэдра

$$Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix} (1)_{\varphi_{\text{CsCl}}} = -1,76267 \ 47730 \ 710$$

$$c \quad \varphi_{\text{CsCl}} = k^2 + l^2 + m^2 + \frac{2}{3} (kl + lm - mk),$$

или с целочисленной квадратической формой

$$\varphi^* = 3(k^2 + l^2 + m^2)$$

$$Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (1)_{\varphi^*} = -1,01768 \ 07547 \ 263$$

II. Энергии решеток. Энергия решеток любой пары ионов кристаллов типа каменной соли равняется: $\psi_{\text{NaCl}} = -\frac{e^2}{a} \Pi\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)^*$

Здесь решеточная константа $a = a_{\text{NaCl}} = r_{\text{NaCl}}$ равняется наиболее короткому расстоянию между двумя различными ионами решетки. При кристаллах типа цезиевого хлорида у нас получается:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{CsCl}} &= -\frac{e^2}{a} \left[\frac{3}{4} \Pi\left(0, 0, \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{4} \Pi\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \right]^* \\ &= -\frac{e^2}{a} Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (1)_{\varphi^*} \\ &= -\frac{e^2}{r_{\text{CsCl}}} Z \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} (1)_{\varphi_{\text{CsCl}}}^{**} \end{aligned}$$

Здесь r_{CsCl} — наиболее короткое расстояние между двумя различными ионами решетки, причем a означает проекцию этого отрезка, находящегося на одной из осей кубической решетки, в которой содержится решетка цезиевого хлорида. Следовательно, $2a$ означает константу той решетки, одноименной Cs^+ , соотв. Cl^- , которая содержится в CsCl -решетке,

Для ψ_{ZnS} см. (3с), для ψ_{CaF_2} см. (3), часть I d.

Между этими четырьмя величинами ψ имеют место линейные зависимости (I)-(IV), приведенные к одинаковым решеточным константам. Четыре величины ψ^* удовлетворяют линейным зависимостям (I*)-(IV*), приведенным к наиболее короткому расстоянию r между противоположно заряженными частями решетки; см. ч. I с.

* О численных значениях см. табл. 1, графу 1.

** О численных значениях см. табл. 1, графу 3.