

Institut für Reaktorwerkstoffe
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
des Landes Nordrhein-Westfalen

Über den Einfluß der Anharmonizität
auf die thermische Röntgenstreuung
an Kristallen

von

H./Hahn und W. Ludwig

Jül - 5 - RW

November 1960

Sonderdruck

aus Zeitschrift für Physik, Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 5

Institut für Reaktorwerkstoffe Jülich - 5 - RW

Dok.: CRYSTALS-X-RAY SCATTERING * DK 548.0 : 539.1

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

Zeitschrift für Physik 161, 404-423 (1961)

Aus dem Institut für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich*

Über den Einfluß der Anharmonizität auf die thermische Röntgenstreuung an Kristallen

Von

HARRO HAHN und WOLFGANG LUDWIG

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 5. November 1960)

Kernforschungsanlage
Jülich
Zentralbibliothek

* Gegenwärtige Adresse: Aachen, Muffeter Weg 3.

Zugangs-Nr.

26782

Zeitschrift für Physik 161, 404—423 (1961)

Aus dem Institut für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich*

**Über den Einfluß der Anharmonizität
auf die thermische Röntgenstreuung an Kristallen**

Von

HARRO HAHN und WOLFGANG LUDWIG

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 5. November 1960)

* Gegenwärtige Adresse: Aachen, Muffeter Weg 3.

The effect of vibrational anharmonicity on the thermal scattering of X-rays from crystals is calculated for temperatures above the Debye temperature. A revised method of interpreting the experimental data is suggested. The (temperature dependent) dispersion curves (frequency vs. wave-vector) for small wave-vectors are determined by the isothermal rather than the adiabatic elastic constants. A procedure is outlined to extrapolate from the (temperature dependent) scattering data the (temperature independent) dispersion curves which correspond to the harmonic approximation.

1. Einleitung

In den letzten Jahren hat sich die Untersuchung der thermischen Röntgenstreuung an Kristallen als ein geeignetes Mittel erwiesen, um Aussagen über die zwischen den Gitterbausteinen wirkenden Kräfte zu erhalten. Es ist üblich anzunehmen, daß sich diese Kräfte durch eine potentielle Energie $\Phi(\dots \mathbf{r}^{\mathfrak{h}} \dots)$ beschreiben lassen, die nur von den Lagen $\mathbf{r}^{\mathfrak{h}}$ der Atome $1 \dots \mathfrak{h} \dots N$ abhängt ******. Bewegen sich die Atome nur wenig um ihre mittleren Lagen $\mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}$, so ist die Entwicklung der potentiellen Energie nach den Auslenkungen $\mathfrak{q}^{\mathfrak{h}}$ sinnvoll:

$$\mathbf{r}^{\mathfrak{h}} = \mathfrak{R}^{\mathfrak{h}} + \mathfrak{q}^{\mathfrak{h}} \tag{1.1}$$

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4 + \dots \tag{1.2}$$

mit

$$\left. \begin{aligned} \Phi_0 &= \Phi(\dots \mathfrak{R}^{\mathfrak{h}} \dots); \quad \Phi_1 = \sum_{\mathfrak{m}, \mathfrak{i}} \Phi_{\mathfrak{i}}^{\mathfrak{m}} q_{\mathfrak{i}}^{\mathfrak{m}} = 0; \quad \Phi_2 = \frac{1}{2!} \sum_{\substack{\mathfrak{m} \mathfrak{n} \\ \mathfrak{i} \mathfrak{j}}} \Phi_{\mathfrak{i} \mathfrak{j}}^{\mathfrak{m} \mathfrak{n}} q_{\mathfrak{i}}^{\mathfrak{m}} q_{\mathfrak{j}}^{\mathfrak{n}} \\ \Phi_3 &= \frac{1}{3!} \sum_{\substack{\mathfrak{m} \mathfrak{n} \mathfrak{p} \\ \mathfrak{i} \mathfrak{j} \mathfrak{k}}} \Phi_{\mathfrak{i} \mathfrak{j} \mathfrak{k}}^{\mathfrak{m} \mathfrak{n} \mathfrak{p}} q_{\mathfrak{i}}^{\mathfrak{m}} q_{\mathfrak{j}}^{\mathfrak{n}} q_{\mathfrak{k}}^{\mathfrak{p}}; \quad \Phi_4 = \frac{1}{4!} \sum_{\substack{\mathfrak{m} \mathfrak{n} \mathfrak{p} \mathfrak{r} \\ \mathfrak{i} \mathfrak{j} \mathfrak{k} \mathfrak{l}}} \Phi_{\mathfrak{i} \mathfrak{j} \mathfrak{k} \mathfrak{l}}^{\mathfrak{m} \mathfrak{n} \mathfrak{p} \mathfrak{r}} q_{\mathfrak{i}}^{\mathfrak{m}} q_{\mathfrak{j}}^{\mathfrak{n}} q_{\mathfrak{k}}^{\mathfrak{p}} q_{\mathfrak{l}}^{\mathfrak{r}}. \end{aligned} \right\} \tag{1.2a}$$

Die Kopplungsparameter (K.P.) ν -ter Ordnung $\Phi_{\mathfrak{i} \mathfrak{j} \dots}^{\mathfrak{m} \mathfrak{n} \dots}(\dots \mathfrak{R}^{\mathfrak{h}} \dots)$ sind definiert durch die ν -ten Ableitungen von Φ nach den $\mathbf{r}^{\mathfrak{h}}$, genommen an

****** Adiabatische Näherung von M. BORN u. R. OPPENHEIMER: Ann. Phys., Lpz. **84**, 457 (1927)

den mittleren Lagen $\mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}$. Die K.P. erster Ordnung $\Phi_i^{\mathfrak{m}}$ verschwinden in primitiven Gittern^{1,2}, auf die wir uns beschränken wollen.

Bei allen bisherigen Interpretationen der Streuexperimente^{1,3,4} wurde die Entwicklung (1.2) bereits nach dem quadratischen Glied abgebrochen. Dann stimmen die mittleren Lagen mit den durch das Minimum der potentiellen Energie definierten Ruhelagen überein*: $\mathfrak{R}^{\mathfrak{h}} = \tilde{\mathfrak{R}}^{\mathfrak{h}}$. Die Eigenschwingungen eines Kristalls sind in dieser quadratischen Näherung ebene *harmonische* Wellen, deren Frequenzen $\tilde{\omega}(\mathfrak{k}, \lambda)$ aus den K.P. zweiter Ordnung berechnet werden können^{2,5}. Sie hängen von der Wellenlänge (Wellenzahlvektor $\mathfrak{k}$) und der Polarisation λ [Polarisationsvektor $\tilde{\epsilon}(\mathfrak{k}, \lambda)$, $\lambda = 1, 2, 3$ für die verschiedenen Zweige] der Gitterschwingungen (Phononen) ab. In dieser harmonischen Näherung lassen sich die Eigenfrequenzen aus der thermischen Röntgenstreuung relativ einfach bestimmen^{3,4}.

Die Intensität der Streustrahlung ist im wesentlichen gegeben durch den Faktor^{6**}

$$I = \sum_{\mathfrak{h}\mathfrak{h}'} f^2 \overline{e^{i\mathfrak{R}(\mathfrak{r}^{\mathfrak{h}} - \mathfrak{r}^{\mathfrak{h}'})}} = N \sum_{\mathfrak{h}} f^2 \overline{e^{i\mathfrak{R}(\mathfrak{r}^{\mathfrak{h}} - \mathfrak{r}^0)}} \left. \begin{aligned} &= N \sum_{\mathfrak{h}} f^2 e^{i\mathfrak{R}\mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}} \cdot \overline{e^{i\mathfrak{R}(\mathfrak{q}^{\mathfrak{h}} - \mathfrak{q}^0)}} \end{aligned} \right\} \quad (1.3)$$

wo $f(\mathfrak{R})$ der Atomformfaktor und $\mathfrak{R}$ die Differenz der Wellenzahlvektoren von einfallendem und gestreutem Röntgenstrahl ist. Zu mitteln ist über die jeweiligen Lagen $\mathfrak{q}^{\mathfrak{h}}$ der Atome. Für hohe Temperaturen (oberhalb der Debye-Temperatur), auf die wir uns der Einfachheit halber beschränken, ist die Gewichtsfunktion

$$W(\dots \mathfrak{q}^{\mathfrak{h}} \dots) = \frac{e^{-\Phi/kT}}{\int e^{-\Phi/kT} d\tau} = \frac{e^{-(\Phi - \Phi_0)/kT}}{\int e^{-(\Phi - \Phi_0)/kT} d\tau}; \quad d\tau = d\mathfrak{q}^1 \dots d\mathfrak{q}^N, \quad (1.4)$$

mit Φ nach (1.2). In der harmonischen Näherung ist $\Phi - \Phi_0 = \tilde{\Phi}_2$. Die

* Alle auf diese Ruhelagen bezogenen Größen sind im folgenden mit einer Tilde ($\sim$) versehen.

** In (1.3) wurde (1.1) berücksichtigt und o. B. d. A. $\mathfrak{R}^0 = 0$ gesetzt. Ferner wurde, wie üblich, der Einfachheit halber ein unendlicher Kristall zugrunde gelegt, der in Periodizitätsvolumina V aus N Atomen eingeteilt ist. Die mittleren Lagen sind dann $\mathfrak{R}^{\mathfrak{h}} = A\mathfrak{h}$, wo $\mathfrak{h}$ ein Vektor aus ganzzahligen Komponenten ist und A die Matrix aus den Basisvektoren, die das Gitter aufspannen.

¹ BORN, M., and G.H. BEGBIE: Proc. Roy. Soc. Lond. A **188**, 179 (1946).

² LEIBFRIED, G.: Handbuch der Physik, Bd. VII/1, S. 104—324. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1955.

³ WALKER, C.B.: Phys. Rev. **103**, 547 (1956) und die dort zitierten Arbeiten.

⁴ OLMER, P.: Bull. Soc. franç. Minér. **75**, 197 (1952). — Acta crystallogr. **1**, 57 (1948).

⁵ BORN, M., and K. HUANG: Dynamical Theory of Crystal Lattices. Oxford 1954.

Verteilung der Auslenkungen ist dann gaußisch. Für eine solche Verteilung läßt sich leicht zeigen, daß

$$\bar{s}_0 = \overline{e^{i\mathfrak{R}(\mathfrak{q}^0 - \mathfrak{q}^0)}} = e^{-\frac{1}{2}[\mathfrak{R}(\mathfrak{q}^0 - \mathfrak{q}^0)]^2} \quad (1.5)$$

gilt⁷. Die quadratischen Mittelwerte lassen sich ebenfalls leicht berechnen^{2,6}. Dann wird

$$I = N \sum_{\mathfrak{h}} f^2 e^{i\mathfrak{R}\tilde{\mathfrak{h}}^0} \cdot \exp \left[-\frac{\mathbf{k}T}{N} \sum_{\mathfrak{l}\lambda} \frac{(\mathfrak{R}\tilde{\mathfrak{e}})^2}{M\tilde{\omega}^2} (1 - e^{i\mathfrak{R}\tilde{\mathfrak{h}}^0}) \right], \quad (1.6a)$$

(M = Masse der Atome).

Entwickelt man nach dem mit $e^{i\mathfrak{l}\tilde{\mathfrak{h}}^0}$ behafteten Term in der Exponentialfunktion, so wird daraus

$$I = N f^2 \exp \left[-\frac{\mathbf{k}T}{N} \sum_{\mathfrak{l}\lambda} \frac{(\mathfrak{R}\tilde{\mathfrak{e}})^2}{M\tilde{\omega}^2} \right] \times \left\{ N \delta_p(\mathfrak{R}) + \mathbf{k}T \sum_{\mathfrak{l}\lambda} \frac{(\mathfrak{R}\tilde{\mathfrak{e}})^2}{M\tilde{\omega}^2} \delta_p(\mathfrak{R} + \mathfrak{l}) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \frac{(\mathbf{k}T)^2}{N} \sum_{\substack{\mathfrak{l}\mathfrak{l}' \\ \lambda\lambda'}} \frac{(\mathfrak{R}\tilde{\mathfrak{e}})^2 (\mathfrak{R}\tilde{\mathfrak{e}}')^2}{(M\tilde{\omega}\tilde{\omega}')^2} \delta_p(\mathfrak{R} + \mathfrak{l} + \mathfrak{l}') + \dots \right\}, \quad (1.6b)$$

da $\sum_{\mathfrak{h}} e^{i\mathfrak{R}\tilde{\mathfrak{h}}^0} = N \delta_p(\mathfrak{R})$ eine δ -Funktion mit der Periodizität des reziproken Gitters ist. $\tilde{\mathfrak{e}}', \tilde{\omega}'$ stehen für $\tilde{\mathfrak{e}}(\mathfrak{l}', \lambda')$, $\tilde{\omega}(\mathfrak{l}', \lambda')$.

Gl. (1.6b) ist die Grundlage für die Auswertungen der thermischen Röntgenstreuung. Der erste Term in der geschweiften Klammer gibt nur in den Laue-Punkten einen Beitrag zur Intensität, während die anderen Terme zwischen den Laue-Punkten Beiträge liefern. Diese Terme beschreiben die sog. Ein-, Zwei-, ... Phononen-Prozesse, bei denen jeweils ein, zwei, ... Phononen $\mathfrak{l}, \mathfrak{l}$ und $\mathfrak{l}', \dots$ an der Streuung beteiligt sind.

Wenn diese Terme mit wachsender Ordnung schnell kleiner würden, brauchte man außer dem ersten nur noch das zweite Glied in der geschweiften Klammer zu berücksichtigen und könnte $\tilde{\omega}(\mathfrak{l}, \lambda)$ daraus bestimmen. Leider sind die nächsthöheren Glieder aber nicht zu vernachlässigen, sondern müssen bei der Auswertung berücksichtigt werden^{3,4}. Aus den Frequenzen $\tilde{\omega}(\mathfrak{l}, \lambda)$ lassen sich dann unter vereinfachenden Annahmen über die Reichweite der atomaren Kräfte die K.P. zweiter Ordnung ermitteln.

Bei einer genaueren Untersuchung der Eigenschaften von Kristallen stellt sich heraus, daß der harmonische Ansatz für die potentielle Energie nicht ausreicht. Man muß vielmehr, um z.B. die thermische

⁶ JAMES, R.W.: The Optical Principles of the Diffraction of X-rays, London 1948. — ZACHARIASEN, W.H.: Theory of X-ray Diffraction in Crystals, New York 1945, und viele andere.

⁷ BLOCH, F.: Z. Physik **74**, 295 (1932), F.N. S. 309.

Ausdehnung und die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten beschreiben zu können, in der potentiellen Energie höhere, anharmonische Glieder Φ_3 , Φ_4 berücksichtigen.

Dabei hat sich gezeigt, daß eine Reihe von Beziehungen, die in der harmonischen Theorie abgeleitet wurden, fragwürdig oder sogar falsch werden^{2, 8, 9, 10}.

Deshalb soll hier versucht werden, den Einfluß der Anharmonizität auf die thermische Röntgenstreuung zu diskutieren. Insbesondere interessierte uns die Frage nach der Bedeutung der Frequenzen, die man aus den Messungen der Intensität zwischen den Laue-Punkten ermittelt, und welche Korrekturen man insgesamt zu berücksichtigen hat.

Die Rechnung selbst ist etwas langwierig und hier nicht im einzelnen angegeben. Insbesondere haben wir, um die Darstellung nicht zu umfangreich werden zu lassen, des öfteren auf zwei andere Arbeiten^{8, 9} über den Einfluß anharmonischer Effekte auf Kristalleigenschaften hingewiesen. Dort ist ein großer Teil der hier benutzten Beziehungen diskutiert. Wir betrachten hier nur primitive Gitter bei hohen Temperaturen (oberhalb der Debye-Temperatur). Eine quantenmechanische Rechnung für den ganzen Temperaturbereich soll später durchgeführt werden. Der Einfluß der Anharmonizität wird auch bei der Neutronenstreuung eine ähnliche Rolle spielen. Er muß bei der Auswertung der Experimente dann auch berücksichtigt werden.

2. Berechnung der Streuintensität

Bei Berücksichtigung anharmonischer Effekte stimmen die mittleren Lagen $\mathfrak{R}^b$ *nicht* mehr mit den durch das Minimum der potentiellen Energie definierten Lagen überein. Vielmehr sind sie als Ausgangslagen für die Entwicklung (1.2) so gewählt, daß sie die wirklichen mittleren Lagen der Atombewegung bei einer (festen) Temperatur T sind. Dadurch ist in den $\mathfrak{R}^b$ selbst noch ein anharmonischer Effekt (thermische Ausdehnung) enthalten. Für eine genauere Diskussion vgl. ^{8, 9}. Wir können jedoch nach wie vor annehmen, daß die Entwicklung (1.2) sinnvoll ist, wenn wir uns auf genügend tiefe Temperaturen beschränken.

Nun ist

$$\bar{s}_b = \overline{e^{i\mathfrak{R}(\mathfrak{q}^b - \mathfrak{q}^0)}} \quad (2.1)$$

mit der Gewichtsfunktion (1.4) zu berechnen. Die Entwicklung der potentiellen Energie (1.2) brechen wir jetzt nach dem Glied Φ_4 ab, weil

⁸ LUDWIG, W.: J. Phys. Chem. Solids **4**, 284 (1958).

⁹ LEIBFRIED, G., and W. LUDWIG: Solid State Physics, Bd. 12. New York u. London 1961.

¹⁰ LEIBFRIED, G., u. W. LUDWIG: Z. Phys. **161** (im Druck).

sich bei der Diskussion anderer anharmonischer Effekte gezeigt hat, daß das eine gute Näherung ist, solange man nicht in die unmittelbare Nähe der Schmelztemperatur kommt^{8,9}. Dann erhalten wir

$$\bar{s} = \frac{\int s e^{-\beta \Phi_2 - \beta W} d\tau}{\int e^{-\beta \Phi_2 - \beta W} d\tau}; \quad \beta = \frac{1}{kT}; \quad W = \Phi_3 + \Phi_4. \quad (2.2)$$

Ferner definieren wir einen „quasiharmonischen“ Mittelwert durch

$$\bar{s}^{qh} = \frac{\int s \cdot e^{-\beta \Phi_2} d\tau}{\int e^{-\beta \Phi_2} d\tau}. \quad (2.3)$$

„Quasiharmonisch“ bedeutet hier, daß $\Phi_2(..\mathfrak{H}^b..)$ zwar formal genau mit dem Ausdruck der harmonischen Näherung übereinstimmt, daß es aber über die mittleren Lagen $\mathfrak{H}^b(T)$ einen anharmonischen Effekt (thermische Ausdehnung) enthält. Dasselbe gilt für alle aus Φ_2 abgeleiteten Größen, wie z.B. die Eigenfrequenzen.

Der Ausdruck (2.2) läßt sich exakt nicht auswerten. Das übliche Verfahren ist dann, die Terme $\Phi_3 + \Phi_4 = W$ als Störung zu behandeln^{*}:

$$\bar{s} = \bar{s}^{qh} - \beta \left\{ \overline{s W^{qh}} - \bar{s}^{qh} \cdot \overline{W^{qh}} \right\} + \left\{ + \frac{1}{2} \beta^2 \left\{ \overline{s W^2}^{qh} - \bar{s}^{qh} \overline{W^2}^{qh} - 2 \overline{s W^{qh}} \cdot \overline{W^{qh}} + 2 \bar{s} (\overline{W^{qh}})^2 \right\} + \dots \right\} \quad (2.4)$$

Hier lassen sich zunächst noch einige Vereinfachungen vornehmen. Zur Beschreibung der anharmonischen Effekte genügt es im allgemeinen, wenn wir

$$\Phi_3 \text{ bis zu quadratischen, } \Phi_4 \text{ bis zu linearen Gliedern} \quad (2.5)$$

berücksichtigen. Höhere Glieder würden Effekte liefern, die von der gleichen Größenordnung sind wie die Effekte der in (2.2) vernachlässigten Terme $\Phi_5, \Phi_6, \dots$. Sie machen sich nur in der Nähe des Schmelzpunktes bemerkbar. Ferner ist $\overline{\Phi_3}^{qh} = 0$ (vgl. ^{8,9} und Anhang). Damit wird aus (2.4):

$$\bar{s}_b = \bar{s}^{qh} - \beta \overline{s \Phi_3}^{qh} - \beta \left\{ \overline{s \Phi_4}^{qh} - \bar{s}^{qh} \overline{\Phi_4}^{qh} \right\} + \left\{ + \frac{1}{2} \beta^2 \left\{ \overline{s \Phi_3^2}^{qh} - \bar{s}^{qh} \overline{\Phi_3^2}^{qh} \right\} \right\}. \quad (2.6)$$

Bei Berücksichtigung von (1.2a) sehen wir jetzt, daß die in (2.6) über die quasiharmonische Verteilung zu mittelnden Ausdrücke alle von der Form

$$q_i^m q_j^n \dots e^{i \Re(q^b - q^0)} \quad (2.7)$$

^{*} Dieses Verfahren ist korrekt, obwohl es eine Entwicklung nach Größen (Φ_3, Φ_4) ist, die proportional zu N sind. Das muß so sein, da s_b selbst eine von N unabhängige Größe sein muß (vgl. dazu ähnliche Entwicklungen für die Zustands-summe in ²).

sind. Die Mittelwerte lassen sich leicht angeben, wenn wir von der Funktion

$$S = e^{i \sum_l K_l^0 q_l^0} \quad (2.8)$$

ausgehen; jede Differentiation nach einem speziellen K_i^m schafft einen Faktor $i q_i^m$ vor den Exponentialausdruck. Haben wir deshalb den Mittelwert $\overline{S^{q^h}}$ berechnet, so erhalten wir die Mittelwerte $\overline{q_i^m S^{q^h}}$, $\overline{q_i^m q_j^m S^{q^h}}$, ... durch Differentiation von $\overline{S^{q^h}}$ nach den betreffenden K_i^m etc. Die Mittelwerte der Ausdrücke (2.7) erhalten wir, wenn wir nach Durchführung der Rechnung setzen

$$K_l^{\mathfrak{h}} = K_l; \quad K_l^0 = -K_l, \\ K_l^{\mathfrak{g}} = 0 \quad \text{für} \quad \mathfrak{g} \neq \mathfrak{h}, \mathfrak{g} \neq 0.$$

Ebenso erhalten wir die Mittelwerte von $q_i^m q_j^n \dots$, wenn wir am Ende *alle* $K_l^{\mathfrak{g}} = 0$ setzen.

Der Mittelwert von (2.8) über die quasiharmonische Verteilung ist leicht zu berechnen (vgl. Anhang). Es ergibt sich

$$\overline{S^{q^h}} = \exp \left\{ -\frac{kT}{2N} \sum_{\mathfrak{f}\lambda} \sum_{\mathfrak{g}\mathfrak{g}'} \frac{(\mathfrak{R}^{\mathfrak{g}} \mathfrak{e}) (\mathfrak{R}^{\mathfrak{g}'} \mathfrak{e})}{M \omega^2(\mathfrak{f}, \lambda)} e^{i \mathfrak{f} \mathfrak{R}^{\mathfrak{g}} \mathfrak{g}'} \right\}. \quad (2.9)$$

($\mathfrak{R}^{\mathfrak{g}\mathfrak{g}'} = \mathfrak{R}^{\mathfrak{g}} - \mathfrak{R}^{\mathfrak{g}'}$). Die Eigenfrequenzen sind gegeben durch

$$M \omega^2(\mathfrak{f}, \lambda) = \sum_{ij} t_{ij}(\mathfrak{f}) \mathfrak{e}_i \mathfrak{e}_j; \quad t_{ij}(\mathfrak{f}) = \sum_{\mathfrak{h}} \Phi_{ij}^{\mathfrak{h}} e^{i \mathfrak{f} \mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}}. \quad (2.10)$$

$\omega(\mathfrak{f}, \lambda)$ und $\mathfrak{e}(\mathfrak{f}, \lambda)$ enthalten jetzt, da sie sich auf die mittleren Lagen $\mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}$ beziehen, einen anharmonischen Anteil. Dagegen ist $\mathfrak{f} \mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}$ frei von jeder Anharmonizität, da $\mathfrak{f}$ proportional zu einem Vektor des reziproken Gitters ist, dessen Produkt mit $\mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}$ eine reine Zahl liefert (für eine genauere Diskussion vgl. ^{8,9}).

Mit (2.10) können wir alle in (2.6) auftretenden Mittelwerte berechnen (vgl. Anhang). Zur Abkürzung führen wir die Größen

$$\Phi_{\lambda\lambda'}^{\mathfrak{f}\mathfrak{f}'} = \frac{1}{NM^{3/2}} \sum_{\substack{mnp \\ ijk}} \Phi_{ijk}^{mnp} \mathfrak{e}_i \mathfrak{e}_j' \mathfrak{e}_k'' \cdot e^{i(\mathfrak{f} \mathfrak{R}^m + \mathfrak{f}' \mathfrak{R}^n + \mathfrak{f}'' \mathfrak{R}^p)}. \quad (2.11 \text{ a})$$

$$\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{\mathfrak{f}\mathfrak{f}'\mathfrak{f}''\mathfrak{f}'''} = \frac{1}{NM^2} \sum_{\substack{mnp\mathfrak{r} \\ ijk\mathfrak{l}}} \Phi_{ijk\mathfrak{l}}^{mnp\mathfrak{r}} \mathfrak{e}_i \mathfrak{e}_j' \mathfrak{e}_k'' \mathfrak{e}_{\mathfrak{l}}''' \cdot e^{i(\mathfrak{f} \mathfrak{R}^m + \mathfrak{f}' \mathfrak{R}^n + \mathfrak{f}'' \mathfrak{R}^p + \mathfrak{f}''' \mathfrak{R}^{\mathfrak{r}})} \quad (2.11 \text{ b})$$

$$(\mathfrak{e}_j' = \mathfrak{e}_j(\mathfrak{f}', \lambda'), \dots, \omega' = \omega(\mathfrak{f}', \lambda'), \dots).$$

ein, die nichts anderes als die Fourier-Transformierten der K.P. sind. Diese enthalten auf Grund der Invarianz der $\Phi_{ij}^{mn} \dots$ gegenüber Trans-

lationen um einen Gittervektor $\mathfrak{R}^{\mathfrak{h}} = A \mathfrak{h}$

$$\Phi_{\mathfrak{i} \mathfrak{j} \dots}^{\mathfrak{m} \mathfrak{n} \dots} = \Phi_{\mathfrak{i} \mathfrak{j} \dots}^{\mathfrak{m} + \mathfrak{h} \mathfrak{n} + \mathfrak{h} \dots} \quad (2.12)$$

ein Kronecker-Symbol^{*} der Form $\delta_p(\mathfrak{k} + \mathfrak{k}' + \dots)$.

Im Rahmen unserer Näherung (2.5) läßt sich das Ergebnis schreiben als

$$\bar{s}_{\mathfrak{h}} = \exp \left[- \frac{\mathfrak{k} T}{N} \sum_{\mathfrak{i} \lambda} \frac{(\Re e)^2}{M \omega^2} (1 - e^{i \mathfrak{i} \mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}}) \right] \times F \times \\ \times \left\{ 1 - \frac{(\mathfrak{k} T)^2}{2 N^2 M} \sum_{\mathfrak{i} \lambda} \frac{(\Re e)^2}{\omega^4} (1 - e^{i \mathfrak{i} \mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}}) \left[\sum_{\substack{\mathfrak{r} \mathfrak{r}' \\ \lambda' \lambda''}} \frac{|\Phi_{\lambda \lambda' \lambda''}^{\mathfrak{i} \mathfrak{r} \mathfrak{r}'}|^2}{\omega'^2 \omega''^2} - \sum_{\mathfrak{r} \lambda'} \frac{\Phi_{\lambda \lambda \lambda'}^{\mathfrak{i} - \mathfrak{i} \mathfrak{r}' - \mathfrak{r}}}{\omega'^2} \right] \right\} \quad (2.13 \text{ a})$$

mit

$$F = 1 - i \frac{(\mathfrak{k} T)^2}{N^2 M^{3/2}} \sum \frac{\Phi_{\lambda \lambda' \lambda''}^{\mathfrak{i} \mathfrak{r} \mathfrak{r}'}}{(\omega \omega' \omega'')^2} (\Re e) (\Re e') (\Re e'') e^{i \mathfrak{i} \mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}} - \\ - \frac{1}{2} \left[\frac{(\mathfrak{k} T)^2}{N^2 M^{3/2}} \sum \frac{\Phi_{\lambda \lambda' \lambda''}^{\mathfrak{i} \mathfrak{r} \mathfrak{r}'}}{(\omega \omega' \omega'')^2} (\Re e) (\Re e') (\Re e'') e^{i \mathfrak{i} \mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}} \right]^2 + \\ + \frac{(\mathfrak{k} T)^3}{4 N^3 M^2} \sum \frac{\Phi_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}^{\mathfrak{i}_1 \mathfrak{i}_2 \mathfrak{i}_3} \Phi_{\lambda_3 \lambda_4 \lambda_5}^{\mathfrak{i}_3 \mathfrak{i}_4 \mathfrak{i}_5}}{(\omega_1 \omega_2 \omega_3 \omega_4 \omega_5)^2} (\Re e_1) (\Re e_2) (\Re e_3) (\Re e_4) \times \\ \times [1 - 4 e^{i \mathfrak{i}_1 \mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}} + e^{i (\mathfrak{i}_1 + \mathfrak{i}_2) \mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}} + 2 e^{i (\mathfrak{i}_1 - \mathfrak{i}_3) \mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}} - \\ - \frac{(\mathfrak{k} T)^3}{12 N^3 M^2} \sum \frac{\Phi_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}^{\mathfrak{i}_1 \mathfrak{i}_2 \mathfrak{i}_3 \mathfrak{i}_4}}{(\omega_1 \omega_2 \omega_3 \omega_4)^2} (\Re e_1) (\Re e_2) (\Re e_3) (\Re e_4) \times \\ \times [1 - 4 e^{i \mathfrak{i}_1 \mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}} + 3 e^{i (\mathfrak{i}_1 + \mathfrak{i}_3) \mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}}] \quad (2.13 \text{ b})$$

Nun können wir nach (2.5) den Ausdruck in der geschweiften Klammer von (2.13 a) als Exponentialfunktion schreiben. Da die Abhängigkeit dieses Ausdrucks von $(\Re e)^2 [1 - e^{i \mathfrak{i} \mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}}]$ dieselbe ist wie in dem quasi-harmonischen Term vor der Klammer, können wir beide Terme zusammenfassen und statt (2.13 a) schreiben

$$\bar{s}_{\mathfrak{h}} = \exp \left[- \frac{\mathfrak{k} T}{N} \sum_{\mathfrak{i} \lambda} \frac{(\Re e)^2}{M \Omega^2} (1 - e^{i \mathfrak{i} \mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}}) \right] \times F \quad (2.14)$$

mit neuen Frequenzen

$$\frac{1}{\Omega^2(\mathfrak{i}, \lambda)} = \frac{1}{\omega^2(\mathfrak{i}, \lambda)} + \frac{\mathfrak{k} T}{2 N \omega^4} \left[\sum_{\substack{\mathfrak{r} \mathfrak{r}' \\ \lambda' \lambda''}} \frac{|\Phi_{\lambda \lambda' \lambda''}^{\mathfrak{i} \mathfrak{r} \mathfrak{r}'}|^2}{\omega'^2 \omega''^2} - \sum_{\mathfrak{r} \lambda'} \frac{\Phi_{\lambda \lambda \lambda'}^{\mathfrak{i} - \mathfrak{i} \mathfrak{r}' - \mathfrak{r}}}{\omega'^2} \right] \quad (2.15 \text{ a})$$

oder

$$\Omega^2(\mathfrak{i}, \lambda) = \omega^2(\mathfrak{i}, \lambda) - \frac{\mathfrak{k} T}{2 N} \left[\sum_{\substack{\mathfrak{r} \mathfrak{r}' \\ \lambda' \lambda''}} \frac{|\Phi_{\lambda \lambda' \lambda''}^{\mathfrak{i} \mathfrak{r} \mathfrak{r}'}|^2}{\omega'^2 \omega''^2} - \sum_{\mathfrak{r} \lambda'} \frac{\Phi_{\lambda \lambda \lambda'}^{\mathfrak{i} - \mathfrak{i} \mathfrak{r}' - \mathfrak{r}}}{\omega'^2} \right]. \quad (2.15 \text{ b})$$

^{*} Da die $\mathfrak{k}$ -Werte diskret sind, ist $\delta_p(\mathfrak{k} + \mathfrak{k}' + \dots)$ nur eine bequemere Schreibweise für das Kronecker-Symbol.

Der Exponentialfaktor in (2.14) hat genau die Form wie der entsprechende Streufaktor $\bar{s}_g$ der harmonischen Theorie, nur daß die harmonischen Frequenzen durch die anharmonischen $\Omega(\mathfrak{k}, \lambda)$ nach (2.15) zu ersetzen sind. Außerdem tritt in (2.14) durch die Anharmonizität ein Faktor F auf, der nicht ohne weiteres zu vernachlässigen ist, der aber andererseits auch nicht formal in eine „harmonische Form“ gebracht werden kann, jedenfalls nicht ohne ziemlich willkürliche und unanschauliche Umformungen. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, daß die durch (2.15) definierten Frequenzen auch vom physikalischen Standpunkt her sinnvoll sind.

3. Die Bedeutung der Frequenzen $\Omega(\mathfrak{k}, \lambda)$

Um die Bedeutung der Frequenzen $\Omega(\mathfrak{k}, \lambda)$ in einfacher Weise zu sehen, diskutieren wir zunächst den Fall der linearen einatomigen Kette mit nächster Nachbarwechselwirkung allein (Federkonstante f , Anharmonizitätskonstanten g, h) (Fig. 1). Die potentielle Energie ist

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} f \sum_n (q^n - q^{n-1})^2 + \frac{1}{6} g \sum_n (q^n - q^{n-1})^3 + \left. \begin{aligned} &+ \frac{1}{24} h \sum_n (q^n - q^{n-1})^4 + \dots, \end{aligned} \right\} \quad (3.1)$$

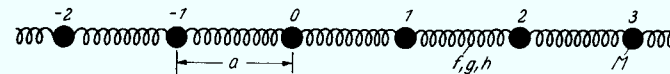


Fig. 1. Lineare Kette mit Massenpunkten (Masse M) an den Orten $0, \pm a, \pm 2a, \dots$ Federkonstante f , Anharmonizitätskonstanten g, h

und die (2.10) bzw. (2.11) entsprechenden Größen sind (a = Abstand nächster Nachbarn)

$$\left. \begin{aligned} \omega^2 &= 4f/M \sin^2 ka/2 \\ \Phi^{kk'k''} &= -i 8g/M^{3/2} \cdot \sin ka/2 \cdot \sin k'a/2 \cdot \sin k''a/2 \times \\ &\quad \times \sum_m (-1)^m \delta(k + k' + k'' - 2\pi m/a) \\ \Phi^{kk'k''k'''} &= 16h/M^2 \cdot \sin ka/2 \cdot \sin k'a/2 \cdot \sin k''a/2 \cdot \sin k'''a/2 \times \\ &\quad \times \sum_m (-1)^m \delta(k + k' + k'' + k''' - 2\pi m/a). \end{aligned} \right\} \quad (3.2)$$

Für die anharmonischen Frequenzen erhalten wir

$$\Omega^2 = 4f/M \left\{ 1 - \frac{kT}{2f^2} (g^2 - hf) \right\} \sin^2 ka/2. \quad (3.3)$$

Nun beziehen sich die K.P. aber auf die mittleren Lagen bei der jeweiligen Temperatur, also auf $a(T)$. Eine Entwicklung um die *harmonischen* mittleren Lagen $\tilde{a}$ (Minimum der potentiellen Energie) liefert (vgl. ⁹)

$$f(a) = \tilde{f} + \tilde{g} \cdot (a - \tilde{a}) \quad \text{mit} \quad \tilde{f} = f(\tilde{a}), \quad \tilde{g} = \left. \frac{df}{da} \right|_{a=\tilde{a}}. \quad (3.4)$$

Die Differenz $a - \tilde{a}$, die thermische Dehnung, ist gegeben durch⁹:

$$a - \tilde{a} = -\tilde{g}/2\tilde{f}^2 \cdot kT. \quad (3.5)$$

Ferner können g und h in (3.3) bei Vernachlässigung höherer Terme durch die auf das Minimum der potentiellen Energie bezogenen Größen ersetzt werden: $g(a) \approx g(\tilde{a}) = \tilde{g}$; $h(a) \approx h(\tilde{a}) = \tilde{h}$.

Mit

$$f(a) = \tilde{f}(1 - kT \cdot \tilde{g}^2/2\tilde{f}^3) \quad (3.6)$$

erhalten wir

$$\Omega^2 = 4\tilde{f}/M \cdot \left\{ 1 - \frac{kT}{2\tilde{f}^3} (2\tilde{g}^2 - \tilde{h}\tilde{f}) \right\} \cdot \sin^2 ka/2. \quad (3.7)$$

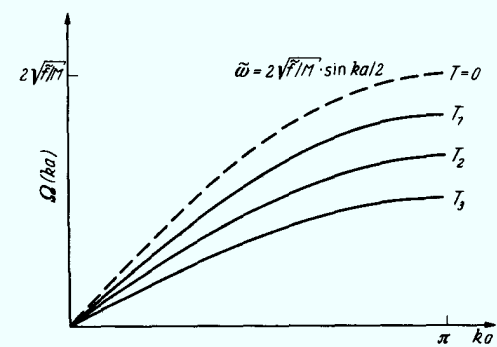


Fig. 2. Verlauf der Dispersionskurve $\Omega(k)$ für verschiedene Temperaturen $T_3 > T_2 > T_1 > 0$

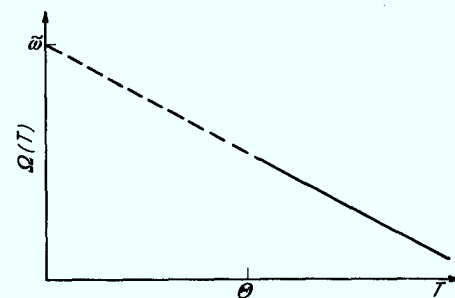


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der Frequenzen $\Omega(T)$ für festes ka bei hohen Temperaturen (ausgezogen) und lineare Extrapolation (gestrichelt)

Die k -Werte sind für die lineare Kette gegeben durch

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{\nu}{N}; \quad N/2 < \nu \leq N/2$$

(vgl. 2, 9). Ebenso wie a hängt also k von der Anharmonizität (und Temperatur) ab; dagegen hängt $ka = 2\pi \nu/N$ nicht davon ab.

Durch (3.7) wird jeder Temperatur eine Dispersionskurve $\Omega(k)$ zugeordnet (Fig. 2). Aus dieser Schar temperaturabhängiger Dispersionskurven erhalten wir die harmonische Dispersionskurve, indem wir für jeweils festes ka den bei hohen Temperaturen (oberhalb der Debye-Temperatur) gemessenen Verlauf $\Omega(T)$ linear auf $T=0$ extrapolieren (Fig. 3). Die resultierende Kurve ist in Fig. 2 gestrichelt.

Dasselbe Ergebnis ergibt sich im dreidimensionalen Fall.

Für jeden Zweig der Dispersionskurven erhalten wir in jeder Richtung von $\mathbf{k}$ eine Schar temperaturabhängiger Kurven, deren lineare Extrapolation auf $T=0$ für festes ka jeweils die harmonische Dispersionskurve liefert.

Ferner interessiert der Quotient Ω/k im Limes $k \rightarrow 0$, da dieser im harmonischen Grenzfall die Schallgeschwindigkeit für elastische Wellen

liefert, die in einfachem Zusammenhang mit den elastischen Konstanten steht. In der harmonischen Theorie ist die Schallgeschwindigkeit temperaturunabhängig.

Aus (3.7) folgt zunächst

$$\lim_{k \rightarrow 0} \Omega^2/k^2 = \tilde{f} a^2/M \{1 - kT/2\tilde{f}^3 (2\tilde{g}^2 - \tilde{h}\tilde{f})\}. \quad (3.8)$$

Um dimensionsmäßig in Übereinstimmung mit den im räumlichen Fall definierten Größen (elastische Konstanten, Dichte) zu kommen, ergänzen wir die lineare Kette durch Parallelschaltung gleicher Ketten zu einem dreidimensionalen „Gitter“ (Fig. 4), wobei zwischen den Ketten keine Wechselwirkung existieren soll, aber entsprechende Atome in allen Ketten immer die gleichen Auslenkungen haben sollen. Die Dichte ϱ ist dann M/a^3 , und man erhält

$$\lim_{k \rightarrow 0} \Omega^2/k^2 = C^{\text{iso}}/\varrho \quad (3.9)$$

mit

$$\begin{aligned} C^{\text{iso}} &= \tilde{f}/a \{1 - kT/2\tilde{f}^3 (2\tilde{g}^2 - \tilde{h}\tilde{f})\} = \\ &= \tilde{f}/\tilde{a} \{1 - kT/2\tilde{f}^3 (2\tilde{g}^2 - \tilde{h}\tilde{f} - \tilde{g}\tilde{f}/\tilde{a})\}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Dabei ist (3.5) benutzt worden. C^{iso} ist genau die an anderer Stelle⁹ abgeleitete *isotherme* elastische Konstante für hohe Temperaturen. Da die Schallgeschwindigkeit w bei Berücksichtigung anharmonischer Effekte aber durch die *adiabatischen* elastischen Konstanten gegeben ist^{9,10},

$$w^2 = C^{\text{ad}}/\varrho, \quad (3.11)$$

gilt hier *nicht mehr* wie in der *harmonischen* Theorie, daß Ω/k für $k \rightarrow 0$ gleich der *adiabatischen* Schallgeschwindigkeit ist.

Wir wollen jetzt zeigen, daß dieses Ergebnis auch für dreidimensionale Gitter gültig ist. Dazu seien nacheinander die drei Terme in (2.15) untersucht.

a) Nach (2.10) ist für kleine $\mathfrak{k}$, da $\Phi_{ij}^{0\mathfrak{h}} = \Phi_i^{0-\mathfrak{h}} \Phi_j^{\mathfrak{h}}$ und $\sum_{\mathfrak{h}} \Phi_{ij}^{0\mathfrak{h}} = 0$ ist (vgl. 2, 5, 9)

$$\begin{aligned} M\omega^2(\mathfrak{k}, \lambda) &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j,r,s} \Phi_{ij}^{0\mathfrak{h}} X_r^{\mathfrak{h}} X_s^{\mathfrak{h}} \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j \cdot \mathbf{k}_r \mathbf{k}_s \\ &= V_s \sum_{i,j,r,s} \hat{C}_{ij,rs}(a) \cdot \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \mathbf{k}_r \mathbf{k}_s, \end{aligned} \quad (3.12)$$

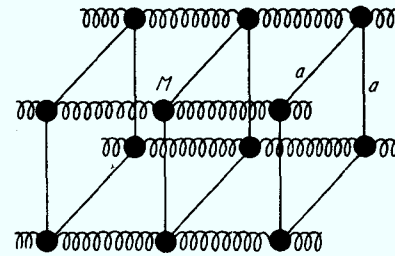


Fig. 4. Modell einer linearen Kette, die durch parallele Anordnung mehrerer Ketten zu einem räumlichen Gebilde ergänzt wurde. Die Verbindung zwischen den entsprechenden Atomen der verschiedenen Ketten denke man sich etwa durch starre Stangen der Länge a hergestellt

wobei wir den durch

$$\hat{C}_{ij,rs}(a) = -\frac{1}{2V_z} \sum_{\mathfrak{h}} \Phi_{ij}^{0\mathfrak{h}} X_r^{\mathfrak{h}} X_s^{\mathfrak{h}} \quad (3.13)$$

definierten Kun-Huang-Tensor eingeführt haben. V_z ist das Volumen einer Elementarzelle. Der Kun-Huang-Tensor hängt hier, da sowohl die $X_r^{\mathfrak{h}}$ wie auch die $\Phi_{ij}^{0\mathfrak{h}}$ und V_z auf die mittleren Lagen bezogen sind, noch von diesen ab.

b) Es folgt für kleine $\mathfrak{k}$ aus (2.11 a), da $\Phi_{ijk}^{\mathfrak{m}\mathfrak{n}\mathfrak{p}} = \Phi_{i-j-k}^{\mathfrak{m}-\mathfrak{p}\mathfrak{n}-\mathfrak{p}0}$ und $\sum_{\mathfrak{m}} \Phi_{ijk}^{\mathfrak{m}\mathfrak{n}\mathfrak{p}} = 0$ ist, mit $\mathfrak{m}-\mathfrak{p}=\mathfrak{g}$, $\mathfrak{n}-\mathfrak{p}=\mathfrak{h}$, d.h. $\mathfrak{R}^{\mathfrak{m}} - \mathfrak{R}^{\mathfrak{p}} = \mathfrak{R}^{\mathfrak{g}}, \dots$

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'\mathfrak{k}''} &= \frac{i}{M^{3/2}} \sum_{\mathfrak{g}\mathfrak{h}} \Phi_{ijk}^{0\mathfrak{h}\mathfrak{g}} X_r^{\mathfrak{g}} e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{R}^{\mathfrak{n}} + i\mathfrak{k}'\mathfrak{R}^{\mathfrak{p}}} e_j' e_k' e_i k_r \\ &= \frac{-i}{M^{3/2}} \sum_{\mathfrak{g}\mathfrak{h}} \Phi_{ijk}^{0\mathfrak{h}\mathfrak{g}} X_r^{\mathfrak{g}} e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}} e_j' e_k' \cdot e_i k_r. \end{aligned} \right\} \quad (3.14)$$

Die letzte Zeile ergibt sich, da nach dem auf S. 409/410 Gesagten $\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'\mathfrak{k}''}$ ein Kronecker-Symbol $\delta_p(\mathfrak{k} + \mathfrak{k}' + \mathfrak{k}'')$ enthält, welches für $\mathfrak{k} \rightarrow 0$ gerade $\mathfrak{k}'' = -\mathfrak{k}'$ liefert.

Bei einer homogenen elastischen Verformung des Gitters gehen die mittleren Lagen $\mathfrak{R}$ über in

$$\mathfrak{R}' = \mathfrak{R} + v \mathfrak{R} \quad \text{bzw.} \quad X_i' = X_i + \sum_r v_{ir} X_r.$$

Der Verformungstensor v_{ir} beschreibt die Änderung der Lagen. Bei einer solchen Verformung ändern sich ebenfalls die Frequenzen $\omega'(\mathfrak{k}', \lambda')$; ihre Änderung läßt sich mit (2.10) schreiben als (alle Ableitungen nach den v_{ir} sind zu nehmen an der Stelle der unverformten mittleren Lagen, d.h. für $v_{ir}=0$)

$$M \frac{\partial \omega'^2}{\partial v_{ir}} = \sum_{jk} \frac{\partial t_{jk}'}{\partial v_{ir}} e_j' e_k' + \sum_{jk} t_{jk}' \frac{\partial e_j' e_k'}{\partial v_{ir}}; \quad \frac{\partial t_{jk}'}{\partial v_{ir}} = \sum_{\mathfrak{h}\mathfrak{g}} \Phi_{ijk}^{0\mathfrak{h}\mathfrak{g}} X_r^{\mathfrak{g}} e^{i\mathfrak{k}\mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}}, \quad (3.15)$$

da $\mathfrak{k}' \mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}$ auch im verformten Zustand dieselbe reine Zahl ist wie im unverformten. Das erste Glied in (3.15) ist genau der in (3.14) auftretende Ausdruck; der zweite Term in (3.15) verschwindet, da er wegen $t_{ik} = t_{kj}$ gleich

$$2 \sum_{jk} t_{jk}' e_j' \frac{\partial e_k'}{\partial v_{ir}} = 2 M \omega'^2 \sum_k e_k' \frac{\partial e_k'}{\partial v_{ir}} = M \omega'^2 \frac{\partial}{\partial v_{ir}} \sum_k e_k'^2 = 0$$

ist ($\sum_k e_k'^2 = 1$ wegen der Normierung der Eigenvektoren). Damit erhalten wir schließlich

$$\lim_{\mathfrak{k} \rightarrow 0} \sum_{\substack{\mathfrak{k}' \\ \lambda' \lambda''}} \frac{|\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'\mathfrak{k}''}|^2}{\omega'^2 \omega''^2} = \frac{1}{M} \sum_{\mathfrak{k}'\lambda'} \frac{\partial \ln \omega'^2}{\partial v_{ir}} \cdot \frac{\partial \ln \omega'^2}{\partial v_{js}} \cdot e_i e_j k_r k_s. \quad (3.16)$$

c) Entsprechend ergibt sich für kleine $\mathfrak{k}$ aus (2.11 b) mit $\mathfrak{p} - \mathfrak{r} = \mathfrak{h}$, $\mathfrak{n} - \mathfrak{r} = \mathfrak{g}$, $\mathfrak{m} - \mathfrak{r} = \mathfrak{g}'$

$$\Phi_{\lambda}^{\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'-\mathfrak{k}'} = \frac{1}{M^2} \sum_{\substack{\mathfrak{g}'\mathfrak{g}\mathfrak{h} \\ ijklrs}} \Phi_{ijkl}^{\mathfrak{g}'\mathfrak{g}\mathfrak{h}0} X_r^{\mathfrak{g}'} X_s^{\mathfrak{g}} e'_k e'_l e^{i\mathfrak{r}\mathfrak{h}} \cdot e_i e_j k_r k_s, \quad (3.17)$$

und da (ganz entsprechend zur 1. Ableitung unter b)

$$M \frac{\partial^2 \omega'^2}{\partial v_{i\mathfrak{r}} \partial v_{js}} = \sum_{\substack{\mathfrak{h}\mathfrak{g}\mathfrak{g}' \\ kl}} \Phi_{ijkl}^{\mathfrak{g}'\mathfrak{g}\mathfrak{h}0} X_r^{\mathfrak{g}'} X_s^{\mathfrak{g}} e'_k e'_l e^{i\mathfrak{r}\mathfrak{h}} + \sum_{kl} \frac{\partial t'_{kl}}{\partial v_{i\mathfrak{r}}} \frac{\partial e'_k e'_l}{\partial v_{js}} \quad (3.18)$$

ist, erhalten wir*

$$\lim_{\mathfrak{k} \rightarrow 0} \sum_{\mathfrak{k}\lambda'} \frac{\Phi_{\lambda}^{\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'-\mathfrak{k}'}}{\omega'^2} = \frac{1}{M} \sum_{\mathfrak{k}\lambda'} \left\{ \frac{\partial^2 \ln \omega'^2}{\partial v_{i\mathfrak{r}} \partial v_{js}} + \frac{\partial \ln \omega'^2}{\partial v_{i\mathfrak{r}}} \frac{\partial \ln \omega'^2}{\partial v_{js}} \right\} e_i e_j k_r k_s. \quad (3.19)$$

Insgesamt ergibt sich dann mit (3. 12, 16, 19) und $M/V_z = \varrho$

$$\lim_{\mathfrak{k} \rightarrow 0} \varrho \Omega^2(\mathfrak{k}, \lambda) = \sum_{ijrs} \left\{ \hat{C}_{ij,rs}(a) + \frac{\mathbf{k}T}{2NV_z} \sum_{\mathfrak{k}\lambda'} \frac{\partial^2 \ln \omega'^2}{\partial v_{i\mathfrak{r}} \partial v_{js}} \right\} e_i e_j k_r k_s. \quad (3.20)$$

Der Ausdruck in der geschweiften Klammer stellt noch nicht genau die elastischen Konstanten dar, denn er hat noch nicht die richtigen Symmetrien. Aus (3.13) folgt

$$\begin{aligned} 2NV_z \hat{C}_{ij,rs}(a) &= - \sum_{\mathfrak{m}, \mathfrak{n}} \Phi_{ij}^{\mathfrak{m}\mathfrak{n}} (X_r^{\mathfrak{n}} - X_r^{\mathfrak{m}}) (X_s^{\mathfrak{n}} - X_s^{\mathfrak{m}}) \\ &= \sum_{\mathfrak{m}, \mathfrak{n}} \Phi_{ij}^{\mathfrak{m}\mathfrak{n}} (X_r^{\mathfrak{m}} X_s^{\mathfrak{n}} + X_s^{\mathfrak{m}} X_r^{\mathfrak{n}}) = \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial v_{i\mathfrak{r}} \partial v_{js}} \Big|_a + \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial v_{is} \partial v_{jr}} \Big|_a, \end{aligned}$$

da $\sum_{\mathfrak{m}} \Phi_{ij}^{\mathfrak{m}\mathfrak{n}} = 0$ ist (vgl. 2.5.11). Somit wird

$$\lim_{\mathfrak{k} \rightarrow 0} \varrho \Omega^2(\mathfrak{k}, \lambda) = \frac{1}{NV_z} \sum_{ijrs} \left\{ \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial v_{i\mathfrak{r}} \partial v_{js}} + \frac{1}{2} \mathbf{k}T \sum_{\mathfrak{k}\lambda'} \frac{\partial^2 \ln \omega'^2}{\partial v_{i\mathfrak{r}} \partial v_{js}} \right\} e_i e_j k_r k_s. \quad (3.21)$$

An anderer Stelle^{8, 9, 12} ist in ganz allgemeiner Weise für die *isothermen* elastischen Konstanten bei hohen Temperaturen der Ausdruck

$$NV_z C_{ir,js}^{\text{iso}} = \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial \mathcal{V}_{i\mathfrak{r}} \partial \mathcal{V}_{js}} \Big|_a + \frac{1}{2} \sum_{\mathfrak{k}\lambda} \frac{\partial^2 \ln \omega^2}{\partial \mathcal{V}_{i\mathfrak{r}} \partial \mathcal{V}_{js}} \cdot \mathbf{k}T \quad (3.22)$$

* Der zweite Term in (3.18) wird im folgenden vernachlässigt, obwohl er im allgemeinen von Null verschiedene Beiträge liefert. Man kann sich aber an einem einfachen Beispiel (z. B. zweidimensionales Gitter) klarmachen, daß diese Beiträge sehr klein sind (nur einige % von dem ersten Term). Mit dieser Einschränkung sind die im folgenden gemachten Aussagen gültig. Der Beitrag des zweiten Terms verschwindet bei zwei speziellen Modellen: 1. Zentralkräfte nur zwischen nächsten Nachbarn, 2. alle Zweige der Gitterschwingungen werden durch einen mittleren Zweig ersetzt, d. h. ω hängt nicht von λ ab (eine Art Debye-Modell).

¹¹ HUANG, K.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **203**, 178 (1950); vgl. auch LEIBFRIED, G., u. W. LUDWIG: Z. Physik **160**, 80 (1960).

¹² BORN, M.: Proc. Cambridge Phil. Soc. **39**, 100 (1943).

hergeleitet worden, wobei der Tensor der (symmetrischen) endlichen Verzerrungen $\mathcal{V}_{ir}$ mit dem der Verformungen v_{ir} durch

$$2 \mathcal{V}_{ir} = v_{ir} + v_{ri} + \sum_k v_{ki} v_{kr}$$

verknüpft ist. Bei Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingung

$$\left. \frac{\partial \Phi_0}{\partial \mathcal{V}_{ir}} \right|_a + \frac{1}{2} \mathbf{k} T \sum_{\mathfrak{r}\lambda} \frac{\partial \ln \omega^2}{\partial \mathcal{V}_{ir}} = 0 \quad (3.23)$$

stimmt der Ausdruck in (3.21) dann gerade mit (3.22) überein^{8,9}. Wir haben also

$$\lim_{\mathfrak{k} \rightarrow 0} \varrho \Omega^2(\mathfrak{k}, \lambda) = \sum_{ijrs} C_{irs}^{\text{iso}} \cdot \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \cdot k_r k_s, \quad (3.24)$$

was formal genau mit der entsprechenden Beziehung der harmonischen Theorie übereinstimmt. Damit ist auch gewährleistet, daß der Einführung dieser Frequenzen $\Omega(\mathfrak{k}, \lambda)$ im vorigen Abschnitt eine vernünftige Bedeutung zukommt. Hier stehen an Stelle der in der harmonischen Näherung temperaturunabhängigen elastischen Konstanten die *isothermen* elastischen Konstanten. Da die Schallgeschwindigkeiten im räumlichen Fall ebenso wie bei der linearen Kette durch die *adiabatischen* elastischen Konstanten bestimmt sind^{9,10}, liefert $\Omega(\mathfrak{k}, \lambda)$ für $\mathfrak{k} \rightarrow 0$ *nicht* die Schallgeschwindigkeiten.

4. Diskussion

Es soll nun versucht werden herauszupräparieren, was bei der thermischen Röntgenstreuung gemessen wird, bzw. wie man zu Aussagen über die K.P. gelangen kann. Zunächst betrachten wir den Exponentialfaktor in (2.14) und lassen den Korrekturfaktor F außer acht. Dann haben wir einen Ausdruck, der formal wie in der harmonischen Näherung gebildet ist, nur hängen die Frequenzen jetzt nach (2.15) von der Temperatur ab. Für die Intensität haben wir dann

$$I = N \sum_{\mathfrak{h}} f^2 e^{i \mathfrak{R} \mathfrak{H}^{\mathfrak{h}}} \cdot \exp \left[- \frac{\mathbf{k} T}{N} \sum_{\mathfrak{r}\lambda} \frac{(\mathfrak{R} \mathbf{e})^2}{M \Omega^2} (1 - e^{i \mathfrak{k} \mathfrak{r} \mathfrak{H}^{\mathfrak{h}}}) \right]. \quad (4.1)$$

Dieser Term ist experimentell schwierig zu diskutieren. Es ist zweckmäßig, ihn wie in der harmonischen Näherung (1.6) nach Phononen-Prozessen zu entwickeln (vgl. ^{3,4,6}):

$$I = N f^2 \exp \left[- \frac{\mathbf{k} T}{N} \sum_{\mathfrak{r}\lambda} \frac{(\mathfrak{R} \mathbf{e})^2}{M \Omega^2} \right] \times \left\{ N \delta_p(a \mathfrak{R}) + \mathbf{k} T \sum_{\mathfrak{r}\lambda} \frac{(\mathfrak{R} \mathbf{e})^2}{M \Omega^2} \delta_p(a \mathfrak{R} + a \mathfrak{k}) + \dots \right\}. \quad (4.2)$$

Der Faktor vor der geschweiften Klammer ist der Debye-Waller-Faktor, der jetzt auch von der Anharmonizität abhängt. Wären nun alle Mehr-Phononen-Prozesse sowie die Abweichung des Faktors F von Eins klein verglichen mit der Ein-Phonon-Streuung, so könnte man aus (4.2) die Dispersionskurven $\Omega(T)$ als Funktionen der Temperatur ermitteln, indem man die Intensität der Röntgenstrahlen zwischen den Laue-Punkten ausmißt. Die Temperaturabhängigkeit der Ein-Phonon-Prozesse ist (abgesehen vom Debye-Waller-Faktor) qualitativ in Fig. 5 dargestellt. Harmonisch steigt die Intensität linear mit T an, die anharmonischen Terme geben einen in T quadratischen Beitrag.

Bei der Auftragung in Fig. 5 muß man (z. B. für kubische Kristalle) entweder

1. $\mathfrak{f}a$, bzw. $\mathfrak{R}a$ wegen der δ_p -Funktion in (4.2), konstant lassen. Dieses Produkt hängt nach S. 412 bzw. 414 nicht mehr von der Anharmonizität ab. Oder man hält
2. $\mathfrak{f}$ bzw. $\mathfrak{R}$ konstant; dann muß man die thermische Ausdehnung $a(T)$ noch berücksichtigen, die ebenfalls proportional zu T ist. Qualitativ wird Fig. 5 dadurch nicht geändert.

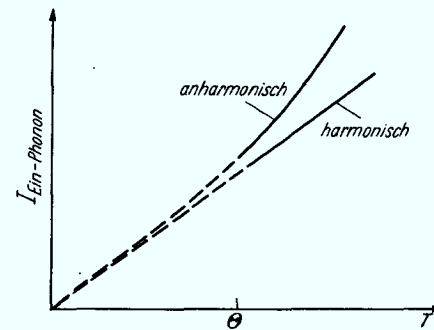


Fig. 5. Intensität der Ein-Phonon-Streuung nach (4.2) als Funktion der Temperatur

Dieser zweite Fall dürfte für die Auswertung der Experimente der günstigere sein. Wir kommen darauf etwas weiter unten zurück.

Wenn man die Zwei-Phononen-Prozesse (und höhere sowie den Faktor F) vernachlässigen könnte, wäre diese Bestimmung von $\Omega(\mathfrak{f}, \lambda)$ wieder ein relativ einfaches Verfahren. Durch Wahl einer entsprechend großen Wellenlänge λ für das Röntgenlicht kann man im Prinzip den Beitrag der Zwei-Phononen-Prozesse und auch von F gegenüber dem der Ein-Phonon-Prozesse beliebig klein machen, doch wird dann gleichzeitig auch die Intensität der Ein-Phonon-Prozesse immer kleiner. Praktisch arbeitet man mit Röntgen-Wellenlängen in der Größenordnung der Gitterkonstanten. Dabei stellt sich dann leider heraus, daß der Beitrag zur Intensität durch die Zwei-Phononen-Prozesse bis zu 50% betragen kann^{3,4}. Dieser Anteil muß jeweils durch Rechnung ermittelt und abgezogen werden (vgl. dazu die Rechnungen von C.B. WALKER³). Auch die Drei-Phononen-Prozesse können bis zu 5% Korrekturen liefern.

Um die Größenordnung des anharmonischen Effekts abschätzen zu können, vergleichen wir den anharmonischen Beitrag zu den Ein-Phonon-Prozessen (also die Korrektur in Ω), mit den harmonischen Zwei-Phononen-Prozessen. Beide Terme gehen mit T^2 . Bei diesem Vergleich

machen wir einige Näherungen. Wir vernachlässigen die Dispersion in den harmonischen Frequenzen $\tilde{\omega}(\mathfrak{k}, \lambda)$ und mitteln über alle Polarisationsrichtungen λ der Phononen. Nach einigen Umformungen erhalten wir näherungsweise für den anharmonischen Beitrag zum Ein-Phonon-Prozeß

$$\frac{2\gamma^2}{a^2} \quad \text{verglichen mit} \quad \frac{1}{A^2} \quad (4.3)$$

für die harmonische Zwei-Phononen-Streuung. γ ist die Grüneisen-Konstante (für kubische Kristalle), a die Gitterkonstante, A die Röntgenwellenlänge. Wegen der Näherungen gilt (4.3) natürlich nur „im Mittel“, d. h. es kann für ganz *bestimmte* einzelne Prozesse durchaus vorkommen, daß die Zwei-Phononen-Streuung größer ist als die anharmonische Korrektur. Im Mittel sollte der Vergleich aber etwa die richtigen Verhältnisse beschreiben. Da $\gamma \approx 2$ ist, so ist $8/a^2$ mit $1/A^2$ zu vergleichen, wobei in praktischen Fällen $A \approx a$ ist. Die anharmonische Korrektur zu den Ein-Phonon-Prozessen sollte etwas größer sein als die von den Zwei-Phononen-Prozessen herrührenden Korrekturen. Im Prinzip kann selbstverständlich durch Wahl des A auch erreicht werden, daß die Verhältnisse umgekehrt liegen.

Dieselben Größenordnungen ergeben sich bei einem Vergleich des anharmonischen Beitrags zu den Zwei-Phononen-Prozessen mit den harmonischen Drei-Phononen-Prozessen etc.

Um die temperaturabhängigen Dispersionskurven $\Omega(\mathfrak{k}, \lambda)$ zu ermitteln, könnte man daher, solange man nur den Ausdruck der rechten Seite von (4.2) betrachtet, wie bisher vorgehen. Von der gemessenen Intensitätsverteilung wird die Zwei-Phonon-Streuung nach dem Verfahren von C.B. WALKER³ und pauschal auch die Drei-Phononen-Streuung⁴ abgezogen*.

Die kleinen Anharmonizitätskorrekturen in der Zwei-Phononen-Streuung kann man näherungsweise berücksichtigen, indem man für die Temperaturabhängigkeit der $\Omega(\mathfrak{k}, \lambda)$ dieselbe wie die der isothermen elastischen Konstanten annimmt. Aus der übrigbleibenden Ein-Phonon-Streuung erhielte man dann die Dispersionskurven $\Omega(\mathfrak{k}, \lambda)$ für eine bestimmte Temperatur T_1 (Fig. 2). Wenn man die Intensität bei verschiedenen Temperaturen (oberhalb der Debye-Temperatur) messen würde, erhielte man eine Schar temperaturabhängiger Dispersionskurven, aus deren linearer Extrapolation die *harmonische Dispersionskurve* folgen würde.

Dabei haben wir aber den anharmonischen Korrekturfaktor F in (2.14) nicht berücksichtigt. Leider ist es so, daß er, zumindest der erste von Eins verschiedene Term in (2.13 b), nicht vernachlässigt werden kann. Durch eine Größenordnungsbetrachtung ähnlich der, die zu (4.3)

* Natürlich muß vorher die Compton-Streuung berücksichtigt worden sein.

geführt hat, erkennen wir, daß dieser Term für $A \approx a$ etwas kleiner ist als der Anteil der harmonischen Zwei-Phononen-Prozesse. Um zu guten Ergebnissen für $\mathcal{Q}(\mathfrak{k}, \lambda)$ zu gelangen, muß dieser Term also relativ genau berechnet werden, etwa so, wie C. B. WALKER³ die Zwei-Phononen-Streuung berücksichtigt hat. Dazu ist aber großer numerischer Aufwand erforderlich. Die Größe der Anharmonizitätskonstanten $\Phi_{\lambda\lambda'}^{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}$ bzw. Φ_{ijk}^{mnp} kann, wenigstens näherungsweise, aus der thermischen Dehnung entnommen werden.

Für die drei letzten Terme in (2.13 b) genügt es dagegen, wenn sie ziemlich pauschal berücksichtigt werden, etwa so wie die Drei-Phononen-Prozesse, da sie etwa von derselben Größenordnung sind (für $a \approx A$).

Alle bisherigen Experimente sind nach (4.2), ohne Berücksichtigung des Faktors F ausgewertet worden. Da der erste von Eins verschiedene Term in F aber, jedenfalls für $A \approx a$, von derselben Größe ist wie der Unterschied zwischen $\mathcal{Q}$ und $\tilde{\omega}$, sind die nach (4.2) erhaltenen Ergebnisse mit einer entsprechenden Ungenauigkeit behaftet.

An dieser Stelle sei nochmals auf die zwei Näherungen hingewiesen, die bei der Ableitung von $\tilde{s}_\mathfrak{g}$ [Gl. (2.14)] gemacht wurden, nämlich

1. Abbrechen der potentiellen Energie (1.2) nach dem Φ_4 -Glieder,
2. Berücksichtigung von Gliedern, die höchstens quadratisch in Φ_3 bzw. linear in Φ_4 sind.

Die nächsthöheren Glieder, sowohl unter 1. als auch unter 2., würden Effekte gleicher Größe und gleicher Temperaturabhängigkeit liefern. Es läßt sich abschätzen, daß der Korrekturbeitrag dieser Glieder zum Ein-Phonon-Prozeß etwa von der Größe der harmonischen Drei-Phonon-Prozesse sein würde (für $A \approx a$) und die gleiche Temperaturabhängigkeit haben würde. Da man von diesen höheren anharmonischen Gliedern aber, z. B. bei elastischen Konstanten etc., nichts bemerkt, solange man nicht in unmittelbare Nähe der Schmelztemperatur kommt, würde das bedeuten, daß man auch die Drei-Phononen-Prozesse vernachlässigen können müßte.

Wir schlagen deshalb folgendes Verfahren zur Auswertung der gemessenen thermischen Röntgenstreuung vor: Man ermittelt in der üblichen Weise die Intensitätsverteilung* zwischen den Laue-Punkten für verschiedene Temperaturen (oberhalb der Debye-Temperatur) und dividiert die so erhaltene Verteilung durch den Debye-Waller-Faktor $\exp\left\{-\frac{kT}{N} \sum \frac{(\mathfrak{R}e)^2}{M\Omega^2}\right\}$. Letzterer kann mit hinreichender Genauigkeit berechnet werden (vgl. unten). Den Rest [d. h. also die Ein-, Zwei-, . . . Phononen-Prozesse mit dem anharmonischen $\mathcal{Q}(\mathfrak{k}, \lambda)$ und dem Faktor F] dividiert man durch die Temperatur T und trägt das Ergebnis für festes

* Natürlich nach Abzug der Compton-Streuung und Berücksichtigung aller Faktoren, die in (2.1) weggelassen wurden.

$\mathfrak{f}a = \Re a$ als Funktion von T auf (Fig. 6). Liegen dann die Punkte annähernd auf einer Geraden, so können Drei-Phononen-Prozesse und andere Beiträge derselben Temperaturabhängigkeit vernachlässigt werden. Denn die letzteren sind in der skizzierten Auftragung proportional zu T^2 . Liegen die Punkte nicht auf einer Geraden, müssen diese Terme berücksichtigt werden. Im Rahmen der experimentellen und auch theoretischen Genauigkeit sollte dieses Verfahren ausreichend sein. Durch Extrapolation des Temperaturverlaufs auf $T = 0$ erhält man dann den Anteil der *harmonischen Ein-Phonon-Prozesse* (Fig. 6), aus dem man dann in der

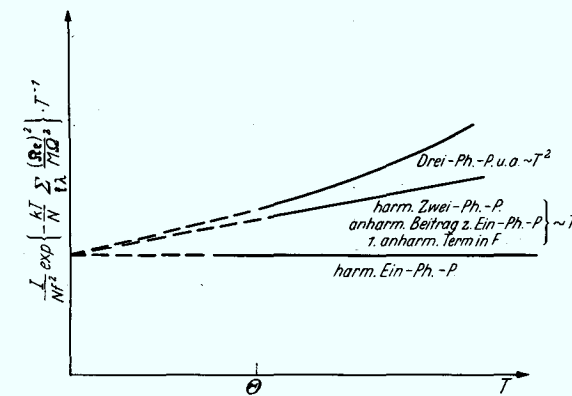


Fig. 6. Vergleich der Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Beiträge zur thermischen Röntgenstreuung: Ein-, Zwei-, Drei-Phononen-Prozesse, anharmonische Beiträge und Korrekturen etc.

üblichen Weise leicht die *harmonischen* Dispersionskurven und damit die K.P. zweiter Ordnung ermitteln kann.

Man kann aber genau so gut eine Auftragung wählen, in der man $\Re$ konstant läßt. Dann gibt es zusätzliche Beiträge der thermischen Ausdehnung $a(T)$ zu den in T linearen und quadratischen Termen der Fig. 6, die aber den extrapolierten Wert nicht beeinflussen.

Schwieriger ist die Bestimmung der *temperaturabhängigen* Dispersionskurven $\Omega(\Re, \lambda)$. Um sie zu erhalten, muß man viele andere Beiträge abziehen, was relativ ungenau sein dürfte. Nur wenn sich herausstellen sollte, daß man die in T quadratischen Beiträge nach Fig. 6 vernachlässigen kann, könnte man vermutlich zuverlässige Aussagen erhalten.

Zum Schluß sei noch eine Bemerkung über den Debye-Waller-Faktor

$$\exp \left\{ -\frac{kT}{N} \sum_{\mathfrak{f}\lambda} \frac{(\Re e)^2}{M\Omega^2} \right\} = \exp \left\{ -\frac{3\hbar^2 K^2}{Mk} \cdot \frac{T}{\Theta_{DW}^2} \right\}. \quad (4.4)$$

gemacht. Die rechte Seite von (4.4) erhält man, wenn man das Debye'sche Spektrum für die Gitterschwingungen zugrundelegt, wie es bei der

Diskussion dieses Faktors im allgemeinen geschieht (vgl. ^{6,13}). Experimentell läßt sich der Debye-Waller-Faktor z. B. aus der diffusen thermischen Röntgenstreuung ermitteln¹⁴, woraus man die Debye-Temperatur Θ_{DW} bestimmen kann. Auch dieser Faktor, d. h. Θ_{DW} , hängt über die $Q(\mathbf{k}, \lambda)$ von der Anharmonizität ab. Drückt man Θ_{DW} in der üblichen Weise durch die elastischen Konstanten aus, so muß man nach den in Abschnitt 2 angestellten Betrachtungen die *isothermen* elastischen Konstanten zu der jeweiligen Temperatur benutzen. Man kann also schreiben (für hohe Temperaturen)

$$\Theta_{\text{DW}} = \tilde{\Theta} \{1 - B \mathbf{k} T\}. \quad (4.5)$$

$\tilde{\Theta}$ ist die harmonische Debye-Temperatur; die Größe B hängt davon ab, wie man Θ_{DW} aus den elastischen Konstanten ermittelt. Für ein *isotropes* Kristallmodell ist z. B.

$$\frac{1}{\Theta_{\text{DW}}} = \frac{\mathbf{k}^2}{3\hbar^2} \left(\frac{M}{6\pi^2} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \varrho^{\frac{1}{3}} \left(\frac{1}{c_{11}} + \frac{2}{c_{44}} \right); \quad \varrho = \text{Dichte} \quad (4.6a)$$

und damit

$$2B\mathbf{k} = \frac{1}{3} \frac{d \ln \varrho}{dT} - \frac{1}{c_{44} + 2c_{11}} \left\{ c_{44} \frac{d \ln c_{11}}{dT} + 2c_{11} \frac{d \ln c_{44}}{dT} \right\} \quad (4.6b)$$

mit isothermen elastischen Konstanten c_{44} und c_{11} . Im allgemeinen ist $d \ln c_{\alpha\beta}/dT < 0$ und dem Betrage nach groß gegen $d \ln \varrho/dT$, so daß B positiv ist.

Der harmonische Wert $\tilde{\Theta}$ stimmt nicht überein mit dem Wert, den man erhält, wenn man für $c_{\alpha\beta}$ die bei $T=0$ gemessenen (isothermen) elastischen Konstanten einsetzt. Denn für $T \rightarrow 0$ ist $\mathbf{k}T$ in (4.5) durch die Nullpunktsenergie zu ersetzen, wodurch Differenzen zwischen $\Theta_{\text{DW}}(0)$ und $\tilde{\Theta}$ resultieren.

Wesentlicher sind die Unterschiede, die bei einem Vergleich von (4.5) mit der aus der spezifischen Wärme für $T \rightarrow 0$ ermittelten Debye-Temperatur auftreten. Um den Vergleich durchzuführen, muß man natürlich erst das durch (4.6a) definierte Θ_{DW} auf das die spezifische Wärme bestimmende umrechnen*. Dann zeigt sich aber, daß weder das so umgerechnete $\tilde{\Theta}$ noch das $\Theta_{\text{DW}}(0)$ mit der aus der spezifischen Wärme für

* Beide Werte unterscheiden sich durch die Art der Mittelung. Für das Θ der spezifischen Wärme gilt, wenn man die harmonische Näherung zugrunde legt, z. B. für isotropes Material

$$\frac{1}{\Theta^3} = \frac{M\mathbf{k}^3}{18\pi^2\hbar^3} \varrho^{\frac{1}{3}} \left\{ \left(\frac{1}{c_{11}} \right)^{\frac{2}{3}} + 2 \left(\frac{1}{c_{44}} \right)^{\frac{2}{3}} \right\}.$$

¹³ DEBYE, P.: Verh. dtsh. phys. Ges. **15**, 678, 738, 857 (1913). — Ann. Phys. **43**, 49 (1914). — WALLER, I.: Theoretische Studien zur Interferenz und Dispersionstheorie der Röntgenstrahlen. Uppsala 1925.

¹⁴ PASKIN, A.: Acta crystallogr. **11**, 165 (1958); **12**, 190 (1959).

$T \rightarrow 0$ ermittelten Debye-Temperatur übereinstimmen. Für eine genauere Diskussion müssen wir auf andere Arbeiten verweisen^{8,9}. Um numerische Aussagen zu machen, stehen uns nicht genügend experimentelle Daten zur Verfügung.

Experimentell läßt sich $\tilde{\Theta}$ bestimmen, indem man Θ_{DW} bei verschiedenen Temperaturen ($> \Theta_{\text{DW}}$) aus der diffusen Röntgenstreuung ermittelt und linear auf $T = 0$ extrapoliert.

Herrn Professor Dr. G. LEIBFRIED danken wir für anregende und fördernde Diskussionen.

5. Anhang

Den quasiharmonischen Mittelwert von

$$S = \exp \left\{ i \sum_{\mathbf{g}l} K_l^{\mathbf{g}} q_l^{\mathbf{g}} \right\} \quad (5.1)$$

erhalten wir in derselben Weise, in der der Mittelwert von $S = \exp \{ i \Re (q^{\mathbf{g}} - q^0) \}$ berechnet wird, indem man Normalkoordinaten einführt, die das System der Oszillatoren in der quasiharmonischen Näherung entkoppeln. Die Rechnung ist in vielen Darstellungen publiziert^{1,6,7} und soll hier nicht diskutiert werden. Es resultiert

$$\overline{S^{qh}} = \exp \left\{ - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{g}l} K_l^{\mathbf{g}} K_l^{\mathbf{g}'} \overline{q_l^{\mathbf{g}} q_l^{\mathbf{g}'}} \right\} = \exp \left\{ - \frac{\mathbf{k}T}{2N} \sum_{\mathbf{l}\lambda} \sum_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} \frac{(\Re^{\mathbf{g}} e) (\Re^{\mathbf{g}'} e)}{M \omega^2(\mathbf{l}, \lambda)} e^{i \mathbf{l} \Re^{\mathbf{g}} \mathbf{g}'} \right\} \quad (5.2)$$

mit $\Re^{\mathbf{g}\mathbf{g}'} = \Re^{\mathbf{g}} - \Re^{\mathbf{g}'}$.

Durch zweimalige Ableitung nach $i K_i^{\mathbf{m}}$ und $i K_j^{\mathbf{n}}$ folgt daraus

$$\overline{q_i^{\mathbf{m}} q_j^{\mathbf{n}}} S = \frac{\mathbf{k}T}{N} \sum_{\mathbf{l}\lambda} \frac{e_i e_j}{M \omega^2} e^{i \mathbf{l} \Re^{\mathbf{m}\mathbf{n}}} \cdot \overline{S} - \left(\frac{\mathbf{k}T}{N} \right)^2 \sum_{\mathbf{l}\lambda'} \sum_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} \frac{(\Re^{\mathbf{g}} e) (\Re^{\mathbf{g}'} e')}{(M \omega \omega')^2} e_i e_j \times \left. \begin{aligned} & \times e^{i \mathbf{l} \Re^{\mathbf{m}} \mathbf{g} + i \mathbf{l}' \Re^{\mathbf{n}} \mathbf{g}'} \cdot \overline{S} \end{aligned} \right\} \quad (5.3 \text{ a})$$

oder mit (1.2a) und (2.10)

$$\overline{\Phi_2 S} = \overline{\Phi_2} \cdot \overline{S} - \frac{1}{2} \frac{(\mathbf{k}T)^2}{N} \sum_{\mathbf{l}\lambda} \sum_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} \frac{(\Re^{\mathbf{g}} e) (\Re^{\mathbf{g}'} e')}{M \omega^2} e^{i \mathbf{l} \Re^{\mathbf{g}} \mathbf{g}'} \cdot \overline{S}, \quad (5.3 \text{ b})$$

wobei (2.12) benutzt wurde und $\overline{\Phi_2} = \frac{3}{2} N k T$ ist.

Ganz entsprechend folgt mit (2.11) und (2.12)

$$\overline{\Phi_3 S} = \frac{i(\mathbf{k}T)^3}{6N^2 M^{3/2}} \sum_{\substack{\mathbf{l}\mathbf{l}'\mathbf{l}'' \\ \lambda\lambda'\lambda''}} \frac{\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'\mathbf{l}''}}{(\omega \omega' \omega'')^2} \sum_{\mathbf{g}\mathbf{g}'\mathbf{g}''} (\Re^{\mathbf{g}} e) (\Re^{\mathbf{g}'} e') (\Re^{\mathbf{g}''} e'') e^{i \mathbf{l} \Re^{\mathbf{g}} + i \mathbf{l}' \Re^{\mathbf{g}'} + i \mathbf{l}'' \Re^{\mathbf{g}''}} \overline{S}, \quad (5.4)$$

$$\left. \begin{aligned} \overline{\Phi_4 S} = \overline{\Phi_4} \cdot \overline{S} - \overline{S} \frac{(\mathbf{k}T)^3}{4N^2 M} \sum_{\substack{\mathbf{l}\mathbf{l}' \\ \lambda\lambda'\lambda''}} \frac{\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\mathbf{l}-\mathbf{l}'\mathbf{l}''}}{(\omega \omega' \omega'')^2} \sum_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} (\Re^{\mathbf{g}} e) (\Re^{\mathbf{g}'} e'') e^{i \mathbf{l} \Re^{\mathbf{g}} \mathbf{g}'} + \\ + \overline{S} \frac{(\mathbf{k}T)^4}{24N^3 M^2} \sum_{\text{alle } \mathbf{l}\lambda} \frac{\Phi_{\lambda_1\lambda_2\lambda_3\lambda_4}^{\mathbf{l}_1\mathbf{l}_2\mathbf{l}_3\mathbf{l}_4}}{(\omega_1 \omega_2 \omega_3 \omega_4)^2} \sum_{\text{alle } \mathbf{g}} (\Re^{\mathbf{g}_1} e_1) (\Re^{\mathbf{g}_2} e_2) (\Re^{\mathbf{g}_3} e_3) (\Re^{\mathbf{g}_4} e_4) \times \\ \times e^{i \mathbf{l}_1 \Re^{\mathbf{g}_1} + i \mathbf{l}_2 \Re^{\mathbf{g}_2} + i \mathbf{l}_3 \Re^{\mathbf{g}_3} + i \mathbf{l}_4 \Re^{\mathbf{g}_4}} \end{aligned} \right\} \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned}
 \overline{\Phi_3^2} S = \overline{\Phi_3^2} \cdot \bar{S} - \bar{S} \frac{(kT)^4}{2N^2 M} \sum_{\substack{\mathfrak{f} \mathfrak{f}' \mathfrak{f}'' \\ \lambda \lambda' \lambda'' \lambda'''}} \frac{|\Phi_{\lambda \lambda' \lambda''}^{\mathfrak{f} \mathfrak{f}' \mathfrak{f}''} \cdot \Phi_{\lambda''' \lambda' \lambda''}^{\mathfrak{f} \mathfrak{f}' \mathfrak{f}''}|}{(\omega \omega' \omega'' \omega''')^2} \sum_{\mathfrak{g} \mathfrak{g}'} (\Re^{\mathfrak{g}} e) (\Re^{\mathfrak{g}'} e''') e^{i \mathfrak{f} \mathfrak{g} \mathfrak{g}'} + \\
 + \bar{S} \frac{(kT)^5}{4 N^3 M^2} \sum_{\text{alle } \mathfrak{f} \lambda} \frac{\Phi_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}^{\mathfrak{f}_1 \mathfrak{f}_2 \mathfrak{f}_3} \Phi_{\lambda_4 \lambda_5 \lambda_6}^{\mathfrak{f}_4 \mathfrak{f}_5 \mathfrak{f}_6}}{(\omega_1 \omega_2 \omega_3 \omega_4 \omega_5 \omega_6)^2} \sum_{\text{alle } \mathfrak{g}} (\Re^{\mathfrak{g}_1} e_1) (\Re^{\mathfrak{g}_2} e_2) (\Re^{\mathfrak{g}_3} e_3) (\Re^{\mathfrak{g}_4} e_4) \times \\
 \times e^{-i \mathfrak{f}_1 \mathfrak{g}_1 \mathfrak{g}_2 + i \mathfrak{f}_2 \mathfrak{g}_2 \mathfrak{g}_3 + i \mathfrak{f}_3 \mathfrak{g}_3 \mathfrak{g}_4} - \\
 - \bar{S} \left[\frac{(kT)^3}{6 N^2 M^{3/2}} \sum_{\substack{\mathfrak{f} \mathfrak{f}' \mathfrak{f}'' \\ \lambda \lambda' \lambda}} \frac{\Phi_{\lambda \lambda' \lambda}^{\mathfrak{f} \mathfrak{f}' \mathfrak{f}''}}{(\omega \omega' \omega'')^2} \times \right. \\
 \left. \times \sum_{\text{alle } \mathfrak{g}, \mathfrak{g}', \mathfrak{g}''} (\Re^{\mathfrak{g}} e) (\Re^{\mathfrak{g}'} e') (\Re^{\mathfrak{g}''} e'') e^{i \mathfrak{f} \mathfrak{g} \mathfrak{g} + i \mathfrak{f}' \mathfrak{g}' \mathfrak{g}'' + i \mathfrak{f}'' \mathfrak{g} \mathfrak{g}''} \right]^2. \quad (5.6)
 \end{aligned}$$

$\overline{\Phi_4}$ und $\overline{\Phi_3^2}$ sind, wie schon in Abschnitt 2 ausgeführt, dadurch definiert, daß nach Durchführung der Rechnung

$$\Re^{\mathfrak{g}} = 0 \quad \text{für alle } \mathfrak{g}$$

gesetzt wird. Insbesondere sehen wir sofort, daß alle ungeraden Potenzen von $q_i^{\mathfrak{m}}$, also $q_i^{\mathfrak{m}}, q_i^{\mathfrak{m}} q_j^{\mathfrak{n}} q_k^{\mathfrak{p}}, \dots$ bei der Mittelung verschwinden.

In (2.6) heben sich das erste Glied von (5.5) und von (5.6) jeweils heraus. Der Rest liefert dann nach einer etwas längeren, aber einfachen Umformung unter Berücksichtigung von

$$\Re^{\mathfrak{h}} = \Re, \quad \Re^0 = -\Re; \quad \Re^{\mathfrak{g}} = 0 \quad \text{für alle } \mathfrak{g} \neq \mathfrak{h}, 0$$

gerade (2.13). Wir wollen die Rechnung im einzelnen hier nicht angeben. Die in (5.5) und (5.6) jeweils im zweiten Term auftretenden Glieder mit $\lambda'' \neq \lambda$ bzw. $\lambda''' \neq \lambda$ sind von höherer Ordnung in den Anharmonizitätsparametern und wurden daher bei der weiteren Rechnung fortgelassen.