

Über die Gitterschwingungen in Kristallen mit Wurtzitstruktur

III. Diskussion der Schwingungswege für spezielle Richtungen bei Vernachlässigung der COULOMB-Kräfte. Vergleich mit dem Zinkblendegitter

Von L. MERTEN

OSRAM-Studiengesellschaft, Augsburg

(Z. Naturforsch. 17 a, 65—85 [1961]; eingegangen am 8. März 1961)

In Erweiterung zu Teil I und Teil II werden im vorliegenden dritten Teil auch die Schwingungen mit Wellenzahlvektoren $\mathbf{q} \neq 0$ behandelt, insbesondere werden die Dispersionsbeziehungen in Abhängigkeit von den Kopplungsparametern (Kraftkonstanten) für spezielle Richtungen berechnet. Die durch Ausnutzung der Kristallsymmetrie vereinfachten Kopplungsmatrizen werden im ersten Abschnitt zusammengestellt, wobei nur Wechselwirkungen mit nächsten und zweitnächsten Nachbaratomen berücksichtigt werden. — Die einzige Richtung, für die sich die Dispersionsbeziehungen für alle zwölf Schwingungswege in geschlossener Form angeben lassen, ist die Richtung der hexagonalen Achse.

Alle bisher in dieser Arbeit hergeleiteten Ergebnisse wurden ohne direkten Bezug auf das Zinkblendegitter gewonnen. Es ergeben sich jedoch erhebliche weitere Vereinfachungen, wenn man die enge Verwandtschaft der beiden Gitter berücksichtigt. Insbesondere erhält man sehr einfache Beziehungen zwischen den Kopplungsparametern nächster Nachbarn des Wurtzit- und des Zinkblendegitters, wenn man voraussetzt, daß die Kräfte für alle vier Valenzbindungen eines Atoms sowohl untereinander gleich, als auch gleich sind denen im Gitter der zugehörigen Zinkblende-Modifikation. Durch ähnliche Annahmen lassen sich ebenfalls noch Beziehungen zwischen den Kopplungsparametern zweitnächster Nachbaratome aufstellen, wodurch die noch relativ große Anzahl der voneinander unabhängigen Kopplungsparameter des Wurtzitgitters auf die gleiche Anzahl wie beim Zinkblendegitter reduziert wird. Im Rahmen dieser Näherung stimmt ein Teil der Schwingungszustände in beiden Gittern überein. Insbesondere folgt, daß die Frequenzen (Dispersionsfrequenzen) der ultrarot-aktiven optischen Grenzschwingungen keine Anisotropie zeigen und mit der Dispersionsfrequenz in der zugehörigen Zinkblende-Modifikation zusammenfallen. Tatsächlich unterscheiden sich nach neueren Messungen des Ultrarot-Schwingungs-Spektrums einiger Kristalle mit Wurtzitstruktur die Dispersionsfrequenzen in den Kristallhauptrichtungen kaum voneinander und sind auch fast gleich der Dispersionsfrequenz in der zugehörigen Zinkblende-Modifikation.

Da sich die Kopplungsparameter einiger Kristalle mit Zinkblendestruktur näherungsweise bestimmen lassen, kann man unter den angegebenen Voraussetzungen auch die Schwingungen in den zugehörigen Kristallen mit Wurtzitstruktur angenähert berechnen. Dies wird für Wurtzit (ZnS) für einige Schwingungswege in speziellen Richtungen durchgeführt.

5. Gestalt der Kopplungsmatrizen für erste und zweite Nachbaratome im Wurtzitgitter ¹

Bei der Berechnung der Gitterschwingungen in Kristallen mit Wurtzitstruktur wurden im Teil I und Teil II ² nur die Schwingungen für große Wellenlängen, die Grenzschwingungen, näher untersucht. In diesem Grenzfall ließen sich durch alleinige Ausnutzung der Kristallsymmetrie allgemeine Ausdrücke für die Frequenzen herleiten und die Polarisationsrichtungen der Schwingungen bestimmen, ohne daß dabei die genaue atomistische Struktur des Wurtzitgitters berücksichtigt zu werden brauchte.

Um die Frequenzen der einzelnen Schwingungswege für *alle* Wellenzahlvektoren numerisch berechnen zu können, muß man die Werte der Kopplungsparameter kennen. Um die Berechnung in mög-

lich einfacher Weise durchführen zu können, hat man vorher die zwischen den Kopplungsparametern bestehenden Beziehungen auszunutzen.

Wie bereits zum Schluß des Abschnitts 2 von Teil I erwähnt wurde, erhält man streng gültige Beziehungen zwischen den Kopplungsparametern, indem man Gl. (2, 7 a) aus I, S. 519, auf die Kopplungsmatrizen anwendet. Man hat dabei diejenigen Deckoperationen aufzusuchen, bei denen der Abstandsvektor $\mathbf{r}_{(kk')^l}$ in sich selbst übergeht. Wie in Abschnitt 7 gezeigt wird, ergeben sich weitere, zumindest näherungsweise gültige Beziehungen zwischen den Kopplungsparametern, wenn man spezielle, sich aus dem Vergleich mit dem Zinkblendegitter ergebende Voraussetzungen über die Natur der Kräfte zugrunde legt. In diesem Abschnitt seien, mit kurzen

¹ Die Ergebnisse dieses Abschnitts sind im wesentlichen bereits in der Dissertation, Münster 1959, enthalten.

² Teil I: Z. Naturforsch. 15 a, 512 [1960], im folgenden kurz als I zitiert. — Teil II: Z. Naturforsch. 15 a, 626 [1960], im folgenden kurz als II zitiert.



Hinweisen der Herleitung, die Kopplungsmatrizen zunächst in der streng gültigen Form zusammengestellt, wie sie sich allein durch Ausnutzung der Kristallsymmetrie ergibt³.

Zur Vereinfachung der Schreibweise sei dabei das Indextripel $l \equiv (l^1, l^2, l^3)$ wie in Tab. 2 (I, S. 514/515) durch die ihm zugeordnete Atomnummer n ersetzt, d. h. $\Phi(kk') = \Phi(kk'')$ oder meist noch kürzer $\Phi(kk') = \Phi^n$ geschrieben.

Um zunächst die Kopplungsmatrizen für Nachbarn des Gitteratoms $\mathbf{r}_1^0 = (0, 0, 0)$ zu vereinfachen, wenden wir auf

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

die Operation T_1 (Spiegelung an der x_2, x_3 -Ebene) an. Da dabei $\mathbf{r}_{(21)}^1$ (vgl. Tab. 2 in I, S. 514/515) in sich selbst übergeht, folgt

$$\Phi^1 = T_1 \cdot \Phi^1 \cdot \bar{T}_1 = \begin{pmatrix} \Phi_{11}^1 & -\Phi_{12}^1 & -\Phi_{13}^1 \\ -\Phi_{21}^1 & \Phi_{22}^1 & \Phi_{23}^1 \\ -\Phi_{31}^1 & \Phi_{32}^1 & \Phi_{33}^1 \end{pmatrix},$$

also $\Phi_{12}^1 = \Phi_{13}^1 = \Phi_{21}^1 = \Phi_{31}^1 = 0$. Mit den Abkürzungen

$b \equiv \Phi_{11}^1$, $c \equiv \Phi_{22}^1$, $d \equiv \Phi_{33}^1$, $e \equiv \Phi_{23}^1$, $f \equiv \Phi_{32}^1$

erhält man daher

$$\Phi^1 = \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & c & e \\ 0 & f & d \end{pmatrix}. \quad (5, 1a)$$

Durch Anwendung von T_2 ergeben sich hieraus nach (2, 7a) in I die Matrizen

$$\Phi^2 \equiv \Phi_{(21)}^2 = T_2 \cdot \Phi^1 \cdot T_2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} b+3c & \sqrt{3}(b-c) & 2\sqrt{3}e \\ \sqrt{3}(b-c) & 3b+c & -2e \\ 2\sqrt{3}e & -2e & 4d \end{pmatrix} \quad (5, 1b)$$

und

$$\Phi^3 \equiv \Phi_{(21)}^3 = T_2^2 \cdot \Phi^1 \cdot \bar{T}_2^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} b+3c & -\sqrt{3}(b-c) & -2\sqrt{3}e \\ -\sqrt{3}(b-c) & 3b+c & -2e \\ -2\sqrt{3}e & -2e & 4d \end{pmatrix}. \quad (5, 1c)$$

Als Summe der drei Matrizen ergibt sich die Diagonalmatrix:

$$\Phi^1 + \Phi^2 + \Phi^3 = \begin{pmatrix} \frac{3}{2}(b+c) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2}(b+c) & 0 \\ 0 & 0 & 3d \end{pmatrix} = \frac{3}{2} \begin{pmatrix} b+c & 0 & 0 \\ 0 & b+c & 0 \\ 0 & 0 & 2d \end{pmatrix}. \quad (5, 1d)$$

Da auch $\Phi_{(41)}^4$ sich bei Anwendung von T_1 nicht ändert, folgt zunächst wie oben für $\Phi_{(41)}^4$ die Gestalt:

$$\Phi^4 \equiv \Phi_{(41)}^4 = \begin{pmatrix} \Phi_{11}^4 & 0 & 0 \\ 0 & \Phi_{22}^4 & \Phi_{23}^4 \\ 0 & \Phi_{32}^4 & \Phi_{33}^4 \end{pmatrix}. \quad (5, 2a)$$

Φ^4 ändert sich außerdem bei Anwendung von T_2 nicht, daher gilt weiter:

$$\Phi^4 = T_2 \cdot \Phi^4 \cdot T_2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} \Phi_{11}^4 + 3\Phi_{22}^4 & \sqrt{3}(\Phi_{11}^4 - \Phi_{22}^4) & 2\sqrt{3}\Phi_{23}^4 \\ \sqrt{3}(\Phi_{11}^4 - \Phi_{22}^4) & 3\Phi_{11}^4 + \Phi_{22}^4 & -2\Phi_{23}^4 \\ 2\sqrt{3}\Phi_{23}^4 & -2\Phi_{23}^4 & 4\Phi_{33}^4 \end{pmatrix}. \quad (5, 2b)$$

Durch Vergleich von (5, 2a) mit (5, 2b) ergibt sich unter Einführung abkürzender Bezeichnungen:

$$\Phi_{23}^4 = \Phi_{32}^4 = 0, \quad h \equiv \Phi_{11}^4 = \Phi_{22}^4, \quad j \equiv \Phi_{33}^4,$$

$$\text{d. h.} \quad \Phi^4 \equiv \Phi_{(41)}^4 = \begin{pmatrix} h & 0 & 0 \\ 0 & h & 0 \\ 0 & 0 & j \end{pmatrix}. \quad (5, 3)$$

Nach Gl. (2, 4c) in I, S. 519, lassen sich mit den obigen Matrizen auch sofort die Matrizen

$$\Phi_{(12)}^n = \bar{\Phi}_{(21)}^n \quad [\mathbf{r}_{(12)}^n = -\mathbf{r}_{(21)}^n] \quad (n=1, 2, 3)$$

und $\Phi_{(14)}^{n'} = \bar{\Phi}_{(41)}^{n'} \quad [\mathbf{r}_{(14)}^{n'} = -\mathbf{r}_{(41)}^n]$ angeben:

$$\Phi_{(12)}^1 = \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & c & f \\ 0 & e & d \end{pmatrix}, \quad (5, 4a)$$

$$\Phi_{(12)}^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} b+3c & \sqrt{3}(b-c) & 2\sqrt{3}f \\ \sqrt{3}(b-c) & 3b+c & -2f \\ 2\sqrt{3}f & -2e & 4d \end{pmatrix}, \quad (5, 4b)$$

$$\Phi_{(12)}^3 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} b+3c & -\sqrt{3}(b-c) & -2\sqrt{3}f \\ -\sqrt{3}(b-c) & 3b+c & -2f \\ -2\sqrt{3}f & -2e & 4d \end{pmatrix}, \quad (5, 4c)$$

$$\Phi_{(14)}^{4'} = \Phi_{(41)}^4 = \begin{pmatrix} h & 0 & 0 \\ 0 & h & 0 \\ 0 & 0 & j \end{pmatrix}. \quad (5, 5)$$

Die weiteren Matrizen für erste Nachbarn ergeben sich nach (2, 7a) in I durch Anwendung von T_3 . Da eine Translation, im vorliegenden Falle um

$$\mathbf{R}' = -\frac{1}{3}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) - \frac{1}{2}\mathbf{a}_3, \quad (\text{vgl. I, S. 517})$$

nämlich keinen Einfluß auf die Kopplungsparameter hat, gilt daher allgemein:

$$\Phi_{(k+2, k'+2)} = T_3 \cdot \Phi_{(kk')}^l \cdot \bar{T}_3, \quad (5, 6)$$

wenn die zugehörigen Abstandsvektoren durch

$$\mathbf{r}_{(k+2, k'+2)} = T_3 \cdot \mathbf{r}_{(kk')}^l \quad (k, k' = 1, 2, 3, 4, 1, 2, \dots) \quad (5, 7)$$

verknüpft sind.

Da Gl. (5, 6) für den Übergang von $\Phi_{(kk')}^l$ zu $\Phi_{(k+2, k'+2)}^l$ nur einen Vorzeichenwechsel in den Elementen 13, 23, 31, 32 bedeutet, lassen sich die noch fehlenden Matrizen für erste Nachbarn aus den vorhergehenden sofort ablesen, und zwar erhält man

$$\text{aus } \Phi_{(21)}^1: \quad \Phi_{(43)}^{1'} = \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & c & -e \\ 0 & -f & d \end{pmatrix}, \quad (5, 8a)$$

³ Zum Verständnis der späteren Abschnitte ist die Kenntnis der folgenden Ergebnisse dieses Abschnitts nicht im einzelnen erforderlich. In den späteren Abschnitten werden nämlich die Kopplungsmatrizen, wie oben bereits erwähnt, in einer wesentlich vereinfachten Form benutzt, die sich aus speziellen Voraussetzungen über die wirkenden Kräfte ergibt; trotzdem seien hier die Kopplungsmatrizen auch in der streng gültigen, sich aus der Kristallsymmetrie ergeben-

den Form vollständig aufgeführt, weil sich die späteren Ergebnisse dann leicht erweitern und vor allem mit den streng gültigen Ausdrücken vergleichen lassen. Wo Einzelergebnisse in den späteren Abschnitten benutzt werden, ist dort genügend auf die betreffenden Stellen dieses Abschnitts hingewiesen, so daß der Leser durch Nachlesen dieser Stellen sich die noch offen gebliebenen Fragen nachträglich leicht beantworten kann.

$$\text{aus } \Phi_{(21)}^{(2)}: \quad \Phi_{(43)}^{(2')} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} b+3c & \sqrt{3}(b-c) & -2\sqrt{3}e \\ \sqrt{3}(b-c) & 3b+c & 2e \\ -2\sqrt{3}f & 2f & 4d \end{pmatrix}, \quad (5, 8b)$$

$$\text{aus } \Phi_{(21)}^{(3)}: \quad \Phi_{(43)}^{(3')} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} b+3c & -\sqrt{3}(b-c) & 2\sqrt{3}e \\ -\sqrt{3}(b-c) & 3b+c & 2e \\ 2\sqrt{3}f & 2f & 4d \end{pmatrix}, \quad (5, 8c)$$

$$\text{aus } \Phi_{(41)}^{(4)}: \quad \Phi_{(23)}^{(4')} = \Phi_{(41)}^{(4)} = \begin{pmatrix} h & 0 & 0 \\ 0 & h & 0 \\ 0 & 0 & j \end{pmatrix}, \quad (5, 9)$$

ferner

$$\text{aus } \Phi_{(12)}^{(1)}: \quad \Phi_{(34)}^{(1')} = \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & -c & -f \\ 0 & -e & d \end{pmatrix}, \quad (5, 10a)$$

$$\text{aus } \Phi_{(12)}^{(2)}: \quad \Phi_{(34)}^{(2')} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} b+3c & \sqrt{3}(b-c) & -2\sqrt{3}f \\ \sqrt{3}(b-c) & 3b+c & 2f \\ -2\sqrt{3}e & 2e & 4d \end{pmatrix}, \quad (5, 10b)$$

$$\text{aus } \Phi_{(12)}^{(3)}: \quad \Phi_{(34)}^{(3')} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} b+3c & -\sqrt{3}(b-c) & 2\sqrt{3}f \\ -\sqrt{3}(b-c) & 3b+c & 2f \\ 2\sqrt{3}e & 2e & 4d \end{pmatrix}, \quad (5, 10c)$$

$$\text{aus } \Phi_{(14)}^{(4')}: \quad \Phi_{(32)}^{(4')} = \Phi_{(14)}^{(4')} = \begin{pmatrix} h & 0 & 0 \\ 0 & h & 0 \\ 0 & 0 & j \end{pmatrix}. \quad (5, 11)$$

Damit sind alle Kopplungsmatrizen für erste Nachbarn explizit angegeben. Aus den Ergebnissen folgt, daß

$$\sum_{n=1}^3 \Phi^n = \sum_{n=1}^3 \Phi^n = \sum_{n=1}^3 \Phi^{n'} = \sum_{n=1}^3 \Phi^{\bar{n}'} = \frac{3}{2} \begin{pmatrix} b+c & 0 & 0 \\ 0 & b+c & 0 \\ 0 & 0 & 2d \end{pmatrix} \quad (5, 12)$$

$$\text{und} \quad \Phi^4 = \Phi^{\bar{4}} = \Phi^{4'} = \Phi^{\bar{4}'} = \begin{pmatrix} h & 0 & 0 \\ 0 & h & 0 \\ 0 & 0 & j \end{pmatrix} \quad (5, 13)$$

Diagonalmatrizen sind.

Bei zweiten Nachbarn setzen wir für $\Phi_{(11)}^{(5)}$ zunächst allgemein an:

$$\Phi^5 \equiv \Phi_{(11)}^{(5)} = \begin{pmatrix} \Phi_{11}^{51} & \Phi_{21}^{52} & \Phi_{31}^{53} \\ \Phi_{21}^{52} & \Phi_{22}^{52} & \Phi_{23}^{53} \\ \Phi_{31}^{53} & \Phi_{23}^{53} & \Phi_{33}^{53} \end{pmatrix}.$$

Durch Spiegelung an der x_2, x_3 -Ebene (Anwendung von T_1) geht $\mathbf{r}_{(11)}^{(5)}$ über in $\mathbf{r}_{(11)}^{(8)}$. Nach (2, 7a) in I gilt daher:

$$\Phi^8 \equiv \Phi_{(11)}^{(8)} = T_1 \cdot \Phi^5 \cdot \bar{T}_1 = \begin{pmatrix} \Phi_{11}^{51} & -\Phi_{21}^{52} & -\Phi_{31}^{53} \\ -\Phi_{21}^{52} & \Phi_{22}^{52} & \Phi_{23}^{53} \\ -\Phi_{31}^{53} & \Phi_{23}^{53} & \Phi_{33}^{53} \end{pmatrix}. \quad (5, 14a)$$

Andererseits ist $\mathbf{r}_{(11)}^{(8)} = -\mathbf{r}_{(11)}^{(5)}$. Aus (2, 4c) in I folgt daher:

$$\Phi^8 \equiv \bar{\Phi}^5 = \begin{pmatrix} \Phi_{11}^{51} & \Phi_{21}^{51} & \Phi_{31}^{51} \\ \Phi_{21}^{51} & \Phi_{22}^{52} & \Phi_{23}^{53} \\ \Phi_{31}^{51} & \Phi_{23}^{53} & \Phi_{33}^{53} \end{pmatrix}. \quad (5, 14b)$$

Durch Vergleich von (5, 14a) und (5, 14b) ergibt sich mit den Abkürzungen

$$k_1 \equiv \Phi_{11}^{51}, \quad l_1 \equiv \Phi_{12}^{51} = -\Phi_{21}^{51}, \quad m_1 \equiv \Phi_{13}^{51} = -\Phi_{31}^{51},$$

$$n_1 \equiv \Phi_{22}^{52}, \quad p_1 \equiv \Phi_{23}^{52}, \quad q_1 \equiv \Phi_{32}^{52}, \quad r_1 \equiv \Phi_{33}^{53}:$$

$$\Phi^5 \equiv \Phi_{(11)}^{(5)} = \begin{pmatrix} k_1 & l_1 & m_1 \\ -l_1 & n_1 & p_1 \\ -m_1 & q_1 & r_1 \end{pmatrix} \quad (5, 15a)$$

$$\text{und} \quad \Phi^8 \equiv \Phi_{(11)}^{(8)} = \begin{pmatrix} k_1 & -l_1 & -m_1 \\ l_1 & n_1 & p_1 \\ m_1 & q_1 & r_1 \end{pmatrix}. \quad (5, 15d)$$

Die weiteren Matrizen Φ^6, Φ^7 bzw. Φ^9, Φ^{10} ergeben sich hieraus durch Anwendung von T_2 nach (2, 7a) in I:

$$\Phi_{(11)}^{(6)} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} k_1+3n_1 & \sqrt{3}(k_1-n_1)+4l_1 & -2(m_1+\sqrt{3}p_1) \\ \sqrt{3}(k_1-n_1)+4l_1 & 3k_1+n_1 & -2(\sqrt{3}m_1+p_1) \\ 2(m_1+\sqrt{3}q_1) & 2(\sqrt{3}m_1-q_1) & 4r_1 \end{pmatrix}, \quad (5, 15b)$$

$$\Phi_{(11)}^{(7)} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} k_1+3n_1 & -\sqrt{3}(k_1-n_1)+4l_1 & -2(m_1+\sqrt{3}p_1) \\ -\sqrt{3}(k_1-n_1)+4l_1 & 3k_1+n_1 & 2(\sqrt{3}m_1-p_1) \\ 2(m_1-\sqrt{3}q_1) & -2(\sqrt{3}m_1+q_1) & 4r_1 \end{pmatrix}, \quad (5, 15c)$$

$$\Phi_{(11)}^{(9)} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} k_1+3n_1 & \sqrt{3}(k_1-n_1)+4l_1 & 2(m_1+\sqrt{3}p_1) \\ \sqrt{3}(k_1-n_1)+4l_1 & 3k_1+n_1 & 2(\sqrt{3}m_1-p_1) \\ -2(m_1-\sqrt{3}q_1) & -2(\sqrt{3}m_1+q_1) & 4r_1 \end{pmatrix}, \quad (5, 15e)$$

$$\Phi_{(11)}^{(10)} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} k_1+3n_1 & -\sqrt{3}(k_1-n_1)+4l_1 & 2(m_1-\sqrt{3}p_1) \\ -\sqrt{3}(k_1-n_1)+4l_1 & 3k_1+n_1 & -2(\sqrt{3}m_1+p_1) \\ -2(m_1+\sqrt{3}q_1) & 2(\sqrt{3}m_1-q_1) & 4r_1 \end{pmatrix}. \quad (5, 15f)$$

Als Summe der sechs Matrizen ergibt sich:

$$\sum_{n=5}^{10} \Phi_{(11)}^{(n)} = 3 \begin{pmatrix} k_1+n_1 & 0 & 0 \\ 0 & k_1+n_1 & 0 \\ 0 & 0 & 2r_1 \end{pmatrix}. \quad (5, 15g)$$

Während die sechs bisher betrachteten Kopplungsmatrizen zweiter Nachbarn Wechselwirkungen zwischen Atomen des Teilgitters 1 untereinander beschrieben, handelt es sich bei der folgenden zweiten Hälfte der Kopplungsmatrizen um Wechselwirkungen zwischen Atomen des Teilgitters 1 und des Teilgitters 3. Da sich zwischen den Kopplungsparametern der beiden Gruppen durch Anwendung von Deckoperationen keine Beziehungen aufstellen lassen, hat man die folgenden Kopplungsmatrizen der zweiten Gruppe mit neuen Parametern darzustellen. Dabei dürfen wir, wenn wir z. B. mit $\Phi_{(31)}^{(11)}$ beginnen, setzen:

$$\Phi_{(31)}^{(11)} = \begin{pmatrix} s_1 & 0 & 0 \\ 0 & t_1 & u_1 \\ 0 & v_1 & w_1 \end{pmatrix} \quad \text{mit } s_1 \equiv \Phi_{11}^{11}, \quad t_1 \equiv \Phi_{22}^{11}, \quad u_1 \equiv \Phi_{23}^{11}, \\ v_1 \equiv \Phi_{32}^{11}, \quad w_1 \equiv \Phi_{33}^{11}. \quad (5, 16a)$$

Diese Gestalt wird wie bei $\Phi_{(21)}^{(1)}$ auf S. 66 gefordert, weil $\Phi_{(31)}^{(11)}$ bei Ausführung einer Spiegelung an der x_2, x_3 -Ebene (Anwendung von T_1) in sich selbst übergeht.

Bei Anwendung von T_2 ergeben sich aus $\Phi_{(31)}^{(11)}$ nach (2, 7a) in I die weiteren Matrizen:

$$\Phi_{(31)}^{(12)} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} s_1+3t_1 & \sqrt{3}(s_1-t_1) & 2\sqrt{3}u_1 \\ \sqrt{3}(s_1-t_1) & 3s_1+t_1 & -2u_1 \\ 2\sqrt{3}v_1 & -2v_1 & 4w_1 \end{pmatrix}, \quad (5, 16b)$$

$$\Phi_{(31)}^{(13)} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} s_1+3t_1 & -\sqrt{3}(s_1-t_1) & -2\sqrt{3}u_1 \\ -\sqrt{3}(s_1-t_1) & 3s_1+t_1 & -2u_1 \\ -2\sqrt{3}v_1 & -2v_1 & 4w_1 \end{pmatrix}. \quad (5, 16c)$$

Nun geht $\mathbf{r}_{(31)}^{(11)}$ durch die Transformation T_3 in $\mathbf{r}_{(13)}^{(11')}$ über, daher gilt:

$$\Phi_{(13)}^{(11')} = T_3 \cdot \Phi_{(31)}^{(11)} \cdot T_3 = \begin{pmatrix} s_1 & 0 & 0 \\ 0 & t_1 & -u_1 \\ 0 & -v_1 & w_1 \end{pmatrix}.$$

Da andererseits $\mathbf{r}_{(31)}^{(14)} = -\mathbf{r}_{(13)}^{(11')}$, ergibt sich nach (2, 4c) in I:

$$\Phi_{(31)}^{(14)} = \overline{\Phi_{(13)}^{(11')}} = \begin{pmatrix} s_1 & 0 & 0 \\ 0 & t_1 & -v_1 \\ 0 & -u_1 & w_1 \end{pmatrix} \quad (5, 16d)$$

und hieraus

$$\Phi_{(31)}^{(15)} = T_2 \cdot \Phi_{(31)}^{(14)} \cdot \overline{T}_2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} s_1+3t_1 & \sqrt{3}(s_1-t_1) & -2\sqrt{3}v_1 \\ \sqrt{3}(s_1-t_1) & 3s_1+t_1 & 2v_1 \\ -2\sqrt{3}v_1 & 2v_1 & 4w_1 \end{pmatrix}, \quad (5, 16e)$$

$$\Phi_{(31)}^{(16)} = T_2^2 \cdot \Phi_{(31)}^{(14)} \cdot \overline{T}_2^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} s_1+3t_1 & -\sqrt{3}(s_1-t_1) & 2\sqrt{3}v_1 \\ -\sqrt{3}(s_1-t_1) & 3s_1+t_1 & 2v_1 \\ 2\sqrt{3}u_1 & 2u_1 & 4w_1 \end{pmatrix}. \quad (5, 16f)$$

Als Summe der sechs Matrizen $\Phi_{(31)}^{(n)}$ folgt:

$$\sum_{n=11}^{16} \Phi_{(31)}^{(n)} = 3 \begin{pmatrix} s_1+t_1 & 0 & 0 \\ 0 & s_1+t_1 & 0 \\ 0 & 0 & 2w_1 \end{pmatrix}. \quad (5, 16g)$$

Damit sind alle Kopplungsmatrizen zu den Abstandsvektoren zweiter Nachbarn aus Tab. 2 a in I dargestellt.

Die Matrizen $\Phi_{(33)}^{(n')}$ und $\Phi_{(13)}^{(n)}$ für zweite Nachbarn, die zu den Abstandsvektoren in Tab. 2 c gehören, ergeben sich aus den $\Phi_{(11)}^{(n)}$ bzw. $\Phi_{(31)}^{(n)}$ durch Anwendung der Symmetrioperation T_3 ; dabei ändert sich nur das Vorzeichen der Elemente 13, 23, 31, 32. Als Zusammenstellung erhält man somit

$$\Phi_{(33)}^{(5')} = \begin{pmatrix} k_1 & l_1 & -m_1 \\ -l_1 & n_1 & -p_1 \\ m_1 & -q_1 & r_1 \end{pmatrix}, \quad (5, 17a)$$

$$\Phi_{(33)}^{(6')} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} k_1+3n_1 & \sqrt{3}(k_1-n_1)+4l_1 & 2(m_1-\sqrt{3}p_1) \\ \sqrt{3}(k_1-n_1)+4l_1 & 3k_1+n_1 & 2(\sqrt{3}m_1+p_1) \\ -2(m_1+\sqrt{3}q_1) & -2(\sqrt{3}m_1-q_1) & 4r_1 \end{pmatrix}, \quad (5, 17b)$$

$$\Phi_{(33)}^{(7')} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} k_1+3n_1 & -\sqrt{3}(k_1-n_1)+4l_1 & 2(m_1+\sqrt{3}p_1) \\ -\sqrt{3}(k_1-n_1)+4l_1 & 3k_1+n_1 & -2(\sqrt{3}m_1-p_1) \\ -2(m_1-\sqrt{3}q_1) & 2(\sqrt{3}m_1+q_1) & 4r_1 \end{pmatrix}, \quad (5, 17c)$$

$$\Phi_{(33)}^{(8')} = \begin{pmatrix} k_1 & -l_1 & m_1 \\ l_1 & n_1 & -p_1 \\ -m_1 & -q_1 & r_1 \end{pmatrix}, \quad (5, 17d)$$

$$\Phi_{(33)}^{(9')} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} k_1+3n_1 & \sqrt{3}(k_1-n_1)+4l_1 & -2(m_1+\sqrt{3}p_1) \\ \sqrt{3}(k_1-n_1)+4l_1 & 3k_1+n_1 & -2(\sqrt{3}m_1-p_1) \\ 2(m_1-\sqrt{3}q_1) & 2(\sqrt{3}m_1+q_1) & 4r_1 \end{pmatrix}, \quad (5, 17e)$$

$$\Phi_{(33)}^{(10')} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} k_1+3n_1 & -\sqrt{3}(k_1-n_1)+4l_1 & -2(m_1-\sqrt{3}p_1) \\ -\sqrt{3}(k_1-n_1)+4l_1 & 3k_1+n_1 & 2(\sqrt{3}m_1+p_1) \\ 2(m_1+\sqrt{3}q_1) & 2(\sqrt{3}m_1-q_1) & 4r_1 \end{pmatrix}; \quad (5, 17f)$$

$$\Phi_{(13)}^{(11')} = \begin{pmatrix} s_1 & 0 & 0 \\ 0 & t_1 & -u_1 \\ 0 & -v_1 & w_1 \end{pmatrix}, \quad (5, 18a)$$

$$\Phi_{(13)}^{(12')} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} s_1+3t_1 & \sqrt{3}(s_1-t_1) & -2\sqrt{3}u_1 \\ \sqrt{3}(s_1-t_1) & 3s_1+t_1 & 2u_1 \\ -2\sqrt{3}v_1 & 2v_1 & 4w_1 \end{pmatrix}, \quad (5, 18b)$$

$$\Phi_{(13)}^{(13')} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} s_1+3t_1 & -\sqrt{3}(s_1-t_1) & 2\sqrt{3}u_1 \\ -\sqrt{3}(s_1-t_1) & 3s_1+t_1 & 2u_1 \\ 2\sqrt{3}v_1 & 2v_1 & 4w_1 \end{pmatrix}, \quad (5, 18c)$$

$$\Phi_{(13)}^{(14')} = \begin{pmatrix} s_1 & 0 & 0 \\ 0 & t_1 & v_1 \\ 0 & u_1 & w_1 \end{pmatrix}, \quad (5, 18d)$$

$$\Phi_{(13)}^{(15')} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} s_1+3t_1 & \sqrt{3}(s_1-t_1) & 2\sqrt{3}v_1 \\ \sqrt{3}(s_1-t_1) & 3s_1+t_1 & -2v_1 \\ 2\sqrt{3}u_1 & -2u_1 & 4w_1 \end{pmatrix}, \quad (5, 18e)$$

$$\Phi_{(13)}^{(16')} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} s_1+3t_1 & -\sqrt{3}(s_1-t_1) & -2\sqrt{3}v_1 \\ -\sqrt{3}(s_1-t_1) & 3s_1+t_1 & -2v_1 \\ -2\sqrt{3}u_1 & -2u_1 & 4w_1 \end{pmatrix}. \quad (5, 18f)$$

Als Summe der je sechs Matrizen der beiden Gruppen ergibt sich wieder:

$$\sum_{n=5}^{10} \Phi_{(33)}^{(n')} = 3 \begin{pmatrix} k_1+n_1 & 0 & 0 \\ 0 & k_1+n_1 & 0 \\ 0 & 0 & 2r_1 \end{pmatrix} \quad (5, 17g)$$

und $\sum_{n=11}^{16} \Phi_{(13)}^{(n')} = 3 \begin{pmatrix} s_1+t_1 & 0 & 0 \\ 0 & s_1+t_1 & 0 \\ 0 & 0 & 2w_1 \end{pmatrix}. \quad (5, 18g)$

Die Kopplungsmatrizen $\Phi_{(22)}^{(n)}$, $\Phi_{(42)}^{(n)}$, $\Phi_{(24)}^{(n')}$ und $\Phi_{(44)}^{(n')}$ lassen sich in genau derselben Weise gewinnen. Da, wie Tab. 2 in I zeigt, die zugehörigen Abstandsvektoren immer so angeordnet sind, daß gilt:

$$\mathbf{r}_{(KK')} = -\mathbf{r}_{(kk')} \\ k \quad k' = 11, 31, 13, 33,$$

mit der Zuordnung: \downarrow

$$K \quad K' = k+1, k'+1 = 22, 42, 24, 44,$$

kann man sie daher direkt aus obiger Zusammenstellung entnehmen, wenn man die Indexpaare 11, 31, 13, 33 durch 22, 42, 24 bzw. 44, den Index 1 der Kopplungsparameter durch den Index 2 und n durch \bar{n} ersetzt.

Als Kopplungsmatrizen $\Phi_{(kk)}^{(0)}$ erhält man schließlich nach (2, 6a) in I unter Berücksichtigung von (5, 1d), (5, 3), (5, 15g), (5, 16g), wenn man nur Wechselwirkungen mit ersten und zweiten Nachbaratomen berücksichtigt:

$$\begin{aligned} \Phi_{(11)}^{(0)} &= \Phi_{(33)}^{(0)} = - \sum_{k=1}^4 \sum_{l=1}^4 \Phi_{(kl)}^{(l)} \\ &= - \left(\sum_{n=1}^3 \Phi_{(21)}^{(n)} + \Phi_{(41)}^{(4)} + \sum_{n=5}^{10} \Phi_{(11)}^{(n)} + \sum_{n=11}^{16} \Phi_{(31)}^{(n)} \right) \\ &= - \left(\frac{2}{3}(b+c)+h+3(k_1+n_1+s_1+t_1) \right. \\ &\quad \left. \frac{2}{3}(b+c)+h+3(k_1+n_1+s_1+t_1) \right. \\ &\quad \left. \frac{2}{3}d+j+6(r_1+w_1) \right), \end{aligned} \quad (5, 19a)$$

und entsprechend:

$$\Phi_{(22)}^{(0)} = \Phi_{(44)}^{(0)} = - \left(\frac{2}{3}(b+c)+h+3(k_2+n_2+s_2+t_2) \right. \\ \left. \frac{2}{3}(b+c)+h+3(k_2+n_2+s_2+t_2) \right. \\ \left. \frac{2}{3}d+j+6(r_2+w_2) \right). \quad (5, 19b)$$

Mit diesen Matrizen können wir jetzt auch die zur Berechnung der Grenzfrequenzen (Teil I) benötigten C^{ik} nach (3, 1) durch die Kopplungsparameter ausdrücken:

$$\begin{aligned} C^{11} &= C^{33} = \Phi_{(11)}^{(0)} + \sum_{n=5}^{10} \Phi_{(11)}^{(n)} \\ &= - \left(\frac{2}{3}(b+c)+h+3(s_1+t_1) \right. \\ &\quad \left. \frac{2}{3}(b+c)+h+3(s_1+t_1) \right. \\ &\quad \left. \frac{2}{3}d+j+6r_1 \right), \end{aligned} \quad (5, 20a)$$

$$\begin{aligned} C^{22} &= C^{44} = \Phi_{(22)}^{(0)} + \sum_{n=5}^{10} \Phi_{(22)}^{(n)} \\ &= - \left(\frac{2}{3}(b+c)+h+3(s_2+t_2) \right. \\ &\quad \left. \frac{2}{3}(b+c)+h+3(s_2+t_2) \right. \\ &\quad \left. \frac{2}{3}d+j+6r_2 \right), \end{aligned} \quad (5, 20b)$$

$$C^{12} = C^{21} = C^{34} = C^{43} = \sum_{n=1}^3 \Phi(\bar{n}_{12}) = \frac{3}{2} \begin{pmatrix} b+c & b+c \\ & 2d \end{pmatrix}, \quad (5, 20c)$$

$$C^{14} = C^{41} = C^{23} = C^{32} = \Phi(\bar{n}'_{14}) = \begin{pmatrix} h & h \\ & j \end{pmatrix}, \quad (5, 20d)$$

$$C^{13} = C^{31} = \sum_{n=11}^{16} \Phi(\bar{n}'_{13}) = 3 \begin{pmatrix} s_1+t_1 & s_1+t_1 \\ & 2r_1 \end{pmatrix}, \quad (5, 20e)$$

$$C^{24} = C^{42} = \sum_{n=11}^{16} \Phi(\bar{n}'_{24}) = 3 \begin{pmatrix} s_2+t_2 & s_2+t_2 \\ & 2r_2 \end{pmatrix}. \quad (5, 20f)$$

Auf Grund der Gl. (2, 6b) in I, S. 519, ergeben sich schließlich noch Beziehungen zwischen den Kopplungsparametern der verschiedenen Nachbaratome. Durch diese Gleichung werden neun Komponentengleichungen zusammengefaßt, und zwar gilt offensichtlich für die Komponente $\alpha\beta$ der Dyade (2, 6b):

$$\sum_{lk'} \{ \Phi_{\alpha\beta+1}(\bar{l}_{kk'}) x_{\beta+2}(\bar{l}_{kk'}) - \Phi_{\alpha\beta+2}(\bar{l}_{kk'}) x_{\beta+1}(\bar{l}_{kk'}) \} = 0. \quad (5, 21)$$

Die Koordinatenindizes hat man sich dabei in der Numerierung zyklisch fortgesetzt zu denken. Für kubische Kristalle ist Gl. (5, 21) [bzw. Gl. (2, 6b) in I] wegen der Gleichberechtigung der Indizes offenbar identisch erfüllt, liefert also keine neuen Beziehungen. Auch für den hier betrachteten Kristall mit hexagonaler Symmetrie wird ein großer Teil der Komponentengleichungen (5, 21) von den Kopplungsparametern identisch erfüllt, jedoch ergeben sich für $\alpha\beta=12$ (bzw. $\alpha\beta=21$) neue Beziehungen, wobei die Gleichungen für $\alpha\beta=21$ nicht gesondert betrachtet zu werden brauchen, da sie sich nur im Vorzeichen der linken Seite von denen für $\alpha\beta=12$ unterscheiden. Indem man die Kopplungsparameter aus Gl. (5, 1) – (5, 18) und die Komponenten der Abstandsvektoren aus Tab. 2 in I einsetzt, ergibt sich für $k=1$ und $k=3$:

$$\sum_{lk'} \{ \Phi_{13}(\bar{l}_{1k'}) x_1(\bar{l}_{1k'}) - \Phi_{11}(\bar{l}_{1k'}) x_3(\bar{l}_{1k'}) \} = a \left\{ \frac{\sqrt{6}}{8} (b+c) + \frac{\sqrt{3}}{2} f - \frac{\sqrt{6}}{4} h + 3 m_1 - \frac{\sqrt{3}}{2} (u_1 - v_1) \right\} = 0$$

oder

$$b+c+2\sqrt{2}f-2h+4\sqrt{6}m_1-2\sqrt{2}(u_1-v_1)=0, \quad (5, 22a)$$

und für $k=2$ und $k=4$:

$$\begin{aligned} \sum_{lk'} \{ \Phi_{13}(\bar{l}_{2k'}) x_1(\bar{l}_{2k'}) - \Phi_{11}(\bar{l}_{2k'}) x_3(\bar{l}_{2k'}) \} \\ = a \left\{ -\frac{\sqrt{6}}{8} (b+c) - \frac{\sqrt{3}}{2} e + \frac{\sqrt{6}}{4} h - 3 m_2 + \frac{\sqrt{3}}{2} (u_2 - v_2) \right\} = 0 \end{aligned}$$

oder

$$b+c+2\sqrt{2}e-2h+4\sqrt{6}m_2-2\sqrt{2}(u_2-v_2)=0. \quad (5, 22b)$$

Vernachlässigt man die Kopplungsparameter zweiter Nachbaratome, so lassen sich die beiden Gleichungen zusammenfassen in

$$b+c+2\sqrt{2}f-2h=0, \quad (5, 22c)$$

und

$$e=f. \quad (5, 22d)$$

Die Zahl der voneinander unabhängigen Kopplungsparameter reduziert sich dann auf fünf, und alle Kopplungsmatrizen nächster Nachbarn werden symmetrisch.

6. Explizite Darstellung der Dispersionsbeziehungen für die zwölf Schwingungszweige bei Fortpflanzung in Richtung der hexagonalen Achse

Läßt man beliebige Werte des Wellenzahlvektors zu, so kann man die Säkulargleichung (2, 3) in I, S. 518, nicht mehr wie für die in Teil I und II behandelten langen Wellen für jede Richtung algebraisch auflösen. Eine vollständige algebraische Auflösung ist nur – sofern man keine Näherungsbeziehungen zwischen den Kopplungsparametern benutzt, vgl. z. B. den folgenden Abschnitt 7 – für die hexagonale Achse als Fortpflanzungsrichtung möglich. Alle Summen $C(\bar{q}_{kk'})$ nehmen dann nämlich Diagonalgestalt an, so daß sich die zugehörige Säkulardeterminante aufspalten läßt in ein Produkt von drei vierreihigen Determinanten, gebildet jeweils aus den zusammengehörigen Diagonalelementen:

$$\begin{vmatrix} F^{(1)'} & G & H^{(1)} & I \\ G^* & F^{(2)'} & I^* & H^{(2)} \\ H^{(1)} & I & F^{(1)'} & G \\ I^* & H^{(2)} & G^* & F^{(2)'} \end{vmatrix} \quad (6, 1)$$

$$= \begin{vmatrix} F_1^{(1)'} & G_1 & H_1^{(1)} & I_1 \\ G_1^* & F_1^{(2)'} & I_1^* & H_1^{(2)} \\ H_1^{(1)} & I_1 & F_1^{(1)'} & G_1 \\ I_1^* & H_1^{(2)} & G_1^* & F_1^{(2)'} \end{vmatrix}^2 \cdot \begin{vmatrix} F_3^{(1)'} & G_3 & H_3^{(1)} & I_3 \\ G_3^* & F_3^{(2)'} & I_3^* & H_3^{(2)} \\ H_3^{(1)} & I_3 & F_3^{(1)'} & G_3 \\ I_3^* & H_3^{(2)} & G_3^* & F_3^{(2)'} \end{vmatrix}.$$

Dabei bedeutet

$$F^{(l)'} \equiv F^{(l)} - m_l \omega^2 \quad (l=1, 2), \quad (6, 1a)$$

und die eingeführten Großbuchstaben sind Abkürzungen für die Summen $C(\bar{q}_{kk'})$ (die zugehörigen Diagonalelemente 11 und 22 sind durch den Index 1, die Elemente 33 durch den Index 3 gekennzeichnet); berücksichtigen wir wieder nur die Kopplungsparameter für erste und zweite Nachbaratome*, so ergibt

* Die weitreichenden COULOMB-Kräfte bleiben also hier wie auch später unberücksichtigt.

sich explizit ($q \equiv q_3$):

$$F^{(1)} \equiv C(\overset{q}{11}) = C(\overset{q}{33}) \quad (6, 2a)$$

$$= \Phi(\overset{0}{11}) + \sum_{n=5}^{10} \Phi(\overset{n}{11}) \exp\{-i r_3(\overset{n}{11}) q\}$$

$$= - \left(\begin{array}{c} \frac{3}{2}(b+c)+h+3(s_1+t_1) \\ \frac{3}{2}(b+c)+h+3(s_1+t_1) \\ 3d+j+6w_1 \end{array} \right),$$

$$F^{(2)} \equiv C(\overset{q}{22}) = C(\overset{q}{44}) = - \left(\begin{array}{c} \frac{3}{2}(b+c)+h+3(s_2+t_2) \\ \frac{3}{2}(b+c)+h+3(s_2+t_2) \\ 3d+j+6w_2 \end{array} \right), \quad (6, 2b)$$

$$G \equiv C(\overset{q}{12}) = C(\overset{q}{34}) = \sum_{n=1}^3 \Phi(\overset{n}{12}) \exp\{-i r_3(\overset{n}{12}) q\}$$

$$= 3 \left(\begin{array}{c} \frac{b+c}{2} \\ \frac{b+c}{2} \\ d \end{array} \right) \cdot \exp\{i \sqrt{6}/12 a q\}, \quad (6, 2c)$$

$$H^{(1)} \equiv C(\overset{q}{13}) = C(\overset{q}{31}) = \sum_{n=11}^{16} \Phi(\overset{n}{13}) \exp\{-i r_3(\overset{n}{13}) q\}$$

$$= \frac{3}{2} \left(\begin{array}{c} s_1+t_1 \\ s_1+t_1 \\ 2w_1 \end{array} \right) \cdot (\exp\{i \sqrt{6}/3 a q\} + \exp\{-i \sqrt{6}/3 a q\})$$

$$= 3 \left(\begin{array}{c} s_1+t_1 \\ s_1+t_1 \\ 2w_1 \end{array} \right) \cdot \cos(\sqrt{6}/3 a q), \quad (6, 2d)$$

$$H^{(2)} \equiv C(\overset{q}{24}) = C(\overset{q}{42}) = \sum_{n=11}^{16} \Phi(\overset{n}{24}) \exp\{-i r_3(\overset{n}{24}) q\}$$

$$= 3 \left(\begin{array}{c} s_2+t_2 \\ s_2+t_2 \\ 2w_2 \end{array} \right) \cdot \cos(\sqrt{6}/3 a q), \quad (6, 2e)$$

$$I \equiv C(\overset{q}{14}) = C(\overset{q}{32}) = \Phi(\overset{4'}{14}) \exp\{-i r_3(\overset{4'}{14}) q\}$$

$$= \left(\begin{array}{c} h \\ h \\ j \end{array} \right) \cdot \exp\{-i \sqrt{6}/4 a q\} \quad (6, 2f)$$

$$= \exp\{i \sqrt{6}/12 a q\} \left(\begin{array}{c} h \\ h \\ j \end{array} \right) \cdot \exp\{-i \sqrt{6}/3 a q\},$$

wobei sich die Aufspaltung des Exponentialfaktors in der Matrix I für die späteren Vergleiche als zweckmäßig erweist.

Die Determinanten in (6, 1) lassen sich in entsprechender Weise wie jene in (3, 4) aus I, S. 520, auflösen: Addition der dritten und vierten Spalte zur ersten bzw. zweiten Spalte und nachfolgende Subtraktion der ersten und zweiten Zeile von der dritten bzw. vierten Zeile ergibt:

$$\left| \begin{array}{ccccc} F_{\alpha}^{(1)'} + H_{\alpha}^{(1)} & G_{\alpha} + I_{\alpha} & H_{\alpha}^{(1)} & I_{\alpha} & \\ G_{\alpha}^{*} + I_{\alpha}^{*} & F_{\alpha}^{(2)'} + H_{\alpha}^{(2)} & I_{\alpha}^{*} & H_{\alpha}^{(1)} & \\ 0 & 0 & F_{\alpha}^{(1)'} - H_{\alpha}^{(1)} & G_{\alpha} - I_{\alpha} & \\ 0 & 0 & G_{\alpha}^{*} - I_{\alpha}^{*} & F_{\alpha}^{(2)'} - H_{\alpha}^{(2)} & \end{array} \right| = \left| \begin{array}{ccccc} F_{\alpha}^{(1)'} + H_{\alpha}^{(1)} & G_{\alpha} + I_{\alpha} & I_{\alpha} & I_{\alpha} & \\ G_{\alpha}^{*} + I_{\alpha}^{*} & F_{\alpha}^{(2)'} + H_{\alpha}^{(2)} & I_{\alpha}^{*} & I_{\alpha}^{*} & \\ G_{\alpha}^{*} - I_{\alpha}^{*} & F_{\alpha}^{(2)'} - H_{\alpha}^{(2)} & I_{\alpha}^{*} & I_{\alpha}^{*} & \\ G_{\alpha}^{*} - I_{\alpha}^{*} & F_{\alpha}^{(2)'} - H_{\alpha}^{(2)} & I_{\alpha}^{*} & I_{\alpha}^{*} & \end{array} \right| \cdot \left| \begin{array}{ccccc} F_{\alpha}^{(1)'} - H_{\alpha}^{(1)} & G_{\alpha} - I_{\alpha} & I_{\alpha} & I_{\alpha} & \\ G_{\alpha}^{*} - I_{\alpha}^{*} & F_{\alpha}^{(2)'} - H_{\alpha}^{(2)} & I_{\alpha}^{*} & I_{\alpha}^{*} & \\ G_{\alpha}^{*} - I_{\alpha}^{*} & F_{\alpha}^{(2)'} - H_{\alpha}^{(2)} & I_{\alpha}^{*} & I_{\alpha}^{*} & \\ G_{\alpha}^{*} - I_{\alpha}^{*} & F_{\alpha}^{(2)'} - H_{\alpha}^{(2)} & I_{\alpha}^{*} & I_{\alpha}^{*} & \end{array} \right|$$

$$(\alpha = 1, 3) \quad (6, 3)$$

Für später sei hier schon angemerkt, daß die Faktoren $\exp\{\pm \sqrt{6}/12 a q\}$ in G und I bzw. G^* und I^* beim Einsetzen auch fortgelassen werden dürfen, da sie sich offensichtlich aus den Determinanten herausheben.

Aus dem Verschwinden der ersten Faktordeterminante folgen die Lösungen:

$$\omega^4 - \left[\frac{1}{2m_1} (F_{\alpha}^{(1)} + H_{\alpha}^{(1)}) + \frac{1}{2m_2} (F_{\alpha}^{(2)} + H_{\alpha}^{(2)}) \right] \omega^2 + \frac{1}{m_1 m_2} [(F_{\alpha}^{(1)} + H_{\alpha}^{(1)}) (F_{\alpha}^{(2)} + H_{\alpha}^{(2)}) - |G_{\alpha} + I_{\alpha}|^2] = 0,$$

$$\omega_{\alpha}^2 = \frac{1}{2m_1} (F_{\alpha}^{(1)} + H_{\alpha}^{(1)}) + \frac{1}{2m_2} (F_{\alpha}^{(2)} + H_{\alpha}^{(2)})$$

$$\pm \sqrt{\left(\frac{1}{2m_1} (F_{\alpha}^{(1)} + H_{\alpha}^{(1)}) + \frac{1}{2m_2} (F_{\alpha}^{(2)} + H_{\alpha}^{(2)}) \right)^2 - \frac{1}{m_1 m_2} [(F_{\alpha}^{(1)} + H_{\alpha}^{(1)}) (F_{\alpha}^{(2)} + H_{\alpha}^{(2)}) - |G_{\alpha} + I_{\alpha}|^2]},$$

$$\omega_{\alpha}^2 = \frac{1}{2m_1} (F_{\alpha}^{(1)} + H_{\alpha}^{(1)}) + \frac{1}{2m_2} (F_{\alpha}^{(2)} + H_{\alpha}^{(2)}) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2m_1} (F_{\alpha}^{(1)} + H_{\alpha}^{(1)}) - \frac{1}{2m_2} (F_{\alpha}^{(2)} + H_{\alpha}^{(2)}) \right)^2 + \frac{1}{m_1 m_2} |G_{\alpha} + I_{\alpha}|^2}.$$

$$(6, 4a: \alpha = 1, \alpha = 2), \quad (6, 4b: \alpha = 3).$$

Entsprechend ergeben sich aus dem Verschwinden der zweiten Determinante die Lösungen

$$\omega_{\alpha}^2 = \frac{1}{2m_1} (F_{\alpha}^{(1)} - H_{\alpha}^{(1)}) + \frac{1}{2m_2} (F_{\alpha}^{(2)} - H_{\alpha}^{(2)})$$

$$\pm \sqrt{\left(\frac{1}{2m_1} (F_{\alpha}^{(1)} - H_{\alpha}^{(1)}) + \frac{1}{2m_2} (F_{\alpha}^{(2)} - H_{\alpha}^{(2)}) \right)^2 - \frac{1}{m_1 m_2} [(F_{\alpha}^{(1)} - H_{\alpha}^{(1)}) (F_{\alpha}^{(2)} - H_{\alpha}^{(2)}) - |G_{\alpha} - I_{\alpha}|^2]},$$

$$\omega_{\alpha}^2 = \frac{1}{2m_1} (F_{\alpha}^{(1)} - H_{\alpha}^{(1)}) + \frac{1}{2m_2} (F_{\alpha}^{(2)} - H_{\alpha}^{(2)}) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2m_1} (F_{\alpha}^{(1)} - H_{\alpha}^{(1)}) - \frac{1}{2m_2} (F_{\alpha}^{(2)} - H_{\alpha}^{(2)}) \right)^2 + \frac{1}{m_1 m_2} |G_{\alpha} - I_{\alpha}|^2}.$$

$$(6, 5a: \alpha = 1, \alpha = 2), \quad (6, 5b: \alpha = 3)$$

Die Lösungen $\omega_1 = \omega_2$ sind dabei wieder zweifach. Für die Ausdrücke in den Klammern hat man dabei nach S. 70 einzusetzen:

$$\begin{aligned} F_1^{(n)} \pm H_1^{(n)} &= -\left[\frac{3}{2}(b+c) + h\right] - 6(s_n + t_n) \frac{\sin^2\left(\frac{\sqrt{6}}{6} a q\right)}{\cos^2\left(\frac{\sqrt{6}}{6} a q\right)} \quad \text{mit } n=1, 2, \\ G_1 \pm I_1 &= \frac{3}{2}(b+c) \exp\{i\sqrt{6}/12 a q\} \pm h \exp\{-i\sqrt{6}/4 a q\}, \\ F_3^{(n)} \pm H_3^{(n)} &= -[3d+j] - 12w_n \frac{\sin^2\left(\frac{\sqrt{6}}{6} a q\right)}{\cos^2\left(\frac{\sqrt{6}}{6} a q\right)} \quad \text{mit } n=1, 2, \\ G_3 \pm I_3 &= 3d \exp\{i\sqrt{6}/12 a q\} \pm j \exp\{-i\sqrt{6}/4 a q\}. \end{aligned} \quad (6, 6)$$

Wie im Abschnitt 7 noch näher gezeigt wird, entsprechen diesen zwölf Schwingungszweigen im Zinkblendegitter die sechs Schwingungszweige in der Richtung einer Raumdiagonalen.

7. Vergleich mit dem Zinkblendegitter

Wie bereits in der Einleitung in Teil I erwähnt wurde, ist man aus mehreren Gründen berechtigt anzunehmen, daß (bei gleichen Verrückungen) die Kräfte zwischen nächsten Nachbaratomen im Wurtzitgitter sowohl für alle vier⁴ Valenz-(Tetraeder-) Bindungen untereinander nahezu gleich sind, als auch mit den Nächstnachbarkräften im Gitter der zugehörigen Zinkblende-Modifikation fast übereinstimmen. Unter der Voraussetzung, daß dies streng gültig ist und Kräfte von weiteren als nächsten Nachbarn keinen wesentlichen Einfluß haben, sollen im folgenden die Gitterschwingungen in beiden Gittern miteinander verglichen werden^{5,6}, wobei für das Wurtzitgitter stets „ideale“ Wurtzitstruktur angenommen sei. Wir wollen dies als „Näherung gleichwertiger Valenzbindungen“ bezeichnen. *Alle sich im folgenden ergebenden Unterschiede in den Gitterschwingungen sind also allein durch die unterschiedliche Geometrie der beiden Gitter bedingt, d. h. genauer durch die unterschiedliche gegenseitige Anordnung der Tetraeder. Die vermutlich geringen Unterschiede in den Kräften bleiben dabei ganz außer Betracht.*

Weil sich jetzt die Kopplungsparameter des einen Gitters in einfacher Weise durch die des anderen ausdrücken lassen, genügt schon die Kenntnis der

Kopplungsparameter in einem der beiden Gitter, um die Schwingungen in *beiden* Gittern berechnen zu können. Da überdies die aus diesem Modell erhaltenen Beziehungen zwischen den Schwingungen beider Gitter sich experimentell⁷ prüfen lassen, wird man auch entscheiden können, wie gut obige Voraussetzung für die realen Kristalle zutrifft.

Für den durchzuführenden Vergleich ist es zweckmäßig, eines der beiden Gitter so zu drehen, daß die Tetraeder mit dem Zentralatom im Koordinatensystem in beiden Kristallgittern aufeinanderfallen, was bei der üblichen Lage der beiden Gitter zum Koordinatensystem⁸ nicht der Fall ist. Wir wollen hier das Zinkblendegitter passend drehen, und zwar wird die Deckung der Tetraeder erreicht durch Anwendung z. B. der Transformation

$$\mathbf{r}' = A \cdot \mathbf{r}_{\text{Zb}} \quad (\text{s. Anm. } ^9)$$

$$\text{mit} \quad A = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{\sqrt{6}}{3} & -\frac{\sqrt{6}}{6} & \frac{\sqrt{6}}{6} \\ \frac{\sqrt{3}}{3} & \frac{\sqrt{3}}{3} & -\frac{\sqrt{3}}{3} \end{pmatrix}. \quad (7, 1)$$

Daß A eine reine Drehung beschreibt, folgt aus $\text{Det}|A| = +1$. Die hierzu inverse Transformation lautet:

$$\mathbf{r}_{\text{Zb}} = A^{-1} \cdot \mathbf{r}'$$

⁴ Aus der Kristallsymmetrie folgt ja nur die Gleichheit der Kräfte für die drei, nicht in x_3 -Richtung weisenden Valenzbindungen.

⁵ Zum Vergleich mit dem Zinkblendegitter benutzen wir im wesentlichen die früheren Arbeiten des Verfassers: L. MERTEN, Z. Naturforsch. **13a**, 667 u. 1067 [1958], im folgenden kurz als Zb I und Zb II bezeichnet.

⁶ Zur Diskussion der vermutlich auftretenden Unterschiede in den Bindungskräften beider Kristallstrukturen vgl. auch J. L. BIRMAN, Phys. Rev. **15**, 1493 [1959].

⁷ Für eine experimentelle Bestimmung der Gitterschwingungen würden sich besonders die in jüngster Zeit mit großem Erfolg angewandten Streuversuche mit kalten Neutronen eignen.

⁸ Bei der üblichen Lage der Gitter zum Koordinatensystem liegen die Valenzbindungen im Zinkblendegitter in Richtung der Raumdiagonalen, im Wurtzitgitter aber z. B. die eine in x_3 -Richtung, die drei weiteren dagegen in keinen besonders ausgezeichneten Richtungen.

⁹ Der Index Zb bezieht sich stets auf das Zinkblendegitter, der Index W auf das Wurtzitgitter.

mit $A^{-1} = A = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{6}}{3} & \frac{\sqrt{3}}{3} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{6}}{6} & \frac{\sqrt{3}}{3} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{6}}{6} & -\frac{\sqrt{3}}{3} \end{pmatrix}. \quad (7, 2)$

Für \mathbf{r}_{Zb} sind dabei die Ortsvektoren in den Ausgangslagen einzusetzen, welche für die ersten und zweitnächsten Nachbaratome z. B. Zb I (vgl. Anm. ⁵), Tab. 2, S. 665, entnommen werden können. Welche

der ersten und zweiten Nachbaratome des Atoms (0, 0, 0) sich nach der Drehung in beiden Kristallgittern decken, ist aus der Tab. 3 ersichtlich (sowohl die Gitterkonstante a_0 als auch später die Kopplungsparameter des Zinkblendegitters sind gegenüber Zb I und Zb II zur Vermeidung von Verwechslungen mit gleichbezeichneten Größen im Wurtzitgitter mit einem unteren Index 0 versehen). Dabei wird angenommen, daß die Abstände d nächster Nachbar-

\mathbf{r}_{Zb} (aus Tab. 2 in Zb I, S. 665)	$\mathbf{r}' = A \cdot \mathbf{r}_{\text{Zb}}$ (wegen der Zuordnung zu den Abstandsvektoren im Wurtzitgitter siehe Tab. 2 in I, S. 514/15)
erste Nachbarn	
$\mathbf{r}_{\text{Zb}} \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ 21 \end{smallmatrix} \right) = \frac{a_0}{4} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$	$\mathbf{r}' = a \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{6} & \frac{\sqrt{6}}{12} \end{pmatrix} = \mathbf{r}_{\text{W}} \left(\begin{smallmatrix} 3 \\ 21 \end{smallmatrix} \right)$
$\mathbf{r}_{\text{Zb}} \left(\begin{smallmatrix} 2 \\ 21 \end{smallmatrix} \right) = \frac{a_0}{4} \begin{pmatrix} -1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$	$\mathbf{r}' = a \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\frac{\sqrt{6}}{4} \end{pmatrix} = \mathbf{r}_{\text{W}} \left(\begin{smallmatrix} 4 \\ 41 \end{smallmatrix} \right)$
$\mathbf{r}_{\text{Zb}} \left(\begin{smallmatrix} 3 \\ 21 \end{smallmatrix} \right) = \frac{a_0}{4} \begin{pmatrix} -1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$	$\mathbf{r}' = a \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\sqrt{3}}{3} & \frac{\sqrt{6}}{12} \end{pmatrix} = \mathbf{r}_{\text{W}} \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ 21 \end{smallmatrix} \right)$
$\mathbf{r}_{\text{Zb}} \left(\begin{smallmatrix} 4 \\ 21 \end{smallmatrix} \right) = \frac{a_0}{4} \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 \end{pmatrix}$	$\mathbf{r}' = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{6} & \frac{\sqrt{6}}{12} \end{pmatrix} = \mathbf{r}_{\text{W}} \left(\begin{smallmatrix} 2 \\ 21 \end{smallmatrix} \right)$
zweite Nachbarn	
$\mathbf{r}_{\text{Zb}} \left(\begin{smallmatrix} 5 \\ 11 \end{smallmatrix} \right) = \frac{a_0}{4} \begin{pmatrix} 0 & 2 & 2 \end{pmatrix}$	$\mathbf{r}' = a \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \mathbf{r}_{\text{W}} \left(\begin{smallmatrix} 5 \\ 11 \end{smallmatrix} \right)$
$\mathbf{r}_{\text{Zb}} \left(\begin{smallmatrix} 6 \\ 11 \end{smallmatrix} \right) = \frac{a_0}{4} \begin{pmatrix} 0 & 2 & -2 \end{pmatrix}$	$\mathbf{r}' = a \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\sqrt{3}}{3} & \frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix} = \mathbf{r}_{\text{W}} \left(\begin{smallmatrix} 11 \\ 31 \end{smallmatrix} \right)$
$\mathbf{r}_{\text{Zb}} \left(\begin{smallmatrix} 7 \\ 11 \end{smallmatrix} \right) = \frac{a_0}{4} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 2 \end{pmatrix}$	$\mathbf{r}' = a \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \end{pmatrix} = \mathbf{r}_{\text{W}} \left(\begin{smallmatrix} 9 \\ 11 \end{smallmatrix} \right)$
$\mathbf{r}_{\text{Zb}} \left(\begin{smallmatrix} 8 \\ 11 \end{smallmatrix} \right) = \frac{a_0}{4} \begin{pmatrix} -2 & 0 & 2 \end{pmatrix}$	$\mathbf{r}' = a \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{6} & -\frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix} \neq \mathbf{r}_{\text{W}} \left(\begin{smallmatrix} 15 \\ 31 \end{smallmatrix} \right)$
$\mathbf{r}_{\text{Zb}} \left(\begin{smallmatrix} 9 \\ 11 \end{smallmatrix} \right) = \frac{a_0}{4} \begin{pmatrix} 2 & 2 & 0 \end{pmatrix}$	$\mathbf{r}' = a \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{6} & \frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix} = \mathbf{r}_{\text{W}} \left(\begin{smallmatrix} 13 \\ 31 \end{smallmatrix} \right)$
$\mathbf{r}_{\text{Zb}} \left(\begin{smallmatrix} 10 \\ 11 \end{smallmatrix} \right) = \frac{a_0}{4} \begin{pmatrix} 2 & -2 & 0 \end{pmatrix}$	$\mathbf{r}' = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \end{pmatrix} = \mathbf{r}_{\text{W}} \left(\begin{smallmatrix} 7 \\ 11 \end{smallmatrix} \right)$
$\mathbf{r}_{\text{Zb}} \left(\begin{smallmatrix} 11 \\ 11 \end{smallmatrix} \right) = \frac{a_0}{4} \begin{pmatrix} 0 & -2 & -2 \end{pmatrix}$	$\mathbf{r}' = a \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \mathbf{r}_{\text{W}} \left(\begin{smallmatrix} 8 \\ 11 \end{smallmatrix} \right)$
$\mathbf{r}_{\text{Zb}} \left(\begin{smallmatrix} 12 \\ 11 \end{smallmatrix} \right) = \frac{a_0}{4} \begin{pmatrix} 0 & -2 & 2 \end{pmatrix}$	$\mathbf{r}' = a \begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{3}}{3} & -\frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix} \neq \mathbf{r}_{\text{W}} \left(\begin{smallmatrix} 14 \\ 31 \end{smallmatrix} \right)$
$\mathbf{r}_{\text{Zb}} \left(\begin{smallmatrix} 13 \\ 11 \end{smallmatrix} \right) = \frac{a_0}{4} \begin{pmatrix} -2 & 0 & -2 \end{pmatrix}$	$\mathbf{r}' = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \end{pmatrix} = \mathbf{r}_{\text{W}} \left(\begin{smallmatrix} 6 \\ 11 \end{smallmatrix} \right)$
$\mathbf{r}_{\text{Zb}} \left(\begin{smallmatrix} 14 \\ 11 \end{smallmatrix} \right) = \frac{a_0}{4} \begin{pmatrix} 2 & 0 & -2 \end{pmatrix}$	$\mathbf{r}' = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{6} & \frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix} = \mathbf{r}_{\text{W}} \left(\begin{smallmatrix} 12 \\ 31 \end{smallmatrix} \right)$
$\mathbf{r}_{\text{Zb}} \left(\begin{smallmatrix} 15 \\ 11 \end{smallmatrix} \right) = \frac{a_0}{4} \begin{pmatrix} -2 & -2 & 0 \end{pmatrix}$	$\mathbf{r}' = a \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{6} & -\frac{\sqrt{6}}{3} \end{pmatrix} \neq \mathbf{r}_{\text{W}} \left(\begin{smallmatrix} 16 \\ 31 \end{smallmatrix} \right)$
$\mathbf{r}_{\text{Zb}} \left(\begin{smallmatrix} 16 \\ 11 \end{smallmatrix} \right) = \frac{a_0}{4} \begin{pmatrix} -2 & 2 & 0 \end{pmatrix}$	$\mathbf{r}' = a \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \end{pmatrix} = \mathbf{r}_{\text{W}} \left(\begin{smallmatrix} 10 \\ 11 \end{smallmatrix} \right)$

Tab. 3. Transformation der Abstandsvektoren der ersten und zweiten Nachbaratome im Zinkblendegitter bei der Drehung A und ihre Zuordnung zu Abstandsvektoren entsprechender Nachbaratome im Wurtzitgitter.

atome für die gleiche Verbindung in beiden Gittern streng übereinstimmen $\left(d_{\text{Zb}} = \frac{\sqrt{3}}{4} a_0 = d_{\text{w}} = \frac{\sqrt{6}}{4} a\right)$, d. h. die Beziehung

$$a_0 = a \sqrt{2} \quad (7, 3)$$

gilt.

Außer den vier nächsten Nachbarn decken sich also nach der Tabelle auch neun der insgesamt zwölf zweitnächsten Nachbarn. Nur die Ortsvektoren der restlichen drei, *unterhalb* der x, y -Ebene gelegenen Gitterpunkte unterschieden sich im Vorzeichen der x - und y -Komponente. Hier sei aber auch bereits darauf hingewiesen — was besonders für die späteren Vergleiche zwischen den Schwingungen beider Gitter eine große Rolle spielt —, daß von den vier nächsten Nachbaratomen des Atoms 3, das ja zur selben Sorte wie das Atom 1 gehört, nach der Drehung nur *eines* mit einem Atom des Zinkblendegitters zusammenfällt. Das Atom 3 deckt sich nämlich wieder mit einem Atom der Sorte $k=1$ aus dem Zinkblendegitter (vgl. auch die späteren Abb. 4 und 5), dessen Nachbarn also ebenfalls durch Tab. 3 gegeben werden. Aus dem Vergleich der Abstandsvektoren \mathbf{r}' nach der Drehung (rechte Spalte der Tabelle) mit denen aus Tab. 2 c in I sieht man nun unmittelbar, daß nur das eine, in Richtung der hexagonalen Achse liegende Atom mit einem Atom aus dem Wurtzitgitter zusammenfällt. Von den zwölf zweitnächsten Nachbarn decken sich allerdings wieder neun, wobei sich jetzt aber die drei *oberhalb* der das Atom 3 enthaltenden Schicht gelegenen Atome im Vorzeichen der x - und y -Komponente unterscheiden.

Bei Ausführung der Drehung transformieren sich auch die Kopplungsmatrizen, und zwar gemäß (2,7 a) in I:

$$\Phi'_{\text{Zb}}(\frac{n}{kk'}) = A \cdot \Phi_{\text{Zb}}(\frac{n}{kk'}) \cdot \overline{A}. \quad (7, 4)$$

Explizit ergibt sich speziell für die nächsten Nachbarn des Atoms im Ursprung (Teilgitter 1):

$$\Phi'_{\text{Zb}}(\frac{1}{21}) = \begin{pmatrix} b_0 + c_0 & \frac{2}{3}\sqrt{3}c_0 & \frac{\sqrt{6}}{3}c_0 \\ \frac{2}{3}\sqrt{3}c_0 & b_0 - \frac{1}{3}c_0 & \frac{\sqrt{2}}{3}c_0 \\ \frac{\sqrt{6}}{3}c_0 & \frac{\sqrt{2}}{3}c_0 & b_0 - \frac{2}{3}c_0 \end{pmatrix} (= \Phi_{\text{W}}(\frac{3}{21})), \quad (7, 5a)$$

$$\Phi'_{\text{Zb}}(\frac{2}{21}) = \begin{pmatrix} b_0 - c_0 & 0 & 0 \\ 0 & b_0 - c_0 & 0 \\ 0 & 0 & b_0 + 2c_0 \end{pmatrix} (= \Phi_{\text{W}}(\frac{4}{21})), \quad (7, 5b)$$

$$\Phi'_{\text{Zb}}(\frac{3}{21}) = \begin{pmatrix} b_0 - c_0 & 0 & 0 \\ 0 & b_0 + \frac{5}{3}c_0 & -\frac{2}{3}\sqrt{2}c_0 \\ 0 & -\frac{2}{3}\sqrt{2}c_0 & b_0 - \frac{2}{3}c_0 \end{pmatrix} (= \Phi_{\text{W}}(\frac{1}{21})), \quad (7, 5c)$$

$$\Phi'_{\text{Zb}}(\frac{4}{21}) = \begin{pmatrix} b_0 + c_0 & -\frac{2}{3}\sqrt{3}c_0 & -\frac{\sqrt{6}}{3}c_0 \\ -\frac{2}{3}\sqrt{3}c_0 & b_0 - \frac{1}{3}c_0 & \frac{\sqrt{2}}{3}c_0 \\ -\frac{\sqrt{6}}{3}c_0 & \frac{\sqrt{2}}{3}c_0 & b_0 - \frac{2}{3}c_0 \end{pmatrix} (= \Phi_{\text{W}}(\frac{2}{21})). \quad (7, 5d)$$

Nach der obigen Voraussetzung sind diese vier Matrizen, wie durch die jeweils letzte, in Klammern gesetzte Matrix in (7, 5) bereits angedeutet, der Reihe nach den Kopplungsmatrizen $\Phi(\frac{3}{21})$, $\Phi(\frac{4}{21})$, $\Phi(\frac{1}{21})$, $\Phi(\frac{2}{21})$ für das Wurtzitgitter gleichzusetzen, d. h. paarweise diejenigen Matrizen, die zu den sich nach der Transformation deckenden Atomen beider Gitter gehören. $\Phi(\frac{l}{k1}) \cdot \mathbf{u}(\frac{0}{1})$ stellt ja gerade die (Zusatz-)Kraft dar, die bei Verrückung des Atoms $(\frac{0}{1})$ im Ursprung auf eines seiner vier Nachbaratome, nämlich $(\frac{l}{k})$, ausgeübt wird. Gleichheit dieser (Zusatz-)Kräfte bedeutet demnach Gleichheit entsprechender Kopplungsmatrizen. Aus dem Vergleich¹⁰ ergibt sich als Beziehung zwischen den Kopplungsparametern des Wurtzitgitters (ohne Index) und denen des Zinkblendegitters (mit Index 0):

$$\begin{aligned} b &= b_0 - c_0, & e &= f = -\frac{2\sqrt{2}}{3}c_0, \\ c &= b_0 + \frac{5}{3}c_0, & h &= b_0 - c_0, \\ d &= b_0 - \frac{2}{3}c_0, & j &= b_0 + 2c_0. \end{aligned} \quad (7, 6)$$

Bei Kenntnis der beiden Kopplungsparameter b_0 und c_0 für nächste Nachbarn im Zinkblendegitter sind in der betrachteten Näherung somit auch alle Schwingungen für das Wurtzitgitter festgelegt. Erwähnt sei noch, daß die Zusatzbedingungen (5, 22c) und (5, 22d) durch (7, 6) von selbst erfüllt werden.

Aus dem in Tab. 3 ausgedrückten Sachverhalt ergibt sich auch eine tiefere Begründung für die von uns benutzte Voraussetzung: Sieht man nämlich davon ab, daß sich drei der zweiten Nachbarn nach der Drehung im Vorzeichen in der x - und y -Komponenten unterscheiden, und vernachlässigt man den Einfluß von dritten und weiter entfernten Nachbarn, so stimmen die Umgebungen des Atoms (0, 0, 0) (und damit aller anderen Atome nach geeigneter Drehung) im Wurtzitgitter und im Zinkblendegitter überein. Da aber bei gleicher Konfiguration von gleichen Atomen auch gleiche Kräfte zwischen den Atomen wirken müssen, würde unsere Voraussetzung streng gültig sein, sofern nicht infolge der in

¹⁰ Hierzu genügen bereits $\Phi'_{\text{Zb}}(\frac{1}{21})$ und $\Phi'_{\text{Zb}}(\frac{3}{21})$.

beiden Gittern abweichenden Lage der drei zweiten und der weiter entfernten Nachbarn die Kräfte innerhalb dieser Umgebung beeinflusst werden.

Auch bei zweiten Nachbaratomen lassen sich noch Beziehungen zwischen den Kopplungsparametern beider Gitter begründen. Obwohl wir später in den Dispersionsbeziehungen die Kopplungsparameter zweiter Nachbarn zur Vermeidung sehr umfangreicher Rechnungen nicht berücksichtigen, sind die erhaltenen Beziehungen hier von Interesse, weil man die späteren Berechnungen und Vergleiche dann leicht auf zweite Nachbaratome ausdehnen kann. Zur Aufstellung der Gleichungen kann man ähnlich wie oben argumentieren, wobei jedoch jetzt zu beachten ist, daß die Übereinstimmung in den Atomlagen beider Gitter noch weitergehend ist, als durch Tab. 3 dargestellt. Bekanntlich kann man nämlich – gleiche Verbindung und immer „ideale“ Wurtzitstruktur vorausgesetzt – zwei aufeinanderfolgende, senkrecht zur hexagonalen Achse liegende Doppelschichten (jede von ihnen bestehend aus einer A-Schicht, z. B. mit Zn-Atomen besetzt, und einer benachbarten B-Schicht, z. B. mit S-Atomen besetzt, vgl. die ausführlichere Diskussion weiter unten) in beiden Gittern stets miteinander zur Deckung bringen. Die Bindungen der neun sich deckenden zweitnächsten Nachbarn liegen alle innerhalb des durch die beiden äußeren Schichten eines solchen Doppelschichtpaares begrenzten Raumgebietes. Setzen wir wieder voraus, daß diese Bindungskräfte durch die Atome außerhalb dieses Raumgebietes nicht gestört werden, so müssen auch die Kopplungsparameter der sich deckenden zweiten Nachbaratome übereinstimmen. Zur Aufstellung der Beziehungen genügt schon der Vergleich von je zweien, nach Tab. 3 einander zugeordneten Kopplungsmatrizen der beiden Gitter. Die Kopplungsmatrizen des Zinkblendegitters [vgl. Gl. (III, 3) in Zb I] sind vorher wieder nach (7, 4) zu transformieren:

$$\begin{aligned} \Phi'_{Zb}(\overset{5}{11}) &= A \cdot \Phi_{Zb}(\overset{5}{11}) \cdot A & (7, 5'a) \\ &= \begin{pmatrix} f_1+g_1 & -\frac{2}{3}\sqrt{3}e_1 & -\frac{\sqrt{6}}{3}e_1 \\ \frac{2}{3}\sqrt{3}e_1 & \frac{1}{3}(2d_1+f_1-g_1) & \frac{\sqrt{2}}{3}(d_1-f_1+g_1) \\ \frac{\sqrt{6}}{3}e_1 & \frac{\sqrt{2}}{3}(d_1-f_1+g_1) & \frac{1}{3}(d_1+2f_1-2g_1) \end{pmatrix} \\ & \quad (= \Phi_W(\overset{5}{11})), \end{aligned}$$

¹¹ Ein zusätzlicher Index 0 gegenüber der Bezeichnungsweise in Zb I ist hier für die Kopplungsparameter des Zinkblendegitters nicht erforderlich, da für die Kopplungsparameter zweiter Nachbarn in beiden Gittern verschiedene Buchstaben benutzt sind.

$$\begin{aligned} \Phi'_{Zb}(\overset{6}{11}) &= A \cdot \Phi_{Zb}(\overset{6}{11}) \cdot A & (7, 5'b) \\ &= \begin{pmatrix} f_1-g_1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}(2d_1+f_1+g_1) & \frac{\sqrt{2}}{3}(d_1-3e_1-f_1-g_1) \\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{3}(d_1+3e_1-f_1-g_1) & \frac{1}{3}(d_1+2f_1+2g_1) \end{pmatrix} \\ & \quad (= \Phi_W(\overset{11}{31})). \end{aligned}$$

Diese Kopplungsmatrizen¹¹ sind, wie in den Klammern rechts angedeutet, wieder den entsprechenden Matrizen des Wurtzitgitters gleichzusetzen. Aus dem Vergleich mit (5, 15a) bzw. (5, 16b) ergibt sich:

$$\begin{aligned} k_1 &= f_1 + g_1, & n_1 &= \frac{1}{3}(2d_1 + f_1 - g_1), \\ l_1 &= -\frac{2}{3}\sqrt{3}e_1, & p_1 &= q_1 = \frac{\sqrt{2}}{3}(d_1 - f_1 + g_1), \\ m_1 &= -\frac{\sqrt{6}}{3}e_1, & r_1 &= \frac{1}{3}(d_1 + 2f_1 - 2g_1), \end{aligned} \quad (7, 6'a)$$

$$\begin{aligned} s_1 &= f_1 - g_1, \\ t_1 &= \frac{1}{3}(2d_1 + f_1 + g_1), \\ u_1 &= \frac{\sqrt{2}}{3}(d_1 - 3e_1 - f_1 - g_1), & (7, 6'b) \\ v_1 &= \frac{\sqrt{2}}{3}(d_1 + 3e_1 - f_1 - g_1), \\ w_1 &= \frac{1}{3}(d_1 + 2f_1 + 2g_1). \end{aligned}$$

Zwischen den Kopplungsparametern zweiter Nachbarn der anderen Atomsorte, d. h. der Atome des Teilgitters 2 und, zusätzlich beim Wurtzitgitter, des Teilgitters 4, ergeben sich ganz entsprechende Beziehungen, man hat nur die Indizes 1 durch Indizes 2 zu ersetzen. – Auch für zweite Nachbaratome im Wurtzitgitter haben sich damit eine ganze Reihe weiterer, in (7, 6') implizit enthaltener Verknüpfungen zwischen den Kopplungsparametern ergeben; wie im Zinkblendegitter sind jetzt nur noch vier dieser Kopplungsparameter voneinander unabhängig. Wir wollen diese Beziehungen jedoch nicht explizit hinschreiben, zumal, wie gesagt, die Kopplungsparameter zweiter Nachbarn in den späteren Gleichungen unberücksichtigt bleiben. Nur sei noch darauf hingewiesen, daß mit (7, 6') die Zusatzbedingungen (5, 22a) bzw. (5, 22b) auch für zweite Nachbarn in der betrachteten Näherung identisch erfüllt sind.

¹² Siehe Gln. (5, 20a) bis (5, 20f).

Die Gleichungen (7, 6'a) und (7, 6'b) sollten jedenfalls, indem man z. B. die Kopplungsparameter in beiden Gittern unabhängig voneinander experimentell zu bestimmen sucht und mit ihnen die obigen Gleichungen auf ihre Gültigkeit prüft, wertvolle Hinweise auf die in den realen Kristallen vorliegenden Bindungskräfte liefern.

Nach dieser Zwischenbemerkung sollen die Frequenzen für das Wurtzitgitter in der Näherung gleichwertiger Valenzbindungen explizit angegeben und mit denen im Zinkblendegitter verglichen werden. Für die Matrizen C^{ik} [siehe Anm. ¹²] ergibt sich nach Einsetzen von (7, 6):

$$C^{11} = C^{22} = C^{33} = C^{44} = -4 b_0 I, \quad (7, 7a)$$

$$C^{12} = C^{21} = C^{34} = C^{43} = \begin{pmatrix} 3b_0 + c_0 & & \\ & 3b_0 + c_0 & \\ & & 3b_0 - 2c_0 \end{pmatrix}, \quad (7, 7b)$$

$$C^{14} = C^{41} = C^{23} = C^{32} = \begin{pmatrix} b_0 - c_0 & & \\ & b_0 - c_0 & \\ & & b_0 + 2c_0 \end{pmatrix}, \quad (7, 7c)$$

$$C^{13} = C^{31} = C^{24} = C^{42} = 0,$$

$$C^{12} - C^{14} = 2 \begin{pmatrix} b_0 + c_0 & & \\ & b_0 + c_0 & \\ & & b_0 - 2c_0 \end{pmatrix}. \quad (7, 7d)$$

Die Grenzfrequenzen ¹³ werden somit in Abhängigkeit von den Kopplungsparametern gegeben durch:

1. Frequenzen der ultrarot-aktiven Schwingungen nach Gl. (3, 8a) und Gl. (3, 8b) in I:

$$\omega_{1,2}^2 = -\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} 4 b_0, \quad \omega_3^2 = -\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} 4 b_0. \quad (7, 8a, b)$$

Die Grenzfrequenzen (= Dispersionsfrequenzen) der ultrarot-aktiven Schwingungen für die Richtung senkrecht und parallel zur optischen Achse stimmen also in der Näherung gleichwertiger Valenzbindungen überein. Außerdem sind diese Grenzfrequenzen gleich der ultrarot-aktiven Grenzfrequenz (= Dispersionsfrequenz) im Zinkblendegitter, wie man aus dem Vergleich mit Gl. (V, 3a) in Zb I ¹⁴, S. 675, sieht ¹⁵. Diese beiden Ergebnisse stehen im Einklang mit den Messungen von MITSUISHI, YOSHINAGA und FUJITA ¹⁶ und von COLLINS und KLEINMANN ¹⁷, nach de-

nen ersteres nahezu für ZnS ¹⁶, CdS ¹⁶, CdSe ¹⁶, ZnO ¹⁷, letzteres für ZnS ¹⁶, CdSe ¹⁶ erfüllt ist.

Auch bei nachträglicher Einbeziehung der Kräfte zwischen zweiten Nachbaratomen bleibt dieses Ergebnis erhalten, weil die Kopplungsparameter zweiter Nachbarn in Gl. (3, 8a) und (3, 8b) aus I bzw. (V, 3) aus Zb I gar nicht eingehen. Auch bei zusätzlicher Berücksichtigung der COULOMB-Kräfte werden die genannten Frequenzen vermutlich nicht stark voneinander abweichen. Nach Teil II tritt dann zwar ein COULOMB-Anteil $B_\alpha^{12} + B_\alpha^{14}$ ($\alpha = 1, 3$) zu $C_\alpha^{12} + C_\alpha^{14}$ hinzu; da aber die ersten und zweiten Nachbaratome den Hauptbeitrag zu $B_1^{12} + B_1^{14}$ und $B_3^{12} + B_3^{14}$ liefern und dieser für beide Größen gleich groß ist (diese Beiträge sind nämlich genau so groß wie für das kubische Gitter der zugehörigen Zinkblende-Modifikation, weil die Abstände dieser Nachbarn, wie oben erwähnt, in beiden Gittern übereinstimmen ¹⁸), darf man annehmen ¹⁹: $B_1^{12} + B_1^{14} \approx B_3^{12} + B_3^{14}$. Nach Gl. (4, 16) und (4, 17) ²⁰ in II ändern sich dann zwar die numerischen Werte für die Grenzfrequenzen für die Kristallhaupttrichtung, aber für alle transversalen bzw. longitudinalen Schwingungen um den gleichen Betrag. Dabei ist zu beachten, daß auch der Term $(8\pi/v_a)e^2$, der bei den longitudinalen Schwingungen noch außer $B_\alpha^{12} + B_\alpha^{14}$ zu $C_\alpha^{12} + C_\alpha^{14}$ hinzutritt, sich nur äußerlich von dem im Zinkblendegitter, nämlich $(4\pi/v_a)e^2$, unterscheidet. Wegen $v_{aW} = v_{aZb}$ (vgl. weiter unten) stimmen beide überein ¹⁹. Nach S. 631 im Teil II sind dann überhaupt nur noch kleine Abweichungen im Verhalten der Grenzschnwingungen gegenüber denen in kubischen Kristallen vom Zinkblendetyp zu erwarten, wo bekanntlich für jede beliebige Fortpflanzungsrichtung alle Grenzschnwingungen streng transversal bzw. streng longitudinal und auch ihre Frequenzen richtungsunabhängig sind. — Eine endgültige Entscheidung, wie groß die durch COULOMB-Kräfte hervorgerufene Anisotropie der Grenzschnwingungen wirklich ist und wie stark ihre Werte von denen im zugehörigen Zinkblendegitter abweichen, läßt sich jedoch erst treffen, wenn man die Größen $B_1^{14} + B_1^{14}$ und $B_3^{12} + B_3^{14}$ explizit (z. B.

¹³ Zur Diskussion der Grenzfrequenzen und der Schwingungszweige für die Richtung der hexagonalen Achse vgl.: L. MERTEN, Phys. Verh. 11, 49 [1960].

¹⁴ Da nur die Wechselwirkung mit ersten Nachbarn betrachtet wird, ist dort $h=l=0$ zu setzen.

¹⁵ Diese beiden Ergebnisse wurden unabhängig auch von Herrn Dr. E. GUTSCHE in seiner Dissertation, Berlin 1960, unter Benutzung eines Zentralkraftmodells hergeleitet.

¹⁶ A. MITSUISHI, H. YOSHINAGA u. S. FUJITA, J. Phys. Soc., Japan 13, 1235 [1958].

¹⁷ R. J. COLLINS u. D. A. KLEINMANN, J. Phys. Chem. Solids 11, 190 [1959].

¹⁸ Dabei wird natürlich immer „ideale“ Wurtzitstruktur vorausgesetzt.

¹⁹ Dabei ist auch $e_W = e_{Zb}$ vorausgesetzt.

²⁰ Beim Vergleich beachte man die Definition

$$A_\alpha^{kk'} = C_\alpha^{kk'} + B_\alpha^{kk'} \quad (\text{S. 627 in II}).$$

nach der EWALDSchen Summenmethode) berechnet. Dabei ist z. B. schon an mögliche Unterschiede durch den Einfluß von dritten Nachbaratomen zu denken, wie auf S. 77 näher erläutert.

2. Frequenzen der ultrarot-inaktiven Schwingungen nach Gl. (3, 10a) und Gl. (3, 10b) in I:

$$\omega_1^2 = -2 \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} b_0 \pm \frac{2}{m_1 m_2} \cdot \sqrt{(m_1-m_2)^2 b_0^2 + m_1 m_2 (b_0 + c_0)^2} \quad (7, 9a)$$

$$= -2 \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} b_0 \pm \frac{2}{m_1 m_2} \cdot \sqrt{(m_1+m_2)^2 b_0^2 - m_1 m_2 (3 b_0^2 - 2 b_0 c_0 - c_0^2)},$$

$$\omega_3^2 = -2 \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} b_0 \pm \frac{2}{m_1 m_2} \cdot \sqrt{(m_1-m_2)^2 b_0^2 + m_1 m_2 (b_0 - 2 c_0)^2} \quad (7, 9b)$$

$$= -2 \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} b_0 \pm \frac{2}{m_1 m_2} \cdot \sqrt{(m_1+m_2)^2 b_0^2 - m_1 m_2 (3 b_0^2 + 4 b_0 c_0 - 4 c_0^2)}.$$

Wie wir später noch genauer sehen werden, lassen sich diesen ultrarot-inaktiven Schwingungen auch bestimmte Schwingungen im Zinkblendegitter zuordnen, und zwar diejenigen, deren Wellenzahlvektor in (1, 1, 1)-Richtung auf dem Rande der 1. BRILLOUIN-Zone liegt. Man sieht dies hier schon durch Vergleich von (7, 9) mit (V, 13) in Zb I, wenn man in den letzteren Formeln $q = \pi/a$, d. h. $\sin^2(\frac{1}{2} a q) = 1$ setzt (vgl. auch Anm. ¹³).

Die im Abschnitt 6 angegebenen Dispersionsbeziehungen für die zwölf, sich in Richtung der hexago-

nen Achse fortplantenden Gitterwellen lassen sich jetzt auch durch die Kopplungsparameter nächster Nachbarn des Zinkblendegitters ausdrücken. Setzt man nämlich die Gln. (7, 6) in Gl. (6, 2a) bis (6, 2f) ein [und alle Kopplungsparameter zweiter Nachbarn gleich Null, also insbesondere: $H^{(1)} = H^{(2)} = 0$], so folgt:

$$F_1^{(1)} + H_1^{(1)} = -4 b_0 \quad (= U_1 - V_1), \quad (7, 10)$$

$$F_1^{(2)} + H_1^{(2)} = -4 b_0 \quad (= U_2 - V_2),$$

$$G_1 + I_1 = (b_0 - c_0) e^{+i(\sqrt{3} a/4) q} + (3 b_0 + c_0) e^{-i(\sqrt{3} a/12) q} \quad (= W - X),$$

$$F_3^{(1)} + H_3^{(1)} = -4 b_0 \quad (= U_1 + 2 V_1),$$

$$F_3^{(2)} + H_3^{(2)} = -4 b_0 \quad (= U_2 + 2 V_2),$$

$$G_3 + I_3 = (b_0 + 2 c_0) e^{+i(\sqrt{3} a/4) q} + (3 b_0 - 2 c_0) e^{-i(\sqrt{3} a/12) q} \quad (= W + 2 X).$$

Wie man durch Vergleich mit Zb I, S. 677/78, sieht, stimmen die erhaltenen Ausdrücke mit den in Klammern gesetzten, bei der Berechnung der Schwingungen im Zinkblendegitter auftretenden Ausdrücken überein ²¹. Da aber offensichtlich Gl. (6, 4a) in Gl. (V, 6) aus Zb I, S. 676, und Gl. (6, 4b) in (V, 7) übergeht, wenn man die Summen $F_\alpha^{(i)} + H_\alpha^{(i)}$ bzw. $G_\alpha + I_\alpha$ durch die obigen, in Klammern gesetzten Ausdrücke ersetzt, stimmt somit Gl. (6, 4a) mit Gl. (V, 6) in Zb I, ebenso Gl. (6, 4b) mit Gl. (V, 6b) in der Näherung gleichwertiger Valenzbindungen überein. Ausgedrückt durch die Kopplungsparameter b_0 und c_0 wird somit auch Gl. (6, 4a) mit der oberen der Gln. (V, 13) in Zb I (S. 678) identisch:

$$\omega_1^2 = \omega_2^2 = -2 \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} b_0 \pm \frac{2}{m_1 m_2} \sqrt{(m_1+m_2)^2 b_0^2 - m_1 m_2 (3 b_0^2 - 2 b_0 c_0 - c_0^2) \sin^2\left(\frac{\sqrt{6}}{6} a q\right)}, \quad (7, 11a)$$

ebenso Gl. (6, 4b) mit der unteren der Gln. (V, 13):

$$\omega_3^2 = -2 \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} b_0 \pm \frac{2}{m_1 m_2} \sqrt{(m_1+m_2)^2 b_0^2 - m_1 m_2 (3 b_0^2 + 4 b_0 c_0 - 4 c_0^2) \sin^2\left(\frac{\sqrt{6}}{6} a q\right)}. \quad (7, 11b)$$

Wie hier schon bemerkt sei, aber erst weiter unten im einzelnen gezeigt wird, unterscheiden sich von diesen Gleichungen in der betrachteten Näherung auch die Gln. (6, 5) nur formal, nämlich durch eine Transformation in q .

Dieses Ergebnis entspricht der Erwartung: Denn in beiden Gittern handelt es sich um Gitterwellen, die sich in Richtung einer Valenz-(Tetraeder-)Bindung, beim Wurtzitgitter speziell der Valenzbindung in Richtung der hexagonalen Achse, fortpflanzen.

²¹ Für den Vergleich beachte man die Definition $B = -b_0$, $C = -c_0$. Um sich auch von der Gleichheit der Exponenten zu überzeugen, setze man

$$a = a_0 \sqrt{2} \quad \text{und} \quad q \equiv q_3 \equiv |\mathbf{q}| = -\sqrt{3} q_0 \quad (7, 10')$$

$$\text{ein: } (\sqrt{3} a/4) q = -(3 a_0/4) q_0, \quad -(\sqrt{3} a/12) q = (a_0/4) q_0,$$

wobei q_0 mit q in Zb I zu identifizieren ist. Ein zusätzliches Minuszeichen ist deswegen zu berücksichtigen, weil in Zb I sich die betrachtete Welle in Richtung einer Valenzbindung des Atoms 1, im hier behandelten Fall des Wurtzitgitters sich jedoch in der Gegenrichtung zur Bindung fortplant.

Die in Schichten senkrecht hierzu angeordneten Gitteratome schwingen in jeder Schicht in Phase, d. h. die Schichten in sich starr gegeneinander. Da die gegenseitigen Abstände dieser Schichten und die Anordnung der Atome innerhalb der Schichten für beide Gitter (nahezu) übereinstimmen, können Unterschiede in den Frequenzen nur durch Unterschiede in den Kräften zwischen den einzelnen Schichten hervorgerufen werden. Solche Unterschiede treten aber in der benutzten Näherung nicht auf, wie sich aus dem Vergleich der Schichtenfolge in beiden Gittern ergibt: Wie bereits erwähnt, lassen sich nämlich zwei aufeinanderfolgende Doppelschichten immer miteinander zur Deckung bringen (z. B. in Abb. 4 und Abb. 5 die Doppelschicht mit dem Atom 4' und 1 und die Doppelschicht mit dem Atom 2 und 3; in Abb. 2 aus I kann man sich die Atome der ersten Doppelschicht durch die ausgefüllten Kreise, die der zweiten durch die im Innern gestrichelten Kreise dargestellt denken). Die nächstfolgende Doppelschicht ist dann aber in beiden Gittern gegeneinander verschoben, was sich an Hand der Abb. 2 aus I näher zeigen läßt. In Abb. 2 sind nämlich beim Wurtzitgitter die Atomlagen dieser dritten Doppelschicht wieder durch die ausgefüllten Kreise darzustellen, während beim Zinkblendegitter die Atomlagen der dritten Doppelschicht bei der Projektion auf die Mittelpunkte derjenigen Dreiecke fallen, die in der Abbildung noch nicht besetzt sind. Erst die Atomlagen der folgenden vierten Doppelschicht im Zinkblendegitter sind wieder durch die ausgefüllten Kreise darzustellen. Die Berücksichtigung nur von Kräften zwischen nächsten Nachbaratomen bedeutet aber, daß jede herausgegriffene Schicht Kräfte nur auf ihre nächstbenachbarten ausübt, d. h. auf Schichten, die noch innerhalb einer solchen, in beiden Gittern zur Deckung bringbaren zweifachen Doppelschicht liegen. Wegen dieser Deckungsgleichheit hat man daher wieder gleiche Kräfte und damit gleiche Schwingungsfrequenzen in beiden Gittern zu erwarten. Zu beachten ist jedoch, daß Unterschiede in den Gitterschwingungen auf Grund dieser Betrachtung bereits entstehen können, falls die Wechselwirkung einer Schicht mit den Schichten der übernächsten Doppelschicht, also schon mit einer drittnächsten Schicht eine Rolle spielen, was besonders bei Einbeziehung der weitreichenden COULOMB-

Kräfte zu beachten ist. So unterscheidet sich z. B. der Abstand $\frac{5}{12} \sqrt{6} a = 1.021 a$ des einen drittnächsten Atoms im Wurtzitgitter (in Abb. 5 z. B. der Abstand des Atoms 4 vom Atom 1) kaum vom Abstand a der zweiten Nachbarn, während im zugehörigen Zinkblendegitter der Abstand der (zwölf) drittnächsten Nachbarn $\frac{\sqrt{11}}{4} a_0 = \frac{\sqrt{22}}{4} a = 1.173 a$ beträgt.

Aus den bisherigen Ergebnissen kann leicht der Eindruck entstehen, daß alle vermeintlich auftretenden Unterschiede zwischen den Gitterschwingungen des Wurtzit- und des Zinkblendegitters wenigstens in der Näherung gleichwertiger Valenzbindungen nur formaler Art sind. Dies ist jedoch nicht der Fall. Für welche Richtungen echte und für welche nur formale Unterschiede in den Säkulargleichungen auftreten, wird durchsichtig, wenn wir im folgenden die Elementarzelle des Wurtzitgitters mit der verdoppelten Elementarzelle des Zinkblendegitters und die Lage der in ihnen enthaltenen Tetraeder miteinander vergleichen.

Vor dem Vergleich hat man die Elementarzelle des Zinkblendegitters entsprechend der Transformation A [vgl. (7, 1)] zu drehen. Die Basisvektoren gehen dabei über in:

$$\mathbf{a}_{1Zb} = \frac{a_0}{2} (0, 1, 1) \rightarrow \mathbf{a}_1' = A \cdot \mathbf{a}_{1Zb} \quad (7, 12) \\ = a(1, 0, 0) = \mathbf{a}_{1W},$$

$$\mathbf{a}_{2Zb} = \frac{a_0}{2} (1, 0, 1) \rightarrow \mathbf{a}_2' = A \cdot \mathbf{a}_{2Zb} \\ = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) = \mathbf{a}_{2W},$$

$$\mathbf{a}_{3Zb} = \frac{a_0}{2} (1, 1, 0) \rightarrow \mathbf{a}_3' = A \cdot \mathbf{a}_{3Zb} \\ = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{\sqrt{6}}{3}\right) = \mathbf{r}(3)_W.$$

Die Elementarzelle erhält die in Abb. 4 eingezeichnete Lage (unteres Parallelepiped). Wie man durch Vergleich mit Abb. 5 sieht, ist die Elementarzelle des Zinkblendegitters halb so groß wie die des Wurtzitgitters²². Zum Vergleich verdoppeln wir deshalb zweckmäßig die Elementarzelle des Zinkblendegitters, indem wir die um $\mathbf{a}_3' = \mathbf{r}(3)$ verschobene mit der ursprünglichen zusammenfassen. Ihre Basisvektoren sind dann: \mathbf{a}_1' , \mathbf{a}_2' , $2\mathbf{a}_3'$. Diese verdoppelte Zelle enthält jetzt wie die Zelle des Wurtzitgitters

²² Dies ergibt sich auch sofort aus dem Vergleich der Gleichungen für v_a für das Zinkblendegitter einerseits [s. S. 666 in Zb I, oben] und für das Wurtzitgitter andererseits [Gl.

(1,2), S. 516 in I], indem man $a_0 = a\sqrt{2}$ [vgl. (7,3)] in eine dieser beiden Gleichungen einsetzt.

vier Atome. Die Elementarzelle des Wurtzitgitters selbst kann man sich ebenfalls durch Verdoppelung der Elementarzelle des Zinkblendegitters entstanden denken (vgl. Abb. 5), wobei jetzt aber die zweite Elementarzelle mit einer um 180° gedrehten Grundfläche auf die erste gesetzt wird (aus \mathbf{a}_3' wird in der zweiten Zelle $\mathbf{a}_3'' = a \left(-\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{\sqrt{6}}{3} \right)$).

Die so erzeugte „Zwillingszelle“ kann bereits als Elementarzelle des Wurtzitgitters aufgefaßt werden²³. Statt dessen benutzt man allerdings gewöhnlich das durch²⁴ $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ aufgespannte Prisma.

Durch die Verdoppelung der Elementarzelle des Zinkblendegitters wird der Basisvektor \mathbf{b}_{Zb}^3 des reziproken Gitters um die Hälfte verkürzt, so daß die Elementarzelle des reziproken Gitters nur das halbe Volumen einnimmt und damit genau so groß wird wie die des Wurtzitgitters (siehe Abb. 6 a und Abb. 6 b). Die drei sie aufspannenden Basisvektoren haben nach der Transformation A die Gestalt:

$$\begin{aligned}\mathbf{b}'^1 &= A \cdot \mathbf{b}_{Zb}^1 = \frac{1}{a_0} \left(\sqrt{2}, -\frac{\sqrt{6}}{3}, -\frac{\sqrt{3}}{3} \right) \\ &= \frac{1}{a} \left(1, -\frac{\sqrt{3}}{3}, -\frac{\sqrt{6}}{6} \right), \\ \mathbf{b}'^2 &= A \cdot \mathbf{b}_{Zb}^2 = \frac{1}{a_0} \left(0, \frac{2}{3} \sqrt{6}, -\frac{\sqrt{3}}{3} \right) \\ &= \frac{1}{a} \left(0, \frac{2}{3} \sqrt{3}, -\frac{\sqrt{6}}{6} \right), \\ \mathbf{b}'^3 &= A \cdot \mathbf{b}_{Zb}^3 = \frac{1}{2a_0} (0, 0, \sqrt{3}) = \frac{1}{a} \left(0, 0, \frac{\sqrt{6}}{4} \right).\end{aligned}\quad (7, 13)$$

Wie man durch Vergleich mit Gl. (1, 3) in I sieht, unterscheiden sich nur die beiden ersten Vektoren von den Basisvektoren des zum Wurtzitgitter reziproken Gitters, und zwar lediglich in der dritten Komponente. Die Halbierung von \mathbf{b}_{Zb}^3 bedeutet, daß die der Elementarzelle des reziproken Gitters äquivalente 1. BRILLOUIN-Zone (Abb. 7) des Wurtzitgitters (und die des Zinkblendegitters mit verdoppelter Elementarzelle) in Richtung der hexagonalen Achse nur den halben Durchmesser besitzt wie die des Zinkblendegitters (mit einfacher Elementarzelle). Die Verdoppelung der Elementarzelle des Zinkblendegitters kann natürlich nur einen formalen Unterschied in der Darstellung der Gitterschwingungen

bedeuten: Wegen der verdoppelten Zahl der Atome in der Elementarzelle enthält die um das halbe Volumen verkleinerte 1. BRILLOUIN-Zone jetzt für jeden Wellenvektor doppelt so viele Schwingungszustände, nämlich zwölf statt sechs. Man kann sich dies anschaulich dadurch entstanden denken, daß äußere Teile der 1. BRILLOUIN-Zone samt ihren Schwingungszuständen nach innen „geklappt“ wurden. In Richtung der hexagonalen Achse läuft der Wellenzahlvektor jetzt wie beim Wurtzitgitter nur von $q \equiv q_3 = 0$ bis $q_3 = \frac{\sqrt{6}}{4} \frac{\pi}{a}$ statt wie beim Zinkblendegitter (mit einfacher Zelle) bis²⁵ $q_3 = \sqrt{3} q_0 = \frac{\sqrt{6}}{2} \frac{\pi}{a} = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\pi}{a_0}$. Da schließlich für diese Richtung die Säkulargleichungen für das Zinkblendegitter mit verdoppelter Zelle und für das Wurtzitgitter [Gl. (6, 1)] miteinander in der betrachteten Näherung übereinstimmen [in beiden Fällen gilt $C(kk') = C(k+2, k'+2)$], müssen sich auch dieselben Schwingungszweige ergeben.

Aus diesen Bemerkungen folgt, daß die durch Gl. (6, 5) gegebenen sechs Schwingungszweige ebenfalls Schwingungszuständen im Zinkblendegitter entsprechen. Wie sich mathematisch diese Zuordnung ergibt, kann man leicht zeigen. Ersetzt man nämlich in der Säkulargleichung, d. h. in allen Ausdrücken (6, 2),

$$q \quad \text{durch} \quad \frac{\sqrt{6}}{2} \frac{\pi}{a} - q, \quad (7, 14)$$

so geht die erste Faktordeterminante in (6, 3) in die zweite und umgekehrt über; denn nach Herausziehen des unwesentlichen Faktors $\exp\{i\sqrt{6}/12 a q\}$ aus G und I (vgl. S. 70) gilt dann:

$$\begin{aligned}F^{(1)} &\longleftrightarrow F^{(1)}, & F^{(2)} &\longleftrightarrow F^{(2)}, \\ H^{(1)} &\longleftrightarrow -H^{(1)}, & H^{(2)} &\longleftrightarrow -H^{(2)}, \\ G &= G^* \longleftrightarrow G = G^*, & I &\longleftrightarrow -I^*.\end{aligned}\quad (7, 15)$$

Folglich gehen auch die Lösungen (6, 4) in die Lösungen (6, 5), und umgekehrt, über. Man erhält somit auch sofort die Darstellung der Frequenzen (6, 5) in der Näherung gleichwertiger Valenzbindungen. Man hat in (7, 11) nur $\sin^2(\sqrt{6}/6 a q)$ durch $\sin^2(\pi/2 - \sqrt{6}/6 a q) = \cos^2(\sqrt{6}/6 a q)$ zu ersetzen:

²³ Denn durch Verschiebung um Vielfache von $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 = \mathbf{a}_3' + \mathbf{a}_3''$ kann das ganze Gitter aufgebaut werden, wobei nicht zu stören braucht, daß die Elementarzelle bei der Verschiebung um \mathbf{a}_3 Nachbarzellen z. Tl. durchdringt.

²⁴ Wir lassen jetzt den Index W wieder fort.

²⁵ Das (—)-Zeichen in der Beziehung zwischen q_3 und q_0 [Gl. (7,10') in Anm. ²¹] kann hier fortgelassen werden.

$$\omega_1^2 = \omega_2^2 = -2 \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} b_0 \pm \frac{2}{m_1 m_2} \sqrt{(m_1 + m_2)^2 b_0 - m_1 m_2 (3 b_0^2 - 2 b_0 c_0 - c_0^2)} \cos^2(\sqrt{6}/6 a q), \quad (7, 16a)$$

$$\omega_3^2 = -2 \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} b_0 \pm \frac{2}{m_1 m_2} \sqrt{(m_1 + m_2)^2 b_0 - m_1 m_2 (3 b_0^2 + 4 b_0 c_0 - 4 c_0^2)} \cos^2(\sqrt{6}/6 a q). \quad (7, 16b)$$

Die Transformation bedeutet anschaulich folgendes: Man verlängere den (halben) Durchmesser entlang der hexagonalen Achse in der 1. BRILLOUIN-Zone des Wurtzitgitters um das Doppelte, bis $q = \frac{\sqrt{6}}{2} \frac{\pi}{a} = \frac{\sqrt{3}\pi}{a_0}$, welches dem Rand der 1. BRILLOUIN-Zone des Zinkblendegitters entspricht, und denke sich auch für diesen verlängerten Bereich die Dispersionsbeziehungen (7, 11) gebildet. Man erhält auf diese Weise genau die Schwingungszweige des Zinkblendegitters in Richtung der Raumdiagonalen. Die Transformation (7, 14) bedeutet jetzt anschaulich eine Spiegelung der rechten Hälfte dieser Schwingungszweige an der Geraden $q = \frac{\sqrt{6}}{4} \frac{\pi}{a}$, d. h. in Abb. 8 ein Umklappen der rechten Bildhälfte auf die linke. Somit enthält die 1. BRILLOUIN-Zone des Wurtzitgitters für die Richtung der hexagonalen Achse dieselben Schwingungszustände wie die 1. BRILLOUIN-Zone des Zinkblendegitters in Richtung einer Raumdiagonalen. Bemerkenswert ist dabei, daß Teile der drei aku-

stischen Schwingungszweige im Zinkblendegitter, nämlich die rechte Hälfte in Abb. 8, im Wurtzitgitter formal als drei optische Zweige auftreten.

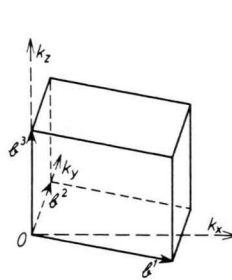


Abb. 6 a. Elementarzelle des reziproken Gitters zum Wurtzitgitter.

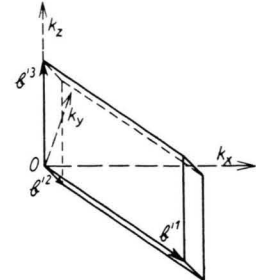


Abb. 6 b. Elementarzelle des reziproken Gitters zum Zinkblendegitter mit verdoppelter Raumgitterzelle.

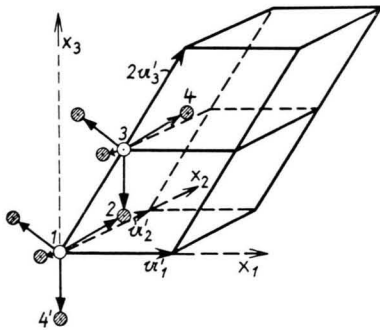


Abb. 4. Verdoppelte Elementarzelle des Zinkblendegitters.

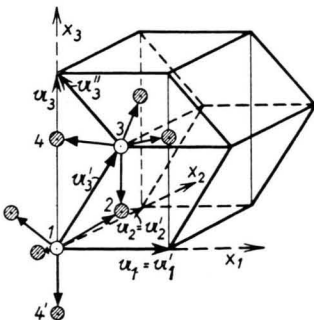


Abb. 5. Elementarzelle des Wurtzitgitters, zusammengesetzt aus zwei um 180° gegeneinander verdrehten Elementarzellen des Zinkblendegitters.

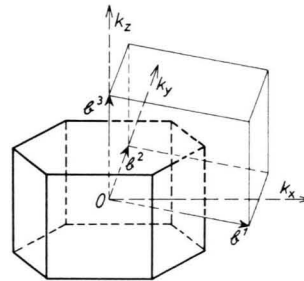


Abb. 7. 1. BRILLOUIN-Zone des Wurtzitgitters. (Zum Vergleich schwach eingezeichnet: Elementarzelle des reziproken Gitters.)

Wie wir im folgenden zeigen werden, treten aber für alle nicht parallel zur hexagonalen Achse weisenden Richtungen schon in der hier betrachteten Näherung echte Unterschiede auf. Wodurch die Unterschiede in der Säkulargleichung und damit in den Gitterschwingungen zustande kommen, wird verständlich, wenn wir zunächst die Schwingungen in den drei weiteren Valenzrichtungen eines Atoms, z. B. des Atoms (0, 0, 0), untersuchen. Die Dispersionsbeziehungen für diese Richtungen lassen sich nämlich in der Näherung gleichwertiger Valenzbindungen für einen Teil der Schwingungszweige ebenfalls durch geschlossene Ausdrücke darstellen. Da die drei Richtungen kristallographisch gleichwertig sind, genügt die explizite Durchrechnung für eine der drei Richtungen, z. B. in Richtung des Gitteratoms $^{28} \mathbf{r}_{(1)} = a \left(0, -\frac{\sqrt{3}}{3}, \frac{\sqrt{6}}{12} \right)$, für die der Wellen-

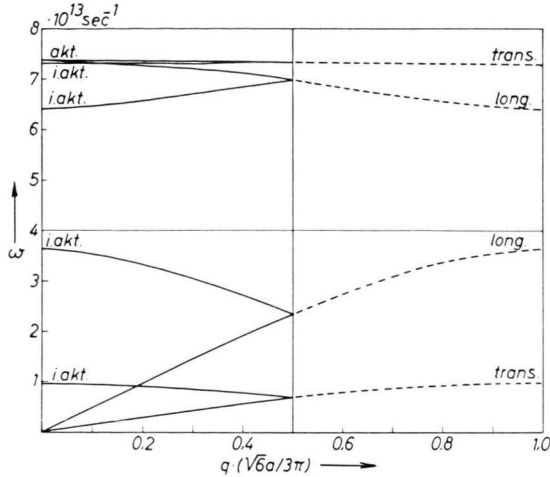


Abb. 8. Dispersion der zwölf Schwingungswege für die Richtung der hexagonalen Achse des Wurtzitgitters (ausgezogen). (Zum Vergleich, in der rechten Hälfte gestrichelt fortgesetzt: Schwingungswege des Zinkblendegitters für die Richtung der Raumdiagonalen.) akt.=ultrarot-aktiv, inakt.=ultrarot-inaktiv. — Für die Darstellung wurden folgende Werte für b_0 und c_0 benutzt:

$$b_0 = -48.6 \cdot 10^3 \text{ dyn/cm}, \quad c_0 = -44.8 \cdot 10^3 \text{ dyn/cm},$$

wobei der Wert für c_0 mit dem in Zb I benutzten übereinstimmt. Kleinere Abweichungen der Dispersionskurven gegenüber Abb. 3 in Zb I (da die dortigen beiden Abbildungen vertauscht sind, ist Abb. 8 mit der unteren der Abb. 3 zu vergleichen) ergeben sich aber dadurch, daß in Zb I $b_0 = -54.7 \cdot 10^3 \text{ dyn/cm}$ benutzt wurde. Die Wahl eines gegenüber Zb I abgeänderten Wertes für b_0 erfolgte aus folgenden Gründen: In Zb I wurde b_0 (und ebenso c_0) allein aus den elastischen Konstanten bestimmt. Die mit diesem Wert berechnete Grenzfrequenz ergab ungefähre Übereinstimmung mit der von YOSHINAGA²⁶ gemessenen Reststrahlfrequenz. Inzwischen wurde aber von YOSHINAGA und Mitarbeitern¹⁶ ein anderer Wert, nämlich $\nu_0 = 9.3 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$, für die Dispersionsfrequenz angegeben. Dieser stimmt fast überein mit dem in Zb I benutzten, aus²⁷, Tab. 17, S. 85, entnommenen zweiten Vergleichswert, welcher somit als zuverlässiger anzusehen ist. Der dieser Dispersionsfrequenz (Grenzfrequenz) angepaßte Zahlenwert für b_0 läßt sich berechnen aus der Gleichung [vgl. Anm. ²⁷, S. 108, Gl. (9,21)]

$$k/M = \omega_0^2 (\varepsilon_0 + 2) / (\varepsilon_\infty + 2) \quad (M: \text{reduzierte Masse}),$$

wobei k mit $-4 b_0$ zu identifizieren ist. Mit $M = 35.75 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ und $\omega_0 = 2 \pi \nu_0 = 5.71 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$, $\varepsilon_0 = 8.3$, $\varepsilon_\infty = 5.07$ (aus²⁷, Tab. 17, S. 85) erhält man $b_0 = -42.5 \cdot 10^3 \text{ dyn/cm}$. Der arithmetische Mittelwert $b_0 = -48.6 \cdot 10^3 \text{ dyn/cm}$ aus diesem und dem oben angegebenen, aus den elastischen Konstanten bestimmten Zahlenwert $b_0 = -54.7 \cdot 10^3 \text{ dyn/cm}$ wurde in Abb. 8–10 benutzt. Da es sich hier sowieso mehr um orientierende Rechnungen handeln soll, kommt es aber auf die gewählten Zahlenwerte nicht so sehr genau an.

zahlvektor lautet:

$$\mathbf{q} = q(0, -\frac{2}{3}\sqrt{2}, \frac{1}{3}) \quad (q \equiv |\mathbf{q}|). \quad (7, 17)$$

Die Säkulargleichung (2, 3) in I hat für diese Richtung die Form:

$$\begin{vmatrix} S^{(1)'} & U & O & W \\ U^* & S^{(2)'} & W^* & O \\ O & W & S^{(1)'} & \tilde{U} \\ W^* & O & \tilde{U}^* & S^{(2)'} \end{vmatrix} = 0, \quad (7, 18)$$

$$\text{wobei } S^{(l)'} \equiv S^{(l)} - m_l \omega^2 I. \quad (l = 1, 2)$$

Die Abkürzungen bedeuten dabei die folgenden Matrizen, wobei jeweils der letzte Ausdruck die Darstellung in der Näherung gleichwertiger Valenzbindungen angibt. [Bei Berücksichtigung nur von nächsten Nachbaratomen stimmt $S^{(l)}$ mit $F^{(l)}$ (Gl. (6, 2 a, b)) überein]:

$$S^{(1)} \equiv C_{11}(\mathbf{q}) = C_{33}(\mathbf{q}) = - \left(\frac{\frac{2}{3}(b+c)+h}{\frac{2}{3}(b+c)+h} \frac{1}{3d+j} \right) = -4 b_0 I, \quad (7, 19a)$$

$$S^{(2)} \equiv C_{22}(\mathbf{q}) = C_{44}(\mathbf{q}) = - \left(\frac{\frac{2}{3}(b+c)+h}{\frac{2}{3}(b+c)+h} \frac{1}{3d+j} \right) = -4 b_0 I, \quad (7, 19b)$$

$$\begin{aligned} U &\equiv C_{12}(\mathbf{q}) = \sum_{n=1}^5 \Phi_{12}^{(n)} \exp\{-i \mathbf{r}_{12}^{(n)} \cdot \mathbf{q}\} \\ &= \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & c & f \\ 0 & e & d \end{pmatrix} \exp\left\{i a q \left(\frac{2\sqrt{6}}{9} + \frac{\sqrt{6}}{36}\right)\right\} \\ &\quad + \begin{pmatrix} \frac{b+3c}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3b+c}{2} & -f \\ 0 & -e & 2d \end{pmatrix} \exp\left\{i a q \left(-\frac{\sqrt{6}}{9} + \frac{\sqrt{6}}{36}\right)\right\} \\ &= \begin{pmatrix} b_0 - c_0 & 0 & 0 \\ 0 & b_0 + \frac{5}{3}c_0 & -\frac{2\sqrt{2}}{3}c_0 \\ 0 & -\frac{2\sqrt{2}}{3}c_0 & b_0 - \frac{2}{3}c_0 \end{pmatrix} \quad (7, 19c) \\ &\quad \cdot \exp\left\{i a q \left(\frac{2\sqrt{6}}{9} + \frac{\sqrt{6}}{36}\right)\right\} \\ &\quad + \begin{pmatrix} \frac{2}{3}(b_0 + c_0) & 0 & 0 \\ 0 & 2\left(b_0 - \frac{1}{3}c_0\right) & \frac{2\sqrt{2}}{3}c_0 \\ 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3}c_0 & 2\left(b_0 - \frac{2}{3}c_0\right) \end{pmatrix} \\ &\quad \cdot \exp\left\{i a q \left(-\frac{\sqrt{6}}{9} + \frac{\sqrt{6}}{36}\right)\right\}, \end{aligned}$$

²⁶ H. YOSHINAGA, Phys. Rev. **100**, 753 [1955].

²⁷ M. BORN u. H. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford 1954.

²⁸ Im (nicht gedrehten) Zinkblendegitter entspricht dieser Richtung diejenige zum Atom

$$\mathbf{r}_{\text{Zb}}(\frac{3}{2}) = A^{-1} \cdot \mathbf{r}_{\text{W}}(\frac{3}{2}) = \frac{a_0}{4} (-1, 1, -1).$$

$$\begin{aligned}
\tilde{U} &\equiv C(\mathbf{q}_{34}) = \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & c & -f \\ 0 & -e & d \end{pmatrix} \exp \left\{ i a q \left(-\frac{2\sqrt{6}}{9} + \frac{\sqrt{6}}{36} \right) \right\} \\
&+ \begin{pmatrix} \frac{b+3c}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3b+c}{2} & f \\ 0 & e & 2d \end{pmatrix} \exp \left\{ i a q \left(\frac{\sqrt{6}}{9} + \frac{\sqrt{6}}{36} \right) \right\} \\
&= \begin{pmatrix} b_0 - c_0 & 0 & 0 \\ 0 & b_0 + \frac{5}{3}c_0 & \frac{2\sqrt{2}}{3}c_0 \\ 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3}c_0 & b_0 - \frac{2}{3}c_0 \end{pmatrix} \quad (7, 19d) \\
&\cdot \exp \left\{ i a q \left(-\frac{2\sqrt{6}}{9} + \frac{\sqrt{6}}{36} \right) \right\} \\
&+ \begin{pmatrix} 2(b_0 + c_0) & 0 & 0 \\ 0 & 2(b_0 - \frac{1}{3}c_0) & -\frac{2\sqrt{2}}{3}c_0 \\ 0 & -\frac{2\sqrt{2}}{3}c_0 & 2(b_0 - \frac{2}{3}c_0) \end{pmatrix} \\
&\cdot \exp \left\{ i a q \left(\frac{\sqrt{6}}{9} + \frac{\sqrt{6}}{36} \right) \right\}.
\end{aligned}$$

$$V \equiv C(\mathbf{q}_{13}) = C(\mathbf{q}_{31}) = C(\mathbf{q}_{24}) = C(\mathbf{q}_{42}) = 0, \quad (7, 19e)$$

$$\begin{aligned}
W &\equiv C(\mathbf{q}_{14}) = C(\mathbf{q}_{32}) = \Phi(\mathbf{q}_{14}') \exp \{ -i a q (\sqrt{6}/12) \} \\
&= \begin{pmatrix} b_0 - c_0 & & \\ b_0 - c_0 & & \\ & b_0 + 2c_0 & \end{pmatrix} \exp \{ -i a q (\sqrt{6}/12) \}. \quad (7, 19f)
\end{aligned}$$

Eine Zerlegung der Säkulardeterminante (7, 18) in ein Produkt zweier sechsreihiger in entsprechender Weise, wie sie z. B. für die Richtung der hexagonalen Achse durchgeführt wurde, ist jetzt nicht mehr möglich, weil

$$C(\mathbf{q}_{12}) \neq C(\mathbf{q}_{34}) \quad (7, 20a)$$

und, was hieraus folgt:

$$C(\mathbf{q}_{21}) \neq C(\mathbf{q}_{43}) \quad (7, 20b)$$

Allgemein entstehen überhaupt in der betrachteten Näherung alle Unterschiede in den Schwingungen beider Gitter durch die Ungleichheit dieser je zwei Matrizen. Auf Grund der Definition der Näherung gleichwertiger Valenzbindungen (vgl. S. 71 ff.) gilt nämlich zunächst $C_W(\mathbf{q}_{kk'}) = C_{Zb}(\mathbf{q}_{kk'})$ für $k, k' = 1, 2$. [Unterschiede in der Form von $C_{Zb}(\mathbf{q}_{kk'})$ gegenüber Zb I sind höchstens durch Transformationen infolge der Drehung bedingt, was natürlich keinen Einfluß auf die Frequenzen (Eigenwerte) hat.] Für das Zinkblendegitter (mit verdoppelter Elementarzelle) gilt aber stets, da die Verdoppelung durch eine reine Translation erfolgt: $C(\mathbf{q}_{kk'}) = C(\mathbf{q}_{k \pm 2, k' \pm 2})$ mit $k, k' = 1, 2, 3, 4$. Beim Wurtzitgitter verletzen nur die je zwei Matrizen in Gl. (7, 20) diese Beziehung, und

das auch nur für alle nicht parallel zur hexagonalen Achse weisenden Richtungen. Dies hat folgenden Grund: Im Gegensatz zum Zinkblendegitter (mit verdoppelter Elementarzelle) ist von den vier Valenzbindungen jedes der zwei gleichen Atome der Elementarzelle nur diejenige in Richtung der hexagonalen Achse parallel zu einer Valenzbindung des anderen Atoms gerichtet. Die Richtungen der drei weiteren unterscheiden sich bei beiden Atomen durch das entgegengesetzte Vorzeichen der Komponente in der x, y -Ebene, so daß auch im Exponenten der Phasenfaktoren von $C(\mathbf{q}_{12})$ und $C(\mathbf{q}_{34})$ die zur x - und y -Komponente des Abstandsvektors gehörigen Glieder entgegengesetzte Vorzeichen erhalten. Wie man aus der Darstellung (7, 19c) und (7, 19d) sieht, unterscheiden sich außerdem die Kopplungsparameter in den Elementen 23 und 32 im Vorzeichen. Daß die Beziehung $C(\mathbf{q}_{14}) = C(\mathbf{q}_{32})$ [und folglich auch: $C(\mathbf{q}_{41}) = C(\mathbf{q}_{23})$] für alle Richtungen, wie im Zinkblendegitter, erhalten bleibt, liegt daran, daß in diese Matrizen nur die Valenzrichtungen parallel zur hexagonalen Achse eingehen. — Zusammengefaßt gilt also: In der betrachteten Näherung beruhen die Unterschiede gegenüber den Schwingungen im Gitter der zugehörigen Zinkblende-Modifikation darauf, daß eine im Kristall fest gewählte Richtung nicht für beide Tetraeder, zu denen als Mittelpunktatome die zwei gleichen Atome der Elementarzelle gehören, eine gleichwertige Richtung ist, es sei denn, es handele sich um die Richtung der hexagonalen Achse. Insbesondere ist für den hier zu betrachtenden Fall die durch $(0, -\frac{2}{3}\sqrt{2}, \frac{1}{3})$ gegebene Valenzrichtung des Atoms 1 (im Ursprung) für das Atom 3, also im zweiten Tetraeder, keine Valenzrichtung mehr.

Obwohl eine Angabe aller zwölf Lösungen durch geschlossene Ausdrücke für diese Richtung, wie gesagt, nicht möglich ist, lassen sich doch die Frequenzen für vier Schwingungszweige explizit angeben. Da nämlich jede der dreireihigen Matrizen in der ersten Zeile und der ersten Spalte nur das Diagonalelement enthält, läßt sich eine Säkulargleichung abspalten, deren vierreihige Determinante aus den Diagonalelementen mit dem Index 11 (im folgenden kurz als Einzelindex 1 geschrieben) besteht. Ihre Lösungen sind, wenn wir

$$W_1' \equiv W_1 \exp \{ -i a q \sqrt{6}/36 \}$$

einführen (wegen der Ausrechnung sei auf den Anhang verwiesen; dort wird auch gezeigt, in welchen

Gliedern sich die Frequenzen von den entsprechenden im Zinkblendegitter unterscheiden) :

$$\omega_{1,2,3,4}^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) S_1 \pm \frac{1}{m_1 m_2} \sqrt{\frac{1}{4} (m_1 - m_2)^2 S_1^2 + m_1 m_2 (|U_1|^2 + |W_1|^2 \pm 2 |U_1| \Re(W_1'))} \quad (7, 21a)$$

Dabei bedeuten ω_1, ω_2 (bzw. ω_3, ω_4) die Lösungen mit dem negativen (bzw. positiven) Vorzeichen beim letzten Summanden unter der Wurzel, wobei für ω_1, ω_3 das positive, für ω_2, ω_4 das negative Wurzelvorzeichen gelten soll. Der Polarisationsvektor liegt immer in Richtung der x_1 -Achse, die vier Schwingungen sind also transversal. In der Näherung gleichwertiger Valenzbindungen ergibt sich speziell:

$$\omega_{1,2,3,4}^2 = -2 \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) b_0 \pm \frac{1}{m_1 m_2} \sqrt{(m_1 - m_2)^2 4 b_0^2 + m_1 m_2 X}$$

$$\text{mit der Abkürzung} \quad X = [(3 b_0 + c_0)^2 + (b_0 - c_0)^2 - 8(b_0^2 - c_0^2) \sin^2(a q \sqrt{6}/6) \mp 2(b_0 - c_0) |U_1| \cos(a q \sqrt{6}/9)] , \quad (7, 21b)$$

$$\text{wobei} \quad |U_1| = \sqrt{(3 b_0 + c_0)^2 - 8(b_0^2 - c_0^2) \sin^2(a q \sqrt{6}/6)} .$$

Es sei noch angemerkt, daß in der Grenze $q=0$ offensichtlich ω_1 mit $\omega_{1,2}$ in Gl. (7, 8a), ω_2 mit $\omega=0$ (akustische Schwingung), ω_3 mit ω_1 in Gl. (7, 9a) und positivem Wurzelvorzeichen, ω_4 mit ω_1 in Gl. (7, 9a) und negativem Wurzelvorzeichen identisch wird. Dabei beachte man, daß für diesen Grenzfall $|U_1| = -(3 b_0 + c_0)$. — Für Wurtzit sind in Abb. 9 die vier Schwingungszweige dargestellt, wobei für b_0 und c_0 die für Zinkblende ermittelten Werte benutzt sind. Dabei gilt jedoch wie für Abb. 8, daß die numerischen Werte wegen der groben Näherung und der unsicheren Eingangsdaten mehr als orientierende Zahlenwerte aufzufassen sind.

Die restlichen acht Frequenzen, die durch die acht-

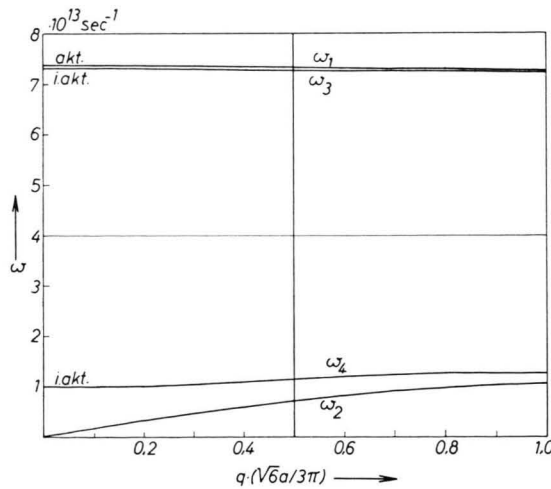


Abb. 9. Dispersion von vier Schwingungszweigen [nach Gl. (7, 21b)] für die Richtung der drei Valenzbindungen, die nicht parallel zur hexagonalen Achse gerichtet sind.

reihige Restdeterminante gegeben werden, lassen sich nicht mehr explizit angeben. Auf eine nähere Diskussion dieser Lösungen sei deshalb verzichtet.

Eine weitere Richtung, für die sich vier Schwingungszweige explizit darstellen lassen, ist die Richtung der x_2 -Achse. Die Summen $C(\frac{q}{kk'})$ nehmen für diese Richtung die folgende Gestalt an, wobei dieselben Abkürzungen wie für die drei soeben behandelten (von der x_3 -Richtung verschiedenen) Valenzrichtungen benutzt seien:

$S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ sind wieder durch Gl. (7, 19a, b) gegeben.

$$\begin{aligned} U \equiv C(\frac{q}{12}) &= \sum_{n=1}^3 \Phi(\frac{n}{12}) \exp\{-i r_2(\frac{n}{12}) q_2\} \\ &= \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & c & f \\ 0 & e & d \end{pmatrix} \exp\{-i a q \sqrt{3}/3\} \\ &\quad + \begin{pmatrix} \frac{b+3c}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3b+c}{2} & -f \\ 0 & -e & 2d \end{pmatrix} \exp\{+i a q \sqrt{3}/6\} \\ &= \begin{pmatrix} b_0 - c_0 & 0 & 0 \\ 0 & b_0 + \frac{5}{3} c_0 & -\frac{2\sqrt{2}}{3} c_0 \\ 0 & -\frac{2\sqrt{2}}{3} c_0 & b_0 - \frac{2}{3} c_0 \end{pmatrix} \exp\{-i a q \sqrt{3}/3\} \\ &\quad + \begin{pmatrix} 2(b_0 + c_0) & 0 & 0 \\ 0 & 2(b_0 - \frac{1}{3} c_0) & \frac{2\sqrt{2}}{3} c_0 \\ 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3} c_0 & 2(b_0 - \frac{2}{3} c_0) \end{pmatrix} \exp\{+i a q \sqrt{3}/6\} , \end{aligned} \quad (7, 22a)$$

$$\begin{aligned}\tilde{U} \equiv C(\mathbf{q}_{34}) &= \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & c & -f \\ 0 & -e & d \end{pmatrix} \exp\{+i a q \sqrt{3}/3\} \\ &+ \begin{pmatrix} \frac{b+3c}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3b+c}{2} & f \\ 0 & e & 2d \end{pmatrix} \exp\{-i a q \sqrt{3}/6\} \\ &= \begin{pmatrix} b_0 - c_0 & 0 & 0 \\ 0 & b_0 + \frac{5}{3}c_0 & \frac{2\sqrt{2}}{3}c_0 \\ 0 & \frac{2\sqrt{2}}{3}c_0 & b_0 - \frac{2}{3}c_0 \end{pmatrix} \exp\{+i a q \sqrt{3}/3\} \\ &+ \begin{pmatrix} 2(b_0 + c_0) & 0 & 0 \\ 0 & 2(b_0 - \frac{1}{3}c_0) & -\frac{2\sqrt{2}}{3}c_0 \\ 0 & -\frac{2\sqrt{2}}{3}c_0 & 2(b_0 - \frac{2}{3}c_0) \end{pmatrix} \\ &\quad \cdot \exp\{+i a q \sqrt{3}/6\},\end{aligned}\quad (7, 22b)$$

$$V \equiv C(\mathbf{q}_{13}) = C(\mathbf{q}_{31}) = C(\mathbf{q}_{24}) = C(\mathbf{q}_{42}) = 0, \quad (7, 22c)$$

$$W \equiv C(\mathbf{q}_{14}) = C(\mathbf{q}_{32}) = \begin{pmatrix} h & h \\ h & h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_0 - c_0 & b_0 - c_0 \\ b_0 - c_0 & b_0 + 2c_0 \end{pmatrix}. \quad (7, 22d)$$

Auch für diese Richtung lassen sich bei Voraussetzung alleiniger Nächstnachbarwechselwirkung die Frequenzen von vier Schwingungszweigen geschlossen darstellen. Es ergibt sich ein Ausdruck der Form (wegen der Herleitung siehe wieder den Anhang, S. 84):

$$\begin{aligned}\omega_{1,2,3,4}^2 &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) S_1 \\ &\pm \frac{1}{m_1 m_2} \sqrt{\frac{1}{4} (m_1 - m_2)^2 S_1^2 + m_1 m_2 (|U_1| \mp W_1)^2}.\end{aligned}\quad (7, 23a)$$

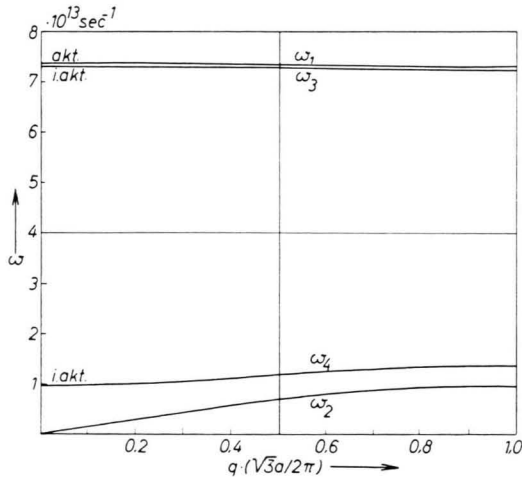


Abb. 10. Dispersion von vier Schwingungszweigen [nach Gl. (7,23 b)] für die Richtung der x_2 -Achse.

Der Polarisationsvektor liegt wieder in x_1 -Richtung, die vier Schwingungen sind also transversal. Speziell in der Näherung gleichwertiger Valenzbindungen ergibt sich:

$$\omega_{1,2,3,4}^2 = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) b_0 \pm \frac{1}{m_1 m_2} \cdot \sqrt{(m_1 - m_2)^2 4 b_0^2 + m_1 m_2 [|U_1| \mp (b_0 - c_0)]^2} \quad (7, 23b)$$

mit

$$|U_1| = \sqrt{(3b_0 + c_0)^2 - 8(b_0^2 - c_0^2) \sin^2(aq \sqrt{3}/4)}.$$

Die Zuordnung der verschiedenen Vorzeichen zu den vier Frequenzen sei dabei entsprechend wie in Gl. (7, 21a) getroffen.

In Abb. 10 sind die Dispersionsbeziehungen (7, 23b) dargestellt, mit denselben Werten für b_0 und c_0 wie in den Abb. 8 und 9. Wie für die drei kristallographisch gleichwertigen Valenzrichtungen lassen sich auch hier die Frequenzen der 8 weiteren Schwingungszweige²⁹ nicht geschlossen darstellen. Auf eine nähere Diskussion dieser Lösungen sei deshalb hier verzichtet.

Den Einfluß weiterer Nachbaratome, insbesondere den Einfluß der COULOMB-Kräfte für die wichtigsten Richtungen näher zu untersuchen, lohnt sich wohl erst, wenn zusätzliche experimentelle Untersuchungen (wobei besonders an Streuversuche mit Neutronen gedacht ist) durchgeführt sind und auch Vergleichsmessungen der Gitterschwingungen für beide Modifikationen einer Verbindung vorliegen.

Anhang

a) Beweis der Gln. (7, 21)

Die aus der Säkular determinante (7, 18) abspaltbare vierreihige Determinante, bestehend aus allen Elementen 11 (im folgenden kurz mit dem Einzelindex 1 bezeichnet), ergibt sich formal aus (7, 18) selbst, indem man dort sämtliche (dreireihigen) Matrizen mit dem unteren Index 1 versieht. Spaltet man aus U_1 und \tilde{U}_1 den Faktor $\exp\{i a q \sqrt{6}/36\}$ und aus U_1^* und \tilde{U}_1^* den Faktor $\exp\{-i a q \sqrt{6}/36\}$ ab und kennzeichnet den Rest durch einen zusätzlichen oberen Strich, so gilt offenbar nach (7, 19 c, d) $U_1'^* = \tilde{U}_1'$, so daß die abspaltbare Säkulargleichung sich auch in der Form schreiben läßt:

$$\begin{vmatrix} S_1^{(1)'} & U_1' e^+ & 0 & W_1 \\ U_1'^* e^- & S_1^{(2)'} & W_1^* & 0 \\ 0 & W_1 & S_1^{(1)'} & U_1'^* e^+ \\ W_1^* & 0 & U_1' e^- & S_1^{(2)'} \end{vmatrix} = 0. \quad (A, 1)$$

noch weiter in zwei Gleichungen mit vierreihiger Determinante aufspalten.

²⁹ Wie im Anhang gezeigt wird, läßt sich für die angegebene Näherung die verbleibende Säkulargleichung allerdings

$\exp\{\pm i a q \sqrt{6/36}\}$ ist dabei durch e^{\pm} abgekürzt. Wir multiplizieren nun die erste und vierte Zeile mit $(U_1')^{-1/2}$, die erste und vierte Spalte mit $(U_1')^{1/2}$, die zweite und dritte Zeile mit $-(U_1^*)^{-1/2}$, schließlich die zweite und dritte Spalte mit $-(U_1^*)^{1/2}$:

$$\begin{vmatrix} S_1^{(1)'} & -|U_1| e^+ & 0 & W_1 \\ -|U_1| e^- & S_1^{(2)'} & W_1^* & 0 \\ 0 & W_1 & S_1^{(1)'} & -|U_1| e^+ \\ W_1^* & 0 & -|U_1| e^- & S_1^{(2)'} \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{A, 2})$$

Statt $|U_1'|$ konnte dabei $|U_1|$ geschrieben werden. — Die Säkulargleichung unterscheidet sich jetzt nur noch dadurch von der entsprechenden für das Zinkblendegitter, daß $-|U_1| e^{\pm}$ an Stelle von U_1 selbst auftritt³⁰. Analog zu den Determinanten in (6, 1) kann sie zer-

legt werden in die beiden Gleichungen:

$$\begin{vmatrix} S_1^{(1)'} & -|U_1| e^+ + W_1 \\ -|U_1| e^- + W_1^* & S_1^{(2)'} \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{A, 2a})$$

und

$$\begin{vmatrix} S_1^{(1)'} & -|U_1| e^+ - W_1 \\ -|U_1| e^- - W_1^* & S_1^{(2)'} \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{A, 2b})$$

Die entsprechenden Gleichungen für das Zinkblendegitter lauten offensichtlich:

$$\begin{vmatrix} S_1^{(1)'} & U_1 + W_1 \\ U_1^* + W_1^* & S_1^{(2)'} \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A, 3a})$$

und

$$\begin{vmatrix} S_1^{(1)'} & U_1 - W_1 \\ U_1^* - W_1^* & S_1^{(2)'} \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{A, 3b})$$

Aus (A, 2a, b) ergeben sich die Lösungen:

$$(S_1 - m_1 \omega^2)(S_2 - m_2 \omega^2) - [|U_1|^2 + |W_1|^2 \pm 2 |U_1| \operatorname{Re}(W_1 e^-)] = 0,$$

$$\omega_{1,2,3,4}^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) S_1 \pm \frac{1}{m_1 m_2} \sqrt{\frac{1}{4} (m_1 + m_2)^2 S_1^2 + m_1 m_2 [|U_1|^2 + |W_1|^2 - S_1^2 \mp 2 |U_1| \operatorname{Re}(W_1 e^-)]} \quad (\text{A, 4a})$$

oder

$$\omega_{1,2,3,4}^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) S_1 \pm \frac{1}{m_1 m_2} \sqrt{\frac{1}{4} (m_1 - m_2)^2 S_1^2 + m_1 m_2 [|U_1|^2 + |W_1|^2 \mp 2 |U_1| \operatorname{Re}(W_1 e^-)]} \quad (\text{A, 4b})$$

Hierin bedeuten ω_1, ω_2 die beiden Lösungen von (A, 2a) (negatives Vorzeichen beim letzten Summanden unter der Wurzel), und zwar ω_1 die mit positivem, ω_2 die mit negativem Wurzelvorzeichen, und ω_3, ω_4 die beiden Lösungen von (A, 2b) (positives Vorzeichen beim letzten Summanden unter der Wurzel), und zwar ω_3 die mit positivem, ω_4 die mit negativem Wurzelvorzeichen. Gl. (A, 4b) stimmt mit Gl. (7, 21a) überein, die somit hergeleitet ist.

Die Lösungen für das Zinkblendegitter [Gl. (A, 3)] unterscheiden sich nur im letzten Summanden (unter der Wurzel) von obigen: Statt

$$\begin{aligned} -2 |U_1| \operatorname{Re}(W_1 e^-) &= -2(b_0 - c_0)_+ \\ &\cdot \sqrt{(3b_0 + c_0)^2 - 8(b_0^2 - c_0^2) \sin^2(aq \sqrt{6/6})} \\ &\cdot \cos(aq \sqrt{6/9}) \end{aligned} \quad (\text{A, 5a})$$

tritt der Summand

$$\begin{aligned} 2 \operatorname{Re}(U_1 W_1^*) &= 2(b_0 - c_0) \\ &\cdot [(b_0 - c_0) \cos(aq \sqrt{6/3}) + 2(b_0 + c_0)] \\ &= 2(b_0 - c_0)(3b_0 + c_0) - 4(b_0 - c_0)^2 \sin^2(aq \sqrt{6/6}) \end{aligned} \quad (\text{A, 5b})$$

auf.

Setzt man auch [vgl. Gl. (7, 19)]

$$\begin{aligned} S_1^2 &= 16 b_0^2, \\ |U_1|^2 &= (3b_0 + c_0)^2 - 8(b_0^2 - c_0^2) \sin^2(aq \sqrt{6/6}), \\ |W_1|^2 &= (b_0 - c_0)^2 \end{aligned} \quad (\text{A, 5c})$$

in Gl. (A, 4) ein, so ergibt sich die herzuleitende Gl. (7, 21b). Mit (A, 5b) als letzten Summanden erhält man für das Zinkblendegitter, wie es sein muß, offenbar wieder Gl. (7, 11a).

b) Beweis der Gl. (7, 23)

Für die Richtung der x_2 -Achse läßt sich die Rechnung ganz entsprechend durchführen. Sie wird dadurch noch etwas einfacher als im Fall (a), daß W_1 reell ist und wegen $U_1 = U_1^*$ aus U_1 kein Faktor abgespalten zu werden braucht. In (A, 4) können daher der letzte Summand als $2 |U_1| |W_1|$ geschrieben und auch in W^2 die Betragstriche fortgelassen werden, so daß

$$\begin{aligned} \omega_{1,2,3,4}^2 &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) S_1 \\ &\pm \frac{1}{m_1 m_2} \sqrt{\frac{1}{4} (m_1 - m_2)^2 S_1^2 + m_1 m_2 (|U_1| \mp |W_1|)^2}, \end{aligned} \quad (\text{A, 6})$$

was mit Gl. (7, 23a) übereinstimmt. Setzt man in der Näherung gleichwertiger Valenzbindungen

$$\begin{aligned} S_1 &= -4 b_0, \quad W_1 = b_0 - c_0, \\ |U_1| &= \sqrt{(3b_0 + c_0)^2 - 8(b_0^2 - c_0^2) \sin^2(aq \sqrt{3/4})} \end{aligned} \quad (\text{A, 7})$$

ein, so ergibt sich Gl. (A, 23b).

Während sich auch für diese Richtung die acht restlichen Frequenzen nicht durch geschlossene Ausdrücke darstellen lassen, so kann man doch die achtreihige Restdeterminante³¹

$$\mathcal{R}_R \equiv \begin{pmatrix} U_1 & U_{23} \\ U_{32} & U_3 \end{pmatrix}.$$

³⁰ Man vergleicht zweckmäßig $-|U_1| e^+$ statt $|U_1| e^+$ mit U_1 [ein $+$ -Zeichen bei $|U_1|$ in (A, 2) würde die Determinante ja offensichtlich nicht ändern], weil für $q=0$ wegen des negativen Wertes von $\frac{3}{2}(b+c) = 3b_0 + c_0$ die Beziehung $-|U_1| = U_1$ besteht.

³¹ Gegenüber den vollständigen dreireihigen Matrizen fehlt jeweils die erste Zeile und erste Spalte. Wir deuten dies durch Zierbuchstaben mit dem Index R an, z. B.

$$\begin{vmatrix} \mathcal{S}_R^{(1)'} & \mathcal{U}_R & 0 & \mathcal{W}_R \\ \mathcal{U}_R^* & \mathcal{S}_R^{(2)'} & \mathcal{W}_R & 0 \\ 0 & \mathcal{W}_R & \mathcal{S}_R^{(1)'} & \tilde{\mathcal{U}}_R \\ \mathcal{W}_R & 0 & \tilde{\mathcal{U}}_R^* & \mathcal{S}_R^{(2)'} \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A, 8})$$

noch in zwei vierreihige Faktordeterminanten zerlegen. In der Determinante (A, 8) stört zunächst, daß die Beziehung $\tilde{\mathcal{U}}_R = \mathcal{U}_R^*$ wegen des entgegengesetzten Vorzeichens in ihren Elementen 23 und 32 [vgl. Gl. (7, 22a, b)] nicht erfüllt ist. Dies läßt sich aber formal dadurch beheben, daß man in der dritten und vierten Matrizen-„Zeile“³² und der dritten und vierten Matrizen-„Spalte“³² jeweils die erste Zeile bzw. erste Spalte (d. h. die fünfte und siebte Zeile bzw. Spalte im gewöhnlichen Sinne) mit (-1) multipliziert. Um das sich dabei ändernde Vorzeichen im Diagonalelement 22 von \mathcal{W}_R zu berücksichtigen, braucht man nur \mathcal{W}_R durch

$$\mathcal{W}'_R \equiv \begin{pmatrix} -W_2 & 0 \\ 0 & W_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A, 9})$$

zu ersetzen. Vertauschen wir noch in (A, 8) die dritte und vierte „Zeile“ und die dritte und vierte „Spalte“, so ergibt sich die Säkulargleichung:

$$\begin{vmatrix} \mathcal{S}_R^{(1)'} & \mathcal{U}_R & \mathcal{W}'_R & 0 \\ \mathcal{U}_R^* & \mathcal{S}_R^{(2)'} & 0 & \mathcal{W}'_R \\ \mathcal{W}'_R & 0 & \mathcal{S}_R^{(2)'} & \mathcal{U}_R \\ 0 & \mathcal{W}'_R & \mathcal{U}_R^* & \mathcal{S}_R^{(1)'} \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{A, 10})$$

In der Näherung gleichwertiger Valenzbindungen sind nun $\mathcal{S}_R^{(1)'}$ und $\mathcal{S}_R^{(2)'}$ mit einem Faktor multiplizierte Einheitsmatrizen. Daher ergibt sich, wenn wir die erste und vierte „Zeile“ mit $(\mathcal{S}_R^{(2)'})^{1/2}$, die zweite und dritte „Zeile“ mit $(\mathcal{S}_R^{(1)'})^{1/2}$, schließlich die erste und vierte „Spalte“ mit $(\mathcal{S}_R^{(1)'})^{-1/2}$, die zweite und dritte „Spalte“ mit $(\mathcal{S}_R^{(2)'})^{-1/2}$ multiplizieren und die Abkürzung

$$\mathcal{S}'_R = (\mathcal{S}_R^{(1)'})^{1/2} (\mathcal{S}_R^{(2)'})^{1/2} \quad (\text{A, 11a})$$

$$= \sqrt{(-4 b_0 - m_1 \omega^2)(-4 b_0 - m_2 \omega^2)} I_R$$

einführen:

$$\begin{vmatrix} \mathcal{S}'_R & \mathcal{U}_R & \mathcal{W}'_R & 0 \\ \mathcal{U}_R^* & \mathcal{S}'_R & 0 & \mathcal{W}'_R \\ \mathcal{W}'_R & 0 & \mathcal{S}'_R & \mathcal{U}_R \\ 0 & \mathcal{W}'_R & \mathcal{U}_R^* & \mathcal{S}'_R \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{A, 11})$$

Diese Gleichung läßt sich aber offensichtlich nach Umformungen, analog zu den früheren, aufspalten in:

$$\begin{vmatrix} \mathcal{S}'_R + \mathcal{W}'_R & \mathcal{U}_R \\ \mathcal{U}_R^* & \mathcal{S}'_R + \mathcal{W}'_R \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A, 12a})$$

und

$$\begin{vmatrix} \mathcal{S}'_R - \mathcal{W}'_R & \mathcal{U}_R \\ \mathcal{U}_R^* & \mathcal{S}'_R - \mathcal{W}'_R \end{vmatrix} = 0, \quad (\text{A, 12b})$$

was gezeigt werden sollte.

Nachtrag zu Teil I und Teil II:

Es ist folgendes zu ändern:

Teil I (vgl. auch Z. Naturforschg. **15 a**, 650 [1960]):

S. 513, Tab. 1, lies „CuH“ statt „CaH“,

S. 514, Tab. 2 b, lies „ $r_{(42)}^{(12)} = a \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{6}, -\frac{\sqrt{6}}{3} \right)$ “

statt „ $r_{(42)}^{(12)} = a \left(0, \frac{\sqrt{3}}{3}, -\frac{\sqrt{6}}{3} \right)$ “,

S. 515, Tab. 2 d, lies „ $r_{(24)}^{(13')} = a \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, -\frac{\sqrt{6}}{3} \right)$ “

statt „ $r_{(24)}^{(13')} = a \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{6}, -\frac{\sqrt{6}}{3} \right)$ “.

S. 516, Ende des ersten Abschnitts,

lies „leer gelassen werden.“

statt „leer gelassen haben.“

Teil II:

S. 626, Anm. 5, lies „... die Gesamtsumme

$$C(\mathbf{q}_{kk'}) = C_N(\mathbf{q}_{kk'}) + C_C(\mathbf{q}_{kk'})$$

statt „... die Gesamtsumme

$$C(\mathbf{q}_{kk'}) + C_N(\mathbf{q}_{kk'}) = C_C(\mathbf{q}_{kk'})$$

S. 631, Anm. 10:

Zu BeO gehört Anm. 11 statt Anm. 12.

Herrn Prof. Dr. E. KRAUTZ danke ich für die Möglichkeit, die Behandlung dieses Themas in der OSRAM-Studiengesellschaft Augsburg fortsetzen zu können, und für die Förderung, die er der Arbeit zuteil werden ließ. Herrn Dr. E. GUTSCHE, Berlin, gilt mein Dank für die Überlassung eines Exemplars seiner Doktorarbeit vor der Veröffentlichung.

³² Allgemein sei hier unter „Zeile“ bzw. „Spalte“ jeweils eine Zeile bzw. Spalte aus den zweireihigen Matrizen verstanden, d. h. je zwei Zeilen bzw. Spalten im gewöhnlichen Sinne.