

Über die Gitterschwingungen in Kristallen mit Wurtzitstruktur*

II. Einfluß der Coulomb-Kräfte auf die Grenzschrwingungen

Von LUDWIG MERTEN **

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Münster (Westf.)
(Z. Naturforschg. 15 a, 626–633 [1960]; eingegangen am 23. März 1960)

Die im Teil I abgeleiteten Formeln (L. MERTEN, Z. Naturforschg. 15 a, 512 [1960]; s. a. Berichtigung auf S. 650) genügen nicht, um auch den Einfluß der weitreichenden COULOMB-Kräfte voll zu erfassen. Ihr zusätzlicher Einfluß auf die Grenzschrwingungen wird daher im vorliegenden zweiten Teil näher untersucht.

Dabei zeigt sich, daß die vier ¹ ultrarot-inaktiven optischen Grenzschrwingungen in ihrer Form nicht beeinflusst werden. Nur ihre Frequenzen ändern sich etwas. Die drei ^{1a} restlichen, mit einem Dipolmoment verbundenen optischen Grenzschrwingungen werden dagegen durch die COULOMB-Kräfte auch in ihrer Form verändert. Bei zweien von ihnen werden die Frequenzen richtungsabhängig. Die Polarisationsvektoren dieser beiden Schwingungen sind, von den ausgezeichneten Richtungen abgesehen, weder rein transversal noch rein longitudinal. Die weitere, in ihrer Frequenz richtungsunabhängige Schwingung ist dagegen immer streng transversal.

4. Einfluß der Coulomb-Kräfte auf die Grenzschrwingungen

Beim Wurtzitgitter sind aus dem gleichen Grunde wie beim Zinkblendegitter neben den homöopolaren Bindungskräften COULOMB-Kräfte wirksam. Diese wurden in Teil I außer acht gelassen, erstens, weil sie im allgemeinen die Gitterschwingungen in Kristallen mit Wurtzitstruktur weniger beeinflussen als die homöopolaren Bindungskräfte, zweitens, weil man sich bei ihrer Behandlung wegen des langsamen Abfalls der COULOMB-Kräfte nicht auf nahe Nachbarn beschränken darf und deshalb zu ihrer Behandlung eine besondere mathematische Methodik (z. B. Methode der EWALDSchen Summen) benötigt. Da aber gerade durch die COULOMB-Kräfte, genauer durch das von ihnen erzeugte makroskopische Feld, neue charakteristische Eigenschaften der Gitterschwingungen auftreten, soll ihr Einfluß speziell auf die optischen Grenzschrwingungen ($\mathbf{q} \rightarrow 0$) im folgenden näher untersucht werden. Dabei setzen wir voraus, daß die Ladungen näherungsweise wie im Atomkern lokalisierte Punktladungen behandelt werden dürfen. Außerdem rechnen wir elektrostatisch, vernachlässigen also Retardierungseffekte.

Die Kopplungsdyaden für COULOMB-Kräfte haben

* Diese Arbeit stützt sich auf den zweiten Teil der Dissertation des Verf., Münster 1959.

** Jetzige Anschrift: OSRAM-Studiengesellschaft, Augsburg.

¹ Ohne Berücksichtigung der Entartung sind es sechs.

^{1a} Da die Entartung bei den ultrarot-aktiven Schwingungen durch den Einfluß der COULOMB-Kräfte mit Ausnahme für die Kristallhauptrichtungen aufgehoben wird, haben wir jetzt wieder von drei statt, wie im ersten Teil, von zwei ultrarot-aktiven Grenzschrwingungen zu sprechen.

$$\text{die Gestalt: } \varphi \left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ k & k' \end{smallmatrix} \right) = e_k e_{k'} \left(\frac{I}{R^3} - 3 \frac{RR}{R^5} \right) \quad (4, 1)$$

(e_k : effektive Ladung),

wobei $\mathbf{R} \equiv \mathbf{r} \left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ k & k' \end{smallmatrix} \right)$ und $R \equiv |\mathbf{R}|$ (s. Anm. ²).

Die Koeffizienten $C \left(\begin{smallmatrix} q \\ k k' \end{smallmatrix} \right)$ für COULOMB-Kräfte [siehe Gl. (2, 1b)] lassen sich mit Hilfe der EWALDSchen Methode auf die Form bringen:

$$C \left(\begin{smallmatrix} q \\ k k' \end{smallmatrix} \right) = \frac{4 \pi e_k e_{k'}}{v_a} \frac{\mathbf{q} \mathbf{q}}{q^2} + B \left(\begin{smallmatrix} q \\ k k' \end{smallmatrix} \right). \quad (4, 2)$$

Läßt man $\mathbf{q} \rightarrow 0$ gehen, so hängt der Grenzwert der Dyade $\frac{\mathbf{q} \mathbf{q}}{q^2}$ offensichtlich von der Normalenrichtung ab, in der der Grenzübergang vollzogen wird. Die Dyaden $B^{kk'} \equiv \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} B \left(\begin{smallmatrix} q \\ k k' \end{smallmatrix} \right)$ existieren dagegen eindeutig; sie gehorchen denselben Symmetriegesetzen wie die im ersten Teil behandelten Dyaden $C^{kk'} \equiv \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} C \left(\begin{smallmatrix} q \\ k k' \end{smallmatrix} \right)$ für nicht-COULOMBSche Kräfte ⁵.

Die Unstetigkeit des ersten Terms bei $\mathbf{q} = 0$ ist die Folge des langsamen Abfalls der COULOMB-Kräfte mit der Entfernung. Dieser Term hängt eng mit dem durch die Schwingungen erzeugten makroskopischen Feld zusammen.

Da wir hier keine numerischen Rechnungen durchführen, ist die explizite Gestalt der Dyaden $B \left(\begin{smallmatrix} q \\ k k' \end{smallmatrix} \right)$ für das Folgende von geringem Interesse. Trotzdem sei sie der Vollständigkeit halber hier angegeben: Sofern $k \neq k'$,

² Zum Beweise dieser und der folgenden Gleichungen siehe etwa Anm. ^{3, 4}.

³ M. BORN u. K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford, Clarendon Press 1954.

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

⁵ Der Index N ist gegenüber dem ersten Teil hinzugefügt, weil die Gesamtsumme $C \left(\begin{smallmatrix} q \\ k k' \end{smallmatrix} \right) + C_N \left(\begin{smallmatrix} q \\ k k' \end{smallmatrix} \right) = C_C \left(\begin{smallmatrix} q \\ k k' \end{smallmatrix} \right)$ weiterhin ohne Index geschrieben werden soll.



gilt zunächst streng:

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

Hierin bedeuten:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r} \partial \mathbf{r}} H(|\mathbf{r}|), \text{ wobei } H(|\mathbf{r}|) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{|\mathbf{r}|} \int_0^\infty e^{-t^2} dt; \quad G(x) \equiv \frac{e^{-x}}{x};$$

$$\mathbf{q}(h) \equiv 2\pi \mathbf{y}(h), \text{ wobei } \mathbf{y}(h) = h_1 \mathbf{b}^1 + h_2 \mathbf{b}^2 + h_3 \mathbf{b}^3$$

ein Gittervektor des reziproken Gitters ist. Bei der Summe über h bedeutet der Strich am Summenzeichen Ausschluß des Termes $h=0$. R ist eine prinzipiell beliebig wählbare Abschneidegrenze, die jedoch für numerische Rechnungen nur innerhalb sehr enger Grenzen, d. h. in der Größenordnung der reziproken Gitterkonstante zu wählen ist. [Man vermeide Verwechslungen mit R in Formel (4, 1).]

Im Falle $k=k'$ wird die Berechnung im allgemeinen dadurch schwieriger, daß die Kopplungsdyaaden $\varphi(\mathbf{0}_{kk})$ nicht formal nach (4, 1) (dieser Ausdruck würde dabei wegen $\mathbf{R}=\mathbf{r}(\mathbf{0}_{kk})=0$ auch singulär werden), sondern nach (2, 6a) zu berechnen sind:

$$\varphi(\mathbf{0}_{kk}) = - \sum_{l \neq k'} \varphi(\mathbf{l}_{kk'}). \quad (4, 3a)$$

Es läßt sich jedoch zeigen, daß — sofern man den Term mit $\varphi(\mathbf{0}_{kk'})$ ausschließt — (4, 3) auch für $k=k'$ gilt, wenn man nur in der Summe über l beim Gliede $l=0$

$$\mathcal{H}^0 = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} I$$

setzt. (Beim formalen Einsetzen von $\mathbf{r}(\mathbf{0}_{kk})=0$ in \mathcal{H} würde auch \mathcal{H} singulär.) Beim Zinkblendegitter hat man damit schon den strengen Ausdruck $B(\mathbf{q}_{kk})$, da $\varphi(\mathbf{0}_{kk})$ verschwindet (vgl. Anm. 4, S. 1068). Beim Wurtzitgitter verschwindet $\varphi(\mathbf{0}_{kk})$ zwar nicht streng, wohl aber auf der rechten Seite von (4, 3a) die Summen über die ersten und zweiten Nachbarn. [Der Nachweis läßt sich leicht mit den Abstandsvektoren aus Tab. 2 unter Benutzung von (4, 1) durchführen.] Da diese den Hauptbeitrag zur Gesamtsumme liefern, darf man auch hier annehmen:

$$\varphi(\mathbf{0}_{kk}) \approx 0.$$

Für eine strenge Rechnung müßte man allerdings die Dyaden $\varphi(\mathbf{0}_{kk})$ nach (4, 3a) gesondert berechnen und in $B(\mathbf{q}_{kk})$ berücksichtigen.

Da der Kristall im ganzen ungeladen ist und folglich $\sum_{k=1}^4 e_k = 0$ gilt, dürfen wir wegen $e_1 = e_3$, $e_2 = e_4$ setzen:

$$e_1 = e_3 = e, \quad e_2 = e_4 = -e. \quad (4, 4)$$

Benutzen wir noch die Abkürzung ($\bar{\mathbf{q}}$ ist für eine feste Richtung zu nehmen)

$$T \equiv \lim_{\bar{\mathbf{q}} \rightarrow 0} \frac{4\pi e^2}{v_a} \frac{\mathbf{q}\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|^2} = \lim_{\bar{\mathbf{q}} \rightarrow 0} \frac{4\pi e^2}{v_a} \mathbf{n}\mathbf{n}, \quad (4, 5)$$

[$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|} = (\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3)$ ist der Normaleneinheitsvektor; für die Komponenten $T_{\alpha\beta}$ gilt offensichtlich:

$$\begin{aligned} T_{\alpha\beta} &= T_{\beta\alpha}, \quad T_{\alpha\beta} T_{\gamma\alpha} = T_{\alpha\delta} T_{\gamma\beta}, \quad (a) \\ T_{11} + T_{22} + T_{33} &= 4\pi e^2/v_a \quad (b) \end{aligned} \quad (4, 6)$$

so erhält (4, 2) in der Grenze $\mathbf{q} \rightarrow 0$ die Gestalt:

$$\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} C_C(\mathbf{q}_{kk'}) \equiv (-1)^{k+k'} T + B^{kk'}, \quad (4, 7a)$$

und für die Gesamtsumme $C(\mathbf{q}_{kk'})$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} \tilde{C}^{kk'}(\mathbf{n}) &\equiv \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} C(\mathbf{q}_{kk'}) = (-1)^{k+k'} T + C^{kk'} + B^{kk'} \\ &= (-1)^{k+k'} T + A^{kk'}. \end{aligned} \quad (4, 7b)$$

Wegen des ersten Gliedes ist der Grenzwert $\tilde{C}^{kk'}(\mathbf{n})$ in (4, 7b) ⁶ ebenfalls richtungsabhängig. — Der richtungsunabhängige Anteil ist mit $A^{kk'} = C^{kk'} + B^{kk'}$ abgekürzt.

Damit ergibt sich als Schwingungsgleichungssystem für die Grenzschnwingungen:

$$\begin{aligned} (A^{11} + T - m_1 \omega^2 I) \cdot \mathbf{v}(1) + (A^{12} - T) \cdot \mathbf{v}(2) + (A^{13} + T) \cdot \mathbf{v}(3) + (A^{14} - T) \cdot \mathbf{v}(4) &= 0, \\ (A^{21} - T) \cdot \mathbf{v}(1) + (A^{22} + T - m_2 \omega^2 I) \cdot \mathbf{v}(2) + (A^{23} - T) \cdot \mathbf{v}(3) + (A^{24} + T) \cdot \mathbf{v}(4) &= 0, \\ (A^{31} + T) \cdot \mathbf{v}(1) + (A^{32} - T) \cdot \mathbf{v}(2) + (A^{33} + T - m_1 \omega^2 I) \cdot \mathbf{v}(3) + (A^{34} - T) \cdot \mathbf{v}(4) &= 0, \\ (A^{41} - T) \cdot \mathbf{v}(1) + (A^{42} + T) \cdot \mathbf{v}(2) + (A^{43} - T) \cdot \mathbf{v}(3) + (A^{44} + T - m_2 \omega^2 I) \cdot \mathbf{v}(4) &= 0. \end{aligned} \quad (4, 8)$$

⁶ Die Richtungsabhängigkeit ist dabei durch den Normalenvektor \mathbf{n} als Argument angedeutet.

Nutzt man hierin die auch für die Koeffizienten $A^{kk'}$ gültigen Beziehungen (3, 3a) und (3, 3b), S. 519, 520, aus, so nimmt das Koeffizientenschema die vereinfachende Form an:

$$\begin{pmatrix} A^{11}+T-m_1\omega^2 I & A^{12}-T & A^{13}+T & A^{14}-T \\ A^{12}-T & A^{22}+T-m_2\omega^2 I & A^{14}-T & A^{24}+T \\ A^{13}+T & A^{14}-T & A^{11}+T-m_1\omega^2 I & A^{12}-T \\ A^{14}-T & A^{24}+T & A^{12}-T & A^{22}+T-m_2\omega^2 I \end{pmatrix}. \quad (4, 8a)$$

Im Gegensatz zu (3, 4) haben die Koeffizienten wegen des Terms T keine Diagonalform mehr. Die drei Gleichungssysteme (3, 11) werden daher durch die COULOMB-Kräfte wieder miteinander gekoppelt.

Zunächst seien wieder die Eigenfrequenzen ω berechnet. Sie ergeben sich aus der zu (4, 8) gehörigen Säkulargleichung:

$$\begin{vmatrix} \tilde{C}^{11}-m_1\omega^2 I & \tilde{C}^{12} & \tilde{C}^{13} & \tilde{C}^{14} \\ \tilde{C}^{12} & \tilde{C}^{22}-m_2\omega^2 I & \tilde{C}^{14} & \tilde{C}^{24} \\ \tilde{C}^{13} & \tilde{C}^{14} & \tilde{C}^{11}-m_1\omega^2 I & \tilde{C}^{12} \\ \tilde{C}^{14} & \tilde{C}^{24} & \tilde{C}^{12} & \tilde{C}^{22}-m_2\omega^2 I \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A^{11}+T-m_1\omega^2 I & A^{12}-T & A^{13}+T & A^{14}-T \\ A^{12}-T & A^{22}+T-m_2\omega^2 I & A^{14}-T & A^{24}+T \\ A^{13}+T & A^{14}-T & A^{11}+T-m_1\omega^2 I & A^{12}-T \\ A^{14}-T & A^{24}+T & A^{12}-T & A^{22}+T-m_2\omega^2 I \end{vmatrix} = 0. \quad (4, 9)$$

Zur Ausrechnung läßt sich die Determinante zunächst genau wie früher (vgl. S. 520) in ein Produkt zweier sechsreihiger Determinanten umwandeln, d. h. die Säkulargleichung sich in die beiden Gleichungen aufspalten:

$$\begin{vmatrix} \tilde{C}^{11}+\tilde{C}^{13}-m_1\omega^2 I & \tilde{C}^{12}+\tilde{C}^{14} \\ \tilde{C}^{12}+\tilde{C}^{14} & \tilde{C}^{22}+\tilde{C}^{24}-m_2\omega^2 I \end{vmatrix} = 0, \quad (4, 9a)$$

$$\begin{vmatrix} \tilde{C}^{11}-\tilde{C}^{13}-m_1\omega^2 I & \tilde{C}^{12}-\tilde{C}^{14} \\ \tilde{C}^{12}-\tilde{C}^{14} & \tilde{C}^{22}-\tilde{C}^{24}-m_2\omega^2 I \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A^{11}-A^{13}-m_1\omega^2 I & A^{12}-A^{14} \\ A^{12}-A^{14} & A^{22}-A^{24}-m_2\omega^2 I \end{vmatrix} = 0. \quad (4, 9b)$$

In der zweiten Gleichung durften die $\tilde{C}^{kk'}$ durch die $A^{kk'}$ ersetzt werden, weil sich die Matrizen T in der Differenz herausheben. Da die $A^{kk'}$ Diagonalform besitzen, lassen sich die Lösungen in derselben Weise wie früher gewinnen. Man hat in (3, 10) nur die $C^{kk'}$ durch die $A^{kk'}$ zu ersetzen:

$$\begin{aligned} \omega_\alpha^2 &= \frac{1}{2m_1}(A_\alpha^{11}-A_\alpha^{13}) + \frac{1}{2m_2}(A_\alpha^{22}-A_\alpha^{24}) \pm & (a) \quad \text{für } \alpha=1, \\ & & \alpha=2, \\ & \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2m_1}(A_\alpha^{11}-A_\alpha^{13}) - \frac{1}{2m_2}(A_\alpha^{22}-A_\alpha^{24})\right)^2 + \frac{1}{m_1m_2}(A_\alpha^{12}-A_\alpha^{14})^2} & (b) \quad \text{für } \alpha=3. \end{aligned} \quad (4, 10)$$

Wegen $A_1^{kk'} = A_2^{kk'}$ stimmen ω_1 und ω_2 wieder überein. Bei den Frequenzen (4, 10) besteht die durch die COULOMB-Kräfte bedingte Änderung allein darin, daß zu den Größen $C^{kk'}$ noch COULOMB-Terme $B^{kk'}$ zu addieren sind, die sich genau wie jene verhalten.

Die Determinante in (4, 9a) läßt sich nicht so einfach ausrechnen wie früher diejenige in (3, 5a), weil sie jetzt auch noch die Matrizen T enthält. Zunächst läßt sie sich jedoch wie dort weiter vereinfachen. Die Addition der zweiten Spalte zur ersten liefert:

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

Indem man weiter das m_2/m_1 -fache der ersten Zeile von der zweiten subtrahiert, kann man aufspalten:

$$\begin{aligned} & \left| -m_1\omega^2 I \right| \cdot \left| -\frac{m_1+m_2}{m_1}(A^{12}+A^{14}) \right. \\ & \left. + 2\frac{m_1+m_2}{m_1}T - m_2\omega^2 I \right| = 0. \end{aligned}$$

Der erste Faktor liefert wieder die drei Grenzfrequenzen der akustischen Schwingungen:

$$\omega_{ak} = 0. \quad (4, 11)$$

Nach Multiplikation mit $m_1/2(m_1+m_2)$ bleibt noch zu lösen:

$$\left| -\frac{1}{2}(A^{12}+A^{14}) + T - \frac{m_1m_2}{2(m_1+m_2)}\omega^2 I \right| = 0$$

oder unter Benutzung der Abkürzung

$$A_\alpha \equiv -\frac{1}{2}\left[A_\alpha^{12}+A_\alpha^{14}+\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\omega^2\right] \quad (A_1=A_2) \quad (4, 12a)$$

ausführlich geschrieben (s. Anm. 7):

⁷ Die hieraus berechneten Frequenzen und die weiter unten angegebenen Polarisationsvektoren gehören, wie man durch Vergleich sieht, zu den drei optischen Eigenschwingungen, die in Anm. ⁸ phänomenologisch behandelt wurden. Die dortigen Formeln sind allerdings umfassender, weil sie nicht wie hier an ein spezielles Modell der Bindungskräfte geknüpft sind und u. a. durch Ionenpolarisation verursachte Effekte implizit enthalten.

⁸ L. MERTEN, Z. Naturforsch. 15 a, 47 [1960].

$$\begin{vmatrix} A_1+T_{11} & T_{12} & T_{31} \\ T_{12} & A_1+T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{23} & A_1+T_{33} \end{vmatrix} = 0. \quad (4, 12) \quad (4, 6), \text{ so ergibt sich:}$$

$$A_1^2 A_3 + A_1^2 T_{33} + A_1 A_3 (T_{11} + T_{22}) = 0. \quad (4, 13)$$

Entwickelt man die Determinante und beachtet dabei

Als erste Lösung liest man hieraus ab:

$$A_1 = -\frac{1}{2} \left[A_1^{12} + A_1^{14} + \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \omega^2 \right] = 0, \quad (4, 14')$$

$$\omega_1^2 = -\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} (A_1^{12} + A_1^{14}) = -\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} (C^{12} + B^{12} + C^{14} + B^{14}). \quad (4, 14)$$

Führt man nun die Abkürzungen $A'_\alpha \equiv A_\alpha^{12} + A_\alpha^{14}$ und $\omega'^2 \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \omega^2$ ein, so nimmt der Rest der Gl.

(4, 13) die Form an:

$$A_1 A_3 + A_1 T_{33} + A_3 (T_{11} + T_{22}) = 0, \quad (4, 15')$$

$$\frac{1}{4} (A_1' + \omega'^2) (A_3' + \omega'^2) - \frac{1}{2} (A_1' + \omega'^2) T_{33} - \frac{1}{2} (A_3' + \omega'^2) (T_{11} + T_{22}) = 0,$$

$$\omega'^4 + [(A_1' + A_3') - 2(T_{11} + T_{22} + T_{33})] \omega'^2 + A_1' A_3' - 2(A_1' T_{33} + A_3' (T_{11} + T_{22})) = 0,$$

$$\omega'^4 + \left(A_1' + A_3' - \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right) \omega'^2 + A_3' \left(A_1' - \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right) - 2(A_1' - A_3') T_{33} = 0,$$

wobei in der letzten Gleichung (4, 6b) benutzt wurde.

Als Lösung folgt hieraus:

$$\omega_{2,3}^2 = \frac{1}{2} \left(-A_1' - A_3' + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right) \mp \sqrt{\frac{1}{4} \left(-A_1' - A_3' + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right)^2 + A_3' \left(-A_1' + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right) + 2(A_1' - A_3') T_{33}},$$

$$\omega_{2,3}^2 = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \left[\frac{1}{2} \left(-A_1' - A_3' + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right) \mp \frac{1}{2} \sqrt{\left(-A_1' + A_3' + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right)^2 + 4 \cdot \frac{8\pi}{v_a} e^2 (A_1' - A_3') n_3^2} \right] \quad (4, 15)$$

$$\text{mit } A_1' = A_1^{12} + A_1^{14} \text{ und } A_3' = A_3^{12} + A_3^{14}.$$

Dabei gehöre ω_2 zur Lösung mit negativem [bzw. im weiter unten behandelten Fall (Ib) mit positivem], ω_3 zur Lösung mit positivem [bzw. im Fall (Ib) mit negativem] Wurzelvorzeichen. Wegen des Faktors n_3^2 sind diese Frequenzen im Gegensatz zu (4, 14) richtungsabhängig.

Wir haben also das Ergebnis: Bei Einbeziehung der COULOMB-Kräfte werden zwei der Grenzfrequenzen richtungsabhängig. Bei der näheren Diskussion der Richtungsabhängigkeit sind dabei zwei Fälle zu unterscheiden, die durch

$$\frac{8\pi}{v_a} e^2 < |A_1' - A_3'| \text{ und } \frac{8\pi}{v_a} e^2 > |A_1' - A_3'|$$

charakterisiert sind (s. Anm. 9):

Fall I: $\frac{8\pi}{v_a} e^2 < |A_1' - A_3'|$, d. h. große Anisotropie der Bindungskräfte im Vergleich zur Größe der effektiven Ionenladungen.

(Ia) Wir nehmen zunächst an, daß $A_1' - A_3'$ positiv ist. Dann werden die Frequenzen in den ausgezeichneten Richtungen gegeben durch*:

a) Normalenvektor senkrecht zur Drehachse: $n_3 = 0$.

$$\omega_{2,3}^2 = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \left[\frac{1}{2} \left(-A_1' - A_3' + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right) \mp \frac{1}{2} \left(A_1' - A_3' - \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right) \right],$$

$$\omega_{2,a}^2 = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \left(-A_1' + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right) = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \left(-A_1^{12} - A_1^{14} + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right), \quad (a) \quad (4, 16a)$$

$$\omega_{3,a}^2 = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} (-A_3') = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} (-A_3^{12} - A_3^{14}). \quad (b)$$

* Um allgemein zu sein, soll bei der Diskussion keine Rücksicht darauf genommen werden, welche Fälle bei Kristallen mit Wurtzitstruktur wirklich auftreten. Die für die Grenzfrequenzen erhaltenen Ergebnisse lassen sich auch weitgehend auf andere zweiatomige polare einachsige Kristalle übertragen. Vergleiche auch Anm. 10 auf Seite 631.

* In diesem Falle wäre es übersichtlicher, den ersten Summanden im Radikanden von (4,15) in der Form $(A_1' - A_3' - \frac{8\pi}{v_a} e^2)^2$ zu schreiben.

$\beta)$ Normalenvektor parallel zur Drehachse: $n_3 = 1$.

$$\omega_{2,3}^2 = \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} \left[\frac{1}{2} \left(-A_1' - A_3' + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right) \mp \frac{1}{2} \left(A_1' - A_3' + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right) \right],$$

$$\omega_{2,1}^2 = \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} (-A_1') = \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} (-A_1^{12} - A_1^{14}), \quad (a) \quad (4, 16\beta)$$

$$\omega_{3,1}^2 = \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} \left(-A_3' + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right) = \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} \left(-A_3^{12} - A_3^{14} + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right). \quad (b)$$

(Ib) Nehmen wir jetzt an, daß $A_3' - A_1'$ positiv ist, so erhält man die gleichen Ergebnisse, wenn man jetzt nur, wie oben angedeutet, die Lösung mit dem positiven Wurzelsymbol als ω_2 , die mit dem negativen als ω_3 bezeichnet.

Die Lösung ω_2 läßt sich in beiden Fällen als Erweiterung der Lösung ω_2 in (3, 8a), S. 520, die Lösung ω_3 als Erweiterung der Lösung ω_3 in (3, 8b) auffassen. Wie man durch Vergleich mit den Schwingungen in kubischen Kristallen unmittelbar erkennt und wie wir weiter unten bei der Ausrechnung der Polarisationsvektoren explizit zeigen werden, sind die Schwingungen auch jetzt in den ausgezeichneten Richtungen streng transversal (ω_{21} und ω_{30}) bzw. streng longitudinal (ω_{20} und ω_{31}). Wenn man von der einen ausgezeichneten Normalenrichtung kontinuierlich in die andere übergeht, geht wie früher die transversale Schwingung der einen ausgezeich-

neten Normalenrichtung in die longitudinale der anderen über. Dabei ändern sich aber gegenüber früher die Frequenzen, und auch die Polarisationsvektoren (vgl. weiter unten) liegen für die Zwischenrichtungen nicht mehr genau in den ausgezeichneten Richtungen. Da die berechneten Frequenzen für die ausgezeichneten Normalenrichtungen die obere bzw. untere Grenze der bei Änderung der Normalenrichtungen überstrichenen Frequenzintervalle darstellen, ergibt sich für beide Zweige eine Intervallbreite

$$\Delta(\omega^2) = \omega_{2,0}^2 - \omega_{2,1}^2 = \omega_{3,1}^2 - \omega_{3,0}^2 = \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} \frac{8\pi}{v_a} e^2. \quad (4, 16c)$$

Fall II: $\frac{8\pi}{v_a} e^2 > |A_1' - A_3'|$, d. h. geringe Anisotropie der Bindungskräfte im Vergleich zur Größe der effektiven Ionenladungen.

In diesem Falle werden die Frequenzen für die ausgezeichneten Richtungen gegeben durch:

$\alpha)$ Normalenvektor senkrecht zur Drehachse: $n_3 = 0$.

$$\omega_{2,3}^2 = \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} \left[\frac{1}{2} \left(-A_1' - A_3' + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right) \mp \frac{1}{2} \left(-A_1' + A_3' + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right) \right],$$

$$\omega_{2,0}^2 = \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} (-A_3') = \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} (-A_3^{12} - A_3^{14}), \quad (a) \quad (4, 17a)$$

$$\omega_{3,0}^2 = \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} \left(-A_1' + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right) = \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} \left(-A_1^{12} - A_1^{14} + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right). \quad (b)$$

$\beta)$ Normalenvektor parallel zur Drehachse: $n_3 = 1$.

$$\omega_{2,3}^2 = \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} \left[\frac{1}{2} \left(-A_1' - A_3' + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right) \mp \frac{1}{2} \left(A_1' - A_3' + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right) \right],$$

$$\omega_{2,1}^2 = \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} (-A_1') = \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} (-A_1^{12} - A_1^{14}), \quad (a) \quad (4, 17\beta)$$

$$\omega_{3,1}^2 = \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} \left(-A_3' + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right) = \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} \left(-A_3^{12} - A_3^{14} + \frac{8\pi}{v_a} e^2 \right). \quad (b)$$

Auch für diesen Fall sind die Schwingungen in den ausgezeichneten Richtungen rein transversal (ω_{20} und ω_{21}) oder rein longitudinal (ω_{30} und ω_{31}). Beim kontinuierlichen Übergang von der einen Normalenrichtung zur anderen geht jetzt aber die transversale Schwingung der einen Richtung in die transversale der anderen, ebenso die longitudinale der einen in die longitudinale der anderen über. Die Lösungen lassen sich hier nicht mehr sinnvoll als verbesserte Lösungen ω_2 , ω_3 in (3, 8a) bzw. (3, 8b) auffassen. Sieht man nämlich von dem unwesentlichen Unterschied zwischen $A^{kk'}$ und $C^{kk'}$ ab, so sind z. B. jetzt beide Frequenzen ω_2 [aus (3, 8a)] und ω_3 [aus (3, 8b)] in dem neuen ω_2 als Spezialfälle enthalten (nämlich für die aus-

gezeichneten Richtungen), während ω_3 als höhere Frequenz keine der beiden Frequenzen als Spezialfälle enthält. Da die berechneten Frequenzen für die ausgezeichneten Normalenrichtungen wieder die obere bzw. untere Grenze der bei Änderung der Normalenrichtungen überstrichenen Frequenzintervalle darstellen, ergibt sich für beide Zweige eine Intervallbreite:

$$\Delta(\omega^2) = |\omega_{2_0}^2 - \omega_{2_1}^2| = |\omega_{3_0}^2 - \omega_{3_1}^2| = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} |A_1^{12} + A_1^{14} - A_3^{12} - A_3^{14}|. \quad (4, 17c)$$

Falls $\frac{8\pi e^2}{v_a} \gg |A_1' - A_3'|$ (s. Anm. ¹⁰), ist $A_1' - A_3'$ im Radikanden von (4, 15) zu vernachlässigen, und es folgt:

$$\begin{aligned} \omega_{2,3}^2 &= \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \left[\frac{1}{2} \left(-A_1' - A_3' + \frac{8\pi e^2}{v_a} \right) \mp \frac{1}{2} \frac{8\pi e^2}{v_a} \right] \\ \omega_2^2 &= \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \cdot \frac{-(A_1' + A_3')}{2}, \quad (a) \quad (4, 17') \\ \omega_3^2 &= \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \left(-\frac{A_1' + A_3'}{2} + \frac{8\pi e^2}{v_a} \right). \quad (b) \end{aligned}$$

Die Frequenzen werden dann richtungsunabhängig, und die zugehörigen Schwingungen sind, wie weiter unten gezeigt wird, für alle Richtungen praktisch transversal (ω_2) bzw. longitudinal (ω_3).

Schließlich sei noch die Frage aufgeworfen, ob es Fälle gibt, für die sich die beiden Bereiche berühren. Dies läßt sich sofort aus Gl. (4, 15) ablesen, da für die Berührungsstelle $\omega_2 = \omega_3$ sein, d. h. der Radikand verschwinden muß. Falls $A_1' - A_3' > 0$, ist dies aber offensichtlich nur möglich, wenn sowohl

$$A_1' - A_3' = \frac{8\pi e^2}{v_a} \quad \text{als auch} \quad n_3 = 0,$$

falls $A_1' - A_3' < 0$, wenn sowohl

$$A_3' - A_1' = \frac{8\pi e^2}{v_a} \quad \text{als auch} \quad n_3 = 1. \quad (4, 18)$$

Berührung tritt also genau im Übergangsfall $I \longleftrightarrow II$ auf, und zwar für die Normalenrichtung senkrecht ($n_3 = 0$) bzw. parallel zur Drehachse ($n_3 = 1$).

Wir wollen jetzt noch zeigen, welchen Einfluß die COULOMB-Kräfte auf die Polarisierung der Gitterschwingungen haben. Gegenüber der Berechnung der Polarisations(Amplituden-)vektoren im Teil I (Vernachlässigung der COULOMB-Kräfte) wird dies dadurch etwas schwieriger, daß wegen der Nicht-

diagonalität der (richtungsabhängigen) Dyaden T das System der Schwingungsgleichungen, wie erwähnt, nicht mehr in drei Teilsysteme zerfällt.

Die zu den Frequenzen (4, 10) gehörigen Polarisationsvektoren lassen sich jedoch auch hier schnell angeben. Man kann nämlich zeigen, daß T keinen Einfluß auf die Polarisierung hat. Dazu lassen wir in dem Schwingungsgleichungssystem (4, 8) zunächst die T fort. Es unterscheidet sich dann nur in den zusätzlichen Gliedern $B^{kk'}$ zu den $C^{kk'}$ von dem früheren [zerlegt = Gl. (3, 11), S. 521], in dem die COULOMB-Kräfte vernachlässigt waren; man hat also die dortigen $C^{kk'}$ durch $A^{kk'} = C^{kk'} + B^{kk'}$ zu ersetzen. Da die $B^{kk'}$ und damit die $A^{kk'}$ sich bezüglich ihrer Symmetrieeigenschaften wie die $C^{kk'}$ verhalten, insbesondere wieder nur aus Diagonalelementen bestehen, zerfällt das Gleichungssystem genau wie früher in drei Teilsysteme [siehe Gl. (3, 11)], und alle aus ihm folgenden Gleichungen lassen sich dadurch gewinnen, daß man in den entsprechenden, aus Gl. (3, 11) abgeleiteten Gleichungen $C^{kk'}$ durch $A^{kk'}$ ersetzt. U. a. behält also die Beziehung (3, 16) für die Polarisationsvektoren Gültigkeit:

$$\mathbf{v}(1) = -\mathbf{v}(3), \quad \mathbf{v}(2) = -\mathbf{v}(4). \quad (4, 19)$$

Dies ist nun trivialerweise auch eine Lösung der Gleichung

$$T \cdot \mathbf{v}(1) - T \cdot \mathbf{v}(2) + T \cdot \mathbf{v}(3) - T \cdot \mathbf{v}(4) = 0.$$

Addieren wir nun diese Zeile zur ersten und dritten des eben erwähnten unvollständigen Gleichungssystems mit den Koeffizienten $A_{kk'}$ und subtrahieren sie von der zweiten und vierten Zeile, so ergibt sich das vollständige Gleichungssystem (4, 8). Da aber Gl. (4, 19) Lösung der beiden Teilsysteme von (4, 8)

¹⁰ Während aus früheren Messungen des Ultrarotspektrums ($\text{ZnO}^{11,12}$, BeO^{13}) auf beträchtliche Anisotropien geschlossen wurde, liegt nach neueren Messungen bei den untersuchten Verbindungen für die transversalen Eigenschwingungen fast vollkommene Isotropie vor (ZnS^{13} , CdS^{13} , CdSe^{13} , ZnO^{14}). Demnach träfe wenigstens für die letztgenannten Verbindungen der hier besprochene Grenzfall zu. Wie in einem weiteren Teil gezeigt werden

soll, läßt sich dies auch aus dem atomistischen Aufbau des Wurtzitgitters verstehen.

¹¹ S. TOLKSDORF, Z. Phys. Chem. **132**, 161 [1928].

¹² J. STRONG, Phys. Rev. **33**, 1818 [1931].

¹³ A. MITSUISHI, H. YOSHINAGA u. S. FUJITA, J. Phys. Soc., Japan **13**, 1235 [1958].

¹⁴ R. J. COLLINS u. D. A. KLEINMAN, J. Phys. Chem. Solids **11**, 190 [1959].

ist, löst sie auch (4, 8) selbst, was wir zeigen wollten.

Die Polarisationsvektoren zu den Frequenzen (4, 14) und (4, 15) werden dagegen bezüglich ihrer Richtung stark von den COULOMB-Kräften beeinflusst. Zunächst

läßt sich zeigen, daß die Beziehung (3, 14)

$$\mathbf{v}(1) = \mathbf{v}(3) = -\frac{m_2}{m_1} \mathbf{v}(2) = -\frac{m_2}{m_1} \mathbf{v}(4) \quad (4, 20)$$

Gültigkeit behält.

Zum Beweis subtrahieren wir in (4, 8) die dritte Gleichung von der ersten und die vierte von der zweiten. Beachten wir dabei die spezielle Gestalt der Koeffizientenmatrix [vgl. Gl. (4, 8a)], so ergibt sich für die beiden ersten Gleichungen:

$$\begin{aligned} (A^{11} - A^{13} - m_1 \omega^2 I) \cdot (\mathbf{v}(1) - \mathbf{v}(3)) + (A^{12} - A^{14}) \cdot (\mathbf{v}(2) - \mathbf{v}(4)) &= 0, \\ (A^{12} - A^{14}) \cdot (\mathbf{v}(1) - \mathbf{v}(3)) + (A^{22} - A^{24} - m_2 \omega^2 I) \cdot (\mathbf{v}(2) - \mathbf{v}(4)) &= 0. \end{aligned}$$

Die Determinante dieses Gleichungssystems verschwindet für die Frequenzen (4, 14) und (4, 15) nicht; denn da sie mit (4, 9b) übereinstimmt, würde ihr Verschwinden entgegen der Voraussetzung das Vorliegen der Frequenzen (4, 10) bedeuten. Folglich existiert nur die triviale Lösung:

$$\mathbf{v}(1) = \mathbf{v}(3), \quad \mathbf{v}(2) = \mathbf{v}(4). \quad (4, 20a)$$

Setzen wir dies Ergebnis in die beiden ersten Gleichungen von (4, 8) ein

$$\begin{aligned} (A^{11} + A^{13} + 2T - m_1 \omega^2 I) \cdot \mathbf{v}(1) + (A^{12} + A^{14} - 2T) \cdot \mathbf{v}(2) &= 0, \\ (A^{12} + A^{14} - 2T) \cdot \mathbf{v}(1) + (A^{22} + A^{24} + 2T - m_2 \omega^2 I) \cdot \mathbf{v}(2) &= 0 \end{aligned}$$

und addieren sie, so bleibt wegen $A^{11} + A^{13} + A^{12} + A^{14} = 0$ und $A^{12} + A^{14} + A^{22} + A^{24} = 0$ [vgl. (3, 2) und (3, 3), S. 519, 520]:

$$-m_1 \omega^2 I \cdot \mathbf{v}(1) - m_2 \omega^2 I \cdot \mathbf{v}(2) = 0, \quad \text{d. h.} \quad \mathbf{v}(1) = -\frac{m_2}{m_1} \mathbf{v}(2), \quad (4, 20b)$$

womit (4, 20) bewiesen ist.

Alle vier Vektoren haben also dieselbe Gestalt, und zwar ergibt sich explizit (s. Anm. ¹⁵):

Zur Frequenz (4, 16) gehören die Polarisationsvektoren

$$\mathbf{v}_1(k) = f_k(n_2, -n_1, 0) \quad (k=1, 2, 3, 4) \quad (4, 21)$$

und zu den Frequenzen (4, 17):

$$\mathbf{v}_{2,3}(k) = f'_k(n_1 n_2, n_2 n_3, N - n_1^2 - n_2^2), \quad (4, 22)$$

$$\text{wobei} \quad N = \frac{v_a}{8\pi e^2} \left[A'_1 + \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \omega^2 \right] \quad (4, 22a)$$

oder nach Einsetzen von (4, 15)

$$N = \frac{v_a}{8\pi e^2} \left[\frac{A'_1 - A'_3 + \frac{8\pi e^2}{v_a}}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{\left(-A'_1 - A'_3 + \frac{8\pi e^2}{v_a} \right)^2 + 4 \cdot \frac{8\pi e^2}{v_a} (A'_1 - A'_3) n_3^2} \right]. \quad (4, 22b)$$

Dabei gehöre \mathbf{v}_2 zur Frequenz ω_3 , \mathbf{v}_3 zur Frequenz ω_3 . Die Faktoren f_k, f'_k sind dabei entsprechend Gl. (4, 20) nur relativ zueinander festgelegt.

Aus beiden Formeln ergibt sich folgendes: Die Schwingung mit ω_1 und $\mathbf{v}_1(k)$ [Gl. (4, 14) und Gl. (4, 21)] ist wegen

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_1(k) = f_k(n_1 n_2 - n_2 n_1) = 0$$

stets transversal. Der Polarisationsvektor liegt dabei immer senkrecht zur hexagonalen Achse.

Spaltet man die Vektoren $\mathbf{v}_2(k)$ und $\mathbf{v}_3(k)$ auf nach

$$\mathbf{v}_{2,3}(k) = \mathbf{v}^{(1)}(k) + \mathbf{v}_{2,3}^{(2)}(k), \quad (4, 23)$$

$$\text{wobei} \quad \mathbf{v}^{(1)}(k) \equiv f'_k(n_1 n_3, n_2 n_3, -n_1^2 - n_2^2) \quad (4, 23a)$$

$$\text{und} \quad \mathbf{v}_{2,3}^{(2)}(k) \equiv f'_k(0, 0, N), \quad (4, 23b)$$

so ist $\mathbf{v}^{(1)}(k)$ für beide Frequenzen gleich und wegen

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}^{(1)}(k) = f'_k(n_1^2 n_3 + n_2^2 n_3 - n_3[n_1^2 + n_2^2]) = 0$$

rein transversal; die Frequenz ist nur noch in $\mathbf{v}_{2,3}^{(2)}(k)$ enthalten. Falls $N=0$, ist die Schwingung

¹⁵ Um nicht durch eine etwas längere Rechnung hier zu unterbrechen, sei der Beweis der Gln. (4, 21) und (4, 22) in einem Anhang nachgeholt.

also immer streng transversal, wenn dagegen $N=1$, ist sie streng longitudinal, wie man aus der Darstellung

$$\begin{aligned} v_{2,3}(k) &= f'_k(n_1 n_3, n_2 n_3, 1 - n_2^2 - n_3^2) \\ &= n_3 f'_k(n_1, n_2, n_3) \end{aligned}$$

sofort sieht.

Genau diese beiden Fälle treten aber für alle Richtungen auf, wenn $\frac{8\pi e^2}{v_a} \gg |A'_1 - A'_3|$ (Spezialfall von Fall II, S. 630). Durch Einsetzen von (4,17'a) in (4,22a) folgt dann nämlich

$$N \approx \frac{v_a}{8\pi e^2} \left[\frac{A'_1 - A'_3}{2} \right] \approx 0, \quad (\text{a})$$

und von (4,17'b) (4,24)

$$N \approx \frac{v_a}{8\pi e^2} \left[\frac{A'_1 - A'_3}{2} + \frac{8\pi e^2}{v_a} \right] \approx 1. \quad (\text{b})$$

Die zu ω_2 gehörige Schwingung ist also für alle Richtungen praktisch transversal, die zu ω_3 gehörige praktisch longitudinal. Die langen optischen Schwingungen unterscheiden sich dann nicht mehr von denen in kubischen Kristallen.

Durch Einsetzen der Frequenzen (4,16 β ; a) und (4,17 β ; a) bzw. (4,16; a) und (4,17; b) in (4,22a) ergibt sich ebenfalls, daß $N=0$ bzw. $N=1$. Setzt man allerdings (4,16; b) und (4,17; a) bzw. (4,16 β ; b) und (4,17 β ; b) ein, so wird N im allgemeinen weder $=0$ noch $=1$; in beiden Fällen verschwinden aber (im ersten wegen $n_3=0$, im zweiten wegen $n_1=n_2=0$) die erste und zweite Komponente von $\mathbf{v}^{(1)}(k)$ (im zweiten Fall sogar noch die dritte), so daß auch $\mathbf{v}_{2,3}(k)$ selbst parallel zur Drehachse liegt. — Damit ist gezeigt, daß auch für beliebige große Anisotropie und für beliebige Werte der COULOMB-Kräfte die Schwingungen in den ausgezeichneten Richtungen immer transversal bzw. longitudinal sind.

Anhang

Beweis der Gln. (4,21) und (4,22):

Zum Beweis von (4,21) und (4,22) drücken wir in der ersten Gleichung von (4,8) alle $\mathbf{v}(k)$ nach (4,20) durch $\mathbf{v}(1)$ aus:

$$\begin{aligned} &\left(A^{11} + A^{13} - \frac{m_1}{m_2} (A^{12} + A^{14}) \right. \\ &\quad \left. + 2 \left(1 + \frac{m_1}{m_2} \right) T - m_1 \omega^2 I \right) \cdot \mathbf{v}(1) = 0 \end{aligned}$$

oder

$$\left(-\frac{1}{2} (A^{12} + A^{14}) - \frac{1}{2} \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \omega^2 I + T \right) \cdot \mathbf{v}(1) = 0.$$

Mit den Abkürzungen (4,12a) geschrieben, lautet die Koeffizientenmatrix:

$$\begin{pmatrix} A_1 + T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & A_1 + T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{12} & A_3 + T_{33} \end{pmatrix}.$$

Die Komponenten von $\mathbf{v}(1)$ ergeben sich hieraus als algebraische Komplemente zu einer festen Zeile (CRAMER'sche Regel), etwa der ersten:

$$v_1(1) = \begin{vmatrix} A_1 + T_{22} & T_{23} \\ T_{12} & A_3 + T_{33} \end{vmatrix} = A_1 A_3 + A_3 T_{22} + A_1 T_{33},$$

$$v_2(1) = - \begin{vmatrix} T_{12} & T_{23} \\ T_{13} & A_3 + T_{33} \end{vmatrix} = -A_3 T_{12},$$

$$v_3(1) = \begin{vmatrix} T_{12} & A_1 + T_{22} \\ T_{13} & T_{12} \end{vmatrix} = -A_1 T_{13},$$

d. h. es ist:

$$\mathbf{v}(1) = (A_1 A_3 + A_3 T_{22} + A_1 T_{33}, -A_3 T_{12}, -A_1 T_{13}).$$

Liegt nun die Frequenz (4,14) vor, so ist $A_1=0$ [Gl. (4,14')]. Dann folgt:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(1) &= A_3 (T_{22}, -T_{12}, 0) = A_3 \frac{4\pi e^2}{v_a} n_2 (n_2, -n_1, 0) \\ &= f_1 (n_2, -n_1, 0) \quad \text{mit} \quad f_1 = A_3 \frac{4\pi e^2}{v_a} n_2, \quad (\text{A,1}) \end{aligned}$$

womit Gl. (4,21) bewiesen ist.

Liegen die Frequenzen (4,15) vor, so können wir die erste Komponente nach (4,15') umformen in $-A_3 T_{11}$, die dritte in

$$\frac{n_1}{n_3} (A_1 A_3 + A_3 (T_{11} + T_{22})),$$

d. h.

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(1) &= \left(-A_3 T_{11}, -A_3 T_{12}, \frac{n_1}{n_3} [A_1 A_3 \right. \\ &\quad \left. + A_3 (T_{11} + T_{22})] \right) \\ &= -\frac{n_1}{n_3} A_3 (T_{11}, T_{23}, -A_1 - T_{11} - T_{22}) \\ &= f'_1 (n_1 n_3, n_2 n_3, N - n_1^2 - n_2^2) \quad (\text{A,2}) \end{aligned}$$

$$\text{mit} \quad f'_1 \equiv -\frac{4\pi e^2}{v_a} \frac{n_1}{n_3} A_3 \quad (\text{A,2a})$$

$$\begin{aligned} \text{und} \quad N &\equiv -\frac{v_a}{4\pi e^2} A_1 = \frac{v_a}{8\pi e^2} \left[A'_1 + \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \omega^2 \right] \\ &\quad (A'_1 = A^{12} + A^{14}). \quad (\text{A,2b}) \end{aligned}$$

Damit ist auch (4,22) bewiesen.

Herrn Prof. Dr. W. FRANZ möchte ich für sein förderndes Interesse und für wertvolle Hinweise auch zu diesem Teil herzlich danken.