

# Zur Ultrarot-Dispersion zweiachsiger und einachsiger Kristalle

## II. Das außerordentliche Ultrarot-Spektrum von $\alpha$ -Quarz \*

LUDWIG MERTEN \*\*

Physikalisches Institut der Universität Münster  
und Philips Zentrallaboratorium GmbH, Aachen

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1183—1193 [1968]; eingegangen am 22. April 1968)

Es wird die Richtungsdispersion der außerordentlichen Ultrarot-Banden des  $n$ -Spektrums,  $k$ -Spektrums und des Reflexionsspektrums von  $\alpha$ -Quarz nach den Gleichungen aus Teil I (Z. Naturforsch. **22 a**, 359 [1967]) berechnet und im einzelnen diskutiert. Die als Eingangswerte benötigten Oszillatorparameter sind der Arbeit von SPITZER und KLEINMAN entnommen. In  $\alpha$ -Quarz existieren alle vier der prinzipiell möglichen Bandentypen: 6 ( $t \rightarrow l$ )-Banden, 2 ( $l \rightarrow t$ )-Banden, 2 ( $t \rightarrow t$ )-Banden, 2 ( $l \rightarrow l$ )-Banden ( $t$  = transversal,  $l$  = longitudinal), die sich bezüglich ihrer Richtungsabhängigkeit wesentlich voneinander unterscheiden. Es wird gezeigt, daß einige der Resonanzen, die von SPITZER und KLEINMAN Kombinationsschwingungen zugeordnet wurden, in Wirklichkeit durch die transversalen Komponenten der in den Kristallhauptrichtungen streng longitudinalen Schwingungen verursacht werden.

$\alpha$ -Quarz gehört zu jener kleinen Gruppe von Kristallen, deren Ultrarot-Spektren von den Anfängen der Ultrarot-Spektroskopie an intensiv untersucht worden sind. Wegen der sehr komplizierten Gitterstruktur von  $\alpha$ -Quarz ist jedoch sein Ultrarot-Spektrum trotz der sehr zahlreichen Arbeiten bis heute nicht in allen Details quantitativ aufgeklärt. Wegen einer ausführlichen neueren Literaturübersicht siehe z. B. <sup>1,2</sup>, an älteren zusammenfassenden Darstellungen <sup>3</sup> u. a. Einen wesentlichen Fortschritt zum quantitativen Verständnis des Ultrarot-Spektrums brachten jedoch in den vergangenen Jahren vor allem die Präzisionsmessungen von SPITZER und KLEINMAN <sup>2</sup> und ihre numerische Auswertung, die die wesentliche experimentelle Ausgangsbasis auch unserer Untersuchungen darstellen.

Quantitativ nicht gedeutet und — mit Ausnahme zweier Ultrarot-Banden <sup>4</sup> — bisher auch experimentell nicht untersucht ist insbesondere die Richtungsabhängigkeit des außerordentlichen Ultrarot-Spektrums. Diese Richtungsabhängigkeit zu diskutieren und möglichst quantitativ zu berechnen, ist der Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen.

Welche verschiedenen Bandentypen hinsichtlich ihrer Richtungsabhängigkeit in einachsigen Kristal-

len prinzipiell auftreten können, wurde am Beispiel zweiatomiger einachsiger Kristalle (wozu das Wurtzitgitter gehört) qualitativ bereits in <sup>5</sup> und <sup>6</sup> gezeigt. Eine quantitative Theorie und eine Erweiterung auf beliebige einachsige Kristalle wurde im Teil I dieser Arbeit <sup>7</sup> gegeben. Diese Theorie soll im folgenden auf  $\alpha$ -Quarz als Beispiel angewandt werden.

$\alpha$ -Quarz ist deshalb als Modells substanz vorzüglich geeignet, weil er das bisher einzige bekannte Beispiel eines Kristalls ist, in dem alle der prinzipiell möglichen Bandentypen in ein und demselben Kristall nach unseren Ergebnissen auch tatsächlich auftreten. Zugleich ist  $\alpha$ -Quarz ein instruktives Beispiel, daß man heute unter Einsatz elektronischer Rechenmaschinen wesentliche Eigenschaften des Ultrarot-Spektrums auch strukturell sehr komplizierter Kristalle, hier speziell die Richtungsabhängigkeit, theoretisch in Details vorausberechnen kann, sofern nur eine bestimmte Mindestanzahl experimentell bestimmter Parameter bereits zur Verfügung steht.

Experimentelle Messungen des außerordentlichen Spektrums beschränkten sich in der Vergangenheit fast ausschließlich auf Einstrahlrichtungen senkrecht zur optischen Achse (mit elektrischem Vektor

\* Teilauszug aus der Habilitationsschrift, Münster 1967.

\*\* Gegenwärtige Anschrift: 5105 Aachen-Laurensberg, Tittardsfeld 17.

<sup>1</sup> J. LECOMTE, Spectroscopie dans l'infrarouge, im Handbuch der Physik XXVI, Springer-Verlag, S. 244—520.

<sup>2</sup> W. G. SPITZER u. D. A. KLEINMAN, Phys. Rev. **121**, 1324 [1961]. — Da auf diese Arbeit häufig Bezug genommen wird, wird sie im folgenden meist „Sp.-Kl.“ abgekürzt.

<sup>3</sup> a) CL. SCHAEFER u. F. MATOSI, Das Ultrarote Spektrum, Springer-Verlag 1930. — b) F. MATOSI, Ergebn. Exakt. Naturwiss. **27**, 108 [1938]. — c) R. B. SOSMAN, The Properties of Silica (Chemical Catalog Company, Inc., New York 1927), American Chemical Society, Monograph Series. — d) B. D. SAKSENA, Proc. Indian Acad. Sci. **12 a**, 93 [1940].

<sup>4</sup> L. COUTURE-MATHIEU, J. A. A. KETELAAR, W. VEDDER u. J. FAHRENFORT, J. Chem. Phys. **20**, 1492 [1952]; Physica **18**, 762 [1952].

<sup>5</sup> L. MERTEN, Z. Naturforsch. **16 a**, 447 [1961].

<sup>6</sup> I. G. LANG u. U. S. PASHABEKOVA, Soviet Phys.-Solid State **6**, 2913 [1965].

<sup>7</sup> L. MERTEN, Z. Naturforsch. **22 a**, 359 [1967].



parallel zur optischen Achse). Die einzigen experimentellen Untersuchungen, in denen Ultrarot-Banden des außerordentlichen Spektrums von  $\alpha$ -Quarz auch für andere Winkel gemessen und die Richtungsabhängigkeit von zwei der Banden systematisch untersucht wurden, sind die Arbeiten von COUTURE-MATHIEU et al.<sup>4</sup> aus dem Jahre 1952. Diese Arbeiten haben vor allem deshalb ein besonderes Interesse gefunden, da einwandfrei gezeigt wurde, daß die Maxima der Ultrarot-Banden sich mit Änderung des Winkels verschieben und folglich auch die zugehörigen Gitterschwingungen richtungsabhängig sein müssen, eine nach der damaligen Theorie nicht verständliche Erscheinung. Diese Frequenzverschiebungen wurden von POULET<sup>8</sup> wenig später qualitativ richtig gedeutet, indem er die Ursache dem mit den optischen Gitterschwingungen verknüpften makroskopischen elektrischen Feld zuschrieb.

Im einzelnen werden im folgenden berechnet und diskutiert: Das Spektrum der optischen Konstanten  $n$  (reeller Brechungsindex),  $k$  (Absorptionskoeffizient) und das Reflexionsspektrum  $R$  im Bereich von  $\lambda = 5 \mu$  bis  $33 \mu$ , jeweils für die Winkel  $\vartheta = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$ , wobei  $\vartheta$  den Winkel zwischen Wellenvektor und optischer Achse bedeutet. Im Detail brauchen wir dabei nur das außerordentliche Ultrarot-Spektrum zu behandeln und zu diskutieren. Das richtungsunabhängige ordentliche Spektrum ist in der Diskussion enthalten, da für die Richtung der optischen Achse ( $\vartheta = 0^\circ$ ) das außerordentliche mit dem ordentlichen identisch wird. Alle benötigten Eingangsdaten sind der Arbeit von SPITZER und KLEINMAN entnommen. Wie insbesondere gezeigt wird, sind einige schwächere Resonanzen, die bei Spitzer und Kleinman Kombinationsschwingungen zugeschrieben werden, mit einiger Sicherheit durch die „quasi-longitudinalen“ Grundschwingungen bedingt, mit denen alle diejenigen Strahlen des eingestrahlten Strahlenbündels wechselwirken, die von dem beabsichtigten Einstrahlwinkel von  $\vartheta = 90^\circ$  aus apparativen und meßtechnischen Gründen abweichen.

## 1. Das außerordentliche $n$ -Spektrum, $k$ -Spektrum und Reflektions-(R-)Spektrum von $\alpha$ -Quarz

Die Grundgleichung für die Berechnung der außerordentlichen Spektren ist Gl. (11b) aus Teil I:

$$\tilde{n}^2 = (n + ik)^2 = \frac{\varepsilon_{\perp} \varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\perp} s_{\perp}^2 + \varepsilon_{\parallel} s_{\parallel}^2} \quad (1)$$

mit  $\varepsilon_{\perp}$ ,  $\varepsilon_{\parallel}$  nach [s. Teil I, Gl. (20) und Gln. (21)]:

$$\varepsilon_{\perp} = \sum_{j=1}^p \frac{4\pi \varrho_{\perp j} \omega_{\perp j}^2}{\omega_{\perp j}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\perp j} \omega}, \quad (1a)$$

$$\varepsilon_{\parallel} = \sum_{k=1}^w \frac{4\pi \varrho_{\parallel k} \omega_{\parallel k}^2}{\omega_{\parallel k}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\parallel k} \omega}. \quad (1b)$$

Wegen der Bedeutung der einzelnen Größen siehe ebenfalls Teil I.

Da  $\tilde{n} = n + ik$ ,  $\varepsilon_{\perp}$ ,  $\varepsilon_{\parallel}$  in Gl. (1) jetzt komplexe Größen darstellen, ist für die numerische Auswertung der genaue Zusammenhang der optischen Konstanten  $n$  bzw.  $k$  mit den Real- und Imaginärteilen von  $\varepsilon_{\perp}$  und  $\varepsilon_{\parallel}$  erforderlich. Die sich ergebenden Formeln sind in einem Anhang zu diesem Abschnitt zusammengestellt (s. S. 1193).

Aus  $n$  und  $k$  ergibt sich das Reflexionsspektrum  $R$  bei senkrechter Inzidenz nach der bekannten Formel:

$$R = \frac{|\tilde{n} - 1|^2}{|\tilde{n} + 1|^2} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (2)$$

Alle benötigten Parameterwerte, die der Arbeit von KLEINMAN und SPITZER entnommen<sup>2</sup> sind, sind in Tab. 1 zusammengestellt.

$\varepsilon_{\perp}^{\infty} = 2,356$				$\perp$	
$\omega_{\perp 1} = 2,417 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	(128,3 cm <sup>-1</sup> )	$4\pi \varrho_{\perp 1} = -^*$	$\gamma_{\perp 1} = -^*$	$\gamma_{\perp 1} = -^*$	
$\omega_{\perp 2} = 4,992 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	(265 cm <sup>-1</sup> )	$4\pi \varrho_{\perp 2} = -^*$	$\gamma_{\perp 2} = -^*$	$\gamma_{\perp 2} = -^*$	
$\omega_{\perp 3} = 7,420 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	(394 cm <sup>-1</sup> )	$4\pi \varrho_{\perp 3} = 0,33$	$\gamma_{\perp 3} = 5,2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	$\gamma_{\perp 3} = 5,2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	
$\omega_{\perp 4} = 8,476 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	(450 cm <sup>-1</sup> )	$4\pi \varrho_{\perp 4} = 0,82$	$\gamma_{\perp 4} = 7,6 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	$\gamma_{\perp 4} = 7,6 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	
$\omega_{\perp 5} = 13,13 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	(697 cm <sup>-1</sup> )	$4\pi \varrho_{\perp 5} = 0,018$	$\gamma_{\perp 5} = 15,8 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	$\gamma_{\perp 5} = 15,8 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	
$\omega_{\perp 6} = 15,01 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	(797 cm <sup>-1</sup> )	$4\pi \varrho_{\perp 6} = 0,11$	$\gamma_{\perp 6} = 13,5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	$\gamma_{\perp 6} = 13,5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	
$\omega_{\perp 7} = 20,19 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	(1072 cm <sup>-1</sup> )	$4\pi \varrho_{\perp 7} = 0,67$	$\gamma_{\perp 7} = 14,3 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	$\gamma_{\perp 7} = 14,3 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	
$\omega_{\perp 8} = 21,91 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	(1163 cm <sup>-1</sup> )	$4\pi \varrho_{\perp 8} = 0,01$	$\gamma_{\perp 8} = 13,2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	$\gamma_{\perp 8} = 13,2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	
$\varepsilon_{\parallel}^{\infty} = 2,383$				$\parallel$	
$\omega_{\parallel 1} = 6,855 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	(364 cm <sup>-1</sup> )	$4\pi \varrho_{\parallel 1} = 0,68$	$\gamma_{\parallel 1} = 9,6 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	$\gamma_{\parallel 1} = 9,6 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	
$\omega_{\parallel 2} = 9,324 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	(495 cm <sup>-1</sup> )	$4\pi \varrho_{\parallel 2} = 0,66$	$\gamma_{\parallel 2} = 8,4 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	$\gamma_{\parallel 2} = 8,4 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	
$\omega_{\parallel 3} = 14,65 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	(778 cm <sup>-1</sup> )	$4\pi \varrho_{\parallel 3} = 0,10$	$\gamma_{\parallel 3} = 14,7 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	$\gamma_{\parallel 3} = 14,7 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	
$\omega_{\parallel 4} = 20,35 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	(1080 cm <sup>-1</sup> )	$4\pi \varrho_{\parallel 4} = 0,67$	$\gamma_{\parallel 4} = 14,0 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	$\gamma_{\parallel 4} = 14,0 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$	

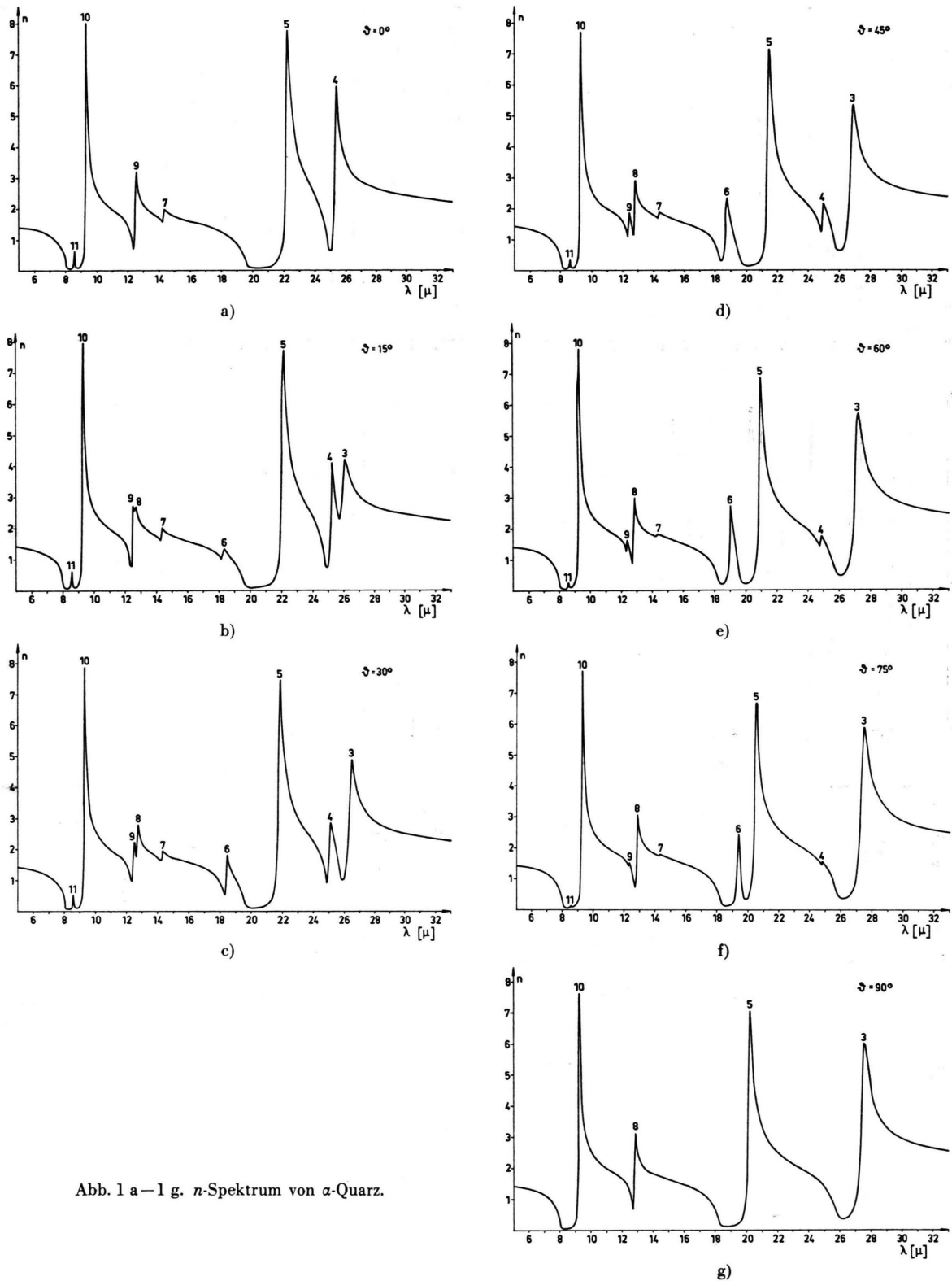
Tab. 1. Benötigte Eingangsdaten für  $\alpha$ -Quarz. Nach Messungen von SPITZER und KLEINMAN<sup>2</sup>. \* Die in der Tabelle fehlenden Werte wurden inzwischen von E. E. RUSSEL und E. E. BELL, J. Opt. Soc. Am. **57**, 341 [1967], bestimmt:

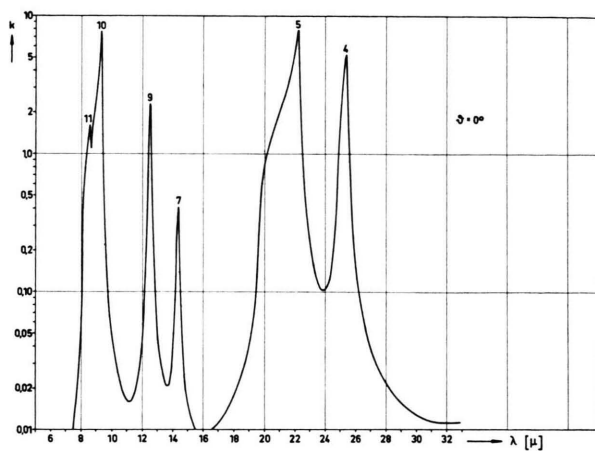
$$4\pi \varrho_{\perp 1} = 0,0006, \gamma_{\perp 1} = 6,8 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}; \quad 4\pi \varrho_{\perp 2} = 0,050, \gamma_{\perp 2} = 17,5 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}.$$

Da diese Werte uns jedoch erst nach Abschluß unserer Rechnungen bekannt wurden, sind sie in dieser Arbeit nicht mehr berücksichtigt.

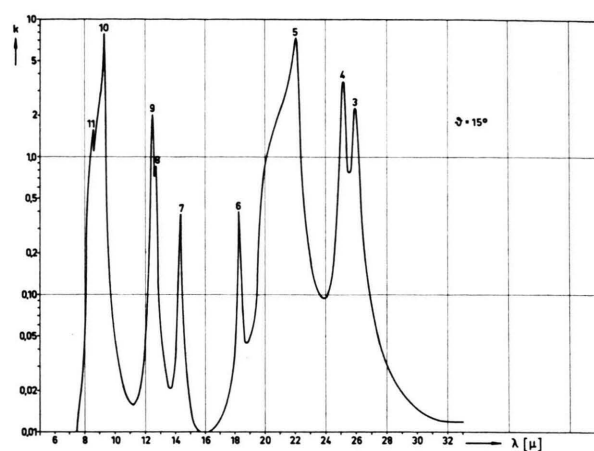
<sup>8</sup> H. POULET, C. R. Acad. Sci. Paris **238**, 70 [1954]; Ann. Phys. Paris **10**, 908 [1955].

<sup>9</sup> In Teil I (S. 364) wurde irrtümlich erwähnt, daß auch die sogen.  $A_1$ -Schwingungen ultrarot-aktiv sind und zu  $\varepsilon_{\parallel}$  beitragen. Die  $A_1$ -Typen sind jedoch nur Raman-aktiv, nicht ultrarot-aktiv.

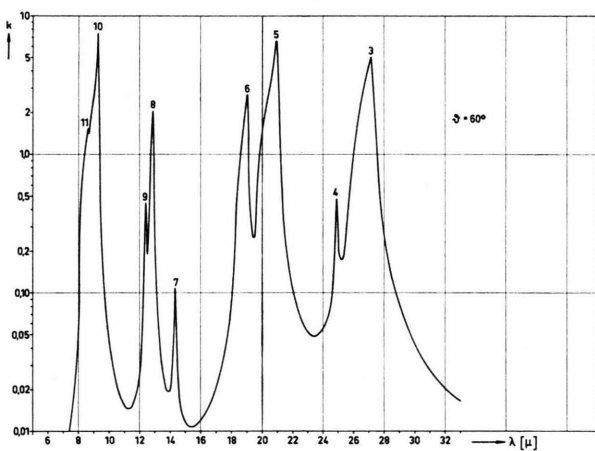
Abb. 1 a—1 g.  $n$ -Spektrum von  $\alpha$ -Quarz.



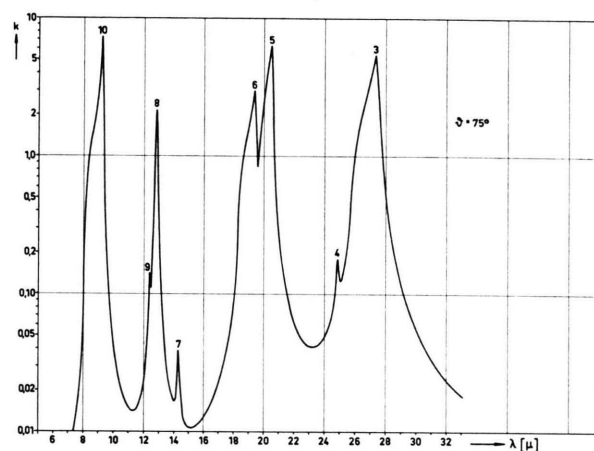
a)



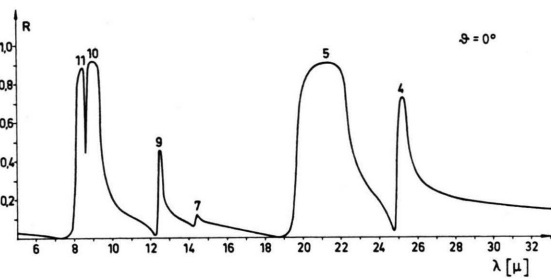
b)



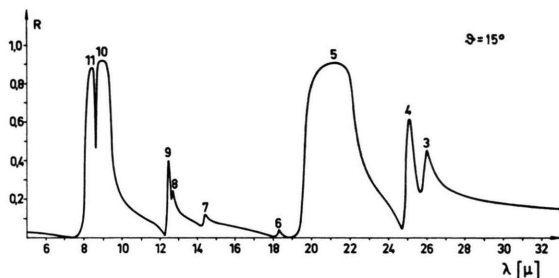
e)



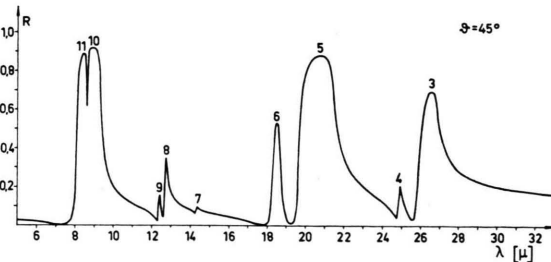
f)



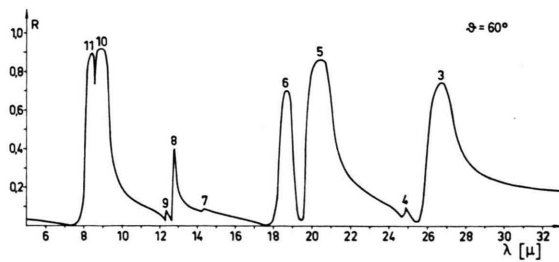
a)



b)

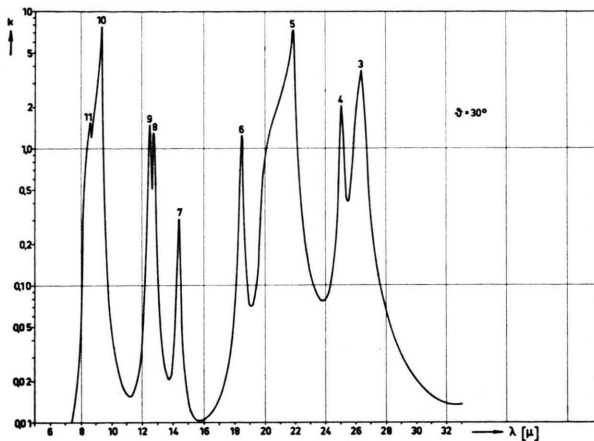


d)

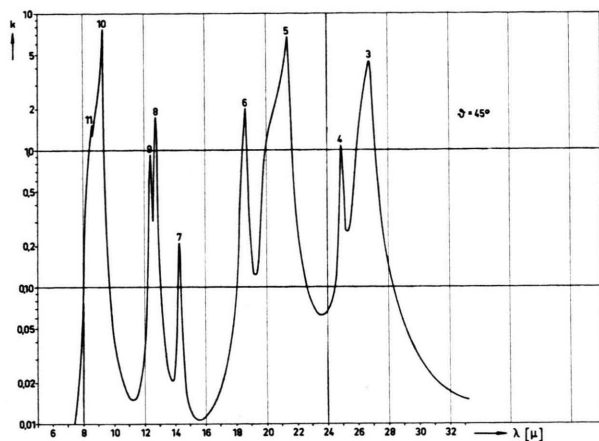


e)

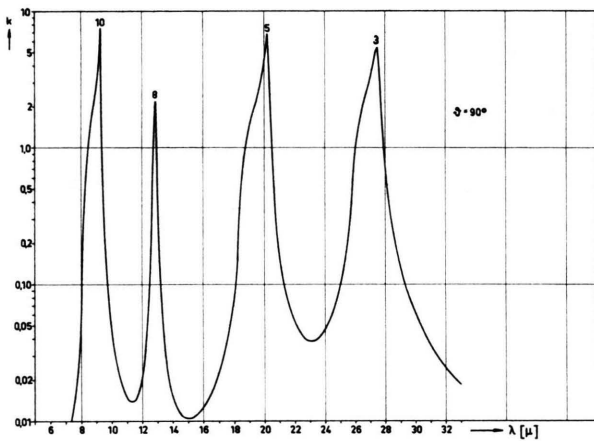




c)



d)

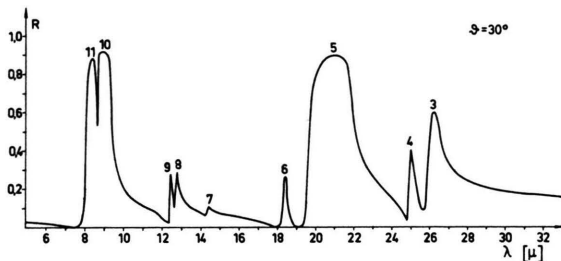
Abb. 2 a–2 g.  $k$ -Spektrum von  $\alpha$ -Quarz.

g)

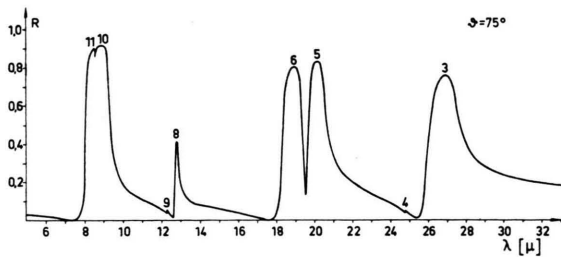
Die nach Gl. (1) und (2) mit den Parametern aus Tab. 1 berechneten Spektren<sup>10</sup> der optischen Konstanten  $n$  und  $k$  von  $\alpha$ -Quarz zeigen die Abb. 1 a–1 g bzw. Abb. 2 a–2 g, die Reflexionsspektren die Abb. 3 a–3 g, jeweils für die Winkel  $\vartheta = 0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $75^\circ$ ,  $90^\circ$  ( $\vartheta$  = Winkel zwischen Wellenvektor und optischer Achse). Für die  $k$ -Spektren ist dabei zweckmäßig eine logarithmische Ordinatenskala gewählt. Für den späteren Vergleich sind außerdem in Abb. 4 a und 4 b die gemessenen und berechneten  $0^\circ$ - und  $90^\circ$ -Reflexionsspektren von Sp.-Kl.<sup>2</sup> unseren Spektren gegenübergestellt. Wegen eines entsprechenden Vergleichs der  $n$ - und  $k$ -Spektren sei auf die Abb. 5, S. 1330, bzw. Abb. 6, S. 1331, in der Originalarbeit von Sp.-Kl. verwiesen.

Abb. 5 schließlich zeigt die Richtungsdispersion der zugehörigen 12 Schwingungszweige der außerordentlichen optischen Phononen. Der Verlauf dieser

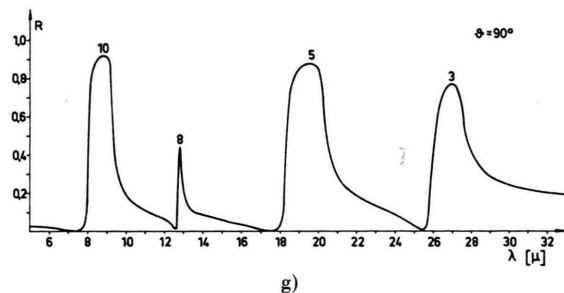
<sup>10</sup> Alle dargestellten Spektren wurden auf der elektronischen Rechenanlage CD 6400 der Technischen Hochschule Aachen berechnet.



c)



f)



g)

Abb. 3 a–3 g. Reflexionsspektrum von  $\alpha$ -Quarz.

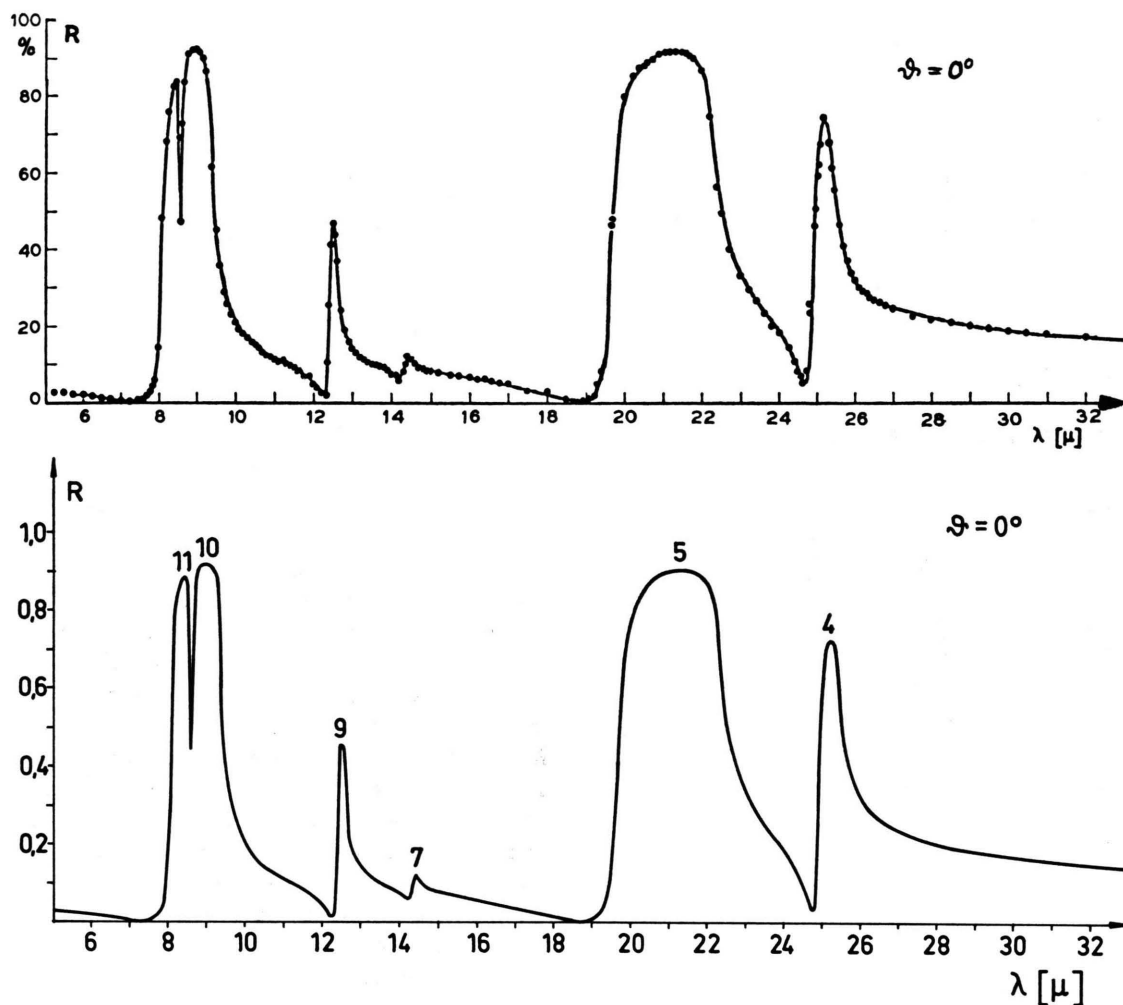


Abb. 4 a.

Zweige ist bei der Diskussion der verschiedenen Bandentypen der Ultrarot-Spektren ebenfalls sehr wesentlich. Wegen näherer Einzelheiten zu diesen Dispersionskurven siehe <sup>11</sup> (die ordentlichen Zweige sind gegenüber Abb. 1 aus <sup>11</sup> hier der Übersichtlichkeit halber fortgelassen). Phononzweige und zugehörige Ultrarot-Banden in den Abb. 1, 2, 3 sind dabei mit derselben Nummer bezeichnet.

Wir beschränken uns bei der Darstellung und Diskussion auf den Bereich  $\lambda = 5 \mu$  bis  $33 \mu$  (entsprechend  $\omega = 2000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $\omega = 303 \text{ cm}^{-1}$ ), obwohl dabei zwei Zweige der Gitterschwingungen und die zugehörigen Banden, Zweig bzw. Bande 1 und 2, die nach Tab. 1 oberhalb  $\lambda = 33 \mu$  (bzw. unterhalb  $\omega = 303 \text{ cm}^{-1}$ ) liegen, nicht miteinfaßt werden. Diese Bereichsbegrenzung scheint uns deshalb sinnvoll,

weil auch Sp.-Kl. ihre Messungen nur in diesem Wellenlängenbereich durchgeführt haben und wir deshalb auch nur dort vergleichen können.

Im einzelnen ist zu den Parameterwerten nach Tab. 1, die die Eingangswerte unserer gesamten Rechnung darstellen, und zu den Messungen von Sp.-Kl. noch folgendes zu bemerken:

Gemessen wurde von Sp.-Kl. das Reflexionsspektrum bei senkrechter Inzidenz für die beiden Einfallrichtungen:

1. Einfallrichtung parallel zur optischen Achse ( $\vartheta = 0^\circ$ ): Die bestrahlte Oberfläche der verwendeten Kristalle steht senkrecht auf der optischen Achse (Z-cut crystal). Oder: Einfallrichtung senkrecht zur optischen Achse ( $\vartheta = 90^\circ$ ), polarisiert bezüglich des elektrischen Vektors in der Basisebene (X-cut crystal).

<sup>11</sup> L. MERTEN, Phys. Status Solidi **28**, 111 [1968].

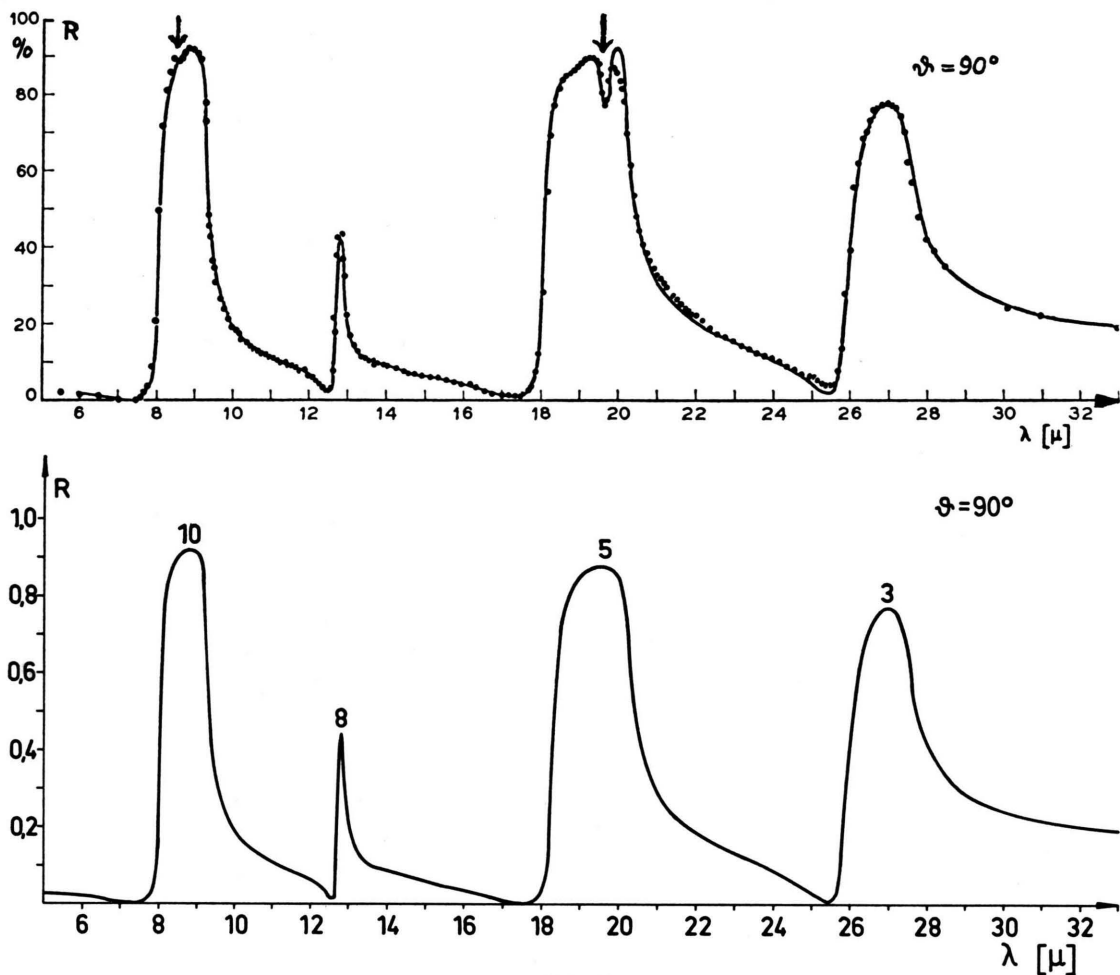


Abb. 4 b.

Abb. 4a, 4 b. Reflexionsspektrum von  $\alpha$ -Quarz für  $\vartheta=0^\circ$  und  $\vartheta=90^\circ$ . Obere Kurven nach SPITZER und KLEINMAN<sup>2</sup>; untere Kurven nach unserer Rechnung (= Abb. 3 a bzw. 3 b).

2. Einfallrichtung senkrecht zur optischen Achse ( $\vartheta=90^\circ$ ), polarisiert parallel zur optischen Achse bezüglich des elektrischen Vektors: Die bestrahlte Oberfläche des verwendeten Kristalls enthält die optische Achse (X-cut crystal).

Die Originalspektren zu 1. und 2. zeigen die Abb. 4 a bzw. Abb. 4 b. Die Punkte in diesen Abbildungen sind Meßpunkte, die ausgezogenen Kurven die theoretischen Dispersionskurven, deren zunächst freie Parameter durch die Forderung optimaler Anpassung der Kurve an die Meßpunkte festgelegt sind. (Diese optimale Anpassung wurde mit Hilfe elektronischer Rechenmaschinen durchgeführt, nach der "Method of Successive Trials and Adjustments of Parameters".) Die erhaltenen Werte der Oszillatorparameter sind die in Tab. 1 aufgeführten.

Die Dispersionsgleichungen, die Sp.-Kl. zu ihrer Dispersionsanalyse benutzen, lauten in unseren Bezeichnungen

$$\tilde{n}^2 = \varepsilon_{\perp} \quad (\vartheta=0^\circ) \quad \text{bzw.} \quad \tilde{n}^2 = \varepsilon_{\parallel} \quad (\vartheta=90^\circ),$$

mit  $\varepsilon_{\perp}$ ,  $\varepsilon_{\parallel}$  nach (1 a), (1 b), und können also als Spezialfälle unserer allgemeinen Gl. (1) für die Richtungen  $\vartheta=0^\circ$  ( $s_{\parallel}=1$ ,  $s_{\perp}=0$ ) bzw.  $\vartheta=90^\circ$  ( $s_{\perp}=1$ ,  $s_{\parallel}=0$ ) aufgefaßt werden.

Da mit  $\varepsilon_{\perp}$  und  $\varepsilon_{\parallel}$  nach Gl. (1) auch  $n$  und  $k$  für alle Richtungen bestimmt sind, genügt also die Messung irgendeines Spektrums für  $\vartheta=0^\circ$  und  $\vartheta=90^\circ$ , z. B. des Reflexionsspektrums (wie bei Sp.-Kl.), um alle Spektren für alle Richtungen des Wellenvektors festzulegen. (Die zwei Richtungen des einachsigen Kristalls brauchen nach unserer Theorie nicht not-

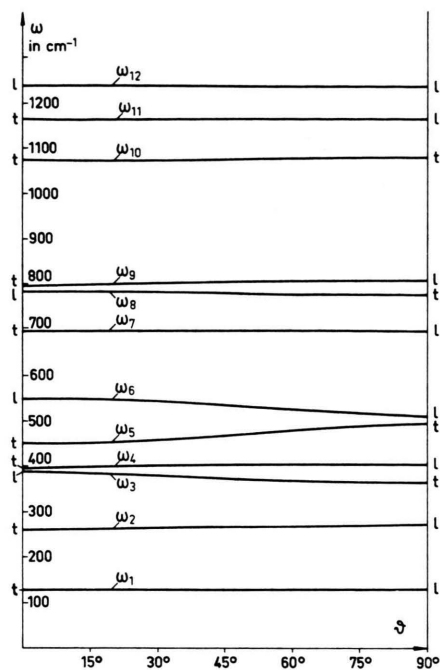


Abb. 5. Richtungsdispersion der 12 außerordentlichen Phonon-Zweige von  $\alpha$ -Quarz.

wendig die Kristallhauptrichtungen zu sein. Aus praktischen Gründen, aber auch in Ermangelung einer Theorie für die anderen Richtungen hat man sich bisher jedoch fast ausnahmslos auf die Kristallhauptrichtungen in der Messung beschränkt.)

In der Analyse von Sp.-Kl. wurde nun eine größere Anzahl von Resonanzen gefunden, als (transversale) ultrarot-aktive Gitterschwingungen in  $\alpha$ -Quarz nach der Gruppentheorie auftreten dürfen. Die überzähligen Resonanzen (mit relativ kleinen  $4\pi\rho$ ) wurden daher anharmonischen Effekten (Kombinationsschwingungen) zugeordnet. Wie bereits erwähnt und wie die nachfolgende Diskussion zeigen wird, haben diese zusätzlichen Resonanzen in Wirklichkeit jedoch eine andere Ursache. — Da wir uns nur mit den Grundschwingungen beschäftigen, sind in unserer Theorie in Gl. (1) diese zusätzlichen Resonanzterme nach Sp.-Kl. und die zugehörigen Parameter in Tab. 1 fortzulassen.

Für  $\vartheta = 0^\circ$  (Abb. 4 a) und  $\vartheta = 90^\circ$  (Abb. 4 b) müßten sich die Spektren nach Sp.-Kl. bis auf die fortgelassenen Resonanzen exakt reproduzieren. So erkennt man z. B. deutlich, daß die Resonanz bei  $\lambda = 19,6 \mu$  in dem  $90^\circ$ -Spektrum von Sp.-Kl. bei uns fehlt. Bis auf diese fortgelassenen Resonanzen stimmen die Spektren aber tatsächlich, wie man sieht, überein.

## 2. Diskussion der Richtungsabhängigkeit der Ultrarot-Banden

Das Verhalten der verschiedenen Ultrarot-Banden in den Abb. 1, 2 und 3 läßt sich am besten diskutieren und verstehen an Hand der zugehörigen Dispersionskurven der außerordentlichen optischen Gitterschwingungen nach Abb. 5. Da die meist sehr scharfen Spitzen (Resonanzen) im  $n$ - und  $k$ -Spektrum die Lage der Frequenzen der Gitterschwingungen — bis auf die geringe, hier vernachlässigte Verschiebung infolge der Dämpfung<sup>12</sup> — anzeigen, müssen sich die Banden mit Änderung der Richtung des Wellenvektors auf der  $\lambda$ - bzw.  $\omega$ -Skala genauso verschieben wie gemäß Abb. 5 die Frequenzen der außerordentlichen optischen Schwingungen selbst. (Wegen der bekanntlich weniger scharfen Resonanzen im Reflexionsspektrum ist dieses für einen quantitativen Vergleich daher weniger gut geeignet.) Zusätzlich ist jedoch zu beachten, daß streng longitudinale Schwingungen (für  $\vartheta = 0^\circ$  und  $\vartheta = 90^\circ$ ) keine Resonanzen erzeugen.

Bezüglich des qualitativen Verhaltens bei Richtungsänderung sind insgesamt vier prinzipiell mögliche Fälle<sup>5, 6</sup> zu unterscheiden, die den Übergängen  $t \rightarrow l$ ,  $l \rightarrow t$ ,  $t \rightarrow t$ ,  $l \rightarrow l$  der Phonon-Zweige in Abb. 5 entsprechen. Sie seien der Reihe nach beschrieben. Wie erwähnt, ist  $\alpha$ -Quarz zur Illustration der verschiedenen Bandentypen deshalb vorzüglich geeignet, da alle vier prinzipiell möglichen Kombinationen in diesem einen Kristall auch tatsächlich auftreten (vgl. Abb. 1, 2, 3):

( $t \rightarrow l$ )-Banden (Banden<sup>13</sup> 1, 2, 4, 7, 9 und 11)

Für  $\vartheta = 0^\circ$  ist die Gitterschwingung rein trans-

<sup>12</sup> Ohne Dämpfung (alle  $\gamma_{\perp j} = 0$ ,  $\gamma_{\parallel k} = 0$ ) müßten nach Gl. (1) die Resonanzen  $\tilde{n}^2 = \pm \infty$  genau bei den Gittereigenfrequenzen auftreten. Schreitet man in positiver Richtung der  $\lambda$ -Skala bzw. der  $\omega$ -Skala (letzte Angaben in Klammern) fort, so bedeutet der Sprung von  $\tilde{n}^2 = -\infty$  nach  $\tilde{n}^2 = +\infty$  (bzw. von  $\tilde{n}^2 = +\infty$  nach  $\tilde{n}^2 = -\infty$ ) für den Realteil  $n$  von  $\tilde{n}$  an den Resonanzstellen einen Sprung von  $n=0$  auf  $n=+\infty$  (bzw. von  $n=+\infty$  auf  $n=0$ ), für den Imaginärteil  $k$  einen Sprung von  $k=+\infty$  auf  $k=0$  (bzw. von  $k=0$  auf  $k=+\infty$ ). Die Berücksichtigung der Dämpfung führt im wesentlichen zu einem Ausglätten der Sprungstelle: Die Funktionen werden stetig, steigen nur noch bis auf einen endlichen Wert an und fallen jenseits der Sprungstelle bis auf einen im allgemeinen zwar sehr kleinen Wert, aber nicht mehr streng auf Null auf. Gleichzeitig verschieben sich die Stellen der Maxima etwas gegenüber den Resonanzstellen, jedoch kann diese Wellenlängen- bzw. Frequenzverschiebung im allgemeinen vernachlässigt bleiben.

<sup>13</sup> Banden 1 und 2 außerhalb des Wellenlängenbereichs der Abb. 1, 2 bzw. 3.

versal und erzeugt also *eine* Resonanzbande, für  $\vartheta = 90^\circ$  ist sie dagegen rein longitudinal und erzeugt *keine* Resonanzbande. Da die transversale Komponente mit zunehmendem Winkel stetig kleiner wird, wird die zugehörige Bande ebenfalls stetig schwächer und schwächer, bis sie für  $\vartheta = 90^\circ$  vollständig verschwunden ist. Entsprechend der Richtungsdispersion des zugehörigen Schwingungszweiges verschiebt sich gleichzeitig die Lage der Resonanzspitze auf der  $\lambda$ - bzw.  $\omega$ -Skala.

( $1 \rightarrow t$ )-Banden (Banden 3 und 8)

Das Verhalten entspricht mutatis mutandis dem Übergang  $t \rightarrow l$ , bei entgegengesetztem Richtungssinn der Winkeländerung: Die für  $\vartheta = 0^\circ$  nicht sichtbare Bande tritt mit zunehmendem Winkel mehr und mehr hervor, bis sie sich für  $\vartheta = 90^\circ$  voll entwickelt hat.

( $t \rightarrow t$ )-Banden (Banden 5 und 10)

Da die transversale Komponente für alle Zwischenrichtungen die longitudinale überwiegt, bleibt die Bande auch für die Zwischenrichtungen stark und verändert ihre Form meist nur wenig. Natürlich verschiebt sich die Bande auf der  $\lambda$ - bzw.  $\omega$ -Skala entsprechend der Richtungsdispersion des zugehörigen Schwingungszweiges.

( $l \rightarrow l$ )-Banden (Banden 6 und 12)

Diese ( $l \rightarrow l$ )-Banden sind von besonderem Interesse. Da die zugehörigen Schwingungen für  $\vartheta = 0^\circ$  und  $\vartheta = 90^\circ$  streng longitudinal sind, ist für diese Richtungen keine Bande sichtbar. Da jedoch, ausgehend von  $\vartheta = 0^\circ$ , mit zunehmendem Winkel eine (wenn auch oft relativ sehr kleine) transversale Komponente hinzutritt, sollte auch eine Bande mehr und mehr in Erscheinung treten, ein Maximum durchlaufen, wieder schwächer werden, bis sie für  $\vartheta = 90^\circ$  wieder vollständig verschwunden ist.

Solche ( $l \rightarrow l$ )-Banden sind, soweit uns bekannt, bisher in experimentellen Arbeiten noch nie beschrieben worden. Von den beiden nach unseren Ergebnissen bei  $\alpha$ -Quarz auftretenden ( $l \rightarrow l$ )-Zweigen ist bei Zweig 12 nun tatsächlich auch für keine Zwischenrichtung eine Bande in den Spektren der Abb. 1, 2 und 3 zu erkennen. Der Grund ist, daß wegen der sehr schwachen Dispersion dieses Zweiges auch für die Zwischenrichtungen die transversale Komponente so klein bleibt, daß die mit ihr gekoppelte

äußerst schwache Bande bei unserer „Auflösung“<sup>14</sup> über den gesamten Winkelbereich unsichtbar bleibt.

— Eine relativ starke Bande wird dagegen bei Zweig 6 sichtbar, da dieser Schwingungszweig eine relativ sehr starke Dispersion zeigt. Schon bei kleinen Winkelabweichungen gegenüber  $\vartheta = 0^\circ$  und vor allem gegenüber  $\vartheta = 90^\circ$  wird die Bande in ihrer vollen Kontur sichtbar.

Im Zusammenhang mit dieser ( $l \rightarrow l$ )-Bande ist eine Beobachtung in den  $90^\circ$ -Spektren von Sp.-Kl. auffällig und interessant.

Betrachtet man zunächst das  $n$ - und  $k$ -Spektrum für  $\vartheta = 90^\circ$  bei Sp.-Kl. (<sup>2</sup>, Abb. 5 und Abb. 6 auf S. 1330 bzw. S. 1331), so findet man fast an der gleichen Stelle, an der unsere ( $l \rightarrow l$ )-Bande sichtbar wird (siehe das  $75^\circ$ -Spektrum, Abb. 1 f und Abb. 2 f), nämlich bei etwa  $\lambda = 19,6 \mu$ , ebenfalls eine schwache, aber deutlich sichtbare Bande. Sp.-Kl. ordnen diese Bande, wie erwähnt, einer Kombinationschwingung zu. Bei der Beschreibung ihrer experimentellen Anordnung findet man jedoch die aufschlußreiche Bemerkung, daß der Einstrahlwinkel aus apparativen und meßtechnischen Gründen in Wirklichkeit bis zu  $6^\circ$  vom erwünschten Einstrahlwinkel  $\vartheta = 90^\circ$  abwich. Bei einem Perkin-Elmer-Spektrometer, mit dem Sp.-Kl. ihre Messungen ausführten, beträgt auch der Öffnungswinkel der einfallenden Strahlung im allgemeinen rund  $20^\circ$ . Spitzer und Kleinman müssen daher unsere ( $l \rightarrow l$ )-Bande in der Messung miterfaßt haben. Es ist also mit einiger Sicherheit anzunehmen, daß die  $19,65 \mu$ -Bande nach Sp.-Kl. mit unserer ( $l \rightarrow l$ )-Bande identisch ist, die sich für  $\vartheta \rightarrow 90^\circ$  dem Wert  $\lambda = 19,62 \mu$  (s. Abb. 5 und Tab. 3 in <sup>11</sup>) nähert.

Diese Deutung scheint uns noch besonders gestützt durch die Parallelerscheinung im Reflexionsspektrum (Abb. 6). Betrachtet man nämlich im  $90^\circ$ -Reflexionsspektrum von Sp.-Kl. (Abb. 4 b) speziell die Bande zwischen etwa  $\lambda = 18 \mu$  und  $\lambda = 21 \mu$ , so ist der relativ tiefe Einschnitt bei  $\lambda = 19,6 \mu$  (s. Pfeil) sehr auffällig. Nach unserer Theorie sollte sich ein solcher Einschnitt tatsächlich schon bei kleinen Winkelabweichungen der Richtung des Wellenvektors von  $\vartheta = 90^\circ$  bilden, wie in Abb. 6 veranschaulicht ist. Die Hauptbande wird mit abnehmendem  $\vartheta$  in zwei Teilbanden gespalten, wobei die eine Bande (Bande 6) schließlich ganz abgebaut wird ( $\vartheta = 0^\circ$ ).

<sup>14</sup> Da es sich um berechnete Spektren handelt, ist unter „Auflösung“ hier die Schrittweite in der Berechnung der Kurvenpunkte zu verstehen.



Der Einschnitt im Reflexionsspektrum von Sp.-Kl. in Abb. 4 b scheint daher ebenfalls durch die von  $90^\circ$  abweichenden Strahlen im Strahlenbündel verursacht, wobei die spezielle Form der resultierenden Bande sich durch Integration etwa der  $80^\circ$ - bis  $90^\circ$ -Banden ergibt. — Es sei noch bemerkt, daß Sp.-Kl. zur Erklärung der speziellen Form dieser Bande eine weitere, jedoch sehr schwache Resonanz bei  $18,9 \mu$  hinzunehmen müssen, die ebenfalls versuchsweise einer Kombinationsschwingung zugeordnet wird.

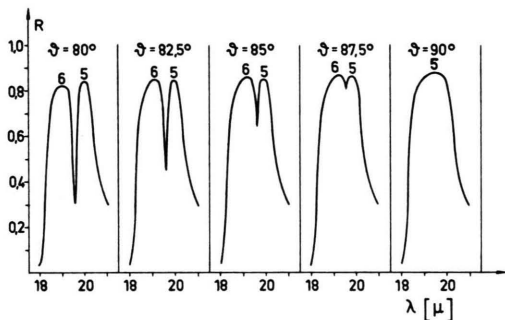


Abb. 6. Reflexionsspektrum der Banden 5 und 6 für  $\vartheta=80^\circ$  bis  $\vartheta=90^\circ$ .

Auch die kleine Wellung bei  $\lambda=8,6 \mu$  in der Bande zwischen etwa  $8 \mu$  bis  $10 \mu$  in Abb. 4 b nach Sp.-Kl. beruht wahrscheinlich auf der Richtungsdispersion der Grundschwingungen, da sich in unseren Reflexionsspektren (siehe z. B. das  $75^\circ$ -Spektrum in Abb. 3 f) an dieser Stelle ebenfalls ein deutlicher Einschnitt zeigt. — Zusammenfassend können wir daher mit einiger Sicherheit annehmen, daß alle Resonanzen in den  $90^\circ$ -Spektren von Sp.-Kl., die von den Autoren Kombinationsschwingungen zugeordnet werden, in Wirklichkeit eine Folge der Richtungsdispersion der „quasi“-longitudinalen Grundschwingungen sind<sup>15</sup>.

Die Richtungsdispersion zweier Banden im Reflexionsspektrum, der Banden 8 und 9, sei noch verglichen mit einer weiteren experimentellen Untersuchung, den bereits erwähnten Messungen von COUTURE-MATHIEU et al.<sup>4</sup>, wohl die ersten systematischen Messungen der Richtungsabhängigkeit von Ultrarot-Banden überhaupt. In Abb. 7 a und Abb. 7 b sind unsere theoretischen Kurven der Eigenfrequenzen  $\omega_9$  und  $\omega_8$  zu Bande 9 und Bande 8 (nach Abb. 5 und Tab. 3 aus<sup>11</sup>) in die Originaldiagramme von COUTURE-MATHIEU et al.<sup>4</sup> eingetragen. Da die

Banden 8 und 9 auch im Reflexionsspektrum relativ scharf sind, kann bei der Diskussion hier die relativ kleine Differenz zwischen den Eigenfrequenzen und den Frequenzen zu den Reflexionsmaxima unberücksichtigt bleiben.

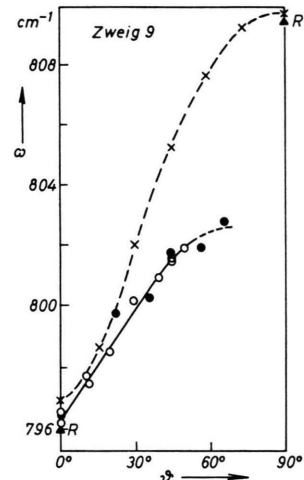


Abb. 7 a. Richtungsdispersion der Reflexionsbande 9 nach Couture-Mathieu und Mitarb. (—), ●, ○: Meßpunkte, ▲: im Raman-Spektrum beobachtete Frequenzen. Zum Vergleich: theor. Kurve (---), x: berechnete Werte.

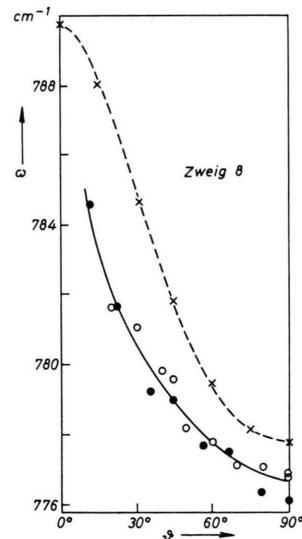


Abb. 7 b. Richtungsdispersion der Reflexionsbande 8 nach Couture-Mathieu und Mitarb. (—), ●, ○: Meßpunkte. Zum Vergleich: theor. Kurve (---), x: berechnete Werte.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der theoretischen Kurve (---) mit der experimentellen Kurve (—) z. Tl. recht gut. Bei Zweig 9 wird die Abweichung gegenüber den Ultrarot-Daten

<sup>15</sup> Kürzlich haben auch J. F. SCOTT und S. P. S. PORTO (Phys. Rev. **161**, 903 [1967]) diese Vermutung unabhängig von uns auf Grund ihrer Raman-Messungen geäußert.

mit zunehmendem Winkel zwar stetig größer, jedoch mündet die Kurve bei  $\vartheta = 90^\circ$  fast exakt bei der aus dem Raman-Spektrum ermittelten Frequenz ( $\blacktriangle$ ) ein. Bezüglich der Einzelheiten des Vergleichs mit den Raman-Messungen von Couture-Mathieu et al.<sup>16</sup> sei im übrigen auf<sup>11</sup> verwiesen. Bei Zweig 8 ist bis auf die geringe Verschiebung der theoretischen Kurve gegenüber der experimentellen zu höheren Frequenzen hin der Kurvenverlauf nahezu übereinstimmend.

Es wäre wünschenswert, die dargestellte Richtungsabhängigkeit der Spektren im ganzen Wellenlängenbereich der Reststrahlbanden experimentell zu überprüfen. Durch ein solches Experiment wird man nicht nur endgültige Klarheit darüber gewinnen können, welche Resonanzen auf Grundschrwingungen beruhen (und welche nicht), sondern wird auch die Eigenfrequenzen sehr genau bestimmen können, indem man die gemessenen Spektren auch der Zwischenrichtungen ( $0^\circ < \vartheta < 90^\circ$ ) theoretisch analysiert. Gleichzeitig können die Oszillatorparameter nach Sp.-Kl. auf ihre Genauigkeit überprüft werden, die vermutlich durch die nicht berücksichtigte Richtungsdispersion z. Tl. etwas verfälscht sein werden.

<sup>16</sup> I. P. MATHIEU u. L. COUTURE-MATHIEU, C. R. Acad. Sci. Paris **234**, 1961 [1952].

Herrn Dr. R. GROTH vom Philips Zentrallaboratorium Aachen danke ich für zahlreiche klärende Diskussionen. Herrn Dr. D. HAUPT vom Rechenzentrum der Technischen Hochschule Aachen danke ich für die Erlaubnis, die Berechnung aller Ultrarot-Spektren auf der elektronischen Rechenanlage CD 6400 durchführen zu können. Mein besonderer Dank gilt Fräulein B. STEHR für die Aufstellung und sorgfältige Durchführung aller Programme. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. E. KAPPLER und Herrn Prof. W. FRANZ für ihr Interesse.

### Mathematischer Anhang zu Abschn. I.

Berechnung der optischen Konstanten  $n$  und  $k$  aus den Real- und Imaginärteilen von  $\varepsilon_\perp$  und  $\varepsilon_\parallel$  nach Gl. (1)

Real- und Imaginärteil von  $\varepsilon_\perp$  und  $\varepsilon_\parallel$  sind nach Gl. (1 a) und (1 b) gegeben durch:

$$a_\perp \equiv \operatorname{Re} \varepsilon_\perp = \varepsilon_\perp^\infty + \sum_{j=1}^v \frac{4\pi \varrho_{\perp j} \omega_{\perp j}^2 (\omega_{\perp j}^2 - \omega^2)}{(\omega_{\perp j}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_{\perp j}^2 \omega^2}, \quad (\text{A, 1a})$$

$$b_\perp \equiv \operatorname{Im} \varepsilon_\perp = \sum_{j=1}^v \frac{4\pi \varrho_{\perp j} \omega_{\perp j}^2 \gamma_{\perp j} \omega}{(\omega_{\perp j}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_{\perp j}^2 \omega^2}, \quad (\text{A, 1b})$$

$$a_\parallel \equiv \operatorname{Re} \varepsilon_\parallel = \varepsilon_\parallel^\infty + \sum_{k=1}^v \frac{4\pi \varrho_{\parallel k} \omega_{\parallel k}^2 (\omega_{\parallel k}^2 - \omega^2)}{(\omega_{\parallel k}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_{\parallel k}^2 \omega^2}, \quad (\text{A, 1c})$$

$$b_\parallel \equiv \operatorname{Im} \varepsilon_\parallel = \sum_{k=1}^v \frac{4\pi \varrho_{\parallel k} \omega_{\parallel k}^2 \gamma_{\parallel k} \omega}{(\omega_{\parallel k}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_{\parallel k}^2 \omega^2}. \quad (\text{A, 1d})$$

Benutzen wir weiter die Abkürzungen:

$$c \equiv \operatorname{Re}(\varepsilon_\perp s_\perp^2 + \varepsilon_\parallel s_\parallel^2) = a_\perp s_\perp^2 + a_\parallel s_\parallel^2, \quad (\text{A, 2a})$$

$$d \equiv \operatorname{Im}(\varepsilon_\perp s_\perp^2 + \varepsilon_\parallel s_\parallel^2) = b_\perp s_\perp^2 + b_\parallel s_\parallel^2, \quad (\text{A, 2b})$$

so folgt nach Gl. (1) für den Realteil von  $\tilde{n}^2$ :

$$A \equiv n^2 - k^2 = \frac{(a_\perp a_\parallel - b_\perp b_\parallel) c + (a_\perp b_\parallel + a_\parallel b_\perp) d}{c^2 + d^2} \quad (\text{A, 3a})$$

und für den Imaginärteil:

$$B \equiv 2nk = \frac{(a_\perp b_\parallel + a_\parallel b_\perp) c - (a_\perp a_\parallel - b_\perp b_\parallel) d}{c^2 + d^2}. \quad (\text{A, 3b})$$

Die optischen Konstanten  $n$  und  $k$  ergeben sich hieraus zu:

$$n = (1/\sqrt{2}) (\sqrt{A + \sqrt{A^2 + B^2}}), \quad (\text{A, 4a})$$

$$k = (1/\sqrt{2}) (\sqrt{-A + \sqrt{A^2 + B^2}}). \quad (\text{A, 4b})$$