



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

**Rotations-Translations-Kopplung und
die Gitterdynamik von Rubidiumcyanid**

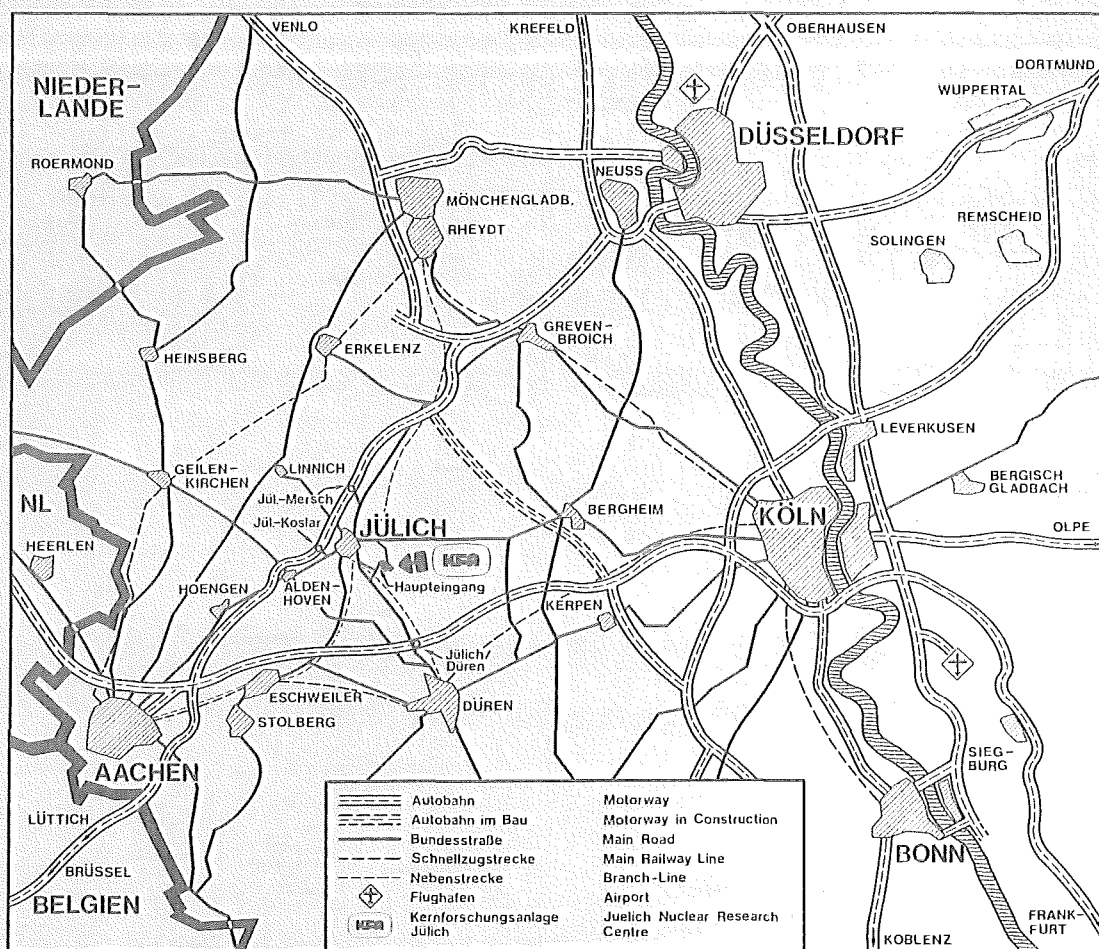
von

K.-D. Ehrhardt

Jül - 1713

April 1981

ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1713

Institut für Festkörperforschung Jül – 1713

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/610 · Telex: 8 33 556 kfa d

Rotations-Translations-Kopplung und die Gitterdynamik von Rubidiumcyanid

von

K.-D. Ehrhardt

D 291 (Diss. Uni. Saarbrücken)

Rotation-Translation-Coupling and the Lattice Dynamics of RbCN

First the influence of the CN^- -rotations and the effect of their coupling with the translations on the structure of the high temperature phase of RbCN is studied. In this phase the centers of mass of the CN^- -groups and the Rb^+ -ions form a rocksalt lattice and the CN^- -groups are orientationally disordered. The anomalous temperature dependence of the elastic constants is investigated using Brillouin scattering and inelastic neutron scattering. Complete dispersion curves have been measured in the main symmetry directions. These curves are analysed by a lattice dynamical model which includes a shell model and the rotation-translation-coupling /1/. Conclusions are based on a comparison of the experiments with one another and with published results for the alkali cyanides.

Rotations-Translations-Kopplung und die Gitterdynamik von Rubidiumcyanid

Es wird zunächst der Einfluß der CN^- -Rotationen und ihrer Kopplung an die translatorischen Moden auf die Struktur der Hochtemperaturphase von RbCN studiert, in der die CN^- -Schwerpunkte und die Rb^+ -Ionen ein Kochsalzgitter bilden und die CN^- -Gruppen orientierungsungeordnet sind. Anschließend wird das anomale Temperaturverhalten der elastischen Konstanten mittels Brillouin- und inelastischer Neutronenstreuung untersucht. Die Dispersionskurven konnten in den Hauptsymmetrierichtungen vollständig gemessen werden. An die Dispersionskurven wird ein gitterdynamisches Modell angepaßt, das auf einem Schalenmodell beruht und die Rotations-Translationskopplung /1/ berücksichtigt. Die Ergebnisse und Folgerungen der einzelnen Teilexperimente werden untereinander verglichen und darüberhinaus mit Resultaten, die in der Literatur für KCN und NaCN beschrieben sind.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einführung	1
2. Strukturbestimmung mit Neutronenbeugung	5
3. Brillouinstreuung zur Bestimmung des Temperaturverhaltens der elastischen Konstanten	14
4. Inelastische Neutronenstreuexperimente	19
5. Auswertung der gemessenen Dispersionskurven	
5.1 Kräftemodell	26
5.2 Numerische Auswertung und Diskussion	45
5.3 Vergleich mit einem anderen Modell	53
6. Zusammenfassung	55
Danksagung	58
Anhang	60
Literatur	78
Tabellen und Figuren	82

1. Einführung

Ausgehend von den wohlbekannten Alkalihalogeniden (A^+X^- , $A^+ = Na^+, K^+ \dots$, $X^- = Cl^-, Br^- \dots$) stellt sich die Frage, wie sich die physikalischen Eigenschaften ändern, wenn man entweder das Kation A^+ oder das Anion X^- durch ein Molekül ersetzt: NH_4Cl ist ein Beispiel für den Ersatz des Kations durch einen NH_4^+ -Tetraeder. Im $NaNO_2$ wird das Anion durch ein planares Molekül, im KCN durch die hantelförmige CN^- -Gruppe ersetzt. Die vorliegende Arbeit setzt sich mit den Cyaniden auseinander. Einige Eigenschaften der Alkalicyanide KCN, NaCN und RbCN sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Den Anstoß zu intensiveren Untersuchungen der Alkalicyanide gab eine Arbeit von Haussühl /4/, in der er über die anomale Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten in KCN berichtet. Bei einer Temperatur $T = 454$ K hat c_{44} den Wert $0.23 \cdot 10^{11}$ dyn/cm², während c_{44} bei 168 K nur noch $0.0193 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² beträgt. Diese Ultraschallmessungen wurden durch Brillouinstreuung /5,6/ bestätigt und ergänzt. Bei NaCN wurden vergleichbare Ergebnisse /7/ erzielt.

Zahlreiche physikalische Eigenschaften von KCN und NaCN wurden gründlich erforscht /2-21/. Besonders herauszuheben sind die Messungen mit inelastischer Neutronenstreuung an KCN und NaCN /22-26/, da diese Messungen die Ultraschall- und Brillouinuntersuchungen auf die gesamte Brillouinzone (BZ) erweitern. Diese Arbeiten zeigen, daß nicht nur die elastischen Konstanten (bestimmt im Bereich kleiner Wellenvektoren q) besonders weich sind, sondern daß auch die akustischen Phononen bei größeren Wellenvektoren q erheblich weicher sind, als dies von den Alkalihalogeniden her zu erwarten wäre. Für beide Substanzen ist charakteristisch, daß die Phononen zum Teil nur sehr schwer meßbar sind, obwohl große Kristalle ($5-8$ cm³) guter Qualität zur Verfügung standen;

Tabelle 1: Statik der Alkalicyanide (nach Ref.2, 3, 21 und 32)

	NaCN	KCN	RbCN
Struktur bei 300 K	NaCl; CN^- -Ionen orientierungsungeordnet		
NN-Abstand 300 K (Schwerpunkt Abstand)	2.95 Å	3.25 Å	3.42 Å
Ionenradius des Metallions	0.98 Å	1.33 Å	1.48 Å
Phasenübergang zu einer geordneten Phase (Kopf-Schwanz- ungeordnet) T_0	284 K orthorhombisch	168 K orthorhombisch*	132 K monoklin
Phasenübergang zu einer Kopf- Schwanz geordneten Phase	192 K	83 K	bis zu 2 K nicht beobachtet

* Nach Ref.21 gibt es hier auch eine monokline Phase, die jedoch nur bei einer speziellen Temperaturbehandlung angenommen wird.

optische Phononen konnten gar nicht beobachtet werden (abgesehen von zwei Meßpunkten des longitudinal optischen Zweigs in $[100]$ -Richtung).

Die Ursache für das gegenüber den isostrukturellen Alkalihalogeniden abweichende Verhalten wurde in der Kopplung zwischen Translationen und Rotationen der CN^- -Gruppe vermutet. Michel und Naudts /1/ entwickelten ein Modell, um das anomale Temperaturverhalten zu erklären. Sie beschreiben die CN^- -Gruppe als eine starre symmetrische Hantel, die in einem "Käfig" reorientiert. Der Käfig wird aus den sechs nächsten Nachbar-Metallionen gebildet. Die kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen den Hantelenden und den Metallionen wird in diesem Modell durch ein Born-Mayer Potential beschrieben, das sowohl von der Orientierung der Hantel als auch der Position ihres Schwerpunkts abhängt. Direkte Wechselwirkungen zwischen den Hanteln werden nicht berücksichtigt. Dieses Potential wird bis zur zweiten Ordnung nach kleinen Auslenkungen des Molekülschwerpunkts einerseits und des Alkaliions andererseits entwickelt. In der nullten Ordnung erhält man das orientierungsabhängige Kristallfeld zwischen der Hantel und den umgebenden Metallionen. In erster Ordnung erhält man eine bilineare Kopplung zwischen den Winkelfreiheitsgraden, die durch symmetriangepaßte Funktionen ausgedrückt werden, und den Translationen. Diese Kopplung führt zu einer effektiven, über das Gitter vermittelten Wechselwirkung zwischen den Hanteln. Es werden nur symmetriangepaßte Funktionen der niedrigsten Ordnung berücksichtigt, die den Hantelcharakter vermitteln (d.h. $\ell = 2$). In der zweiten Ordnung in den Auslenkungen wird die Winkelabhängigkeit vernachlässigt. Mit diesem Modell, das von den Autoren im Grenzfall langer Wellen diskutiert wird, kann das Temperaturverhalten der elastischen Konstanten c_{11} und c_{44} bei KCN gut beschrieben werden.

Pick et al. /6/ schlagen zur Erklärung des Temperaturverhaltens ein Modell vor, das die Rotations-Translationskopplung phänome-

nologisch mit einer Pseudospinvariablen für die CN^- -Orientierung beschreibt. Da der Phasenübergang (PÜ) durch das Verschwinden von c_{44} gekennzeichnet ist und die c_{44} entsprechende Deformation der Symmetrie T_{2g} angehört, wird zur Beschreibung des Temperaturverhaltens von c_{44} diese Deformation an eine Pseudospinvariable gleicher Symmetrie gekoppelt. Man gewinnt daraus eine freie Energie, die eine Struktur hat, wie sie in Systemen mit Spin-Phonon-Kopplung üblich ist. Unter der Annahme einer diffusiven Dynamik für die Pseudospinvariablen (d.h. kein oszillatorischer Charakter) beschreiben die Autoren damit das Verhalten von c_{44} mit der Temperatur. Zur Deutung des Temperaturverhaltens von c_{11} wird dann eine quadratische Kopplung zwischen der entsprechenden Deformation und der zugehörigen Pseudospinvariablen angenommen.

In Ref. 27 wird von Hochheimer et al. dargelegt, welche weiteren Effekte (außer dem Temperaturverhalten der elastischen Konstanten) von beiden Theorien /1/ und /6/ richtig beschrieben werden.

Zur Erklärung der Dispersionskurven von KCN und NaCN wurde von Jex und Mitarbeitern ein gitterdynamisches Modell in harmonischer Näherung vorgeschlagen, das Wechselwirkungen bis zum nächsten /28/ bzw. bis zum übernächsten /29/ Nachbarn berücksichtigt. Dabei wird die Rotationsbewegung der CN^- -Gruppe als kleine harmonische Schwingung um mehrere äquivalente Ruhelagen beschrieben. Dies kann nach den experimentellen Befunden in Ref. 4 bis 25 nur als grobe Näherung des Verhaltens der CN^- -Gruppe in KCN und NaCN bei Raumtemperatur angesehen werden. Ein erheblich realistischeres Modell wurde von Strauch et al. /30/ vorgeschlagen: es geht von der oben beschriebenen Theorie von Michel und Naudts /1/ aus. Das heißt, man nimmt für die CN^- -Gruppe eine Reorientationsbewegung an und beschränkt sich nicht auf harmonische Auslenkungen in den Winkelfreiheitsgraden. Dieses Modell erlaubt es, die Dispersionskurven von NaCN und KCN bei Raumtemperatur gut zu reproduzieren.

Seit kurzem stehen Einkristalle guter Qualität und einer Größe bis ca. 1 cm^3 auch von RbCN zur Verfügung /31,32/. Im Gegensatz zu NaCN und KCN sind hier bisher nur wenige Untersuchungen durchgeführt worden: In Ref. 33 wird über die Druckabhängigkeit der Kristallstruktur berichtet; Kondo et al. /32/ haben die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten sowie des Ramanspektrums bis 2200 cm^{-1} untersucht. Oberhalb 132 K ist das Ramanspektrum im Bereich kleiner Frequenzen - wie dies für ungeordnete Systeme typisch ist - nicht mehr klar strukturiert, sondern ein schwach strukturiertes, breites Band. Haussühl /31/ hat die Temperaturabhängigkeit der elastischen und der thermoelastischen Konstanten sowie die Druckabhängigkeit der elastischen Konstanten bestimmt. Er findet ein ähnliches Verhalten wie in KCN und NaCN mit einer Phasenumwandlungstemperatur $T_0 = 132 \text{ K}$. Ref. 34 und 35 berichten über Wärmekapazitätsmessungen und finden, daß es sich um eine Phasenumwandlung 1. Ordnung handelt; T_0 wird hier mit 110 K angegeben; dieser Wert scheint jedoch weniger zuverlässig zu sein.

Ziel der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen ist es, die innere Dynamik von RbCN aufzuklären. Um die Vorzugsorientierung der CN^- -Gruppe zu bestimmen, wird zunächst eine Strukturanalyse durchgeführt. In die Betrachtung wird die Frage eingeschlossen, ob auch in der Braggstreuung eine Kopplung rotatorischer und translatorischer Freiheitsgrade beobachtbar ist. Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten wird mit Brillouin- und Neutronenstreuung untersucht. Weiter werden Dispersionskurven einschließlich optischer Phononen in den Hauptsymmetrierichtungen bei Raumtemperatur und knapp oberhalb der Phasenumwandlung (150 K) gemessen. Zur Analyse der Dispersionskurven wird ein Modell vorgestellt, in dem die Theorie von Michel und Naudts /1/ mit einem Schalenmodell verknüpft ist. Dieses Modell ist dem von Strauch et al. /30/ vorgeschlagenen für KCN ähnlich, die Unterschiede der Modelle werden diskutiert.

2. Strukturbestimmung mit Neutronenbeugung

2.1 Experiment

Der für dieses Experiment verwendete Kristall hatte Würfel-form mit einer Kantenlänge von ca. 3.5 mm und eine Mosaikbreite von ca. 0.35°. Eine (100)-Fläche war parallel zum Boden des Probengefäßes montiert. Da der Kristall giftig und außerdem stark hygroskopisch ist, wurde er unter Argonschutzgas in den Probenhalter eingeklebt und der Probenhalter vakuumdicht verschlossen.

Die Messungen wurden am computergesteuerten Vierkreisdiffraktometer P 110 der Kernforschungsanlage Karlsruhe durchgeführt. Das Diffraktometer ist dort am Forschungsreaktor FR2 installiert. Als Monochromator diente ein Cu(220)-Kristall. Die Messung wurde bei einer Einfallswellenlänge von $\lambda = 0.92 \text{ \AA}$ des gleichmäßigen Untergrunds wegen in " ω -Scan"-Technik durchgeführt, d.h. während ein Reflex durchfahren wird, bewegt sich nur die Probe und der Detektor behält seine Position. Es wurden je ein Datensatz bei Raumtemperatur und knapp oberhalb der Phasenumwandlung gemessen (150 K). Es sei darauf hingewiesen, daß die späteren inelastischen Neutronenstreuexperimente ebenfalls bei diesen beiden Temperaturen ausgeführt wurden und somit unmittelbar vergleichbar sind.

Für die Messung bei der tieferen Temperatur wurde der Probenhalter in einen Heliumkryostaten ohne Stickstoffvorkühlung eingebaut. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Thermoelement, die Temperaturregelung über eine Durchflußregulierung und eine Heizung mittels eines handelsüblichen Reglers. Die Rohdaten wurden auf einen Drucker sowie auf ein Magnetband zur weiteren Bearbeitung ausgegeben. Vor Beginn der Messung und nach 40 Reflexen wurde die Intensität zweier Standardreflexe gemessen und so die Langzeitstabilität kontrolliert.

Bei Raumtemperatur wurden insgesamt 160, bei der tieferen Temperatur insgesamt 180 Reflexe gemessen (s. Anhang), von denen je 46 nicht symmetrieäquivalent waren (d.h. deren Millersche Indizes hkl sich nicht nur im Vorzeichen oder in der Reihenfolge von h, k und l unterscheiden). Zur Datenreduktion wurde jeweils zwischen symmetrieäquivalenten Reflexen gemittelt (jeder Reflex war mindestens zweimal symmetrieäquivalent gemessen) und eine Lorentzkorrektur durchgeführt. Bei beiden Temperaturen wurden Reflexe bis zur 9. Ordnung (d.h. bis zu einem Streuvektor $|\vec{Q}| \approx 9.25 \text{ \AA}^{-1}$) beobachtet. Auffallend ist die Tatsache, daß die Intensität von ggg-Reflexen (d.h. h k und l gerade) mit wachsendem Q^2 viel schneller abfällt als dies bei uuu-Reflexen der Fall ist.

2.2 Theoretische Grundlage der Datenauswertung

Die hier dargestellte Methode zur Auswertung geht auf Arbeiten von Kurki-Suonio /36/, Seymour und Pryor /37/ sowie Press und Hüller /38/ über die Strukturanalyse bei ungeordneten Molekulkristallen zurück. Hier folge ich der Ableitung, wie sie von Press et al. /39/ in erweiterter Form gegeben wurde.

Man faßt die Dichteverteilung (gewichtet mit den Streulängen der Atome) als Faltung einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den Schwerpunkt des Moleküls $\rho_r(\vec{R})$ und einer Orientierungswahrscheinlichkeit (probability distribution function PDF) $\rho_{rot}(\vec{r}-\vec{R})$ auf:

$$\rho(\vec{r}) = \int \rho_r(\vec{R}) \rho_{rot}(\vec{r}-\vec{R}) d^3R \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet $\vec{R}$ die momentane Position des Molekülschwerpunkts und $\vec{d} = \vec{r} - \vec{R}$ zeigt vom Molekülschwerpunkt zu dem betrachteten Atom der Molekülgruppe.

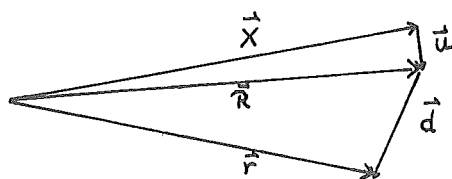


Fig. 2

ρ_{rot} kann man sich z.B. als eine zunächst kugelförmige Verteilung vorstellen, auf die dann eine Modulation aufgeprägt wird. Dieser Ausdruck setzt implizit voraus, daß es sich um ein starres Molekül handelt und daß es zwischen Rotations- und Translationsbewegungen des Moleküls keine Korrelationen gibt. Unter Einschluß dieser Korrelationen erhält man den verallgemeinerten Ausdruck:

$$\rho(\vec{r}) = \int \rho_T(\vec{R}) \rho_{\text{rot}}(\vec{r}-\vec{R}|\vec{R}) d^3R \quad (2.2)$$

Dabei ist $\rho_{\text{rot}}(\vec{r}-\vec{R}|\vec{R})$ die bedingte Wahrscheinlichkeit, einen Streuer am Ort $\vec{d} = \vec{r}-\vec{R}$ zu finden, wenn sich der Molekülschwerpunkt am Ort $\vec{R}$ befindet. Für kleine $\vec{u} = \vec{R}-\vec{X}$ ($\vec{u}$ Auslenkung aus der Ruhelage $\vec{X}$ des Schwerpunkts) kann ρ_{rot} in eine Taylorreihe entwickelt werden:

$$\rho_{\text{rot}}(\vec{d}|\vec{R}) = \rho_{\text{rot}}^{(0)}(\vec{d}) + \vec{S}_{\text{rot}}^{(1)}(\vec{d}) \vec{u} + \frac{1}{2} \vec{u} \underline{\underline{S}}_{\text{rot}}^{(2)} \vec{u} + \dots \quad (2.3)$$

mit:

$$\rho_{\text{rot}}^{(0)}(\vec{d}) = \rho_{\text{rot}}(\vec{d}|\vec{R}) \Big|_{\vec{R}=\vec{X}} \quad (2.3.1)$$

$$[\vec{S}_{\text{rot}}^{(1)}(\vec{d})]_i = \frac{\partial}{\partial R_i} \rho_{\text{rot}}(\vec{d}|\vec{R}) \Big|_{\vec{R}=\vec{X}} \quad (2.3.2)$$

$$[\underline{\underline{S}}_{\text{rot}}^{(2)}(\vec{d})]_{ij} = \frac{\partial}{\partial R_i} \frac{\partial}{\partial R_j} \rho_{\text{rot}}(\vec{d}|\vec{R}) \Big|_{\vec{R}=\vec{X}} \quad (2.3.3)$$

Bricht man die Entwicklung bei $\rho^{(0)}$ ab, so erhält man (2.1) als Sonderfall.

Die in /39/ beschriebene Fouriertransformation von (2.2) führt auf folgenden Ausdruck für den Strukturfaktor (im Falle eines Teilchens pro Zelle):

$$F(\vec{Q}) = \iint \rho_T(\vec{R}) \rho_{rot}(\vec{d}|\vec{R}) d^3R' \exp(i\vec{Q}\vec{r}) d^3r \quad (2.4.1)$$

$$= \exp[-W(\vec{Q})] \exp(i\vec{Q}\vec{x}) \sum_k F_k(\vec{Q}) \quad (2.4.2)$$

Dabei bedeutet $\exp[-W(\vec{Q})]$ den Debye-Waller-Faktor, $\vec{Q}$ (hkl) den Streuvektor ausgedrückt in Gitterparametern und Miller'schen Indizes hkl; die $F_k(\vec{Q})$ beinhalten die Einflüsse der Rotationen und deren Kopplung an die Translationen. Für $F_0(\vec{Q})$ findet man:

$$F_0(\vec{Q}) = \int \rho_{rot}^{(0)} \exp(i\vec{Q}\vec{d}') d\vec{d}' \quad (2.5.1)$$

$$= 4\pi \sum_{l'm'} i^{l'} j_{l'}(Q|\vec{d}|) c_{l'm'}^{(0)} K_{l'm'}(\Omega_{\vec{Q}}) \quad (2.5.2)$$

Dabei ist $j_{l'}(Q|\vec{d}|)$ die sphärische Besselfunktion der Ordnung l' , $K_{l'm'}$ sind die kubischen Harmonischen, die unter Anwendung aller Punktsymmetrieoperationen am (idealen) Platz des Molekülschwerpunkts invariant sind /40/; $\Omega_{\vec{Q}}$ bedeutet den Polarwinkel des Streuvektors $\vec{Q}$.

Für eine inversionssymmetrische Hantel, durch die hier die CN^- -Gruppe approximiert werden soll, liefern nur $K_{l'm'}$ mit geraden l' von Null verschiedene Beiträge. Mit $\langle u^2 \rangle$ als dem Mittelwert des Quadrats der Auslenkungen wird in /39/ der Ausdruck für $F_1(\vec{Q})$ angegeben mit:

$$F_1(\vec{Q}) = 4\pi \sum_{l'm'} (-i)^{l'+1} \langle u^2 \rangle \vec{c}_{l'm'}^{(1)} \cdot \vec{Q} j_{l'}(Q|\vec{d}|) \times K_{l'm'}(\Omega_{\vec{Q}}) \quad (2.6)$$

Da nur $K_{1,m}$ beitragen, die wie $\vec{Q}$ - also wie ein Vektor - transformieren (um die Symmetrie zu erhalten), liefert F_1 für eine Hantel auf einem Platz der Symmetrie $m3m$ keinen Beitrag. Der erste Korrekturterm ist in diesem Fall $F_2(Q)$. Die wesentlichen Punkte der Ableitung dieses Terms sollen für den interessierenden Spezialfall skizziert werden:

Da $\mathcal{S}_{\text{rot}}$ ($\vec{d}|\vec{R}$) die volle Punktsymmetrie hat, müssen auch alle Beiträge in der Taylorentwicklung ebenfalls die volle Symmetrie haben. Deshalb wird $[\mathcal{S}_{\text{rot}}^{(2)}(\vec{d})]_{ij} u_i u_j$ in symmetrieangepaßter Weise zerlegt. Zur Abkürzung wird für u_1 x , für u_2 y und für u_3 z geschrieben, analog werden die $[\mathcal{S}_{\text{rot}}^{(2)}(\vec{d})]_{ij}$ als $\mathcal{S}_{xx}^{(2)}, \mathcal{S}_{xy}^{(2)}$ usw. geschrieben.

Mit dem Projektionsoperator

$$\hat{P} = \frac{d}{h} \sum_i \alpha_{ii} \hat{R}_i \quad (2.7)$$

kann diese Zerlegung durchgeführt werden ($\hat{R}_i$ Symmetrieeoperator, h Anzahl der Symmetrieelemente der Gruppe, d Entartungsgrad; α_{ii} für 1-dimensionale Darstellung der Charakter χ der Operationen $\hat{R}_i$, für mehrdimensionale Darstellung das entsprechende Diagonalelement der Darstellung). Man findet für den total-symmetrischen Beitrag

$$\frac{1}{3} (\mathcal{S}_{xx}^{(2)} + \mathcal{S}_{yy}^{(2)} + \mathcal{S}_{zz}^{(2)}) (x^2 + y^2 + z^2) \quad (2.8)$$

Beiträge mit E_g -Symmetrie sind ($\mathcal{E}, \mathcal{E}^*$ komplexe Lösungen von $z + \sqrt[3]{-1} = 0$ d.h. $\mathcal{E} = -1/2 + i/2; \mathcal{E}^* = -1/2 - i/2$):

$$\frac{1}{3} (\mathcal{S}_{xx}^{(2)} + \mathcal{E}^* \mathcal{S}_{yy}^{(2)} + \mathcal{E} \mathcal{S}_{zz}^{(2)}) (x^2 + \mathcal{E} y^2 + \mathcal{E}^* z^2) \quad (2.9)$$

sowie das konjugiert Komplexe davon. Dieser Beitrag fehlt in Ref. 39.

Es gibt drei Beiträge mit T_{2g} -Symmetrie: z.B. ist für die Darstellung $(T_{2g})_x$ nur $\mathcal{S}_{yz}^{(2)} yz$ von Null verschieden (für $(T_{2g})_y$ und $(T_{2g})_z$ entsprechend zyklisch vertauscht).

Daraus erhält man nach Ref. 39 für $F_2(\vec{Q})$

$$F_2(\vec{Q}) = F_2^A(\vec{Q}) + F_2^E(\vec{Q}) + F_2^T(\vec{Q}) \quad (2.10)$$

mit

$$F_2^A(\vec{Q}) = 4\pi (3\langle u^2 \rangle - \langle u^2 \rangle^2 Q^2) \times [c_{01}^{(2)A} j_0(Qd) + c_{41}^{(2)A} j_4(Qd) K_{41}(\Omega_{\vec{Q}}) + \dots] \quad (2.11.1)$$

$$F_2^E(\vec{Q}) = -\frac{4\pi}{3} Q^2 \langle u^2 \rangle^2 [c_{41}^{(2)E} j_2(Qd) \{3 [K_{41}(\Omega_{\vec{Q}})] + \frac{4}{5}\} + \dots] \quad (2.11.2)$$

$$F_2^T(\vec{Q}) = 4\pi Q^2 \langle u^2 \rangle^2 [c_{41}^{(2)T} j_2(Qd) \{[K_{41}(\Omega_{\vec{Q}})] - \frac{2}{5}\} + \dots] \quad (2.11.3)$$

$[K_{41}]$ bedeutet dabei die Funktion K_{41} ohne Normierung.

Neben diesen in $\langle u^2 \rangle$ quadratischen Term erhält man einen in $\langle u^2 \rangle$ linearen Term aus $F_1(\vec{Q})$, wenn man den Dipolcharakter der CN^- -Gruppe mitnimmt, d.h. den Unterschied in den Streulängen von C (6.6 fm) und N (9.4 fm) berücksichtigt. Dieser Term wird nur mit der Differenz der Streulängen gewichtet, während F_0 und F_2 mit der Summe gewichtet werden.

Im nächsten Abschnitt werden die Meßdaten mit dem hier vorgestellten Formalismus ausgewertet und interpretiert.

2.3 Datenauswertung

In einem ersten Schritt wurden die Daten (s. Anhang) entsprechend Gl. (2.1) ausgewertet, d.h. ohne die Korrelationen zwischen Rotationen und Translationen zu berücksichtigen. Um die Güte einer Anpassung an die gemessenen Daten zu beurteilen, diente der χ^2 -Test und der gewichtete R-Wert (R_w). Für den χ^2 -Test mit

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (|F_{i\text{obs}}|^2 - |F_{i\text{cal}}|^2)^2 \sigma_i^{-2}}{N - P} \quad (2.12)$$

(N Anzahl der Meßpunkte, P Anzahl der Parameter, $|F_{i\text{obs}}|^2$ gemessenes Strukturfaktorbetragsquadrat am Meßpunkt i, σ_i^2 Standardabweichung am Punkt i, $|F_{i\text{cal}}|^2$ berechnetes Strukturfaktorbetragsquadrat) gilt, daß für statistische Abweichungen zwischen Experiment und Theorie χ^2 den Wert 1 annimmt.

In den Fits wurden alle Reflexe berücksichtigt, deren Intensität größer als eine Standardabweichung war, d.h. für beide Temperaturen wurden je 43 Reflexe berücksichtigt. Als Parameter wurden eingeführt: der Skalenfaktor, ein Parameter für eine Korrektur der sekundären Extinktion, je ein gemittelttes Quadrat der Auslenkung für Rb^+ und CN^- , die Länge der Hantel 2d und drei Entwicklungskoeffizienten $c_{41}^{(o)}$, $c_{61}^{(o)}$, $c_{81}^{(o)}$ für die Funktion K_{41} , K_{61} und K_{81} in Gl. (2.5.2).

Bei den Raumtemperaturdaten konnte auf die Extinktionskorrektur verzichtet werden (weil ihr Fehler größer als ihr gefitteter Parameterwert war), wenn der stärkste Reflex (200) in der Verfeinerung nicht berücksichtigt wurde. Den optimalen Fit erhielt man dann bei festem $c_{81}^{(o)} = 0$ mit $R_w = 5.4 \%$ und $\chi^2 = 2.9$. Die genauen Parameterwerte sind in Tab. 2 wiedergegeben. Bei $T = 150 \text{ K}$ wurde der optimale Fit mit Extinktionskorrektur und festem $c_{61}^{(o)} = c_{81}^{(o)} = 0$ bei einem R_w -Wert von 5.0% und $\chi^2 = 2.0$ erhalten. In beiden Fällen ergibt sich, daß die CN^- -Gruppe

vorwiegend in $[111]$ -Richtung orientiert ist, das Minimum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit liegt in der $[100]$ -Richtung (s. Fig. 3a und 4a). Es sei noch erwähnt, daß man bei 150 K unter der Annahme einer isotropen Verteilung bereits ein R_w von 7 % erreicht, d.h. daß die Abweichungen von einer isotropen Verteilung hier gering sind. Die anisotrope Aufenthaltswahrscheinlichkeit der CN^- -Hantel ist als Ursache für den Intensitätsunterschied zwischen uuu - und ggg -Reflexen mit gleichem $\vec{Q}$ anzusehen.

Als zweiter Schritt wurde dann versucht, die Terme aus Gl. (2.10) zu berücksichtigen. Bei Raumtemperatur reduzierte sich der gewichtete R-Wert R_w deutlich und der optimale Fit wurde mit festgehaltenem $c_{81}^{(o)} = 0$, $c_{41}^{(2)E} = 0$, $c_{41}^{(2)T} = 0$ und unter Ausschluß des (200) Reflexes und ohne Extinktionskorrektur erreicht: $\chi^2 = 0.77$, $R_w = 2.8$ %. Bei der tiefen Temperatur findet man nur eine geringe Änderung in χ^2 und R_w ($\chi^2 = 1.8$, $R_w = 4.61$ %). Dabei sind von den Entwicklungskoeffizienten der Beiträge F_0 und F_2 nur $c_{81}^{(o)}$ und $c_{41}^{(2)E}$ von Null verschieden. Die genauen Parameterwerte sind in Tabelle 2 angegeben*. Es erstaunt zunächst, daß keine Kopplung an $c_{41}^{(2)T}$ beobachtet wird, da bei KCN und NaCN für den Phasenübergang das Weichwerden von c_{44} kennzeichnend ist und dies einer Deformation der Symmetrie T_{2g} entspricht /1/. Dabei ist jedoch zu beachten, daß beim Phasenübergang die Kopplung zwischen der CN^- -Rotation und der Rb^+ -Translationsbewegung wesentlich ist. In den Termen F_2 handelt es sich um eine Kopplung zwischen dem Erwartungswert des Quadrats der Auslenkung der CN^- -Gruppen und der Orientierung der CN^- -Gruppen. Da dieser Effekt proportional zu $\langle u^2 \rangle^2$ ist, müssen die Auslenkungen recht groß werden, damit dieser überhaupt beobachtbar wird. Große Auslenkungen bedeuten gleichzeitig einen erheblichen Beitrag der thermisch diffusen Streuung (TDS) zur gemessenen Intensität. Da die TDS bei großem $\vec{Q}$ anwächst, senkt sie scheinbar den Debye-Waller-Faktor ab,

* Es wurde ebenfalls versucht, den Unterschied der Streulängen von C und N (d.h.: F_1 -Beiträge) im Fit zu berücksichtigen. Dies brachte keine signifikante Verbesserung in der Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung.

wenn wie in dieser Arbeit keine TDS-Korrektur durchgeführt wird. Einen ähnlichen absenkenden Effekt haben aber die Terme F_2^E und F_2^T in Gl. (2.10), die bewirken, daß aus dem durch die Rotation scheinbar überhöhten Debye-Waller-Faktor die rotatorischen Anteile abgetrennt werden.

Andererseits ist die Anwendung einer TDS-Korrektur bei Substanzen wie den Alkalicyaniden problematisch, da die tiefliegenden Moden, die am stärksten zur TDS beitragen, anomale Dispersion zeigen und man so eine TDS-Korrektur nicht wie üblich auf den elastischen Konstanten aufbauen kann. Für eine solche Korrektur müßte man aus einem gitterdynamischen Modell und der Auflösung des Instruments die Beiträge berechnen. Dann ist es aber einfacher, sich die Translationen und Rotationen direkt im Rahmen eines solchen Modells anzusehen. Ein Weg ohne TDS-Korrektur auszukommen, besteht in TDS-freien Meßwerten. Dieser Weg ist prinzipiell möglich, wenn man mit einem energiedispersiven Spektrometer (z.B. hochauflösendes Dreiachsenspektrometer) arbeitet, jedoch sind dann Intensitätsprobleme zu erwarten.

3. Brillouinstreuung zur Bestimmung der elastischen Konstanten

3.1 Messung

Die Brillouinstreumessungen wurden in 90°-Streugeometrie ausgeführt. Das Spektrometer besteht aus einem Argonlaser ($\lambda_0 = 5145 \text{ \AA}$) und einem piezoelektrisch gesteuerten Fabry-Perot-Interferometer mit Tripelpaß. Um starke Streuung von der Oberfläche zu vermeiden, wurde der Kristall (Brechungsindex $n(300 \text{ K}) = 1.425$) in flüssiges Propan eingebettet (Brechungsindex $n(300 \text{ K}) = 1.290$). Die Kühlung des Kristalls erfolgte in einem Durchflußkryostaten mit Stickstoff als Kühlmittel. Die Temperaturmessung geschah mit einem NiCrNi-Thermoelement.

Die Messung der elastischen Konstanten erfolgte mit zwei verschiedenen Kristallschnitten:

Der erste Kristall hatte Flächen, die parallel zu der (100), (010) und (001)-Ebene sind. In dieser Geometrie werden Phononen mit Ausbreitung in $[110]$ -Richtung gemessen. Die Messung des transversalen Phonons (VH/HV-Polarisation; der erste (zweite) Buchstabe kennzeichnet die Polarisation des einfallenden (gestreuten) Lichts; H = horizontal, V = vertikal) liefert die Schallgeschwindigkeit

$$v_T(110) = (c_{44} / \rho)^{1/2} \quad (3.1.1)$$

wobei ρ die Dichte des Kristalls ist.

In VV-Polarisation beobachtet man Phononen mit der Schallgeschwindigkeit

$$v_L(110) = (c' / \rho)^{1/2} \quad \text{mit} \quad c' = \frac{1}{2} (c_{11} + c_{12} + 2c_{44}) \quad (3.1.2)$$

Um c_{11} unmittelbar zu messen, wurde der zweite Kristall mit Flächen parallel zu den (110), ($1\bar{1}0$) und (001)-Ebenen verwendet.

Mit diesem Kristall wurde das longitudinale Phonon in $[100]$ - Richtung gemessen:

$$v_L(100) = (c_{11} / \rho)^{1/2} \quad (3.1.3)$$

Es wurden sowohl Kristalle benutzt, die aus wässriger Lösung als auch Kristalle, die aus der Schmelze gezogen waren. Für weitere Details sei auf Ref. 41 verwiesen.

Der Versuch, quantitativ die Temperaturabhängigkeit der Breite der Brillouinlinien zu messen, scheiterte trotz zusätzlicher Verwendung einer elektronischen Interferometerstabilisierung aus Intensitäts- und Stabilitätsgründen. In Analogie zum KCN wurde eine Halbwertsbreite von etwa 50 MHz erwartet /6/. Eine ähnliche, allerdings nur qualitative Messung mit größeren Impulsen wird bei den inelastischen Neutronenstreuexperimenten beschrieben werden.

3.2 Auswertung

Bei der Umrechnung der gemessenen Frequenzverschiebung ν_s in die Schallgeschwindigkeit v_s und weiter in die elastischen Konstanten muß die Temperaturabhängigkeit von Dichte und Brechungsindex berücksichtigt werden:

$$v_s = \frac{1}{2} \frac{\lambda_0}{n} \frac{\nu_s}{\sin(\theta/2)} \quad \text{und} \quad c = \rho v_s^2 \quad (3.2.1)$$

Die Dichte ρ (300 K) von RbCN ist 2.238 g cm^{-3} , der thermische Ausdehnungskoeffizient α beträgt etwa $47 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Nach Ref. 42 gilt für den Brechungsindex n mit der bei Raumtemperatur bestimmbaren Konstanten r :

$$n = \sqrt{\frac{1 + 2\rho r}{1 - \rho r}} \quad (3.2.2)$$

Die elastische Konstante $1/2 (c_{11} - c_{12})$ wurde rechnerisch aus c_{11} , c_{44} und c' ermittelt.

3.3 Ergebnisse

Das Verhalten der elastischen Konstanten c_{11} , c_{44} und c' ist in den Fig. 5-7 gezeigt. Es wurden folgende Werte bei 300 K (132 K) ermittelt:

$$\begin{aligned} c_{11} &= 1.724 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 & (1.42 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2) \\ c_{12} &= 1.081 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 & (1.35 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2) \\ c_{44} &= 0.162 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 & (0.025 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2) \\ c' &= 1.574 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2 & (1.41 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2) \end{aligned} \quad (3.3.1)$$

Der Fehler liegt jeweils in der letzten Stelle.

Die elastische Konstante c_{44} wird mit fallender Temperatur drastisch weich. Unterhalb von 132 K wurde der Kristall milchig (Phasenübergang); daher konnten die Messungen nicht zu tieferen Temperaturen fortgesetzt werden. Die elastische Konstante $1/2 (c_{11} - c_{12})$ wird ebenfalls mit fallender Temperatur weicher, ist aber stets deutlich härter als c_{44} . Es ist zu bemerken, daß es im Gegensatz zu den Alkalihalogeniden starke Abweichungen von der Cauchy-Relation $c_{12} = c_{44}$ gibt.

Zur Beschreibung des Temperaturverhaltens der elastischen Konstanten geben Pick et al. /6/ folgende Ausdrücke an, die aus dem in der Einleitung beschriebenen Pseudospinmodell abgeleitet wurden:

$$c_{11} = c_{11}^0 - \frac{b_{11}}{(T - \tilde{T})^{1/2}} \quad (3.3.2)$$

und

$$c_{44} = c_{44}^0 - \frac{b_{44}}{T - \tilde{T}} \quad (3.3.3)$$

Dabei sind c_{11}^0 , c_{44}^0 , b_{11} , b_{44} und $\tilde{T}$ Konstanten, T ist die absolute Temperatur. Die unterschiedlichen Exponenten hängen damit zusammen, daß in der Theorie unterschiedliche Kopplungsmechanismen für die beiden Fälle angenommen wurden. Es muß

darauf hingewiesen werden, daß der Zahlenwert für $\tilde{T}$, der in /6/ für KCN angegeben ist, keinen unmittelbaren Zusammenhang mit der tatsächlichen Übergangstemperatur hat ($\tilde{T}^{\text{KCN}} = -85 \text{ K}$). Mit obigen Ausdrücken lassen sich die Temperaturabhängigkeiten der elastischen Konstanten von RbCN zwar fitten (5 Parameter), aber die erhaltenen Zahlenwerte für c_{11}^0 , c_{44}^0 , b_{11} , b_{44} und $\tilde{T}$ sind ohne Aussagekraft, da sie sich untereinander stark korreliert ergeben (d.h. beispielsweise, daß durch eine Änderung in b_{44} Änderungen in c_{44}^0 und $\tilde{T}$ hervorgerufen werden). Die Bedeutung des Wertes für $\tilde{T}$ ist hier wie im KCN unklar, da er in der Größenordnung einiger Kelvin liegt, während die Phasenumwandlung bei 132 K liegt.

Michel und Naudts /1/ beschreiben den Verlauf von c_{11} und c_{44} durch folgende Ausdrücke, die sie aus der mikroskopischen Theorie abgeleitet haben, die in der Einleitung skizziert wurde und die bei der Analyse der Dispersionskurven genauer diskutiert werden wird:

$$c_{44} = c_{44}^0 \left(1 - \frac{\delta(T)}{T} \right) \quad (3.3.4.1)$$

und

$$c_{11} = c_{11}^0 \left(1 - \frac{\gamma(T)}{T} \right) \quad (3.3.5.1)$$

Die genaue Bedeutung von $\delta(T)$ und $\gamma(T)$ wird in Gl. (5.1. 38/39) gegeben; sie drücken den Einfluß einer Kopplung zwischen Translationen und Rotationen auf die elastischen Konstanten aus. Sie sind von der Potentialstärke C_1 und der Reichweite C_2^{-1} der kurzreichweitigen Wechselwirkung zwischen den Enden der CN^- -Hantel und den benachbarten Metallionen abhängig. Diese Wechselwirkung wird durch ein Born-Mayer-Potential beschrieben. Die Theorie leitet diese Ausdrücke für elastische Konstanten bei konstantem Volumen her. Wenn anharmonische Effekte nicht zu vernachlässigen sind (z.B. Ausdehnung des Kristalls), muß berücksichtigt werden, daß experimentell elastische Konstanten bei festgehaltenem Druck bestimmt werden. Andernfalls

erhält man (wie auch in /1/) nur eine qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Abseits eines Phasenübergangs 2. Ordnung läßt sich dieses Problem durch eine phänomenologische Erweiterung obiger Ausdrücke umgehen /43/:

$$c_{44} = c_{44}^0 \left(1 + a_{44} (T - T_0) - \frac{\delta(T)}{T} \right) \quad (3.3.4.2)$$

$$c_{11} = c_{11}^0 \left(1 + a_{11} (T - T_0) - \frac{\gamma(T)}{T} \right) \quad (3.3.5.2)$$

Der Vergleich zwischen gemessenen und mit Gl. (3.3.4.2) und (3.3.5.2) gefitteten elastischen Konstanten ist in Fig. 5 und 6 wiedergegeben. In den Fits wurden die Potentialkonstanten C_1 und C_2 (s.o.), die $\delta(T)$ und $\gamma(T)$ bestimmen, die elastischen Konstanten c_{44}^0 und c_{11}^0 ohne Rotations-Translations-Kopplung sowie die Parameter a_{44} und a_{11} , die die thermische Ausdehnung berücksichtigen, variiert. Aber auch hier ist der statistische Fehler, mit denen die Parameter bestimmt werden können, in der Größenordnung der Zahlenwerte der Parameter selbst. Dennoch sind hier einige qualitative Bemerkungen möglich:

a_{44} ist schwach und a_{11} deutlich negativ. Dies beschreibt die Tatsache, daß die elastischen Konstanten ohne Rotations-Translations-Kopplung mit steigender Temperatur weicher werden. Für T_0 wurde die experimentell bestimmte Phasenübergangstemperatur eingesetzt. a_{44} konnte Null gewählt werden, ohne daß sich die Qualität der Datenanpassung ($\sum_T |c^{obs}(T) - c^{cal}(T)|$) signifikant verschlechterte. Sehr ähnliche Zahlenwerte wurden für die Parameter bei einer Anpassung der KCN-Daten aus Ref. 4 und 5 gewonnen. Die Interpretation der Parameter wird in einem späteren Abschnitt fortgesetzt.

Zum besseren Verständnis der Rotations-Translations-Kopplung in RbCN ist es notwendig, die Messung vom Bereich kleiner q (d.h. Brillouinstreuung) auf die ganze Brillouinzone auszuweiten. Dazu wurden Neutronenstreuexperimente durchgeführt, die im folgenden beschrieben und analysiert werden.

4. Messungen mit inelastischer Neutronenstreuung

Mittels kohärent inelastischer Neutronenstreuung wurden die Dispersionskurven von RbCN in den Hauptsymmetrierichtungen gemessen; sie wurden bei zwei Temperaturen ($T = 300 \text{ K}$, $T \gg T_0$ und $T = 150 \text{ K}$, $T \approx T_0$) gemessen, um die Temperaturabhängigkeit der Rotations-Translations-Kopplung studieren zu können. Die Messungen wurden an Dreiachsenspektrometern in Jülich (SV4) und am ILL in Grenoble (IN3, IN8) durchgeführt. Die Resultate sind in den Fig. 8 und 9 gezeigt.

4.1 Kristalle

Für die Messungen standen 2 Kristalle zur Verfügung: einer hatte ein Volumen von etwa 1 cm^3 , die Mosaikbreite war 0.35° ; der andere hatte etwa $1/2 \text{ cm}^3$ Volumen und eine Mosaikbreite von etwa 0.6° . Der größere Kristall wurde so montiert, daß eine (100)-Ebene als Streuebene verwendet werden konnte, während der kleinere Kristall mit der (110)-Ebene als Streuebene montiert wurde. Da die Kristalle stark hygroskopisch und giftig sind, wurden sie ständig in einem gut verschlossenen Probenbehälter aus Aluminium unter Argonschutzgas gehalten. Darüberhinaus wurden kleine Mengen Silicagel in die Probenbehälter gefüllt.

4.2 Messungen am SV4

Das Spektrometer SV4 befindet sich an einem thermischen Radialstrahlrohr des Forschungsreaktors DIDO (thermische Leistung 23 MW). Der Neutronenfluß beträgt etwa $10^{10} \text{ Neutronen s}^{-1} \text{ cm}^2$ vor dem Monochromator. Die Auswahl der Einfallsenergie der Neutronen erfolgt mit einem Doppelmonochromator.

Bei allen Messungen wurde pyrolytischer Graphit (002) (d.h. Netzebenenabstand $3.35 \text{ \AA}$) sowohl als Monochromator als auch als Analysator benutzt. Die Kollimatoren hatten einheitlich eine Horizontaldivergenz von $45'$ (mit Ausnahme des Kollimators zwischen den Monochromatorkristallen mit $120'$).

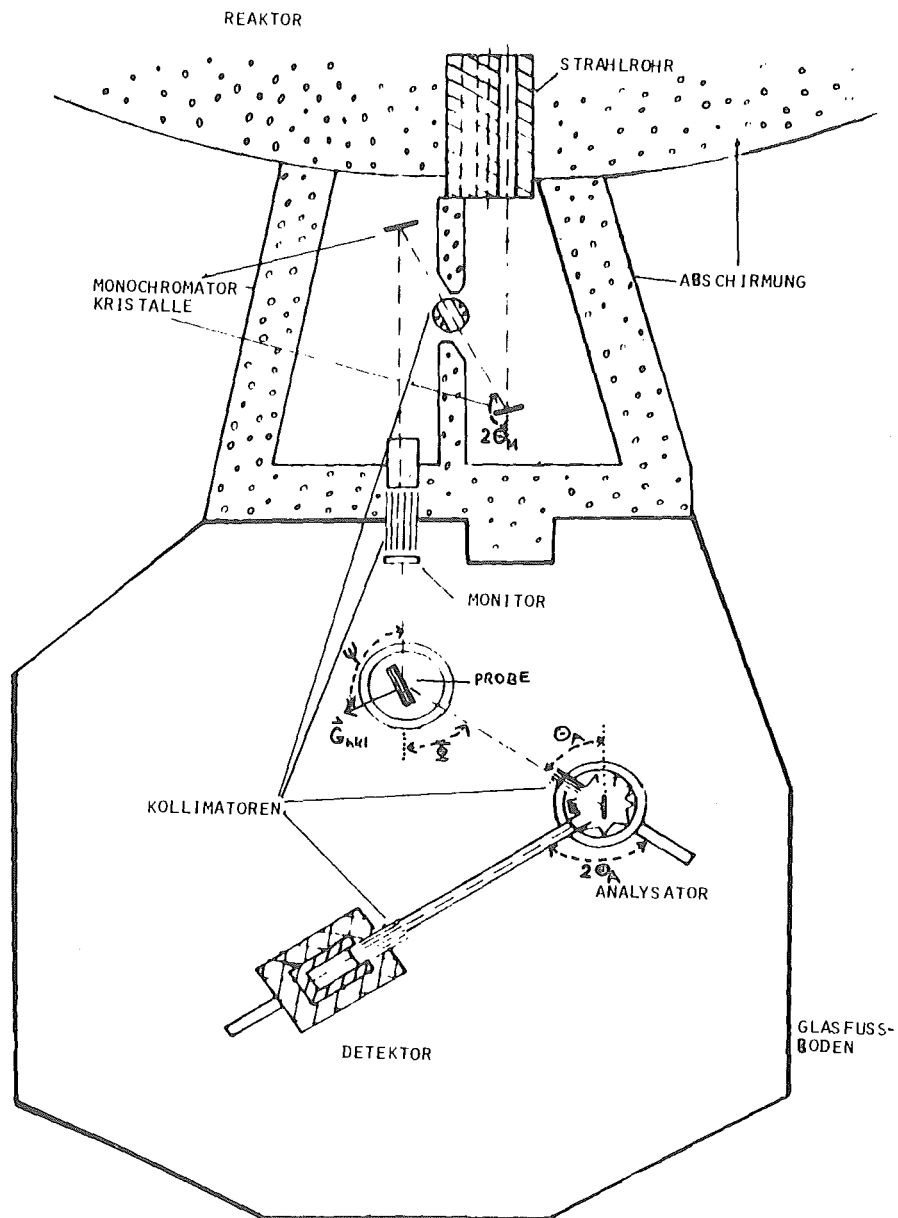


Fig. 10: Dreiachsenspektrometer mit Doppelmonochromator

Die Steuerung des Spektrometers erfolgte mit einem Rechner des Typs PDP 11/34 (64 kByte Speicher, Ein-Benutzer-Betriebssystem DOS V10) unter Verwendung der vorhandenen Standardmeßprogramme. Es wurde die Möglichkeit geschaffen, die Temperatur an der Probe dem Rechner zu übergeben und fortlaufend mitzuschreiben. Außerdem wurde die Datenspeicherung von Magnetband auf Magnetplatte verlegt, da sich die Speicherung auf Magnetband aus technischen Gründen als wenig zuverlässig erwies.

Für die Messungen unterhalb Raumtemperatur wurden sowohl ein Badkryostat (mit flüssigem Stickstoff als Kühlmittel) als auch ein Closed-Cycle-Kryostat eingesetzt. Bei letzterem wird über eine Kühlmaschine Helium verflüssigt und über die Kaltfläche geleitet. Hier entfällt ein Nachfüllen von Helium oder Stickstoff. Die Temperaturmessung erfolgte (je nach Ausstattung der Kryostaten) entweder mit einem Platinwiderstand oder mit einer Siliziumdiode. Für die Temperaturregelung standen handelsübliche Regelgeräte mit einer Genauigkeit von besser als 1 K zur Verfügung.

Am SV4 wurden Messungen mit Energieüberträgen bis zu 1.8 THz durchgeführt (Umrechnungsfaktoren für verschiedene Energieeinheiten: s. Anhang). Für höhere Energieüberträge, die höhere Einfallsenergien erforderlich machten, reichte der Neutronenfluß nicht mehr aus, da dann ein Cu-Monochromator erforderlich ist und dieser zu einem starken Absinken der Intensität führt. Dieses Absinken wird bei dem Doppelmonochromator viel stärker als dies bei einem Instrument mit Einfachmonochromator der Fall ist. Um ein Filter gegen höhere Ordnungen verwenden zu können, wurden alle Scans als "const- k_i " Scans ausgeführt, d.h. die Wellenlänge der einfallenden Neutronen wurde während der Scans festgehalten (k bedeutet die Wellenzahl, d.h. $k = 2\pi/\lambda$). Bei Energieüberträgen bis ca. 0.4 THz wurde für k_i der Wert $1.58 \text{ \AA}^{-1}$ (d.h. $\lambda = 3.98 \text{ \AA}$) gewählt und zur Unterdrückung der höheren Ordnungen ein Be-Filter benutzt; bei höheren Energieüberträgen wurde $k_i = 2.665 \text{ \AA}^{-1}$ ($\lambda = 2.358 \text{ \AA}$)

benutzt und ein Filter aus pyrolytischem Graphit verwendet (pyrolytisch: c-Achse ist ausgezeichnet, die a und b-Richtung sind in jeder Schicht von der darüber und darunterliegenden unabhängig).

In Abhängigkeit von der Steigung der Dispersionskurven (Phasengeschwindigkeit des Phonons) wurden die Messungen entweder als "const- $\vec{Q}$ " (flach verlaufende Zweige, z.B. am Zonenrand) oder als "const-E" Scans (steil verlaufende Zweige) durchgeführt; im ersten Fall wird der Impulsübertrag $\vec{Q}$ festgehalten und der Energieübertrag E variiert, im zweiten Fall wird der Energieübertrag an das Phonon festgehalten und der Impulsübertrag an das Gitter variiert. Einige typische Scans sind in der Fig. 11 gezeigt. Es muß betont werden, daß die Intensität oftmals sehr gering war und daher oft lange Meßzeiten erforderlich waren (bis zu einer 3/4 Stunde pro Meßpunkt, wobei ein Scan typischerweise aus 17 bis 25 Meßpunkten besteht; eine Meßzeit von 10 - 15 Minuten pro Meßpunkt ist typisch).

Am SV4 wurde nicht nur der Verlauf der Dispersionskurven ($E \leq 1.8$ THz) in der oben beschriebenen Weise bei 150 und 300 K gemessen, sondern es wurde außerdem bei 160, 175, 200, 225 und 260 K der Anstieg der akustischen Zweige - soweit sie mit der (100)-Ebene als Streuebene zu messen sind - bestimmt, um daraus die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten zu ermitteln.

Daraus ergab sich c_{11} als praktisch temperaturunabhängig, während c_{44} mit fallender Temperatur erheblich und $1/2 (c_{11} - c_{12})$ weniger ausgeprägt weich werden. Der Verlauf von c_{44} stimmt mit dem durch Ultraschall /31/ und Brillouinstreuung (s.o.) gefundenen überein.

Die Temperaturabhängigkeit von $1/2 (c_{11} - c_{12})$ erwies sich als geringer als bei den tieferen Frequenzen (Fig. 6 und 7). Mit fallender Temperatur zeigt sich eine deutliche Verbreite-

rung der Phononen (Fig. 12), wie dies auch bei KCN beobachtet wurde /22,23,25/. Die Qualität der Meßdaten erlaubt jedoch im allgemeinen eine quantitative Analyse nicht. Qualitativ steht dies in Einklang mit einer Vorhersage aus einer Theorie von de Raedt und Michel über "Orientierungsrelaxation in Molekulkristallen mit Translations-Rotations-Kopplung" /44/, die eine Weiterentwicklung der Arbeiten von Michel und Naudts /1,45/ unter Anwendung der Kettenbruchmethode von de Raedt und de Raedt /46/ ist. In Fig. 13 wird die Temperaturabhängigkeit der Breite eines Phonons (transversal akustische Mode in $[100]$ -Richtung bei $q \sim 0.1 \text{ \AA}^{-1}$) nach dieser Theorie gezeigt. Auf den Zusammenhang dieser Theorie mit Gl. (3.3.4) und dem später beschriebenen Kraftmodell wird noch eingegangen.

4.3. Messungen am IN3 und IN8

Die Messungen mit Energieüberträgen größer als 1.8 THz wurden zunächst am Dreiachsspektrometer IN3 begonnen. Dieses Spektrometer befindet sich an einem thermischen Kanal des 57 MW-Hochflußreaktors am ILL in Grenoble; dadurch, daß sich dieses Spektrometer nicht - wie etwa das SV4 - unmittelbar am Reaktor, sondern in der Neutronenleiterhalle befindet, ist der Neutronenfluß vor dem Monochromator in derselben Größenordnung wie beim SV4. Im Gegensatz zum SV4 ist dieses Spektrometer mit einem Einfachmonochromator ausgestattet; daher ist der Neutronenfluß an der Probe etwas höher als beim SV4. Um die erforderlichen Energien (7 THz) zu erreichen, diente ein Cu(111)-Kristall als Monochromator (Netzebenenabstand $d_M = 2.088 \text{ \AA}$). Zur Erhöhung der Intensität wurde auf den Kollimator zwischen Monochromator und Probe verzichtet, zwischen Probe und Analysator wurde die Horizontaldivergenz auf $45'$ begrenzt.

Die kryotechnischen Einrichtungen waren denen ähnlich, die beim SV4 verwendet wurden.

Die Steuerung des IN3 erfolgt mit einem Télémécanique T2000 Rechner (Speicher 32 k Worte à 19 bit mit dem Betriebssystem R.T.D.M.S.), der quasi-parallel mehrere Spektrometer bedient.

Die Messungen mit Energieüberträgen größer als 1.8 THz dienten im wesentlichen der Untersuchung optischer Phononen. Hierbei wurde in "const- k_f " -Technik gemessen, d.h. die Wellenlänge der Neutronen hinter der Probe wird konstant gehalten. Zwischen Probe und Analysator wurde ein Graphitfilter eingesetzt. Bei den Messungen wurde $k_f = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ ($\lambda = 2.360 \text{ \AA}$) gewählt. Durch die geringe Einfallskollimation war die Gefahr für das Auftreten von "Spurions" erheblich (d.h. durch instrumentelle Effekte werden Phononen vorgetäuscht). Trotz der großen Strahldivergenz betrug die Zählrate im Maximum oft nur 3 Neutronen je Minute und lag damit nur wenig über dem Untergrund. Dennoch konnten bei Raumtemperatur beide optischen Zweige in $[100]$ -Richtung, sowie einige Phononen des longitudinal optischen Zweigs in $[110]$ -Richtung gemessen werden.

Die Messungen am Dreiachsspektrometer IN8, das ebenfalls mit einem Einfachmonochromator ausgestattet ist, dienten der Ergänzung und Bestätigung der am IN3 begonnenen Messungen. Das IN8 befindet sich an einem thermischen Strahlrohr unmittelbar am Reaktor (wie SV4) und hat einen etwa dreimal so hohen Neutronenfluß wie IN3. Steuerung, kryotechnische Einrichtung und Meßtechnik stimmen mit denen bei IN3 überein. Als Kollimatoren wurden eingesetzt:

zwischen Monochromator und Probe	60',
zwischen Probe und Analysator	45',
und zwischen Analysator und Detektor	60'.

Um ausschließen zu können, daß es sich bei den IN3 Resultaten ganz oder teilweise um "Spurions" oder um Phononen einer Verunreinigung des Kristalls handelt, wurden einige der dort gemessenen Phononen am IN8, jedoch in einer anderen Brillouinzone gemessen. Abweichungen außerhalb der statistischen Meßfehler wurden dabei nicht beobachtet. Über die Überprüfung der IN3-Resultate hinaus wurden bei Raumtemperatur und bei 150 K die Dispersionskurven in allen Hauptsymmetrierichtungen weitgehend vervollständigt. In Fig. 11 sind einige typische Scans gezeigt. Experimentell stellte sich oftmals das Problem,

daß der Streuwinkel (in Abhängigkeit von k_i) zum Teil sehr beschränkt ist und deshalb eine Messung oft nicht in der Brillouinzone durchgeführt werden konnte, in der der maximale inelastische Strukturfaktor und damit die meiste Intensität erwartet wurde. Andererseits wurden die Resultate bei Streuwinkeln von kleiner als etwa 20° dadurch beeinträchtigt, daß Neutronen aus dem Primärstrahl direkt in den Detektor trafen. Hier wurde durch eine zusätzliche Abschirmung aus Borcarbid eine Verbesserung erzielt. Im Gegensatz zu diesen vollständigen Messungen sind die optischen Zweige bei KCN und NaCN nur fragmentarisch gemessen; es existieren für NaCN und KCN nur Meßpunkte bei $q = 0$ aus Raman- und IR-Messungen; darüberhinaus bei KCN zwei Meßpunkte mit Neutronenstreuung. Dabei sind die Ramanspektren, wie dies für ungeordnete Kristalle typisch ist, sehr breit und verwaschen. Deshalb müssen die Messungen der optischen Phononen bei RbCN als erheblicher Fortschritt bei der Untersuchung der Alkalicyanide gewertet werden. Die Tatsache, daß die Streulänge des Kalium nur etwa die Hälfte der Streulänge von Rubidium ist, erklärt noch nicht, warum bisher die optischen Zweige bei KCN nicht in Neutronenstreuexperimenten beobachtet wurden, da von KCN fünf- bis zehnmal so große Kristalle verfügbar sind. Die Untersuchung von NaCN ist in der Tat schwieriger, da Natrium stark inkohärent streut.

Die Resultate für RbCN zeigen für keine der optischen Moden bei Annäherung an den Phasenübergang eine starke Temperaturabhängigkeit.

Zur detaillierten Untersuchung der Meßergebnisse wird im nächsten Kapitel ein dynamisches Modell vorgestellt.

5. Auswertung der gemessenen Dispersionskurven

5.1 Kräftemodell

Zur theoretischen Beschreibung der Phononen bei den Alkalihalogeniden wurde das sogenannte Schalenmodell entwickelt, das eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment liefert /47-49/. Zur Beschreibung der Dispersionskurven von RbCN soll deshalb im folgenden ein Schalenmodell vorgestellt werden, das dem bei den Alkalihalogeniden benutzten ähnlich ist. Um die Rotationen der CN^- -Gruppen zu berücksichtigen, sind wesentliche Modifikationen erforderlich, die im weiteren im Detail erläutert werden. Ein wesentlicher Gesichtspunkt bei der Entwicklung dieses Modells war es, die Anzahl der anpaßbaren Parameter so gering wie möglich zu halten und darauf zu achten, daß die Parameter einen möglichst unmittelbaren Bezug zur Physik des Problems behalten.

5.1.1. Schwingungsgleichung

Das bekannte "Rigid-Ion"-Modell berücksichtigt die Polarisierbarkeit der Ionen nicht, was zu einer Verletzung der Lyddane-Sachs-Teller-Relation führt:

$$\frac{\epsilon(\nu \rightarrow 0)}{\epsilon(\nu \rightarrow \infty)} = \frac{\nu_{Lo}^2(q \rightarrow 0)}{\nu_{To}^2(q \rightarrow 0)} \quad (5.1.1)$$

($\epsilon(\nu)$: frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante; ν_{Lo}, ν_{To} sind die Frequenzen der longitudinal- bzw. transversaloptischen Moden). Folglich ist es zur Beschreibung von optischen Moden ungeeignet. Um diese Mängel zu vermeiden, wird beim Schalenmodell jeder Atomkern von einer massenlosen Schale umgeben (Fig. 14)..

Neben der Coulombwechselwirkung $\underset{\sim}{C}$ zwischen den Kernen werden die skizzierten kurzreichweitigen Wechselwirkungen (WW) berücksichtigt: $\underset{\sim}{R}$ ist die kurzreichweitige WW zwischen den

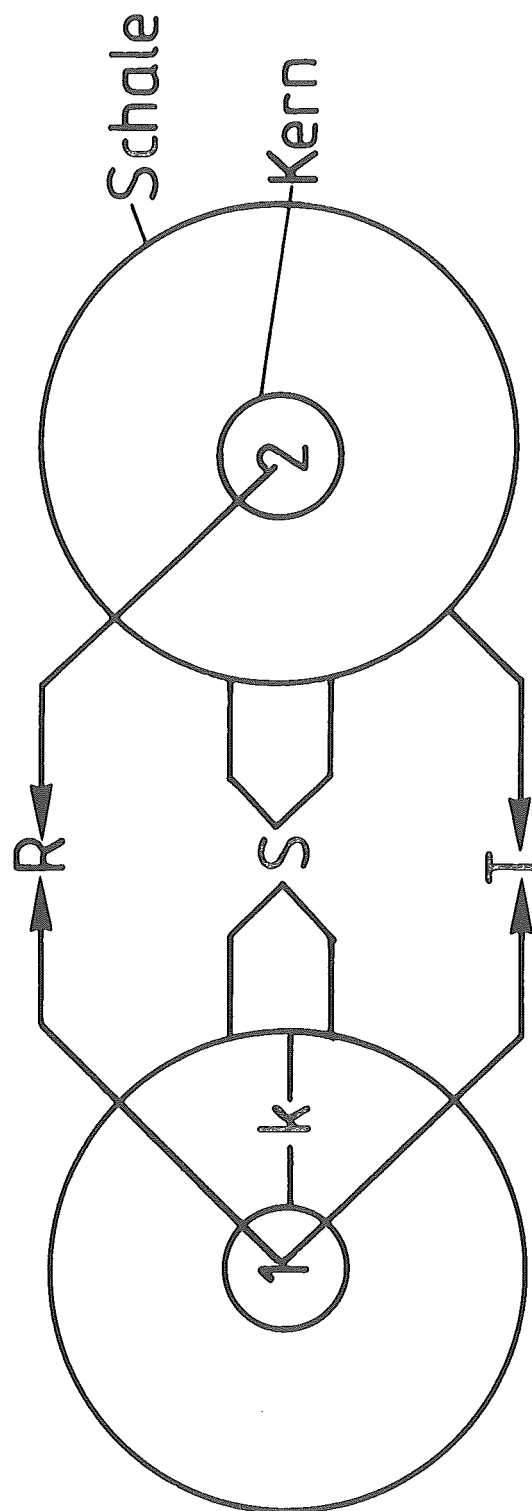


Fig. 14 Schalenmodell

Kernen, $\underline{S}$ ist die WW zwischen den Schalen, $\underline{I}$ die WW zwischen einem Kern und der Schale des anderen Kerns und schließlich $\underline{k}$ die WW zwischen einem Kern und seiner eigenen Schale.

Bezeichnet $\underline{m}$ die Diagonalmatrix (DM) mit den Ionenmassen, $\underline{Z}$ die DM mit den Ionenladungen, $\underline{Y}$ die DM mit den Schalenladungen, $\underline{\omega}^2$ die Matrix der Frequenzen und $\vec{u}$ ($\vec{w}$) den zeit- und impulsabhängigen Auslenkungsvektor der Kerne (Schalen), so erhält man folgende Schwingungsgleichung /47-49/:

$$\underline{m} \underline{\omega}^2 \vec{u} = (\underline{R} + \underline{Z} \underline{C} \underline{Z}) \vec{u} + (\underline{T} + \underline{Z} \underline{C} \underline{Y}) \vec{w} \quad (5.1.2.1)$$

$$\vec{w} = (\underline{T}^T + \underline{Y} \underline{C} \underline{Z}) \vec{u} + (\underline{Y} + \underline{Y} \underline{C} \underline{Y}) \vec{w} \quad (5.1.2.2)$$

(Anmerkung: mit $\underline{I}$, $\underline{S}$ und $\underline{Y}$ als Nullmatrizen erhält man die Schwingungsgleichung des Rigid-Ion-Modells).

$\underline{Y}$ ist dabei definiert durch:

$$Y_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | \vec{q}) = S_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | \vec{q}) + \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'} k_{\kappa} \quad (5.1.3.1)$$

κ bezeichnet die Ionensorte in der Elementarzelle und $\vec{q}$ den Wellenvektor der Gitterschwingung. Physikalisch ist nur das Produkt $\underline{Y} \vec{w}$ als Polarisierbarkeit meßbar, deshalb wird $\vec{w}$ eliminiert. Die dynamische Matrix $\underline{M}^0$ lautet dann:

$$\underline{M}^0 = \underline{R} + \underline{Z} \underline{C} \underline{Z} - (\underline{T} + \underline{Z} \underline{C} \underline{Y}) (\underline{Y} + \underline{Y} \underline{C} \underline{Y})^{-1} (\underline{T}^T + \underline{Y} \underline{C} \underline{Z}) \quad (5.1.3.2)$$

und die Schwingungsgleichung ist damit:

$$\underline{m} \underline{\omega}^2 \vec{u} = \underline{M}^0 \vec{u} \quad (5.1.3.3)$$

Da es keine theoretischen Grundlagen gibt, die es erlauben, in quantitativ zufriedenstellender Weise die Unterschiede von $\underline{R}$, $\underline{S}$ und $\underline{I}$ zu berücksichtigen, setzt man*

$$\underline{R} \approx \underline{S} \approx \underline{I} \quad (5.1.4)$$

Dies kann zu physikalisch nicht interpretierbaren Zahlenwerten für die Modellparameter führen, die später eingeführt werden, hat aber kaum Einfluß auf die Frequenzen und Eigenvektoren /50/. Die Ladungen der beiden Ionen bzw. der beiden Schalen werden als jeweils betragsmäßig gleich betrachtet. Damit erhält $\underline{M}^0$ die folgende Form:

$$\underline{M}^0 = \underline{R} + \underline{Z} \underline{C} \underline{Z} - (\underline{R} + \underline{Z} \underline{C} \underline{Y})(\underline{Y} + \underline{Y} \underline{C} \underline{Y})^{-1}(\underline{R}^T + \underline{Y} \underline{C} \underline{Z}) \quad (5.1.5)$$

Näherungsweise kann die CN^- -Gruppe als Monopol approximiert werden, obwohl ihr Dipolmoment in der gleichen Größenordnung wie das der NO_2^- -Gruppe (CN^- : 0.115 D /32/, 0.3 D /51/, NO_2^- : 0.4 D /52/, 0.2 D /51/) im ferroelektrischen NaNO_2 liegt, da die Kopf-Schwanz-Ordnung der Moleküle - wenn überhaupt - erst bei deutlich tieferen Temperaturen eintritt, als hier betrachtet werden sollen (vergl. Tabelle 1). Es sei hier noch bemerkt, daß sich das zusätzliche Elektron der CN^- -Gruppe vorwiegend beim Stickstoff aufhält (95 %) /53/ und daß das Quadrupolmoment mit dem in CO und N_2 vergleichbar ist (CN^- : - 1.0 eA², CO: - 1.0 eA², N_2 : - 0.62 eA² /8/).

Im Rahmen dieser Näherung können die Coulombanteile unmittelbar aus der Gitterdynamik der Alkalihalogenide übernommen werden. Ihre Berechnung wird als nächstes beschrieben.

* In den numerischen Rechnungen wurde die Beziehung $\underline{R} = \alpha \underline{S} = \beta \underline{I}$ mit den zusätzlichen freien Parametern α und β ebenfalls getestet; dies brachte aber keine signifikante Verbesserung der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

5.1.2 Coulombanteile

Die Berechnung der Matrix $\hat{C}$, die die Coulombanteile als 2. Ableitung des Potentials enthält, ist problematisch, da die Coulombkräfte sehr langreichweitig sind, und die Gittersummation deshalb nur sehr langsam konvergiert. Kellermann /54/ hat diese Matrix für Kristalle mit NaCl-Struktur mittels Ewaldtransformation berechnet. Bei dieser Methode wird die nicht absolut konvergente Summe über das Ionengitter, in die Summe zweier schnell konvergierender Summen im reziproken Raum aufgeteilt. Die Geschwindigkeit der Konvergenz hängt dann von einem Parameter ϵ ab, der die Summationsgrenzen beschreibt.

$\hat{C}_{xy}(11)$ bezeichne ein Matrixelement zwischen gleichen,

$\hat{C}_{xy}(12)$ ein Matrixelement zwischen verschiedenen Ionen,

e die Elementarladung und V_a das Zellvolumen:

$$\hat{C}_{xy}(11) = \frac{e^2}{V_a} \left(-G_{xy}^{11} + H_{xy}^{(g)} + \frac{g}{3} \frac{\epsilon^3}{\sqrt{\pi}} \delta_{xy} \right) \quad (5.1.6)$$

$$\hat{C}_{xy}(12) = \frac{e^2}{V_a} \left(G_{xy}^{12} - H_{xy}^{(u)} \right) \quad (5.1.7)$$

Dabei gelten folgende Definitionen:

$$G_{xy}^{11} = 4\pi \sum_{\vec{h}} \frac{(h_x + q_x)(h_y + q_y)}{(\vec{h} + \vec{q})^2} e^{-\frac{\pi^2}{4\epsilon^2} (\vec{h} + \vec{q})^2} \quad (5.1.8.1)$$

$$G_{xy}^{12} = 4\pi \sum_{\vec{h}} \left[\frac{(h_x + q_x)(h_y + q_y)}{(\vec{h} + \vec{q})^2} e^{-\frac{\pi^2}{4\epsilon^2} (\vec{h} + \vec{q})^2} \times \cos \pi (h_x + h_y + h_z) \right] \quad (5.1.8.2)$$

$$H_{xy}^{(\alpha)} = 2 \sum_{\vec{e}} \left[-f(e) \delta_{xy} + g(e) \frac{e_x e_y}{e^2} \right] \cos(\pi \vec{q} \cdot \vec{e}) \quad (5.1.8.3)$$

$\alpha = g$ bzw. $\alpha = u$ bedeutet, daß sich die Summation über alle Tripel ℓ erstreckt, bei denen die Summe der Komponenten gerade bzw. ungerade ist.

$$f(\ell) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \varepsilon e^{-\varepsilon^2 \ell^2} + \frac{1 - \operatorname{erf}(\varepsilon \ell)}{\ell^3} \quad (5.1.8.4)$$

$$g(\ell) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \varepsilon^3 e^{-\varepsilon^2 \ell^2} + \frac{6}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-\varepsilon^2 \ell^2}}{\ell^2} + \frac{3(1 - \operatorname{erf}(\varepsilon \ell))}{\ell^3} \quad (5.1.8.5)$$

$$\ell = |\vec{\ell}| = \sqrt{\ell_x^2 + \ell_y^2 + \ell_z^2} \quad (5.1.8.6)$$

Hier bedeutet $\vec{h} = (h_x, h_y, h_z)$ die Miller'schen Indices und $\vec{q}$ den Wellenvektor des Phonons in Einheiten der reziproken Gitterkonstanten und $\operatorname{erf}(x)$ die Gauß'sche Fehlerfunktion.

Der Deutlichkeit halber sei der Zusammenhang zwischen den Elementen der Matrix $\hat{C}$ in Gleichung (5.1.5) für die dynamische Matrix und den hier definierten $\hat{C}_{xy}$ (11) und $\hat{C}_{xy}$ (12) an 3 Beispielen klargestellt:

$$\begin{aligned} C_{11} &= \hat{C}_{xx}(11) \\ C_{66} &= \hat{C}_{zz}(22) \\ C_{42} &= C_{24} = \hat{C}_{xy}(12) \end{aligned} \quad (5.1.9)$$

Was die explizite Rechnung anbelangt, sei auf Ref. 54 verwiesen.

5.1.3 Kurzreichweitige Wechselwirkungen

Zur Beschreibung der kurzreichweitigen Wechselwirkung zwischen dem Metallion und Stickstoff bzw. Kohlenstoff soll von einem Born-Mayer-Potentialansatz ausgegangen werden, da ein besserer Ansatz - etwa aus Bandstrukturechnungen - nicht verfügbar ist. Da andererseits eine quantitative Beschreibung der Phononendispersion selbst bei den Alkalihalogeniden nur dann möglich ist, wenn man durch eine geeignete Parametrisierung von der expliziten Struktur dieses Potentials abgeht, wird die explizite Form des Potentials nur dann angewandt, wenn dies unvermeidbar ist.

Als Vereinfachung ersetzen wir die CN^- -Gruppe durch eine starre inversionssymmetrische Hantel der Länge $2d$ mit gleichwertigen Enden (wie bei Michel und Naudts /1/). Die Dreifachbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff besteht aus zwei π und einer σ -Bindung, so daß bei der CN^- -Gruppe Abweichungen von der C_{∞} -Symmetrie (wie sie die Hantel hat) nicht zu erwarten sind. Die Näherung der Inversionssymmetrie entspricht dem Vernachlässigen des Dipolmoments bei den Coulombanteilen. Da außerdem die Streckschwingung eine zehnmal höhere Frequenz aufweist /32/ als die hochfrequentesten beobachteten Phononen, ist die Näherung einer starren Molekülgruppe sicherlich gerechtfertigt.

Der Schwerpunkt einer Hantel werde im Gitter durch $\vec{R}_j^-$, ihre Orientierung durch $\vec{d}_j$ beschrieben. Die Wechselwirkung zwischen einem Metallion am Platz $\vec{R}_i^+$ und der Hantel mit dem Schwerpunkt am Platz $\vec{R}_j^-$ lautet dann:

$$V_{ij} = C_1 \sum_{s=\pm 1} \exp(-C_2 |\vec{R}_i^+ - s \vec{d}_j - \vec{R}_j^-|) \quad (5.1.10)$$

s bezeichnet mit den Werten $+1$ und -1 jeweils ein Hantelende, C_1 bedeutet eine Potentialstärke und C_2^{-1} eine Wechselwirkungslänge, $\vec{d}_j$ läßt sich durch die Polarwinkel ϑ_j und φ_j ausdrücken: $\vec{d}_j = |\vec{d}_j| \cdot (\cos \varphi_j \sin \vartheta_j, \sin \varphi_j \sin \vartheta_j, \cos \vartheta_j)$. Als Abkürzung für ein Paar (ϑ_j, φ_j) wird Ω_j geschrieben.

In der Näherung harmonischer Schwingungen, wird dieses Potential um die Gleichgewichtslagen $\vec{X}_i^-$ bzw. $\vec{X}_i^+$ entwickelt; die Abweichungen von den Ruhelagen werden durch die Vektoren $\vec{u}_i$ und $\vec{u}_j$ bezeichnet (z.B. $\vec{u}_i^- = \vec{R}_i^- - \vec{X}_i^-$). In nullter Ordnung in den Auslenkungen $\vec{u}_i^-$ und $\vec{u}_j^+$ ergibt sich:

$$V_{ij}^{(0)} = C_1 \sum_{s=\pm 1} \exp(-C_2 |\vec{X}_i^+ - \vec{X}_j^- - s \vec{d}_j|) \quad (5.1.11.1)$$

sowie in erster Ordnung:

$$V_{ij}^{(1)} = \left(\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{\alpha}^+} \right) \Big|_{\vec{R}=\vec{X}} (u_{\alpha}^+ - u_{\alpha}^-) \quad (5.1.12.1)$$

mit:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{\alpha}^+} \right) \Big|_{\vec{R}=\vec{X}} &= -C_1 C_2 \sum_{s=\pm 1} \exp(-C_2 |\vec{X}_i^+ - \vec{X}_j^- - s \vec{d}_j|) \\ &\quad \times \frac{(\vec{X}_i^+ - \vec{X}_j^- - s \vec{d}_j)_{\alpha}}{|\vec{X}_i^+ - \vec{X}_j^- - s \vec{d}_j|} \end{aligned} \quad (5.1.12.2)$$

Summation über die Rb^+ -Nachbarn i liefert das Kristallfeld am Platz j:

$$V_c = \sum_i V_{ij}^{(0)} \quad (5.1.11.2),$$

Summation über den gesamten Kristall:

$$V^{TR} = \sum_{ij} V_{ij}^{(1)} \quad (5.1.12.3)$$

Es sei darauf hingewiesen, daß sich die Beiträge von u_{α}^- zu Null summieren und V^{TR} sich dann vereinfacht zu:

$$V^{TR} = \sum_{ij} \left(\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{\alpha}^+} \right) u_{\alpha}^+ \quad (5.1.12.4)$$

Der Entwicklungskoeffizient für die zweite Ordnung in den Auslenkungen lautet:

$$\sum_{s=\pm 1} C_1 C_2^2 \exp(-C_2 |\vec{X}_i^+ - \vec{X}_j^- - s \vec{d}_j|) \frac{(\vec{X}_i^+ - \vec{X}_j^- - s \vec{d}_j)_\alpha (\vec{X}_i^+ - \vec{X}_j^- - s \vec{d}_j)_\beta}{|\vec{X}_i^+ - \vec{X}_j^- - s \vec{d}_j|^2} - \frac{C_1 C_2 \exp(-C_2 |\vec{X}_i^+ - \vec{X}_j^- - s \vec{d}_j|)}{|\vec{X}_i^+ - \vec{X}_j^- - s \vec{d}_j|} \times \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{(\vec{X}_i^+ - \vec{X}_j^- - s \vec{d}_j)_\alpha (\vec{X}_i^+ - \vec{X}_j^- - s \vec{d}_j)_\beta}{|\vec{X}_i^+ - \vec{X}_j^- - s \vec{d}_j|^2} \right) \quad (5.1.13)$$

Gleichung (5.1.13) wird bis zur nullten Ordnung in Kugelfunktionen entwickelt. Um aus den bereits oben diskutierten Gründen nicht an die explizite Form der Wechselwirkung gebunden zu sein, wird der resultierende Ausdruck auf anpaßbare Konstanten und Winkelfunktionen reduziert. Es wird angenommen, daß sich die Wechselwirkung auf die nächsten Nachbarn beschränkt. Nach Fouriertransformation erhält man dann Beiträge zur Matrix $\tilde{R}$ in Gl. (5.1.5) für die dynamische Matrix.

In einer Notation, die der in Gl. (5.1.6) und (5.1.7) verwendeten entspricht, lauten diese (Bedeutung von A und B s.u.):

$$R_{xx}^{(1)}(11) = -\frac{e^2}{V_a} (A + 2B) = R_{xx}^{(1)}(22) \quad (5.1.14)$$

$$R_{xy}^{(1)}(12) = \frac{e^2}{V_a} \{ A \cos \pi q_x r_0 + B (\cos \pi q_y r_0 + \cos \pi q_z r_0) \} \quad (5.1.15)$$

$\vec{q} = (q_x, q_y, q_z)$ ist der Wellenzahlvektor der Gitterschwingung in Einheiten der reziproken Gitterkonstanten (der Index (1) kennzeichnet die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung). r_0 bedeutet den Nächsten-Nachbar Abstand im Kristall. Die Abstände im Kristall sowie die Ionenradien legen nahe, zwischen den Rb^+ -Ionen eine Übernächste-Nachbar-Wechselwirkung zu berücksichtigen. Dann erhält man Zusatzterme folgender Form:

$$\begin{aligned} R_{xx}^{(2)}(11) \cdot \frac{V_a}{e^2} = & \left[2 A' + 4 B' - A' \cos \pi q_x r_0 (\cos \pi q_y r_0 \right. \\ & + \cos \pi q_z r_0) \\ & - B' (2 \cos \pi q_y r_0 \cos \pi q_z r_0 + \cos \pi q_x r_0 \\ & \left. \times \cos \pi q_y r_0 + \cos \pi q_x r_0 \cos \pi q_z r_0) \right] \end{aligned} \quad (5.1.16.1)$$

$$R_{xy}^{(2)}(11) \frac{V_a}{e^2} = (A' - B') \sin \pi q_x r_0 \sin \pi q_y r_0 \quad (5.1.16.2)$$

$$R_{xx}^{(2)}(22) = R_{xy}^{(2)}(22) = 0 \quad (5.1.16.3)$$

Der Index (2) kennzeichnet die Übernächste-Nachbar-Wechselwirkung, zur Bedeutung von A' und B' , s.u. .

Bei den Termen nullter und erster Ordnung soll die Winkelabhängigkeit explizit berücksichtigt werden. Ohne diese Winkelabhängigkeit hätten diese Terme keinen Einfluß mehr auf die Bewegungsgleichungen. Dies bedeutet, das jetzt ein Schalenmodell für einen Alkalihalogenidkristall aus Bausteinen mit vergleichbaren Ionenradien, wie sie beim RbCN vorkommen, vollständig ist.

Bis jetzt sind folgende Parameter berücksichtigt:

- kurzreichweitige Wechselwirkung in Nächster-Nachbar Näherung: A, B
- kurzreichweitige Wechselwirkung zw. Rb^+ in Übern. " " : A', B'
- Ionenladung : Z
- Schalenladung : Y
- WW zw. Schale und zugehörigem Kern : k_{Rb}, k_{CN}

Die Winkelabhängigkeit der Terme V_C und V^{TR} soll im weiteren betrachtet werden, V_C hat dabei die Bedeutung eines Kristallfeldes.

5.1.4 Berücksichtigung der Rotationen

Die Berücksichtigung der Rotationen erfolgt ausgehend von der Theorie von Michel und Naudts /1/, die von den Autoren für kleine Wellenzahlen $q \approx 0$ entwickelt wurde. Aufgrund der geometrischen Verhältnisse wird dort (für KCN) die direkte Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten CN^- -Gruppen nicht berücksichtigt; es gibt jedoch eine indirekte Wechselwirkung zwischen verschiedenen Rotatoren. Sie resultiert daraus, daß die Metallionen von einer benachbarten Hantel von ihren Plätzen "weggedrückt" werden, wenn für die Rotationsbewegung nicht genügend Platz vorhanden ist (s. auch Fig. 1). Diese indirekte, über das Gitter vermittelte Wechselwirkung treibt den Phasenübergang. Diese Vorstellung wird hier für RbCN übernommen. Da der minimale Abstand der Gleichgewichtslagen zweier CN^- -Gruppen bei RbCN noch größer als bei KCN ist, ist bei RbCN die Vernachlässigung der direkten Wechselwirkung zwischen den Hanteln noch mehr gerechtfertigt.

Ausgehend von Gleichung (5.1.12) wird als neue Größe

$$\vec{P}^{(u)}(\vec{X}_j^+ - \vec{X}_i^-, \Omega_i) = C_1 C_2 \sum_{s=1} \exp(-C_2 |\vec{r}_{ij}^s|) \frac{\vec{r}_{ij}^s}{|\vec{r}_{ij}^s|} \quad (5.1.17.1)$$

mit

$$\vec{r}_{ij}^s = \vec{X}_i^- + s \vec{d}_i - \vec{X}_j^+ \quad \text{eingeführt.} \quad (5.1.17.2)$$

$\vec{P}^{(1)}$ ist antisymmetrisch in Vertauschungen von $\vec{X}_j^+$ und $\vec{X}_i^-$:

$$\vec{P}^{(u)}(-(\vec{X}_j^+ - \vec{X}_i^-); \Omega_i) = -\vec{P}^{(u)}(\vec{X}_j^+ - \vec{X}_i^-; \Omega_i) \quad (5.1.17.3)$$

Man erhält dann für V^{TR} :

$$V^{\text{TR}} = \sum_i \sum_j' \vec{P}^{(u)}(\vec{X}_j^+ - \vec{X}_i^-, \Omega_i) \vec{u}_j^+ \quad (5.1.18)$$

j läuft über die Nächsten-Nachbar-Metallionen, die die i -te CN^- -Gruppe umgeben. $\sum'$ soll diese Beschränkung markieren. V^{TR} wird nun in Kugelfunktionen y_{em} entwickelt. Dadurch,

daß wir die CN^- -Gruppe als ein X_2 -Molekül betrachten, tragen nur gerade ℓ bei. Dies heißt, daß in niedrigster Ordnung (abgesehen vom trivialen Term $\ell = 0$) die Funktionen y_{2m} Beiträge liefern. Diese werden in symmetriangepaßter Weise zu Funktionen $y_\alpha(\Omega_i)$, $\alpha = 1, \dots, 5$ kombiniert. Dabei haben y_1 und y_2 E_g - und y_3, y_4 und y_5 T_{2g} -Symmetrie. Abweichend von Ref. 1 werden für die y_α die üblichen, orthonomierten Definitionen verwendet. Zur Abkürzung wird ein 5-komponentiger Vektor $\vec{y}$ mit den Funktionen $y_1 \dots y_5$ als Komponenten eingeführt (genaue Definition s. Anhang). Dann können wir Gl. (5.1.18) folgendermaßen schreiben:

$$V^{TR} = \sum_i \sum_j \vec{y} \underset{\approx}{v} (\vec{X}_j^+ - \vec{X}_i^-) \vec{u}_j^+ \quad (5.1.19)$$

$\underset{\approx}{v}$ bedeutet die 5×3 -Kopplungsmatrix zwischen Translationen und Rotationen. Da eine CN^- -Gruppe von 6 Nachbarn umgeben ist, muß $\underset{\approx}{v}$ berechnet werden für:

$$\vec{X}_j^+ - \vec{X}_i^- = \begin{cases} (\pm r_0, & 0, & 0) & = & \pm \vec{a}_x \\ (0, & \pm r_0, & 0) & = & \pm \vec{a}_y \\ (0, & 0, & \pm r_0) & = & \pm \vec{a}_z \end{cases} \quad (5.1.20)$$

Man erhält aus Symmetriegründen:

$$\underset{\approx}{v}(\vec{a}_x) = \begin{pmatrix} D & 0 & 0 \\ -\sqrt{3}D & 0 & 0 \\ 0 & E & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E \end{pmatrix} \quad (5.1.21.1)$$

$$\underset{\approx}{v}(\vec{a}_y) = \begin{pmatrix} 0 & D & 0 \\ 0 & \sqrt{3}D & 0 \\ E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.1.21.2)$$

$$\underset{\approx}{v}(\vec{a}_z) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -2D \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & E & 0 \\ E & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.1.21.3)$$

Die Zahlenwerte von D und E können numerisch leicht berechnet werden:

$$D = \int \mathcal{P}_x^{(4)}(\vec{a}_x, \Omega) y_1(\Omega) d\Omega \quad (5.1.21.4)$$

$$E = \int \mathcal{P}_x^{(4)}(\vec{a}_z, \Omega) y_5(\Omega) d\Omega$$

Zur Berechnung der dynamischen Matrix wird V^{TR} wie in Ref. 1 in fouriertransformierten Größen ausgedrückt:

$$V^{TR} = \sum_{i, \vec{q}} \left[y_{\alpha}(\Omega_i) (m_{Rb} N)^{-1/2} e^{-i\pi \vec{q} \cdot \vec{X}_i} u_{\beta}^+(\vec{q}) \right. \\ \left. \times \sum_{j=x,y,z} V_{\alpha\beta}(\vec{a}_j) (e^{i\pi r_0 q_j} - e^{-i\pi r_0 q_j}) \right] \quad (5.1.22)$$

Unter Verwendung der Abkürzung

$$N^{-1/2} \sum_i y_{\alpha}(\Omega_i) e^{i\pi \vec{q} \cdot \vec{X}_i} = y_{\alpha}(\vec{q}) \quad (5.1.23)$$

läßt sich (5.1.22) schreiben als:

$$V^{TR} = i \sum_{\vec{q}} y(\vec{q}) \underset{\approx}{\times} \vec{u}(\vec{q}) \quad (5.1.24)$$

N bedeutet dabei die Anzahl der CN^+ -Gruppen im Kristall und m_{Rb} die Masse des Rubidiumions. Die bilineare Kopplung zwischen den Rotationen und den Translationen erfolgt über die Kopplungsmatrix $\underset{\approx}{V}$ (nach Fouriertransformation von $\underset{\approx}{V}$):

$$\underset{\approx}{V} = \frac{2}{(m_{Rb})^{1/2}} \begin{pmatrix} D \sin \pi q_x r_0 & D \sin \pi q_y r_0 & -2D \sin \pi q_z r_0 \\ -\sqrt{3} D \sin \pi q_x r_0 & \sqrt{3} D \sin \pi q_y r_0 & 0 \\ E \sin \pi q_y r_0 & E \sin \pi q_x r_0 & 0 \\ 0 & E \sin \pi q_z r_0 & E \sin \pi q_y r_0 \\ E \sin \pi q_z r_0 & 0 & E \sin \pi q_x r_0 \end{pmatrix} \underset{\approx}{\theta} \quad (5.1.25)$$

$\underline{\underline{Q}}$ bedeutet eine 5×3 Nullmatrix, mit $\underline{\underline{v}}^T$ wird die zu $\underline{\underline{v}}$ transponierte Matrix bezeichnet:

$$\vec{u} = \begin{pmatrix} \vec{u}^+ \\ \vec{u}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_x^{Rb} \\ u_y^{Rb} \\ u_z^{Rb} \\ u_x^{CN} \\ u_y^{CN} \\ u_z^{CN} \end{pmatrix} \quad (5.1.26)$$

Die Matrix $\hat{\underline{\underline{v}}}$, die in Ref. 1 benutzt wird, ergibt sich aus Gleichung (5.1.25) im Limes $q \rightarrow 0$.

In Ref. 1 wurde gezeigt, wie man mit der Matrix $\underline{\underline{v}}$ aus der Matrix $\underline{\underline{M}}^0$ des (harmonischen) Problems ohne Rotations-Translations-Kopplung (Gl. 5.1.3.3 und 5.1.5) die volle dynamische Matrix $\underline{\underline{M}}$ mit Rotations-Translations-Kopplung bei Kenntnis der Suszeptibilität $\underline{\underline{\chi}}^R$ berechnen kann:

$$\underline{\underline{M}} = \left[\underline{\underline{1}} + \underline{\underline{v}}^T \underline{\underline{\chi}}^R \underline{\underline{v}} \underline{\underline{M}}^{0-1} \right]^{-1} \underline{\underline{M}}^0 \quad (5.1.27.1)$$

mit

$$\chi_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{\delta \langle y_\alpha(\vec{q}) \rangle}{\delta h_\beta(\vec{q})} \quad (5.1.27.2)$$

$\hat{\underline{\underline{h}}}$ bezeichnet das zu $\vec{y}$ konjugierte Feld.

$\underline{\underline{\chi}}^R$ ist dabei Analogie zur üblichen magnetischen Suszeptibilität $\underline{\underline{\chi}}^m$ definiert; für $\underline{\underline{\chi}}^m$ gilt bekannterweise:

$$\chi_{\alpha\beta}^m = \frac{\delta \langle M^\alpha \rangle}{\delta h_\beta} \quad (5.1.28)$$

wobei $\langle M^\alpha \rangle$ den Erwartungswert der α -ten Komponente der Magnetisierung und h_β die β -te Komponente des Magnetfeldes bezeichnet.

Um $\chi_{\approx}^R$ explizit zu berechnen, wird die Kopplung (v) zwischen einer CN^- -Gruppe und den umgebenden Metallionen (V^{TR}) auf eine effektive Kopplung ($\mathcal{C}$) zwischen verschiedenen CN^- -Gruppen umgeformt. In Analogie zum kompressiblen magnetischen Gitter, bei dem die Spin-Phonon-Wechselwirkung eine effektive Spin-Spin-Wechselwirkung verursacht /55/, wird in Ref. 1 über ein Minimalisierungsverfahren V_{eff} berechnet:

$$V_{eff} = -\frac{1}{2} \sum \vec{y}^T(\vec{q}) \mathcal{C} \vec{y}(\vec{q}) \quad (5.1.29)$$

wobei $\mathcal{C}$ als $v \approx M^{0-1} v^T$ definiert ist. (5.1.30)

Bemerkenswert ist, daß dieses effektive Potential die Struktur einer Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung hat.

Entsprechend seiner Definition bezeichnet V_c das Kristallfeld am Platz einer CN^- -Gruppe. Dieses Einteilchenpotential erlaubt zusammen mit V_{eff} die Berechnung der statischen Einteilchensuszeptibilität im Rahmen der Molekularfeldnäherung (MFA), worin diese Suszeptibilität die lineare Antwort auf ein statisches äußeres Feld ist.

Anstelle einer formalen Ableitung (wie sie in /1/ gegeben ist) sei zunächst an ein System nicht wechselwirkender Magnete erinnert (Paramagnete). Dort hat man für die Suszeptibilität $\chi_{\approx}^{0,m}$:

$$\chi_{\alpha\beta}^{0,m} = \langle M^\alpha M^\beta \rangle^0 / T \quad (5.1.31)$$

Der hochgestellte Index 0 kennzeichnet ein wechselwirkungsfreies System. Unter Berücksichtigung einer Quadrupol-Quadrupol-Kopplung $\mathcal{C}^m$ gilt in MFA bekanntermaßen dann:

$$\chi_{\approx}^m = [1 - \chi_{\approx}^{0,m} \mathcal{C}^m]^{-1} \chi_{\approx}^0 \quad (5.1.32)$$

Im Falle der CN^- -Gruppen ist die zu $\chi^{o,m}$ analoge Größe $\mathcal{R}/T$. Die Elemente von $\mathcal{R}$ sind dabei wie folgt definiert:

$$\mathcal{R}_{\alpha\beta} = \frac{s_p e^{-V_e(\Omega)/k_B T} y_\alpha(\Omega) y_\beta(\Omega)}{s_p e^{-V_c(\Omega)/k_B T}} \quad (5.1.33)$$

Die Spur bedeutet hier die Summe über alle möglichen Konfigurationen, d.h. eine Integration über Ω (zur Definition von Ω siehe oben). $\mathcal{R}$ ist dabei offensichtlich nicht $\vec{q}$ -abhängig. Die zu χ^m analoge $\vec{q}$ -abhängige Größe χ^R ergibt sich entsprechend Gl. (5.1.32):

$$\chi^R(\vec{q}) = \left[1 - \mathcal{R} \mathcal{C}(\vec{q}) / T \right]^{-1} \mathcal{R} / T \quad (5.1.34)$$

Es ist zu bemerken, daß Gl. (5.1.34) unter der Voraussetzung $\langle y_\alpha \rangle^0 = 0$ abgeleitet ist, d.h. sie gilt in dieser Form nur in der ungeordneten Phase (analoges gilt auch für die Herleitung von Gl. 5.1.32).

Damit sind alle Größen bekannt, die in Gl. (5.1.27) für die dynamische Matrix eingehen. Anpaßbare Parameter, die zu den in der Matrix $\mathcal{M}^0$ enthaltenen hinzukommen, sind nur die Konstanten C_1 und C_2 aus Gl. (5.1.10).

Unter Verwendung von $\mathcal{R}$, E und D lassen sich nach Ref. 1 die elastischen Konstanten c_{11} und c_{44} angeben:

$$c_{11} = c_{11}^0 \cdot \left[1 - \frac{8D^2}{c_{11}^0 r_0 T} \langle (E_g)^2 \rangle^0 \right] \quad (5.1.35)$$

$$c_{44} = c_{44}^0 \cdot \left[1 - \frac{2E^2}{c_{44}^0 r_0 T} \langle (\tau_{2g})^2 \rangle^0 \right] \quad (5.1.36)$$

$\langle (E_g)^2 \rangle^0$ bedeutet $\mathcal{R}_{11}$ bzw. $\mathcal{R}_{22}$, $\langle (T_{2g})^2 \rangle^0$ sind die Werte $\mathcal{R}_{33}$, $\mathcal{R}_{44}$ und $\mathcal{R}_{55}$. Zwischen $\langle (E_g)^2 \rangle^0$ und $\langle (T_{2g})^2 \rangle^0$ besteht der Zusammenhang:

$$\langle (T_{2g})^2 \rangle^0 = \frac{5}{12\pi} - \frac{2}{3} \langle (E_g)^2 \rangle^0 \quad (5.1.37)$$

Die in Gl. (3.3.4) und (3.3.5) eingeführten Größen $\mathcal{J}(T)$ und $\mathcal{Y}(T)$ bedeuten also:

$$\mathcal{Y}(T) = \frac{8D^2}{c_{44}^0 r_0} \langle (E_g)^2 \rangle^0 \quad (5.1.38)$$

$$\mathcal{J}(T) = \frac{2E^2}{c_{44}^0 r_0} \langle (T_{2g})^2 \rangle^0 \quad (5.1.39)$$

c_{11}^0 und c_{44}^0 bedeuten die Werte der elastischen Konstanten bei abgeschalteter Rotations-Translations-Kopplung. Es muß beachtet werden, daß $\mathcal{J}(T)$ und $\mathcal{Y}(T)$ nicht proportional zur inversen Temperatur sind, da $\langle \dots \rangle^0$ ebenfalls temperaturabhängig ist, wie aus der Definition in Gl. (5.1.33) sofort folgt (s. auch Fig. 5 und 6).

(Wird diese Temperaturabhängigkeit nicht berücksichtigt, so erhält man in Gl. (3.3.4.2) einen deutlich positiven Wert für a_{44} , d.h. die elastische Konstante c_{44} würde bereits ohne Kopplung bei steigender Temperatur härter.)

$\mathcal{J}(T)$ und $\mathcal{Y}(T)^*$ sind zwei der wesentlichen Größen, die in die Theorie von de Raedt und Michel /44/ eingehen. Diese Theorie sagt voraus, daß sich Phononen bei Annäherung an den Phasenübergang verbreitern. In dieser Weiterentwicklung von Ref. 1 und 45 wird neben der bisher diskutierten Relaxationsbewegung der CN^- -Ionen auch die Möglichkeit einer Oszilla-

* Die hier benutzte Definition von $\mathcal{J}(T)$ unterscheidet sich um einen Faktor 2 von der in /44/ gegebenen Definition. Dies ist in einer unterschiedlichen Normierung von E in Gl. (5.1.21.4) und der entsprechenden Größe B in Ref. 44 begründet.

tionsbewegung berücksichtigt. Deshalb geht in diese Theorie eine Größe $\langle \omega^2 \rangle_{E_g}$ für Rotationsschwingungen mit E_g -Symmetrie und $\langle \omega^2 \rangle_{T_{2g}}$ für Rotationsschwingungen mit T_{2g} -Symmetrie ein. Sie sind definiert als:

$$\langle \omega^2 \rangle_{E_g} = \frac{12 k_B T}{I} \left(\frac{1 - 3 \langle x^4 \rangle^0}{9 \langle x^4 \rangle^0 - 1} \right) \quad (5.1.40)$$

$$\langle \omega^2 \rangle_{T_{2g}} = \frac{12 k_B T}{I} \left(\frac{\langle x^4 \rangle^0}{1 - 3 \langle x^4 \rangle^0} \right) \quad (5.1.41)$$

Dabei bedeutet k_B die Boltzmannkonstante, I das Trägheitsmoment der Hantel und $\langle x^4 \rangle^0$ ist analog zu Gl. (5.1.33) mit $x = \cos \vartheta$ definiert:

$$\langle x^4 \rangle^0 = \langle \cos^4 \vartheta \rangle = \frac{\int_0^\pi e^{-V_C(\vartheta, \varphi) / k_B T} \cos^4 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi}{\int_0^\pi e^{-V_C(\vartheta, \varphi) / k_B T} \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi} \quad (5.1.42.1)$$

$$= \frac{1}{3} - \frac{8\pi}{15} \langle (T_{2g})^2 \rangle^0 \quad (5.1.42.2)$$

$$= \frac{1}{9} + \frac{16\pi}{45} \langle (E_g)^2 \rangle^0 \quad (5.1.42.3)$$

$\langle \omega^2 \rangle_{E_g}$ bzw. $\langle \omega^2 \rangle_{T_{2g}}$ sind ein Maß für die Librationsfrequenz der Hantel. Wie aus der Definition dieser Größen hervorgeht, sind diese Rotationsschwingungen unmittelbar vom Kristallfeld V_C abhängig. Weiter geht in die Berechnung der temperaturabhängigen Phononenbreite die Frequenz $\omega_{E_g}^0$ bzw. $\omega_{T_{2g}}^0$ des entsprechenden harmonischen Phonons aus M^0 (Gl. 5.1.27.1) ein.

Ohne auf die Herleitung einzugehen, sei hier das in Ref. 44 gegebene Endresultat für die Funktion $\phi^{\vec{q}}$ zitiert, die mit der Neutronenstreuungsfunktion $S(\vec{q}, \omega)$ (s. Anhang) verwandt ist:

$$S(\vec{q}, \omega) \propto - \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi i} \left[\phi^{\vec{q}}(\omega + i\delta) - \phi^{\vec{q}}(\omega - i\delta) \right] \quad (5.1.43)$$

$$\phi^{\vec{q}}(z) \propto \frac{1}{z - \frac{1 - B_r}{z - \frac{B_r}{z + i(B_r + C_r)^{1/2}}}} \quad (5.1.44)$$

mit $B_r = \gamma(T)$, $C_r = \langle \omega^2 \rangle_{E_g} / \omega_{E_g}^0{}^2$ für E_g -Moden

und $B_r = \delta(T)$, $C_r = \langle \omega^2 \rangle_{T_{2g}} / \omega_{T_{2g}}^0{}^2$ für T_{2g} -Moden

In folgenden Abschnitt wird die Anwendung des in diesem Kapitel entwickelten Modells auf die Meßergebnisse diskutiert.

5.2 Numerische Auswertung und Diskussion

Zur numerischen Auswertung der Daten im Rahmen des vorstehend beschriebenen Modells wurde ein Programm entwickelt (s. Anhang), das zunächst die dynamische Matrix $\underline{M}^0$ (Gl. 5.1.5) aus den Parametern A, B, A', B', Z, Y, k_{Rb} und k_{CN} berechnet. In einem 2. Schritt werden aus den Parametern C_1 und C_2 des Born-Mayer-Potentials (Gl. 5.1.10) die Werte für die Größen D und E in Gleichungen (5.1.21), $\langle (E_g)^2 \rangle^0$, $\langle (T_{2g})^2 \rangle^0$ sowie $V^{(0)}(\underline{Q})$ bestimmt. Aus diesen Größen wird zunächst die Matrix der Kopplung $\underline{C}$ (Gl. 5.1.30) und weiter die Suszeptibilität χ^2 ermittelt. Über Gleichung (5.1.27) wird dann daraus die endgültige dynamische Matrix $\underline{M}$ aufgestellt. Durch Diagonalisieren von $\underline{M}$ werden dann die Frequenzen, die zu dem vorgegebenen $\vec{q}$ -Wert gehören, gewonnen. Es wurden jeweils die Frequenzen für 28 verschiedene $\vec{q}$ -Werte in den Hauptsymmetrierichtungen ermittelt, zwischen denen dann interpoliert wurde. Insgesamt gingen damit die zehn oben beschriebenen anpaßbaren Parameter in die Rechnungen ein, sowie folgende weitere Größen, die nicht angepaßt wurden: die Ionenmassen, die experimentell beobachtete Gitterkonstante, Hantellänge sowie die Meßtemperatur. Unter Verwendung des Minimalisierungsprogramms VA05AD aus der Harwell-Library wurden obige zehn Parameter an die Meßdaten angepaßt. Als Maß der Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung wurde definiert:

$$\chi^2 = \frac{\sum_i r_i (\nu_{obs}^i - \nu_{cal}^i)^2 / \nu_{obs}^i}{\sum_i r_i - P} \quad (5.2.1)$$

und

$$\Delta = \frac{1}{N} \sum_i^N (\nu_{obs}^i - \nu_{cal}^i) \quad (5.2.2)$$

Dabei bedeuten:	P	Anzahl der variierten Parameter
	N	Anzahl der Meßpunkte i
	ν_{obs}^i	gemessene Frequenz am Meßpunkt i
	ν_{cal}^i	berechnete Frequenz am Meßpunkt i
	r_i	zusätzlicher Gewichtungsfaktor, in der Regel $r_i = 1$

χ^{*2} ist ähnlich zu dem üblichen χ^2 -Test definiert:

$$\chi^2 = \frac{\sum_i (\nu_{\text{obs}}^i - \nu_{\text{cal}}^i)^2 / \sigma_i^2}{N - P} \quad (5.2.3)$$

mit σ_i als Standardabweichung für die Größe ν_i . χ^2 verlangt im Gegensatz zu χ^{*2} die Angabe von Standardabweichungen für die Frequenzen. Die Angabe dieser Größen ist für Meßwerte, die in "const-q"-Technik gemessen wurden, problemlos, während sie für Meßpunkte, die in "const-E"-Technik ermittelt wurden, nur indirekt möglich ist, da die Unschärfe in $\vec{q}$ mit der Unschärfe in ν über die Steigung des Phononzweigs gekoppelt ist. Um die daraus resultierenden Schwierigkeiten zu umgehen, wurden die oben definierten Qualitätsmaße eingeführt. In χ^{*2} werden alle Meßfrequenzen einheitlich mit $1/\nu_{\text{obs}}^i$ gewichtet. Der zusätzliche Gewichtungsfaktor r_i schafft die Möglichkeit, die Zuverlässigkeit eines Meßpunktes i grob zu berücksichtigen. Dieser Faktor wurde in der Regel 1 gewählt (Ausnahme z.B. nur sehr wenige Punkte auf einem Zweig, wie bei einer TO-Mode (150 K); hier $r_i = 2$). Δ entspricht einem "durchschnittlichen Abweichungsquadrat". Um den Einfluß der Rotationen besser abschätzen zu können, wurde versucht, die 300 K Meßdaten an das Modell bei abgeschalteter Rotations-Translations-Kopplung anzupassen. Dies liefert völlig unbefriedigende Ergebnisse (Fig. 15) ($\chi^{*2} = 0.03$, $\Delta = 0.06$). Unter Einbeziehung der Rotations-Translations-Kopplung beschreibt das Modell dagegen die Meßdaten gut (Fig. 8 und 9) (150 K : $\chi^{*2} = 0.0094$, $\Delta = 0.04$; 300 K : $\chi^{*2} = 0.0057$, $\Delta = 0.019$).

Dies ist nicht auf die größere Anzahl Parameter zurückzuführen, da die Berücksichtigung weiterer Wechselwirkungen (z.B. orientierungsunabhängige CN-CN-Wechselwirkung) im Modell ohne Kopplung das Bild nicht veränderte. Um zu testen, inwieweit das Modell auch die Temperaturabhängigkeit der Dispersionskurven beschreibt, wurden die Werte der zehn Parameter, die durch Anpassen an die 150 K-Daten gewonnen wurden, bei 300 K benutzt. Für die nicht anzupassenden Größen wurden die bei 300 K üblicherweise verwendeten Werte eingesetzt. Das Resultat ist in Fig. 16 gezeigt. Man sieht, daß die Theorie die Temperaturabhängigkeit der Zweige mit c_{11} und c_{44} richtig wiedergibt, während die Temperaturabhängigkeit der Zweige mit $1/2 (c_{11} - c_{12})$ und $1/3 (c_{11} - c_{12} + c_{44})$ nicht so gut erfaßt wird. Die Werte für die Parameter und sonstige Eingabewerte sind für beide Temperaturen in Tabelle 3 angegeben. Zum Vergleich sind die in Ref. 48 und 49 angegebenen vergleichbaren Parameterwerte für KBr und NaI ebenfalls dargestellt.

Um die Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment zu verstehen, seien hier die wesentlichsten Probleme und Näherungen, die das Modell enthält, zusammengefaßt und kurz diskutiert:

- (1) Die Parameter C_1 und C_2 , die am wesentlichsten in die Temperaturabhängigkeit eingehen, sind stark korreliert, d.h. sie können nicht durch Fit bei einer Temperatur unabhängig voneinander bestimmt werden. Sie beeinflussen die Temperaturabhängigkeit aber in verschiedener Weise, wie aus der Herleitung des Modells folgt.
- (2) Das Modell ist in den Translationen harmonisch. Das bedeutet, daß sowohl die Anharmonizitäten in den translatorischen Auslenkungen als auch die Kopplung der Rotationen an die Anharmonizitäten vernachlässigt sind. Diese Terme zu berücksichtigen, würde einen sehr großen Aufwand erfordern (WW der Phononen untereinander) und zur Einführung weiterer anzupassender Parameter führen. Dadurch wird die physikalische Aussagekraft des Modells kaum verbessert werden, obwohl die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment sicherlich größer würde.

- (3) Die Entwicklung in Gl. (5.1.19), beschränkt sich auf die niedrigste Ordnung der symmetriangepaßten Funktionen. In der nächsten Ordnung (Y_{4m}) würde der numerische Aufwand bereits erheblich wachsen, da die Größe der Kopplungsmatrix $v_{\ell}(\ell)$ von 5×6 (5×5) auf 14×6 (14×14) anwachsen würde und die Anzahl der zu berechnenden Korrelationsfunktionen $\langle \dots \rangle^0$ von zwei auf sechs steigt. Abweichungen von der Inversionssymmetrie sind ebenfalls nicht berücksichtigt (ungerade ℓ).
- (4) Gleichung (5.1.13) wurde nur bis $\ell = 0$ nach Kugelfunktionen entwickelt, d.h. die Winkelabhängigkeit dieser Gleichung ist ganz vernachlässigt.
- (5) Alle direkten kurzreichweitigen WW zwischen Hanteln sind, wie bereits vorher diskutiert, nicht berücksichtigt.
- (6) Alle elektrostatischen Multipol-WW zwischen den Hanteln sowie die Monopol-Multipol-WW zwischen den Rb^+ -Ionen und den Hanteln sind - wie vorher beschrieben - vernachlässigt. Damit ist jede Orientierungsabhängigkeit der elektrostatischen WW vernachlässigt.
- (7) Inwieweit die physikalische Wirklichkeit der abstoßenden WW bei molekularen Gruppen durch den Born-Mayer-Ansatz quantitativ beschrieben wird, ist fraglich, jedoch sind realistischere Ansätze nicht verfügbar.

Der Einfluß der Punkte (2) - (6) zeigt sich auch in den erheblich größeren Standardabweichungen der Parameter und der schlechteren Qualität des Fits bei 150 K gegenüber dem bei 300 K (doppelt so großes χ^2 und Δ). Zu dieser schlechten Qualität tragen insbesondere die optischen Phononen bei; neue Rechnungen an $NaNO_2$ /56/ zeigen, daß hier den Punkten (3) und (6) besondere Bedeutung zukommt.

Die Tatsache, daß das Modell die experimentell gefundene Temperaturabhängigkeit der akustischen Moden zwar qualitativ, nicht aber quantitativ richtig beschreibt, wird den Punkten

(1) und (6) - (7) zuzuschreiben sein. Hier sei erwähnt, daß Rechnungen an NaNO_2 /56/ gezeigt haben, daß einzelne Beiträge der orientierungsabhängigen elektrischen WW auch an akustische Zweige koppeln. Allerdings führt auch dieser Effekt nicht zu einer kritischen Anomalie.

Bei beiden Temperaturen wurden für je 7500 Punkte in der Brillouinzone die Phononenfrequenzen berechnet und daraus die Phononenzustandsdichte berechnet. Die Resultate sind in Fig. 17a bis Fig. 18b gezeigt. Der Vollständigkeit halber wurden einige makroskopische Größen aus dem Modell bestimmt: Die Debyetemperatur Θ_D (ohne Anteil aus den Rotationsfreiheitsgraden der CN^- -Gruppe), die spezifische Wärme C_V , die Grüneisenkonstante $\bar{\gamma}$ sowie das mittlere Auslenkungsquadrat $\langle u_x^2 \rangle$. Die Debyetemperatur wurde aus der Zustandsdichte $Z(\nu)$ über den Ausdruck

$$\int_0^\infty \frac{Z(\nu)}{\nu^2} d\nu = \frac{9s N}{\nu_D^2} \quad ; \quad \Theta_D = \frac{h \nu_D}{k_B} \quad (5.2.4)$$

ermittelt. Die Bestimmung der spezifischen Wärme erfolgte mit:

$$C_V = k_B \int_0^\infty \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(h\nu/k_B T) Z(\nu)}{(\exp(h\nu/k_B T) - 1)^2} d\nu + C_{\text{Rot}} \quad (5.2.5)$$

mit $C_{\text{Rot}} \sim 3.3 \text{ cal/mol K}$

Der Wert für C_{Rot} entstammt Ref. 57. Die Grüneisenkonstante $\bar{\gamma}$ wurde berechnet als

$$\bar{\gamma} = \frac{3 \gamma V}{K C_V} = \frac{\gamma V}{(c_{11} + 2c_{12}) C_V} \quad (5.2.6)$$

mit α als thermischen Ausdehnungskoeffizienten und $\bar{\kappa}$ als Kompressibilität. $\langle u_x^2 \rangle$ wurde sowohl über die Zustandsdichte als auch über die Formel bestimmt:

$$\langle u_{x\kappa}^2 \rangle = \frac{\hbar}{2\pi N m_\kappa} \sum_{\vec{q}, j} \frac{1}{v_j} \left(\frac{1}{\exp(hv/k_B T) - 1} + \frac{1}{2} \right) (\vec{e}_{j\vec{q}}^\kappa)^2 \quad (5.2.7)$$

Dabei bezeichnet κ die Atomsorte, j den Schwingungstyp und $\vec{e}_{j\vec{q}}^\kappa$ den Polarisationsvektor. Es besteht der Zusammenhang:

$$\langle u_x^2 \rangle = \frac{m_{Rb} \langle u_{xRb}^2 \rangle + m_{CN} \langle u_{xCN}^2 \rangle}{m_{Rb} + m_{CN}} \quad (5.2.8)$$

Darüberhinaus wurde folgende Beziehung aus Ref. 58 getestet, die für $T > \Theta_D/2\pi$ abgeleitet ist:

$$\langle u_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{12(m_{Rb} + m_{CN})} \left\{ \frac{\sqrt[3]{3\pi^2} \rho r_0}{\pi^2} \frac{c_{44} (2c_{11} + c_{44}) + (b_1/5)(c_{11} + c_{12})}{c_{11} c_{44}^2 + (b_1/5)(c_{11} + c_{12}) c_{44} + b_1^2 b_2/105} + \frac{3}{\pi v_{TO}(q=0)} \right\} \quad (5.2.9)$$

$$b_1 = c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$$

$$b_2 = c_{11} + 2c_{12} - c_{44}$$

Die Resultate und weitere Größen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Die Resultate der einzelnen Experimente vergleichen sich wie folgt: Die Interpretation sowohl der Brillouinstreudaten als auch der Dispersionskurven geht von demselben theoretischen Ansatz aus: Beide kombinieren einen harmonischen Anteil (c_{11}^0 , c_{44}^0 bzw. M^0) mit der Rotations-Translations-Kopplung (c_1 , c_2

aus Gl. 5.1.10). Daher liegt es nahe, die verschiedenen Potentialkonstanten C_1 und C_2 zu vergleichen. Dabei ist jedoch zu beachten, daß diese Konstanten bei der Brillouinstreuung rein aus ihrem Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit und bei den Dispersionskurven rein aus ihrem Einfluß auf die $\vec{q}$ -Abhängigkeit der Phononen bestimmt wurden. Eine eindeutige Bestimmung wäre aber nur aus beiden Einflüssen zusammen möglich unter der Voraussetzung, daß das zugrunde gelegte Modell alle beitragenden Wechselwirkungen berücksichtigt. Aufgrund der oben beschriebenen Probleme und Näherungen (1) bis (7) kann dies aber nicht erwartet werden. Darüberhinaus würde dies den numerischen Aufwand noch wesentlich vergrößern. In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß es in der Literatur einen Hinweis darauf gibt /6/, daß für die vollständige Beschreibung des Phasenübergangs mindestens die Berücksichtigung der symmetriangepaßten Funktionen y_{4m} in Gl. (5.1.19) nötig sei (siehe Näherung (3)). Dies wird aus der Temperaturunabhängigkeit der Intensität des Ramanspektrums von KCN im Bereich von 200 K bis Raumtemperatur gefolgert (Phasenübergangstemperatur bei KCN ist allerdings 168 K). Aufgrund dieser Problematik erstaunt es nicht, daß sich die Werte für C_1 und C_2 aus der Brillouinstreuung und die aus den Dispersionskurven stark unterscheiden. Eine Größe, die physikalisch weitaus relevanter ist und sich deshalb besser zum Vergleich der Experimente eignet, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte für die CN^- -Gruppe. Sie ist klassisch definiert als:

$$\rho_{CN}(\Omega) = \frac{e^{-V_C(\Omega)/k_B T}}{\int e^{-V_C(\Omega)/k_B T} d\Omega} \quad (5.2.10)$$

Dies hat überdies den Vorteil, daß $\rho_{CN}(\Omega)$ in der Strukturanalyse direkt gemessen werden konnte. Alle Experimente und Rechnungen stimmen in der wesentlichen Aussage überein: das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist eine $[111]$ -Richtung

und das Minimum liegt in $[100]$ -Richtung (s. Fig. 3 und 4), allerdings ergeben sich Unterschiede in den Details der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Zum Vergleich der aus der Brillouinstreuung und der aus den Dispersionskurven ermittelten Parameter für C_1 und C_2 eignet sich auch die Größe $\sqrt{\langle \omega^2 \rangle_{T_{2g}}} / 2\pi$, die ein Maß für die Reorientierungsfrequenz der CN^- -Gruppe ist. Der Vergleich ist in der nachfolgenden Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5:

$\sqrt{\langle \omega^2 \rangle_{T_{2g}}} / 2\pi$	aus Brillouinstreuung	aus Dispersionskurven	
150 K	1.3	1.1	THz
300 K	1.9	1.7	THz

Der Vergleich der in der Strukturanalyse gefundenen Werte für $\langle u_x^2 \rangle$ mit den aus dem Gitterdynamischen Modell Berechneten zeigt, daß die berechneten Werte knapp doppelt so groß sind, wie die gemessenen. Außerdem fällt auf, daß sich die Werte für $\langle u^2 \rangle$ bei beiden Temperaturen nur wenig unterscheiden. Der erste Punkt ist auf die thermisch diffuse Streuung (TDS) zurückzuführen. Sie führt zu einer Überhöhung der Intensität hochindizierter Reflexe und damit zu Werten für $\langle u_x^2 \rangle$, die systematisch zu klein sind. Der zweite Punkt erklärt sich daraus, daß mit fallender Temperatur die elastischen Konstanten weicher werden und somit die Schwingungsamplitude anwächst. Dieser zweite Effekt ist auch von KCN und NaCN her bekannt. Die Berechnung von $\langle u_x^2 \rangle$ auf der Basis der elastischen Konstanten (Gl. 5.2.9) führt zu irreführenden Ergebnissen, da die elastischen Konstanten nicht den Verlauf der akustischen Zweige (wie bei den Alkalihalogeniden), sondern nur den Anstieg dieser Zweige bei kleinen $\vec{q}$ charakterisieren. Berücksichtigt man diese Überlegungen, so sind die in dieser Arbeit bestimmten Werte untereinander konsistent

und stimmen größenordnungsmäßig mit denen überein, die in vergleichbaren Systemen beobachtet wurden. Grobe Abweichungen gibt es jedoch gegenüber den theoretischen Vorhersagen aus Ref. 59, da dort die Rotations-Translations-Kopplung nicht berücksichtigt worden ist.

5.3. Vergleich mit einem anderen Modell

Ein unserer theoretischen Behandlung ähnliches Modell wurde in Ref. 30 von Strauch et al. für KCN und NaCN vorgeschlagen. Es handelt sich dabei ebenfalls um ein Schalenmodell, in dem die Rotationsbewegungen der CN^- -Gruppe auf Basis der Theorie von Michel und Naudts /1/ berücksichtigt sind. Als wesentlicher Unterschied zu dem vorliegenden Modell beinhaltet das Schalenmodell von Ref. 30 jedoch eine Übernächste-Nachbar-WW zwischen den CN^- -Gruppen. Die Orientierungen der CN^- -Gruppen sind jedoch in dieser WW nicht berücksichtigt, da diese WW nur bis $\ell = 0$ in den γ_{em} entwickelt wurde, d.h. diese WW entspricht der Br-Br-WW in KBr.

Der Einfluß der Rotationen wird dann nicht unmittelbar über Gl. (5.1.27), sondern durch den folgenden Ausdruck berücksichtigt, der aus dieser Gleichung abgeleitet werden kann /30/:

$$\underline{\underline{M}} = \underline{\underline{M}}^0 - \begin{pmatrix} \delta \underline{\underline{M}}_{11} & \underline{\underline{0}} \\ \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{0}} \end{pmatrix} \quad (5.3.1.1)$$

mit

$$\delta \underline{\underline{M}}_{11} = \underline{\underline{V}}_S \underline{\underline{R}} \underline{\underline{V}}_S^T \quad (5.3.1.2)$$

Zwischen $\underline{v}_{\approx S}$ und der Gl. (5.1.25) besteht der Zusammenhang

$$\underline{v}_{\approx} = (\underline{v}_S, \underline{\theta}) \quad \text{mit } \underline{\theta} \text{ als } 5 \times 3 \text{ Nullmatrix} \quad (5.3.7.2)$$

Ausführen der Multiplikation zeigt, daß $\mathcal{M}_{11}$ nur noch von zwei anpaßbaren Parametern D_S und E_S abhängt:

$$\begin{aligned} D_S &= \langle (E_g)^2 \rangle^0 D^2/T \\ E_S &= \langle (T_{2g})^2 \rangle^0 E^2/T \end{aligned} \quad (5.3.7.3)$$

D_S und E_S wurden an die Meßdaten angepaßt. Vorteil dieses Modells ist der erheblich geringere numerische Aufwand. Es hat jedoch gegenüber unserem Modell für RbCN den Nachteil, daß die Vorhersagen aus Ref. 1 für die Temperaturabhängigkeit von D_S und E_S nur bei bekannten C_1 und C_2 vollständig diskutiert werden können (vergleiche Diskussion der Gl. (5.1.38) und (5.1.39)). Eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Dispersion wird aber in Ref. 30 auch nicht versucht. Da in unserem Modell, das ursprünglich in /1/ angegebene Modell voll berücksichtigt, bedeutet die Möglichkeit der Analyse der Temperaturabhängigkeit der Dispersionskurven einen weitergehenden Test für die Näherungen in der Arbeit von Michel und Naudts /1/. Aufgrund des größeren CN^- - CN^- -Schwerpunkt Abstandes ist die in unserer Arbeit gewählte Version des Schalenmodells den geometrischen Gegebenheiten angepaßter als es das Modell aus Ref. 30 wäre.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden eine Strukturanalyse der kubischen Hochtemperaturphase von RbCN bei 300 K und knapp oberhalb der Phasenumwandlung (150 K) mittels Neutronenstreuung, die Bestimmung der elastischen Konstanten mit Brillouin- und inelastischer Neutronenstreuung sowie die Messung der Dispersionskurven von RbCN in den Hauptsymmetrierichtungen bei 150 K und 300 K beschrieben.

Das damit gesammelte, experimentelle Material wird mit theoretischen Ansätzen interpretiert, in denen die Rotationsbewegung der CN^- -Gruppe und die Kopplung dieser Bewegung an die translatorischen Freiheitsgrade besondere Berücksichtigung finden.

In der Strukturanalyse ergibt sich in Übereinstimmung mit den Rechnungen zu den anderen Teilexperimenten die $[111]$ -Richtung als Vorzugsrichtung der CN^- -Gruppe. Allerdings ist das Maximum der winkelabhängigen Verteilung nicht stark ausgeprägt. Die Orientierungsunordnung wird nach der in Ref. 39 beschriebenen Weise über eine Verteilungsfunktion der Wahrscheinlichkeitsdichte für die Hantelorientierungen beschrieben. Dabei wird eine Entwicklung in totalsymmetrische kubische Harmonische benutzt. Die starke thermisch diffuse Streuung, die die Braggintensität verfälscht, setzt der weiteren Auswertung und Deutung der Daten Grenzen.

Die Untersuchungen der elastischen Konstanten zeigen bei fallender Temperatur ein Weichwerden von c_{44} (drastisch), $1/2(c_{11}-c_{12})$ (nicht kritisch, bei Brillouinmessung stärker als bei Neutronenmessung) sowie c_{11} (schwacher Effekt, mit Neutronenstreuung nicht beobachtet). Die Resultate können sowohl mit der Theorie von Pick et al. /6/ als auch mit der Theorie von Michel und Naudts /1/ quantitativ beschrieben werden. Allerdings sind die Zahlenwerte der Fitparameter bei der Theorie von Pick et al. /6/ physikalisch schwer verständlich

(z.B. charakteristische Temperatur bei einigen Kelvin, obwohl der Phasenübergang bei 132 K liegt), während die erhaltenen Werte für die Parameter in der Theorie von Michel und Naudts /1/ physikalisch interpretierbar sind.

Es gelang, die Dispersionskurven von RbCN bei Raumtemperatur und knapp oberhalb der Phasenumwandlung an den Dreiachsen-spektrometern SV4 in Jülich, IN3 und IN8 am ILL in Grenoble trotz Intensitätsproblemen vollständig zu messen. Die Resultate können durch die Kombination eines Schalenmodells mit der Theorie von Michel und Naudts /1/ erklärt werden. Diese Kombination beschreibt die Meßwerte bei 300 K quantitativ. Bei 150 K, d.h. bei stärkerer Rotations-Translations-Kopplung, ergeben sich sichtbare Abweichungen zwischen Experiment und Modell. Dies trifft besonders bei den optischen Phononen zu, die in dieser Arbeit in den Hauptsymmetrierichtungen erstmals bei einem Alkalicyanid praktisch komplett gemessen werden konnten. Wahrscheinlich beeinflußt die Rotations-Translations-Kopplung auch die optischen Phononen, wenngleich kein kritisches Weichwerden optischer Zweige beobachtet wurde. Die Temperaturabhängigkeit der Dispersionskurven wird in der Modelltheorie nur qualitativ richtig wiedergegeben. Quantitative Abweichungen legen ein Modell nahe, in dem die Orientierungsabhängigkeit der elektrostatischen WW in der Rotations-Translations-Kopplung berücksichtigt wird. In diesem Zusammenhang wird es nötig sein, ein Summationsverfahren für die langreichweitigen orientierungsabhängigen WW so zu finden, daß das Modell nicht nur auf $q \approx 0$ beschränkt bleibt, sondern für die ganze Brillouinzone anwendbar ist.

Auf der anderen Seite sollte erneut versucht werden, die optischen Phononen auch bei NaCN und KCN zu messen. Bisher gelang dies praktisch nicht. Derzeit ist nicht klar, ob Intensitätsgründe oder ob Unterschiede in den Wechselwirkungen und der Gitterdynamik dafür verantwortlich sind. Insgesamt muß gesagt werden, daß sich bei RbCN das Konzept

der Rotations-Translations-Kopplung, wie es von Michel und Naudts bei den Cyaniden /1/ eingeführt worden ist, bewährt hat. Da der Abstand zwischen den Ruhelagen der CN^- -Schwerpunkte bei RbCN gegenüber KCN um ca. $0.15 \text{ \AA}$ und gegenüber NaCN sogar um ca. $0.45 \text{ \AA}$ größer ist, ist die Vernachlässigung der direkten Rotator-Rotator-Wechselwirkung bei RbCN am besten gerechtfertigt. Am meisten in Frage gestellt ist die Gültigkeit dieser Näherung bei NaCN. In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß bei RbCN die CN^- -Gruppen sich unterhalb der Phasenumwandlung in ihre kubische Vorzugsrichtung $[111]$ einstellen, während dies bei KCN und NaCN nicht der Fall ist. Alle abgeleiteten physikalischen Größen (wie z.B. $\langle u^2 \rangle$) sind in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit vergleichbaren Systemen. Soweit Größen aus verschiedenen Experimenten bestimmt sind, sind die Resultate konsistent.

Die Kopplung von Rotations- und Translationsfreiheitsgraden ist natürlich nicht auf die Cyanide beschränkt. Ihre Bedeutung bei weiteren Molekulkristallen mit Hantelmolekülen ist offensichtlich und in anderen Fällen eine Untersuchung wert. Sie konnte in NaN_3 /60/, NaOH /61/ und NaNO_2 /56/ in der letzten Zeit gezeigt werden. Ihr Einfluß spielt auch in molekularen Flüssigkeiten und in flüssigen Kristallen eine wichtige Rolle.

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. H. Stiller für den Themenvorschlag und die Möglichkeit, diese interessante Arbeit im Institut für Neutronenstreuung II des IFF durchführen zu können, sowie seine kritischen Anmerkungen zum Manuskript bedanken. Herrn Prof. K.H. Michel^{a)} danke ich für sein Interesse an meiner Arbeit sowie seine nützlichen Hinweise und Diskussionen zu theoretischen Aspekten dieser Arbeit.

Herrn W. Press gilt mein Dank für seine unentwegte Diskussionsbereitschaft, für seine vielen Ratschläge und Hilfestellungen sowie für die zahlreichen Möglichkeiten von seinen Erfahrungen zu lernen.

Bei Herrn W. Krasser und Frau B. Janik^{b)} bedanke ich mich dafür, daß ich die von ihnen begonnenen Brillouinstreuexperimente fortführen konnte.

Herr Prof. S. Haussühl^{c)} hat mir bei der Arbeit sehr dadurch geholfen, daß er mir die schwierig zu ziehenden RbCN Einkristalle zur Verfügung gestellt hat.

Die Kernforschungsanlage Karlsruhe und dort besonders Herr G. Heger^{d)} haben mich dadurch unterstützt, daß ich die Messungen zur Strukturanalyse am dortigen Reaktor ausführen konnte.

Den Herren U. Buchenau, H. Grimm, J. Lefebvre^{e)}, J. Naudts^{a)} und B. de Raedt danke ich für viele Diskussionen und Ratschläge. Weiter gilt mein Dank den Herren A. Brochier^{e)}, J. Duppich, H. Ervens, K. Schönknecht und G. Wanzel^{e)} für ihre technische Hilfe bei der Vorbereitung und Durchführung der Experimente, Frau U. Wyrwich für das Tippen des Manuskripts, Herrn K.-H. Stange für das Anfertigen der Zeichnungen, Frau G. Bender und Herrn W. Fisseler für die fotografischen Arbeiten, sowie

allen Mitarbeitern der Zentralbibliothek, der Zentralabteilung Angewandte Mathematik, der "Gemeinsamen Einrichtung numerische Mathematik und Datenverarbeitung" des IFF sowie allen Unge- nannten, die durch ihre Hilfe zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Annette danke ich für ihre Geduld und ihre Hilfe beim Schreiben der Formeln sowie für ihre Diskussionsbeiträge und Unterstützung beim Korrekturlesen.

- a) UIA Antwerpen, Departement Natuurkunde, Wilrijk, Belgien
- b) Institute of Nuclear Physics, Kraków, Polen
- c) Institut für Kristallographie der Universität zu Köln
- d) Kernforschungsanlage Karlsruhe, Institut für angewandte Kernphysik I
- e) Institut Laue-Langevin, Grenoble, Frankreich

Anhang 1: Neutronenstreuung

1. Die Energien und Wellenlängen thermischer Neutronen liegen in der Größenordnung typischer Gitterschwingungen und sind somit zur Untersuchung von Phononen gut geeignet. In der Neutronenstreuung werden als Energieeinheiten üblicherweise THz und meV verwendet. Es gelten folgende Umrechnungsfaktoren zu anderen üblichen Energieeinheiten:

$$1 \text{ THz} \hat{=} 4.15 \text{ meV} \hat{=} 48 \text{ K} \hat{=} 33.4 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 2.9 \cdot 10^{-18} \text{ erg} \quad (\text{A1})$$

Mit der Neutronenmasse $m_n = 1860 \cdot m_e = 16744 \cdot 10^{-28} \text{ g}$ erhält man bei bekanntem Impuls $\vec{p}$ bzw. Wellenvektor $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ des Neutrons für die Frequenz (Energie)

$$\gamma = \hbar k^2 / (8 \pi^2 m_n) \quad (\text{A2})$$

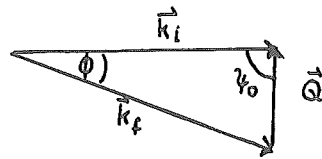
2. Besonders anschauliche Verhältnisse ergeben sich bei einem Dreiachsspektrometer, da sich alle Winkel (wie sie in Fig. 10 skizziert sind) aus geometrischen Überlegungen und elementaren physikalischen Beziehungen ableiten lassen: Für die Winkel an Monochromator und Analysator gilt aus der Bragg-Gleichung:

$$\sin \Theta = \pi / (k d) \quad (\text{A3})$$

Hier ist k der Betrag des jeweiligen Wellenvektors, d der Netzebenenabstand des Monochromator- bzw. Analysatorkristalls und Θ der Braggwinkel. Zwischen dem Energieübertrag $\Delta E = \hbar \Delta \gamma$ und k_i sowie k_f besteht der Zusammenhang (Energieerhaltung)

$$\Delta \gamma = (k_i^2 - k_f^2) \frac{\hbar}{8 \pi^2 m_n} \quad (\text{A4})$$

Da bei einer Messung zwei dieser drei Größen vorgegeben werden, kann die dritte leicht berechnet werden. Aus der Impulserhaltung können dann der Streuwinkel ϕ und der Probenwinkel ψ ermittelt werden:



$$\psi = \psi_0 + 90^\circ$$

$$\cos \psi_0 = \frac{k_i^2 + Q^2 - k_f^2}{2 k_i Q} = -\sin \psi$$

$$\psi = \arcsin \frac{k_f^2 - Q^2 - k_i^2}{2 k_i Q} \quad (A5)$$

$$\cos \phi = \frac{k_f^2 - k_i^2 - Q^2}{2 k_i k_f}$$

$$\phi = \arccos \frac{k_f^2 + k_i^2 - Q^2}{2 k_i k_f} \quad (A6)$$

Es sei darauf hingewiesen, daß im Fall der elastischen Streuung folgt

$$\phi = 2\psi = 2\Theta_{\text{Probe}} \quad (A7)$$

3. Die allgemeine Theorie der inelastischen Neutronenstreuung ist in der Literatur sehr ausführlich beschrieben (z.B. /62,63/) und soll deshalb hier nur knapp dargestellt werden. In der Näherung der Einphononstreuung erhält man für den Streuquerschnitt (bei einer Atomsorte):

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{1}{2\pi} \frac{k_f}{k_i} \sum_{d,d'} b_d b_{d'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_{d'}(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_d(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (A8)$$

Die Summe läuft über alle Streuzentren d und d' ; b_d ist die Streulänge des Streuers d . Da b_d nicht für alle Atome einer Atomsorte gleich ist, wird dieser Ausdruck unter Verwendung der Bezeichnungen aufgespalten:

$$\sigma_{coh} = 4\pi (\bar{b})^2 \quad \sigma_{inc} = 4\pi (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) \quad (A9)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh} = \frac{\sigma_{coh}}{8\pi^2} \frac{k_f}{k_i} \sum_{d,d'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_{d'}(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_d(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (A10)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{inc} = \frac{\sigma_{inc}}{8\pi^2} \frac{k_f}{k_i} \sum_d \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_d(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_d(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (A11)$$

Die kohärente Streuung hängt von den Korrelationen zwischen den Positionen eines Kerns zur Zeit $t = 0$ und den Positionen anderer Kerne zu verschiedenen Zeiten ab. Dies führt zu

Interferenzeffekten. Die inkohärente Streuung hängt nur von den Korrelationen zwischen den Positionen desselben Kerns zu verschiedenen Zeiten ab.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit interessierte nur die kohärente Streuung, da C gar nicht und Rb sowie N vernachlässigbar inkohärent streuen. Bei mehreren Streuern (d) in einer Zelle (ℓ) erhält man für die kohärente Streuung nach Auswerten des Integrals $\int \langle \dots \rangle e^{-i\omega t} dt$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{coh}} &= \frac{k_f}{k_i} \frac{(2\pi)^3}{2 v_0} \sum_{\vec{G}} \sum_{j, \vec{q}} \omega_j^{-1}(\vec{q}) \\ &\times \left| \sum_d \bar{b}_d e^{-W_d(\vec{Q})} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{d}} \frac{\vec{Q} \cdot \vec{G}_d^j(\vec{q})}{(M_d)^{1/2}} \right|^2 \\ &\left[n_j(\vec{q}) \delta(\omega + \omega_j(\vec{q})) \delta(\vec{Q} + \vec{q} - \vec{G}) \right. \\ &\left. + (n_j(\vec{q}) + 1) \delta(\omega - \omega_j(\vec{q})) \delta(\vec{Q} - \vec{q} - \vec{G}) \right] \end{aligned} \quad (\text{A12})$$

Dabei bezeichnet $\vec{G}$ die Gittervektoren des reziproken Gitters, ω_j die Frequenz der Mode j der Gitterschwingungen mit dem Polarisationsvektor $\vec{G}_d^j$ und der Besetzungszahl n_j , $\vec{d}$ den Vektor vom Ursprung einer Zelle zum Atom d mit der Masse M_d und dem Debye-Waller-Faktor W_d , v_0 bezeichnet das Volumen der Einheitszelle.

W_d ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} W_d(\vec{Q}) &= \frac{1}{2} \langle \{ \vec{Q} \cdot \vec{u}_d(\ell_d, 0) \}^2 \rangle \\ &= \frac{\hbar}{4NM_d} \sum_{j, \vec{q}} \omega_j^{-1}(\vec{q}) |\vec{Q} \cdot \vec{G}_d^j(\vec{q})|^2 \{ 2n_j(\vec{q}) + 1 \} \end{aligned} \quad (\text{A13})$$

Häufig wird der Begriff des dynamischen Strukturfaktors $S^{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega)$ eingeführt, es gilt:

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{coh}} = \frac{k_f}{k_i} S^{\text{coh}}(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{A14})$$

Zur Umrechnung der experimentell bestimmten Intensitäten $I(\vec{Q}, \omega)$ in den dynamischen Strukturfaktor $S(\vec{Q}, \omega)$ müssen zahlreiche Korrekturen für die Spektrometereigenschaften berücksichtigt werden. Für einen "const-q"-Scan mit variiertem k_f lautet diese Beziehung bei Normierung der Meßzeit auf eine feste Anzahl Neutronen (Monitor) /64/

$$I(\vec{Q}, \omega) = S_0 \frac{k_f^3}{k_i} \frac{\epsilon_D}{\epsilon_M} \cot \Theta_A R_A S(\vec{Q}, \omega) + U \quad (\text{A15})$$

Dabei sind S_0 ein Skalenfaktor, $\epsilon_D(\epsilon_M)$ die Effektivität von Detektor und Monitor, $\Theta_A(R_A)$ der Braggwinkel bzw. die Reflektivität des Analysators und U der allgemeine Untergrund. Diese Korrekturen sind jedoch weniger wichtig, wenn -wie in dieser Arbeit- nur Peaklagen bestimmt werden sollen und nicht versucht werden soll, die Linienform zu messen und zu beschreiben. Darüberhinaus ist es prinzipiell erforderlich, die gemessenen Intensitäten für die Spektrometerauflösung zu korrigieren (Faltung). Einige Tests ergaben jedoch, daß die sich daraus ergebenden Korrekturen für die Peaklagen unbedeutend sind, so daß auf diese Korrektur verzichtet werden konnte.

Anhang 2: Definition der in der Arbeit benutzten symmetrieangepaßten Funktionen $y_1 \dots y_5$ und $K_{\ell m}$

Die orthonormierten sphärisch Harmonischen (Kugelfunktionen) sind definiert /40/

$$Y_{\ell}^m(\vartheta, \phi) = \sqrt{\frac{2(\ell+1)(\ell-|m|)!}{4\pi(\ell+|m|)!}} P_{\ell}^m(\cos \vartheta) e^{im\phi} \quad (B1)$$

Dabei sind die $P_{\ell}^m(\cos \vartheta)$ die zugeordneten Legendre Funktionen:

$$P_{\ell}^m(\cos \vartheta) = \frac{1}{2^{\ell} \ell!} \sin^{|m|} \vartheta \frac{d^{\ell+|m|}}{d(\cos \vartheta)^{\ell+|m|}} \{(\cos^2 \vartheta - 1)^{\ell}\} \quad (B2)$$

Für $m \neq 0$ leitet man daraus folgende reelle Funktionen ab:

$$Y_{\ell}^{m,c}(\vartheta, \phi) = (Y_{\ell}^m + Y_{\ell}^{-m}) / \sqrt{2} \quad (B3)$$

$$Y_{\ell}^{m,s}(\vartheta, \phi) = -i(Y_{\ell}^m - Y_{\ell}^{-m}) / \sqrt{2} \quad (B4)$$

Zwischen diesen Funktionen und $y_1 \dots y_5$ besteht der Zusammenhang (Ordnung $\ell = 2$)

$$\begin{aligned} y_1 &= Y_2^0 \\ y_2 &= Y_2^{2,c} \\ y_3 &= Y_2^{2,s} \\ y_4 &= Y_2^{1,s} \\ y_5 &= Y_2^{1,c} \end{aligned} \quad (B5)$$

mit folgenden expliziten Definitionen:

$$Y_2^0 = 1/4 (5/2\pi)^{1/2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \quad (B6)$$

$$Y_2^1 = -1/2 (15/2\pi)^{1/2} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi} \quad (B7)$$

$$Y_2^2 = 1/4 (15/4\pi)^{1/2} \sin^2 \vartheta e^{2i\varphi} \quad (B8)$$

In Ref. 65 werden die Definitionen der ersten (totalsymmetrischen) kubisch Harmonischen K_{lm} als Funktion der Polarkoordinaten des Streuvektors $\vec{Q}$ gegeben:

$$\Omega_Q = (h, k, l) / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} =: (x, y, z) \quad (B9)$$

$$K_{01}(\Omega) = (1/4\pi)^{1/2}$$

$$K_{31}(\Omega) = (105/4\pi)^{1/2} x y z$$

$$K_{41}(\Omega) = 5/4 (21/4\pi)^{1/2} (x^4 + y^4 + z^4 - 3/5)$$

$$K_{61}(\Omega) = 231/8 (26/4\pi)^{1/2} (x^2 y^2 z^2 + 1/22 [K_{41}] - 1/105)$$

$$K_{71}(\Omega) = 11/4 (1365/4\pi)^{1/2} x y z (x^4 + y^4 + z^4 - 5/11)$$

$$K_{81}(\Omega) = 65/16 (561/4\pi)^{1/2} (x^8 + y^8 + z^8 - \frac{28}{5} [K_{61}] - 210/143 [K_{41}] - 1/3)$$

(B10)

Eckige Klammern bedeuten, daß die entsprechende Funktion ohne Normierungsfaktor zu nehmen ist.

Zwischen den $K_{\ell 1}$ und den $Y_{\ell m}$ bestehen die Zusammenhänge:

$$K_{01} = Y_0^0$$

$$K_{31} = Y_3^{2, s}$$

$$K_{41} = (7/12)^{1/2} Y_4^0 + (5/12)^{1/2} Y_4^{4, c}$$

$$K_{61} = (1/8)^{1/2} Y_6^0 - (7/8)^{1/2} Y_6^{4, c} \quad (B11)$$

$$K_{71} = (13/24)^{1/2} Y_7^{2, s} + (11/24)^{1/2} Y_7^{6, s}$$

$$K_{81} = (33/64)^{1/2} Y_8^0 + (7/48)^{1/2} Y_8^{4, c} + (65/192)^{1/2} Y_8^{8, c}$$

Dabei gelten die Umrechnungen

$$x = \sin \vartheta \cos \varphi$$

$$y = \sin \vartheta \sin \varphi$$

$$z = \cos \vartheta$$

$$x^2 + y^2 + z^2 = 1 \quad (B12)$$

Die symmetriengepaßten Funktionen für höhere Indizes ℓ oder andere Punktsymmetrien können den Tabellen 2.4 bis 2.6 aus Ref. 40 entnommen werden.

Anhang 3: Programm zur Berechnung der Dispersionskurven

Im folgenden ist eine Auflistung des Computerprogramms gegeben, mit dem aus den gemessenen Phononen die Dispersionskurven berechnet wurden. Die Bibliotheksprogramme sind mit Angabe der Bibliothek im Programmkopf aufgeführt, in der Programmliste sind sie nicht enthalten.

[illegible]

```

200 WRITE(6,*) A,B,ZO,Y1,K1,K2,A1,B1,C1,C2,HANTEL
    FSO=0
    DO 300 I=1,M
        IF(RZWEIG(1),E0,1)
            FCALL DSP(2,RARG(1),YYO,YY1,YY2,1,0-4,ARG,F1,W1,
                F C C1,AR1,E1,2B,2B,0,1)
            IF(RZWEIG(1),E0,2)
                FCALL DSP(2,RARG(1),YYO,YY1,YY2,1,0-4,ARG,F2,W2,
                    F C C2,AR2,E2,2B,2B,0,1)
            IF(RZWEIG(1),E0,3)
                FCALL DSP(2,RARG(1),YYO,YY1,YY2,1,0-4,ARG,F3,W3,
                    F C C3,AR3,E3,2B,2B,0,1)
            IF(RZWEIG(1),E0,4)
                FCALL DSP(2,RARG(1),YYO,YY1,YY2,1,0-4,ARG,F4,W4,
                    F C C4,AR4,E4,2B,2B,0,1)
            IF(RZWEIG(1),E0,5)
                FCALL DSP(2,RARG(1),YYO,YY1,YY2,1,0-4,ARG,F5,W5,
                    F C C5,AR5,E5,2B,2B,0,1)
            IF(RZWEIG(1),E0,6)
                FCALL DSP(2,RARG(1),YYO,YY1,YY2,1,0-4,ARG,F6,W6,
                    F C C6,AR6,E6,2B,2B,0,1)
            ALORI1=YYO
            TOL=RNUI1-YYO
            F(1)=TOL/RNUI1*RGW(1)
            TOL=ABS(TOL)
            IF(TOL,LE,RTOL(1)) F(1)=F(1)/10.000
            IF(YYO,LE,0,0) F(1)=F(1)*500.00
            IF(LC44) F(1)=F(1)*25.00
            IF(LIMAG2) F(1)=F(1)*1000.000
            WRITE(6,*) RZWEIG(1),RARG(1),RNUI1,YYO,F(1)
            FSO=FSO+F(1)*F(1)
300 CONTINUE
    CALL FRIST(REST)
    WRITE(6,*) FSO,REST
    RETURN
    END
    SUBROUTINE ASCAL(PAR,SCALE,IPAR)
        IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
        DIMENSION PAR(1),SCALE(1)
        DO 100 I=1,IPAR
            IF (PAR(I),NE,0.000) SCALE(I)=DL0610(DABS(PAR(I)))
            IF (PAR(I),EQ,0.000) SCALE(I)=0.0000
            IF (SCALE(I),LE,0.000) SCALE(I)=SCALE(I)-1.000
100 CONTINUE
        DO 500 I=1,IPAR
            ISCALE=SCALE(I)
            IF (ISCALE) 400,200,300
200 SCALE(I)=1.000
            GOTO 500
300 SCALE(I)=1.000
            DO 310 J=1,ISCALE
                SCALE(I)=SCALE(I)*10.000
            GOTO 500
400 ISCALE=-ISCALE
            SCALE(I)=1.000
            DO 410 J=1,ISCALE
                SCALE(I)=SCALE(I)/10.000
            GOTO 500
500 CONTINUE
        DO 600 I=1,IPAR
            PAR(I)=PAR(I)/SCALE(I)
        RETURN
    END
    SUBROUTINE THEORY
        IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C    GENERIC
        LOGICAL*1 LIMAG,LC44,LIMAG2
        REAL*8 M1,M2,X1,K2,KELVIN
        DIMENSION D(3),C(5,5),CS(5,5)
        DIMENSION DYNMAT(6,6),OMEGAS(6),POLVEK(6,6),POLVI(36)
        DIMENSION ROX(2B),ROY(2B),ROZ(2B)
        REAL*4 F1(2B),F2(2B),F3(2B),F4(2B),F5(2B),F6(2B),ARG(2B),YYO,
            Y1,YY2,M1(2B),M2(2B),M3(2B),M4(2B),M5(2B),M6(2B)
        DIMENSION CC1(2B),CC2(2B),CC3(2B),CC4(2B),CC5(2B),CC6(2B)
        DIMENSION AR1(2B,5),AR2(2B,5),AR3(2B,5),AR4(2B,5),
            AR5(2B,5),AR6(2B,5)
        DIMENSION E1(84),E2(84),E3(84),E4(84),E5(84),E6(84)
        COMMON/CAL/ F1,F2,F3,F4,F5,F6,M1,M2,M3,M4,M5,M6,CC1,
            CC2,CC3,CC4,
            CC5,CC6,AR1,AR2,AR3,AR4,AR5,AR6,E1,E2,E3,E4,E5,E6,LIMAG,
            LIMAG2
        COMMON /ROXROX/ROX,ROY,ROZ
        COMMON /DESCR/ M1,M2,RO,HANTEL,A,B,ZO,Y1,K1,K2,A1,B1,FAK11,
            F FAK12,FAK22,FACTOR,C1,C2,KELVIN,ARG
        EQUIVALENCE (POLVI(1),POLVEK(1,1))
        WRITE(6,6224)
6224 FORMAT(1X,'SUBROUTINE THEORY ENTERED')
        CALL MASKE
        DO 1 I=1,2B
            W1(I)=1.0
            W2(I)=1.0
            W3(I)=1.0
            W4(I)=1.0
            W5(I)=1.0
            W6(I)=1.0
1 CONTINUE
        P1=4.000*DATAN(1.000)
        P150=P1*P1
        PISORT=OSORT(P1)
        WRITE(6,6236)
6236 FORMAT(1X,'CALL FOR PREPAR')
        CALL PREPAR(C1,C2,KELVIN)
        WRITE(6,6237)
6237 FORMAT(1X,'RETURNED FROM PREPAR')
        DO 4 I000=1,2B
            IF(I000,LE,11) I001=1000
            IF(I000,GE,23) I001=1000
            IF(I000,GE,121,AND,1000,LE,221) I001=34-1000
            O1(1)=ROX(I001)
            O1(2)=ROY(I001)
            O1(3)=ROZ(I001)
            CALL MATRXX(DYNMAT,O)
            CALL TRCCO1(DYNMAT,O,C)
            CALL TRCCO2(DYNMAT,C)
54 DO 100 ISMO=1,6
            DO 100 JSMD=1,6
                IF (DABS(DYNMAT(ISMO,JSMD)),LE,1.00*20) DYNMAT(ISMO,JSMD)=0.000
100 CONTINUE
        C ** BERECHNEN DER FREQUENZEN U. POLARISATIONEN
        C WRITE (6,6010)
6010 FORMAT(//, ' DIE DYNAMISCHE MATRIX LAUTET',//1X)
        C WRITE (6,6001) DYNMAT
6001 FORMAT(//, ' ,6015,8)
        IERROR=0
        C CALL EISPAC (6,6,MATRIX('REAL',DYNMAT,'SYMMETRIC'),
            IVALUES(OMEGAS),VECTOR(POLVEK),ERROR(IERROR))
        CALL EIGRS(DYNMAT,6,12,OMEGAS,POLVEK,6,WORK,IERROR)
        C BESCHREIBUNG: LECTURE NOTES IN COMPUTER SCIENCE 6,SPRINGER-VERL. 1974
        C AUTOREN: SMITH,BOYLE,GARROW,GEHOERT ZUM BESTAND DER ZB
        C 62H. IMSI-HANDBUCH
        IF (IERROR,EO,0) GOTO 200
        RETURN
    END
    SUBROUTINE VALSET(A,VALUE)
C ** SETZT ALLE ELEMENTE DER 6X6 MATRIX A AUF VALUE
        DIMENSION A(6,6)
        REAL*8 A,VALUE
        DO 10 I=1,6
            DO 10 J=1,6
                A(I,J)=VALUE
10 RETURN
    END
    SUBROUTINE OIASET(A,O1,O2)
C ** SETZT DIE DIAGONALELEMENTE DER MATRIX A AUF O1 BZW. O2
        REAL*8 A(6,6),O1,O2
        DO 10 I=1,3
            DO 10 J=1,3
                A(I,J)=O1
            A(I+3,I+3)=O2
10 CONTINUE
        RETURN
    END
    SUBROUTINE SET(A,B)
C ** KOPIERT MATRIX A IN MATRIX B
        REAL*8 A(6,6),B(6,6)
        DO 10 I=1,6
            DO 10 J=1,6
                B(I,J)=A(I,J)
10 RETURN
    END
    SUBROUTINE ADDS(A,B,C)
C ** ADD ADIIERT ZWEI MATRIZEN C=A+B MIT DIM=(6,6)
        REAL*8 A(6,6),B(6,6),C(6,6),A0(6,6),B0(6,6)
        DO 10 I=1,5
            DO 10 J=1,5
                A0(I,J)=A(I,J)
                B0(I,J)=B(I,J)
            DO 50 J=1,5
                C(I,J)=A0(I,J)+B0(I,J)
50 RETURN
    END
    SUBROUTINE SDIS(A,S)
        REAL*8 A(5,5),S
        DO 100 I=1,5
            DO 100 J=1,5
                S(I,J)=A(I,J)/5
100 RETURN
    END
    SUBROUTINE ADD (A,B,C,F)
C ** ADD ADIIERT ZWEI MATRIZEN C=A+B
        REAL*8 A(6,6),B(6,6),C(6,6),F,A0(6,6),B0(6,6)
        CALL SET(A,A0)
        CALL SET(B,B0)
        DO 10 I=1,6
            DO 10 J=1,6
                C(I,J)=A0(I,J)+F*B0(I,J)
10 RETURN
    END
    SUBROUTINE MULT(A,B,C)
C ** MULTIPLIKATION VON 6X6-MATRIZEN: C=A*B
        REAL*8 A(6,6),B(6,6),C(6,6),A0(6,6),B0(6,6)
        CALL SET(A,A0)
        CALL SET(B,B0)
        DO 10 I=1,6
            DO 10 J=1,6
                C(I,J)=0.000
10

```

```

      DO 40 I=1,6
      DO 30 L=1,6
      DO 20 K=1,6
20    C(L,I)=C(L,I)+AD(K,I)*BD(L,K)
30    CONTINUE
40    RETURN
      END
      SUBROUTINE DTGTH(ITAG,MONAT,JAHR)
      CALL ZEITNI(ITAG,MONAT,JAHR,ISTUNO,MINUT,ISEKUN)
      RETURN
      END
      SUBROUTINE MULT2(A,B,C,N1,N2,N3)
C *** MULTIPLIKATION VON MATRIZEN BEL. DIMENSIONEN (-10)C -A * B
      REAL*8 A(N2,N1),B(N3,N2),C(N3,N1),DO(10,10),BD(10,10)
      DO 100 I=1,N2
      DO 100 J=1,N1
100    AO(I,J)=A(I,J)
      DO 110 I=1,N3
      DO 110 J=1,N2
110    BO(I,J)=B(I,J)
      DO 120 I=1,N3
      DO 120 J=1,N1
120    CI(I,J)=0.000
      DO 200 I=1,N1
      DO 200 L=1,N3
      DO 200 K=1,N2
200    C(L,I)=C(L,I)+AD(K,I)*BO(L,K)
      RETURN
      END
      SUBROUTINE TRCCO2(OYNMAT,C)
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      DIMENSION OYNMAT(6,6), VR(40,80),Y(40,80),YS(40,80),VTR(5,6)
      DIMENSION VTR(5,5),D(3),HILF0(12),OYNINV(6,6),HILF(6,6)
      DIMENSION C(5,5),GAMMA(5,5),CHI(5,5),RHATRX(5,5),HILF3(5,6)
      DIMENSION HILF4(6,6),EINS(6,6)
      REAL*8 M1,M2
      COMMON/DESCR/ M1,M2,RO,D,DUMM(129)
      COMMON/HELPR/ HILF0,HILF1,HILF3,HILF4,OYNINV
      COMMON/TRCTRA/ VR,Y1,YS,RHATRX,A,B,VTR,VTRT
C *** JETZT RHATRX=C
      CALL MULT2(RHATRX,C,GAMMA,5,5,5)
C *** BERECHNUNG VON CHI
      DO 220 I=1,5
      DO 220 J=1,5
220    GAMMA(I,J)=GAMMA(I,J)
      DO 230 I=1,5
      DO 230 J=1,5
230    GAMMA(I,J)=1.000+GAMMA(I,J)
      CALL OMNINV(GAMMA,5,5,HILF0)
      CALL MULT2(GAMMA,RHATRX,CHI,5,5,5)
C *** IN CHI STEHT JETZT DIE SUSZEPTIBILITÄT
      CALL MULT2(VTR,CHI,HILF3,6,5,5)
      CALL MULT2(HILF3,VTR,HILF4,6,5,6)
C *** IN HILF 4 STEHT JETZT VDIOTRANS*CHI*V(10)
C *** MULTIPLIKATION MIT DEM DIMENSIONSANPASSUNGSFAKTOR
      DO 300 I=1,6
      DO 300 J=1,6
300    HILF4(I,J)=1.600/1.160500+HILF4(I,J)
C *** VDIOTRANS*CHI=VDIOT*HOCH-1 WIRD ERMITTELT:
      CALL MULT2(HILF4,OYNINV,HILF4)
C *** ADDITION ODER 1. INVERSION UND MULTIPLIKATION MIT ALTER DYNMAT
      CALL VTRT(EINS,0.000)
      CALL DISETT(EINS,1.000,1.000)
      CALL ADD(EINS,6,HILF4,HILF4,1.000)

```

```

      CALL OMNINV(HILF4,6,6,HILF0)
      CALL MULT2(HILF4,DYNMAT,DYNMAT)
C *** IN DYNMAT STEHT JETZT DIE NEUE DYNAMISCHE MATRIX
C WRITE(6,6000)
C WRITE(6,6001) DYNMAT
      RETURN
6000  FORMAT(//IX,' TRCCOR: DYNMAT: ')
6001  FORMAT(//, ' ',6015,8)
      END
      SUBROUTINE PREPARIC1(C2,KELVIN)
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C *** C1 IN KELVIN=C2 IN REZIPROKEN ANGSTROEM,KELVIN IST TEMP.*KB=1
C *** ALLE ENERGIEEN SIND IN PREPAR IN KELVIN
C *** JOE NACH: MICHELANDUITS,JOURN.CHEM.PHYS (15.JULI1977)
      DIMENSION Y(140,80),YS(40,80),VR(40,80),RHATRX(5,5),RS(3),E(3)
      REAL*8 M1,M2,KELVIN
      COMMON /TRCTRA/ VR,Y1,YS,RHATRX,A,B,DUMM(60)
      COMMON /DESCR/ M1,M2,ROCH,D,DUMM(129)
      PI=4.000*ATAN(1.000)
      PIZ=PI/40.000
      PIZ1=PIZ/2.000
      CIC2=C1*C2
C *** PREPAR ERWARTET LAENGEN IN ANGSTROEM.OESHALB:
      RO=ROCH*1.008
C *** BERECHNUNG VON Y1 UND Y5
      DO 100 I=THETA-1,40
      THETA=OFLAT(I,THETA)*PIZ
      DO 90 I=1,80
      PHI=OFLAT(I,PHI)*PIZ
      Y1(I,THETA,PHI)= 0.2500*OSORT(500/PI)*[300*OCOS(THETA)*2-100]
      Y5(I,THETA,PHI)=-0.2500*OSORT(1500/PI)*OSIN(200*THETA)*OCOS(PHI)
90    CONTINUE
100  CONTINUE
C *** BERECHNUNG VON A,B,VR
      A=0.00
      B=0.00
      DO 200 I=THETA-1,40
      THETA=OFLAT(I,THETA)*PIZ
      CTH=OCOS(THETA)
      STH=OSIN(THETA)
      DO 180 I=1,80
      PHI=OFLAT(I,PHI)*PIZ
      CPHI=OCOS(PHI)
      SPHI=OSIN(PHI)
      SUM1=0.00
      SUM5=0.00
      SUMVR=0.00
      F=PIZ*(OCOS(THETA-PIZ1)-OCOS(THETA+PIZ1))
C *** NUR FUER A I I ***
      DO 120 I=1,3,2
      ISB=ISA-2
      RS(1)=ISB*CPHI*STH*O*RO
      RS(2)=ISB*SPHI*STH*O
      RS(3)=ISB*CTH*O
      ABSRS=OSORT(RS(1)*2+RS(2)*2+RS(3)*2)
      ABSRS=CIC2*DEXP(-C2*ABSR5)/ABSR5
      SUM1=SUM1+RS(1)*ABSR5
      SUM5=SUM5+RS(2)*ABSR5
      SUMVR=SUMVR+RS(3)*ABSR5
120  CONTINUE
      A=A+F*SUM1*Y1(I,THETA,PHI)
C *** NUR FUER B I I ***
      DO 130 I=1,3,2
      ISB=ISA-2
C *** ANWENDUNG VON GL 2.8 NACH MICHEL FUER A INDEX Z
      RS(1)=ISB*CPHI*STH*O
      RS(2)=ISB*SPHI*STH*O
      RS(3)=ISB*CTH*O*RO

```

```

      ABSRS=OSORT(RS(1)*2+RS(2)*2+RS(3)*2)
      ABSRS=CIC2*DEXP(-C2*ABSR5)/ABSR5
      SUM5=SUM5+RS(1)*ABSR5
130  CONTINUE
      B=B+F*SUM5*Y5(I,THETA,PHI)
C *** OIES IST EINE KOMBINATION AUS GL.2.11B+2.14C
C *** NUR FUER VR I I ***
      E(1)=0.00
      E(2)=0.00
      E(3)=0.00
      DO 140 I=1,3
      E(ISA)=1.00
      RS(1)=RO*E(1)+CPHI*STH*O
      RS(2)=RO*E(2)+SPHI*STH*O
      RS(3)=RO*E(3)+CTH*O
      ABSRS=OSORT(RS(1)*2+RS(2)*2+RS(3)*2)
      SUMVR=SUMVR+DEXP(-C2*ABSR5)
      RS(1)=RO*E(1)+CPHI*STH*O
      RS(2)=RO*E(2)+SPHI*STH*O
      RS(3)=RO*E(3)+CTH*O
      ABSRS=OSORT(RS(1)*2+RS(2)*2+RS(3)*2)
      SUMVR=SUMVR+DEXP(-C2*ABSR5)
      E(ISA)=0.00
140  CONTINUE
      VR(I,THETA,PHI)=2*CI*SUMVR
C *** WIEDER FUER ALLE ***
180  CONTINUE
200  CONTINUE
C *** JETZT SIND A,B UND ALLE VR BERECHNET
C *** NUN SIND <Y1Y1> U. <YSYS> ZU BERECHNEN
      Z1=0.00
      Z5=0.00
      AN=0.00
      DO 300 I=THETA-1,40
      THETA=OFLAT(I,THETA)*PIZ
      DO 280 I=1,80
      F=PIZ*(OCOS(THETA-PIZ1)-OCOS(THETA+PIZ1))
      Z1=Z1+Y1(I,THETA,PHI)*2*DEXP(-VR(I,THETA,PHI)/KELVIN)*F
      Z5=Z5+Y5(I,THETA,PHI)*2*DEXP(-VR(I,THETA,PHI)/KELVIN)*F
      AN=AN+DEXP(-VR(I,THETA,PHI)/KELVIN)*F
280  CONTINUE
300  CONTINUE
      XTR=Z1/AN
      YTR=Z5/AN
C WRITE (6,6000) XTR,YTR
6000  FORMAT (//IX, 'XTR U.YTR WURDEN BERECHNET ZU: ',2 E15,8)
C *** AUFBAU VON RHATRX,RHATRX=R/T
      DO 400 I=1,5
      DO 380 J=1,5
380    RHATRX(I,J)=0.00
400  CONTINUE
      RHATRX(1,1)=XTR/KELVIN
      RHATRX(2,2)=XTR*3.000/KELVIN
      RHATRX(3,3)=YTR/KELVIN
      RHATRX(4,4)=YTR/KELVIN
      RHATRX(5,5)=YTR/KELVIN
C *** ENDE DER ROUTINE PREPAR/R/T IN REZIPROKEN KELVIN,A UND B IN
C *** KELVIN/ANGSTROEM
      RETURN
      END
      SUBROUTINE ORIENT(POLV)
      REAL*8 POLV(36)

```

```

      REAL MU(36)
      COMMON /HUTGER/ MU
      DO 100 I=1,36
100    MU(I)=POLV(I)
      WRITE(6,6000)
6000  FORMAT(//IX,'WARNING: MUSTER CHANGED BY S.R. ORIENT')
      RETURN
      END
      SUBROUTINE ZUEIG(POLV,OMEGAS)
      REAL*8 POLV(36),OMEGAS(6),F(6)
      LOGICAL*1 LK(6)
      INTEGER KL(6)
      REAL P(36),MU(36)
      COMMON /MUSTER/MU
      IRC=0
      DO 50 I=1,36
      P(I)=0.0
50    DO 100 I=1,6
      I1=I-1
      F(I)=0.000
      DO 90 L=1,6
      DO 80 K=1,6
      P(L+1)=MU(I1+K)*POLV((L-1)*6+K)+P(L+1)
80    CONTINUE
90    CONTINUE
100  CONTINUE
      DO 200 I=1,36
      P(I)=ABS(P(I))
      DO 300 I=1,31,6
      I2=I+5
      I=I+1
      KMAX=I
      AMAX=P(I)
      DO 250 I3=1,12
      IF(P(I3).GT.AMAX) KMAX=I3
      IF(P(I3).GT.AMAX) AMAX=P(I3)
250  CONTINUE
      IF(AMAX.LE.0.8) IRC=2000
      IF(AMAX.LE.0.8) GOTO 9900
      KL(I2/6)=KMAX-I+1
300  CONTINUE
      DO 310 I=1,6
      LK(I)=.FALSE.
310  DO 320 I=1,6
      LK(I)=.TRUE.
320  DO 330 I=1,6
      IF (.NOT. (LK(I))) IRC=500
      IF (.NOT. (LK(I))) GOTO 9900
330  CONTINUE
      DO 350 I=1,6
      IF(KL(I).NE.1) IRC=IRC+1
      F(I)=OMEGAS(KL(I))
350  DO 360 I=1,6
      OMEGAS(I)=F(I)
      DO 400 I=1,6
      I1=KL(I)
      DO 390 J=1,6
      MU((I-1)*6+J)=POLV((I1-1)*6+J)
390  CONTINUE
400  CONTINUE
      DO 500 I=1,36
      POLV(I)=MU(I)
500  WRITE(6,6002) IRC
      IF(IRC.GE.500) GOTO 9900
      RETURN

```

```
C      WRITE(6,6000)
6000 FORMAT('X','***** UNABLE TO FIND MODE SYSTEM')
C      WRITE(6,6001) POLV,MU
        WRITE(6,6002) IRC
6001 FORMAT('FIS,B./IX)
6002 FORMAT('IX,'IRC=',I7)
        RETURN
    END
    SUBROUTINE C4411OILC44)
    REAL MU(36),HILF(36),HILF2(36)
    LOGICAL M1 LC44
    COMMON /MUSTER/ MU
    P1=MU(3)*MU(3)+MU(6)*MU(6)
    IF (P1 GE.0.9) RETURN
    LC44=.TRUE.
    P2=MU(9)*MU(9)+MU(12)*MU(12)
    IF(P2.LT.0.9) GOTO 200
    DO 50 I=1,6
    HILF(I)=MU(I)
    HILF2(I)=MU(I+6)
    DO 70 J=1,6
    MU(I+6)=HILF(J)
    MU(I)=HILF2(J)
    GOTO 999
200 P3=MU(15)*MU(15)+MU(18)*MU(18)
    IF (P3.LT.0.9) GOTO 9999
    DO 250 I=1,6
    HILF(I)=MU(I)
    HILF2(I)=MU(I+12)
    DO 270 J=1,6
    MU(I+12)=HILF(J)
    MU(I)=HILF2(J)
270 MU(I)=HILF2(I)
9999 WRITE(6,6000)
9999 RETURN
        WRITE(6,6001)
        RETURN
6000 FORMAT(' WARNING: MUSTER CHANGED BY S.R. C4411O ')
6001 FORMAT(' ERROR IN MUSTER DETECTED BY S.R. C4411O.'
    & ' EXECUTION CONTINUING')
    END
    SUBROUTINE PLOTSRIZREHI,RARG,RNU,ISYRI
    DIMENSION XIOOC(1),YIOOTC(1),YIOOLC(1),YIOOTC(1),YIOOLC(1),
    *XIIOC(1),YIIOTC(1),YIIOTC(1),YIIOLC(1),YIIOTC(1),YIIOTC(1),
    *YIIOLC(1),YIIIC(6),YIIITC(6),YIIILC(6),YIIITC(6),YIIILC(6)
    DIMENSION XVALUE(1),F1(20),F2(20),F3(20),F4(20),
    * F5(20),F6(20),ISYRI(150),RARG(150),RNU(150)
    COMMON /CAL/ F1,F2,F3,F4,F5,F6,DUMMH(3192),DUOU(3)
    LOGICAL M1 DUOU
    DATA XVALUE/0.00,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6,0.7,0.8,0.9,1.0/
    EQUIVALENCE (YIOOTC(1),F1(1),YIOOLC(1),F3(1))
    * (YIOOTC(1),F4(1),YIOOLC(1),F6(1))
    * (YIIOTC(1),F2(12)),YIIOTC(1),F3(12))
    * (YIIOLC(1),F1(12)),YIIOTC(1),F4(12))
    * (YIIOTC(1),F6(12)),YIIOLC(1),F2(12))
    * (YIIITC(1),F1(23)),YIIILC(1),F3(23))
    * (YIIITC(1),F6(23)),YIIILC(1),F5(23))
C ***** WICHTIGER HINWEIS: VEKTOREN F1...F6 WERDEN VERANDERT!!!
    YIOOTC(1)=0.0
    YIOOLC(1)=0.0
    YIIOTC(1)=0.0
    YIIOLC(1)=0.0
    YIIITC(1)=0.0
    YIIILC(1)=0.0
    DO 20 I=1,6
        IOIMA =0
        OCHG=.FALSE.
        XMIM=100.
        IF(XFELO(2).LT.XFELO(1)) OCHG=.TRUE.
        IF(XFELO(2).LT.XFELO(1)) CALL CHG(XFELO,YFELO,IOIM)
        DO 10 I=1,IOIM
            IF (YFELO(I).LT.0.0) GOTO 20
            IF(XFELO(I)).LT.XMIM) XMIM=XFELO(I)
20 IOIMA = IOIMA+1
        STEP=(XFELO(2)-XFELO(1))/IO.
        IF(IOIMA.LT.3) GOTO 999
        IENO=(IOIMA-1)*IO+1
        CALL CALCP(XD,3,*YO,0.1)
        DO 100 I=1,IENO
            XP=(I-1)*STEP+XMIM
            CALL DSP(I,XP,YP,Y2,1.00-4.*XFELO,YFELO,W.C.A.E,IOIMA,IS.D.)
            CALL CALCP (XP,3*YP,99.1)
            CONTINUE
100 IF (OCHG) CALL CHG(XFELO,YFELO,IOIM)
        RETURN
    END
    SUBROUTINE CHG(XFELO,YFELO,IOIM)
    DIMENSION XFELO(10IM),YFELO(10IM),XF(1S),YF(1S)
    DO 10 I=1,IOIM
        XF(I)=XFELO(I)
        YF(I)=YFELO(I)
10 CONTINUE
    DO 20 I=1,IOIM
        XFELO(I)=XF(IOIM-I+1)
        YFELO(I)=YF(IOIM-I+1)
20 CONTINUE
    RETURN
    END
    SUBROUTINE KOVZ(X,Y,H,PAR,H.M.N.IW,SKALA,BFIT)
    DIESE SUBROUTINE BERECHNET DIE STANOARDABWEICHUNG DER MIT
    S.R. VASOAS GETITETEN PARAMETER UND DIE KORRELATIONSATRIX
    DIESE S.R. KANN NUR IM ZUSAMMENHANG MIT S.R. CALFUN BENUTZT
    WERDEN DURCH FOLGENDE AUFRUFE:
    CALL KOVA(X,Y,H,PAR,HP,H.N.IW)
C**** KOVZ VERLANGT ZUSATZLICH S.R. ASCAL III
    ZUSATZLICH MUESSEN FOLGENDE COMMON-BLOCKE VEREINBART WERDEN:
    1) IM RUFOENDEN PROGRAMM
        COMMON /PG/ PGUES(11)
2) IN S.R. CALFUN
        COMMON /FF/ ALDR(150)
    AUSSEROEM MUESSEN IN S.R. CALFUN DIE F(1) MIT OSW(1) MULTIPLIZIERT
    WERDEN, WOBEI OSW(1)=OSORT(1)(1) IST.
    PARAMETERBESCHREIBUNG
    (WEITERE PARAMETERBESCHR. SIEHE VASOAS)
    XII[,I=1,M ABSZISSE DER MESSHERTE
    C      Y(1),I=1,M ORGINATE DER MESSWERTE
    C      W(1),I=1,M GEWICHTE
    C      PAR(1),I=1,N PARAMETER
    C      PGUES(1),I=1,N STARTWERTE DER PARAMETER
    C      ANZAHL DER MESSWERTE
    C      ANZAHL DER PARAMETER
    C      IW = 0 GEWICHTE WERDEN IN S.R. KOVA BERECHNET
    C      Y(1) ~ 0. --> W(1) = 1./Y(1)
    C      Y(1) = 0. --> W(1) = 1.
    C      = 1 GEWICHTE MUESSEN AN S.R. KOVA UEBERGEBEN WER
    C      DELTA/PAR(1) ZUR BERECHNUNG DER NUMERISCHEN AB
    C      Z. B. HP = 10.*(1-G)
    C      OSW(1),I=1,M OSORT(W(1))
    C      ALDR(1),I=1,M FUNKTIONSWERTE DER THEORIEFKT IN S.R. CALFUN
    C      ALLE REAL-VARIABLEN MUESSEN MIT REAL*8 OKLARIERT SEIN
    C      ODER TYP DER VARIABLEN (INTEGER ODER REAL) ENTSPRICHT
    C      DER STANDARO-FORTRAN DEKLARATION
    C      EINSCHRAENKUNGEN:
    C      M <= 150 UND N <= 11
    C      ERFUELLEN M UND N NICHT DIESE BEDINGUNGEN.
    C      MUESSEN DIE DIMENSIONSANGABEN IN DEN PROGRAMMEN
    C      DIE ERSTE ZUEISEUNG IN S.R. KOVA ( I A = ? )
    C      UND DIE ERSTE ABFRAGE IN S.R. KOVA ENTSPRECHEND
    C      GERENDERT WERDEN
    C      *****DIESE VERSION WURDE SPEZIELL ABGERENDERT!!!
    C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
    DIMENSION AH(1S,1S),XH(1),YM(1),WIN(1),PAR(N)
    DIMENSION F(150),FPL(150),PPL(1S),B(1,1)
    DIMENSION OF(150),RH(1S),RH(1S,1S),HILFE(30),SKALA(1S),ICODE(150)
    REAL*4 RARG(150),DUOU(450)
    COMMON /HERTE/ RARG,ICODE,DUOU
    DATA ITAOO/'00','/IT10/'10','/IT11/'11','/TEXT/' '/'
    DATA IBLA/'2','/ITA/'TA','/ILA/'LA','/ITO/'TO','/'
    DATA ITAZ/'TAZ','/ILO/'LO','/IT02/'T02','/ITE2/'???' '/'
    LOGICAL M1 BFITI(1S)
    COMMON /FF/ FCT(150)
    COMMON /PG/ PGUES(1S)
    IF( M .GT. 150 .OR. N .GT. 15)
    * .OR. M .LT. 0 .OR. N .LT. 0 ) GO TO 140
    IA = 1S
    IB = 1
    AM100=1.000
    AM110=1.000+OSORT(2,000)
    C      IF( IW .NE. 0 ) GO TO 10
    DO 20 I = 1,M
        W(1) = 1.00
        IF( Y(1) .NE. 0.00 ) W(1) = 1.00/Y(1)
20 CONTINUE
10 CONTINUE
    CALL CALFUN(M,N,F,PAR)
    SUMF = 0.00
    SUMG = 0.00
    DO 110 I = 1,M
        F(2) = F(1)*F(1)
        SUMF = SUMF + F(2)
        SUMG = SUMG + F(2)/W(1)
110 CONTINUE
    SUMF = SUMF/OFLOAT(M-N)
```

```

00 60 I = 1.M
60 PFL(I) = FCT(I)
00 65 I = 1.N
65 PPL(I) = PAR(I)
00 50 L = 1.N
OP = H*PPL(L)
IFI OP .EQ. 0.00 I OP = H
PAR(L) = PPL(L)*OP
CALL CALFUN(N,F,PAR)
PAR(L) = PPL(L)
00 50 I = 1.M
OF(I,L) = (FCT(I)-PFL(I))/OP
50 CONTINUE
00 30 K = 1.N
00 30 J = 1.K
SUM = 0.00
00 40 I = 1.M
SUM = SUM + W(I)*OF(I,K)*OF(I,J)
40 CONTINUE
AM(K,J) = SUM
AM(J,K) = SUM
30 CONTINUE
C
C INVERSION DER MATRIX AM
C
CALL OMINV (AM,IS,N,HILFE)
C
00 70 I = 1.N
00 70 K = 1.J
RHO(I,K) = AM(I,K)/(OSORT(AM(I,1))OSORT(AM(K,1)))
RHO(K,I) = RHO(I,K)
70 CONTINUE
C
C OUTPUT (AEHNL, S.R. LEAST)
C
WRITE(6,600) M,N
WRITE(6,601) SUMF,SUNG
WRITE(6,603)
K000=0
00 80 K = 1.N
SUM = 0.00
00 130 I = 1.M
SUM = SUM + W(I)*Y(I)-PFL(I)*OF(I,K)
130 CONTINUE
SUM = -2.00*SUM
OIF = OSORT(AM(K,1)*SUMF)
K000=K000+1
S11 IF (OIF+K000) GOTO S12
K000=K000+1
GOTO S11
S12 OIFFS=OIF*SKALA(K000)
PARS=PAR(K)*SKALA(K000)
WRITE(6,604) K000,PGUESIKI,PARS,OIFFS,SUM
80 CONTINUE
WRITE(6,605)
00 100 I = 1.N
WRITE(6,606) I,(RHO(I,K),K=1,N)
100 CONTINUE
WRITE(6,607)
00 120 I = 1.M
DIF = Y(I) - PFL(I)
ITEXT=IT10
ITEX2=IBLA
IF (RARG(I),LE,AM100) ITEXT=IT100

PISO=P1
PISORT=OSORT(P1)
OX=011
OY=012
OZ=013
00 80 I=1.6
G11(I)=0.000
G0(I)=0.000
G12(I)=0.000
H11(I)=0.000
H12(I)=0.000
H0(I)=0.000
RK11(I)=0.000
RK12(I)=0.000
RK22(I)=0.000
80 CONTINUE
CALL VALSET(OYNMAT,0.000)
CALL VALSET(SO,0.000)
CALL VALSET(IY,0.000)
CALL VALSET(IY,0.000)
CALL DIASET(IY,0.000)
CALL DIASET(SO,K1,K2)
CALL DIASET(IY,Y1,Y2)
CALL DIASET(IY,ZO,Z0)
C*** ENDE DER MATRIXVORBESETZUNG
HX=OX+OY+OZ
C*** SCHLEIFE UEBER ALLE HKL,ALLE GERADE
00 30 IHX = 1.9,2
HX = OFLOAT(IHX-5)
00 20 IHY = 1.9,2
HY = OFLOAT(IHY-5)
00 10 IHZ = 1.9,2
HZ = OFLOAT(IHZ-5)
C = FORMELN NACH E. H. KELLERMANN, PHIL. TRANS. ROY. SOC. A VOL238
C P.513 (1940)
ABSHO = (HX+OX)*2+(HY+OY)*2+(HZ+OZ)*2
ABSH = OSORT(ABSHO)
C = (I)=XX,(2)=XY,(3)=XZ,(4)=YY,(5)=YZ,(6)=ZZ
FAKTOR = 0.000
EXP0 = -PISO*ABSHO/4.000
IF (EXP0 .LT. -180.000) GOTO 7
FAKTOR=DEXP(EXP0)*4.000*P1/ABSHO
7 GO11 = (HX+OX)*(HX+OX)*FAKTOR
GO12 = (HX+OX)*(HY+OY)*FAKTOR
GO13 = (HX+OX)*(HZ+OZ)*FAKTOR
GO14 = (HY+OY)*(HY+OY)*FAKTOR
GO15 = (HY+OY)*(HZ+OZ)*FAKTOR
GO16 = (HZ+OZ)*(HZ+OZ)*FAKTOR
COSHP1 = OCOS(P1*(HX+HY+HZ))
00 5 I=1.6
G11(I)=G11(I)+GO11
G12(I)=G12(I)+GO12
G13(I)=G13(I)+GO13
G14(I)=G14(I)+GO14
G15(I)=G15(I)+GO15
G16(I)=G16(I)+GO16
COSHPI = COSH(P1*(HX+HY+HZ))
5 CONTINUE
10 CONTINUE
20 CONTINUE
30 CONTINUE
00 290 IHX=1.9
HX=OFLOAT(IHX-5)
00 280 IHY=1.9
HY=OFLOAT(IHY-5)
00 270 IHZ=1.9
HZ=OFLOAT(IHZ-5)
IH1=HX+HY+HZ-15
IH2=IH1/21*2
COSKKA = OCOS(P1*(OX*HX+OY*HY+OZ*HZ))*2.000
ABSHO=HX*2+HY*2+HZ*2
ABSH = OSORT(ABSHO)

IF (RARG(I),GT,AM100) ITEXT=IT111
ICOE=ICODE(I)+0.5)
IF (RARG(I),GT,AM100) GOTO 117
IF (ICOE .EQ. 1) ITEX2=ITR
IF (ICOE .EQ. 2) ITEX2=IBLA
IF (ICOE .EQ. 3) ITEX2=ITR2
IF (ICOE .EQ. 4) ITEX2=ITO
IF (ICOE .EQ. 5) ITEX2=IBLA
IF (ICOE .EQ. 6) ITEX2=ILO
GOTO 119
117 IF (RARG(I),GT,AM100) GOTO 118
IF (ICOE .EQ. 1) ITEX2=ITR
IF (ICOE .EQ. 2) ITEX2=IBLA
IF (ICOE .EQ. 3) ITEX2=ITR2
IF (ICOE .EQ. 4) ITEX2=ITO
IF (ICOE .EQ. 5) ITEX2=ILO
IF (ICOE .EQ. 6) ITEX2=IT02
GOTO 119
118 IF (RARG(I),LT,AM100) GOTO 119
IF (ICOE .EQ. 1) ITEX2=ITR
IF (ICOE .EQ. 2) ITEX2=IBLA
IF (ICOE .EQ. 3) ITEX2=ITR2
IF (ICOE .EQ. 4) ITEX2=ITO
IF (ICOE .EQ. 5) ITEX2=ILO
IF (ICOE .EQ. 6) ITEX2=IT02
GOTO 119
119 WRITE(6,608) I,W(I),X(I),Y(I),PFL(I),OIF,ITEXT,ITEX2,ICOE
120 CONTINUE
RETURN
140 WRITE(6,609) M,N
RETURN
C
C F O R M A T E
C
600 FORMAT('1',///,1X,'S.R. KOV2',///, ' THIS PROBLEM CONTAINS',14,
' DATA POINTS AND',13, ' PARAMETERS',1)
601 FORMAT(1X,'THE WEIGHTED VARIANCE IS',014.7,' (CHI-SQUARE)',
' SS/(N-1)',/, ' AND THE UNWEIGHTED',
' SUM OF SQUARES OF THE DEVIATIONS IS',014.7,'.',)
603 FORMAT(///,6X,'GUESSTIMATE OF FINAL VALUE OF S.D. OF',/,
' 2X',/,313X,'TH PARAMETER',16X,'GRADIENT',/)
604 FORMAT(13,4017.7)
605 FORMAT(///,1X,'MATRIX OF CORRELATIONS BETWEEN FREE PARAMETERS',/)
607 FORMAT(///,28X,'INDEPENDENT',6X,'DEPENDENT',7X,'CALCULATED',/,
' 5X',/,6X,'WEIGHT',1X,219X,'VARIABLE',9X,'FUNCTION',8X,
' DEVIATION')
608 FORMAT(1X,14,SD17.7,3X,2A4,11)
609 FORMAT(1X,'S.R. KOVA: FEHLER I N ODER N UNZULAESSIG',/,
' 1X',N = '110.3X',N = '110)
C
END
SUBROUTINE MATRXXIOYMATR.D)
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C
GENERIC
REAL*8 M1,M2,K1,K2,KELVIN
DIMENSION G11(6),G01(6),G12(6),G13(6),G14(6),G15(6),G16(6),RK12(6),RK22(6)
DIMENSION OYNMAT(6,6),OYMAT(6,6)
DIMENSION RYCZ(6,6),RZCY(6,6),SYCY(6,6),HILF(12),SD1(6,6)
DIMENSION Y(6,6),Z(6,6),R(6,6),C(6,6)
COMMON /DESCR/ M1,M2,R0,HANTEL,A,B,ZO,Y1,K1,K2,A1,B1,FAK11,
F FAK12,FAK22,UMH9(18)
C
CALL MASKE
Y2=Y1
P1=4.000*OATN(1.000)

IF (ABSH .LE. 0.0100) GOTO 270
FF=2/PISORT*DEXP1-ABSHO1/ABSHO1+OERFC(ABSH1)/(ABSH**3)
GG=4/PISORT*DEXP1-ABSHO1/ABSHO1+6/PISORT*DEXP1-ABSHO1/ABSHO1+
13*OERFC(ABSH1)/(ABSH**3)
HO11=(-FF+GG*HX*HX/ABSHO1)*COSKKA
HO12=(- GG*HX*HY/ABSHO1)*COSKKA
HO13=(- GG*HX*HZ/ABSHO1)*COSKKA
HO14=(-FF+GG*HY*HY/ABSHO1)*COSKKA
HO15=(- GG*HY*HZ/ABSHO1)*COSKKA
HO16=(-FF+GG*HZ*HZ/ABSHO1)*COSKKA
IF (IH1 .EQ. IH2) GOTO 250
C ** SUMME UEBER H IST UNGERADE (ENTSPR.M)
00 240 I=1.6
H12(I) = H12(I) +HO11
240 CONTINUE
GOTO 270
C ** SUMME UEBER H IST GERADE (ENTSPR.L)
250 00 260 I=1.6
H11(I) = H11(I) +HO11
260 CONTINUE
270 CONTINUE
280 CONTINUE
290 CONTINUE
C*** SCHLEIFE UEBER ALLE HKL,ALLE UNGERADE
00 60 IHX = 1.1,2
HX = OFLOAT(IHX-6)
00 50 IHY = 1.1,2
HY = OFLOAT(IHY-6)
00 40 IHZ = 1.1,2
HZ = OFLOAT(IHZ-6)
C = FORMELN NACH E. H. KELLERMANN, PHIL. TRANS. ROY. SOC. A VOL238
C P.513 (1940)
ABSHO = (HX+OX)*2+(HY+OY)*2+(HZ+OZ)*2
ABSH = OSORT(ABSHO)
C = (I)=XX,(2)=XY,(3)=XZ,(4)=YY,(5)=YZ,(6)=ZZ
FAKTOR = 0.000
EXP0 = -PISO*ABSHO/4.000
IF (EXP0 .LT. -180.000) GOTO 33
FAKTOR=DEXP(EXP0)*4.000*P1/ABSHO
33 GO11 = (HX+OX)*(HX+OX)*FAKTOR
GO12 = (HX+OX)*(HY+OY)*FAKTOR
GO13 = (HX+OX)*(HZ+OZ)*FAKTOR
GO14 = (HY+OY)*(HY+OY)*FAKTOR
GO15 = (HY+OY)*(HZ+OZ)*FAKTOR
GO16 = (HZ+OZ)*(HZ+OZ)*FAKTOR
COSHP1 = OCOS(P1*(HX+HY+HZ))
00 35 I=1.6
G11(I)=G11(I)+GO11
G12(I)=G12(I)+GO12
G13(I)=G13(I)+GO13
G14(I)=G14(I)+GO14
G15(I)=G15(I)+GO15
G16(I)=G16(I)+GO16
COSHPI = COSH(P1*(HX+HY+HZ))
40 CONTINUE
50 CONTINUE
60 CONTINUE
WRITE(6,6000) 0
6000 FORMAT(1X,'EINGELESENES O =', 3F6.3,/)
00 70 I = 1.6
CK11 = H11(I) - G11(I)
IF (I .EQ. 1,OR,11,EO,41,OR,11,EO,61) CK11=CK11+8.000/3.000/
F PISORT
CK11+6) = G12(I) - H12(I)
70 CONTINUE
C ** KURZE SCHWIERIGE BEITRAGE
RK11(1)=-(A+2*B)
RK11(4)=-(A+2*B)
RK11(6)=-(A+2*B)
RK12(1)=A*OCOS(P1*OX)+B*(OCOS(P1*OY)+OCOS(P1*OZ))

```

```

      RK12(4)=R*OCOS(P)*OY)+B*(OCOS(P)*OX)+OCOS(P)*OZ))
      RK12(5)=R*OCOS(P)*OZ)+B*(OCOS(P)*OX)+OCOS(P)*OY))
C *** UEBERN. NACHBARRN REHNL. WOODS.COCHRAN,PHYS.REV.119,P.980
      RK22(1)=2.000*R1+4.000*B1-R1*OCOS(P)*OX)+OCOS(P)*OY)+OCOS(P)*
1021)-B1*(2.000*OCOS(P)*OY)+OCOS(P)*OZ)+OCOS(P)*OX)+OCOS(P)*OY)+
2021)*OCOS(P)*OX)+OCOS(P)*OZ))
      RK22(4)=2.000*R1+4.000*B1-R1*OCOS(P)*OY)+OCOS(P)*OX)+OCOS(P)*
1021)-B1*(2.000*OCOS(P)*OX)+OCOS(P)*OZ)+OCOS(P)*OY)+OCOS(P)*OX)+
2021)*OCOS(P)*OY)+OCOS(P)*OZ))
      RK22(5)=2.000*R1+4.000*B1-R1*OCOS(P)*OY)+OCOS(P)*OX)+OCOS(P)*
10Y1)-B1*(2.000*OCOS(P)*OX)+OCOS(P)*OY)+OCOS(P)*OZ)+OCOS(P)*OX)+
2021)*OCOS(P)*OZ)+OCOS(P)*OY))
      RK22(2)=(R1-B1)*OSIN(P)*OX)+OSIN(P)*OY)
      RK22(3)=(R1-B1)*OSIN(P)*OX)+OSIN(P)*OY)
      RK22(5)=(R1-B1)*OSIN(P)*OY)+OSIN(P)*OZ)
C *** AUFBAU DER C-MATRIX
      C(1,1)=CK(1)
      C(1,2)=CK(2)
      C(1,3)=CK(3)
      C(1,4)=CK(7)
      C(1,5)=CK(8)
      C(1,6)=CK(9)
      C(2,2)=CK(4)
      C(2,3)=CK(5)
      C(2,4)=CK(8)
      C(2,5)=CK(10)
      C(2,6)=CK(11)
      C(3,3)=CK(6)
      C(3,4)=CK(9)
      C(3,5)=CK(11)
      C(3,6)=CK(12)
      C(4,4)=CK(1)
      C(4,5)=CK(2)
      C(4,6)=CK(3)
      C(5,5)=CK(4)
      C(5,6)=CK(5)
      C(6,6)=CK(6)
C *** AUFBAU DER R-MATRIX
      R(1,1)=RK11(1)+RK22(1)
      R(1,2)=RK11(2)+RK22(2)
      R(1,3)=RK11(3)+RK22(3)
      R(1,4)=RK12(1)
      R(1,5)=RK12(2)
      R(1,6)=RK12(3)
      R(2,2)=RK11(4)+RK22(4)
      R(2,3)=RK11(5)+RK22(5)
      R(2,4)=RK12(1)
      R(2,5)=RK12(4)
      R(2,6)=RK12(5)
      R(3,3)=RK11(6)+RK22(6)
      R(3,4)=RK12(3)
      R(3,5)=RK12(5)
      R(3,6)=RK12(6)
      R(4,4)=RK11(1)
      R(4,5)=RK11(2)
      R(4,6)=RK11(3)
      R(5,5)=RK11(4)
      R(5,6)=RK11(5)
      R(6,6)=RK11(6)
      DO 100 I=2,6
      J1=I-1
      DO 101 J=1,J1
      R(I,J)=R(J,I)
      C(I,J)=C(J,I)
101 CONTINUE

      VTR(4,2)=B*OSIN(P)*OZ)
      VTR(1,3)=-2.000*R*OSIN(P)*OZ)
      VTR(4,3)=B*OSIN(P)*OY)
      VTR(5,3)=B*OSIN(P)*OX)
      DO 110 I=1,5
      DO 110 J=1,6
      VTR(I,J)=2.000*DSORT(M)+VTR(I,J)
110 CONTINUE
C *** JETZT WIRD V(D) TRANSPIERT AUFGESTELLT
      DO 200 I=1,6
      DO 200 J=1,5
      VTR(I,J)=VTR(J,I)
200 CONTINUE
      JETZT WIRD C(D) BERECHNET
      CALL MULTZ(VTR,DYNINV,HILF1,5,6,6)
      CALL MULTZ(HILF1,VTR,C,5,6,5)
      RETURN
      END
      SUBROUTINE INPERR(I,Z,DIN,RNU,ID,M)
      WRITE(6,5000) (Z,DIN,RNU,ID
5000 FORMAT(1X,' *** ERROR IN DATA,DATA SKIPPED ***',/1X,
      (3,2F7.3,15)
      RETURN
      ENTRY INPOVR
      WRITE(6,5001)
5001 FORMAT(1X,' *** ERROR: TOO MANY DATA,REMAINING DATA SKIPPED')
      RETURN
      END
      SUBROUTINE QMINVIA(N,N,L)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION A(N,N)
      REAL*8 L(1)
      REAL*8 AH1,AH2,SU
      EQUIVALENCE (OTM,ID)
      OTM=1.0D
      KE=0
      DO 80 K=1,N
      LG=K
      MG=K
      BIGA=RIK,K)
      DO 20 J=K,N
      DO 10 IF (DABS(BIGA) - DABS(R(I,J))) 15,20,20
10 BIGA=R(I,J)
      LG=J
      MG=J
20 CONTINUE
      L(K)=LG
      L(K)=MG
      IF(LG-K) 35,35,25
25 DO 30 I=1,N
      HOLO=(RIK,I)
      RIK,I)=RI(LG,I)
30 RI(LG,I)=HOLO
35 IF(MG-K)45,45,38
      DO 40 J=1,N
      HOLO=(RIJ,K)
      RIJ,K)=RI(J,MG)
40 RI(J,MG)=HOLO
45 IF(BIGA) 48,46,48
      L(1)=0.0D
      L(2)=0.0D
      L(3)=0.0D
      RETURN
48 DO 55 I=1,N
      IF(I-K) 50,55,50

```

```

C *** AUFBAU DER DYNAMISCHEN MATRIX-- RIGID ION NAEHERUNG
      CALL MULT(Z,C,OYNMAT)
      CALL SET(OYNMAT,RZCY)
      CALL MULT(OYNMAT,Z,DYNMAT)
      CALL ADD(R,OYNMAT,DYNMAT,1.000)
C *** SCHALENMODELLERGRENZUNGENRENNL, COCHRAN, CRC CRITICAL REVIEW
C *** IN SOLID STATE SCIENCES, MARCH 1971, P.1
      CALL MULT(RZCY,Y,RZCY)
      CALL ADD(R,RZCY,RZCY,1.000)
      CALL MULT(Y,C,SYCY)
      CALL SET(SYCY,RYCZ)
      CALL MULT(SYCY,Y,SYCY)
      CALL ADDISO,SYCY,SYCY,1.000)
      CALL ADD(R,SYCY,SYCY,1.000)
      CALL OMNINVSICY,6.6,HILF)
      CALL MULT(RYCZ,Z,RYCZ)
      CALL ADD(R,RYCZ,RYCZ,1.000)
      CALL MULTIRZCY,SYCY,SYCY)
      CALL MULT(RZCY,RYCZ,SYCY)
      CALL ADD(OYNMAT,SYCY,OYNMAT,-1.000)
C *** MULTIPLIKATION MIT DEN MASSEN-VOLUMEN-FAKTOREN
      DO 130 J=1,6
      DO 120 J=1,6
        OYNMAT(I,J)=OYNMAT(I,J)*FAK12
        IF(I,LE,3).AND.(J,LE,3))OYNMAT(I,J)=FAK11/FAK12
        IF(I,GT,3).AND.(J,GT,3))OYNMAT(I,J)=FAK22/FAK12
        IF(OABS(OYNMAT(I,J)).LE,1.00*20) OYNMAT(I,J)=0.000
C
120      CONTINUE
130      CONTINUE
      CALL SET(OYNMAT,OYNMAT)
      RETURN
      END
      SUBROUTINE TRCCD(OYNMAT,D,C)
      IMPLICIT REAL*8(R-H,O-Z)
      DIMENSION OYNMAT(5,6), VR(40,80),Y(140,80),Y5(40,80),VTRIS(5,6)
      DIMENSION VTRIT6(5,6),O(3),HILFO(12),DYNINV(6,6),HILF1(6,5)
      DIMENSION CIS(5),GAMMAIS(5),CHI(5,5),RHATRX(5,5),HILF3(5,6)
      DIMENSION HILF4(6,6),EINS(6,6)
      REAL*8 HILF2
      COMMON/OESCR/ M1,M2,RD,O,DUMH*(29)
      COMMON/HELPR/ HILFO,HILF1,HILF3,HILF4,DYNNINV
      COMMON/TRCTRA/ VR,Y1,Y5,RHATRX,A,B,VTRIT
C
      WRITE(6,6666) A,B
6666      FORMAT('IX,TRCCD: A,B',.20IS,7)
      OX=0(1)
      OY=0(2)
      OZ=0(3)
C *** BERECHNUNG VON MO HOCH -1
      CALL SET(OYNMAT,OYNINV)
      CALL OMNINV(DYNNINV,6.6,HILFO)
C *** OYNINV ENTHAELT JETZT MO HOCH -1
C
C *** JETZT WIRD V(0) BERECHNET
      DO 100 J=1,5
      DO 100 J=1,5
100      VTRI(I,J)=0.000
      PI=4.000*OATAN(1.000)
      VTRI(1,1)=A*DSIN(PI*OX)
      VTRI(2,1)=A*DSIN(PI*OX)
      VTRI(3,1)=B*DSIN(PI*OY)
      VTRI(5,1)=B*DSIN(PI*OZ)
      VTRI(1,2)=A*DSIN(PI*OY)
      VTRI(2,2)=A*DSIN(PI*OY)
      VTRI(3,2)=B*DSIN(PI*OX)

      50 RI(,KI)=RI(,KI)/BIGR
      55 CONTINUE
      DO 65 J=1,N
        IF(I-X)156,65,56
      56 RI(,J)=RI(,KI)
      DO 65 J=1,N
        IF(J-X) 62,65,62
      62 RH2=RI(X,J)
      SU=RI(,J)
      RI(,J)=RH1*RH2+SU
      65 CONTINUE
      66 CONTINUE
      DO 75 J=1,N
        IF(J-X) 70,75,70
      70 RI(K,J)=RI(K,J)/BIGR
      75 CONTINUE
      OTH=OTH*BIGR
      IS=ISIGN(1,IO)
      OTH=OABS(OTH)
      IDC=ID/16777216-65
      KE=KE+IDC
      IO=IO-IDC+16777216
      OTH=OTH*IS
      RI(K,K)=1.00/BIGR
      80 CONTINUE
      K=N
100      K=K-1
      IF(K) 150,150,105
105      I=L(K)
      IF(I-K) 120,120,108
108      DO 110 J=1,N
        HOLO=RI(J,K)
        RI(J,K)=RI(J,I)
        RI(J,I)=HOLO
110      RI(J,I)=HOLO
120      J=L(K+N)
      IF(J-K) 100,100,125
125      DO 130 J=1,N
        HOLO=RI(K,I)
        RI(K,I)=RI(J,I)
        RI(J,I)=HOLO
130      RI(J,I)=HOLO
      GOTD 100
150      IF(KE,GT,59) GO TO 151
      IF(KE,LE,-60) GO TO 152
      L(1)=OTH*16.00*KE
      GO TO 153
151      L(1)=1.075
      GO TO 153
152      L(1)=1.0-75
153      L(2)=OTH
      IF(N,EO,1) RETURN
      L(3)=KE
      RETURN
      END

```

Anhang 4: Daten der Strukturanalyse

Nachstehend sind die normalisierten Reflexintensitäten aus der Strukturanalyse wiedergegeben. Die 150 K (300 K)-Daten sind als RBTT (RBZT) gekennzeichnet. Durch einen Stern sind die Standardreflexe markiert. Die vorletzte Spalte enthält die Intensität, die letzte die Standardabweichung (multipliziert mit 100).

*RBZT	4 0 0	30718	622	RBZT	-3 7 5	351	32
*RBZT	0 4 0	31729	642	RBZT	-2 0 0	203675	4091
RBZT	-10 0 0	0	32	RBZT	-2 2 0	112694	2261
RBZT	-9 1 1	408	31	RBZT	-2 4 0	18357	376
RBZT	-9 3 1	222	34	RBZT	-2 6 0	1076	36
RBZT	-9 3 3	189	36	RBZT	-2 8 0	54	23
RBZT	-8 0 0	63	22	RBZT	-2 2 2	63168	1271
RBZT	-8 2 0	95	23	RBZT	-2 4 2	11108	232
RBZT	-8 4 0	19	26	RBZT	-2 6 2	868	35
RBZT	-8 6 0	96	33	RBZT	-2 8 2	73	27
RBZT	-8 2 2	49	27	RBZT	-2 4 4	2507	64
RBZT	-8 4 2	43	26	RBZT	-2 6 4	251	31
RBZT	-8 4 4	0	34	RBZT	-2 8 4	102	28
RBZT	-7 1 1	2076	56	RBZT	-2 6 6	61	33
RBZT	-7 3 1	1300	42	RBZT	-1 1 1	42445	858
RBZT	-7 5 1	580	35	RBZT	-1 3 1	916	36
RBZT	-7 7 1	69	34	RBZT	-1 5 1	2841	69
RBZT	-7 3 3	886	37	RBZT	-1 7 1	2236	59
RBZT	-7 5 3	362	31	RBZT	-1 9 1	341	31
RBZT	-7 5 5	125	38	RBZT	-1 3 3	718	32
RBZT	-6 0 0	1389	42	*RBZT	4 0 0	31075	630
RBZT	-6 2 0	968	35	*RBZT	0 4 0	32008	648
RBZT	-6 4 0	399	28	RBZT	-1 5 3	2681	68
RBZT	-6 6 0	102	28	RBZT	-1 7 3	1247	42
RBZT	-6 8 0	0	33	RBZT	-1 9 3	163	34
RBZT	-6 2 2	750	33	RBZT	-1 5 5	1603	49
RBZT	-6 4 2	261	29	RBZT	-1 7 5	434	36
RBZT	-6 6 2	121	30	RBZT	-1 7 7	151	41
RBZT	-6 4 4	111	28	RBZT	0 2 0	237850	4765
RBZT	-6 6 4	6	29	RBZT	0 4 0	32160	651
RBZT	-5 1 1	2817	68	RBZT	0 6 0	1474	44
RBZT	-5 3 1	2640	66	RBZT	0 8 0	42	21
RBZT	-5 5 1	1604	47	RBZT	0 10 0	98	31
RBZT	-5 7 1	531	34	RBZT	0 2 2	120302	2414
RBZT	-5 3 3	2097	57	RBZT	0 4 2	18749	384
RBZT	-5 5 3	1159	40	RBZT	0 6 2	960	36
RBZT	-5 7 3	349	31	RBZT	0 8 2	25	25
RBZT	-5 5 5	519	37	RBZT	0 4 4	3918	91
RBZT	-5 7 5	103	38	RBZT	0 6 4	346	30
RBZT	-4 0 0	31072	630	RBZT	0 8 4	63	29
RBZT	-4 2 0	18210	373	RBZT	0 6 6	80	33
RBZT	-4 4 0	3934	31	RBZT	0 8 6	140	38
*RBZT	4 0 0	30767	623	RBZT	1 1 1	42483	859
*RBZT	0 4 0	31776	644	RBZT	1 3 1	865	35
RBZT	-4 6 0	405	28	RBZT	1 5 1	2774	67
RBZT	-4 8 0	0	27	RBZT	1 7 1	2075	56
RBZT	-4 2 2	10941	228	RBZT	1 9 1	359	31
RBZT	-4 4 2	2558	65	RBZT	1 3 3	628	31
RBZT	-4 6 2	305	29	RBZT	1 5 3	2683	68
RBZT	-4 8 2	8	27	RBZT	1 7 3	1265	43
RBZT	-4 4 4	663	34	RBZT	1 9 3	230	34
RBZT	-4 6 4	41	27	RBZT	1 5 5	1609	49
RBZT	-4 8 4	17	33	RBZT	1 7 5	505	37
RBZT	-4 6 6	36	31	RBZT	1 7 7	169	40
RBZT	-3 1 1	823	35	RBZT	2 0 0	202211	4052
RBZT	-3 3 1	619	30	RBZT	2 2 0	118026	2368
RBZT	-3 5 1	2675	66	RBZT	2 4 0	18236	373
RBZT	-3 7 1	1306	43	RBZT	2 6 0	1030	36
RBZT	-3 9 1	239	33	RBZT	2 8 0	39	23
RBZT	-3 3 3	2048	54	RBZT	2 2 2	63488	1278
RBZT	-3 5 3	2172	58	RBZT	2 4 2	11053	231
RBZT	-3 7 3	610	36	RBZT	2 6 2	644	32
RBZT	-3 9 3	136	36	*RBZT	4 0 0	31221	632
RBZT	-3 5 5	1135	41	*RBZT	0 4 0	31945	647
				RBZT	2 8 2	109	27

RBZT	2 4 4	2465	64
RBZT	2 6 4	344	30
RBZT	2 8 4	48	28
RBZT	2 6 6	98	32
RBZT	3 1 1	878	36
RBZT	3 3 1	684	30
RBZT	3 5 1	2620	65
RBZT	3 7 1	1317	43
RBZT	3 9 1	243	34
RBZT	3 3 3	1970	53
RBZT	3 5 3	2046	55
RBZT	3 7 3	796	35
RBZT	3 9 3	105	35
RBZT	3 5 5	1072	40
RBZT	3 7 5	346	32
RBZT	4 0 0	31252	633
RBZT	4 2 0	18417	377
RBZT	4 4 0	3913	91
RBZT	4 6 0	420	27
RBZT	4 8 0	21	26
RBZT	4 2 2	10890	227
RBZT	4 4 2	2459	63
RBZT	4 6 2	311	29
RBZT	4 8 2	51	26
RBZT	4 4 4	701	33
RBZT	4 6 4	137	27
RBZT	4 8 4	69	32
RBZT	4 6 6	59	29
RBZT	5 1 1	2777	67
RBZT	5 3 1	2590	65
RBZT	5 5 1	1512	45

*RBT	4 0 0	35541	743	RBT	-2 4 0	20659	427
*RBT	0 4 0	35795	748	RBT	-2 6 0	1205	55
RBT	-9 1 1	484	41	RBT	-2 8 0	0	40
RBT	-9 3 1	340	44	RBT	-2 2 2	73001	1471
RBT	-9 3 3	73	51	RBT	-2 4 2	11908	254
RBT	-8 0 0	45	38	RBT	-2 6 2	938	54
RBT	-8 2 0	119	40	RBT	-2 8 2	0	43
RBT	-8 4 0	55	38	RBT	-2 4 4	2446	78
RBT	-8 2 2	5	44	RBT	-2 6 4	133	50
RBT	-8 4 2	130	35	RBT	-2 8 4	62	35
RBT	-8 4 4	0	40	RBT	-2 6 6	118	56
RBT	-7 1 1	2385	73	RBT	-1 1 1	45845	927
RBT	-7 3 1	1528	62	RBT	-1 3 1	1193	61
RBT	-7 5 1	725	54	RBT	-1 5 1	3041	85
RBT	-7 1 1	195	49	RBT	-1 7 1	2346	73
RBT	-7 3 3	608	50	RBT	-1 9 1	427	41
RBT	-7 5 3	317	40	RBT	-1 3 3	931	50
RBT	-7 5 5	239	50	RBT	-1 5 3	3354	92
RBT	-6 0 0	1881	55	RBT	-1 7 3	1118	54
RBT	-6 2 0	1213	55	RBT	-1 9 3	327	45
RBT	-6 4 0	255	45	*RBT	4 0 0	35937	731
RBT	-6 6 0	136	46	*RBT	0 4 0	36021	733
RBT	-6 2 2	841	53	RBT	-1 5 5	2332	78
RBT	-6 4 2	176	47	RBT	-1 7 5	424	54
RBT	-6 6 2	21	48	RBT	-1 7 7	211	52
RBT	-6 4 4	0	44	RBT	0 2 0	289017	5790
RBT	-5 6 4	16	40	RBT	0 4 0	35137	735
RBT	-5 1 1	3145	87	RBT	0 6 0	1865	65
RBT	-5 3 1	3178	87	RBT	0 8 0	119	38
RBT	-5 5 1	2132	69	RBT	0 2 2	139765	2806
RBT	-5 7 1	684	54	RBT	0 4 2	20539	425
RBT	-5 3 3	2539	84	RBT	0 6 2	546	52
RBT	-5 5 3	1164	54	RBT	0 8 2	100	42
RBT	-5 7 3	219	39	RBT	0 4 4	4211	111
RBT	-5 5 5	457	55	RBT	0 6 4	416	50
RBT	-5 7 5	228	50	RBT	0 8 4	55	37
RBT	-4 0 0	36374	740	RBT	0 6 6	60	52
RBT	-4 2 0	20577	427	RBT	1 1 1	43884	888
RBT	-4 4 0	4142	108	RBT	1 3 1	1108	62
RBT	-4 6 0	397	45	RBT	1 5 1	3117	86
RBT	-4 8 0	64	38	RBT	1 7 1	2505	76
RBT	-4 2 2	11954	255	RBT	1 9 1	425	41
*RBT	4 0 0	35899	730	RBT	1 3 3	879	49
*RBT	0 4 0	36374	740	RBT	1 5 3	3182	90
RBT	-4 4 2	2401	75	RBT	1 7 3	1187	55
RBT	-4 6 2	229	47	RBT	1 9 3	245	45
RBT	-4 8 2	84	35	RBT	1 5 5	2305	77
RBT	-4 4 4	558	49	RBT	1 7 5	347	53
RBT	-4 6 4	48	43	RBT	1 7 7	57	51
RBT	-4 8 4	0	40	RBT	2 0 0	284412	5698
RBT	-4 6 6	53	41	RBT	2 2 0	132869	2668
RBT	-3 1 1	1322	62	RBT	2 4 0	20515	424
RBT	-3 3 1	853	49	RBT	2 6 0	1084	54
RBT	-3 5 1	3153	87	RBT	2 8 0	22	40
RBT	-3 7 1	1514	62	RBT	2 2 2	70465	1421
RBT	-3 9 1	283	43	RBT	2 4 2	11766	251
RBT	-3 3 3	2588	80	RBT	2 6 2	502	51
RBT	-3 5 3	2753	84	RBT	2 8 2	79	43
RBT	-3 7 3	654	50	RBT	2 4 4	2370	76
RBT	-3 9 3	57	50	RBT	2 6 4	213	49
RBT	-3 5 5	1610	63	RBT	2 8 4	0	35
RBT	-3 7 5	331	40	RBT	2 6 6	80	54
RBT	-2 0 0	284356	5697	*RBT	4 0 0	35688	726
RBT	-2 2 0	134461	2700	*RBT	0 4 0	35980	732
				RBT	3 1 1	983	63

RBT	3 3 1	741	47
RBT	3 5 1	3109	86
RBT	3 7 1	1690	55
RBT	3 9 1	296	43
RBT	3 3 3	2511	78
RBT	3 5 3	2469	79
RBT	3 7 3	891	53
RBT	3 9 3	158	50
RBT	3 5 5	1385	58
RBT	3 7 5	205	39
RBT	4 0 0	35434	721
RBT	4 2 0	20259	419
RBT	4 4 0	3724	103
RBT	4 6 0	323	45
RBT	4 8 0	0	38
RBT	4 2 2	11039	237
RBT	4 4 2	1944	67
RBT	4 6 2	0	49
RBT	4 8 2	107	35
RBT	4 4 4	336	46
RBT	4 6 4	64	44
RBT	4 8 4	0	39
RBT	4 6 6	23	40
RBT	5 1 1	2842	81
RBT	5 3 1	3262	87
RBT	5 5 1	2265	71
RBT	5 7 1	828	55
RBT	5 3 3	2304	76
RBT	5 5 3	1143	55
RBT	5 7 3	423	40
RBT	5 5 5	425	53
RBT	5 7 5	203	49
RBT	6 0 0	1694	63
RBT	6 2 0	1064	54
RBT	6 4 0	341	44
RBT	6 6 0	35	45
RBT	6 2 2	505	51
RBT	6 4 2	83	49
RBT	6 6 2	83	47
*RBT	4 0 0	35065	714
*RBT	0 4 0	35187	716
RBT	6 4 4	97	44
RBT	6 6 4	0	41
RBT	7 1 1	2373	73
RBT	7 3 1	1685	65
RBT	7 5 1	790	55
RBT	7 7 1	241	48
RBT	7 3 3	833	52
RBT	7 5 3	415	41
RBT	7 5 5	138	50
RBT	8 0 0	89	38

Referenzen

- /1/ K.H. Michel und J. Naudts,
Phys. Rev. Lett. 39, 212 (1977) und J. Chem Phys.
67, 547 (1977)
- /2/ H.J. Verweel und J.M. Bijvoet, Z. Krist. 100, 20 A (1938)
- /3/ N. Elliot und J. Hastings, Acta Cryst. 14, 1018 (1961)
- /4/ S. Haussühl, Solid State Comm. 13, 147 (1973)
- /5/ W. Krasser, U. Buchenau und S. Haussühl,
Solid State Comm. 18, 287 (1976)
- /6/ M. Boissier, R. Vacher, D. Fontaine und R.M. Pick,
J. Phys. (France) 39, 205 (1978)
- /7/ W.F. Love, H.-D. Hochheimer und M.W. Anderson,
Solid State Comm. 23, 365 (1977)
- /8/ D.E. O'Reilly, Journ. Chem. Phys. 58, 3023 (1973)
- /9/ D.E. O'Reilly, E.M. Peterson, C.E. Scheie und P.K. Kadaba,
J. Chem. Phys. 58, 3018 (1973)
- /10/ E. Fukushima, Proceeding of the XVII Congress Ampere,
Editor: Hovi, North-Holland Publishing Co p. 361
- /11/ D. Fontaine und H. Poulet, Phys. Stat. Sol. (b) 58, 49(1973)
- /12/ C.K. Coogan und H.S. Gutowsky,
Journ. Chem Phys. 40, 3419 (1964)
- /13/ W. Dultz, Solid State Comm. 15, 595 (1974)
- /14/ W. Dultz, H. Krause und L.W. Winchester jr.,
Journ. Chem. Phys. 67, 2560 (1977)
- /15/ S. Haussühl und W. Michaelis,
Acta Cryst. A 35, 240 (1979)
- /16/ W. Dultz, J. Chem. Phys. 65, 2812 (1976)
- /17/ P.T.T. Wong, J. Chem. Phys. 69, 2096 (1978)
- /18/ W. Dultz und H. Krause, Phys. Rev. B 18, 394 (1978)

- /19/ D.L. Prince, J.M. Rowe, J.J. Rush, E. Prince, D.G. Hinks und S. Susman, J. Chem. Phys. 56, 3697 (1972)
- /20/ H. Suga, T. Matsuo und S. Seki, Bull Chem. Soc. Jap. 38, 1115 (1965)
- /21/ weitere Ref. in: W. Dultz, Habilitationsschrift Regensburg (unveröffentlicht)
- /22/ J.M. Rowe, J.J. Rush, N. Vagelatos, D.L. Prince, D.G. Hinks und S. Susman, J. Chem. Phys. 62, 4551 (1975)
- /23/ J.M. Rowe, J.J. Rush, E. Prince und N.J. Chesser, Ferroelectrics 16, 107 (1977)
- /24/ J. Daubert, K. Knorr, W. Dultz, H. Jex und R. Currat, J. Phys. C 9, L 389 (1976)
- /25/ J.M. Rowe, J.J. Rush, N.J. Chesser, K.H. Michel und J. Naudts, Phys. Rev. Lett. 40, 455 (1978)
- /26/ N. Nucker, K. Knorr und H. Jex, J. Phys. C 11, 1 (1978)
- /27/ H.D. Hochheimer, W.F. Love und Ch.T. Walker, Proceedings of the Intern. Conf. on Lattice Dynamics, (edited by M. Balkanski) Flammarion Science 1978
- /28/ H. Jex und C.J. Maetz, Phys. State Sol. (b) 85, 511 (1978)
- /29/ C.J. Bill, H. Jex und M. Müllner, Phys. Lett. A 56, 320 (1976)
- /30/ D. Strauch, U. Schröder und W. Bauernfeind, Solid State Comm. 30, 559 (1979)
- /31/ S. Haussühl, Solid State Comm. 32, 181 (1979)
- /32/ Y. Kondo, D. Shoemaker und F. Lüty, Phys. Rev. B19, 4210 (1979)
L.C.S. Do Carmo, F. Lüty, Semiconductors and Insulators, 5, 25 (1979)
- /33/ J.B. Clark und C.W.F.T. Pistorius, Solid State Comm. 7, 787 (1969)

- /34/ M. Sugisaki, T. Matsuo und S. Seki,
Bull. Chem. Soc. Jap. 41, 1747 (1968)
- /35/ D. Smith, Journ. Phys. Chem. 74, 2373 (1970)
- /36/ K. Kurki-Suonio, Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A4, 241 (1967)
- /37/ R.S. Seymour und A.W. Pryor, Acta cryst. B26, 1487(1970)
- /38/ W. Press und A. Hüller, Acta Cryst. A29, 252 (1973)
- /39/ W. Press, H. Grimm und A. Hüller, Acta Cryst. A35, 881 (1979)
- /40/ C.J. Bradley und A.P. Cracknell,
The Mathematical Theory of Symmetry in Solids,
Claredon Press, Oxford 1972
- /41/ W. Krasser, B. Janik, K.-D. Ehrhardt und S. Haussühl,
Sol. State Comm. 30, 33 (1979)
- /42/ F. Kohlrauch, Prakt. Physik I, Teubner Verlagsge-
sellschaft Stuttgart
- /43/ J. Naudts, private Nachricht
- /44/ B. de Raedt und K.H. Michel,
Discussions of the Faraday Society 1980
- /45/ K.H. Michel und J. Naudts, J. Chem. Phys. 68, 216 (1978)
- /46/ H. de Raedt und B. de Raedt, Phys. Rev. B15, 5379 (1977)
- /47/ A.D.B. Woods, W. Cochran und B.N. Brockhouse,
Phys. Rev. 119, 980 (1979)
- /48/ R.A. Cowley, W. Cochran, B.N. Brockhouse und A.D.B. Woods,
Phys. Rev. 131, 1030 (1963)
- /49/ W. Cochran, CRC Crit. Rev. Solid State Sci. 2, 1 (1971)
- /50/ S. Rolandson und G. Raunio, J. Phys. C4, 958 (1971)
- /51/ H.S. Sack und M.C. Moriarty,
Solid State Comm. 3, 93 (1965)
- /52/ S. Nomura, J. Phys. Soc. Jap. 16, 2440 (1961)
- /53/ M.F.C. Ladd, Trans. Faraday Soc. 65, 2712 (1969)

- /54/ E.W. Kellermann, Phil. Trans. Roy. Soc. A (London)
238, 513 (1940)
- /55/ H. Wagner, J. Swift, Z. Phys. 239, 182 (1970)
F.J. Wegner, J. Phys. C7, 2109 (1974)
- /56/ K.-D. Ehrhardt und K.H. Michel (wird veröffentlicht)
- /57/ D. Smith, J. Phys. Chem. 74, 2373 (1970)
- /58/ R.W. James: The Optical Principles of the Diffraction
of X-Rays, G. Bell and Sons, London 1962
- /59/ K.P. Thakur, J. Chem. Phys. 75, 300 (1978)
- /60/ J.C. Raich und A. Hüller, J. Chem. Phys. 70, 3669 (1979)
- /61/ F. Blümelhuber, D. Petraschek und F. Schwabl,
Konferenzbeitrag zum: Seventh International Seminar on
Phase Transitions and Critical Phenomena,
MECO, Budapest 31.3.-2.4.1980
- /62/ L. van Hove, Phys. Rev. 95, 249 (1954)
- /63/ W. Marshall, S.W. Lovesey, Theory of Thermal Neutron
Scattering Clarendon Press Oxford 1971
- /64/ B. Dorner, Acta Cryst. A28, 319 (1972)
- /65/ W. Press, Acta Cryst. A29, 257 (1973)
W. Press, Acta Cryst. A32, 170 (1976)
- /66/ J. Naudts und M. Kara, Preprint
- /67/ K.G. Subhadra und D.B. Sirdeshmukh,
Indian J. Pure. Appl. Phys. 16, 693 (1978)



Tabellen

- Tab. 1 Statik der Alkalicyanide
 (die Tabelle befindet sich im Text)
- Tab. 2 Fitresultate der Strukturanalyse
- Tab. 3 Fitresultate der inelastischen Neutronenexperimente
- Tab. 3a zugehörige Korrelationsmatrizen
- Tab. 4 Vergleich diverser Größen von RbCN mit ähnlichen
 Systemen
- Tab. 5 $\langle \omega^2 \rangle_{T_{2g}}$; (die Tabelle befindet sich im Text)

Tabelle 2:

		150 K	150 K	300 K	300 K
Skalenfaktor		28.16±0.62	28.24±0.58	24.03±0.65	22.85
Extinktion		0.039±0.009	0.040±0.009	---	---
$\langle u^2 \rangle_{\text{Rb}}$	$\text{\AA}^2$	0.0643±0.0007	0.0643±0.0007	0.0633±0.0008	0.0615±0.0004
$\langle u^2 \rangle_{\text{CN}}$	$\text{\AA}^2$	0.0590±0.0013	0.0633±0.0010	0.0634±0.0011	0.0639±0.0005
Hantellänge	$\text{\AA}$	0.5911±0.0015	0.5805±0.0025	0.5854±0.0015	0.5867±0.0008
$c_{41}^{(0)}$		-0.151±0.024	---	-0.350±0.027	-0.280±0.017
$c_{61}^{(0)}$		---	---	0.51±0.22	0.43±0.11
$c_{81}^{(0)}$		---	-7.0±2.8	---	---
$c_{01}^{(2)A}$		---	---	---	0.17±0.03
$c_{41}^{(2)A}$		---	---	---	-2.16±0.26
$c_{41}^{(2)E}$		---	-0.64±0.11	---	---
$c_{41}^{(2)T}$		---	---	---	---
R_w	%	5.0	4.61	5.4	2.8
χ^2		2.0	1.8	2.9	0.77

Tabelle 3:

	RbCN nur Schalenmodell	RbCN 150 K	RbCN 300 K	KBr 400 K nach Ref. 48/49	NaI 100 K
A	9.68 ± 0.44	8.82 ± 0.25	8.06 ± 0.31	24.6 ± 1.7	19.9 ± 2.1
B	-0.25 ± 0.20	-0.006 ± 0.01	-0.04 ± 0.03	-0.14 ± 0.1	-0.052 ± 0.14
A'	1.8 ± 0.2	0.22 ± 0.21	0.46 ± 0.22	-1.18 ± 0.6	1.24 ± 0.76
B'	-0.4 ± 0.1	-0.33 ± 0.07	-0.33 ± 0.05	-0.13 ± 0.05	-0.08 ± 0.13
Z	0.73 ± 0.06	0.339 ± 0.084	0.446 ± 0.056	0.98 ± 0.11	0.89 ± 0.15
Y	0.85 ± 0.43	1.66 ± 0.23	1.09 ± 0.26		
k_{Rb}	43 ± 21	56.3 ± 10.6	59.8 ± 13.0		
k_{CN}	6250 ± 13000	310 ± 150	68.8 ± 23.4		
C_1	---	$(0.87 \pm 0.56) \cdot 10^7$	$(5.4 \pm 2.6) \cdot 10^7$		
C_2	---	3.06 ± 0.27	3.78 ± 0.20		
Anzahl der Meßpunkte	102	107	102		
χ^2	0.03	0.0094	0.0057		
Δ	0.06	0.04	0.02		
r_0	3.42	3.39	3.42		
d	---	0.59	0.59		

A, B, A', B', k_{Rb} , k_{CN} in Einheiten von e^2/ν ; Z, Y in Einheiten von e;
 C_1 in K; C_2 in $\text{\AA}^{-1}$; r_0 , d in $\text{\AA}$

Korrelationsmatrizen

150K

	A	B	Z	Y	k_{Rb}	k_{CN}	A'	B'	C ₁	C ₂
A	1.000	0.302	0.916	0.400	0.438	0.328	0.517	0.708	-0.045	-0.006
B	0.302	1.000	0.243	0.305	0.102	0.232	0.184	0.178	-0.049	-0.036
Z	0.916	0.234	1.000	0.138	0.294	0.257	0.674	0.612	-0.122	-0.078
Y	0.400	0.305	0.138	1.000	-0.064	0.791	-0.035	0.473	0.411	0.423
k_{Rb}	0.438	0.102	0.294	-0.064	1.000	-0.564	-0.090	0.314	-0.419	-0.411
k_{CN}	0.328	0.232	0.257	0.791	-0.564	1.000	0.261	0.349	0.516	0.535
A'	0.517	0.184	0.674	-0.035	-0.090	0.261	1.000	-0.117	0.002	0.024
B'	0.708	0.178	0.612	0.473	0.314	0.349	-0.117	1.000	0.084	0.122
C ₁	-0.045	-0.049	-0.122	0.411	-0.419	0.515	0.002	0.084	1.000	0.999
C ₂	-0.006	-0.036	-0.078	0.423	-0.411	0.535	0.024	0.122	0.999	1.000

300K

	A	B	Z	Y	k_{Rb}	k_{CN}	A'	B'	C ₁	C ₂
A	1.000	0.621	0.506	-0.000	0.060	0.780	0.742	-0.544	-0.640	-0.648
B	0.621	1.000	0.061	0.398	0.194	0.794	0.432	-0.594	-0.303	-0.317
Z	0.506	0.061	1.000	-0.824	-0.596	0.266	0.827	0.083	-0.562	-0.538
Y	0.000	0.398	-0.824	1.000	0.771	0.179	-0.411	-0.549	0.286	0.253
k_{Rb}	0.060	0.194	-0.596	0.771	1.000	-0.137	-0.389	-0.316	0.012	-0.012
k_{CN}	0.780	0.794	0.266	0.179	-0.137	1.000	0.608	-0.603	-0.454	-0.466
A'	0.742	0.432	0.827	-0.411	-0.389	0.608	1.000	-0.480	-0.480	-0.470
B'	-0.544	-0.594	0.083	-0.549	-0.316	-0.603	-0.480	1.000	0.025	0.045
C ₁	-0.640	-0.303	-0.562	0.286	0.012	-0.454	-0.480	0.025	1.000	0.999
C ₂	-0.648	-0.317	-0.538	0.255	-0.012	-0.466	-0.470	0.045	0.999	1.000

	RbCN diese Arbeit		RbBr Ref. 50 (exp.)	KCN 300 K Ref. Typ		RbCN 300 K Ref. Typ		Einheit
Θ_D	150 K 96	300 K 123	139	124	/67/ theo	450	/59/ theo	K
C_V	15.3	15.3		15.54	/20/ exp	15.3	/34/ exp	cal K ⁻¹ mol ⁻¹
$\bar{\delta}$		1.3				2.584	/59/ theo	
$\langle u_{Rb}^2 \rangle$	0.112	0.147		0.062*	/66/ exp			Å ²
	0.0643*	0.0615*						
$\langle u_{CN}^2 \rangle$	0.0955	0.1255		0.062*	/66/ exp			Å ²
	0.0633*	0.0639		0.062*	/66/ exp			Å ²
r_0	3.39	3.42	3.42	3.25	/ 1/ exp			Å ²
C_{11}	1.42	1.724	3.725	1.936	/ 4/ exp			10 ¹¹ dyn cm ⁻²
C_{12}	1.35	1.081	0.474	1.164	/ 4/ exp			10 ¹¹ dyn cm ⁻²
C_{44}	0.025	0.162	0.405	0.154	/ 4/ exp			10 ¹¹ dyn cm ⁻²
$\bar{\epsilon}$	0.73	0.77	0.642	0.7	/ 4/ exp	0.5897	/59/ theo	10 ¹¹ cm ⁻² dyn ⁻¹
γ_{T0} (q=0)	4.5	4.2	2.8	4.1	/30/ theo	9.38	/59/ theo	THz

* = aus Strukturanalyse
exp = experimentelle Arbeit
theo = theoretische Arbeit

Tabelle 4:

Figuren:

- Fig. 1: Realistische Platzverhältnisse bei RbCN
- Fig. 2: Definition verschiedener Vektoren; die Figur befindet sich im Text.
- Fig. 3: Aufenthaltswahrscheinlichkeit der CN^- -Hantel in den verschiedenen Raumrichtungen dargestellt, in stereographischer Projektion bei 300 K
a) experimentell aus der Strukturanalyse
b) berechnet aus Brillouinstreuung
c) berechnet aus Dispersionskurven
- Fig. 4: wie Fig. 3, jedoch bei 150 K
- Fig. 5: Temperaturabhängigkeit von c_{11} aus Brillouinstreuung (mit Neutronenstreuung keine Abhängigkeit nachgewiesen)
- Fig. 6: Temperaturabhängigkeit von c_{44} aus Brillouinstreuung (ausgefüllte Kreise), inelastischer Neutronenstreuung (offene Kreise) sowie berechnet nach Gl. (3.3.4.2) (durchgezogene Linie)
- Fig. 7: Temperaturabhängigkeit von $1/2 (c_{11} - c_{12})$ aus Brillouinstreuung (ausgefüllte Kreise) und aus inelastischer Neutronenstreuung (offene Kreise); die Linien verdeutlichen nur die lineare Temperaturabhängigkeit
- Fig. 8: Dispersionskurven 300 K
- Fig. 9: Dispersionskurven 150 K
- Fig. 10: Dreiachsenspektrometer mit Doppelmonochromator; die Figur befindet sich im Text

Fig. 11: Typische Scans; die Umrechnung von "Monitor" in die tatsächliche Meßzeit hängt u.a. von der (instrument-spezifischen) Normierung, dem Monochromatorkristall und k_i ab. Größenordnungsmäßig gelten etwa folgende Entsprechungen:

SV4 Monitor 100 : ca. 2.5 Minuten je Meßpunkt

IN3 Monitor 9900 : ca. 20 Minuten je Meßpunkt

IN8 Monitor 3800 : ca. 20 Minuten je Meßpunkt

Fig. 12: Temperaturabhängigkeit der Phononenbreite (experimentell)

Fig. 13: Temperaturabhängigkeit der Phononenbreite (theoretisch); die Frequenz ist in Einheiten der ungestörten Phononfrequenz angegeben.

Fig. 14: Schalenmodell; die Figur befindet sich im Text

Fig. 15: Dispersionskurven bei 300 K, Rechnung ohne Rotations-Translations-Kopplung

Fig. 16: Dispersionskurve bei 300 K, Rechnung mit Parameterwerten, die bei 150 K angepaßt wurden

Fig. 17: a) Zustandsdichte $Z(\gamma)$ bei 150 K
b) Zustandsdichte $Z(\gamma)$ bei 150 K (gespreizt)
bis $\gamma = 0.1$ THz

Fig. 18: wie Fig. 17, jedoch bei 300 K

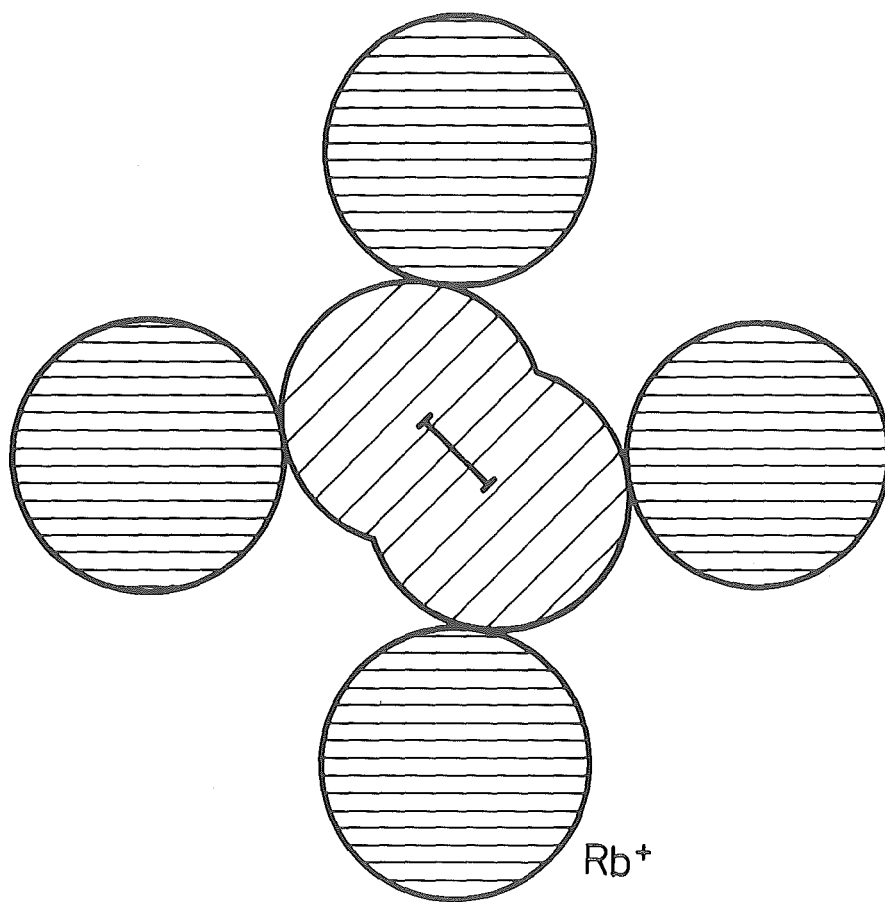


Fig. 1 Realistische Platzverhältnisse bei RbCN

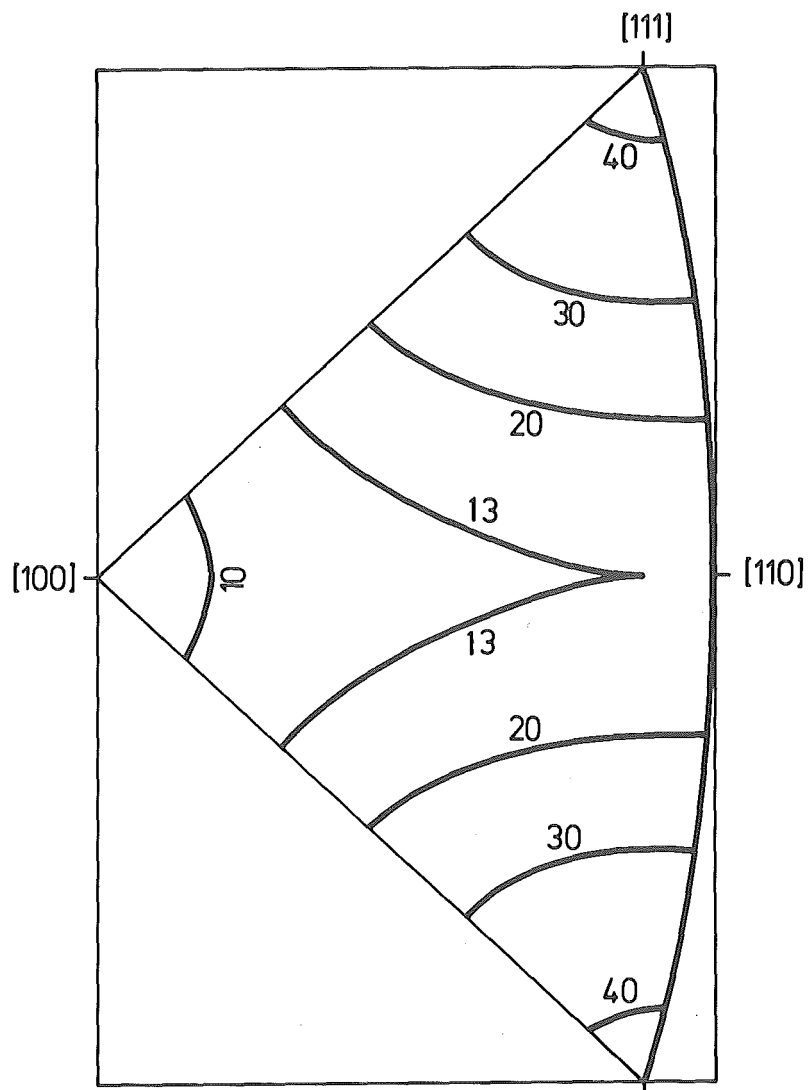


Fig. 3a Aufenthaltswahrscheinlichkeit der CN^- -Hantel
bei 300 K (experimentell)

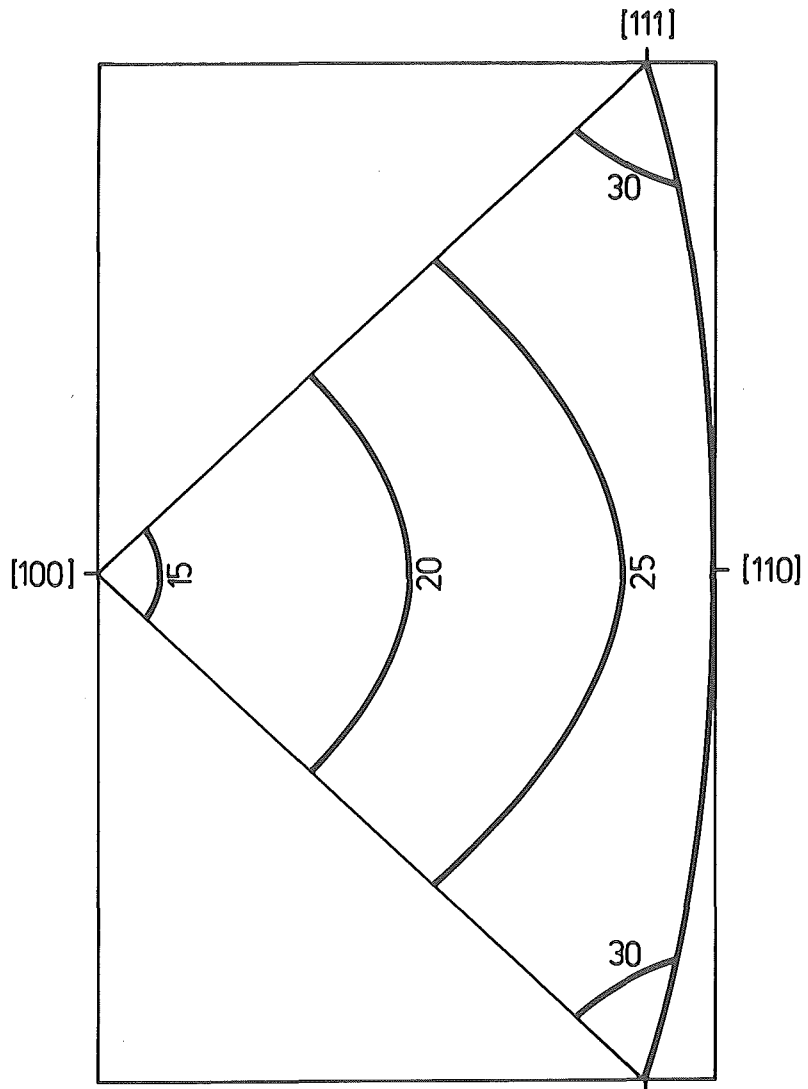


Fig. 3b Aufenthaltswahrscheinlichkeit der CN^- -Hantel
bei 300 K (berechnet aus Brillouinstreuung)

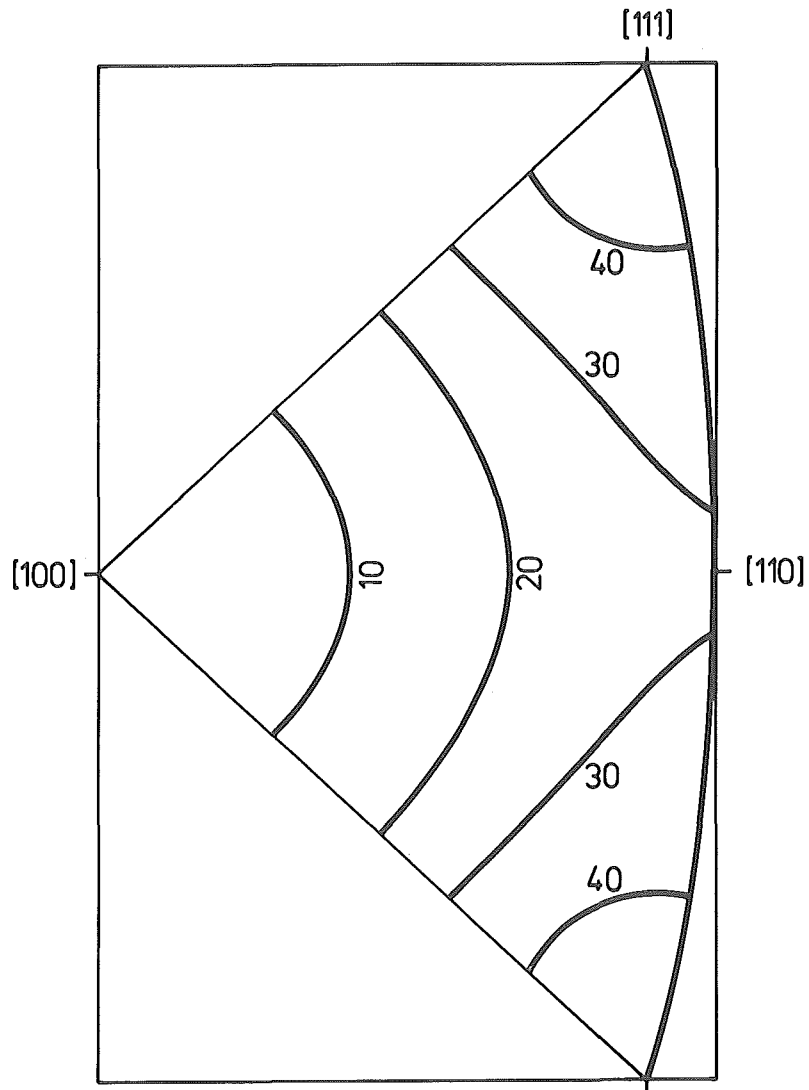


Fig. 3c Aufenthaltswahrscheinlichkeit der CN^- -Hantel
bei 300 K (berechnet aus Dispersionskurven)

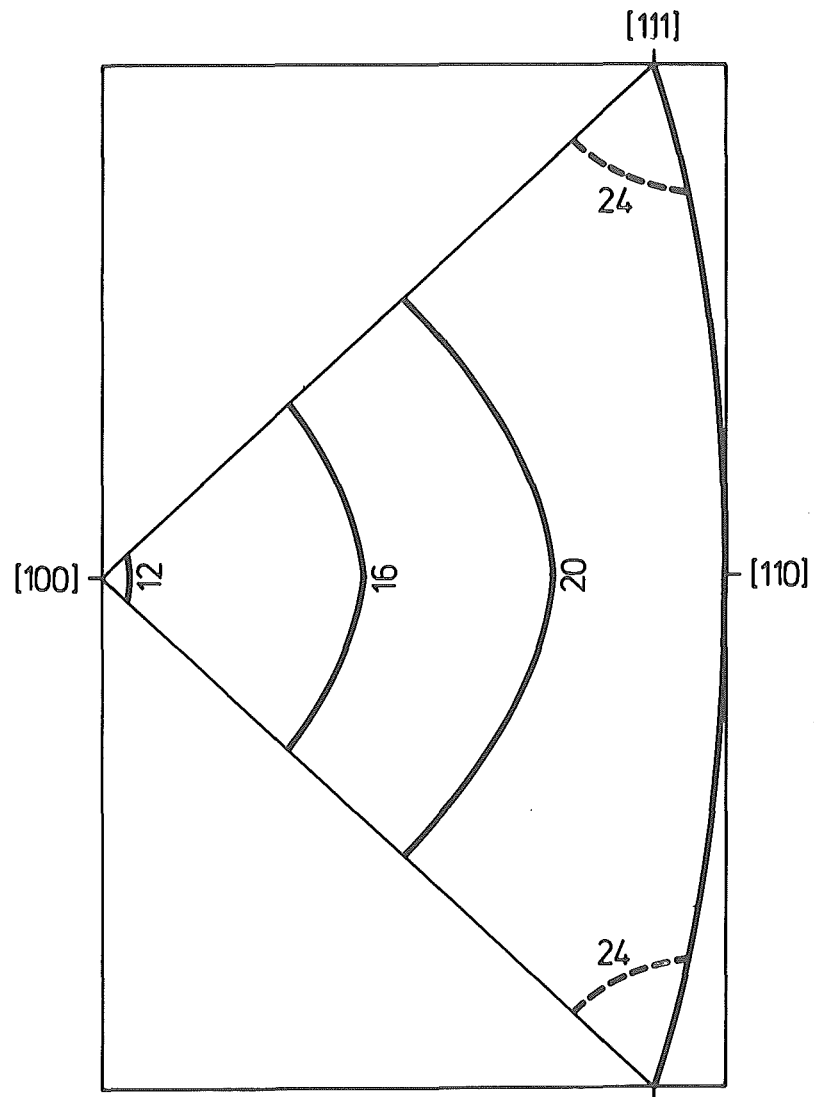


Fig. 4a Aufenthaltswahrscheinlichkeit der CN^- -Hantel
bei 150 K (experimentell)

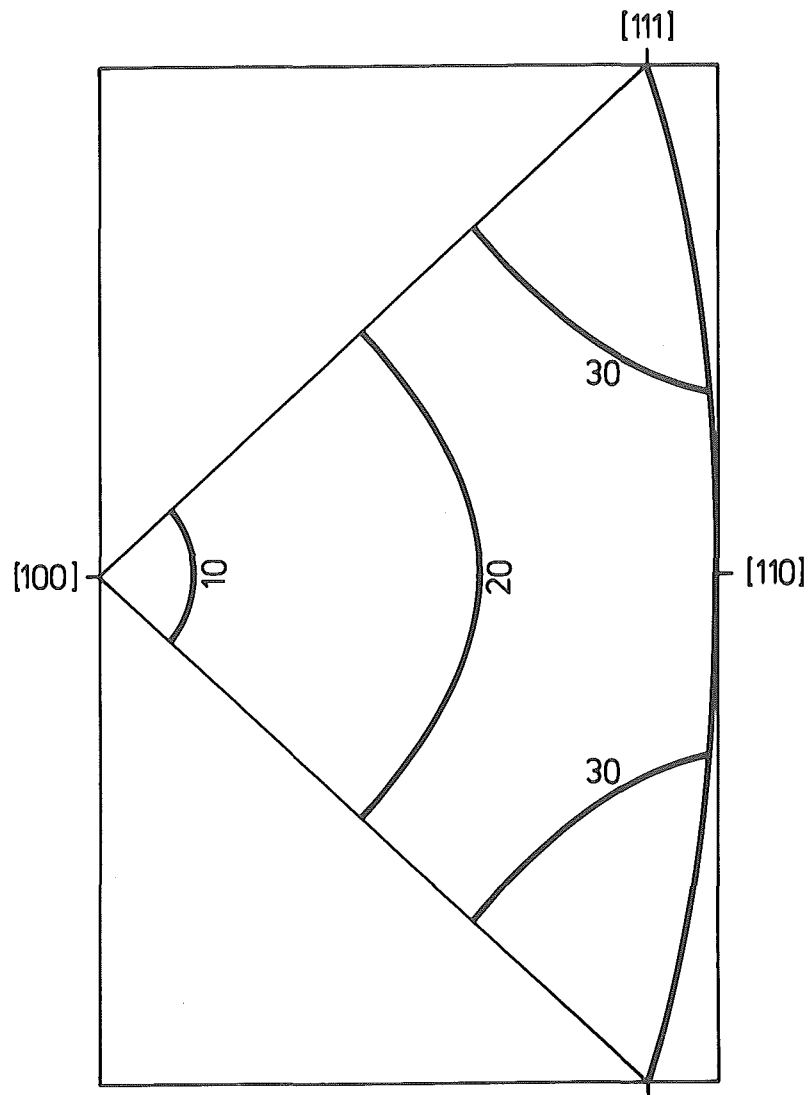


Fig. 4b Aufenthaltswahrscheinlichkeit der CN^- -Hantel
bei 150 K (berechnet aus Brillouinstreuung)

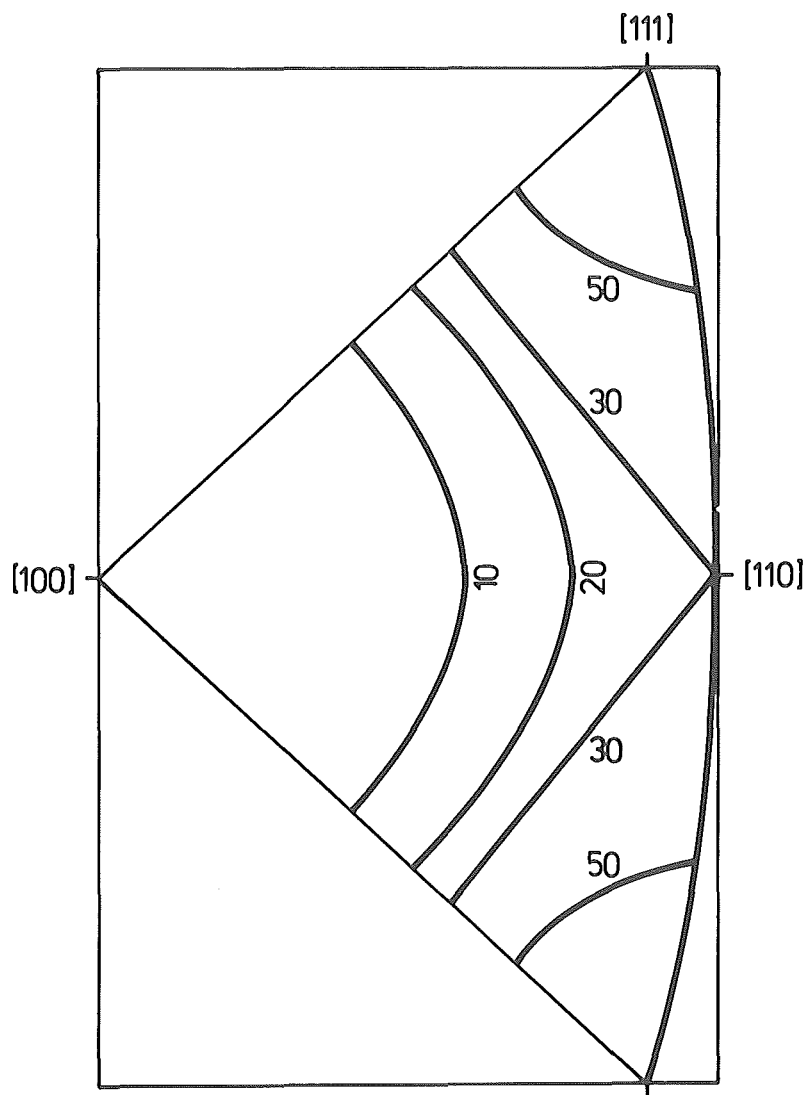


Fig. 4c Aufenthaltswahrscheinlichkeit der CN^- -Hantel
bei 150 K (berechnet aus Dispersionskurven)

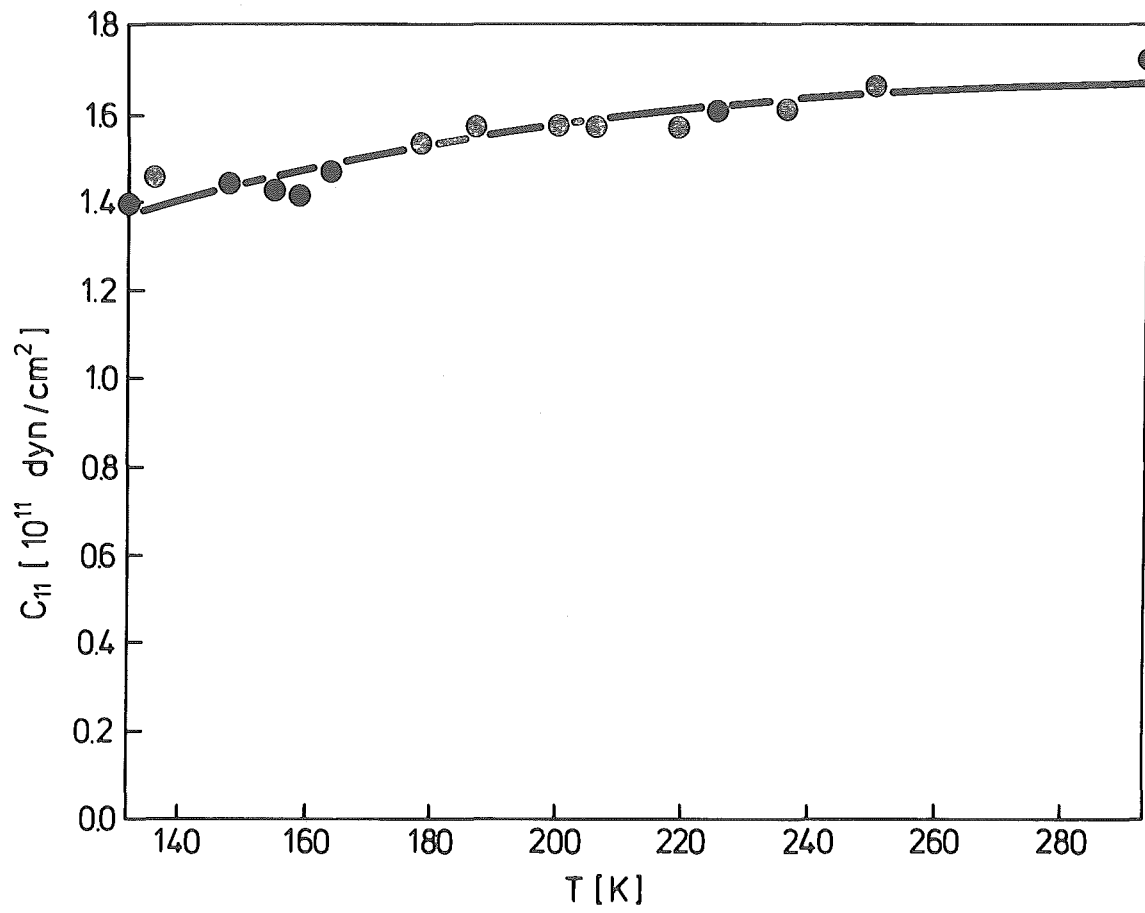


Fig. 5 Temperaturabhängigkeit von c_{11}

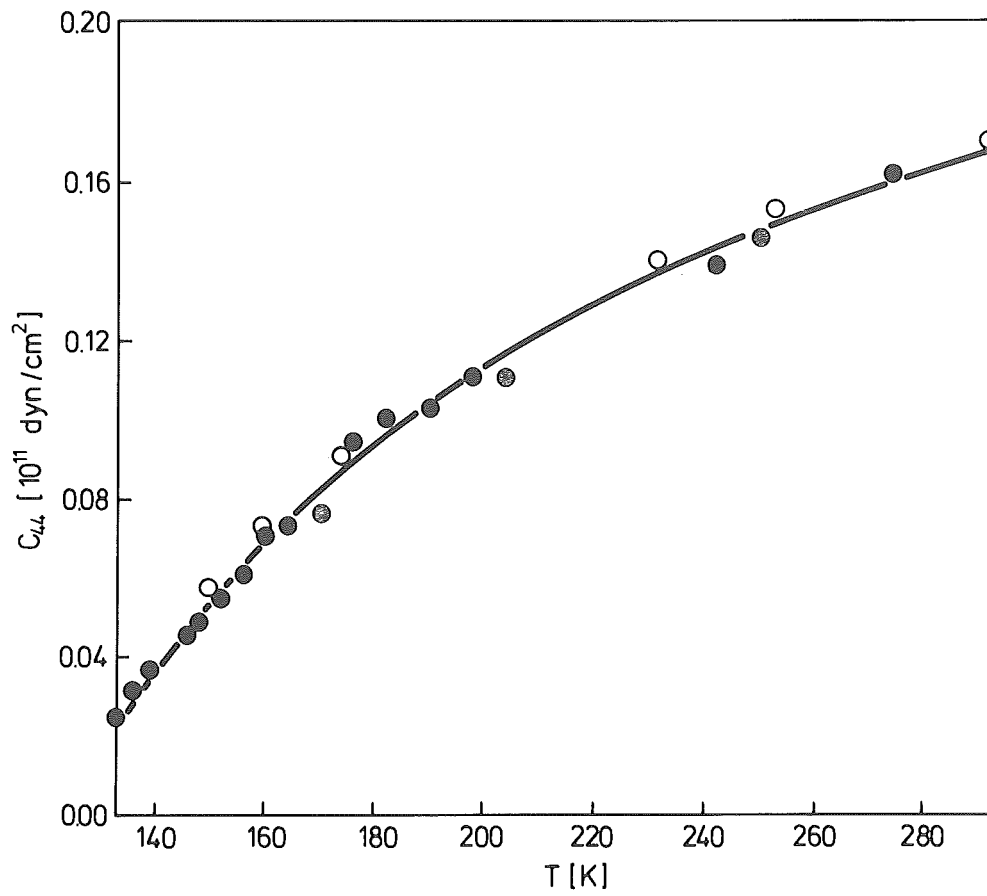


Fig. 6 Temperaturabhängigkeit von c_{44}

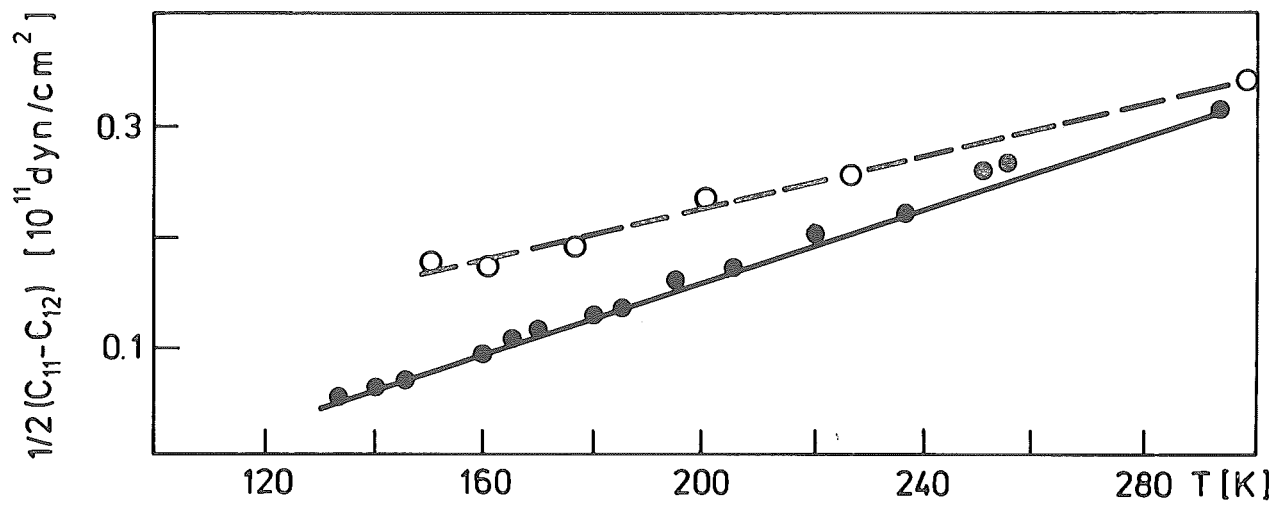


Fig. 7 Temperaturabhängigkeit von $\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$

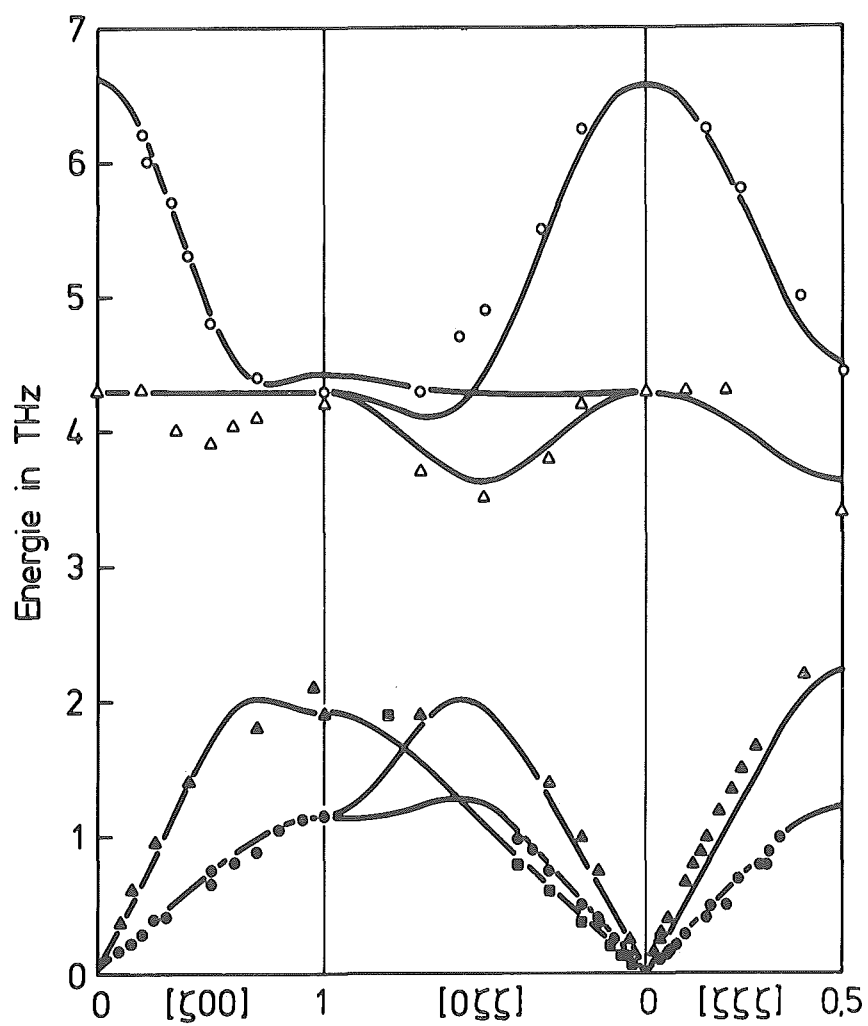


Fig. 8 Dispersionskurven 300 K

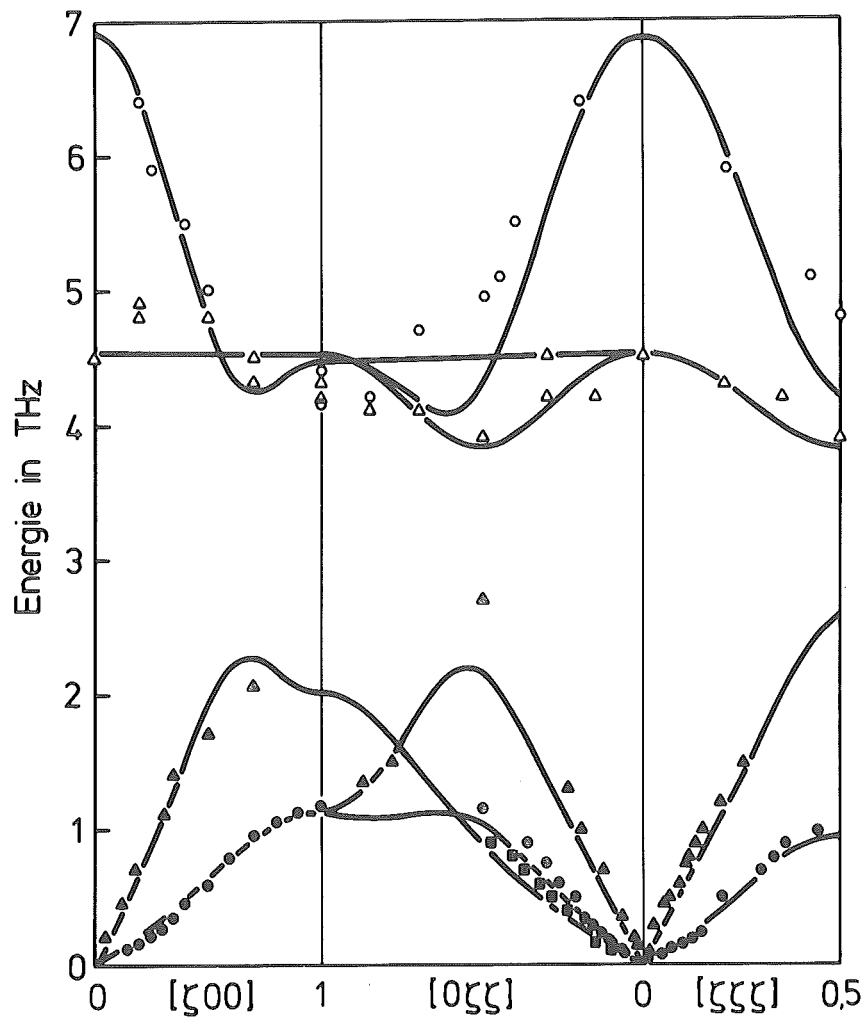


Fig. 9 Dispersionskurven 150 K

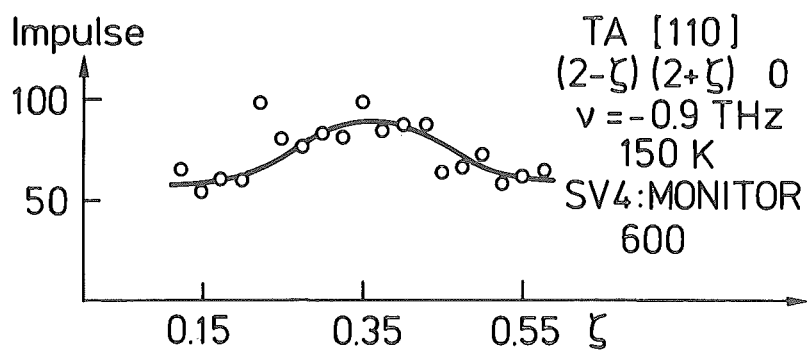
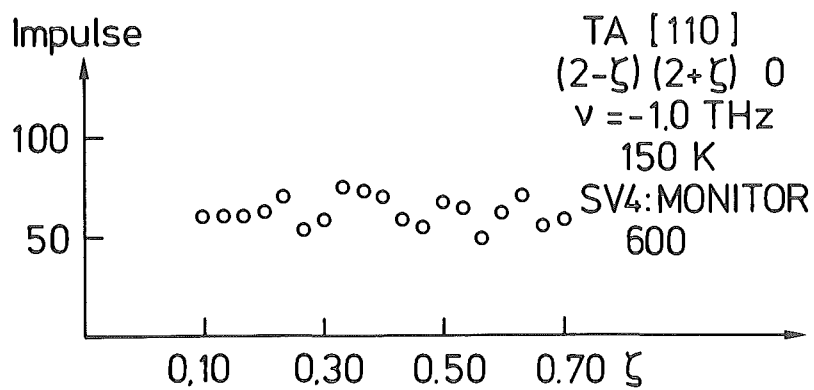
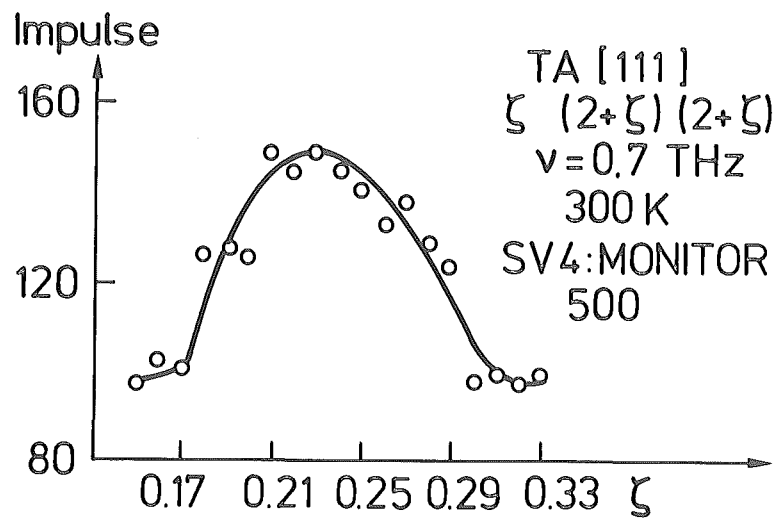
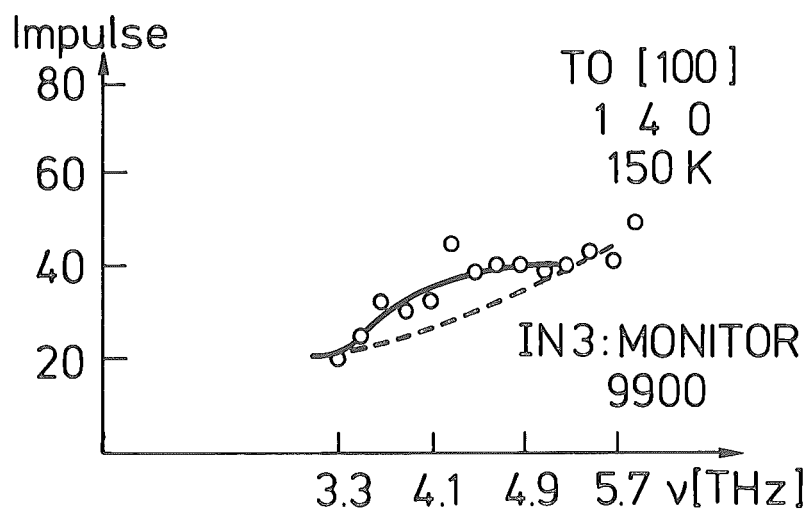
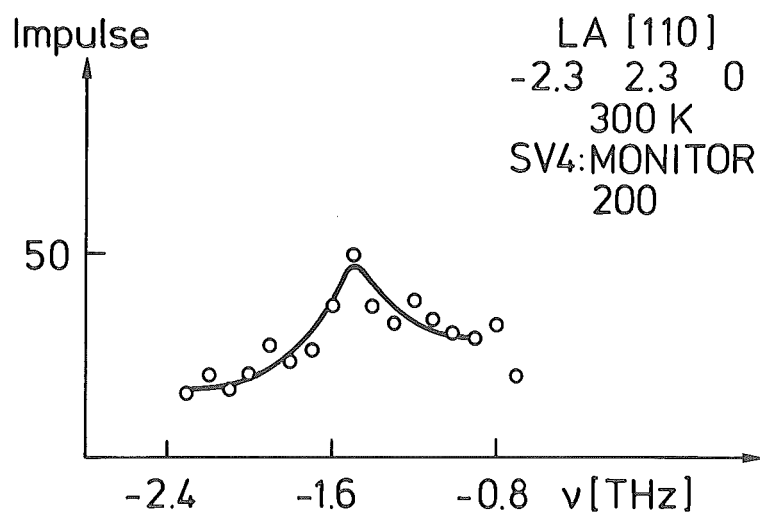
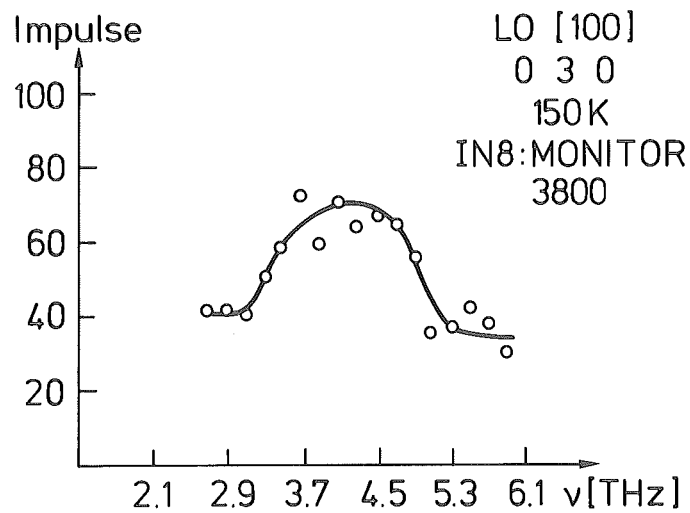


Fig. 11 Typische Scans



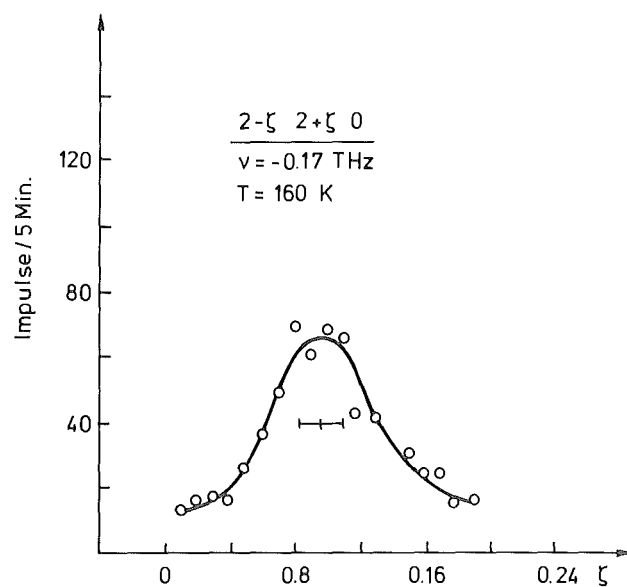
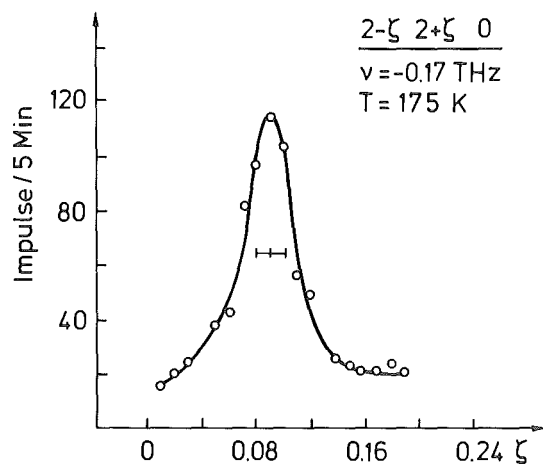
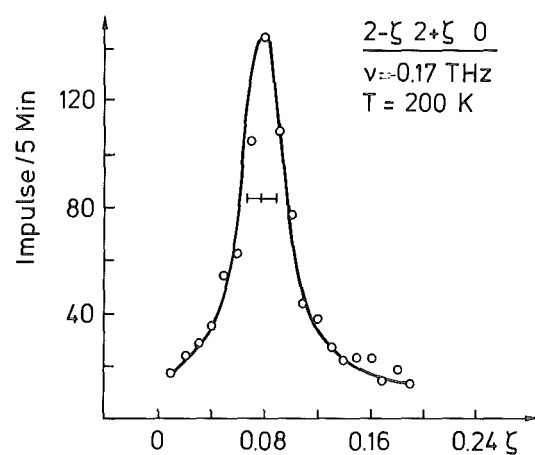


Fig. 12 Temperaturabhängigkeit der Phononbreite
(experimentell)

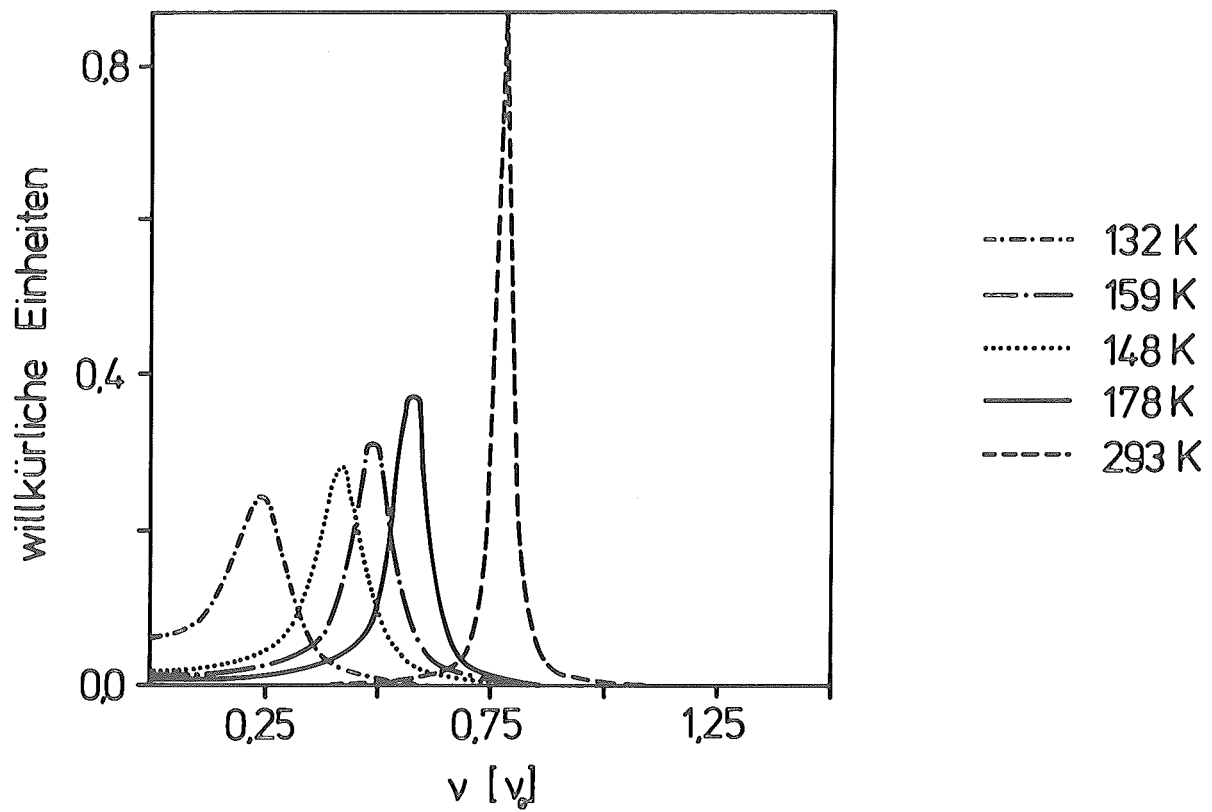


Fig. 13 Temperaturabhängigkeit der Phononbreite
(theoretisch)

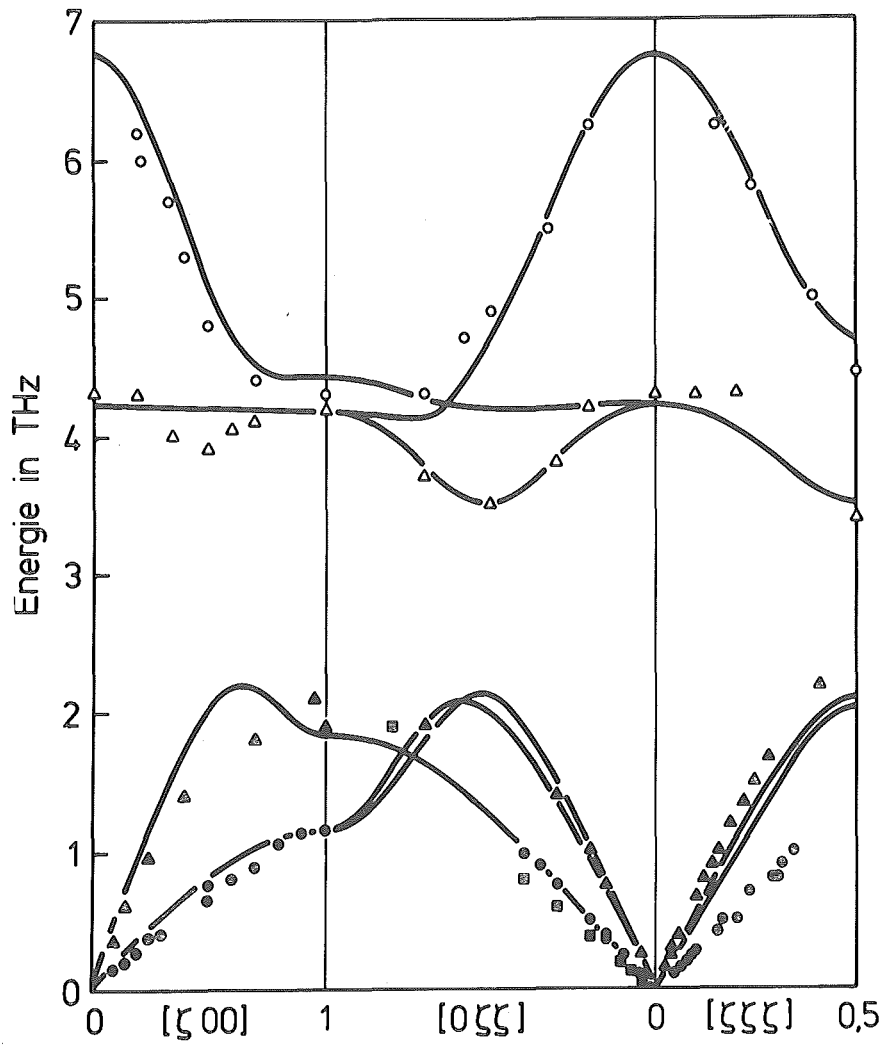


Fig. 15 Dispersionskurven 300 K, gerechnet ohne Rotations-Translations-Kopplung

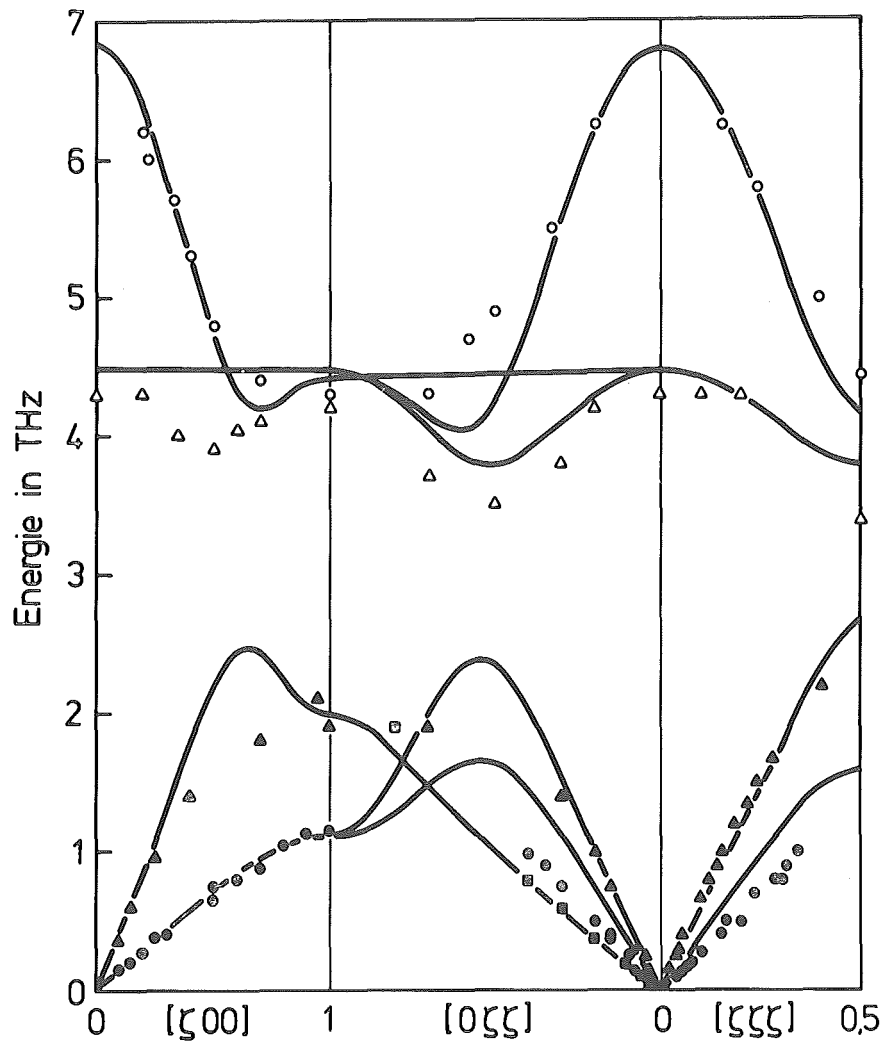


Fig. 16 Dispersionskurven 300 K mit 150 K-Parametern

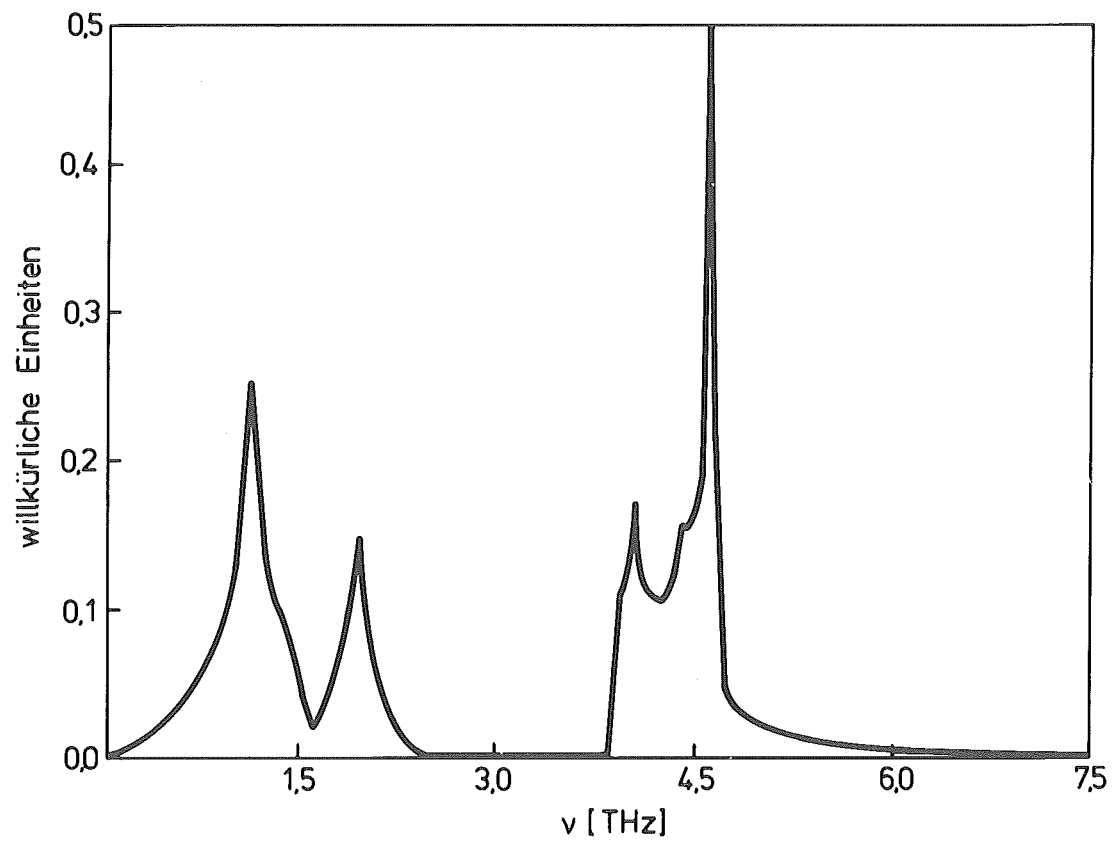


Fig. 17a Zustandsdichte bei 150 K

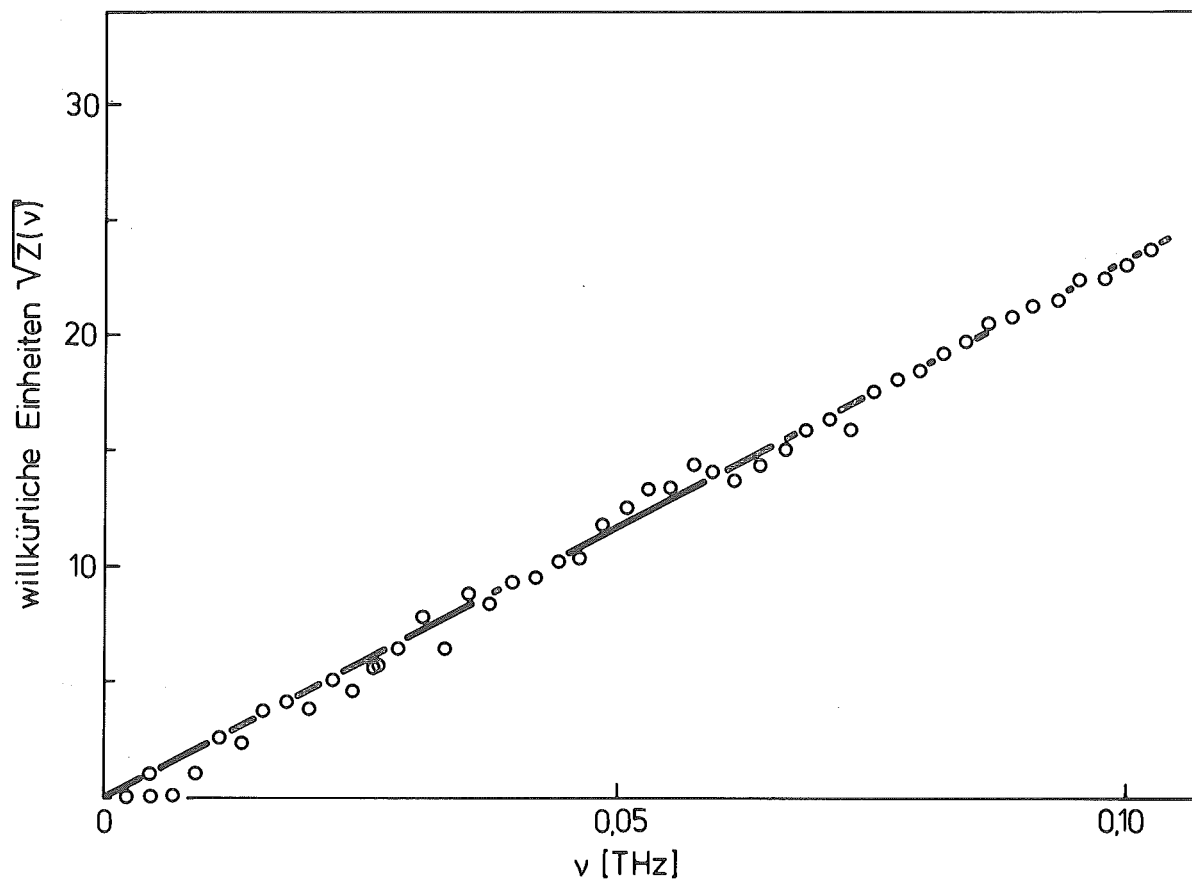


Fig. 17b Zustandsdichte bei 150 K (gespreizt)

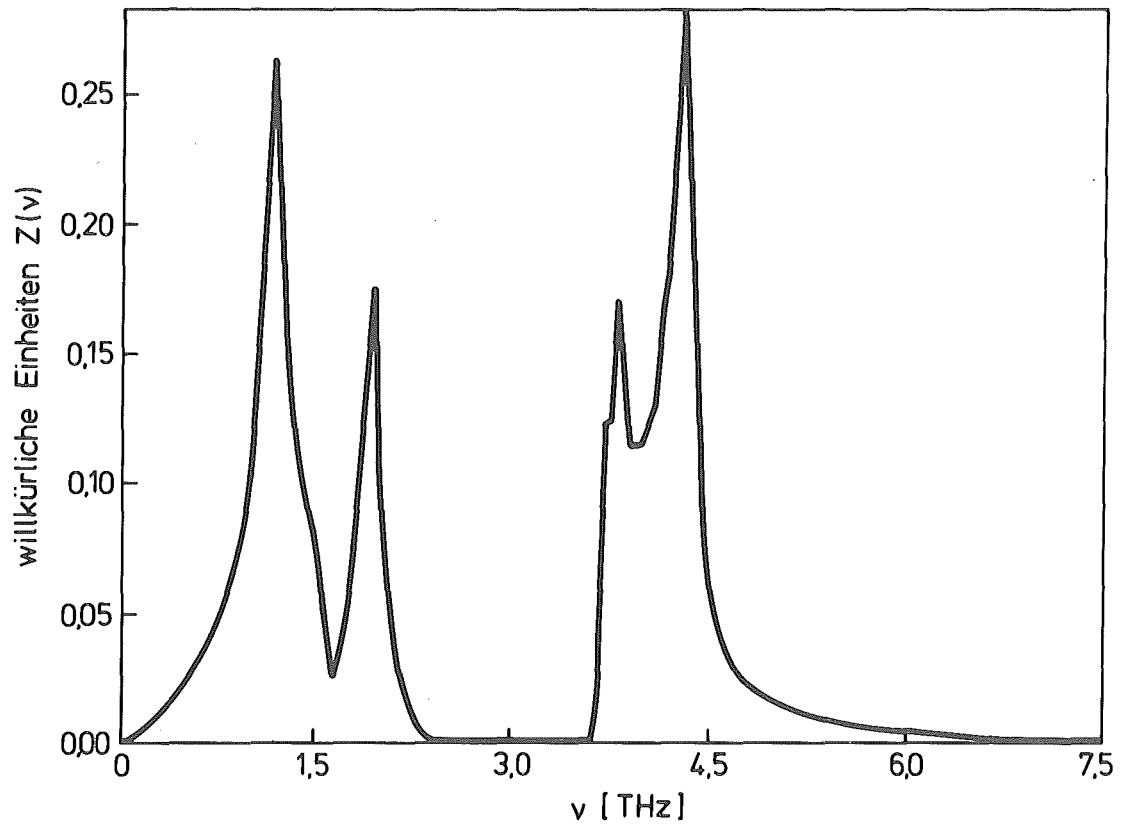


Fig. 18a Zustandsdichte bei 300 K

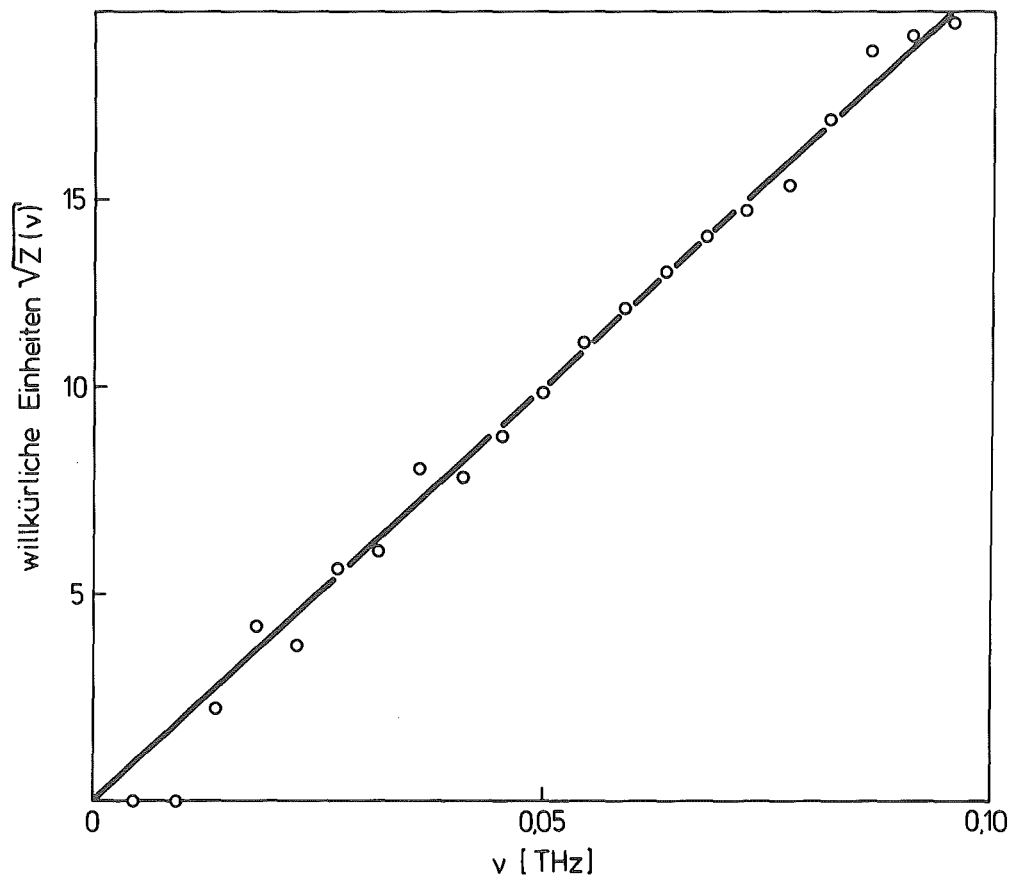


Fig. 18b Zustandsdichte bei 300 K (gespreizt)

