

Berechnung der Gitterschwingungen in Kristallen mit Zinkblendestruktur

II. Einfluß der COULOMB-Kräfte auf die Gitterschwingungen

Von LUDWIG MERTEN

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Münster (Westf.).
(Z. Naturforschg. 13 a, 1067—1080 [1958]; eingegangen am 2. Juni 1958)

Neben den im ersten Teil allein berücksichtigten nicht-COULOMBSchen Bindungskräften (vorwiegend homöopolarer Natur) werden im vorliegenden Teil auch COULOMB-Kräfte einbezogen. Wegen ihres langsamem Abfalls mit der Entfernung benötigt man hierzu die Methode der EWALDSchen Summen. Bei Anwendung auf spezielle Verbindungen, nämlich InSb und ZnS, zeigt sich bei InSb nur eine geringe Beeinflussung der Gitterschwingungen durch COULOMB-Kräfte, während ihr Einfluß sich bei ZnS schon deutlich bemerkbar macht. Für diese Verbindung wurden auch die Schwingungszweige in der (111)- und (010)-Richtung numerisch berechnet.

VI. Einfluß der Coulomb-Kräfte auf die Gitterschwingungen

Die numerischen Ergebnisse im letzten Abschnitt V des ersten Teils * zeigten, daß bei alleiniger Berücksichtigung von homöopolaren Bindungskräften zwischen ersten Nachbarn noch Diskrepanzen zwischen den theoretischen und experimentellen Werten der Dispersionsfrequenz auftreten. Im Abschnitt I wurde jedoch bereits näher auseinandergesetzt, daß im Zinkblendegitter auch COULOMBSche Bindungskräfte auftreten, und zwar vermutlich um so stärker, je weiter die beiden Bindungspartner im Periodensystem von der vierten Gruppe entfernt stehen. Deshalb kann man annehmen, daß die Diskrepanzen sich wenigstens zum Teil durch Einbeziehung von COULOMB-Kräften beseitigen lassen. Dabei seien die Ladungen vereinfachend als im Atomkern lokalisierte Punktladungen angenommen.

Wegen des langsam Abfalls der COULOMB-Kräfte mit der Entfernung genügt die Beschränkung auf Kopplungsparameter naher Nachbarn nicht. Nach einer auf EWALD zurückgehenden Methode (siehe hierzu Anm. 1, S. 248 ff.) gelingt es jedoch, die zur Berechnung der Schwingungen erforderlichen und in ihrer ursprünglichen Gestalt (Gl. II, 3 b) schlecht konvergenten Reihen $C_{kk'}^{\langle q \rangle}$ durch eine FOURIER-Transformation rasch konvergent zu machen. Dabei erhält man auch einige Einblicke in die für die COULOMB-Kräfte charakteristischen Erscheinungen. Doch bevor wir uns dieser Methode zuwenden, seien die Kopplungsdyaden für COULOMB-Kräfte angegeben.

Wir nehmen an, daß ein mit φ bezeichneter Teil des Gitterpotentials Φ von Zentralkräften herröhrt:

$$\varphi = \sum \varphi(|\mathbf{r}'_{(kk')}|),$$

worin $\mathbf{r}'_{(kk')}$ der Abstandsvektor zwischen den Atomen $(_k^l)$ und $(_k^l)$ ist. Die zugehörigen Kopplungsdyaden — kurz mit $\varphi_{(kk')}$ bezeichnet — sind definiert durch (vgl. II, 2, im ersten Teil)

$$\begin{aligned} \varphi_{(kk')}^{(ll')} &= \left(\frac{\partial^2 \varphi(|\mathbf{r}'_{(kk')}|)}{\partial \mathbf{u}_{(k)}^{(l)} \partial \mathbf{u}_{(k')}^{(l')}} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 \varphi(|\mathbf{r}'_{(kk')}|)}{\partial \mathbf{r}'_{(k)}^{(l)} \partial \mathbf{r}'_{(k')}^{(l')}} \right)_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}}^{\text{alle}} \\ &= \frac{\partial^2 \varphi(|\mathbf{r}_{(kk')}|)}{\partial \mathbf{r}_{(k)}^{(l)} \partial \mathbf{r}_{(k')}^{(l')}}, \end{aligned} \quad (\text{VI}, 1)$$

wobei die letzte Form nur als abkürzende Schreibweise eingeführt sei. Setzt man

$$\mathbf{R} \equiv \mathbf{r}_{(kk')} \equiv \mathbf{r}_{(k)}^{(l)} - \mathbf{r}_{(k')}^{(l')}, \quad R \equiv |\mathbf{R}|,$$

so wird

$$\varphi_{(kk')}^{(ll')} = -\frac{1}{R} \frac{\partial \varphi(R)}{\partial R} I - \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{1}{R} \frac{\partial \varphi(R)}{\partial R} \right) \mathbf{R} \mathbf{R}. \quad (\text{VI}, 2)$$

Sind die Zentralkräfte speziell COULOMB-Kräfte, so folgt wegen

$$\begin{aligned} \varphi(R) &= \frac{e_k e_{k'}}{R}, \quad \frac{1}{R} \frac{\partial \varphi(R)}{\partial R} = -\frac{e_k e_{k'}}{R^3}, \\ \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{1}{R} \frac{\partial \varphi(R)}{\partial R} \right) &= 3 \frac{e_k e_{k'}}{R^5}: \\ \varphi_{(kk')}^{(ll')} &= e_k e_{k'} \left(\frac{I}{R^3} - 3 \frac{\mathbf{R} \mathbf{R}}{R^5} \right). \end{aligned} \quad (\text{VI}, 3)$$

Die Kopplungsdyaden (II, 7 b) $\varphi_{(kk')}^{(00)} = -\sum_{ll'} \varphi_{(kk')}^{(ll')}$,

welche bei der Berechnung von $C_{kk'}^{\langle q \rangle}$ meist eine Sonderbehandlung erfordern, verschwinden für das Zinkblendegitter ebenso wie für das Natriumchloridgitter. Nach S. 667 lassen sich nämlich zu jedem Git-

* L. MERTEN, Z. Naturforschg. 13 a, 662 [1958].

¹ M. BORN u. K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford 1954.



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

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

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

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

terpunkt alle weiteren in Gruppen zu im allgemeinen 24 Gitterpunkten zusammenfassen, die gleichen Abstand von jenem haben². Von den 24 mit (a, b, c) zu der Gruppe gehörigen Abstandsvektoren greifen wir die zwölf bei zyklischer Vertauschung und Änderung zweier Vorzeichen der Komponenten aus (a, b, c) entstehenden Vektoren heraus und berechnen zunächst $\Sigma \mathbf{R} \mathbf{R}$ für die vier Abstandsvektoren $(a, b, c), (a, -b, -c), (-a, b, -c), (-a, -b, c)$. Alle Nicht-Diagonalglieder verschwinden, da von den vier Summanden je zwei mit positivem und negativem Vorzeichen auftreten. Die vier Diagonalglieder sind dagegen gleich, so daß bleibt:

$$4(a^2 \mathbf{i} \mathbf{i} + b^2 \mathbf{j} \mathbf{j} + c^2 \mathbf{k} \mathbf{k}).$$

In entsprechender Weise erhält man für die vier mit (b, c, a) gebildeten Abstandsvektoren:

$$4(b^2 \mathbf{i} \mathbf{i} + c^2 \mathbf{j} \mathbf{j} + a^2 \mathbf{k} \mathbf{k})$$

und für die mit (c, a, b) gebildeten Abstandsvektoren:

$$4(c^2 \mathbf{i} \mathbf{i} + a^2 \mathbf{j} \mathbf{j} + b^2 \mathbf{k} \mathbf{k}).$$

$$\begin{aligned} C(kk') &= \sum_l \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}(k)_l \partial \mathbf{r}(k')_l} \left(\frac{e_k e_{k'}}{|\mathbf{r}(k)_l - \mathbf{r}(k')_l|} \right) \exp \{-i \mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}(k)_l - \mathbf{r}(k')_l]\} \\ &= -e_k e_{k'} \exp \{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(k')\} \sum_l \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}(k')_l \partial \mathbf{r}(k)_l} \left(\frac{e_k - i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(k)_l}{|\mathbf{r}(k)_l - \mathbf{r}(k')_l|} \right), \end{aligned} \quad (\text{VI}, 6)$$

wobei für $k = k'$ der Summand $l=0$ auszuschließen ist, da er nach (VI, 4) verschwindet, während er bei formalem Einsetzen des COULOMB-Potentials unendlich groß würde. Da das Fehlen dieses Summanden die folgenden Umformungen stört, sei zunächst stets $k \neq k'$ vorausgesetzt.

In (VI, 6) führt man nach EWALD das Fehlerintegral

$$\frac{1}{|\mathbf{r}(k)_l - \mathbf{r}(k')_l|} = \frac{2}{V\pi} \int_0^\infty \exp \{-|\mathbf{r}(k)_l - \mathbf{r}(k')_l|^2 \varrho^2\} d\varrho$$

ein, wodurch die Summe nach Vertauschung der Summation mit Differentiation und Integration übergeht in:

$$\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}(k') \partial \mathbf{r}(k')} \int_0^\infty \frac{2}{V\pi} \left\{ \sum_l \exp \{-|\mathbf{r}(k)_l - \mathbf{r}(k')_l|^2 \varrho^2 + i \mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}(k')_l - \mathbf{r}(k)_l]\} \right\} \exp \{-i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(k')\} d\varrho. \quad (\text{VI}, 7)$$

Die Summe in der großen geschweiften Klammer konvergiert nur rasch für große ϱ . Um auch für kleine ϱ eine schnell konvergente Reihe zu erhalten, entwickelt man die Funktion $f[\mathbf{r}(k')]$ in der geschweiften Klammer in eine FOURIER-Reihe mit dem Ergebnis:

$$\begin{aligned} \sum_l \exp \{-|\mathbf{r}(k)_l - \mathbf{r}(k')_l|^2 \varrho^2 + i \mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}(k')_l - \mathbf{r}(k)_l]\} \\ = \frac{\pi \sqrt{\pi}}{v_a} \sum_h \frac{1}{\varrho^3} \exp \{-|\mathbf{q}(h) + \mathbf{q}|^2/4 \varrho^2 + i \mathbf{q}(h) \cdot [\mathbf{r}(k) - \mathbf{r}(k')] \}. \end{aligned} \quad (\text{VI}, 8)$$

² Offenbar läßt sich der Beweis auch im Entartungsfalle, wo durch Übereinstimmung zweier oder aller drei Komponenten die Gruppe nur $24/n$ ($n=2, 4, 6$) Gitterpunkte enthält, wie oben anwenden, wenn man nur durch Unter-

Mithin folgt als Summe über die zwölf Gitterpunkte:

$$4(a^2 + b^2 + c^2)(\mathbf{i} \mathbf{i} + \mathbf{j} \mathbf{j} + \mathbf{k} \mathbf{k}) = 4R^2 I.$$

Setzt man dieses Ergebnis in die mit (VI, 3) gebildete Summe über die zwölf Gitterpunkte ein, so ergibt sich:

$$\sum_{\substack{12 \\ \text{Gitter-} \\ \text{punkte}}} \varphi(kk') = e_k e_{k'} \left(12 \frac{I}{R^3} - 3 \frac{4R^2}{R^5} I \right) = 0$$

und, indem man noch über alle Zwölfergruppen summiert, die Behauptung:

$$\varphi(kk') = - \sum_{kk'} \varphi(kk') = 0. \quad (\text{VI}, 4)$$

Um die EWALDSche Methode auf die Berechnung von

$$C(kk') = \sum_l \varphi(kk'_l) \exp \{-i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(kk'_l)\} \quad (\text{VI}, 5)$$

(vgl. Gl. II, 3 b, S. 668) anzuwenden, sei zunächst das COULOMB-Potential unter Beachtung der Definition von $\varphi(kk')$ eingesetzt:

scheidung der an sich gleichen Komponenten die Anzahl der Gitterpunkte künstlich auf 24 erhöht und im Ergebnis, da jeder reale Gitterpunkt n -fach gezählt ist, mit n dividiert.

Dabei ist $\mathbf{q}(h) \equiv 2\pi \mathbf{y}(h)$, worin $\mathbf{y}(h) = h_1 \mathbf{b}^1 + h_2 \mathbf{b}^2 + h_3 \mathbf{b}^3$ einen Gittervektor des reziproken Gitters darstellt.

Die Summe rechts vom Gleichheitszeichen konvergiert offenbar rasch für kleine q . Zur Erzielung schneller Konvergenz benutzt man daher bei der noch auszuführenden Integration in (VI, 7) zweckmäßig für kleine q diese transformierte Reihe, für große dagegen die ursprüngliche Reihe auf der linken Seite von (VI, 8). Wir wählen eine geeignete Abschneidegrenze R , setzen (VI, 8) und (VI, 7) in (VI, 6) ein, führen die Integration in der Summe über h aus und schreiben das Glied mit $h=0$ gesondert (sein Ausschluß aus der Summe sei durch Σ' angedeutet). In Anlehnung an BORN und HUANG^{1a} setzen wir

$$G(x) \equiv \frac{e^{-x}}{x}, \quad H(x) \equiv \frac{2}{V\pi} \frac{1}{x} \int_x^\infty e^{-t^2} dt = \frac{1-F(x)}{x} \quad \left(F(x) \equiv \frac{2}{V\pi} \int_0^x e^{-t^2} dt: \text{Fehlerintegral} \right) \quad (\text{VI, 9})$$

und erhalten:

$$\begin{aligned} C(kk') &= -e_k e_{k'} \exp\{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(k')\} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}(k') \partial \mathbf{r}(k')} \left\{ \frac{4\pi}{v_a |\mathbf{q}|^2} \exp\{-(|\mathbf{q}|^2/4R^2) - i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(k')\} \right. \\ &\quad + \frac{\pi}{v_a R^2} \sum_h' G[|\mathbf{q}(h) + \mathbf{q}|^2/4R^2] \exp\{i \mathbf{q}(h) \cdot [\mathbf{r}(k) - \mathbf{r}(k')] - i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(k')\} \\ &\quad \left. + R \sum_l H[R |\mathbf{r}_{kk'}^l|] \exp\{-i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{kk'}^l\} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{VI, 10})$$

Führt man schließlich die Differentiation in den beiden ersten Gliedern aus und kürzt ab

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r} \partial \mathbf{r}} H(|\mathbf{r}|), \quad (\text{VI, 9 a})$$

so folgt:

$$\begin{aligned} C(kk') &= e_k e_{k'} \left\{ \frac{4\pi}{v_a} \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2} \exp\{-(|\mathbf{q}|^2/4R^2)\} \right. \\ &\quad + \frac{\pi}{v_a R^2} \sum_h' [\mathbf{q}(h) + \mathbf{q}] [\mathbf{q}(h) + \mathbf{q}] G[|\mathbf{q}(h) + \mathbf{q}|^2/4R^2] \exp\{i \mathbf{q}(h) \cdot [\mathbf{r}(k) - \mathbf{r}(k')]\} \\ &\quad \left. - R^3 \sum_l \mathcal{H}[R |\mathbf{r}_{kk'}^l|] \exp\{-i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{kk'}^l\} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{VI, 11})$$

In dieser Form benutzt man die Reihe zweckmäßig zur numerischen Aufsummierung. Der Vollständigkeit halber sei noch die hierzu benötigte explizite Gestalt von $\mathcal{H}(\mathbf{r})$ angegeben:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}) = \left[\frac{3}{|\mathbf{r}|^5} [1 - F(|\mathbf{r}|)] + \frac{6}{V\pi} \frac{e^{-|\mathbf{r}|^2}}{|\mathbf{r}|^4} + \frac{4}{V\pi} \frac{e^{-|\mathbf{r}|^2}}{|\mathbf{r}|^2} \right] \mathbf{r} \mathbf{r} - \left[\frac{1}{|\mathbf{r}|^3} [1 - F(|\mathbf{r}|)] + \frac{2}{V\pi} \frac{e^{-|\mathbf{r}|^2}}{|\mathbf{r}|^2} \right] I. \quad (\text{VI, 12})$$

Wie oben erwähnt, gelten die Gleichungen, insbesondere Gl. (VI, 11), zunächst nur für $k \neq k'$. Die für $k = k'$ gültige Gleichung läßt sich aber nachträglich aus (VI, 11) durch geeignete Umformung und anschließenden Grenzübergang $\mathbf{r}(k') \rightarrow \mathbf{r}(k)$ gewinnen, mit dem Ergebnis, daß in der Summe über l beim Gliede $l=0$

^{1a} Mehrmals benutzte Abkürzung für Anm.¹.

³ Streng genommen darf man gar nicht bis zur Grenze $\mathbf{q}=0$ elektrostatisch rechnen, weil schließlich Retardierungseffekte eine Rolle spielen. Man hat hier von den vollständigen MAXWELLSchen Gleichungen auszugehen. Es läßt sich jedoch zeigen, daß die Retardierungseffekte sich erst etwa unterhalb $|\mathbf{q}|=10^4 \text{ cm}^{-1}$ bemerkbar machen, sich also zeichnerisch in den Dispersionsspektren (z. B. in Abb. 3 u. 5) praktisch nicht mehr darstellen lassen. Da das Intervall, in dem die Retardierungseffekte eine Rolle spielen, nur etwa den 10^4 -ten Teil des gesamten $|\mathbf{q}|$ -Intervalls (ge-

$$\mathcal{H}^0 = \frac{4}{3V\pi} I \quad (\text{VI, 13})$$

zu setzen ist. Mit dieser Festsetzung gilt (VI, 11) dann auch für $k = k'$.

Geht in (VI, 11) $\mathbf{q} \rightarrow 0$, so haben die schnell konvergenten Reihen \sum_h' und \sum_l einen eindeutigen

messen von $|\mathbf{q}|=0$ bis zum Rande der ersten BRILLOUIN-Zone) einnimmt, genügt daher für alle Berechnungen, die z. B. auf die Frequenzverteilung zurückgehen (etwa die Berechnung der spezifischen Wärme), die elektrostatische Behandlung vollständig. Außerdem läßt sich zeigen, daß die longitudinalen Schwingungen von der Retardierung gar nicht beeinflußt werden und die statisch berechnete Grenzfrequenz der transversalen Schwingungen mit der in der optischen Dispersionsformel auftretenden Dispersionsfrequenz übereinstimmt.

Grenzwert³. Anders ist es beim ersten Gliede. Entwickelt man nämlich die hierin enthaltene Exponentialfunktion

$$\frac{\mathbf{q}\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2} \exp\{-(|\mathbf{q}|^2/4R^2)\} = \frac{\mathbf{q}\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2} \left(1 - \frac{\mathbf{q}^2}{4R^2} + \dots\right),$$

$$B(\mathbf{q}_{kk'}) \equiv e_k e_{k'} \left[\frac{4\pi}{v_a} \frac{\mathbf{q}\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2} (\exp\{-|\mathbf{q}|^2/4R^2\} - 1) - R^3 \sum_l \mathcal{H}[R\mathbf{r}(kk')] \exp\{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}(kk')\} \right. \\ \left. + \frac{\pi}{v_a R^2} \sum_h [\mathbf{q}(h) + \mathbf{q}] [\mathbf{q}(h) + \mathbf{q}] G[|\mathbf{q}(h) + \mathbf{q}|^2/4R^2] \exp\{i\mathbf{q}(h)\cdot[\mathbf{r}(k) - \mathbf{r}(k')]\} \right], \quad (\text{VI}, 14)$$

so schreibt sich (VI, 11) :

$$C(\mathbf{q}_{kk'}) = 4\pi \frac{e_k e_{k'}}{v_a} \frac{\mathbf{q}\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2} + B(\mathbf{q}_{kk'}). \quad (\text{VI}, 11\text{a})$$

Um die Theorie mit der Erfahrung vergleichen zu können, hat man zu untersuchen, in welcher Weise die COULOMB-Kräfte die optischen Grenzfrequenzen beeinflussen. Um hierüber eine Aussage machen zu können, muß man die Komponenten der Dyaden $B(\mathbf{q}_{kk'})$ für $\mathbf{q}=0$ ermitteln. Die Berechnung ist bei BORN und HUANG (S. 398 – 401) allgemein für Kristalle mit tetraedischer Symmetrie (d. h. mit drei aufeinander senkrecht stehenden zweizähligen und vier in Richtung der zugehörigen Raumdiagonalen liegenden dreizähligen Achsen) durchgeführt⁴. Alle Nicht-Diagonalglieder (für $\mathbf{q}=0$) verschwinden und für die Diagonalelemente ergibt sich:

$$B_{aa}(\mathbf{q}_{kk'}=0) = -e_k e_{k'} \frac{4\pi}{3v_a} \quad (\text{VI}, 15) \\ (\alpha\alpha = 11 = 22 = 33).$$

Mit diesem Ergebnis lassen sich nun die optischen Grenzfrequenzen ($\mathbf{q} \rightarrow 0$) berechnen. Man hat dabei zu berücksichtigen, daß sich $C(\mathbf{q}_{kk'})$ jetzt aus zwei Anteilen zusammensetzt, nämlich dem im Abschnitt V näher untersuchten, im folgenden $C_N(\mathbf{q}_{kk'})$ genannten Anteil, der alle nicht-COULOMBSchen Wechselwirkungen, und dem in diesem Abschnitt behandelten, im folgenden $C_C(\mathbf{q}_{kk'})$ genannten Anteil, der alle COULOMBSchen Wechselwirkungen enthält. Zur Berechnung der Grenzfrequenzen hat man also mit

so hängt der Grenzwert des ersten Summanden $\mathbf{q}\mathbf{q}/|\mathbf{q}|^2$ von der Richtung ab, aus der sich \mathbf{q} dem Nullvektor nähert. Schreibt man dieses an der Stelle $\mathbf{q}=0$ unstetige Glied gesondert und kürzt den für $\mathbf{q}=0$ stetigen Rest ab durch

$$\lim_{\bar{\mathbf{q}} \rightarrow 0} C(\mathbf{q}_{kk'}) = \lim_{\bar{\mathbf{q}} \rightarrow 0} C_N(\mathbf{q}_{kk'}) + \lim_{\bar{\mathbf{q}} \rightarrow 0} C_C(\mathbf{q}_{kk'}) \quad (\text{VI}, 16) \\ = \lim_{\bar{\mathbf{q}} \rightarrow 0} C_N(\mathbf{q}_{kk'}) + \lim_{\bar{\mathbf{q}} \rightarrow 0} 4\pi \frac{e_k e_{k'}}{v_a} \frac{\mathbf{q}\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2} + \lim_{\bar{\mathbf{q}} \rightarrow 0} B(\mathbf{q}_{kk'})$$

die Säkulargleichung zu bilden. $\bar{\mathbf{q}}$ möge dabei ein Wellenzahlvektor aus einer festen Richtung sein und $\lim_{\bar{\mathbf{q}} \rightarrow 0}$ deute an, daß der Grenzwert von der Richtung abhängt, in der \mathbf{q} gegen Null geht. Für die Ladungsprodukte sei im folgenden mit der Abkürzung $e \equiv e_1$ (folglich $e_2 = -e$ wegen $\sum e_k = e_1 + e_2 = 0$) geschrieben: $e_1^2 = e_2^2 = e^2$, $e_1 e_2 = e_2 e_1 = -e^2$.

Die Elemente des zweiten, an der Stelle $\mathbf{q}=0$ unstetigen Gliedes nennen wir (für $k k' = 12$ oder 21 ist noch ein Minuszeichen einzufügen)

$$T_{\alpha\beta} \equiv \lim_{\bar{\mathbf{q}} \rightarrow 0} 4\pi \frac{e^2}{v_a} \frac{q_\alpha q_\beta}{|\mathbf{q}|^2}. \quad (\text{VI}, 17)$$

Offenbar gilt $T_{\alpha\beta} = T_{\beta\alpha}$; $T_{\alpha\alpha} T_{\beta\beta} = T_{\alpha\beta}^2$; (VI, 17a)

$$T_{\alpha\alpha} T_{\beta\beta} T_{\gamma\gamma} = T_{\alpha\beta} T_{\beta\gamma} T_{\gamma\alpha}; \quad T_{11} + T_{22} + T_{33} = 4\pi \frac{e^2}{v_a}.$$

Benutzt man für die Diagonalelemente von $B(\mathbf{q}_{kk'}=0)$ die Abkürzung

$$B \equiv B_{aa}(\mathbf{q}_{12}^0) = B_{aa}(\mathbf{q}_{21}^0) = -B_{aa}(\mathbf{q}_{11}^0) \\ = -B_{aa}(\mathbf{q}_{22}^0) = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{v_a}, \\ (\alpha\alpha = 11 = 22 = 33)$$

so erhält man als Erweiterung der Säkulargleichung (V, 2) :

$$\begin{vmatrix} -A_{12} + T_{11} - B - m_1 \omega^2 & T_{12} & T_{31} & A_{12} - T_{11} + B & -T_{12} & -T_{31} \\ T_{12} & -A_{12} + T_{22} - B - m_1 \omega^2 & T_{23} & -T_{12} & A_{12} - T_{22} + B & -T_{23} \\ T_{31} & T_{23} & -A_{12} + T_{33} - B - m_1 \omega^2 & -T_{31} & -T_{23} & A_{12} - T_{33} + B \\ A_{12} - T_{11} + B & -T_{12} & -T_{31} & -A_{12} + T_{11} - B - m_2 \omega^2 & T_{12} & T_{31} \\ -T_{12} & A_{12} - T_{22} + B & -T_{23} & T_{12} & -A_{12} + T_{22} - B - m_2 \omega^2 & T_{23} \\ -T_{31} & -T_{23} & A_{12} - T_{33} + B & T_{31} & T_{23} & -A_{12} + T_{33} - B - m_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{VI}, 18)$$

⁴ Man beachte, daß die dortigen Größen $Q_{aa}(\mathbf{q}_{kk'}^0)$ mit den Diagonalelementen von $B(\mathbf{q}_{kk'}=0)$ in folgender Weise zu-

sammenhängen:

$$B_{aa}(\mathbf{q}_{kk'}^0) = -e_k e_{k'} Q_{aa}(\mathbf{q}_{kk'}^0).$$

Diese Determinante kann man stark vereinfachen, indem man die vierte, fünfte und sechste Zeile zur ersten bzw. zweiten bzw. dritten Zeile und darauf die vierte, fünfte und sechste Spalte zur ersten bzw. zweiten bzw. dritten Spalte hinzufügt. Dabei bleibt der vierte Quadrant unverändert:

$$\left| \begin{array}{cccccc} -(m_1 + m_2) \omega^2 & 0 & 0 & -m_2 \omega^2 & 0 & 0 \\ 0 & -(m_1 + m_2) \omega^2 & 0 & 0 & -m_2 \omega^2 & 0 \\ 0 & 0 & -(m_1 + m_2) \omega^2 & 0 & 0 & -m_2 \omega^2 \\ -m_2 \omega^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -m_2 \omega^2 \\ 0 & -m_2 \omega^2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -m_2 \omega^2 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right| = 0 . \quad (\text{VI, 19})$$

wie in (VI, 18)

Addiert man weiter das $-\left(\frac{m_2}{m_1+m_2}\right)$ -fache der ersten, zweiten und dritten Zeile zur vierten bzw. fünften bzw. sechsten Zeile und in der so gewonnenen Determinante das $-\left(\frac{m_2}{m_1+m_2}\right)$ -fache der ersten, zweiten und dritten Spalte zur vierten bzw. fünften bzw. sechsten Spalte, so werden sämtliche Elemente des ersten und dritten Quadranten gleich Null. Als einzige weitere Veränderung gegenüber der Determinante (VI, 19) tritt in den Elementen der Hauptdiagonalen des vierten Quadranten $\frac{m_2^2}{m_1+m_2} \omega^2$ als additives Glied hinzu. Von dieser Determinante lässt sich offenbar $-(m_1 + m_2) \omega^2$ dreimal als Faktor

abspalten. Man erhält somit bereits $\omega = 0$ als dreifache Wurzel der Säkulargleichung, d. h. die drei akustischen Grenzfrequenzen. Der Rest der Säkulargleichung enthält nur noch die Determinante des vierten Quadranten. Es bleibt daher noch zu lösen, wenn man die gemeinsamen Glieder der Diagonalelemente mit

$$A \equiv -A_{12} - B - m_2 \omega^2 + \frac{m_2^2}{m_1+m_2} \omega^2 = -A_{12} - B - \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} \omega^2$$

abkürzt:

$$\left| \begin{array}{ccc} A + T_{11} & T_{12} & T_{21} \\ T_{12} & A + T_{22} & T_{23} \\ T_{21} & T_{23} & A + T_{33} \end{array} \right| = 0 .$$

Entwickelt man diese Determinante, so folgt:

$$A^3 + A^2(T_{11} + T_{22} + T_{33}) + A(T_{11} T_{22} + T_{22} T_{33} + T_{33} T_{11}) + T_{11} T_{22} T_{33} + 2 T_{12} T_{23} T_{31} - A(T_{12}^2 + T_{23}^2 + T_{31}^2) - T_{12}^2 T_{33} - T_{23}^2 T_{11} - T_{31}^2 T_{22} = 0 .$$

Da die untereinander stehenden Terme sich nach (VI, 17 a) gegenseitig fortheben, liest man als Lösungen ab:

$$1. \quad A = -A_{12} - B - \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} \omega^2 = 0$$

$$\omega^2 = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} (-A_{12} - B) ,$$

zweifache
Lösung:

$$\omega_{\text{tr}} = \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \left[- \sum_l \Phi_{aa}(12)^l - \frac{4\pi e^2}{3 v_a} \right]} . \quad (\alpha\alpha = 11 = 22 = 33) \quad (\text{VI, 20 a})$$

$$2. \quad A + (T_{11} + T_{22} + T_{33}) = 0 \quad \text{oder mit Beachtung von (VI, 17 a):}$$

$$-A_{12} - B - \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} \omega^2 + 4\pi \frac{e^2}{v_a} = 0 ,$$

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \left[- \sum_l \Phi_{aa}(12)^l - \frac{4\pi e^2}{3 v_a} + 4\pi \frac{e^2}{v_a} \right]} ,$$

einfache
Lösung:

$$= \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \left[- \sum_l \Phi_{aa}(12)^l + \frac{8\pi e^2}{3 v_a} \right]} . \quad (\alpha\alpha = 11 = 22 = 33) \quad (\text{VI, 20 b})$$

Man sieht: Obwohl die Elemente in der Säkulargleichung (VI, 18) für $\mathbf{q} = 0$ unstetig sind, besitzen die aus ihr berechneten Grenzfrequenzen einen eindeutigen Wert. Wegen der ionogenen Bindungs-

anteile fallen aber die Grenzfrequenzen der transversalen und longitudinalen optischen Schwingungen nicht mehr zusammen. Vergleicht man die Ergebnisse mit den Berechnungen der Grenzfrequenzen

ohne COULOMB-Anteile auf S. 675, so kommt das Auftreten zweier Werte für die Grenzfrequenzen offenbar dadurch zustande, daß das Hineinziehen der Grenzprozesse in die Summe (V, 1) bei COULOMB-Kräften wegen ihrer großen Reichweite nicht mehr erlaubt ist.

Durch Vergleich mit (V, 3) erkennt man, daß die Grenzfrequenz der transversalen optischen Schwingungen (zweifache Lösung) kleiner und die der longitudinalen größer ist als die ohne Berücksichtigung der COULOMB-Kräfte berechnete Grenzfrequenz.

VII. Beziehungen zwischen den Kopplungsparametern und den elastischen Konstanten bei Berücksichtigung der Coulomb-Kräfte

Vergleicht man die im vorigen Abschnitt berechneten optischen Grenzfrequenzen mit experimentellen Ergebnissen, so ist es bei Einbeziehung der COULOMB-Kräfte nicht mehr ganz exakt, die Kopplungsparameter in (VI, 20) nach (IV, 14) durch die elastischen Konstanten auszudrücken, weil man jetzt auch den Beitrag der COULOMB-Kräfte zu den elastischen Konstanten zu berücksichtigen hat. Zur Berechnung dieses Beitrags lassen sich die Gleichungen des Abschnitts IV (S. 671 – 674) leider nicht ohne weiteres verwenden, weil eine Entwicklung ähnlich wie (IV, 1 a) wegen des in $C_C(kk')$ enthaltenen unstetigen Gliedes erst möglich ist, nachdem man die unstetigen Glieder in der Schwingungsgleichung abgespalten und zusammengefaßt hat. Wie dies zu geschehen hat, sieht man genauer, wenn man die anschauliche Bedeutung dieser Glieder gezeigt hat⁵.

Dazu hat man zunächst zu beachten, daß die mit e_k multiplizierten Verrückungen $\mathbf{u}(k)$ schwingende Dipole darstellen:

$$\mathbf{p}(k) = e_k \mathbf{u}(k) = \mathbf{P}(k) \exp\{i[\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(k) - \omega t]\} \quad (\text{VII}, 1)$$

mit der Amplitude $\mathbf{P}(k) = e_k \mathbf{v}(k)$. (VII, 1 a)
(Der Zeitfaktor $e^{i\omega t}$ kann im folgenden fortgelassen werden.) Ist nun die Wellenlänge groß gegen die Gitterkonstante, so ändert sich $\mathbf{p}(k)$ für festes k über eine größere Umgebung von $\mathbf{r}(k)$ praktisch nicht, so daß diese Umgebung als polarisiertes Kontinuum aufgefaßt werden kann. Die makroskopische Polarisation ist dann gegeben durch die Anzahl der

Dipole im Einheitsvolumen

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{r}) &= \frac{\sum_{k'} \mathbf{P}(k')}{v_a} \exp\{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} \\ &= \frac{\sum_{k'} e_{k'} \mathbf{v}(k')}{v_a} \exp\{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\}, \end{aligned} \quad (\text{VII}, 2)$$

wobei \mathbf{r} ein Ortsvektor aus der betrachteten Umgebung von $\mathbf{r}(k')$ ist. Wie sich leicht zeigen läßt, ist das durch die Polarisation hervorgerufene Feld gegeben durch

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -4\pi \mathbf{P}_{||}(\mathbf{r}), \quad (\text{VII}, 3)$$

wobei $\mathbf{P}_{||}$ die longitudinale Schwingungskomponente von \mathbf{P} ist. Ist $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|}$ der Einheitsvektor in Richtung der Wellennormalen, so läßt sie sich darstellen durch:

$$\mathbf{P}_{||}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{P}) = \frac{\mathbf{q} \mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2} \cdot \mathbf{P}.$$

Damit ergibt sich nach Einsetzen von (VII, 2) für das elektrische Feld:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -4\pi \sum_{k'} \frac{e_{k'}}{v_a} \frac{\mathbf{q} \mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2} \cdot \mathbf{v}(k') \exp\{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\} \quad (\text{VII}, 4)$$

mit der Amplitude:

$$\mathbf{E} = -\sum_{k'} \left(4\pi \frac{e_{k'}}{v_a} \frac{\mathbf{q} \mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2} \right) \cdot \mathbf{v}(k'). \quad (\text{VII}, 4 \text{ a})$$

Wie man sieht, stellt die in Klammern gesetzte Dyade bis auf den fehlenden Faktor e_k den für $\mathbf{q}=0$ unstetigen Teil der Dyade $C_C(kk')$ dar. Bezeichnet man die Summe aus ihrem stetigen Anteil $B(kk')$ und der Dyade $C_N(kk')$ mit $C_G(kk')$, so läßt sich der Schwingungsgleichung (II, 3) die Form geben:

$$m_k \omega^2 \mathbf{v}(k) = \sum_{k'} C_G(kk') \cdot \mathbf{v}(k') - e_k \mathbf{E}. \quad (\text{VII}, 5)$$

Gegenüber früher tritt ein durch das makroskopische Feld darstellbares Glied hinzu.

Man kann nun wieder wie in Gl. (II, 3), S. 671, durch Entwicklung der einzelnen Glieder um $\mathbf{q}=0$ zur Grenze langer akustischer Schwingungen, d. h. zu den aus der Kontinuumstheorie gewinnbaren elastischen Schwingungen übergehen. Die Glieder in der Entwicklung des elektrischen Feldes

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^{(0)} + \mathbf{E}^{(1)} + \mathbf{E}^{(2)} + \mathbf{E}^{(3)} + \dots$$

sind dabei nach (VII, 4 a) gegeben durch:

$$\mathbf{E}^{(n)} = -\frac{4\pi}{v_a} \frac{\mathbf{q} \mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2} \sum_{k'} e_{k'} \mathbf{v}^{(n)}(k' | j), \quad (\text{VII}, 6)$$

⁵ Siehe hierzu Anm. ¹, S. 248 ff.

wobei für die Amplituden $\mathbf{v}(k')$ wieder die ausführlicheren Funktionsymbole benutzt seien.

(VII, 5) besitzt für $\mathbf{q} \rightarrow 0$ wieder wie (IV, 4 a) von k' unabhängige Lösungen $\mathbf{v}(j) \equiv \mathbf{v}^{(0)}(j)$, da $\mathbf{v}(j)$ bei Fortlassung des elektrischen Feldes wie früher die Gleichung nullter Ordnung löst (man beachte dabei, daß auch $\sum_{k'} B^{(0)}(kk') = 0$ gilt) und das elektrische Feld in dieser Näherung verschwindet, wie aus der Darstellung:

$$\mathbf{E}^{(0)} = - \left(\sum_{k'} e_{k'} \right) \frac{4\pi}{v_a} \frac{\mathbf{q}\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2} \cdot \mathbf{v}(j)$$

und der Forderung folgt, daß der Kristall im ganzen ungeladen, d. h. $\sum_{k'} e_{k'} = 0$ ist. Damit ist gleichzeitig gezeigt: Das makroskopische Feld verschwindet für lange akustische Schwingungen.

Das elektrische Feld in (VII, 5) bewirkt nun, daß bei der Entwicklung nach \mathbf{q} die Gleichungen auf S. 671 und S. 672 folgende Erweiterungen erfahren: Auf der rechten Seite von (IV, 4 b) bzw. (IV, 4 c) treten die Glieder $-e_k \mathbf{E}^{(1)}$ bzw. $-e_k \mathbf{E}^{(2)}$ hinzu, während sich an der Form von (IV, 4 a) wegen $\mathbf{E}^{(0)} = 0$ nichts ändert. Ebenfalls gilt Gl. (IV, 5) in der dortigen Gestalt, da bei der Summation über k das Zusatzglied $\sum_k e_k \mathbf{E}^{(2)}$ wegen $\sum_k e_k = 0$ verschwindet. Man kann jedoch jetzt nicht von (IV, 5) auf (IV, 6) schließen; bei der Auflösung des (IV, 4 b) entsprechenden Gleichungssystems nach $\mathbf{v}^{(1)}(k' | j)$ tritt nämlich ein $\mathbf{E}^{(1)}$ enthaltender Term hinzu, und man erhält statt (IV, 6) bei Fortlassen der oberen

Indizes:

$$\varrho \omega^2(j) \mathbf{v}(j) = K(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{v}(j) + L(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{E}. \quad (\text{VII}, 7)$$

Diese Gleichung ist mit der aus der Elastizitätstheorie gewonnenen Schwingungsgleichung zu vergleichen. Wegen des Auftretens geladener Atome gilt aber kein reines Hooke'sches Gesetz mehr, vielmehr verhält sich der Kristall piezoelektrisch, d. h. das Hooke'sche Gesetz (IV, 8) ist zu ersetzen durch die piezoelektrische Gleichung:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} c_{\alpha\beta,\gamma\delta} \epsilon_{\gamma\delta} - \sum_{\gamma} e_{\gamma,\alpha\beta} E_{\gamma}, \quad (\text{VII}, 8)$$

wobei die $e_{\gamma,\alpha\beta}$ als piezoelektrische Konstanten bezeichnet werden. Die Schwingungsgleichung erhält dann die Form:

$$\varrho \omega^2 \mathbf{v} = K(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{v} + L(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{E} \quad (\text{VII}, 9)$$

$$\text{mit } K_{\alpha\gamma} = \sum_{\beta\delta} c_{\alpha\beta,\gamma\delta} q_{\beta} q_{\delta}, \quad L_{\alpha\gamma} = i \sum_{\beta} e_{\gamma,\alpha\beta} q_{\beta}.$$

Beim Vergleich der Dyade $K(\mathbf{q})$ und ihrer Herleitung in (VII, 7) bzw. (VII, 9) (es gehen nur die Komponenten von $C_G(kk')$, nicht von $C(kk')$ selbst ein!) mit $K(\mathbf{q})$ in (IV, 6) bzw. (IV, 7) zeigt sich also, daß man die Beziehungen zwischen den elastischen Konstanten und den Kopplungsparametern bei Mitwirkung von COULOMB-Kräften auf analoge Weise erhält wie bei alleiniger Einwirkung nicht-COULOMB-scher Bindungskräfte, wenn man nur den von den COULOMB-Kräften herrührenden unstetigen Term in $C(kk')$ abspaltet.

Um die Theorie auf spezielle Gitter anzuwenden, hat man die Entwicklungsglieder von

$$\begin{aligned} B(kk') &= B^{(0)}(kk') + B^{(1)}(kk') + B^{(2)}(kk') + \dots \\ \left(\begin{aligned} B_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') &= B_{\alpha\beta}^{(0)}(kk'), \quad B_{\alpha\beta}^{(1)}(kk') = \sum_{\gamma} B_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') q_{\gamma}, \\ B_{\alpha\beta}^{(2)}(kk') &= \sum_{\gamma\delta} B_{\alpha\beta,\gamma\delta}^{(2)}(kk') q_{\gamma} q_{\delta} \quad \text{mit} \quad B_{\alpha\beta,\gamma\delta}^{(2)} \equiv B_{\alpha\beta,\delta\gamma}^{(2)} \end{aligned} \right) \end{aligned} \quad (\text{VII}, 10)$$

numerisch zu berechnen. Hierzu benötigt man die explizite Gestalt der ersten drei Entwicklungsdyaden. Für sie erhält man aus (VI, 14) (vgl. Anm. 1, S. 259):

$$\begin{aligned} B^{(0)}(kk') &= e_k e_{k'} \left\{ \frac{\pi}{v_a R^2} \sum_h' \mathbf{q}(h) \mathbf{q}(h) G(|\mathbf{q}(h)|^2/4 R^2) \exp\{i \mathbf{q}(h) \cdot [\mathbf{r}(k) - \mathbf{r}(k')] \} - R^3 \sum_l \mathcal{H}[R \mathbf{r}(kk')] \right\} \\ B^{(1)}(kk') &= e_k e_{k'} \left\{ \frac{\pi}{v_a R^2} \sum_h' [\mathbf{q} \mathbf{q}(h) + \mathbf{q}(h) \mathbf{q}] G[|\mathbf{q}(h)|^2/4 R^2] \right. \\ &\quad + \frac{1}{2 R^2} \mathbf{q}(h) \mathbf{q}(h) [\mathbf{q}(h) \cdot \mathbf{q}] G[|\mathbf{q}(h)|^2/4 R^2] \exp\{i \mathbf{q}(h) \cdot [\mathbf{r}(k) - \mathbf{r}(k')] \} \\ &\quad \left. + i R^3 \sum_l \mathcal{H}[R \mathbf{r}(kk')] [\mathbf{r}(kk') \cdot \mathbf{q}] \right\}, \end{aligned} \quad (\text{VII}, 11)$$

$$\begin{aligned}
B^{(2)}(\mathbf{q}_{kk'}) = & \frac{e_k e_{k'}}{2} \left\{ -\frac{2\pi}{v_a R^2} \mathbf{q} \cdot \mathbf{q} + \frac{\pi}{v_a R^2} \sum'_{\hbar} \left[2 \mathbf{q} \cdot \mathbf{q} G[|\mathbf{q}(h)|^2/4R^2] \right. \right. \\
& + \frac{1}{2R^2} \{ 2[\mathbf{q} \cdot \mathbf{q}(h) + \mathbf{q}(h) \cdot \mathbf{q}] [\mathbf{q}(h) \cdot \mathbf{q}] + \mathbf{q}(h) \cdot \mathbf{q}(h) (\mathbf{q} \cdot \mathbf{q}) \} G'[|\mathbf{q}(h)|^2/4R^2] \\
& \left. \left. + \frac{1}{4R^4} \mathbf{q}(h) \cdot \mathbf{q}(h) [\mathbf{q}(h) \cdot \mathbf{q}]^2 G''[|\mathbf{q}(h)|^2/4R^2] \right] \exp\{i \mathbf{q}(h) \cdot [\mathbf{r}(k) - \mathbf{r}(k')] \} \right. \\
& \left. + R^3 \sum_l \mathcal{H}[R \mathbf{r}(k')] [\mathbf{r}(k') \cdot \mathbf{q}]^2 \right\}.
\end{aligned}$$

Bei Anwendung auf das Zinkblendegitter ergeben sich für die Matrizen $B^{(n)}(\mathbf{q}_{kk'})$ ähnliche Symmetriebeziehungen wie für die entsprechenden Matrizen der nicht-COULOMBSchen Bindungsanteile. So folgt aus der Symmetrie des Zinkblendegitters für die Matrizen nullter Ordnung:

$$B^{(0)}(\mathbf{q}_{12}) = B^{(0)}(\mathbf{q}_{21}) = -B^{(0)}(\mathbf{q}_{11}) = -B^{(0)}(\mathbf{q}_{22}) = 4zI, \quad (\text{VII, 12 a})$$

wobei die Abkürzungen in den Entwicklungskoeffizienten hier wie in den folgenden Matrizen gleich so gewählt seien, daß sich die Matrizen der COULOMBSchen und der nicht-COULOMBSchen Bindungsanteile bequem zusammenfassen lassen. Für die Matrizen erster Ordnung gilt:

$$B^{(1)}(\mathbf{q}_{11}) = B^{(1)}(\mathbf{q}_{22}) = 0, \quad (\text{VII, 12 b})$$

$$B^{(1)}(\mathbf{q}_{12}) = -B^{(1)}(\mathbf{q}_{21}) = i a p \begin{pmatrix} 0 & q_3 & q_2 \\ q_3 & 0 & q_1 \\ q_2 & q_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{VII, 12 c})$$

und für die Matrizen zweiter Ordnung:

$$B^{(2)}(\mathbf{q}_{12}) = B^{(2)}(\mathbf{q}_{21}) = -\frac{e^2}{2a} \begin{pmatrix} r q_1^2 + s(q_2^2 + q_3^2) & t q_1 q_2 & t q_1 q_3 \\ t q_1 q_2 & r q_2^2 + s(q_3^2 + q_1^2) & t q_2 q_3 \\ t q_1 q_3 & t q_2 q_3 & r q_3^2 + s(q_1^2 + q_2^2) \end{pmatrix}, \quad (\text{VII, 12 d})$$

$$B^{(2)}(\mathbf{q}_{11}) = B^{(2)}(\mathbf{q}_{22}) = \frac{e^2}{2a} \begin{pmatrix} u q_1^2 + v(q_2^2 + q_3^2) & w q_1 q_2 & w q_1 q_3 \\ w q_1 q_2 & u q_2^2 + v(q_3^2 + q_1^2) & w q_2 q_3 \\ w q_1 q_3 & w q_2 q_3 & u q_3^2 + v(q_1^2 + q_2^2) \end{pmatrix}. \quad (\text{VII, 12 e})$$

Diese Matrizen hat man nun zu den entsprechenden, im I. Teil (S. 672/673) bereits berechneten Matrizen $C_N(\mathbf{q}_{kk'})$ für nicht-COULOMBSche Bindungsanteile (dort kurz $C(\mathbf{q}_{kk'})$ genannt) zu addieren. Ohne die einzelnen Schritte ausführlich hinzuzuschreiben, kann man die sich ergebenden Beziehungen an Hand der Gleichungen auf S. 672 – 674 verfolgen. Da auf den rechten Seiten der Gl. (IV, 9) und (IV, 10) z zu $b+h+2l$ bzw. p zu $c+j+k-3n$ zu addieren ist, ist in den dortigen Gleichungen stets $b+h+2l$ durch $b+h+2l+z$ und $c+j+k-2n$ durch $c+j+k-3n+p$ zu ersetzen, insbesondere hat man statt Q die Abkürzung $Q' \equiv -\frac{(c+j+k-3n+p)^2}{b+h+2l+z}$ einzuführen. Wenn man eben diese Substitutionen in dem dortigen $K(\mathbf{q})$ durch $K'(\mathbf{q})$ andeutet und beachtet, daß die Matrizen zweiter Ordnung unmittelbar in $K(\mathbf{q})$ [erster Term auf der rechten Seite der Gl. (IV, 5)] einzusetzen sind, so sieht man, daß das neue $K(\mathbf{q})$ der Gl. (VII, 9) sich als Summe von $K'(\mathbf{q})$ und einem reinen COULOMB-Anteil

$$\frac{1}{v_a} [B^{(2)}(\mathbf{q}_{11}) + B^{(2)}(\mathbf{q}_{12}) + B^{(2)}(\mathbf{q}_{21}) + B^{(2)}(\mathbf{q}_{22})] = \frac{1}{v_a} [2 B^{(2)}(\mathbf{q}_{12}) + 2 B^{(2)}(\mathbf{q}_{22})]$$

darstellt. Nach Einsetzen der Matrizen (VII, 12 d), (VII, 12 e) und der in $K'(\mathbf{q})$ umgewandelten Matrix (IV, 13) lassen sich damit die Beziehungen mit den elastischen Konstanten durch Vergleich mit (VII, 9) sofort ablesen. Man erhält als Erweiterung von (IV, 14) :

$$c_{11} \equiv c_{11,11} = -\frac{1}{a} \left[b + 4(f_1 + f_2) + 9h + 2l + \frac{e^2}{v_a} (r - u) \right], \quad (\text{a})$$

$$c_{44} \equiv c_{23,23} = -\frac{1}{a} \left[b + 2(d_1 + d_2) + 2(f_1 + f_2) + \frac{e^2}{v_a} (s - v) - \frac{(c+j+k-3n+p)^2}{b+h+2l+z} \right], \quad (\text{b})$$

$$\begin{aligned} c_{12} + c_{44} = c_{12} + c_{66} \equiv c_{11,22} + c_{12,21} &= -\frac{1}{a} \left[P + 4g_{12} + Q' + \frac{e^2}{v_a} (t-w) \right], \quad \text{also mit (b):} \\ c_{12} \equiv c_{11,22} &= -\frac{1}{a} \left[-b + 2c - 2(d_1+d_2) - 2(f_1+f_2) + 4(g_1+g_2) - h - 6j - 6k - 10l + 2n \right] \quad (\text{c}) \\ &\quad + \frac{1}{a} \frac{e^2}{v_a} (s-t-v+w). \end{aligned} \quad (\text{VII}, 13)$$

Bei Berücksichtigung nicht-COULOMBScher Bindungs Kräfte nur mit ersten Nachbarn vereinfachen sich die Gleichungen zu (nur $B \equiv -b$, $C \equiv -c \neq 0$):

$$c_{11} = \frac{1}{a} \left[B - \frac{e^2}{v_a} (r-u) \right], \quad (\text{a})$$

$$c_{44} = \frac{1}{a} \left[B - \frac{(C-p)^2}{B-z} - \frac{e^2}{v_a} (s-v) \right], \quad (\text{VII}, 14) \quad (\text{b})$$

$$c_{12} = \frac{1}{a} \left[2C - B - \frac{e^2}{v_a} (-s+t+v-w) \right], \quad (\text{c})$$

woraus bei Benutzung von c_{11} und c_{12} für B und C folgt:

$$B = a c_{11} + \frac{e^2}{v_a} (r-u); \quad C = \frac{a}{2} (c_{11} + c_{12}) + \frac{e^2}{2 v_a} (r-u-s+t+v-w). \quad (\text{VII}, 15)$$

Für die eingeführten Abkürzungen ergeben sich durch numerische Berechnung nach (VII, 11) die Werte (der Wert für z ist bereits durch (VI, 15) berechnet):

$$\begin{aligned} z &\equiv \frac{B_{11}^{(0)}(12)}{4} = \frac{e^2}{v_a} \frac{\pi}{3} = 1,048 \frac{e^2}{v_a}, \\ p &\equiv \frac{B_{12,3}^{(1)}(12)}{i a} = 2,51 \frac{e^2}{v_a}, \\ r &\equiv -\frac{2a}{e^2} B_{11,11}^{(2)}(12) = -2,15, \\ s &\equiv -\frac{2a}{e^2} B_{11,22}^{(2)}(12) = +1,07, \\ t &\equiv -\frac{2a}{e^2} [B_{12,12}^{(2)}(12) + B_{12,21}^{(2)}(12)] = +1,60, \\ u &\equiv \frac{2a}{e^2} B_{11,11}^{(2)}(11) = -1,90, \\ v &\equiv \frac{2a}{e^2} B_{11,22}^{(2)}(11) = +0,95, \\ w &\equiv \frac{2a}{e^2} [B_{12,12}^{(2)}(11) + B_{12,21}^{(2)}(11)] = -1,17. \end{aligned} \quad (\text{VII}, 16)$$

Für (VII, 15) ergibt sich somit:

$$B = a c_{11} - 0,25 \frac{e^2}{v_a}, \quad (\text{VII}, 15 \text{ a})$$

$$C = \frac{a}{2} (c_{11} + c_{12}) + 1,20 \frac{e^2}{v_a}.$$

Zur Berechnung der numerischen Werte (VII, 16) sei noch folgendes bemerkt: Da wegen der verhältnismäßig umfangreichen Rechenarbeit (wozu eine elektrische Tischrechenmaschine verwandt wurde) die Wahrscheinlichkeit von Rechenfehlern ziemlich groß ist, wurden alle Werte mit zwei verschiedenen Abschneidegrenzen durchgerechnet und der Mittelwert gebildet. Führt man durch $R = f/a$ die dimensionslose Größe f ein, so wurden für f folgende Werte benutzt: $r, s, t: f = 2,75$ und $f = 3$; $u, v, w: f = 2$ und $f = 3$; $z: f = 2,5$ und $f = 3$. Die Abweichungen der mit beiden Abschneidegrenzen berechneten Entwicklungskoeffizienten betragen maximal drei Einheiten auf der dritten Stelle. Der absolute mittlere Fehler der Rechnung wird auf etwa zwei Einheiten der dritten Stelle geschätzt.

VIII. Numerische Ergebnisse für die optischen Grenzfrequenzen Vergleich mit dem Experiment

Mit den Gleichungen des vorhergehenden Abschnitts können wir jetzt die Grenzfrequenzen berechnen. Berücksichtigt man nicht-COULOMBSche Bindungs Kräfte nur mit ersten Nachbarn, so folgt durch Einsetzen von (VII, 15) in die auf die Form

$$\nu_{\text{tr}} = \frac{\omega_{\text{tr}}}{2\pi} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} \left(B - \frac{\pi e^2}{3 v_a} \right)},$$

$$\nu_1 = \frac{\omega_1}{2\pi} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} \left(B + \frac{2\pi e^2}{3 v_a} \right)},$$

gebrachten Gleichungen (VI, 20 a) und (VI, 20 b):

$$\nu_{\text{tr}} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{1}{M} \left[a c_{11} + \left(r - u - \frac{\pi}{3} \right) \frac{e^2}{v_a} \right]},$$

$$\nu_1 = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{1}{M} \left[a c_{11} + \left(r - u + \frac{2\pi}{3} \right) \frac{e^2}{v_a} \right]} \quad (\text{VIII}, 1)$$

$$\left(M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} : \text{reduzierte Masse} \right)$$

bzw. nach Eintragen der Zahlenwerte für r und u :

$$\nu_{\text{tr}} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{1}{M} \left(a c_{11} - 1,30 \frac{e^2}{v_a} \right)},$$

$$\nu_1 = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{1}{M} \left(a c_{11} + 1,84 \frac{e^2}{v_a} \right)}. \quad (\text{VIII}, 2)$$

Bei der numerischen Berechnung erhebt sich nun die Frage, welche Ladungswerte man in die Gleichungen einzusetzen hat. Wie ja bereits im Abschnitt I geschildert, werden die effektiven Ladungen von den dort angegebenen ganzzahligen Ladungen aus erklärbaren Gründen abweichen. Tatsächlich schließt man aus optischen Messungen auf effektive Ladungen von $e = 0,96$ bei ZnS⁶ und $e = 0,34$ Elementarladungen bei InSb⁷. Bei Benutzung dieser Werte erhält man aus (VIII, 2) (wegen der benötigten Daten siehe Tab. 3 und 4 im Teil I):

$$\text{ZnS: } \nu_{\text{tr}} = \begin{cases} 12,0 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1} & (\text{s. Anm. } 8), \\ 11,2 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1} & (\text{s. Anm. } 9), \end{cases}$$

$$\nu_1 = \begin{cases} 13,9 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1} & (\text{s. Anm. } 8), \\ 13,2 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1} & (\text{s. Anm. } 9), \end{cases}$$

$$\text{InSb: } \nu_{\text{tr}} = 6,54 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1} \quad (\text{s. Anm. } 10), \quad (\text{VIII}, 3)$$

$$\nu_1 = 6,64 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1} \quad (\text{s. Anm. } 10).$$

Der Vergleich mit den Berechnungen ohne Berücksichtigung der COULOMB-Kräfte zeigt (S. 679, Tab. 4), daß die Frequenzen sich beim ZnS merklich, beim InSb dagegen kaum geändert haben. Berücksichtigt man, daß die transversale optische Grenzfrequenz jetzt die Dispersionsfrequenz der Optik darstellt, so hat man im Falle der Zinkblende bei Benutzung der elastischen Konstanten nach VOIGT und der Reststrahlfrequenz nach YOSHINAGA praktische Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, beim Indiumantimonid dagegen nur geringe Verbesserung.

Eine weitere Vergleichsmöglichkeit liefert die Beziehung zwischen den beiden Grenzfrequenzen und den Dielektrizitätskonstanten (nach LYDDANE, SACHS u. TELLER):

$$\frac{\nu_1}{\nu_{\text{tr}}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}} = \frac{\sqrt{\varepsilon_0}}{n} \quad (n: \text{ Brechungsindex}). \quad (\text{VIII}, 4)$$

⁶ Zitiert in Anm.¹, S. 112.

⁷ W. G. SPITZER u. H. J. FAN, Phys. Rev. **99**, 1893 [1955].

⁸ Elastische Konstanten nach BHAGAVANTAM, siehe Fußnote ¹¹ im ersten Teil.

⁹ Elastische Konstanten nach VOIGT, siehe Fußnote ¹² im ersten Teil.

			ν_1/ν_{tr}
Formel nach LYDDANE, SACHS u. TELLER	$\varepsilon_0 = 7,2$ ¹¹	$n = 2,34$ ¹¹	1,15
	$\varepsilon_0 = 7,8$ ¹¹	$n = 2,34$	1,19
	$\varepsilon_0 = 8,3$ ¹²	$n = 2,34$	1,23
aus den theoretisch. Werten (VIII, 3)	elast. Konstanten nach BHAGAVANTAM		1,16
	elast. Konstanten nach VOIGT		1,18

Tab. 5.

Den Vergleich für ZnS zeigt die Tabelle (für InSb fehlt leider die Messung von ε_0):

Bei Benutzung der drei oberen Meßdaten ergibt sich befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment.

Aus den Werten für die optischen Grenzfrequenzen läßt sich schließlich noch eine qualitative Aussage über die Form des Ultrarotreflexionsspektrums machen. Sieht man nämlich von der Absorption der Lichtwellen im Kristall ab, d. h. betrachtet man die Dielektrizitätskonstante als reell, so müßte für senkrecht einfallendes Licht nach der Dispersionsformel und der Formel für das Reflexionsvermögen

$$R = \frac{|n-1|^2}{|n+1|^2}$$

theoretisch in dem ganzen Gebiet zwischen der Grenzfrequenz der transversalen und longitudinalen optischen Schwingungen vollständige Reflexion erfolgen. Bei Berücksichtigung der Absorption, d. h. Einführung einer komplexen Dielektrizitätskonstanten, bleibt dieses Ergebnis qualitativ erhalten, indem sich ein Reflexionsgebirge zwischen den beiden Grenzfrequenzen erstreckt. Da diese beim Indiumantimonid sehr nahe beieinander liegen, wird das Reflexionsgebirge sehr schmal sein im Gegensatz z. B. zu Natriumchlorid, wo die Grenzfrequenzen mit $\nu_{\text{tr}} = 4,92 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ und $\nu_1 = 7,76 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ weit auseinander liegen. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem Experiment, wie Abb. 4 zeigt.

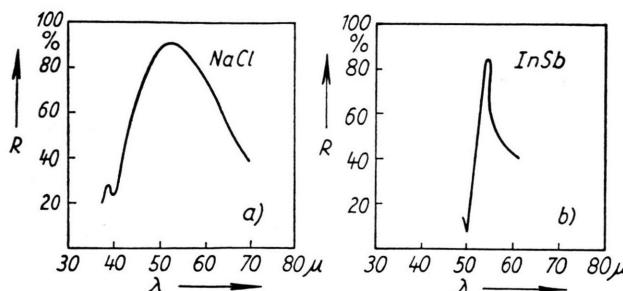
¹⁰ Elastische Konstanten nach DE VAUX und PIZZARELLO, siehe Fußnote ¹³ im ersten Teil.

¹¹ Zitiert in F. A. KRÖGER u. H. J. G. MEYER, Physica **20**, 1149 [1954].

¹² Zitiert bei BORN u. HUANG¹, S. 85.

¹³ H. W. HOHLS, Ann. Phys., Lpz. **29**, 433 [1937].

¹⁴ H. YOSHINAGA u. R. A. OETJEN, Phys. Rev. **101**, 526 [1956].

Abb. 4. Reflexionsspektrum von NaCl¹³ und InSb¹⁴.

a) (111)-Richtung

Wellenzahlvektor $\bar{q} \equiv \frac{a}{2\pi} q$, ($q = q_1 = q_2 = q_3$)	$C_{C\alpha\beta}(q_{11}) / \frac{e^2}{v_a}$	$C_{C\alpha\beta}(q_{12}) / \frac{e^2}{v_a}$	$\alpha\beta = 12 = 23 = 31$ $= 21 = 32 = 13$
0,0	+ 4,189	- 4,189	+ 0,000
0,1	+ 4,131	- 4,266	+ 1,549
	+ 4,132		+ 1,545
0,2	+ 3,987	- 4,471	+ 2,922
	+ 3,986		+ 2,918
0,3	+ 3,815	- 4,702	+ 4,008
	+ 3,810	- 4,710	+ 4,014
0,4	+ 3,669	- 4,930	+ 4,657
	+ 3,668	- 4,926	+ 4,657
0,5	+ 3,615	- 4,950	+ 4,951
	+ 3,615	- 4,947	+ 4,947

* Wenn nicht besonders angegeben, handelt es sich stets um den Realteil.

b) (010)-Richtung

Wellenzahlvektor $\bar{q}_2 \equiv \frac{a}{2\pi} q_2$	$C_{C\alpha\beta}(q_{11}) / \frac{e^2}{v_a}$ $\alpha\beta = 11 = 33$	$C_{C22}(q_{11}) / \frac{e^2}{v_a}$	$C_{C\alpha\beta}(q_{12}) / \frac{e^2}{v_a}$ $\alpha\beta = 11 = 33$	$C_{C22}(q_{12}) / \frac{e^2}{v_a}$	$C_{C\alpha\beta}(q_{12}) / \frac{e^2}{v_a}$ $\alpha\beta = 13 = 31$ Imaginärteil
0,0	- 4,189	+ 8,377	+ 4,189	- 8,377	+ 0,000
0,2	- 4,004	+ 8,018	+ 3,979	- 7,959	+ 3,123
	- 3,997	+ 8,013			
0,4	- 3,517	+ 7,004	+ 3,374	- 6,749	+ 6,022
	- 3,512	+ 6,987			
0,6	- 2,879	+ 5,784	+ 2,443	- 4,885	+ 8,430
	- 2,891	+ 5,782	+ 2,447	- 4,865	+ 8,418
0,8	- 2,375	+ 4,742	+ 1,280	- 2,560	+ 10,051
	- 2,366	+ 4,738	+ 1,284	- 2,544	+ 10,041
1,0	- 2,171	+ 4,334	+ 0,000	- 0,001	+ 10,632
	- 2,160	+ 4,330	+ 0,002	- 0,000	+ 10,617

Tab. 6. Die Werte für 0,0 sind mit (VI, 11 a) und (VI, 15) berechnet:

$$C_C(q_{kk'}=0) = 4 \pi \frac{e_k e_{k'}}{v_a} \left(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n} - \frac{\mathbf{I}}{3} \right), \text{ wobei } \mathbf{n} = \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|} \text{ den Einheitsvektor in der angegebenen Richtung bedeutet.}$$

Zur Berechnung der weiteren Werte nach (VI, 11) wurde $f=3$ gewählt (obere Zahlenwerte). Als Vergleichswerte für $C_C(q_{11})$ konnten die bereits von KELLERMANN¹⁵ für das NaCl-Gitter berechneten Werte benutzt werden (untere Zahlenwerte). Bei den Summen $C_C(q_{11})$ handelt es sich ja um die COULOMB-Wechselwirkung eines Atoms mit sämtlichen Atomen desselben Teilgitters. Da die Teilgitter beim Zinkblendegegitter wie beim Natriumchloridgitter kubisch-flächenzentriert sind, liegt dieselbe Aufgabe vor. Die Elemente von $C_C(q_{12})$ sind dagegen neu zu berechnen. Zur Prüfung ihrer Richtigkeit wurden bei ihnen Vergleichswerte mit $f=2,5$ berechnet (untere Werte).

IX. Dispersionspektrum bei Berücksichtigung der Coulomb-Kräfte

Um die Abhängigkeit der Frequenz von der Wellenzahl über den ganzen Wellenzahlraum zu ermitteln, sind zunächst die Elemente der Dyaden $C_C(q_{kk'})$ nach (VI, 11) für alle \mathbf{q} numerisch zu berechnen. Die Durchführung sei hier auf diejenigen Richtungen beschränkt, für die sich die Säkulargleichung auflösen lässt, nämlich die (111)- und (010)-Richtung. Die Ergebnisse zeigt Tab. 6:

Bemerkenswert ist noch, daß im Gegensatz zum Natriumchloridgitter beim Zinkblendegitter auch Imaginärteile auftreten. Den Grund erkennt man am einfachsten aus (VI, 5): Beim NaCl-Gitter ist jeder Gitterpunkt Symmetriezentrum, d. h. zu einem Abstandsvektor $\mathbf{r}(\frac{l}{kk'})$ existiert auch ein Abstandsvektor $\mathbf{r}(\frac{l'}{kk'}) = -\mathbf{r}(\frac{l}{kk'})$. Faßt man nun die zu diesen Abstandsvektoren gehörigen Glieder in der Summe (VI, 5) zusammen, so ergibt sich wegen $\varphi(\frac{l'}{kk'}) = \varphi(\frac{l}{kk'})$:

$$\varphi(\frac{l}{kk'}) [e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(\frac{l}{kk'})} + e^{+i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(\frac{l}{kk'})}] = 2\varphi(\frac{l}{kk'}) \cos[\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(\frac{l}{kk'})],$$

d. h. $C_C(\frac{\mathbf{q}}{kk'})$ ist reell. Beim Zinkblendegitter trifft dieses nur für die kubisch-flächenzentrierten Teilgitter, d. h. für die Dyaden $C_C(\frac{\mathbf{q}}{11})$ und $C_C(\frac{\mathbf{q}}{22})$, dagegen nicht für die Dyaden $C_C(\frac{\mathbf{q}}{12})$ und $C_C(\frac{\mathbf{q}}{21})$ zu. — Daß für die beiden Richtungen nur die angegebenen Elemente von Null verschieden sind, läßt sich durch Zusammenfassen bestimmter Summanden in (VI, 5) nach Einsetzen von (VI, 3) zeigen. So folgt z. B. das Verschwinden der Diagonalelemente für die (111)-Richtung durch Zusammenfassen der zu den Abstandsvektoren (a, b, c) , (b, c, a) , (c, a, b) gehörigen Summanden; der wegen $q_1 = q_2 = q_3$ gleiche Phasenfaktor läßt sich nämlich vorziehen und die Restsumme der drei Glieder verschwindet:

$$\frac{3}{R^3} - \frac{3(a^2 + b^2 + c^2)}{R^5} = 0.$$

a) (111)-Richtung

Elemente in 10^3 dyn/cm	Wellenzahl $q \equiv \frac{a}{2\pi} q$ ($q \equiv q_1 = q_2 = q_3$)					
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$\Re e(U_1) =$	213,6	213,6	213,6	213,6	213,6	213,6
$\Re e(U_2) =$	22,5	22,2	21,4	20,5	19,7	19,4
$\Re e(V_1) =$	-213,6	-205,8	-183,8	-151,1	-113,1	-75,5
$\Re e(V_2) =$	0,0	0,8	6,3	20,0	43,4	75,5
$\Re e(W) =$	-22,5	-10,9	-5,4	12,3	30,8	45,9
$\Im m(W) =$	0,0	-22,9	-41,6	-52,3	-53,8	-45,9
Frequenzen: ω in 10^{13} sec^{-1}						
$\omega_1 \}$ opt	8,50	8,41	8,12	7,68	7,19	7,13
$\omega_{tr} \}$ opt	7,31	7,30	7,27	7,23	7,19	7,18
$\omega_1 \}$ akust.	0,00	1,23	2,40	3,49	4,37	4,45
$\omega_{tr} \}$ akust.	0,00	0,50	0,96	1,33	1,58	1,66

b) (010)-Richtung

Elemente in 10^3 dyn/cm	Wellenzahl $\bar{q}_2 = \frac{a}{2\pi} q_2$					
	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$\Re e(S_1) =$	258,5	256,6	251,1	244,6	239,0	236,8
$\Re e(S_2) =$	191,1	192,1	194,7	198,1	200,9	202,0
$\Re e(U_1) =$	-258,5	-245,9	-209,0	-151,7	-79,7	0,0
$\Re e(U_2) =$	-191,1	-181,8	-154,7	-112,5	-59,1	0,0
$\Re e(V) =$	0,0	-46,5	-88,1	-120,5	-140,9	-147,8
Frequenzen: ω in 10^{13} sec^{-1}						
$\omega_1 \}$ opt.	8,50	8,40	8,07	7,57	7,00	6,67
$\omega_{tr} \}$ opt.	7,31	7,29	7,24	7,17	7,10	7,03
$\omega_1 \}$ akust.	0,00	1,15	2,26	3,33	4,23	4,66
$\omega_{tr} \}$ akust.	0,00	0,74	1,43	2,01	2,41	2,66

Tab. 7. Dispersionsspektrum unter Berücksichtigung der COULOMB-Kräfte. Die zu der Berechnung benötigten Konstanten m_{Zn} , m_S , v_a entnimmt man Tab. 3 und 4, Teil I, S. 678 u. 679. Mit $e=0,96$ Elementarladungen ergibt sich: $e^2/v_a = 5,365 \cdot 10^3 \text{ dyn/cm}$ und für die Kopplungsparameter mit den aus Tab. 3 gemittelten elastischen Konstanten (Gl. VII, 15): $B = 53,4 \cdot 10^3 \text{ dyn/cm}$, $C = 51,2 \cdot 10^3 \text{ dyn/cm}$.

Die Auflösung der Säkulargleichung für die beiden Richtungen läßt sich genau wie im ersten Teil, Abschnitt V, durchführen, nur sind jetzt unter den Abkürzungen S, U, V, W, X die Summen aus den Elementen $C_{\alpha\beta}(q_k)$ der Gln. (V, 8) bzw. (V, 9) und den COULOMB-Anteilen $C_C \alpha\beta(q_k)$ aus Tab. 6 zu verstehen. Die Frequenz ergibt sich dann durch Einsetzen der numerisch berechneten Elemente in (V, 6), (V, 7), (V, 11) bzw. (V, 12).

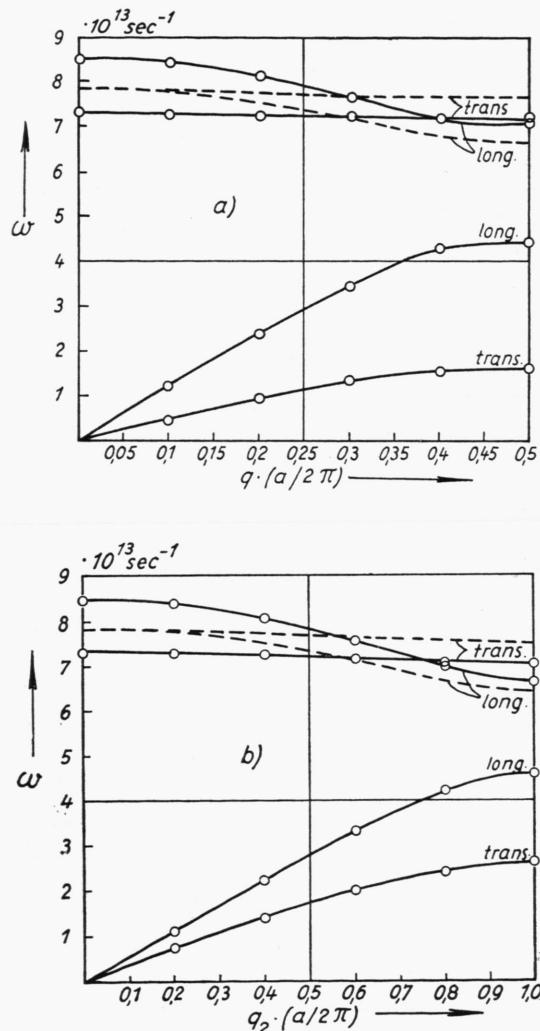


Abb. 5 a, b. Schwingungszweige für ZnS unter Berücksichtigung der COULOMB-Kräfte.

a) (111)-Richtung. b) (010)-Richtung.

Gestrichelt: Optische Schwingungszweige aus Abb. 3.

¹⁵ E. W. KELLERMANN, Phil. Trans. Roy. Soc. **238**, 513 [1940], siehe speziell S. 537 u. 538.

¹⁶ Wir kommen hierauf vielleicht demnächst zurück.

Die numerische Berechnung wurde nur für Zinkblende (effektive Ladung $e = 0.96$) durchgeführt, da nur bei ihr die COULOMB-Wechselwirkung die Schwingungen bereits merkbar beeinflußt. Man muß sich dabei jedoch vergegenwärtigen, daß es fraglich ist, ob die wirksame effektive Ladung für alle Wellenzahlvektoren konstant gleich der (aus den langen optischen Schwingungen bestimmten) effektiven Ladung ist. Für genauere Berechnungen wird man außerdem den Einfluß der Ionenpolarisation auf die Schwingungen berücksichtigen müssen¹⁶.

Die Ergebnisse der numerischen Rechnung sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Mit den Werten von Tab. 7 sind die Schwingungszweige in Abb. 5 graphisch dargestellt: Während die akustischen Zweige sich nicht charakteristisch von denen der Abb. 3 (erster Teil, S. 679) unterscheiden, erkennt man bei den optischen Zweigen vor allem eine Verschiebung der longitudinalen Schwingungszweige zu höheren, der transversalen zu niedrigeren Frequenzen hin.

Die Abb. 5 geben jedenfalls ein recht anschauliches Bild, wie die Schwingungen bei Zugrundelegung des Modells starrer Ionen durch COULOMB-Kräfte beeinflußt werden.

Leider ist nur in wenigen Fällen eine numerische Anwendung der Gleichungen und ein Vergleich mit den Messungen möglich, da für die meisten Verbindungen experimentelle Daten, wie die elastischen Konstanten, Dielektrizitätskonstanten und Messungen der Ultrarotspektren, fehlen. Solche Messungen wären daher erwünscht.

Nachtrag

Zu L. MERTEN, Berechnung der Gitterschwingungen in Kristallen mit Zinkblendestruktur I (Z. Naturforschg. **13a**, 662 [1958]), haben sich noch folgende Änderungen ergeben:

S. 664: Abb. 2 enthält 2 Gitterpunkte; Ann. **,

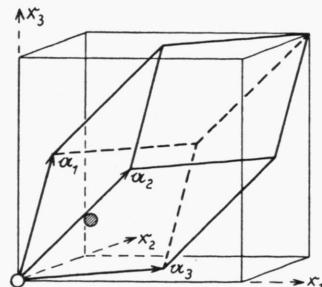


Abb. 2. Elementarzelle mit ihren beiden Gitterpunkten.

2. Zeile von unten, lies: „ n durch \bar{n} “ statt „ \bar{n} durch n “.

$$\text{S. 665, Tab. 2: } \mathbf{r} \left(\begin{smallmatrix} 4 \\ 21 \end{smallmatrix} \right) = \frac{a}{4} (+1, -1, -1).$$

S. 666, unter dem Strich ist einzufügen: I. Die vier Raumdiagonalen sind dreizählige Drehachsen.

S. 667, der 1. Satz lautet: II. Die sechs Ebenen $x_1 = x_2$, $x_2 = x_3$, $x_3 = x_1$, $x_1 = -x_2$, $x_2 = -x_3$, $x_3 = -x_1$ sind Spiegelebenen.

$$\text{S. 669, Gl. (II, 6) lautet: } C \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{q} \\ kk' \end{smallmatrix} \right) = \overline{C^* \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{q} \\ kk' \end{smallmatrix} \right)}.$$

Die letzte Zeile lautet: $\Phi^n \equiv \Phi \left(\begin{smallmatrix} \bar{n} \\ 12 \end{smallmatrix} \right) = \overline{\Phi \left(\begin{smallmatrix} n \\ 21 \end{smallmatrix} \right)} \equiv \overline{\Phi^n}$.

S. 670, erste Zeile, lies: Anm. ** auf S. 664.

$$\text{Gl. (III, 2 a) lautet: } \sum_{n=1}^4 \Phi \left(\begin{smallmatrix} n \\ 21 \end{smallmatrix} \right) = \sum_{\bar{n}=1}^4 \Phi \left(\begin{smallmatrix} \bar{n} \\ 12 \end{smallmatrix} \right) = \dots$$

S. 671, Gl. (III, 5), 2. Zeile, lies d_2 statt d_1 .

1. Zeile unter Gl. (IV, 1 b), lies: Das konstante Glied der Entwicklung von ω verschwindet, ...

S. 676 und S. 677, in den Determinanten in Gl. (V, 5 a), (V, 10 a) und unter Gl. (V, 6 b) müssen U_1 , U_2 durch U'_1 , U'_2 , in Gl. (V, 10 a) außerdem S_1 , S_2 durch S'_1 , S'_2 ersetzt werden.

In Gl. (V, 8) müssen die Ausdrücke für U_1 , U_2 , W , X durch folgende ersetzt werden:

$$\begin{aligned} U_1 &\equiv C_{11}(\mathbf{q}) = -4(b + d_1 + 2f_1 + h + 2l) + 2(d_1 + 2f_1) + (d_1 + 2f_1)(e^{+iaq} + e^{-iaq}) \\ &= -4(b + h + 2l) - 4(d_1 + 2f_1) \sin^2(\tfrac{1}{2}a q), \\ U_2 &\equiv C_{11}(\mathbf{q}_{22}) = -4(b + h + 2l) - 4(d_2 + 2f_2) \sin^2(\tfrac{1}{2}a q), \\ W &\equiv C_{11}(\mathbf{q}_{12}) = b(3e^{-i(a/4)q} + e^{+i(3a/4)q}) + (h + 2l)(e^{-i(a/4)q} + 2e^{+i(3a/4)q} + e^{-i(5a/4)q}), \\ X &\equiv C_{12}(\mathbf{q}_{12}) = -c(e^{-i(a/4)q} - e^{+i(3a/4)q}) + (j+k)(e^{-i(a/4)q} - e^{-i(5a/4)q}) \\ &\quad + n(e^{-i(a/4)q} - 2e^{+i(3a/4)q} + e^{-i(5a/4)q}) \end{aligned}$$

und in Gl. (V, 9) S_1 , S_2 , U_1 , U_2 durch:

$$\begin{aligned} S_1 &\equiv C_{22}(\mathbf{q}_{11}) = -4(b + d_1 + 2f_1 + h + 2l) + 4d_1 + 8f_1 \cos(\tfrac{1}{2}a q) \\ &= -4(b + h + 2l) - 16f_1 \sin^2(\tfrac{1}{4}a q), \\ S_2 &\equiv C_{22}(\mathbf{q}_{22}) = -4(b + h + 2l) - 16f_2 \sin^2(\tfrac{1}{4}a q), \\ U_1 &\equiv C_{aa}(\mathbf{q}_{11}) = -4(b + h + 2l) - 8(d_1 + f_1) \sin^2(\tfrac{1}{4}q), \\ U_2 &\equiv C_{aa}(\mathbf{q}_{22}) = -4(b + h + 2l) - 8(d_2 + f_2) \sin^2(\tfrac{1}{4}q), \quad (\alpha\alpha = 11 = 33) \end{aligned}$$

S. 679, Gl. (V, 15), Nenner: lies ε_∞ statt ε_0 .

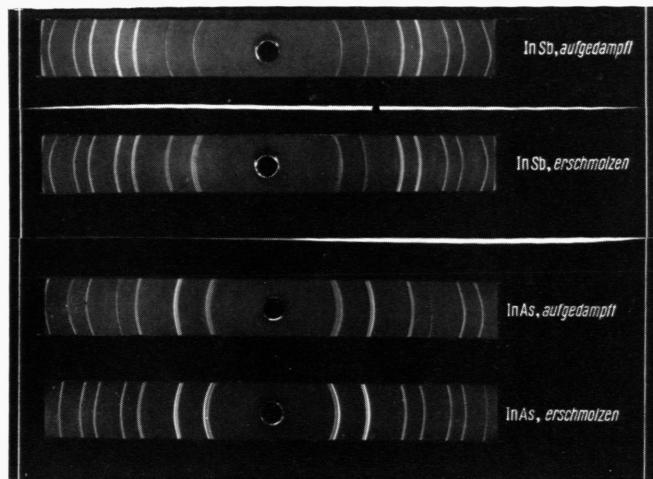


Abb. 3. RÖNTGEN-Rückstrahlauflnahmen an Schichten aufgedampfter III—V-Verbindungen.

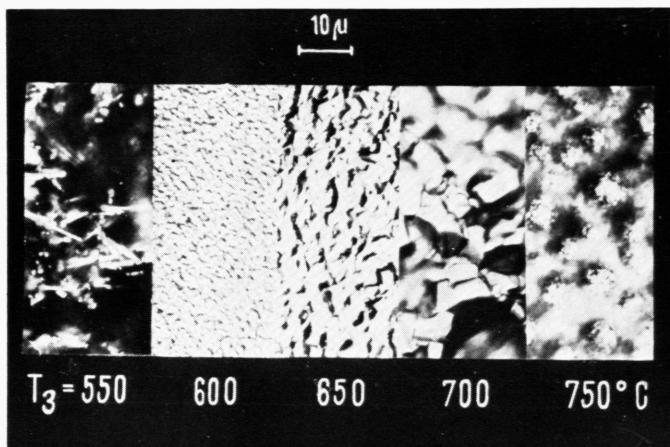
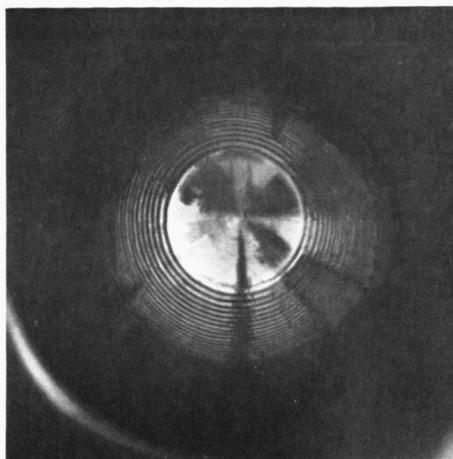
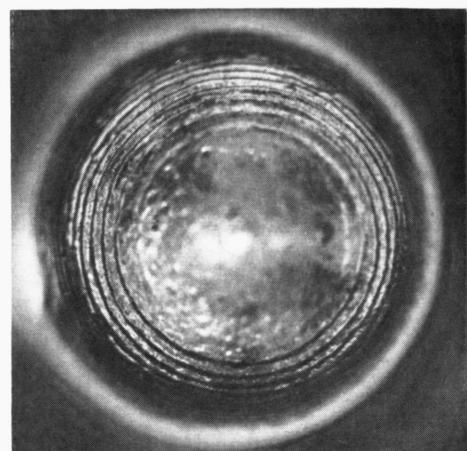


Abb. 4. Kristallitwachstum beim Aufdampfen von In + As → InAs für verschiedene Kondensationstemperaturen.



links



rechts

Abb. 2. Einfluß der Rotationsrichtung auf den Verlauf der groben Riefen. Links: Rechtsrotation (linksgängige Schraube), Rechts: Linkssrotation (rechtsgängige Schraube).



Abb. 3. Interferenzaufnahme von Ge-Kristalloberfläche mit Querrielen. In den groben Riefen (Wellen) feine Riefen. (Abdruck in H_2O eingebettet, Höhenlinienabstand=1,7 μ .)

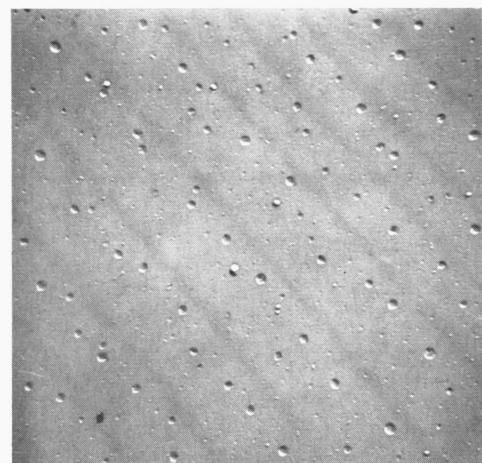
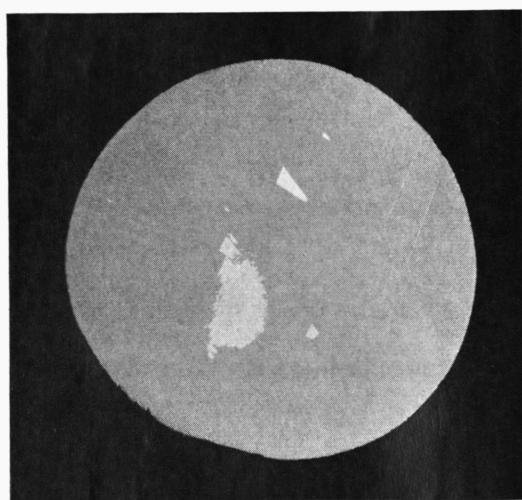
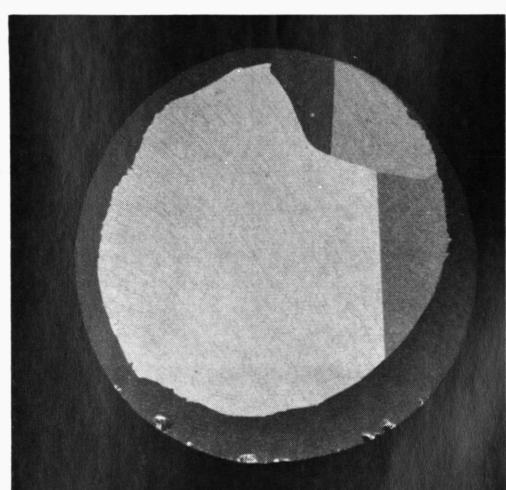


Abb. 4. Lamellenstruktur mit Grübchen auf der Abrißfläche eines aus der Schmelze gezogenen Ge-Einkristalles der $\langle 111 \rangle$ -Orientierung. (Elektronenmikroskopische Aufnahme, Filmabdruck SiO , 28°; ca. 3000-fache Vergrößerung.)



links



rechts

Abb. 5. Querschnitt eines mit etwa $1 \cdot 10^{-3} \%$ Sb dotierten Ge-Einkristalles der $\langle 111 \rangle$ -Orientierung mit polykristallinen Bereichen im unteren Viertel des Kristalles (H_2O_2 -Ätzung).