

Institut für Reaktorwerkstoffe
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
des Landes Nordrhein-Westfalen

Zur Adiabatie der Schallausbreitung
in Kristallen

von

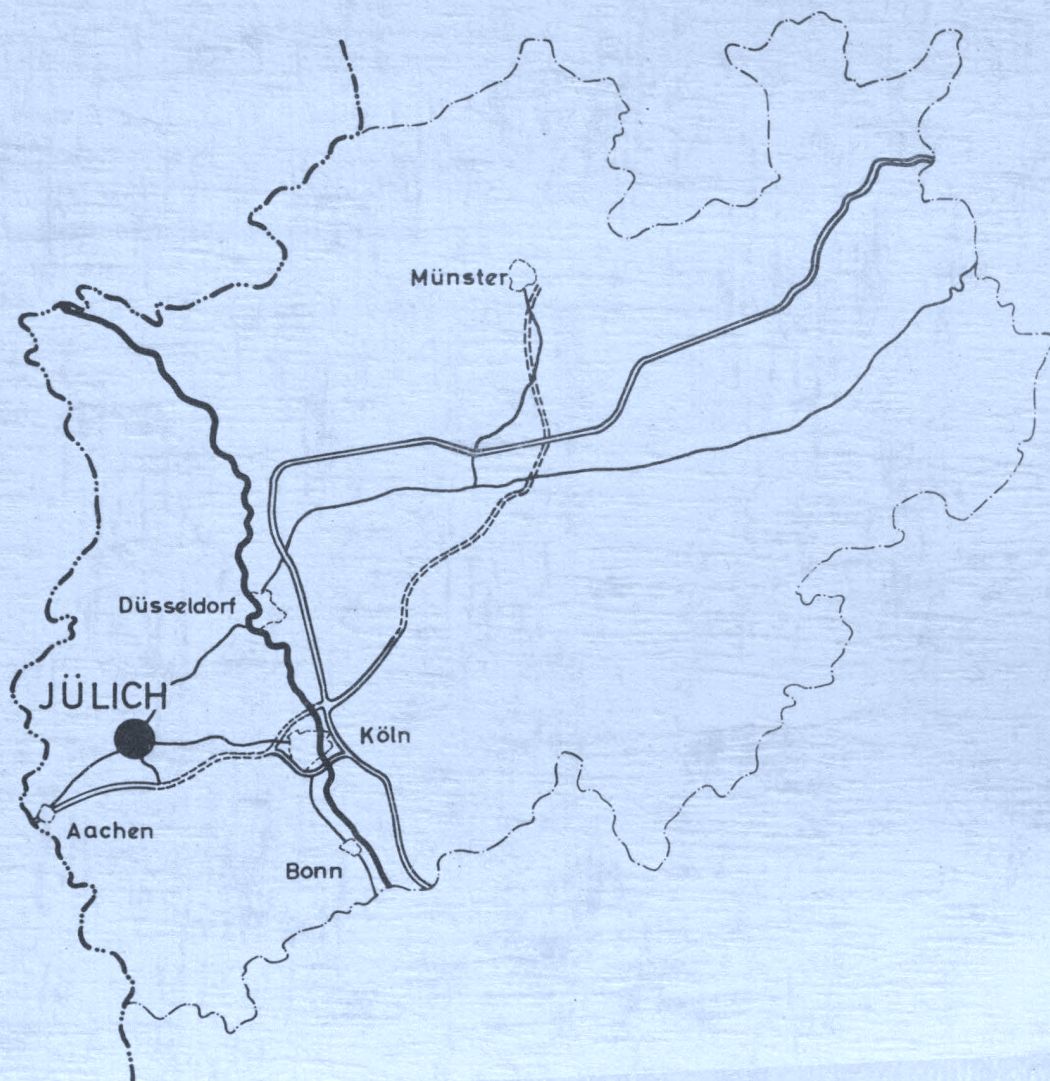
G. Leibfried und W. Ludwig

Jül - 8 - RW

Dezember 1960

Sonderdruck

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



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 8

Institut für Reaktorwerkstoffe Jül – 8 – RW

Dok.: CRYSTAL-ACOUSTIC PROPERTIES * DK 548.0 : 534

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

Aus dem Lehrstuhl für Reaktorwerkstoffe der Technischen Hochschule Aachen
und dem Institut für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich

Zur Adiabatie der Schallausbreitung in Kristallen

Von

G. LEIBFRIED und W. LUDWIG

(Eingegangen am 21. Dezember 1960)

It is shown that the propagation of sound is an adiabatic process, and that the sound velocities are determined by the adiabatic elastic data and the density in the familiar way. The proof is analogous to that in simple monoatomic gases and takes anharmonic effects fully into account.

1. Einleitung

Bei der Diskussion der Schallausbreitung in Kristallen (ebenso wie in Gasen und Flüssigkeiten) wird durchweg angenommen, daß dies ein adiabatischer Vorgang ist. In der Beziehung zwischen Schallgeschwindigkeiten und elastischen Konstanten werden die *adiabatischen* elastischen Konstanten benutzt.

Für Kristalle läßt sich der Zusammenhang zwischen Schallgeschwindigkeit und elastischen Konstanten in der sogenannten harmonischen Näherung herleiten^{1,2}. Man geht aus von der Existenz einer potentiellen Energie $\Phi(\dots \mathbf{r}^b \dots)$ für die Atome, die nur von den Lagen $\dots \mathbf{r}^b \dots$ der Atome $1 \dots h \dots N$ abhängt³. Bewegen sich die Atome nur wenig um ihre mittleren Lagen $\mathfrak{R}^b$, so ist eine Entwicklung der potentiellen Energie nach den Auslenkungen q^b sinnvoll:

$$\mathbf{r}^b = \mathfrak{R}^b + q^b, \quad (1.1)$$

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4 + \dots \quad (1.2)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} \Phi_0 &= \Phi(\mathfrak{R}^b); & \Phi_1 &= \sum_i \Phi_i^m q_i^m = 0; \\ \Phi_2 &= \frac{1}{2} \sum_{mn} \Phi_{ij}^{mn} q_i^m q_j^n; & \Phi_3 &= \frac{1}{3!} \sum_{mnp} \Phi_{ijk}^{mnp} q_i^m q_j^n q_k^p; \\ \Phi_4 &= \frac{1}{4!} \sum_{mnpq} \Phi_{ijkl}^{mnpq} q_i^m q_j^n q_k^p q_l^q; \dots \end{aligned} \right\} \quad (1.2a)$$

Die Kopplungsparameter (K.P.) ν -ter Ordnung $\Phi_{ij\dots}^{mn\dots}$ sind die ν -ten Ableitungen von Φ nach den $\mathbf{r}^b$, genommen an den mittleren Lagen $\mathfrak{R}^b$. Die K.P. erster Ordnung verschwinden in primitiven Gittern.

¹ BORN, M., and K. HUANG: Dynamical Theory of Crystal Lattices. Oxford 1954.

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

³ BORN, M., u. R. OPPENHEIMER: Ann. Phys., Lpz. **84**, 457 (1927).

In der *harmonischen Näherung* bricht man (1.2) nach dem quadratischen Glied Φ_2 ab. Die mittleren Lagen sind dann durch das Minimum der potentiellen Energie definiert: $\mathfrak{R}^b = \mathfrak{R}^b *$. Die Bewegungsgleichung eines Atoms m (Masse M)

$$M\ddot{q}_i^m = - \sum_n \tilde{\Phi}_{ij}^{mn} q_j^n \quad (1.3)$$

ist in diesem Fall linear in den Auslenkungen. Bei der Schallausbreitung variieren die q_i^m langsam mit m . Deshalb können die q_i^m durch ein in $\mathfrak{R}^m$ langsam veränderliches Verschiebungsfeld $q_i(\mathfrak{R}^m, t)$ ersetzt werden. Ferner wird angenommen, daß die $\tilde{\Phi}_{ij}^{mn}$ mit wachsendem Abstand $|\mathfrak{R}^m - \mathfrak{R}^n|$ so stark abnehmen, daß q_j^n um $\mathfrak{R}^m = \mathfrak{R}$ entwickelt werden kann**:

$$q_i^m = q_i(\mathfrak{R}^m, t) = q_i(\mathfrak{R}, t); \quad (1.4a)$$

$$\left. \begin{aligned} q_j^n &= q_j(\mathfrak{R}^m + \mathfrak{R}^n - \mathfrak{R}^m) = q_j(\mathfrak{R} + \mathfrak{R}^b) \\ &= q_j(\mathfrak{R}) + \sum_k \tilde{X}_k^b q_{j|k} + \frac{1}{2} \sum_{kl} \tilde{X}_k^b \tilde{X}_l^b q_{j|kl} \end{aligned} \right\} \quad (1.4b)$$

mit

$$\mathfrak{R}^n - \mathfrak{R}^m = \mathfrak{R}^b.$$

Da $\tilde{\Phi}_{ij}^{mn}$ nur von $n - m = b$ abhängt und ferner $\Phi_{ij}^{0b} = \Phi_{ij}^{0-b}$ sowie $\sum_b \Phi_{ij}^{0b} = 0$ ist², erhält man aus (1.3)

$$\varrho \ddot{q}_i = \sum_{jkl} \hat{C}_{ij,kl} q_{j|kl} \quad (1.5)$$

mit

$$\hat{C}_{ij,kl} = - \frac{1}{2V_s} \sum_b \tilde{\Phi}_{ij}^{0b} \tilde{X}_k^b \tilde{X}_l^b \quad (1.6)$$

und der auf den Anfangszustand bezogenen Dichte $\varrho = M/\tilde{V}_s$.

Die $\hat{C}_{ij,kl}$ sind noch nicht die richtigen elastischen Konstanten, lassen sich aber in diese umrechnen (vgl. ^{2,4}):

$$2\hat{C}_{ij,kl} = \tilde{C}_{ik,jl} + \tilde{C}_{il,jk} \quad (1.6a)$$

mit der Umkehrung

$$\tilde{C}_{ik,jl} = \hat{C}_{ij,kl} + \hat{C}_{kj,il} - \hat{C}_{ik,jl}. \quad (1.6b)$$

Dann ist also

$$\varrho \ddot{q}_i = \sum_{jkl} \tilde{C}_{ik,jl} q_{j|kl}. \quad (1.7)$$

Die $\tilde{C}_{ik,jl}$ sind die richtigen elastischen Konstanten der harmonischen Theorie. Sie sind temperaturunabhängig, und da auch adiabatische und isotherme Änderungen sich nicht unterscheiden, ist es gleichgültig, ob man die $\tilde{C}_{ik,jl}$ als adiabatische oder isotherme elastische Konstanten bezeichnet.

* Alle mit einer Tilde ($\sim$) versehenen Größen beziehen sich auf das Minimum der potentiellen Energie.

** Ableitungen nach X_k werden im folgenden meist mit $|_k$ bezeichnet, z.B. $\partial q_i / \partial X_k = q_{i|k}$. In §2 bezeichnet $|_k$ die Ableitungen nach x_k .

⁴ HUANG, K.: Proc. Roy. Soc., Lond., A 203, 178 (1950), s. auch LEIBFRIED, G., u. W. LUDWIG: Z. Physik 160, 80 (1960), sowie L. HEDIN: Arkiv Fysik 18, 369 (1960).

Bei der Bewegungsgleichung (1.3) ist das daran ersichtlich, daß sie in den Verschiebungen q_i^m linear ist. Das bedeutet insbesondere, daß sich thermische Schwingungen und mechanisch angeregte Wellen gegenseitig nicht beeinflussen.

Berücksichtigt man dagegen anharmonische Effekte, also höhere als quadratische Glieder in (1.2), so ist die Bewegungsgleichung nicht mehr linear. Das hat zur Folge, daß eine Wechselwirkung zwischen verschiedenen Wellen auftritt, speziell also eine Wechselwirkung zwischen thermischen Schwingungen und mechanischen Wellen berücksichtigt werden muß. Bei anharmonischer Rechnung sind die elastischen Konstanten temperaturabhängig und die isothermen unterscheiden sich von den adiabatischen Konstanten. Zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeiten wird allgemein (1.7) benutzt, wobei die elastischen Konstanten $\tilde{C}_{ijk, jll}$ der harmonischen Näherung durch die adiabatischen Konstanten $C_{ijk, jll}^{\text{ad}}$ ersetzt werden. ρ ist die Dichte bei der betreffenden Temperatur. Obwohl diese Annahme sehr plausibel ist, so scheint sie uns doch nicht so trivial zu sein, daß man eine Begründung entbehren kann. Eine solche Begründung ist uns nicht bekannt.

Zur Ableitung werden wir uns auf primitive Gitter und hohe Temperaturen (klassische Rechnung) beschränken. Wir werden ein Verfahren benutzen, das auch für Gase leicht durchführbar ist. Da letzteres allgemein auch nicht bekannt zu sein scheint, wollen wir darauf im nächsten Abschnitt kurz eingehen.

2. Schallgeschwindigkeit in Gasen

Das einatomige Gas sei durch eine Verteilungsfunktion

$$F(v, r, t) = n(r, t) \cdot \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{M}{2kT} [v - a(r, t)]^2} \quad (2.1)$$

beschrieben, bei der Teilchendichte $n(r, t)$ und Geschwindigkeitsverteilung separiert sind. Die Temperatur $T(r, t)$ wird durch eine Maxwellsche Verteilung definiert, die um den Mittelwert $\bar{v} = a(r, t)$ verteilt ist, um eine resultierende Strömung beschreiben zu können. Bei den Anwendungen wird nur der Fall behandelt, wo die Abweichung von einer mittleren Dichte n_0 und Temperatur T_0 sowie die Strömungsgeschwindigkeit a so klein sind, daß nur lineare Terme berücksichtigt werden müssen.

Es gelten drei Erhaltungssätze:

Erhaltung der Teilchenzahl:

$$\frac{\partial}{\partial t} n + \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} n \bar{v}_j = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial}{\partial t} n + \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} n a_j = 0; \quad (2.2a)$$

Erhaltung des Impulses:

$$\frac{\partial}{\partial t} n \bar{v}_i + \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} n \bar{v}_i \bar{v}_j = 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial}{\partial t} n a_i + \frac{\partial}{\partial x_i} n \frac{kT}{M} = 0; \quad (2.2b)$$

Erhaltung der Energie:

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \sum_i n \bar{v}_i^2 + \sum_{ij} \frac{\partial}{\partial x_i} n \bar{v}_i^2 \bar{v}_j = 0 \\ \text{bzw.} & \quad 3 \frac{\partial}{\partial t} n \frac{kT}{M} + 5 \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} n a_i \frac{kT}{M} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (2.2c)$$

Diese drei Gleichungen sind unabhängig von den Stößen der Atome, da Teilchenzahl, Impuls und Energie beim Stoß erhalten bleiben. Sie folgen bereits aus der

Konvektionsgleichung (Boltzmann-Gleichung ohne Stoßterme)

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \sum_j v_j \frac{\partial F}{\partial x_j} = 0 \quad (2.3)$$

durch Multiplikation mit 1, v_i , v_i^2 und nachfolgender Integration über v .

Bei kleinen Änderungen aus dem Gleichgewicht,

$$n = n_0 + v; \quad T = T_0 + \vartheta$$

erhält man, wenn man neben n auch v und ϑ als klein behandelt

$$\dot{v} + n_0 \sum_i a_{i|i} = 0; \quad (2.4a)$$

$$n_0 \dot{a}_i + \frac{k}{M} n_0 \vartheta_{|i} + \frac{k}{M} T_0 v_{|i} = 0; \quad (2.4b)$$

$$3 \frac{k}{M} n_0 \dot{\vartheta} + 3 \frac{k}{M} T_0 \dot{v} + 5 \frac{k}{M} n_0 T_0 \sum_i a_{i|i} = 0; \quad (2.4c)$$

Aus (2.4a) und (2.4c) folgt

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ n_0 \vartheta - \frac{2}{3} T_0 v \right\} = 0. \quad (2.5)$$

Sind zur Zeit $t=0$ auch $v=0$ und $\vartheta=0$, so gibt die letzte Gleichung einen Zusammenhang zwischen v und ϑ , der, wie man sich leicht überzeugen kann, die Adiabaten-gleichung des einatomigen idealen Gases ist:

$$\frac{T}{n^{\frac{5}{3}}} = \text{const}; \quad \frac{dT}{T} = \frac{2}{3} \frac{dn}{n}; \quad \frac{\vartheta}{T_0} = \frac{2}{3} \frac{v}{n_0}. \quad (2.6)$$

Aus (2.4a) und (2.4b) erhält man für isotherme Vorgänge ($\vartheta_{|i}=0$) die Wellen-gleichung

$$\ddot{v} = \frac{k T_0}{M} \sum_i v_{|ii} = \frac{k T_0}{M} \Delta v, \quad (2.7)$$

welche die „isotherme“ Schallgeschwindigkeit w_{is} ergibt:

$$w_{is}^2 = k T_0 / M. \quad (2.8)$$

Die Berücksichtigung des Energiesatzes (2.4c) bzw. der daraus abgeleiteten Adia-batengleichung (2.6) liefert dagegen

$$\ddot{v} = \frac{5}{3} \frac{k T_0}{M} \sum_i v_{|ii} = \frac{5}{3} \frac{k T_0}{M} \Delta v \quad (2.9)$$

mit der *adiabatischen* Schallgeschwindigkeit

$$w_{ad}^2 = \frac{5}{3} \frac{k T_0}{M} \quad (2.10)$$

als der *richtigen* Lösung.

Diese Behandlung setzt natürlich voraus, daß die durch $T(r, t)$ und $n(r, t)$ beschriebene Verteilung sich auch wirklich (durch die Stöße) einstellt, was nur für Wellen richtig ist, deren Wellenlänge groß gegen die freie Weglänge der Teilchen ist. Ferner ist auch nur bei langen Wellen der Einfluß der Wärmeleitung vernachlässig-bar.

Die Verhältnisse in Gasen sind mit den Methoden der irreversiblen Prozesse von MEIXNER⁵ ganz allgemein behandelt worden. Jedoch ist diese Methode relativ aufwendig, wenn man nur, wie hier, die Adiabatie des Schalles in einatomigen reinen Gasen zeigen will.

3. Schallgeschwindigkeit in Kristallen

Bei Berücksichtigung von Temperatureffekten ist dem langsam veränderlichen Schallfeld die thermische Bewegung der Atome überlagert. Wir setzen hier voraus, daß die Wellenlänge der Schallwellen groß gegen die Gitterkonstante ist, und beschränken uns auf so hohe Temperaturen, daß die klassische Behandlung des Problems ausreicht.

Wie beim Gas gehen wir von den Erhaltungssätzen aus: dem Impulsatz (der Bewegungsgleichung) und dem Energiesatz. Einen Erhaltungssatz für die Teilchenzahl brauchen wir im Kristall nicht, da die Massenerhaltung schon in der Beschreibung enthalten ist.

Die Verschiebungen q^m der Atome setzen sich zusammen aus den mechanisch-elastischen Verschiebungen ξ^m des Schallfeldes und den thermischen Amplituden u^m :

$$q^m = \xi^m + u^m. \quad (3.1)$$

Diese Amplituden u^m sollen thermisch verteilt sein. Die Verteilung enthält die Temperatur als Funktion von Ort und Zeit*. Sie wird bestimmt durch die Koeffizienten der potentiellen Energie. Diese sind an jeder Stelle definiert durch Entwicklung um diejenigen Lagen, die durch Temperatur und mechanische Verschiebung gegeben sind. Dabei wollen wir annehmen, daß wir bei der Bestimmung dieser K.P. so tun dürfen, als ob das Schallfeld an jeder Stelle nur eine homogene Verzerrung hervorruft, was bei langsam veränderlichen Feldern sicher vernünftig ist.

Die Verteilungsfunktion für die thermischen Amplituden ist

$$w(\dots u^m \dots) \approx \exp \left\{ -\frac{\beta}{2M} \sum_m (p_i^m)^2 - \frac{\beta}{2} \sum_{i,j} \Phi_{ij}^{mn} u_i^m u_j^n \right\} \quad (3.2)$$

mit $p_i^m = M \dot{u}_i^m$ und $\beta = \frac{1}{kT} = \beta(\mathfrak{R}, t)$, wobei sich *diese* Verteilung auf das in jedem Augenblick vorhandene Schallwellenfeld bezieht, dem die thermischen Bewegungen überlagert sind $[\Phi_{ij}^{mn}(\dots \mathfrak{R}^b(T) + \xi^b \dots)]$. Die Verteilung ist so beschaffen, daß die $\overline{u_i^m}$ (thermisch gemittelt) verschwinden**.

* Sollte eine solche Verteilung nicht existieren, so kann man auch nicht mehr von Temperatur reden.

** Die $p^m = M \dot{u}^m$ brauchen sich nicht auf die durch die „homogene“ Verzerrung definierten Lagen als Mittelwert zu beziehen. Nur die Schwerpunkts-Impulse würden durch ξ^m beeinflusst werden. Diese brauchen wir hier nicht zu berücksichtigen.

⁵ MEIXNER, J.: Ann. Physik **43**, 244, 470 (1943). — Z. phys. Chem., Abt. B **53**, 235 (1943).

Aus (1.2) folgt die Bewegungsgleichung

$$M \ddot{q}_i^m = - \sum_j^n \Phi_{ij}^{mn} q_j^n - \frac{1}{2} \sum_{j,k}^n \Phi_{ijk}^{mnp} q_j^n q_k^p - \frac{1}{6} \sum_{j,k,l}^n \Phi_{ijkl}^{mnp\tau} q_j^n q_k^p q_l^\tau. \quad (3.3)$$

Diese K.P. beziehen sich auf die mittleren Lagen $\mathfrak{R}^b$ bei der mittleren Temperatur T_0 [d.h. $\Phi_{ij}^{mn}(\dots \mathfrak{R}^b(T_0) \dots)$].

Gl. (3.1) wird in (3.3) eingesetzt, wobei alle Glieder, die quadratisch und höher in den $\mathfrak{s}^b$ sind, vernachlässigt werden, da es uns nur auf die Schallgeschwindigkeit ankommt. Höhere Glieder würden z.B. die Dämpfung beschreiben, die aber durch Vorgabe der Schallamplituden beliebig klein gemacht werden kann. Außerdem mitteln wir gleich über die thermische Verteilung (3.2), wobei ebenso wie $\overline{u_i^m}$ auch $\overline{u_i^m u_j^n u_k^p}$ und $\overline{\ddot{u}_i^m}$ verschwinden*. Dann folgt aus (3.3)

$$M \ddot{s}_i^m = - \frac{1}{2} \sum_{j,k}^n \Phi_{ijk}^{mnp} \overline{u_j^n u_k^p} - \sum_j^n \left\{ \Phi_{ij}^{mn} + \frac{1}{2} \sum_{k,l}^n \Phi_{ijkl}^{mnp\tau} \overline{u_k^p u_l^\tau} \right\} s_j^n. \quad (3.4)$$

Die Mittelwerte $\overline{u_i^m u_j^n}$ lassen sich leicht berechnen (vgl. z.B. ²⁾):

$$\overline{u_i^m u_j^n} = \frac{kT}{NM} \cdot \sum_{\mathfrak{f}, \lambda} \frac{e_j e_k}{\omega^2(\mathfrak{f}, \lambda)} \cdot e^{i\mathfrak{f}(\mathfrak{R}^m - \mathfrak{R}^n)}. \quad (3.5)$$

$\mathfrak{f}$ ist der Wellenzahlvektor, λ indiziert den Polarisationszustand (Zweig) der Gitterschwingungen in dem durch die Verteilung (3.2) beschriebenen Zustand $[\Phi_{ij}^{mn}(\dots \mathfrak{R}^b + \mathfrak{s}^b \dots)]$, $e(\mathfrak{f}, \lambda)$ ist der zugehörige Polarisationsvektor. Die Frequenzen $\omega^2(\mathfrak{f}, \lambda)$ sind definiert durch

$$M \omega^2 = \sum_{ij} t_{ij}(\mathfrak{f}) e_i e_j \quad \text{mit} \quad t_{ij}(\mathfrak{f}) = \sum_b \Phi_{ij}^{0b} e^{i\mathfrak{f} \mathfrak{R}^b}, \quad (3.6)$$

d.h. auch die $\omega^2(\mathfrak{f}, \lambda)$ beziehen sich auf die durch das Schallwellenfeld vorgegebenen Lagen, also $\omega^2(\dots \mathfrak{s}^b \dots, T)$. Die Polarisationsvektoren $e(\mathfrak{f}, \lambda)$ sind Eigenvektoren zu dem Frequenztensor $t_{ij}(\mathfrak{f})$. Die Abhängigkeit von $\mathfrak{s}^m$ kann jedoch in dem letzten Term von (3.4) vernachlässigt werden, da das zu quadratischen Gliedern in $\mathfrak{s}^b$ Anlaß geben würde. Der Exponent in (3.5) und (3.6) hängt nicht von der Gitterverzerrung ab, da $\mathfrak{f} \mathfrak{R}^m$ eine reine Zahl ist.

Wir setzen ferner $T = T_0 + \vartheta$, wo T_0 die mittlere Temperatur des ungestörten Gitters ist, ϑ die durch die Schallwelle bedingte lokale Temperaturänderung. Glieder der Art $\vartheta \mathfrak{s}^b, \vartheta^2$, usw. werden vernachlässigt. Für die $\mathfrak{s}^b$ führen wir in der üblichen Weise langsam veränderliche Felder ein; es gilt Gl. (1.4) mit $\mathfrak{s}^b$ statt q^b . Ebenso entwickeln wir

* Daß $\overline{\ddot{u}_i^m}$ ist, folgt nicht unmittelbar aus (3.2); vielmehr müßte man erst die entsprechende Korrelation untersuchen. Aus physikalischen Gründen ist es aber klar, daß Mittelwerte über lineare Ausdrücke verschwinden müssen.

$T(\mathfrak{R}^n)$ um $T(\mathfrak{R}^m) = T(\mathfrak{R})$:

$$T(\mathfrak{R}^n) = T_0 + \vartheta(\mathfrak{R}) + \sum_k X_k^{\mathfrak{h}} \vartheta_{|k} + \dots \quad \text{mit} \quad \mathfrak{R}^n - \mathfrak{R}^m = \mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}. \quad (3.7)$$

Zur weiteren Rechnung bedürfen wir einiger Beziehungen aus der elastischen Theorie. Die durch das Schallfeld bedingte elastische Verformung des Gitters wird beschrieben durch eine lokal homogene Verformung v_{ik} , die die Lagen im verformten und unverformten Zustand verknüpft:

$$s_i = \sum_k v_{ik} X_k(T_0) \quad \text{bzw.} \quad v_{ik} = \left. \frac{\partial s_i(\mathfrak{R}, t)}{\partial X_k} \right|_{\mathfrak{R}} = s_{i,k}. \quad (3.8)$$

Für die Änderung der Frequenzen mit der Verformung erhalten wir

$$M \frac{\partial \omega^2}{\partial v_{kl}} = \sum_{ij} \frac{\partial t_{ij}}{\partial v_{kl}} e_i e_j \quad \text{mit} \quad \frac{\partial t_{ij}}{\partial v_{kl}} = \sum_{\mathfrak{h}, \mathfrak{g}} \Phi_{ij}^{\mathfrak{h}\mathfrak{g}} X_l^{\mathfrak{g}} e^{it\mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}}. \quad (3.9)$$

Es ist

$$\sum_{ij} t_{ij} \frac{\partial e_i e_j}{\partial v_{kl}} = 2 \sum_{ij} t_{ij} e_j \frac{\partial e_i}{\partial v_{kl}} = 2 \sum_i \omega^2 e_i \frac{\partial e_i}{\partial v_{kl}} = \sum_i \omega^2 \frac{\partial e_i^2}{\partial v_{kl}} = 0,$$

da $\sum_i e_i^2 = 1$ ist. Ferner ist

$$\left. \begin{aligned} M \frac{\partial^2 \omega^2}{\partial v_{kl} \partial v_{rs}} &= \sum_{ij} \frac{\partial^2 t_{ij}}{\partial v_{kl} \partial v_{rs}} e_i e_j + \sum_{ij} \frac{\partial t_{ij}}{\partial v_{kl}} \frac{\partial e_i e_j}{\partial v_{rs}} \\ \frac{\partial^2 t_{ij}}{\partial v_{kl} \partial v_{rs}} &= \sum_{\mathfrak{h}, \mathfrak{g}, \mathfrak{g}'} \Phi_{ij}^{\mathfrak{h}\mathfrak{g}\mathfrak{g}'} X_l^{\mathfrak{g}} X_s^{\mathfrak{g}'} e^{it\mathfrak{R}^{\mathfrak{h}}}. \end{aligned} \right\} \quad (3.10)$$

Die Entwicklung des ersten Terms in (3.4) nach den $\mathfrak{s}^{\mathfrak{h}}$ liefert, da die K.P. nur von $n - m = \mathfrak{h}$ usw. abhängen^{2, 6, 7} (z.B. $\Phi_{ij}^{mn} = \Phi_{ij}^{0n-m} = \Phi_{ij}^{0\mathfrak{h}}$)

$$\left. \begin{aligned} & - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathfrak{g}\mathfrak{h} \\ rs}} \Phi_{rs}^{\mathfrak{g}\mathfrak{h}0} \overline{u_r^{m-\mathfrak{g}+\mathfrak{h}} u_s^{m-\mathfrak{g}}} (\dots \mathfrak{s}^m \dots) \\ & = - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathfrak{g}\mathfrak{h} \\ rs}} \Phi_{rs}^{\mathfrak{g}\mathfrak{h}0} \overline{u_r^{m-\mathfrak{g}+\mathfrak{h}} u_s^{m-\mathfrak{g}}} (\dots \mathfrak{s}^m = 0 \dots) \\ & \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{A}} \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathfrak{g}\mathfrak{h} \\ rs \\ jl}} \Phi_{rs}^{\mathfrak{g}\mathfrak{h}0} \frac{\partial \overline{u_r^{m-\mathfrak{g}+\mathfrak{h}} u_s^{m-\mathfrak{g}}}}{\partial v_{jl}} \cdot s_{jl}^{m-\mathfrak{g}+\mathfrak{h}/2}. \\ & \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{B}} \end{aligned} \right\} \quad (3.11)$$

⁶ LEIBFRIED, G., and W. LUDWIG: Theory of Anharmonic Effects in Crystals, Solid State Physics (im Druck). New York: Academic Press.

⁷ LUDWIG, W.: J. Phys. Chem. Solids 4, 283 (1958).

Das erste Glied in (3.11) läßt sich mit (3.7) und (3.5) sowie $\sum_{\mathfrak{g}} \Phi_{ij}^{\mathfrak{g}\mathfrak{h}0} = 0$ umformen in

$$A = \frac{\mathbf{k}}{2N} \sum_{\mathfrak{t}\lambda} \frac{e_j e_s}{M\omega^2} \sum_{\mathfrak{g}\mathfrak{h}} \Phi_{irs}^{\mathfrak{g}\mathfrak{h}0} X_k^{\mathfrak{g}} e^{i\mathfrak{t}\mathfrak{R}\mathfrak{h}} \cdot \vartheta_{|k},$$

woraus mit (3.8) folgt

$$A = \frac{\mathbf{k}}{2N} \sum_{\mathfrak{t}\lambda} \frac{\partial \ln \omega^2}{\partial v_{ik}} \cdot \vartheta_{|k} = -V_z \sum_{krs} \tilde{C}_{ik,rs} \alpha_{rs} \cdot \vartheta_{|k}. \quad (3.12)$$

Hier wurde von der an anderer Stelle^{6,7} abgeleiteten Beziehung zwischen dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{rs} und der logarithmischen Ableitung von ω^2 Gebrauch gemacht. V_z ist das Volumen einer Elementarzelle, $\tilde{C}_{ik,rs}$ sind die elastischen Konstanten der harmonischen Näherung.

Das zweite Glied in (3.11) läßt sich bei Vernachlässigung von ϑ -Termen ganz ähnlich umformen und liefert bei Berücksichtigung von (3.9) und (3.10) sowie (1.4)

$$B = -\frac{\mathbf{k}T_0}{2N} \sum_{\mathfrak{t}\lambda} \left[\frac{\partial \ln \omega^2}{\partial v_{ik}} \frac{\partial \ln \omega^2}{\partial v_{jl}} - \frac{1}{M\omega^2} \frac{\partial t_{rs}}{\partial v_{ik}} \frac{\partial e_r e_s}{\partial v_{jl}} \right] s_{j|kl}. \quad (3.13)$$

Der zweite Term in (3.4) liefert zunächst

$$-\sum_{\mathfrak{h}j} \Phi_{ij}^{\mathfrak{g}\mathfrak{h}} s_j^{\mathfrak{m}+\mathfrak{h}} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathfrak{g}'\mathfrak{g}\mathfrak{h} \\ jkl}} \Phi_{ijkl}^{\mathfrak{g}'\mathfrak{g}\mathfrak{h}0} \frac{\mathbf{k}T_0}{NM} \sum_{\mathfrak{t}\lambda} \frac{e_k e_l}{\omega^2} e^{i\mathfrak{t}\mathfrak{R}\mathfrak{h}} s_j^{\mathfrak{m}+\mathfrak{g}-\mathfrak{g}'},$$

woraus unter Benutzung von (1.4), (3.9) und (3.10) sowie Umbenennung der Indices ($k \leftrightarrow r$, $l \leftrightarrow s$) folgt

$$-\frac{1}{2} \left\{ \sum_{\mathfrak{h}} \Phi_{ij}^{\mathfrak{g}\mathfrak{h}} X_k^{\mathfrak{h}} X_l^{\mathfrak{h}} - \frac{\mathbf{k}T_0}{N} \sum_{\mathfrak{t}\lambda} \left[\frac{1}{\omega^2} \frac{\partial^2 \omega^2}{\partial v_{ik} \partial v_{jl}} - \frac{1}{M\omega^2} \frac{\partial t_{rs}}{\partial v_{ik}} \frac{\partial e_r e_s}{\partial v_{jl}} \right] \right\} s_{j|kl}. \quad (3.14)$$

Damit erhalten wir insgesamt aus (3.12), (3.13) und (3.14) für die Bewegungsgleichung (3.4) mit der konstanten Dichte $\varrho = M/V_z$

$$\varrho \ddot{s}_i = - \sum_{krs} \tilde{C}_{ik,rs} \alpha_{rs} \vartheta_{|k} + \sum_{jkl} \left\{ \hat{C}_{ij,kl} + \frac{\mathbf{k}T_0}{2NV_z} \sum_{\mathfrak{t}\lambda} \frac{\partial^2 \ln \omega^2}{\partial v_{ik} \partial v_{jl}} \right\} s_{j|kl}, \quad (3.15)$$

wobei der Tensor $\hat{C}_{ij,kl} = -\frac{1}{2V_z} \sum_{\mathfrak{h}} \Phi_{ij}^{\mathfrak{g}\mathfrak{h}} X_k^{\mathfrak{h}} X_l^{\mathfrak{h}}$ über die mittleren Lagen $\mathfrak{R}\mathfrak{h}$ die Temperatur noch enthält. Der Ausdruck in der geschweiften Klammer von (3.15) läßt sich durch die *isothermen* elastischen Konstanten

ausdrücken. Es ist^{6,7}

$$\text{und} \quad \left. \begin{aligned} 2N V_z \hat{C}_{ij,kl} &= \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial v_{ik} \partial v_{jl}} \Big|_{\Re^b} + \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial v_{il} \partial v_{jk}} \Big|_{\Re^b} \\ C_{ik,jl}^{\text{is}} &= \frac{1}{N V_z} \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial v_{ik} \partial v_{jl}} \Big|_{\Re^b} + \frac{k T_0}{2N V_z} \sum_{\mathbf{l}\lambda} \frac{\partial^2 \ln \omega^2}{\partial v_{ik} \partial v_{jl}}, \end{aligned} \right\} \quad (3.16)$$

wenn man berücksichtigt, daß man vom Kristall im Gleichgewicht ausgegangen ist.

Wir haben also

$$\varrho \ddot{s}_i = - \sum_{krs} \tilde{C}_{ik,rs} \alpha_{rs} \cdot \vartheta_{|k} + \sum_{jkl} C_{ik,jl}^{\text{is}} s_{j|kl}, \quad (3.17)$$

mit den *isothermen* elastischen Konstanten $C_{ik,jl}^{\text{is}}$. Gl. (3.17) ist, bis auf höhere Glieder in s_i und ϑ , völlig exakt. Bei ihrer Ableitung wurden keine Näherungen gemacht.

Diese Gleichung verknüpft zunächst noch die Änderungen des Schallwellenfeldes mit Temperaturänderungen. Um diese zu eliminieren, müssen wir nach einer zweiten Beziehung zwischen den s_i und ϑ suchen. In Analogie zum Gas (§ 2) versuchen wir, die Adiabatangleichung aus dem Energiesatz zu bekommen. Den Erhaltungssatz für die Energiedichte leitet man im allgemeinen ab, indem man die Bewegungsgleichung mit der Geschwindigkeit multipliziert. Wir multiplizieren deshalb (3.3) mit $\dot{q}_i^m$

$$\left. \begin{aligned} \sum_i M \dot{q}_i^m \ddot{q}_i^m + \sum_{\substack{n \\ ij}} \Phi_{ij}^{mn} \dot{q}_i^m \dot{q}_j^n + \frac{1}{2} \sum_{\substack{np \\ ijk}} \Phi_{ijk}^{mnp} \dot{q}_i^m \dot{q}_j^n \dot{q}_k^p + \\ + \frac{1}{6} \sum_{\substack{npr \\ ijkl}} \Phi_{ijkl}^{mnp} \dot{q}_i^m \dot{q}_j^n \dot{q}_k^p \dot{q}_l^r = 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.18)$$

$\dot{q}_i^m$ wird wieder durch (3.1) ersetzt, wobei höhere Glieder in ϑ und s_i unberücksichtigt gelassen werden*, da wir nach einer linearen Verknüpfung zwischen s_i und ϑ suchen. Gleichzeitig wird wieder über die thermische Verteilung (3.2) gemittelt mit dem Resultat**

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \sum_i \frac{1}{2} M \overline{(\dot{u}_i^m)^2} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{h \\ ij}} \Phi_{ij}^{h0} \overline{u_i^m u_j^{m-h}} \right\} = 0, \quad (3.19a)$$

* Der gewöhnliche Erhaltungssatz für die mechanische Energiedichte ergibt sich erst aus den in s_i quadratischen Gliedern.

** In (3.18) sind Terme der Form $\dot{u}_i^m u_j^{m-h}$ enthalten. Diese lassen sich beim Übergang zu langsam veränderlichen Feldern in die Form (3.19a) bringen, wenn wieder Glieder höherer Ordnung vernachlässigt werden.

während alle anderen Terme nichtlinear in ϑ und s_i sind. Mit $\overline{(\dot{u}_i^n)^2} = \frac{kT(\Re^n)}{M}$ und (3.5) wird daraus

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{3}{2} k \vartheta + \frac{1}{2N} \sum_{ij} \Phi_{ij}^{h0} \sum_{\lambda} \frac{kT}{M\omega^2} e_i e_j e^{i\lambda \Re^h} \right\} = 0.$$

Der zweite Term in der Klammer bezieht sich wie (3.11) auf die durch die Schallauslenkungen definierten Lagen und muß wiederum nach s_i entwickelt werden. Ähnlich wie bei (3.11) erhalten wir

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{3}{2} k \vartheta + \frac{3}{2} k \vartheta - \frac{kT_0}{2N} \sum_{\lambda} \frac{\partial \ln \omega^2}{\partial v_{j\lambda}} s_{j|\lambda} \right\} = 0$$

oder mit (3.12)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \vartheta + \frac{T_0 V_z}{3k} \sum_{jlmn} \tilde{C}_{jl,mn} \alpha_{mn} s_{j|l} \right\} = 0. \quad (3.19b)$$

Da nun wegen der Anfangsbedingungen die Integrationskonstante verschwindet, ist auch

$$\vartheta = - \frac{V T_0}{C_v} \sum_{jlmn} \tilde{C}_{jl,mn} \alpha_{mn} s_{j|l}. \quad (3.20)$$

Diese Beziehung ist aber identisch mit der Adiabatangleichung für den Kristall, wie sie an vielen Stellen abgeleitet wurde (z. B. 1, 2, 7). $V = N V_z$ ist das Gesamtvolumen, $C_v = 3Nk$ ist die spezifische Wärme für hohe Temperaturen.

Einsetzen von (3.20) in (3.17) liefert

$$\varrho \ddot{s}_i = \sum_{jkl} \left\{ \frac{V T_0}{C_v} \sum_{rs mn} \tilde{C}_{ik,rs} \tilde{C}_{jl,mn} \alpha_{rs} \alpha_{mn} + C_{ik,jl}^{\text{is}} \right\} s_{j|kl}, \quad (3.21)$$

oder mit den *adiabatischen* elastischen Konstanten

$$C_{ik,jl}^{\text{ad}} = C_{ik,jl}^{\text{is}} + \frac{V T_0}{C_v} \sum_{rs mn} \tilde{C}_{ik,rs} \tilde{C}_{jl,mn} \alpha_{rs} \alpha_{mn}, \quad (3.22)$$

$$\varrho \ddot{s}_i = \sum_{jkl} C_{ik,jl}^{\text{ad}} s_{j|kl}. \quad (3.23)$$

Die Beziehung (3.22) zwischen isothermen und adiabatischen elastischen Konstanten ist ebenfalls schon vielfach bewiesen worden (z. B. 1, 2, 7).

Damit ist gezeigt, daß

1. die Schallausbreitung in Kristallen wie auch in Gasen adiabatisch erfolgt (3.20), solange die Wellenlänge hinreichend groß gegen die Gitterkonstante ist, und daß

2. die Schallgeschwindigkeiten durch die *adiabatischen* elastischen Konstanten (3.23) bestimmt sind, wie es bisher immer angenommen wurde.

Dieses Ergebnis besagt natürlich nichts Neues; andererseits ist es nicht ganz trivial. Denn an anderen Stellen hat sich gezeigt, daß die in der harmonischen Näherung abgeleiteten Zusammenhänge bei anharmonischen Effekten erneut diskutiert werden müssen. So geht z.B. der Zusammenhang zwischen elastischen Konstanten und Debye-Temperatur (für $T \rightarrow 0$) bei Berücksichtigung anharmonischer Effekte verloren. Ferner sind z. B. die durch thermische Röntgenstreuung bestimmten Dispersionskurven $\omega(\mathbf{k}, T)$ für kleine $\mathbf{k}$ -Werte im wesentlichen durch die *isothermen* Schallgeschwindigkeiten bestimmt⁸.

Aus diesem Grunde ist diese Untersuchung erfolgt, nämlich um sicherzustellen, daß adiabatische Verhältnisse bei der Schallausbreitung vorliegen. Andere Versuche, das Verhalten von Schallwellen in Kristallen bei Berücksichtigung der Anharmonizität zu beschreiben^{7,9}, waren nicht konsistent und ließen auch nicht recht erkennen, welche physikalische Bedeutung den dort eingeführten Frequenzen als Funktion der Wellenlänge und Temperatur zukam.

⁸ HAHN, H., u. W. LUDWIG: Z. Physik **161**, 404 (1961).

⁹ HOOTON, D. J.: Phil. Mag. VII **46**, 422, 433, 485, 701 (1955); VIII **3**, 49 (1958). — Z. Physik **142**, 42 (1955).