

Zerfall des Zwischenkernes N^{14} zu deuten ist, daß aber bei größeren Winkeln zu dem Zerfall über den Zwischenkern noch andere Prozesse hinzutreten, die zusätzliche Protonen liefern. Als einer dieser Prozesse kommt das „heavy particle stripping“ nach MADANSKY in Frage. KRETSCHMAR³³ hat die Richtungsverteilung der längsten Protonengruppe der Kernreaktion $B^{10}(\alpha, p)C^{13}$ bei $E = 5,3$ MeV für den „stripping“-Mechanismus ausgerechnet. Diese theoretische Kurve steigt erst steil bei ca. 90° , dann flacher an, erreicht bei ca. 130° ein flaches Maximum und fällt dann bis 180° sehr langsam ab. Im Bereich von 90° bis ca. 140° stimmt unsere experimentelle Kurve mit der von KRETSCHMAR unter Voraussetzung von $l = 2$, $R_2 = 5,0 \cdot 10^{-13}$ cm (l = Bahndrehimpuls des α -Teilchens, R_2 = Wechselwirkungsradius) errechneten Kurve befriedigend überein. Der weitere Anstieg der Kurve von 160° an ist aber schwer durch den „stripping“-Mechanismus zu erklären. Sucht man andere Erklärungen für die überschüssige Protonenzahl bei großen Winkeln, so stößt man auf erhebliche Schwierigkeiten. Die Annahme, daß es sich hier um sogenannte „natürliche H-Teilchen“ handelt, kann nicht aufrechterhalten werden, weil solche Protonen eine Energie von höchstens 3,5 MeV haben und in den Cu-Folien absorbiert

werden sollten. Es können auch keine Protonen aus anderen Kernreaktionen aus evtl. Beimischungen am Target oder an der Trennwand sein, weil erstens keine konkurrenzfähigen Reaktionen mit großem Q bekannt sind, und weil man zweitens, auch wenn das der Fall wäre, nicht ohne weiteres verstehen kann, warum die Protonen nach rückwärts so stark gebündelt sind.

Das Verhältnis der differentiellen Wirkungsquerschnitte für Zwischenkern- und Stripping-Reaktion kann aus der Richtungsverteilungskurve ermittelt werden, wenn man annimmt, daß die Richtungsverteilung für die Protonen aus dem Zwischenkern N^{14} symmetrisch um 90° ist. Man erhält

$$\sigma_1 : \sigma_2 = 2 : 1,$$

wenn σ_1 der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Zwischenkernreaktion und σ_2 der für „stripping“ ist. Der Prozentsatz des durch „stripping“ und Zwischenkernreaktionen nicht erklärbaren Protonenüberschusses bei großen Winkeln beträgt ca. 7 bis 9% der Gesamtintensität.

Herrn Prof. Dr. W. BOTHE danke ich herzlich für wertvolle Anregungen bei der Durchführung der vorstehenden Arbeit.

Für die Untersuchung wurden Apparate mitbenutzt, die von der Deutschen Forschungsgemeinschaft dankenswerterweise zur Verfügung gestellt wurden.

³³ M. KRETSCHMAR, private Mitteilung.

Klassifikation von Relaxationserscheinungen in Kristallen

Von G. FALK und J. MEIXNER

Aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Aachen
(Z. Naturforschg. 11 a, 782—791 [1956]; eingegangen am 20. Juli 1956)

Relaxationserscheinungen in Kristallen werden im allgemeinen durch tensorielle innere Variable beschrieben. Mit gruppentheoretischen Hilfsmitteln werden die inneren Variablen hinsichtlich ihrer Transformationseigenschaften gegenüber der Symmetriegruppe des Kristalls klassifiziert. Die allgemeinen Ergebnisse werden für mechanisch-thermische Relaxationserscheinungen in isotropen Körpern sowie in Repräsentanten der einzelnen Kristallsysteme diskutiert.

I. Allgemeine Theorie

Die thermodynamische Theorie der elastischen Relaxationserscheinungen geht aus von der Voraussetzung, daß sich der Zustand eines homogenen Materials, das Relaxationseigenschaften besitzt, in jedem Augenblick durch Angabe der spezifischen Entropie s und der Komponenten des Dehnungstensors ε_{ik} (bzw. der Temperatur T und der Komponenten des Spannungstensors σ_{ik}) sowie gewisser innerer Variablen ξ_α beschreiben läßt. Letztere kenn-

zeichnen die möglichen inneren Umwandlungen und können Besetzungszahlen, Konzentrationen oder Reaktionslaufzahlen sein. Die zu den inneren Variablen konjugierten Größen A_α , welche als Affinitäten bezeichnet werden, verschwinden im thermodynamischen Gleichgewicht.

1. Sind die Werte der Variablen für einen als Bezugszustand benutzten, ungehemmten Gleichgewichtszustand durch

$$s^+, \varepsilon_{ik}^+ = 0, \xi_\alpha^+ \text{ bzw. } T^+, \sigma_{ik}^+ = 0, A_\alpha^+ = 0$$



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 digitalized 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.

gegeben, so sind in einer genügend kleinen Umgebung dieses Gleichgewichtszustandes a) die „intensiven“ Variablen $T - T^+$, σ_{ik} und A_α als Linearkombinationen der $s - s^+$, ε_{ik} und $\xi_\alpha - \xi_\alpha^+$ und b) die Zeitableitungen der $\xi_\alpha - \xi_\alpha^+$ als lineare Funktionen der A_α darstellbar. Numerieren wir die Variablen durch gemäß

$$\begin{aligned} w_0 &= s - s^+, & w_1 &= \varepsilon_{11}, & w_2 &= \varepsilon_{22}, & w_3 &= \varepsilon_{33}, \\ w_4 &= \sqrt{2} \varepsilon_{12}, & w_5 &= \sqrt{2} \varepsilon_{13}, & w_6 &= \sqrt{2} \varepsilon_{23}, \\ w_7 &= \xi_1 - \xi_1^+, \dots, & w_n &= \xi_{n-6} - \xi_{n-6}^+, \\ W_0 &= T - T^+, & W_1 &= \sigma_{11}, & W_2 &= \sigma_{22}, & W_3 &= \sigma_{33}, \\ W_4 &= \sqrt{2} \sigma_{12}, & W_7 &= A_1, & \dots, & W_n &= A_{n-6}, \end{aligned}$$

so lassen sich die genannten linearen Beziehungen in der Form

$$W_i = \sum_{k=0}^n q_{ik} w_k \quad (i=0, \dots, n)$$

$$\text{oder symbolisch} \quad W = Q w \quad (1.1)$$

$$\text{und} \quad W_i = \sum_{k=7}^n r_{ik} \dot{w}_k \quad (i=7, \dots, n)$$

$$\text{oder symbolisch} \quad W^0 = R \dot{w}^0 \quad (1.2)$$

schreiben, wenn die Zeitableitung durch einen Punkt bezeichnet wird. (In W^0 und w^0 sind die ersten sieben Komponenten jeweils durch Nullen zu ersetzen.) Die Matrizen Q und R sind *symmetrisch*. Diese Behauptung ergibt sich für Q aus der Tatsache, daß (1.1) aus der quadratischen Form

$$\sum_{i,k=0}^n q_{ik} w_i w_k \quad (1.3)$$

(der Energie) durch Differentiation gewonnen wird, für R aus den ONSAGERSchen Reziprozitätsbeziehungen. Die quadratische Form

$$\sum_{i,k=7}^n r_{ik} \dot{w}_i \dot{w}_k \quad (1.4)$$

stellt die lokale Entropie-Erzeugung dar. Für elastische [viskoelastische] Medien ist die Form (1.3) positiv-[nicht-negativ] definit¹.

2. Fragt man nach dem Verhalten des Formelsystems in Ziff. 1 gegenüber der Gruppe aller nicht-singulären linearen Transformationen der Variablen, so ist klar, daß dieses einfach durch die Tatsache festgelegt ist, daß die Formen (1.3) und (1.4) eine

gegenüber solchen Transformationen invariante physikalische Bedeutung haben. Da sich diese Invarianten nach (1.1) und (1.2) auch in der Form

$$\sum_{i=0}^n w_i W_i \quad \text{und} \quad \sum_{i=7}^n \dot{w}_i \dot{W}_i$$

schreiben lassen, so folgt, daß sich die W_i kontragredient zu den w_i transformieren². Im übrigen läßt sich (verständlicherweise) keine wesentliche physikalische Aussage gewinnen.

Anders liegt die Situation natürlich, wenn man umgekehrt Gruppen von Transformationen betrachtet, die physikalische Eigenschaften des speziellen Systems wiedergeben, wie z. B. wenn der betrachtete elastische Körper ein Kristall ist, die Gruppe der Decktransformationen dieses Kristalls. Im folgenden werden derartige „physikalische“ Gruppen \mathfrak{G} betrachtet, über die wir die (mit Rücksicht auf (1.1) und (1.2) fast selbstverständliche) Voraussetzung machen, daß sich ihnen gegenüber die thermodynamischen Variablen *linear* transformieren. Weiterhin seien alle betrachteten Gruppen \mathfrak{G} Untergruppen der 3-dimensionalen orthogonalen Gruppe \mathfrak{o}_3 , d. h. der Gruppe der räumlichen Drehungen und Spiegelungen.

Nach den Voraussetzungen ist zunächst klar, daß die von den Variablen w_0, \dots, w_n mit reellen Zahlen als Koeffizienten aufgespannte Linearmannigfaltigkeit \mathfrak{W} einen Raum bildet, der eine *reelle Darstellung* der jeweils betrachteten Gruppe \mathfrak{G} vermittelt. Dasselbe gilt natürlich auch für den Raum \mathfrak{W}^0 der W_0, \dots, W_n .

Schließlich wollen wir noch voraussetzen, daß \mathfrak{W} sowohl als auch \mathfrak{W}^0 gegenüber allen Gruppen \mathfrak{G} vollreduzibel sind, d. h. sich als direkte Summe gegenüber \mathfrak{G} irreduzibler Unterräume darstellen lassen. Diese Voraussetzung ist eigentlich überflüssig, da bei endlichen Gruppen ohnehin jede reelle oder komplexe Darstellung vollreduzibel, bei unendlichen Gruppen dies aber die Folge einer einfachen physikalischen Bedingung³ ist. Indessen würde es zu weit führen, diese Sätze hier zu beweisen, und so formulieren wir ihre Aussagen einfach als Voraussetzungen, zumal als unendliche Gruppe hier nur die orthogonale Gruppe \mathfrak{o}_3 in Betracht kommt (als kennzeichnende Gruppe des isotropen Körpers). Desgleichen läßt sich zeigen, daß jede vollreduzible Darstellung einer

¹ J. MEIXNER, Z. Naturforschg. **9a**, 654 [1954].

² Die zu einer reellen Matrix A kontragrediente ist \tilde{A}^{-1} , wenn \tilde{A} die zu A gestürzte Matrix bezeichnet. Für ortho-

gonale Matrizen ($\tilde{A} = A^{-1}$) gilt also $\tilde{A}^{-1} = A$, d. h. eine orthogonale Matrix ist mit ihrer Kontragrediente identisch.

³ Der Beschränktheit der Darstellungen nämlich.

orthogonalen ähnlich⁴ ist; daher können und wollen wir im folgenden (nach geeigneter Basiswahl in \mathfrak{w} bzw. \mathfrak{W}) alle Darstellungen als orthogonale Darstellungen betrachten.

3. Zu jeder Gruppe \mathcal{G} gehört also eine Zerlegung von \mathfrak{w} (bzw. \mathfrak{W}) in eine direkte Summe gegenüber \mathcal{G} irreduzibler Teilräume:

$$\mathfrak{w} = \mathfrak{w}_1 + \mathfrak{w}_2 + \dots + \mathfrak{w}_r, \quad (3.1)$$

und die Aufgabe besteht darin, bei einer konkret vorgelegten Gruppe \mathcal{G} die (endlich vielen) Möglichkeiten dieser Zerlegung anzugeben. Denn nach einem fundamentalen Satz der Darstellungstheorie sind die irreduziblen Darstellungen einer Gruppe nur durch die Gruppe selbst bestimmt, und entsprechend natürlich auch die irreduziblen Darstellungsräume.

Da alle betrachteten Gruppen \mathcal{G} Untergruppen der orthogonalen Gruppe \mathfrak{o}_3 sind, ist es zweckmäßig, sich zunächst über die zu \mathfrak{o}_3 gehörigen Zerlegungen von \mathfrak{w} zu orientieren; denn die zu den Gruppen \mathcal{G} gehörigen Zerlegungen können höchstens „Verfeinerungen“ der zu \mathfrak{o}_3 gehörigen Zerlegung sein, dadurch nämlich, daß gegenüber \mathfrak{o}_3 irreduzible Unterräume gegen \mathcal{G} reduzibel sein können. Nun erhält man eine erste Zerlegung von \mathfrak{w} bzw. \mathfrak{W} gegenüber \mathfrak{o}_3 durch folgende drei, meist stillschweigend angewandte Prinzipien:

a) Die Aufteilung der Variablen in „innere“ und „nicht-innere“ hat gegenüber \mathfrak{o}_3 invarianten Charakter, denn die zur Entropie-Erzeugung beitragenden Variablen können durch Drehspiegelungen niemals in solche transformiert werden, die keinen Anteil an der Entropie-Erzeugung haben, bzw. umgekehrt.

b) Die (wenn auch nur theoretisch konsistente) Existenz von Systemen mit nur einem Teil der Variablen aus \mathfrak{w} besagt, daß dieser Teil einen gegenüber \mathfrak{o}_3 invarianten Unterraum aufspannt. Beispiel: Ideal elastische Körper ohne thermische Eigenschaften.

c) Die Rückführbarkeit von thermodynamischen Variablen auf molekular-kinetische Größen läßt deren Transformationsverhalten gegenüber \mathfrak{o}_3 erkennen.

Im vorliegenden Fall besagen also a), daß die inneren Variablen w_7, \dots, w_n einen gegenüber \mathfrak{o}_3

invarianten (i. a. natürlich nicht irreduziblen) Unterraum $\mathfrak{w}^{(i)}$ bilden, b), daß für den von w_1, \dots, w_6 aufgespannten Raum $\mathfrak{w}^{(e)}$ dasselbe gilt, da Dehnungen sowie Spannungen rein elastische Größen sind. Daraus folgt bereits, daß w_0 selbst einen eindimensionalen und damit stets irreduziblen Unterraum $\mathfrak{w}^{(0)}$ von \mathfrak{w} bildet, eine Aussage, die im übrigen auch aus c) gefolgert werden kann. Eine analoge Zerlegung gilt natürlich auch für \mathfrak{W} :

$$\mathfrak{w} = \mathfrak{w}^{(0)} + \mathfrak{w}^{(e)} + \mathfrak{w}^{(i)}; \quad \mathfrak{W} = \mathfrak{W}^{(0)} + \mathfrak{W}^{(e)} + \mathfrak{W}^{(i)}. \quad (3.2)$$

Während nun über $\mathfrak{w}^{(i)}$ bzw. $\mathfrak{W}^{(i)}$ ohne weitere Voraussetzungen kaum etwas⁵ ausgesagt werden kann, ist $\mathfrak{w}^{(e)}$ sicher reduzibel, da es in ihm einen „Vektor“, nämlich $w_1 + w_2 + w_3$ (= Spur des Dehnungstensors) gibt, der gegenüber den Transformationen von \mathfrak{o}_3 invariant ist. Somit zerfällt $\mathfrak{w}^{(e)}$ also mindestens in einen 1-dimensionalen und einen 5-dimensionalen Unterraum, von denen der erste trivialerweise irreduzibel ist. Es läßt sich jedoch zeigen, daß dasselbe auch für den 5-dimensionalen gilt.

Wir fassen obige Betrachtungen noch einmal zusammen: Da die Gruppen \mathcal{G} Untergruppen von \mathfrak{o}_3 sind, zerfällt ihnen gegenüber \mathfrak{w} bzw. \mathfrak{W} stets in die invarianten Unterräume (3.2). Von diesen wiederum ist $\mathfrak{w}^{(0)}$ bzw. $\mathfrak{W}^{(0)}$ eindimensional und daher stets irreduzibel, $\mathfrak{w}^{(e)}$ bzw. $\mathfrak{W}^{(e)}$ dagegen zerfällt in eine direkte Summe irreduzibler Unterräume, von denen mindestens einer, nämlich der von $w_1 + w_2 + w_3$ (bzw. $W_1 + W_2 + W_3$) aufgespannte, eindimensional ist.

4. Die Zerfällbarkeit des Raumes \mathfrak{w} in gegenüber \mathcal{G} invariante Teilräume bedeutet nun, wie man unmittelbar sieht, daß die Matrizen, welche die Transformationen von \mathcal{G} darstellen, als Stufenmatrizen gewählt werden können. Bezeichnet ω also eine Transformation der Gruppe \mathcal{G} und $D(\omega)$ die sie darstellende Matrix, so entspricht der Zerlegung (3.1) von \mathfrak{w} z. B. die Darstellung

$$D(\omega) = \begin{pmatrix} D_1(\omega) & & 0 \\ & D_2(\omega) & \\ 0 & & \ddots & \\ & & & D_r(\omega) \end{pmatrix}, \quad (4.1)$$

wobei die $D_j(\omega)$ quadratische Matrizen vom Grad der Dimension der \mathfrak{w}_j in (3.1) bezeichnen. Sind die

⁴ Zwei Darstellungen \mathfrak{D}_1 und \mathfrak{D}_2 heißen *ähnlich* (auch äquivalent), wenn es zu jeder Matrix D_1 aus \mathfrak{D}_1 genau eine Matrix D_2 aus \mathfrak{D}_2 und umgekehrt gibt derart, daß $D_1 = C D_2 C^{-1}$ gilt mit einer festen nicht-singulären Matrix C .

⁵ Zum Beispiel: Wenn $\mathfrak{w}^{(i)}$ gerade Dimension besitzt, ist es gegenüber \mathfrak{o}_3 sicher reduzibel. Dies kann aus der Darstellungstheorie von \mathfrak{o}_3 gefolgert werden.

\mathfrak{W}_j irreduzibel gegenüber \mathfrak{G} , so sind die Matrizen $D_j(\omega)$ irreduzibel. Die zu eindimensionalen Unterräumen \mathfrak{W}_j gehörigen Matrizen $D_j(\omega)$ sind natürlich Zahlen, und zwar, da wir nur reelle Darstellungen betrachten, entweder die Zahl $+1$ oder -1 . Die letzte Behauptung folgt sehr einfach folgendermaßen: Wenn $D_j(\omega)$ die Zahl α ist, so ist jede positive oder negative Potenz $D^n(\omega) = \alpha^n$. Ist α nun nicht vom Betrag 1, so wäre die Darstellung nicht beschränkt; somit muß $|\alpha| = 1$ sein, woraus wegen der Realität $\alpha = \pm 1$ folgt.

Die Ergebnisse von Ziff. 3 versichern uns, daß immer mindestens zwei der $D_j(\omega)$ einfach die Zahlen $+1$ oder -1 sind.

5. Wir treffen nun folgende Definition: Eine Gruppe \mathfrak{G} heiße für ein physikalisches System *charakteristisch*, wenn die Transformationen von \mathfrak{G} , angewandt auf (1.1) und (1.2), die Matrizen Q und R invariant lassen. So ist z. B. die Symmetriegruppe eines Kristalls für diesen Kristall oder allgemeiner für jeden Körper, der derselben Kristallklasse angehört, charakteristisch. Kennt man also eine charakteristische Gruppe des betrachteten physikalischen Systems, so müssen die Matrizen Q und R gegenüber den Transformationen dieser Gruppe invariant bleiben – eine Forderung, die, wie wir zeigen werden, i. a. Restriktionen für Q und R zur Folge hat.

Da Q und R sich bei allgemeinen linearen Transformationen C gemäß $Q' = \tilde{C} Q C$ bzw. $R' = \tilde{C} R C$ transformieren, wobei \tilde{C} die zu C gestürzte Matrix bezeichnet, gilt also, wenn – wie wir oben voraussetzten – die \mathfrak{G} darstellenden Matrizen $D(\omega)$ *orthogonal* gewählt werden

$$D(\omega) Q = Q D(\omega), \quad D(\omega) R = R D(\omega). \quad (5.1)$$

Wir denken uns $D(\omega)$ weiter ausreduziert und in die Form (4.1) gebracht mit lauter irreduziblen (orthogonalen) $D_j(\omega)$. Sodann zerlegen wir Q und R in folgender Weise

$$Q = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & \dots & Q_{1r} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ Q_{r1} & \dots & & Q_{rr} \end{pmatrix}, \quad R = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & \dots & R_{1r} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ R_{r1} & \dots & & R_{rr} \end{pmatrix},$$

wobei die Anzahl der Zeilen [Spalten] der Matrix Q_{ik} bzw. R_{ik} jeweils übereinstimmt mit der Anzahl der Spalten [Zeilen] der Matrix $D_k[D_i]$. Die Gln. (5.1) sind dann den Relationen

$$D_j(\omega) Q_{jk} = Q_{jk} D_k(\omega), \quad (5.2)$$

$$D_j(\omega) R_{jk} = R_{jk} D_k(\omega) \quad (5.3)$$

äquivalent.

6. Gehören, wie bereits angenommen, in den Relationen (5.2) bzw. (5.3) die Matrizen $D_j(\omega)$ *irreduziblen* Darstellungen der Gruppe \mathfrak{G} an, so liegt genau der darstellungstheoretische Sachverhalt vor, der behandelt wird vom sog.

SCHURschen Lemma: Sind \mathfrak{D}_1 und \mathfrak{D}_2 zwei irreduzible, aus den Matrizen D_1 und D_2 bestehende Darstellungen einer Gruppe und ist P eine Reckmatrix derart, daß es zu jeder Matrix D_1 aus \mathfrak{D}_1 genau eine Matrix D_2 aus \mathfrak{D}_2 gibt (und umgekehrt), so daß

$$D_1 P = P D_2$$

gilt, so ist P entweder identisch Null oder nicht-singulär. Im letzteren Fall ist also $D_2 = P^{-1} D_1 P$, d. h. die Darstellungen \mathfrak{D}_1 und \mathfrak{D}_2 sind ähnlich.

Während das SCHURsche Lemma direkt auf reelle Darstellungen anwendbar ist, tritt für die bekannte Folgerung, wonach eine quadratische Matrix, die mit allen Matrizen einer irreduziblen Darstellung kommutiert, ein Vielfaches der Einheitsmatrix ist, eine leichte Modifikation ein, die wir aussprechen als

Satz 1: Ist die reelle Matrix P mit allen Matrizen einer reellen irreduziblen Darstellung vertauschbar und besitzt sie mindestens einen reellen Eigenwert, so ist sie ein Vielfaches der Einheitsmatrix.

Der Beweis verläuft wie gewohnt: Ist P mit allen Matrizen der irreduziblen Darstellung vertauschbar, und λ ein reeller Eigenwert von P , so ist die Matrix $P_1 = P - \lambda \mathbf{1}$ ebenfalls mit allen Matrizen der Darstellung vertauschbar. Andererseits ist aber nach Konstruktion $\det(P_1) = 0$, woraus durch Anwendung des SCHURschen Lemmas $P_1 = 0$, d. h. $P = \lambda \mathbf{1}$ folgt.

7. Anwendung des SCHURschen Lemmas auf die Gln. (5.2) und (5.3) ergibt also

Satz 2: Sind die Darstellungen $D_j(\omega)$ und $D_k(\omega)$ der Gruppe \mathfrak{G} irreduzibel und nicht-ähnlich, so ist $Q_{jk} = 0$, $R_{jk} = 0$.

Da die Matrizen Q_{kk} und R_{kk} symmetrisch sind und demnach nur reelle Eigenwerte besitzen, läßt sich Satz 1 anwenden, und man erhält somit

Satz 3: Für irreduzible Darstellungen $D_k(\omega)$ gilt

$$Q_{kk} = q_k \mathbf{1}, \quad R_{kk} = r_k \mathbf{1}.$$

Sind schließlich $D_j(\omega)$ und $D_k(\omega)$ für $j \neq k$ ähnliche Darstellungen, so kann man durch eine Basiswahl in \mathfrak{W}_j oder \mathfrak{W}_k erreichen, daß $D_j(\omega) = D_k(\omega)$ für alle Transformationen ω aus \mathfrak{G} ist. Dann läßt sich auf die zugehörige Matrix Q_{jk} bzw. R_{jk} wieder

Satz 1 anwenden, wenn man weiß, daß die (nun nicht mehr symmetrischen) Matrizen Q_{jk} und R_{jk} mindestens einen reellen Eigenwert haben. Dies ist nun tatsächlich stets der Fall, wenn die Darstellungen und damit Q_{jk} (bzw. R_{jk}) von ungeradem Grad sind, da dann das charakteristische Polynom der Matrizen ebenfalls von ungeradem Grad ist und somit mindestens eine reelle Nullstelle besitzt. Somit haben wir

Satz 4 a: Sind $D_j(\omega)$ und $D_k(\omega)$ ($j \neq k$) zwei ähnliche irreduzible Darstellungen von ungeradem Grad und so gewählt, daß $D_j(\omega) = D_k(\omega)$ für alle ω aus \mathfrak{G} gilt, so sind Q_{jk} und R_{jk} Vielfache der Einheitsmatrix.

Etwas verwickelter liegen die Verhältnisse, wenn $D_j(\omega)$ und Q_{jk} (bzw. R_{jk}) Matrizen von geradem Grad sind; möglicherweise besitzt dann Q_{jk} gar keinen reellen Eigenwert. Wie ohne Beweis mitgeteilt sei, gilt in diesem Fall

Satz 4 b: Sind $D_j(\omega)$ und $D_k(\omega)$ ($j \neq k$) zwei ähnliche irreduzible Darstellungen geraden Grades mit $\det D_j(\omega) = +1$ für alle ω und so gewählt, daß $D_j(\omega) = D_k(\omega)$ für alle ω aus \mathfrak{G} gilt, so hat Q_{jk} (bzw. R_{jk}) die Gestalt

$$Q_{jk} = \begin{pmatrix} ab & & & 0 \\ -ba & ab & & \\ & -ba & & \\ 0 & & \ddots & ab \\ & & & -ba \end{pmatrix}$$

mit reellen Zahlen a, b . Gibt es unter den Darstellungsmatrizen jedoch welche mit $\det D_j(\omega) = -1$, so ist auch im Fall der Darstellung geraden Grades Q_{jk} (bzw. R_{jk}) ein Vielfaches der Einheitsmatrix (d. h. $b = 0$).

8. Aus Satz 2 folgt nun in Verbindung mit den Gln. (1.1) bzw. (1.2) unmittelbar

Satz 5: Thermodynamische Variable, die nicht-ähnliche irreduzible Darstellungen der Gruppe \mathfrak{G} vermitteln, können nicht voneinander abhängen.

Oder positiv gewendet: Es können nur solche Variable voneinander abhängen, die „gleiches Transformationsverhalten“ gegenüber der charakteristischen Gruppe des betrachteten Systems haben. Man erkennt in Satz 5 also das sogenannte CURIESCHE Prinzip wieder. Als Beispiele führen wir an: a) Die Spannungen σ_{ik} in einem elastischen Körper können

nicht von den inneren Variablen abhängen, wenn diese einen gegenüber der Gruppe der Decktransformationen des Körpers irreduziblen Unterraum von mehr als fünf Dimensionen bilden; denn der Raum der σ_{ik} zerfällt nach Ziff. 3 bereits gegenüber der orthogonalen Gruppe \mathfrak{o}_3 und damit auch gegenüber jeder Untergruppe mindestens in einen eindimensionalen und einen 5-dimensionalen Teilraum. Wenn umgekehrt Abhängigkeiten zwischen den Spannungen und den inneren Variablen auftreten, so gibt es im Raum der inneren Variablen einen gegen \mathfrak{G} invarianten Unterraum von höchstens fünf Dimensionen. b) Die Temperatur kann nur von Größen abhängen, die eindimensionale Unterräume gegenüber \mathfrak{G} bilden. c) Prozesse, die durch innere Variable beschrieben werden, die gegenüber \mathfrak{G} einen irreduziblen Unterraum von mehr als einer Dimension bilden, laufen isotherm und adiabatisch gleichartig ab. Denn Temperatur und Entropie bilden, wie bereits gesagt, je einen eindimensionalen Unterraum gegenüber allen Gruppen \mathfrak{G} , und demnach können die fraglichen Prozesse nicht von ihnen abhängen.

9. Die Darstellung der Transformationen ω von \mathfrak{G} durch orthogonale Matrizen $D(\omega)$ erfordert eine geeignete Basiswahl in \mathfrak{w} sowohl als in \mathfrak{W} . Wegen der Invarianz von (2.1) wird dann jedes ω in \mathfrak{w} wie in \mathfrak{W} durch dieselbe Matrix $D(\omega)$ dargestellt.

Die Existenz orthogonaler Matrizen ist andererseits äquivalent mit der Existenz gegenüber \mathfrak{G} invarianten positiv-definiten quadratischer Formen in den Variablen von \mathfrak{w} (bzw. \mathfrak{W}), wobei letztere so gewählt werden, daß die fragliche Form in eine Summe von Quadraten transformiert wird. Über die Auswahl derartiger als „metrische Fundamentalförm“ benutzbarer quadratischer Formen sollen noch ein paar Bemerkungen eingefügt werden.

Zunächst sieht man, daß wegen der Zerfällungseigenschaft (3.2) von \mathfrak{w} (bzw. \mathfrak{W}) jeder der invarianten Teilräume für sich betrachtet werden kann, wobei der eindimensionale Teilraum aus Trivialitätsgründen ausscheidet. Für $\mathfrak{w}^{(e)}$ hat man in

der bekannten quadratischen Invarianten $\sum_{i=1}^6 w_i^2$ des

Dehnungstensors offensichtlich eine gegenüber \mathfrak{o}_3 (und damit auch gegenüber jeder Untergruppe von \mathfrak{o}_3) invariante, positiv-definite Form, die sogar schon in der Gestalt der Einheitsform vorliegt. Da $\mathfrak{w}^{(e)}$ aber nicht irreduzibel ist, sondern mindestens in einen eindimensionalen und einen 5-dimensionalen invarianten Unterraum zerfällt, ist es u. U.

zweckmäßig, diese Form so zu transformieren, daß man die Zerfällungseigenschaft erkennt. Dies leistet z. B. die Zerlegung

$$\sum_{i=1}^6 w_i^2 = x_1^2 + \sum_{i=2}^6 x_i^2 \quad (9.1)$$

mit

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (w_1 + w_2 + w_3); \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2w_1 - w_2 - w_3);$$

$$x_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (w_2 - w_3); \quad x_4 = w_4, \quad x_5 = w_5, \quad x_6 = w_6$$

in zwei positiv-definite, gegenüber \mathfrak{O}_3 invariante Formen. Beschränkt man sich auf eine Untergruppe \mathfrak{G} von \mathfrak{O}_3 , so wird die rechte Summe von (9.1) i. a. weiter zerfallen in gegenüber \mathfrak{G} invariante Bestandteile, die dem Zerfall von $\mathfrak{W}^{(e)}$ in irreduzible Teilräume entsprechen und wie diese nur durch die Gruppe \mathfrak{G} bestimmt sind.

Für $\mathfrak{W}^{(i)}$ schließlich kann man ganz ähnlich vorgehen. Da nämlich die symmetrischen Tensoren nullter, erster, zweiter, ... Stufe (zusammen mit einer Spiegelung) ein vollständiges System von Darstellungen der orthogonalen Gruppe bilden, kommen auch als Variablen von $\mathfrak{W}^{(i)}$ nur solche mit den genannten Transformationseigenschaften in Betracht, d. h. Skalare, Vektoren, symmetrische Tensoren 2. Stufe etc. (wobei die höheren Tensoren physikalisch ohne Interesse sind). Damit liegt im wesentlichen aber der eben behandelte Fall vor.

Ist das betrachtete physikalische System ein elastischer Körper, so hat man in (1.3) ebenfalls eine gegenüber der charakteristischen Gruppe \mathfrak{G} des Systems (dagegen nicht gegenüber \mathfrak{O}_3 , falls der Körper nicht isotrop ist) invariante positiv-definite Form. Die Gestalt dieser Form in Variablen, die orthogonale irreduzible Darstellungen von \mathfrak{G} vermitteln, ist unmittelbar aus den Sätzen 2 bis 4 b abzulesen. Diese Bemerkung zeigt auch den Zusammenhang der oben besprochenen, aus den Tensor-Invarianten gewonnenen Formen mit den Teilen von (1.3). Schließlich ist klar, daß man als „metrische Fundamentalf orm“ auch eine Summe aus gegenüber \mathfrak{G} invarianten Teilen der oben betrachteten Formen und der Form (1.3) benutzen kann, so z. B. für $\mathfrak{W}^{(e)}$ die Form (9.1) und für $\mathfrak{W}^{(i)}$ den Teil

$$\sum_{i,k=7}^n q_{ik} w_i w_k \quad (9.2)$$

von (1.3). Führt man dementsprechend in $\mathfrak{W}^{(i)}$ als Basisvektoren solche Linearkombinationen von

w_7, \dots, w_n ein, daß (9.2) in die Einheitsform übergeht, so wird in dieser Basis das rechte untere $(n-6)$ -reihige Kästchen der Matrix Q die Einheitsmatrix.

10. Nach Wahl einer positiv-definiten Form als „metrische Fundamentalf orm“ läßt sich bekanntlich eine beliebige andere quadratische Form noch orthogonal auf Hauptachsen transformieren. Mit (9.2) als Fundamentalf orm läßt sich in $\mathfrak{W}^{(i)}$ also (durch orthogonale Transformation) eine Basis x_7, \dots, x_n derart auswählen, daß

$$\sum_{i,k=7}^n q_{ik} w_i w_k = \sum_{i=7}^n x_i^2 \quad \text{und} \quad \sum_{i,k=7}^n r_{ik} w_i w_k = \sum_{i=7}^n \tau_i x_i^2$$

ist. In dieser Basis stellt sich die Matrix R also diagonal dar mit den Eigenwerten τ_i , die, wie man aus Gl. (1.2) erkennt, die Rolle von *Relaxationszeiten* spielen, und zwar von Relaxationszeiten bei konstanten w_0, \dots, w_6 (d. h. bei konstanter Entropie und konstanten Dehnungen); denn unter diesen Bedingungen reduziert sich (1.2) auf ein System von Differentialgleichungen, die einfache Abklingvorgänge beschreiben. Satz 3 liefert also

Satz 6: Zu jedem gegenüber \mathfrak{G} irreduziblen Teilraum von $\mathfrak{W}^{(i)}$ gehört genau eine Relaxationszeit.

Insbesondere folgt: Gibt es ebensoviele Relaxationszeiten wie innere Variable, so bildet jede innere Variable einen gegenüber \mathfrak{G} invarianten Unterraum. Allgemein liefert (da Relaxationszeiten auch *zufällig* gleich sein können) die Anzahl der Relaxationszeiten die Mindestanzahl der gegenüber der charakteristischen Gruppe des betrachteten Systems invarianten Unterräume von $\mathfrak{W}^{(i)}$.

Man beachte, daß die Eigenwerte von R nur dann die Relaxationszeiten liefern, wenn die Basisvektoren in $\mathfrak{W}^{(i)}$ und analog in $\mathfrak{W}^{(e)}$ so gewählt sind, daß (9.2) in eine Summe von Quadraten übergeht. Denn es ist klar, daß in einer Basis, die mit der genannten durch eine Transformation C zusammenhängt, R in $\tilde{C}RC$ übergeht, d. h. in eine Matrix mit einem völlig anderen charakteristischen Polynom, wenn C nicht orthogonal ist.

11. Schließlich sei noch bemerkt, daß Satz 6 für Relaxationszeiten unter beliebigen Bedingungen gilt und nicht nur, wie es nach obigem Beweis den Anschein haben könnte, für Relaxationszeiten bei konstanter Entropie und konstanten Dehnungen. Um dies einzusehen, braucht man nur nachzuweisen, daß

die *Anzahl* der Relaxationszeiten lediglich durch die Zerfallseigenschaften von $\mathfrak{w}^{(i)}$ gegenüber \mathfrak{G} , nicht dagegen von der Wahl der übrigen nicht zu $\mathfrak{w}^{(i)}$ gehörigen Variablen abhängt. Dies versichert aber gerade Satz 3, wonach die Anzahl der möglichen verschiedenen Eigenwerte der Matrix R in *jeder* Basis, die irreduzible orthogonale Darstellungen von \mathfrak{G} vermittelt, gleich ist der Anzahl der gegenüber \mathfrak{G} irreduziblen Teilräume von $\mathfrak{w}^{(i)}$; denn als Relaxationszeiten kommen nur Eigenwerte von R unter geeigneter Basiswahl in \mathfrak{w} (bzw. \mathfrak{W}) in Betracht. Letzteres sieht man so ein: Die Berücksichtigung „bestimmter Bedingungen“, d. h. das Konstanthalten bestimmter Variabler, erfordert eine Variablen-Substitution derart, daß die konstant zu haltenden Variablen die Basis eines $\mathfrak{w}^{(0)} + \mathfrak{w}^{(e)}$ entsprechenden Raumes $\mathfrak{w}^{(0)'} + \mathfrak{w}^{(e)'}$ bilden, der nun der Beschreibung des Systems zusammen mit $\mathfrak{w}^{(i)}$ zugrunde gelegt wird. Von einer derartigen Substitution wird zwar direkt nur die Matrix Q (nicht aber R) betroffen, aber die Veränderung von Q bedingt wiederum die Auswahl einer neuen Form (9.2) als metrische Fundamentalf orm und damit auch eine neue Basiswahl in $\mathfrak{w}^{(i)}$, wodurch schließlich auch R betroffen wird. In den neuen Variablen liegt dann formal aber genau die oben behandelte Situation vor, womit die Gültigkeit des Satzes 3 evident ist.

Man erkennt noch, daß sich die Relaxationszeiten unter verschiedenen Bedingungen in willkürfreier Weise einander zuordnen lassen durch die Festsetzung, daß Relaxationszeiten als zugeordnet gelten sollen, die (unter den verschiedenen Bedingungen) zu solchen irreduziblen Unterräumen von $\mathfrak{w}^{(i)}$ gehören, die ähnliche irreduzible Darstellungen von \mathfrak{G} vermitteln. Diese Zuordnung läßt übrigens wieder die Möglichkeit zur Beeinflussung der einzelnen Relaxationszeiten durch Änderung der äußeren Bedingungen erkennen.

II. Anwendung auf spezielle Gruppen

Es werden die Zerfällungseigenschaften des Raumes der Systemvariablen gegenüber den wesentlichen Untergruppen der Kristallgruppen angegeben. Die jeweilige Gestalt der Matrix Q sowie die Anzahl der möglichen Relaxationszeiten lassen sich daraus unmittelbar ablesen.

12. Zunächst eine Bemerkung über die inneren Variablen. Wir haben bereits gesehen, daß zur Beschreibung der inneren Freiheitsgrade eines physi-

kalischen Systems nur solche Variablen-Gesamtheiten in Betracht kommen, die entweder selbst eine Darstellung der Gruppe \mathfrak{o}_3 vermitteln oder einen gegenüber der betrachteten Gruppe \mathfrak{G} invarianten Teilraum einer solchen bilden. Andererseits liefern die symmetrischen Tensoren (verbunden mit einer Spiegelung) ein vollständiges System von Darstellungen der \mathfrak{o}_3 , so daß also als innere Variablen nur Skalare, Vektoren, symmetrische Tensoren 2. Stufe etc. auftreten bzw. gegenüber der jeweiligen Gruppe \mathfrak{G} invariante Komponenten-Gesamtheiten solcher Tensoren. Die „äußeren“ Variablen eines elastischen Mediums bilden aber stets einen Skalar (w_0 oder W_0) und einen symmetrischen Tensor 2. Stufe, und somit sind (wegen Satz 2) als innere Variable nur solche von Interesse, die für eine gegebene Gruppe \mathfrak{G} irreduzible Darstellungen vermitteln, unter denen ähnliche vorkommen zu jenen, die von den äußeren Variablen vermittelt werden. (Denn andere innere Variablen sind elastisch oder thermisch gar nicht anregbar.) Dies liefert für verschiedene Gruppen \mathfrak{G} i. a. auch verschiedene Auswahlmöglichkeiten, die im einzelnen kaum zu übersehen sind; aber man erkennt, daß es vollauf genügt, auch als innere Variable nur Skalare und symmetrische Tensoren 2. Stufe zu betrachten bzw. gegenüber der jeweiligen Gruppe \mathfrak{G} invariante Teilgesamtheiten der Komponenten von diesen, um alle interessanten Fälle zu erhalten. Überdies fällt dabei in der Variablen-Wahl die Gruppe \mathfrak{G} heraus, was auch der physikalischen Gewohnheit entspricht; denn es ist üblich, in einer physikalischen Theorie von einer definierten Klasse von Variablen zu handeln, während das einzelne physikalische System sich höchstens in einer Auswahl unter diesen Variablen manifestiert.

Damit stellt sich uns nun als Aufgabe, die Zerfällungseigenschaft eines symmetrischen Tensors 2. Stufe gegenüber den verschiedenen interessierenden Gruppen \mathfrak{G} anzugeben. Dazu genügt es, als Prototyp die Zerfällung des Dehnungstensors ε_{ik} zu betrachten und in jedem einzelnen Fall die invarianten Teilräume zu bestimmen. Alle anderen Fragen (wie die nach der Anzahl der Relaxationszeiten sowie dem Zerfall von Q und R) lassen sich damit unmittelbar beantworten, da die Skalare als reelle Darstellungen ersten Grades trivial zu übersehen sind.

13. Gegenüber der orthogonalen Gruppe \mathfrak{o}_3 zerfällt der von w_1, \dots, w_6 aufgespannte Raum $\mathfrak{w}^{(e)}$, wie bereits in (9.1) explizite angegeben, in einen von der Spur des Dehnungstensors gebildeten ein-

dimensionalen Raum $\mathfrak{w}_1^{(e)}$ und einen 5-dimensionalen

$$\mathfrak{w}_2^{(e)} = \{2 \varepsilon_{33} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}, \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}, \varepsilon_{12}, \varepsilon_{13}, \varepsilon_{23}\}, \quad (13.1)$$

wobei wir der jetzigen Basiswahl lediglich aus Gründen der Gewohnheit den Vorzug geben vor der in (9.1) benutzten. $\mathfrak{w}_2^{(e)}$ ist gegenüber \mathfrak{v}_3 irreduzibel; dies sieht man sehr einfach dadurch ein, daß man den (gegenüber \mathfrak{v}_3) zu $\mathfrak{w}_2^{(e)}$ isomorphen Raum folgender homogenen Polynome in x, y, z ,

$$\{2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2, xy, xz, yz\}, \quad (13.2)$$

z. B. von $x^2 - y^2$ ausgehend lediglich durch Anwendung von Drehungen aufbauen kann.

Damit ist die Zerfällungseigenschaft von $\mathfrak{w}^{(e)}$ gegenüber \mathfrak{v}_3 bereits voll charakterisiert: $\mathfrak{w}_1^{(e)}$ vermittelt die identische Darstellung (in der auch die Spiegelung durch $+1$ dargestellt wird), die somit ähnlich ist zu der durch w_0 vermittelten Darstellung, während $\mathfrak{w}_2^{(e)}$ eine irreduzible Darstellung 5-ten Grades liefert. Da \mathfrak{v}_3 die charakteristische Gruppe eines isotropen Körpers ist, gibt in einem solchen also jeder Skalar als innere Variable zu *einer* und jeder symmetrische Tensor zu *zwei* Relaxationszeiten Anlaß. Von den beiden letzteren wiederum entspricht eine einem Relaxationsprozeß, der sowohl thermisch als auch durch reine Volumänderungen (ohne Scherungen) unbeeinflussbar ist, während die andere (der Spur des Tensors entsprechende) einem Prozeß zugeordnet ist, der von reinen Scherverformungen (ohne Volumen- und Temperatur- oder Entropieänderungen) nicht betroffen wird, ein Verhalten, das übrigens jeder durch eine skalare innere Variable beschriebene Relaxationsprozeß zeigt.

Nehmen wir schließlich als Beispiel an, daß nur ein symmetrischer Tensor als innere Variable auftritt, so hat die Matrix Q , wenn wir als Variablen w_0 sowie die in (9.1) definierten x_1, \dots, x_6 und als innere Variablen x_7, \dots, x_{12} die analog aufgebauten Linearkombinationen der Tensorkomponenten benutzen, nach Ziff. 7 die Gestalt

$$Q = \begin{bmatrix} \begin{array}{cc|cc} q_{00} & q_{01} & 0 & q_{07} \\ q_{01} & q_{11} & 0 & q_{17} \end{array} & \begin{array}{cc} 0 & 0 \end{array} \\ \begin{array}{cc|cc} 0 & 0 & q_{22} & q_{28} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} & \begin{array}{cc} 0 & 0 \end{array} \\ \begin{array}{cc|cc} q_{07} & q_{17} & 0 & q_{77} \\ q_{07} & q_{17} & q_{28} & q_{77} \end{array} & \begin{array}{cc} 0 & 0 \end{array} \\ \begin{array}{cc|cc} 0 & 0 & q_{28} & q_{88} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} & \begin{array}{cc} 0 & 0 \end{array} \end{bmatrix},$$

d. h. 9 systemkennzeichnende Parameter. Das Schema zeigt auch unmittelbar die bekannte Tatsache, daß ein rein elastischer isotroper Körper (ohne thermische und innere Freiheitsgrade) im HOOKESCHEN Dehnungsbereich durch zwei Konstanten gekennzeichnet wird (q_{11} und q_{22}).

14. Als nächstes betrachten wir den Zerfall von $\mathfrak{w}_2^{(e)}$ gegenüber der Untergruppe der (kontinuierlichen) Drehungen um eine Achse, etwa um die z -Achse⁶. Wie man aus (13.2) ersieht, zerfällt $\mathfrak{w}_2^{(e)}$ gegenüber dieser Gruppe in die Räume:

$$\mathfrak{v}_1 = \{2 \varepsilon_{33} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}\}, \quad (14.1)$$

$$\mathfrak{v}_2 = \{\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}, \varepsilon_{12}\}, \quad \mathfrak{v}_3 = \{\varepsilon_{13}, \varepsilon_{23}\}$$

die offensichtlich irreduzibel sind. Man erkennt weiter, daß der eindimensionale Raum \mathfrak{v}_1 die identische Darstellung der Gruppe und \mathfrak{v}_2 und \mathfrak{v}_3 je eine Darstellung zweiten Grades liefern, die aber nicht ähnlich sind; denn $\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}$ und ε_{12} transformieren sich wie $x^2 - y^2$ und xy , während sich die Basisvektoren von \mathfrak{v}_3 wie xz und yz , d. h. gegenüber obiger Gruppe wie x und y selbst transformieren. Da die Matrizen alle die Determinante $+1$ besitzen, hat man hier ein Beispiel für die Anwendung des ersten Teiles von Satz 4 b. Dies ist jedoch nicht mehr der Fall, wenn man zu den Drehungen noch Spiegelungen an Ebenen, welche die z -Achse enthalten, hinzunimmt; die Räume (14.1) bleiben auch dabei invariant und liefern auch weiterhin nicht-ähnliche, irreduzible Darstellungen dieser erweiterten Gruppe, nur kommen nun unter den Matrizen beider Darstellungen solche mit negativer Determinante vor.

15. Durch die Forderung, daß die z -Achse eine 6-zählige Achse sein möge, erfolgt eine Beschränkung auf eine Untergruppe der eben betrachteten Gruppe, und man erkennt, daß die Räume (14.1) auch gegenüber dieser Untergruppe irreduzibel bleiben. Desgleichen vermitteln \mathfrak{v}_2 und \mathfrak{v}_3 auch jetzt nicht-ähnliche Darstellungen, was schon daraus folgt, daß die 6 Drehungen der betrachteten Gruppe in \mathfrak{v}_3 ebenfalls 6, in \mathfrak{v}_2 aber nur 3 verschiedene Matrizen erzeugen können.

In einem hexagonalen Kristall geben Skalare als innere Variablen also Anlaß zu *einer*, symmetrische Tensoren zu *drei* Relaxationszeiten, von denen wieder nur eine thermisch und durch elastische Volum-

⁶ $\mathfrak{w}_1^{(e)}$ bietet als eindimensionaler und damit überhaupt nicht weiter zerfällbarer Raum natürlich kein Problem mehr.

änderungen beeinflußt werden kann. Aus den Sätzen der Ziff. 7 folgt weiter, daß ein solcher Kristall 8 kennzeichnende thermisch-mechanische Konstanten besitzt; die Anzahl der übrigen Koeffizienten der Matrix Q hängt noch von der Existenz von Spiegelebenen ab, kann im Einzelfall aber in gewohnter Weise ohne Schwierigkeit bestimmt werden. (Hinsichtlich der Anzahl der Relaxationszeiten sind Spiegelebenen sowie zusätzliche 2-zählige Achsen ohne Belang, vgl. Ziff. 16.)

Schließlich sei erwähnt, daß sich auch bei Beschränkung auf die Untergruppe der Drehungen um eine 3-zählige Achse hinsichtlich der Irreduzibilität sowohl als auch der Nicht-Ähnlichkeit der durch die Räume (14.1) vermittelten Darstellungen nichts ändert.

16. Bildet die z -Achse eine 4-zählige Drehachse, so zerfällt gegenüber der zugehörigen Drehgruppe der in (14.1) angegebene Raum \mathfrak{v}_2 in zwei eindimensionale Unterräume

$$\mathfrak{v}_2' = \{\varepsilon_{11} - \varepsilon_{12}\}, \quad \mathfrak{v}_2'' = \{\varepsilon_{12}\},$$

während \mathfrak{v}_3 (und trivialerweise natürlich auch \mathfrak{v}_1) irreduzibel bleibt. Man erkennt weiter, daß \mathfrak{v}_2' und \mathfrak{v}_2'' ähnliche Darstellungen der Gruppe der *reinen Drehungen* um eine 4-zählige Achse liefern, jedoch nicht-ähnliche Darstellungen der Gruppe, die durch Hinzunahme der Spiegelung an einer die z -Achse enthaltenden Ebene aus der vorigen hervorgeht.

Gegenüber der Gruppe einer 2-zähligen Drehachse schließlich zerfällt auch \mathfrak{v}_3 noch in zwei eindimensionale Räume, so daß es in diesem Fall nur eindimensionale irreduzible Räume gibt. Die Existenz einer 2-zähligen Achse zusätzlich zu einer höherzähligen hat also keine weitere Zerfällung der gegenüber den Drehungen um letztere irreduziblen Räume zur Folge. Dasselbe gilt auch, wie unmittelbar klar ist, für die Spiegelungen. Die Existenz derartiger Operationen zusätzlich zu den höherzähligen Drehachsen in einer Kristallgruppe bietet also hinsichtlich der Zerfällung des Variablenbereiches kein besonderes Interesse; deshalb konnten wir uns hier auf die Gruppen der Drehachsen beschränken. Lediglich die kubischen Kristalle verlangen eine gesonderte Betrachtung.

17. Ein kubischer Kristall besitzt bekanntlich drei aufeinander senkrechte 4-zählige Achsen. Die gegenüber der zugehörigen Drehgruppe invarianten Unterräume von $\mathfrak{w}_2^{(e)}$ findet man am einfachsten, wenn man z. B. von den Vektoren $\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}$ (bzw. $x^2 - y^2$)

einerseits und ε_{12} (bzw. xy) andererseits ausgeht und die Drehungen um die einzelnen Achsen darauf anwendet. Man findet so bereits nach zwei Drehungen, daß die beiden Teilräume

$$u_1 = \{\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}, \varepsilon_{11} - \varepsilon_{23}\}, \quad u_2 = \{\varepsilon_{12}, \varepsilon_{13}, \varepsilon_{23}\}$$

nicht nur invariant, (denn 4-zählige Drehungen um eine der drei Koordinatenachsen können Quadrate nur in Quadrate, niemals aber in Produkte der Form xy , xz , yz überführen) sondern auch irreduzibel sind. $\mathfrak{w}_2^{(e)}$ zerfällt also in den 2-dimensionalen Unterraum u_1 und den 3-dimensionalen u_2 , die (trivialerweise nicht-ähnliche) Darstellungen der betrachteten Gruppe sowie nach Ziff. 16 überhaupt jeder Kristallgruppe des kubischen Systems vermitteln. Daraus folgt, daß der thermisch-mechanische Teil (d. h. das siebenreihige linke obere Kästchen) der Matrix Q eines kubischen Kristalls 5 verschiedene Koeffizienten besitzt.

Betrachten wir als innere Variable wieder die Komponenten eines symmetrischen Tensors, so fassen wir diese im Fall eines kubischen Kristalls also zusammen zu drei Unterräumen: a) den der Spur u_0^* , b) den zu u_1 isomorphen u_1^* und c) den zu u_2 isomorphen u_2^* . Dieser Einteilung entsprechen (wegen der Irreduzibilität) dann 3 verschiedene Relaxationszeiten: a) Die zu u_0^* und damit zu einem Relaxationsprozeß gehörige, der nur auf Volum- und Temperatur- bzw. Entropie-Änderungen anspricht, b) die zu u_1^* gehörige, die Relaxationsprozessen entspricht, welche bei Dehnungen nach den kubischen Achsen x , y , z wirksam werden und schließlich c) die u_2^* und damit solchen Relaxationsprozessen zugeordnete, die durch Schub parallel zu den Koordinatenachsen angeregt werden.

Schließlich ist klar, daß als innere Variablen eines kubischen Kristalls nicht stets sämtliche Komponenten eines symmetrischen Tensors, d. h. u_0^* , u_1^* und u_2^* gleichzeitig auftreten müssen; so kann es z. B. sein, daß nur u_0^* und u_1^* vorkommen, während u_2^* wegen irgendwelcher Eigenschaften des speziell betrachteten Systems gar nicht variiert werden kann, oder schließlich auch nur u_1^* allein, wenn nämlich u_0^* ebenfalls noch eine zeitliche Konstante des Systems ist. Ein Beispiel eines derartigen Relaxationsverhaltens liefert die elastische Relaxation von α -Eisen mit auf sog. Zwischengitter- oder x -, y -, z -Plätzen eingelagerten C- oder N-Atomen⁷. Ein x -Platz

⁷ D. POLDER, Philips Res. Rep. 1, 5 [1945].

ist ein Platz zwischen zwei benachbarten Eisenatomen, deren Verbindungslinie parallel zur x -Achse ist. Zwischen x -, y - und z -Plätzen kann durch Deformation des Eisengitters eine Diffusion hervorgerufen werden. Die Dichte der Fremdatome auf jeder dieser drei Arten von Plätzen wird durch drei Variablen beschrieben, die sich gegenüber der Kristallgruppe wie ε_{11} , ε_{22} und ε_{33} transformieren, während ihre Summe (als Ausdruck der Teilchenenerhaltung) eine zeitliche Invariante ist. Somit bleibt nur der irreduzible Unterraum u_1^* als freier Variablenbereich übrig.

Zum Schluß sei erwähnt, daß die Einbeziehung weiterer Variablen keine prinzipielle Schwierigkeit

bietet. So bedingt z. B. die Berücksichtigung dielektrischer Phänomene lediglich die Erweiterung des Raumes \mathfrak{W} um die Komponenten der elektrischen Feldstärke \mathfrak{E} (Verschiebung \mathfrak{D}), die sich wie Vektorkomponenten transformieren und demgemäß einen gegenüber \mathfrak{D}_3 invarianten Unterraum bilden. Die Zerfällung dieses Unterraumes gegenüber den Transformationen der in Ziff. 14–17 behandelten Gruppen ist aber leicht anzugeben und ebenso die eventuelle Ähnlichkeit der von ihm gelieferten Darstellungen mit den durch die anderen Variablen vermittelten Darstellungen. Zu beachten ist natürlich, daß die inneren Variablen nun im allgemeinen auch um „vektorartige“ zu bereichern sind.

Die niedersten optischen Anregungszustände des Naphthalinkristalls

Von DIETER GRIESSBACH, GEORG WILL und HANS CHRISTOPH WOLF

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **11 a**, 791–796 [1956]; eingegangen am 2. August 1956)

Quantitative Messung des Absorptionsspektrums der beiden ersten Elektronenübergänge in Naphthalin-Kristallen in der ab -Ebene, getrennt nach den Richtungen a und b , Messung des Fluoreszenzspektrums an den 3 Kristallebenen und besonders eingehende Messung der Aufspaltungskomponenten des ersten 0.0-Überganges führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Im Kristall kommen im untersuchten Bereich zu den Elektronen-Niveaus des Moleküls keine neuen hinzu.
2. Wesentliche Kristalleigenschaft ist die Aufspaltung des ersten 0.0-Überganges in 2 Komponenten. Nur für ihn konnte eine Aufspaltung sicher nachgewiesen werden.
3. Die Schwingungsbanden sind im Übergang I sicher, im Übergang II wahrscheinlich parallel der kurzen Molekülachse polarisiert.
4. Die Diskussion der experimentell nach Größe und Richtung festgelegten Übergangsmomente der beiden 0.0-Komponenten erfolgt in der folgenden Arbeit.

Die zahlreichen in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten über optische Spektren von Molekülkristallen hatten meistens zum Ziel, aus Polarisationsmessungen Aussagen über die Symmetrie der Anregungszustände des freien Moleküls zu gewinnen und damit der theoretischen Behandlung von Molekülspektren eine Prüfung ihrer Ergebnisse zu ermöglichen. Dabei zeigte sich, daß man den Kristall nicht einfach als „orientiertes Gas“ betrachten darf, sondern daß die Wechselwirkung der Moleküle im Kristall wesentliche Änderungen an diesem einfachen Bild erforderlich macht. Man hat zunächst die eigentlichen Kristalleigenschaften der Spektren zu verstehen, bevor man aus den Kristallspektren auf das optische Verhalten der freien Moleküle rückschließen kann.

Zu den meistuntersuchten Molekülkristallen gehört das Naphthalin. Trotzdem sind die experimentellen und theoretischen Ergebnisse zu seinem Spektrum noch immer sehr widerspruchsvoll. Seit den letzten zusammenfassenden Übersichten über das vorliegende Material^{1,2} sind noch einige experimentelle Arbeiten von PESTIL³ und McCLURE^{4,5} erschienen. McCLURE versucht, weiteren Aufschluß über die Natur der Molekül-Anregungszustände aus Messungen an Mischkristallen zu gewinnen (Naphthalin in Duro), weil die theoretische Deutung der Kristallspektren bisher noch keine eindeutige Interpretation der Messungen an Naphthalinkristallen zuließ. Seine Messungen bringen jedoch keine Klärung, weil er eine unbewiesene (und nach den Ergebnissen der

¹ H. C. WOLF, Z. Naturforschg. **10 a**, 3 [1955].

² D. P. CRAIG, Rev. Pure Appl. Chem. **3**, 224 [1953].

³ P. PESTIL, Theses, Paris 1954; P. PESTIL u. A. ZMERLI, Ann. Phys., Paris **10**, 1079 [1955].

⁴ D. S. McCLURE, J. Chem. Phys. **22**, 1668 [1954] und **24**, 1 [1956].

⁵ D. S. McCLURE u. O. SCHNEPP, J. Chem. Phys. **23**, 1575 [1955].