

Institut für Reaktorwerkstoffe
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
des Landes Nordrhein-Westfalen

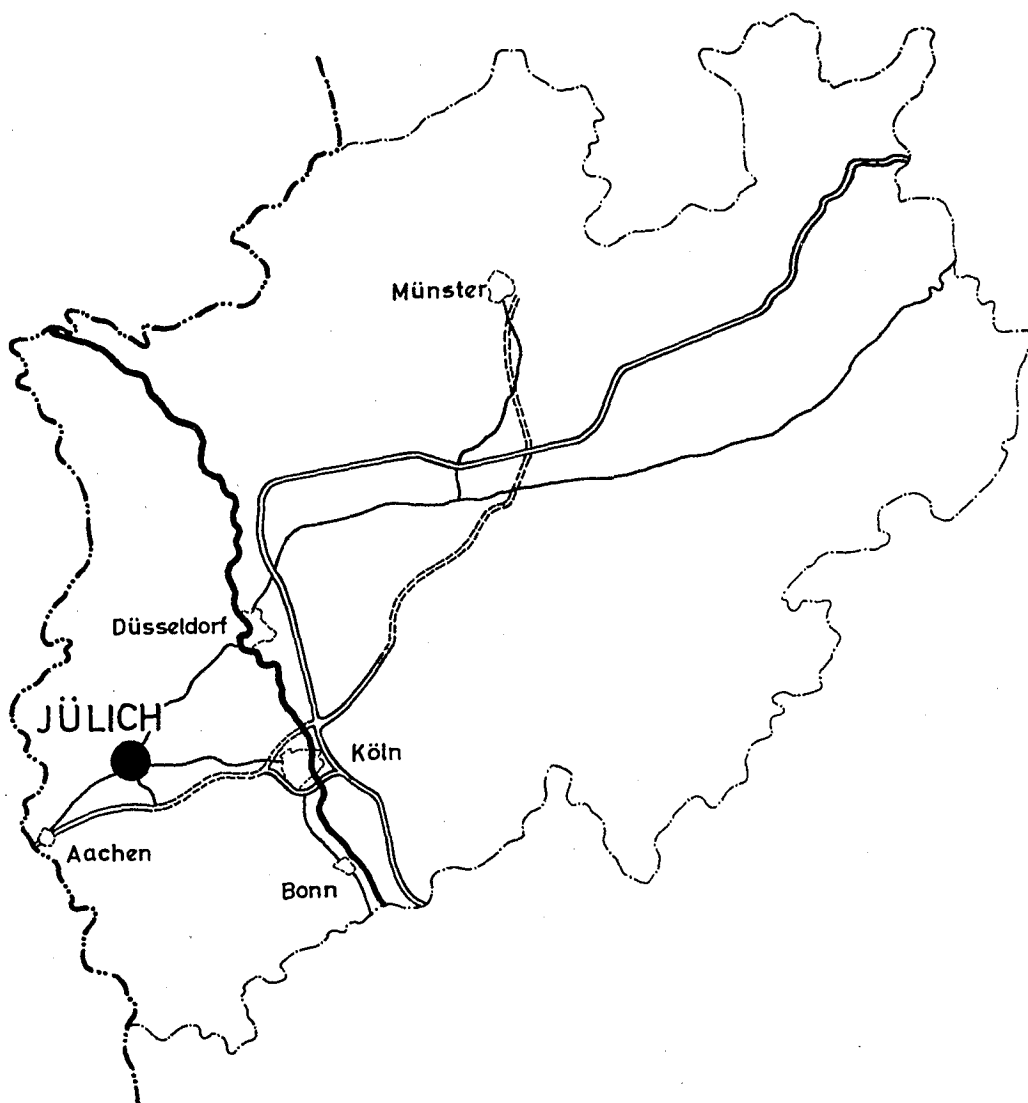
Gleichgewichtsbedingungen in der Gittertheorie

von

G. Leibfried und W. Ludwig

JüI - 1 - RW

Juli 1960



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1
Institut für Reaktorwerkstoffe Jülich – 1 – RW

Dok.: CRYSTAL STRUCTURE – THEORY * DK 548.0 : 539.1.01

zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Aus dem Lehrstuhl für Reaktorwerkstoffe der T. H. Aachen
und dem Institut für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich

Gleichgewichtsbedingungen in der Gittertheorie

Von

G. LEIBFRIED und W. LUDWIG

(Eingegangen am 13. Juli 1960)

The equilibrium conditions of an infinite crystal lattice result in symmetry relations of lattice sums. This was first shown by KUN HUANG who obtained these relations by comparing the linear theory of elasticity with the corresponding limit of lattice theory, a procedure which has been criticized by some authors. It is shown here how one can obtain KUN HUANG's results by using only trivial invariance properties of the potential energy. The same method is applied to get equilibrium relations for higher order (anharmonic) terms of lattice theory which are symmetry relations of tensors used in non linear elastic theory.

1. Einleitung

In der Theorie idealer Kristalle geht man im allgemeinen nach BORN und OPPENHEIMER¹ von der Existenz einer potentiellen Energie $\Phi(\dots r^h \dots)$ aus, die von den Koordinaten r^h der Kerne abhängt. Da die Auslenkungen der Atome aus ihren mittleren Lagen (Gleichgewichtslagen) $\mathfrak{H}^h$ bei hinreichend tiefen Temperaturen und kleinen mechanischen Beanspruchungen klein sind, kann man die potentielle Energie nach diesen Auslenkungen entwickeln und die Entwicklung nach wenigen Gliedern abbrechen. Die Koeffizienten dieser Entwicklung [die sog. Kopplungsparameter (K.P.)] bestimmen dann die Kristalleigenschaften.

Da die potentielle Energie und damit auch die K.P. in den wenigsten Fällen explizit bekannt sind, versucht man häufig mit einem Schema von allgemeinen K.P. zu arbeiten, also eine Modelltheorie zu diskutieren. Diese allgemeinen K.P. können nun nicht vollständig unabhängig gewählt werden, sondern sie sind einschränkenden Bedingungen unterworfen, welche die Modelltheorie erst physikalisch konsistent machen. Dabei ist es notwendig, daß *alle* einschränkenden Bedingungen erfaßt werden.

Eine Reihe von einschränkenden Bedingungen erhält man aus Invarianz- und Symmetrieüberlegungen^{2,3}. Es gibt aber eine Gruppe von Bedingungen, die erstmals von KUN HUANG⁴ angegeben wurde und die einer Gleichgewichtsbedingung entspricht. Diese Bedingung ist wichtig, wenn man der Theorie einen unendlichen Kristall zugrunde legt, was im allgemeinen geschieht, um Oberflächeneffekte vernachlässigen zu können. Im *endlichen* Kristall ist der Zusammenhang zwischen K.P. und äußeren Kräften im Gleichgewicht sofort ersichtlich. Diese einfache Gleichgewichtsbedingung geht im *unendlichen* Kristall verloren und muß durch eine andere Bedingung, die Kun-Huang-Bedingung, ersetzt werden.

¹ BORN, M., u. R. OPPENHEIMER: Ann. Phys., Lpz. 84, 457 (1927).

² BEGBIE, G.H., u. M. BORN: Proc. Roy. Soc. Lond. A 188, 179 (1947).

³ LEIBFRIED, G.: Handbuch der Physik, Bd. VII/1, S. 104. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955.

⁴ HUANG, K.: Proc. Roy. Soc. Lond. A 203, 178 (1950).

KUN HUANG hat seine Bedingung daraus abgeleitet, daß er die Verträglichkeit der elastischen Kontinuumsstheorie mit dem entsprechenden Grenzfall der Gittertheorie forderte⁴. Wir gehen hier einen anderen Weg und zeigen den direkten Zusammenhang der Kun-Huang-Bedingung mit der Gleichgewichtsbedingung. Wir benötigen also einen Vergleich mit der elastischen Theorie, der von einigen Autoren⁵ angezweifelt wurde, nicht. Ferner wird gezeigt, wie diese Gleichgewichtsbedingungen sich auf K.P. höherer Ordnung auswirken. Es zeigt sich, daß man damit ein vollständig konsistentes Schema im Rahmen der Gittertheorie erhält.

In Abschnitt 2 und 3 werden zunächst rein formale Zusammenhänge definiert, welche die physikalische Bedeutung nicht unmittelbar erkennen lassen. Im letzten Abschnitt werden die physikalischen Zusammenhänge dann noch erläutert. Wir haben diesen Weg wegen der kürzeren Darstellung gewählt.

2. Potentielle Energie und Invarianzeigenschaften der K. P. bei Rotationen und Translationen

Es sei eine beliebige Anordnung von N Atomen betrachtet. Für diese Anordnung läßt sich eine potentielle Energie $\Phi(\dots \mathfrak{R}^h \dots)$ angeben, die die Wechselwirkung der Atome untereinander beschreibt, und die von den Lagen der Atome $\mathfrak{R}^1, \dots, \mathfrak{R}^h, \dots, \mathfrak{R}^N$ abhängt. Bei kleinen Verschiebungen q^h aus diesen Lagen läßt sich die potentielle Energie schreiben als

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \dots \quad (2.1)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} \Phi_0 &= \Phi(\mathfrak{R}^h); & \Phi_1 &= \sum_{m,i} \Phi_i^m q_i^m; & \Phi_2 &= \frac{1}{2!} \sum_{\substack{m,n \\ i,j}} \Phi_{ij}^{mn} q_i^m q_j^n \\ \Phi_3 &= \frac{1}{3!} \sum_{\substack{m,n,p \\ i,j,k}} \Phi_{ijk}^{mnp} q_i^m q_j^n q_k^p & ; \dots \end{aligned} \right\} \quad (2.1a)$$

Die K.P. ν -ter Ordnung $\Phi_{ij\dots}^{mn\dots}$ sind die ν -ten Ableitungen der potentiellen Energie nach den $r^h = \mathfrak{R}^h + q^h$, genommen an den Lagen $\mathfrak{R}^h$. Daher ist es klar, daß die K.P. invariant sind gegen eine Vertauschung der Indexpaare (z.B. i^m mit j^n):

$$\Phi_{ij\dots}^{mn\dots} = \Phi_{ji\dots}^{nm\dots} = \dots \quad (2.2)$$

Die potentielle Energie ist ein Skalar; sie ändert sich deshalb nicht bei einer beliebigen Translation oder Drehung des Systems, d.h. sie ist nur eine Funktion der relativen Abstände der Atome^{3,6}. Bei einer all-

⁵ LAVAL, J.: C. R. Acad. Sci., Paris 232, 1947 (1951); 238, 1773 (1954). — LE CORRE, Y.: C. R. Acad. Sci., Paris 236, 1903 (1953). — LE CORRE, Y.: Bull. Soc. franc. Mineral. et Crist. 76, 464 (1953); 77, 1363 (1954); 78, 33 (1955). — VISWANATHAN, K. S.: Proc. Indian Acad. Sci. A 39, 196 (1954); A 41, 98 (1955). — RAMAN, C. V., u. K. S. VISWANATHAN: Proc. Indian Acad. Sci. A 42, 1, 51 (1955). — RAMAN, C. V., u. D. KRISHNAMURTI: Proc. Indian Acad. Sci. A 42, 111 (1955).

⁶ LEIBFRIED, G., u. W. LUDWIG: Theory of Anharmonic Effects in Crystals. In: Solid State Physics (im Druck).

gemeinen Operation D (Drehung Ω und Translation $\mathfrak{T}$), wird aus einem Vektor $\mathfrak{R}^h$

$$D \mathfrak{R}^h = \Omega \mathfrak{R}^h + \mathfrak{T} \quad \text{bzw.} \quad (D \mathfrak{R}^h)_i = \sum_j \Omega_{ij} X_j^h + T_i. \quad (2.3)$$

Der Ausdruck für die Invarianz von Φ gegen die Operation D ist dann

$$\Phi(D(\mathfrak{R}^h + \mathfrak{q}^h)) = \Phi(\Omega(\mathfrak{R}^h + \mathfrak{q}^h) + \mathfrak{T}) = \Phi(\mathfrak{R}^h + \mathfrak{q}^h) \quad (2.4)$$

oder auch

$$\Phi(\mathfrak{R}^h + (\Omega - 1) \mathfrak{R}^h + \Omega \mathfrak{q}^h + \mathfrak{T}) = \Phi(\mathfrak{R}^h + \mathfrak{q}^h). \quad (2.4a)$$

Für eine infinitesimale Drehung ist $\Omega - 1 = \omega \ll 1$ mit antisymmetrischem ω ($\omega_{ik} + \omega_{ki} = 0$) und $\mathfrak{T} = 0$. Entwickelt man nun beide Seiten von (2.4a) nach ω und $\mathfrak{q}^h$, wobei höchstens in ω lineare Glieder berücksichtigt werden dürfen, so müssen die Koeffizienten bei gleichen Potenzen von q_i^h übereinstimmen, da die q_i^h beliebig vorgegeben werden können. Das liefert nach einiger Umformung

$$\sum_{jj'} \omega_{jj'} \left\{ \sum_{m_{\nu+1}} \Phi_{i_1 \dots i_{\nu} i_{\nu+1}}^{m_1 \dots m_{\nu} m_{\nu+1}} X_j^{m_{\nu+1}} + \sum_{\lambda=1}^{\nu} \sum_{j_{\lambda}} \Phi_{i_1 \dots i_{\lambda} \dots i_{\nu}}^{m_1 \dots m_{\lambda} \dots m_{\nu}} \delta_{ij_{\lambda}} \delta_{j' i_{\lambda}'} \right\} = 0. \quad (2.5)$$

Da ω bis auf die Antisymmetrie in jj' beliebig ist, muß also die geschweifte Klammer in (2.5) symmetrisch in j und j' sein. Diese Rotationsbedingung verknüpft also die K.P. verschiedener Ordnung. Für $\nu = 0, 1, 2$ bedeutet das, daß die Größen

$$\left. \begin{aligned} \sum_m \Phi_i^m X_k^m; \quad \sum_m \Phi_{ij}^{mn} X_k^m + \Phi_i^n \delta_{jk}; \\ \sum_m \Phi_{ijr}^{mnp} X_k^m + \Phi_{ij}^{np} \delta_{kr} + \Phi_{ir}^{np} \delta_{jk} \end{aligned} \right\} \quad (2.5a, b, c)$$

symmetrisch in i und k sein müssen*.

Entsprechende Betrachtungen lassen sich für eine infinitesimale Translation ($\Omega = 1, \mathfrak{T} = t$) anstellen, die allen Atomen die gleiche infinitesimale Verschiebung $q^h = t$ zuordnet. Dann erhält man für alle ν

$$\sum_{m_{\nu+1}} \Phi_{i_1 \dots i_{\nu+1}}^{m_1 \dots m_{\nu+1}} = 0, \quad (2.6)$$

insbesondere für $\nu = 0, 1, 2$

$$\sum_m \Phi_i^m = 0; \quad \sum_m \Phi_{ij}^{mn} = 0; \quad \sum_m \Phi_{ijr}^{mnp} = 0. \quad (2.6a, b, c)$$

* Beim Übergang von (2.5) nach (2.5a, b, c) ist von den Relationen (2.2) Gebrauch gemacht worden.

3. Symmetrieeigenschaften von Gittersummen

Mit Hilfe der K.P. werden nun folgende Größen definiert:

$$S_{ik,jl,rs} = \frac{1}{V} \sum_{m,n,p} \Phi_{ijr}^{mnp} \dots X_k^m X_l^n X_s^p \dots \quad (3.1)$$

Diese Größen sind offenbar symmetrisch gegen eine Vertauschung der Indexpaare $ik, jl, rs, \dots$ untereinander. V ist das (endliche) Volumen, das die Anordnung von Atomen einnimmt. Für diese Größen $S_{ik, \dots}$ folgt aus der Rotationsbedingung (2.5)

$$\sum_{jj'} \omega_{jj'} \left\{ S_{i_1 r_1, \dots, i_\nu r_\nu, j' j} - \sum_{\lambda=1}^{\nu} \sum_{j'_\lambda} S_{i_1 r_1, \dots, i'_\lambda r'_\lambda, \dots, i_\nu r_\nu} \delta_{j' j'_\lambda} \delta_{j j'_\lambda} \right\} = 0. \quad (3.2)$$

Für die niedrigsten Ordnungen ($\nu=0, 1, 2$) erhält man für

$$\nu=0 \quad \text{mit} \quad C_{ik} = S_{ik}, \quad (3.3a)$$

$$C_{ik} = C_{ki}, \quad (3.4a)$$

$$\nu=1 \quad \text{mit} \quad C_{ik,jl} = S_{ik,jl} - C_{kl} \delta_{ij}, \quad (3.3b)$$

$$C_{ik,jl} = C_{jl,ik} = C_{ki,jl} = C_{il,kj}. \quad (3.4b)$$

Das letzte Gleichheitszeichen bestätigt man leicht, wenn man ik in jl (und umgekehrt) umbenennt und bei $S_{ik,jl}$ die Paare vertauscht.

$$\nu=2 \quad \text{mit} \quad C_{ik,jl,rs} = S_{ik,jl,rs} - C_{kl,rs} \delta_{ij} - C_{jl,rs} \delta_{ik} - C_{ik,rs} \delta_{jl} \quad (3.3c)$$

$$C_{ik,jl,rs} = C_{jl,ik,rs} = \dots = C_{ki,jl,rs} = C_{il,kj,rs} = C_{ik,jl,rs}. \quad (3.4c)$$

Diese Beziehungen erhält man, indem man die aus (3.2) für $\nu=2$ folgende Gleichung

$$S_{ik,jl,rs} - S_{kl,rs} \delta_{ij} - S_{jl,rs} \delta_{ik} = S_{ki,jl,rs} - S_{il,rs} \delta_{kj} - S_{jl,rs} \delta_{kr}$$

mittels (3.3b) in

$$S_{ik,jl,rs} - C_{kl,rs} \delta_{ij} - C_{jl,rs} \delta_{ik} = S_{ki,jl,rs} - C_{il,rs} \delta_{kj} - C_{jl,rs} \delta_{kr}$$

umformt, wobei die Terme erster Ordnung C_{kl} herausfallen. Bei der letzten Gleichung subtrahiert man rechts und links $C_{ik,rs} \delta_{jl}$ und untersucht alle Kombinationsmöglichkeiten, die durch Umbenennung der Indizes und Vertauschen der Index-Paare bei $S_{ik,jl,rs}$ gebildet werden können, was schließlich (3.4c) liefert.

Dieses Verfahren kann man sukzessive fortsetzen und bekommt dann an Stelle der $S_{ik,jl, \dots}$ Größen $C_{ik,jl, \dots}$ die sowohl gegen Vertauschung der Paare $ik, jl, \dots$ untereinander als auch gegen Vertauschung von i mit k, j mit $l, \dots$ symmetrisch sind.

Die durch (3.1) definierten Größen sind unbequem, da sie, wie in Abschnitt 4 näher diskutiert wird, Oberflächenbeiträge enthalten. Das ist besonders störend, wenn man, wie bei vielen Anwendungen üblich, zu einem unendlich ausgedehnten Kristall übergehen will. Man kann sich aber von diesen Oberflächeneffekten für $v \geq 1$ durch Einführung neuer Größen $\hat{C}$ befreien. Unter Berücksichtigung von (2.6) ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} S_{ik,jl} + S_{il,jk} &= \frac{1}{V} \sum_{m,n} \Phi_{ij}^{mn} (X_k^m X_l^n + X_l^m X_k^n) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{mn} \Phi_{ij}^{mn} (X_k^m - X_k^n) (X_l^n - X_l^m) \\ &= 2\hat{C}_{ij,kl}. \end{aligned} \right\} \quad (3.5a)$$

$\hat{C}_{ij,kl}$ ist offensichtlich symmetrisch gegen Vertauschung von k mit l sowie gegen Vertauschung von i mit j wegen der Eigenschaften der $S_{ik,jl}$.

Ebenso ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} S_{ik,jl,rs} + S_{il,jk,rs} &= \frac{1}{V} \sum_{mnp} \Phi_{ijr}^{mnp} (X_s^p - X_s^m) (X_k^m - X_k^n) (X_l^n - X_l^m) \\ &= 2\hat{C}_{ij,rs,kl}. \end{aligned} \right\} \quad (3.5b)$$

Dieser Ausdruck ist symmetrisch in k, l und in i, j wieder wegen der Eigenschaften von $S_{ik,jl,rs}$, aber nicht in r, s ! Für die Vertauschung von r und s folgt aus der Rotationsbedingung (2.5c) nach Umbenennung der Indizes ($m \leftrightarrow p, i \leftrightarrow r, k \rightarrow s$), Addition von $-\sum_p \Phi_{ijr}^{pnm} X_s^m = 0$, Multiplikation mit $(X_k^m - X_k^n) (X_l^m - X_l^n)$ und nachfolgender Summation über m und n , daß der Ausdruck

$$\hat{C}_{ij,rs,kl} + \hat{C}_{rj,kl} \delta_{is} + \hat{C}_{ir,kl} \delta_{js} \quad \text{symmetrisch in } r, s \quad (3.6)$$

ist. Ersetzt man $S_{ik,jl} \dots$ nach (3.3), so erhält man aus (3.5)

$$C_{ik,jl} + C_{il,jk} = 2(\hat{C}_{ij,kl} - C_{kl} \delta_{ij}) \quad (3.7a)$$

$$\left. \begin{aligned} C_{ik,jl,rs} + C_{il,jk,rs} &= 2(\hat{C}_{ij,rs,kl} - C_{kl,rs} \delta_{ij}) - \\ &\quad - (C_{jh,ls} + C_{jl,hs}) \delta_{ir} - (C_{ik,ls} + C_{il,ks}) \delta_{jr}. \end{aligned} \right\} \quad (3.7b)$$

Dadurch werden weitere Beziehungen für die $\hat{C}$ festgelegt. Wegen der Symmetrien der C müssen nämlich die rechten Seiten von (3.7) symmetrisch sein gegen eine Vertauschung der Paare ij und kl miteinander.

Die Beziehungen (3.7) lassen sich nun leicht nach den $C_{ik,jl}, \dots$ auflösen³. Es resultiert

$$C_{ik,jl} = \hat{C}_{ij,kl} + \hat{C}_{kj,il} - \hat{C}_{ik,jl} - C_{kl}\delta_{ij} - C_{il}\delta_{jk} + C_{jl}\delta_{ik}, \quad (3.8a)$$

$$\left. \begin{aligned} C_{ik,jl,rs} = & \hat{C}_{ij,rs,kl} + \hat{C}_{kj,rs,il} - \hat{C}_{ik,rs,jl} - \\ & - C_{kl,rs}\delta_{ij} - C_{il,rs}\delta_{jk} + C_{jl,rs}\delta_{ik} - \\ & - \frac{1}{2}\{2C_{ik,ls} + C_{il,ks} + C_{is,kl}\}\delta_{jr} + \\ & + \frac{1}{2}\{C_{js,kl} - C_{jl,ks}\}\delta_{ir} + \frac{1}{2}\{C_{il,js} - C_{is,jl}\}\delta_{kr}, \end{aligned} \right\} (3.8b)$$

wobei die rechten Seiten die volle Symmetrie der $C_{ik,jl}, \dots$ haben müssen. Hiermit ist gewährleistet, daß sich alle Größen S , C und $\hat{C}$ ineinander umrechnen lassen; insbesondere lassen sich S und C aus den gittertheoretisch einfacher definierten Größen $\hat{C}$ berechnen. Die hier abgeleiteten Relationen gelten für eine beliebige Anordnung von Atomen. Sie sehen zwar ziemlich kompliziert aus, doch vereinfachen sie sich sehr, wenn eine symmetrische Anordnung vorliegt.

4. Die Kun-Huang-Bedingung

Um den eingeführten Größen S , C , $\hat{C}$ eine physikalische Bedeutung beimesen zu können, sei im folgenden eine Anordnung von Atomen betrachtet, die einem primitiven Gitter entsprechen. Im *unendlichen* Kristall läßt sich ein primitives Gitter beschreiben durch Angabe dreier Basisvektoren $a^{(i)}$, die eine Elementarzelle des Gitters aufspannen. Die Gesamtheit der Atomlagen wird durch

$$\mathfrak{R}^m = A m \quad \text{bzw.} \quad X_i^m = \sum_k A_{ik} m_k \quad (4.1)$$

beschrieben, wobei A durch $A_{ik} = a_i^{(k)}$ definiert ist und m einen Vektor mit ganzzahligen Komponenten darstellt. Im unendlichen Kristall ergeben sich für die K.P. weitere Invarianzeigenschaften. Da eine Translation des gesamten Gitters um einen Gittervektor $A\mathfrak{h}$ das Gitter in sich überführt, folgt unmittelbar

$$\Phi_i^{m+n} \dots = \Phi_i^{m+\mathfrak{h}} \dots \quad (4.2)$$

Die K.P. hängen also nur von Differenzen der oberen Indizes ab. — Ebenso führt eine Inversion die primitiven Gitter in sich über, woraus, wie man sich leicht überlegt, folgt

$$\Phi_i^{m+n} \dots = (-1)^v \Phi_i^{-m-n} \dots, \quad (4.3)$$

wo v die Ordnung der K.P. ist. Weitere Invarianz-Eigenschaften ergeben sich aus der speziellen Symmetrie des Gitters^{2,3,6}. Sie werden im folgenden jedoch nicht benötigt.

Aus (4.2) und (4.3) folgt, daß die K.P. erster Ordnung immer verschwinden, wenn überhaupt ein (ideales) Gitter vorliegt. Im *endlichen* Kristall dagegen wäre die Gleichgewichtsbedingung

$$\Phi_i^m = K_i^m \quad (4.4)$$

wobei K_i^m die i -Komponente der von außen am Atom m angreifenden Kräfte (z.B. Oberflächenkräfte) ist. Der Index m bedeutet hier nur eine Indizierung der Atome, da im endlichen Kristall die Atomabstände nicht mehr einheitlich sind. Die Abweichungen von einer durch (4.1) beschriebenen „idealen“ Struktur sind jedoch nur wesentlich nahe der Oberfläche, falls die Kräfte ebenfalls nur in der Nähe der Oberfläche angreifen (Spannungen!). Wenn Gleichgewicht herrschen soll, dann müssen die gesamte Kraft und das gesamte Drehmoment verschwinden:

$$\sum_m K_i^m = 0 \quad \text{und} \quad \sum_m K_i^m X_k^m = \sum_m K_k^m X_i^m. \quad (4.5)$$

Ersetzt man K_i^m nach (4.4) durch Φ_i^m , so sind diese Bedingungen identisch mit den Translations- und Rotationsbedingungen (2.6a) und (2.5a) für die K.P.

Da nun die Φ_i^m im *unendlichen* Kristall bei idealer Struktur verschwinden, so lassen sich Gleichgewichtsbedingungen und Oberflächenkräfte im Formalismus des unendlichen Kristalls nur schwer beschreiben. Und es ist auch klar, daß es zunächst gar nicht möglich ist, Gleichgewichtsbedingungen für den unendlichen Kristall aufzustellen. Ferner erkennt man, daß auch die Zahl der Bedingungen [z.B. (2.5b)] beim Übergang vom endlichen zum unendlichen Kristall stark eingeschränkt wird. So geht etwa (2.5b), die für N Werte (n) gelten muß, für den unendlichen Kristall in eine einzige, von n unabhängige Beziehung über. Mit (4.2) und (4.3) folgt

$$\sum_m \Phi_{ij}^{m0} X_k^m = \sum_m \Phi_{kj}^{m0} X_i^m, \quad (4.6)$$

was sehr viel weniger besagt als (2.5b). Trotzdem kann man die Gleichgewichtsbedingungen, ausgehend vom endlichen Kristall, auf den unendlichen Fall übertragen.

Im *endlichen* Kristall gelten auch die Beziehungen (4.2) und (4.3) nicht mehr. Sind aber höchstens Oberflächenkräfte vorhanden, so sind sie „im Innern“ des Kristalls noch gültig; nur in der Nähe der Oberfläche gibt es, meist vernachlässigbare, Korrekturen.

Im folgenden werden nur Oberflächenkräfte $\mathfrak{P}^m$ betrachtet, die konstanten Spannungen entsprechen und daher auch (abgesehen von Oberflächeneffekten) im Gleichgewicht wieder ein ideales Gitter liefern

sollten. In diesem Fall werden durch (2.5 a) bzw. (3.3 a) der Spannungstensor $\sigma_{ik} = C_{ik}$ und seine Symmetrie definiert

$$C_{ik} = \frac{1}{NV_z} \sum_m \Phi_i^m X_k^m = \frac{1}{NV_z} \sum_m K_i^m X_k^m = C_{ki}, \quad (4.7)$$

wobei die K_i^m so bemessen sein sollen, daß die C_{ik} konstant werden. Für das Volumen V ist NV_z gesetzt worden, wo $V_z = \det |A|$ das Volumen einer Elementarzelle ist. Man kann sich leicht überlegen, daß die durch (4.7) definierten Spannungen bis auf vernachlässigbare Oberflächenterme korrekt sind*.

Die Größe zweiter Ordnung

$$S_{ik,jl} = \frac{1}{V} \sum_{mn} \Phi_i^m X_j^n X_k^m X_l^n = S_{jl,ik} \quad (4.8)$$

ist offenbar symmetrisch gegen Vertauschung der Paare ik und jl miteinander [vgl. (3.4)]. Nun kann man im „Innern“ des Volumens V , ohne größere Fehler zu begehen, alle Symmetrieoperationen (4.2, 3) des unendlichen Gitters benutzen: $\Phi_i^m = \Phi_k^m$. Dieser Volumenanteil

$$S_{ik,jl}^V = \frac{1}{V} \sum_{\substack{mn \\ \text{im Innern}}} \Phi_i^m X_j^n X_k^m X_l^n \quad (4.9a)$$

ist demnach noch gegen Vertauschung von i mit j oder k mit l symmetrisch.

Dagegen gelten (4.2, 3) in der Nähe der Oberfläche nicht mehr; der Oberflächenanteil

$$S_{ik,jl}^0 = \frac{1}{V} \sum_m \sum_{\substack{n \\ \text{Oberfläche}}} \Phi_i^m X_j^n X_k^m X_l^n \quad (4.9b)$$

besitzt *nicht* die Symmetrien von S^V . Da man sich nun leicht überlegt, daß S^0 von gleicher Größe ist wie S^V (beides ist proportional zu N/V), muß man in (4.8) beide Anteile berücksichtigen, wobei die Symmetrie in i, k für den *endlichen* Kristall verlorengeht.

Bei dem Tensor $\hat{C}_{ij,kl}$ nach (3.5 a) sieht man sogleich, daß die Oberfläche nur einen vernachlässigbaren Beitrag liefert, da in der Summe nur Differenzen der Koordinaten auftreten ($\hat{C}^V \sim N/V$, $\hat{C}^0 \sim N^{\frac{2}{3}}/V$; $\hat{C}^0 \ll \hat{C}^V$; $\hat{C} = \hat{C}^V$). Daher kann man nun in $\hat{C}$ überall die Relationen (4.2, 3) benutzen, wodurch

$$\hat{C}_{ij,kl} = -\frac{1}{2V_z} \sum_b \Phi_i^0 X_j^b X_k^b X_l^b \quad (4.10)$$

* Am besten macht man sich das klar an einem würfelförmigen Kristall, an dessen Oberflächenatomen Kräfte angreifen, die in den einzelnen Oberflächen konstant sind.

resultiert*. Dann gelten die durch (3.5 a) und (3.7 a) festgelegten Symmetrien auch noch für den durch (4.10) definierten „Kun-Huang-Tensor“ nicht nur im endlichen, sondern auch im unendlichen Gitter

$$\hat{C}_{ij,kl} = \hat{C}_{ji,kl} = \hat{C}_{ij,lk} = \hat{C}_{ji,lk} \quad (4.11 a)$$

sowie die „Kun-Huang-Bedingung“ (3.7 a)**:

$$\hat{C}_{ij,kl} - C_{kl} \delta_{ij} = \hat{C}_{kl,ij} - C_{ij} \delta_{kl}. \quad (4.11 b)$$

Nur wenn im Gleichgewicht keine Spannungen vorhanden sind ($C_{kl} = 0$), ist der Tensor $\hat{C}$ selbst gegen Vertauschung der Paare ij und kl symmetrisch:

$$\hat{C}_{ij,kl} = \hat{C}_{kl,ij} \quad \text{für} \quad C_{kl} = 0. \quad (4.11 c)$$

Die Kun-Huang-Bedingung (4.11 b) folgt also ganz zwangsläufig aus den allgemeinen Eigenschaften der K.P., wobei nur vorausgesetzt wurde, daß ein Gitter vorliegt, welches sich mit den Spannungen im Gleichgewicht befindet. Falls kein Gitter, sondern nur ein allgemeiner Punkthaufen vorliegt, tritt an die Stelle von (4.10) die Definition (3.5 a). Bei verschwindenden Spannungen und *kubischen* Kristallen liefert (4.11 c) keine einschränkende Bedingung für die K.P.

Die gleiche Argumentation läßt sich für die Größen dritter Ordnung durchführen. Für den „Kun-Huang-Tensor dritter Ordnung“ ergibt sich wieder bis auf vernachlässigbare Oberflächenterme

$$\hat{C}_{ij,rs,kl} = -\frac{1}{2V_z} \sum_{\eta\theta} \Phi_{ijr}^{\eta\theta\theta} X_s^\eta X_k^\theta X_l^\theta, \quad (4.12)$$

der gegen Vertauschung von i mit j oder k mit l symmetrisch ist. Für die Vertauschung von r und s gilt (3.6), während die (4.11 b) entsprechende Kun-Huang-Bedingung dritter Ordnung besagt, daß der Ausdruck

$$2(\hat{C}_{ij,rs,kl} - C_{kl,rs} \delta_{ij}) - (C_{jk,ls} + C_{jl,ks}) \delta_{ir} - (C_{ik,ls} + C_{il,ks}) \delta_{jr} \quad (4.13)$$

symmetrisch gegen Vertauschung von ij mit kl ist.

Es gibt weitere Symmetrien von $\hat{C}_{ij,rs,kl}$, die durch (3.8 b) festgelegt werden; da $C_{ik,jl,rs}$ symmetrisch ist gegen Vertauschung von i mit k , ... sowie der Paare ik mit jl , ..., muß dieses auch für die rechte Seite von (3.8 b) gelten. Es kann deshalb nicht mehr unabhängige

* Bei Summen der Form (4.10), die einem Volumenanteil entsprechen, kann man auch im endlichen Gitter über η bis ∞ summieren, da die K. P. mit wachsendem η hinreichend schnell abfallen müssen.

** Indem man die Gl. (4.11 b) für alle möglichen Kombinationen von Indizes ($i, j, k, l = 1, 2, 3$) aufschreibt, bestätigt man leicht, daß (4.11 b) die Gesamtheit der Kun Huangschen Gln. (4.25) bis (4.34) in ⁴ umfaßt.

Komponenten für $\hat{C}$ geben als für C . Bei einem Modell mit Wechselwirkung nur zwischen nächsten Nachbarn gibt es in *kubischen* Kristallen durch (4.13) auch keine weiteren Einschränkungen für die K.P.

Während die Kun-Huang-Bedingungen für den *endlichen* Kristall aus den allgemeinen Eigenschaften der K.P. folgen, gilt dies für den *unendlichen* Kristall nicht, da das Verfahren des Abschnitts 3 nicht mehr durchführbar ist, weil die Summen $\sum \Phi_{ij}^{m,n} \dots X_k^m X_l^n$ divergieren. Für den unendlichen Kristall kann man die Kun-Huang-Bedingungen nur durch Extrapolation aus den Gleichgewichtsbedingungen des endlichen Kristalls erhalten. Sie stellen dann echte zusätzliche Gleichgewichtsbedingungen dar, die die Anzahl der unabhängigen K.P. weiter einschränken können.

5. Physikalische Bedeutung von $S, C, \hat{C}$

Um den Größen S, C und $\hat{C}$ eine anschaulichere Bedeutung beilegen zu können, seien noch einige Betrachtungen über den Ausdruck (2.1) der potentiellen Energie angeschossen. Für die Verschiebungen q_i^h aus den mittleren (Gleichgewichts-)Lagen sei eine spezielle Form, nämlich eine *homogene* Verformung v_{ik} gewählt*, für die gilt

$$x_i^h = X_i^h + \sum_k v_{ik} X_k^h, \quad \text{also} \quad q_i^h = \sum_k v_{ik} X_k^h. \quad (5.1)$$

Damit wird aus (2.1) nach Division durch das Ausgangsvolumen V und unter Berücksichtigung von (3.1)

$$\left. \begin{aligned} \Phi/V - \Phi_0/V = u = \sum_{ik} S_{ik} v_{ik} + \frac{1}{2!} \sum_{\substack{ik \\ jl}} S_{ik,jl} v_{ik} v_{jl} + \\ + \frac{1}{3!} \sum_{\substack{ikjl \\ rs}} S_{ik,jl,rs} v_{ik} v_{jl} v_{rs} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (5.2)$$

Hier treten nur noch Größen auf, die die Struktur des Gitters nicht mehr in Erscheinung treten lassen. $u = \Phi/V - \Phi_0/V$ kann als Energiedichte des verformten Zustandes interpretiert werden. Die Koeffizienten S geben die Verknüpfung zwischen Energiedichte und Verformung. Natürlich darf sich die Energiedichte bei einer reinen Rotation nicht ändern. Überlagert man also dem verformten Zustand eine infinitesimale Rotation $\omega_{ik} = -\omega_{ki}$, so darf der Ausdruck (5.2) sich nicht ändern. Die Durchführung der Rechnung liefert genau wieder (3.2), wie es sein muß.

Da die Energiedichte sich bei reinen Rotationen nicht ändert, ist es zweckmäßig, nach Größen zu entwickeln, die keine Rotationen enthalten.

* Bei infinitesimalen Verformungen v_{ik} stellt der symmetrische Anteil von v_{ik} eine echte Verzerrung, der antisymmetrische Anteil eine Rotation dar.

Dazu bieten sich die sog. endlichen Verzerrungen* $\mathcal{V}_{ik}$ an, die durch

$$2\mathcal{V}_{ik} = v_{ik} + v_{ki} + \sum_j v_{ji} v_{jk} = 2\mathcal{V}_{ki} \quad (5.3)$$

definiert sind. Damit wird die Energiedichte

$$u = \sum_{ik} C_{ik} \mathcal{V}_{ik} + \frac{1}{2!} \sum_{ikjl} C_{ik,jl} \mathcal{V}_{ik} \mathcal{V}_{jl} + \left. \begin{aligned} &+ \frac{1}{3!} \sum_{ikjlr} C_{ik,jl,rs} \mathcal{V}_{ik} \mathcal{V}_{jl} \mathcal{V}_{rs} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (5.4)$$

Diese C sind mit den, in (3.3) definierten identisch. Daß die Symmetrien übereinstimmen, ist sofort ersichtlich. Von der Identität der Größen selbst überzeugt man sich leicht, wenn man (5.3) in (5.4) einsetzt und nach Potenzen von v_{ik} ordnet. Zunächst erhält man

$$u = \sum_{ik} C_{ik} v_{ik} + \frac{1}{2} \sum \{C_{ik,jl} + C_{kl,ij}\} v_{ik} v_{jl} + \\ + \frac{1}{6} \sum \{C_{ik,jl,rs} + \frac{3}{2} C_{ik,ls} \delta_{jr} + \frac{3}{2} C_{ks,jl} \delta_{ir}\} v_{ik} v_{jl} v_{rs} + \dots$$

Da jedoch nur der gegen Vertauschung der Paare $ik, jl, rs, \dots$ untereinander symmetrische Ausdruck in die obige Form eingeht, können wir dafür auch schreiben

$$u = \sum_{ik} C_{ik} v_{ik} + \frac{1}{2} \sum \{C_{ik,jl} + C_{kl,ij}\} v_{ik} v_{jl} + \\ + \frac{1}{6} \sum \{C_{ik,jl,rs} + C_{ik,ls} \delta_{jr} + C_{ks,jl} \delta_{ir} + C_{kl,rs} \delta_{ij}\} v_{ik} v_{jl} v_{rs} + \dots \} \quad (5.5)$$

Durch Vergleich mit (5.2) folgt genau wieder die Verknüpfung (3.3) zwischen S und C^{**} . Die Entwicklung (5.4) definiert die elastischen Konstanten 1., 2., ... Ordnung (erste Ordnung: Spannungen; zweite Ordnung: gewöhnliche elastische Konstanten; dritte Ordnung: nicht-lineare elastische Konstanten; etc.) und ihre Symmetrien, womit die Bedeutung der C festgelegt ist. Die Entwicklung (5.2) ist eigentlich nur dann sinnvoll, wenn sie nach dem quadratischen Glied abgebrochen werden kann, und die Spannungen verschwinden ($C_{ik}=0$). Dann gilt

$$S_{ik,jl} = C_{ik,jl}.$$

Um auch noch die $\hat{C}$ zu erläutern, sei die zu (2.1) gehörige Bewegungsgleichung betrachtet (der Einfachheit halber für ein unendliches Gitter; M : Masse der Atome).

$$M \ddot{q}_i^m = - \sum_{nj} \Phi_{ij}^{mn} q_j^n - \frac{1}{2} \sum_{\substack{np \\ jr}} \Phi_{ijr}^{mnp} q_j^n q_r^p - \dots \quad (5.6)$$

* Eine Drehung wird dargestellt durch $\Omega = 1 + v$ mit $\Omega' \Omega = 1$. Damit wird $2\mathcal{V} = \Omega - 1 + \Omega' - 1 + (\Omega' - 1)(\Omega - 1) = \Omega' \Omega - 1 = 0$, d.h. $\mathcal{V}$ verschwindet für reine Drehungen.

** Daraus ist auch ersichtlich, warum gerade die Definition (3.3) für die C benutzt wurde.

Durch Einführung langsam veränderlicher Verschiebungsfelder ($\mathfrak{R}^m = \mathfrak{R}$)³

$$\left. \begin{aligned} q_j^n &= q_j(\mathfrak{R} + A_{(n-m)}) \\ &= q_j + \sum_k [A_{(n-m)}]_k q_{j|k} + \frac{1}{2} \sum_{kl} [A_{(n-m)}]_{kl} [A_{(n-m)}]_l q_{j|kl} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (5.7)$$

erhält man daraus unter Beachtung von (4.2) und (4.3) mit den Abkürzungen (4.10) und (4.12) sowie $M/V_z = \varrho$

$$\varrho \ddot{q}_i = \sum_{jkl} \hat{C}_{ij,kl} q_{j|kl} + \sum_{jklrs} \hat{C}_{ij,rs,kl} q_{r|s} q_{j|kl} + \dots \quad (5.8)$$

Andererseits lautet die Bewegungsgleichung der elastischen Theorie

$$\varrho \ddot{q}_i = \sum_k \sigma_{ik|k}, \quad \sigma_{ik}: \text{Spannung}, \quad (5.9)$$

wobei die Ableitungen der Verschiebungen nach dem Ort mit dem Verformungstensor verknüpft sind:

$$\frac{\partial q_j}{\partial x_k} = q_{j|k} = v_{jk}. \quad (5.10)$$

Damit folgt aus (5.2)

$$\varrho \ddot{q}_i = \sum_{jkl} S_{ik,jl} q_{j|kl} + \sum_{jklrs} S_{ik,jl,rs} q_{r|s} q_{j|kl} + \dots \quad (5.11)$$

(5.11) und (5.8) sind zunächst nicht identisch. Da in (5.11) aber nur die in k und l symmetrischen Anteile eingehen, folgt durch Vergleich mit (5.8), daß

$$S_{ik,jl} + S_{il,jk} = 2\hat{C}_{ij,kl} \quad \text{und} \quad S_{ik,jl,rs} + S_{il,jk,rs} = 2\hat{C}_{ij,rs,kl} \quad (5.12)$$

sein müssen, was mit (3.5) übereinstimmt. Dieses ist das ursprünglich von KUN-HUANG verwendete Verfahren zur Aufstellung seiner Bedingungen. Gleichzeitig ist mit der Gültigkeit der Kun-Huang-Bedingung die übliche Form der elastischen Gleichung sichergestellt, im Gegensatz zu verschiedentlich geäußerten Vermutungen^{5*}.

Damit sind die Bedeutung aller Größen sowie ihre Symmetrien und Beziehungen untereinander klargestellt. Für ein *endliches* Gitter folgen sie zwangsläufig aus der Rotations- und Translationsinvarianz der K.P., für *unendliches* Gitter muß ihre Gültigkeit vom endlichen Gitter her extrapoliert werden. Gittertheoretisch einfach definiert sind nur die „Kun-Huang-Tensoren“ $\hat{C}$ nach (4.10) und (4.12), die elastischen Konstanten C selbst müssen dann nach (3.8) aus den $\hat{C}$ ermittelt werden.

* Es muß aber betont werden, daß dieses Resultat unter der Voraussetzung folgt, daß die Atome als einfache Massenpunkte ohne weitere Freiheitsgrade behandelt werden können. Ferner ist angenommen, daß es sich um primitive Gitter handelt; der Übergang auf nichtprimitive Gitter bereitet keine besonderen Schwierigkeiten.

Zum Schluß seien die Beziehungen zwischen C und $\hat{C}$ speziell für kubische Symmetrie angegeben. Mit dieser Symmetrie verträglich ist nur ein homogener Druck p , alle anderen Spannungen müssen verschwinden ($C_{ik} = -p \delta_{ik}$). Die $C_{ik,jl,\dots}$ kann man wegen (3.4) in der Voigtschen Weise indizieren:

$C_{ik,jl,\dots} \rightarrow c_{\alpha\beta\gamma\dots}$; $ik = 11, 22, 33, 23, 31, 12 \rightarrow \alpha = 1, 2, 3, 4, 5, 6$. Die von Null verschiedenen Konstanten sind dann

$$\left. \begin{aligned} c_1 &= -p \\ c_{11} &= \hat{C}_{11,11} - c_1; & c_{12} &= 2\hat{C}_{12,12} - \hat{C}_{11,22} + c_1; & c_{44} &= \hat{C}_{11,22} - c_1; \\ c_{111} &= \hat{C}_{11,11,11} - 3c_1; & c_{112} &= \hat{C}_{11,22,11} - c_{12}; \\ c_{123} &= 2\hat{C}_{12,33,12} - \hat{C}_{11,22,33} + c_{12}; & c_{456} &= \hat{C}_{33,12,12} - c_{44}; \\ c_{144} &= \hat{C}_{11,22,33} - c_{12}; & c_{166} &= \hat{C}_{11,12,12} - c_{12} - 2c_{44}. \end{aligned} \right\} \quad (5.13)$$

Alle hier diskutierten Beziehungen sind jedoch nur bei Rechnungen mit *allgemeinen* K.P. nötig. Ist die potentielle Energie zwischen den Gitterbausteinen dagegen in expliziter Form gegeben, so lauten die Gleichgewichtsbedingungen z.B. für primitive Gitter, daß die Energie pro Atom (bzw. pro Zelle) minimal sein muß gegenüber Variationen der Daten der Elementarzelle. Dadurch sind die A_{ik} festgelegt. Für diesen (spannungsfreien) Gleichgewichtszustand sind die Kun-Huang-Bedingungen (4.11) und (4.13) dann automatisch erfüllt. Dieses Verfahren ist aber nur möglich, wenn die gesamte potentielle Energie explizit als Summe von Zweikörper-Potentialen $\varphi^{(2)}(r, r')$, Dreikörper-Potentialen $\varphi^{(3)}(r, r', r'')$ etc. gegeben ist (vgl. 7).

⁷ BAUER, K.: Staatsexamens-Arbeit Göttingen 1956.