

Zur Richtungsabhängigkeit physikalischer Eigenschaften in Kristallen mit besonderer Berücksichtigung der galvano- und thermomagnetischen Effekte

Von HELMUT BROSS

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart
und dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart
(Z. Naturforsch. 15 a, 859—874 [1960]; eingegangen am 14. Juli 1960)

Verschiedene physikalische Eigenschaften lassen sich durch Tensoren beschreiben, die wiederum von einem Vektor abhängig sind. Es wird eine Methode angegeben, um den Einfluß der Kristallsymmetrie auf die Richtungsabhängigkeit dieser Tensoren zu ermitteln. Als Ausgangspunkt werden skalare Funktionen verwendet, die gegenüber den Symmetrioperationen der einzelnen Kristallklassen invariant sind. Durch passende Differentiation dieser skalaren Funktionen lassen sich Tensoren beliebiger Stufe gewinnen. Für die 32 Kristallklassen werden die allgemeine Form der skalaren Funktionen sowie ihre Häufigkeit angegeben. Als Anwendungsbeispiel für die mit dieser Methode berechneten Tensoren wird eine phänomenologische Theorie der galvano- und thermomagnetischen Effekte gegeben.

1. Einleitung

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf einen kristallinen Körper, bei dem durch eine physikalische Einwirkung, die mit einer Feldgröße \mathbf{A} beschrieben werden kann, ein bestimmter physikalischer Effekt \mathbf{B} erzeugt wird¹. In den meisten Fällen besteht zwischen der Einwirkung \mathbf{A} und dem physikalischen Effekt \mathbf{B} keine genaue Proportionalität. Wenn jedoch zwischen diesen beiden Größen ein hinreichend stetiger Zusammenhang besteht, dann kann man die Größe \mathbf{B} in eine Potenzreihe nach den Einwirkungen \mathbf{A} entwickeln:

$$\mathbf{B} = \mathbf{T}_1 \cdot \mathbf{A} + \mathbf{T}_2 \cdot (\mathbf{A})^2 + \dots, \quad (1, 1)$$

wobei die Koeffizienten der Reihenentwicklung Tensoren verschiedener Stufe und für die spezielle Eigenschaft des Kristalls charakteristisch sind.

In einem Kristall mit Symmetrieeigenschaften darf die Ausführung irgendeiner der Symmetrioperationen das physikalische Verhalten nicht verändern. Damit dies der Fall ist, müssen die Komponenten der physikalischen Eigenschaftstensoren \mathbf{T}_n gewisse Bedingungen erfüllen, die schon verschiedentlich ausführlich untersucht worden sind²⁻⁴.

Es sind nun physikalische Effekte, denkbar, bei denen die Koeffizienten der Reihenentwicklung (1, 1)

noch von einer weiteren Feldgröße abhängig sind. Als Beispiel denke man an die galvanomagnetischen Effekte, wo zunächst ein linearer Zusammenhang zwischen der elektrischen Feldstärke und der elektrischen Stromdichte besteht, der Proportionalitätsfaktor aber durch ein äußeres Magnetfeld \mathbf{H} beeinflusst werden kann. In einem Kristall mit bestimmten Symmetrieeigenschaften muß nun der von einem weiteren Vektor abhängige Eigenschaftstensor gegenüber irgendeiner Symmetrioperation invariant sein. Die Frage nach der Richtungsabhängigkeit eines solchen Tensors wurde bis jetzt nur für einige Spezialfälle untersucht. Die umfangreichsten Untersuchungen wurden von KOHLER⁵ und von KAO und KATZ⁶ für die galvanomagnetischen Effekte durchgeführt. Während sich KOHLER nur auf die quadratischen Glieder in der magnetischen Feldstärke beschränkte, gaben KAO und KATZ ein allgemeines Verfahren an, wie man die Tensorkomponenten für beliebig hohe Potenzen in der magnetischen Feldstärke bestimmen kann. Es zeigt sich aber, daß die von KAO und KATZ vorgeschlagene Methode bei Tensoren höherer Stufe auf ein umfangreiches homogenes Gleichungssystem führt, das nicht mehr zu übersehen ist. Es besteht daher das Bedürfnis nach einem Verfahren, das auch bei Tensoren höherer als zweiter Stufe praktisch durchführbar ist.

¹ Hierbei sind die Größen \mathbf{A} und \mathbf{B} Tensoren beliebiger Stufe.

² W. VOIGT, Lehrbuch der Kristallphysik, 2. Auflage, Teubner, Leipzig 1928.

³ C. HERMANN, Z. Kristallogr. 89, 39 [1934].

⁴ Modernere Arbeiten sind zitiert bei H. JAGODZINSKI in S. FLÜGGE, Handbuch der Physik, VII/1, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.

⁵ M. KOHLER, Ann. Phys., Lpz. (5) 20, 878, 891 [1934]; Z. Phys. 95, 365 [1935].

⁶ L. P. KAO u. E. KATZ, J. Phys. Chem. Sol. 6, 223 [1958].



In der folgenden Arbeit wird ein Verfahren beschrieben, wie man die Komponenten eines – noch von einem Vektor \mathbf{r} abhängigen – Tensors l -ter Stufe $T_{i_1 \dots i_l}(\mathbf{r})$ durch passende Differentiation eines Tensors niedriger Stufe erhalten kann, wenn dieser schon die richtige Symmetrie besitzt. Die angegebene Methode ist völlig allgemein und kann sowohl für polare als auch für achsiale Tensoren angewandt werden. Außerdem kann das Argument der Tensoren sowohl ein achsialer als auch ein polarer Vektor sein.

Im Abschnitt 2 untersuchen wir die Bedingungen, die ein Tensor l -ter Stufe erfüllen muß, damit er gegenüber den Deckoperationen einer Kristallklasse invariant ist. Im Abschnitt 3 zeigen wir, daß man durch dyadische bzw. vektorielle Differentiation eines Tensors mit der richtigen Kristallsymmetrie einen Tensor höherer Stufe erhalten kann, der die in Abschnitt 2 abgeleiteten Bedingungen erfüllt. Als Ausgangsfunktionen für die sukzessive Berechnung der Tensoren werden skalare Funktionen verwendet, die gegenüber den reinen Drehoperationen einer Kristallklasse invariant bleiben und die bei Spiegeloperationen eventuell nur ihr Vorzeichen ändern. Wie sich diese Funktionen berechnen lassen, wird in Abschnitt 4 beschrieben. Die Bestimmung der Tensoren höherer Stufe wird in Abschnitt 5 erläutert. Im Abschnitt 6 untersuchen wir das unterschiedliche Verhalten polarer und achsialer Tensoren. Als Anwendungsbeispiel der auf diese Weise berechneten Tensoren wird im Abschnitt 7 eine phänomenologische Theorie für die galvano- und thermomagnetischen Effekte in Kristallen gegeben.

2. Das Transformationsverhalten von Tensoren bei Deckoperationen

Gegeben sei ein Tensor l -ter Stufe $T_{i_1 \dots i_l}(\mathbf{r})$, der noch von den Komponenten eines Vektors \mathbf{r} abhängig ist. Der Einfachheit halber sei dieser Tensor auf ein orthogonales Koordinatensystem bezogen, so daß wir kovariante und kontravariante Tensoren nicht zu unterscheiden brauchen. Da sich alle Deckoperationen der verschiedenen Kristallklassen durch orthogonale Transformationen beschreiben lassen, ist diese Vereinfachung zweckmäßig und bedeutet keine Einschränkung.

Durch die Punkttransformation $\bar{x}_i = R_{ij} x_j$ werde nun ein Punkt $P(\mathbf{r})$ in den Punkt $\bar{P}(\bar{\mathbf{r}})$ übergeführt^{7, 8}. Gleichzeitig führen wir durch $\bar{x}_i' = R_{ij}^{-1} x_j$ ein neues Koordinatensystem ein. Hierdurch wird erreicht, daß der Punkt $\bar{P}(\bar{\mathbf{r}})$ im gestrichenen Koordinatensystem zahlenmäßig die gleichen Koordinaten besitzt wie der ursprüngliche Punkt $P(\mathbf{r})$ im ungestrichenen Koordinatensystem. Ganz entsprechend müssen die Komponenten des Tensors $T_{i_1 \dots i_l}$ an der Stelle $\bar{\mathbf{r}}$ in bezug auf das gestrichene Koordinatensystem zahlenmäßig gleich den Komponenten desselben Tensors an der Stelle \mathbf{r} im ungestrichenen Koordinatensystem sein, wenn \Re eine Deckoperation ist, d. h. wenn durch \Re gleichwertige Kristallrichtungen ineinander übergeführt werden. Ein Tensor mit der richtigen Kristallsymmetrie muß also folgender Gleichung genügen:

$$T_{i_1' \dots i_l'}(\bar{\mathbf{r}}) = T_{i_1 \dots i_l}(\mathbf{r}) . \quad (2, 1)$$

Um die beiden Tensoren im gleichen Koordinatensystem vergleichen zu können, berechnen wir den Wert des Tensors $T_{i_1' \dots i_l'}(\bar{\mathbf{r}})$ in bezug auf das ungestrichene Koordinatensystem. Mit der bekannten Beziehung für die Transformation von Tensorkomponenten beim Übergang von einem Koordinatensystem auf das andere erhält man

$$T_{i_1' \dots i_l'}(\bar{\mathbf{r}}) = R_{i_1 j_1}^{-1} \dots R_{i_l j_l}^{-1} \cdot T_{j_1 \dots j_l}(\bar{\mathbf{r}}) . \quad (2, 2)$$

Führen wir außerdem noch die Punkttransformation aus, so geht Gl. (2, 1) über in

$$\begin{aligned} T_{i_1' \dots i_l'}(\bar{\mathbf{r}}) &= R_{i_1 j_1}^{-1} \dots R_{i_l j_l}^{-1} \cdot T_{j_1 \dots j_l}(\Re, \mathbf{r}) \\ &= T_{i_1 \dots i_l}(\mathbf{r}) . \end{aligned} \quad (2, 3)$$

Bei der Ableitung von Gl. (2, 3) haben wir angenommen, daß \Re eine reine Drehung ist. Bei einer beliebigen Transformation ist diese Beziehung nur für polare Tensoren richtig. Bei einem axialen Tensor ist Gl. (2, 3) nur bei reinen Drehungen gültig. Ist dagegen \Re eine Symmetrioperation, die ein Rechtskoordinatensystem in ein Linkskoordinatensystem überführt, so muß der axiale Tensor folgender Gleichung genügen:

$$\begin{aligned} T_{i_1' \dots i_l'}(\bar{\mathbf{r}}) &= -R_{i_1 j_1}^{-1} \dots R_{i_l j_l}^{-1} \cdot T_{j_1 \dots j_l}(\Re, \mathbf{r}) \\ &= T_{i_1 \dots i_l}(\mathbf{r}) . \end{aligned} \quad (2, 4)$$

Auf die weitere Möglichkeit, daß das Argument der Tensoren ein achsialer Vektor ist, werden wir erst im Abschnitt 6 eingehen.

⁷ Über doppelt vorkommende Indizes ist zu summieren.

⁸ Wir beschränken uns zunächst auf reine Drehungen.

3. Ableitung eines Verfahrens zur sukzessiven Bestimmung der Tensoren mit der richtigen Kristallsymmetrie

Wenn der Tensor $T_{i_1 \dots i_l}$ keine Funktion eines Vektors ist, stellt Gl. (2, 3) bzw. (2, 4) ein lineares homogenes Gleichungssystem für die 3^l Tensor-komponenten $T_{i_1 \dots i_l}$ dar. Es hat außer den trivialen Lösungen, daß alle Tensor-komponenten verschwinden, für ein Symmetrieelement nur dann weitere Lösungen, wenn die Koeffizientendeterminante verschwindet. Diese Bedingung hat zur Folge, daß nicht alle Tensor-komponenten völlig unabhängig voneinander werden; außerdem können auch einzelne Tensor-komponenten verschwinden. Ist das homogene Gleichungssystem für ein Symmetrieelement der Kristallklasse erfüllt, so müssen wir prüfen, ob irgendein anderes Element dieser Klasse weiterge-

hende oder gar widersprechende Bedingungen von den Tensor-komponenten fordert. Auch diese Bedingungen müssen erfüllt sein. Da die Symmetrieelemente einer Kristallklasse eine Gruppe bilden, brauchen wir diese Prüfung nur mit den Erzeugenden der Kristallklasse durchzuführen. Mit Erzeugenden einer Kristallklasse bezeichnen wir jenen Satz von Symmetrieelementen, aus dem sich alle Symmetrieelemente einer Kristallklasse durch Gruppenmultiplikation erzeugen lassen.

In dem uns interessierenden Fall können wir jedoch nicht so vorgehen, weil der Tensor T noch eine Funktion von r sein soll, wodurch (2, 3) bzw. (2, 4) ein System von Funktionalgleichungen darstellt. Nehmen wir nun an, daß der Tensor eine analytische Funktion der x_1 , x_2 und x_3 ist, dann läßt er sich in folgender Weise in eine Reihe entwickeln⁹:

$$T_{i_1 \dots i_l}(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} [m-p, p, n-m]_{i_1 \dots i_l} x_1^{m-p} x_2^p x_3^{n-m}, \quad (3, 1)$$

wobei die von KAO und KATZ eingeführten Klammer-symbole $[m-p, p, n-m]$ unabhängig von dem Vektor r sein sollen. Geht man mit diesem Ansatz in Gl. (2, 3) bzw. (2, 4) ein, so muß er für jede Potenz in x_1 , x_2 und x_3 erfüllt sein. Wie man leicht sieht, zerfällt (2, 3) bzw. (2, 4) für jeden Wert von n in ein lineares homogenes Gleichungssystem mit $3^l \cdot \frac{(n+1) \cdot (n+2)}{2}$ Unbekannten. Für die Auflösung dieses Gleichungssystems gilt das für den Fall des von r unabhängigen Tensors $T_{i_1 \dots i_l}$ Gesagte. Mit dieser Methode wurden von KAO und KATZ für einen symmetrischen Tensor zweiter Stufe die Anzahl der von Null verschiedenen, willkürlich wählbaren eckigen Klammern $[m-p, p, n-m]$ bestimmt. Obwohl diese Methode schon in diesem Fall sehr umfangreich ist, wird bei einem Tensor höherer Stufe die Anzahl der Gleichungen so groß, daß ihre Auflösung völlig ausgeschlossen ist. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß der lineare Zusammenhang zwischen den eckigen Klammern, der von KAO und KATZ nicht angegeben wurde, für jede Kristallklasse bestimmt werden muß.

Im folgenden wird nun ein Verfahren entwickelt, wie man durch mehrfaches Differenzieren einer ska-

la- ren Funktion, die invariant gegenüber den Deckoperationen des in Frage kommenden Kristallsystems ist, die Tensoren höherer Stufe erhalten kann.

Aus einem Tensor l -ter Stufe kann man durch Differentiation auf folgende zwei Weisen einen Tensor $(l+1)$ -ter Stufe gewinnen:

$$T_{i_1 \dots i_l i_{l+1}}(r) = \frac{d}{dx_{i_{l+1}}} T_{i_1 \dots i_l}(r), \quad (3, 2)$$

$$T_{i_1 \dots i_l i_{l+1}}(r) = \varepsilon_{i_{l+1}, p, q} \cdot x_p \frac{d}{dx_q} T_{i_1 \dots i_l}(r). \quad (3, 3)$$

Der ε -Tensor ist Null, wenn mindestens zwei Indizes gleich sind; er ist $+1$ bei gerader und -1 bei ungerader Permutation der Indizes. Gl. (3, 2) entspricht einer dyadischen und Gl. (3, 3) einer vektoriellen Multiplikation des ∇ -Operators mit einem Tensor l -ter Stufe. Die außerdem noch denkbare skalare Multiplikation liefert wieder einen Tensor $(l+1)$ -ter Stufe. Wir können nun zeigen, daß der nach Gl. (3, 2) durch dyadische Differentiation gebildete Tensor $(l+1)$ -ter Stufe die richtige Symmetrieeigenschaft besitzt, wenn sie der ursprüngliche Tensor besessen hat. Zum Beweis berechnen wir die linke

⁹ Die Richtigkeit dieser Annahme und die Größe des Konvergenzbereiches muß in jedem Fall besonders geprüft werden. Vergleiche hierzu die kritischen Bemerkungen

von KAO und KATZ⁶ im Fall der galvanomagnetischen Effekte.

Seite von Gl. (2, 3). Es ist

$$T_{i'_1 \dots i'_{l+1}}(\mathbf{r}) = R_{i_1 j_1}^{-1} \dots R_{i_l j_l}^{-1} \cdot R_{i_{l+1} j_{l+1}}^{-1} \frac{d}{d\bar{x}_{j_{l+1}}} T_{j_1 \dots j_l}(\mathbf{r}). \quad (3, 4)$$

Da der Tensor l -ter Stufe Gl. (2, 3) erfüllt, geht Gl. (3, 4) über in

$$T_{i'_1 \dots i'_{l+1}}(\mathbf{r}) = R_{i_{l+1} j_{l+1}}^{-1} \cdot R_{k_{l+1} j_{l+1}}^{-1} \frac{d}{dx_{k_{l+1}}} T_{i_1 \dots i_l}(\mathbf{r}), \quad (3, 5)$$

wenn wir noch die Differentiation nach \bar{x}_j durch eine Differentiation nach x_k ersetzen. Zum Beweis der oben aufgestellten Behauptung brauchen wir nur noch zu berücksichtigen, daß

$$R_{ij}^{-1} \cdot R_{kj}^{-1} = \delta_{ik} \quad (3, 6)$$

ist.

Im Gegensatz zur dyadischen Differentiation nach Gl. (3, 2), bei welcher der Charakter des Tensors erhalten bleibt [das heißt aus einem polaren (axia-

len) Tensor entsteht wieder ein polarer (axialer) Tensor], führt die vektorielle Differentiation einen axialen Tensor l -ter Stufe in einen polaren Tensor $(l+1)$ -ter Stufe – oder umgekehrt – über. Auch hier besitzt der polare (axiale) Tensor $(l+1)$ -ter Stufe wieder die richtige Kristallsymmetrie, wenn sie der ursprüngliche axiale (polare) Tensor besessen hat. Den Beweis führen wir zunächst für den Fall, daß \mathfrak{R} eine reine Drehung beschreibt. Setzen wir den Tensor (3, 3) in Gl. (2, 2) ein, so wird

$$T_{i'_1 \dots i'_{l+1}}(\mathbf{r}) = R_{i_1 j_1}^{-1} \dots R_{i_l j_l}^{-1} \cdot R_{i_{l+1} j_{l+1}}^{-1} \cdot \varepsilon_{j_{l+1}, pq} \cdot \bar{x}_p \frac{d}{d\bar{x}_q} T_{j_1 \dots j_l}(\mathbf{r}). \quad (3, 7)$$

Da der Tensor l -ter Stufe Gl. (2, 3) identisch erfüllt, wird

$$T_{i'_1 \dots i'_{l+1}}(\mathbf{r}) = R_{j_{l+1} i_{l+1}}^{-1} R_{pu} R_{qv} \varepsilon_{j_{l+1}, pq} x_u \cdot \frac{d}{dx_v} T_{i_1 \dots i_l}(\mathbf{r}), \quad (3, 8)$$

wenn wir außerdem noch die Punkttransformation ausführen. Nun gilt bei reinen Drehungen außerdem noch¹⁰

$$R_{ij} = \frac{1}{2} \varepsilon_{ilm} \cdot \varepsilon_{jmo} \cdot R_{lm} \cdot R_{no} \quad (3, 9)$$

und für das Produkt zweier ε -Tensoren¹¹

$$\varepsilon_{ijk} \cdot \varepsilon_{ilm} = \delta_{jl} \cdot \delta_{km} - \delta_{jm} \cdot \delta_{lk}, \quad (3, 10)$$

wodurch (3, 8) übergeht in

$$T_{i'_1 \dots i'_{l+1}}(\mathbf{r}) = T_{i_1 \dots i_{l+1}}(\mathbf{r}). \quad (3, 11)$$

Wird durch die Deckoperation ein Rechtskoordinatensystem in ein Linkskoordinatensystem transformiert, so tritt bei Gl. (3, 8) ein Minuszeichen auf, wenn der Ausgangstensor ein axialer Tensor ist und daher Gl. (2, 4) genügt. Ein weiteres Minuszeichen tritt nun aber durch Gl. (3, 9) auf, da bei Spiegelungen und bei der Inversion

$$R_{ij} = -\frac{1}{2} \varepsilon_{ilm} \varepsilon_{jmo} R_{lm} R_{no} \quad (3, 9')$$

ist, so daß der durch vektorielle Differentiation eines axialen Tensors erhaltene Tensor $(l+1)$ -ter

Stufe auch die richtige Symmetrieeigenschaft besitzt. Ist der Ausgangstensor polar, so tritt nur durch Gl. (3, 9') ein Minuszeichen auf. Bei einer Spiegelung und Inversion gehorcht der Tensor $(l+1)$ -ter Stufe der für einen axialen Tensor charakteristischen Gl. (2, 4).

Das soeben bewiesene Verfahren zur Berechnung eines Tensors $(l+1)$ -ter Stufe aus einem Tensor l -ter Stufe läßt sich ohne weiteres beliebig oft wiederholen, so daß wir einen Tensor beliebig hoher Stufe aus einem Tensor niedrigerer Stufe sukzessiv berechnen können. Als Ausgangspunkt für dieses Verfahren benützt man natürlich skalare Funktionen mit dem richtigen Symmetrieverhalten, die sich verhältnismäßig einfach bestimmen lassen.

4. Berechnung von skalaren Funktionen, die gegenüber den reinen Drehoperationen einer Kristallklasse invariant sind

Im vorherigen Abschnitt haben wir gezeigt, daß man einen Vektor mit dem richtigen Symmetrieverhalten durch dyadische bzw. vektorielle Differentia-

¹⁰ J. F. NYE, Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford 1957, p. 37.

¹¹ A. DUSCHEK u. A. HOCHRAINER, Grundzüge der Tensorrechnung in analytischer Darstellung, Teil 1, Springer-Verlag Wien 1954, S. 74.

tion einer passend gewählten skalaren Funktion gewinnen kann. Bei den Kristallklassen, die als Symmetrieelemente nur reine Drehungen besitzen, muß die skalare Funktion gegenüber allen Deckoperationen invariant sein; d. h. die gesuchte Funktion gehört zur identischen Darstellung Γ_1 der Kristallklasse und genügt folgender Gleichung:

$$T(\mathfrak{R}, r) = T(r). \quad (4, 1)$$

Wenn eine Kristallklasse außer reinen Drehungen auch Symmetrieelemente enthält, die ein Rechtskoordinatensystem in ein Linkskordinatensystem überführen, dann müssen wir nach ihrem Verhalten bei diesen Deckoperationen zwei verschiedene Arten von skalaren Funktionen unterscheiden. Während die einen skalaren Funktionen $T(r)$ auch gegenüber Spiegelungen und Inversionen invariant bleiben, ändern die anderen Funktionen $T'(r)$ hierbei ihr Vorzeichen.

$$T'(\mathfrak{R}, r) = -T'(r). \quad (4, 2)$$

Funktionen mit dieser Eigenschaft, die wir pseudoskalare Funktionen nennen wollen, gehören zur Darstellung Γ_1' der Kristallklasse, d. h. sie gehören zu jener eindimensionalen Darstellung, die den reinen Drehungen eine 1 und den Spiegelungen einschließlich der Inversion ein (-1) zuordnet.

Funktionen, die zu der identischen Darstellung Γ_1 der einzelnen Kristallklassen gehören, sind von DÖRING¹² in einem anderen Zusammenhang näher untersucht worden.

Wir möchten ein Verfahren beschreiben, wie man ganz allgemein mit Hilfe von Kugelflächenfunktionen skalare Funktionen mit dem obigen Transformationsverhalten bekommen kann. Zunächst sieht man aus Gl. (3, 1), daß sich die Funktionen $T(r)$ und $T'(r)$ – von wenigen Ausnahmen abgesehen, bei denen die Funktionen nicht in eine Potenzreihe entwickelbar sind – durch harmonische Funktionen darstellen lassen. Wir müssen nun solche Linearkombinationen auswählen, daß die skalaren Funktionen $T(r)$ und $T'(r)$ das richtige Symmetrieverhalten besitzen.

Diese Auswahl führt man am besten über die Kugelflächenfunktionen durch. Wir führen dazu sphärische Polarkoordinaten durch

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta \quad (4, 3)$$

ein. Jede harmonische Funktion vom Grade n läßt sich in folgender Weise nach Kugelflächenfunktionen

entwickeln

$$T(r) = \sum_{l=0}^{[n/2]} \sum_m \{ a_{n-2l, m} r^n P_{n-2l}^m(\cos \vartheta) \cos(m \varphi) + b_{n-2l, m} r^n P_{n-2l}^m(\cos \vartheta) \sin(m \varphi) \}, \quad (4, 4)$$

wobei mit $[n/2]$ die größte ganze Zahl bezeichnet wird, die kleiner oder gleich $n/2$ ist. Diese Darstellung ist immer möglich, weil es genau so viele linear unabhängige Ausdrücke der Form

$$P_{n-2l}^m(\cos \vartheta) \cos(m \varphi) \text{ und } P_{n-2l}^m(\cos \vartheta) \sin(m \varphi) \\ \text{mit } 0 < n - 2l < n$$

wie linear unabhängige Polynome vom Grade n gibt¹³.

Da alle Kugelflächenfunktionen mit demselben unteren Index n gegenüber der reinen Drehgruppe dasselbe Transformationsverhalten haben, führen wir folgende Funktionen ein:

$$K^{n, c}(\vartheta, \varphi) = \sum_{m=0}^n \alpha_{n, m}^c P_n^m(\cos \vartheta) \cos(m \varphi), \quad (4, 5)$$

$$K^{n, s}(\vartheta, \varphi) = \sum_{m=0}^n \alpha_{n, m}^s P_n^m(\cos \vartheta) \sin(m \varphi).$$

Die Konstanten $\alpha_{n, m}^c$ und $\alpha_{n, m}^s$ werden nun so bestimmt, daß die so definierten Funktionen entweder zur Darstellung Γ_1 oder zur Darstellung Γ_1' der entsprechenden Kristallklassen gehören. Funktionen mit dieser Eigenschaft heißen wir skalare bzw. pseudoskalare Invarianten der Kristallklasse – kurz skalare oder pseudoskalare Invarianten – und kürzen sie mit $K^{n, c}$ bzw. $K^{n, s}$ ab. Sind für ein bestimmtes Paar n, s bzw. n, c mehrere Funktionen möglich, dann fügen wir nach n einen weiteren Index r ein.

Bei den ersten sechs Kristallsystemen lassen sich die Bedingungen (4, 1) bzw. (4, 2) allein durch passende Wahl der oberen und unteren Indizes der Kugelflächenfunktionen erfüllen. Die Konstanten $\alpha_{n, m}^c$ und $\alpha_{n, m}^s$ sind also beliebig. Für die skalaren Invarianten, die zur Darstellung Γ_1 gehören, haben wir in Tab. 1 die bei den Symmetrieelementen C_l , C_{lv} , C_{lh} , S_{2l} , D_l , D_{lv} und D_{lh} möglichen Indexkom-

¹² W. DÖRING, Ann. Phys., Lpz. (7) 1, 102 [1958].

¹³ Um dies zu zeigen, berücksichtige man, daß es genau $(2n-4l+1)$ linear unabhängige Kugelflächenfunktionen vom Grade $(n-2l)$ gibt und daß die Summation

$$\sum_{l=0}^{n/2} (2n-4l+1) = \frac{1}{2} (n+1)(n+2) \text{ ergibt.}$$

Kristallklasse	Erzeugende	Zur Darstellung Γ_1 gehörende Kugelflächenfunktionen
C_l	$\varphi \rightarrow \varphi + \frac{2\pi}{l}$	$P_n^m \cos m\varphi$ und $P_n^m \sin m\varphi$ mit n beliebig und $m=lr$
C_{lv}	1) $\varphi \rightarrow \varphi + \frac{2\pi}{l}$ 2) $\varphi \rightarrow -\varphi$	$P_n^m \cos m\varphi$ mit n beliebig und $m=lr$
C_{lh}	1) $\varphi \rightarrow \varphi + \frac{2\pi}{l}$ 2) $\cos \vartheta \rightarrow -\cos \vartheta$	$P_n^m \cos m\varphi$ und $P_n^m \sin m\varphi$ mit $n=lr+2r'$ und $m=lr$
S_{2l}	$\varphi \rightarrow \varphi + \frac{\pi}{l}$ und $\cos \vartheta \rightarrow -\cos \vartheta$	$P_n^m \cos m\varphi$ und $P_n^m \sin m\varphi$ mit $n=(l-1)r+2r'$ und $m=lr$
D_l	1) $\varphi \rightarrow \varphi + \frac{2\pi}{l}$ 2) $\cos \vartheta \rightarrow -\cos \vartheta$ und $\varphi \rightarrow \pi - \varphi$	$P_n^m \cos m\varphi$ mit $n=2r$ und $m=lr'$ $P_n^m \sin m\varphi$ mit $n=2r+1$ und $m=lr'$
D_{lh}	1) $\varphi \rightarrow \varphi + \frac{2\pi}{l}$ 2) $\cos \vartheta \rightarrow -\cos \vartheta$ 3) $\varphi \rightarrow \pi - \varphi$	$P_n^m \cos m\varphi$ mit $n=2r$ und $m=lr'$
D_{ld}	1) $\varphi \rightarrow \varphi + \frac{2\pi}{l}$ 2) $\varphi \rightarrow \pi - \frac{\pi}{l} - \varphi$ 3) $\cos \vartheta \rightarrow -\cos \vartheta$ und $\varphi \rightarrow \pi - \varphi$	$P_n^m \cos m\varphi$ mit $n=2r$ und $(l-1)m=2lr'$ $P_n^m \sin m\varphi$ mit $n=2r+1$ und $(l-1)m=(2r'+1)l$

Tab. 1. Die zur Darstellung Γ_1 der verschiedenen Kristallklassen gehörenden Kugelflächenfunktionen.

binationen angegeben. In Tab. 2 finden sich die entsprechenden Angaben für die zur Darstellung Γ_1' gehörenden Funktionen. Hierbei haben wir die Achse mit der höchsten Symmetrie mit der z -Achse und die Spiegelebene σ_h mit der Ebene $z=0$ zusammenfallend angenommen. Sind bei einer Kristallklasse mehrere Spiegelebenen σ_v möglich, so ist eine mit der Ebene $x=0$ identisch. Bei mehreren zweizähligen Nebenachsen fällt eine davon mit der y -Achse zusammen. In Tab. 1 haben wir außerdem die Erzeugenden für die einzelnen Symmetrieelemente – ausgedrückt in Polarkoordinaten – angegeben.

Bei diesen Kristallklassen ist es zweckmäßig, jede skalare Invariante aus einer Kugelflächenfunktion zu bilden, weil dann alle Funktionen aufeinander orthogonal sind.

Bei den Kristallklassen des kubischen Systems können wir die Invarianz gegenüber den einzelnen Symmetrieelementen nur durch Linearkombinationen

von Kugelflächenfunktionen mit demselben unteren Index erreichen. Am Beispiel der Kristallklasse T soll gezeigt werden, wie man den linearen Zusammenhang zwischen den $\alpha_{n,m}$ ermitteln kann.

Die zwölf Symmetrieelemente der Kristallklasse T lassen sich in folgende 4 Klassen ordnen:

- E Identität,
- C_2 Drehung um die zweizählige Achse (3 Elemente),
- C_3 Drehung um die dreizählige Achse um $2\pi/3$ (4 Elemente),
- C_3' Drehung um die dreizählige Achse um $-2\pi/3$ (4 Elemente).

Eine nähere Untersuchung zeigt, daß sich alle Elemente dieser Klasse durch Gruppenmultiplikation aus den beiden Elementen

$$C_2^{(1)} : (x, y, z) \rightarrow (x, -y, -z)$$

und $C_3^{(1)} : (x, y, z) \rightarrow (y, z, x)$

Kristallklasse	Zur Darstellung Γ_1' gehörende Kugelflächenfunktionen
C_{lv}	$P_n^m \sin m \varphi$ mit n beliebig und $m=l r$
C_{lh}	$P_n^m \cos m \varphi$ und $P_n^m \sin m \varphi$ mit $n=l r+2 r'+1$ und $m=l r$
S_{2l}	$P_n^m \cos m \varphi$ und $P_n^m \sin m \varphi$ mit $n=(l-1) r+2 r'+1$ und $m=l r$
D_{lh}	$P_n^m \sin m \varphi$ mit $n=2 r+1$ und $m=l r'$
D_{ld}	$P_n^m \cos m \varphi$ mit $n=2 r$ und $(l-1) m=(2 r'+1) l$ sowie $P_n^m \sin m \varphi$ mit $n=2 r+1$ und $(l-1) m=2 l r'$

Tab. 2. Die zur Darstellung Γ_1' der verschiedenen Kristallklassen gehörenden Kugelflächenfunktionen.

gewinnen lassen. Nun sind die Entwicklungskoeffizienten $A_{n,m}$ in

$$K^n(\vartheta, \varphi) = \sum_m A_{n,m} Y_{n,m}(\vartheta, \varphi) \quad (4, 6)$$

so zu wählen¹⁴, daß die Funktionen $K^n(\vartheta, \varphi)$ der Bedingung (4, 1) gehorchen. Wir benützen dazu die Eigenschaft, daß sich bei einer dreidimensionalen Drehung $\Re(\alpha, \beta, \gamma)$ um die EULERSCHEN Winkel α, β, γ Kugelflächenfunktionen desselben Grades unter sich transformieren¹⁵.

$$\Re(\alpha, \beta, \gamma), \quad (4, 7)$$

$$\sum_m A_{n,m} Y_{n,m} = \sum_{m m'} A_{n,m} D_{m' m}^n(\alpha, \beta, \gamma) Y_{n,m'}.$$

Wegen $D_{m' m}^n(\pi, 0, 0) = (-1)^m \delta_{m m'}$ führt die Symmetriebedingung $C_2^{(1)}$ auf $A_{n,m} = 0$, wenn nicht $m = 0, \pm 2, \pm 4 \dots$ ist. Die Invarianz bei dem Symmetrieelement $C_3^{(1)}$ führt auf folgendes homogene Gleichungssystem:

$$\sum_{m'} [e^{i m' \pi/2} D_{m' m}^n(0, \pi/2, 0) - \delta_{m m'}] A_{n,m'} = 0, \quad (4, 8)$$

weil $D_{m' m}^n(\pi/2, \pi/2, 0) = e^{i m' \pi/2} D_{m' m}^n(0, \pi/2, 0)$ ist. Zwischen den Koeffizienten $A_{n,m}$ und $A_{n,-m}$ läßt sich noch ein einfacher Zusammenhang ableiten, wenn wir berücksichtigen, daß $C_3^{(1)} \cdot C_2^{(1)} \cdot C_3^{(1)} \cdot C_3^{(1)}$ eine Drehung um die y -Achse um den Winkel π be-

deutet. Wegen $D_{m' m}^n(0, \pi, 0) = (-1)^{n-m} \delta_{m', -m}$ und der Bedingung für m ergibt sich

$$A_{n,m} = (-1)^n A_{n,-m}. \quad (4, 9)$$

Wir können nun weiter zeigen, daß das Gleichungssystem (4, 8) in zwei Gleichungssysteme mit m bzw. $m' = 0, \pm 4, \pm 8, \dots$ und m und $m' = \pm 2, \pm 6, \dots$ zerfällt. Multiplizieren wir (4, 8) mit $D_{m m'}^n(0, \pi/2, 0)$ und führen die Summation über m aus, dann wird

$$\begin{aligned} \sum_m A_{n,m} D_{m m'}^n(0, \pi/2, 0) \\ = \sum_{m, m'} e^{i m' \pi/2} D_{m' m}^n(0, \pi/2, 0) \\ \cdot D_{m m'}^n(0, \pi/2, 0) A_{n,m'}. \end{aligned} \quad (4, 10)$$

Nun ist aber

$$\begin{aligned} \sum_m D_{m' m}^n(0, \pi/2, 0) D_{m m'}^n(0, \pi/2, 0) \\ = D_{m' m'}^n(0, \pi, 0) = (-1)^{n-m'} \delta_{m', -m'}, \end{aligned} \quad (4, 11)$$

so daß Gl. (4, 10) übergeht in

$$\sum_m A_{n,m} D_{m m'}^n(0, \pi/2, 0) = e^{+i m' \pi/2} A_{n,m'}, \quad (4, 12)$$

wenn wir noch Gl. (4, 9) berücksichtigen. Addition bzw. Subtraktion der beiden homogenen Gleichungssysteme (4, 8) und (4, 12) ergibt weiter

$$\sum_{m'} [D_{m' m}^n(0, \pi/2, 0) \mp \delta_{m m'}] \cdot [1 \pm e^{i m' \pi/2}] A_{n,m'} = 0, \quad (4, 13)$$

wobei die beiden Gleichungssysteme mit oberen und unteren Vorzeichen gleichzeitig erfüllt sein müssen. Wir sehen sofort, daß bei m bzw. $m' = 0, \pm 4, \dots$ das Gleichungssystem mit dem unteren Vorzeichen identisch erfüllt wird, so daß nur das Gleichungssystem mit dem positiven Vorzeichen zu lösen ist. Gerade umgekehrt ist es bei m bzw. $m' = \pm 2, \pm 6 \dots$. Außer diesen beiden verschiedenartigen Lösungstypen

¹⁴ Das Transformationsverhalten von Kugelflächenfunktionen untersucht man am besten an den normierten Funktionen.

$Y_{n,m}(\vartheta, \varphi) = \left[\frac{(2n+1)(n-m)!}{4\pi(n+m)!} \right]^{1/2} P_n^m(\cos \vartheta) e^{i m \varphi}.$

¹⁵ E. WIGNER, Gruppentheorie und ihre Anwendungen auf die Quantenmechanik der Atomspektren, Braunschweig 1931, S. 161.

können für ein bestimmtes n noch mehrere Funktionen desselben Typus auftreten. Ist dies der Fall, dann werden die verschiedenen Funktionen durch passende Linearkombinationen aufeinander orthogonal gemacht, die durch einen weiteren Index r nach n voneinander unterschieden werden. Mit Hilfe von Gl. (4, 9) lassen sich die vier verschieden gebauten skalaren Invarianten bei kubischer Tetartoedrie in folgender reeller Form schreiben ¹⁶:

$$K^{2n,r}(\vartheta, \varphi) = \sum_m \alpha_{2n,4m}^r P_{2n}^{4m}(\cos \vartheta) \cos(4m\varphi), \quad (4, 14)$$

$$K^{2n,r'}(\vartheta, \varphi) = \sum_m \alpha_{2n,4m+2}^{r'} P_{2n}^{4m+2}(\cos \vartheta) \cos[(4m+2)\varphi], \quad (4, 15)$$

$$K^{2n+1,r}(\vartheta, \varphi) = \sum_m \alpha_{2n+1,4m}^r P_{2n+1}^{4m}(\cos \vartheta) \sin(4m\varphi), \quad (4, 16)$$

$$K^{2n+1,r'}(\vartheta, \varphi) = \sum_m \alpha_{2n+1,4m+2}^{r'} P_{2n+1}^{4m+2}(\cos \vartheta) \sin[(4m+2)\varphi]. \quad (4, 17)$$

Die noch freien Konstanten legen wir so fest, daß die Funktion $K^{2n,r}(\vartheta, \varphi)$ gleich 1 ist und daß die Funktionen $K^{2n,r'}(\vartheta, \varphi)$ wie $\sin^2 \vartheta \cos 2\varphi$, die Funktionen $K^{2n+1,r}$ wie $\sin^4 \vartheta \sin 4\varphi$ und die Funktion $K^{2n+1,r'}(\vartheta, \varphi)$ wie $\sin^2 \vartheta \sin 2\varphi$ verschwinden, wenn $\cos \vartheta \rightarrow 1$ geht. In Tab. 3 und 4 sind die Zahlenwerte der Koeffizienten $\alpha_{n,m}^r$ für $n \leq 12$ angegeben. Die Bestimmung der skalaren und pseudo-skalaren Invarianten für die vier übrigen Kristallklassen des kubischen Systems ist besonders einfach. Bei dem Kristallsystem T_h müssen noch die skalaren

Funktionen invariant gegenüber Spiegelungen an der Ebene $z=0$ sein, so daß bei I_1 nur die Funktionstypen (4, 14) und (4, 15) und bei I_1' (4, 16) und (4, 17) möglich sind. Bei T_d sind noch vierzählige Inversionsachsen vorhanden, so daß Invarianz nur mit den beiden Funktionstypen (4, 14) und (4, 17) erreicht werden kann, während die beiden übrigen Funktionen zu I_1' gehören. Die bei der Kristallklasse O zusätzlich vorhandenen Symmetriebedingungen (vierzähligen Achsen) werden nur von den beiden Funktionen (4, 14) und (4, 16) erfüllt.

n	$\alpha_{n,0}$	$\alpha_{n,4}$	$\alpha_{n,8}$	$\alpha_{n,12}$
4	1	$\frac{1}{2^3 \cdot 3 \cdot 7}$		
6	1	$-\frac{1}{2^3 \cdot 3^2 \cdot 5}$		
8	1	$\frac{1}{2^2 \cdot 3^3 \cdot 5 \cdot 11}$	$\frac{1}{2^7 \cdot 3^4 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11}$	
9		$\frac{1}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$-\frac{1}{2^4 \cdot 3^4 \cdot 5^2 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13 \cdot 17}$	
10	1	$-\frac{1}{2^2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 13}$	$-\frac{1}{2^7 \cdot 3^4 \cdot 5^2 \cdot 7 \cdot 13}$	
12 ^I	1	$-\frac{1}{2 \cdot 3^4 \cdot 5 \cdot 11}$	$+\frac{1}{2^7 \cdot 3^5 \cdot 5^2 \cdot 7 \cdot 11}$	
12 ^{II}	1	$\frac{1}{2^4 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 13}$	$\frac{1}{2^7 \cdot 3^3 \cdot 5^2 \cdot 7 \cdot 13 \cdot 17 \cdot 19}$	$\frac{41}{2^{11} \cdot 3^5 \cdot 7^2 \cdot 11 \cdot 13 \cdot 17 \cdot 19 \cdot 23}$

Tab. 3. Die Entwicklungskoeffizienten $\alpha_{n,m}$ für $n \leq 12$ und $m=0, 4, 8, \dots$.

¹⁶ Zwischen den reellen Konstanten $\alpha_{n,m}$ und den komplexen Konstanten $A_{n,m}$ besteht folgender Zusammenhang

$$\alpha_{2n,m} = \frac{1}{1+\delta_{m,0}} \left[\frac{(4n+1)}{4\pi} \cdot \frac{(2n-m)!}{(2n+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} (A_{2n,m} + A_{2n,-m}),$$

$$\alpha_{2n+1,m} = \frac{i}{1+\delta_{m,0}} \left[\frac{(4n+3)}{4\pi} \cdot \frac{(2n+1-m)!}{(2n+1+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} (A_{2n+1,m} - A_{2n+1,-m}).$$

n	$\alpha_{n,2}$	$\alpha_{n,6}$	$\alpha_{n,10}$
3	$\frac{1}{15}$		
6	$\frac{1}{2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7}$	$-\frac{1}{2^4 \cdot 3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11}$	
7	$\frac{1}{2 \cdot 3^3 \cdot 7}$	$\frac{1}{2^4 \cdot 3^4 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 13}$	
9	$\frac{1}{2 \cdot 3^2 \cdot 5 \cdot 11}$	$-\frac{1}{2^4 \cdot 3^4 \cdot 5^2 \cdot 7 \cdot 11}$	
10	$\frac{1}{3^3 \cdot 5 \cdot 11}$	$\frac{1}{2^5 \cdot 3^4 \cdot 5^2 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$-\frac{1}{2^8 \cdot 3^5 \cdot 5^2 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13 \cdot 19}$
11	$\frac{1}{3 \cdot 5 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{1}{2^5 \cdot 3 \cdot 5^2 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13 \cdot 17}$	$\frac{1}{2^8 \cdot 3^5 \cdot 5^3 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13 \cdot 17}$
12	$\frac{1}{3 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$-\frac{1}{2^5 \cdot 3^3 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13 \cdot 17}$	$\frac{1}{2^8 \cdot 3^5 \cdot 5^2 \cdot 7^2 \cdot 11 \cdot 13 \cdot 17}$

Tab. 4. Die Entwicklungskoeffizienten $\alpha_{n,m}$ für $n \leq 12$ und $m=2, 6, \dots$.

Gegenüber den Symmetrieelementen der Kristallklasse O_h sind nur die Funktionen (4, 14) invariant. Die zur Darstellung Γ_1' gehörenden Funktionen sind vom Typus (4, 16).

Für viele Untersuchungen ist gar nicht die Form der skalaren bzw. pseudoskalaren Invarianten n -ten Grades, sondern nur ihre Anzahl von Interesse. Diese Frage läßt sich am besten mit Hilfe der Gruppentheorie beantworten. Wir müssen dazu abzählen, wie oft die identische Darstellung Γ_1 bzw. die Darstellung Γ_1' in der $(2n+1)$ -dimensionalen Darstellung der Kristallgruppe enthalten ist, welche die Kugelflächenfunktionen n -ten Grades aufspannen. Mit Hilfe der Orthogonalitätsrelation der Charak-

tere erhält man für diese Anzahl

$$c = \frac{1}{g} \sum_k h_k \chi_k \text{ für die Darstellung } \Gamma_1, \quad (4, 18)$$

$$c' = \frac{1}{g} \sum_{k'} h_{k'} \chi_{k'} - \frac{1}{g} \sum_{k''} h_{k''} \chi_{k''} \quad (4, 19)$$

für die Darstellung Γ_1' ,

wobei g die Anzahl der Symmetrieelemente der Gruppe ist, welche der Kristallklasse zugrunde liegt. h_k ist die Anzahl der Elemente der Symmetrieklasse \mathfrak{C}_k , und χ_k der Charakter der Symmetrieelemente der Klasse \mathfrak{C}_k in der $(2n+1)$ -dimensionalen Darstellung der Kugeldrehgruppe. Bei der Darstellung Γ_1' werden mit k' die Klassen mit reiner Drehung und

n	C_1	S_2	Γ_1	Γ_1'	C_{1h}	Γ_1	Γ_1'	C_2	C_{2h}	Γ_1	Γ_1'	C_{2v}	Γ_1	Γ_1'	D_2	D_{2h}	Γ_1	Γ_1'
$2r$	$4r+1$	$4r+1$			$2r+1$	$2r$		$2r+1$	$2r+1$			$r+1$	r		$r+1$	$r+1$		
$2r+1$	$4r+3$		$4r+3$		$2r+2$	$2r+1$		$2r+1$		$2r+1$		$r+1$	r		r		r	

Tab. 5 — Tab. 9. Die Häufigkeit der Darstellungen Γ_1 und Γ_1' in der $(2n+1)$ -dimensionalen Darstellung bei den verschiedenen Kristallklassen.

n	S_4		C_4	C_{4h}		D_{2d}		C_{4v}		D_4	D_{4h}	
	Γ_1	Γ'_1		Γ_1	Γ'_1	Γ_1	Γ'_1	Γ_1	Γ'_1		Γ_1	Γ'_1
$4r$	$2r+1$	$2r$	$2r+1$	$2r+1$		$r+1$	r	$r+1$	r	$r+1$	$r+1$	
$4r+1$	$2r$	$2r+1$	$2r+1$		$2r+1$	r	r	$r+1$	r	r		r
$4r+2$	$2r+1$	$2r+2$	$2r+1$	$2r+1$		$r+1$	$r+1$	$r+1$	r	$r+1$	$r+1$	
$4r+3$	$2r+2$	$2r+1$	$2r+1$		$2r+1$	$r+1$	r	$r+1$	r	r		r

Tab. 6.

n	C_3	C_{3i}		C_{3v}		D_3	D_{3d}	
		Γ_1	Γ'_1	Γ_1	Γ'_1		Γ_1	Γ'_1
$6r$	$4r+1$	$4r+1$		$2r+1$	$2r$	$2r+1$	$2r+1$	
$6r+1$	$4r+1$		$4r+1$	$2r+1$	$2r$	$2r$		$2r$
$6r+2$	$4r+1$	$4r+1$		$2r+1$	$2r$	$2r+1$	$2r+1$	
$6r+3$	$4r+3$		$4r+3$	$2r+2$	$2r+1$	$2r+1$		$2r+1$
$6r+4$	$4r+3$	$4r+3$		$2r+2$	$2r+1$	$2r+2$	$2r+2$	
$6r+5$	$4r+3$		$4r+3$	$2r+2$	$2r+1$	$2r+1$		$2r+1$

Tab. 7.

n	C_{3h}		C_6	C_{6h}		D_{3h}		C_{6v}		D_6	D_{6h}	
	Γ_1	Γ'_1		Γ_1	Γ'_1	Γ_1	Γ'_1	Γ_1	Γ'_1		Γ_1	Γ'_1
$6r$	$2r+1$	$2r$	$2r+1$	$2r+1$		$r+1$	r	$r+1$	r	$r+1$	$r+1$	
$6r+1$	$2r$	$2r+1$	$2r+1$		$2r+1$	r	r	$r+1$	r	r		r
$6r+2$	$2r+1$	$2r$	$2r+1$	$2r+1$		$r+1$	r	$r+1$	r	$r+1$	$r+1$	
$6r+3$	$2r+2$	$2r+1$	$2r+1$		$2r+1$	$r+1$	r	$r+1$	r	r		r
$6r+4$	$2r+1$	$2r+2$	$2r+1$	$2r+1$		$r+1$	$r+1$	$r+1$	r	$r+1$	$r+1$	
$6r+5$	$2r+2$	$2r+1$	$2r+1$		$2r+1$	$r+1$	r	$r+1$	r	r		r

Tab. 8.

n	T	T_h		T_d		O	O_h	
		Γ_1	Γ'_1	Γ_1	Γ'_1		Γ_1	Γ_1
$12r$	$2r+1$	$2r+1$		$r+1$	r	$r+1$	$r+1$	
$12r+1$	$2r$		$2r$	r	r	r		r
$12r+2$	$2r$	$2r$		r	r	r	r	
$12r+3$	$2r+1$		$2r+1$	$r+1$	r	r		r
$12r+4$	$2r+1$	$2r+1$		$r+1$	r	$r+1$	$r+1$	
$12r+5$	$2r$		$2r$	r	r	r		r
$12r+6$	$2r+2$	$2r+2$		$r+1$	$r+1$	$r+1$	$r+1$	
$12r+7$	$2r+1$		$2r+1$	$r+1$	r	r		r
$12r+8$	$2r+1$	$2r+1$		$r+1$	r	$r+1$	$r+1$	
$12r+9$	$2r+2$		$2r+2$	$r+1$	$r+1$	$r+1$		$r+1$
$12r+10$	$2r+2$	$2r+2$		$r+1$	$r+1$	$r+1$	$r+1$	
$12r+11$	$2r+1$		$2r+1$	$r+1$	r	r		r

Tab. 9.

mit k'' die Klassen mit Spiegelungen und Inversion bezeichnet.

Die mit diesen Beziehungen berechneten Anzahlen c und c' haben wir in den Tab. 5–9 für die verschiedenen Kristallklassen angegeben. Die Spalten für die Kristallklassen D_4 , D_6 und O stimmen mit den bei BETHE¹⁷ bzw. DÖRING¹² angegebenen Häufigkeiten überein.

5. Berechnung der Tensoren mit richtigem Transformationsverhalten

Durch Differentiation der skalaren bzw. pseudo-skalaren Invarianten gemäß Gl. (3, 2) bzw. (3, 3) lassen sich Vektoren mit dem richtigen Transformationsverhalten gewinnen. Diese Differentiation führt man zweckmäßigerweise in rechtwinkligen Koordinaten durch, indem man in den skalaren Funktionen die Kugelflächenfunktionen durch die zugehörigen Polynome ersetzt.

¹⁷ H. BETHE, Ann. Phys., Lpz. (5) 3, 133 [1929].

Will man dagegen das Transformationsverhalten der so gewonnenen Vektorfunktionen und ihre Häufigkeit untersuchen, verwendet man besser die Dar-

stellung mit (normierten) Kugelflächenfunktionen. Die in Gl. (3, 2) und (3, 5) auftretenden Differentiationen lassen sich in folgender Weise durchführen:

$$\begin{aligned} \mathbf{r} \cdot \text{grad } Y_{n,m} = & \frac{i_x + i i_y}{2} \left[(n+1) \sqrt{\frac{(n+m)(n-m-1)}{(2n-1)(2n+1)}} Y_{n-1,m-1} + n \sqrt{\frac{(n-m+1)(n-m+2)}{(2n+1)(2n+3)}} Y_{n+1,m-1} \right] \\ & + \frac{-i_x + i i_y}{2} \left[(n+1) \sqrt{\frac{(n-m)(n-m-1)}{(2n-1)(2n+1)}} Y_{n-1,m+1} + n \sqrt{\frac{(n+m+1)(n+m+2)}{(2n+1)(2n+3)}} Y_{n+1,m+1} \right] \\ & + i_z \left[(n+1) \sqrt{\frac{(n-m)(n+m)}{(2n-1)(2n+1)}} Y_{n-1,m} - n \sqrt{\frac{(n-m+1)(n+m+1)}{(2n+1)(2n+3)}} Y_{n+1,m} \right], \end{aligned} \quad (5, 1)$$

$$\begin{aligned} i \mathbf{r} \times \text{grad } Y_{n,m} = & \frac{i_x + i i_y}{2} \sqrt{(n+m)(n-m+1)} Y_{n,m-1} - i_z m Y_{n,m} \\ & + \frac{i_x - i i_y}{2} \sqrt{(n-m)(n+m+1)} Y_{n,m+1} \end{aligned} \quad (5, 2)$$

Da Kugelflächenfunktionen $Y_{n,m}$ mit verschiedenem n bei der dreidimensionalen Drehgruppe verschiedenes Transformationsverhalten haben, liefert also die Gl. (3, 2) im allgemeinen zwei verschiedene Vektorfunktionen. Bei Gl. (3, 3) bekommt man dagegen immer nur eine Vektorfunktion. Aus einer skalaren Funktion, die sich nach der Darstellung D_n der dreidimensionalen Drehgruppe transformiert, können wir also drei linear unabhängige Vektorfunktionen $K_i^{(n,k)}(\vartheta, \varphi)$ erhalten, wobei der zweite Index das Verhalten der Vektorkomponenten bei einer Punkttransformation beschreibt.

$$r^{n-1} \cdot K_i^{(n,n-1)}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial x_i} [r^n \cdot K^{(n)}(\vartheta, \varphi)], \quad (5, 3)$$

$$r^n \cdot K_i^{(n,n)}(\vartheta, \varphi) = \frac{2}{n(n+1)} \varepsilon_{ijk} x_j \frac{\partial}{\partial x_k} [r^n \cdot K^{(n)}(\vartheta, \varphi)], \quad (5, 4)$$

$$r^{-n-2} \cdot K_i^{(n,n+1)}(\vartheta, \varphi) = -\frac{1}{(n+1)} \frac{\partial}{\partial x_i} [r^{-n-1} \cdot K^{(n)}(\vartheta, \varphi)]. \quad (5, 5)$$

Durch die verschiedenen Potenzen von r vor der Funktion $K^{(n)}$ können wir erreichen, daß bei der dyadischen Differentiation nach Gl. (3, 2) immer eine Funktion Null ist. Unseren Bemerkungen in Abschnitt 3 entsprechend muß $K^n(\vartheta, \varphi)$ in Gl. (5, 3) und (5, 5) eine skalare und in Gl. (5, 4) eine pseudoskalare Invariante sein, wenn man einen polaren Vektor $K_i^{(n,k)}(\vartheta, \varphi)$ erhalten will. Einen achsialen Vektor erhält man, wenn man bei (5, 3) und (5, 5) eine pseudoskalare und bei (5, 4) eine skalare Invariante differenziert. Da wir die Vektorfunktionen durch Ableitung homogener Polynome erhalten haben, besitzen sie noch folgende Eigenschaften:

$$\mathbf{r} \cdot \mathfrak{K}^{(n,n-1)} = r K^{(n)}, \quad (5, 6)$$

$$\mathbf{r} \cdot \mathfrak{K}^{(n,n+1)} = r K^{(n)}, \quad (5, 7)$$

$$\mathbf{r} \times \mathfrak{K}^{(n,n)} = \frac{2r}{2n+1} (\mathfrak{K}^{(n,n+1)} - \mathfrak{K}^{(n,n-1)}) \quad (5, 8)$$

Tensoren höherer Stufe

Bei der Berechnung der Tensoren zweiter Stufe können die Tensoren $K_{ij}^{(n,n-1)}$, $K_{ij}^{(n,n)}$ und $K_{ij}^{(n,n+1)}$

auf verschiedene Weisen erhalten werden. So kann man zum Beispiel den Tensor $K_{ij}^{(n,n)}$ durch dyadische Differentiation von $K_i^{(n,n-1)}$ gemäß Gl. (5, 5), durch dyadische Differentiation von $K_i^{(n,n+1)}$ nach Gl. (5, 3) und durch vektorielle Differentiation nach Gl. (5, 4) gewinnen. Es läßt sich nun zeigen (vgl. Anhang A), daß die so erhaltenen Funktionen sich nur durch Ausdrücke der Form

$$\varepsilon_{ijk} K_k^{(n,n-1)} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_{ijk} K_k^{(n,n+1)} \quad \text{und} \quad \delta_{ij} K^{(n,n)}$$

voneinander unterscheiden. Ziehen wir daher von den so gewonnenen Tensoren alle Gebilde ab, die sich wie Vektoren bzw. Skalare bei einer Koordinatentransformation verhalten, dann erhalten wir über die verschiedenen Wege nur *einen* irreduziblen Tensor zweiter Stufe. Als irreduziblen Tensor l -ter Stufe bezeichnen wir ein Gebilde mit $(2l+1)$ Komponenten, die sich bei einer dreidimensionalen Drehung des Koordinatensystems wie die Darstellung D_l transformieren. Die üblichen Tensoren sind im allgemeinen reduzibel, d. h. lassen sich in eine Summe

irreduzibler Tensoren derselben und niedrigerer Stufe zerlegen. Mit dem im Anhang A angegebenen Beweis können wir durch vollständige Induktion zeigen, daß man durch l -maliges Differenzieren

von $K^{(n)}$ einen und nur einen Tensor l -ter Stufe $K_{i_1 \dots i_l}^{(n, n')}$ mit $n-l \leq n' \leq n+l$ gewinnen kann. Wir geben noch die Beziehungen an, aus denen sich die Tensoren zweiter Stufe berechnen lassen.

$$r^{n-2} K_{ij}^{n, n-2} = \frac{1}{n-1} \nabla_i (r^{n-1} K_j^{n, n-1}) = \frac{1}{(n-1)n} \nabla_i \cdot \nabla_j (r^n K^n), \quad (5, 9)$$

$$\begin{aligned} r^{n-1} K_{ij}^{n, n-1} &= \frac{1}{(n-1)(n+1)} [\varepsilon_{ipq} x_p \nabla_q (r^{n-1} K_j^{n, n-1}) + \varepsilon_{jpq} x_p \nabla_q (r^{n-1} K_i^{n, n-1})] \\ &= \frac{1}{(n-1)n(n+1)} [\varepsilon_{ipq} x_p \nabla_q \nabla_j (r^n K^n) + \varepsilon_{jpq} x_p \nabla_q \nabla_i (r^n K^n)], \end{aligned} \quad (5, 10)$$

$$\begin{aligned} r^n K_{ij}^{n, n} &= \frac{3}{2n} [\nabla_i (r^{n+1} K_j^{n, n+1}) + \nabla_j (r^{n+1} K_i^{n, n+1})] - \frac{2n+3}{n} \delta_{ij} r^n K^n \\ &= -\frac{3}{2(n+1)} r^{2n+1} [\nabla_i (r^{-n} K_j^{n, n-1}) + \nabla_j (r^{-n} K_i^{n, n-1})] - \frac{2n-1}{n+1} \delta_{ij} r^n K^n \\ &= -\frac{3}{n(n+1)} \left\{ r^2 \nabla_i \nabla_j (r^n K^n) - \frac{2n-1}{2} [x_i \nabla_j (r^n K^n) + x_j \nabla_i (r^n K^n)] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3} n(2n-1) \delta_{ij} r^n K^n \right\}, \end{aligned} \quad (5, 11)$$

$$\begin{aligned} r^{n+1} K_{ij}^{n, n+1} &= \frac{1}{n(n+2)} \{ \varepsilon_{ipq} x_p \nabla_q (r^{n+1} K_j^{n, n+1}) + \varepsilon_{jpq} x_p \nabla_q (r^{n+1} K_i^{n, n+1}) \} \\ &= -\frac{1}{n(n+1)(n+2)} \{ r^2 [\varepsilon_{ipq} x_p \nabla_q \nabla_j (r^n K^n) + \varepsilon_{jpq} x_p \nabla_q \nabla_i (r^n K^n)] \\ &\quad - (2n+1) [\varepsilon_{ipq} x_j x_p \nabla_q (r^n K^n) + \varepsilon_{jpq} x_i x_p \nabla_q (r^n K^n)] \}, \end{aligned} \quad (5, 12)$$

$$\begin{aligned} r^{-n-3} K_{ij}^{(n, n+2)} &= -\frac{1}{(n+2)} \nabla_i [r^{-n-2} K_j^{n, n+1}] = \frac{1}{(n+1)(n+2)} \nabla_i \nabla_j (r^{-n-1} K^n) \\ &\text{mit } \nabla_i = \partial/\partial x_i. \end{aligned} \quad (5, 13)$$

Der durch vollständige Verjüngung zweier Tensoren l -ter Stufe erhaltene Ausdruck besitzt folgende Orthogonalitätseigenschaft:

$$\int K_{i_1 \dots i_l}^{(n, n')}(\vartheta, \varphi) K_{i_1 \dots i_l}^{(m, m')}(\vartheta, \varphi) d\omega = 0, \text{ wenn } n \neq m \text{ oder } n' \neq m'. \quad (5, 14)$$

Die Beziehung für $n' \neq m'$ folgt sofort aus der Orthogonalitätseigenschaft der Kugelflächenfunktionen. Den Beweis für $n \neq m$ führen wir im Anhang B durch vollständige Induktion.

6. Polare und axiale Tensoren bei den verschiedenen Kristallklassen

Es ist eine bekannte Eigenschaft von polaren Tensoren gerader Stufe und axialen Tensoren ungerader Stufe, die *nicht* von einer weiteren Größe abhängig sind, daß sie bei einer Inversion nicht verändert werden. Kristallklassen, die durch Zufügen eines Inversionszentrums identisch werden — d. h. Kristallklassen mit derselben LAUE-Symmetrie — haben deshalb auch gleiche polare Tensoren gerader und axiale Tensoren ungerader Stufe. Kristallklassen mit gleicher LAUE-Symmetrie brauchen bekanntlich nicht dieselben reinen Drehungen \mathfrak{R} als gemeinsame Sym-

metrieelemente zu besitzen, sondern es genügt, wenn die Symmetrieelemente einer Kristallklasse aus dem Produkt der Inversion und der reinen Drehungen aufgebaut sind, wobei jedoch unter den Drehungen die Identität ausgeschlossen sein muß. Zum Beispiel gehört die Kristallklasse C_{1h} zur selben LAUE-Symmetrie wie C_2 und C_{2h} , weil sich die Symmetrieelemente von C_{1h} durch $J R_2^{(i)}$ darstellen lassen, wobei mit $R_2^{(i)}$ die Symmetrieelemente von C_2 (außer der Identität) bezeichnet werden.

Wesentlich andere Verhältnisse liegen vor, wenn die Tensoren von einer weiteren Größe abhängig sind, weil nunmehr bei der Inversion auch noch die

Punktkoordinaten transformiert werden müssen. Nur wenn das Argument ein axialer Vektor ist, gilt wieder, daß die polaren Tensoren gerader Stufe und die axialen Tensoren ungerader Stufe bei Kristallklassen mit gleicher LAUE-Symmetrie identisch sind. Für den Fall, daß die Tensoren eine Funktion eines polaren Vektors sind, gelten die beiden folgenden Sätze:

1) Kristallklassen gleicher LAUE-Symmetrie besitzen dieselben polaren Tensoren $2l$ -ter Stufe und axialen Tensoren $(2l+1)$ -ter Stufe, wenn ihre Komponenten eine gerade Funktion der Komponenten des polaren Vektors sind.

2) Kristallklassen mit gleicher LAUE-Symmetrie besitzen dieselben axialen Tensoren $2l$ -ter Stufe und polaren Tensoren $(2l-1)$ -ter Stufe, wenn ihre Komponenten eine ungerade Funktion der Komponenten des polaren Vektors sind.

Der Beweis für die beiden Behauptungen ist sehr einfach. Die Beziehung (2, 3) bzw. (2, 4) lautet für eine Kristallklasse, die aus den Symmetrieelementen $\mathfrak{S} \mathfrak{R}$ aufgebaut ist

$$\mathfrak{S} \mathfrak{R}, T_{i_1 \dots i_l}(\mathbf{r}) = \pm (-1)^{l+n} T_{i_1 \dots i_l}(\mathfrak{R}, \mathbf{r}) \\ = T_{i_1 \dots i_l}(\mathbf{r}),$$

wenn sich die Tensorkomponenten bei einer reinen Drehung der Punktkoordinaten wie die Darstellung \mathfrak{D}_n transformieren. Das positive Vorzeichen bezieht sich dabei auf polare, das negative Vorzeichen auf axiale Tensoren. Mit den in beiden Sätzen gemachten Voraussetzungen erhält man also dieselbe Beziehung, wie sie von den Tensoren der durch die Symmetrieelemente \mathfrak{R} charakterisierten Kristallklasse erfüllt wird.

7. Phänomenologische Theorie der galvano- und thermomagnetischen Effekte

Wie sich die Richtungsabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften in Kristallen mit Hilfe der hier definierten Tensoren ausdrücken läßt, soll am Beispiel der galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte gezeigt werden.

Bei der Betrachtung von Transportproblemen nimmt man heute allgemein einen linearen Zusammenhang zwischen den Strömen — der elektrischen

Stromdichte \mathfrak{J} und der Wärmestromdichte \mathfrak{W} — und den treibenden Kräften — dem Gradienten des elektrochemischen Potentials und der Temperatur T — an. Als elektrochemisches Potential wird die Größe

$$\mu = \zeta - e \varphi \quad (7, 1)$$

bezeichnet, wobei ζ die freie Energie eines Leitungselektrons (FERMI-Energie) und $e \varphi$ seine elektrostatische Energie ist. Die Verknüpfung zwischen diesen Vektoren geschieht durch polare Tensoren zweiter Stufe, die jedoch durch den nach der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E} = -\text{grad } \varphi$ und der Wärmestromdichte \mathfrak{W} aufgelösten linearen Zusammenhang definiert sind^{18, 19}:

$$E_i = \varrho_{ij} J_j + S_{ij} \cdot \nabla_j T - \frac{1}{e} \nabla_i \zeta, \quad (7, 2)$$

$$W_i = \Pi_{ij} J_j - \kappa_{ij} \cdot \nabla_j T - \frac{\zeta}{e} J_i, \quad (7, 3)$$

hierbei ist ϱ der Tensor des spezifischen Widerstandes, κ der Wärmeleitfähigkeitstensor, Π ist der Peltier-Koeffizient und S die Thermokraft.

Mit Hilfe der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse kann man zeigen, daß bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes die obigen Transporttensoren folgende Eigenschaft haben^{19, 20}

$$\kappa_{ij}(\mathfrak{H}) = \kappa_{ji}(-\mathfrak{H}), \quad (7, 4)$$

$$\varrho_{ij}(\mathfrak{H}) = \varrho_{ji}(-\mathfrak{H}), \quad (7, 5)$$

$$\Pi_{ij}(\mathfrak{H}) = T S_{ji}(-\mathfrak{H}). \quad (7, 6)$$

Diese auf ONSAGER²¹ zurückgehenden Beziehungen wurden von KOHLER²² durch Untersuchung der Symmetrieeigenschaft der BOLTZMANNschen Transportgleichung auch elektronentheoretisch bewiesen.

Durch das äußere Magnetfeld werden alle Transporttensoren unsymmetrisch. Wir zerlegen sie daher in folgender Weise in irreduzible Tensoren nullter, erster und zweiter Stufe:

$$T_{ij}(\mathfrak{H}) = \delta_{ij} T^{(0)}(\mathfrak{H}) + \varepsilon_{ijk} T_k^{(1)}(\mathfrak{H}) + T_{ij}^{(2)}(\mathfrak{H}), \quad (7, 7)$$

wobei $T^{(0)}(\mathfrak{H})$ und $T_{ij}^{(2)}(\mathfrak{H})$ polare Tensoren und $T_k^{(1)}(\mathfrak{H})$ ein axialer Vektor sind. Eine wesentliche Vereinfachung ergibt sich nun aus der Tatsache, daß die magnetische Feldstärke bei einer Inversion ihr Vorzeichen nicht ändert, d. h. ein axialer Vektor ist. Wie im Abschnitt 6 erläutert wurde, sind die

¹⁸ A. H. WILSON, The Theory of Metals, Cambridge University Press, Cambridge 1954.

¹⁹ H. B. CALLEN, Phys. Rev. **73**, 1349 [1948]; **85**, 16 [1952].

²⁰ H. B. G. CASIMIR, Rev. Mod. Phys. **17**, 343 [1945].

²¹ L. ONSAGER, Phys. Rev. **37**, 405 [1931]; **38**, 2265 [1931].

²² M. KOHLER, Ann. Phys., Lpz. (5) **40**, 601 [1941].

oben eingeführten Tensoren $T^{(r)}(\xi)$ mit $r=0, 1, 2$ für die Kristallklasse mit gleicher LAUE-Symmetrie identisch, so daß wir nur die 11 Kristallklassen, deren Symmetrieelemente reine Drehungen sind, zu untersuchen haben.

Wegen der verschiedenen Form der ONSAGER-Beziehungen (7, 4) bis (7, 6) müssen wir nun die Entwicklungen für den elektrischen Widerstandstensor und für die Wärmeleitfähigkeit einerseits und für die Thermokraft und für den PELTIER-Koeffizienten andererseits getrennt ausführen.

Zunächst ergibt sich wegen (7, 4), daß die entsprechend zu (7, 7) gebildeten Größen $\varrho^{(0)}(\xi)$ und $\varrho_{ij}^{(2)}(\xi)$ nur gerade Funktionen des Magnetfeldes, der Vektor $\varrho_k^{(1)}(\xi)$ dagegen eine ungerade Funktion des Magnetfeldes sind; für die entsprechenden Größen des Wärmeleitungstensors gilt dasselbe. Wenn wir nun die oben eingeführten Größen nach den Vektorkomponenten des Magnetfeldes entwickeln, erhalten wir harmonische Polynome der Form $H_x^{m-p} H_y^p H_z^{n-m}$ mit m, n und $p \leq 2L$, wenn wir bis zu den Gliedern $2L$ -ter Ordnung gehen. Da diese Funktionen die richtige Kristallsymmetrie besitzen, lassen sie sich durch die in Abschnitt 4 und 5 defi-

nierten Tensoren nullter, erster und zweiter Stufe ausdrücken.

$$\varrho^{(0)}(\xi) = \sum_{l=0}^L \sum_{n=0}^L \sum_r R_{l;n,r}^{(0)} H^{2l} K^{(2n,r)}, \quad (7, 7)$$

$$\varrho_i^{(1)}(\xi) = \sum_{l=1}^L \sum_{k=1}^L \sum_{n,r} R_{l;n,r;k}^{(1)} H^{2l-1} K_i^{(n,r;2k-1)}, \quad (7, 8)$$

$$\varrho_{ij}^{(2)}(\xi) = \sum_{l=0}^L \sum_{k=0}^L \sum_{n,r} R_{l;n,r;k}^{(2)} H^{2l} K_{ij}^{(n,r;2k)}. \quad (7, 9)$$

Mit dem Index r bezeichnen wir dabei die verschiedenen für ein bestimmtes n möglichen Funktionen. In den Gln. (7, 8) und (7, 9) ist außerdem noch über alle Werte von n zu summieren, die für ein bestimmtes $k \leq 2L$ möglich sind. Die Zahl der für ein bestimmtes L frei wählbaren Koeffizienten $R_{l;n,r}^{(0)}$, $R_{l;n,r;k}^{(1)}$ und $R_{l;n,r;k}^{(2)}$ läßt sich mit den in den Tab. 5–9 angegebenen Häufigkeiten der Darstellungen Γ_1 berechnen; sie stimmt genau mit den von KAO und KATZ angegebenen Werten überein.

Mit der bekannten Beziehung²³ aus der Tensorrechnung können wir nun die elektrische Leitfähigkeit für eine bestimmte Stromrichtung berechnen. Es ergibt sich

$$\varrho = \frac{J_i \varrho_{ij} J_j}{J^2} = \sum_{l=0}^L \sum_{n=0}^L \sum_r R_{l;n,r}^{(0)} H^{2l} K^{(2n,r)} + \sum_{l=0}^L \sum_{k=0}^L \sum_{n,r} R_{l;n,r;k}^{(2)} H^{2l} K_{ij}^{(n,r;2k)} \cos \alpha_i \cos \alpha_j, \quad (7, 10)$$

wenn die Stromrichtung durch die Richtungskosinusse $\cos \alpha_1$, $\cos \alpha_2$ und $\cos \alpha_3$ gekennzeichnet ist²⁴. Die Änderung des elektrischen Widerstandes im Magnetfeld ist also eine gerade Funktion der magnetischen Feldstärke, enthält also die Koeffizienten $R_{l;n,r;k}^{(1)}$ nicht; im Gegensatz zum HALL-Effekt, der weder eine gerade noch eine ungerade Funktion der magnetischen Feldstärke ist.

Wie aus den Beziehungen (7, 6) ersichtlich ist, braucht der Tensor des PELTIER-Koeffizienten selbst bei verschwindendem Magnetfeld nicht symmetrisch zu sein. Außerdem sind auch die entsprechend zu (7, 7) bis (7, 9) gebildeten Größen $\Pi^{(0)}$, $\Pi_i^{(1)}$, $\Pi_{ij}^{(2)}$ weder gerade noch ungerade Funktionen der Komponenten der magnetischen Feldstärke, so daß man folgende Entwicklung anzusetzen hat:

$$\Pi^{(0)}(\xi) = \sum_{l=0}^L \sum_{n=0}^L \sum_r P_{l;n,r}^{(0),+} H^{2l} K^{(2n,r)} + \sum_{l=1}^L \sum_{n=1}^L \sum_r P_{l;n,r}^{(0),-} H^{2l-1} K^{(2n-1,r)}, \quad (7, 11)$$

$$\Pi_i^{(1)}(\xi) = \sum_{l=1}^L \sum_{k=1}^L \sum_{n,r} P_{l;n,r;k}^{(1),-} H^{2l-1} K_i^{(n,r;2k-1)} + \sum_{l=0}^L \sum_{k=0}^L \sum_{n,r} P_{l;n,r;k}^{(1),+} H^{2l} K_i^{(n,r;2k)}, \quad (7, 12)$$

$$\Pi_{ij}^{(2)}(\xi) = \sum_{l=0}^L \sum_{k=0}^L \sum_{n,r} P_{l;n,r;k}^{(2),+} H^{2l} K_{ij}^{(n,r;2k)} + \sum_{l=1}^L \sum_{k=1}^L \sum_{n,r} P_{l;n,r;k}^{(2),-} H^{2l-1} K_{ij}^{(n,r;2k-1)}. \quad (7, 13)$$

²³ J. F. NYE, Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford 1957, p. 26.

²⁴ Die im zweiten Glied vorkommenden Summen über i und j lassen sich durch Bi-sphärische Harmonische ausdrücken.

$$\cos \alpha_i K_{ij}^{n,r;2k}(\vartheta, \varphi) \cos \alpha_j = B_{2,2k}^{(n,r)}(\vartheta_0 \varphi_0; \vartheta, \varphi).$$

ϑ_0 und φ_0 sind hierbei die Polarkoordinaten des Strom-

vektors. Mit Bi-sphärischen Harmonischen bezeichnen wir die harmonischen Funktionen der beiden Variablenpaare ϑ_0, φ_0 und ϑ, φ , die sich bei einer Deckoperation wie die identische Darstellung transformieren. Bi-sphärische Harmonische der Kristallklasse O wurden schon ausführlich untersucht (H. BROSS, Z. Naturforschg. **14a**, 892 [1959]).

Über die Indizes n und r wird dabei in derselben Weise summiert wie beim elektrischen Widerstand. Wegen der ONSAGER-Relation gelten für die Größen $T S^{(0)}(\xi)$, $T S_i^{(1)}(\xi)$ und $T S_{ij}^{(2)}(\xi)$ dieselben Beziehungen, wenn man nur in (7, 11) bis (7, 13) vor der zweiten Summe jeder Zeile ein Minuszeichen einführt.

Unmittelbar nach Fertigstellung dieses Manuskriptes erschien die Arbeit von W. DÖRING und G. SIMON über „Die Richtungsabhängigkeit der Magnetostriktion“ in Ann. Phys., Lpz. (7) 5, 373 [1960]. Die in dieser Veröffentlichung benutzte Methode zur Berechnung der Tensoren zweiter Stufe mit dem richtigen Kristallsymmetrieverhalten unterscheidet sich völlig von dem in der vorliegenden Arbeit angewandten Verfahren, das außerdem auch bei Tensoren höherer als zweiter Stufe noch benutzt werden kann.

Der Verfasser dankt den Herren Professor Dr. U. DEHLINGER, Professor Dr. A. SEEGER und Dozent Dr. E. KRÖNER für ihr förderndes Interesse an der vorliegenden Arbeit. Den Herren Dr. G. SCHOTTKY und cand. phys. W. HÄCKER bin ich für zahlreiche Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Anhang A

Im Abschnitt 5 haben wir erwähnt, daß man durch l -faches Differenzieren einer Funktion $K^{(n)}$ einen und nur einen irreduziblen Tensor l -ter Stufe $K_{i_1 \dots i_l}^{(n, n')}$ mit $n-l \leq n' \leq n+l$ erhält. Den Beweis dieser Behauptung führen wir durch vollständige Induktion. Wir nehmen dazu an, daß es nur einen irreduziblen Tensor $(l-2)$ -ter Stufe $K_{i_1 \dots i_{l-2}}^{(n, n')}$ gibt und zeigen, daß die durch Differentiation über verschiedene Wege abgeleiteten Tensoren l -ter Stufe sich nur durch Tensoren $(l-1)$ - und $(l-2)$ -ter Stufe voneinander unterscheiden.

Dazu definieren wir die folgenden Funktionsoperatoren

$$\mathbf{O}_p^- \{K_{-}^{(n, k)}\} = k K_{-p}^{(n, k-1)} = r^{-k+1} \nabla_p [r^k K_{-}^{(n, k)}], \quad (\text{A } 1)$$

$$\mathbf{O}_p^+ \{K_{-}^{(n, k)}\} = + (k+1) K_{-p}^{(n, k+1)} = -r^{k+2} \nabla_p [r^{-k-1} K_{-}^{(n, k)}], \quad (\text{A } 2)$$

$$\mathbf{O}_p^0 K_{-}^{(n, k)} = \frac{k(k+1)}{2} K_{-p}^{(n, k)} = r^{-k} \varepsilon_{prs} x_r \nabla_s [r^k K_{-}^{(n, k)}]. \quad (\text{A } 3)$$

Mit dem Strich — haben wir die Folge der Indizes $i_1 \dots i_{l-2}$ angedeutet. Durch den Operator \mathbf{O}_p^- wird ein vorher aus Kugelflächenfunktionen k -ten Grades gebildeter Tensor $(l-2)$ -ter Stufe in einen Tensor $(l-1)$ -ter Stufe übergeführt, der aus Kugelflächenfunktionen $(k-1)$ -ten Grades gebildet wird. Der Operator \mathbf{O}_p^+ erhöht den Grad der Kugelflächenfunktionen um 1, der Operator \mathbf{O}_p^0 läßt den Grad unverändert.

Wenn sich nun die auf verschiedenen Wegen berechneten Tensoren l -ter Stufe voneinander nur durch Ten-

soren niedriger als l -ter Stufe unterscheiden, dann darf die Differenz zweier Funktionsoperatoren, die besagte Tensoren erzeugen, einen oder gar keinen Funktionsoperator enthalten. Beim Beweis, den wir für alle möglichen Operatorprodukte ausführen müssen, brauchen wir nur die Eigenschaft, daß $r^k K_{-}^{(n, k)}$ und $r^{-k-1} K_{-}^{(n, k)}$ harmonische Funktionen sind. Wir wollen ihn am Beispiel der beiden Produkte $\mathbf{O}_p^0 \mathbf{O}_q^0$ und $\mathbf{O}_p^+ \mathbf{O}_q^-$ durchführen, die aus den Tensor $K_{-}^{(n, k)}$ einen Tensor $K_{-pq}^{(n, k)}$ machen.

$$\begin{aligned} \text{Es ist} \quad \mathbf{O}_p^+ \mathbf{O}_q^- \{K_{-}^{(n, k)}\} &= -r^{k+1} \nabla_p [r^{-2k+1} \nabla_q (r^k K_{-}^{(n, k)})] \\ &= (2k-1) r^{-k} x_p \nabla_q [r^k K_{-}^{(n, k)}] - r^{-k+2} \nabla_p \nabla_q [r^k K_{-}^{(n, k)}] \end{aligned} \quad (\text{A } 4)$$

$$\text{und} \quad \mathbf{O}_p^0 \mathbf{O}_q^0 \{K_{-}^{(n, k)}\} = r^{-k} \varepsilon_{prs} \varepsilon_{qtv} x_r \nabla_s x_t \nabla_v [r^k K_{-}^{(n, k)}]. \quad (\text{A } 5)$$

Mit den Eigenschaften der ε -Tensoren²⁵

$$\varepsilon_{ijk} \varepsilon_{lmk} = \delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}, \quad (\text{A } 6 \text{ a})$$

$$\varepsilon_{ikl} \varepsilon_{jmn} a_k a_m b_l b_n = (a_i b_j + a_j b_i) (a \cdot b) - a_i a_j b^2 - a^2 b_i b_j + \delta_{ij} [a^2 b^2 - (a \cdot b) (a \cdot b)] \quad (\text{A } 6 \text{ b})$$

$$\begin{aligned} \text{wird} \quad \mathbf{O}_p^0 \mathbf{O}_q^0 \{K_{-}^{(n, k)}\} &= r^{-k} \{ (x_p \nabla_q + x_q \nabla_p) (\tau \nabla) - x_p \nabla_q - x_p x_q \Delta - r^2 \nabla_p \nabla_q \\ &\quad + \delta_{pq} [r^2 \Delta - (\tau \nabla) (\tau \nabla)] \} [r^k K_{-}^{(n, k)}] = r^{-k} \{ (k-1) x_p \nabla_q [r^k K_{-}^{(n, k)}] \\ &\quad + k x_q \nabla_p [r^k K_{-}^{(n, k)}] - r^2 \nabla_p \nabla_q [r^k K_{-}^{(n, k)}] - \delta_{pq} k^2 r_k K_{-}^{(n, k)} \}. \end{aligned} \quad (\text{A } 7)$$

²⁵ A. DUSCHEK u. A. HOCHRAINER, Grundzüge der Tensorrechnung in analytischer Darstellung, I. Teil, Springer-Verlag, Wien 1954, S. 74.

Bilden wir nun die Differenz von (A, 4) und (A, 7), dann heben sich gerade die beiden Operatoren weg, die den Tensor l -ter Stufe erzeugen.

$$\mathbf{O}_p^0 \mathbf{O}_q^0 \{K_{-}^{(n,k)}\} - \mathbf{O}_p^+ \mathbf{O}_q^- \{K_{-}^{(n,k)}\} = -k r^{-k} x_p \nabla_q [r^k K_{-}^{(n,k)}] + k r^{-k} x_q \nabla_p [r^k K_{-}^{(n,k)}] - \delta_{pq} k^2 K_{-}^{(n,k)}. \quad (\text{A } 8)$$

Wie man sich leicht überzeugen kann, lassen sich die ersten und zweiten Glieder auf der rechten Seite zu einem irreduziblen Tensor $(l-1)$ -ter Stufe zusammensetzen.

$$\begin{aligned} \mathbf{O}_p^0 \mathbf{O}_q^0 \{K_{-}^{(n,k)}\} - \mathbf{O}_p^+ \mathbf{O}_q^- \{K_{-}^{(n,k)}\} &= -k r^{-k} \varepsilon_{pql} \varepsilon_{lrs} x_r \nabla_s [r^k K_{-}^{(n,k)}] - \delta_{pq} k^2 K_{-}^{(n,k)} \\ &= -k \varepsilon_{pql} \mathbf{O}_l^0 \{K_{-}^{(n,k)}\} - \delta_{pq} k^2 K_{-}^{(n,k)}. \end{aligned} \quad (\text{A } 9)$$

In gleicher Weise lassen sich die anderen Operatorprodukte ausrechnen. In Operatorschreibweise erhält man

$$\mathbf{O}_p^+ \mathbf{O}_q^- - \mathbf{O}_p^- \mathbf{O}_q^+ = -(2k+1) \delta_{pq} + (2k+1) \varepsilon_{pql} \mathbf{O}_l^0, \quad (\text{A } 10)$$

$$\mathbf{O}_p^0 \mathbf{O}_q^0 - \mathbf{O}_p^- \mathbf{O}_q^+ = -(k+1)^2 \delta_{pq} + (k+1) \varepsilon_{pql} \mathbf{O}_l^0, \quad (\text{A } 11)$$

$$\mathbf{O}_p^- \mathbf{O}_q^0 - \mathbf{O}_p^0 \mathbf{O}_q^- = -k \varepsilon_{pql} \mathbf{O}_l^-, \quad \mathbf{O}_p^+ \mathbf{O}_q^0 - \mathbf{O}_p^0 \mathbf{O}_q^+ = + (k+1) \varepsilon_{pql} \mathbf{O}_l^+. \quad (\text{A } 12, 13)$$

Die auf verschiedenem Wege erhaltenen Tensoren l -ter Stufe können sich also voneinander nur durch Tensoren $(l-1)$ - und $(l-2)$ -ter Stufe unterscheiden.

Anhang B

Den Beweis, daß das Integral des vollkommen verjüngten Produkts zweier Tensoren l -ter Stufe

$$\int K_{i_1 \dots i_l}^{(n,k)} K_{i_1 \dots i_l}^{(n',k)} d\omega$$

verschwindet, führen wir wieder durch vollständige Induktion. Wir nehmen also an, daß die Behauptung für einen Tensor l -ter Stufe richtig ist. Die Tensoren $(l+1)$ -ter Stufe kann man durch dyadische bzw. vektorielle Differentiation erhalten.

Wir führen zunächst den Beweis für

$$\int \mathbf{O}_{i_{l+1}}^- \{K_{i_1 \dots i_l}^{(n,k)}\} \mathbf{O}_{i_{l+1}}^- \{K_{i_1 \dots i_l}^{(n',k)}\} d\omega$$

durch. Bei diesem Ausdruck tritt unter anderem das skalare Produkt $\nabla(u) \nabla(v)$ auf, das wir in folgender Weise umformen können

$$\nabla(u) \nabla(v) = \frac{1}{2} [\Delta(uv) - u \Delta v - v \Delta u], \quad (\text{B } 1)$$

Das Produkt zweier vektorieller Ableitungen läßt sich wie folgt umformen

$$\begin{aligned} K_{i_1 \dots i_{l+1}}^{(n,k)} K_{i_1 \dots i_{l+1}}^{(n',k)} &= 4 \frac{r^{-2k}}{k^2(k+1)^2} [\mathbf{r} \cdot \text{grad } r^k K_{i_1 \dots i_l}^{(n,k)}] [\mathbf{r} \cdot \text{grad } r^k K_{i_1 \dots i_l}^{(n',k)}] \\ &= \frac{4}{(k+1)^2} K_{i_1 \dots i_l}^{(n,k)} K_{i_1 \dots i_l}^{(n',k)} - 4 \frac{r^{-2k+2}}{k^2(k+1)^2} (\text{grad } r^k K_{i_1 \dots i_l}^{(n,k)}, \text{grad } r^k K_{i_1 \dots i_l}^{(n',k)}). \end{aligned} \quad (\text{B } 3)$$

Bei der Integration über die Oberfläche verschwindet das erste Integral, weil wir angenommen haben, daß das Produkt der beiden Tensoren l -ter Stufe orthogonal ist. Die Orthogonalität des zweiten Integrals haben wir aber bei den dyadischen Ableitungen bewiesen.

wobei u und v harmonische Funktionen sind. Infolgedessen verschwinden die Beiträge der beiden letzten Glieder, so daß folgender Ausdruck übrig bleibt

$$\begin{aligned} &\int K_{i_1 \dots i_{l+1}}^{(n,k)} K_{i_1 \dots i_{l+1}}^{(n',k)} d\omega \\ &= \frac{r^{-2k+2}}{2k^2} \int \Delta (r^{2k} K_{i_1 \dots i_l}^{(n,k)} K_{i_1 \dots i_l}^{(n',k)}) d\omega. \end{aligned} \quad (\text{B } 2)$$

Wir haben nun angenommen, daß das Integral über das Produkt $\int K_{i_1 \dots i_l}^{(n,k)} K_{i_1 \dots i_l}^{(n',k)} d\omega$ verschwindet. Bei einer Entwicklung dieses Produktes nach Kugelflächenfunktionen wäre also der Koeffizient von $Y_{0,0}(\cos \vartheta)$ Null. Da der Δ -Operator auf eine Kugelflächenfunktion angewandt deren Grad nicht verändert, verschwindet das obige Integral. Bei dem obigen Beweis haben wir noch keine spezielle Annahme über die Form der harmonischen Funktion gemacht, er gilt daher entsprechend auch für das Produkt der beiden anderen dyadischen Ableitungen.

Die Orthogonalität des Produktes aus dyadischer und vektorieller Ableitung ist selbstverständlich, weil der entstehende Ausdruck eine ungerade Funktion in bezug auf den Ursprung des Koordinatensystems ist.