

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 39 (1966)
Heft: 7

Artikel: Paraelektrische und Paraelastische Resonanz
Autor: Pfister, G.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-113707>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 15.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Paraelektrische und Praelastische Resonanz

von G. Pfister

Laboratorium für Festkörperphysik der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

(14. VII. 66)

Abstract: A simplified model for paraelectric and praelastic systems is discussed. The energy levels and eigenfunctions of a charged point mass moving in a sixwell potential of octahedral symmetry are investigated. The energy shifts and splittings induced by externally applied electric fields and uniaxial stresses have been calculated for the following two cases: a) perturbation energy small compared to the tunneling splitting and b) perturbation splitting large compared to the tunneling splitting. For both cases the matrix elements for the electric and elastic dipole transitions induced by small periodic perturbations have been evaluated (paraelectric and praelastic resonance). Expressions for the polarizability of the system are also given.

1. Einleitung und Modell

Molekülonen, wie OH^- , CN^- können in Alkalihalogenid-Kristalle eingebaut werden. Aus optischen Messungen [1, 2]¹⁾ an den Systemen $\text{KCl}:\text{KOH}$ und $\text{KCl}:\text{KCN}$ weiss man, dass diese Molekülonen an Stelle der Halogen-Ionen ins Gitter eingebaut werden und im Gleichgewicht ihr Dipolmoment parallel zu den [001]-Richtungen stellen. Dielektrische Messungen [3, 4] zeigen, dass diese Molekülonen noch bei sehr tiefen Temperaturen ($0,3^\circ\text{K}$) einen temperaturabhängigen Beitrag zur dielektrischen Suszeptibilität liefern, d.h. dass die Energieaufspaltung, welche vom «Tunnelieren» zwischen den sechs Gleichgewichtslagen herrührt, kleiner ist als $0,3^\circ\text{K}$. In dieser Arbeit sollen die Energieniveaux und Eigenfunktionen berechnet werden, welche die Reorientierung eines Dipols im Kristall beschreiben. Dazu betrachten wir folgendes (stark vereinfachendes) Modell: Ein Massenpunkt mit der Ladung q bewege sich im Raum, welcher sonst vom Halogenidion eingenommen wird. Er habe 6 Lagen minimaler potentieller Energie, welche in den [001]-Richtungen aus dem Gitterplatz des Halogenidions verschoben sind, d.h. die Scheitel der sechs Potentialmulden bilden ein reguläres Oktaeder, dessen Zentrum im Halogenplatz liegt (Figur 1). Das Potential erfülle folgende Bedingungen:

a) Die Potentialminima sollen so tief sein, dass in nullter Näherung jede Potentialmulde für sich allein betrachtet werden kann.

b) Die angeregten Zustände, welche den Schwingungen des Teilchens in einer einzelnen Potentialmulde entsprechen, sollen so weit vom Grundzustand entfernt sein, dass sie vernachlässigt werden können.

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 616.

schoben. Mit einem Ultraschallfeld können «elastische» Dipolübergänge zwischen den Niveaux induziert werden, die wir als «paraelastische Resonanz» bezeichnen.

Für folgende zwei Fälle werden wir den Einfluss stationärer elektrischer und stationärer elastischer Felder auf die Energieniveaux und Eigenfunktionen untersuchen:

1. Störung klein gegen die Tunnelaufspaltung und

2. Störung gross gegen die Tunnelaufspaltung. In beiden Fällen berechnen wir die Matrixelemente für die elektrischen und elastischen Dipolübergänge, welche durch periodische elektrische und elastische Felder induziert werden.

2. Tunnelaufspaltung

Das Teilchen wird beschrieben durch den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_0 \quad (1)$$

wobei das Potential V_0 oktaedrische Symmetrie hat und die in Abschnitt 1 gemachten Voraussetzungen erfülle. Für die Lösung der Schrödingergleichung

$$\mathcal{H}_0 \psi_k = E_k \psi_k \quad (2)$$

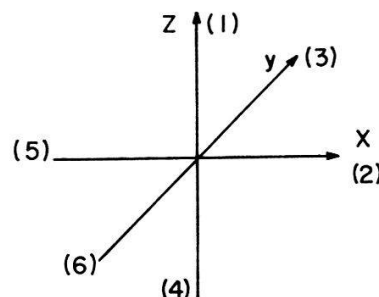
entwickeln wir die Eigenfunktionen ψ_k nach den Basisfunktionen φ_i ($i = 1, \dots, 6$; vgl. Figur 2)

$$\psi_k = \sum_i c_{ik} \varphi_i. \quad (3)$$

Aus (2) und (3) erhalten wir dann das homogene Gleichungssystem

$$\sum_j (H_{ij} - E_k \Delta_{ij}) c_{jk} = 0 \quad (4)$$

für die Koeffizienten c_{jk} , wobei $H_{ij} = \langle i | \mathcal{H}_0 | j \rangle$ und $\Delta_{ij} = \langle i | j \rangle$ (Überlappungsintegral).



Figur 2

Numerierung der Potentialminima und der zugehörigen Basisfunktionen

Wegen der oktaedrischen Symmetrie von V_0 sind die Matrizen H_{ij} und Δ_{ij} zyklisch. Sie lassen sich mit derselben unitären Transformation

$$t_{lm} = N^{-1/2} \omega^{(m-l)(l-1)} \quad (5)$$

diagonalisieren, wobei $\omega = \exp(-i 2 \pi/N)$ und $l, m = 1, \dots, N$ [6] ist. Mit (3), (4) und (5) erhält man dann folgende Lösungen von (2)

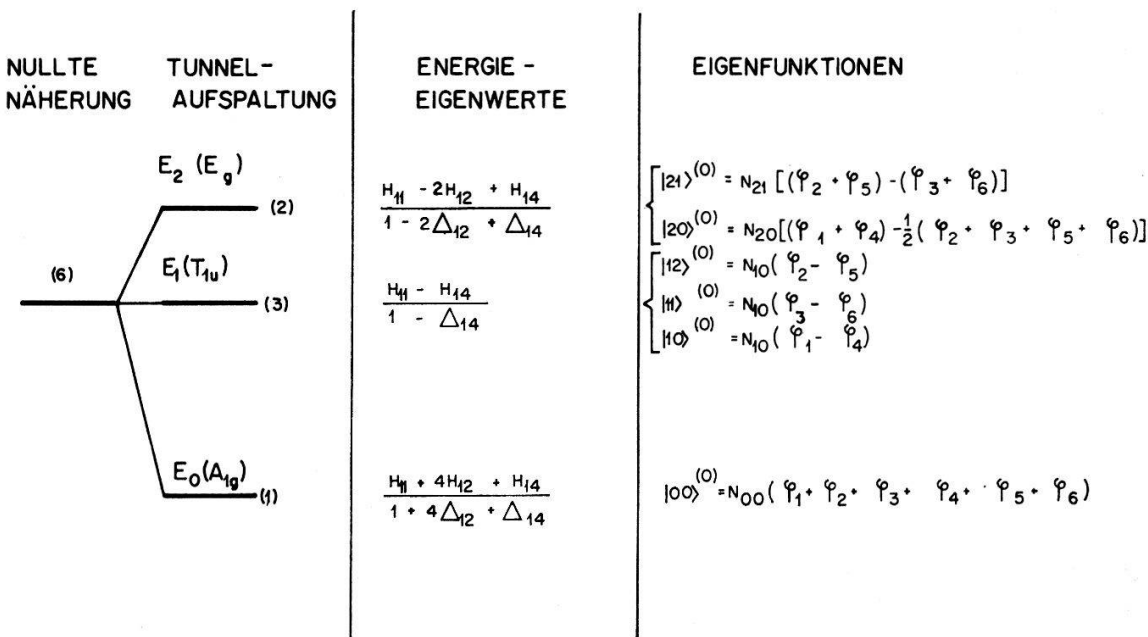
$$\begin{aligned}
 E_0(A_{1g}) &= \frac{H_{11} + 4 H_{12} + H_{14}}{1 + 4 \Delta_{12} + \Delta_{14}} & \psi_1 &\propto (\varphi_1 + \varphi_4) + (\varphi_2 + \varphi_5) + (\varphi_3 + \varphi_6) \\
 E_1(T_{1u}) &= \frac{H_{11} - H_{14}}{1 - \Delta_{14}} & \left\{ \begin{aligned} \psi_2 &\propto a^* (\varphi_1 - \varphi_4) + (\varphi_2 - \varphi_5) + a^* (\varphi_3 + \varphi_6) \\ \psi_4 &\propto -(\varphi_1 - \varphi_4) + (\varphi_2 - \varphi_5) - (\varphi_3 - \varphi_6) \\ \psi_6 &\propto a^* (\varphi_1 - \varphi_4) - a (\varphi_2 - \varphi_5) - (\varphi_3 - \varphi_6) \end{aligned} \right. & (6) \\
 E_2(E_g) &= \frac{H_{11} - 2 H_{12} + H_{14}}{1 - 2 \Delta_{12} + \Delta_{14}} & \left\{ \begin{aligned} \psi_3 &\propto -a^* (\varphi_1 + \varphi_4) - a (\varphi_2 + \varphi_5) + (\varphi_3 + \varphi_6) \\ \psi_5 &\propto -a^* (\varphi_1 - \varphi_4) + (\varphi_2 + \varphi_5) - a (\varphi_3 + \varphi_6) \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

wobei $a = \exp(-i \pi/3)$.

Der sechsfach entartete Grundzustand spaltet somit durch die Überlappung der Basisfunktionen in einen einfachen, sowie in einen zwei- und dreifachen Zustand auf (vgl. Figur 3). Die Eigenfunktionen (6) transformieren sich nach den in Klammern angegebenen Darstellungen der kubischen Gruppe O_h . Die Charaktere der Symmetrietransformationen von O_h , ausgeübt auf einen linearen Dipol, von dem ein Ende am Gitterplatz festgehalten wird, sind

O_h	E	$8 C_3$	$3 C_2$	$6 C_2$	$6 C_4$	i	$8 C_3 i$	$3 C_2 i$	$6 C_2 i$	$6 C_4 i$
Γ	6	0	2	0	2	0	0	4	2	0

Γ kann in die Summe $A_{1g} + E_g + T_{1u}$ ausreduziert werden. Die Reihenfolge der Niveaux E_g und T_{1u} hängt vom Verhältnis H_{12}/H_{14} ab. H_{12} beschreibt z. B. das 'Tunnelieren' von der Potentialmulde (1) in eine der Potentialmulden (2), (3), (5) und (6) (90°-Sprünge, vgl. Figur 2); H_{14} z. B. das 'Tunnelieren' zwischen den Potentialmulden (1) und (4) (180°-Sprünge).



Figur 3

Tunnelaufspaltung, Energieeigenwerte und Eigenfunktion im mechanisch und elektrisch unbeanspruchten Kristall

Für die im nächsten Abschnitt folgende Störungsrechnung ist es zweckmässig, die Eigenfunktionen (6) wie folgt zu orthonormieren

$$\begin{aligned}
 E_2: & \begin{cases} |21\rangle^{(0)} = [4(1 - 2\Delta_{12} + \Delta_{14})]^{-1/2} [(\varphi_2 + \varphi_5) - (\varphi_3 + \varphi_6)] \\ |20\rangle^{(0)} = [3(1 - 2\Delta_{12} + \Delta_{14})]^{-1/2} [(\varphi_1 + \varphi_4) - \frac{1}{2}(\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_5 + \varphi_6)] \end{cases} \\
 E_1: & \begin{cases} |12\rangle^{(0)} = [2(1 - \Delta_{14})]^{-1/2} (\varphi_2 - \varphi_5) \\ |11\rangle^{(0)} = [2(1 - \Delta_{14})]^{-1/2} (\varphi_3 - \varphi_6) \\ |10\rangle^{(0)} = [2(1 - \Delta_{14})]^{-1/2} (\varphi_1 - \varphi_4) \end{cases} \quad (7) \\
 E_0: & |00\rangle^{(0)} = [6(1 + 4\Delta_{12} + \Delta_{14})]^{-1/2} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6).
 \end{aligned}$$

In der Notation $|n k\rangle^{(0)}$ bezeichnet n das Energieniveau und k die zu diesem Niveau gehörenden Eigenfunktionen. Der Index $^{(0)}$ weist darauf hin, dass die Eigenfunktionen (7) Ausgangsfunktionen für die Störungsrechnung sind.

3. Der Einfluss einer äusseren Störung, die klein ist gegen die Tunnelaufspaltung

a) Elektrisches Feld

Ein elektrisches Feld, parallel zur [001]-Richtung, erniedrigt die Symmetrie des Potentialfeldes. Die Potentialmulden (1) und (4) (Figur 2) werden dadurch vor den übrigen ausgezeichnet. Den Term $V_1 = -q \mathcal{E}_0 z$ im Hamiltonoperator $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V_1$ behandeln wir als Störung. Dieser Störoperator hat die Transformationseigenschaften von T_{1u} , d.h. die Matrixelemente von der Form $\langle n j | V_1 | n k \rangle$ verschwinden und damit auch die Energieänderungen in erster Ordnung. Für die Energieänderungen in zweiter Ordnung müssen wir Matrixelemente der Form $\langle n j | V_1 | m q \rangle$ berechnen, von denen aber aus Symmetriegründen nur

$$\langle 00 | V_1 | 10 \rangle = -w_1 q \mathcal{E}_0 \quad \langle 10 | V_1 | 20 \rangle = -w_2 q \mathcal{E}_0 \quad (9)$$

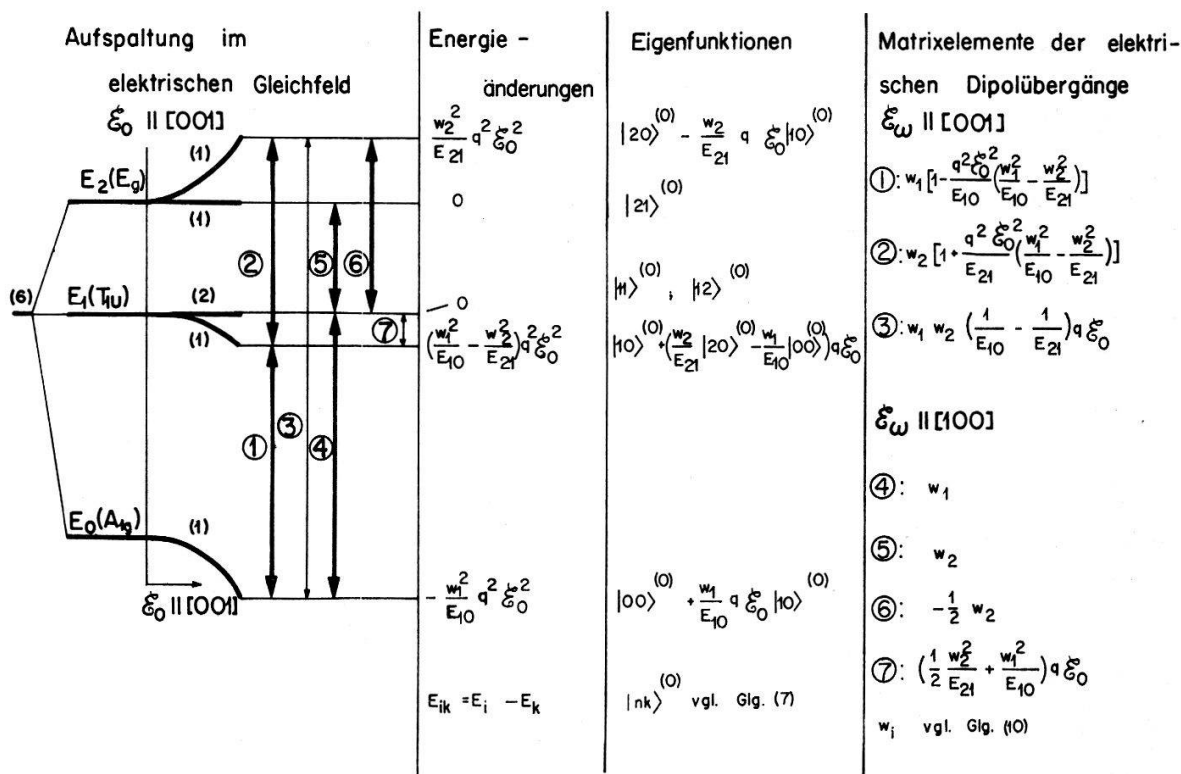
von Null verschieden sind. Bezeichnet man mit N_{nk} den Normierungsfaktor der Eigenfunktion $|n k\rangle^{(0)}$, dann werden die in (9) eingeführten Grössen zu:

$$w_1 = 2 N_{00} N_{10} (z_{11} + 2 z_{12}) \quad w_2 = 2 N_{10} N_{20} (z_{11} - 2 z_{12}) \quad (10)$$

wobei $z_{ik} = \langle i | z | k \rangle$ ist.

Bei der Berechnung von (9) und (10) haben wir verwendet, dass, z. B., $z_{12} = -z_{24}$ ist. Die mit (9) berechneten Energieänderungen zweiter Ordnung, sowie die bis zur ersten Ordnung korrigierten Eigenfunktionen (7) sind in der Figur 4 eingetragen.

Mit einem elektrischen Wechselfeld \mathcal{E}_ω können elektrische Dipolübergänge zwischen den Energieniveaux induziert werden. Die Übergangsmatrixelemente $\langle n j | \mathbf{r} | m q \rangle$ der Dipolübergänge wurden für verschiedene Richtungen des Wechselfeldes mit den gestörten Wellenfunktionen (Figur 4) unter der Annahme berechnet, dass die Störenergie des Wechselfeldes vernachlässigbar sei gegenüber der Störenergie des statischen Feldes. Diese Matrixelemente sind ebenfalls in der Figur 4 zu finden.



Figur 4

Aufspaltung der Energieniveaus durch *schwaches* elektrisches Gleichfeld \mathcal{E}_0 parallel [001]. Darstellung der Eigenfunktionen. Matrixelemente der elektrischen Dipolübergänge induziert durch elektrische Wechselfelder \mathcal{E}_ω parallel zu [001] und parallel zu [100].

Die Übergänge ①, ② und ③ werden durch ein Wechselfeld parallel zum Gleichfeld ($\mathcal{E}_\omega \parallel z$), die Übergänge ④–⑦ durch ein Wechselfeld senkrecht zum Gleichfeld ($\mathcal{E}_\omega \parallel x$) erzeugt. Die Übergänge ③ und ⑦ sind im ungestörten Oktaederpotential verboten und werden erst durch die Störung mit dem Gleichfeld ermöglicht. Um die Grösse der Matrixelemente abzuschätzen, machen wir folgende Vereinfachungen, die für kleine Überlappungen, d. h. für kleine Tunnelaufspaltungen, zutreffen

$$\Delta_{ij} \ll 1 \quad H_{14} \ll H_{12}.$$

Damit erhält man für die Energiedifferenzen $E_{ik} = E_i - E_k$

$$E_{21} = -2 H_{12} = \Delta \quad E_{10} = -4 H_{12} = 2 \Delta$$

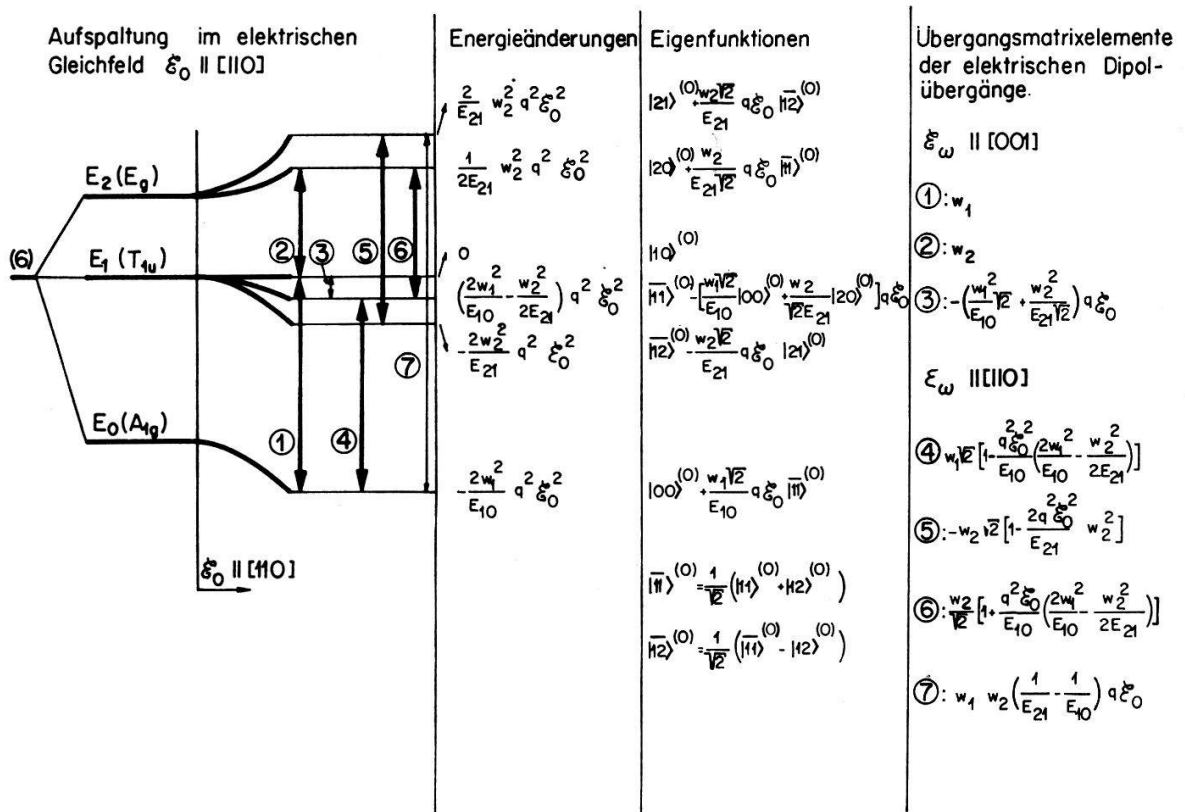
und für die Matrixelemente für die Übergänge ① und ③, beispielsweise,

$$\textcircled{1}: \propto z_{11} \left(1 + \frac{\delta^2}{24}\right) \quad \textcircled{3}: \propto \delta z_{11}$$

wobei $\delta = q \mathcal{E}_0 z_{11} / \Delta \ll 1$ ist, da die Störenergie des Gleichfeldes als klein gegen die Tunnelaufspaltung vorausgesetzt wurde. Nach dieser Abschätzung wird also das Matrixelement des Überganges ① durch das Gleichfeld nur sehr wenig beeinflusst, während das Matrixelement ③ für kleine Felder praktisch noch verschwindet. Die Übergänge ①, ② und ③ wurden kürzlich beobachtet [8, 9].

In der Figur 5 sind die Korrekturen der Eigenwerte (6) und der Eigenfunktionen (7), sowie die Matrixelemente der elektrischen Dipolübergänge für den Fall $\mathcal{E}_0 \parallel [110]$

und $\mathcal{E}_\omega \parallel [001]$ und $\mathcal{E}_\omega \parallel [110]$ zusammengestellt. Es wurde bei der Berechnung berücksichtigt, dass z. B. $z_{11} = x_{22}$ ist.



Figur 5

Aufspaltung der Energieniveaux durch schwaches elektrisches Gleichfeld \mathcal{E}_0 parallel $[110]$. Darstellung der Eigenfunktionen. Matrixelemente der elektrischen Dipolübergänge induziert durch elektrische Wechselfelder \mathcal{E}_ω parallel zu $[001]$ und parallel zu $[110]$. w_i vgl. Glg. (10)).

Mit den in Figur 4 und Figur 5 angegebenen Energieverschiebungen kann man die mittlere elektrische Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}(T)$ des Systems berechnen. Die Polarisierbarkeit α_i des Teilchens im Energieniveau E_i ist

$$\alpha_i = - \frac{\partial^2 E_i(\mathcal{E}_0)}{\partial \mathcal{E}_0^2} \tag{11}$$

Mit (11) erhält man für die mittlere Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}(T)$ des betrachteten Systems bei einer Boltzmannverteilung über die Energieniveaux in Figur 4

$$\bar{\alpha}(T) = 2q^2 \frac{w_1^2/E_{10} - (w_1^2/E_{10} - w_2^2/E_{21}) e^{-\beta E_{10}} - w_2^2/E_{21} e^{-\beta E_{20}}}{1 + 3 e^{-\beta E_{10}} + 2 e^{-\beta E_{20}}} \tag{12}$$

wobei $\beta = 1/k T$ ist.

Für $k T \gg E_{10}, E_{20}$ geht (12) in das klassische Curiegesetz über

$$\bar{\alpha}(T) = \frac{q^2}{3 k T} (w_1^2 + w_2^2) \tag{13}$$

und für $k T \ll E_{10}, E_{20}$ erhält man die Polarisierbarkeit des Grundzustandes

$$\alpha_0 = \frac{2 q^2}{E_{10}} w_1^2 \tag{14}$$

Mit den Näherungen $\Delta_{ik} \ll 1$ und $z_{12} \ll z_{11}$ gehen (13) und (14) in die bekannten Formeln

$$\bar{\alpha}(T) = \frac{\mu^2}{3 k T}; \quad \alpha_0 = \frac{2 \mu^2}{3 E_{10}}$$

über, wobei für $q < 1 \mid z \mid 1$ das klassische Dipolmoment μ gesetzt wurde.

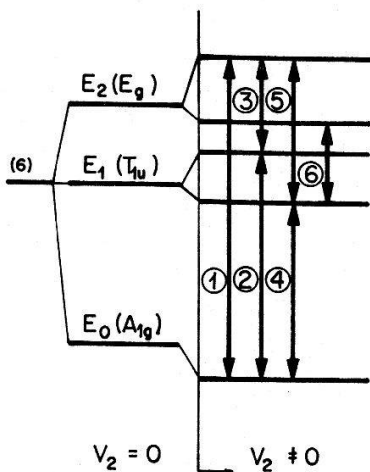
b) *Elastische Deformation*

Durch eine elastische Deformation längs der [001]-Richtung werden die Potentialmulden (1) und (4) (vgl. Figur 2) vor den übrigen ausgezeichnet. Sie bleiben unter sich aber äquivalent. Der Störoperator V_2 ist von der Symmetrie $E_g + A_{1g}$, d.h. wir können uns auf die Störungsrechnung erster Ordnung beschränken. V_2 hat in den Eigenfunktionen (7) folgende Matrixelemente

$$\begin{aligned} \langle 00 \mid V_2 \mid 00 \rangle &= 2 N_{00}^2 (V_{11} + 8 V_{12} + V_{14} + 2 V_{22} + 4 V_{23} + 2 V_{25}) \\ \langle 10 \mid V_2 \mid 10 \rangle &= 2 N_{10}^2 (V_{11} - V_{14}) \\ \langle 11 \mid V_2 \mid 11 \rangle &= \langle 12 \mid V_2 \mid 12 \rangle = 2 N_{10}^2 (V_{22} - V_{25}) \\ \langle 20 \mid V_2 \mid 20 \rangle &= N_{20}^2 (2 V_{11} - 8 V_{12} + 2 V_{14} + V_{22} + 2 V_{23} + V_{25}) \\ \langle 21 \mid V_2 \mid 21 \rangle &= 4 N_{21}^2 (V_{22} + V_{25} - 2 V_{23}) \end{aligned} \tag{15}$$

wobei $V_{ik} = \langle i \mid V_2 \mid k \rangle$ ist. Die resultierenden Energieänderungen und die Korrekturen der Eigenfunktionen sind in der Figur 6 zusammengestellt.

Aufspaltung für eine elastische Deformation längs der [001] Achse.



Energieänderungen	Eigenfunktionen	Matrixelemente der elastischen bzw. elektrischen Dipolübergänge
$\langle 20 \mid v_2 \mid 20 \rangle$	$\mid 20 \rangle^{(0)} + \alpha \mid 00 \rangle^{(0)}$	$V_\omega \parallel [001]$ ①: $\langle 20 \mid v_\omega \mid 00 \rangle (1 - \alpha^2) + \alpha (\langle 00 \mid v_\omega \mid 00 \rangle - \langle 20 \mid v_\omega \mid 20 \rangle)$
$\langle 21 \mid v_2 \mid 21 \rangle$	$\mid 21 \rangle^{(0)}$	$\mathcal{E}_\omega \parallel [001]:$ ②: $w_1 - \alpha w_2$ ③: $w_2 + \alpha w_1$
$\langle 10 \mid v_2 \mid 10 \rangle$	$\mid 10 \rangle^{(0)}$	
$\langle 12 \mid v_2 \mid 12 \rangle = \langle 11 \mid v_2 \mid 11 \rangle$	$\mid 11 \rangle^{(0)}; \mid 12 \rangle^{(0)}$	$\mathcal{E}_\omega \parallel [100]:$ ④: $w_1 + \alpha \frac{w_2}{2}$ ⑤: $\alpha w_1 - \frac{w_2}{2}$ ⑥: w_2
$\langle 00 \mid v_2 \mid 00 \rangle$	$\mid 00 \rangle^{(0)} - \alpha \mid 20 \rangle^{(0)}$	
	$\alpha = \frac{\langle 00 \mid v_2 \mid 20 \rangle}{E_{20}}$	

Figur 6

Aufspaltung der Energieniveaus durch *schwache* elastische Deformation längs der Achse [001]. Darstellung der Eigenfunktionen. Matrixelemente für elastischen Dipolübergang induziert durch oszillierende Deformation V_ω längs [001] und für elektrische Dipolübergänge, induziert durch elektrische Wechselfelder \mathcal{E}_ω parallel zu [001] und parallel zu [100]. (w_i vgl. Glg. (10)).

Wir haben in dieser Tabelle noch die Matrixelemente für die elektrischen Dipolübergänge, die durch ein elektrisches Wechselfeld \mathcal{E}_ω parallel zu den [001]- und [100]-Richtungen induziert werden, angegeben. Eine longitudinale Ultraschallwelle V_ω , die sich parallel zur statischen Störung längs der [001]-Richtung fortpflanzt, induziert einen elastischen Dipolübergang, dessen Matrixelement ebenfalls in der Tabelle angegeben ist. Die Störenergie der periodischen Störungen wurde als klein gegen die Störenergie der statischen Störungen vorausgesetzt, so dass zur Berechnung der Matrixelemente die Wellenfunktionen der Figur 6 benutzt werden konnten.

4. Einfluss einer äusseren Störung, die gross ist gegen die Tunnelaufspaltung

a) Elektrisches Feld

Wird dem kubischen Kristallfeld ein starkes elektrisches Feld längs der [001]-Richtung überlagert, dann können die Wellenfunktionen ψ_k des Teilchens nicht mehr nach den Basisfunktionen φ_i , die wir als Ausgangsfunktionen bei kubischer Symmetrie gewählt haben, entwickelt werden. Wir ersetzen die Basisfunktionen φ_i (3) durch ein Basissystem $(\bar{\varphi}_1, \dots, \bar{\varphi}_6)$, welches der C_{4v} -Symmetrie des Kristalles Rechnung trägt. Beschreibt $\bar{\mathcal{H}}_0$ ein geladenes Teilchen in einem Potential mit der Symmetrie C_{4v} , dann hat die Hamiltonmatrix in den neuen Basisfunktionen $\bar{\varphi}_i$ die Form

$$\bar{H}_{ij} = \langle \bar{\varphi}_i | \bar{\mathcal{H}}_0 | \bar{\varphi}_j \rangle = \begin{pmatrix} A & B & B & C & B & B \\ B & D & F & R & S & F \\ B & F & D & R & F & S \\ C & R & R & G & R & R \\ B & S & F & R & D & F \\ B & F & S & R & F & D \end{pmatrix} \quad (16)$$

und ist in den Elementen $D F S$ zyklisch. Die Säkulargleichung kann deshalb mit der Transformation

$$T = \frac{1}{\sqrt{4}} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & i & 1 & 0 & -i & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & i & -1 & 0 & -i & 1 \end{pmatrix} \quad (17)$$

teilweise diagonalisiert werden, da die Überlappungsmatrix dieselbe Form wie (16) hat. Mit (17) und (16) erhält man dann für die Hamiltonmatrix

$$\bar{H}'_{ij} = \begin{pmatrix} A & 2B & 0 & C & 0 & 0 \\ 2B & P & 0 & 2R & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Q & 0 & 0 & 0 \\ C & 2R & 0 & G & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & T & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Q \end{pmatrix} \quad (18)$$

wobei $P = D + 2F + S$; $Q = D - S$; $T = D - 2F + S$

(18) kann durch Transformationen nicht vereinfacht werden, und man muss die kubische Gleichung

$$\det | \bar{H}'_{ij} - E \bar{\Delta}'_{ij} | = 0 \tag{19}$$

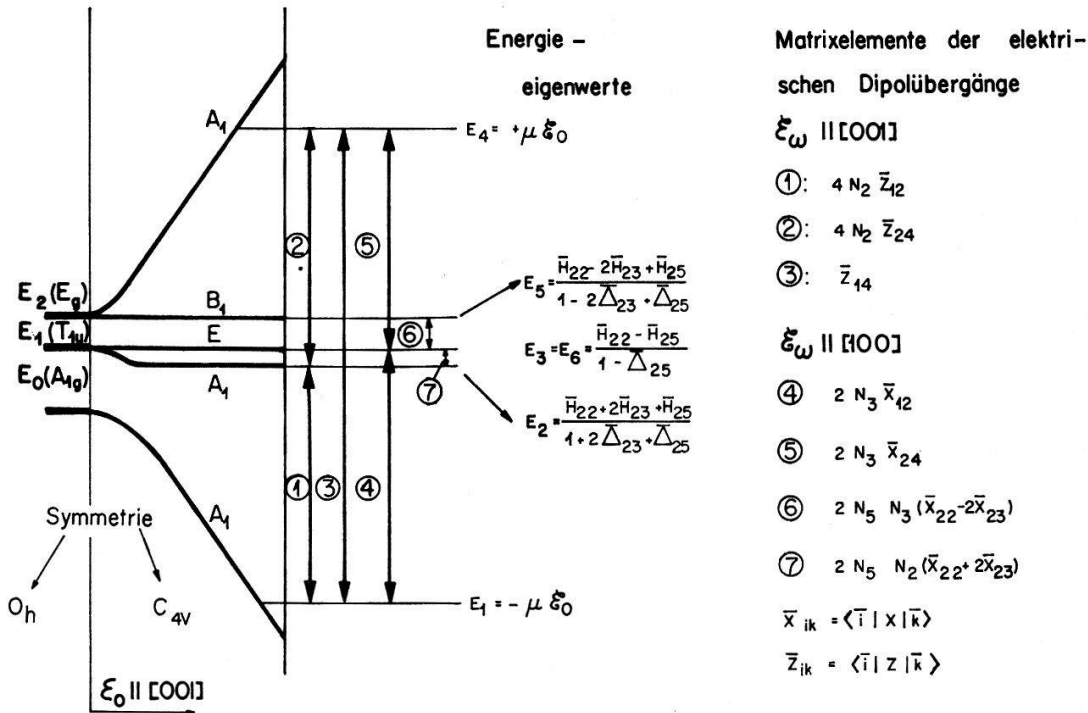
für die Ermittlung der restlichen Eigenwerte lösen. $\bar{\Delta}'_{ij}$ ist die mit (17) transformierte Überlappungsmatrix. Mit (18) und (19) erhält man dann

$$\begin{aligned} E_1(A_1) & \quad \psi_1 \propto C_{11} \bar{\varphi}_1 + C_{21} (\bar{\varphi}_2 + \bar{\varphi}_3 + \bar{\varphi}_5 + \bar{\varphi}_6) + C_{31} \bar{\varphi}_4 \\ E_2(A_1) & \quad \psi_2 \propto C_{12} \bar{\varphi}_1 + C_{22} (\bar{\varphi}_2 + \bar{\varphi}_3 + \bar{\varphi}_5 + \bar{\varphi}_6) + C_{32} \bar{\varphi}_4 \\ E_3 = E_6(E) = \frac{\bar{H}_{22} - \bar{H}_{25}}{1 - \bar{\Delta}_{25}} & \quad \begin{cases} \psi_3 = N_3 (\bar{\varphi}_2 - \bar{\varphi}_5) \\ \psi_6 = N_3 (\bar{\varphi}_3 - \bar{\varphi}_6) \end{cases} \\ E_4(A_1) & \quad \psi_4 \propto C_{13} \bar{\varphi}_1 + C_{23} (\bar{\varphi}_2 + \bar{\varphi}_3 + \bar{\varphi}_5 + \bar{\varphi}_6) + C_{33} \bar{\varphi}_4 \\ E_5(B_1) = \frac{\bar{H}_{22} - 2\bar{H}_{23} + \bar{H}_{25}}{1 - 2\bar{\Delta}_{23} + \bar{\Delta}_{25}} & \quad \psi_5 = N_5 [(\bar{\varphi}_2 + \bar{\varphi}_5) - (\bar{\varphi}_3 + \bar{\varphi}_6)] \end{aligned} \tag{20}$$

wobei E_1 , E_2 und E_4 die Wurzeln der kubischen Gleichung (19) und

$$N_3 = [2 (1 - \bar{\Delta}_{25})]^{-1/2} \quad N_5 = [4 (1 - 2\bar{\Delta}_{23} + \bar{\Delta}_{25})]^{-1/2}$$

die Normierungsfaktoren der Eigenfunktionen ψ_3 , ψ_6 und ψ_5 sind. In Klammern sind in (20) die zu den Energieniveaus gehörenden Darstellungen der Gruppe C_{4v} angegeben, die man durch Reduktion der Darstellungen A_{1g} , E_g und T_{1u} der Gruppe O_h erhält. Wir wollen die Formeln (20) für den «quasiklassischen Grenzfall» spezialisieren. In diesem Grenzfall vernachlässigen wir die Matrixelemente H_{1k} , H_{4k} , Δ_{1k} und Δ_{4k}



Figur 7

Aufspaltung der Energieniveaus durch starkes elektrisches Gleichfeld \mathcal{E}_0 längs [001]. Matrixelemente der elektrischen Dipolübergänge induziert durch elektrische Wechselfelder \mathcal{E}_{ω} parallel zu [001] und parallel zu [100].

($k \neq 4$), d. h. wir lokalisieren das Teilchen in den Potentialmulden (1) und (4) vollständig, lassen es aber noch zwischen den Mulden (2), (3), (5) und (6) durch Tunnel-effekt bewegen.

In diesem Grenzfall ist (18) diagonal, und man erhält

$$\begin{aligned} E_1 &= \bar{H}_{11} & \psi_1 &= \bar{\varphi}_1 \\ E_2 &= \frac{\bar{H}_{22} + 2\bar{H}_{23} + \bar{H}_{25}}{1 + 2\bar{\Delta}_{23} + \bar{\Delta}_{25}} & \psi_2 &= [4(1 + 2\bar{\Delta}_{23} + \bar{\Delta}_{25})]^{-1/2} (\bar{\varphi}_2 + \bar{\varphi}_3 + \bar{\varphi}_5 + \bar{\varphi}_6) \\ E_4 &= \bar{H}_{44} & \psi_4 &= \bar{\varphi}_4 \\ E_3 &= E_6; & E_5 & \text{vgl. (20)} \end{aligned} \quad (21)$$

wobei \bar{H}_{11} und \bar{H}_{44} gegen die klassischen Grenzwerte $-\mu \mathcal{E}_0$ und $+\mu \mathcal{E}_0$ konvergieren. μ ist das klassische Dipolmoment.

In der Figur 7 sind die elektrischen Dipolübergänge eingezeichnet, welche durch ein Wechselfeld $\mathcal{E}_\omega \parallel [001]$ und $\mathcal{E}_\omega \parallel [100]$ erzeugt werden. Die Störenergie des Wechsel-feldes wurde dabei als so klein gegen die Energieaufspaltung im statischen Feld vorausgesetzt, dass die Matrixelemente der Dipolübergänge mit den Eigenfunktionen (21) berechnet werden konnten.

b) Elastische Deformation

Im Fall starker elastischer Deformationen längs der $[001]$ -Richtung müssen die Eigenfunktionen des Teilchens nach Basisfunktionen $(\bar{\varphi}_1, \dots, \bar{\varphi}_6)$ entwickelt werden, die der D_{4h} -Symmetrie des Kristallfeldes Rechnung tragen. Die Darstellungen E_g und T_{1u} der Gruppe 0_h werden in $A_{1g} + B_{1g}$ und $E_u + A_{2u}$ ausreduziert. Die Hamiltonmatrix \bar{H}_{ij} und die Überlappungsmatrix $\bar{\Delta}_{ij}$ können mit der Transformation (17) und der Transformation

$$\mathbf{T} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (22)$$

auf die Form

$$\bar{H}'_{ij} = \begin{pmatrix} a+c & 2b & & & & \\ & 2b & p & & & \\ & & & q & & \\ & & & & a-c & \\ & & & & & t \\ & & & & & & q \end{pmatrix} \quad (23)$$

gebracht werden, wobei $a = \bar{H}_{12}$; $c = \bar{H}_{14}$; $b = \bar{H}_{12}$; $q = \bar{H}_{22} - \bar{H}_{25}$; $p = \bar{H}_{22} + 2\bar{H}_{23} + \bar{H}_{25}$; $t = \bar{H}_{22} - 2\bar{H}_{23} + \bar{H}_{25}$ ist.

Die Überlappungsmatrix $\bar{\Delta}_{ij}$ hat nach den Transformationen (17) und (22) dieselbe Form wie (23), d. h. die Säkulargleichung kann nun durch Quadratur gelöst werden.

Im klassischen Grenzfall erhält man ein zwei- und ein vierfaches Niveau. Die Energiedifferenz dieser Niveaux beträgt $\beta_0 X_0$ wie in den Arbeiten über das O_2 -Zentrum [7] gezeigt wurde. β_0 ist der Kopplungsparameter des Defektes an das Gitter, und X_0 ist die an den Kristall angelegte einachsige mechanische Spannung. Für genügend grosse mechanische Spannungen X_0 kann man \bar{H}_{12} und $\bar{\Delta}_{12}$ vernachlässigen (quasiklassischer Grenzfall), und damit wird (23) diagonal. Die Eigenwerte und Eigenfunktionen sind dann

$$\begin{aligned}
 E_1(A_{1g}) &= \frac{\bar{H}_{11} + \bar{H}_{14}}{1 + \bar{\Delta}_{14}} & \psi_1 &= [2(1 + \bar{\Delta}_{14})]^{-1/2} (\bar{\varphi}_1 + \bar{\varphi}_4) \\
 E_2(A_{1g}) &= \frac{\bar{H}_{22} + 2\bar{H}_{23} + \bar{H}_{25}}{1 + 2\bar{\Delta}_{23} + \bar{\Delta}_{25}} & \psi_2 &= [4(1 + 2\bar{\Delta}_{23} + \bar{\Delta}_{25})]^{-1/2} [(\bar{\varphi}_2 + \bar{\varphi}_5) + (\bar{\varphi}_3 + \bar{\varphi}_6)] \\
 E_3 = E_6(E_u) &= \frac{\bar{H}_{22} - \bar{H}_{25}}{1 - \bar{\Delta}_{25}} & \begin{cases} \psi_3 = [2(1 - \bar{\Delta}_{25})]^{-1/2} (\bar{\varphi}_2 - \bar{\varphi}_5) \\ \psi_6 = [2(1 - \bar{\Delta}_{25})]^{-1/2} (\bar{\varphi}_3 - \bar{\varphi}_6) \end{cases} & (24) \\
 E_4(A_{2u}) &= \frac{\bar{H}_{11} - \bar{H}_{14}}{1 - \bar{\Delta}_{14}} & \psi_4 &= [2(1 - \bar{\Delta}_{14})]^{-1/2} (\bar{\varphi}_1 - \bar{\varphi}_4) \\
 E_5(B_{1g}) &= \frac{\bar{H}_{22} - 2\bar{H}_{23} + \bar{H}_{25}}{1 - 2\bar{\Delta}_{23} + \bar{\Delta}_{25}} & \psi_5 &= [4(1 - 2\bar{\Delta}_{23} + \bar{\Delta}_{25})]^{-1/2} [(\bar{\varphi}_2 + \bar{\varphi}_5) - (\bar{\varphi}_3 + \bar{\varphi}_6)].
 \end{aligned}$$

In Klammern sind die zu den Energieniveaux gehörenden Darstellungen der Gruppe D_{4h} angegeben.

Das Energieschema (24) ist in der Figur 8 eingezeichnet. In dieser Tabelle findet man auch die Matrixelemente der elektrischen Dipolübergänge, welche durch ein Wechselfeld $//[001]$ und $//[100]$ induziert werden. Diese Matrixelemente wurden mit den Wellenfunktionen aus (24) berechnet. In dem längs der $[001]$ -Richtung elastisch stark deformierten Kristall kann ein longitudinales Ultraschallfeld V_ω längs $[001]$ einen elastischen Dipolübergang zwischen dem tiefsten und dem höchsten Niveau induzieren. Das Matrixelement dieses Überganges ist proportional zu $\langle \psi_i | V_\omega | \psi_k \rangle$ und ist ebenfalls in der Figur 8 angegeben.

Zur Berechnung der mittleren Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}(T)$ des Teilchens, in einem Kristallfeld der Symmetrie D_{4h} , überlagern wir der elastischen Deformation längs $[001]$ ein kleines elektrisches Gleichfeld als Störung in derselben Richtung. Die Polarisierbarkeiten der einzelnen Niveaux können dann durch Störungsrechnung und mit Hilfe der Wellenfunktionen (24) berechnet werden. Daraus erhält man für die mittlere Polarisierbarkeit bei einer Boltzmannverteilung

$$\bar{\alpha}(T) = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 e^{-\beta E_{21}} + \alpha_4 e^{-\beta E_{41}}}{1 + e^{-\beta E_{21}} + 2 e^{-\beta E_{31}} + e^{-\beta E_{41}} + e^{-\beta E_{51}}} \quad (25)$$

wobei

$$\alpha_1 = -2q^2 \frac{u_{11}^2}{E_{14}} \quad \alpha_2 = 2q^2 \frac{u_{12}^2}{E_{42}} \quad \alpha_4 = 2q^2 \left(\frac{u_{11}^2}{E_{14}} - \frac{u_{12}^2}{E_{42}} \right) \quad \alpha_3 = \alpha_6 = \alpha_5 = 0$$

die Polarisierbarkeiten der einzelnen Niveaux sind.

Ferner ist

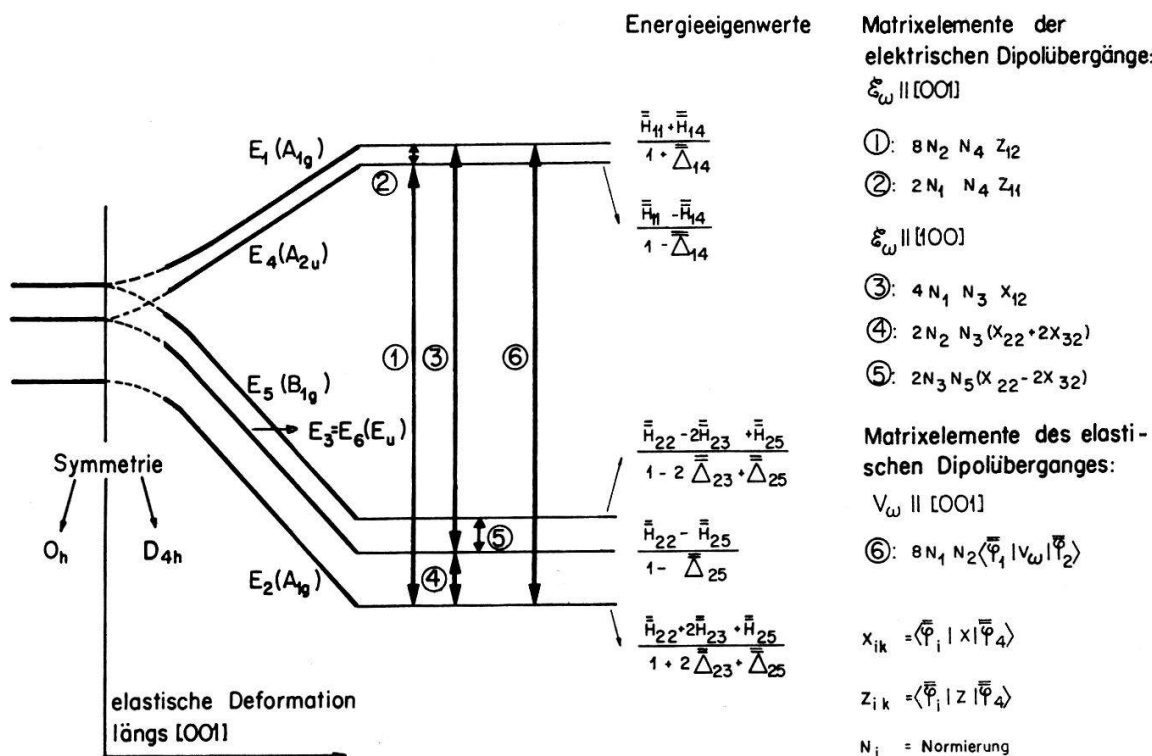
$$\beta = \frac{1}{k T}$$

$$u_{11} = 2 N_1 N_4 z_{11} \quad u_{12} = 8 N_2 N_4 z_{12}. \quad (N_i = \text{Normierungsfaktor von } \psi_i).$$

Für $k T \gg E_{ik}$ geht (25) in die klassische Formel

$$\bar{\alpha}(T) = q^2 \frac{u_{11}^2 + u_{12}^2}{3 k T} \quad (26)$$

über.



Figur 8

Aufspaltung der Energieniveaus durch *starke* elastische Deformation längs der Achse [001]. Matrixelemente für elastischen Dipolübergang induziert durch oszillierende Deformation V_ω längs [001] und für elektrische Dipolübergänge induziert durch elektrische Wechselfelder \mathcal{E}_ω parallel zu [001] und parallel zu [100].

Für sehr grosse elastische Deformationen kann man $E_1 - E_i$ und $E_4 - E_i$ ($i = 2, 3, 5$) gleich $\beta_0 X_0$ setzen. Damit vereinfacht sich (25) zu

$$\bar{\alpha}(T) = \frac{q^2 u_{12}^2 / \beta_0 X_0 (e^{\beta \beta_0 X_0} - 1) + \beta \bar{\mu}^2}{2 e^{\beta \beta_0 X_0} + 1} \quad (27)$$

wobei $\bar{\mu} = q u_{11}$ ist.

Für $k T \ll \beta_0 X_0$ geht (27) über in

$$\bar{\alpha} = \frac{q^2 u_{12}^2}{2 \beta_0 X_0}. \quad (28)$$

Die mittlere Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}(T)$ strebt somit bei tiefen Temperaturen gegen den konstanten Wert (28), der mit zunehmender elastischer Deformation abnimmt.

5. Diskussion

Die dielektrische Funktion $\varepsilon(T)$ von Alkalihalogenidkristallen mit Zusätzen von Fremdionen wie OH^- , CN^- , NO_2^- , Li^+ steigt bei tiefen Temperaturen nach einem Curiegesetz an, geht durch ein Maximum und sinkt bei noch tieferen Temperaturen wieder ab [3, 4]. Nach Messungen am System $\text{KCl}:\text{KOH}$ [3] hängt die diesem Maximum zugehörige Temperatur von der Konzentration der OH^- -Dipole ab und verschiebt sich mit zunehmender Konzentration nach höheren Temperaturen. Der Abfall von $\varepsilon(T)$ bei tiefen Temperaturen wird deshalb der Wechselwirkung der Dipole zugeschrieben [3, 10, 11]. Auf eine andere Interpretationsmöglichkeit haben BAUR und SALZMANN hingewiesen [12]. Nach diesen Autoren soll das Maximum der dielektrischen Funktion $\varepsilon(T)$ die Folge eines Maximums der mittleren Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}(T)$ der einzelnen Dipole sein. Sie kamen auf diesen Schluss durch Analyse der experimentellen dielektrischen Funktion mit Hilfe der Beziehung von CLAUSIUS-MOSSOTTI. Nun müssten aber nach dieser Beziehung die Maxima von $\bar{\alpha}(T)$ und von $\varepsilon(T)$ bei derselben Temperatur T_{max} auftreten, unabhängig von der Konzentration. Die Analyse von BAUR und SALZMANN enthält also einen Widerspruch in sich selber. Trotzdem ist die Möglichkeit des Auftretens eines Maximums von $\bar{\alpha}(T)$ interessant und soll hier diskutiert werden. Die Bedingung für das Auftreten eines Maximums von $\bar{\alpha}(T)$ lautet [12]

$$\left(\frac{\mu_2}{\mu_1}\right)^2 > \frac{2 \Delta_1}{3 \Delta_2} \quad (29)$$

wobei μ_1 und μ_2 empirische Dipolmomente sind. Sie haben in unserem Formalismus folgende Werte (vgl. (10), (11), (12))

$$\mu_1 = q N_{00} N_{10} (z_{11} + 2 z_{12}) \quad \mu_2 = q N_{10} N_{20} (z_{11} - 2 z_{12}) \sqrt{\frac{E_{20}}{E_{21}}} \quad (30)$$

und es ist

$$\Delta_1 = E_1 - E_0 \quad \Delta_2 = E_2 - E_0. \quad (31)$$

Damit wird die Bedingung für das Auftreten eines Maximums zu

$$\frac{N_{20}^2 (z_{11} - 2 z_{12})^2}{N_{00}^2 (z_{11} + 2 z_{12})^2} > \frac{2}{3} \frac{E_{21}}{E_{10}}. \quad (32)$$

Unter Vernachlässigung der Überlappungsintegrale geht (32) über in

$$\frac{(z_{11} - 2 z_{12})^2}{(z_{11} + 2 z_{12})^2} > \frac{H_{12} - H_{14}}{2 H_{12} - H_{14}}. \quad (33)$$

Mit den Werten μ_1 , μ_2 , E_{20} und E_{10} aus der Arbeit von BAUR und SALZMANN erhält man folgende Abschätzung der Matrixelemente: $H_{12}/H_{14} \sim 2$ und $z_{11}/z_{12} \sim 7$. FEHER et al. [9] gaben für das Verhältnis E_{21}/E_{10} den Wert $1/2$ an. Das ist nur möglich, wenn H_{14} gegenüber H_{12} vernachlässigbar ist. In diesem Punkt, der entscheidend ist für das Verständnis der Bewegung des Ions, besteht zwischen diesen beiden Arbeiten [9, 12] also eine Diskrepanz. Allerdings muss beachtet werden, dass sich unsere Theorie auf die Bewegung eines Massenpunktes im oktaedrischen Potential beschränkt. Die Bewegung des OH^- ist in Wirklichkeit viel komplizierter. Man nimmt an, dass das Hydroxylion um den Gitterplatz eine Rotations-Translationsbewegung ausführt [8, 13], d. h. das Ion kann als geladenes Teilchen zwischen den sechs Potentialmulden

«tunnelieren» und zusätzlich sein eigenes Dipolmoment parallel zu den [001]-Richtungen stellen. Welcher Bewegung die hier entwickelte Theorie entspricht, muss näher untersucht werden.

Wir erwähnen schliesslich, dass wir die Gleichungen (12) und (32) für einen idealen Kristall berechnet haben. Nach FEHER et al. [9] sind die inneren Spannungen in realen Kristallen jedoch beträchtlich und durchaus nicht zu vernachlässigen.

Dielektrische Messungen an elastisch deformierten Kristallen sind im Gang. Wir hoffen zu entscheiden, wie weit in diesem Falle das Maximum von $\varepsilon(T)$ mit einem Maximum der mittleren Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}(T)$ erklärt werden kann.

Für einen längs der [001]-Richtung stark deformierten Kristall lautet die Bedingung für ein Maximum von $\bar{\alpha}(T)$ (27)

$$e^{\lambda(T)} [3 u_{12}^2 - 2 u_{11}^2 (\lambda(T) - 1)] = - u_{11}^2$$

wobei $\lambda(T) = \beta_0 X_0/k T$ ist. In dieser Gleichung sind β_0 , u_{11} und u_{12} unbekannt. Diese Grössen können durch unsere dielektrischen Messungen bestimmt werden.

Diese Arbeit ist ein Teil eines Forschungsprojektes, welches vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt wird.

Ich möchte Herrn Prof. Dr. W. KÄNZIG für die vielen Diskussionen danken.

Literaturverzeichnis

- [1] U. KUHN, F. LÜTY, *Solid State Commun.* 2, 281 (1964).
- [2] V. NAYARANAMURTI, *Phys. Rev. Lett.* 13, 693 (1964).
- [3] W. KÄNZIG, H. R. HART, S. ROBERTS, *Phys. Rev. Lett.* 13, 543 (1964).
- [4] H. S. SACK, M. C. MORIARTY, *Solid State Commun.* 3, 93 (1965).
- [5] A. F. DEVONSHIRE, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 153, 601 (1936).
- [6] J. A. SUSSMANN, *Proc. Phys. Soc.* 79, 758 (1962).
- [7] W. KÄNZIG, *J. Phys. Chem. Solids* 23, 479 (1962).
- [8] W. E. BRON, R. W. DREYFUS, *Phys. Rev. Lett.* 16, 165 (1966).
- [9] G. FEHER, I. W. SHEPHERD, H. B. SHORE, *Phys. Rev. Lett.* 16, 500 (1966).
- [10] R. BROUT, *Phys. Rev. Lett.* 14, 175 (1965).
- [11] W. N. LAWLESS, *Phys. kondens. Materie* 4, 100 (1966).
- [12] M. E. BAUR, W. R. SALZMANN, *Phys. Rev. Lett.* 16, 701 (1966).
- [13] W. N. LAWLESS, erscheint demnächst.