

Schwingungen theoretisch untersucht werden. Dabei interessiert besonders, welche Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede zwischen den Schwingungen im Wurtzit- und Zinkblendegitter (vgl. Anm. ⁴) bestehen. Beide Gitter sind nämlich bezüglich vieler physikalischer Eigenschaften sehr ähnlich, was mit der Tatsache zusammenhängt, daß in beiden Fällen die nächsten Nachbarn eines Atoms die Ecken eines gleichseitigen Tetraeders bilden. Die Unterschiede in den Schwingungen werden deshalb hauptsächlich durch die verschiedene gegenseitige Anordnung der Tetraeder bedingt sein, die sich in der hexagonalen bzw. kubischen Struktur äußert.

Außerdem ist es ein Ziel der Arbeit, einen Beitrag zur Deutung der Ultrarot- und RAMAN-Spektren bei Kristallen mit Wurtzitstruktur zu liefern.

1. Struktur und Geometrie des Wurtzitgitters

Zum besseren Verständnis der Gitterschwingungen und zur Einführung sei ein kurzer Überblick über die Bindungseigenschaften und den geometrischen Aufbau des Wurtzitgitters gegeben:

Obwohl bei den Verbindungen mit Wurtzitstruktur nur wenige direkte Untersuchungen über die Art der Bindungskräfte durchgeführt wurden, kann man doch aus der Kristallstruktur und durch Vergleich mit dem Zinkblendegitter mit großer Wahrscheinlichkeit folgendes annehmen: Die Hauptbindungskräfte zwischen nächsten Nachbaratomen sind wie beim Zinkblendegitter homöopolare Bindungskräfte, daneben treten aber wegen der unterschiedlichen Ladungen und Größe der Atomrümpfe auch COULOMB-Kräfte auf. Man kann darüber hinaus sogar mit einiger Sicherheit behaupten, daß die homöopolaren Bindungskräfte und COULOMB-Kräfte bei solchen Verbindungen, die sowohl im Zinkblende- wie im Wurtzitgitter kristallisieren, fast quantitativ übereinstimmen. In beiden Kristallstrukturen sitzen nämlich, wie erwähnt, die nächsten Nachbarn eines

Verbindung (s. Anm. ⁵)	<i>a</i> in Å	<i>c</i> in Å (s. Anm. ⁶)	Abstand nächster Nachbarn (s. Anm. ⁷) (Tetraederbindung) in Å		
NH ₄ F	4,39	7,02	2,63	2,69	
CaH	2,893	4,614	—	—	
AgJ †	4,580	7,494	2,81	2,80	(2,80)
BeO	2,695	4,39	1,64	1,65	
MgTe	4,52	7,33	2,75	2,76	
MnS †	3,976	6,432	2,41	2,44	(2,43)
MnSe†	4,12	6,72	2,52	2,52	(2,52)
ZnO	3,243	5,195	1,95	1,98	
ZnS †	3,811	6,234	2,33	2,33	(2,36)
CdS †	4,131	6,691	2,51	2,53	(2,52)
CdSe	4,30	7,02	2,63	2,64	
AlN	3,104	4,965	1,86	1,90	
GaN	3,180	5,166	1,94	1,94	
InN	3,533	5,693	2,13	2,16	
TaN	3,05	4,94	1,85	1,86	

Tab. 1. Verbindungen mit Wurtzitstruktur ⁸ mit ihren Gitterkonstanten ⁹. (Wegen der Bedeutung der Abstände *a* und *c* siehe folgende Seiten.)

Atoms in den Ecken eines gleichseitigen Tetraeders, und die Abstände dieser Nachbarn sind bei den genannten Verbindungen annähernd gleich (vgl. Tab. 1). Da aber allgemein die Abstände durch die Bindungskräfte festgelegt werden, darf man annehmen, daß auch letztere ihrer Größe nach nahezu gleich sein werden. Hierfür spricht auch die gute Übereinstimmung beider Kristalltypen in vielen makroskopischen Kristalleigenschaften.

In Tab. 1 sind die in Wurtzitstruktur (Klasse C_{6v}) kristallisierenden Verbindungen zusammengestellt.

Die Elementarzelle des Wurtzitgitters enthält vier statt nur zwei Atome wie im Zinkblendegitter, so daß sich zwölf statt nur sechs Schwingungszweige ergeben. Um die Lage der Elementarzelle im Gitter geometrisch zu beschreiben, geht man zweckmäßig vom Gitter der hexagonal dichtesten Kugelpackung aus:

Die Gitteratome sind senkrecht zur hexagonalen Achse (in der Kristallographie *c*-Achse genannt) in Schichten angeordnet, in denen sie die Ecken gleich-

⁴ L. MERTEN, Z. Naturforschg. **13 a**, 667 u. 1067 [1958].

⁵ Die mit einem † versehenen Verbindungen kristallisieren auch im Zinkblendegitter, auf das sich die Abstände in der letzten Spalte beziehen.

⁶ In der „idealen“ hexagonal dichtesten Kugelpackung ist das Verhältnis

$$\frac{c}{a} = \frac{2}{3} \sqrt{6} = 1,633.$$

In Wirklichkeit ist dieses Verhältnis, wie aus der Tabelle ersichtlich, bei den meisten Verbindungen etwas kleiner.

⁷ Die drei Abstandsangaben in der letzten Hauptspalte haben folgende Bedeutung: Wie noch näher gezeigt wird, sind nur drei von den vier Tetraederbindungen kristallographisch gleichwertig. Das bedingt, daß die Abstände in diesen Tetraederrichtungen (zweite Unterspalte der letzten Hauptspalte) nicht genau mit dem Abstand in der vierten Tetraederrichtung, Richtung der *c*-Achse, (erste Unterspalte) übereinzustimmen brauchen.

⁸ Verschiedentlich auch als Zinkitstruktur (nach ZnO) bezeichnet.

⁹ Nach R. W. WYCKHOFF, Crystal Structures, Bd. I, Kap. III, Tabellen-Seite 31.

a) Nachbaratome von $\mathbf{r} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = (0, 0, 0)$.

Atomnummer	Ortsvektor in kartesischen Komponenten	dargestellt durch $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$: $\lambda \equiv (\lambda^1, \lambda^2, \lambda^3)$	Zelle $l \equiv (l^1, l^2, l^3)$	Abstandsvektor * $\mathbf{r} \begin{pmatrix} l \\ k_1 \end{pmatrix} \equiv \mathbf{r} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} - \mathbf{r} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \mathbf{r} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$
1	stimmen mit den Abstands- vektoren über- ein, siehe letzte Spalte	$\begin{pmatrix} 1 \\ 3, -\frac{2}{3}, \frac{1}{8} \end{pmatrix}$	$(0, -1, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 1 \\ 21 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 0, -\frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{\sqrt{6}}{12} \end{pmatrix}$
2		$\begin{pmatrix} -\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8} \end{pmatrix}$	$(-1, 0, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 2 \\ 21 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{\sqrt{6}}{12} \end{pmatrix}$
3		$\begin{pmatrix} 1 \\ 3, \frac{1}{3}, \frac{1}{8} \end{pmatrix}$	$(0, 0, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 3 \\ 21 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{\sqrt{6}}{12} \end{pmatrix}$
4		$\begin{pmatrix} 0, 0, -\frac{3}{8} \end{pmatrix}$	$(0, 0, -1)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 4 \\ 41 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 0, 0, -\frac{\sqrt{6}}{4} \end{pmatrix}$ $ \mathbf{r} = \frac{\sqrt{6}}{4} a = 0,612a$
5		$\begin{pmatrix} 1, 0, 0 \end{pmatrix}$	$(1, 0, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 5 \\ 11 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 1, 0, 0 \end{pmatrix}$
6		$\begin{pmatrix} 0, -1, 0 \end{pmatrix}$	$(0, -1, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 6 \\ 11 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \end{pmatrix}$
7		$\begin{pmatrix} -1, 1, 0 \end{pmatrix}$	$(-1, 1, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 7 \\ 11 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \end{pmatrix}$
8		$\begin{pmatrix} -1, 0, 0 \end{pmatrix}$	$(-1, 0, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 8 \\ 11 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} -1, 0, 0 \end{pmatrix}$
9		$\begin{pmatrix} 0, 1, 0 \end{pmatrix}$	$(0, 1, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 9 \\ 11 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \end{pmatrix}$
10		$\begin{pmatrix} 1, -1, 0 \end{pmatrix}$	$(1, -1, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 10 \\ 11 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} \frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \end{pmatrix}$
11		$\begin{pmatrix} \frac{1}{3}, -\frac{2}{3}, \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$(0, -1, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 11 \\ 31 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 0, -\frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix}$
12		$\begin{pmatrix} -\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$(-1, 0, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 12 \\ 31 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix}$
13		$\begin{pmatrix} \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$(0, 0, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 13 \\ 31 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix}$
14		$\begin{pmatrix} \frac{1}{3}, -\frac{2}{3}, -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$(0, -1, -1)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 14 \\ 31 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 0, -\frac{\sqrt{3}}{3}, -\frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix}$
15		$\begin{pmatrix} -\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$(-1, 0, -1)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 15 \\ 31 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, -\frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix}$
16		$\begin{pmatrix} \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$(0, 0, -1)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 16 \\ 31 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, -\frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix}$ $ \mathbf{r} = a$

b) Nachbaratome von $\mathbf{r} \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix} = \frac{1}{3} (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) + \frac{1}{3} \mathbf{a}_3 = a \begin{pmatrix} \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{\sqrt{6}}{12} \end{pmatrix}$.

Atomnummer	Ortsvektor in kartesischen Komponenten	dargestellt durch $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$: $\lambda \equiv (\lambda^1, \lambda^2, \lambda^3)$	Zelle $l \equiv (l^1, l^2, l^3)$	Abstandsvektor $\mathbf{r} \begin{pmatrix} l \\ k_2 \end{pmatrix} \equiv \mathbf{r} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} - \mathbf{r} \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix}$
1	$a \begin{pmatrix} \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0, 1, 0 \end{pmatrix}$	$(0, 1, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 1 \\ 12 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 0, \frac{\sqrt{3}}{3}, -\frac{\sqrt{6}}{12} \end{pmatrix}$
2	$a \begin{pmatrix} 1, 0, 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1, 0, 0 \end{pmatrix}$	$(1, 0, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 2 \\ 12 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} \frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{6}, -\frac{\sqrt{6}}{12} \end{pmatrix}$
3	$a \begin{pmatrix} 0, 0, 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0, 0, 0 \end{pmatrix}$	$(0, 0, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 3 \\ 12 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{6}, -\frac{\sqrt{6}}{12} \end{pmatrix}$
4	$a \begin{pmatrix} \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$(0, 0, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 4 \\ 32 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 0, 0, \frac{\sqrt{6}}{4} \end{pmatrix}$ $ \mathbf{r} = \frac{\sqrt{6}}{4} a = 0,612a$
5	$a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{\sqrt{6}}{12} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8} \end{pmatrix}$	$(-1, 0, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 5 \\ 22 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} -1, 0, 0 \end{pmatrix}$
6	$a \begin{pmatrix} 1, \frac{2}{3}, \frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{\sqrt{6}}{12} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{3}, \frac{4}{3}, \frac{1}{8} \end{pmatrix}$	$(0, 1, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 6 \\ 22 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \end{pmatrix}$
7	$a \begin{pmatrix} 1, -\frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{\sqrt{6}}{12} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{4}{3}, -\frac{2}{3}, \frac{1}{8} \end{pmatrix}$	$(1, -1, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 7 \\ 22 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} \frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \end{pmatrix}$
8	$a \begin{pmatrix} \frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{\sqrt{6}}{12} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{4}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8} \end{pmatrix}$	$(1, 0, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 8 \\ 22 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 1, 0, 0 \end{pmatrix}$
9	$a \begin{pmatrix} 0, -\frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{\sqrt{6}}{12} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{3}, -\frac{2}{3}, \frac{1}{8} \end{pmatrix}$	$(0, -1, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 9 \\ 22 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \end{pmatrix}$
10	$a \begin{pmatrix} 0, \frac{2}{3}, \frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{\sqrt{6}}{12} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{2}{3}, \frac{4}{3}, \frac{1}{8} \end{pmatrix}$	$(-1, 1, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 10 \\ 22 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \end{pmatrix}$
11	$a \begin{pmatrix} \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{\sqrt{6}}{4} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0, 1, -\frac{3}{8} \end{pmatrix}$	$(0, 1, -1)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 11 \\ 42 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 0, \frac{\sqrt{3}}{3}, -\frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix}$
12	$a \begin{pmatrix} 1, 0, -\frac{\sqrt{6}}{4} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1, 0, -\frac{3}{8} \end{pmatrix}$	$(1, 0, -1)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 12 \\ 42 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 0, \frac{\sqrt{3}}{3}, -\frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix}$
13	$a \begin{pmatrix} 0, 0, -\frac{\sqrt{6}}{4} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0, 0, -\frac{3}{8} \end{pmatrix}$	$(0, 0, -1)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 13 \\ 42 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{6}, -\frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix}$
14	$a \begin{pmatrix} \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{5}{12}, \frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0, 1, \frac{5}{8} \end{pmatrix}$	$(0, 1, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 14 \\ 42 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 0, \frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix}$
15	$a \begin{pmatrix} 1, 0, \frac{5}{12}, \frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1, 0, \frac{5}{8} \end{pmatrix}$	$(1, 0, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 15 \\ 42 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} \frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix}$
16	$a \begin{pmatrix} 0, 0, \frac{5}{12}, \frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0, 0, \frac{5}{8} \end{pmatrix}$	$(0, 0, 0)$	$\mathbf{r} \begin{pmatrix} 16 \\ 42 \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix}$ $ \mathbf{r} = a$

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

d) Nachbaratome von $\mathbf{r} \begin{pmatrix} 0 \\ 4 \end{pmatrix} = \frac{5}{8} \mathbf{a}_3 = a \left(0, 0, \frac{5}{12} \sqrt{6} \right)$.

Tab. 2. Erste und zweite Nachbarn der Gitteratome in der Zelle $l = (0, 0, 0)$.

seitiger Dreiecke bilden. Bei der Projektion in Richtung der hexagonalen Achse decken sich die Atomlagen der jeweils übernächsten Schichten, während in den jeweils nächstbenachbarten Schichten die Mittelpunkte der durch die Atome der anderen Schicht gebildeten Dreiecke abwechselnd ausgefüllt bzw. leer gelassen haben (Abb. 2).

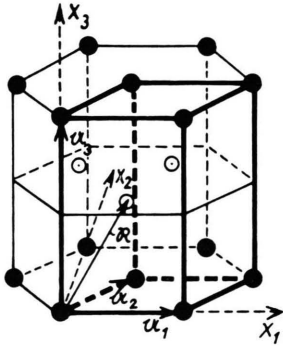


Abb. 1. Lage der Elementarzelle im Gitter der hexagonal dichtesten Kugelpackung (Elementarzelle breit ausgezogen).

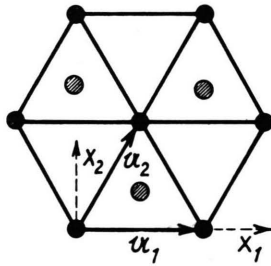


Abb. 2. Relative Lage der Atome zweier benachbarter Schichten.

Die Elementarzelle wird aufgespannt durch die Basisvektoren

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= a(1, 0, 0), & \mathbf{a}_2 &= a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right), \\ \mathbf{a}_3 &= a\left(0, 0, \frac{2}{3}\sqrt{6}\right) = c(0, 0, 1), & \left(c = \frac{2}{3}\sqrt{6}a\right) \end{aligned} \quad (1, 1)$$

und hat den Inhalt

$$v_a = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = a^3 \begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}\sqrt{6} \end{vmatrix} = \sqrt{2} a^3. \quad (1, 2)$$

Die Lage des zugrunde gelegten Koordinatensystems ergibt sich dabei aus den Abbildungen.

Für die Basisvektoren des reziproken Gitters ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathbf{b}^1 &= \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{v_a} = \frac{1}{a} (1, -\frac{1}{3}\sqrt{3}, 0), \\ \mathbf{b}^2 &= \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{v_a} = \frac{1}{a} (0, \frac{2}{3}\sqrt{3}, 0), \\ \mathbf{b}^3 &= \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{v_a} = \frac{1}{a} (0, 0, \sqrt{6}/4), \end{aligned} \quad (1, 3)$$

und für den Inhalt der von ihnen aufgespannten Elementarzelle des reziproken Gitters

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

In der hexagonal dichtesten Kugelpackung sind die beiden hexagonalen Gitter um

$$\mathbf{R}' = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) + \frac{1}{2}\mathbf{a}_3 = a\left(\frac{1}{2}, \sqrt{3}/6, \sqrt{6}/3\right)$$

gegeneinander verschoben. Die Elementarzelle enthält je ein Atom der beiden Gitter, die Zelle $l = (0, 0, 0)$ die beiden Punkte

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}(1) = a(0, 0, 0), \quad (1, 5)$$

$$\mathbf{R}' = \mathbf{r}(3) = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) + \frac{1}{2}\mathbf{a}_3 = a\left(\frac{1}{2}, \sqrt{3}/6, \sqrt{6}/3\right).$$

Das Wurtzitgitter kann man sich am einfachsten dadurch aufgebaut denken, daß man zwei aus verschiedenen Atomen gebildete Gitter hexagonal dichtester Kugelpackung ineinander setzt, und zwar z. B. so, daß man das zweite gegenüber dem ersten um

$$\mathbf{R}^0 = \frac{5}{8}\mathbf{a}_3,$$

also in Richtung der hexagonalen Achse (x_3 -Achse), verschiebt. Dabei wird der Gitterpunkt $\mathbf{R} = \mathbf{r}(1)$ in $\mathbf{R} = \mathbf{r}(4) = \mathbf{r}(1) + \mathbf{R}^0 = \frac{5}{8}\mathbf{a}_3 = a(0, 0, \frac{5}{12}\sqrt{6})$ (1, 5a) überführt. Statt der Verschiebung des Punktes $\mathbf{R}' = \mathbf{r}(3)$ betrachten wir die des korrespondierenden Gitterpunktes in der darunterliegenden Zelle:

$$\mathbf{r}'(3) = \mathbf{r}(3) - \mathbf{a}_3 = a\left(\frac{1}{2}, \sqrt{3}/6, -\sqrt{6}/3\right).$$

Dieser geht über in:

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{R}}' = \mathbf{r}(2) &= \mathbf{r}'(3) + \mathbf{R}^0 = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) + \frac{1}{8}\mathbf{a}_3 \\ &= a\left(\frac{1}{2}, \sqrt{3}/6, \sqrt{6}/12\right). \end{aligned} \quad (1, 5b)$$

Die erhaltenen vier Gitterpunkte $\mathbf{r}(k)$ ($k=1, 2, 3, 4$) werden der Zelle $l = (0, 0, 0)$ zugerechnet. Durch ihre Verschiebung um ganze Vielfache der Basisvektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ kann man sich das ganze Gitter aufgebaut denken. Damit erhalten die Gitterpunkte die allgemeine Darstellung:

$$\mathbf{r}(l) \equiv \mathbf{r}(l) + \mathbf{r}(k) \quad (k=1, 2, 3, 4), \quad (1, 6)$$

wobei $\mathbf{r}(l)$ Abkürzung ist für

$$\mathbf{r}(l) \equiv l^1 \mathbf{a}_1 + l^2 \mathbf{a}_2 + l^3 \mathbf{a}_3 \quad (1, 6a)$$

(l^1, l^2, l^3 durchlaufen alle ganzen Zahlen). Das Indextripel $l \equiv (l^1, l^2, l^3)$ dient dabei gleichzeitig zur Numerierung der Elementarzellen.

Bei der Berechnung der Schwingungen sollen zunächst nur Wechselwirkungen mit ersten und zweiten Nachbarn berücksichtigt werden, da die Berechnung der Schwingungen im Zinkblendegitter⁴ ergab, daß man bei Berücksichtigung der Wechselwirkung nur mit ersten Nachbarn – von den COULOMB-Kräften sei hierbei zunächst abgesehen – schon eine brauchbare Näherung erhielt und daß nach Abschätzungen die Gitterschwingungen nur noch von dritten, wahrscheinlich aber nur noch von zweiten Nachbarn merkbar beeinflusst werden¹⁰. Bei der numerischen Berechnung wird man sich vorläufig wieder auf erste Nachbarn beschränken müssen, da die Zahl der elastischen Konstanten¹¹ nicht ausreicht, um die Kopplungsparameter einschließlich der für zweite Nachbarwechselwirkung festzulegen.

Die Abstandsvektoren der ersten und zweiten Nachbarn sind in Tab. 2 aufgeführt.

Für die Anwendung wichtig sind die Symmetrioperationen des Wurtzitgitters 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

$$\mathbf{r}(\frac{L}{K}) = T \cdot \mathbf{r}(\frac{l}{k}) \quad (1, 7)$$

beschreiben, wobei der Gitterpunkt $(\frac{l}{k})$ in $(\frac{L}{K})$ übergeht. T heißt Transformationsdyade.

Symmetrie des Wurtzitgitters:

Bei der angegebenen Lage des Koordinatensystems sind die x_2, x_3 -Ebene und die beiden durch Drehung um 120° um die x_3 -Achse aus ihr hervorgehenden Ebenen Spiegelebenen. Die Spiegelung an der x_2, x_3 -Ebene wird dabei gegeben durch:

$$T_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1, 8a)$$

Die Geraden parallel zur x_3 -Achse durch alle Gitterpunkte und alle Mittelpunkte der durch sie (in den Ebenen senkrecht zur c -Achse) gebildeten Dreiecke sind dreizählige Drehachsen. Die Drehung um 120° wird gegeben durch:

$$T_2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & \sqrt{3} & 0 \\ -\sqrt{3} & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}. \quad (1, 8b)$$

Eine weitere Symmetrioperation erhält man, wenn man das Gitter um $-\mathbf{R}' = -\frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) - \frac{1}{2}\mathbf{a}_3$ verschiebt, d. h. das Teilgitter 3 in das Teilgitter 1 und das Teilgitter 2 in das Teilgitter 4 überführt, und anschließend, damit auch das Teilgitter 1 in das Teilgitter 3 und das Teilgitter 2 in das Teilgitter 4 übergeht, eine Inversion an der hexagonalen Achse ausführt. Letztere wird gegeben durch:

$$T_3 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1, 8c)$$

An dieser Stelle sei noch auf einen Unterschied gegenüber einer makroskopischen Betrachtungsweise hingewiesen: Führt man nämlich die Drehung um 120° und die Inversion an der x_3 -Achse nacheinander aus, d. h. wendet

$$T_3 \cdot T_2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{3} & 0 \\ \sqrt{3} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

an, so ist dies gleichbedeutend mit einer Drehung um 60° . Wäre diese Operation eine Deckoperation des Kristalls, so wäre die x_3 -Achse nicht drei-, sondern sechszählige. Tatsächlich ist dabei aber die vor der Inversion noch auszuführende Translation um $-\frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) - \frac{1}{2}\mathbf{a}_3$ unterschlagen worden. Für makroskopische Betrachtun-

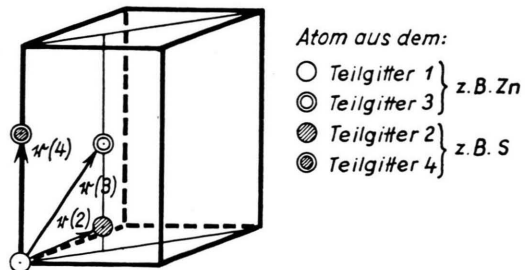


Abb. 3 a. Elementarzelle mit ihren vier Gitterpunkten.

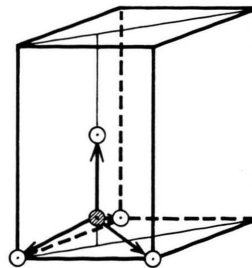


Abb. 3 b. Lage eines Tetraeders in der Elementarzelle.

¹⁰ Bei Ge sind nach F. HERMAN, J. Phys. Chem. Solids, **8**, 405 [1959], jedoch noch vierte und fünfte Nachbarn einzubeziehen, um die experimentell bestimmten Schwingungs-

zweige durch die theoretischen Formeln darstellen zu können.

¹¹ Bei hexagonalen Kristallen existieren fünf voneinander unabhängige elastische Konstanten.

gen spielt diese Translation jedoch keine Rolle, weil es sich um eine Verschiebung von der Größenordnung Ångström handelt. Makroskopisch gesehen besitzt der Kristall also eine sechszählige Drehachse, d. h. gehört zum hexagonalen System. Aus diesem Grunde behalten wir auch die Bezeichnung hexagonale Achse für die x_3 -Achse bei, obwohl sie mikroskopisch gesehen nur dreizählig ist.

Aus dem gleichen Grunde ist auch

$$T_1 \cdot T_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$m_k \omega^2 \mathbf{v}(k) = \sum_{l'k'} \Phi \left(\begin{smallmatrix} ll' \\ kk' \end{smallmatrix} \right) \cdot \mathbf{v}(k') \exp \{ i \mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}(k') - \mathbf{r}(k)] \} = \sum_{k'} C \left(\begin{smallmatrix} q \\ kk' \end{smallmatrix} \right) \cdot \mathbf{v}(k') \quad (2, 1)$$

$$\text{mit} \quad C \left(\begin{smallmatrix} q \\ kk' \end{smallmatrix} \right) = \sum_l \Phi \left(\begin{smallmatrix} ll' \\ kk' \end{smallmatrix} \right) \exp \{ i \mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}(k') - \mathbf{r}(l)] \}. \quad (2, 1a)$$

Darin bedeuten: m_k die Masse der Atome der Sorte k , \mathbf{q} den Wellenzahlvektor,

$$\Phi \left(\begin{smallmatrix} ll' \\ kk' \end{smallmatrix} \right) \equiv \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{u}(l) \partial \mathbf{u}(k')}$$

die Kopplungsdyaden mit den Komponenten $\Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} ll' \\ kk' \end{smallmatrix} \right)$, worin Φ das Gitterpotential darstellt. Die $\Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} ll' \\ kk' \end{smallmatrix} \right)$ werden Kopplungsparameter genannt. (Wegen der Herleitung dieser und der folgenden Gleichungen siehe Anm. ^{12, 13} oder Anm. ⁴.)

Wegen der Gitterperiodizität ist $\Phi \left(\begin{smallmatrix} ll' \\ kk' \end{smallmatrix} \right)$ bei festem k, k' nur von dem Abstand der Zellen l, l' abhängig, was man durch die Schreibweise

$$\Phi \left(\begin{smallmatrix} ll' \\ kk' \end{smallmatrix} \right) = \Phi \left(\begin{smallmatrix} l-l' \\ kk' \end{smallmatrix} \right) \quad (2, 2)$$

ausdrückt. Mit der Abkürzung

$$\mathbf{r} \left(\begin{smallmatrix} l-l' \\ kk' \end{smallmatrix} \right) \equiv \mathbf{r}(l) - \mathbf{r}(k') = \mathbf{r}(l) + \mathbf{r}(k) - \mathbf{r}(l') - \mathbf{r}(k')$$

läßt sich (2, 1a) daher in der Form

$$C \left(\begin{smallmatrix} q \\ kk' \end{smallmatrix} \right) = \sum_{l'} \Phi \left(\begin{smallmatrix} l-l' \\ kk' \end{smallmatrix} \right) \exp \{ -i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \left(\begin{smallmatrix} l-l' \\ kk' \end{smallmatrix} \right) \} \\ = \sum_l \Phi \left(\begin{smallmatrix} l \\ kk' \end{smallmatrix} \right) \exp \{ -i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \left(\begin{smallmatrix} l \\ kk' \end{smallmatrix} \right) \} \quad (2, 1b)$$

schreiben.

Damit das Gleichungssystem (2, 1) lösbar ist, muß seine Determinante verschwinden:

$$|C \left(\begin{smallmatrix} q \\ kk' \end{smallmatrix} \right) - m_k \omega^2 \delta_{kk'} I| = 0. \quad (2, 3)$$

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

für makroskopische Betrachtungen eine Symmetrioperation, d. h. die x_1, x_3 -Ebene und die beiden durch Drehung um 120° um die x_3 -Achse aus ihr hervorgehenden Ebenen sind dann weitere Spiegelebenen.

2. Grundgleichungen der Schwingungstheorie

Die Frequenzen und Amplituden der Kristallschwingungen werden durch das folgende System homogener linearer Vektorgleichungen bestimmt:

Da $C \left(\begin{smallmatrix} q \\ kk' \end{smallmatrix} \right)$ die Wellenzahl enthält, ergibt diese Säkulargleichung eine Beziehung zwischen der Frequenz und der Wellenzahl, das Dispersionsspektrum. Da die Determinante $3n$ -reihig (n = Zahl der Atome in der Elementarzelle) ist, erhält man für gegebenes \mathbf{q} im allgemeinen $3n$ Lösungen für ω^2 , wobei jede der $3n$ 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 $3n - 3$ gegen einen von Null verschiedenen endlichen Grenzwert gehen. Die ersten drei 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 die Grenze $\mathbf{q} = 0$ die einzelnen Teilgitter starr gegeneinander. Sie bedingen die auf Gitterschwingungen beruhenden optischen Erscheinungen im Ultraroten.

Da für das Wurtzitgitter $n = 4$ ist, existieren drei akustische und neun optische Zweige.

Vor der Berechnung der Amplituden und Frequenzen nach (2, 1) und (2, 3) nutzt man zweckmäßig die zwischen den Kopplungsparametern bestehenden Beziehungen aus.

Zunächst folgt aus der Vertauschbarkeit der partiellen Ableitungen

$$\Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} l-l' \\ kk' \end{smallmatrix} \right) = \Phi_{\beta\alpha} \left(\begin{smallmatrix} l'-l \\ k'k \end{smallmatrix} \right) \quad (2, 4a)$$

bzw. in Dyadenschreibweise ¹⁴

¹² M. BORN u. K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford, Clarendon Press 1954, S. 219 ff.

¹³ G. LEIBFRIED, Gittertheorie der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle, im Handbuch der Phy-

sik, Bd. VII, Teil I, Springer-Verlag, Berlin 1955, S. 145 ff.

¹⁴ Die konjugierte Dyade wird immer durch einen Querstrich über der Dyade gekennzeichnet.

$$\Phi \left(\begin{smallmatrix} l-l' \\ k k' \end{smallmatrix} \right) = \overline{\Phi \left(\begin{smallmatrix} l'-l \\ k' k \end{smallmatrix} \right)} \quad (2, 4b)$$

oder

$$\Phi \left(\begin{smallmatrix} l \\ k k' \end{smallmatrix} \right) = \overline{\Phi \left(\begin{smallmatrix} -l \\ k' k \end{smallmatrix} \right)}. \quad (2, 4c)$$

Unter Beachtung von $\mathbf{r} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k k' \end{smallmatrix} \right) = -\mathbf{r} \left(\begin{smallmatrix} -l \\ k' k \end{smallmatrix} \right)$ folgt hiermit nach (2, 1b) für die $C \left(\begin{smallmatrix} q \\ k k' \end{smallmatrix} \right)$:

$$C \left(\begin{smallmatrix} q \\ k k' \end{smallmatrix} \right) = \overline{C^* \left(\begin{smallmatrix} q \\ k' k \end{smallmatrix} \right)}. \quad (2, 5)$$

(C^* bezeichne die zu C konjugiert komplexe Dyade.) Die aus den $C \left(\begin{smallmatrix} q \\ k k' \end{smallmatrix} \right)$ gebildete Matrix ist also hermitesch, d. h. die Eigenfrequenzen $\omega(q)$ sind reell.

Weitere Beziehungen liefert die zu fordernde 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

$$\sum_{l k'} \Phi \left(\begin{smallmatrix} l \\ k k' \end{smallmatrix} \right) = \sum_{l k'} \Phi \left(\begin{smallmatrix} l \\ k' k \end{smallmatrix} \right) = 0 \quad (2, 6)$$

oder

$$\Phi \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k k \end{smallmatrix} \right) = - \sum'_{l k'} \Phi \left(\begin{smallmatrix} l \\ k k' \end{smallmatrix} \right) = - \sum'_{l k'} \Phi \left(\begin{smallmatrix} l \\ k' k \end{smallmatrix} \right). \quad (2, 6a)$$

(Der Strich am Summenzeichen bedeutet Ausschluß des Summanden $l=0$, $k=k'$.)

Mit der Berechnung der Kopplungsdyaden zwischen einem Atomkern und allen anderen Kernen ist also auch die Dyade $\Phi \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k k \end{smallmatrix} \right)$ bekannt, welche die durch Verrückung des Kerns $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right)$ auf ihn selbst ausgeübte Kraft bestimmt.

Bei Ausführung einer infinitesimalen Drehung ergibt sich die weitere Beziehung

$$\sum_{l k'} \Phi \left(\begin{smallmatrix} l \\ k k' \end{smallmatrix} \right) \times \mathbf{r} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k k' \end{smallmatrix} \right) = 0. \quad (2, 6b)$$

Denkt man sich weiterhin den Kristall mit seinen Atomkernen in ausgelenkten Lagen bei festgehaltener momentaner Konfiguration so bewegt, daß die Ruhelagen eine Deckoperation

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

beschreiben, so folgt aus der Bedingung, daß das Potential sich dabei nicht ändert:

$$\Phi \left(\begin{smallmatrix} l-l' \\ k k' \end{smallmatrix} \right) = \overline{T} \cdot \Phi \left(\begin{smallmatrix} L-L' \\ K K' \end{smallmatrix} \right) \cdot T \quad (2, 7)$$

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

$$\Phi \left(\begin{smallmatrix} L-L' \\ K K' \end{smallmatrix} \right) = T \cdot \Phi \left(\begin{smallmatrix} l-l' \\ k k' \end{smallmatrix} \right) \cdot \overline{T}. \quad (2, 7a)$$

Diese Gleichung gestattet nun, die Kopplungsdyaden bzw. -matrizen $\Phi \left(\begin{smallmatrix} l \\ k k' \end{smallmatrix} \right)$ wesentlich zu vereinfachen, indem man diejenigen Deckoperationen aufsucht, bei denen der Abstandsvektor $\mathbf{r} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k k' \end{smallmatrix} \right)$ in sich selbst übergeht; da sich dann nämlich bei Anwendung von (2, 7a) die Matrix $\Phi \left(\begin{smallmatrix} l \\ k k' \end{smallmatrix} \right)$ reproduziert, erhält man Beziehungen zwischen ihren Elementen.

3. Berechnung der Grenzwinkelungen ohne Berücksichtigung der Coulomb-Kräfte

Um über die durch die Gitterschwingungen hervorgerufenen optischen Erscheinungen Aussagen machen zu können, interessieren vor allem die Frequenzen und Polarisationsrichtungen der langen optischen Schwingungen. Um erstere zu erhalten, muß man die Säkulargleichung (2, 3) für den Fall $\mathbf{q} \rightarrow 0$ lösen, d. h. man hat zunächst $\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} C \left(\begin{smallmatrix} q \\ k k' \end{smallmatrix} \right)$ zu berechnen. Da die Kräfte und damit die Kopplungsparameter – wenn wir die später zu behandelnden COULOMB-Kräfte zunächst außer acht lassen – schnell mit dem Abstand der Atome abfallen, darf der Grenzprozeß an den einzelnen Summanden der Summe (2, 1b) ausgeführt werden:

$$\begin{aligned} C^{kk'} &\equiv \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} C \left(\begin{smallmatrix} q \\ k k' \end{smallmatrix} \right) \\ &= \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \sum_l \Phi \left(\begin{smallmatrix} l \\ k k' \end{smallmatrix} \right) \exp \{ -i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k k' \end{smallmatrix} \right) \} \\ &= \sum_l \Phi \left(\begin{smallmatrix} l \\ k k' \end{smallmatrix} \right) \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \exp \{ -i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k k' \end{smallmatrix} \right) \} \\ &= \sum_l \Phi \left(\begin{smallmatrix} l \\ k k' \end{smallmatrix} \right). \end{aligned} \quad (3, 1)$$

Die aus den Summen der Kopplungsmatrizen gebildete Matrix rechter Hand ist für alle kk' eine Diagonalmatrix, da mit $\Phi \left(\begin{smallmatrix} l \\ k k' \end{smallmatrix} \right)$ fünf weitere zu äquivalenten Gitterpunkten gehörige Kopplungsmatrizen existieren, deren Summe eine Diagonalmatrix ist, nämlich diejenigen Kopplungsmatrizen, welche durch Anwendung von T_2 , T_2^2 , T_1 , $T_1 \cdot T_2$, $T_1 \cdot T_2^2$ nach (2, 7a) aus $\Phi \left(\begin{smallmatrix} l \\ k k' \end{smallmatrix} \right)$ hervorgehen. In der Summe stimmen außerdem die Diagonalelemente $C_{11}^{kk'}$ und $C_{22}^{kk'}$ überein. Für später sei noch angeführt, daß wegen (2, 6) die Beziehung besteht:

$$\sum_{k=1}^4 C^{kk'} = \sum_{k'=1}^4 C^{kk'} = 0. \quad (3, 2)$$

Da bei der Transformation T_3 nach (2, 7a) die Diagonalelemente nicht geändert werden, gilt:

$$C^{k+2, k'+2} = C^{kk'} \quad (k, k' = 1, 2, 3, 4, 1, 2, \dots), \quad (3, 3a)$$

ferner wegen (2, 4c) $C^{k'k} = C^{kk'}$. (3, 3b)

Berücksichtigt man zunächst nur Gl. (3, 3a), so nimmt die Säkulargleichung (2, 3) für die Grenzfrequenzen die Gestalt an¹⁵:

$$\begin{vmatrix} C^{11} - m_1 \omega^2 I & C^{12} & C^{13} & C^{14} \\ C^{21} & C^{22} - m_2 \omega^2 I & C^{23} & C^{24} \\ C^{13} & C^{14} & C^{11} - m_1 \omega^2 I & C^{12} \\ C^{23} & C^{24} & C^{21} & C^{22} - m_2 \omega^2 I \end{vmatrix} = 0. \quad (3, 4)$$

Zur Berechnung der Frequenzen sei die Determinante in folgender Weise umgeformt: Durch Addition der dritten bzw. vierten „Spalte“ zur ersten bzw. zweiten „Spalte“ und nachfolgende Subtraktion der ersten bzw. zweiten „Zeile“ von der dritten bzw. vierten „Zeile“ ergibt sich (dabei ist unter „Zeile“ bzw. „Spalte“ immer eine Zeile bzw. Spalte aus dreireihigen Matrizen verstanden, d. h. je drei Zeilen bzw. Spalten im gewöhnlichen Sinne):

$$\begin{vmatrix} C^{11} + C^{13} - m_1 \omega^2 I & C^{12} + C^{14} & C^{13} & C^{14} \\ C^{21} + C^{23} & C^{22} + C^{24} - m_2 \omega^2 I & C^{23} & C^{24} \\ 0 & 0 & C^{11} - C^{13} - m_1 \omega^2 I & C^{12} - C^{14} \\ 0 & 0 & C^{21} - C^{23} & C^{22} - C^{24} - m_2 \omega^2 I \end{vmatrix} = 0.$$

Diese Determinante läßt sich (nach dem LAPLACEschen Entwicklungssatz) als Produkt der Determinanten aus dem linken oberen und rechten unteren Quadranten darstellen, d. h. man kann die Säkulargleichung in die beiden Gleichungen

$$\begin{vmatrix} C^{11} + C^{13} - m_1 \omega^2 I & C^{12} + C^{14} \\ C^{21} + C^{23} & C^{22} + C^{24} - m_2 \omega^2 I \end{vmatrix} = 0 \quad (3, 5a)$$

und

$$\begin{vmatrix} C^{11} - C^{13} - m_1 \omega^2 I & C^{12} - C^{14} \\ C^{21} - C^{23} & C^{22} - C^{24} - m_2 \omega^2 I \end{vmatrix} = 0 \quad (3, 5b)$$

zerlegen.

Zur Lösung von (3, 5a) addieren wir die zweite Spalte zur ersten. Dabei erhält man unter Berücksichtigung, daß nach (3, 2) $\sum_{k'=1}^4 C^{1k'} = 0$ und

$$\sum_{k'=1}^4 C^{2k'} = 0 \text{ ist:}$$

$$\begin{vmatrix} -m_1 \omega^2 I & C^{12} + C^{14} \\ -m_2 \omega^2 I & C^{22} + C^{24} - m_2 \omega^2 I \end{vmatrix} = 0.$$

Subtrahiert man nun das m_2/m_1 -fache der ersten Zeile von der zweiten, so kann man die Determinante offensichtlich wieder aufspalten mit dem Ergebnis

$$\begin{vmatrix} -m_1 \omega^2 I & C^{22} + C^{24} \\ -\frac{m_2}{m_1} (C^{12} + C^{14}) - m_2 \omega^2 I & \end{vmatrix} = 0.$$

Aus dem ersten Faktor ergibt sich offenbar

$$\omega_{ak} = 0$$

als dreifache Wurzel, d. h. die Grenzfrequenzen der drei akustischen Schwingungszweige. Aus dem zweiten Faktor erhält man die Lösungen [die Doppelindizes in den Diagonalelementen ersetzen wir dabei durch Einzelindizes, also $C_a \equiv C_{aa}$ ($a = 1, 2, 3$)]:

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{1}{m_1 m_2} [-m_2 (C_1^{12} + C_1^{14}) + m_1 (C_1^{22} + C_1^{24})], \quad (3, 7a)$$

$$\omega_3^2 = \frac{1}{m_1 m_2} [-m_2 (C_3^{12} + C_3^{14}) + m_1 (C_3^{22} + C_3^{24})], \quad (3, 7b)$$

wobei die erste Lösung wegen $C_1 = C_2$ eine zweifache ist. Da nach (3, 2), (3, 3a), (3, 3b)

$$C^{22} + C^{24} = -C^{21} - C^{23} = -C^{12} - C^{14}$$

gilt, lassen sich die Gleichungen auch in der einfachen Form schreiben:

$$\omega_{1,2}^2 = -\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} (C_1^{12} + C_1^{14}), \quad (3, 8a)$$

$$\omega_3^2 = -\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} (C_3^{12} + C_3^{14}). \quad (3, 8b)$$

In diesen Gleichungen treten die Kopplungsparameter zwischen Teilgittern, die aus gleichen Atomen bestehen, z. B. C_a^{13} und C_a^{24} , gar nicht mehr auf, was bedeutet, daß die Bindungen zwischen diesen Teilgittern gar nicht beansprucht werden. Das ist aber nur möglich, wenn die Teilgitter 1 und 3 bzw. 2 und 4 starr miteinander schwingen. Dieses Ergebnis werden wir bestätigt finden, wenn wir die zugehörigen Polarisationsvektoren berechnen.

Zur Lösung von (3, 5b) beachten wir, daß sich die Determinante wegen der Diagonalgestalt der in ihr auftretenden Matrizen $C^{kk'}$ nach dem LAPLACEschen Entwicklungssatz in ein Produkt dreier zweireihiger Determinanten aufspalten läßt, die die gleiche Form wie (3, 5b) haben, nur daß statt der dreireihigen Matrizen jetzt ihre Diagonalelemente auftreten¹⁶. Man hat also drei Gleichungen der Form

$$\begin{vmatrix} C_\alpha^{11} - C_\alpha^{13} - m_1 \omega^2 & C_\alpha^{12} - C_\alpha^{14} \\ C_\alpha^{21} - C_\alpha^{23} & C_\alpha^{22} - C_\alpha^{24} - m_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\alpha = 1, 2, 3) \quad (3, 9)$$

¹⁵ I bedeute die Einheitsmatrix.

¹⁶ Bei der Lösung von (3, 5a) hätte man natürlich auch bereits diese Zerlegung vornehmen können, dann jedoch mehr Indizes mitschleppen müssen.

zu lösen. Berücksichtigt man dabei

$$C_{\alpha}^{21} - C_{\alpha}^{23} = C_{\alpha}^{12} - C_{\alpha}^{14}$$

[Gln. (3, 3a) und (3, 3b)], so folgt

$$(C_{\alpha}^{11} - C_{\alpha}^{13} - m_1 \omega^2)(C_{\alpha}^{22} - C_{\alpha}^{24} - m_2 \omega^2) - (C_{\alpha}^{12} - C_{\alpha}^{14})^2 = 0,$$

$$\omega^4 - \left[\frac{1}{m_2} (C_{\alpha}^{22} - C_{\alpha}^{24}) + \frac{1}{m_1} (C_{\alpha}^{11} - C_{\alpha}^{13}) \right] \omega^2 + \frac{1}{m_1 m_2} [(C_{\alpha}^{11} - C_{\alpha}^{13})(C_{\alpha}^{22} - C_{\alpha}^{24}) - (C_{\alpha}^{12} - C_{\alpha}^{14})^2] = 0,$$

d. h. es ergeben sich die Frequenzen

$$\omega_{\alpha}^2 = \frac{1}{2 m_1} (C_{\alpha}^{11} - C_{\alpha}^{13}) + \frac{1}{2 m_2} (C_{\alpha}^{22} - C_{\alpha}^{24}) \quad (3, 10a: \alpha = 1, \alpha = 2)$$

$$\pm \sqrt{\left[\frac{1}{2 m_1} (C_{\alpha}^{11} - C_{\alpha}^{13}) - \frac{1}{2 m_2} (C_{\alpha}^{22} - C_{\alpha}^{24}) \right]^2 + \frac{1}{m_1 m_2} (C_{\alpha}^{12} - C_{\alpha}^{14})^2}. \quad (3, 10b: \alpha = 3)$$

Wegen $C_1 = C_2$ ist die Lösung $\omega_1 = \omega_2$ wieder zweifach, während ω_3 einfach ist. Im Gegensatz zu (3, 8) lassen sich in diesen Lösungen die Kopplungsparameter zwischen Teilgittern derselben Teilchensorte, etwa C_{α}^{13} und C_{α}^{24} nicht eliminieren, d. h. alle vier Teilgitter werden gegeneinander Schwingungen ausführen.

Zusammenfassend hat sich also ergeben, daß drei Gruppen von je drei optischen Grenzfrequenzen [nämlich die Frequenzen nach (3, 8), nach (3, 10) mit positivem Wurzelvorzeichen und nach (3, 10) mit negativem Wurzelvorzeichen] existieren, wobei in jeder Gruppe jedoch zwei Frequenzen zusammenfallen, so daß sechs verschiedene optische Grenzfrequenzen übrigbleiben.

Außer den Frequenzen interessieren für die optischen Spektren auch die zugehörigen Polarisationsvektoren, deren Berechnung die folgenden Abschnitte gewidmet seien.

Einige Aussagen lassen sich sehr schnell gewinnen, wenn man bedenkt, daß das System der Schwingungsgleichungen für den hier behandelten Fall $\mathbf{q} \rightarrow 0$ wegen der Diagonalgestalt der Kopplungsmatrizen in drei unabhängige Teilsysteme zerfällt. Mit den Abkürzungen

$$D_{\alpha}^{kk} \equiv C_{\alpha}^{kk} - m_k \omega^2 \quad (3, 11a)$$

erhalten diese die Gestalt [hierbei sei wieder (3, 3a) und (3, 3b) berücksichtigt]:

$$\begin{aligned} D_{\alpha}^{11} v_{\alpha}(1) + C_{\alpha}^{12} v_{\alpha}(2) + C_{\alpha}^{13} v_{\alpha}(3) + C_{\alpha}^{14} v_{\alpha}(4) &= 0, \\ C_{\alpha}^{12} v_{\alpha}(1) + D_{\alpha}^{22} v_{\alpha}(2) + C_{\alpha}^{14} v_{\alpha}(3) + C_{\alpha}^{24} v_{\alpha}(4) &= 0, \\ C_{\alpha}^{13} v_{\alpha}(1) + C_{\alpha}^{14} v_{\alpha}(2) + D_{\alpha}^{11} v_{\alpha}(3) + C_{\alpha}^{12} v_{\alpha}(4) &= 0, \\ C_{\alpha}^{14} v_{\alpha}(1) + C_{\alpha}^{24} v_{\alpha}(2) + C_{\alpha}^{12} v_{\alpha}(3) + D_{\alpha}^{22} v_{\alpha}(4) &= 0 \end{aligned}$$

mit $\alpha = 1, 2, 3. \quad (3, 11)$

Wegen $C_1 = C_2$ besitzen die beiden ersten Systeme die gleiche Koeffizientenmatrix. Die zu den einzelnen Systemen gehörigen Eigenwerte sind die oben berechneten Frequenzen.

Wir nehmen nun an, daß eine der Frequenzen $\omega_1 = \omega_2$ vorliege. Nach Definition dieser Frequenzen verschwindet dann die aus den Koeffizienten des ersten bzw. zweiten Teilsystems gebildete Determinante, während die Determinante aus den Koeffizienten des dritten Teilsystems von Null verschieden ist, da ihr Verschwinden ja gerade eine Lösung ω_3 voraussetzen würde. Also existiert für das dritte Teilsystem nur die triviale Lösung, d. h. alle Schwingungskomponenten in Richtung der hexagonalen Achse (x_3 -Achse) sind gleich Null. In den beiden ersten Systemen lassen sich dagegen etwa $v_1(1)$ und $v_2(1)$ unabhängig voneinander frei wählen, womit die weiteren Komponenten $v_1(k)$ und $v_2(k)$ ($k = 2, 3, 4$) dann jedoch festliegen. Wir haben also das Ergebnis:

Die Schwingungen mit den Frequenzen $\omega_1 = \omega_2$ erfolgen in der Ebene senkrecht zur hexagonalen Achse, wobei jedoch in dieser Ebene nur die relative Lage der vier Schwingungsvektoren zueinander festliegt.

Schwingen die Atome andererseits mit einer der Frequenzen ω_3 , so folgt in derselben Weise, daß alle Komponenten $v_1(k)$ und $v_2(k)$ verschwinden, die Komponenten $v_3(k)$ dagegen auftreten, mit anderen Worten:

Die Schwingungen mit den Frequenzen ω_3 erfolgen in Richtung der hexagonalen Achse.

Dieses Ergebnis, daß die Polarisation der Schwingungen mit großer Wellenlänge (Grenzschwingungen) nur durch die Kristallstruktur bestimmt wird, mag zunächst etwas verwundern, denn, wie man weiß, sind die Grenzschwingungen bei kubischen Kristallen

entweder rein transversal oder rein longitudinal, d. h. sie hängen nur von der Fortpflanzungsrichtung (also vom Wellenzahlvektor) ab. In Wirklichkeit liegen aber bei den kubischen Kristallen die Verhältnisse auch so: Vernachlässigt man die COULOMB-Kräfte, so verhält sich der Kristall bezüglich der langen Schwingungen isotrop; für jede Fortpflanzungsrichtung ist die Lage des Polarisationsvektors beliebig. Erst durch (noch so kleine) COULOMB-Kräfte erfolgt eine Auszeichnung hinsichtlich des Wellenzahlvektors, nämlich in transversale und longitudinale Schwingungen. Etwas Ähnliches gilt aber auch für die Kristalle mit Wurtzitstruktur: Wenn man nämlich die COULOMB-Kräfte berücksichtigt – was im II. Teil noch näher ausgeführt werden soll –, so ergibt sich, daß die Polarisation außer durch die Kristallstruktur auch noch durch die Fortpflanzungsrichtung (d. h. durch den Wellenzahlvektor) bestimmt wird.

Wir wenden uns nun der expliziten Berechnung der Eigenvektoren zu. Man erhält sie (bis auf einen willkürlichen Faktor) in bekannter Weise dadurch, daß man die algebraischen Komplemente zu einer Zeile in der Koeffizientenmatrix bildet. Wählt man hierzu die erste Zeile, so ergeben sich z. B. aus dem α -ten Gleichungssystem die zu ω_α gehörigen Komponenten $v_\alpha(k)$ (die unteren Indizes sind dabei im folgenden fortgelassen):

$$v(1) = \begin{vmatrix} D^{22} & C^{14} & C^{24} \\ C^{14} & D^{11} & C^{12} \\ C^{24} & C^{12} & D^{22} \end{vmatrix}, \quad v(2) = - \begin{vmatrix} C^{12} & C^{14} & C^{24} \\ C^{13} & D^{11} & C^{12} \\ C^{14} & C^{12} & D^{22} \end{vmatrix}, \quad (3, 12a)$$

$$v(3) = \begin{vmatrix} C^{12} & D^{22} & C^{24} \\ C^{13} & C^{14} & C^{12} \\ C^{14} & C^{24} & D^{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} D^{22} & -C^{12} & C^{24} \\ C^{14} & -C^{13} & C^{12} \\ C^{24} & -C^{14} & D^{22} \end{vmatrix}, \quad (3, 12c)$$

$$v(4) = - \begin{vmatrix} C^{12} & D^{22} & C^{14} \\ C^{13} & C^{14} & D^{11} \\ C^{14} & C^{24} & C^{12} \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} D^{22} & C^{14} & C^{12} \\ C^{14} & D^{11} & C^{13} \\ C^{24} & C^{12} & C^{14} \end{vmatrix}, \quad (3, 12d)$$

wobei für die folgende Rechnung die Spalten in den rechts stehenden Determinanten so umgestellt sind, daß die beiden zugleich in (3, 12a) enthaltenen Spalten an derselben Stelle wie dort stehen.

Zunächst sei angenommen, daß die Frequenzen durch (3, 8) gegeben seien. Dann haben die Koeffizienten D^{11} und D^{22} die Gestalt:

$$C^{24} - \frac{m_2}{m_1} C^{12} + D^{22} = \frac{m_2}{m_1} C^{14}.$$

Die erste Spalte stimmt jetzt also bis auf den Faktor m_2/m_1 mit der ersten Spalte von $v(2)$ überein. Da die zwei weiteren Spalten in beiden Determinanten identisch sind, folgt also:

$$v(1) = - \frac{m_2}{m_1} v(2). \quad (3, 14a)$$

Zweitens subtrahieren wir in derselben Determinante das m_1/m_2 -fache der ersten und dritten Spalte von der zweiten:

$$C^{14} - \frac{m_1}{m_2} D^{22} - \frac{m_1}{m_2} C^{24} = -C^{12},$$

$$D^{11} - \frac{m_1}{m_2} C^{14} - \frac{m_1}{m_2} C^{12} = -C^{13},$$

$$C^{12} - \frac{m_1}{m_2} C^{24} - \frac{m_1}{m_2} D^{22} = -C^{14}.$$

Die Spalte stimmt jetzt mit der zweiten Spalte der zu $v(3)$ gehörigen Determinante überein. Man liest also ab:

$$v(1) = v(3). \quad (3, 14b)$$

Addiert man letztlich die erste Spalte und das m_2/m_1 -fache der zweiten Spalte zur dritten, so wird

$$\begin{aligned} D^{11} &= C^{11} + m_1 \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} (C^{12} + C^{14}) = -C^{13} + \frac{m_1}{m_2} (C^{12} + C^{14}), \\ D^{22} &= C^{22} + m_2 \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} (C^{12} + C^{14}) = -C^{24} + \frac{m_2}{m_1} (C^{12} + C^{14}). \end{aligned} \quad (3, 13)$$

Dabei ist wieder von (3, 2) Gebrauch gemacht worden.

Um Beziehungen zwischen den $v(k)$ zu finden, formen wir die zu $v(1)$ gehörige Determinante auf folgende Weise um:

Wir addieren erstens das $-m_2/m_1$ -fache der zweiten Spalte und die dritte Spalte zur ersten:

$$D^{22} - \frac{m_2}{m_1} C^{14} + C^{24} = \frac{m_2}{m_1} C^{12},$$

$$C^{14} - \frac{m_2}{m_1} D^{11} + C^{12} = \frac{m_2}{m_1} C^{13},$$

aus der letzteren:

$$C^{24} + D^{22} - \frac{m_2}{m_1} C^{14} = \frac{m_2}{m_1} C^{12},$$

$$C^{12} + C^{14} - \frac{m_2}{m_1} D^{11} = \frac{m_2}{m_1} C^{13},$$

$$D^{22} + C^{24} - \frac{m_2}{m_1} C^{12} = \frac{m_2}{m_1} C^{14},$$

d. h. das m_2/m_1 -fache der dritten Spalte in der Determinante von $v(4)$, so daß folgt:

$$v(1) = - \frac{m_2}{m_1} v(4). \quad (3, 14c)$$

Als Vektorbeziehung geschrieben, gilt also zusammengefaßt:

$$\mathbf{v}(1) = \mathbf{v}(3) = -m_2/m_1 \mathbf{v}(2) = -m_2/m_1 \mathbf{v}(4). \quad (3, 14)$$

Bei den durch (3, 8) gegebenen Frequenzen schwingen also die je zwei aus denselben Atomen gebildeten Teilgitter starr miteinander und mit Amplituden, die sich umgekehrt proportional zu den Massen verhalten, gegen die beiden Gitter der anderen Teilchenart.

Die zu den Frequenzen (3, 10) gehörigen Polarisationsvektoren durch Ausrechnung der Unterdeterminanten zu bestimmen, ist etwas langwieriger. Hier benutzt man besser einen etwas anderen Beweisgang¹⁷: In Gl. (3, 11) addieren wir die dritte Zeile zur ersten, die vierte zur zweiten. Die beiden ersten Zeilen lauten dann (die unteren Indizes sind dabei wieder hinzuzudenken):

$$\begin{aligned} (C^{11} + C^{13} - m_1 \omega^2)(v(1) + v(3)) \\ + (C^{12} + C^{14})(v(2) + v(4)) = 0, \\ (C^{12} + C^{14})(v(1) + v(3)) \\ + (C^{22} + C^{24} - m_2 \omega^2)(v(2) + v(4)) = 0 \end{aligned} \quad (3, 15)$$

Die Determinante des Gleichungssystems stimmt offensichtlich mit (3, 5a) überein. Sie ist $\neq 0$, da ja gerade die Lösungen von (3, 5b), also nicht von (3, 5a), vorliegen. Also existiert in (3, 15) nur die triviale Lösung, d. h.

$$v(1) = -v(3) \text{ und } v(2) = -v(4). \quad (3, 16a)$$

$$\frac{v(1)}{v(2)} = \frac{m_1(C^{22} - C^{24}) - m_2(C^{11} - C^{13}) \mp \sqrt{[m_1(C^{22} - C^{24}) - m_2(C^{11} - C^{13})]^2 + 4 m_1 m_2 (C^{12} - C^{14})^2}}{2 m_1 (C^{14} - C^{12})}. \quad (3, 16c)$$

Als Vektorbeziehung geschrieben, gilt also insgesamt beim Vorliegen der Frequenzen (3, 10):

$$\mathbf{v}(1) = -\mathbf{v}(3) = C \cdot \mathbf{v}(2) = -C \cdot \mathbf{v}(4), \quad (3, 16)$$

wobei C Diagonalform hat mit den Diagonalgliedern:

Wir haben somit das Ergebnis:

Beim Vorliegen der Frequenzen (3, 10) schwingen die Atome der je zwei mit gleichen Atomen besetzten Teilgitter mit entgegengesetzt gleicher Amplitude gegeneinander. Wegen der gleichen Ladungen verschwinden daher die Dipolmomente

$$e_1 v(1) + e_1 v(3) \text{ und } e_2 v(2) + e_2 v(4), \quad (3, 17)$$

d. h. auch das Gesamtdipolmoment ist gleich Null. Da aber mit den Schwingungen verknüpfte Dipolmomente die Ursache für das Auftreten der Ultraschwingungsspektren sind, bedeutet dieses, daß die Schwingungen mit den Frequenzen (3, 10) ultrarot-inaktiv sind¹⁸.

Alle bisher berechneten Amplitudenverhältnisse waren von den $C^{kk'}$ und damit von den Kopplungsparametern unabhängig. Bildet man aber jetzt die Verhältnisse der zu den Frequenzen (3, 10) gehörigen Schwingungsamplituden von ungleichen Atomen, etwa von $v(1)$ und $v(2)$, so gilt das nicht mehr. Setzt man nämlich (3, 16a) z. B. in die zweite Gleichung von (3, 11) ein, so folgt:

$$(C^{12} - C^{14}) v(1) + (C^{22} - C^{24} - m_2 \omega_a^2) v(2) = 0$$

oder

$$\frac{v(1)}{v(2)} = \frac{C^{22} - C^{24} - m_2 \omega_a^2}{C^{14} - C^{12}}. \quad (3, 16b)$$

Setzt man noch ω_a nach (3, 10) ein, so lautet dieses Verhältnis explizit:

$$C_a \equiv \frac{C_a^{22} - C_a^{24} - m_2 \omega_a^2}{C_a^{14} - C_a^{12}} [\omega_a \text{ nach (3, 10)}].$$

Herrn Prof. Dr. W. FRANZ bin ich für die Anregung zu der Arbeit und ihre stetige Förderung zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

daß das Auftreten eines mit den Schwingungen verknüpften elektrischen Feldes zu Abweichungen hiervon führt.

¹⁷ Auf ähnliche Weise hätte man allerdings auch (3, 14) beweisen können.

¹⁸ Bereits 1930 wurde von SCHAEFER und MATOSI¹⁹ aus einer Arbeit von BRESTER²⁰ gefolgert, in welcher Richtung die Grenzschwingungen polarisiert sind und wie viele ultrarotaktiv sind. Die oben erhaltenen Ergebnisse stimmen mit diesen überein. Wir werden jedoch im zweiten Teil sehen,

¹⁹ CL. SCHAEFER u. FR. MATOSI, Das Ultrarote Spektrum, Springer-Verlag, Berlin 1930, S. 310 f.

²⁰ C. J. BRESTER, Kristallsymmetrie und Reststrahlen, Z. Phys. **24**, 324 [1924].