

$(\Delta Q/Q_0)/(\Delta Q_0)$ unabhängig von der magnetischen Feldstärke sein soll, durch die für den elektronischen Teil durchgeführte Rechnung recht gut bestätigt. So erhält man für schwache Magnetfelder

$$\frac{\Delta Q}{Q_0} / \frac{\Delta Q_0}{Q_0} = \frac{1 - \pi/4}{1 - \pi/8} \left(2 - \frac{\zeta}{kT}\right) = 0,353 \left(2 - \frac{\zeta}{kT}\right)$$

für starke Felder

$$\frac{\Delta Q}{Q_0} / \frac{\Delta Q_0}{Q_0} = \left(\frac{64}{9\pi} - 2\right) \left(2 - \frac{\zeta}{kT}\right) = 0,264 \left(2 - \frac{\zeta}{kT}\right).$$

Dagegen trifft das STEELESche Ergebnis im Bereich des *phonon drag* weniger gut zu, wie die vorliegende Messung bei 87 °K zeigt (Abb. 12).

Herrn Prof. Dr. E. KRAUTZ danke ich herzlich für die ständige Förderung dieser Arbeit, der Geschäftsleitung der OSRAM-Studiengesellschaft für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Untersuchungen, den Herren Dr. J. APPEL und Dr. H. SCHULTZ für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen. Herrn Dipl.-Phys. H. BRUNS bin ich für die Herstellung der einkristallinen Germaniumproben zu großem Dank verpflichtet.

Berechnung der Gitterschwingungen in Kristallen mit Zinkblendestruktur

I. Gitterschwingungen ohne Berücksichtigung der Coulomb-Kräfte

Von LUDWIG MERTEN

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Münster (Westf.)

(Z. Naturforsch. 13 a, 662–679 [1958]; eingegangen am 31. März 1958)

In der nachfolgenden Arbeit werden die Gitterschwingungen in Kristallen mit Zinkblendestruktur theoretisch untersucht. Insbesondere wird die Abhängigkeit der Frequenz ω vom Wellenzahlvektor q , das sogenannte Dispersionsspektrum, berechnet. Bei den Zinkblendestrukturen ergeben sich sechs als Funktionen von q stetige Eigenfrequenzen $\omega(q)$, die als Schwingungszweige bezeichnet werden. Für einige ausgezeichnete Richtungen wie die (111)- und (010)-Richtung lassen sie sich durch geschlossene Ausdrücke darstellen.

In den allgemeinen Beziehungen wurden Kräfte zwischen ersten bis dritten Nachbaratomen berücksichtigt, da Abschätzungen ergaben, daß Kräfte von zweiten und eventuell dritten Nachbarn, aber nicht mehr von weiter entfernten die Gitterschwingungen noch merkbar beeinflussen. Für eine numerische Auswertung der erhaltenen Gleichungen ist die zahlenmäßige Bestimmung der in den Gleichungen auftretenden Koeffizienten, der sogenannten Kopplungsparameter, erforderlich. Berücksichtigt man in erster Näherung nur Kräfte zwischen ersten Nachbarn, so lassen sich die Kopplungsparameter durch die elastischen Konstanten festlegen.

Beim Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Werten für die Dispersionsfrequenz (= Frequenz der optischen Schwingungen in der Grenze $q=0$) ergeben sich noch Diskrepanzen, die vermutlich nicht allein von Meßfehlern in den elastischen Konstanten herrühren. Da in den Zinkblendestrukturen neben den homöopolaren Bindungskräften auch noch COULOMB-Kräfte als wesentliche Kräfte auftreten, wurde vermutet, daß diese Diskrepanzen sich wenigstens zum Teil durch Einbeziehung der COULOMB-Kräfte erklären lassen. Deshalb soll in einem zweiten Teil der zusätzliche Einfluß der COULOMB-Kräfte auf die Gitterschwingungen behandelt werden.

Die Behandlung vieler Fragen der Kristallphysik setzt die Kenntnis der thermischen Schwingungen im Kristall voraus (z. B. die Berechnung der spezifischen Wärme, Deutung der optischen Erscheinungen im Ultraroten). Da die Kristalle mit Zinkblendestruktur wegen ihrer teilweise ausgeprägten Halbleitereigenschaften – hier sind besonders die erst in jüngster Zeit (etwa ab 1952) näher untersuchten sogenannten III – V-Verbindungen zu nennen – in den Vordergrund des Interesses gerückt sind und bis heute keine allgemeinen Berechnungen

der Schwingungen in ihnen vorliegen, wurde mit ihrer Berechnung begonnen.

Die grundlegenden Theorien über die Gitterschwingungen sind von BORN und Mitarbeitern entwickelt¹ und von verschiedenen Autoren bei Nichtmetallen, soweit bekannt, bisher auf folgende Substanzen angewandt worden:

Natriumchloridgitter:

NaCl (1938, 1940)^{2,3}, KCl (1941)⁴;

Diamantgitter:

C (1948)⁵, Ge, Si (1953)⁶.

¹ Als zusammenfassende Darstellungen siehe etwa: a) M. BORN u. K. HUANG, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford, Clarendon Press 1954; b) G. LEIBFRIED, Gittertheorie der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle, im Handbuch der Physik, Bd. VII, Teil I, Springer-Verlag, Berlin 1955.

² R. H. LYDDANE u. K. F. HERZFELD, *Phys. Rev.* **54**, 846 [1938].

³ E. W. KELLERMANN, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **238**, 513 [1940].

⁴ M. JONA JR., *Phys. Rev.* **60**, 822 [1941].

⁵ H. M. J. SMITH, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **241**, 105 [1948].

⁶ YÜ-CHANG HSIEH, *J. Chem. Phys.* **22**, 306 [1954].



I. Struktur und Geometrie des Zinkblendegitters

Zum Verständnis der Gitterschwingungen ist ein kurzer Überblick über die Bindungseigenschaften und den geometrischen Aufbau des Zinkblendegitters erforderlich.

Das Zinkblendegitter besteht bekanntlich aus zwei flächenzentrierten kubischen Teilgittern, die um ein Viertel der Raumdiagonalen eines Elementarwürfels

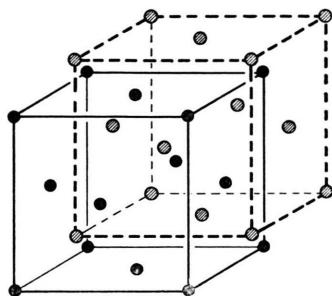


Abb. 1. Zinkblendegitter. Ausgezogen: Teilgitter 1, gebildet z. B. von Zn-Atomen. Gestrichelt: Teilgitter 2, gebildet z. B. von S-Atomen.

gegeneinander versetzt sind, und unterscheidet sich vom Diamantgitter im Aufbau dadurch, daß die beiden Teilgitter aus verschiedenen Atomen bestehen.

Diamant- und Zinkblendegitter haben mit noch einigen anderen Gittern (z. B. dem in seinen Eigenschaften dem Zinkblendegitter verwandten Wurtzgitter) gemeinsam, daß die nächsten Nachbarn eines jeden Atoms in den Ecken eines gleichseitigen Tetraeders setzen, in dessen Mitte das betrachtete Atom selbst sich befindet. Die Eckatome sind dabei im Falle des Diamantgitters die gleichen wie das Zentralatom, im Falle des Zinkblendegitters dagegen von ihm verschieden. Diese Tetraederstruktur hängt unmittelbar mit dem Hauptbindungscharakter dieser Kristalle zusammen.

Entnimmt man Tab. 1 ein paar Beispiele, etwa CuCl, ZnS, InSb, SiC, so sieht man, daß die Summe der Gruppennummern des Perioden-Systems, denen die beiden Bauelemente entnommen sind, in allen vier Fällen acht beträgt, nämlich 1 + 7 bei CuCl, 2 + 6 bei ZnS, 3 + 5 bei InSb und 4 + 4 bei SiC. Da die Ordnungszahl gleichzeitig die Zahl der Valenzelektronen angibt, so bedeutet dieses, daß jedem Atompaar acht Valenzelektronen zur Verfügung gestellt werden. Je zwei bewirken die Hauptbindung eines Atoms mit je einem der vier nächsten Nach-

Verbindung 1 + 7	a Å	Verbindung 2 + 6	a Å	Verbindung 3 + 5	a Å	Verbindung 4 + 4	a Å
CuF	4,255	BeS	4,85	AlP	5,42	SiC	4,368
CuCl	5,4057	BeSe	5,07	AlAs	5,62		
CuBr	5,6806	BeTe	5,54	AlSb	6,13		
CuJ	6,0427	ZnS	5,412	GaP	5,436		
AgJ	6,473	ZnSe	5,65	GaAs	5,635	außerdem:	
		ZnTe	6,07	GaSb	6,118	MnS	5,600
		CdS	5,82	InP	5,861	MnSe	5,82
		CdTe	6,41	InAs	6,036		
		HgS	5,84	InSb	6,461		
		HgSe	6,07				
		HgTe	6,36				

Tab. 1. Verbindungen mit Zinkblendestruktur *.
a: Gitterkonstante.

barn, und zwar durch Elektronenaustausch mit ihnen. Man nennt sie bekanntlich homöopolare Bindung. Da diese homöopolaren Bindungskräfte in der Hauptsache nur zwischen ersten Nachbarn wirksam sind, darf man annehmen, daß sich bei alleiniger Berücksichtigung von Kräften zwischen ersten Nachbarn bereits eine brauchbare Näherung für die Gitterschwingungen ergibt.

Bei den Zinkblendestrukturen treten aber im Gegensatz zu den Diamantstrukturen zusätzlich COULOMBSche Bindungskräfte auf. Man kann sich dieses durch folgende grobe Überlegung verständlich machen: Verteilt man nämlich die acht Bindungselektronen gleichmäßig auf die beiden Bindungspartner, so ergänzen sich beim Diamant die Ladungen des vierfach positiven Rumpfes und der vier Bindungselektronen zu Null, während sich z. B. beim InSb für das Indiumatom mit seinem dreifach positiven Rumpf und den vier Bindungselektronen eine Gesamtladung -1 und für das Antimonatom mit seinem fünffach positiven Rumpf und den vier Elektronen eine Gesamtladung +1 ergibt. Bei der Zinkblende würde dieselbe Überlegung zu einer Ladung -2 für das Zinkatom und +2 für das Schwefelatom führen. Daß jedoch die empirisch ermittelten Ladungen hiervon zum Teil stark abweichen, wird vor allem zwei Ursachen haben. Erstens zieht der Rumpf des Atoms aus der höheren Gruppe des Perioden-Systems wegen seiner höheren positiven Ladung die Bindungselektronen stärker an, wodurch die effektive Ladung verkleinert wird und sich im Grenzfall, wo die acht Bindungselektronen vollständig dem positiveren Rumpf zuzurechnen sind, das reine

* Nach R. W. G. WYCKHOFF, „Crystal Structures“, New York, Vol. I, Chap. III, table page 29.

Ionenmodell ergibt; zweitens wird die verschiedene Größe der Atomrumpfe eine Rolle spielen. Daß die COULOMB-Kräfte jedoch gegenüber den homöopolaren Bindungskräften nur schwach sind, wurde schon früh aus der von GOLDSCHMIDT^{7, 8} gefundenen Tatsache gefolgert, daß die Gitterkonstanten in sogenannten isoelektronischen Reihen (Beispiel: CuCl – ZnS – GaP – AsAl, siehe Tab. 1) ungefähr gleich sind. In einer isoelektronischen Reihe entstammen nämlich alle links in den chemischen Symbolen aufgeführten Partner ein und derselben und alle rechts aufgeführten Partner ein und derselben Periode. Die Verbindungen einer solchen Reihe besitzen daher die gleiche Anzahl von Elektronen, jedoch tragen die Kerne verschiedene Ladungen. Würden diese unterschiedlichen Kernladungen und somit unterschiedlichen Rumpfladungen einen starken Einfluß auf die Bindungskräfte haben, so müßten die Gitterabstände mit zunehmender Entfernung der Atome von der vierten Gruppe des Perioden-Systems merklich abnehmen, was tatsächlich nicht der Fall ist. Aus diesem Grunde wurden in der folgenden Rechnung zunächst die COULOMB-Kräfte (heteropolarer Anteil) in der Bindung vernachlässigt. In einem zweiten Teil der Arbeit sollen sie zusätzlich berücksichtigt werden, zumal ihre Behandlung eine besondere, durch ihre große Reichweite bedingte mathematische Methodik verlangt.

Auf die Geometrie des Zinkblendegitters sei nur soweit eingegangen, wie es die spätere Rechnung erfordert.

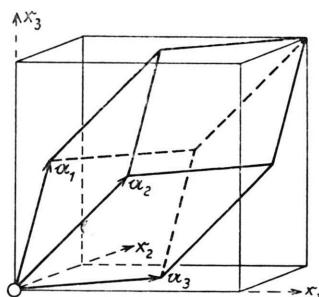


Abb. 2. Elementarzelle mit ihren beiden Gitterpunkten.

⁷ V. M. GOLDSCHMIDT, Det Norske Vid. Akad. i Oslo Skr. Mat.-Nat. Kl. [1926], Nr. 2, S. 48; Chem. Ber. **60**, 1288 [1927].

⁸ Siehe auch: H. G. GRIMM u. H. WOLFF, Atombau und Chemie, im Handbuch der Physik, Bd. XXIV 2, Springer-Verlag, Berlin 1933, S. 996–997.

Als Basisvektoren verwendet man zweckmäßig die drei die Elementarzelle aufspannenden Vektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$:

$$\mathbf{r} = \lambda^1 \mathbf{a}_1 + \lambda^2 \mathbf{a}_2 + \lambda^3 \mathbf{a}_3. \quad (\text{I}, 1)$$

Diese haben im Zinkblendegitter die Gestalt

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2} (0, 1, 1), & \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2} (1, 0, 1), \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{a}{2} (1, 1, 0) \end{aligned} \quad (\text{I}, 2)$$

[a : Kantenlänge des Elementarkubus (Gitterkonstante)], wobei die Lage des zugrunde gelegten kartesischen Koordinatensystems sich aus der Abbildung ergibt. Mit ihnen schreiben sich die Ortsvektoren der Gitterpunkte des Teilgitters 1, dessen eines Atom im Ursprung liegt:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(1) &= \mathbf{r}(l) = l^1 \mathbf{a}_1 + l^2 \mathbf{a}_2 + l^3 \mathbf{a}_3 & (\text{I}, 3 \text{ a}) \\ (l^1, l^2, l^3 &\text{ durchlaufen alle ganzen Zahlen}). \end{aligned}$$

Da das andere Teilgitter (künftig mit 2 bezeichnet) gegenüber diesem um ein Viertel der Raumdiagonalen verschoben ist, sind die Ortsvektoren seiner Gitterpunkte:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(2) &= \mathbf{r}(l) + \mathbf{r}(2) = \mathbf{r}(l) + \frac{a}{4} (1, 1, 1) & (\text{I}, 3 \text{ b}) \\ &= (l^1 + \frac{1}{4}) \mathbf{a}_1 + (l^2 + \frac{1}{4}) \mathbf{a}_2 + (l^3 + \frac{1}{4}) \mathbf{a}_3. \end{aligned}$$

In der allgemeinen Schreibweise

$$\mathbf{r}(k) = \mathbf{r}(l) + \mathbf{r}(k)$$

bezeichne das Indextripel $l \equiv (l^1, l^2, l^3)$ die im Punkte $\mathbf{r}(l)$ aufgespannte Elementarzelle und k (hier gleich 1 und 2) numeriere die in ihr gelegenen Gitterpunkte der einzelnen Teilgitter; $\mathbf{r}(k)$ ist ihr Abstandsvektor vom Punkte $\mathbf{r}(l)$.

Da Abschätzungen ergeben, daß für die Gitterschwingungen nur die Kräfte eines Atoms mit seinen ersten bis höchsten dritt nächsten Nachbarn einen merklichen Einfluß haben – wobei von den COULOMB-Kräften zunächst abgesehen sei –, wurden die Rechnungen allgemein bis zu dritten Nachbarn durchgeführt. Da die explizite Gestalt der Abstandsvektoren oft gebraucht wird, sind sie in der folgenden Tab. 2 zusammengestellt **. Aus ihr entnimmt man,

** Die Abstandsvektoren der Nachbarn von einem Atom des Teilgitters 2, etwa $a/4 (1, 1, 1)$, sind die negativen Abstandsvektoren der Nachbarn von einem Atom des Gitters 1, etwa $(0, 0, 0)$. Numeriert man daher die ersten bis viert nächsten Nachbarn von $a/4 (1, 1, 1)$ mit n durch, so ergeben sich die Abstandsvektoren aus der Tabelle, wenn man die Atomnummern n durch $n, k=1$ durch $k=2$ und umgekehrt und die Vektoren durch ihre negativen ersetzt.

Atomnummer	Abstandsvektoren*	$l \equiv (l^1, l^2, l^3)$	$\lambda \equiv (\lambda^1, \lambda^2, \lambda^3)$
erste Nachbarn	$\mathbf{r}_{(k1)} = \mathbf{r}_{(k)} - \mathbf{r}_{(1)} = \mathbf{r}_{(k)}$		
1	$\mathbf{r}_{(21)} = \frac{a}{4} (+1, +1, +1)$	(0, 0, 0)	$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$
2	$\mathbf{r}_{(21)} = \frac{a}{4} (-1, -1, +1)$	(0, 0, -1)	$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, -\frac{3}{4}\right)$
3	$\mathbf{r}_{(21)} = \frac{a}{4} (-1, +1, -1)$	(0, -1, 0)	$\left(\frac{1}{4}, -\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$
4	$\mathbf{r}_{(21)} = \frac{a}{4} (+1, -1, +1)$	(-1, 0, 0)	$\left(-\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$
	$ \mathbf{r} = \frac{\sqrt{3}}{4} a = 0,433a$		
zweite Nachbarn			
5	$\mathbf{r}_{(11)} = \frac{a}{4} (0, +2, +2)$	(+1, 0, 0)	$= (l^1, l^2, l^3)$
6	$\mathbf{r}_{(11)} = \frac{a}{4} (0, +2, -2)$	(0, -1, +1)	
7	$\mathbf{r}_{(11)} = \frac{a}{4} (+2, 0, +2)$	(0, +1, 0)	
8	$\mathbf{r}_{(11)} = \frac{a}{4} (-2, 0, +2)$	(+1, 0, -1)	
9	$\mathbf{r}_{(11)} = \frac{a}{4} (+2, +2, 0)$	(0, 0, +1)	
10	$\mathbf{r}_{(11)} = \frac{a}{4} (+2, -2, 0)$	(-1, +1, 0)	
11	$\mathbf{r}_{(11)} = \frac{a}{4} (0, -2, -2)$	(-1, 0, 0)	
12	$\mathbf{r}_{(11)} = \frac{a}{4} (0, -2, +2)$	(0, +1, -1)	
13	$\mathbf{r}_{(11)} = \frac{a}{4} (-2, 0, -2)$	(0, -1, 0)	
14	$\mathbf{r}_{(11)} = \frac{a}{4} (+2, 0, -2)$	(-1, 0, +1)	
15	$\mathbf{r}_{(11)} = \frac{a}{4} (-2, -2, 0)$	(0, 0, -1)	
16	$\mathbf{r}_{(11)} = \frac{a}{4} (-2, +2, 0)$	(+1, -1, 0)	
	$ \mathbf{r} = \frac{\sqrt{8}}{4} a = 0,707a$		

Atomnummer	Abstandsvektoren	$l \equiv (l^1, l^2, l^3)$	$\lambda \equiv (\lambda^1, \lambda^2, \lambda^3)$
dritte Nachbarn			
17	$\mathbf{r}_{(21)} = \frac{a}{4} (-3, +1, +1)$	(+1, -1, -1)	$\left(\frac{5}{4}, -\frac{3}{4}, -\frac{3}{4}\right)$
18	$\mathbf{r}_{(21)} = \frac{a}{4} (+3, +1, -1)$	(-1, 0, +1)	$\left(-\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{5}{4}\right)$
19	$\mathbf{r}_{(21)} = \frac{a}{4} (+1, -3, +1)$	(-1, +1, -1)	$\left(-\frac{3}{4}, \frac{5}{4}, -\frac{3}{4}\right)$
20	$\mathbf{r}_{(21)} = \frac{a}{4} (-1, +3, +1)$	(+1, -1, 0)	$\left(\frac{5}{4}, -\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$
21	$\mathbf{r}_{(21)} = \frac{a}{4} (+1, +1, -3)$	(-1, -1, +1)	$\left(-\frac{3}{4}, -\frac{3}{4}, \frac{5}{4}\right)$
22	$\mathbf{r}_{(21)} = \frac{a}{4} (+1, -1, +3)$	(0, +1, -1)	$\left(\frac{1}{4}, \frac{5}{4}, -\frac{3}{4}\right)$
23	$\mathbf{r}_{(21)} = \frac{a}{4} (-3, -1, -1)$	(0, -1, -1)	$\left(\frac{1}{4}, -\frac{3}{4}, -\frac{3}{4}\right)$
24	$\mathbf{r}_{(21)} = \frac{a}{4} (+3, -1, +1)$	(-1, +1, 0)	$\left(-\frac{3}{4}, \frac{5}{4}, \frac{1}{4}\right)$
25	$\mathbf{r}_{(21)} = \frac{a}{4} (-1, -3, -1)$	(-1, 0, -1)	$\left(-\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, -\frac{3}{4}\right)$
26	$\mathbf{r}_{(21)} = \frac{a}{4} (+1, +3, -1)$	(0, -1, +1)	$\left(\frac{1}{4}, -\frac{3}{4}, \frac{5}{4}\right)$
27	$\mathbf{r}_{(21)} = \frac{a}{4} (-1, -1, -3)$	(-1, -1, 0)	$\left(-\frac{3}{4}, -\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$
28	$\mathbf{r}_{(21)} = \frac{a}{4} (-1, +1, +3)$	(+1, 0, -1)	$\left(\frac{5}{4}, \frac{1}{4}, -\frac{3}{4}\right)$
	$ \mathbf{r} = \frac{\sqrt{11}}{4} a = 0,829a$		
vierte Nachbarn			
29	$\mathbf{r}_{(11)} = \frac{a}{4} (+4, 0, 0)$	(-1, +1, +1)	$= (l^1, l^2, l^3)$
30	$\mathbf{r}_{(11)} = \frac{a}{4} (0, +4, 0)$	(+1, -1, +1)	
31	$\mathbf{r}_{(11)} = \frac{a}{4} (0, 0, +4)$	(+1, +1, -1)	
32	$\mathbf{r}_{(11)} = \frac{a}{4} (-4, 0, 0)$	(+1, -1, -1)	
33	$\mathbf{r}_{(11)} = \frac{a}{4} (0, -4, 0)$	(-1, +1, -1)	
34	$\mathbf{r}_{(11)} = \frac{a}{4} (0, 0, -4)$	(-1, -1, +1)	
	$ \mathbf{r} = a$		

* Der bequemeren Schreibweise wegen ist in dem Symbol $\mathbf{r}_{(kk')}^l$ das Indextripel $l \equiv (l^1, l^2, l^3)$ durch die ihm zugeordnete Atomnummer ersetzt.

Tab. 2. Erste bis viertnächste Nachbaratome von $\mathbf{r}_{(1)}^0 = (0, 0, 0)$.

daß die Abstände der ersten bis vier nächstens Nachbarn sich wie $0,433 : 0,707 : 0,829 : 1$ verhalten.

Die Elementarzelle hat den Inhalt

$$v_a = \mathbf{a}_1 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{a^3}{4}.$$

Für die Basisvektoren des reziproken Gitters erhält man:

$$\begin{aligned}\mathbf{b}^1 &\equiv \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{v_a} = \frac{1}{a} (-1, 1, 1), \\ \mathbf{b}^2 &\equiv \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{v_a} = \frac{1}{a} (1, -1, 1), \quad (\text{I}, 4) \\ \mathbf{b}^3 &\equiv \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{v_a} = \frac{1}{a} (1, 1, -1).\end{aligned}$$

Die von ihnen aufgespannte Elementarzelle hat den Inhalt

$$v_b = \mathbf{b}^1 (\mathbf{b}^2 \times \mathbf{b}^3) = \frac{4}{a^3} = \frac{1}{v_a}.$$

Unter Beachtung der allgemein gültigen Beziehung

$$\mathbf{a}_\alpha \cdot \mathbf{b}^\beta = \delta_{\alpha\beta} \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3)$$

ergibt sich für das Skalarprodukt des Ortsvektors $\mathbf{r}(l) = l^1 \mathbf{a}_1 + l^2 \mathbf{a}_2 + l^3 \mathbf{a}_3$ eines Raumgitterpunktes mit dem Ortsvektor

a) Drehachse: $x_1 = x_2 = x_3$. Die Drehung um 120° wird beschrieben durch:

$$T_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{cccccc} 1 \rightarrow 1 & 5 \rightarrow 9 & 11 \rightarrow 15 & 17 \rightarrow 21 & 23 \rightarrow 27 \\ 2 \rightarrow 3 & 6 \rightarrow 10 & 12 \rightarrow 16 & 18 \rightarrow 22 & 24 \rightarrow 28 \\ 3 \rightarrow 4 & 7 \rightarrow 5 & 13 \rightarrow 11 & 19 \rightarrow 17 & 25 \rightarrow 23 \\ 4 \rightarrow 2 & 8 \rightarrow 6 & 14 \rightarrow 12 & 20 \rightarrow 18 & 26 \rightarrow 24 \\ 9 \rightarrow 7 & 15 \rightarrow 13 & 21 \rightarrow 19 & 27 \rightarrow 25 & \\ 110 \rightarrow 8 & 16 \rightarrow 14 & 22 \rightarrow 20 & 28 \rightarrow 26 & \end{array}$$

b) Drehachse: $-x_1 = -x_2 = x_3$.

$$T_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{cccccc} 1 \rightarrow 4 & 5 \rightarrow 10 & 11 \rightarrow 16 & 17 \rightarrow 22 & 23 \rightarrow 28 \\ 2 \rightarrow 2 & 6 \rightarrow 9 & 12 \rightarrow 15 & 18 \rightarrow 21 & 24 \rightarrow 27 \\ 3 \rightarrow 1 & 7 \rightarrow 11 & 13 \rightarrow 5 & 19 \rightarrow 23 & 25 \rightarrow 17 \\ 4 \rightarrow 3 & 8 \rightarrow 12 & 14 \rightarrow 6 & 20 \rightarrow 24 & 26 \rightarrow 18 \\ 9 \rightarrow 14 & 15 \rightarrow 8 & 21 \rightarrow 26 & 27 \rightarrow 20 & \\ 10 \rightarrow 13 & 16 \rightarrow 7 & 22 \rightarrow 25 & 28 \rightarrow 19 & \end{array}$$

c) Drehachse: $-x_1 = x_2 = -x_3$.

$$T_3 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{cccccc} 1 \rightarrow 2 & 5 \rightarrow 15 & 11 \rightarrow 9 & 17 \rightarrow 27 & 23 \rightarrow 21 \\ 2 \rightarrow 4 & 6 \rightarrow 16 & 12 \rightarrow 10 & 18 \rightarrow 28 & 24 \rightarrow 22 \\ 3 \rightarrow 3 & 7 \rightarrow 12 & 13 \rightarrow 6 & 19 \rightarrow 24 & 25 \rightarrow 18 \\ 4 \rightarrow 1 & 8 \rightarrow 11 & 14 \rightarrow 5 & 20 \rightarrow 23 & 26 \rightarrow 17 \\ 9 \rightarrow 8 & 15 \rightarrow 14 & 21 \rightarrow 20 & 27 \rightarrow 26 & \\ 10 \rightarrow 7 & 16 \rightarrow 13 & 22 \rightarrow 19 & 28 \rightarrow 25 & \end{array}$$

d) Drehachse: $x_1 = -x_2 = -x_3$.

$$T_4 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{cccccc} 1 \rightarrow 3 & 5 \rightarrow 16 & 11 \rightarrow 10 & 17 \rightarrow 28 & 23 \rightarrow 22 \\ 2 \rightarrow 1 & 6 \rightarrow 15 & 12 \rightarrow 9 & 18 \rightarrow 27 & 24 \rightarrow 21 \\ 3 \rightarrow 2 & 7 \rightarrow 6 & 13 \rightarrow 12 & 19 \rightarrow 18 & 25 \rightarrow 24 \\ 4 \rightarrow 4 & 8 \rightarrow 5 & 14 \rightarrow 11 & 20 \rightarrow 17 & 26 \rightarrow 23 \\ 9 \rightarrow 13 & 15 \rightarrow 7 & 21 \rightarrow 25 & 27 \rightarrow 19 & \\ 10 \rightarrow 14 & 16 \rightarrow 8 & 22 \rightarrow 26 & 28 \rightarrow 20 & \end{array}$$

$$\mathbf{y}(h) = h_1 \mathbf{b}^1 + h_2 \mathbf{b}^2 + h_3 \mathbf{b}^3$$

(h_1, h_2, h_3 durchlaufen alle ganzen Zahlen)

eines Gitterpunktes des reziproken Gitters

$$\mathbf{r}(l) \cdot \mathbf{y}(h) = l^1 h_1 + l^2 h_2 + l^3 h_3, \text{ d. h. eine ganze Zahl.}$$

Für die Anwendung wichtig sind noch die Symmetrieeigenschaften des Zinkblendegeitters ausgedrückt durch Deckoperationen, d. h. Bewegungen, die alle Gitterpunkte in äquivalente Gitterpunkte überführen. Sieht man von Translationsbewegungen ab, so lässt sich eine solche Deckoperation mathematisch durch

$$\mathbf{r} \left(\begin{smallmatrix} L \\ K \end{smallmatrix} \right) = T \cdot \mathbf{r} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) \quad (\text{I}, 5)$$

beschreiben, wobei der Gitterpunkt $\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right)$ in $\left(\begin{smallmatrix} L \\ K \end{smallmatrix} \right)$ übergeht. T heißt Transformationsdyade, ihre im folgenden angegebenen Komponenten seien t_{ik} genannt.

Die für das Zinkblendegeitter bestehenden Symmetriebeziehungen seien explizit angeführt (die rechts von der Transformationsdyade angegebenen Zahlen zeigen dabei an, welche nach Tab. 2 ihnen zugeordneten Atome bei der betreffenden Bewegung nach Gl. (5) ineinander übergehen) :

$x_1 = -x_2$, $x_2 = -x_3$, $x_3 = -x_1$ sind Spiegelebenen. Die Spiegelung z. B. an der Ebene $x_1 = x_2$ wird gegeben durch

$$T_5 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} 1 \rightarrow 1 \\ 2 \rightarrow 2 \\ 3 \rightarrow 4 \\ 4 \rightarrow 3 \\ 5 \rightarrow 7 \\ 6 \rightarrow 14 \\ 7 \rightarrow 5 \\ 8 \rightarrow 12 \\ 9 \rightarrow 9 \\ 10 \rightarrow 16 \end{array} \quad \begin{array}{l} 5 \rightarrow 7 \\ 6 \rightarrow 14 \\ 7 \rightarrow 5 \\ 8 \rightarrow 12 \\ 9 \rightarrow 9 \\ 10 \rightarrow 16 \end{array} \quad \begin{array}{l} 11 \rightarrow 13 \\ 12 \rightarrow 8 \\ 13 \rightarrow 11 \\ 14 \rightarrow 6 \\ 15 \rightarrow 15 \\ 16 \rightarrow 10 \end{array} \quad \begin{array}{l} 17 \rightarrow 19 \\ 18 \rightarrow 26 \\ 19 \rightarrow 17 \\ 20 \rightarrow 24 \\ 21 \rightarrow 21 \\ 22 \rightarrow 28 \end{array} \quad \begin{array}{l} 23 \rightarrow 25 \\ 24 \rightarrow 20 \\ 25 \rightarrow 23 \\ 26 \rightarrow 18 \\ 27 \rightarrow 27 \\ 28 \rightarrow 22 \end{array}$$

Die Spiegelungen an den weiteren fünf Ebenen lassen sich als Produkte aus Drehungen um die Raumdiagonalen und der Spiegelung an der Ebene $x_1 = x_2$ zusammensetzen, z. B. die Spiegelung an der Ebene $x_2 = x_3$:

$$T_{1,5} \equiv T_1 \cdot T_5 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

und an der Ebene $x_2 = -x_3$:

$$T_{2,5} \equiv T_2 \cdot T_5 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Außer den angeführten Deckoperationen besitzt das Gitter noch weitere, die sich jedoch alle aus den angegebenen ersten fünf zusammensetzen lassen. So sind z. B. die Koordinatenachsen zweizählige Drehachsen:

$$T_{x1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad T_{x2} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$T_{x3} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

T_{x1} hat z. B. die Darstellung $T_{x1} = T_1 \cdot T_2 = T_1 \cdot T_2^2$ (s. Anm. ***).

Für spätere Anwendung sei noch erwähnt, daß mit (a, b, c) im allgemeinen vierundzwanzig Gitterpunkte mit gleichem Abstand von einem herausgegriffenen Gitterpunkt, etwa dem Punkt $(0, 0, 0)$, existieren, nämlich $(a, -b, -c)$, $(-a, b, -c)$,

$(-a, -b, c)$ [zu beweisen durch Anwendung von T_{x1}, T_{x2}, T_{x3} auf (a, b, c)] und die durch Permutation (zu beweisen etwa durch Anwendung von $T_1, T_1^2, T_5, T_5 \cdot T_1, T_5 \cdot T_1^2$) aus ihnen gebildeten weiteren zwanzig Punkte.

Erwähnenswert ist schließlich, daß gegenüber dem Diamantgitter eine Symmetrieroberung verloren geht, nämlich die Inversion am Punkt $\frac{a}{8}(1, 1, 1)$, die das Teilgitter 1 in das Teilgitter 2 und umgekehrt überführt:

$$T_{\text{Inv.}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

II. Grundgleichungen der Schwingungstheorie

Sei $\mathbf{r}'_{(k)}$ der Ortsvektor des Gitteratoms (k) , $\mathbf{r}_{(k)}$ wie bisher speziell der Ortsvektor seiner Ruhelage, $\mathbf{u}_{(k)} \equiv \mathbf{r}'_{(k)} - \mathbf{r}_{(k)}$ sein Verrückungsvektor. In der adiabatischen Näherung existiert ein Gitterpotential Φ als Funktion der $\mathbf{r}'_{(k)}$ bzw. $\mathbf{u}_{(k)}$, woraus sich die auf die Masse m_k des Gitteratoms (k) wirkende Kraft als $-\partial\Phi/\partial\mathbf{u}_{(k)}$ ergibt. Damit erhält man als NEWTONSche Bewegungsgleichung für das Atom (k) , wenn man den Gradienten gleich nach der Gleichgewichtslage (Index 0) entwickelt:

$$m_k \ddot{\mathbf{u}}_{(k)} = -\frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{u}_{(k)}} = -\left[\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{u}_{(k)}} \right)_0 + \sum_{l'k'} \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\mathbf{u}_{(k)} \partial\mathbf{u}_{(k')}} \right)_0 \cdot \mathbf{u}_{(k')} + \dots \right]. \quad (\text{II, 1 a})$$

Für die Koeffizienten benutzen wir die üblichen Abkürzungen:

$$\Phi_{(k)} \equiv \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{u}_{(k)}} \right)_0, \quad \Phi_{(kk')} \equiv \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\mathbf{u}_{(k)} \partial\mathbf{u}_{(k')}} \right)_0, \quad \Phi_{(kk'')} \equiv \left(\frac{\partial^3\Phi}{\partial\mathbf{u}_{(k)} \partial\mathbf{u}_{(k')} \partial\mathbf{u}_{(k'')}} \right)_0. \quad (\text{II, 2})$$

Bei nicht zu großen Auslenkungen darf man die Entwicklung nach dem linearen Gliede abbrechen (harmonische Näherung). Unter Berücksichtigung, daß das konstante Glied als wirkende Kraft in der Gleichgewichtslage verschwindet, vereinfacht sich (1 a) daher zu:

$$m_k \ddot{\mathbf{u}}_{(k)} = -\sum_{l'k'} \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\mathbf{u}_{(k)} \partial\mathbf{u}_{(k')}} \right)_0 \cdot \mathbf{u}_{(k')} = -\sum_{l'k'} \Phi_{(kk')} \cdot \mathbf{u}_{(k')}. \quad (\text{II, 1 b})$$

*** Transponierte Dyaden bzw. Matrizen seien durch Überstrichen gekennzeichnet.

Der Term $\Phi_{kk'}^{ll'} \cdot \mathbf{u}_{k'}^{l'}$ bedeutet anschaulich die (negative) Zusatzkraft, die der Kern (k') bei alleiniger Verrückung auf den Kern (k) ausübt.

Betrachtet man den Kristall als unendlich ausgedehnt, so stellt Gl. (1 b) ein System von unendlich vielen linearen Differentialgleichungen dar. Man kann es mit einer ebenen Welle lösen:

$$\mathbf{u}_k^{l'} = \mathbf{v}(k) \exp[i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k^{l'} - i \omega t].$$

(\mathbf{q} : Wellenzahlvektor, ω : Kreisfrequenz, $\mathbf{v}(k)$: Amplitude).

In dem Ansatz ist bereits die Gitterperiodizität ausgenutzt, nämlich daß die Amplituden in korrespondierenden Gitterpunkten (gleiches k) übereinstimmen. Nach Einsetzen des Ansatzes erhält man aus (1 b) :

$$\begin{aligned} m_k \omega^2 \mathbf{v}(k) &= \sum_{l' k'} \Phi_{kk'}^{ll'} \cdot \mathbf{v}(k') \exp\{i \mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_{k'}^{l'} - \mathbf{r}_k^{l'}]\}, \\ &= \sum_{k'} C(\mathbf{q}_{kk'}) \cdot \mathbf{v}(k') \end{aligned} \quad (\text{II, 3})$$

mit

$$C(\mathbf{q}_{kk'}) = \sum_{l'} \Phi_{kk'}^{ll'} \exp\{i \mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_{k'}^{l'} - \mathbf{r}_k^{l'}]\}. \quad (\text{II, 3 a})$$

Wegen der Gitterperiodizität ist $\Phi_{kk'}^{ll'}$ bei festem k, k' nur von dem Abstand der Zellen l, l' abhängig, was man durch die Schreibweise

$$\Phi_{kk'}^{ll'} = \Phi_{kk'}^{l-l'}$$

ausdrückt. Mit der Abkürzung

$$\mathbf{r}_{kk'}^{l-l'} \equiv \mathbf{r}_k^{l'} - \mathbf{r}_k^l = \mathbf{r}(l) + \mathbf{r}(k) - \mathbf{r}(l') - \mathbf{r}(k')$$

läßt sich (3 a) daher in der Form

$$\begin{aligned} C(\mathbf{q}_{kk'}) &= \sum_{l'} \Phi_{kk'}^{l-l'} \exp\{-i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{kk'}^{l-l'}\}, \\ &= \sum_l \Phi_{kk'}^{ll'} \exp\{-i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{kk'}^{ll'}\} \end{aligned} \quad (\text{II, 3 b})$$

schreiben.

Durch den Ansatz der ebenen Welle hat sich das Gleichungssystem (1 b) auf so viele lineare homogene Vektorgleichungen reduziert, wie Atome in der Elementarzelle sind. Im Falle des Zinkblendegitters sind es also zwei Vektorgleichungen oder sechs Komponentengleichungen. Damit ein solches Gleichungssystem überhaupt eine Lösung besitzt (von der trivialen Lösung abgesehen, bei der alle Amplituden gleich Null sind, d. h. überhaupt keine Welle existiert), muß die Determinante des Gleichungssystems verschwinden:

$$|C(\mathbf{q}_{kk'}) - m_k \omega^2 \delta_{kk'} I| = 0. \quad (\text{II, 4})$$

(I bedeute hier wie im folgenden die Einheitsmatrix bzw. -dyade.)

Da $C(\mathbf{q}_{kk'})$ die Wellenzahl enthält, ergibt diese Gleichung, die sogenannte Säkulargleichung, eine Beziehung zwischen der Frequenz und der Wellenzahl, das Dispersionsspektrum. Da die Determinante $3 n$ -reihig (n = Zahl der Atome in der Elementarzelle) ist, erhält man für gegebenes \mathbf{q} im allgemeinen $3 n$ Lösungen für ω^2 , wobei jede der $3 n$ Funktionen $\omega(\mathbf{q})$ (ω positiv) als ein Schwingungszweig bezeichnet wird. Mit gegen Null gehender Wellenzahl geht bei dreien von ihnen die Frequenz ebenfalls gegen Null, während sie bei den restlichen $3 n - 3$ gegen einen von Null verschiedenen endlichen Grenzwert gehen. Die ersten werden als akustische Schwingungen bezeichnet. Sie gehen für kleines \mathbf{q} in die elastischen Festkörperschwingungen über. Die letzteren heißen optische Schwingungen. Bei ihnen schwingen in der Grenze $\mathbf{q} = 0$ die einzelnen Teilgitter starr gegeneinander. Sie bedingen die auf Gitterschwingungen beruhenden optischen Erscheinungen im Ultravioletten.

Da für das Zinkblendegitter $n = 2$ ist, existieren drei akustische und drei optische Zweige.

Nach Einsetzen der aus der Säkulargleichung ermittelten Eigenfrequenzen ω in (3) lassen sich die im allgemeinen bis auf einen konstanten Faktor bestimmten Amplitudenvektoren (Eigenvektoren) berechnen.

In der hier besprochenen Theorie haben wir stillschweigend angenommen, daß die Elemente $\Phi_{\alpha\beta}^{l-l'}$ der Entwicklungsdyaden $\Phi_{kk'}^{l-l'}$ – man nennt sie meist Kopplungsparameter oder mikroskopische elastische Konstanten – numerisch bekannt sind. Tatsächlich ist ihre numerische Bestimmung eine der Hauptschwierigkeiten der Schwingungstheorie. Da ihre wellenmechanische Berechnung (s. etwa Anm. 1b, S. 155) sehr schwierig und bis heute praktisch nicht durchgeführt ist, muß man sie auf Meßdaten zurückführen. Die einfachste und bisher meist durchgeführte Methode ist die von BORN, daß man die Kopplungsparameter durch Übergang zu den elastischen Festkörperschwingungen mit den elastischen Konstanten in Beziehung bringt.

Vor Anwendung dieser Methode nutzt man jedoch zweckmäßig zwischen den Kopplungsparametern bestehende Beziehungen aus:

Zunächst folgt aus der Vertauschbarkeit der partiellen Ableitungen:

$$\Phi_{\alpha\beta}^{l-l'} = \Phi_{\beta\alpha}^{l'-l}$$

bzw. in Dyadenschreibweise

$$\Phi_{kk'}^{l-l'} = \Phi_{k'k}^{l'-l} \quad (\text{II, 5 a})$$

oder $\Phi_{kk'}^{ll'} = \overline{\Phi_{k'k}^{l-l'}}$. (II, 5 b)

Unter Beachtung von $\mathbf{r}_{kk'}^l = -\mathbf{r}_{k'k}^{-l}$ folgt hiermit nach (3 b) die zur Berechnung der Säkulargleichung wichtige Beziehung:

$$C_{kk'}^l = \overline{C_{kk'}^{-l}}. \quad (\text{II}, 6)$$

(C^* bezeichne die zu C konjugiert komplexe Dyade.) Die aus den $C_{kk'}^l$ gebildete Matrix ist also hermitesch, d. h. die Eigenfrequenzen $\omega(\mathbf{q})$ sind reell.

Weitere Beziehungen liefert die zu fordernnde Bedingung, daß weder die auf die einzelnen Atome wirkenden Kräfte noch das Potential sich ändern, wenn der Kristall in seiner augenblicklichen Konfiguration als Ganzes verschoben wird. Denkt man sich eine kleine Translationsbewegung des Kristalls im Gleichgewichtszustand ausgeführt, so führt die erste der Bedingungen auf die Gleichung

$$\sum_{kk'} \Phi_{kk'}^l = \sum_{kk'} \Phi_{kk'}^{-l} = 0 \quad (\text{II}, 7 \text{ a})$$

oder

$$\Phi_{kk}^0 = - \sum_{kk'}' \Phi_{kk'}^l = - \sum_{kk'}' \Phi_{kk'}^{-l}. \quad (\text{II}, 7 \text{ b})$$

Mit der Berechnung der Kopplungsdyaden zwischen einem Atomkern und allen anderen Kernen ist also auch die Dyade Φ_{kk}^0 bekannt, welche die durch Verrückung des Kerns 0_k auf ihn selbst ausgeübte Kraft bestimmt.

Denkt man sich weiterhin den Kristall mit seinen Atomkernen in ausgelenkten Lagen $\mathbf{u}_{kk'}^l$ in festgehaltener momentaner Konfiguration so bewegt, daß die Ruhelagen eine Deckoperation $\mathbf{r}_{K'}^{(L)} = T \cdot \mathbf{r}_k^{(l)}$ beschreiben, so folgt aus der Bedingung, daß das Potential sich dabei nicht ändert,

$$\Phi_{kk'}^{l-l'} = \bar{T} \cdot \Phi_{KK'}^{L-L'} \cdot T \quad (\text{II}, 8 \text{ a})$$

und hieraus wegen der Orthogonalität der Transformationsdyaden ($\bar{T} = T^{-1}$)

$$\Phi_{KK'}^{L-L'} = T \cdot \Phi_{kk'}^{l-l'} \cdot \bar{T}. \quad (\text{II}, 8 \text{ b})$$

III. Gestalt der Koppelungsmatrizen für das Zinkblendegitter

Die Koppelungsmatrizen $\Phi_{kk'}^l$ lassen sich im allgemeinen mit Hilfe der Gl. (II, 8 b) stark vereinfachen, indem man unter den am Schluß von I angegebenen Deckoperationen diejenigen heraussucht, bei denen der Abstandsvektor $\mathbf{r}_{kk'}^l$ in sich selbst übergeht; da sich dann nämlich in (II, 8 b) die Matrix $\Phi_{kk'}^l$ reproduziert, erhält man Beziehungen zwischen ihren Elementen.

Bei der Anwendung sei in $\Phi_{kk'}^l$ das Indextripel $l \equiv (l^1, l^2, l^3)$ wieder durch die ihm nach Tab. 2 zugeordnete Atomnummer ersetzt, d. h. $\Phi_{kk'}^l = \Phi_{kk'}^n$ oder meist noch kürzer $\Phi_{kk'}^l = \Phi^n$ geschrieben.

Um zunächst die Koppelungsmatrizen für erste Nachbarn zu vereinfachen, wenden wir auf

$$\Phi^1 \equiv \Phi_{21}^1 = \begin{pmatrix} \Phi_{11}^1 & \Phi_{12}^1 & \Phi_{13}^1 \\ \Phi_{21}^1 & \Phi_{22}^1 & \Phi_{23}^1 \\ \Phi_{31}^1 & \Phi_{32}^1 & \Phi_{33}^1 \end{pmatrix} \quad (\text{III}, 1 \text{ a})$$

die Operation T_1 an. Da dabei \mathbf{r}_{21}^1 in sich selbst übergeht, folgt

$$\Phi^1 = T_1 \cdot \Phi^1 \cdot \bar{T}_1 = \begin{pmatrix} \Phi_{22}^1 & \Phi_{23}^1 & \Phi_{21}^1 \\ \Phi_{32}^1 & \Phi_{33}^1 & \Phi_{31}^1 \\ \Phi_{12}^1 & \Phi_{13}^1 & \Phi_{11}^1 \end{pmatrix}. \quad (\text{III}, 1 \text{ b})$$

Unter Einführung neuer Bezeichnungen ergibt der Vergleich von (1 a) und (1 b):

$$b \equiv \Phi_{11}^1 = \Phi_{22}^1 = \Phi_{33}^1, \quad c \equiv \Phi_{12}^1 = \Phi_{23}^1 = \Phi_{31}^1, \\ c^* \equiv \Phi_{21}^1 = \Phi_{32}^1 = \Phi_{13}^1.$$

Auf die so vereinfachte Matrix wenden wir außerdem T_5 an. Da die Matrix hierbei wieder in sich selbst übergeht, ergibt sich:

$$\Phi^1 = \begin{pmatrix} b & c & c^* \\ c^* & b & c \\ c & c^* & b \end{pmatrix} = T_5 \cdot \Phi^1 \cdot T_5 = \begin{pmatrix} b & c^* & c \\ c & b & c^* \\ c^* & c & b \end{pmatrix}.$$

Hieraus folgt die weitere Beziehung $c = c^*$, somit für Φ^1 als endgültige Form:

$$\Phi^1 = \begin{pmatrix} b & c & c \\ c & b & c \\ c & c & b \end{pmatrix}.$$

Aus der zu einem Abstandsvektor $\mathbf{r}_{kk'}^l$ gehörigen Koppelungsmatrix $\Phi_{kk'}^l$ lassen sich nun allgemein alle zu äquivalenten Abstandsvektoren (gleiche Länge) gehörigen Matrizen nach Gl. (II, 8 b) durch Ausführung der auf S. 666 angegebenen Operationen gewinnen. Bei ersten Nachbarn genügen bereits die Drehungen um die Koordinatenachsen (Anwendung von T_{x1}, T_{x2}, T_{x3}), während bei zweiten und dritten Nachbarn noch Drehungen um eine Raumdiagonale (z. B. Anwendung von T_1 und T_1^2) hinzunehmen sind. Bei den ersten Operationen bleiben die Matrizen bis auf den Vorzeichenwechsel bestimmter Elemente ungeändert, während bei den letzteren die Elemente bezüglich ihrer Stellung in Zeile und Spalte zyklisch vertauscht werden.

Da die Matrizen für erste Nachbarn symmetrisch sind und nach (II, 5 b)

$$\Phi^n \equiv \Phi_{12}^n = \Phi_{21}^n \equiv \Phi^n$$

[†] Der Strich am Summenzeichen bedeutet Ausschluß des Summanden $l=0, k=k'$.

gilt (zur Bezeichnung siehe Anm. zu Tab. 2, S. 666), folgt:

$$\Phi^n = \bar{\Phi}^n \quad (n = 1, 2, 3, 4).$$

Man erhält also das Ergebnis:

$$\begin{aligned} \Phi_{(21)}^{(1)} &= \Phi_{(12)}^{(1)} = \begin{pmatrix} b & c & c \\ c & b & c \\ c & c & b \end{pmatrix}, \quad \Phi_{(21)}^{(3)} = \Phi_{(12)}^{(3)} = \begin{pmatrix} b-c & -c & c \\ -c & b-c & -c \\ c & -c & b \end{pmatrix} \\ \Phi_{(21)}^{(2)} &= \Phi_{(12)}^{(2)} = \begin{pmatrix} b & c & -c \\ c & b & -c \\ -c & -c & b \end{pmatrix}, \quad \Phi_{(21)}^{(4)} = \Phi_{(12)}^{(4)} = \begin{pmatrix} b-c & -c & c \\ -c & b & c \\ -c & c & b \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{III}, 2)$$

$$\sum_{n=1}^4 \Phi_{(21)}^{(n)} = \Phi_{(12)}^{(\bar{n})} = \begin{pmatrix} 4b & 0 & 0 \\ 0 & 4b & 0 \\ 0 & 0 & 4b \end{pmatrix} = 4bI \quad (\text{III}, 2 \text{ a})$$

(I: Einheitsmatrix).

Bei zweiten Nachbarn geht durch Spiegelung an der Ebene $x_2 = x_3$ (Anwendung von $T_{1,5}$) $\mathbf{r}_{(11)}^{(5)}$ in sich selbst über. Folglich gilt:

$$\begin{aligned} \Phi^5 &\equiv \Phi_{(11)}^{(5)} = \begin{pmatrix} \Phi_{11}^5 & \Phi_{12}^5 & \Phi_{13}^5 \\ \Phi_{21}^5 & \Phi_{22}^5 & \Phi_{23}^5 \\ \Phi_{31}^5 & \Phi_{32}^5 & \Phi_{33}^5 \end{pmatrix} \\ &= T_{1,5} \cdot \Phi^5 \cdot T_{1,5} = \begin{pmatrix} \Phi_{11}^5 & \Phi_{13}^5 & \Phi_{12}^5 \\ \Phi_{31}^5 & \Phi_{33}^5 & \Phi_{32}^5 \\ \Phi_{21}^5 & \Phi_{23}^5 & \Phi_{22}^5 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Hieraus entnimmt man unter Verwendung neuer Buchstaben:

$$\begin{aligned} d_1 &\equiv \Phi_{11}^5, \quad e_1 \equiv \Phi_{12}^5 = \Phi_{13}^5, \quad e_1^* \equiv \Phi_{21}^5 = \Phi_{31}^5, \\ f_1 &\equiv \Phi_{22}^5 = \Phi_{33}^5, \quad g_1 \equiv \Phi_{23}^5 = \Phi_{32}^5. \end{aligned}$$

Durch Spiegelung an der Ebene $x_2 = -x_3$ geht $\mathbf{r}_{(11)}^{(5)}$ in $\bar{\mathbf{r}}_{(11)}^{(11)}$ über, also:

$$\Phi^{11} \equiv \Phi_{(11)}^{(11)} = T_{2,5} \cdot \Phi^5 \cdot T_{2,5} = \begin{pmatrix} d_1 & -e_1 & -e_1 \\ -e_1^* & f_1 & g_1 \\ -e_1^* & g_1 & f_1 \end{pmatrix}.$$

Andererseits ist $\mathbf{r}_{(11)}^{(11)} = -\mathbf{r}_{(11)}^{(5)}$, so daß nach (II, 5 b) gilt:

$$\Phi^{11} = \bar{\Phi}^5 = \begin{pmatrix} d_1 & e_1^* & e_1^* \\ e_1 & g_1 & f_1 \\ e_1 & f_1 & g_1 \end{pmatrix}, \quad \text{folglich: } e_1 = -e_1^*.$$

Setzt man dieses Ergebnis ein und bestimmt in der angegebenen Weise die weiteren Kopplungsmatrizen für zweite Nachbarn, so erhält man:

$$\begin{aligned} \Phi_{(11)}^{(5)} &= \begin{pmatrix} d_1 & e_1 & e_1 \\ -e_1 & f_1 & g_1 \\ -e_1 & g_1 & f_1 \end{pmatrix}, \quad \Phi_{(11)}^{(11)} = \begin{pmatrix} d_1 & -e_1 & -e_1 \\ e_1 & f_1 & g_1 \\ e_1 & g_1 & f_1 \end{pmatrix}, \\ \Phi_{(11)}^{(6)} &= \begin{pmatrix} d_1 & -e_1 & e_1 \\ e_1 & f_1 & -g_1 \\ -e_1 & -g_1 & f_1 \end{pmatrix}, \quad \Phi_{(11)}^{(12)} = \begin{pmatrix} d_1 & e_1 & -e_1 \\ -e_1 & f_1 & -g_1 \\ e_1 & -g_1 & f_1 \end{pmatrix}, \\ \Phi_{(11)}^{(7)} &= \begin{pmatrix} f_1 & -e_1 & g_1 \\ e_1 & d_1 & e_1 \\ g_1 & -e_1 & f_1 \end{pmatrix}, \quad \Phi_{(11)}^{(13)} = \begin{pmatrix} f_1 & e_1 & g_1 \\ -e_1 & d_1 & -e_1 \\ g_1 & e_1 & f_1 \end{pmatrix}, \\ \Phi_{(11)}^{(8)} &= \begin{pmatrix} f_1 & -e_1 & -g_1 \\ e_1 & d_1 & -e_1 \\ -g_1 & e_1 & f_1 \end{pmatrix}, \quad \Phi_{(11)}^{(14)} = \begin{pmatrix} f_1 & e_1 & -g_1 \\ -e_1 & d_1 & e_1 \\ -g_1 & -e_1 & f_1 \end{pmatrix}, \quad (\text{III}, 3) \\ \Phi_{(11)}^{(9)} &= \begin{pmatrix} f_1 & g_1 & -e_1 \\ g_1 & f_1 & -e_1 \\ e_1 & e_1 & d_1 \end{pmatrix}, \quad \Phi_{(11)}^{(15)} = \begin{pmatrix} f_1 & g_1 & e_1 \\ g_1 & f_1 & e_1 \\ -e_1 & -e_1 & d_1 \end{pmatrix}, \\ \Phi_{(11)}^{(10)} &= \begin{pmatrix} f_1 & -g_1 & e_1 \\ -g_1 & f_1 & -e_1 \\ -e_1 & e_1 & d_1 \end{pmatrix}, \quad \Phi_{(11)}^{(16)} = \begin{pmatrix} f_1 & -g_1 & -e_1 \\ -g_1 & f_1 & e_1 \\ e_1 & -e_1 & d_1 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

$$\sum_{n=5}^{16} \Phi_{(11)}^{(n)} = \begin{pmatrix} 4d_1 + 8f_1 & 0 & 0 \\ 0 & 4d_1 + 8f_1 & 0 \\ 0 & 0 & 4d_1 + 8f_1 \end{pmatrix} = (4d_1 + 8f_1)I. \quad (\text{III}, 3 \text{ a})$$

Die Kopplungsmatrizen für zweite Nachbarn von $\frac{a}{4}(1, 1, 1)$ gewinnt man auf ganz analoge Weise. Man kann sie daher direkt aus obiger Zusammensetzung entnehmen, wenn man statt der nichtüberstrichenen die überstrichenen Atomnummern und statt des Index 1 den Index 2 setzt.

Um die Kopplungsmatrizen für dritte Nachbarn zu erhalten, wenden wir die Transformation $T_{1,5}$ an. Da dabei der Gitterpunkt 17 in sich selbst übergeht, folgt nach (II, 8 b):

$$\begin{aligned} \Phi^{17} &\equiv \Phi_{(21)}^{(17)} = \begin{pmatrix} \Phi_{11}^{17} & \Phi_{12}^{17} & \Phi_{13}^{17} \\ \Phi_{21}^{17} & \Phi_{22}^{17} & \Phi_{23}^{17} \\ \Phi_{31}^{17} & \Phi_{32}^{17} & \Phi_{33}^{17} \end{pmatrix} \\ &= T_{1,5} \cdot \Phi^{17} \cdot \bar{T}_{1,5} = \begin{pmatrix} \Phi_{11}^{17} & \Phi_{13}^{17} & \Phi_{12}^{17} \\ \Phi_{31}^{17} & \Phi_{33}^{17} & \Phi_{32}^{17} \\ \Phi_{21}^{17} & \Phi_{23}^{17} & \Phi_{22}^{17} \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

woraus man entnimmt:

$$\begin{aligned} h &\equiv \Phi_{11}^{17}, \quad j \equiv \Phi_{12}^{17} = \Phi_{13}^{17}, \quad k \equiv \Phi_{21}^{17} = \Phi_{31}^{17}, \\ l &\equiv \Phi_{22}^{17} = \Phi_{33}^{17}, \quad n \equiv \Phi_{23}^{17} = \Phi_{32}^{17}, \end{aligned}$$

so daß Φ^{17} die Gestalt annimmt:

$$\Phi^{17} = \begin{pmatrix} h & j & j \\ k & l & n \\ k & n & l \end{pmatrix}.$$

Indem man wie bisher die weiteren Matrizen für dritte Nachbarn bestimmt, ergibt sich zusammengestellt:

$$\begin{aligned} \Phi_{(21)}^{(17)} &= \begin{pmatrix} h & j & j \\ k & l & n \\ k & n & l \end{pmatrix}, \quad \Phi_{(21)}^{(23)} = \begin{pmatrix} h & -j & -j \\ -k & l & n \\ -k & n & l \end{pmatrix}, \\ \Phi_{(21)}^{(18)} &= \begin{pmatrix} h & -j & -j \\ -k & l & -n \\ -k & -n & l \end{pmatrix}, \quad \Phi_{(21)}^{(24)} = \begin{pmatrix} h & j & -j \\ k & l & -n \\ -k & -n & l \end{pmatrix}, \\ \Phi_{(21)}^{(19)} &= \begin{pmatrix} l & k & n \\ j & h & j \\ n & k & l \end{pmatrix}, \quad \Phi_{(21)}^{(25)} = \begin{pmatrix} l & -k & n \\ -j & h & -j \\ n & -k & l \end{pmatrix}, \\ \Phi_{(21)}^{(20)} &= \begin{pmatrix} l & k & -n \\ j & h & -j \\ -n & -k & l \end{pmatrix}, \quad \Phi_{(21)}^{(26)} = \begin{pmatrix} l & -k & -n \\ -j & h & l \\ -n & k & l \end{pmatrix}, \quad (\text{III}, 4) \\ \Phi_{(21)}^{(21)} &= \begin{pmatrix} l & n & k \\ n & l & k \\ j & j & h \end{pmatrix}, \quad \Phi_{(21)}^{(27)} = \begin{pmatrix} l & n & -k \\ n & l & -k \\ -j & -j & h \end{pmatrix}, \\ \Phi_{(21)}^{(22)} &= \begin{pmatrix} l & -n & -k \\ -n & l & k \\ -j & j & h \end{pmatrix}, \quad \Phi_{(21)}^{(28)} = \begin{pmatrix} l & -n & k \\ -n & l & -k \\ j & -j & h \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Da nach (II, 5 b)

$$\Phi^n = \bar{\Phi}^n$$

und die Φ^n bis auf Vertauschung von j und k schon symmetrisch sind, hat man beim Übergang von Φ^n zu $\bar{\Phi}^n$ nur j und k miteinander zu vertauschen.

Als Summe der zwölf Matrizen folgt:

$$\sum_{n=17}^{28} \Phi_{(21)}^n = \sum_{n=17}^{28} \Phi_{(12)}^n = \begin{pmatrix} 4h+8l & 0 & 0 \\ 0 & 4h+8l & 0 \\ 0 & 0 & 4h+8l \end{pmatrix} = (4h+8l) I. \quad (\text{III}, 4\text{ a})$$

Bei Berücksichtigung der Wechselwirkung mit ersten bis dritten Nachbarn ergibt sich schließlich für $\Phi_{(11)}^0$ und $\Phi_{(22)}^0$ nach (II, 7) :

$$\Phi_{(11)}^0 = - \sum_{k=1}^2 \sum_l \Phi_{(k1)}^l = - \left(\sum_{n=1}^4 \Phi_{(21)}^n + \sum_{n=5}^{16} \Phi_{(11)}^n + \sum_{n=17}^{28} \Phi_{(21)}^n \right) = -4(b+d_1+2f_1+h+2l) I, \quad (\text{III}, 5)$$

$$\Phi_{(22)}^0 = - \sum_{k=1}^2 \sum_l \Phi_{(k2)}^l = - \left(\sum_{n=1}^4 \Phi_{(12)}^n + \sum_{n=5}^{16} \Phi_{(22)}^n + \sum_{n=17}^{28} \Phi_{(12)}^n \right) = -4(b+d_1+2f_2+h+2l) I.$$

IV. Verknüpfungen der Kopplungsparameter mit den elastischen Konstanten

Nach BORN kann man, wie erwähnt, die Kopplungsparameter auf die elastischen Konstanten zurückführen, indem man bei den akustischen Gitterschwingungen zur Grenze kleiner Wellenzahlvektoren \mathbf{q} übergeht, wobei die Schwingungen in die aus der Elastizitätstheorie bekannten elastischen Festkörper-Schwingungen übergehen. Da man andererseits die gleichen Schwingungsgleichungen aus der Elastizitätstheorie direkt gewinnen kann, ergeben sich die gewünschten Beziehungen durch Koeffizientenvergleich. Um den angegebenen Grenzübergang zu vollziehen, entwickeln wir die Größen der Gl. (II, 3) nach \mathbf{q} . Für $C_{kk'}(\mathbf{q})$ erhält man so:

$$C_{kk'}(\mathbf{q}) = C^{(0)}_{kk'}(\mathbf{q}) + C^{(1)}_{kk'}(\mathbf{q}) + C^{(2)}_{kk'}(\mathbf{q}) + \dots, \quad (\text{IV}, 1\text{ a})$$

wenn man unter $C^{(n)}_{kk'}(\mathbf{q})$ die Glieder n -ter Ordnung zusammenfaßt. Die ersten drei Glieder haben z. B. die explizite Gestalt:

$$C^{(0)}_{kk'}(\mathbf{q}) = \sum_l \Phi_{kk'}^l, \quad (\text{a})$$

$$C^{(1)}_{kk'}(\mathbf{q}) = -i \sum_l \Phi_{kk'}^l [\mathbf{r}_{kk'}^l \cdot \mathbf{q}], \quad (\text{b}) \quad (\text{IV}, 2)$$

$$C^{(2)}_{kk'}(\mathbf{q}) = -\frac{1}{2} \sum_l \Phi_{kk'}^l [\mathbf{r}_{kk'}^l \cdot \mathbf{q}]^2. \quad (\text{c})$$

Dabei gelten wegen (II, 5 b) folgende Beziehungen

$$C^{(0)}_{kk'}(\mathbf{q}) = \overline{C^{(0)}_{kk'}(\mathbf{q})}, \quad C^{(1)}_{kk'}(\mathbf{q}) = -\overline{C^{(1)}_{kk'}(\mathbf{q})}, \quad (\text{IV}, 3)$$

$$C^{(2)}_{kk'}(\mathbf{q}) = \overline{C^{(2)}_{kk'}(\mathbf{q})}.$$

Ebenso ist die Frequenz $\omega = \omega_j(\mathbf{q})$ und die Amplitude $\mathbf{v}(k | \mathbf{q}) = \mathbf{v}(k | j)$ innerhalb eines der drei akustischen Schwingungszweige j ($j = 1, 2, 3$) zu entwickeln, wobei die angegebenen ausführlicheren Funktionssym-

bole benutzt seien:

$$\omega_j(\mathbf{q}) = \omega^{(1)}_j(\mathbf{q}) + \omega^{(2)}_j(\mathbf{q}) + \omega^{(3)}_j(\mathbf{q}) + \dots, \quad (\text{IV}, 1\text{ b})$$

$$\mathbf{v}(k | j) = \mathbf{v}^{(0)}(k | j) + \mathbf{v}^{(1)}(k | j) + \mathbf{v}^{(2)}(k | j) + \dots.$$

Das konstante Glied der Entwicklung verschwindet, da ja für akustische Schwingungen $\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \omega_j(\mathbf{q}) = 0$.

Die Glieder gleicher Ordnung in (II, 3) :

$$m_k \omega^2(\mathbf{q}) \mathbf{v}(k | j) = \sum_{k'} C_{kk'}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{v}(k' | j)$$

müssen übereinstimmen, d. h. es gilt für die Glieder nullter Ordnung:

$$0 = \sum_{k'} C^{(0)}_{kk'}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{v}^{(0)}(k' | j), \quad (\text{IV}, 4\text{ a})$$

für die Glieder erster Ordnung:

$$0 = \sum_{k'} [C^{(1)}_{kk'}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{v}^{(0)}(k' | j) + C^{(0)}_{kk'}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{v}^{(1)}(k' | j)] \quad (\text{IV}, 4\text{ b})$$

und schließlich für die Glieder zweiter Ordnung:

$$m_k [\omega^{(1)}_j(\mathbf{q})]^2 \mathbf{v}^{(0)}(k | j) = \sum_{k'} [C^{(2)}_{kk'}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{v}^{(0)}(k' | j)$$

$$+ C^{(1)}_{kk'}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{v}^{(1)}(k' | j) + C^{(0)}_{kk'}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{v}^{(2)}(k' | j)]. \quad (\text{IV}, 4\text{ c})$$

Unter Berücksichtigung von (2 a) und (II, 7) findet man: Die Gleichung nullter Ordnung besitzt von k' unabhängige Lösungen $\mathbf{v}^{(0)}(k' | j) = \mathbf{v}^{(0)}(\mathbf{q}_j)$, d. h. alle Atome schwingen mit nach Richtung und Betrag gleicher Amplitude. (Dabei wird die hierin schon mit angeschriebene Abhängigkeit von \mathbf{q} erst durch (5) festgelegt.)

Die Gleichung erster Näherung stellt ein inhomogenes lineares Gleichungssystem von n ($k = 1, 2, 3, \dots, n$) Gleichungen für die n Vektoren $\mathbf{v}^{(1)}(k' | j)$ bei vorgegebenem $\mathbf{v}^{(0)}(\mathbf{q}_j)$ dar. Die Lösungen $\mathbf{v}^{(1)}(k' | j)$ lassen sich bekanntlich als Produkt einer Dyade mit $\mathbf{v}^{(0)}(\mathbf{q})$ darstellen. In der Gleichung zweiter Näherung verschwindet (2 a) und (II, 7)

nach Summation über k das letzte Glied der rechten Seite. Somit bleibt nach der Summation:

$$\begin{aligned} \left(\sum_k m_k \right) [\omega^{(1)}(\mathbf{q}_j)]^2 \mathbf{v}^{(0)}(\mathbf{q}_j) \\ = \sum_{k' k'} [C^{(2)}_{kk'}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{v}^{(0)}(\mathbf{q}_j) + C^{(1)}_{kk'}(\mathbf{q}) \mathbf{v}^{(1)}(k' | \mathbf{q}_j)]. \end{aligned} \quad (\text{IV}, 5)$$

Da $\mathbf{v}^{(1)}(k' | \mathbf{q}_j)$ das Produkt einer Dyade mit $\mathbf{v}^{(0)}(\mathbf{q}_j)$ ist, läßt sich die Gleichung nach Division mit v_a , Fortlassen der oberen Indizes und dem Beachten, daß $\varrho = \sum_k m_k / v_a$ die makroskopische Dichte ist, in der vereinfachten Form schreiben:

$$\varrho \omega^2(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{q}_j) = K(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{q}_j). \quad (\text{IV}, 6)$$

Diese Gleichung muß mit der aus der makroskopischen Elastizitätstheorie gewonnenen Schwingungsgleichung übereinstimmen:

$$\varrho \omega^2 \mathbf{v} = K(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{v} \quad \text{mit} \quad K_{\alpha\gamma} = \sum_{\beta\delta} c_{\alpha\beta, \gamma\delta} q_\beta q_\delta. \quad (\text{IV}, 7)$$

Die $c_{\alpha\beta, \gamma\delta}$ sind dabei die in dem verallgemeinerten HOOKESchen Gesetz

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} c_{\alpha\beta, \gamma\delta} \epsilon_{\gamma\delta} \quad (\text{IV}, 8)$$

[$(\sigma_{\alpha\beta})$ = Spannungstensor, $(\epsilon_{\gamma\delta})$ = Dehnungstensor]

$$\begin{aligned} C^{(0)}(\mathbf{q}_{11}) &= \sum_l \Phi(l_{11}) = \Phi(0_{11}) + \sum_{n=5}^{16} \Phi(n_{11}) \\ &= -4(b + d_1 + 2f_1 + h + 2l) I + 4(d_1 + 2f_1) I = -4(b + h + 2l) I. \end{aligned} \quad (\text{IV}, 9 \text{ a})$$

Ebenso erhält man:

$$C^{(0)}(\mathbf{q}_{22}) = -4(b + h + 2l) I, \quad (\text{IV}, 9 \text{ b})$$

$$C^{(0)}(\mathbf{q}_{12}) = C^{(0)}(\mathbf{q}_{21}) = \sum_l \Phi(l_{12}) = \sum_{n=1}^4 \Phi(n_{12}) + \sum_{n=17}^{28} \Phi(n_{12}) = 4(b + h + 2l) I. \quad (\text{IV}, 9 \text{ c})$$

Die zur Berechnung von $C^{(1)}(\mathbf{q}_{kk'})$ und $C^{(2)}(\mathbf{q}_{kk'})$ benötigten Skalarprodukte $\mathbf{r}(k' k') \cdot \mathbf{q}$ lassen sich direkt aus Tab. 2 ablesen. Als Beitrag erster Nachbarn von $(0, 0, 0)$ zu $C^{(1)}(\mathbf{q}_{21})$ erhält man so nach Summation über die einzelnen Gitterpunkte in (2):

$$C_I^{(1)} \frac{\mathbf{q}}{21} = -i a c \begin{pmatrix} 0 & q_3 & q_2 \\ q_3 & 0 & q_1 \\ q_2 & q_1 & 0 \end{pmatrix}$$

und als Beitrag dritter Nachbarn:

$$C_{III}^{(1)}(\mathbf{q}_{21}) = -i a (j+k-3n) \begin{pmatrix} 0 & q_3 & q_2 \\ q_3 & 0 & q_1 \\ q_2 & q_1 & 0 \end{pmatrix},$$

d. h. in unserer Näherung

$$C^{(1)}(\mathbf{q}_{21}) = C_I^{(1)}(\mathbf{q}_{21}) + C_{III}^{(1)}(\mathbf{q}_{21}) = -i a (c+j+k-3n) \begin{pmatrix} 0 & q_3 & q_2 \\ q_3 & 0 & q_1 \\ q_2 & q_1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IV}, 10 \text{ a})$$

auftretenden und als elastische Konstanten bezeichneten Koeffizienten. Sie werden meist in der Schreibweise nach VOIGT angegeben, indem das Indexpaar $\alpha\beta$ durch den Einzelindex λ nach folgender Zuordnung ersetzt wird:

$$\begin{array}{llllll} \text{Indexpaar } \alpha\beta : & 11 & 22 & 33 & 23(32) & 31(13) & 12(21) \\ \text{Index } \lambda : & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{array}$$

Durch Koeffizientenvergleich zwischen den Darstellungen in (6) und (7) kann man die gewünschten Beziehungen zwischen den Kopplungsparametern und den elastischen Konstanten direkt ablesen, wobei man auf die Zuordnung der Indizes in den elastischen Konstanten achte.

Die allgemeinen Gleichungen sind nun auf das Zinkblendegitter anzuwenden: Dazu sind zunächst die Dyaden $C^{(0)}(\mathbf{q}_{kk'})$, $C^{(1)}(\mathbf{q}_{kk'})$, $C^{(2)}(\mathbf{q}_{kk'})$ nach Gl. (IV, 2) zu berechnen. (Dabei beachte man: $C^{(n)}(\mathbf{q}_{11})$ und $C^{(n)}(\mathbf{q}_{22})$ enthalten die Wechselwirkungsterme mit sich selbst, zweiten, vierten usw. Nachbarn, während $C^{(n)}(\mathbf{q}_{12})$ und $C^{(n)}(\mathbf{q}_{21})$ alle Wechselwirkungsterme mit ersten, dritten, fünften usw. Nachbarn enthalten.)

Berücksichtigt man, wie gesagt, nur Wechselwirkungen bis zu dritten Nachbaratomen, so folgt mit Benutzung der in III angegebenen Kopplungsmatrizen für die Entwicklungsdyaden nullter Ordnung:

und nach (3) :

$$C^{(1)}(\underline{q}_{12}) = -C^{(1)}(\underline{q}_{21}) = i \alpha (c + j + k - 3n) \begin{pmatrix} 0 & q_3 & q_2 \\ q_2 & 0 & q_1 \\ q_3 & q_1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{IV}, 10 \text{ b})$$

Zur Berechnung von $C^{(1)}(\underline{q}_{11})$ ist nur über die zweiten Nachbarn zu summieren. (Das Glied (\underline{q}_{11}) liefert keinen Beitrag wegen $\mathbf{r}(\underline{q}_{11}) = 0$.) Die Summe verschwindet aber, da sich in (IV, 2 b) die je vier Glieder, deren zugehörige Abstandsvektoren bis auf Vorzeichen ihrer Komponenten übereinstimmen, gegeneinander fortheben. Also:

$$C^{(1)}(\underline{q}_{11}) = 0 \text{ und ebenso } C^{(1)}(\underline{q}_{22}) = 0. \quad (\text{IV}, 10 \text{ c})$$

Für die Matrizen zweiter Ordnung erhält man als Beitrag erster Nachbarn zu $C^{(2)}(\underline{q}_{21})$

$$C_I^{(2)}(\underline{q}_{21}) = -\frac{a^2}{8} \begin{pmatrix} b(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) & \frac{2c q_1 q_2}{2c q_1 q_2} & \frac{2c q_3 q_1}{2c q_2 q_3} \\ \frac{2c q_1 q_2}{2c q_1 q_2} & b(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) & \frac{2c q_2 q_3}{2c q_2 q_3} \\ \frac{2c q_3 q_1}{2c q_2 q_3} & \frac{2c q_2 q_3}{2c q_2 q_3} & b(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) \end{pmatrix}$$

und als Beitrag dritter Nachbarn

$$C_{III}^{(2)}(\underline{q}_{21}) = -\frac{a^2}{8} \begin{pmatrix} (9h + 2l) q_1^2 & 2(-3j - 3k + n) q_1 q_2 & 2(-3j - 3k + n) q_3 q_1 \\ \frac{(9h + 2l) q_1^2}{(h + 10l)(q_1^2 + q_2^2)} & \frac{2(-3j - 3k + n) q_1 q_2}{(h + 10l)(q_3^2 + q_1^2)} & \frac{2(-3j - 3k + n) q_3 q_1}{(h + 10l)(q_1^2 + q_2^2)} \\ 2(-3j - 3k + n) q_1 q_2 & \frac{(9h + 2l) q_2^2}{(h + 10l)(q_3^2 + q_1^2)} & 2(-3j - 3k + n) q_2 q_3 \\ 2(-3j - 3k + n) q_3 q_1 & 2(-3j - 3k + n) q_2 q_3 & \frac{(9h + 2l) q_3^2}{(h + 10l)(q_1^2 + q_2^2)} \end{pmatrix},$$

d. h. mit den Abkürzungen $M = b + 9h + 2l$, $N = b + h + 10l$, $P = 2(c - 3j - 3k + n)$:

$$C^{(2)}(\underline{q}_{21}) = C_I^{(2)}(\underline{q}_{21}) + C_{III}^{(2)}(\underline{q}_{21}) = -\frac{a^2}{8} \begin{pmatrix} Mq_1^2 + N(q_2^2 + q_3^2) & \frac{Pq_1 q_2}{N(q_2^2 + q_1^2)} & \frac{Pq_3 q_1}{Mq_3^2 + N(q_1^2 + q_2^2)} \\ \frac{Pq_1 q_2}{Pq_3 q_1} & Mq_2^2 + \frac{Pq_2 q_3}{N(q_2^2 + q_1^2)} & \frac{Pq_2 q_3}{Mq_3^2 + N(q_1^2 + q_2^2)} \\ \frac{Pq_3 q_1}{Mq_3^2 + N(q_1^2 + q_2^2)} & \frac{Pq_2 q_3}{Mq_3^2 + N(q_1^2 + q_2^2)} & C^{(2)}(\underline{q}_{12}) \text{ nach (IV, 3).} \end{pmatrix} \quad (\text{IV}, 11 \text{ a})$$

Bei der Berechnung von $C^{(2)}(\underline{q}_{11})$ ist wieder nur über zweite Nachbarn zu summieren:

$$C^{(2)}(\underline{q}_{11}) = -\frac{a^2}{8} \begin{pmatrix} 8f_1 q_1^2 + 4(d_1 + f_1)(q_1^2 + q_2^2) & \frac{8g_1 q_1 q_2}{8g_1 q_2 q_1} & \frac{8g_1 q_2 q_1}{8g_1 q_2 q_3} \\ \frac{8g_1 q_1 q_2}{8g_1 q_3 q_1} & 8f_1 q_2^2 + 4(d_1 + f_1)(q_2^2 + q_3^2) & \frac{8g_1 q_2 q_3}{8f_1 q_3^2 + 4(d_1 + f_1)(q_1^2 + q_2^2)} \\ 8g_1 q_2 q_1 & 8g_1 q_2 q_3 & 8g_1 q_2 q_3 \end{pmatrix}. \quad (\text{IV}, 11 \text{ b})$$

Ersetzt man hierin d_1 , f_1 , g_1 durch d_2 , f_2 , g_2 , so hat man die Darstellung von $C^{(2)}(\underline{q}_{22})$.

Mit diesen Matrizen lässt sich nun die Gl. (IV, 5) für das Zinkblende gitter explizit hinschreiben. Die Vektoren $\mathbf{v}^{(1)}(k | \underline{q}_j)$ (zur Abkürzung sei im folgenden $\mathbf{v}^{(1)}(k)$ statt $\mathbf{v}^{(1)}(k | \underline{q}_j)$ und \mathbf{v} statt $\mathbf{v}^{(0)}(\underline{q}_j)$ geschrieben) gewinnt man aus Gl. (IV, 4 b), die für $k = 2$ lautet:

$$C^{(0)}(\underline{q}_{21}) \cdot \mathbf{v}^{(1)}(1) + C^{(0)}(\underline{q}_{22}) \cdot \mathbf{v}^{(1)}(2) + [C^{(1)}(\underline{q}_{21}) + C^{(1)}(\underline{q}_{22})] \cdot \mathbf{v} = 0$$

und nach Einsetzen von (IV, 9 c), (IV, 9 b) und (IV, 10 c) :

$$4(b + h + 2l) I \cdot (\mathbf{v}^{(1)}(1) - \mathbf{v}^{(1)}(2)) + C^{(1)}(\underline{q}_{21}) \cdot \mathbf{v} = 0$$

$$\text{oder } \mathbf{v}^{(1)}(1) - \mathbf{v}^{(1)}(2) = -\frac{1}{4(b + h + 2l)} C^{(1)}(\underline{q}_{21}) \cdot \mathbf{v}. \quad (\text{IV}, 12)$$

Beachtet man $C^{(1)}(\underline{q}_{12}) = -C^{(1)}(\underline{q}_{21})$, so führt die Gleichung für $k = 1$ auf dasselbe Ergebnis.

Als rechte Seite der Gl. (IV, 5) erhält man so, wenn man noch

$$C^{(1)}(\underline{q}_{11}) = C^{(1)}(\underline{q}_{22}) = 0, \quad C^{(1)}(\underline{q}_{12}) = -C^{(1)}(\underline{q}_{21}), \quad C^{(2)}(\underline{q}_{12}) = C^{(2)}(\underline{q}_{21})$$

berücksichtigt:

$$\begin{aligned} \text{Rechte Seite} &= [2C^{(2)}(\underline{q}_{21}) + C^{(2)}(\underline{q}_{11}) + C^{(2)}(\underline{q}_{22})] \cdot \mathbf{v} + C^{(1)}(\underline{q}_{21}) \cdot (\mathbf{v}^{(1)}(1) - \mathbf{v}^{(1)}(2)) \\ &= [2C^{(2)}(\underline{q}_{21}) + C^{(2)}(\underline{q}_{11}) + C^{(2)}(\underline{q}_{22}) - \frac{1}{4(b + h + 2l)} [C^{(1)}(\underline{q}_{21})]^2] \cdot \mathbf{v}. \end{aligned}$$

Die durch $v_a = a^3/4$ dividierte eckige Klammer ist die Matrix in (IV, 6). Sie lautet, wenn man die Matrizen

$$[C^{(1)}(\underline{q}_{21})]^2 = -a^2(c + j + k - 3n)^2 \begin{pmatrix} q_1^2 + q_2^2 & q_1 q_2 & q_2 q_1 \\ q_1 q_2 & q_2^2 + q_3^2 & q_2 q_3 \\ q_2 q_1 & q_2 q_3 & q_1^2 + q_2^2 \end{pmatrix}$$

und $C^{(2)}(q_{21})$, $C^{(2)}(q_{11})$, $C^{(2)}(q_{22})$ einsetzt und die Abkürzungen

$$Q = -\frac{(c+j+k-3n)^2}{b+h+2l}, \quad d_{12} = d_1 + d_2, \quad f_{12} = f_1 + f_2, \quad g_{12} = g_1 + g_2 \quad \text{benutzt:}$$

$$K(\mathbf{q}) = -\frac{1}{a} \begin{pmatrix} (M+4f_{12})q_1^2 & (P+4g_{12}+Q)q_1q_2 & (P+4g_{12}+Q)q_2q_1 \\ (N+2d_{12}+2f_{12}+Q)(q_2^2+q_3^2) & (M+4f_{12})q_2^2 & (P+4g_{12}+Q)q_2q_3 \\ (P+4g_{12}+Q)q_1q_2 & + (N+2d_{12}+2f_{12}+Q)(q_3^2+q_1^2) & (M+4f_{12})q_3^2 \\ (P+4g_{12}+Q)q_3q_1 & (P+4g_{12}+Q)q_2q_3 & + (N+2d_{12}+2f_{12}+Q)(q_1^2+q_2^2) \end{pmatrix}. \quad (\text{IV, 13})$$

Aus dieser Matrix lassen sich die Verknüpfungen der Kopplungsparameter mit den elastischen Konstanten durch Vergleich mit (IV, 7) direkt ablesen. Dabei ergibt sich, wenn die Kopplungsparameter in der Reihenfolge zunehmender Abstände der beiden zugehörigen Atome ordnet:

$$c_{11} \equiv c_{11,11} = -\frac{1}{a} (M+4f_{12}) = -\frac{1}{a} (b+4(f_1+f_2)+9h+2l), \quad (\text{a})$$

$$\begin{aligned} c_{44} \equiv c_{23,23} &= -\frac{1}{a} (N+2(d_{12}+f_{12})+Q) \\ &= -\frac{1}{a} \left(b+2(d_1+d_2)+2(f_1+f_2)-\frac{(c+j+k-3n)^2}{b+h+2l} \right). \end{aligned} \quad (\text{b}) \quad (\text{IV, 14})$$

$$c_{12} + c_{44} = c_{12} + c_{66} \equiv c_{11,22} + c_{12,21} = -\frac{1}{a} (P+4g_{12}+Q),$$

d. h. mit (b):

$$\begin{aligned} c_{12} \equiv c_{11,22} &= -\frac{1}{a} (-N+P-2d_{12}-2f_{12}+4g_{12}) \\ &= -\frac{1}{a} (-b+2c-2(d_1+d_2)-2(f_1+f_2)+4(g_1+g_2)-h-6j-6k-10l+2n). \end{aligned} \quad (\text{c})$$

Offensichtlich genügen die drei elastischen Konstanten nicht, um alle Kopplungsparameter festzulegen. Berücksichtigt man jedoch mit der in I gegebenen Begründung nur Kräfte zwischen ersten Nachbarn, so sind nur b und c als von Null verschiedenen anzusehen. Man erhält dann die einfachen Beziehungen (sie stimmen in dieser Näherung mit denen für das Diamantgitter hergeleiteten überein, siehe Anm. ⁵⁾):

$$\begin{aligned} c_{11} &= -\frac{b}{a} = \frac{B}{a}, \\ c_{44} &= -\frac{1}{a} \left(b - \frac{c^2}{b} \right) = \frac{1}{a} \left(B - \frac{C^2}{B} \right), \quad (\text{IV, 15}) \\ c_{12} &= -\frac{1}{a} (2c-b) = \frac{1}{a} (2C-B). \end{aligned}$$

Da b und c negativ sind (positive Kopplungsparameter bedeuten nach Definition Abstoßungskräfte, negative Anziehungskräfte!), ist es zweckmäßig, die hier eingeführten, durch die entsprechenden Großbuchstaben bezeichneten negativen Kopplungsparameter zu benutzen. Für die in dieser Näherung sogar überbestimmten Parameter B

und C [es besteht offensichtlich die Beziehung $4c_{11}(c_{11}-c_{44})=(c_{11}+c_{12})^2$] ergibt sich bei Verwendung von c_{11} und c_{12}

$$B=a c_{11}, \quad C=\frac{a(c_{11}+c_{12})}{2}. \quad (\text{IV, 16})$$

Wenn auch zur numerischen Bestimmung der Kopplungsparameter für zweite und dritte Nachbarn außer den drei elastischen Konstanten noch weitere Meßdaten (etwa RAMAN-Linien ⁹) herangezogen werden müssen, so haben die Gln. (IV, 14) doch insfern eine Bedeutung, als sie eine prinzipielle Möglichkeit bieten, die elastischen Konstanten wellenmechanisch zu bestimmen, nämlich durch wellenmechanische Berechnung der Kopplungsparameter (z. B. nach einer Methode von FEYNMAN ¹⁰).

V. Dispersionsspektrum ohne Berücksichtigung von Coulomb-Kräften

Um die Eigenwerte ω und die Eigenvektoren $\mathbf{v}(k)$ zu bestimmen, ist die Säkulargleichung (II, 4) zu lösen. Da die Säkulardeterminante 6-reihig ist, ergibt

⁹ Zur Berechnung der Kopplungsparameter im Diamant aus dem RAMAN-Spektrum siehe: K. G. RAMANATHAN, Proc. Ind. Acad. Sci. **26**, 481 [1947].

¹⁰ Siehe hierzu: J. C. SLATER, The Electronic Structure of Solids, speziell Abschnitt 33: Calculation of Elastic Constants, im Handbuch der Physik, Bd. XIX, Springer-Verlag, Berlin 1956.

sich bei gegebenem \mathbf{q} eine Gleichung 6. Grades in ω^2 , die im allgemeinen algebraisch nicht auflösbar ist. Nur für einige ausgezeichnete Richtungen ist das der Fall. Aber auch die optischen Grenzfrequenzen lassen sich explizit angeben.

Um sie zunächst zu berechnen, ist der Grenzübergang $\mathbf{q} \rightarrow 0$ in den Koeffizienten $C_{kk'}(\mathbf{q})$ zu vollziehen. Da die Kräfte und damit die Kopplungsparameter – von den später zu behandelnden COULOMB-Kräften zunächst abgesehen – schnell mit dem Abstand der Atome abfallen, darf der Grenzprozeß an den einzelnen Summanden der Summe (II, 3 b) ausgeführt werden:

$$\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} C_{kk'}(\mathbf{q}) = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \sum_l \Phi_{kk'}(l) \exp\{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(kk')\} \quad (\text{V}, 1)$$

$$= \sum_l \Phi_{kk'}(l) \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \exp\{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(kk')\} = \sum_l \Phi_{kk'}(l).$$

$$\begin{vmatrix} -A_{12} - m_1 \omega^2 & 0 & 0 & A_{12} \\ 0 & -A_{12} - m_1 \omega^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -A_{12} - m_1 \omega^2 & 0 \\ A_{12} & 0 & 0 & -A_{12} - m_2 \omega^2 \\ 0 & A_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_{12} & 0 \end{vmatrix}$$

Nach dem LAPLACESchen Entwicklungssatz kann man die Determinante in drei gleiche zweireihige Determinanten aufspalten:

$$\begin{vmatrix} -A_{12} - m_1 \omega^2 & A_{12} \\ A_{12} & -A_{12} - m_2 \omega^2 \end{vmatrix}^3 = 0.$$

Die Lösungen von

$$\begin{vmatrix} -A_{12} - m_1 \omega^2 & A_{12} \\ A_{12} & -A_{12} - m_2 \omega^2 \end{vmatrix} = \omega^2 (m_1 m_2 \omega^2 + A_{12} (m_1 + m_2)) = 0,$$

nämlich

$$\omega_{ak.} = 0, \quad \omega_0 = \omega_{opt.} = \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} (-A_{12})}$$

$$= \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \left(-\sum_l \Phi_{kk'}(l) \right)} \quad (\text{V}, 3)$$

sind mithin dreifache Wurzeln der Säkulargleichung. Die Lösungen $\omega_{ak.} = 0$ sind die Grenzfrequenzen der drei akustischen Zweige, die Lösungen $\omega_0 = \omega_{opt.}$ die Grenzfrequenzen der drei optischen Zweige. Erwähnenswert ist, daß in die optische Grenzfrequenz nur die Kopplungsparameter zwischen ungleichen Atomen, also mit ersten, dritten, fünften usw. Nachbarn eingehen. Dieses steht im Einklang mit der Tatsache, daß bei der optischen Grenzfrequenz die beiden Teilgitter starr gegeneinander schwingen, d. h. die Bindungen zwischen Atomen gleichen Teil-

Wegen der kubischen Symmetrie des Zinkblende-gitters enthält die Matrix $\sum_l \Phi_{kk'}(l)$ nur unter sich gleiche Diagonalelemente. Führt man für sie die Abkürzungen

$$A_{11} \equiv \sum_l \Phi_{xx}(11), \quad A_{22} \equiv \sum_l \Phi_{xx}(22),$$

$$A_{21} = A_{12} \equiv \sum_l \Phi_{xx}(12) \quad (\alpha x = 11 = 22 = 33)$$

ein und beachtet, daß unter Berücksichtigung von (II, 7 a) gilt:

$$\sum_{kk'} \Phi_{xx}(1k') = \sum_l \Phi_{xx}(11) + \sum_l \Phi_{xx}(12)$$

$$= A_{11} + A_{12} = 0,$$

d. h. $A_{11} = -A_{12}$ und ebenso $A_{22} = -A_{21} = -A_{12}$, so nimmt die Säkulargleichung die Form an:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ A_{12} & 0 & A_{12} \\ 0 & A_{12} & 0 \\ -A_{12} - m_2 \omega^2 & 0 & -A_{12} - m_2 \omega^2 \\ 0 & 0 & -A_{12} - m_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{V}, 2)$$

gitters, also zweiten, vierten, sechsten usw. Nachbarn gar nicht beansprucht werden.

Durch Einsetzen von $\sum_l \Phi_{aa}(12)$ [Gl. (IV, 9 c)] ergibt sich in unserer Näherung:

$$\omega_0 = 2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} [-(b + h + 2l)]} \quad (\text{V}, 3 \text{ a})$$

$$= 2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} (B + H + 2L)}.$$

Ausgezeichnete Richtungen, für die sich alle sechs Schwingungszweige durch einen algebraischen Ausdruck darstellen lassen, sind die (111)- und (010)-Richtung. Bei einer Welle in der (111)-Richtung, d. h. entlang der Raumdiagonalen, stimmen wegen $q_1 = q_2 = q_3$ alle C_{ab} mit gleichen und alle mit ungleichen Indizes untereinander überein. Wir kürzen ab:

$$U_1 \equiv C_{aa}(11), \quad U_2 \equiv C_{aa}(22),$$

$$W \equiv C_{aa}(12),$$

$$V_1 \equiv C_{ab}(11), \quad V_2 \equiv C_{ab}(22),$$

$$X \equiv C_{ab}(12), \quad (\alpha \neq \beta) \quad (\text{V}, 4)$$

$$U'_1 \equiv C_{aa}(11) - m_1 \omega^2 = U_1 - m_1 \omega^2,$$

$$U'_2 \equiv C_{aa}(22) - m_2 \omega^2 = U_2 - m_2 \omega^2.$$

Damit nimmt die Säkulargleichung die Gestalt an:

$$\begin{vmatrix} U_1' & V_1 & V_1 & W & X & X \\ V_1 & U_1' & V_1' & X & W & X \\ V_1 & V_1 & U_1' & X & X & W \\ W^* & X^* & X^* & U_2' & V_2 & V_2 \\ X^* & W^* & X^* & V_2 & U_2 & V_2 \\ X^* & X^* & W^* & V_2 & V_2 & U_2' \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{V}, 5)$$

Nach Addition bzw. Subtraktion bestimmter Zei-

len und Spalten lässt sich die Säkulardeterminante nach dem LAPLACESchen Entwicklungssatz in ein Produkt von drei zweireihigen Determinanten zerlegen:

$$\begin{vmatrix} U_1 - V_1 & W - X \\ W^* - X^* & U_2 - V_2 \end{vmatrix}^2 \cdot \begin{vmatrix} U_1 + 2V_1 & W + 2X \\ W^* + 2X^* & U_2 + 2V_2 \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{V}, 5 \text{ a})$$

Das Verschwinden der quadratisch auftretenden Determinante fordert:

$$(U_1' - V_1)(U_2' - V_2) - (W - X)(W^* - X^*) = 0, \quad \text{woraus mit } U_1' = U_1 - m_1 \omega^2, U_2' = U_2 - m_2 \omega^2 \text{ folgt}$$

$$m_1 m_2 \omega^4 - [m_1(U_2 - V_2) + m_2(U_1 - V_1)] \omega^2 + (U_1 - V_1)(U_2 - V_2) - |W - X|^2 = 0,$$

d. h. es ergeben sich die Lösungen:

$$\omega_{\text{tr}}^2 = \frac{U_1 - V_1}{2 m_1} + \frac{U_2 - V_2}{2 m_2} \pm \sqrt{\left(\frac{U_1 - V_1}{2 m_1} + \frac{U_2 - V_2}{2 m_2}\right)^2 + \frac{1}{m_1 m_2} [|W - X|^2 - (U_1 - V_1)(U_2 - V_2)]} \quad (\text{V}, 6 \text{ a})$$

$$\text{oder } \omega_{\text{tr}}^2 = \frac{U_1 - V_1}{2 m_1} + \frac{U_2 - V_2}{2 m_2} \pm \sqrt{\left(\frac{U_1 - V_1}{2 m_1} - \frac{U_2 - V_2}{2 m_2}\right)^2 + \frac{1}{m_1 m_2} |W - X|^2}. \quad (\text{V}, 6 \text{ b})$$

Die Lösungen von

$$\begin{vmatrix} U_1 + 2V_1 & W + 2X \\ W^* + 2X^* & U_2 + 2V_2 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{kann man direkt aus dem Ergebnis (6) ablesen,}$$

da nur $-V$ durch $+2V$ und $-X$ durch $+2X$ zu ersetzen ist:

$$\omega_1^2 = \frac{U_1 + 2V_1}{2 m_1} + \frac{U_2 + 2V_2}{2 m_2} \pm \sqrt{\left(\frac{U_1 + 2V_1}{2 m_1} + \frac{U_2 + 2V_2}{2 m_2}\right)^2 + \frac{1}{m_1 m_2} [|W + 2X|^2 - (U_1 + 2V_1)(U_2 + 2V_2)]} \quad (\text{V}, 7 \text{ a})$$

$$\text{oder } \omega_1^2 = \frac{U_1 + 2V_1}{2 m_1} + \frac{U_2 + 2V_2}{2 m_2} \pm \sqrt{\left(\frac{U_1 + 2V_1}{2 m_1} - \frac{U_2 + 2V_2}{2 m_2}\right)^2 + \frac{1}{m_1 m_2} |W + 2X|^2}. \quad (\text{V}, 7 \text{ b})$$

Die zweifache Lösung (6) gibt die Frequenz der transversalen, die einfache (7) die der longitudinalen Schwingungen an. Die Lösungen mit dem positiven Wurzelvorzeichen gehören zu den optischen, die mit dem negativen zu den akustischen Schwingungen $[\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \omega(\mathbf{q}) = 0]$.

Die in den Gleichungen auftretenden, durch (V, 4) eingeführten Großbuchstaben sind dabei Abkürzungen für folgende Ausdrücke: $(q \equiv q_1 = q_2 = q_3, |\mathbf{q}| = \sqrt[3]{q})$

$$\begin{aligned} U_1 \equiv C_{11}(11) &= -4(b + h + 2l) + 2(d_1 + 2f_1) + (d_1 + 2f_1)(e^{+iaq} + e^{-iaq}) \\ &= -4(b + h + 2l) + 4(d_1 + 2f_1) \cos^2(\frac{1}{2}a q), \end{aligned}$$

$$U_2 \equiv C_{11}(22) = -4(b + h + 2l) + 4(d_2 + 2f_2) \cos^2(\frac{1}{2}a q),$$

$$V_1 \equiv C_{12}(11) = -2g_1 + g_1(e^{+iaq} + e^{-iaq}) = -4g_1 \sin^2(\frac{1}{2}a q), \quad (\text{V}, 8)$$

$$V_2 \equiv C_{12}(22) = -4g_2 \sin^2(\frac{1}{2}a q),$$

$$W \equiv C_{11}(12) = b(3e^{-i(a/4)q} + e^{+i(3a/4)q}) + (h + 2l)(e^{-i(a/4)q} + 2e^{+i(3a/4)q} + e^{+i(5a/4)q}),$$

$$\begin{aligned} X \equiv C_{12}(12) &= -c(e^{-i(a/4)q} - e^{+i(3a/4)q}) + (j+k)(e^{-i(a/4)q} - e^{-i(a/4)q}) \\ &\quad + n(e^{-i(a/4)q} - 2e^{+i(3a/4)q} + e^{-i(5a/4)q}). \end{aligned}$$

(Man erhält die nachstehenden Gleichungen nach (II, 3 b) unter Benutzung der Abstandsvektoren aus Tab. 2 und der zugehörigen Kopplungsmatrizen.)

Für die (010)-Richtung, d. h. einer Welle entlang der Würfelkante, erhält man als Matrixelemente die folgenden Ausdrücke: $(q_1 = q_3 = 0, q \equiv q_2)$

$$\begin{aligned}
C_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) &= C_{\alpha\beta}(11) = C_{\alpha\beta}(22) = 0 \quad (\alpha\beta = 12 = 31 = 23 = 21 = 13 = 32), \\
S_1 &\equiv C_{22}(11) = -4(b+h+2l) + 4d_1 + 8f_1 \cos(\frac{1}{4}\alpha q), \\
S_2 &\equiv C_{22}(22) = -4(b+h+2l) + 4d_2 + 8f_2 \cos(\frac{1}{4}\alpha q), \\
U_1 &\equiv C_{aa}(11) = -4(b+h+2l) + 4f_1 + 4(d_1+f_1) \cos(\frac{1}{4}\alpha q), \\
U_2 &\equiv C_{aa}(22) = -4(b+h+2l) + 4f_2 + 4(d_2+f_2) \cos(\frac{1}{4}\alpha q), \quad (\alpha\alpha = 11 = 33) \\
V &\equiv C_{22}(12) = 4(b+2l) \cos(\frac{1}{4}\alpha q) + 4h \cos(\frac{1}{4}\alpha q), \\
W &\equiv C_{aa}(12) = 4(b+h+l) \cos(\frac{1}{4}\alpha q) + 4l \cos(\frac{3}{4}\alpha q), \quad (\alpha\alpha = 11 = 33) \\
C_{\alpha\beta}(12) &= C_{\beta\alpha}(21) = 0 \quad (\alpha\beta = 12 = 23 = 21 = 32), \\
X &\equiv C_{\alpha\beta}(12) = i4(c+j+k) \sin(\frac{1}{4}\alpha q) - i4n \sin(\frac{3}{4}\alpha q), \quad (\alpha\beta = 31 = 13).
\end{aligned} \tag{V, 9}$$

Die Säkulargleichung hat mithin für diese Richtung das folgende Aussehen:

$$\left| \begin{array}{cccccc} U_1' & 0 & 0 & W & 0 & X \\ 0 & S_1' & 0 & 0 & V & 0 \\ 0 & 0 & U_1' & X & 0 & W \\ W^* & 0 & X^* & U_2' & 0 & 0 \\ 0 & V^* & 0 & 0 & S_2' & 0 \\ X^* & 0 & W^* & 0 & 0 & U_2' \end{array} \right| = 0, \quad \left\{ \begin{array}{c} U_k' \\ S_k' \end{array} \right\} \equiv \left\{ \begin{array}{c} U_k \\ S_k \end{array} \right\} - m_k \omega^2. \tag{V, 10}$$

Die Säkulardeterminante lässt sich wieder in drei zweireihige Determinanten zerlegen mit dem Ergebnis:

$$\left| \begin{array}{cc} U_1 & W-X \\ W^*-X^* & U_2 \end{array} \right| \left| \begin{array}{cc} U_1 & W+X \\ W^*+X^* & U_2 \end{array} \right| \left| \begin{array}{cc} S_1 & V \\ V^* & S_2 \end{array} \right| = 0. \tag{V, 10 a}$$

Die Lösungen lassen sich durch Vergleich mit (V, 5 a) bzw. (V, 6) und (V, 7) sofort ablesen:

$$\begin{aligned}
\omega_1^2 &= \frac{U_1}{2m_1} + \frac{U_2}{2m_2} \pm \sqrt{\left(\frac{U_1}{2m_1} + \frac{U_2}{2m_2}\right)^2 + \frac{1}{m_1 m_2} (|W-X|^2 - U_1 U_2)}, \\
\omega_2^2 &= \frac{U_1}{2m_1} + \frac{U_2}{2m_2} \pm \sqrt{\left(\frac{U_1}{2m_1} + \frac{U_2}{2m_2}\right)^2 + \frac{1}{m_1 m_2} (|W+X|^2 - U_1 U_2)}, \\
\omega_3^2 &= \frac{S_1}{2m_1} + \frac{S_2}{2m_2} \pm \sqrt{\left(\frac{S_1}{2m_1} + \frac{S_2}{2m_2}\right)^2 + \frac{1}{m_1 m_2} (|V|^2 - S_1 S_2)},
\end{aligned} \tag{V, 11}$$

oder in der kürzeren Form:

$$\begin{aligned}
\omega_1^2 &= \frac{U_1}{2m_1} + \frac{U_2}{2m_2} \pm \sqrt{\left(\frac{U_1}{2m_1} - \frac{U_2}{2m_2}\right)^2 + \frac{1}{m_1 m_2} |W-X|^2}, \\
\omega_2^2 &= \frac{U_1}{2m_1} + \frac{U_2}{2m_2} \pm \sqrt{\left(\frac{U_1}{2m_1} - \frac{U_2}{2m_2}\right)^2 + \frac{1}{m_1 m_2} |W+X|^2}, \\
\omega_3^2 &= \frac{S_1}{2m_1} + \frac{S_2}{2m_2} \pm \sqrt{\left(\frac{S_1}{2m_1} - \frac{S_2}{2m_2}\right)^2 + \frac{1}{m_1 m_2} |V|^2}.
\end{aligned} \tag{V, 12}$$

Da W reell und X rein imaginär ist und folglich $|X-W|^2 = |X+W|^2$ gilt, stimmen die ersten beiden Lösungen überein. Sie geben die Frequenzen der transversalen Schwingungen, die letzte die der longitudinalen Schwingungen an.

Explizit eingesetzt seien die Matrixelemente $C_{\alpha\beta}(kk')$ nur für den ersten Näherungsfall, daß allein Wechselwirkungen mit ersten Nachbaratomen (nur $B = -B$, $c = -C \neq 0$!) berücksichtigt werden:

(111)-Richtung:

$$\begin{aligned}
\text{Nach (V, 8) ist: } U_1 &= U_2 = 4B, \quad V_1 = V_2 = 0, \\
W &= -B(3e^{-i(a/4)q} + e^{+i(3a/4)q}) = -B e^{+i(a/4)q} (3e^{-i(a/2)q} + e^{+i(a/2)q}),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
W^* &= -B e^{-i(a/4)q} (3 e^{+i(a/2)q} + e^{-i(a/2)q}) , \\
X = C(e^{-i(a/4)q} - e^{+i(3a/4)q}) &= C e^{+i(a/4)q} (e^{-i(a/2)q} - e^{+i(a/2)q}) , \\
X^* &= C e^{-i(a/4)q} (e^{+i(a/2)q} - e^{-i(a/2)q}) , \\
W - X &= e^{+i(a/4)q} [-(B - C) e^{+i(a/2)q} - (3B + C) e^{-i(a/2)q}] , \\
W + 2X &= e^{+i(a/4)q} [-(B + 2C) e^{+i(a/2)q} - (3B - 2C) e^{-i(a/2)q}] , \\
|W - X|^2 &= (W - X)(W^* - X^*) = (B - C)^2 + (3B + C)^2 + (B - C)(3B + C)(e^{+iaq} + e^{-iaq}) \\
&= 16B^2 - 4(3B^2 - 2BC - C^2) \sin^2(\frac{1}{2}aq) , \\
|W + 2X|^2 &= (W + 2X)(W^* + 2X^*) = 16B^2 - 4(3B^2 + 4BC - 4C^2) \sin^2(\frac{1}{2}aq) .
\end{aligned}$$

Einsetzen in (V, 6 a) und (V, 7 a) ergibt:

$$\text{transversal: } \omega_{tr}^2 = 2B \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \pm \frac{2}{m_1 m_2} \sqrt{B^2(m_1 + m_2)^2 - m_1 m_2(3B^2 - 2BC - C^2)} \sin^2(\frac{1}{2}aq) , \quad (\text{V}, 13)$$

$$\text{longitudinal: } \omega_l^2 = 2B \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \pm \frac{2}{m_1 m_2} \sqrt{B^2(m_1 + m_2)^2 - m_1 m_2(3B^2 + 4BC - 4C^2)} \sin^2(\frac{1}{2}aq) .$$

(010)-Richtung:

Nach (V, 9) ist:

$$\begin{aligned}
U_1 = U_2 = S_1 = S_2 &= 4B , \quad W = W^* = V = V^* = -4B \cos(\frac{1}{4}aq) , \\
X = -X^* &= -4iC \sin(\frac{1}{4}aq) , \\
|V|^2 &= 16B^2 \cos^2(\frac{1}{4}aq) = 16B^2 - 16B^2 \sin^2(\frac{1}{4}aq) , \\
|W - X|^2 &= |W + X|^2 = (W + X)(W - X) = 16B^2 \cos^2(\frac{1}{4}aq) + 16C^2 \sin^2(\frac{1}{4}aq) \\
&= 16B^2 - 16(B^2 - C^2) \sin^2(\frac{1}{4}aq) .
\end{aligned}$$

Einsetzen in (V, 12) ergibt:

$$\text{transversal: } \omega_{tr}^2 = 2B \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \pm \frac{2}{m_1 m_2} \sqrt{B^2(m_1 + m_2)^2 - 4m_1 m_2(B^2 - C^2) \sin^2(\frac{1}{4}aq)} ,$$

$$\text{longitudinal: } \omega_l^2 = 2B \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \pm \frac{2}{m_1 m_2} \sqrt{B^2(m_1 + m_2)^2 - 4m_1 m_2 B^2 \sin^2(\frac{1}{4}aq)} . \quad (\text{V}, 14)$$

Die beiden in der hier benutzten Näherung auftretenden (negativen) Kopplungsparameter B und C können im Augenblick nur für ZnS und InSb numerisch bestimmt werden, da für weitere Kristalle mit Zinkblendestruktur die elastischen Konstanten nicht zur Verfügung stehen. Die Beurteilung der Güte der Näherung durch Vergleich mit experimentellen Ergebnissen kann daher auch nur an Hand dieser beiden Verbindungen erfolgen. Die numerischen Werte für die mit Gl. (IV, 16) berechneten Kopplungsparameter zeigt die folgende Tabelle:

Gitterkonstante a in Å	v_a in Å ³	elastische Konstanten in 10^{11} dyn/cm ²			Kopplungsparameter in 10^9 dyn/cm	
		c_{11}	c_{12}	c_{44}	$B = ac_{11}$	$C = \frac{a}{2}$ ($c_{11} + c_{12}$)
ZnS 5,412	39,63	10,79 9,43	7,22 5,68	4,12 ¹¹ 4,37 ¹²	58,4 51,0	48,7 40,9
InSb 6,461	67,43	6,6 6,47	3,8 3,27	3,0 ¹³ 3,07 ¹⁴	42,6 41,9	33,8 31,4

Tab. 3. Berechnung der Kopplungsparameter B und C aus den elastischen Konstanten.

¹¹ S. BHAGAVANTAM u. D. SURYANARAYANA, Proc. Ind. Sci. **42**, 304 [1944].

¹² W. VOIGT, Nach. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Klasse **1918**, S. 424–456.

¹³ L. H. DE VAUX u. F. A. PIZZARELLO, Phys. Rev. **102**, 85 [1956].

¹⁴ R. F. POTTER, Phys. Rev. **103**, 47 [1956].

Von Interesse ist vor allem der numerische Wert der optischen Grenzfrequenz (linkes Ende der oberen Schwingungszweige in der Abb. 3). Sie stellt nämlich die aus der Optik bekannte Dispersionsfrequenz dar, bei der sehr dünne Kristallschichten

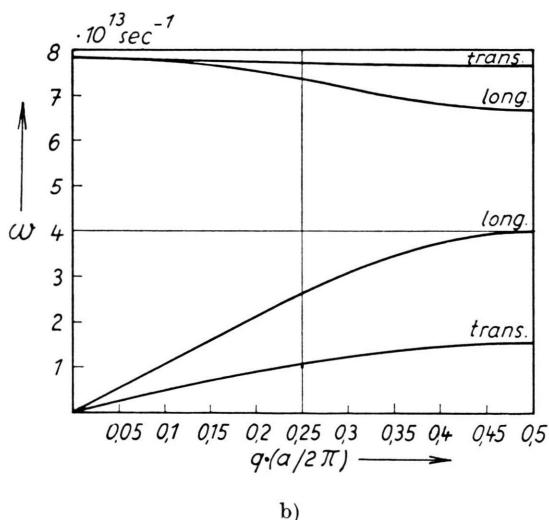
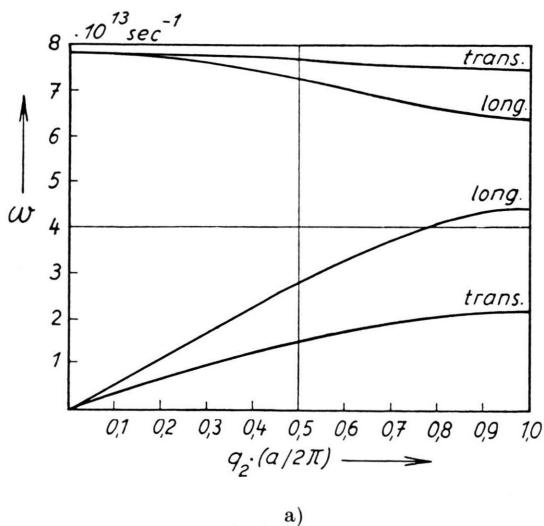


Abb. 3. Zwingungszweige für ZnS. Gln. (V, 13) und (V, 14) mit den aus Tab. 3 gemittelten Kopplungsparametern: $B = 54,7 \cdot 10^3 \text{ dyn/cm}$; $C = 44,8 \cdot 10^3 \text{ dyn/cm}$.
a) (111)-Richtung. b) (010)-Richtung.

¹⁵ Zitiert in Anm. 1a, S. 85.

¹⁶ ν_m gemessen von H. YOSHINAGA (Phys. Rev. **100**, 753 [1955]), daraus ν_0 berechnet nach (V, 15).

¹⁷ Elastische Konstanten nach BHAGAVANTAM ¹¹.

¹⁸ Elastische Konstanten nach VOIGT ¹².

eine minimale Durchlässigkeit haben und in deren enger Nachbarschaft der Kristall ein maximales Reflexionsvermögen besitzt. Aus der zu diesem Maximum gehörigen Frequenz ν_m (Reststrahlfrequenz) läßt sich die Dispersionsfrequenz bei nicht zu großer Dämpfungskonstanten nach folgender Formel (HAVELOCK) berechnen:

$$\nu_0 = \left(1 + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{6 \varepsilon_0 - 4} \right)^{-1/2} \nu_m \begin{pmatrix} \varepsilon_0: & \text{statische Dielektrizitätskonstante} \\ \varepsilon_\infty: & \text{Hochfrequenz-dielektrizitätskonstante} \end{pmatrix}. \quad (\text{V}, 15)$$

Den Vergleich zwischen den gemessenen und nach Gl. (V, 3)

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{\pi} \sqrt{B \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} = \frac{1}{\pi} \sqrt{ac_{11} \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} \quad (\text{V}, 16)$$

berechneten Dispersionsfrequenzen zeigt Tab. 4.

	Zn S ($m_1 = m_{\text{Zn}} = 109 \cdot 10^{-24} \text{ g}$)	In Sb ($m_1 = m_{\text{In}} = 190 \cdot 10^{-24} \text{ g}$)		
ν_0 [10^{12} sec^{-1}]	gemessen	berechnet nach (V, 16)	gemessen	berechnet nach (V, 16)
	9,1 ¹⁵ 11,2 ¹⁶	12,8 ¹⁷ 12,0 ¹⁸	5,49 ¹⁹	6,64 ²⁰ 6,56 ²¹

Tab. 4. Dispersionsfrequenz ν_0 .

Bei der Deutung der noch auftretenden Diskrepanzen zwischen den theoretischen und experimentellen Daten wird man in erster Linie an den unberücksichtigten Einfluß der COULOMB-Kräfte denken. Hierauf kommen wir in einem zweiten Teil der Arbeit zurück, in welchem der Einfluß der COULOMB-Kräfte auf die Gitterschwingungen in Kristallen mit Zinkblendestruktur allgemein untersucht wird.

Herrn Prof. Dr. W. FRANZ und Herrn Dr. L. TEWORDT danke ich für die Anregung zu der Arbeit, ihr fördern des Interesse und für wertvolle Diskussionen.

¹⁹ Gemessen von H. YOSHINAGA u. R. A. OETJEN, Phys. Rev. **101**, 526 [1956].

²⁰ Elastische Konstanten nach DE VAUX und PIZZARELLO ¹³.

²¹ Elastische Konstanten nach POTTER ¹⁴.