

# Zur Ultrarot-Dispersion zweiachsiger und einachsiger Kristalle I

L. MERTEN

Philips Zentrallaboratorium GmbH, Laboratorium Aachen

(Z. Naturforsch. 22 a, 359—364 [1967]; eingegangen am 3. Oktober 1966)

Die Kopplung der optischen Gitterschwingungen (unter Berücksichtigung ihrer Dämpfung) mit den elektromagnetischen Lichtwellen lässt sich für doppelbrechende kristallographisch zweiachsige und einachsige Kristalle ähnlich wie für kubische Kristalle vollständig im Rahmen einer phänomenologischen Theorie beschreiben. Es ergibt sich eine Dispersionsformel, die auf die äußere Form der FRESNELSchen Normalengleichung gebracht werden kann, in der die dielektrischen Konstanten durch dielektrische Resonanzglieder (LORENTZ-Terme) ersetzt sind. Aus der Dispersionsgleichung erhält man insbesondere die Richtungsabhängigkeit der optischen Konstanten (Brechungsindex  $n$ , Absorptionskoeffizient  $k$ ) und damit der optischen Spektren im Reststrahlgebiet.

Für  $n \rightarrow \infty$  ( $k=0$ ) ergeben sich die reinen Gitterschwingungen. Ihre Frequenzen gehorchen gewissen Summations- und Produktregeln.

Während die Ultrarot-Spektren (Reststrahl-Spektren) einfacher kubischer Kristalle, insbesondere derjenigen mit Natriumchlorid-, Diamant- und Zinkblendestruktur, im letzten Jahrzehnt z. Tl. bis in feine Details (anharmonische Effekte) aufgeklärt werden konnten, wurden Ultrarotspektren einiger einachsiger Kristalle sowohl experimentell als auch theoretisch erst in jüngster Zeit etwas genauer untersucht, über optisch zweiachsige Kristalle scheinen bisher keine genaueren Untersuchungen vorzuliegen. Da aber gerade diese doppelbrechenden Kristalle einige charakteristische, kubischen Kristallen fremde Eigenschaften der Ultrarot- und RAMAN-Spektren aufweisen, insbesondere die einer Richtungsabhängigkeit in der Dispersion der Spektren, ist es wünschenswert, auch eine quantitative Theorie der Ultrarot-Spektren zur Verfügung zu haben. Eine gewisse Bedeutung scheinen solche Gitterschwingungen auch im Zusammenhang mit RAMAN-Lasern zu gewinnen<sup>1</sup>.

Für einachsige, zweiatomige Kristalle (Beispiel: Kristalle mit Wurtzitstruktur) wurden die Ultrarot-Dispersion von LOUDON<sup>1</sup> und MERTEN<sup>2</sup> in der harmonischen Näherung behandelt. Von LOUDON<sup>1</sup> wurden u. a. die Dispersionsgleichungen und die Dispersionszweige einachsiger Kristalle im Bereich der Kopplung mit den elektromagnetischen Wellen

( $\lambda \rightarrow \infty$ ) berechnet, von MERTEN<sup>2</sup> wurden die Dispersionsgleichungen unter der Voraussetzung dielektrischer Isotropie im Hochfrequenzbereich ( $\varepsilon^\infty \equiv \varepsilon_\infty^{\parallel} = \varepsilon_\infty^{\perp}$ ) abgeleitet, die für die Kristalle mit Wurtzitstruktur eine hinreichend gute Näherung darstellt (vgl. auch Anm. <sup>9</sup>), und die zwei prinzipiell möglichen Fälle der Richtungsdispersion der Reststrahlspektren für den allgemeinen Fall qualitativ diskutiert ( <sup>2</sup>, S. 455 ff.).

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß allgemeiner für kristallographisch zweiachsige Kristalle<sup>3</sup> die Kopplung der Schwingungsgleichungen mit dem MAXWELLSchen Feld auf eine Dispersionsformel führt, die sich auf die äußere Form einer FRESNELSchen Normalengleichung bringen lässt (mit  $\tilde{n}$  als komplexen Brechungsindex der ebenen Wellen im Kristall mit der Frequenz  $\omega$  und dem Normalenvektor  $\mathbf{s} = (s_1, s_2, s_3)$  ):

$$\frac{s_1^2}{\frac{1}{\tilde{n}^2} - \frac{1}{\varepsilon_1}} + \frac{s_3^2}{\frac{1}{\tilde{n}^2} - \frac{1}{\varepsilon_2}} + \frac{s_2^2}{\frac{1}{\tilde{n}^2} - \frac{1}{\varepsilon_3}} = 0. \quad (1)$$

Hierin sind die  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$  jetzt aber keine dielektrischen Konstanten mehr, sondern dielektrische Resonanzglieder (LORENTZ-Terme), die im einfachsten Fall der optischen Aktivität einer Gruppe von nur

<sup>1</sup> R. LOUDON, Advan. Phys. 13, 423 [1964]; Proc. Phys. Soc. London 82, 393 [1963].

<sup>2</sup> L. MERTEN, Z. Naturforsch. 16 a, 447 [1961].

<sup>3</sup> Das heißt streng für Kristalle des orthorhombischen Systems [bekannte Beispiele, darunter wichtige Ferroelektrika: Aragonit  $\text{CaCO}_3$  ( $D_{2h}$ ),  $\text{BaSO}_4$  ( $D_{2h}$ ),  $\text{NaNO}_2$  ( $C_{2v}$ ), Seignettesalz ( $D_2$ )] und aller Kristallklassen höherer Symmetrie als Spezialfälle von (1). Diese Kristalle sind mit der Kurzbezeichnung *kristallographisch* zwe-

achsig gemeint. Für Kristalle des monoklinen und triklinen Systems lässt sich zwar jeder der Tensoren  $B^{11}$ ,  $B^{12}$ ,  $B^{21}$ ,  $B^{22}$  der nachfolgenden Gl. (4) für sich auch auf Hauptachsen transformieren, aber die Hauptachsen-Systeme werden im allgemeinen nicht zusammenfallen. Gerade im Gebiet der Reststrahlfrequenzen, wo alle Tensoren aus (4) maßgeblichen Einfluß besitzen, wird sich dadurch eine relativ komplizierte Abhängigkeit der optischen Konstanten von  $\omega$  und  $\mathbf{k}$  ergeben.



drei Gitterschwingungen die Form besitzen:

$$\begin{aligned}\varepsilon_a(\omega) &= \varepsilon_a^\infty + \frac{(\varepsilon_a^0 - \varepsilon_a^\infty) \omega_a^2}{\omega_a^2 - \omega^2 - i \gamma_a \omega} \quad (2) \\ &= \varepsilon_a^\infty \frac{(\omega_a^l)^2 - \omega^2 - i \gamma_a \omega}{\omega_a^2 - \omega^2 - i \gamma_a \omega} \quad (a = 1, 2, 3).\end{aligned}$$

$\omega_a$  sind die Frequenzen der in den Kristallhauptrichtungen transversalen optischen Gitterschwingungen (Dispersionsfrequenzen),  $\varepsilon_a^\infty$  die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstanten und  $\varepsilon_a^0$  die statischen Dielektrizitätskonstanten. Die Dämpfungsfaktoren  $\gamma_a$ , die hier in erster Näherung als konstant angenommen seien, berücksichtigen pauschal die anharmonische Kopplung mit allen anderen Gitterschwingungen. In einer verfeinerten Theorie sind sie selbst Funktionen von  $\omega$  und  $\mathbf{k}$ :  $\gamma_a = \gamma_a(\omega, \mathbf{k})$  ( $\mathbf{k}$ : Wellenvektor). Durch

$$\omega_a^l = \sqrt{\varepsilon_a^0 / \varepsilon_a^\infty} \omega_a \quad (3)$$

(LYDDANE-SACHS-TELLER-Beziehungen) werden die Frequenzen der drei in den Kristallhauptrichtungen streng longitudinalen Schwingungen gegeben. Die optischen Konstanten  $n$  und  $k$ , d. h. der Real- und Imaginärteil von  $\tilde{n} = n + i k$ , bestimmen die Dispersion der optischen Spektren, einschließlich ihrer Richtungs-Dispersion. Die Dispersionskurven  $\omega(\mathbf{k})$  (ohne Dämpfung) der insgesamt fünf elektromagnetisch-mechanisch gemischten Schwingungen, die für große  $\mathbf{k}$  in die zwei rein elektromagnetischen Schwingungen und drei Gitterschwingungen übergehen, ergeben sich durch Auflösen von (1) nach  $\omega^2$  (mit  $n^2 = c^2 / |\mathbf{k}|^2 / \omega^2$ ,  $\gamma_a = 0$ ).

Die Dispersionsformeln für einachsige Kristalle sind bekanntlich in (1) als Spezialfall ( $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ ) enthalten.

## 1. Grundgleichungen, Fresnelsche Normalengleichung

Die Schwingungen einer Gruppe von drei optischen polaren Schwingungen lassen sich in der Form schreiben ( $\mathbf{w}$ : relativer Schwingungsvektor<sup>4</sup>,  $\mathbf{E}$ : elektrisches Feld,  $\mathbf{P}$ : elektrische Polarisation)

$$\ddot{\mathbf{w}} = -\omega^2 \mathbf{w} = B^{11} \cdot \mathbf{w} + B^{12} \cdot \mathbf{E}, \quad (4a)$$

$$\mathbf{P} = B^{21} \cdot \mathbf{w} + B^{22} \cdot \mathbf{E}. \quad (4b)$$

<sup>4</sup> Schwingen nur zwei geladene Teilgitter, 1 und 2, gegeneinander, so ist  $\mathbf{w} = \sqrt{\bar{\rho}} (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)$ , worin  $\mathbf{u}_1$  und  $\mathbf{u}_2$  die Schwingungsvektoren der zwei Teilgitter bedeuten;  $1/\bar{\rho} \equiv 1/\varrho_1 + 1/\varrho_2$ , worin  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  die zugehörigen Teilgitterdichten darstellen. Im Sinne von Abschn. 3 ist  $\mathbf{w}$ , eine für zweiatomige Gitter<sup>8</sup> eingebürgerte Bezeichnung, mit  $\mathbf{Q}$  zu identifizieren.

Auf die Kristallhauptrichtungen bezogen, besitzen die  $B^{lm}$  Diagonalgestalt. Aus der Existenz einer Energiedichte folgt die Beziehung  $B^{21} = B^{12}$ .

Die  $B^{lm}$  lassen sich in bekannter Weise auf die Dispersionsfrequenzen und auf die dielektrischen Konstanten zurückführen. Diese Beziehungen ergeben sich, indem man  $\mathbf{w}$  in (4) eliminiert ( $I$ : Einheitstensor)

$$\begin{aligned}\mathbf{P} &= [-B^{21} \cdot (B^{11} + \omega^2 I)^{-1} \cdot B^{12} + B^{22}] \cdot \mathbf{E} \\ &= [(\varepsilon - I) / 4\pi] \cdot \mathbf{E} \quad (5)\end{aligned}$$

und zur Grenze  $\omega \rightarrow 0$  (statischer dielektrischer Tensor:  $\varepsilon = \varepsilon^0$ ) bzw.  $\omega \rightarrow \infty$  (optischer dielektrischer Tensor:  $\varepsilon = \varepsilon^\infty$ ) übergeht:

$$B_\alpha^{11} = -\omega_\alpha^2 (\omega_\alpha: \text{Dispersionsfrequenz}) \quad (5a)$$

(bzw.  $\widetilde{B_\alpha^{11}} \equiv -\omega_\alpha^2 + i \gamma_\alpha \omega$  unter Berücksichtigung der Dämpfung)

$$B_\alpha^{12} = B_\alpha^{21} = \sqrt{(\varepsilon_\alpha^0 - \varepsilon_\alpha^\infty) / 4\pi} \cdot \omega_\alpha, \quad (5b)$$

$$B_\alpha^{22} = (\varepsilon_\alpha^\infty - 1) / 4\pi. \quad (5c)$$

Falls mehr als eine Gruppe von drei Gitterschwingungen optisch aktiv ist, gelten entsprechende Beziehungen, wenn man dielektrischen Konstanten in erweitertem Sinne benutzt. Dieser allgemeine Fall wird in Abschn. 3 behandelt.

Als dritte Grundgleichung ist zu (4a) und (4b) noch die Beziehung

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= \frac{4\pi}{\tilde{n}^2 - 1} (\mathbf{P} - \tilde{n}^2 \mathbf{s} \mathbf{s} \cdot \mathbf{P}) \\ &= \frac{4\pi}{\tilde{n}^2 - 1} (\mathbf{P} - T \cdot \mathbf{P}) \quad (6)\end{aligned}$$

( $\tilde{n} \equiv c k / \omega$ : Brechungsindex,  $\mathbf{k} = k \mathbf{s}$ : komplexer Wellenvektor,  $\mathbf{s} = \mathbf{k} / k$ : Normalenvektor,  $T \equiv \tilde{n}^2 \mathbf{s} \mathbf{s}$ ) hinzuzunehmen, die direkt aus den MAXWELLSchen Gleichungen folgt.

Zum Beweis der Dispersionsgleichung gehen wir von der durch die Kopplung mit dem elektromagnetischen Feld entstehenden Schwingungsgleichung aus, die man durch Elimination von  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{P}$  aus (4a) und (6) erhält<sup>5</sup>:

$$(B^{11} + B^{21} \cdot \Phi + \omega^2 I) \cdot \mathbf{w} = 0 \quad (7)$$

mit<sup>6</sup>

$$\Phi \equiv [I - \alpha \cdot B^{22}]^{-1} \cdot \alpha \cdot B^{12} \quad \text{und} \quad \alpha \equiv \frac{4\pi}{\tilde{n}^2 - 1} [I - T] \quad (7a)$$

<sup>5</sup> Bei Einbeziehung der Dämpfung ist rechts noch ein Glied  $-\gamma \cdot \dot{\mathbf{w}} = i \omega \gamma \cdot \mathbf{w}$  hinzuzunehmen, d. h.  $B^{11}$  formal durch  $\widetilde{B^{11}} = B^{11} + i \omega \gamma$  zu ersetzen.

<sup>6</sup> Ohne Kopplung ( $\tilde{n} \rightarrow \infty$ ) ist

$$\Phi = -[I + 4\pi \mathbf{s} \mathbf{s} \cdot B^{22}] \cdot (4\pi \mathbf{s} \mathbf{s}) \cdot B^{12}.$$

Die Dispersionsformel ergibt sich aus der Lösbarkeitsbedingung von (7), dem Verschwinden der zu gehörigen Determinante

$$|B^{11} + B^{21} \cdot \Phi + \omega^2 I| = 0. \quad (8)$$

Zur Auflösung<sup>7</sup> multiplizieren wir die Schwingungsgleichung (7) mit  $(I - \alpha B^{22}) (B^{21})^{-1}$  (von links) und mit  $B^{12}$  (von rechts) bzw. Gl. (8) mit den entsprechenden Determinanten:

$$|B^{11} + \omega^2 I - \alpha \cdot \{(B^{11} + \omega^2 I) \cdot B^{22} - (B^{12})^2\}| = 0 \quad (9a)$$

$$\text{oder kurz} \quad |A + T \cdot C| = 0 \quad (9b)$$

$$\text{mit} \quad C \equiv \frac{\tilde{n}^2 - 1}{4\pi} [(B^{11} + \omega^2 I) \cdot B^{22} - (B^{12})^2] \quad (9c)$$

$$= \frac{\varepsilon - I}{\tilde{n}^2 - 1} (B^{11} + \omega^2 I)$$

$$\text{und} \quad A \equiv B^{11} + \omega^2 I - C = \frac{\tilde{n}^2 I - \varepsilon}{\tilde{n}^2 - 1} (B^{11} + \omega^2 I), \quad (9d)$$

wobei  $\varepsilon$  den dielektrischen Diagonaltensor nach (5) und (2) darstellt. Für das Folgende sei noch eingeführt:

$$D \equiv A + \tilde{n}^2 C = \varepsilon (B^{11} + \omega^2 I). \quad (9e)$$

Die Auflösung von (9b) führt unmittelbar auf [mit  $A_\alpha, C_\alpha, D_\alpha$  als Diagonalelemente von (9c–9e)]:

$$A_1 A_2 A_3 + C_1 A_2 A_3 T_{11} + C_2 A_3 A_1 T_{22} + C_3 A_1 A_2 T_{33} = 0$$

oder wegen

$$T_{11} + T_{22} + T_{33} = \tilde{n}^2 (s_1^2 + s_2^2 + s_3^2) = \tilde{n}^2$$

auf die Dispersionsgleichung

$$D_1 A_2 A_3 s_1^2 + D_2 A_3 A_1 s_2^2 + D_3 A_1 A_2 s_3^2 = 0. \quad (10)$$

Beachtet man die Gln. (9d), (9e) und dividiert mit  $-\tilde{n}^2/(\tilde{n}^2 - 1)$   $A_1 A_2 A_3$  (falls nicht  $= 0$  für spezielle  $\omega, \mathbf{k}$ ), so erhält die Dispersionsgleichung die Form einer verallgemeinerten FRESNELSchen Normal-

<sup>7</sup> Natürlich gelangt man zum selben Ergebnis (10 a), wenn man von den rein elektromagnetischen Gln. (5) und (6) ausgeht und den in der Kristalloptik üblichen Beweisgang nachvollzieht (vgl. z. B. <sup>8</sup>, S. 408). — Zur Ausrechnung der Determinante (8) könnte man auch direkt  $[I - \alpha B^{22}]^{-1}$  in  $\Phi$  ausrechnen, was jedoch, wie der Vergleich mit <sup>2</sup> zeigt, umständlicher ist.

<sup>8</sup> M. BORN u. K. HUANG, *Dynamical Theorie of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford 1954.

<sup>9</sup> Zu <sup>2</sup> ist noch ergänzend auf folgendes hinzuweisen: Bei der Auflösung der dortigen Determinante (8 b) wurde übersehen, daß bei der Multiplikation in den Zwischenergebnissen ein überzähliger Faktor  $4\pi/f_0 = \tilde{n}^2 - \varepsilon^\infty$  formal mitgenommen wurde, dem in Gl. (31) [analog in Gl.

lengleichung:

$$\frac{s_1^2}{\frac{1}{\tilde{n}^2} - \frac{1}{\varepsilon_1}} + \frac{s_2^2}{\frac{1}{\tilde{n}^2} - \frac{1}{\varepsilon_2}} + \frac{s_3^2}{\frac{1}{\tilde{n}^2} - \frac{1}{\varepsilon_3}} = 0. \quad (10a)$$

Mit  $\tilde{n}^2 = c^2 k^2 / \omega^2$  ( $\gamma_\alpha = 0$ ) sind die Dispersionszweige  $\omega(\mathbf{k})$  in der harmonischen Näherung durch (10) implizit bestimmt. Man beachte dabei, daß durch die FRESNELSche Normalengleichung hier die Dispersion von insgesamt fünf elektromagnetisch-mechanisch gemischten Wellen gegenüber zwei rein elektromagnetischen Wellen in der gewöhnlichen Kristalloptik beschrieben werden. Für große  $\mathbf{k}$  gehen drei von ihnen in reine Gitterwellen, zwei in rein elektromagnetische (Licht)-Wellen über.

Die Dispersion einachsiger Kristalle ( $\varepsilon_\perp = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_\parallel = \varepsilon_3$ ) ist in (10) als Spezialfall enthalten<sup>1, 2, 9</sup>

$$\tilde{n}^2 = \varepsilon_\perp \quad (\text{ordentliche Welle}), \quad (11a)$$

$$\tilde{n}^2 = \varepsilon_\parallel \varepsilon_\perp / (\varepsilon_\parallel s_\parallel^2 + \varepsilon_\perp s_\perp^2) \quad (\text{außerordentliche Wellen}). \quad (11b)$$

Für die kristallographisch zweiachsigen Kristalle vereinfachen sich die Gln. ebenfalls, wenn der Wellenvektor in einer Koordinatenebene, z. B. der  $x_2, x_3$ -Ebene, liegt. Es ergeben sich zu (11) analoge Gleichungen:

$$\tilde{n}^2 = \varepsilon_1, \quad (12a)$$

$$\tilde{n}^2 = \varepsilon_2 \varepsilon_3 / (\varepsilon_2 s_2^2 + \varepsilon_3 s_3^2). \quad (12b)$$

Die Polarisationsvektoren der Wellen (a) stehen senkrecht auf der betrachteten Koordinatenebene; die Polarisationsvektoren der Wellen (b) liegen in dieser Ebene, sind aber nur für die Richtung der Koordinatenachsen, der  $x_2$ - bzw.  $x_3$ -Achse, als Richtung des Wellenvektors streng transversal bzw. longitudinal.

(15)] eine unechte Bedingung  $n^2 = \varepsilon^\infty \cdot a'/a'$  entspricht, die abzuspalten und von der Diskussion (vgl. S. 453) auszuschließen ist.

Die verbleibende Lösung allein

$$n^2 = \varepsilon^\infty \cdot c'/a'$$

(mit den dortigen Abkürzungen  $a', b', c'$ , wobei man  $b' = (a' + c')/2$  beachte) stellt die Dispersionsformel der außerordentlichen Wellen dar und stimmt mit Gl. (11) in <sup>1</sup> unter der Voraussetzung  $\varepsilon^\infty \equiv \varepsilon_1^\infty = \varepsilon_3^\infty$  überein. — Der obigen Darstellung und der Darstellung in <sup>1</sup> entspricht die in  $s_0^2 = s_1^2 + s_2^2$  ( $\equiv s_\perp^2$ ),  $s_3^2$  ( $\equiv s_\parallel^2$ ) symmetrische Form von  $a'$ :

$$a' = [\omega^2 - (\varepsilon_1^\infty / \varepsilon^\infty) (\omega_1^\infty)^2] [\omega^2 - (\omega_3^\infty)^2] s_1^2 + [\omega^2 - (\varepsilon_3^\infty / \varepsilon^\infty) (\omega_3^\infty)^2] [\omega^2 - (\omega_1^\infty)^2] s_3^2.$$

## 2. Phänomenologische Theorie der langen optischen Gitterschwingungen. Produkt- und Summenregeln

Die reinen Gitterschwingungen erhält man im Grenzfall  $\tilde{n} = n \rightarrow \infty$  ( $\gamma_a = 0$ ), so daß nach (10) gilt:

$$\varepsilon_1 s_1^2 + \varepsilon_2 s_2^2 + \varepsilon_3 s_3^2 = 0. \quad (12)$$

Auflösung nach Potenzen von  $\omega^2$  bei Beachtung von (2) ergibt die kubische Gleichung

$$\omega^6 - (K/D) \omega^4 + (L/D) \omega^2 - (M/D) = 0, \quad (13)$$

wobei

$$D \equiv \varepsilon_1^\infty s_1^2 + \varepsilon_2^\infty s_2^2 + \varepsilon_3^\infty s_3^2, \quad (a)$$

$$K \equiv \varepsilon_1^\infty \Omega_1^2 s_1^2 + \varepsilon_2^\infty \Omega_2^2 s_2^2 + \varepsilon_3^\infty \Omega_3^2 s_3^2, \quad (b)$$

$$L \equiv \varepsilon_1^\infty \Omega_1^4 s_1^2 + \varepsilon_2^\infty \Omega_2^4 s_2^2 + \varepsilon_3^\infty \Omega_3^4 s_3^2, \quad (c)$$

$$M \equiv (\omega_1 \omega_2 \omega_3)^2 (\varepsilon_1^0 s_1^2 + \varepsilon_2^0 s_2^2 + \varepsilon_3^0 s_3^2), \quad (d)$$

und worin die Abkürzungen  $\Omega_a^2$ ,  $\Omega_a^4$  folgende Frequenzsummen bedeuten:

$$\Omega_1^2 \equiv (\omega_1^l)^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2, \quad (c)$$

$$\Omega_1^4 \equiv (\omega_1^l)^2 \omega_2^2 + \omega_2^2 \omega_3^2 + \omega_3^2 (\omega_1^l)^2 \quad (d)$$

und entsprechend für die Indizes 2, 3 (der untere Index  $\alpha$  von  $\Omega_\alpha$  gibt jeweils diejenige Frequenz  $\omega_\alpha^l$  in der Summe an, die zur longitudinalen Schwingung gehört, die zwei anderen gehören zur transversalen).

Die drei Wurzeln  $\omega_I^2$ ,  $\omega_{II}^2$ ,  $\omega_{III}^2$  von (13) erfüllen offensichtlich folgende Summen- und Produktregeln:

$$\sum_{j=1}^3 \omega_j^2 = \frac{\sum_{\beta=1}^3 \varepsilon_\beta^\infty \Omega_\beta^2 s_\beta^2}{\sum_{\beta=1}^3 \varepsilon_\beta^\infty s_\beta^2} \quad \left( = \frac{K}{D} \right), \quad (14a)$$

$$\sum_{i,j=1}^3 \omega_i^2 \omega_j^2 = \frac{\sum_{\beta=1}^3 \varepsilon_\beta^\infty \Omega_\beta^4 s_\beta^2}{\sum_{\beta=1}^3 \varepsilon_\beta^\infty s_\beta^2} \quad \left( = \frac{L}{D} \right), \quad (14b)$$

$$\omega_I^2 \omega_{II}^2 \omega_{III}^2 = \omega_1^2 \omega_2^2 \omega_3^2 \frac{\sum_{\beta=1}^3 \varepsilon_\beta^0 s_\beta^2}{\sum_{\beta=1}^3 \varepsilon_\beta^\infty s_\beta^2} \quad \left( = \frac{M}{D} \right) \quad (14c)$$

(verallgemeinerte LYDDANE-SACHS-TELLER-Beziehung).

Alle drei Frequenzen in (13) sind richtungsabhängig und für allgemeine Richtungen weder transversal noch longitudinal. In einer Koordinatenebene,

z. B. der  $x_2$ ,  $x_3$ -Ebene, ist als Spezialfall von (13) eine Schwingung streng transversal (im Beispiel mit  $\omega_I = \omega_1$ ), die Polarisationsvektoren der beiden weiteren liegen in der Koordinatenebene. Nur in Richtung einer Koordinatenachse sind alle Schwingungen streng transversal bzw. longitudinal, z. B. für die  $x_3$ -Achse mit den Frequenzen

$$\omega_I = \omega_1, \quad \omega_{II} = \omega_2 \quad \text{bzw.} \quad \omega_{III} = \sqrt{\varepsilon_3^0 / \varepsilon_3^\infty} \cdot \omega_3.$$

## 3. Dispersionstheorie bei beliebiger Anzahl ultrarot-aktiver optischer Gitterschwingungen

Im folgenden seien die Gleichungen des Abschn. 1 erweitert auf Kristalle, in denen eine beliebige Anzahl  $n$  optischer Gitterschwingungen ultrarot-aktiv ist.

Wir gehen aus von der Energiedichte  $\Phi$  (8, S. 265), wobei wir uns in der formalen Vektordarstellung<sup>10</sup> anschließen:

$$\Phi = \frac{1}{2} \mathbf{u} \cdot L \cdot \mathbf{u} - \mathbf{u} \cdot M \cdot \mathbf{E} - \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot N \cdot \mathbf{E}. \quad (15)$$

Darin bedeutet  $\mathbf{u} = (u_1, u_2, u_3, \dots, u_{3m})$  einen  $3m$ -dimensionalen Verrückungsvektor, der die Verrückungsvektoren  $\mathbf{u}_k = (u_{3k-2}, u_{3k-1}, u_{3k})$  ( $k = 1, 2, \dots, m$ ) der  $m$  Teilgitter des betrachteten Kristalls zusammenfaßt,  $\mathbf{E}$  ist das mit den Verrückungen verknüpfte elektrische Feld.  $L$  ist eine  $(3m \times 3m)$ -Matrix,  $M$  eine  $(3m \times 3)$ -Matrix und  $N$  eine  $(3 \times 3)$ -Matrix.  $M^+$ , die Transponierte zu  $M$ , ist folglich eine  $(3 \times 3m)$ -Matrix.

Führt man eine Diagonalmatrix  $\varrho$  ein, deren Diagonalelemente  $\varrho_i = m_i / v_a$  ( $i = 1, 2, \dots, 3m$ ,  $\varrho_{3k-2} = \varrho_{3k-1} = \varrho_{3k}$ ) die Teilgitterdichten bedeuten ( $v_a$ : Volumen der Elementarzelle), so ergibt sich aus der Bewegungsgleichung  $\varrho \ddot{\mathbf{u}} = -\partial \Phi / \partial \mathbf{u}$  der  $m$  Teilgitter mit dem Ansatz ebener Wellen für  $\mathbf{u}$

$$\mathbf{u} \cdot \exp\{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\},$$

und entsprechend für  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{P}$ :

$$-\omega^2 \varrho \mathbf{u} = -L \cdot \mathbf{u} + M \cdot \mathbf{E} \quad (16a)$$

und für die Polarisierung nach  $\mathbf{P} = -\partial \Phi / \partial \mathbf{E}$ :

$$\mathbf{P} = M^+ \cdot \mathbf{u} + N \cdot \mathbf{E}. \quad (16b)$$

Die weitere Darstellung wird besonders einfach und übersichtlich, wenn man zu sogen. Normalkoordinaten übergeht. Dazu führen wir einen  $3m$ -dimensionalen Vektor  $\bar{\mathbf{Q}} \equiv (Q_1, Q_2, \dots, Q_{3m})$  der Normal-

<sup>10</sup> W. COCHRAN u. R. A. COWLEY, J. Phys. Chem. Solids **23**, 447 [1962].

koordinaten  $Q_i$  ein vermöge einer linearen orthogonalen Transformation

$$\bar{\mathbf{Q}} = A^{-1} \cdot \mathbf{w} \quad (A^{-1} = A^+),$$

wobei die Komponenten von  $\mathbf{w}$ , des sogen. reduzierten Schwingungsvektors, und  $\mathbf{u}$  nach  $w_i = \sqrt{Q_i} u_i$  miteinander zusammenhängen. Die Matrix  $A$  soll die Eigenschaft besitzen, daß sie den ersten Term in  $\Phi$ , welcher nur von  $\mathbf{u}$  abhängt, in eine rein quadratische Funktion der  $Q_i$  überführt, d. h.  $L$  in eine Diagonalmatrix. In den Normalkoordinaten erhält (16) die Gestalt:

$$-\omega^2 \bar{\mathbf{Q}} = \bar{B}^{11} \cdot \bar{\mathbf{Q}} + \bar{B}^{12} \cdot \mathbf{E}, \quad (17a)$$

$$\mathbf{P} = \bar{B}^{21} \cdot \bar{\mathbf{Q}} + \bar{B}^{22} \cdot \mathbf{E}. \quad (17b)$$

Hierin ist:

$$\bar{B}^{11} = -A^{-1} \cdot \mathcal{L} \cdot A, \quad \bar{B}^{12} = A^{-1} \cdot \mathcal{M},$$

$$\bar{B}^{21} = \mathcal{M}^+ \cdot A, \quad \bar{B}^{22} = N, \quad (17c)$$

$$\mathcal{L}_{ij} \equiv L_{ij}/\sqrt{Q_i Q_j}, \quad \mathcal{M}_{ia} \equiv M_{ia}/\sqrt{Q_i}. \quad (17d)$$

Die so eingeführten Normalkoordinaten, nach denen man üblicherweise gruppentheoretisch klassifiziert, sind nun aber nur dann *echte* Normalkoordinaten für das gesamte  $\Phi$ , wenn mit den betreffenden Normalkoordinaten kein elektrisches Feld verknüpft ist, so daß also das zweite und dritte Glied in (15) verschwinden. Da dann mit der Schwingung auch keine Polarisation verknüpft ist, sind dies alle *nicht-ultrarot-aktiven* Schwingungen. Für die ultrarot-aktiven Schwingungen dagegen sind die eingeführten  $Q_i$  keine *echten* Normalkoordinaten, in dem Sinne, daß sie die Gesamtenergie  $\Phi$  diagonalisieren, oder anders ausgedrückt: Die eingeführten  $Q_i$  werden durch das elektrische Feld miteinander gekoppelt. Hierauf beruhen gerade die Abweichungen gegenüber den aus der Theorie der Molekülschwingungen übertragenen gruppentheoretischen Ergebnissen, die sich u. a. in der Aufhebung von Entartungen für allgemeine  $\mathbf{k}$ -Richtungen und in einer Richtungsabhängigkeit der Schwingungsfrequenzen und der zugehörigen Spektren äußert. Natürlich lassen sich auch für die ultrarot-aktiven Schwingungen in Kristallen *echte* Normalkoordinaten einführen, die dann aber  $\mathbf{k}$ -abhängig werden.

Es sei jetzt angenommen, daß von den  $3m$  Schwingungen  $n$  ultrarot-aktiv,  $3m-n$  ultrarot-inaktiv sind (die drei akustischen seien unter den letzteren mit eingefügt). Da mit den ultrarot-inaktiven Schwingungen kein elektrisches Feld verknüpft ist, müssen

in der  $\bar{B}^{12}$ -Matrix der Schwingungsgleichung (17) die zugehörigen Zeilen Nullzeilen sein (ebenso die entsprechenden Spalten in  $\bar{B}^{21}$ ). Da diese Schwingungen (für die, wie erwähnt, alle gruppentheoretisch gewonnenen Ergebnisse erhalten bleiben) hier nicht weiter interessieren, seien sie abgespalten, indem aus  $\bar{\mathbf{Q}}$  durch Streichen der zugehörigen  $Q_i$  ein  $n$ -dimensionaler Vektor  $\mathbf{Q}$  und aus den  $B^{ij}$  folgende Untermatrizen gebildet seien:

$B^{11}$  als  $(n \times n)$ -Matrix, gebildet aus  $\bar{B}^{11}$  durch Streichen derjenigen  $3m-n$  Zeilen und Spalten, deren Diagonalelemente zu *nicht-ultrarot-aktiven* Schwingungen gehören,

$B^{12}$  als  $(n \times 3)$ -Matrix, gebildet aus  $\bar{B}^{12}$  durch Streichen der entsprechenden Zeilen wie in  $\bar{B}^{11}$  (Nullzeilen), analog  $B^{21}$  aus  $\bar{B}^{21}$  durch Streichen der entsprechenden Spalten [ $(3 \times n)$ -Matrix],

$B^{22} \equiv \bar{B}^{22}$  bleibt unverändert.

Die Grundgleichungen (17) reduzieren damit auf

$$-\omega^2 \mathbf{Q} = B^{11} \cdot \mathbf{Q} + B^{12} \cdot \mathbf{E}, \quad (18a)$$

$$\mathbf{P} = B^{21} \cdot \mathbf{Q} + B^{22} \cdot \mathbf{E}. \quad (18b)$$

Die Gln. (18) unterscheiden sich von den Gln. (4) nur in der Dimension der  $B^{ij}$ -Matrizen und gelten bis hierin für alle Kristallklassen. Die dritte Grundgleichung ist die unveränderte Gl. (6). Bis hierher gelten die Gleichungen für alle Kristallklassen.

Es ergeben sich jedoch nur dann relativ übersichtliche und einfache Verhältnisse, wenn man sich im weiteren wieder beschränkt auf kristallographisch zweiachsige (orthorhombisches System) und einachsige Kristalle. In diesem Falle enthalten nämlich alle Normalkoordinaten  $Q_i$  nur Komponenten der Schwingungsvektoren in Richtung jeweils einer der drei kristallographischen Achsen (im Falle der einachsigen Kristalle sind die Normalschwingungen in der Basisebene, die sogen.  $E$ -Typen, miteinander entartet, so daß diese Schwingungen zunächst nur der Bedingung unterworfen sind, daß ihre Verrückungsvektoren in der Basisebene liegen. Wir denken uns sie aber im folgenden fixiert in Richtung der die Basis-Ebene aufspannenden  $x$ - und  $y$ -Achse).

Es sei nun angenommen, daß  $n_1$  Normalkoordinaten Schwingungen in  $x_1$ -Richtung,  $n_2$  Schwingungen in  $x_2$ -Richtung und  $n_3$  Schwingungen in  $x_3$ -Richtung beschreiben (mit  $n_1 + n_2 + n_3 = n$ ). Denken wir uns die Zeilen in (17a) so angeordnet, daß die ersten  $n_1$  Zeilen genau die Normalkoordinaten der  $n_1$  Schwin-

gungen in  $x_1$ -Richtung usw. enthalten, so erhalten die Matrizen  $B^{12}$  und  $B^{21}$  die folgende Darstellungsform (die Punkte bedeuten die von Null verschiedenen Elemente) :

$$B^{12} = \begin{pmatrix} n_1\text{-mal} \\ \vdots \\ n_2\text{-mal} \\ \vdots \\ n_3\text{-mal} \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad B^{21} = \begin{pmatrix} n_1\text{-mal} \\ \vdots \\ n_2\text{-mal} \\ \vdots \\ n_3\text{-mal} \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (18')$$

mit den Elementen  $B_{i\alpha}^{12}$  ( $i=1, \dots, n_1$  für  $\alpha=1$ ;  $i=n_1+1, \dots, n_1+n_2$  für  $\alpha=2$ ;  $i=n_1+n_2+1, \dots, n$  für  $\alpha=3$ ). Ein zusätzlicher Index  $\alpha$  in den Diagonalelementen  $B_{i\alpha}^{11}$  deute im folgenden ebenfalls an, zu welcher der drei Gruppen die zugehörige Normalkoordinate gehört.

Elimination von  $\mathbf{Q}$  in (18) führt jetzt auf eine zu (5) analoge Gleichung:

$$\mathbf{P} = [-B^{21} \cdot (B^{11} + \omega^2 I)^{-1} \cdot B^{12} + B^{22}] \cdot \mathbf{E} \quad (19)$$

oder für die Diagonalelemente von  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon_\alpha = - \sum_{i=l_\alpha}^{m_\alpha} 4\pi \frac{(B_{i\alpha}^{12})^2}{B_{i\alpha}^{11} + \omega^2} + 4\pi(B_\alpha^{22} + 1). \quad (20)$$

$$\begin{pmatrix} m_1 = n_1, & m_2 = n_1 + n_2, & m_3 = n \\ l_1 = 1, & l_2 = n_1 + 1, & l_3 = n_1 + n_2 + 1 \end{pmatrix}$$

Die Summe enthält dabei die Beiträge aller Normalkoordinaten, die Schwingungen in  $\alpha$ -Richtung beschreiben. — Die Dämpfung läßt sich phänomenologisch wieder berücksichtigen, indem man die  $B_{i\alpha}^{11}$  durch  $B_{i\alpha}^{11} + i\gamma_{i\alpha}\omega$  ersetzt.

Die  $B_{i\alpha}^{11}$  hängen mit den Dispersionsfrequenzen nach

$$B_{i\alpha}^{11} = -\omega_{i\alpha}^2 \quad (21a)$$

zusammen. Die Frequenzen seien dabei im folgenden so durchnumeriert, daß sie mit fortschreitendem Laufindex abnehmen.

Der Grenzübergang  $\omega \rightarrow 0$  bzw.  $\omega \rightarrow \infty$  führt entsprechend (5b, c) auf die Beziehungen

$$-\sum_{i=l_\alpha}^{m_\alpha} (B_{i\alpha}^{12})^2 / B_{i\alpha}^{11} = (\varepsilon_\alpha^0 - \varepsilon_\alpha^\infty) / 4\pi, \quad (21b)$$

$$B^{22} = (\varepsilon_\alpha^\infty - 1) / 4\pi. \quad (21c)$$

<sup>11</sup> W. G. SPITZER u. D. A. KLEINMAN, Phys. Rev. 121, 1324 [1961].

Für die Summanden in (21b) einzeln ergeben sich Ausdrücke analog zu (5b), wenn man hypothetische dielektrische Konstanten  $\varepsilon_{j\alpha}^\pm$  ( $\varepsilon_{j\alpha}^- \equiv \varepsilon_{j-1,\alpha}^+$ ) dadurch definiert, daß zu ihr genau alle Normalschwingungen  $Q_i$  mit Indizes  $i \leq j$  in  $\alpha$ -Richtung beitragen sollen:

$$-(B_{i\alpha}^{12})^2 / B_{i\alpha}^{11} = (\varepsilon_{i\alpha}^+ - \varepsilon_{i\alpha}^-) / 4\pi = Q_{i\alpha}. \quad (21d)$$

$Q_{i\alpha}$  wird häufig als Schwingungsstärke bezeichnet.

Die Dispersionsgleichung, die aus den Grundgleichungen (18a), (18b) und (6) folgt, läßt sich wieder in die Form einer verallgemeinerten FRESNELSchen Normalengleichung (10) kleiden, mit den  $\varepsilon_\alpha$  nach (20). Der Beweis läßt sich mit den höher dimensionalen  $B^{ij}$ -Matrizen in weitgehender Analogie zum Beweisgang in Abschn. 1 führen oder, ausgehend von (19) und (6), indem man wieder den üblichen Beweisgang der Kristalloptik nachvollzieht. Nach  $\omega^2$  aufgelöst, ist die Dispersionsgleichung vom Grade  $n+2$  und beschreibt die Dispersion von insgesamt  $n+2$  gekoppelten Wellen, die für große  $k$  in  $n$  reine Gitterwellen und zwei rein elektromagnetische Wellen übergehen.

Um die Verhältnisse an einem konkreten, technisch wichtigen Kristall zu illustrieren, der zugleich eine relativ große Anzahl aktiver Schwingungen besitzt, betrachten wir etwa  $\alpha$ -Quarz (Raumgruppe  $D_3^4$  bzw.  $D_3^6$ , bezüglich einer ausführlichen Literaturübersicht vgl. z. B. <sup>11</sup>). Nach der üblichen gruppentheoretischen Klassifizierung existieren nach Abzug der drei akustischen Schwingungen acht zweifachentartete ultrarot-aktive Schwingungen vom E-Typ, die zu  $\varepsilon_\perp \equiv \varepsilon_1 = \varepsilon_2$  beitragen, und je vier vom  $A_1$ - und  $A_2$ -Typ, die zu  $\varepsilon_\parallel = \varepsilon_3$  beitragen.

Da es sich um einen einachsigen Kristall handelt, spaltet die Dispersionsgleichung wieder analog zu (11a) und (11b) auf. Je ein Freiheitsgrad der E-Typen, also insgesamt acht, koppeln mit der ordentlichen elektromagnetischen Welle, der andere Freiheitsgrad und die je vier  $A_1$ - und  $A_2$ -Typen koppeln mit der außerordentlichen Welle.

Die reinen Gitterschwingungen erhält man wieder, indem man in der Dispersionsgleichung den Grenzübergang  $n \rightarrow \infty$  vollzieht.

Eine genauere Diskussion der optischen Spektren, insbesondere ihrer Richtungsabhängigkeit, soll im Zusammenhang mit numerischen Auswertungen für einige typische Beispiele realer Kristalle erfolgen.