

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

**Untersuchung der Kristallfeldaufspaltung
der REP_5 mittels magnetischer
inelastischer Neutronenstreuung
sowie Zusammenfassung der
Kristallfeldoperatoren**

von

Peter Hoffmann

Jül-2358

Mai 1990

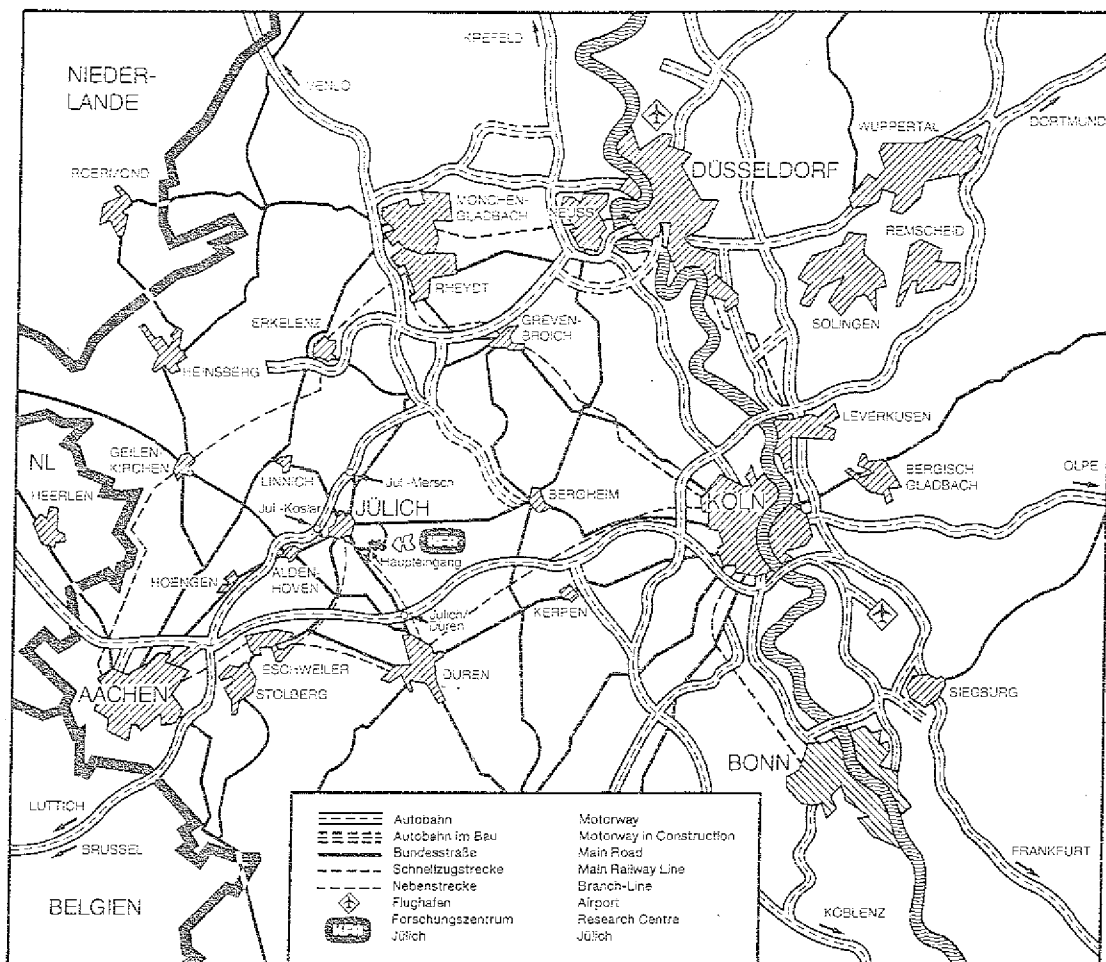
ISSN 0366-0885

1944

1944-1945

1944-1945

1944



Als Manuskript gedruckt

Forschungszentrum Jülich : Berichte Nr. 2358

Institut für Festkörperforschung Jüli-2358

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK · Forschungszentrum Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61 / 61-0 · Telex: 833 556-70 kfa d

Telefax: 024 61 / 61-61 03

**Untersuchung der Kristallfeldaufspaltung
der REP_5 mittels magnetischer
inelastischer Neutronenstreuung
sowie Zusammenfassung der
Kristallfeldoperatoren**

von

Peter Hoffmann

ABSTRACT

By means of inelastic magnetic neutron scattering the rare earth pentaphosphides $RE P_5$ ($RE = Ce, Pr, Nd, Dy$) were investigated to determine the monoclinic crystal field splitting of the lowest J multiplet. It was shown that the two tetragonal crystal field parameters $A_{20} = -105.8 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ und $A_{40} = 5.1 \text{ meV}/\text{\AA}^4$ yields a first good approximation to explain the splittings and susceptibility measurements (except for NdP_5 which shows superstructure).

Besides that the author pointed out how Stevens' operator equivalent method can be generalized to collect all of the tabulated tensoroperators and crystal field operators in some few formulas.

1. The first part of the paper is a review of the literature on the topic of the paper.

2. The second part of the paper is a description of the methodology used in the study.

3. The third part of the paper is a discussion of the results of the study.

4. The fourth part of the paper is a conclusion and a list of references.

Inhaltsübersicht

Einleitung	3
Theoretische Grundlagen	5
Zusammenfassung der Kristallfeldoperatoren	55
Zusammenfassung der theoretischen Ergebnisse zu den Operatorberechnungen	70
Untersuchung der Kristallfeldaufspaltung der Seltenen-Erd-Penta- phosphide mittels magnetischer inelastischer Neutronenstreuung	72
Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse	118
Anhang	120

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	3
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Die Klassifikation von Elektronentermen in freien Atomen	5
2.1.1. Zentralfeldnäherung	5
2.1.2. Einfluß der Coulombabstoßung auf die Klassifikation der Elektro- nenterme $\mathcal{E}_{k_1, \dots, k_N}^o$	12
2.1.3. Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die Klassifikation der Elektronenterme $\mathcal{E}_{2S+1L}$	17
2.2. Irreduzible Tensoroperatoren und Matrixelemente	23
2.2.1. Die Drehimpulsdarstellung	23
2.2.2. Kopplung von Drehimpulsen : Clebsch-Gordan-Koeffizienten und 3j-Symbole	25
2.2.3. Umkopplung dreier Drehimpulse : 6j-Symbole	29
2.2.4. „Quantisierte Kugelflächenfunktionen“ sind Tensoroperatoren	30
2.3. Kristallfeldtheorie	33
2.3.1. Die Kristallfeld-Hamiltonfunktion $H_{CF,4f^n}$	33
2.3.2. Der Kristallfeld-Hamiltonoperator $\hat{H}_{CF,4f^n}$	36
2.3.3. Kristallsymmetrie und Kristallfelder	42
2.4. Neutronenstreuung	45
2.4.1. Streugesetz für die Einfach-Streuung von Neutronen an Phononen . .	50
2.4.2. Streugesetz für die magnetische Einfach-Streuung von Neutronen an 4f-Elektronen innerhalb eines J-Multipletts	51

2.4.3. Streuintensitäten, Matrixelemente und Summenregeln	52
2.4.4. Bose-Faktor	54
3. Zusammenfassung der Kristallfeldoperatoren	55
3.1. Motivation	55
3.2. Die Operator-Äquivalente-Methode für Systeme aus äquivalenten Elektronen und konstantem Gesamtdrehimpuls	56
3.3. Berechnung der Tensorkomponenten $\hat{C}_{n+\tau,n}(\mathcal{J})$ für $\tau = 0, \dots, 5$. . .	60
3.3.1. Resultate aus den Berechnungen der Tensorkomponenten $\hat{C}_{n+\tau,n}$ für $\tau = 0, \dots, 5$	65
3.4. Anwendungen	67
3.4.1. Wie die Operatoren $\hat{P}_{kq}(\mathcal{J})$ mit den in der Literatur üblichen Operatoren $\hat{O}_{kq}(\mathcal{J})$ und $\hat{\tilde{O}}_{kq}(\mathcal{J})$ zusammenhängen	67
3.4.2. Der Kristallfeldhamiltonoperator $\hat{H}_{CF,4f^n}$ als Funktion der Ope- ratoren $\hat{P}_{kq}$	68
3.4.3. Symbolische Berechnung von $3j$ -Symbolen	69
3.5. Zusammenfassung	70
4. Untersuchung der Kristallfeldaufspaltung der Seltenen-Erd-Penta- phosphide mittels magnetischer inelastischer Neutronenstreuung	72
4.1. Flugzeitspektrometer	72
4.2. Probenherstellung und Charakterisierung	74
4.3. Versuchsdurchführung und Probenumgebung	76
4.4. Auswertemethode	77
4.5. Gemessene Neutronenspektren	79
4.5.1. CeP_5	80

4.5.2. PrP_5	87
4.5.3. NdP_5	92
4.5.4. DyP_5	95
4.6. Kristallfeldniveau-Bestimmung	98
4.6.1. CeP_5	98
4.6.2. PrP_5	105
4.6.3. NdP_5	108
4.6.4. DyP_5	110
4.7. Vergleich von Suszeptibilitätsmessungen der REP_5 mit dem Modell der tetragonalen Näherung	112
4.8. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse	118
5. Anhang	120
5.1. Rekursive Symmetrisierung von Operatorprodukten	120
5.1.1. Definition der rekursiven Symmetrisierung	120
5.1.2. Symmetrisierungstheoreme	123
5.2. Transformation der sphärischen Kugelflächenfunktionen $Y_{kq} (C_{kq})$ ins kartesische Koordinatensystem	127
5.2.1. Berechnung der Polynome $H_{k, q } = H_{n+\tau,n}$ für $\tau = 0, 1, \dots, 6$	135
5.2.2. Resultate aus den Berechnungen der $H_{k, q } = H_{n+\tau,n}$ für $\tau =$ $0, 1, \dots, 6$	140
5.2.3. Berechnung der Konstanten $\omega_{k, q } = \omega_{n+\tau,n}$ für $\tau = 0, 1, \dots, 6$	141
5.2.4. Resultate aus den Berechnungen der Konstanten $\omega_{k, q } = \omega_{n+\tau,n}$ für $\tau = 0, 1, \dots, 6$	141

1. Einleitung

Substanzen, in denen das Seltene-Erd-Atom eine niedrige Punktsymmetrie besitzt, scheinen im zunehmenden Maße eine wichtige Rolle in der Festkörperphysik zu spielen. Prominente Beispiele sind wohl die keramischen Hochtemperatursupraleiter $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ oder die hartmagnetischen Materialien $RE_2Fe_{14}B$. Beiden gemeinsam ist, trotz ihrer so unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften, die ihnen innewohnende niedrige Symmetrie des Seltenen-Erd-Atoms. Die Seltenen-Erden sind durch ihre lokalisierten $4f$ -Elektronen charakterisiert, deren Energieniveaus in Kristallen durch die umliegenden Ionen eine zusätzliche Aufspaltung erfahren: die sogenannte Kristallfeldaufspaltung. Von ihr wird vermutet, daß ihre Kenntnis wesentlich für das Verständnis vieler mikroskopischer und makroskopischer Phänomene ist.

Die magnetische Neutronenstreuung ist in vielerlei Hinsicht die ideale Methode, um Kristallfeldaufspaltungen zu studieren. Einerseits können die $4f$ -Elektronenübergänge zwischen den Kristallfeldniveaus direkt beobachtet werden (Kristallfeldspektroskopie), andererseits geben die Linienformen Hinweise auf die zugrundeliegenden Wechselwirkungen, denen das Seltene-Erd-Ion ausgesetzt ist (magnetische Wechselwirkungen, Relaxationseffekte).

Im 4. Kapitel werden erstmalig mittels magnetischer inelastischer Neutronenstreuung die Kristallfeldaufspaltungen der halbm metallischen Verbindungen $RE P_5$ ($RE = Ce, Pr, Nd, Dy$) untersucht, deren Punktsymmetrie des Seltenen-Erd-Atoms sogar eine monokline ist. Diese hat auch Folgen für die theoretische Beschreibung der beobachteten Kristallfeldaufspaltung: Im Gegensatz zu den oben genannten Substanzen koppelt bei monokliner Punktsymmetrie die gesamte Kugelflächenfunktion eines $4f$ -Elektrons an die Multipole des Kristallfeldes und nicht nur deren Realteil, so daß i.a. 14 Kristallfeldparameter zur theoretischen Beschreibung der Kristallfeldaufspaltung der hier untersuchten Substanzen notwendig sind (Eine Ausnahme bildet $Ce P_5$ mit 7 Parameter).

Die quantenmechanische Bewegung des $4f$ -Elektrons wird nun durch die Komponenten eines k -stufigen Tensors ($k=2,4,6$) beschrieben, welche spätestens seit Smith & Thornley [1] (1966) für alle 32 Punktsymmetrien verfügbar sind. Während Stevens [2] im Jahre 1952 Realteile von bestimmten Tensorkomponen-

ten mittels der Operator-Äquivalenten-Methode ausrechnete, berechneten **Smith & Thornley** die Tensorkomponenten allein aus den, die Tensorkomponenten definierenden, Kommutatorrelationen. Im 3. Kapitel wird die von **Stevens** eingeführte Operator-Äquivalenten-Methode so erweitert, daß es gelingt, die Tensorkomponenten $\hat{C}_{k,|q|} = \hat{C}_{n+\tau,n}$ für ein festes τ aber beliebiges (!) n zu berechnen. Es können so nicht nur die bei **Smith & Thornley** angegebenen Tensorkomponenten in wenigen Formeln zusammengefaßt werden (insbesondere also auch die Kristallfeldoperatoren), sondern es gelingt außerdem, die polynomiale Struktur bestimmter $3j$ -Symbole als Funktion ihrer Variablen anzugeben.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. DIE KLASSIFIKATION VON ELEKTRONENTERMINEN IN FREIEN ATOMEN

Die Klassifikation der Elektronen-Energieniveaus von Seltenen-Erden (RE) in Kristallen (z.B. REP_5) ist wegen der Lokalität der die RE kennzeichnenden $4f$ -Elektronen, praktisch gleich derjenigen von freien Seltenen-Erden.

2.1.1. ZENTRALFELDNÄHERUNG

Zum Studium der Klassifikation von Elektronenterminen in Atomen betrachtet Judd [3] ein Atom im Grenzfall unendlich großer Kernmasse mit der Ladung Ze ($e > 0$), umgeben von N Elektronen, jeweils mit der Masse m_e und der Ladung $-e$. Der nichtrelativistische Hamiltonoperator $\hat{H}$ für die Bewegung der Elektronen lautet dann

$$\hat{H} = \hat{H}_{k \leftrightarrow e} + \hat{H}_{e \leftrightarrow e} \quad (2.1)$$

$$\hat{H}_{k \leftrightarrow e} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \quad (2.2)$$

$$\hat{H}_{e \leftrightarrow e} = \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

Hierin bezeichnet r_i den Abstand des i -ten Elektrons vom Kern und r_{ij} den Abstand zweier Elektronen i und j . Der erste Summand $\hat{H}_{k \leftrightarrow e}$ von $\hat{H}$ beschreibt die Bewegung von N unabhängigen Elektronen im Zentralfeld $\frac{Ze}{r}$ des Kerns, während der zweite Summand $\hat{H}_{e \leftrightarrow e}$ die Coulombabstoßung der Elektronen berücksichtigt. Die Bewegung des Elektronensystems Ψ wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(r_i, \dots, r_N; t) = \hat{H} \Psi(r_i, \dots, r_N; t) \quad (2.4)$$

beschrieben. Eine exakte Lösung von Gl. (4) ist nicht möglich, und wir sind auf störungstheoretische Methoden [4] zur Bestimmung von Ψ angewiesen. Nun

bewirkt die Coulombwechselwirkung eine i. a. starke Kopplung der Elektronen, sie ist also zu groß, um sie nur als eine Störung an $\hat{H}_{k \leftrightarrow e}$ aufzufassen. In der sogenannten *Zentralfeldnäherung* äußert sich die Coulombwechselwirkung eines Elektrons mit dem Kern und den restlichen Elektronen darin, daß sich das Elektron in einem zentralsymmetrischen Feld $-\frac{U(r)}{e}$ bewegt. Ansätze für $U(r)$ erhalten wir z.B. aus der *Thomas-Fermi-Gleichung* [4] oder aus dem *Hatree-Fock-Verfahren* [5]. Der Hamiltonoperator $\hat{H}_1$ durch

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^N \left(-U(r_i) - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

definiert, wird dabei als eine kleine Störung an

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} + U(r_i) \right) \quad (2.6)$$

aufgefaßt. $\hat{H}$ schreibt sich nun als $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$, und um den Einfluß von $\hat{H}_1$ auf $\hat{H}_0$ zu berechnen, lösen wir als erstes die Eigenwertgleichung

$$\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + U(r_i) \right) \Psi^0 = \mathcal{E}^0 \Psi^0 . \quad (2.7)$$

Ψ^0 bezeichnet die Wellenfunktion des Elektronensystems zum Hamiltonoperator $\hat{H}_0$ und zur Energie (bzw zum *Elektronenterm*) $\mathcal{E}^0$. Diese zeitunabhängige Schrödingergleichung separiert in die Einteilchenwellenfunktionen $\psi_{\underline{k}}^0(\underline{r})$ der Elektronen durch Setzen von

$$\Psi_{\underline{k}_1, \dots, \underline{k}_N}^0(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_{\underline{k}_i}^0(\underline{r}_i) \quad (2.8)$$

und

$$\mathcal{E}_{\underline{k}_1, \dots, \underline{k}_N}^0 = \sum_{i=1}^N E_{\underline{k}_i}^0 , \quad (2.9)$$

so daß jedes Elektron $\psi_{\underline{k}}^0(\underline{r})$ der Differentialgleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + U(r)\right)\psi_{\underline{k}}^o(r) = E_{\underline{k}}^o\psi_{\underline{k}}^o(r) \quad (2.10)$$

genügt. Dabei steht $\underline{k}$ für den Satz von Quantenzahlen, welcher die unterschiedlichen Energieniveaus E^o eines Elektrons im kugelsymmetrischen Feld $-\frac{U(r)}{e}$ kennzeichnet. Nach Dawydow [5] ist die allgemeine Lösung für $\psi_{\underline{k}}^o(r)$ von der Form:

$$\psi_{\underline{k}}^o(r) = \frac{R_{nl}}{r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad , \quad (2.11)$$

$\underline{k}$ kann also mit (nlm) identifiziert werden. Der winkelabhängige Teil von ψ^o ist der gleiche wie beim Wasserstoffatom und wird durch die Kugelflächenfunktionen Y_{lm} bestimmt, diese sind Eigenfunktionen des Bahndrehimpulsoperators $\hat{l}$ des Elektrons :

$$\hat{l}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm} \quad l \geq 0 \text{ und ganz} \quad (2.12)$$

$$\hat{l}_z Y_{lm} = \hbar m Y_{lm} \quad |m| \leq l \quad . \quad (2.13)$$

Statt Y_{lm} schreibt man auch gern $|lm\rangle$. In der später dargestellten *Kristallfeldtheorie* (Kapitel 2.3) spielen die Kugelflächenfunktionen Y_{lm} noch eine wichtige Rolle. Wir werden im weiteren eine Darstellung der Kugelflächenfunktionen Y_{lm} benutzen, wie sie Jackson [6] wählt :

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.14)$$

mit den Legendrefunktionen P_l^m

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l \quad , \quad (2.15)$$

den Polarwinkel θ und Azimutwinkel ϕ . Die Kugelflächenfunktionen hängen also gar nicht vom Zentralfeldpotential $U(r)$ ab, und nach Dawydow geht $U(r)$ allein über die Differentialgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} R_{nl}(r) + \left[U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R_{nl}(r) = E_{nl}^o R_{nl}(r) \quad (2.16)$$

bei der Bestimmung von R_{nl} ein. Noch kurz einiges zur Gl. (16). Nach ihr werden die Energieniveaus E^o von Elektronen in kugelsymmetrischen Feldern allein durch die beiden Quantenzahlen n und l charakterisiert. Die Quantenzahl n heißt *Hauptquantenzahl*, während man l *Nebenquantenzahl* oder nicht ganz richtig (aber dafür sehr suggestiv), auch *Bahndrehimpuls* des Elektrons nennt. Bei den zum Wasserstoff ähnlichen Atomen wie He^+ , Li^{++} , ... ist $U(r)$ ein Coulombfeld der Form $-\frac{Ze^2}{r}$, hier tritt dann die *zufällige Coulombentartung* auf. Im Unterschied zum allgemeinen, kugelsymmetrischen Feld sind die Energieniveaus E^o von den zum Wasserstoff ähnlichen Atomen zusätzlich in der Nebenquantenzahl l entartet. Beiden gemeinsam ist eine Entartung in der *magnetischen* Quantenzahl m (m nennt man auch gern die *Projektion* des Bahndrehimpulses l eines Elektrons auf eine Quantisierungsrichtung z.B. $\underline{e}_z$). Berücksichtigen wir noch den Elektronenspin $s = 1/2$, so ist in allgemeinen, kugelsymmetrischen Feldern das Energieniveau E_{nl}^o $2(2l + 1)$ -fach entartet, während ein Energieniveau E_n^o , in zum Wasserstoff ähnlichen Atomen, $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2$ -fach entartet ist. Die Gesamtenergie, oder der Elektronenterm $\mathcal{E}_{\underline{k}_1, \dots, \underline{k}_N}^o$, des Elektronensystems Ψ^o wird im kugelsymmetrischen Feld nach Gl. (9) und Gl. (11) durch die Quantenzahlen

$$(n_1 l_1) \dots (n_N l_N) \quad (2.17)$$

allein bestimmt, sie werden die *Elektronenkonfiguration* des Atoms genannt. Traditionell wird $s, p, d, f, g, h, i, k, l, \dots$ für $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ geschrieben und man spricht von s -, p -, d -, f -, ...-Schalen. Sind in der Elektronenkonfiguration Elektronen mit gleicher Hauptquantenzahl dabei, so notiert man sie durch $nl_1 l_2 l_3 \dots$, Elektronen mit gleicher Haupt- und Nebenquantenzahl heißen *äquivalent* und werden durch nl^k abgekürzt.

Tabelle 1 und Tabelle 2 zeigen die Elektronenkonfiguration aller Seltenen-Erden und der Ionen RE^{3+} von Cer ($Z = 58$) bis Ytterbium ($Z = 70$) auf. Die Seltenen-Erden haben die Hülle von Xenon ($1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} 5s^2 p^6$) plus die in den Tabellen angegebenen Elektronenkonfigurationen. Die 4f-Schale wird bei den Seltenen-Erd-Atomen nicht ganz gleichmäßig aufgefüllt, es konkurrieren die 4f-, 5d- und 6s-Zustände miteinander (nach Landau).

^{58}Ce	^{59}Pr	^{60}Nd	^{61}Pm	^{62}Sm	^{63}Eu	^{64}Gd
$4f^5d6s^2$	$4f^36s^2$	$4f^46s^2$	$4f^56s^2$	$4f^66s^2$	$4f^76s^2$	$4f^75d6s^2$
1G_4	$^4I_{9/2}$	5I_4	$^6H_{5/2}$	7F_0	$^8S_{7/2}$	9D_2
^{65}Tb	^{66}Dy	^{67}Ho	^{68}Er	^{69}Tm	^{70}Yb	
$4f^96s^2$	$4f^{10}6s^2$	$4f^{11}6s^2$	$4f^{12}6s^2$	$4f^{13}6s^2$	$4f^{14}6s^2$	
$^6H_{15/2}$	5I_8	$^4I_{15/2}$	3H_6	$^2F_{7/2}$	1S_0	

Tab. 1: Elektronenkonfiguration und Atomgrundzustände aller Seltenen-Erd-Atome RE .

$^{58}\text{Ce}^{3+}$	$^{59}\text{Pr}^{3+}$	$^{60}\text{Nd}^{3+}$	$^{61}\text{Pm}^{3+}$	$^{62}\text{Sm}^{3+}$	$^{63}\text{Eu}^{3+}$	$^{64}\text{Gd}^{3+}$
$4f^1$	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$
$^2F_{5/2}$	3H_4	$^4I_{9/2}$	5I_4	$^6H_{5/2}$	7F_0	$^8S_{7/2}$
$^{65}\text{Tb}^{3+}$	$^{66}\text{Dy}^{3+}$	$^{67}\text{Ho}^{3+}$	$^{68}\text{Er}^{3+}$	$^{69}\text{Tm}^{3+}$	$^{70}\text{Yb}^{3+}$	
$4f^8$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	
7F_6	$^6H_{15/2}$	5I_8	$^4I_{15/2}$	3H_6	$^2F_{7/2}$	

Tab. 2: Elektronenkonfiguration und Grundzustände aller Seltenen-Erd-Ionen RE^{3+}

Führen wir nun die beiden Spinfunktionen α^+ und α^- für die beiden möglichen Projektionen $m_s = +1/2$ und $m_s = -1/2$ des Elektronenspins $\hat{s}$ ein, so können wir den Elektronenspin berücksichtigen. Die Wellenfunktion eines Elektrons schreibt sich dann als

$$\psi_{\underline{k}^+}^o(\underline{r}) = \psi_{\underline{k}}^o(\underline{r}) \cdot \alpha^+ \quad (2.18)$$

oder

$$\psi_{\underline{k}^-}^o(\underline{r}) = \psi_{\underline{k}}^o(\underline{r}) \cdot \alpha^- , \quad (2.19)$$

je nach Spinrichtung. Mit $\psi_{\underline{k}}^o$ lösen nun auch die $\psi_{\underline{k}^\pm}^o$ die Eigenwertgleichung (2.10) und sind demnach auch mögliche Einelektronenzustände. Für das Elektronensystem selbst bedeutet dies, daß die $\Psi_{\underline{k}_1^\pm, \dots, \underline{k}_N^\pm}^o$ mögliche Zustände des Elektronensystems darstellen. Das *Pauli-Prinzip* (W. Pauli 1925) verbietet nun den Aufenthalt zweier Elektronen in einem Zustand, welcher durch die gleiche Quantenzahl $\underline{k}^+$ (bzw. $\underline{k}^-$) gekennzeichnet ist. Somit sind nicht alle Zustände $\Psi_{\underline{k}_1^\pm, \dots, \underline{k}_N^\pm}^o$ in der Natur auch realisiert, vielmehr nur solche, die sich *antisymmetrisch* bzgl. einer Permutation zweier Quantenzahlen $\underline{k}_1^\pm$ und $\underline{k}_2^\pm$ verhalten. Eine übliche Darstellung für die antisymmetrischen Zustände $\Psi_{\underline{k}_1^\pm, \dots, \underline{k}_N^\pm}^o$ des Elektronensystems sind die sogenannten *Slaterdeterminanten*

$$\Psi_{\underline{k}_1^\pm, \dots, \underline{k}_N^\pm}^o \equiv [\underline{k}_1^\pm \dots \underline{k}_N^\pm] \quad (2.20)$$

mit

$$[\underline{k}_1^\pm \dots \underline{k}_N^\pm] = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in \Sigma_N} (-1)^P \psi_{\underline{k}_{P(1)}^\pm}^o(1) \psi_{\underline{k}_{P(2)}^\pm}^o(2) \dots \psi_{\underline{k}_{P(N)}^\pm}^o(N) . \quad (2.21)$$

Beispiel : Die Elektronenkonfiguration von $P r^{3+}$ ist nach Tabelle 2

$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} 5s^2 p^6 4f^2$, d.h. alle Elektronen - bis auf die beiden äquivalenten $4f$ -Elektronen - sitzen in abgeschlossenen s -, p - und d -Schalen. Die möglichen Zustände $\Psi_{\underline{k}_1^\pm, \underline{k}_2^\pm}^o$ des Elektronensystems sind somit (mit $\underline{k} = (nlm) = (4fm)$, deute also $\underline{k}^\pm \equiv m^\pm$)

$$[3^+ 2^-]; [3^+ 3^-]; [(-3)^- 1^-]; [1^+ (-2)^+]; \dots \quad (2.22)$$

von denen es insgesamt $\binom{2(2 \cdot 3 + 1)}{2} = 91$ Zustände $\Psi_{m_1^\pm, m_2^\pm}^o$ gibt. $P r^{3+}$ hat also in der Zentralfeldnäherung nur einen Elektronenterm $\mathcal{E}_{4f^2}^o = 2 \cdot E_{4f}^o$, welcher 91-fach entartet ist.

Tabelle 3 zeigt die Entartung der Elektronenterme $\mathcal{E}_{4f^n}^o = n \cdot E_{4f}^o$ für alle Seltenen-Erd-Ionen RE^{3+} auf. Die Seltenen-Erd-Ionen RE^{3+} haben in der Zentralfeldnäherung jeweils nur einen Elektronenterm $\mathcal{E}_{4f^n}^o = n \cdot E_{4f}^o$, welcher $\binom{14}{n}$ -fach entartet ist.

$58Ce^{3+}$	$59Pr^{3+}$	$60Nd^{3+}$	$61Pm^{3+}$	$62Sm^{3+}$	$63Eu^{3+}$	$64Gd^{3+}$
$4f^1$	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$
14	91	364	1001	2002	3003	3432
$65Tb^{3+}$	$66Dy^{3+}$	$67Ho^{3+}$	$68Er^{3+}$	$69Tm^{3+}$	$70Yb^{3+}$	
$4f^8$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	
3003	2002	1001	364	91	14	

Tab. 3: Entartung des jeweiligen Elektronentermes von RE^{3+} , wie man ihn aus der Zentralfeldnäherung erhält

2.1.2. EINFLUSS DER COULOMBABSTOßUNG AUF DIE KLASSIFIKATION DER ELEKTRONENTERME $\mathcal{E}_{\underline{k}_1, \dots, \underline{k}_N}^o$

Wie wir im Kapitel 2.1 am Beispiel der Seltenen-Erd-Ionen RE^{3+} gesehen haben, sind die Elektronenterme $\mathcal{E}_{\underline{k}_1, \dots, \underline{k}_N}^o$ i. a. hoch entartet. Die Störung $\hat{H}_1$

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^N \left(-U(r_i) - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

hebt nun diese Entartung teilweise auf: während der erste Summand die Elektronenterme $\mathcal{E}^o$ als ganzes verschiebt und daher im weiteren weggelassen wird, ist der zweite Summand, die Coulombabstoßung $\hat{H}_{e \leftrightarrow e}$, in der Darstellung

$$\langle \delta S M_S L M_L | \hat{H}_{e \leftrightarrow e} | \delta' S' M_{S'}' L' M_{L'}' \rangle \quad (2.23)$$

in S , M_S , L und M_L diagonal und überhaupt unabhängig von den Projektionen M_S und M_L (siehe Judd), falls wir den Gesamtbahndrehimpuls $\hat{L}$

$$\hat{L} = \sum_{i=1}^N \hat{l}_i \quad \text{und den Gesamtspin } \hat{S}: \quad \hat{S} = \sum_{i=1}^N \hat{s}_i \quad (2.24)$$

für das Elektronensystems $\Psi_{\underline{k}_1^\pm, \dots, \underline{k}_N^\pm}^o \equiv | \delta S M_S L M_L \rangle$ einführen. Wegen der Unabhängigkeit des Matrixelementes unter Gl. (23) von den beiden Projektionen M_S und M_L , schreiben wir im weiteren $\langle \delta {}^{2S+1}L | \hat{H}_{e \leftrightarrow e} | \delta' {}^{2S+1}L \rangle =: h_{\delta, \delta'}$ statt $\langle \delta S M_S L M_L | \hat{H}_{e \leftrightarrow e} | \delta' S M_{S'}' L M_{L'}' \rangle$.

Der Multiindex δ steht hierbei für alle weiteren Quantenzahlen, die neben S , M_S , L und M_L für die Charakterisierung des Zustandes Ψ^o notwendig sind, er enthält also insbesondere auch die Quantenzahlen n und l der radialen Anteile R_{nl} von $\psi_{\underline{k}^\pm}^o$.

Die Diagonalisierung unter Gl. (23) reduziert sich so auf die Diagonalisierung der Matrix $(h_{\delta, \delta'})_{\delta, \delta'}$. Aus der Diagonalisierung wird man Eigenvektoren der Form $| \Omega {}^{2S+1}L \rangle$ erhalten, welche aus einer Linearkombination der $| \delta {}^{2S+1}L \rangle$ -Zustände entstehen.

Beispiel : Für ein $4f^n$ -Elektronensystem bedeutet dies: Zur Berechnung der Störung durch die Coulombabstoßung $\hat{H}_1 = \hat{H}_{e \leftrightarrow e}$ am Elektronenterm $\mathcal{E}_{4f^n}^o$ sollten die winkelabhängigen Teile $| l m \rangle$ der $\binom{14}{n}$ -Eigenfunktionen so zu einem Zustand

Φ gekoppelt (lies: linear kombiniert) werden, so daß er simultan eine Eigenfunktion von $\hat{L}$ und $\hat{S}$ ist:

$$\hat{L}^2 \Phi = \hbar^2 L(L+1) \Phi, \quad L \geq 0 \text{ und ganz; } \hat{L}_z \Phi = \hbar M_L \Phi, \quad |M_L| \leq L \quad (2.25)$$

$$\hat{S}^2 \Phi = \hbar^2 S(S+1) \Phi, \quad S \geq 0 \text{ und ganz; } \hat{S}_z \Phi = \hbar M_S \Phi, \quad |M_S| \leq S. \quad (2.26)$$

Wir identifizieren dann Φ mit $|4f^n \delta S M_S L M_L\rangle$. Wir können sogar den radialen Teil von $|4f^n \delta S M_S L M_L\rangle$ bzw. von $|4f^n \Omega S M_S L M_L\rangle$ wegen der Äquivalenz der $4f$ -Elektronen explizit herausziehen: nach Gl. (21) (und dem eben Gesagtem über die Quantenzahl δ) erhalten wir sofort

$$|4f^n \Omega S M_S L M_L\rangle = \prod_{i=1}^n |R_{4f}(i)\rangle = |4f^n \gamma S M_S L M_L\rangle. \quad (2.27)$$

Mit $\langle r_i | R_{4f}(i) \rangle = R_{4f}(r_i) := \frac{R_{4f}(r_i)}{r_i}$ und der Wellenfunktion $|4f^n \gamma S M_S L M_L\rangle$, welche nun allein eine Linearkombination aus den n Kugelflächenfunktionen $|f_i m_i\rangle$ ist. Für γ selbst gilt: In der ungekoppelten Darstellung bestimmen die $4n$ Drehimpuls-Quantenzahlen

$$(f_1 m_{f_1} s_1 m_{s_1}) \dots (f_n m_{f_n} s_n m_{s_n}) \quad (2.28)$$

den Elektronenterm $\mathcal{E}_{4f^n}^0$ eindeutig. Da nun aber bei der Kopplung (des winkelabhängigen Teils) der Einteilchenzustände $|f_i m_{f_i} s_i m_{s_i}\rangle$ die Anzahl der Drehimpuls-Quantenzahlen erhalten bleiben muß, steht demnach γ für einen Satz von $4(n-1)$ Drehimpuls-Quantenzahlen. Die nicht triviale Aufgabe der Kopplung von mehr als zwei Drehimpulsen findet man im Kapitel 2.2 skizziert. Die Elektronenterme von $\hat{H}' = \hat{H}_o + \hat{H}_{e \leftrightarrow e}$ kennzeichnet man durch die *Atomzustände* ^{2S+1}L und nennt die Energieniveaus

$$\mathcal{E}_{2S+1 L} = \langle \Omega ^{2S+1} L | \hat{H}_o | \Omega ^{2S+1} L \rangle + \langle \Omega ^{2S+1} L | \hat{H}_{e \leftrightarrow e} | \Omega ^{2S+1} L \rangle \quad (2.29)$$

des Elektronensystems zu den $(2S+1)(2L+1)$ Zuständen $|\Omega S M_S L M_L\rangle$, die *Elektronenterme von $\hat{H}'$* . Welchen Atomzustand ^{2S+1}L ein Atom im *Grundzustand* einnimmt, legt die empirisch aufgestellte, sogenannte *Hundsche Regel* (F.Hund 1925) fest:

„Der Elektronenterm $\mathcal{E}_{2S+1 L}$ mit dem für die gegebene Elektronenkonfiguration

größtmöglichen Wert von S und dem größten (bei diesem S möglichen) Wert von L hat die kleinste Energie."

Die Atomgrundstände ^{2S+1}L aller Seltenen-Erd-Atome findet man in Tabelle 1, die Grundzustände aller RE^{3+} - Ionen in Tabelle 2 (überlese dabei erstmal den rechten, unteren Index an ^{2S+1}L und setze $S, P, D, F, G, H, I, K \dots$ für $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 \dots$). Wie die Elektronenterme $\mathcal{E}_{4f^n}^0$ der Seltenen-Erd-Ionen RE^{3+} unter der Coulombabstoßung $\hat{H}_{e \leftrightarrow e}$ in die Energieniveaus $\mathcal{E}_{2S+1L} = \mathcal{E}_{4f^n}^0 + \langle \Omega \ ^{2S+1}L \mid \hat{H}_{e \leftrightarrow e} \mid \Omega \ ^{2S+1}L \rangle$ aufspalten, erhält man allein aus gruppentheoretischen Überlegungen, wie sie z.B. Judd anstellt. Die Tabellen 4 bis 6 zeigen auf, wie die Elektronenterme $\mathcal{E}_{4f^n}^0$ der Seltenen-Erd-Ionen RE^{3+} unter der Coulombabstoßung in die Energieniveaus $\mathcal{E}_{2S+1L}$ zerfallen (nach Nielson & Koster [7]).

Anzahl	$Ce^{3+} Yb^{3+}$	Entartung
1	2F	14

Anzahl	$Pr^{3+} Tm^{3+}$	Entartung	Anzahl	$Pr^{3+} Tm^{3+}$	Entartung
1	1S	1	1	3P	9
1	1D	5	1	3F	21
1	1G	9	1	1I	13
1	3H	33			$\Sigma = 91$

Anzahl	$Nd^{3+} Er^{3+}$	Entartung	Anzahl	$Nd^{3+} Er^{3+}$	Entartung
1	4S	4	1	2P	6
1	4D	20	2	2D	20
1	4F	28	2	2F	28
1	4G	36	2	2G	36
2	2H	44	1	4I	52
1	2I	26	1	2K	30
1	2L	34			$\Sigma = 364$

Tab. 4: Alle Atomzustände von Ce^{3+} , Yb^{3+} , Pr^{3+} , Tm^{3+} , Nd^{3+} und Er^{3+}

Anz.	Pm^{3+} Ho^{3+}	Ent.	Anz.	Pm^{3+} Ho^{3+}	Ent.	Anz.	Pm^{3+} Ho^{3+}	Ent.
1	5S	5	2	1S	2	3	3P	27
1	5D	25	2	3D	30	4	1D	20
1	5F	35	4	3F	84	1	1F	7
1	5G	45	3	3G	81	4	1G	36
4	3H	132	2	1H	22	1	5I	65
2	3I	78	3	1I	39	2	3K	90
1	1K	15	1	3L	51	2	1L	34
1	3M	57	1	1N	21			$\Sigma = 1001$

Anz.	Sm^{3+} Dy^{3+}	Ent.	Anz.	Sm^{3+} Dy^{3+}	Ent.	Anz.	Sm^{3+} Dy^{3+}	Ent.
1	4S	4	1	6P	18	2	4P	24
4	2P	24	3	4D	60	5	2D	50
1	6F	42	4	4F	112	7	2F	98
4	4G	144	6	2G	108	1	6H	66
3	4H	132	7	2H	154	3	4I	156
5	2I	130	2	4K	120	5	2K	150
1	4L	68	3	2L	102	1	4M	76
2	2M	76	1	2N	42	1	2O	46
		$\Sigma = 2002$						

Tab. 5: Alle Atomzustände von Pm^{3+} , Ho^{3+} , Sm^{3+} und Dy^{3+}

<i>Anz.</i>	Eu^{3+}	<i>Ent.</i>	<i>Anz.</i>	Eu^{3+}	<i>Ent.</i>	<i>Anz.</i>	Eu^{3+}	<i>Ent.</i>
	Tb^{3+}			Tb^{3+}			Tb^{3+}	
1	5S	5	4	1S	4	1	5P	15
6	3P	54	1	1P	3	3	5D	75
5	3D	75	6	1D	30	1	7F	49
2	5F	70	9	3F	189	4	1F	28
3	5G	135	7	3G	189	8	1G	72
2	5H	110	9	3H	297	4	1H	44
2	5I	130	6	3I	234	7	1I	91
1	5K	75	6	3K	270	3	1K	45
1	5L	85	3	3L	153	4	1L	68
3	3M	171	2	1M	38	1	3N	63
2	1N	42	1	3O	69	1	1Q	25
$\Sigma = 3003$								

<i>Anz.</i>	Gd^{3+}	<i>Ent.</i>	<i>Anz.</i>	Gd^{3+}	<i>Ent.</i>	<i>Anz.</i>	Gd^{3+}	<i>Ent.</i>
1	8S	8	2	4S	8	2	2S	4
1	6P	18	2	4P	24	5	2P	30
1	6D	30	6	4D	120	7	2D	70
1	6F	42	5	4F	140	10	2F	140
1	6G	54	7	4G	252	10	2G	180
1	6H	66	5	4H	220	9	2H	198
1	6I	78	5	4I	260	9	2I	234
3	4K	180	7	2K	210	3	4L	204
5	2L	170	1	4M	76	4	2M	152
1	4N	84	2	2N	84	1	2O	46
1	2Q	50	$\Sigma = 3432$					

Tab. 6: Alle Atomzustände von Eu^{3+} , Tb^{3+} und Gd^{3+}

2.1.3. EINFLUSS DER SPIN-BAHN-WECHSELWIRKUNG AUF DIE KLASSIFIKATION DER ELEKTRONENTERME $\mathcal{E}_{2S+1L}$

Sind die Elektronengeschwindigkeiten des Elektronensystems im zeitlichen Mittel klein im Vergleich zur Vakuumlichtgeschwindigkeit c , so erhält man nach Landau durch das Addieren von

$$\hat{H}_{LS} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \hat{s}_i \hat{l}_i \quad (2.30)$$

zum nichtrelativistischen Hamiltonoperator $\hat{H}$, mit

$$\xi(r) = \frac{\hbar^2}{2m_e^2 c^2 r} \frac{dU}{dr}(r) \quad (2.31)$$

die relativistische Verallgemeinerung $\hat{H}_{rel}$. Wir schreiben:

$$\hat{H}_{rel} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{e \leftrightarrow e} + \hat{H}_{LS} . \quad (2.32)$$

Die Darstellung unter Gl. (32) ist nicht ganz ohne Absicht, denn i. a. konkurrieren die Coulombabstoßung und die Spin-Bahn-Wechselwirkung miteinander und legen letztendlich fest, wie die Einteilchenzustände $|l m\rangle$ gekoppelt (lies: linear kombiniert) werden. Man unterscheidet drei Kopplungsarten:

Ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung $\hat{H}_{LS}$ klein im Vergleich zur Coulombabstoßung $\hat{H}_{e \leftrightarrow e}$, so kombiniert die Coulombabstoßung zuerst die Einteilchenzustände $|l m_l s m_s\rangle$ zu den LS-Zuständen $|\delta S M_S L M_L\rangle$, während die Spin-Bahn-Wechselwirkung dann diese LS-Zustände zu den Spin-Bahn-Zuständen $|\delta (SL) J M_J\rangle$ koppelt (genauer siehe unten), man spricht in diesem Falle von der *LS-* bzw von der *Russell – Saunders – Kopplung* (H. Russell, F. Saunders 1925).

Ist hingegen die Coulombabstoßung klein im Vergleich zur Spin-Bahn-Wechselwirkung, dann liegt die sogenannte *jj – Kopplung* vor, denn im Unterschied zur LS-Kopplung, kombiniert nun die Spin-Bahn-Wechselwirkung zuerst die Einteilchenzustände $|l m_l s m_s\rangle$ zu den Zuständen $|(sl) j m_j\rangle$, während die Coulombabstoßung dann diese *j*-Zustände zu den Zuständen $|\delta J M_J\rangle$ koppelt.

L und S selbst sind nun auch keine guten Quantenzahlen mehr, denn nur J bleibt erhalten, nicht aber L bzw. S .

Im Falle der *intermediären Kopplung* sind die Spin-Bahn-Wechselwirkung und die Coulombabstoßung von der gleichen Größenordnung, so daß nun beide Summanden der Summe $\hat{H}_{e \leftrightarrow e} + \hat{H}_{LS}$ simultan eine Störung an $\hat{H}_0$ sind.

Obwohl die Seltenen-Erden nach Hufner [8] i. a. intermediär koppeln, ist es trotzdem erlaubt, die Grundzustände der Seltenen-Erd-Ionen RE^{3+} in der LS-Kopplung darzustellen, so daß die Spin-Bahn-Wechselwirkung eine kleine Störung an den Elektronentermen $\mathcal{E}_{2S+1L}$ darstellt. Um diese Störung quantitativ auszuwerten, beachten wir, daß sich Gl. (30) innerhalb eines $\mathcal{E}_{2S+1L}$ -Termes dann nach Judd zu

$$\hat{H}_{LS} = \lambda(S, L) \cdot \hat{L}\hat{S} \quad \lambda \text{ reell} \quad (2.33)$$

schreiben läßt. Dieser Hamiltonoperator ist dann wegen

$$\hat{S}\hat{L} = \frac{1}{2}(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)) \quad (2.34)$$

in den $2J+1$ Spin-Bahn-Zuständen $|\Omega(SL)J M_J\rangle$ diagonal und unabhängig von M_J und Ω . Wir dürfen daher statt $\langle \Omega(SL)J M_J | \hat{H}_{SL} | \Omega(SL)J M_J \rangle$ auch $\langle {}^{2S+1}L_J | \hat{H}_{SL} | {}^{2S+1}L_J \rangle$ schreiben und man nennt die ${}^{2S+1}L_J$ die Atomzustände von $\hat{H}_{rel}$. Die Spin-Bahn-Zustände selbst erhält man aus den $|\Omega S M_S L M_L\rangle$ durch Drehimpulsumkopplung:

$$|\Omega(SL)J M_J\rangle = \sum_{M_S M_L} \sqrt{2J+1} (-1)^{S+L-M_J} \begin{pmatrix} S & L & J \\ M_S & M_L & -M_J \end{pmatrix} |\Omega S M_S L M_L\rangle \quad (2.35)$$

Hierin koppelt das $3j$ -Symbol $\begin{pmatrix} S & L & J \\ M_S & M_L & -M_J \end{pmatrix}$ den Bahndrehimpuls L und den Spin S des Elektronensystems zum Gesamtdrehimpuls $J = L + S$ und verschwindet genau dann nicht, wenn $M_S + M_L - M_J = 0$ und wenn J aus der Menge $\{|L-S|, \dots, L+S\}$ (bei vorgegebenen L und S) ist. Diese Auswahlregeln sind es, welche ein Rechnen mit den $3j$ -Symbolen so angenehm machen, auch wenn die numerischen Werte dieser Symbole nur über Tabellen erreichbar sind (z.B. Rothenberg [9]).

Wie sieht nun der Energiebeitrag von $\hat{H}_{SL}$ zum Elektronenterm $\mathcal{E}_{2S+1L}$ aus? Nach Störungsrechnung und Gl. (32) haben wir das Matrixelement

$\langle {}^{2S+1}L_J | \hat{H}_{SL} | {}^{2S+1}L_J \rangle$ zum Elektronenterm $\mathcal{E}_{2S+1L}$ zu addieren und man nennt die Summe den *Elektronenterm* $\mathcal{E}_{2S+1L_J}$ des *relativistischen Hamiltonoperators* $\hat{H}_{rel}$. Wir haben somit

$$\mathcal{E}_{2S+1L_J} = \mathcal{E}_{2S+1L} + \frac{\lambda}{2}(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)) \quad (2.36)$$

mit $J = |L - S|, \dots, L + S$. Woraus leicht

$$\mathcal{E}_{2S+1L_J} - \mathcal{E}_{2S+1L_{J-1}} = \lambda \cdot J \quad (2.37)$$

folgt, d.h. für ein nichtverschwindendes λ ist der Abstand zweier benachbarter Spin-Bahn-Niveaus $\mathcal{E}_{2S+1L_J}$ und $\mathcal{E}_{2S+1L_{J-1}}$ proportional zum Gesamtdrehimpuls J des höherliegenden (tieferliegenden) Multipletts $\mathcal{E}_{2S+1L_J}$, falls $\lambda > 0$ ($\lambda < 0$).

Noch eine Bemerkung zum Vorzeichen von λ : Hat das betrachtete Atom bzw. Ion nur *eine* nicht aufgefüllten Elektronenschale, so ist nach Landau $\lambda > 0$ für die weniger als halbgefüllte, $\lambda = 0$ für die halbgefüllte und $\lambda < 0$ für die fast gefüllte Elektronenschale. Die *Landésche Intervallregel* (A.Landé 1923):

„Für $\lambda > 0$ ist die niedrigste Multiplettkomponente $\mathcal{E}_{2S+1L_J}$ das Niveau mit dem kleinsten J , also mit $J = |L - S|$, diese Multipletts heißen *regelrechte* Multipletts. Ist $\lambda < 0$ dann liegt das Niveau mit $J = L + S$ am tiefsten (*verkehrtes* Multiplett).“

liefert zusammen mit Gl. (36) und der Hund'schen Regel die nachfolgenden Bilder 1-3, welche die Spin-Bahn-Aufspaltung $\mathcal{E}_{2S_o+1L_oJ} - \mathcal{E}_{2S_o+1L_o}$ des Atomgrundzustandes ${}^{2S_o+1}L_o$ für alle Seltenen-Erd-Ionen RE^{3+} (ausgenommen Gd^{3+} für welches $\lambda = 0$ ist) in Einheiten von $\lambda({}^{2S_o+1}L_o) \equiv \lambda(S_o, L_o)$ aufzeigen, während in der Tabelle 2 die Grundzustände aller RE^{3+} zu finden sind.

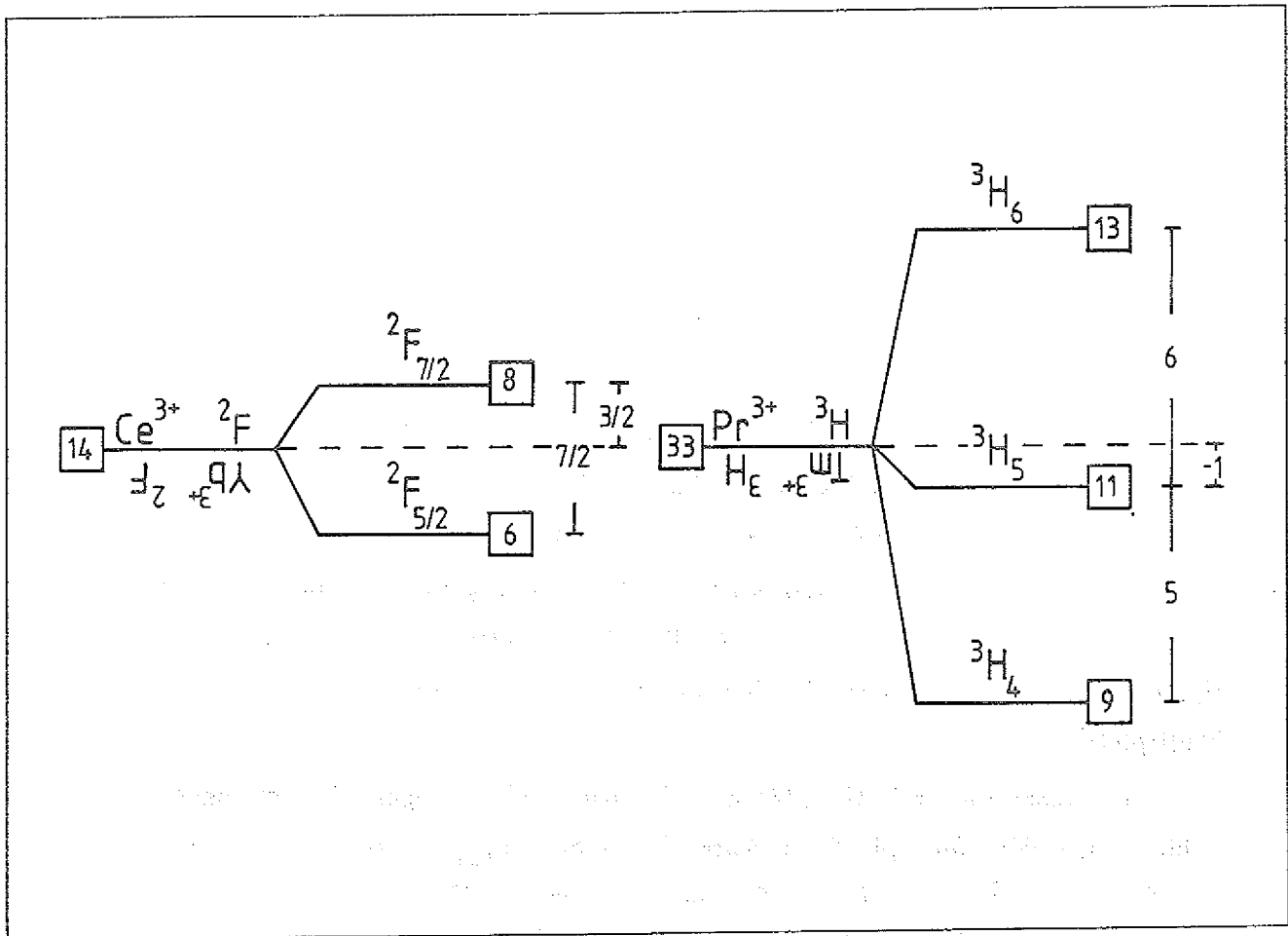


Bild 1: Die Spin-Bahn-Aufspaltung $[\mathcal{E}_{2S_o+1L_o,J} - \mathcal{E}_{2S_o+1L_o}]/\lambda(^{2S_o+1}L_o)$ des Atomgrundzustandes $^{2S_o+1}L_o$ für die Seltenen-Erd-Ionen $Ce^{3+}, Pr^{3+}, Yb^{3+}$ und Tm^{3+} . Yb^{3+} und Tm^{3+} haben nach obiger Argumentation verkehrte Multipletts. Für sie ist daher dieses Blatt auf den Kopf zu stellen. (Die Beschriftung deutet dies an).

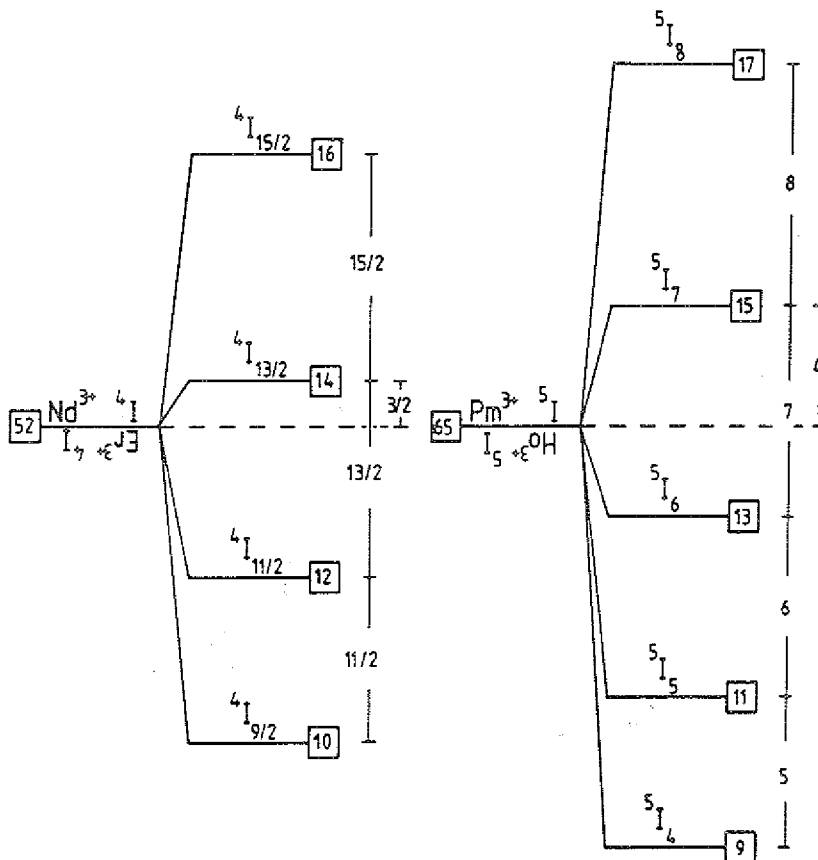


Bild 2: Die Spin-Bahn-Aufspaltung $[\mathcal{E}_{2S_0+1L_0J} - \mathcal{E}_{2S_0+1L_0}]/\lambda(^{2S_0+1}L_0)$ des Atomgrundzustandes $^{2S_0+1}L_0$ für die Seltenen-Erd-Ionen Nd^{3+} , Pm^{3+} , Er^{3+} und Ho^{3+} . Er^{3+} und Ho^{3+} haben nach obiger Argumentation verkehrte Multipletts. Für sie ist daher dieses Blatt auf den Kopf zu stellen. (Die Beschriftung deutet dies an).

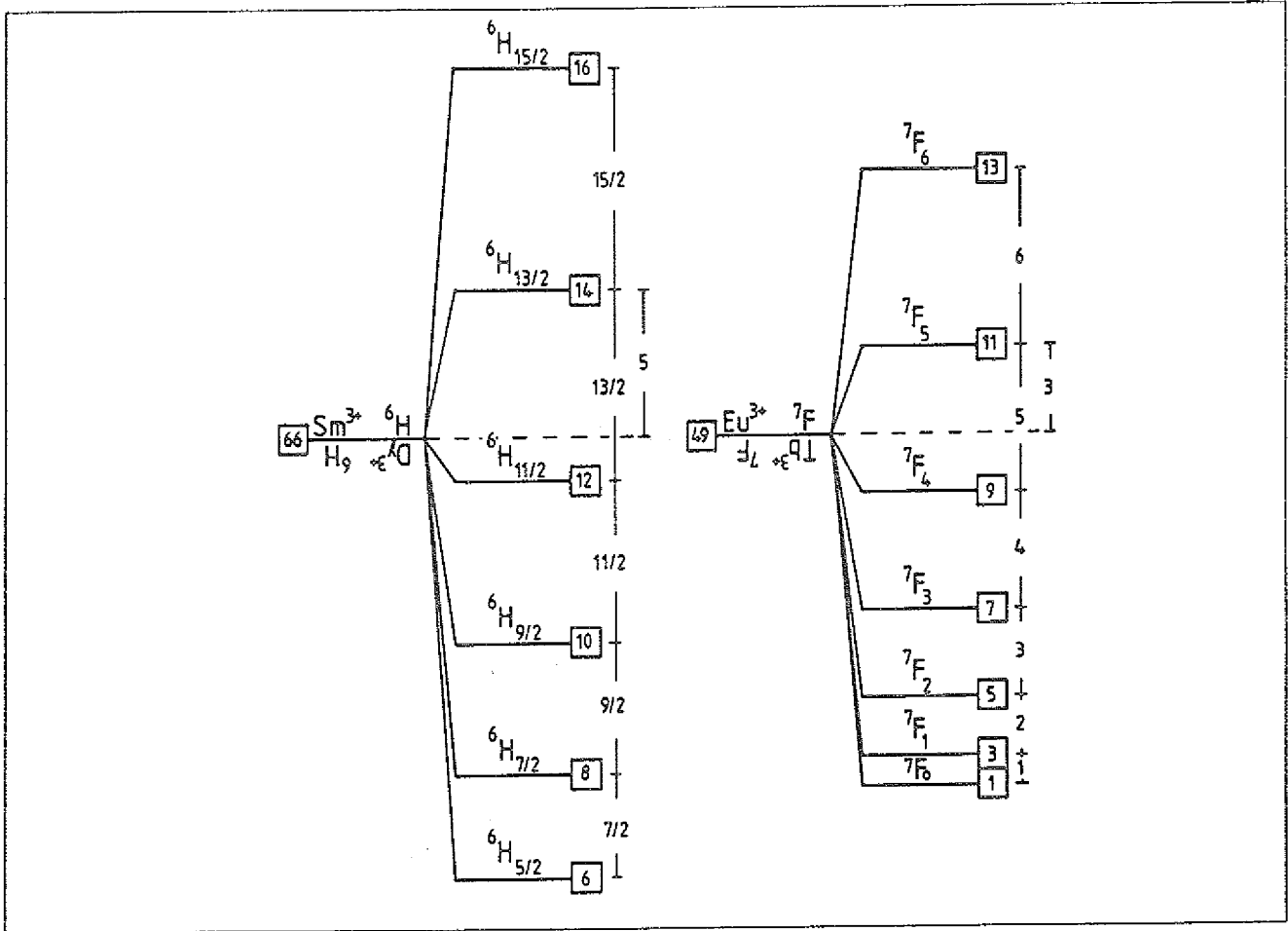


Bild 3: Die Spin-Bahn-Aufspaltung $[\mathcal{E}_{2S_0+1L_0J} - \mathcal{E}_{2S_0+1L_0}]/\lambda(2S_0+1L_0)$ des Atomgrundzustandes $2S_0+1L_0$ für die Seltenen-Erd-Ionen Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} und Tb^{3+} . Dy^{3+} und Tb^{3+} haben nach obiger Argumentation verkehrte Multipletts. Für sie ist daher dieses Blatt auf den Kopf zu stellen. (Die Beschriftung deutet dies an).

2.2. IRREDUZIBLE TENSOROPERATOREN UND MATRIXELEMENTE

In den Jahren von 1942 bis 1949 veröffentlichte **Racah** vier Artikel [10, 11, 12, 13] im *Physical Review* unter dem allgemeinen Titel *Theory of Complex Spectra*. Bis zum Erscheinen dieser Artikel bestand die Standardmethode zur Berechnung von Elektronentermen in komplexen Atomen in dem Befolgen einer Reihe, im Jahre 1929 von **Slater** [14] formulierten Regeln. Um diese Regeln theoretisch zu begründen, führte **Racah**, im zweiten der vier Artikel, den Begriff des *Tensoroperators* ein. Im vierten Artikel wendete er die *Theorie der kontinuierlichen Gruppen* auf diese Operatoren an und gelangte so zur einer Klassifizierung von $4f^n$ -Elektronentermen. Die Tensoroperatoren deutete er dazu als infinitesimale erzeugende Operatoren der Gruppen U_7 , R_7 und G_2 , und führte ihre irreduziblen Darstellungen zur Klassifikation der Zustände $|4f^n \gamma(SL)JM\rangle$ ein. Das Symbol γ steht also für die irreduziblen Darstellungen der Gruppen U_7 , R_7 und G_2 . Eine gute und moderne Einführung findet man im **Judd** [3].

2.2.1. DIE DREHIMPULSDARSTELLUNG

Sei $\underline{J}$ der Gesamtdrehimpuls eines betrachteten Systems und bleibe dieser zeitlich konstant (z.B.: der Gesamtdrehimpuls des $4f^n$ -Elektronensystems eines freien Seltenen-Erd-Ions RE^{3+}). Der zum Gesamtdrehimpuls $\underline{J}$, nach dem *Ehrenfest'schen Theorem* [4], zugeordnete Vektoroperator $\hat{\underline{J}}^{[1]}$ ist dann hermitisch^[2] und im Laborsystem^[3] genügen die Komponenten den Vertauschungsrelationen

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i \hat{J}_z \quad \text{und zyklisch.} \quad (2.38)$$

Die Drehimpulskomponenten vertauschen nicht, und es gibt somit keine Darstellung des Vektoroperators $\hat{\underline{J}}$, welche in *allen* Drehimpulskomponenten simultan diagonal ist. Andererseits vertauscht der skalare Operator $\hat{\underline{J}}^2$

$$\hat{\underline{J}}^2 := \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \quad (2.39)$$

[1] in Einheiten von $\hbar$

[2] besitzt also in irgendeiner Darstellung reelle Eigenwerte

[3] Alle Aussagen gelten auch für ein körperfestes System, wenn x , y und z durch die körperfesten Achsen a , b und c ersetzt werden

mit allen Drehimpulskomponenten, so daß sowohl $|\hat{\mathbf{J}}^2 \hat{\mathbf{J}}_x\rangle$, $|\hat{\mathbf{J}}^2 \hat{\mathbf{J}}_y\rangle$ als auch $|\hat{\mathbf{J}}^2 \hat{\mathbf{J}}_z\rangle$ mögliche Darstellungen von $\hat{\mathbf{J}}$ sind. Der Drehimpulsoperator $\hat{\mathbf{J}}$ ist wegen Gl. (39) nur in einer der drei Darstellungen diagonal und traditionell wird die z -Achse als Quantisierungsachse genommen; man wählt daher die Darstellung $|\hat{\mathbf{J}}^2 \hat{\mathbf{J}}_z\rangle$ für $\hat{\mathbf{J}}$. Mittels der hermiteschen Drehimpulskomponenten $\hat{\mathbf{J}}_x$ und $\hat{\mathbf{J}}_y$ werden die nicht-hermiteschen sogenannten *Leiteroperatoren* $\hat{\mathbf{J}}_{\pm} := \hat{\mathbf{J}}_x \pm i\hat{\mathbf{J}}_y$ eingeführt. Die Kommutatorrelationen Gl. (38) schreiben sich dann zu

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{J}}_z] = [\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{J}}_{\pm}] = 0, \quad (2.40)$$

$$[\hat{\mathbf{J}}_z, \hat{\mathbf{J}}_{\pm}] = \pm \hat{\mathbf{J}}_{\pm}, \quad [\hat{\mathbf{J}}_+, \hat{\mathbf{J}}_-] = 2 \hat{\mathbf{J}}_z. \quad (2.41)$$

Aus diesen Vertauschungsgesetzen ergeben sich die Eigenwerte von $\hat{\mathbf{J}}^2$ und $\hat{\mathbf{J}}_z$ -- in der Darstellung $|\hat{\mathbf{J}}^2 \hat{\mathbf{J}}_z\rangle$ für $\hat{\mathbf{J}}$ -- zu $j(j+1)$ und m , wobei $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots$ und $m = j, j-1, \dots, -j$ ist. Die Darstellung $|\hat{\mathbf{J}}^2 \hat{\mathbf{J}}_z\rangle$ heißt *Drehimpulsdarstellung*, und man schreibt sie zu $\{|j(j+1), m\rangle\}_{jm} \equiv \{|jm\rangle\}_{jm}$. Nach Kapitel 2.1 identifizieren wir $|jm\rangle$ mit Y_{jm} . Bei vorgegebenen, konstantem j bilden die $2j+1$ -Zustände $\{|jm\rangle\}_m$ eine Basis für eine irreduzible Darstellung $\mathcal{D}_j$ des Drehimpulsoperators $\hat{\mathbf{J}}$. Während $\hat{\mathbf{J}}^2$ und $\hat{\mathbf{J}}_z$ in der Drehimpulsdarstellung diagonal sind

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{J}}^2 |jm\rangle &= j(j+1) |jm\rangle \\ \hat{\mathbf{J}}_z |jm\rangle &= m |jm\rangle, \end{aligned} \quad (2.42)$$

vermitteln die Leiteroperatoren $\hat{\mathbf{J}}_{\pm}$ zwischen den Zuständen mit gleichem j und verschiedenen m

$$\hat{\mathbf{J}}_{\pm} |jm\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle \quad (2.43)$$

und daraus folgend

$$\hat{\mathbf{J}}_{\pm}^n |jm\rangle = \sqrt{\frac{(j \mp m)! (j \pm m + n)!}{(j \pm m)! (j \mp m - n)!}} |j, m \pm n\rangle \quad , \text{ falls } n \geq 0. \quad (2.44)$$

Die Phasenunterschiede von Zuständen mit gleichem j und verschiedenem m wurden dabei, einer Konvention von Condon & Shortley [15] folgend, zu +1 angenommen. Außerdem werden die Phasen der $\{|jm\rangle\}_{jm}$ Zustände auf ein geeignetes Verhalten bzgl. der Zeitumkehr^[4] abgestimmt

$$\hat{\tau} |jm\rangle := |\bar{j} \bar{m}\rangle := |jm\rangle^* \equiv (-1)^{j+m} |j, -m\rangle \quad (2.45)$$

[4] $\hat{\tau}$:= Zeitumkehroperator

damit insbesondere alle dreh- und zeitumkehrinvarianten Operatoren reelle Matrixelemente haben. Gl. (45) ist auch der Grund für das *Kramers-Theorem* : „Systeme mit ungerader Fermionenzahl sind, bei zeitumkehrinvarianten Hamiltonoperator, zweifach entartet.“

Denn nach Gl. (45) folgt

$$\hat{\tau}^2 |j\ m\rangle = (-1)^{2j} |j\ m\rangle . \quad (2.46)$$

Betrachte nun

$$\langle jm|\overline{j\ m}\rangle = \langle \overline{j\ m}|\overline{j\ m}\rangle = (-1)^{2j} \langle jm|\overline{j\ m}\rangle \quad (2.47)$$

wegen Gl. (47) dann

$$(1 - (-1)^{2j}) \langle jm|j, -m\rangle = 0 , \quad (2.48)$$

so daß die Zustände $|j\ m\rangle$ und $|j, -m\rangle$ im Falle ungerader Fermionenzahl zueinander orthogonal sind. Insbesondere heißen die Seltenen-Erd-Ionen RE^{3+} mit ungerader Anzahl von $4f$ -Elektronen *Kramers-Ionen* (also z.B.: Ce^{3+} , Nd^{3+} , ...) und ihre Zustände sind dann in statischen, elektrischen Feldern^{[5][6]} mindestens zweifach entartet.

2.2.2. KOPPLUNG VON DREHIMPULSEN : CLEBSCH-GORDAN-KOEFFIZIENTEN UND $3j$ -SYMBOLE

Die Kopplung *zweier* Drehimpulse ist uns schon im Kapitel 2.1 begegnet, als wir den Bahndrehimpuls $\underline{L}$ und den Spin $\underline{S}$ eines freien Atoms zum Gesamtdrehimpuls $\underline{J}$ gekoppelt haben. Hier soll nun die Kopplung von N unabhängigen Drehimpulsen $\underline{J}_i$ zum Gesamtdrehimpuls $\underline{J}$

$$\underline{J} := \underline{J}_1 + \dots + \underline{J}_N \quad (2.49)$$

[5] Gerade hier findet das Kramers-Theorem seine Anwendung

[6] Beispiele solcher Felder sind die *Kristallfelder* (siehe Kapitel 2.3), bei denen die Zustände dann Linearkombinationen der Spin-Bahn-Zustände $|J\ M\rangle$ sind

kurz skizziert werden. Da die Einzeldrehimpulse $\mathcal{J}_n$ und $\mathcal{J}_{n'}$ voneinander unabhängig sein sollen und damit deren Operatoren $\hat{\mathcal{J}}_n$ und $\hat{\mathcal{J}}_{n'}$ untereinander vertauschen, gelten für jeden der Drehimpulsoperatoren $\hat{\mathcal{J}}, \hat{\mathcal{J}}_1, \dots, \hat{\mathcal{J}}_N$ jeweils die Kommutatorrelationen aus dem Kapitel 2.1. Wir haben also für jeden Drehimpulsoperator $\hat{\mathcal{J}}_n$ die Drehimpulsdarstellung $\{|j_n m_n\rangle\}_{j_n m_n}$. Die Produktabbildung

$$\begin{aligned} & \{|j_1 m_1 \dots j_N m_N\rangle\}_{(j_1 m_1), \dots, (j_N m_N)} \\ & := \{|j_1 m_1\rangle \dots |j_N m_N\rangle\}_{(j_1 m_1), \dots, (j_N m_N)}, \end{aligned} \quad (2.50)$$

ist dann eine Darstellung von $\hat{\mathcal{J}}$, und man nennt sie die *ungekoppelte* Darstellung von $\hat{\mathcal{J}}$. Leider bleiben i. a. die Einzeldrehimpulse nicht konstant, so daß die ungekoppelte Darstellung von $\hat{\mathcal{J}}$ nicht sehr praktisch ist. Sie hat auch einen entscheidenden Nachteil: Nehmen wir dazu an, $\mathcal{J}$ bleibe zeitlich konstant. In diesem Falle ist die ungekoppelte Darstellung von $\hat{\mathcal{J}}$ sicherlich eine ungünstige Darstellung, da sie die Konstanz von $\mathcal{J}$ überhaupt nicht beachtet. Vielmehr hätte man gern eine solche Darstellung von $\hat{\mathcal{J}}$, die dieser Konstanz Rechnung trägt, also $\hat{\mathcal{J}}$ explizit enthält. Bevor wir solche Darstellungen von $\hat{\mathcal{J}}$ angeben, beachten wir, daß noch weitere Vertauschungsgesetze gelten. Diese vermitteln zwischen dem Gesamtdrehimpulsoperator $\hat{\mathcal{J}}$ und einem Einzeldrehimpulsoperator $\hat{\mathcal{J}}_n$:

$$[\hat{\mathcal{J}}_x, \hat{\mathcal{J}}_{nz}] = 0, \quad [\hat{\mathcal{J}}_x, \hat{\mathcal{J}}_{ny}] = -[\hat{\mathcal{J}}_y, \hat{\mathcal{J}}_{nx}] = i \hat{\mathcal{J}}_{nz} \quad \text{und zyklisch.} \quad (2.51)$$

Suchen wir nun solche Darstellungen von $\hat{\mathcal{J}}$, welche auch $\hat{\mathcal{J}}$ enthalten! Einen ersten Hinweis erhalten wir aus der Gleichung

$$[\hat{\mathcal{J}}^2, \hat{\mathcal{J}}_{nz}] = \sum_{n' \neq n} \hat{\mathcal{J}}_{n'+} \hat{\mathcal{J}}_{n-} - \hat{\mathcal{J}}_{n'-} \hat{\mathcal{J}}_{n+}. \quad (2.52)$$

D.h.: Wenn nun der Operator $\hat{\mathcal{J}}^2$ in einer Darstellung diagonal ist, dann können es die N Operatoren $\hat{\mathcal{J}}_{nz}$ nicht mehr sein. Zum Glück vertauscht aber weiterhin $\hat{\mathcal{J}}^2$ mit den N Operatoren $\hat{\mathcal{J}}_n^2$, welche von der ungekoppelten Darstellung her bekannt sind. Außerdem finden wir, daß diese $N+1$ Operatoren noch mit $\hat{\mathcal{J}}_z$ vertauschen. Wir sammeln nun unsere Ergebnisse und finden: Während die ungekoppelte Darstellung von $\hat{\mathcal{J}}$

$$\{|j_1 m_1 \dots j_N m_N\rangle\}_{(j_1 m_1), \dots, (j_N m_N)}$$

a priori $2N$ Quantenzahlen enthält, enthält eine *gekoppelte* Darstellung

$$|(j_1 j_2 \dots j_N \dots) j m \rangle \quad (2.53)$$

deren nur $N+2$ ^[7]. Wir brauchen also im Falle $N > 2$ für die gekoppelte Darstellung $N-2$ zusätzliche Quantenzahlen, deren Operatoren mit den $N+2$ Operatoren $\hat{\mathcal{J}}^2, \hat{\mathcal{J}}_z, \hat{\mathcal{J}}_1^2, \dots, \hat{\mathcal{J}}_N^2$ vertauschen. Kandidaten sind die Drehimpulsoperatoren $\hat{\mathcal{J}}_{nn'}^2 = (\hat{\mathcal{J}}_n + \hat{\mathcal{J}}_{n'})^2$ ($n \neq n'$) mit den Quantenzahlen $j_{nn'}$.

Beispiel : Im Falle $N = 3$ erhalten wir somit drei mögliche Darstellungen für $\hat{\mathcal{J}}$, in denen die Einzeldrehimpulse $\mathcal{J}_1, \mathcal{J}_2$, und $\mathcal{J}_3$, zum Gesamtdrehimpuls $\mathcal{J}$ gekoppelt werden :

$$|((j_1 j_2) j_{12} j_3) j m \rangle, |(j_1 (j_2 j_3) j_{23}) j m \rangle \text{ und } |(j_2 (j_3 j_1) j_{31}) j m \rangle. \quad (2.54)$$

Betrachte zuerst die Transformation der ungekoppelten Darstellung *zweier* unabhängiger Drehimpulse $\mathcal{J}_1$ und $\mathcal{J}_2$ in die zu $\mathcal{J}$ gekoppelte. Hier brauchen wir keine zusätzliche Quantenzahl $j_{nn'}$ ^[8]. Wie hängt nun die ungekoppelte Darstellung mit der gekoppelten Darstellung von $\hat{\mathcal{J}}$ zusammen ? Dazu betrachten wir den *Basiswechsel* :

$$|(j_1 j_2) j m \rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | (j_1 j_2) j m \rangle. \quad (2.55)$$

Der Entwicklungskoeffizient^[9] $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | (j_1 j_2) j m \rangle$ heißt *Clebsch-Gordan-Koeffizient (CGK)*, welcher per Phasenkonvention reell ist. Er verschwindet genau dann nicht, wenn

$$m = m_1 + m_2 \text{ und wenn } j \text{ der Dreiecksungleichung } j_1 + j_2 \geq j \geq |j_1 - j_2| \quad (2.56)$$

genügt. Neben diesen Auswahlregeln spielt die Symmetrie der CGK eine wichtige Rolle :

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | (j_1 j_2) j m \rangle = \langle j_2 - m_2 j_1 - m_1 | (j_2 j_1) j - m \rangle \quad (2.57)$$

[7] alle Wellenfunktionen $\{|j_1 m_1 \dots j_N m_N \rangle\}$ und $\{|(j_1 j_2 \dots j_N \dots) j m \rangle\}$ seien im weiteren orthonormiert

[8] j_{12} ist ja gerade j !

[9] auch Kopplungskonstante genannt

und

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | (j_1 j_2) j m \rangle = (-1)^{j_1 + j_2 + j} \langle j_2 m_2 j_1 m_1 | (j_2 j_1) j m \rangle . \quad (2.58)$$

Aus Gl. (58) folgt die bemerkenswerte Gleichung

$$| (j_1 j_2) j m \rangle = (-1)^{j_1 + j_2 + j} | (j_2 j_1) j m \rangle . \quad (2.59)$$

Da nun die Transformation von der ungekoppelten auf die gekoppelte Darstellung eine unitäre sein muß, hat die inverse Transformation den gleichen CGK^[10]:

$$\langle (j_1 j_2) j m | j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle = \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | (j_1 j_2) j m \rangle . \quad (2.60)$$

Zurück zum Fall $N = 3$: Durch eine weitere Phasenkonvention kann die Kopplung dreier Drehimpulse, und damit beliebig vieler, auf die Kopplung zweier Drehimpulse zurückgeführt werden. Dazu untersuchen wir, wie der gekoppelte Zustand $| ((j_1 j_2) j_{12} j_3) j m \rangle$ aus dem ungekoppelten Zustand $| j_1 m_1 j_2 m_2 j_3 m_3 \rangle$ entsteht. Wir koppeln zuerst die Drehimpulse $\mathcal{J}_1$ und $\mathcal{J}_2$ zu $\mathcal{J}_{12} := \mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2$

$$| (j_1 j_2) j_{12} m_{12} \rangle = \sum_{m_1, m_2} | j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | (j_1 j_2) j_{12} m_{12} \rangle \quad (2.61)$$

und dann $\mathcal{J}_{12}$ und $\mathcal{J}_3$ zu $\mathcal{J}$

$$\begin{aligned} & | ((j_1 j_2) j_{12} j_3) j m \rangle = \\ & \sum_{m_{12}, m_3} | (j_1 j_2) j_{12} m_{12} \rangle \cdot | j_3 m_3 \rangle \langle (j_1 j_2) j_{12} m_{12} j_3 m_3 | ((j_1 j_2) j_{12} j_3) j m \rangle . \end{aligned} \quad (2.62)$$

Durch die Phasenkonvention

$$\langle (j_1 j_2) j_{12} m_{12} j_3 m_3 | ((j_1 j_2) j_{12} j_3) j m \rangle := \langle j_{12} m_{12} j_3 m_3 | (j_{12} j_3) j m \rangle \quad (2.63)$$

ist der Entwicklungskoeffizient in Gl. (62) wieder ein CGK.

Dadurch, daß wir nun die Drehimpulse $\mathcal{J}_1$, $\mathcal{J}_2$ und $\mathcal{J}_3 := -\mathcal{J}$ zu *Null* koppeln, d.h. $\mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 + \mathcal{J}_3 = \mathbf{0}$, werden die Symmetrierelationen der CGK symmetrischer.

[10] Sei A die Transformationsmatrix von der ungekoppelten auf die gekoppelte Darstellung. Aus $A^+ = A^{-1}$ und A reell, folgt dann das Gewünschte

Die Entwicklungskoeffizienten, welche nun zwischen der ungekoppelten und der zu $|((j_1 j_2) j_3 j_3) 00\rangle$ gekoppelten Darstellung vermitteln, heißen *3j-Symbole* und hängen über

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} := \frac{(-1)^{j_1+j_2-m_3}}{\sqrt{2j_3+1}} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | (j_1 j_2) j_3 - m_3 \rangle \quad (2.64)$$

mit dem CGK zusammen, welcher die Drehimpulse $\underline{J}_1$ und $\underline{J}_2$ zu $\underline{J} = -\underline{J}_3$ koppelt.

Als Auswahlregeln haben wir nun $m_1 + m_2 + m_3 = 0$ und

$$j_1 + j_2 \geq j_3 \geq |j_1 - j_2| \quad \text{zyklisch.} \quad (2.65)$$

was man auch gern zu

$$\delta(j_1 j_2 j_3) := \begin{cases} 1, & \text{falls } j_1, j_2 \text{ und } j_3 \text{ die Dreiecksungleichung zyklisch erfüllen} \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.66)$$

zusammenfaßt.

Beim 3j-Symbol dürfen die Spalten zyklisch vertauscht werden, ohne daß sich dessen Wert ändert. Werden dagegen die Spalten antizyklisch vertauscht, oder alle Projektionen m an Null gespiegelt, dann kommt der Vorzeichenfaktor $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$ hinzu.

2.2.3. UMKOPPLUNG DREIER DREHIMPULSE : 6j-SYMBOL

Die unterschiedlich gekoppelten Darstellungen unter Gl. (54) gehen jeweils durch eine unitäre Transformation, den sogenannten *Umkopplungen*, auseinander hervor :

$$|(j_1(j_2 j_3) j_{23}) j m\rangle = \sum_{j_{12}} |((j_1 j_2) j_{12} j_3) j m\rangle \langle ((j_1 j_2) j_{12} j_3) j m | (j_1(j_2 j_3) j_{23}) j m \rangle \quad (2.67)$$

der Entwicklungskoeffizient in Gl. (67) hängt aber nun gar nicht von m ab^[11] und als 6j-Symbol definiert man :

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{matrix} \right\} := \frac{(-1)^{j_1+j_2+j_3+j}}{\sqrt{2j_{12}+1}\sqrt{2j_{23}+1}} \langle ((j_1 j_2) j_{12} j_3) j | (j_1(j_2 j_3) j_{23}) j \rangle \quad (2.68)$$

[11] Wende auf Gl. (67) den Leiteroperator $\hat{J}_\pm$ an, aus der Orthonormiertheit der Zustände folgt dann die Behauptung

6j-Symbole können aus den 3j-Symbolen berechnet werden, sie sind deshalb reell und genügen den Auswahlregeln :

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{matrix} \right\} \sim \delta(j_1 j_2 j_{12}) \delta(j_1 j j_{23}) \delta(j_3 j j_{12}) \delta(j_3 j_2 j_{23}) . \quad (2.69)$$

Symmetrien des 6j-Symbols : Unter der Vertauschung zweier Spalten (zyklisch oder antizyklisch), oder dem Vertauschen zweier Elemente der oberen Zeile gegen zwei Elemente der unteren Zeile, bleibt das 6j-Symbol invariant.

2.2.4. „QUANTISIERTE KUGELFLÄCHENFUNKTIONEN“ SIND TENSOROPERATOREN

In vielen physikalischen Problemen tauchen in der Hamiltonfunktion, welche die Bewegung eines betrachteten Systems beschreibt, die Kugelflächenfunktionen C_{kq} auf. Ein Beispiel finden wir in der, im Kapitel 2.3 behandelten, Kristallfeldtheorie. Hier koppeln z.B. die 4f-Elektronen mittels ihres winkelabhängigen Teils ihrer Wellenfunktion, also den Kugelflächenfunktionen C_{kq} , an die Multipole Q_{kq} des Kristallfeldes. Quantisieren wir nun eine solche Hamiltonfunktion nach dem Ehrenfest'schen Theorem, dann werden aus den Kugelflächenfunktionen C_{kq} die $2k+1$ Komponenten $\hat{C}_{kq}$ des irreduziblen^[12] Tensoroperators $\hat{C}_k$ k-ter Stufe. Die Tensorkomponenten $\hat{C}_{kq}$ genügen dabei per Definition den Vertauschungsrelationen :

$$\begin{aligned} [\hat{J}_z, \hat{C}_{kq}] &= q\hat{C}_{kq} \\ [\hat{J}_{\pm}, \hat{C}_{kq}] &= \sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)} \hat{C}_{k,q \pm 1} , \end{aligned} \quad (2.70)$$

Wobei $\hat{J}$ der Gesamtdrehimpulsoperator des betrachteten Systems ist. Die Tensoroperatoren wirken also mit $\hat{J}$ auf Drehimpulseigenzustände der Form $|\gamma JM\rangle$.

Es soll nun erwähnt werden, warum die $2k+1$ Komponenten $\hat{C}_{kq}$ von $\hat{C}_k$ gerade diese Kommutatorrelationen (KR) erfüllen und nicht irgendwelche anderen. Dazu zurück zu unserem eigentlichen Anliegen : dem Berechnen der Matrixelemente $\langle \gamma JM | \hat{C}_{kq} | \gamma' J' M' \rangle$. Die Berechnung solcher Matrixelemente könnte nun

[12] irreduzibel deshalb, weil die nachfolgenden Kommutatorrelationen (KR) für die Tensorkomponenten auf den rechten Seiten der KR, keine Tensorkomponenten mit unterschiedlichen q vermischen

wesentlich vereinfacht werden, falls wir auf solche Matricelemente das *Wigner-Eckart-Theorem* [3] (*WET*) anwenden dürften. Das Matricelement könnte dann zu

$$\langle \gamma J M | \hat{C}_{kq} | \gamma' J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle \gamma J || \hat{C}_k || \gamma' J' \rangle \quad (2.71)$$

geschrieben werden. Alle Projektionen M , M' und q sind nun im $3j$ -Symbol enthalten, während das sogenannte *reduzierte* Matricelement $\langle \gamma J || \hat{C}_k || \gamma' J' \rangle$ davon unabhängig ist. Prüfen wir nun die Voraussetzungen, wann wir das WET auf Matricelemente der Form $\langle \gamma J M | \hat{C}_{kq} | \gamma' J' M' \rangle$ überhaupt anwenden dürfen, so ist die wichtigste Forderung des Theorems, daß sich die Operatoren $\hat{C}_{kq}$ unter den Drehungen $e^{-i\omega \cdot \hat{J}}$ [13] genauso verhalten müssen, wie es die Eigenfunktionen $|\gamma J M \rangle = C_{JM}$ im Matricelement tun. Das Verhalten der C_{JM} unter den Drehungen $e^{-i\omega \cdot \hat{J}}$ wird aber nun vollständig durch die Kommutatorrelationen

$$[\hat{J}_z, C_{kq}] = q C_{kq}$$

$$[\hat{J}_{\pm}, C_{kq}] = \sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)} C_{k, q \pm 1}, \quad (2.72)$$

bestimmt. Um Gl. (72) zu beweisen, transformieren wir den Drehimpulsoperator $\hat{J}$ in die *Ortsdarstellung* :

$$\hat{J}_z = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad \hat{J}_{\pm} = e^{\pm i\phi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right). \quad (2.73)$$

Aus den Auswahlregeln des $3j$ -Symbols folgen erste Auswahlregeln für das Matricelement $\langle \gamma J M | \hat{C}_{kq} | \gamma' J' M' \rangle$:

- (1) : $M = M' + q$
- (2) : $J' + J \geq k \geq |J' - J|$.

[13] während der Drehoperator $e^{-i\omega \cdot \hat{L}}$ am betrachteten System eine *räumliche* Drehung ausübt, so bewirkt der Drehoperator $e^{-i\omega \cdot \hat{S}}$ eine Drehung an den, dem System innewohnenden, *inneren* (Spin)-Koordinaten. Wegen $[\hat{L}, \hat{S}] = 0$, dreht somit der Drehoperator $e^{-i\omega \cdot \hat{S}} \cdot e^{-i\omega \cdot \hat{L}} = e^{-i\omega \cdot \hat{J}}$ das ganze System.

Ist $J = J'$ dann gilt offenbar wegen der Eigenschaft (1) : $\hat{C}_{k,\pm|q|} \sim \hat{J}_{\pm}^{|q|}$, und damit ist dann $\hat{C}_{kq}$ ein *Leiteroperator*.

Wegen der zweiten Eigenschaft (2) gibt es, bei vorgegebenen J und J' , nur *endlich* viele k 's für welche das Matrixelement nicht verschwindet.

Es ist nun eine der großen Leistungen von Racah [11], erkannt zu haben, daß es richtig ist, den Tensoroperator $\hat{C}_k$ durch Gl. (70) zu *definieren*^[14]. Wenden wir nun die *Theorie der kontinuierlichen Gruppen* [3] auf die so definierten Operatoren an, dann gelingt es, die reduzierten Matrixelemente unter Gl. (70) auszurechnen, und damit die Matrixelemente von $\hat{C}_k$ in der Drehimpulsdarstellung $|\gamma JM\rangle$ ^[15]. Die eigentliche Rechtfertigung der obigen Vorgehensweise liegt aber im Vergleich mit dem Experiment: Der mit diesen Matrixelementen diagonalisierte Hamiltonoperator, welcher die (quantenmechanische) Bewegung eines betrachteten Systems beschreibt, liefert Energieeigenwerte, die mit dem Experiment übereinstimmen.

Nun noch eine Bemerkung zur Eindeutigkeit der Definition von Tensoroperatoren durch Gl. (70).

Seien $\hat{C}_k$ und $\hat{D}_k$ zwei Tensoroperatoren k -ter Stufe, welche auf Zustände der Form $|\gamma JM\rangle$ operieren.

Behauptung : Dann existieren zwei Zahlen λ_C und λ_D , so daß für die Tensorkomponenten gilt

$$\lambda_D \hat{C}_{kq} = \lambda_C \hat{D}_{kq} .$$

Zwei Tensoroperatoren k -ter Stufe sind somit linear abhängig.

Beweis : Der Beweis ist einfach. Wende auf beide Matrixelemente $\langle \gamma JM | \hat{C}_{kq} | \gamma' J' M' \rangle$ und $\langle \gamma JM | \hat{D}_{kq} | \gamma' J' M' \rangle$ das Wigner-Eckart-Theorem an und definiere

$$\lambda_C := \langle \gamma J || \hat{C}_k || \gamma' J' \rangle \quad \text{und} \quad \lambda_D := \langle \gamma J || \hat{D}_k || \gamma' J' \rangle .$$

[14] Dieser Definition äquivalent ist die Forderung, daß für jeden der $2k+1$ Komponenten $\hat{C}_{kq}$ von $\hat{C}_k$ das WET gilt

[15] man ist also in der Lage den Tensoroperator $\hat{C}_k$, und damit auch Linearkombinationen von Tensoroperatoren, zu diagonalisieren

2.3. KRISTALLFELDTHEORIE

2.3.1. DIE KRISTALLFELD-HAMILTONFUNKTION $H_{CF,4f^n}$

In den hier untersuchten halbmimetallischen Verbindungen REP_5 sind die Seltenen-Erden dreiwertig, das Seltenen-Erd-Atom RE gibt also nach Kapitel 2.1 zwei $6s$ -Elektronen und ein $4f$ -Elektron ($5d$ -Elektron bei Ce und Gd) an die Umgebung ab. Die im RE -Atom inneren $4f^n$ -Elektronenbahnen werden im Seltenen-Erd-Ion RE^{3+} immer noch durch die $5s$ - und $5p$ -Schale abgeschirmt und da die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\frac{R_{4f}^2(r)}{r^2}$ eines $4f$ -Elektrons auch im Kristall rasch gegen Null geht (sie ist etwa 5% im Abstand von zwei Bohrschen Radien vom Kern), besteht praktisch kein „Wellenfunktionenüberlapp“ zweier, im Kristall benachbarter, $4f^n$ -Elektronensysteme. Sitzen alle RE^{3+} auf kristallographisch äquivalenten Plätzen, so ist es demnach zulässig, irgendein RE^{3+} aus dem Kristallverband zu betrachten (das sogenannte *Einionen-* oder *Single Ion Modell*). Welchen Einfluß üben nun die umliegenden Ionen auf das $4f^n$ -Elektronensystem des so gewählten Seltenen-Erd-Ions RE^{3+} aus?

Jedes der n $4f$ -Elektronen, welche sich an den Orten r_i befinden mögen, hält sich, falls wir die Gitterschwingungen der umliegenden Ionen vernachlässigen^[16], in einem, eben durch diese Ionen erzeugtem, elektrostatischen Feld $-\frac{\partial}{\partial r_i}\Phi(r_i)$ (*Kristallfeld*) auf. Hierdurch hat das $4f^n$ -Elektronensystem, und damit das Seltenen-Erd-Ion RE^{3+} , die Möglichkeit seine Gesamtenergie $\mathcal{E}_{2S+1L_J}$ zu erniedrigen. Den Beitrag des Kristallfeldes (zum im Kapitel 2.1 behandelten Gesamthamiltonian) beschreibt die, später durchgeführte, Quantisierung der nachfolgenden Hamiltonfunktion^[17]

$$H_{CF,4f^n} = -|e| \sum_{i=1}^n \Phi(r_i) . \quad (2.74)$$

Das Kristallfeldpotential Φ selbst hängt nun über die 1. Maxwellgleichung

[16] und damit von Kopplungen der $4f$ -Elektronen an die Phononen des Kristalls absehen

[17] Die Kristallfeld-Hamiltonfunktion und damit der Kristallfeld-Hamiltonoperator gilt viel allgemeiner als hier dargestellt. Siehe Newman [16]

$$\Delta_i \Phi(r_i) = -4\pi \rho(r_i) \quad (2.75)$$

mit der es erzeugenden Ladungsdichte ρ zusammen. Die Ladungsdichte ρ des Kristalls setzt sich hauptsächlich aus den umliegenden Atomrümpfen zusammen, welche mit zunehmendem Abstand vom betrachteten $4f$ -Elektron, einen immer kleineren Einfluß auf dieses Elektron ausüben. Sei der Beitrag, den ein Ion am Ort $\underline{R}'$ zum Kristallfeldpotential Φ am Ort r_i leistet durch $\delta\Phi(\underline{R}', r_i)$ gegeben, dann lautet die Nebenbedingung zu Gl. (75) :

$$\forall \underline{R}' \quad \lim_{|\underline{R}'| \rightarrow \infty} \delta\Phi(\underline{R}', r_i) = 0 \quad \text{für } r_i \text{ fest.}$$

Nach Jackson [6] schreibt sich die Lösung von Gl. (75) unter dieser Nebenbedingung zu

$$\Phi(r_i) = \int \frac{\rho(\underline{R}')}{|\underline{r}_i - \underline{R}'|} d^3 \underline{R}' + \Phi_0, \quad (2.76)$$

welche leicht wegen

$$\Delta_i \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{R}'|} = -4\pi \delta(\underline{r}_i - \underline{R}') \quad (2.77)$$

zu verifizieren ist. Die Konstante Φ_0 bewirkt nach der Ausgangsgleichung Gl. (74) nur eine Umeichung der Energie $H_{CF,4f^n}$ und wird daher im weiteren weggelassen^[18]

In dem einfacheren *Punktladungsmodell* sind die Umgebungslionen Punktladungen q_α , welche dann an den Orten $\underline{R}_\alpha$ sitzen. Im Unterschied zum allgemeineren Modell unter Gl. (76), vernachlässigt man also die endliche Ausbreitung eines jeden Umgebungslions und wegen

$$\rho(\underline{R}') = \sum_{\alpha=1}^N q_\alpha \cdot \delta(\underline{R}' - \underline{R}_\alpha) \quad (2.78)$$

[18] Φ_0 ist nicht beobachtbar und hat keinen Einfluß auf $4f$ -Elektronenübergänge zwischen den Kristallfeldniveaus, welche in den später dargestellten *Neutronenstreuexperimenten* (Kapitel 4) beobachtet werden.

schreiben wir Gl. (76) gleich zu

$$\Phi(\underline{r}_i) = \sum_{\alpha=1}^N \frac{q_{\alpha}}{|\underline{r}_i - \underline{R}_{\alpha}|} . \quad (2.79)$$

Ob wir nun von der Gleichung Gl. (76) oder Gl. (79) ausgehen, so ist doch in beiden noch der Ort des 4f-Elektrons $\underline{r}_i$ in der Integration (Summe) enthalten, welchen wir aber explizit mit Hilfe des *Additionstheorems für Kugelflächenfunktionen*

$$\frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{R}'|} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r_i^k}{r'^{k+1}} Y_{kq}(\theta_i, \phi_i) Y_{kq}^*(\theta', \phi') \quad (2.80)$$

aus der Integration (Summe) herausziehen können. Die Lokalität des 4f-Elektrons am Aufion RE^{3+} hat zur Folge, daß stets

$$\forall \underline{R}' \forall i=1 \dots n \quad |\underline{r}_i| < |\underline{R}'| \quad (2.81)$$

ist. Führen wir außerdem die später nützlichen Kugelflächenfunktionen C_{kq} durch

$$C_{kq} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq} \quad (2.82)$$

ein und definieren wir die *Multiplole Q_{kq} des Kristallfeldpotentials Φ* durch

$$Q_{kq} := -|e| \int \frac{\rho(\underline{R}')}{(R')^{k+1}} C_{kq}^*(\theta', \phi') d^3 \underline{R}' \quad \text{mit} \quad Q_{k,-q} = (-1)^q Q_{kq}^* , \quad (2.83)$$

dann schreibt sich die Kristallfeld-Hamiltonfunktion $H_{CF,4f^n}$ zu

$$H_{CF,4f^n} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k Q_{kq} \sum_{i=1}^n r_i^k C_{kq}(\theta_i, \phi_i) . \quad (2.84)$$

Wegen $Q_{k,-q} = (-1)^q Q_{kq}^*$ und $C_{k,-q} = (-1)^q C_{kq}^*$ ist sie auch *reell* :

$$H_{CF,4f^n}^* = H_{CF,4f^n} . \quad (2.85)$$

2.3.2. DER KRISTALLFELD-HAMILTONOPERATOR $\hat{H}_{CF,4f^n}$

Die quantenmechanische Bewegung unseres $4f^n$ -Elektronensystems wird durch den Hamiltonoperator $\hat{H}_{CF,4f^n}$ beschrieben. Ihn erhalten wir aus der Hamiltonfunktion $H_{CF,4f^n}$ und dem Ehrenfest'schen Theorem : $\underline{r}$ und C_{kq} haben wir durch die Operatoren $\hat{r}$ und $\hat{C}_{kq}$ zu ersetzen. Aus Gl. (84) erhalten wir somit :

$$\hat{H}_{CF,4f^n} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k Q_{kq} \sum_{i=1}^n ||\hat{r}_i||^k \hat{C}_{kq}(i) , \quad (2.86)$$

wobei der Hamiltonoperator $\hat{H}_{CF,4f^n}$ nach Gl. (85) hermitisch^[19] ist :

$$\hat{H}_{CF,4f^n}^\dagger = \hat{H}_{CF,4f^n} . \quad (2.87)$$

Die „quantisierten Kugelflächenfunktionen“ $\hat{C}_{kq}(i)$ konnten dabei schon im Kapitel 2.2 als die $2k + 1$ Komponenten des Tensoroperators $\hat{C}_k(i)$ gedeutet werden.

Bevor wir näher auf die Tensorkomponenten $\hat{C}_{kq}(i)$ eingehen, wollen wir nun den Bezug zum Kapitel 2.1 geben : Während beim *freien* Seltenen-Erd-Ion RE^{3+} die Spin-Bahn-Zustände (nach Gln. (27, 35))^[20] :

$$|4f^n \Omega (SL)JM\rangle = \prod_{i=1}^n |\mathcal{R}_{4f}(i)\rangle = |4f^n \gamma (SL)JM\rangle . \quad (2.88)$$

die Elektronenterme $\mathcal{E}_{2S+1L_J}$ unseres $4f^n$ -Elektronensystems charakterisierten, so bewirken nun die, zum betrachteten Seltenen-Erd-Ion RE^{3+} umliegenden Ionen des Kristalls, eine weitere Aufspaltung der Spin-Bahn-Niveaus $\mathcal{E}_{2S+1L_J}$: die sogenannte *Kristallfeldaufspaltung* .

Wie bestimmen sich nun die *Kristallfeldzustände* $|\psi\rangle$ und die, später gemessenen, *Kristallfeld(energie)niveaus* $\mathcal{E}$?

Nach 1.Ordnung Störungstheorie [4] haben wir dazu die Matrix

$$\langle 4f^n \Omega (SL)JM | \hat{H}_{CF,4f^n} | 4f^n \Omega (SL)JM' \rangle \quad (2.89)$$

[19] Die Eigenwerte sind somit reell

[20] Mit $\langle \underline{r}_i | \mathcal{R}_{4f}(i) \rangle = \mathcal{R}_{4f}(\underline{r}_i) := \frac{R_{4f}(r_i)}{r_i}$ und $\langle \mathcal{R}_{4f}(i) | \mathcal{R}_{4f}(j) \rangle = \delta_{ij}$

zu diagonalisieren. Hieraus erhalten wir die gesuchten Kristallfeldniveaus $\mathcal{E}^{[21]}$, Kristallfeldzustände^[22] und zwei Quantenzahlen, sagen wir i und n_i . Die Zahl i nummeriert hierbei die energetisch verschiedenen Kristallfeldniveaus durch, während n_i die Entartung des i -ten Kristallfeldniveaus $\mathcal{E}_i$ angibt.

Ein Teil der Diagonalisierung kann wegen der Äquivalenz unser $4f$ -Elektronen sofort ausgeführt werden. Dazu wenden wir die Spin-Bahn-Zustände nach Gl. (88) auf den Hamiltonoperator unter Gl. (86) an. Der Hamiltonoperator vereinfacht sich nun zu

$$\hat{H}_{CF,4f^n} = \sum_{k=0}^{\infty} \langle r^k \rangle \sum_{q=-k}^k Q_{kq} \sum_{i=1}^n \hat{C}_{kq}(i), \quad (2.90)$$

während sich die Diagonalisierung unter Gl. (89) zu

$$\langle 4f^n \gamma (SL) JM | \hat{H}_{CF,4f^n} | 4f^n \gamma (SL) JM' \rangle \quad (2.91)$$

schreiben läßt. Die Ortsmomente $\langle r^k \rangle$ des $4f$ -Elektrons sind dabei durch

$$\begin{aligned} \langle r_i^k \rangle &:= \prod_{j=1}^n \prod_{j'=1}^n \langle R_{4f}(j) | |\hat{r}_i|^k | R_{4f}(j') \rangle \\ &= \langle R_{4f}(i) | |\hat{r}_i|^k | R_{4f}(i) \rangle \\ &= \int_0^{\infty} R_{4f}^2(r_i) r_i^k dr_i = \langle r^k \rangle \end{aligned} \quad (2.92)$$

gegeben. Bis 1979 war es Standard, für die Ortsmomente $\langle r^k \rangle$ ($k = 2, 4$ und 6) Werte zu nehmen, wie wir sie aus nichtrelativistischen Hartree-Fock Rechnungen erhalten (Freeman & Watson [17]). Seit 1979 sind genauere Werte zu den Ortsmomenten aus relativistischen Rechnungen zugänglich (Freeman & Desclaux [18]).

[21] wegen der im letzten Kapitel angewandten Energie-Eichung haben aber nur die Eigenwertdifferenzen $\mathcal{E} - \mathcal{E}'$ einen physikalischen Sinn, genauer: dem kleinsten Energieeigenwert $\mathcal{E}$ entspricht die Kristallfeldaufspaltung „Null“

[22] diese sind die Eigenvektoren des Eigenwertproblems unter Gl. (89) und daher offenbar Linearkombination der $\{|JM_J\rangle\}_{JM_J}$ -Zustände.

Der verbleibene Hamiltonoperator unter Gl. (90) wirkt jetzt nur noch auf den *winkelabhängigen* Teil der Gesamtwellenfunktion unseres $4f^n$ -Elektronensystems, welcher nach Gl. (88) gerade $|\gamma(LS)JM_J\rangle$ ist. Diesen Zustand $|\gamma(LS)JM_J\rangle$ wollen wir im weiteren, des einfacheren Sprachgebrauchs wegen, wieder die Gesamtwellenfunktion unseres $4f^n$ -Elektronensystems nennen.

Zur Erinnerung : Der Multiindex γ ^[23] wird nach Kapitel 2.1 durch die Kopplung der $4n$ -Einzeldrehimpulse (mit $l_i = l = 3$ und $s_i = s = \frac{1}{2}$) :

$$|lm_lsm_s\rangle^{(1)} \dots |lm_lsm_s\rangle^{(n)} \quad (2.93)$$

allein bestimmt.

Nun haben wir alle Voraussetzungen geschaffen, um die Wirkungsweise der Tensorkomponenten $\hat{C}_{kq}(i)$ auf die Gesamtwellenfunktion $|\gamma(LS)JM_J\rangle$ zu verdeutlichen. Die gekoppelte Darstellung $\{|\gamma(LS)JM_J\rangle\}_{JM_J}$ läßt sich mittels Umkopplungen^[24] in die ungekoppelte Darstellung unter Gl. (93) transformieren. Die Tensorkomponente $\hat{C}_{kq}(i)$ des i -ten $4f$ -Elektrons wirkt somit auf den Zustand $|lm_lsm_s\rangle^{(i)}$ und dort genauer auf den Zustand $|lm_l\rangle^{(i)}$ ^[25]. Bilden wir daher Matrixelemente wie sie unter Gl. (91) angegeben sind, so bleibt die Tensorkomponente $\hat{C}_{kq}(i)$ an der Wellenfunktion $|lm_l\rangle^{(i)}$ des i -ten $4f$ -Elektrons hängen :

$$\langle 4f^n \gamma(SL)JM | \hat{H}_{CF,4f^n} | 4f^n \gamma(SL)JM' \rangle \sim {}^{(i)}\langle lm_l | \hat{C}_{kq}(i) | lm'_l \rangle^{(i)} . \quad (2.94)$$

Wenden wir nun das Wigner-Eckard-Theorem (siehe Kapitel (2.2)) auf das rechte Matrixelement an, so folgt

$${}^{(i)}\langle lm_l | \hat{C}_{kq}(i) | lm'_l \rangle^{(i)} = (-1)^{l-m_l} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_l & q & m_l \end{pmatrix} {}^{(i)}\langle l || \hat{C}_k(i) || l \rangle^{(i)} . \quad (2.95)$$

Das reduzierte Matrixelement finden wir bei Judd:

$${}^{(i)}\langle l || \hat{C}_k(i) || l \rangle^{(i)} = (-1)^l (2l+1) \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} , \quad (2.96)$$

[23] vergleiche auch Vorwort zu Kapitel 2.2

[24] siehe Kapitel 2.2

[25] siehe Judd [3]

welches überhaupt nicht von unserer Elektronenindizierung i abhängt!

Aus den $3j$ -Symbolen unter den Gl. (95, 96) folgen erste Auswahlregeln für die Matrixelemente $\langle 4f^n \gamma (SL)JM | \hat{H}_{CF,4f^n} | 4f^n \gamma (SL)JM' \rangle$, genauer : für den Multipolindex k . Während das $3j$ -Symbol unter Gl. (95) genau dann nicht verschwindet, wenn^[26]

$$(1) : m = m' + q$$

$$(2) : 2l \geq k \geq 0 ,$$

so ist das zweite $3j$ -Symbol nur dann von Null verschieden, falls die Summe $l + k + l =: \Sigma$ gerade ist, also wenn k gerade ist. Im Falle unseres $4f$ -Elektronensystems fassen wir die Auswahlregeln zu

$$k = 0, 2, 4 \text{ und } 6 \quad (2.97)$$

zusammen. Um es noch einmal klar herauszustellen : Die Auswahlregeln unter Gl. (97) folgen allein aus der Tatsache, daß wir unsere Gesamtwellenfunktionen aus den Wellenfunktionen äquivalenter f -Elektronen gekoppelt haben. Die Multipolentwicklung unter Gl. (90) bricht also in Wirklichkeit sehr schnell ab^[27] :

$$\hat{H}_{CF,4f^n} = \sum_{k=2,4,6} \langle r^k \rangle \sum_{q=-k}^k Q_{kq} \sum_{i=1}^n \hat{C}_{kq}(i) . \quad (2.98)$$

Es folgen weitere Auswahlregeln, welche von der betrachteten Seltenen-Erde RE^{3+} abhängen. Dazu beachte, daß mit $\hat{C}_{kq}(i)$ auch die Summe

$$\sum_{i=1}^n \hat{C}_{kq}(i) =: \hat{C}_{kq} \quad (2.99)$$

die Kommutatorrelationen unter Gl. (70) erfüllt. Die Größen $\hat{C}_{kq}$ dürfen daher als Komponenten eines Tensoroperators $\hat{C}_k$ gedeutet werden. Im Unterschied zu den Tensorkomponenten $\hat{C}_{kq}(i)$ hängen die Tensorkomponenten $\hat{C}_{kq}$ aber gar nicht von

[26] die Auswahlregel (1) wird im weiteren nicht beachtet, da sie nicht so greifbar ist wie die Auswahlregel (2)

[27] der Summand für $k = 0$ ist wegen $C_{00} = 1$ das konstante Multipolmoment Q_{00} und wird im weiteren weggelassen (Energieuneichung)

unserer Elektronenindizierung ab, operieren aber andererseits mit dem Gesamtdrehimpulsoperator $\hat{J}$ auf die Gesamtwellenfunktion $|\gamma(LS)JM_J\rangle$. Somit operieren die Tensorkomponenten $\hat{C}_{kq}$ im Zustandsraum der Gesamtwellenfunktion. Mit dem Gesagten schreiben wir den Kristallfeldhamiltonoperator nun einfacher in der Form

$$\hat{H}_{CF,4f^n} = \sum_{k=2,4,6} \langle r^k \rangle \sum_{q=-k}^k Q_{kq} \hat{C}_{kq}. \quad (2.100)$$

Untersuchen wir nun wieder die Matrixelemente von

$$\langle 4f^n \gamma(SL)JM | \hat{H}_{CF,4f^n} | 4f^n \gamma(SL)JM' \rangle,$$

so stoßen wir zwangsläufig auf die Matrixelemente

$$\begin{aligned} & \langle 4f^n \gamma(SL)JM | \hat{C}_{kq} | 4f^n \gamma(SL)JM' \rangle \\ &= (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle 4f^n \gamma(SL)J || \hat{C}_k || 4f^n \gamma(SL)J \rangle, \end{aligned} \quad (2.101)$$

wobei wir direkt das Wigner-Eckart-Theorem angewandt haben. Aus dem $3j$ -Symbol folgen wieder Auswahlregeln für das Matrixelement :

- (1) : $M = M' + q$
- (2) : $2J \geq k \geq 0$.

Aus der ersten Auswahlregel folgt

$$\hat{C}_{k,\pm|q|} \sim \hat{J}_{\pm}^{|q|} \quad (2.102)$$

und aus der zweiten^[28]:

- (a) : $k \in \{0, 2, \dots, 2J\}$ falls $2J$ gerade
- (b) : $k \in \{0, 2, \dots, 2J-1\}$ falls $2J$ ungerade .

[28] unter Beachtung, daß ja k gerade ist

Abschließend notieren wir den Hamiltonoperator zu

$$\hat{H}_{CF,4f^n} = \sum_k \langle r^k \rangle \sum_{q=-k}^k Q_{kq} \hat{C}_{kq} . \quad (2.103)$$

mit

$$\begin{aligned} \text{(a): } k &\in \{0, 2, \dots, \min\{2J, 6\}\} && \text{falls } 2J \text{ gerade} \\ \text{(b): } k &\in \{0, 2, \dots, \min\{2J-1, 6\}\} && \text{falls } 2J \text{ ungerade .} \end{aligned}$$

2.3.3. KRISTALLSYMMETRIE UND KRISTALLFELDER

Die Punktsymmetrie *am Ort* des Seltenen-Erd-Ions RE^{3+} liefert weitere Auswahlregeln für die in Kapitel 2.3 untersuchten Matrixelemente. Besitzt das Kristallfeld eine Punktsymmetrie, so muß die Hamiltonfunktion des Kristallfeldes^[29] invariant unter den Symmetrieoperationen $\{\hat{R}\}$ der betrachteten Punktgruppe sein, d.h:

$$H_{CF,4f^n}(\mathbf{r}) = \hat{R} H_{CF,4f^n}(\mathbf{r}) = H_{CF,4f^n}(\hat{R}^{-1}\mathbf{r}) , \quad (2.104)$$

wobei für eine beliebige Drehung

$$\hat{R} C_{kq}(\theta, \phi) = \sum_{q'=-k}^k R_{qq'} C_{kq'}(\theta, \phi) \quad (2.105)$$

gilt. Nun eine Konvention zur Achsenwahl: Nach *Gruppentheorie* [19, 20] werden Drehungen nur durch ihren Drehwinkel, nicht aber durch die Achsenrichtung klassifiziert. Wir dürfen uns daher im weiteren auf Drehungen um die z-Achse beschränken, falls nur um eine Achse gedreht wird.

Bezeichnet z.B. $\hat{R}_n$ den Drehoperator für eine Drehung der z-Achse um den Winkel $\frac{2\pi}{n}$, so finden wir für die zyklischen Punktgruppen C_n :

$$\hat{R}_n C_{kq}(\theta, \phi) = C_{kq}(\theta, \phi + \frac{2\pi}{n}) = e^{2\pi i \frac{q}{n}} C_{kq}(\theta, \phi) . \quad (2.106)$$

Aus der Forderung $e^{2\pi i \frac{q}{n}} = 1$ folgt die Ganzzahligkeit von $\frac{q}{n}$ und wir brauchen in der Hamiltonfunktion nur über solche q 's zu summieren, die ein Vielfaches von n sind:

$$q = 0, \pm n, \pm 2n, \dots \quad (2.107)$$

Im Gegensatz hierzu liefert der Inversionsoperator $\hat{I}$:

$$\hat{I} C_{kq}(\theta, \phi) = C_{kq}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^k C_{kq}(\theta, \phi) . \quad (2.108)$$

keine weiteren Auswahlregeln für k , da k schon nach dem Kapitel 2.2 gerade ist. Es folgt der wichtige Satz: „Kristallfelder, die sich nur durch ein Inversionszentrum unterscheiden, verursachen die gleiche Kristallfeldaufspaltung.“

^[29] und damit auch der Hamiltonoperator

Nun ist es nicht üblich, den Satz von Tensorkomponenten $\{\hat{C}_{kq}\}$ anzugeben, welcher unter der betrachteten Punktgruppe invariant bleibt. Vielmehr denkt man gern in Kristallfeldparametern, und wir wollen die nach oben folgenden Auswahlregeln auch so formulieren. Im Kapitel 3 werden wir den Kristallfeld-Hamiltonoperator zu

$$\hat{H}_{CF,4f^n} = \sum_{k,q} V_{kq} \hat{P}_{kq}(\mathcal{L}) \quad (2.109)$$

schreiben, wobei die $\hat{P}_{kq}(\mathcal{L}) \sim \hat{C}_{kq}$ sind. Die i. a. komplexen Kristallfeldparameter $\{V_{kq}\}$ folgen somit den gleichen Auswahlregeln wie es die $\{\hat{C}_{kq}\}$ tun.

Nach Gschneidner [21] erhalten wir für die 32 möglichen Punktgruppen eines Kristalls die nachfolgenden Tabellen:

$S := \text{Sym.nr.}$	<i>Holoedrie</i>	<i>Punktgruppe des Kristallfeldes</i>
0	<i>triklin</i>	$C_i \ C_1$
1	<i>monoklin</i>	$C_2 \ C_s \ C_{2h}$
2	<i>rhombisch</i>	$C_{2v} \ D_2 \ D_{2h}$
3	<i>tetragonal</i>	$C_4 \ S_4 \ C_{4h}$
4	<i>tetragonal</i>	$D_4 \ C_{4v} \ D_{2d} \ D_{4h}$
5	<i>trigonal</i>	$C_3 \ S_6$
6	<i>trigonal</i>	$D_3 \ C_{3v} \ D_{3d}$
7	<i>hexagonal</i>	$C_6 \ C_{3h} \ C_{6h} \ D_6 \ C_{6v} \ D_{3h} \ D_{6h}$
8	<i>kubisch</i>	$T \ T_d \ T_h \ O \ O_h$

Tab. 7: Zuordnung der 32 Punktsymmetrien auf die 9 Symmetrienummern, welche den Kristallfeld-Hamiltonoperator festlegen

S	V_{20}	V_{21}	V_{22}	V_{40}	V_{41}	V_{42}	V_{43}	V_{44}	V_{60}	V_{61}	V_{62}	V_{63}	V_{64}	V_{65}	V_{66}
0	R	R	C	R	C	C	C	C	R	C	C	C	C	C	C
1	R		R	R		C		C	R		C		C		C
2	R		R	R		R		R	R		R		R		R
3	R			R				R	R				C		
4	R			R				R	R				R		
5	R			R			R		R			C			C
6	R			R			R		R			R			R
7	R			R					R						R
8*)				R				R	R				R		
S	V_{20}	V_{21}	V_{22}	V_{40}	V_{41}	V_{42}	V_{43}	V_{44}	V_{60}	V_{61}	V_{62}	V_{63}	V_{64}	V_{65}	V_{66}

*) im kubischen Falle gilt zusätzlich: $V_{44} = \frac{5}{2}V_{40}$ und $V_{64} = -\frac{21}{2}V_{60}$
 R := reell und C := komplex

Tab. 8: Die nichtverschwindenden Kristallfeldparameter V_{kq} für die verschiedenen Symmetrienummern

Die Tab. 8 enthält zusätzlich eine getroffene Phasenkonvention. Physikalisch relevant sind nämlich nur die relativen Phasen der Parameter des Parametersatzes $\{V_{kq}\}$, so daß man stets einen komplexen Kristallfeldparameter als reell ansetzen darf. Per Konvention ist dies der erste komplexe Parameter V_{kq} mit $q \neq 0$.

Wie erhält man nun aus der Raumgruppe des Kristalls die Punktsymmetrie des Seltenen-Erd-Ions? Dazu ein Beispiel: NdP_5 kristallisiert nach **Wichelhaus & Schnering** [22] monoklin in der Raumgruppe $P2_1/m - C_{2h}^2$ (Nummer 11). Die kristallographische Lage von Nd^{3+} wird dort mit 2(e) angegeben. Nach den internationalen Tafeln zur Röntgenkristallographie [23] besitzt die Lage 2(e) nur eine horizontale Spiegelebene, die lokale Punktsymmetrie von Nd^{3+} ist also C_s .

2.4. NEUTRONENSTREUUNG

Der Erfolg des Neutrons^[30] als Sonde zur Untersuchung von dynamischen Prozessen und statischen Strukturen in Festkörpern gründet auf den vier wichtigen Eigenschaften von Neutronen:

1) Wellenlänge und Energie von thermischen Neutronen sind vergleichbar mit interatomaren Abständen in Festkörpern und Energien typischer Elementaranregungen (Phononen, Magnonen, ...) .

2) Ein Neutron kann auf zwei grundlegend verschiedene Arten mit der Materie wechselwirken: Kern- und magnetische Wechselwirkung.

3) Die Wechselwirkungen mit der Materie sind schwach und können in befriedigender Weise in der 1. Bornschen Näherung beschrieben werden.

4) Neutronen sind ungeladen.

Die Kernstreuung : Die nichtgeladenen Neutronen dringen tief in den Festkörper ein, vorbei an den Elektronenschalen der Atome wechselwirken sie mit den Kernen über die starken Kernkräfte. Hierbei werden sie entweder vom Kern eingefangen (die Wahrscheinlichkeit des Einfangs wird durch den Absorptionswirkungsquerschnitt beschrieben), oder elastisch bzw. inelastisch an ihm gestreut (die sogenannte Braggstreuung bzw. Phononstreuung), und geben so eine Information über die Anordnung (Struktur) bzw. Bewegung (Dynamik) der Kerne im untersuchten Festkörper. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Kernstreu- $\sigma_{s,k}$ und Absorptionswirkungsquerschnitte σ_{abs} ^[31] der RE^{3+} für die thermischen Neutronen auf.

[30] gemeint sind hier die unpolarisierten- kalten, thermischen und heißen Neutronen. Man unterscheidet sie durch ihre kinetische Energie E:

kalt: 0.1 bis 10 meV, dem entsprechen Wellenlängen von 28.6 bis 2.9 Å

thermisch: 10 bis 100 meV, dem entsprechen Wellenlängen von 2.9 bis 0.9 Å

heiß: 100 bis 500 meV, dem entsprechen Wellenlängen von 0.9 bis 0.4 Å

[31] für eine Einfallswellenlänge von $\lambda_N = 1.8 \text{ Å}$

	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}
$\sigma_{s,k}/b$	9.66	2.94	2.51	18	21.3	52	8
σ_{abs}/b	8.97	0.63	11.5	50.5	168.4	5670	4600
	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}
$\sigma_{s,k}/b$	192	6.84	90.4	8.56	9.3	6.66	23.3
σ_{abs}/b	48890	23.4	940	64.7	159.2	105	35.1

Tab. 9: Kernstreu- und Absorptionswirkungsquerschnitte der RE^{3+} für thermische Neutronen ($\lambda_N = 1.8\text{\AA}$)

Die magnetische Streuung : Hier wechselwirkt das Neutron über sein magnetisches Moment mit den magnetischen Momenten des Festkörpers (Kernspin, Elektronenspin). In den hier untersuchten Kristallfeldaufspaltungen der REP_5 , tauscht das Neutron mit den 4f-Elektronen des Seltenen-Erd-Ions RE^{3+} Energien aus und ist so in der Lage, diese Elektronen in energetisch höhere Bahnen zu heben oder es einfach auf ein energetisch niedrigeres Niveau fallen zu lassen.

	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}
σ_m/b	0	3.91	7.79	7.97	4.38	0.44	0
	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}
σ_m/b	38.34	57.52	68.98	68.47	55.87	34.79	12.52

Tab. 10: die magnetischen Streuquerschnitte der RE^{3+} für Neutronen

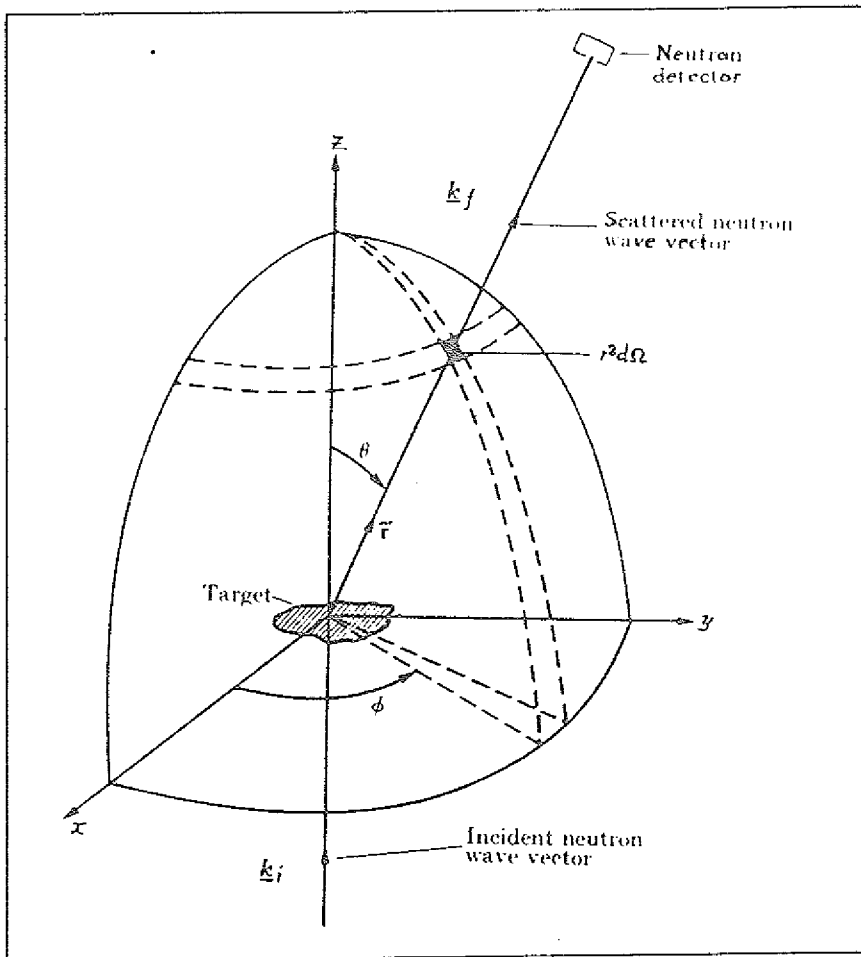


Bild 4: Schematische Darstellung der Streugeometrie

Beim Streuprozess direkt zugänglich sind die Energieänderung

$$\hbar\omega := E_i - E_f \quad \text{mit} \quad E_{i,f} = \frac{\hbar^2 k_{i,f}^2}{2m_N} \quad (2.110)$$

und die Impulsänderung

$$\hbar\mathbf{Q} := \hbar(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \quad (2.111)$$

des gestreuten Neutrons ($E_f, \hbar\mathbf{k}_f$) relativ zum auf die Probe einfallenden ($E_i, \hbar\mathbf{k}_i$). Die Definitionen unter den Gln. (110, 111) beruhen dabei auf einer Konvention. Konsequenterweise hätte man die Energie- und Impulsdifferenzen durch "final" minus "initial" definieren müssen, da dem Energieverlust des gestreuten Neutrons der Energiegewinn der Probe gleichkommt, welcher wiederum positiv sein sollte.

Obige Definitionen sind somit als die Energie- und Impulsänderung der zu vermessenen Probe aufzufassen und legen außerdem die Dispersionsbeziehung der Probe für einen Neutronenstreuprozess fest. So erhält man für einen beliebigen Detektorwinkel θ die beiden Fälle:

$\theta \in [0^\circ, 90^\circ]$: dann

$$\frac{\hbar\omega}{E_i} = 1 - \left[\cos \theta + \sqrt{\left[\frac{Q}{k_i} \right]^2 - \sin^2 \theta} \right]^2 \quad \text{falls} \quad \left| \frac{Q}{k_i} \right| \geq \sin \theta \quad (2.112)$$

$$\frac{\hbar\omega}{E_i} = 1 - \left[\cos \theta - \sqrt{\left[\frac{Q}{k_i} \right]^2 - \sin^2 \theta} \right]^2 \quad \text{falls} \quad 1 \geq \left| \frac{Q}{k_i} \right| \geq \sin \theta \quad (2.113)$$

$\theta \in]90^\circ, 180^\circ]$: dann

$$\frac{\hbar\omega}{E_i} = 1 - \left[\cos \theta + \sqrt{\left[\frac{Q}{k_i} \right]^2 - \sin^2 \theta} \right]^2 \quad \text{falls} \quad \left| \frac{Q}{k_i} \right| \geq 1 . \quad (2.114)$$

Dies ergibt Bild 5, wonach es günstig ist bei großen Einfallsenergien die Grundzustands-Elementaranregungen der Probe auf der Energiegewinnseite der Probe im Neutronenspektrum zu beobachten (siehe IN4-Spektren), während man bei kleinen Einfallsenergien die Elementaranregungen thermisch besetzt (Probe erwärmen) und die Verlustseite der Probe im Spektrum studiert (IN6). Zur theoretischen Beschreibung von inelastischen Streuprozessen bedient man sich des *doppelt-differentiellen Wirkungsquerschnittes* :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} := \frac{j_f}{j_i}$$

hierbei bezeichnet j_f den Strom der im Raumwinkel- $[\Omega, \Omega + d\Omega]$ und Energiebereich $[\omega, \omega + d\omega]$ getreuten und j_i den Strom der einfallenden Teilchen. Der doppelt-differentielle Wirkungsquerschnitt hängt über die Gleichung

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} S(\underline{Q}, \omega)$$

mit dem sogenannten *Streugesetz* (auch Streufunktion) zusammen. Es hat unabhängig von der zugrundeliegenden Wechselwirkung, zwei wichtige Eigenschaften:

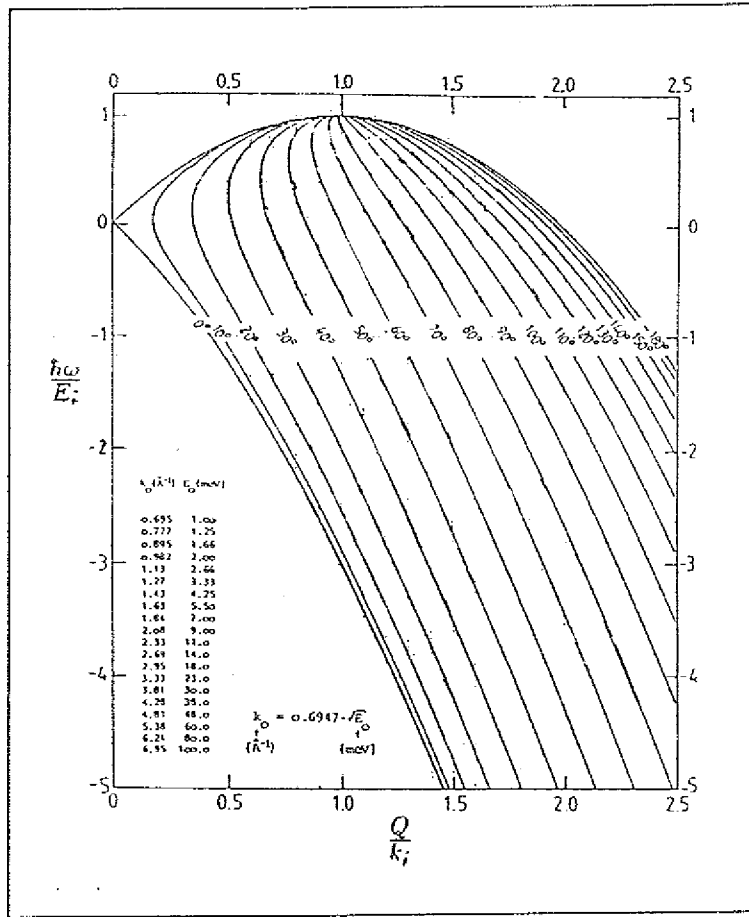


Bild 5 : Die relative Energieänderung der Probe als Funktion der relativen Impulsänderung und des Detektorwinkels

detailliertes Gleichgewicht :

$$S(-\underline{Q}, -\omega) = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} S(\underline{Q}, \omega) \quad (2.115)$$

Ein Neutron wird danach bevorzugt so gestreut, daß die Probe Energie gewinnt. Erst bei Temperaturen, die groß gegenüber der Anregungsenergie $\hbar\omega$ sind, werden beide Streuprozesse gleich wahrscheinlich.

Kohärenz-Inkohärenz : Die Streufunktion $S(\underline{Q}, \omega)$ läßt sich grundsätzlich in einen kohärenten und einen inkohärenten Anteil zerlegen:

$$S(\underline{Q}, \omega) = S_{coh}(\underline{Q}, \omega) + S_{incoh}(\underline{Q}, \omega) . \quad (2.116)$$

Während die kohärente Streufunktion zur Untersuchung von kollektiven Phänomenen dient, beschreibt das inkohärente Streugesetz z.B. die Diffusion eines Protons auf einem vorgegebenen Wirtsgitter.

2.4.1. STREUGESETZ FÜR DIE EINFACH-STREUUNG VON NEUTRONEN AN PHONONEN

Nach Lovesey [24] gilt für die inkohärente Streufunktion:

$$S_{incoh}(\underline{Q}, \omega) = \frac{N}{M} \frac{\hbar \sigma_i}{8\pi} Q^2 e^{-2W(Q)} \frac{Z(\omega)}{\omega} [n(\omega) + 1] . \quad (2.117)$$

Hierin bezeichnet N die Anzahl der Kerne mit Masse M in der zu untersuchten Probe, σ_i den inkohärenten Streuquerschnitt des Kerns, $W(Q)$ den Debye-Waller Faktor, welcher zu

$$W(Q) = \frac{\hbar Q^2}{4M} \int_{-\omega_{max}}^{\omega_{max}} \frac{Z(\omega)}{\omega} n(\omega) d\omega \quad (2.118)$$

geschrieben werden kann, $Z(\omega)$ ist die normierte Phononenzustandsdichte

$$Z(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{j, \underline{q}} \delta(\omega - \omega_j(\underline{q})) , \quad (2.119)$$

wobei die Summe über den drei Polarisationsrichtungen durch j nummeriert (zwei transversale und eine longitudinale), und allen N Punkten des reziproken Gitters in der ersten Brillouin-Zone geht. Außerdem beschreibt $n(\omega)$ die mittlere thermische Besetzung eines Zustandes mit der Energie ω , welche durch

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (2.120)$$

gegeben ist. Für die kohärente Streufunktion gibt er

$$S_{coh}(\underline{Q}, \omega) = \frac{N}{M} \frac{\hbar \sigma_c}{8\pi} \frac{(2\pi)^3}{v_o} \sum_{\underline{\tau}} e^{-2iV(\underline{Q})} \sum_{j, \underline{q}} \frac{|\underline{Q} \cdot \underline{\sigma}^j(\underline{q})|^2}{\omega_j(\underline{q})} \dots \dots [n_j(\underline{q})\delta(\omega + \omega_j(\underline{q}))\delta(\underline{Q} + \underline{q} - \underline{\tau}) + \{n_j(\underline{q}) + 1\}\delta(\omega - \omega_j(\underline{q}))\delta(\underline{Q} - \underline{q} - \underline{\tau})] \quad (2.121)$$

an. Dabei ist σ_c der kohärente Kernstreuquerschnitt, $\underline{\tau}$ ein reziproker Gittervektor, v_o das Volumen der Einheitszelle, $\underline{\sigma}^j(\underline{q})$ ein Einheitsvektor in Polarisationsrichtung und $n_j(\underline{q})$ ist $n(\omega_j(\underline{q}))$.

Beide Streugesetze sind proportional zu Q^2 und im Falle tiefer Temperaturen beschreibt das kohärente Streugesetz die Erzeugung von Phononen unter Impuls- und Energieerhaltung.

2.4.2. STREUGESETZ FÜR DIE MAGNETISCHE EINFACH-STREUUNG VON NEUTRONEN AN 4f-ELEKTRONEN INNERHALB EINES J-MULTIPLLETTS

Nach Fulde [25, 26] gilt für die Streufunktion

$$S(\underline{Q}, \omega) = N \left[\frac{1.91 e^2 g_J}{2 m_e c^2} \right]^2 f^2(Q) e^{-2W(Q)} \dots \sum_{i,k} \sum_{r=1}^{n_i} \sum_{s=1}^{n_k} \frac{e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{kT}}}{Z(T)} | \langle i, r | \underline{J}_\perp | k, s \rangle |^2 \delta\left(\frac{\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_i}{\hbar} - \omega\right). \quad (2.122)$$

N ist die Anzahl der RE^{3+} -Ionen in der Substanz, g_J der Landé-Faktor, $f(Q)$ die Fouriertransformierte der 4f-Spindichte (Formfaktor), i nummeriert die verschiedenen Kristallfeldniveaus $\mathcal{E}$ durch, welche n_i -fach entartet sind und $Z(T)$ ist die Zustandssumme. Führen wir r_o durch

$$r_o := \frac{1.91 e^2}{m_e c^2} = 0.54 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \quad (2.123)$$

ein und beachten, daß für pulverförmige Proben (wie wir sie bei unseren Messungen benutzten)

$$| \langle i, r | \underline{J}_\perp | k, s \rangle |^2 = \frac{2}{3} \sum_{p=x,y,z} | \langle i, r | \underline{J}_p | k, s \rangle |^2$$

gilt, dann schreibt sich Gl. (122) zu

$$S(\underline{Q}, \omega) = N \left[\frac{r_o g_J}{2} \right]^2 f^2(Q) e^{-2W(Q)} \dots \frac{2}{3} \sum_{i,k,r,s,p} \frac{e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{kT}}}{Z(T)} | \langle i, r | \underline{J}_p | k, s \rangle |^2 \delta\left(\frac{\mathcal{E}_k - \mathcal{E}_i}{\hbar} - \omega\right). \quad (2.124)$$

Hieraus ergibt sich für die gesamte magnetische Streuintensität eines RE^{3+} -Ions

$$\frac{d\sigma_m}{d\Omega}(Q) = \frac{2}{3} \left[\frac{r_o g_J}{2} \right]^2 \cdot J(J+1) \cdot f^2(Q). \quad (2.125)$$

Die Streuintensität geht wie $f^2(Q)$ und für $Q \rightarrow 0$ geht $f^2(Q) \rightarrow 1$, so daß für die gesamte magnetische Streuintensität σ_m (siehe Tab. 10):

$$\sigma_m := \int d\sigma_m(0) = 4\pi \frac{2}{3} \left[\frac{r_o g_J}{2} \right]^2 \cdot J(J+1). \quad (2.126)$$

folgt. Bei kleinen Impulsüberträgen Q überwiegt daher die magnetische Streuung an 4f-Elektronen der Streuung an den Phononen. Eine Übersicht der Formfaktoren der gemessenen RE^{3+} -Ionen gibt Bild 6.

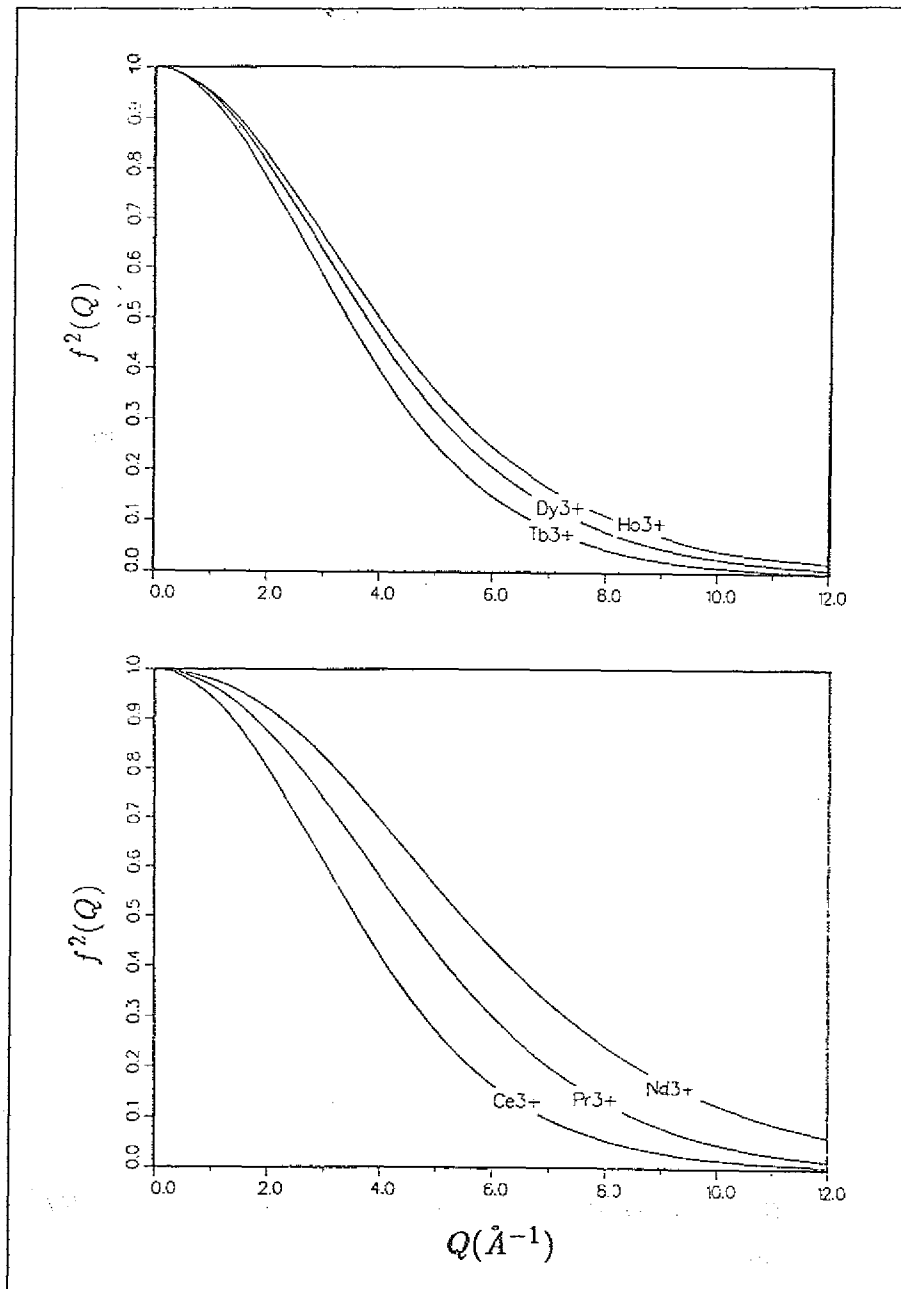


Bild 6: Formfaktoren der gemessenen RE^{3+} -Ionen

2.4.3. STREUINTENSITÄTEN, MATRIXELEMENTE UND SUMMENREGELN

Wie bestimmt man nun aus der gemessenen Streuintensität (pulverförmige Proben) $I_{\mathcal{E}_i \rightarrow \mathcal{E}_k}$ des Kristallfeldüberganges $\mathcal{E}_i \rightarrow \mathcal{E}_k$ das dazugehörige Matrixelement? Nach Gl.(122) und (126) gilt für die Übergangsintensität:

$$I_{\mathcal{E}_i \rightarrow \mathcal{E}_k} = \text{const} \cdot \frac{e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{kT}}}{Z(T)} \cdot M_{ik} \quad (2.127)$$

mit der Konstanten

$$const = 4\pi \left[\frac{r_0 g_J}{2} \right]^2 \quad (2.128)$$

und dem Übergangsmatrixelement

$$M_{ik} = \sum_{r,s} | \langle i, r | \underline{L}_\perp | k, s \rangle |^2 . \quad (2.129)$$

Mittels Gl.(127) können den gemessenen Übergangsintensitäten Matrixelemente zugeordnet werden. Neben der Kenntnis von welchem KF-Niveau der Übergang startet, muß man wegen der Zustandssumme $Z(T)$ i. a. das gesamte KF-Schema kennen. Aus den Summenregel für die Matrixelemente:

$$\sum_k M_{ik} = n_i \cdot \frac{2}{3} \cdot J(J+1) \quad (2.130)$$

(d.h. die Summe aller Matrixelemente M_{ik} , welche vom i-ten KF-Niveau $\mathcal{E}_i$ starten ist gerade der Entartungsgrad dieses Niveaus mal das Zweidrittelfache von $J(J+1)$.)

bzw.

$$\sum_{i,k} M_{ik} = (2J+1) \cdot \frac{2}{3} \cdot J(J+1) \quad (2.131)$$

folgen die Summenregeln für die Übergangsintensitäten

$$\sum_k I_{\mathcal{E}_i \rightarrow \mathcal{E}_k} = const \cdot \frac{2}{3} \cdot J(J+1) \cdot \frac{n_i \cdot e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{kT}}}{Z(T)} \quad (2.132)$$

und

$$\sum_{i,k} I_{\mathcal{E}_i \rightarrow \mathcal{E}_k} = const \cdot \frac{2}{3} \cdot J(J+1) . \quad (2.133)$$

2.4.4. BOSE-FAKTOR

Nach [27] kann das Streugesetz für die magnetische Streuung von unpolarisierten Neutronen auch zu

$$S(\underline{Q}, \omega) = N \frac{1}{2} \left[\frac{r_{\text{ogJ}}}{2} \right]^2 \cdot \chi'(0, 0) \cdot f^2(Q) \cdot \frac{\hbar^2 \omega}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}}} \cdot P(\omega) \quad (2.134)$$

geschrieben werden, mit dem Realteil der dynamischen Suszeptibilität χ' und der Spektralfunktion $P(\omega)$. Die Temperaturabhängigkeit des Streugesetzes wird durch den sogenannten *Bose-Faktor*

$$B(\omega) := \frac{\hbar \omega}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}}} \quad (2.135)$$

bestimmt. Er ist im Bild 7 an Hand einer quasielastischen Lorentzlinie veranschaulicht.

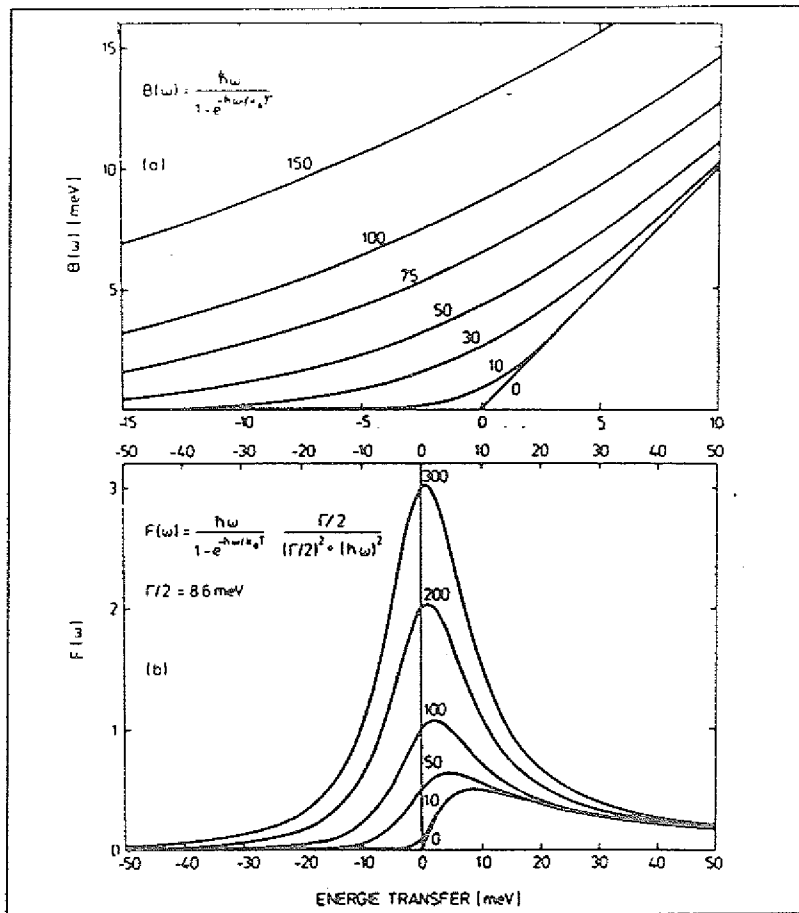


Bild 7: Einfluß des Bose-Faktors auf eine Lorentzlinie bei tiefen Temperaturen

3. Zusammenfassung der Kristallfeldoperatoren

3.1. MOTIVATION

Die Grundlage zu den nachfolgenden *symbolischen* Berechnungen (d.h. als Funktion einer Variablen z.B. n) der Tensorkomponenten $\hat{C}_{kq}$ für ein System aus äquivalenten Elektronen und konstantem Gesamtdrehimpuls $\mathcal{L}$, bildet die bemerkenswerte Erkenntnis, daß sich Kugelflächenfunktionen C_{kq} im *kartesischen* Koordinatensystem in den Serien $C_{n+\tau,n}$ ($\tau := k - |q|$) entwickeln lassen. Dieser Zusammenhang ist keineswegs künstlich, er ergibt sich vielmehr allein unter Ausnutzung von bei der Berechnung dieser Serien auftretenden inneren Symmetrien gewisser Gleichungen. Damit nicht genug: Erweist sich doch die Berechnung der „Kugelflächenfunktions-Serien (KFS)“ $C_{n+\tau,n}$ für ein konstantes τ als viel einfacher, als man es annehmen würde. Die Idee war nun folgende: Wenn es gelänge diese KFS $C_{n+\tau,n}$ für ein konstantes τ nach der *Operator-Äquivalenten-Methode* [2] n -unabhängig^[32] zu symmetrisieren, dann sollte man Serien von Tensorkomponenten der Form $\hat{C}_{n+\tau,n}$ erhalten, welche für alle $n = 0, 1, 2, \dots$ gelten! Dies hätte aber Folgen für die in Kapitel 2.3 behandelte Kristallfeldtheorie: Einmal würde sie nun mit den sieben Tensorkomponenten-Serien $\hat{C}_{nn}, \dots, \hat{C}_{n+6,n}$ auskommen und bräuchte nicht auf die 15 tabellierten Operatoren^[33]

$$\hat{C}_{20}, \hat{C}_{21}, \hat{C}_{22}, \hat{C}_{40}, \hat{C}_{41}, \hat{C}_{42}, \hat{C}_{43}, \hat{C}_{44}, \hat{C}_{60}, \hat{C}_{61}, \hat{C}_{62}, \hat{C}_{63}, \hat{C}_{64}, \hat{C}_{65}, \hat{C}_{66}$$

zurückzugreifen; andererseits würde sich der Zusammenhang zwischen den, in der Kristallfeldtheorie üblichen *Stevens-Operatoren* $\hat{O}_{kq}(\mathcal{L})$ [2, 28, 8] und den Tensorkomponenten $\hat{C}_{kq}$ in ganz natürlicher Weise ergeben: sind wir doch wie Stevens [2] von Polynomen in x, y, z gestartet.

[32] also symbolisch bzgl. n

[33] siehe z.B.: Smith & Thornley [1]. Dort findet man die Operatoren $\hat{O}_{kq}(\mathcal{L}) = \hat{C}_{kq}(\mathcal{L})$, welche z.B. über die Stevensfaktoren $\alpha_J := \theta_2(4f^n {}^{2S_o+1}L_{oJ_o})$, $\beta_J := \theta_4(4f^n {}^{2S_o+1}L_{oJ_o})$ und $\gamma_J := \theta_6(4f^n {}^{2S_o+1}L_{oJ_o})$ mit den Tensorkomponenten zusammenhängen. Im allgemeinen aber gilt: $\hat{C}_{kq} = \theta_k(l^n {}^{2S+1}L_J, \gamma) \cdot \hat{O}_{kq}(\mathcal{L})$. Zur Definition der *Operator-Äquivalenten-Konstante* θ siehe nachfolgende Seiten.

Die Anwendung der Tensorkomponenten-Serien $\hat{C}_{n+\tau,n}$ geht sicherlich über die Kristallfeldtheorie hinaus. Tensorkomponenten hängen über das Wigner-Eckart-Theorem mit $3j$ -Symbolen zusammen: eine *symbolische* Berechnung von Tensorkomponenten ist demnach einer *symbolischen* Berechnung von $3j$ -Symbolen gleichbedeutend. Wir erhalten so, gewissermaßen nebenbei, Formeln für $3j$ -Symbole mit konstanter Drehimpulsquantenzahl j .

Im weiteren wird zuerst gezeigt, wie man die von Stevens stammende Operator-Äquivalente-Methode, welcher dieser benutzte, um die Tensorkomponenten $\hat{C}_{kq}$ eines $4f^n$ -Elektronensystems auszurechnen, auf ein l^n -Elektronensystem^[34] erweitert. Die Motivation war hierbei, die später berechneten Tensorkomponenten-Serien $\hat{C}_{n+\tau,n}$ ($\tau = 0, \dots, 5$) so allgemein wie möglich zu halten. Leider gelang es bis zum Abschluß der Arbeit nicht, die sechste Tensorkomponenten-Serie $\hat{C}_{n+6,n}$ zu berechnen^[35]. Trotzdem werden im folgenden auch die Symmetrisierungsrelationen dieser Serie aufgestellt.

3.2. DIE OPERATOR-ÄQUIVALENTE-METHODE FÜR SYSTEME AUS ÄQUIVALENTEN ELEKTRONEN UND KONSTANTEM GESAMTDREHIMPULS

Sei also ein System, bestehend aus n äquivalenten Elektronen mit Bahndrehimpuls l und konstantem Gesamtdrehimpuls J , gegeben. Die Zustände (des winkelabhängigen Teils) der Gesamtwellenfunktion seien wie in Kapitel 2.3 durch $|l^n \gamma(SL)JM\rangle$ gekennzeichnet. Sei weiter $\hat{C}_k$ ein Tensoroperator k -ter Stufe mit den $2k + 1$ Tensorkomponenten $\hat{C}_{kq}$. Die Tensorkomponenten $\hat{C}_{kq}$ mögen hierbei im Zustandsraum der Gesamtwellenfunktion $|l^n \gamma(SL)JM\rangle$ operieren. In diesem Zustandsraum operiert aber auch der Gesamtdrehimpulsoperator $\hat{J}$ und durch Anwenden des Wigner-Eckart-Theorems auf das Matrixelement $\langle l^n \gamma(SL)JM | \hat{C}_{kq} | l^n \gamma(SL)JM' \rangle$ erhalten wir

[34] die Hauptquantenzahl hat auf die nachfolgenden Überlegungen keinen Einfluß und wird daher nicht explizit angegeben

[35] Dies lag nicht am Formalismus, sondern am Nichtgelingen einer Vereinfachung der aus der Symmetrisierung folgenden Ausdrücke

$$\begin{aligned}
& \langle l^m \gamma(SL)JM | \hat{C}_{kq} | l^m \gamma(SL)JM' \rangle \\
&= (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle l^m \gamma(SL)J || \hat{C}_k || l^m \gamma(SL)J \rangle . \quad (3.1)
\end{aligned}$$

Das $3j$ -Symbol verschwindet unter anderem genau dann nicht, wenn $M = M' + q$, sodaß offenbar $\hat{C}_{k,\pm|q|} \sim \hat{J}_{\pm}^{|q|}$ gelten muß. Die genaue polynomiale Struktur der Tensorkomponenten $\hat{C}_{kq}$ in den Gesamtdrehimpulskomponenten $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$ und $\hat{J}_z$ wird durch die Operator-Äquivalente-Methode festgelegt. Sie begründet sich in der bemerkenswerten Eigenschaft, daß die Kugelflächenfunktionen $\langle \frac{r}{|r|} | C_{kq} \rangle := C_{kq}(\frac{r}{|r|}) := C_{kq}(\theta, \phi)$ genau die gleichen Kommutatorrelationen mit dem Gesamtdrehimpulsoperator $\hat{J}$ erfüllen, wie es die Tensorkomponenten $\hat{C}_{kq}$ tun (siehe Kapitel 2.2.4). Stevens Idee war es nun, den bei der Quantisierung auftretenden Schritt von der Kugelflächenfunktion C_{kq} zur Tensorkomponente $\hat{C}_{kq}$, als einen Darstellungswechsel zu deuten: man geht von der Ortdarstellung $\langle \frac{r}{|r|} | C_{kq} \rangle = C_{kq}(\theta, \phi)$ zu einer „Drehimpulsoperatordarstellung“ $\langle \hat{J} | C_{kq} \rangle := C_{kq}(\hat{J}) = \hat{C}_{kq}(\hat{J})$ über. Die Tensorkomponente $\hat{C}_{kq}(\hat{J})$ erhielt er dann dadurch, daß er in der Kugelflächenfunktion $C_{kq} \frac{r}{|r|}$ durch $\hat{J}$ ersetzte und anschließend über jeden auftretenden Summanden bzgl. der Drehimpulskomponenten $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$ und $\hat{J}_z$ symmetrisierte, da ja die Komponenten des Drehimpulsoperators nicht vertauschen.

Nach Kapitel 2.2.4 sind die Tensorkomponenten $\hat{C}_{kq}$ und $\hat{C}_{kq}(\hat{J})$ linear abhängig :

$$\begin{aligned}
& \langle l^m \gamma(SL)J || \hat{C}_k(\hat{J}) || l^m \gamma(SL)J \rangle \hat{C}_{kq} \\
&= \hat{C}_{kq}(\hat{J}) \langle l^m \gamma(SL)J || \hat{C}_k || l^m \gamma(SL)J \rangle . \quad (3.2)
\end{aligned}$$

Das reduzierte Matrixelement von $\hat{C}_{kq}(\hat{J})$ ist eine Funktion von J und k allein, nach Smith & Thornley [1] gilt dann

$$\langle l^m \gamma(SL)J || \hat{C}_k(\hat{J}) || l^m \gamma(SL)J \rangle = \langle J || \hat{C}_k(\hat{J}) || J \rangle = \frac{1}{2^k} \sqrt{\frac{(2J+k+1)!}{(2J-k)!}} , \quad (3.3)$$

so daß mit der Operator-Äquivalenten-Konstanten θ

$$\theta := \frac{\langle l^m \gamma(SL)J || \hat{C}_k || l^m \gamma(SL)J \rangle}{\langle l^m \gamma(SL)J || \hat{C}_k(\hat{J}) || l^m \gamma(SL)J \rangle} = \dots$$

$$= 2^k \sqrt{\frac{(2J-k)!}{(2J+k+1)!}} \langle l^n \gamma(SL)J || \hat{C}_k || l^n \gamma(SL)J \rangle \equiv \theta_k(l^n, {}^{2S+1}L_J, \gamma), \quad (3.4)$$

wir schreiben dürfen

$$\hat{C}_{kq} = \theta_k(l^n, {}^{2S+1}L_J, \gamma) \cdot \hat{C}_{kq}(J). \quad (3.5)$$

Das reduzierte Matrixelement von $\hat{C}_{kq}$ soll noch auf eine Form gebracht werden, wie sie für $4f^n$ - und $3d^n$ -Elektronensysteme üblich ist. Im **Nielson & Koster** [7] sind die reduzierten Matrixelemente des Einheitstensors $\hat{E}_k$ tabelliert, welcher über

$$\hat{C}_{kq} = \langle l || \hat{C}_k || l \rangle \cdot \hat{E}_{kq} = (-1)^l (2l+1) \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \hat{E}_{kq} \quad (3.6)$$

mit dem Tensoroperator $\hat{C}_k$ zusammenhängt. Beachten wir noch, daß mit der Tensorkomponente $\hat{C}_{kq}$ auch $\hat{E}_{kq}$ nicht auf den Gesamtdrehimpulsindex J wirkt, so können wir nach **Judd** [3] Gleichung (3-38) das reduzierte Matrixelement von $\hat{E}_{kq}$ unkoppeln :

$$\begin{aligned} & \langle l^n \gamma(SL)J || \hat{E}_k || l^n \gamma(SL)J \rangle \\ &= (-1)^{S+L+J+k} (2J+1) \left\{ \begin{matrix} J & k & J \\ L & S & L \end{matrix} \right\} \langle l^n \gamma(SL) || \hat{E}_k || l^n \gamma(SL) \rangle. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Wir haben somit für die Operator-Äquivalente-Konstante θ

(mit $\langle l^n \gamma {}^{2S+1}L || \hat{E}_k || l^n \gamma {}^{2S+1}L \rangle \equiv \langle l^n \gamma(SL) || \hat{E}_k || l^n \gamma(SL) \rangle$)

$$\begin{aligned} \theta_k(l^n, {}^{2S+1}L_J, \gamma) &= (2l+1)(2J+1) 2^k \sqrt{\frac{(2J-k)!}{(2J+k+1)!}} (-1)^{S+L+J+l} \\ &\cdot \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} J & k & J \\ L & S & L \end{matrix} \right\} \langle l^n \gamma {}^{2S+1}L || \hat{E}_k || l^n \gamma {}^{2S+1}L \rangle. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Aus den Auswahlregeln für das $3j$ - und $6j$ -Symbol folgen Auswahlregeln für θ . Diese sind nur dann von Null verschieden, falls

- (a) : $k \in \{0, 2, \dots, \min\{2J, 2l\}\}$ falls $2J$ gerade
- (b) : $k \in \{0, 2, \dots, \min\{2J-1, 2l\}\}$ falls $2J$ ungerade.

Diese Auswahlregeln stimmen mit den im Kapitel 2.3.2 gefundenen Auswahlregeln überein. Mit der Formel unter Gl. (8) wurden die Operator-Äquivalenten-Konstanten der Grundzustandsterme $^{2S_o+1}L_{oJ_o}$ der RE^{3+} -Ionen berechnet^[36]. Sie stimmen mit den sogenannten *Stevensfaktoren* :

$$\alpha_J = \theta_2(4f^n {}^{2S_o+1}L_{oJ_o})$$

$$\beta_J = \theta_4(4f^n {}^{2S_o+1}L_{oJ_o})$$

$$\gamma_J = \theta_6(4f^n {}^{2S_o+1}L_{oJ_o})$$

überein.

	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	$Eu^{3+}Gd^{3+}$
α_J	$-\frac{2}{5 \cdot 7}$	$-\frac{2^2 \cdot 13}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 11}$	$-\frac{7}{3^2 \cdot 11^2}$	$\frac{2 \cdot 7}{3 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$\frac{13}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	0
β_J	$\frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$-\frac{2^2}{3^2 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$-\frac{2^3 \cdot 17}{3^3 \cdot 11^3 \cdot 13}$	$\frac{2^3 \cdot 7 \cdot 17}{3^3 \cdot 5 \cdot 11^3 \cdot 13}$	$\frac{2 \cdot 13}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11}$	0
γ_J	0	$\frac{2^4 \cdot 17}{3^4 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$-\frac{5 \cdot 17 \cdot 19}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^3 \cdot 13^2}$	$\frac{2^3 \cdot 17 \cdot 19}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^3 \cdot 13^2}$	0	0
	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}
α_J	$-\frac{1}{3^2 \cdot 11^2}$	$-\frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$-\frac{1}{2 \cdot 3^2 \cdot 5^2}$	$\frac{2^2}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 7}$	$\frac{1}{3^2 \cdot 11}$	$\frac{2}{3^2 \cdot 7}$
β_J	$\frac{2}{3^3 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$-\frac{2^3}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$-\frac{1}{2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{2^3}{3^4 \cdot 5 \cdot 11^2}$	$-\frac{2}{3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11}$
γ_J	$-\frac{1}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{2^2}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$-\frac{5}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$\frac{2^3}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$	$-\frac{5}{3^4 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13}$	$\frac{2^2}{3^3 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$

Tab. 11: Die Stevensfaktoren α_J , β_J und γ_J der Grundzustandsterme $^{2S_o+1}L_{oJ_o}$ aller RE^{3+} -Ionen

[36] die benötigten $3j$ - und $6j$ -Symbole sind im Rothenberg [9] tabelliert

3.3. BERECHNUNG DER TENSORKOMPONENTEN $\hat{C}_{n+\tau,n}(\mathcal{L})$ FÜR $\tau = 0, \dots, 5$

Die Grundlage für die Berechnung der Tensorkomponenten $\hat{C}_{kq}(\mathcal{L})$ bildet nach der Operator-Äquivalenten-Methode die Kugelflächenfunktion $C_{kq}(\frac{r}{|r|})$ in den kartesischen Koordinaten $\frac{x}{r}$, $\frac{y}{r}$ und $\frac{z}{r}$. Diese erhalten wir, indem wir die Kugelflächenfunktion $C_{kq}(\theta, \phi)$ ins kartesische Koordinatensystem transformieren. Nach Anhang vermitteln die Gleichungen

$$r^k C_{kq}(\theta, \phi) = \epsilon_{kq} P_{kq}(x, y, z) \quad \text{mit} \quad P_{k,-q} = P_{kq}^* \quad (3.9)$$

$$P_{k,|q|} = P_{n+\tau,n} = (x + iy)^n H_{n+\tau,n} \quad (3.10)$$

$$H_{n+\tau,n} = \sum_{\substack{v=0 \\ v \text{ gerade}}}^{\tau} h_{n\tau v} z^{\tau-v} r^v \quad \text{mit } h_{n\tau v} \text{ ganzzahlig} \quad (3.11)$$

$$\epsilon_{kq} = \frac{1}{h_{k,|q|}} \frac{(2k)!}{2^k k!} \frac{(-1)^{\frac{|q|+q}{2}}}{\sqrt{(k-|q|)!(k+|q|)!}} \quad \text{mit} \quad \epsilon_{k,-q} = (-1)^q \epsilon_{kq} \quad (3.12)$$

zwischen beiden Darstellungen der Kugelflächenfunktion, wobei $h_{k,|q|} = h_{n+\tau,n}$ der Koeffizient von z^τ in $H_{n+\tau,n}$ ist. Im Anhang wurden die $H_{n+\tau,n}$ für $\tau = 0, \dots, 6$ zu:

$$H_{n,n} = 1$$

$$H_{n+1,n} = z$$

$$H_{n+2,n} = (2n+3) z^2 - r^2$$

$$H_{n+3,n} = (2n+5) z^3 - 3zr^2$$

$$H_{n+4,n} = (2n+5)(2n+7) z^4 - 6(2n+5)z^2 r^2 + 3r^4$$

$$H_{n+5,n} = (2n+7)(2n+9) z^5 - 10(2n+7)z^3 r^2 + 15zr^4$$

$$H_{n+6,n} = \frac{(2n+7)(2n+9)(2n+11)}{3} z^6 - 5(2n+7)(2n+9)z^4 r^2 + 15(2n+7)z^2 r^4 - 5r^6$$

berechnet. Die Tensorkomponenten $\hat{C}_{n+\tau,n}(\mathcal{L})$ erhalten wir nun nach der Operator-Äquivalenten-Methode dadurch, daß wir zuerst in $H_{n+\tau,n}$ die

Abkürzung r^2 durch $(x^2 + y^2 + z^2)$ ersetzen, dann $C_{n+\tau,n}$ nach Potenzen von x , y und z ordnen, schließlich x , y und z durch $\frac{x}{r}$, $\frac{y}{r}$ und $\frac{z}{r}$ ersetzen^[37], und diese wiederum durch die Gesamtdrehimpulskomponenten $\hat{\mathcal{J}}_x$, $\hat{\mathcal{J}}_y$, und $\hat{\mathcal{J}}_z$ substituieren. Anschließend haben wir über jeden auftretenden Summanden bzgl. $\hat{\mathcal{J}}_x$, $\hat{\mathcal{J}}_y$ und $\hat{\mathcal{J}}_z$ zu symmetrisieren.

Die Summanden sind dabei typischerweise von der Form^[38]

$$\{(\hat{\mathcal{J}}_x + i\hat{\mathcal{J}}_y)^n \hat{\mathcal{J}}_x^s \hat{\mathcal{J}}_y^{t-s} \hat{\mathcal{J}}_z^{\tau-t}\} \hat{\mathcal{J}}_x \hat{\mathcal{J}}_y \hat{\mathcal{J}}_z \quad s \text{ und } t \text{ gerade.} \quad (3.13)$$

Diese Symmetrisierung beinhaltet $n+1$ Symmetrisierungen der Art

$$\{\hat{\mathcal{J}}_x^{s+k} \hat{\mathcal{J}}_y^{t-s+n-k} \hat{\mathcal{J}}_z^{\tau-t}\} \hat{\mathcal{J}}_x \hat{\mathcal{J}}_y \hat{\mathcal{J}}_z \quad k = 0, \dots, n. \quad (3.14)$$

Nach dem im Anhang aufgestellten und bewiesenen 2. *Symmetrisierungstheorem* brauchen wir gar nicht über die $n+1$ Summanden zu symmetrisieren, es genügt, die Symmetrisierung des Operatorproduktes

$$\{\hat{\mathcal{J}}_+^n \hat{\mathcal{J}}_x^s \hat{\mathcal{J}}_y^{t-s} \hat{\mathcal{J}}_z^{\tau-t}\} \hat{\mathcal{J}}_+ \hat{\mathcal{J}}_x \hat{\mathcal{J}}_y \hat{\mathcal{J}}_z \quad (3.15)$$

zu berechnen. Der Kürze wegen schreiben wir im weiteren j_x , j_y , j_z und j_+ für $\hat{\mathcal{J}}_x$, $\hat{\mathcal{J}}_y$, $\hat{\mathcal{J}}_z$ und $\hat{\mathcal{J}}_+$. Außerdem treffen wir die Konvention, daß bzgl. der Operatoren in der Symmetrisierungsklammer zu symmetrisieren ist. Für die Tensorkomponenten $\hat{C}_{n+\tau,n}(\mathcal{J})$ erhalten wir dann

$$\hat{C}_{kq}(\mathcal{J}) = \epsilon_{kq} \hat{P}_{kq}(\mathcal{J}) \quad (3.16)$$

mit

$$\hat{P}_{n,n}(\mathcal{J}) = j_+^n \quad (3.17)$$

$$\hat{P}_{n+1,n}(\mathcal{J}) = \{j_+^n j_z\} \quad (3.18)$$

$$\hat{P}_{n+2,n}(\mathcal{J}) = 2(n+1)\{j_+^n j_z^2\} - \{j_+^n j_x^2\} - \{j_+^n j_y^2\} \quad (3.19)$$

^[37] da auf der linken Seite von Gl. (9) noch der Faktor r^k steht, beachte, daß jeder Summand von $H_{n+\tau,n}$ vom Grade τ in den kartesischen Koordinaten ist

^[38] der rechte obere Index an der rechten Symmetrisierungsklammer gibt an, über welche Operatoren zu symmetrisieren ist

$$\hat{P}_{n+3,n}(\mathcal{J}) = 2(n+1)\{j_+^n j_z^3\} - 3\{j_+^n j_z j_x^2\} - 3\{j_+^n j_z j_y^2\} \quad (3.20)$$

$$\hat{P}_{n+4,n}(\mathcal{J}) = 4(n+1)(n+2)\{j_+^n j_z^4\} \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned} & -12(n+2)\{j_+^n j_z^2 j_x^2\} - 12(n+2)\{j_+^n j_z^2 j_y^2\} \\ & + 3\{j_+^n j_x^4\} + 3\{j_+^n j_y^4\} + 6\{j_+^n j_x^2 j_y^2\} \end{aligned}$$

$$\hat{P}_{n+5,n}(\mathcal{J}) = 4(n+1)(n+2)\{j_+^n j_z^5\} \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} & -20(n+2)\{j_+^n j_z^3 j_x^2\} - 20(n+2)\{j_+^n j_z^3 j_y^2\} \\ & + 15\{j_+^n j_z j_x^4\} + 15\{j_+^n j_z j_y^4\} + 30\{j_+^n j_z j_x^2 j_y^2\} \end{aligned}$$

$$\hat{P}_{n+6,n}(\mathcal{J}) = \frac{8}{3}(n+1)(n+2)(n+3)\{j_+^n j_z^6\} \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} & -20(n+2)(n+3)\{j_+^n j_z^4 j_x^2\} - 20(n+2)(n+3)\{j_+^n j_z^4 j_y^2\} \\ & + 30(n+3)\{j_+^n j_z^2 j_x^4\} + 30(n+3)\{j_+^n j_z^2 j_y^4\} \\ & + 60(n+3)\{j_+^n j_z^2 j_x^2 j_y^2\} \end{aligned}$$

$$-5\{j_+^n j_x^6\} - 5\{j_+^n j_y^6\} - 15\{j_+^n j_x^4 j_y^2\} - 15\{j_+^n j_x^2 j_y^4\}.$$

Mit dem im Anhang vorgestellten *Verfahren der rekursiven Symmetrisierung von Operatorprodukten* gelingt es, nicht nur das Problem der Symmetrisierung von beliebigen Operatorprodukten auf das der *einzelnen Operatoren* zu reduzieren, sondern es legt auch die Grundlage für das im Anhang aufgestellte *1. Symmetrisierungstheorem*. Mit diesem Theorem können Symmetrisierungen, wie sie unter Gln. (17–23) stehen, symbolisch in n berechnet werden (siehe Beispiele unten).

Ein weiterer wichtiger Baustein war das Computerprogramm REDUCE. REDUCE ist ein programmierbares Formelmanipulationssystem und erlaubt nicht-kommutatives symbolisches Rechnen mit Operatoren. Das Verfahren der rekursiven Symmetrisierung wurde nun mittels einem, in REDUCE geschriebenen, Programm namens QSYMBOL auf einem Computer installiert. Neben dem Verfahren der rekursiven Symmetrisierung enthält QSYMBOL auch Vertauschungsgesetze der Drehimpulsoperatoren j_x, j_y, j_z und j_+ . So ist z.B.:

$$\forall n \in \mathbb{N} \quad j_z \cdot j_+^n = j_+^n \cdot (n + j_z) \quad (3.24)$$

$$\forall n \in \mathbb{N} \setminus \{0\} \quad j_x \cdot j_+^n = j_+^n \cdot j_x - n \cdot j_+^{n-1} \cdot \left(\frac{n-1}{2} + j_z\right) \quad (3.25)$$

$$\forall n \in \mathbb{N} \setminus \{0\} \quad j_y \cdot j_+^n = j_+^n \cdot j_y - i \cdot n \cdot j_+^{n-1} \cdot \left(\frac{n-1}{2} + j_z\right) \quad (3.26)$$

Außerdem enthält QSYMBOL Summenformeln für Summen der Art

$$\sum_{i=0}^n i^k \quad (3.27)$$

bis einschließlich $k = 17$.

Im folgenden werden noch zwei Beispiele angegeben. Diese sollen demonstrieren wie das 1. Symmetrisierungstheorem bei der Berechnung der Symmetrisierungen unter Gln. (17-23) greift.

1. Beispiel: Wir wollen $\{j_+ j_z\}$ symbolisch symmetrisieren. Nach dem Verfahren der rekursiven Symmetrisierung schreiben wir dies zu

$$\{j_+^n j_z\} = \frac{n! \cdot 1!}{(n+1)!} \{j_+^n j_z\}_{n+1} \quad (3.28)$$

Anwendung des 1. Symmetrisierungstheorems (Anhang) auf $\{j_+^n j_z\}_{n+1}$ liefert

$$\{j_+^n j_z\}_{n+1} = \sum_{i=0}^n j_+^{n-i} \cdot j_z \cdot j_+^i \quad (3.29)$$

Dies läßt sich nach Gl. (24) zu

$$\sum_{i=0}^n j_+^{n-i} \cdot j_z \cdot j_+^i = j_+^n \cdot \sum_{i=0}^n (i + j_z) \quad (3.30)$$

schreiben und wegen

$$\sum_{i=0}^n i = \frac{n(n+1)}{2} \quad (3.31)$$

haben wir somit

$$\{j_+^n j_z\}_{n+1} = (n+1) \cdot j_+^n \cdot (j_z + \frac{n}{2}) \quad (3.32)$$

So daß

$$\{j_+^n j_z\} = j_+^n \cdot (j_z + \frac{n}{2}) \quad (3.33)$$

folgt. $\square$

2.Beispiel : Es soll $\{j_+^n j_z^2\}$ symmetrisiert werden. Wir schreiben wieder

$$\{j_+^n j_z^2\} = \frac{n! \cdot 2!}{(n+2)!} \{j_+^n j_z^2\}_{n+2} \quad (3.34)$$

und nach dem 1. Symmetrisierungstheorem gilt für $\{j_+^n j_z^2\}_{n+2}$:

$$\{j_+^n j_z^2\}_{n+2} = \sum_{i=0}^n j_+^{n-i} \cdot j_z \cdot \{j_+^i j_z\}_{i+1} \cdot \quad (3.35)$$

Nun ist aber nach Gl. (32)

$$\{j_+^i j_z\}_{i+1} = (i+1) \cdot j_+^i \cdot (j_z + \frac{i}{2}) \cdot \quad (3.36)$$

Setzen wir dies nun ein und wenden wir nochmal Gl. (24) an, so erhalten wir

$$\{j_+^n j_z^2\}_{n+2} = j_+^n \cdot \sum_{i=0}^n (i+1)(j_z + i)(j_z + \frac{i}{2}) \cdot \quad (3.37)$$

Unter Verwendung von

$$\sum_{i=0}^n i^2 = \frac{n(n+1)(2n+1)}{6} \text{ und } \sum_{i=0}^n i^3 = \frac{n^2(n+1)^2}{4} \quad (3.38)$$

erhalten wir

$$\{j_+^n j_z^2\}_{n+2} = \frac{(n+1)(n+2)}{2} j_+^n \cdot (j_z^2 + n \cdot j_z + \frac{n(3n+1)}{12}) \quad (3.39)$$

und damit für $\{j_+^n j_z^2\}$

$$\{j_+^n j_z^2\} = j_+^n \cdot (j_z^2 + n \cdot j_z + \frac{n(3n+1)}{12}) \cdot \square \quad (3.40)$$

3.3.1. RESULTATE AUS DEN BERECHNUNGEN DER TENSOR-KOMPONENTEN

$\hat{C}_{n+\tau,n}$ FÜR $\tau = 0, \dots, 5$

Die Tensor-Komponenten $\hat{C}_{kq}$ bestimmen sich zu:

$$\hat{C}_{kq} = \epsilon_{kq} \cdot \theta_k(l^n, {}^{2S+1}L_J, \gamma) \cdot \hat{P}_{kq}(\mathcal{J}) \quad \text{mit} \quad \hat{P}_{k,-q}(\mathcal{J}) = \hat{P}_{kq}^+(\mathcal{J}). \quad (3.41)$$

Nach (10) können wir $\hat{P}_{k,|q|}(\mathcal{J}) = \hat{P}_{n+\tau,n}(\mathcal{J})$ zu

$$\hat{P}_{n+\tau,n}(\mathcal{J}) = \frac{1}{2} [\hat{H}_{n+\tau,n} \cdot j_+^n + j_+^n \cdot \hat{H}_{n+\tau,n}] \quad (3.42)$$

schreiben. Eine Darstellungsweise wie sie auch Smith & Thornley [1] für die Operatoren $\hat{O}_{kq}(\mathcal{J})$ wählten.

Gl.(11) geht dabei über in

$$\hat{H}_{n+\tau,n} = \hat{H}_{n+\tau,n}(j_z) = \sum_{\substack{v=0 \\ v \text{ gerade}}}^{\tau} d_{n\tau v} j_z^{\tau-v} \quad \text{mit } d_{n\tau v} \text{ rational,} \quad (3.43)$$

während sich nun Gl.(12) zu

$$\epsilon_{kq} = \frac{1}{d_{n+\tau,n}} \frac{(2k)!}{2^k k!} \frac{(-1)^{\frac{|q|+q}{2}}}{\sqrt{(k-|q|)!(k+|q|)!}}, \quad (3.44)$$

schreibt, wobei $d_{n+\tau,n}$ der Koeffizient von j_z^τ in $\hat{H}_{n+\tau,n}$ ist. Die symbolische Berechnung der Tensor-Komponenten $\hat{C}_{n+\tau,n}$ reduziert sich so auf die Berechnung der rationalen Koeffizienten $d_{n\tau v}$. Die $\hat{H}_{n+\tau,n}$ für $\tau = 0, \dots, 5$ wurden zu

$$\hat{H}_{nn} = 1 \quad (3.45)$$

$$\hat{H}_{n+1,n} = j_z \quad (3.46)$$

$$\hat{H}_{n+2,n} = (2n+3)j_z^2 - j(j+1) + \frac{n(n+1)^2}{2} - \frac{(2n+3)n^2}{2} \quad (3.47)$$

$$\hat{H}_{n+3,n} = [(2n+5)j_z^2 - 3j(j+1) + \frac{(n+1)^2(n+2)}{2} - (2n+5)n^2] \cdot j_z \quad (3.48)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{n+4,n} = & (2n+5)(2n+7)j_z^4 - (2n+5) \cdot [6j(j+1) + (n-1)(3n^2+12n+5)] \cdot j_z^2 \\ & - 3j(j+1) \cdot (-n^3 - 2n^2 + 2n + 2) + 3j^2(j+1)^2 \\ & + \frac{n}{4}(5n^5 + 27n^4 + 23n^3 - 39n^2 - 10n + 12) \end{aligned} \quad (3.49)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{n+5,n} = & (2n+7)(2n+9)j_z^5 - (2n+7) \cdot [10j(j+1) + 5n^3 + 20n^2 - 15n - 15] \cdot j_z^3 \\ & - 5j(j+1) \cdot (-3n^3 - 9n^2 + 8n + 10) \cdot j_z + 15j^2(j+1)^2 \cdot j_z \\ & + \frac{1}{4}(25n^6 + 185n^5 + 255n^4 - 365n^3 - 176n^2 + 172n + 48) \cdot j_z \end{aligned} \quad (3.50)$$

bestimmt.

Da es leider nicht gelang, die sechste Operator-Serie $\hat{P}_{n+6,n}(\mathcal{L})$ auszurechnen, sei der Vollständigkeit halber der Operator $P_{60}(\mathcal{L})$ angegeben. Ihn nach dem angegebenen Verfahren zu berechnen bereitet keine Schwierigkeiten und wegen (42) reicht es aus die Funktion $\hat{H}_{60} = \hat{P}_{60}(\mathcal{L})$ anzugeben :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{60} = & 231j_z^6 - 315j(j+1)j_z^4 + 735j_z^4 + 105j^2(j+1)^2j_z^2 - 525j(j+1)j_z^2 + 294j_z^2 \\ & - 5j^3(j+1)^3 + 40j^2(j+1)^2 - 60j(j+1) . \end{aligned} \quad (3.51)$$

3.4. ANWENDUNGEN

3.4.1. WIE DIE OPERATOREN $\hat{P}_{kq}(\mathcal{J})$ MIT DEN IN DER LITERATUR ÜBLICHEN OPERATOREN $\hat{O}_{kq}(\mathcal{J})$ UND $\tilde{\hat{O}}_{kq}(\mathcal{J})$ ZUSAMMENHÄNGEN

Während die sogenannten *Stevens-Operatoren* $\hat{O}_{kq}(\mathcal{J})$ (siehe Stevens [2] und Hutchings [28]) aus der Quantisierung von Polynomen O_{kq} entstehen, die durch *keine* natürliche Zahl mehr teilbar sind, so können die Polynome $P_{n+\tau,n}$ i. a. für *bestimmte* n eine solche Zahl enthalten. Nennen wir diese nichtverschwindende natürliche Zahl $\omega_{k,|q|} = \omega_{n+\tau,n}$, so vermittelt die Gleichung

$$P_{kq} = \omega_{k,|q|} O_{kq} \quad (3.52)$$

zwischen den Polynomen P_{kq} und den Stevens-Polynomen O_{kq} , und damit zwischen den, nach dem Ehrenfestschen Theorem [4] zugeordneten, Tensoroperatoren $\hat{P}_{kq}(\mathcal{J})$ und $\hat{O}_{kq}(\mathcal{J})$. Im Anhang werden, im Anschluß an die Berechnungen der $H_{n+\tau,n}$ für $\tau = 0, \dots, 6$, daher auch die Faktoren $\omega_{n+\tau,n}$ für $\tau = 0, \dots, 6$ angegeben.

Der Zusammenhang zwischen den Operatoren $\hat{O}_{kq}(\mathcal{J})$ (siehe Buckmaster [29] und Smith & Thornley [1]) und $\hat{P}_{kq}(\mathcal{J})$ ist einfacher. Es gilt nämlich nach Konstruktion der $\tilde{\hat{O}}_{kq}(\mathcal{J})$, daß $\tilde{\hat{O}}_{kq}(\mathcal{J}) = \hat{C}_{kq}(\mathcal{J})$ ist und damit

$$\hat{O}_{kq}(\mathcal{J}) = \epsilon_{kq} \hat{P}_{kq}(\mathcal{J}) . \quad (3.53)$$

Die konstanten Vorfaktoren der Operatoren $\hat{O}_{kq}(\mathcal{J})$ können daher mit ϵ_{kq} identifiziert werden. Setzen wir nun bestimmte n in den Serien $\hat{C}_{nn}(\mathcal{J}), \dots, \hat{C}_{n+6,n}(\mathcal{J})$ ein, so stimmen diese mit den tabellierten Operatoren $\hat{O}_{kq}(\mathcal{J})$ überein.

3.4.2. DER KRISTALLFELDHAMILTONOPERATOR $\hat{H}_{CF,4f^n}$ ALS FUNKTION DER OPERATOREN $\hat{P}_{kq}(\underline{J})$

Mit Kapitel 2.3 notiert sich der Kristallfeldhamiltonoperator $\hat{H}_{CF,4f^n}$ für eine beliebige Punktsymmetrie des Kristallfeldes zu

$$\hat{H}_{CF,4f^n} = \sum_k V_{k0} \hat{P}_{k0}(\underline{J}) + \sum_{\substack{k>0 \\ q>0}} V_{kq} \hat{P}_{kq}(\underline{J}) + V_{kq}^* \hat{P}_{kq}^+(\underline{J}) \quad (3.54)$$

mit

$$\begin{aligned} \text{(a) : } k &\in \{0, 2, \dots, \min\{2J, 6\}\} && \text{falls } 2J \text{ gerade} \\ \text{(b) : } k &\in \{0, 2, \dots, \min\{2J-1, 6\}\} && \text{falls } 2J \text{ ungerade.} \end{aligned}$$

und den i. a. *komplexen* Kristallfeldparametern

$$V_{kq} := \epsilon_{kq} \cdot \theta_k(4f^n 2S+1 L_J, \gamma) \cdot \langle r^k \rangle \cdot Q_{kq}, \quad (3.55)$$

welche proportional zu den Multipolen Q_{kq} des Kristallfeldes sind. Während die V_{kq} noch die Eigenschaften des betrachteten Seltenen-Erd-Ions RE^{3+} enthalten, so sind die Kristallfeldparameter W_{kq}

$$V_{kq} = W_{kq} \cdot \theta_k(4f^n 2S+1 L_J, \gamma) \cdot \langle r^k \rangle \quad (3.56)$$

davon unabhängig. Die bei beiden Parametersätzen benötigten Operatoren $\hat{P}_{kq}(\underline{J})$ sind in

$$\hat{P}_{n,n}(\underline{J}), \dots, \hat{P}_{n+5,n}(\underline{J}), \hat{P}_{60}(\underline{J}) \quad (3.57)$$

enthalten.

3.4.3. SYMBOLISCHE BERECHNUNG VON $3j$ -SYMBOLEN

Aus den oben angegebenen Verfahren zur Berechnung der Tensorkomponenten-Serien $\hat{C}_{n+\tau,n} = \hat{C}_{k,|q|}$ folgt eine Formel für $3j$ -Symbole des Typs:

$$\begin{pmatrix} j & j & k \\ m' & -m & q \end{pmatrix} \quad (3.58)$$

und zwar als Funktion ihrer Variablen j, k, m, m' und q ! Um dies zu sehen, wenden wir auf das Matrixelement

$$\langle jm | \hat{C}_{kq}(\mathcal{J}) | jm' \rangle \quad (3.59)$$

das Wigner-Eckart-Theorem an und beachten, daß für das reduzierte Matrixelement nach **Smith & Thornley** [1]

$$\langle j || \hat{C}_k(\mathcal{J}) || j \rangle = \frac{1}{2^k} \sqrt{\frac{(2j+k+1)!}{(2j-k)!}} \quad (3.60)$$

gilt. Es folgt somit

$$\begin{pmatrix} j & j & k \\ m' & -m & q \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} 2^k \sqrt{\frac{(2j-k)!}{(2j+k+1)!}} \langle jm | \hat{C}_{kq}(\mathcal{J}) | jm' \rangle \quad (3.61)$$

Zur Berechnung des verbleibenden Matrixelementes benutzen wir Gl. (16):

$$\hat{C}_{kq}(\mathcal{J}) = \epsilon_{kq} \cdot \hat{P}_{kq}(\mathcal{J}) \quad (3.62)$$

und Gl. (42)

$$\hat{P}_{k,\pm|q|}(\mathcal{J}) = \frac{1}{2} \cdot [\hat{H}_{k,|q|}(j_z) \cdot j_{\pm}^{|q|} + j_{\pm}^{|q|} \cdot \hat{H}_{k,|q|}(j_z)] \quad (3.63)$$

sowie Gl.(2.45)

$$j_{\pm}^{|q|} |jm' \rangle = \sqrt{\frac{(j \mp m')! \cdot (j \pm m' + |q|)!}{(j \pm m')! \cdot (j \mp m' - |q|)!}} |j, m' \pm |q| \rangle \quad (3.64)$$

Wir finden dann:

$$\begin{pmatrix} j & j & k \\ m' & -m & \pm|q| \end{pmatrix} = \delta_{m', m \mp |q|} \cdot \epsilon_{kq} \cdot (-1)^{j-m} \cdot 2^{k-1} \cdot \sqrt{\frac{(2j-k)! \cdot (j \mp m + |q|)! \cdot (j \pm m)!}{(2j+k+1)! \cdot (j \pm m - |q|)! \cdot (j \mp m)!}} \cdot [\hat{H}_{k,|q|}(m) + \hat{H}_{k,|q|}(m \mp |q|)], \quad (3.65)$$

wobei die Funktionen $\hat{H}_{k,|q|}(m) = \hat{H}_{n+\tau,n}(m)$ aus den symbolischen Berechnungen der $\hat{P}_{n+\tau,n}(\mathcal{J})$ folgen.

3.5. ZUSAMMENFASSUNG

Auf einer inneren Symmetrie der Kugelflächenfunktionen C_{kq} basierend, wurde ein Verfahren angegeben, welches erstmalig eine Berechnung der Tensorkomponenten $\hat{C}_{k,|q|} = \hat{C}_{n+\tau,n}$ als Funktion der Variablen n (bei festem τ) für Systeme aus äquivalenten Elektronen mit konstantem Gesamtdrehimpuls J ermöglicht. Zur Berechnung dieser Tensorkomponentenserien wurde die von Stevens 1952 aufgestellte Operator-Äquivalente-Methode verallgemeinert. Die Verallgemeinerung besteht in der Hinzunahme der drei Komponenten:

- (1) 1. Symmetrisierungstheorem
- (2) 2. Symmetrisierungstheorem
- (3) Verfahren zur rekursiven Symmetrisierung von Operatorprodukten

Während die Operator-Äquivalente-Methode den Schritt von den Kugelflächenfunktions-Serien $C_{n+\tau,n}$ zu den Tensorkomponenten $\hat{C}_{n+\tau,n}$ des $n + \tau$ -stufigen Tensoroperators $\hat{C}_{n+\tau}$ vollzieht, vereinfacht das 2. Symmetrisierungstheorem die bei der Operator-Äquivalenten-Methode auftretenden $n + 1$ Symmetrisierungen pro Summand auf die Symmetrisierung eines Operatorproduktes desselben. Mittels des Verfahrens zur rekursiven Symmetrisierung von Operatorprodukten gelingt es nicht nur, das 1. Symmetrisierungstheorem aufzustellen, welches wiederum die Berechnung der auftretenden Symmetrisierungen als Funktion von n ermöglicht, sondern auch den Prozeß der Symmetrisierung selbst auf einem elektronischen Rechner zu automatisieren (Stevens berechnete die Realteile gewisser Tensorkomponenten noch mit der Hand!). Die so verallgemeinerte Operator-Äquivalente-Methode liefert neben einer Zusammenfassung der in der Literatur üblichen Tensorkomponenten $\hat{C}_{kq}(J)$ auch eine Formel für die vor den Tensorkomponenten stehenden Konstanten (siehe Smith & Thornley, sie berechneten übrigens die Tensorkomponenten aus den, die Tensorkomponenten definierenden, Kommutatorrelationen), welche wir mit den ϵ_{kq} identifizieren konnten. Andererseits konnte aber auch eine Formel für die polynomiale Struktur gewisser $3j$ -Symbole als Funktion ihrer Variablen angegeben werden, so daß obiges Verfahren dem Anwender die Möglichkeit in die Hand gibt, anzugeben, wie gewisse $3j$ -Symbole als Funktion ihrer Variablen aussehen. Und das ist das Neue. Heutige Verfahren zur Berechnung von $3j$ -Symbolen liefern sozusagen *Funktionswerte*, während die

verallgemeinerte Operator-Äquivalente-Methode die *Funktion* selbst liefert. Übrigens zeigt diese Methode auch auf, wie die Tensorkomponenten von Systemen aus äquivalenten Elektronen und konstantem Gesamtdrehimpuls eigentlich notieren werden müßten: Nicht durch ihren Drehimpulsindex und Drehimpulsprojektion, sondern vielmehr durch den Betrag der Drehimpulsprojektion und der Differenz aus Drehimpulsindex und Betrag der Drehimpulsprojektion. Während nämlich der Betrag der Drehimpulsprojektion den Grad des Drehimpulsaufsteigers angibt, steht die genannte Differenz für den größten Exponenten der z-Komponente des Drehimpulsoperators in der Tensorkomponente.

4. Untersuchung der Kristallfeldaufspaltung der Seltenen-Erd-Pentaphosphide mittels magnetischer inelastischer Neutronenstreuung

4.1. FLUGZEITSPEKTROMETER

Alle nachfolgenden Neutronenspektren wurden an den drei Flugzeitspektrometern:

- (1) SV22, Kernforschungsanlage (KFA) Jülich
- (2) IN4, Institut Laue-Langevin (ILL) Grenoble
- (3) IN6, ILL Grenoble

aufgenommen. Die Wirkungsweise eines Flugzeitspektrometers soll am Beispiel des SV22 veranschaulicht werden. Das Flugzeitspektrometer SV22 steht in der Reaktorhalle am TAN2-Kanal des im Jahre 1962 kritisch gewordenen Forschungsreaktors Jülich FRJ-2 DIDO. Die Leistung des Reaktors liegt heute bei 23MW (ILL: 57MW)^[39] und der zur Verfügung stehende Fluß an thermischen Neutronen beträgt an der Stirnseite der Neutronenleiter etwa $1.5 \cdot 10^{14} \frac{n}{sec \cdot cm^2}$ (ILL: Faktor 7 mehr). Betrachte nun die nachfolgende schematische Draufsicht des SV22 im Bild 8.

Mittels eines Strahlrohres durchdringen die (im schweren Wasser moderierten) thermischen Neutronen die biologische Abschirmung und treffen mit einer kontinuierlichen Geschwindigkeitsverteilung um 350K auf einen Doppelmochromator aus pyrolytischen Graphit^[40]. Hier werden sie über das Bragggesetz $2d \cdot \sin \theta_M = n\lambda$ ^[41] mit wohldefinierter Geschwindigkeit, aber i. a. mit unterschiedlicher Beugungsordnung, reflektiert. Im Analysatorteil des Spektrometers (He^3 -Detektoren) sollen später die Neutronen energieabhängig untersucht werden. Hierzu müssen die auf die Probe fallenden Neutronen noch eine Zeitstruktur besitzen. Der erste Chopper zerschneidet daher den auf ihn einfallenden Neutronenstrahl in $\sim 20\mu sec$ lange Neutronenpulse mit einer Pulsfolge von 162Hz.

[39] die Werte in den runden Klammern gelten für den Hochflußreaktor des ILL

[40] Gitterkonstante $2d = 6.709 \text{ \AA}$

[41] n ist der Grad der Beugungsordnung

Der in einem gewissen Abstand zum Ersten stehende zweite Chopper, nutzt die verschiedenen Geschwindigkeiten der unterschiedlichen Beugungsordnungen aus, und läßt über einen ihm vorgegeben Phasenwinkel (relativ zum Ersten) nur die gewünschte Beugungsordnung passieren.

Der an der Probe gestreute monochromatische Neutronpuls wird in einem Abstand von $d = 2.856\text{m}$ von 76 He^3 -Bänken à 6 Zählrohren nachgewiesen und entsprechend seiner Ankunftszeit in einem Vielkanalanalysator gespeichert.

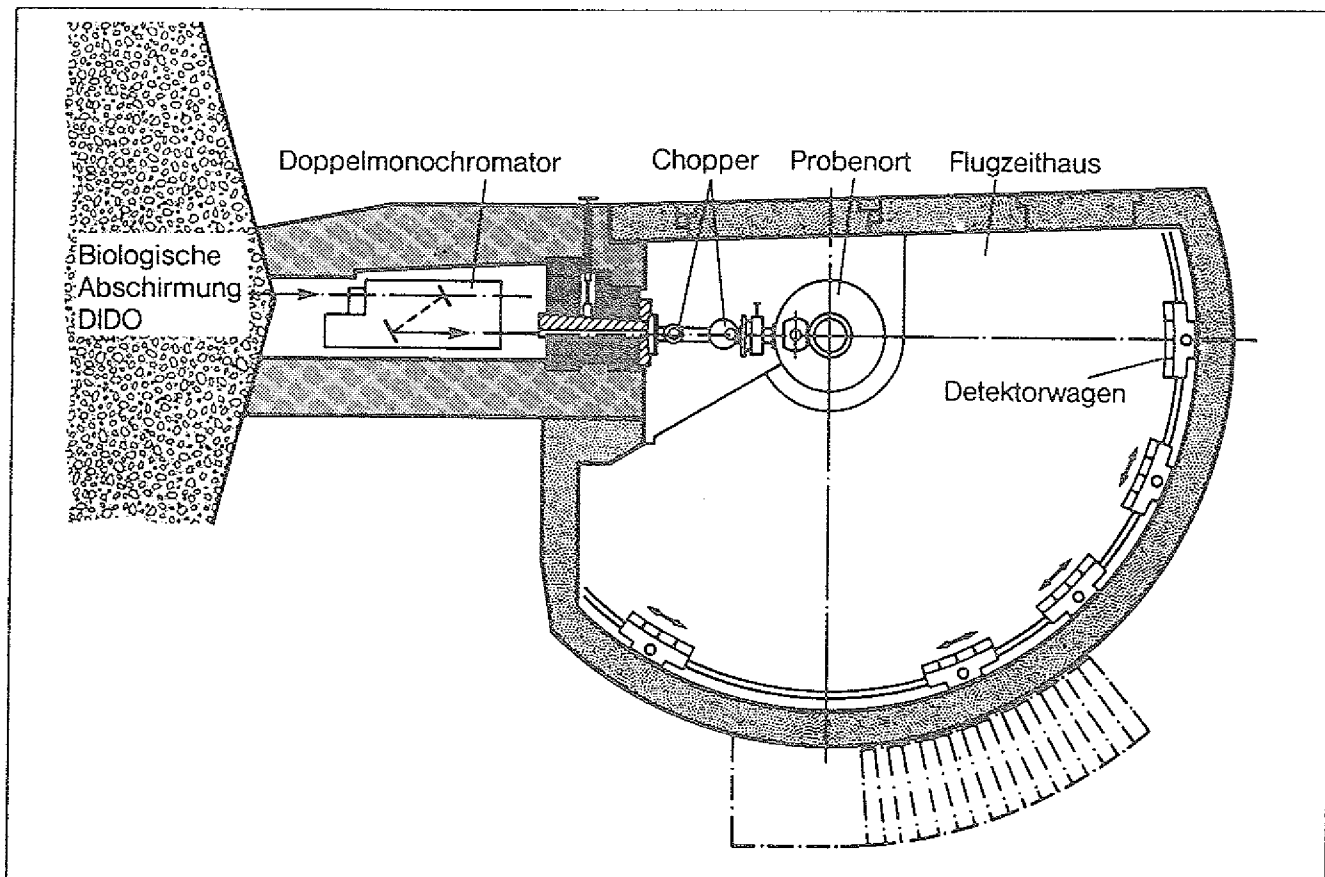
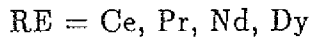


Bild 8: SV22 Draufsicht schematisch. Seit der Spektrometerumstellung im Jahre 1986 gibt es keine Detektorwagen mehr. Heute ist der gesamte Streuwinkelbereich $+10^\circ \leq \theta_s \leq 130^\circ$ mit Detektoren ausgelegt. Bild nach [30]

4.2. PROBENHERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG

Die hier untersuchten Seltenen-Erd-Pentaphosphide $RE P_5$:



sind Halbmetalle^[42], polykristallin und bilden sich beim Erhitzen (750°) von rotem Phosphor und RE -Metallspänen in evakuierten Quarzampullen [22]. Die Proben wurden von Herrn Dr. M. Hartweg^[43] hergestellt und auch charakterisiert [31]. Die $RE P_5$ kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/m - C_{2h}^2$ (Nummer 11) und die kristallographische Lage des Seltenen-Erd-Ions RE^{3+} wird in [22] mit 2(e) angegeben, die Punktsymmetrie der Seltenen-Erd-Ionen RE^{3+} ist C_s (siehe Beispiel im 2.4. Kapitel). Nach [31] sind von den Seltenen-Erd-Pentaphosphiden drei Strukturtypen bekannt. Von Ytterbium kennt man den $\beta - Yb P_5$ -Typ [32], $La P_5$ und $Ce P_5$ kristallisieren im sogenannten $La P_5$ -Typ^[44], die anderen Seltenen-Erden bilden Pentaphosphide im $Nd P_5$ -Typ. Der $La P_5$ -Typ ist eine Überstrukturvariante des $Nd P_5$ -Typs mit Verdopplung der a -Achse. In dieser Arbeit stellt sich nun heraus, daß auch $Nd P_5$ vom $La P_5$ -Typ ist. Wir werden daher im weiteren vom $La P_5$ - und $Dy P_5$ -Typ sprechen, da von $Dy P_5$ keine Überstrukturvarinate bekannt ist.

Nach [31] sind $Ce P_5$ und $Pr P_5$ oberhalb von 1.5K magnetisch ungeordnet, während die Ordnungstemperatur von $Dy P_5$ im Bereich von 5K bis 6K liegt. $Nd P_5$ ordnet bei etwa 1K antiferromagnetisch (nach Gesprächen mit Herrn Chattopadhyay).

Das nachfolgende Bild 9 zeigt die Elementarzelle von $Dy P_5$ ($a \sim c \sim 5 \text{ \AA}$, $b \sim 10 \text{ \AA}$, $\beta \sim 105^\circ$ genauere kristallographische Daten siehe [32, 22, 33]). Sie enthält zwei Formeleinheiten; die Phosphoratome bilden gewellte zweidimensionale Schichten

[42] $Ce P_5$ hat ein Energiegap von 0.4eV [31]

[43] Herr Hartweg stellt in seiner Dissertation Kristallfeldniveaus von den hier untersuchten $RE P_5$ vor. Diese Niveauschemata basieren auf den Rohdaten der von mir in dieser Arbeit ausgewerteten Neutronenspektren.

[44] Nach [22] ist die Überstruktur von $Ce P_5$ weniger stark ausgeprägt und konnte hier nicht bestätigt werden

zwischen denen die Seltenen-Erd-Ionen liegen. Nach dem Prinzip von Zintl und Klemm [34, 35, 36] dürfen wir uns die Phosphorschichten der $RE\text{P}_5$ aus der stabilen Modifikation des schwarzen Phosphors entstanden denken: durch das Entfernen der im Bild 10 gestrichelt eingezeichneten Phosphoratome enthält man 9 dreibindige und 3 zweibindige Phosphoratome, welche einen dreifach geladenen P_{12} -Ring bilden. Diese P_{12} -Ringe entsprechen genau den P_{12} -Ringen, wie wir sie in den $RE\text{P}_5$ beobachten.

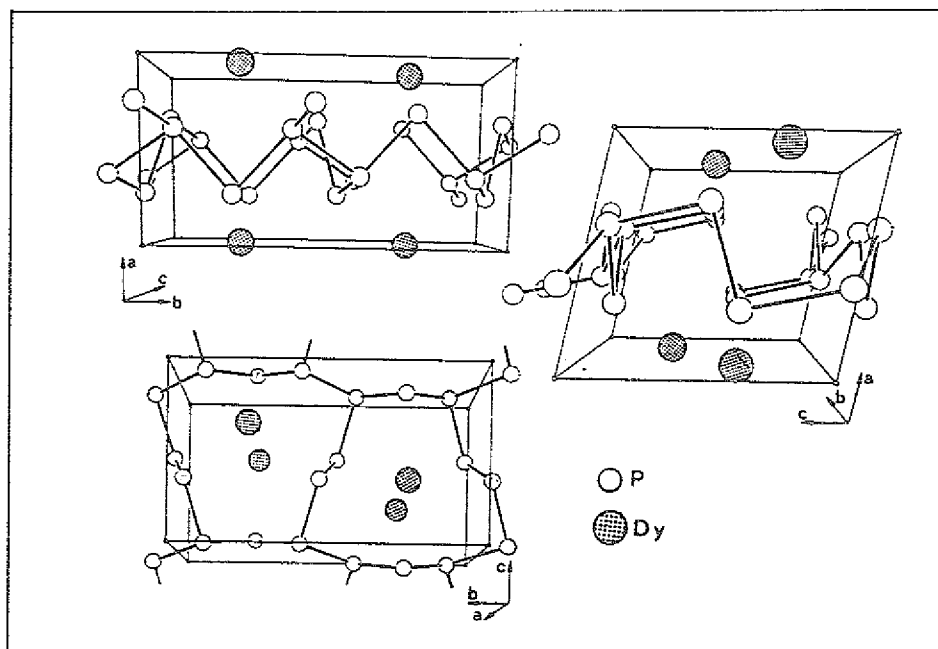


Bild 9 : Die Elementarzelle von DyP_5 . Sie enthält zwei Formeleinheiten.

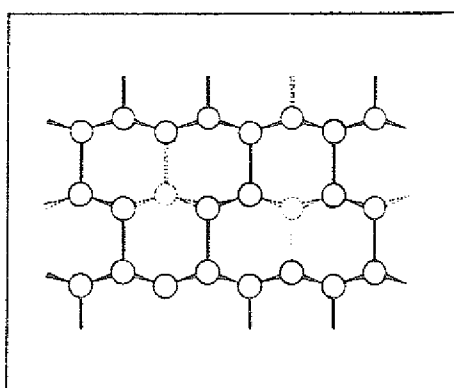


Bild 10 : Die stabile Modifikation des schwarzen Phosphors

4.3. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND PROBENUMGEBUNG

Die vermessenen Proben befanden sich in einer evakuierten Kammer eines He^4 Kryostaten. Die Kammer hatte eine langgezogene zylindrische Struktur, deren unteres Ende in den Neutronenstrahl eintauchte. Oberhalb des Neutronenstrahles wurde die Probenkammer durch He^4 -Gas gekühlt. Um nun einen guten Wärmeaustausch der Probe mit diesem Gas zu gewährleisten, wurde gerade soviel He^4 -Gas in die Probenkammer gelassen, daß der Druck dieses Austauschgases 0.1mbar bei der Meßtemperatur nicht überstieg. Die Orientierung der Probenschachtel zum einfallenden Neutronpuls richtete sich nach der Detektorgruppierung des Spektrometers und wurde so gewählt, daß die Detektoren kleine Q -Werte gut überdeckten. Zu jeder Probe wurde eine Transmissionsmessung, zu jeder Meßtemperatur zusätzlich eine Leer^[45]- und eine Cadmiummessung^[46] durchgeführt. Mittels einer separaten Vanadiummessung^[47] wurden die Ansprechwahrscheinlichkeiten der Detektoren und das Auflösungsvermögen des Spektrometers bestimmt. Die in dieser Arbeit ausgewerteten Spektren wurden von Herrn Priv. Doz. Dr. M. Loewenhaupt (KFA-Jülich) und Herrn Dr. T. Chattopadhyay (ILL-Grenoble) aufgenommen.

[45] Probenschachtel ohne Probe

[46] Probenschachtel mit einem Cadmiumblech

[47] Probenschachtel mit einem Vanadiumblech

4.4. AUSWERTEMETHODE

Als Ergebnis einer Messung erhalten wir für jede Detektorbank (det.) Spektren, in denen die vom Vielkanalanalysator gemessenen Zählraten (counts) pro Kanal (channel number) aufgetragen sind.

Normierung auf einfallenden Neutronenfluß: Zunächst wurden alle Zählraten der aufgenommenen Spektren auf die Zahl der auf die Probenschachtel einfallenden Neutronen normiert. Als Maß diente die während einer Messung von einem Monitorzählrohr registrierte Zahl von Neutronen.

Absorptionskorrektur: Die Probentransmission für einen senkrecht auf eine plattenförmige Probe (Dicke d) fallenden Neutronenstrahl ist durch

$$T_{Pr} = e^{-\mu \cdot d \cdot \cos \theta} = T_{Pr}(\theta) \quad (4.1)$$

mit dem Detektorwinkel θ und dem linearen Absorptionskoeffizienten μ verknüpft. Dieser durch

$$\mu = \sum_i n_i (\sigma_{s,k}^i + \sigma_{abs}^i) \quad (4.2)$$

gegeben, enthält die Kernstreu- $\sigma_{s,k}^i$ und Absorptionswirkungsquerschnitte σ_{abs}^i der in der Probe mit der Teilchenkonzentration n_i vorhandenen Streuzentren i .

Untergrundkorrektur: Die Untergrundkorrektur wurde vom Transmissionsvermögen der Probe $T_{Pr}(\theta)$ ($1 \geq T_{Pr}(\theta) \geq 0$) abhängig gemacht (die Transmission der Leermessung wurde zu 1 gesetzt). Die Idee war folgende: Bei stark absorbierenden Proben sollte der Untergrund hauptsächlich durch die Cadmiummessung^[48] gegeben sein, während für gut transmittierende Substanzen die Leermessung den Untergrund bestimmen sollte. Es gilt somit näherungsweise:

$$U_{Pr}^i(T) = T_{Pr}(\theta^i) \cdot Sp_{Leer}^i(T) + (1 - T_{Pr}(\theta^i)) \cdot Sp_{Cd}^i(T) . \quad (4.3)$$

$U_{Pr}^i(T)$ ist der für die i -te Detektorbank (Detektorwinkel θ^i) angenommene Untergrund bei der Meßtemperatur T , $Sp_{Leer}^i(T)$ bzw. $Sp_{Cd}^i(T)$ ist das Spektrum der i -ten Detektorbank, wie man es aus der Leer- bzw. Cadmiummessung erhält.

^[48] ein 0.5mm dickes Cadmiumblech absorbiert praktisch alle Neutronen, d.h. $T_{Cd} = 0$

Alle nachfolgend gezeigten Spektren wurden in dieser Weise korrigiert. Sie werden entweder als Flugzeitspektren (Zählrate gegen Kanalzahl), Energiespektren (Streugesetz $S(Q, \omega)^{[49]}$ gegen Energiegewinn der Probe $(\hbar\omega)^{[50]}$) oder als ein Flugzeitspektrum mit Energieordinate (Zählrate gegen Energiegewinn der Probe) aufgetragen. Die Energiespektren haben eine lineare Energieeinteilung, während in den Flugzeitspektren mit Energieordinate die Kanalzahl einfach durch den entsprechenden Energieübertrag $\hbar\omega$ ersetzt wurde. Hieraus folgt eine nichtlineare Energieaufteilung der Energieordinate.

[49] in Einheiten von Millibarn mb pro Raumwinkelement sr und meV und Formeleinheit f.u.

[50] in Einheiten von meV

4.5. GEMESSENE NEUTRONENSPEKTREN

Die nachfolgende Tabelle zeigt auf, bei welchen Temperaturen die REP_5 an den drei Flugzeitspektrometern gemessen wurden (Temperaturen in Kelvin).

	SV22 – 7/86	SV22 – 7/86	SV22 – 7/87
E_o	20.5meV	35.4meV	25.3meV
CeP_5		15, 80, 200	
PrP_5	15	15, 40, 200	
NdP_5	15	15, 80, 200	2
DyP_5			2

	IN4 – 5/88	IN4 – 5/88	IN6 – 2/87	* : IN6 – 10/87 IN6 – 9/88
E_o	16.9meV	67.6meV	3.12meV	3.12meV
CeP_5	5	5, 50, 100, 150	50, 120	* : 1.5, 50, 100, 200
PrP_5	5, 20, 50	5, 20, 50, 100	10, 20, 50, 120, 200	1.5, 20, 35, 60, 100
NdP_5	5, 50, 100	5, 100	1.5, 5, 10, 20, 50 100, 200	1.5, 3, 5, 20, 50 52, 97, 145
DyP_5			1.5, 20, 50, 120 200	

Tab. 12: Übersicht der gemessenen Spektren

Im weiteren werden nur die Neutronenspektren aufgezeigt, welche für die Kristallfeldniveau-Bestimmung wichtig sind.

4.5.1. CeP_5

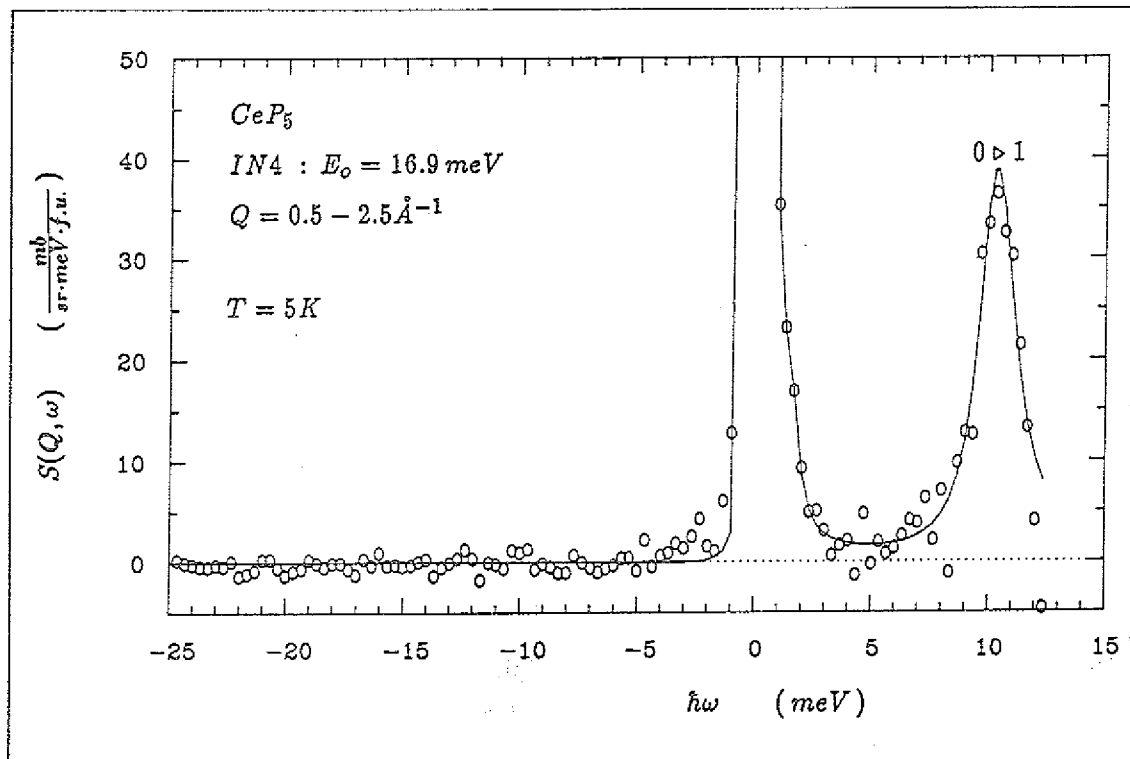


Bild 11: CeP_5 , $IN4$, $E_0 = 16.9 \text{ meV}$, $T = 5 \text{ K}$

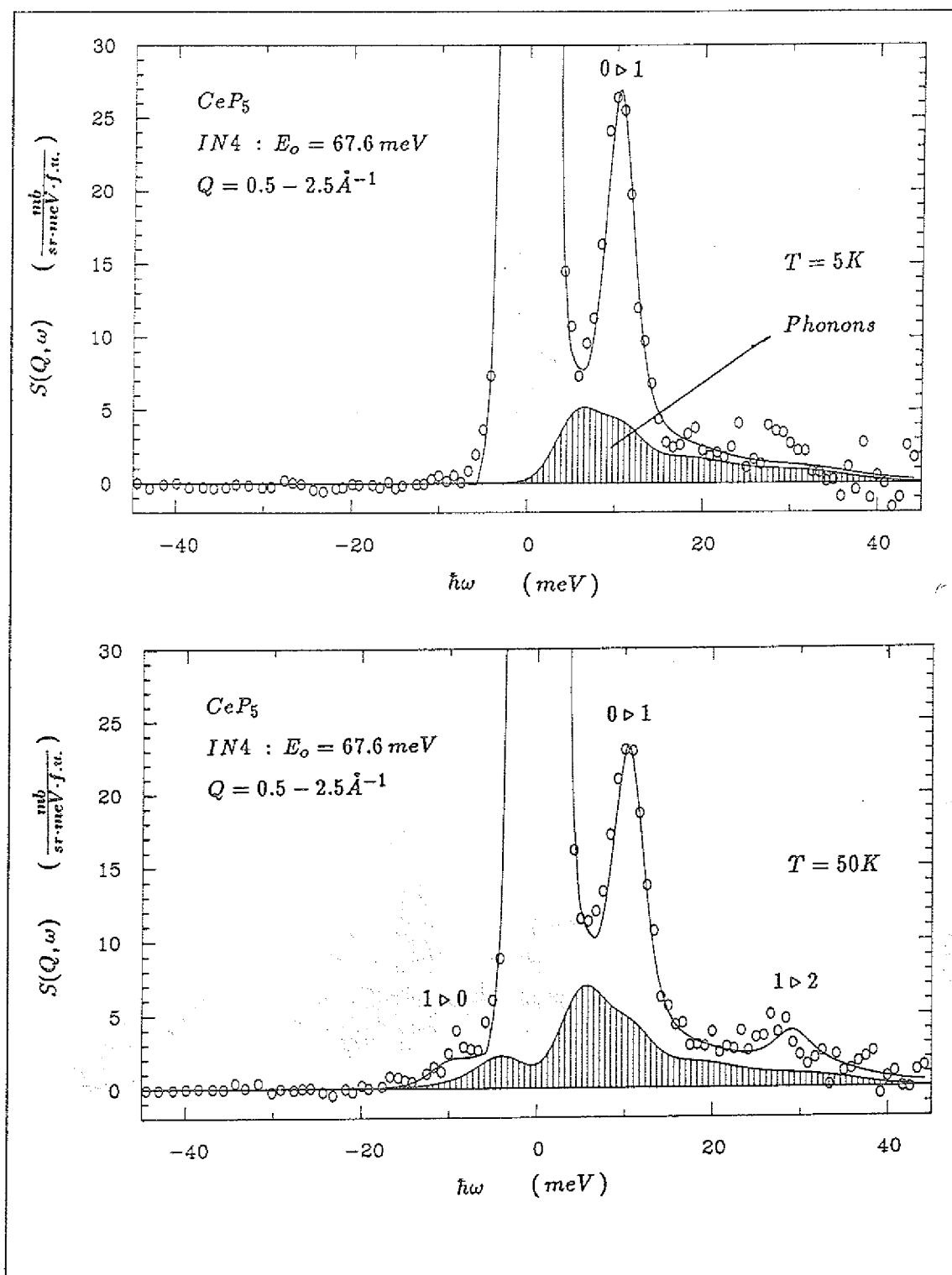


Bild 12: CeP_5 , $IN4$, $E_o = 67.6 \text{ meV}$, $T = 5 \text{ K}, 50 \text{ K}$

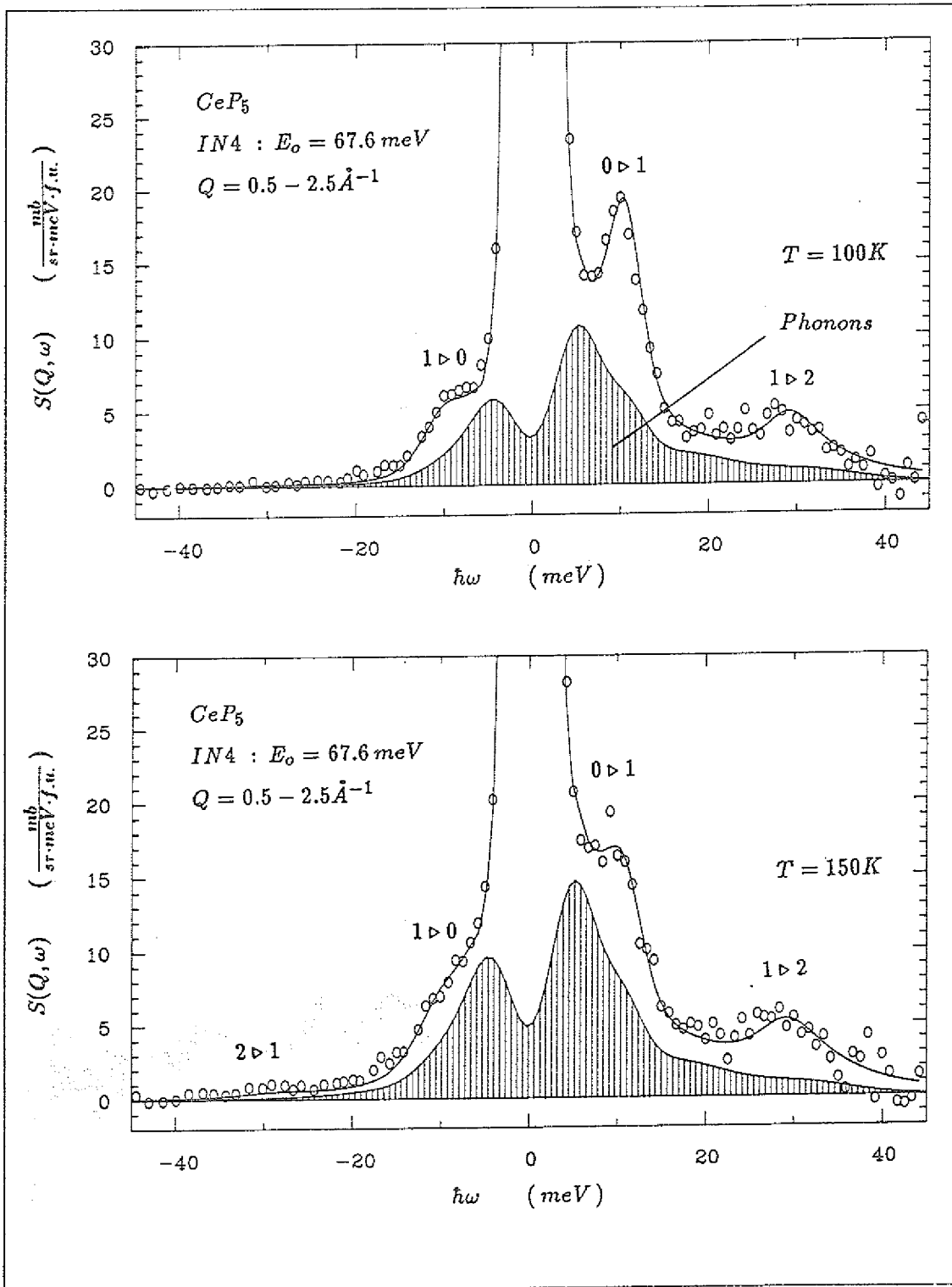


Bild 13: CeP_5 , IN4, $E_o = 67.6 \text{ meV}$, $T = 100K, 150K$

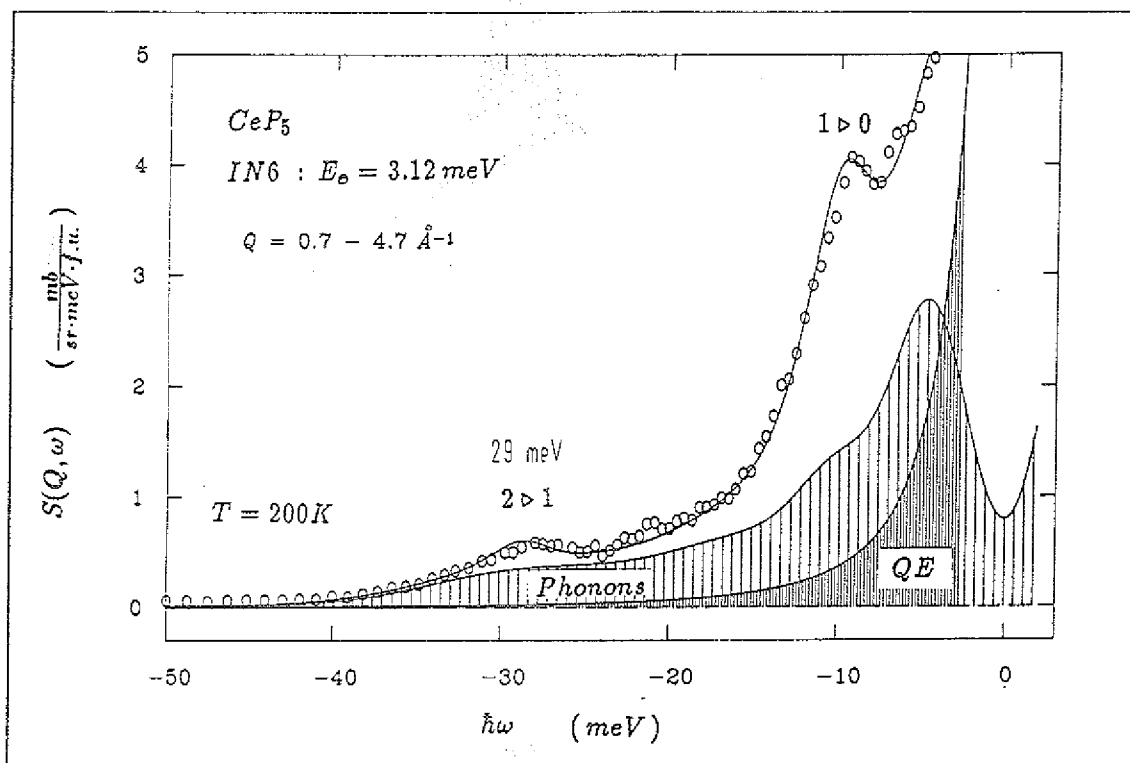


Bild 14: CeP_5 , $IN6$, $E_o = 3.12 \text{ meV}$, $T = 200 \text{ K}$

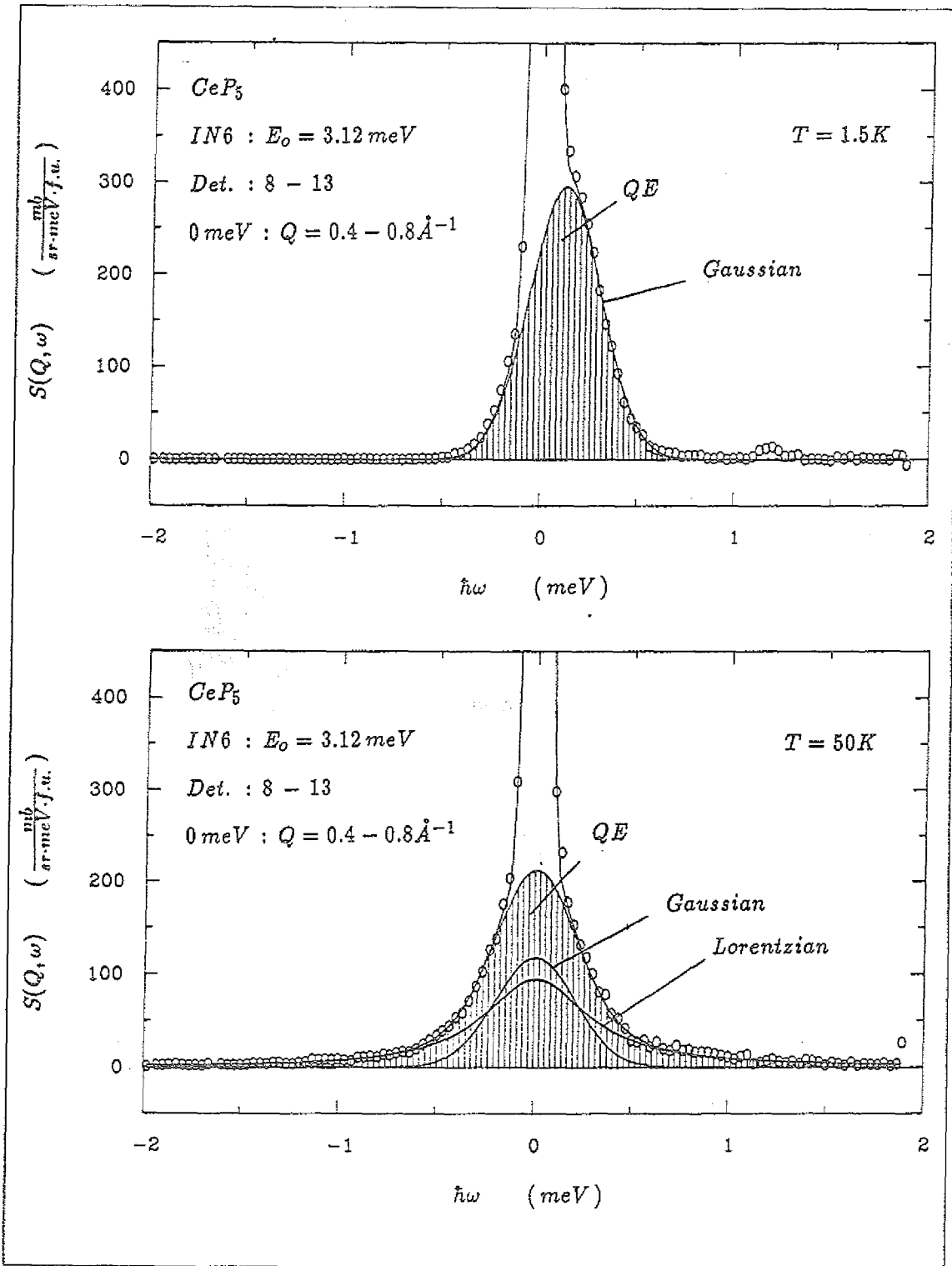


Bild 15: CeP_5 , $IN6$, $E_0 = 3.12 \text{ meV}$, $T = 1.5 K, 50 K$, Quasielastische

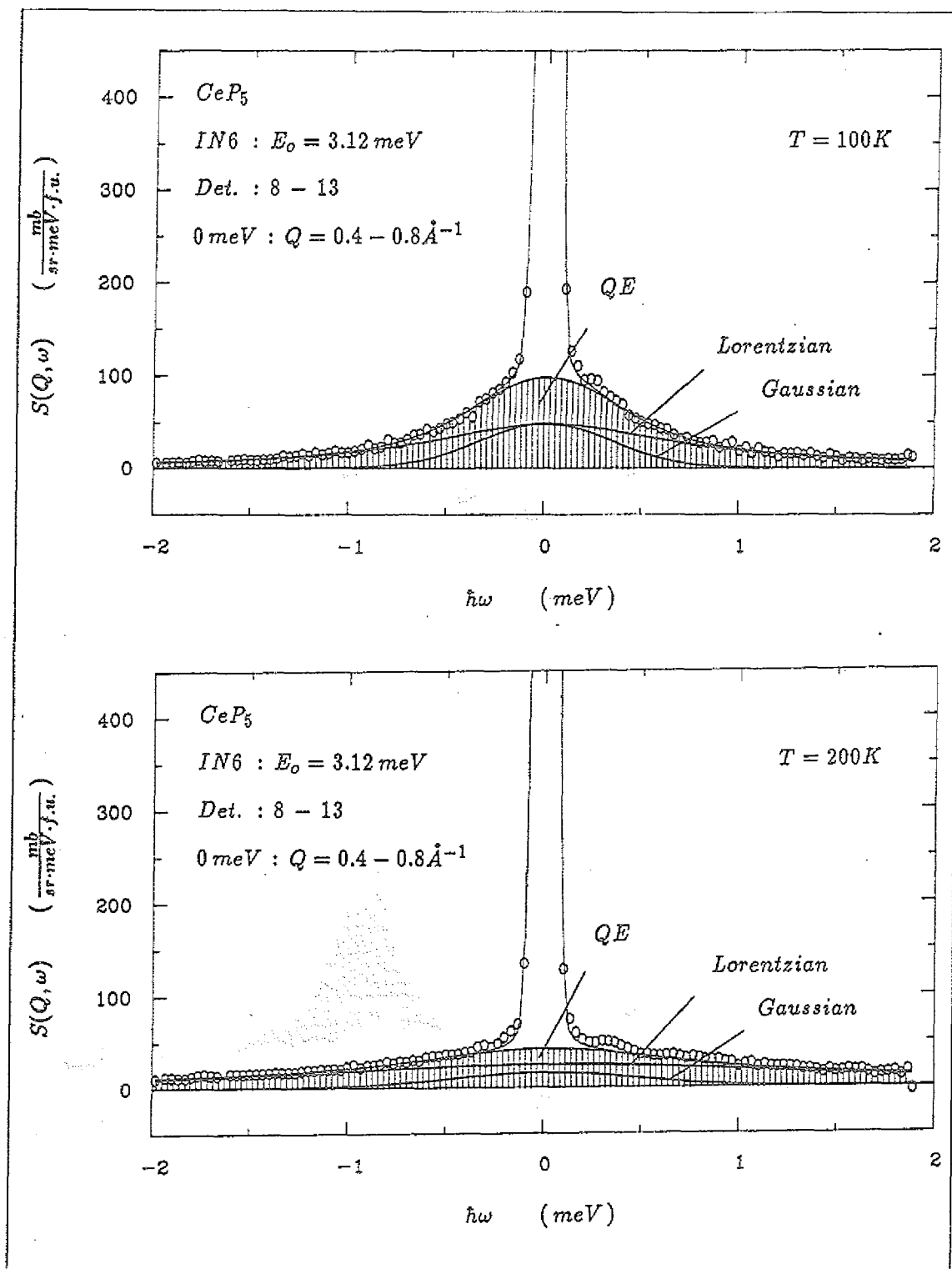


Bild 16: CeP_5 , $IN6$, $E_o = 3.12 \text{ meV}$, $T = 100 K, 200 K$, Quasielastische

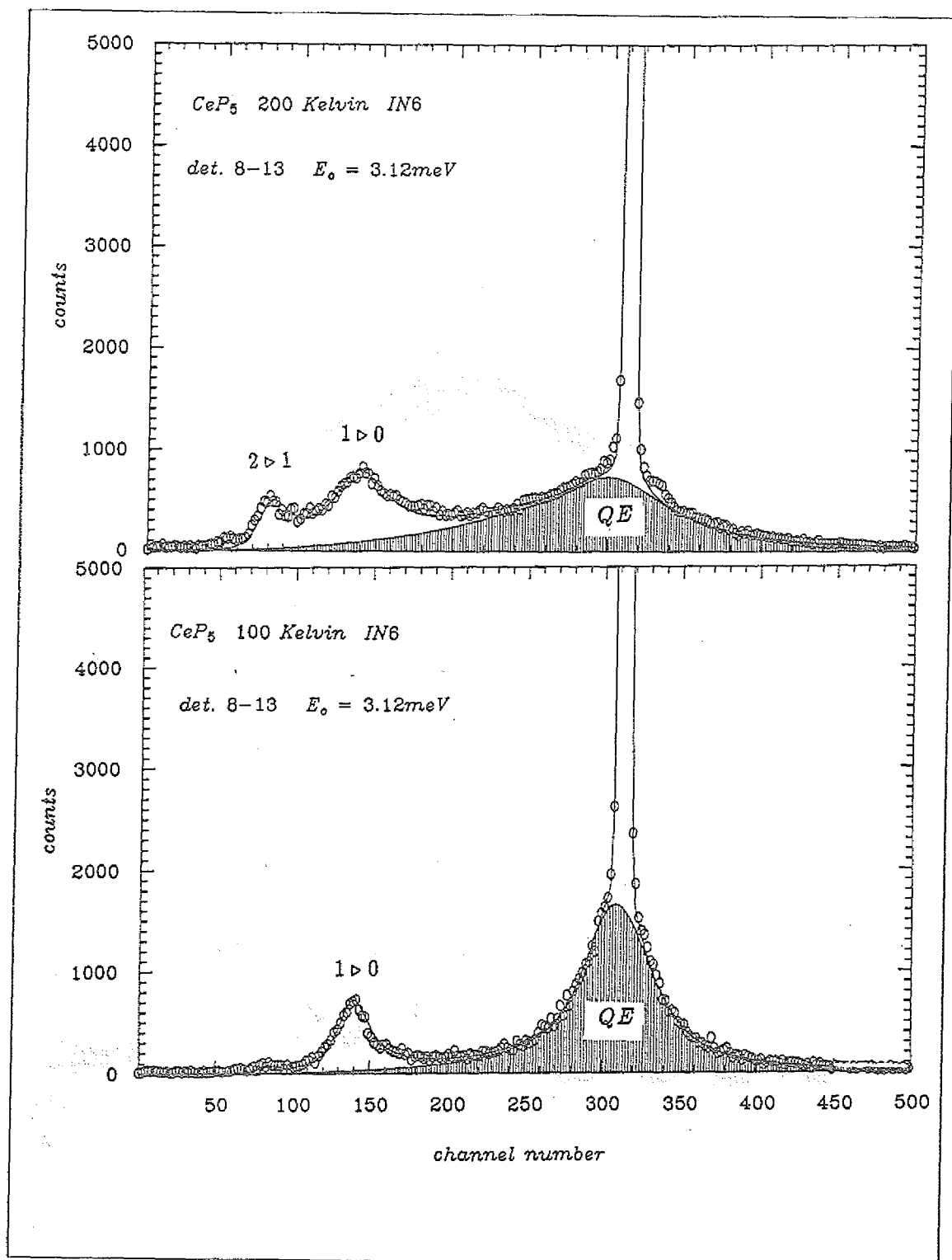


Bild 17: CeP_5 , IN6, $E_o = 3.12 \text{ meV}$, TOF

4.5.2. PrP_5

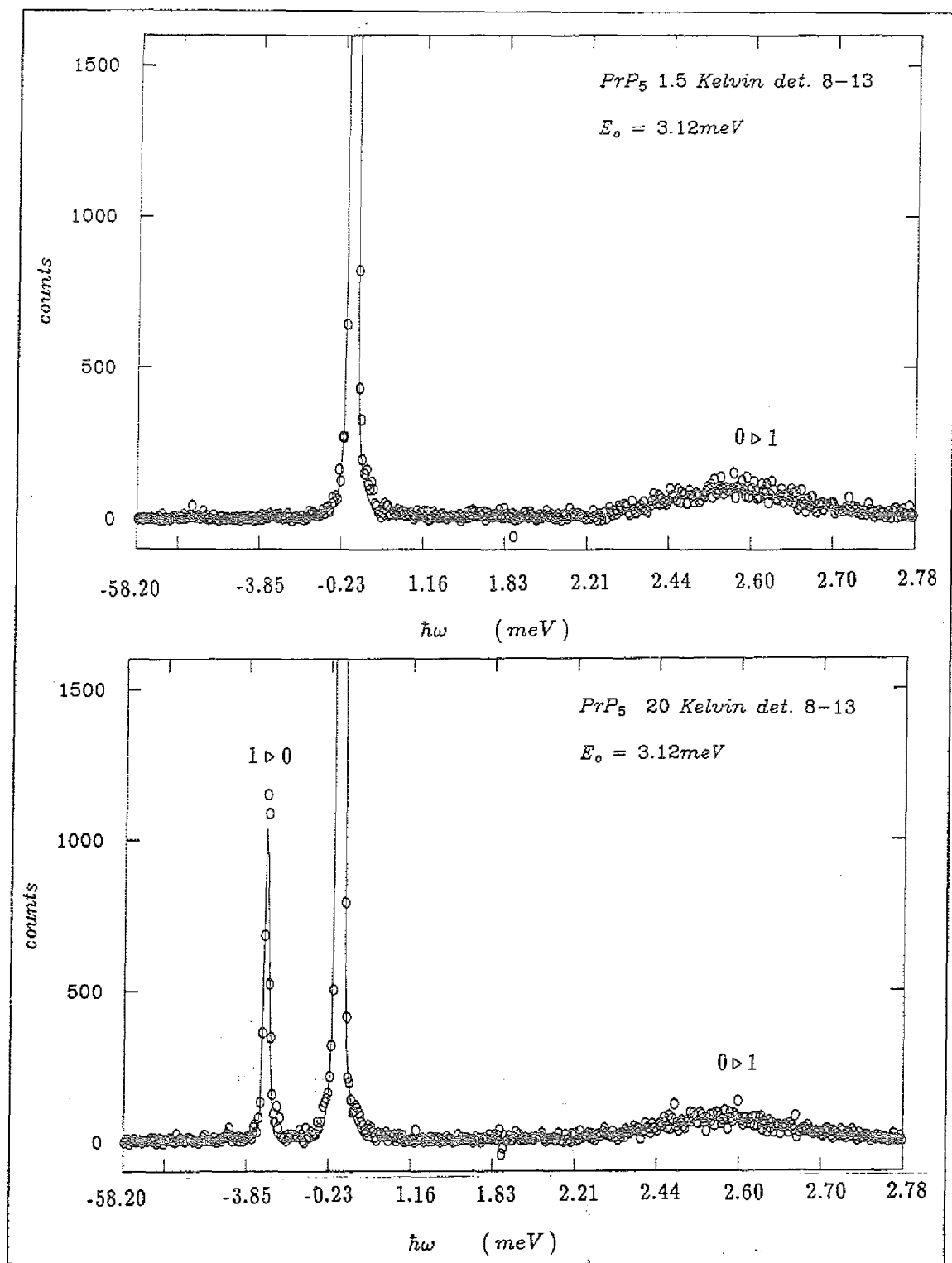


Bild 18: PrP_5 , IN6, $E_o = 3.12 meV$, $T = 1.5 K, 20 K$, TOF

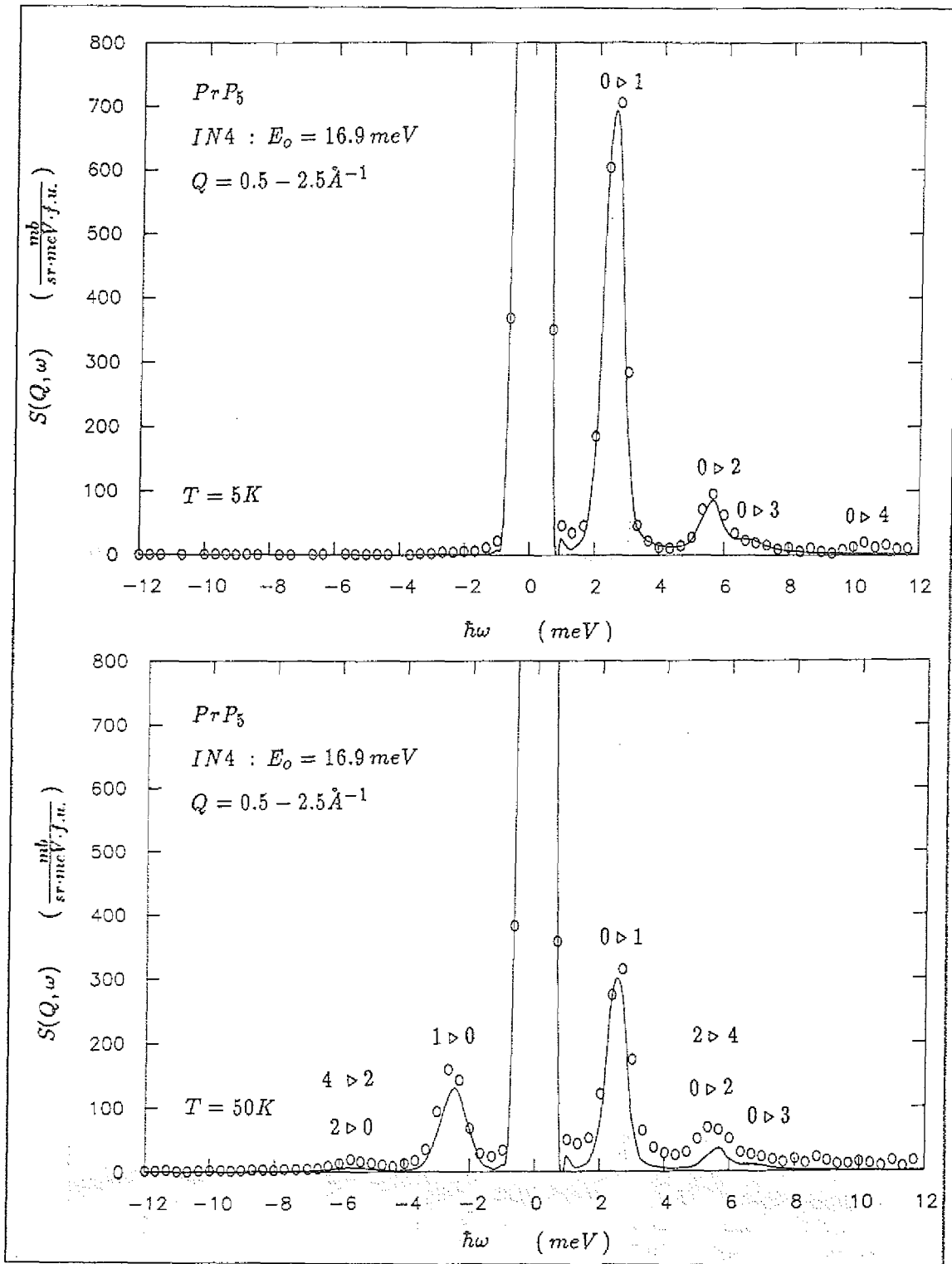


Bild 19: PrP_5 , $IN4$, $E_0 = 16.9 \text{ meV}$, $T = 5K, 50K$

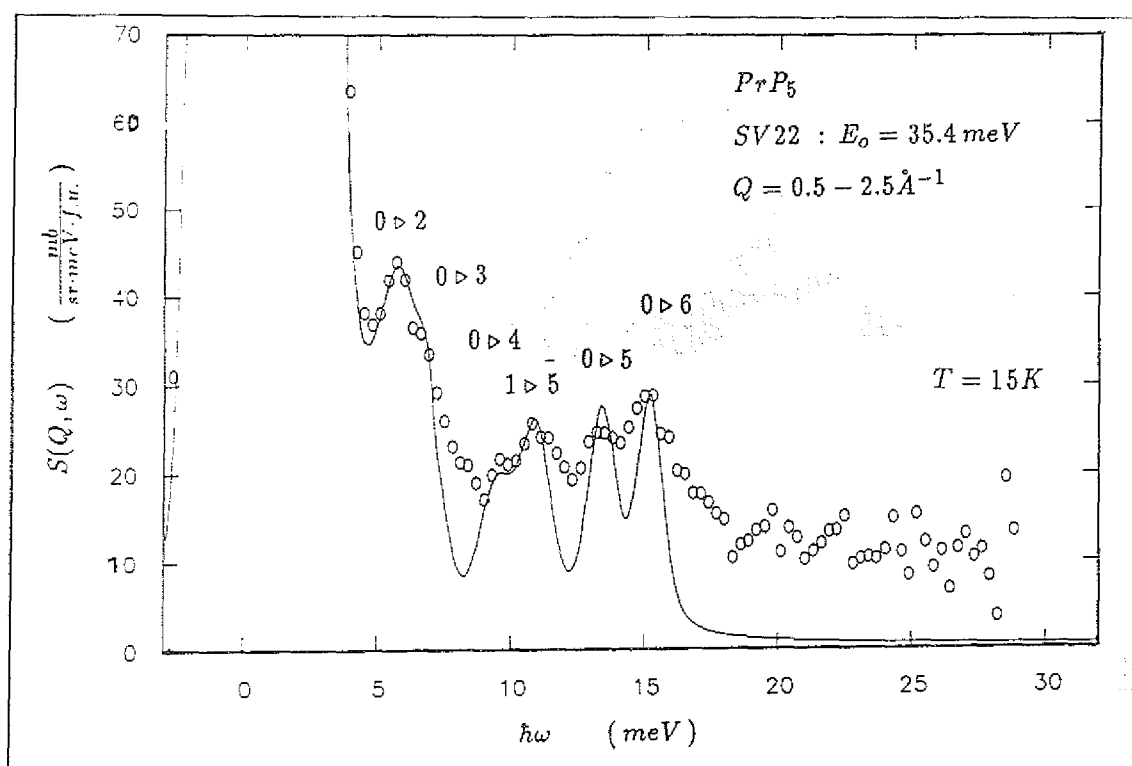


Bild 20: PrP_5 , SV22, $E_0 = 35.4 \text{ meV}$, $T = 15 \text{ K}$

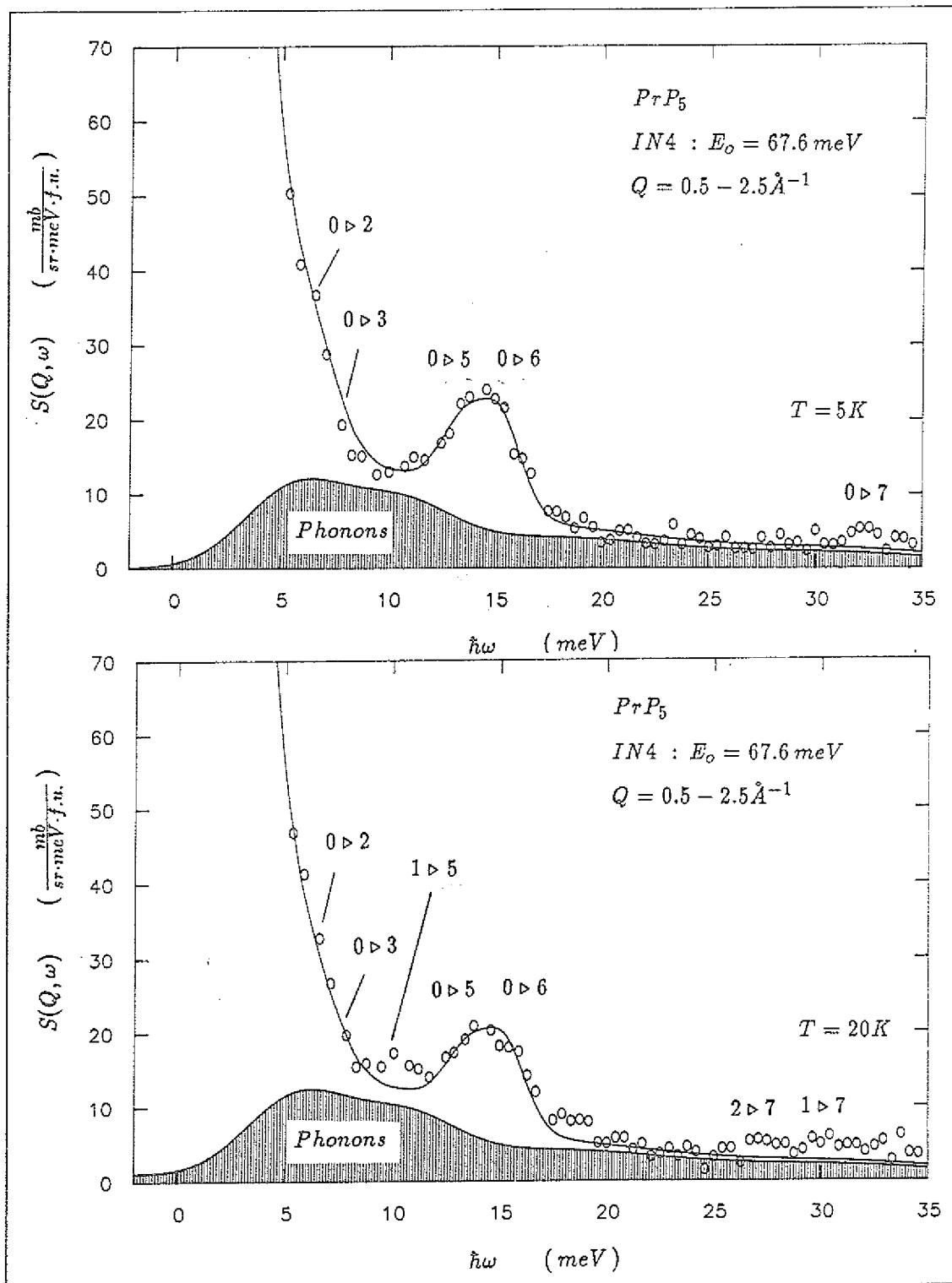


Bild 21: PrP_5 , IN4 , $E_0 = 67.6 \text{ meV}$, $T = 5K, 20K$

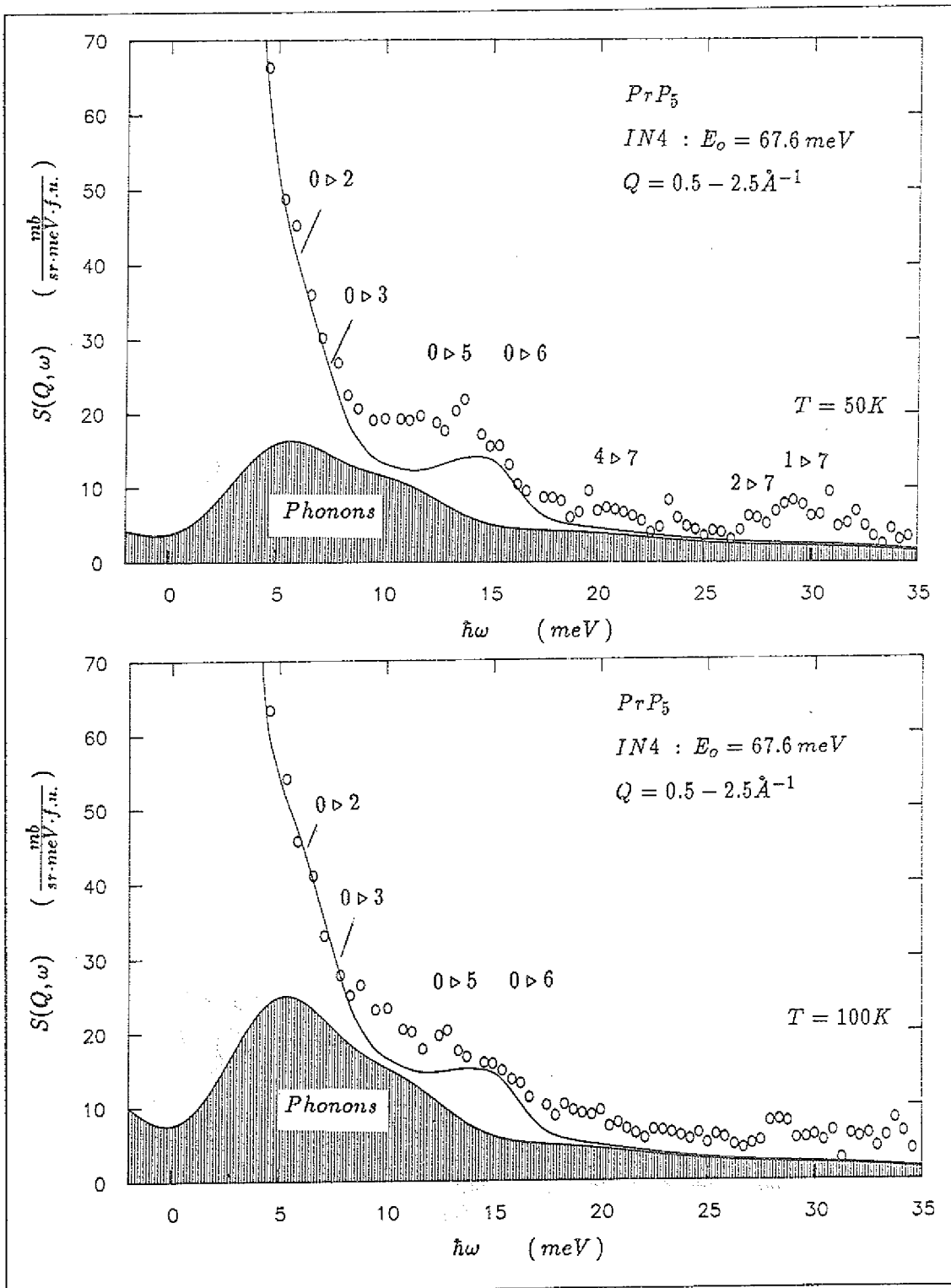


Bild 22: PrP_5 , $IN4$, $E_o = 67.6 \text{ meV}$, $T = 50 \text{ K}, 100 \text{ K}$

4.5.3. NdP_5

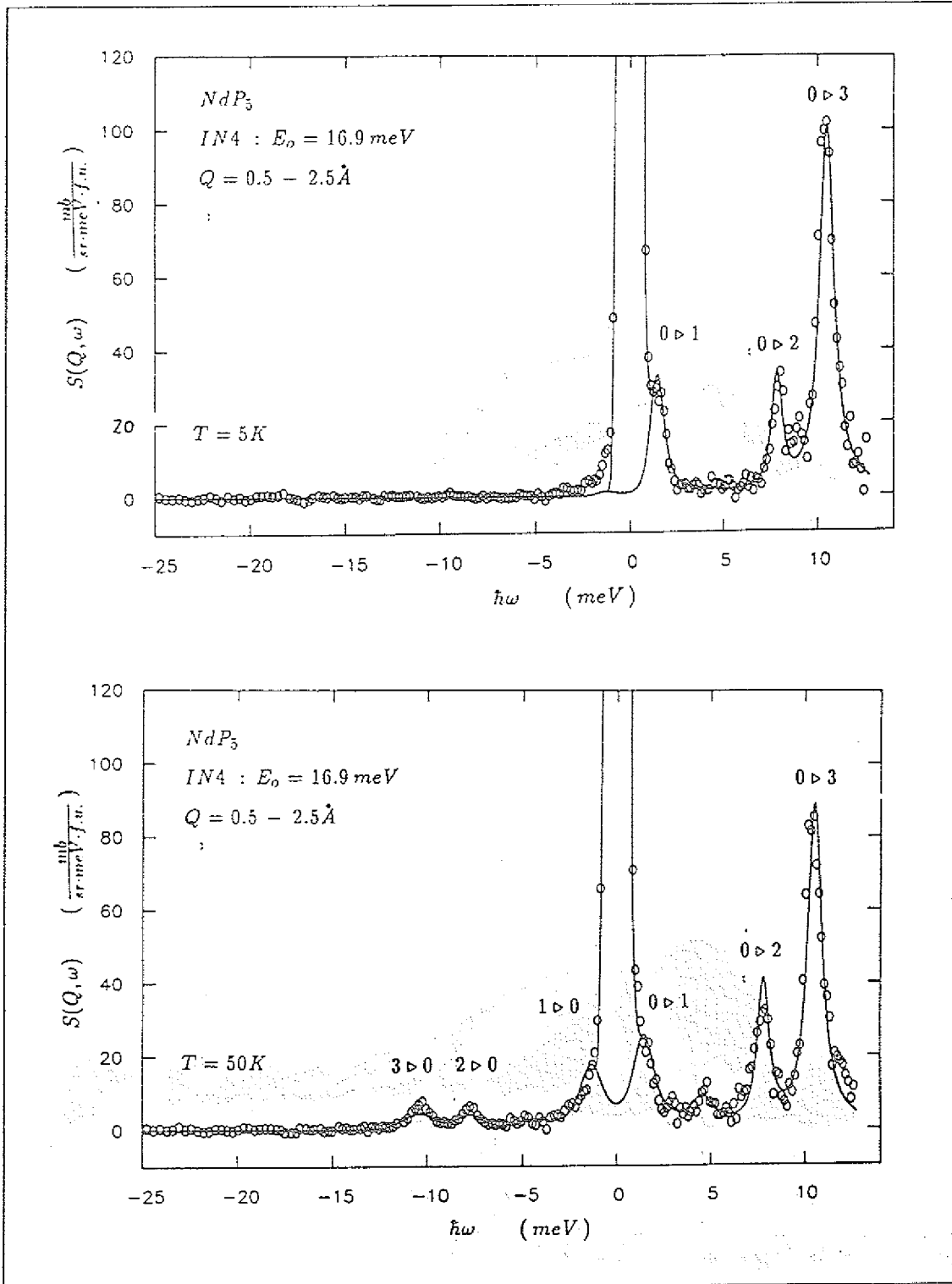


Bild 23: NdP_5 , $IN4$, $E_o = 16.9$ meV, $T = 5K, 50K$

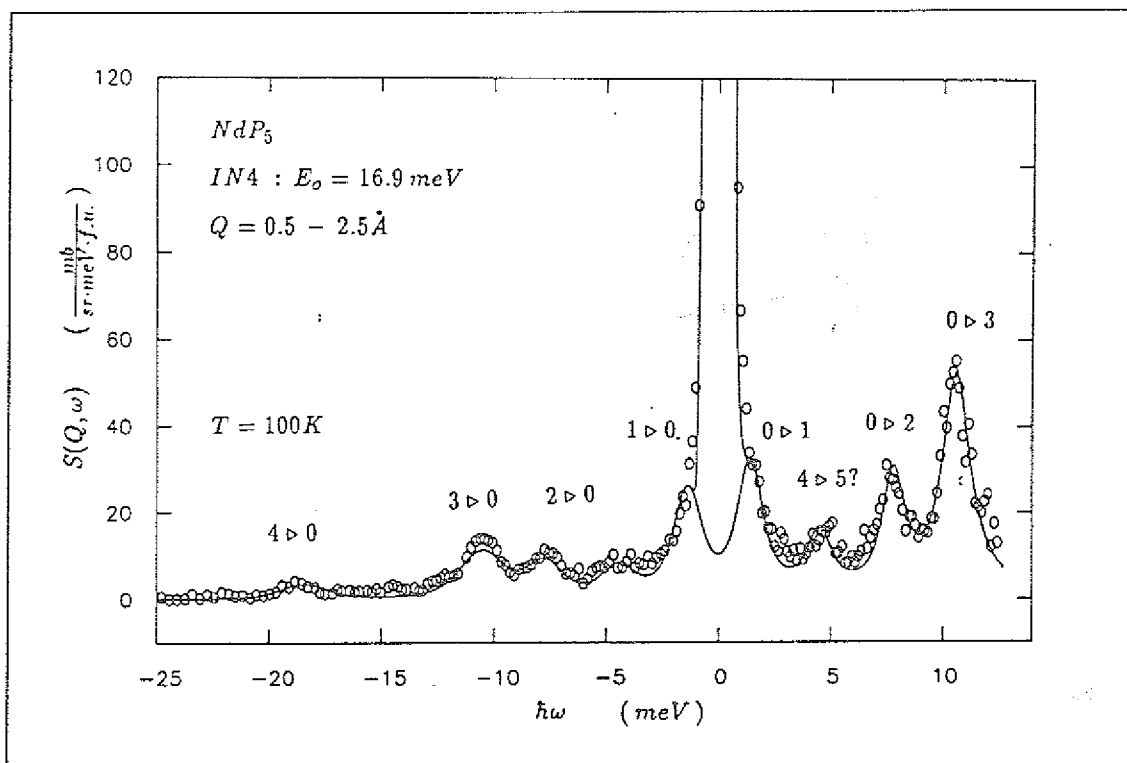


Bild 24: NdP_5 , $IN4$, $E_0 = 16.9 \text{ meV}$, $T = 100 \text{ K}$

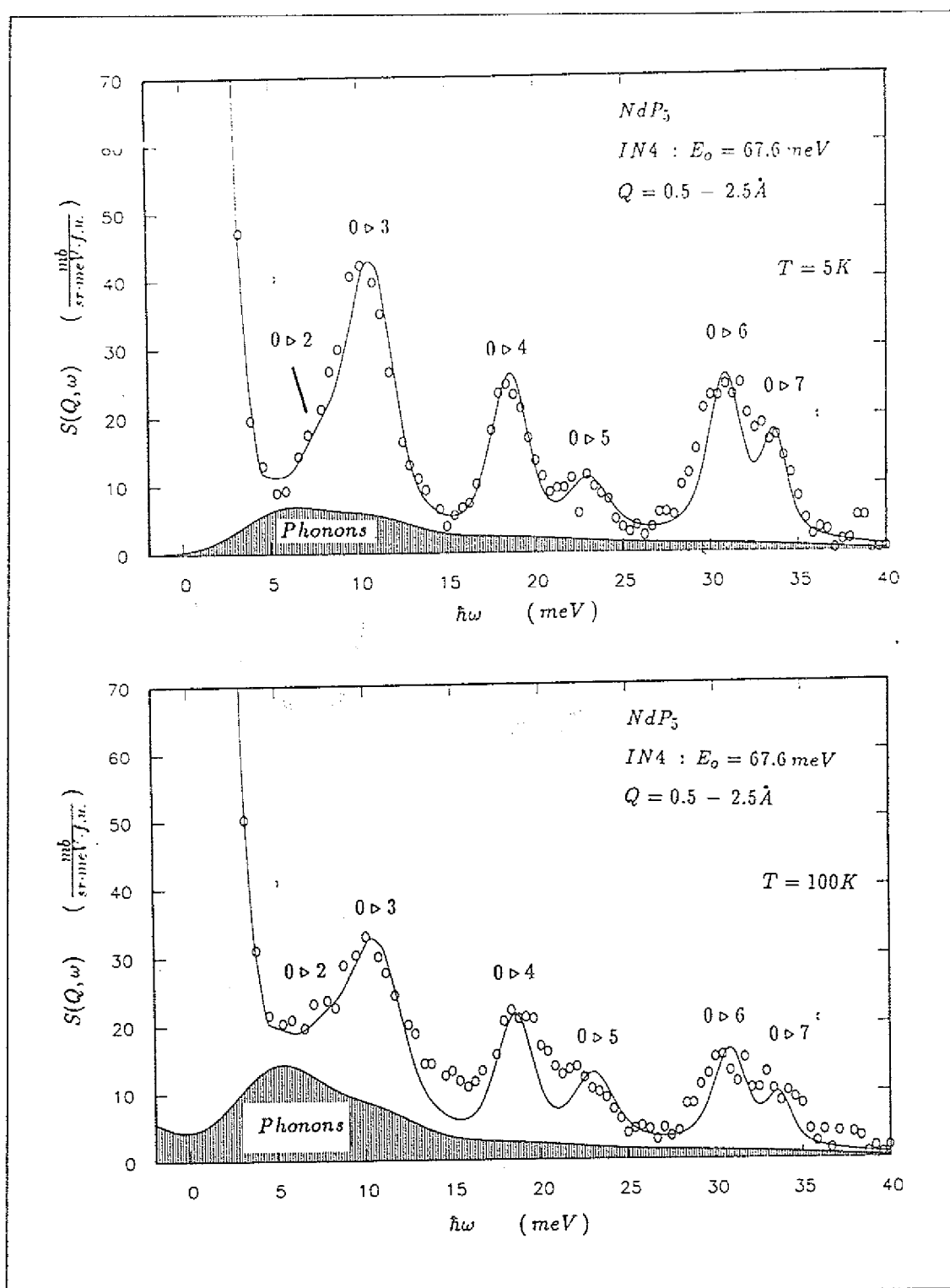


Bild 25: NdP_5 , IN4 , $E_0 = 67.6 \text{ meV}$, $T = 5 \text{ K}, 100 \text{ K}$

4.5.4. DyP_5

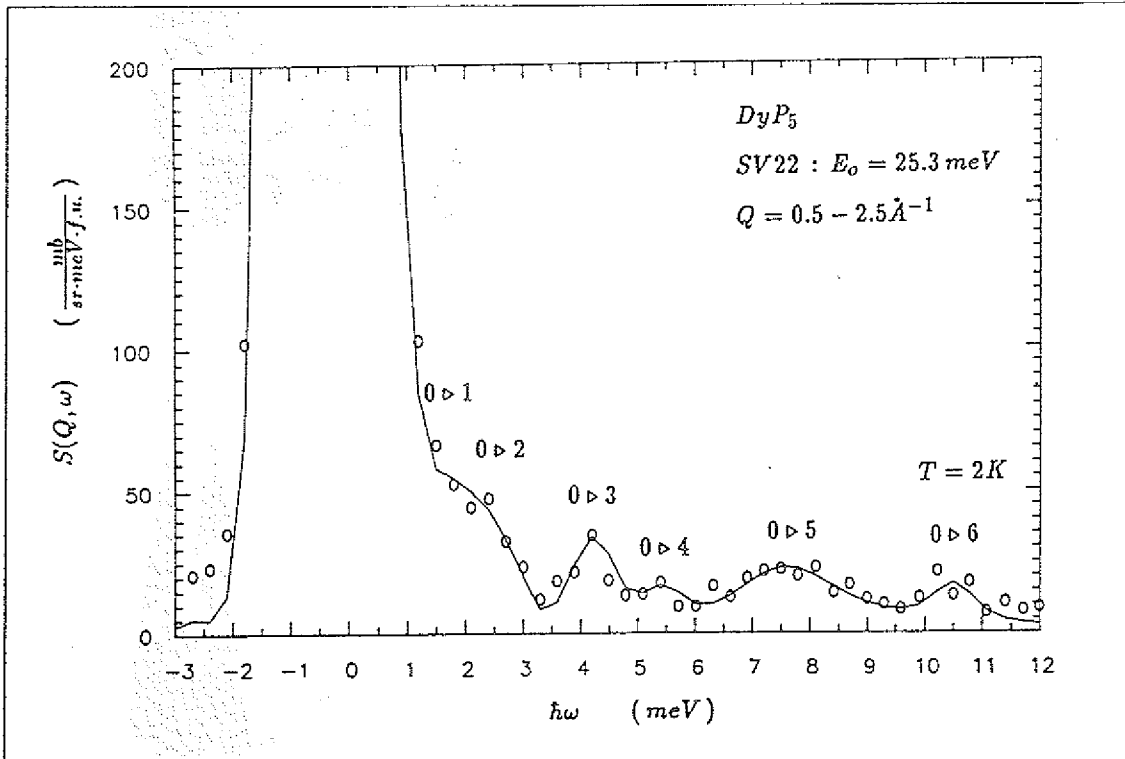


Bild 26 : DyP_5 , SV22, $E_o = 25.3 \text{ meV}$, $T = 2K$

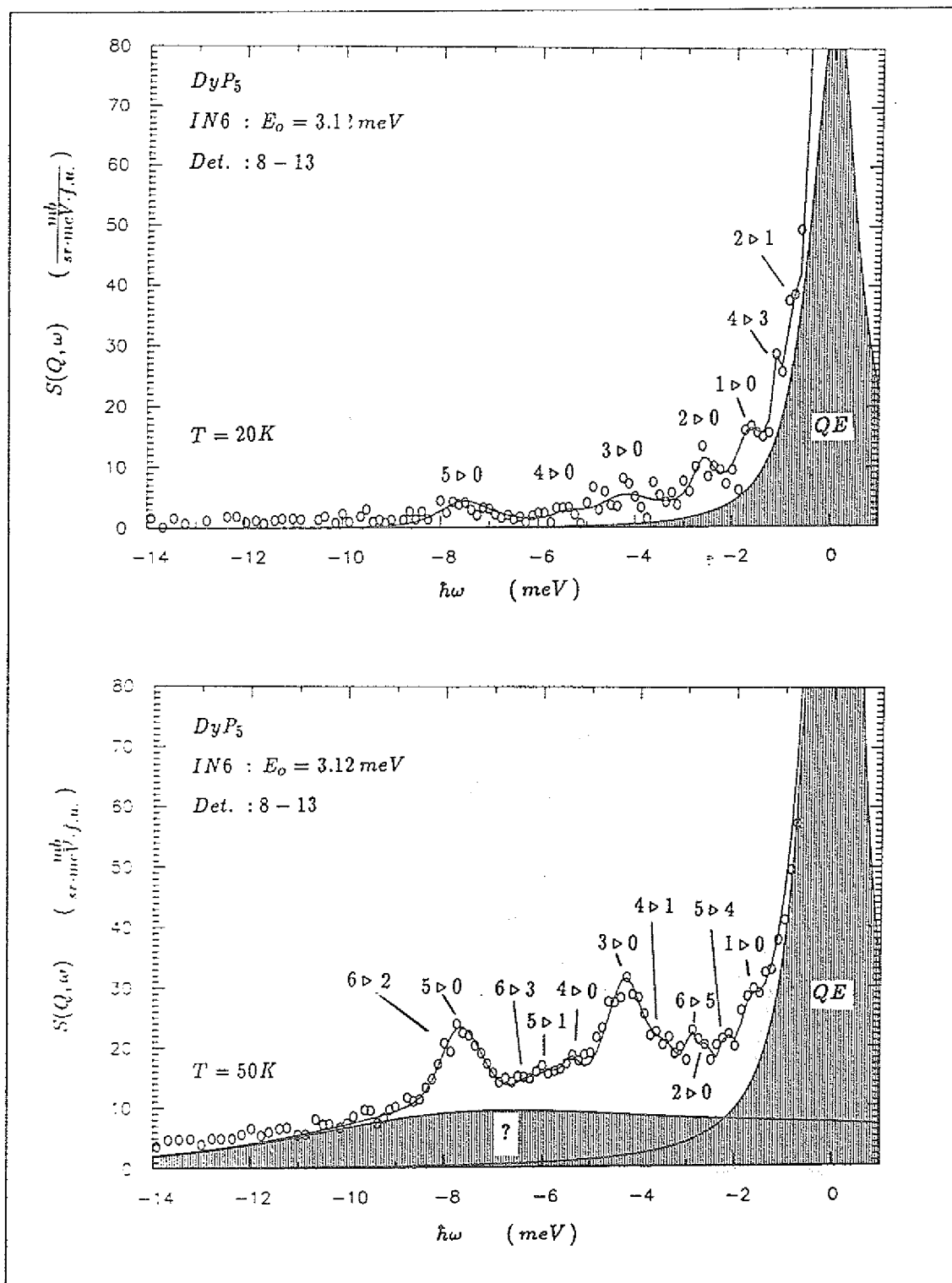


Bild 27: DyP_5 , $IN6$, $E_0 = 3.12 \text{ meV}$, $T = 20, 50 \text{ K}$

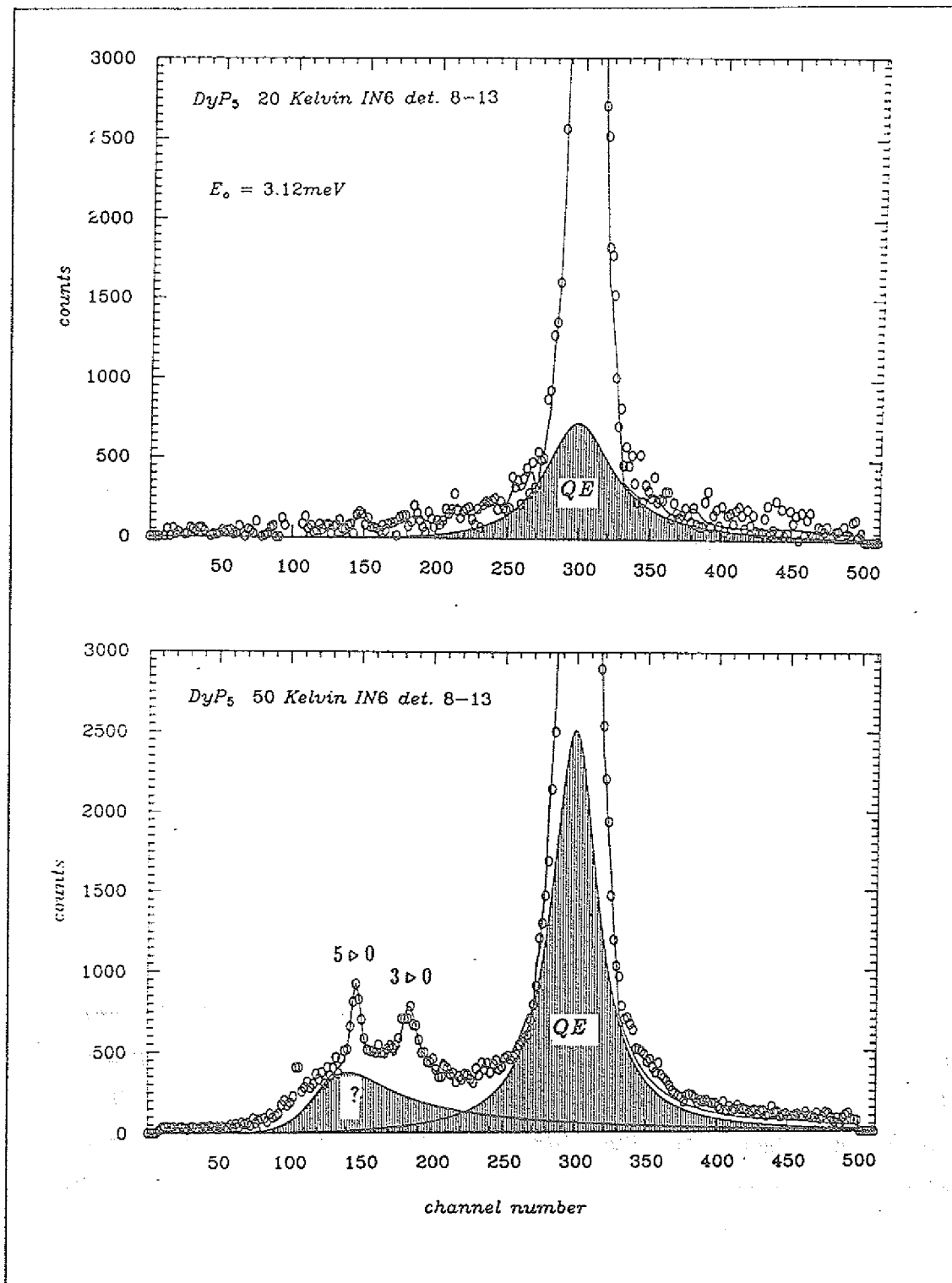


Bild 28 : DyP_5 , IN6, $E_o = 3.12 \text{ meV}$, TOF

4.6. KRISTALLFELDNIVEAU-BESTIMMUNG

Grundsätzliches: Eine im folgenden zu einem KF-Übergang angegebene magnetische Streuintensität ist aus der Summe der Streuintensitäten dieser Linie auf der Probenenergiegewinn- (positive Energiewerte im Neutronenspektrum) und der Verlustseite (negative Energiewerte im Neutronenspektrum) entstanden. Angegebene Linienbreiten sind die halben Breiten der Linien auf halber Linienhöhe (HWHM)^[51].

4.6.1. CeP_5

Das Seltenen-Erd-Ion Ce^{3+} hat den Spin-Bahn-Grundzustand $^2F_{5/2}$ und in der Verbindung $RE P_5$ die Punktsymmetrie C_s . Der Spin-Bahn-Term spaltet nach dem Kramerstheorem in 3 Doublets auf, wobei ein Doublet den KF-Grundzustand bildet. Die drei Doublets seien entsprechend ihrer Energie im weiteren mit 0, 1 und 2 bezeichnet. Bei tiefen Meßtemperaturen erwarten wir daher maximal zwei KF-Übergänge auf der Probenenergiegewinnseite im Spektrum: beide würden vom KF-Grundzustand 0 starten und zu den KF-Niveaus bei 1 und 2 gehen. In Bild 11 sieht man den KF-Übergang $0 \rightarrow 1$, so daß das erste KF-Niveau bei 10.3 meV liegt. Der KF-Übergang hat eine Linienbreite von 0.9 meV und eine Intensität von 1.6b.

Die Bestimmung des zweiten KF-Niveaus gestaltete sich dagegen schwieriger. Vergleiche zunächst Bild 11 mit Bild 12. Im Bild 12 wird deutlich, daß die 10.3 meV-Linie bei $T=5K$ auf einem Phononenspektrum sitzt, denn die linke Seite der Linie liegt höher als die rechte. Der Zuwachs an Intensität liegt im doppelt so großen Q -Bereich (68 meV: $Q = 0 - 11.4 \text{ \AA}^{-1}$), den die 68 meV-Messung im Vergleich zur 17 meV-Messung überstreicht. Dies macht sie nicht nur anfälliger für die Phononen in der Probe, sondern auch für Mehrfachstreuprozesse der Neutronen, die im Spektrum dann bei viel zu kleinem Q auftauchen. Wie wurde nun das Phononenspektrum aus der 68 meV-Messung bestimmt? Dazu wurde das Neutronenspektrum (hier nicht gezeigt) in einem Q -Bereich zwischen 6 und $10 \text{ \AA}^{-1}$ ^[52]

^[51] $1 \text{ meV} = 11.6 K = 8.066 \text{ cm}^{-1} = 0.242 \text{ THz}$

^[52] für diese großen Q 's sollte das Neutronenspektrum ganz phononischer Natur sein

mit Gaußkurven angepaßt. Das so erhaltene „Tieftemperatur-Phononenspektrum (TTPS)“ wurde dann durch Multiplikation mit dem Temperaturfaktor für Phononenstreuung (siehe Gl (2.121)) auf die Temperaturen 50K, 100K und 150K ausgedehnt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Fits für alle Temperaturen mit den Meßpunkten in guter Übereinstimmung waren^[53]. Nun wurde dieser TTPS-Fit in das 5K-Spektrum im Bild 12 so eingepaßt, daß einerseits die relativen Intensitäten und Linienbreiten der zum Phononenfit benötigten Gaußkurven dieselben waren wie im hohen Q -Bereich und andererseits die energetisch hohen Phononen sich an die Nulllinie des Spektrums anpassten. Mit diesem empirischen Prozeß bekommt man zwar die Phononen ganz gut in den Griff, Mehrfachstreuungsprozesse aber nicht. Dies kann man auch daran sehen, daß nach dem oben angegebenen Verfahren die linke Seite der 10.3meV-Linie unter den Meßpunkten liegt. Nachdem die Intensitäten der Gaußkurven des TTPS-Fits bei 5 und 10meV etwa verdoppelt wurden, stimmte einerseits die für den 10.3meV KF-Übergang aus der 17meV-Messung vorgegebene Linienbreite (bei 68meV etwas breiter: 1meV) und die Linienintensität (68meV: ebenfalls 1.6b), andererseits sah der Fit gut aus (siehe Bild 12). Soviel zum Phononenmodell. Betrachte nun die Temperaturentwicklung von CeP_5 in den Neutronenspektren Bild 12 und Bild 13 wie sie am Flugzeitspektrometer IN4 aufgenommen wurde. Hierin entwickelt sich eine breite Linie bei 30meV mit der Temperatur. Aus der IN6-Messung Bild 14 konnte die Position genauer zu 29meV bestimmt werden, während aus der IN4-Messung folgt, daß das zweite gesuchte KF-Niveau bei $10.3+29=39.3\text{meV}$ liegen muß: In der Temperaturentwicklung der IN4-Messung Bild 12-13 bevölkern wir mit zunehmender Temperatur das erste 10.3meV KF-Niveau, von wo aus dann die 4f-Elektronen bei einer Temperatur von etwa 50K zum zweiten KF-Niveau bei 39.3meV übergehen. In der IN6-Messung „fallen“ die 4f-Elektronen vom zweiten auf das erste KF-Niveau und damit dieser Übergang überhaupt sichtbar wird, haben wir das zweite Niveau mit 4f-Elektronen zu bevölkern. Dies erklärt, warum bei der IN6-Messung die 29meV-Linie viel später, nämlich erst um 100K zu sehen ist. Damit liegt das Niveauschema fest: Die drei gesuchten Doublets liegen bei 0 meV, 10.3 meV und

[53] Dies gelang nicht auf Anhieb und daher wurde der Fit zum TTPS so lange geändert, bis er bei allen Temperaturen gut stimmte.

39.3 meV.

Nach der Formel Gl. (2.125) muß sich die Intensität des 10.3meV-KF-Übergangs $0 \rightarrow 1$ in den IN4-Spektren mit zunehmender Temperatur wie die Inverse der Zustandssumme verhalten, so daß die Temperaturentwicklung der Streuintensität des 10.3meV-Übergangs festliegt. Um das KF-Schema zu testen, wurden in der 68meV-Messung die Intensitäten der Lorentzkurven von der 10.3meV-Linie Bild 12-13 auf diese vorgegebenen Werte festgehalten und nur die Linienbreite zum Fit durch das Computerprogramm freigegeben. Die Linienbreite des 10.3meV-übergangs ändert sich danach nur wenig mit steigender Temperatur: 1meV, 1.3meV, 1.7meV und 2.6meV für die Meßtemperaturen 5K, 50K, 100K und 150K.

Bevor ich etwas über die Intensität und die Linienbreite des 29meV-KF-Übergangs der 68meV-Messung sage, möchte ich die Aufmerksamkeit auf die Quasielastische Linie (QE) lenken. Sie entsteht durch Elektronenübergänge innerhalb der entarten Dubletts^[54], entsprechend der Besetzung der Niveaus. Nach Bild 15-16 ließ sich die gemessene QE gut als Summe einer Gauß- und Lorentzkurve fitten:

Temperatur/K	Linienform	Linienbreite/meV	Intensität/b	Gesamt - Intensität/b
1.5	Gauß	0.23	2.00	2.00
	Lorentz			
50	Gauß	0.24	0.78	2.01
	Lorentz	0.32	1.23	
100	Gauß	0.40	0.54	2.06
	Lorentz	0.77	1.52	
200	Gauß	0.57	0.25	1.98
	Lorentz	1.71	1.73	

Die Linienbreite der Lorentzkurve wächst ungefähr linear mit der Temperatur bei zunehmender Intensität. Dagegen nimmt die Intensität der Gaußkurve

[54] hier $QE \equiv 0 \rightarrow 0 + 1 \rightarrow 1 + 2 \rightarrow 2$, falls die Niveaus 1,2 besetzt sind

mit wachsender Temperatur bei ungefähr konstanter Linienbreite ab. Als erstes fällt auf, daß ein Teil der QE-Intensität bei $T=1.5\text{K}$ fehlt, denn nach der obigen Argumentation hätten wir eine QE-Intensität von $3.9b - 1.6b = 2.3b$ erwartet, um den für Ce^{3+} vorgegebenen gesamten magnetischen Streuquerschnitt von $3.9b$ zu erfüllen. Dazu folgendes: Bei $T=1.5\text{K}$ ist die Quasielastische nur gaußförmig und enthält keinen lorentzförmigen Anteil. Beide Linienformen entstehen aus zwei grundlegend verschiedene Wechselwirkungen der $4f$ -Elektronen mit der Umgebung. Die Lorentzlinie deutet auf Wechselwirkungen hin die zufälliger Natur sind, etwa dem Wechselwirken eines $4f$ -Elektrons mit einem Leitungselektron. Die Lebensdauer eines $4f$ -Elektrons wird dann, ähnlich wie beim radioaktiven Zerfall von instabilen Kernen, durch den exponentiellen Abfall $e^{-\lambda t}$ ^[55] beschrieben. Die Gaußkurve hingegen steht für Wechselwirkungen, wie sie z.B. aus Spin-Korrelationen entstehen. Bei unserem System CeP_5 wäre denkbar, daß die $4f$ -Elektronen knapp unterhalb von $T=1.5\text{K}$ antiferromagnetisch ordnen, und bei $T=1.5\text{K}$ spürt ein $4f$ -Elektron noch ein wenig die anderen, auf einer anderen Seltenen-Erde sitzenden, $4f$ -Elektronen über die bei $T=1.5\text{K}$ aus der magnetischen Ordnung übriggebliebenen Spin-Korrelationen. Diese Annahme ist keineswegs so gewagt, denn CeP_5 hat ein Doublett als Kristallfeldgrundzustand und von NdP_5 ^[56] weiß man, daß es bei etwa 1K ordnet.

Ich vermute daher, daß die Spin-Korrelationen bei $T=1.5\text{K}$ Abweichungen vom einfachen $f^2(Q)$ -Gesetz (siehe Gl. 2.125) bewirken und so die Ursache für die fehlenden $0.3b$ bilden.

Die 29meV -Linie wurde schließlich so eingepaßt, daß einerseits die IN6 und IN4 Messungen in etwa gleiche Intensitäten und Linienbreiten für diesen KF-Übergang aufwiesen, und andererseits die gesamte magnetische Streuintensität bei $3.9b$ lag.

Das nachfolgende Bild 29 zeigt die Kristallfeldaufspaltung von Ce^{3+} in CeP_5 wie man sie aus dem Experiment erhält. Neben den Energieniveaus sind auch Matrixelemente angegeben. Sie wurden folgendermaßen bestimmt.

[55] dessen Fouriertransformierte gerade eine Lorentzkurve um $\omega = 0$ mit einer Linienbreite λ (HWHM) ergibt

[56] NdP_5 hat ebenfalls ein Doublett als KF-Grundzustand und ist mit CeP_5 eine „leichte“ Seltene-Erde

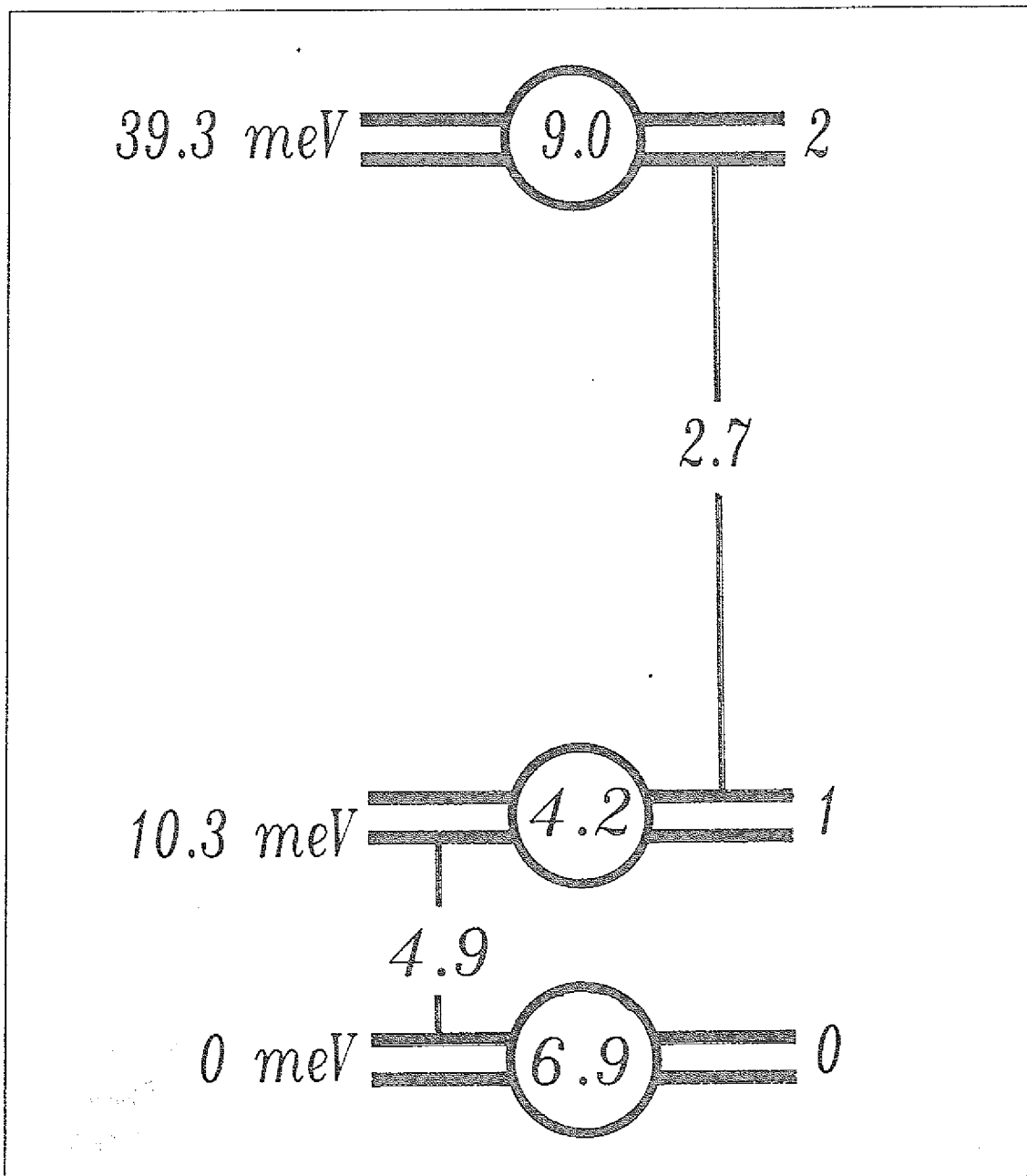


Bild 29: Kristallfeldaufspaltung des Spin-Bahn-Grundzustandes $^2F_{5/2}$ von Ce^{3+} in CeP_5 wie man es aus dem Experiment erhält

Dem KF-Übergang $0 \rightarrow 1 + 1 \rightarrow 0$ entsprach eine Übergangsintensität von 1.6b, welches wiederum einem Matrixelement von 4.9 entspricht (siehe Gl.(2.127)). Hieraus folgt aus der Summenregel für die Matrixelemente ein Matrixelement von

$11.8 - 4.9 = 6.9$ (entspricht einer Streuintensität von 2.3b bei 5K) für die quasielastische Streuung des KF-Grundzustandes. Aus der Temperaturentwicklung der quasielastischen Linie erhält man für die quasielastische Streuung des ersten angeregten Zustandes ein Matrixelement von 4.2. Eine wiederholte Anwendung der Summenregel liefert ein Matrixelement von 2.7 für $1 \rightarrow 2 + 2 \rightarrow 1$ und schließlich 9.0 für die quasielastische Streuung des zweiten angeregten KF-Zustandes.

Um später das KF-Schema mit Suszeptibilitätsmessungen vergleichen zu können, wurde das experimentell bestimmte (monokline) Schema durch eine tetragonale Näherung approximiert. Dies zeigt Bild 30. Die entsprechenden Seltenen-Erd unabhängigen Parameter sind:

$$A_{20} = -105.8 \text{ meV}/\text{\AA}^2$$

$$A_{40} = 5.1 \text{ meV}/\text{\AA}^4$$

Abschließend möchte ich noch eine Bemerkung anbringen: Betrachte dazu noch einmal Bild 15 mit $T=1.5\text{K}$. Warum sieht die Quasielastische denn inelastisch aus? Dies ist eine Folge des Bose-Faktors $B(\omega) = \frac{\hbar\omega}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}$ aus Gl.(2.134).

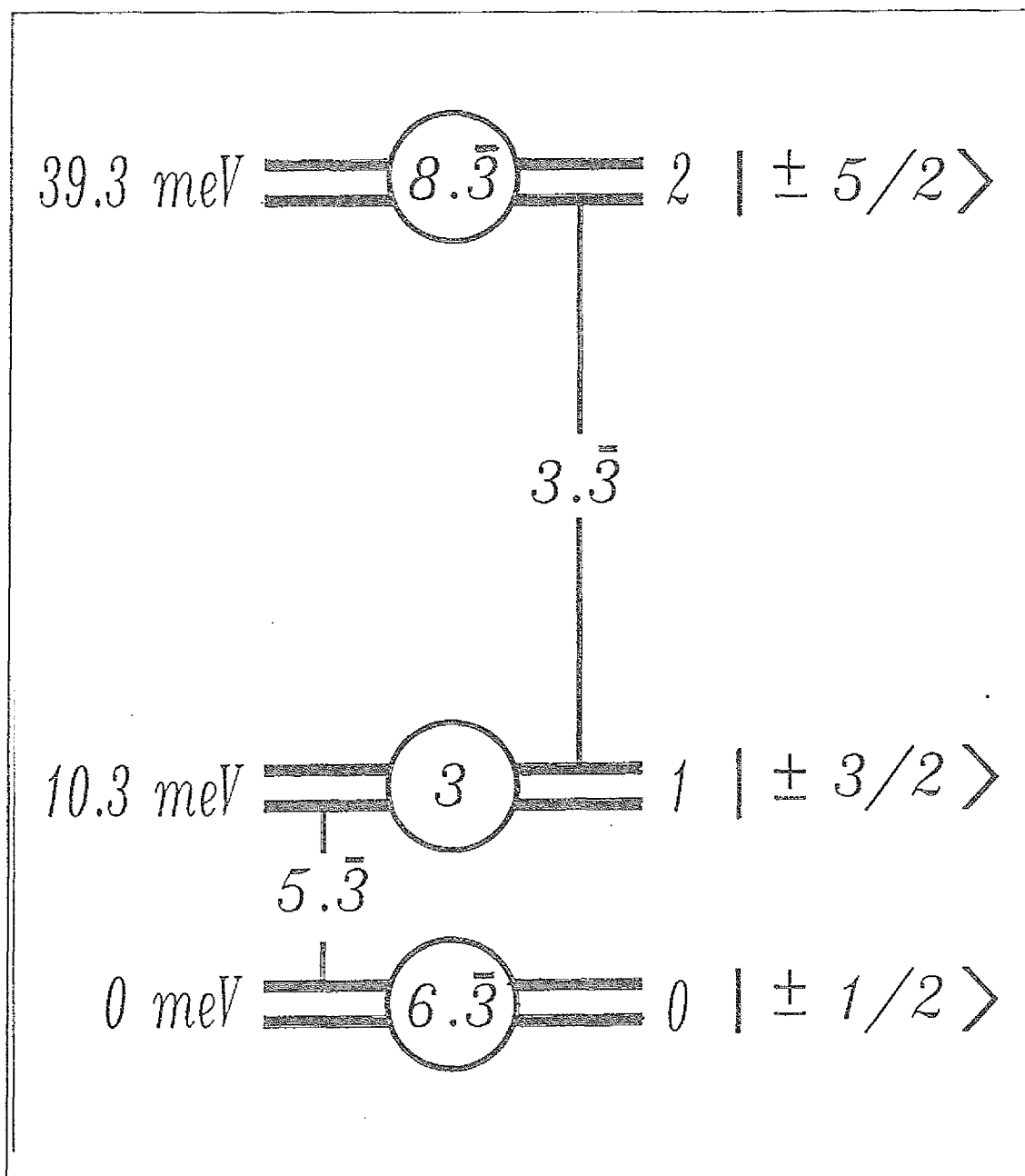


Bild 30: Kristallfeldaufspaltung des Spin-Bahn-Grundzustandes $^2F_{5/2}$ von Ce^{3+} in CeP_5 in tetragonaler Näherung. KF-Parameter: $A_{20} = -105.8 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ und $A_{40} = 5.1 \text{ meV}/\text{\AA}^4$

4.6.2. PrP_5

Pr^{3+} hat ebenfalls in der halbmimetallischen Verbindung $RE P_5$ die monokline Punktsymmetrie C_s , so daß der Spin-Bahn-Grundzustandsterm 3H_4 in neun Singletts aufspaltet. Ein mit 0 gekennzeichnetes KF-Niveau bildet den KF-Grundzustand, die anderen acht KF-Niveaus seien ihrer Energie entsprechend von 1 bis 8 durchnummeriert. Betrachte nun das Bild 19. Es zeigt eine Temperaturentwicklung von PrP_5 , wie sie am Flugzeitspektrometer IN4 aufgenommen wurde. Das erste Niveau liegt demnach bei 2.6meV. Der Übergang $0 \rightarrow 1$ konnte wieder befriedigend durch eine Gauß- und Lorentzkurve angepaßt werden (Bild 18):

Temperatur/K	Linienform	Position/meV	Linienbreite/meV	Intensität	Gesamt - Intensität/b
1.5	Gauß	2.58	0.14	4.31	5.9
	Lorentz	2.60	0.08	1.59	
20	Gauß	2.55	0.14	1.86	4.2
	Lorentz	2.60	0.07	2.29	
35	Gauß				3.7
	Lorentz	2.60	0.12	3.70	

Somit zeigt auch der $0 \rightarrow 1$ KF-Übergang ein Verhalten, welches schon bei der quasielastischen Linie von CeP_5 gefunden wurde. Nur besitzt PrP_5 ein Singlett als Kristallfeldgrundzustand und kann daher nicht magnetisch ordnen (von den Kernspins der Pr^{3+} einmal abgesehen). Die Ursache der Gaußkurve liegt daher nicht wie bei CeP_5 in Spin-Korrelationen einer bei $T=1.5K$ übriggebliebenen magnetischen Ordnung.

Die nächsten beiden KF-Niveaus bestimmen sich nach der 5K 17meV-IN4-Messung (Bild 19, KF-Übergang $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$ und $0 \rightarrow 4$) zu 5.6meV, 6.8meV und 10.3 meV. Es liegen auch keine weiteren KF-Niveaus^[57] zwischen 2.6meV und 5.6meV: verhält sich doch die Intensität der 2.6meV-Linie bei den untersuchten Meßtemperaturen 5K, 10K, 20K und 50K so, wie man es für ein KF-Schema mit 0:

[57] mit verschwindendem Matrixelement für den Übergang $0 \rightarrow i$

0meV, 1: 2.6meV, 2: 5.6meV und 3: 6.8meV erwarten würde (Berechne mit den angegebenen KF-Schema die Zustandssumme für die Temperaturen, die Intensität der 2.6meV-Linie ist dann proportional zum Inversen der Zustandssumme). Dagegen verhalten sich die Intensitäten der $0 \rightarrow 2$ und $0 \rightarrow 3$ Übergänge anders als erwartet: die durchgezogene Linie in Bild 19 deutet an, wie sich die Intensitäten eigentlich verhalten sollten. Danach kommt bei der Meßtemperatur von 50K und bei der Position 5meV Intensität hinzu, die durch den KF-Übergang $2 \rightarrow 4$ entsteht.

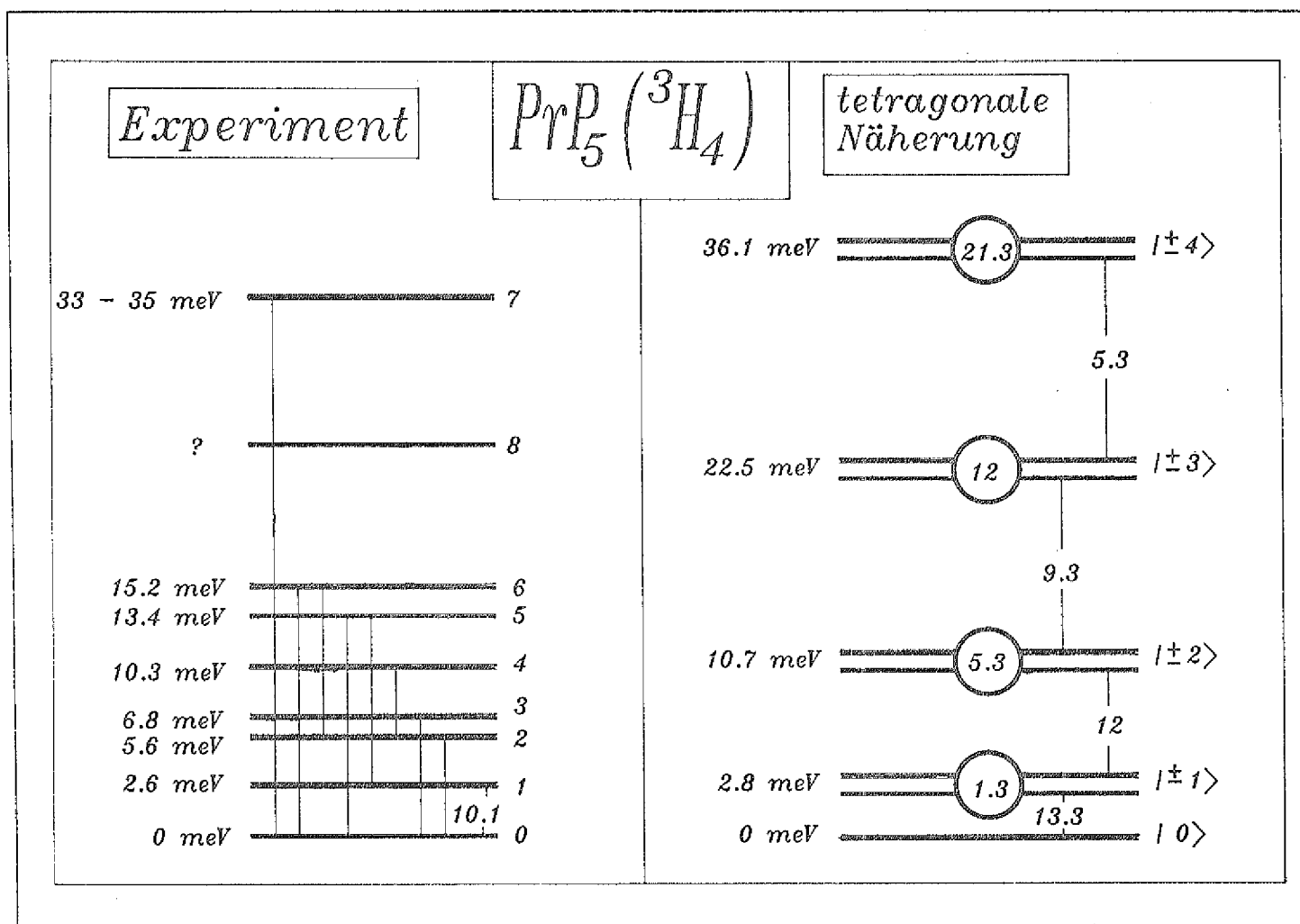
Das fünfte bzw. sechste KF-Niveau liegt nach der 35meV-SV22-Messung (Bild 20) bei 13.4meV und 15.2meV. Neben diesen KF-Linien zeigt das Spektrum auch die Übergänge $0 \rightarrow 2$ bis $0 \rightarrow 4$. Außerdem finden wir eine Linie bei 10.8meV, welcher der KF-Übergang $1 \rightarrow 5$ sein kann.

Neben den gefundenen sechs KF-Niveaus, scheint ein weiteres bei 33-35meV zu liegen. Nach der 5k 68meV-Messung (Bild 21) ist dort deutlich Intensität über dem Phononenspektrum^[58] zu sehen. Mit zunehmender Temperatur ($T=20K$ und $50K$) können Übergänge der Art $2 \rightarrow 7$, $1 \rightarrow 7$ und $4 \rightarrow 7$ als wahrscheinlich gelten (siehe Bilder 21-22). Von dem fehlenden achten Kristallfeldniveau vermute ich, daß es sich im Bereich von 10meV bis 40meV befindet mit einem kleinen bzw. verschwundenen Übergangsmatrixelement vom Kristallfeldgrundzustand.

Das nachfolgende Bild 31 zeigt nicht nur das KF-Schema wie man es aus dem Experiment erhält, sondern auch das durch die Selten-Erd unabhängigen KF-Parameter $A_{20} = -105.8 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ und $A_{40} = 5.1 \text{ meV}/\text{\AA}^4$ erzeugte KF-Schema. Diese Parameter produzieren nicht nur die experimentell gefundene Aufspaltungsweite von etwa 35 meV, sondern auch das erste KF-Niveau bei 2.6 meV mit dem richtigen Matrixelement!

[58] siehe CeP_5

Bild 31: Vergleich des experimentell gefundenen KF-Schemas von Pr^{3+} in PrP_5 mit der tetragonalen Näherung



4.6.3. NdP_5

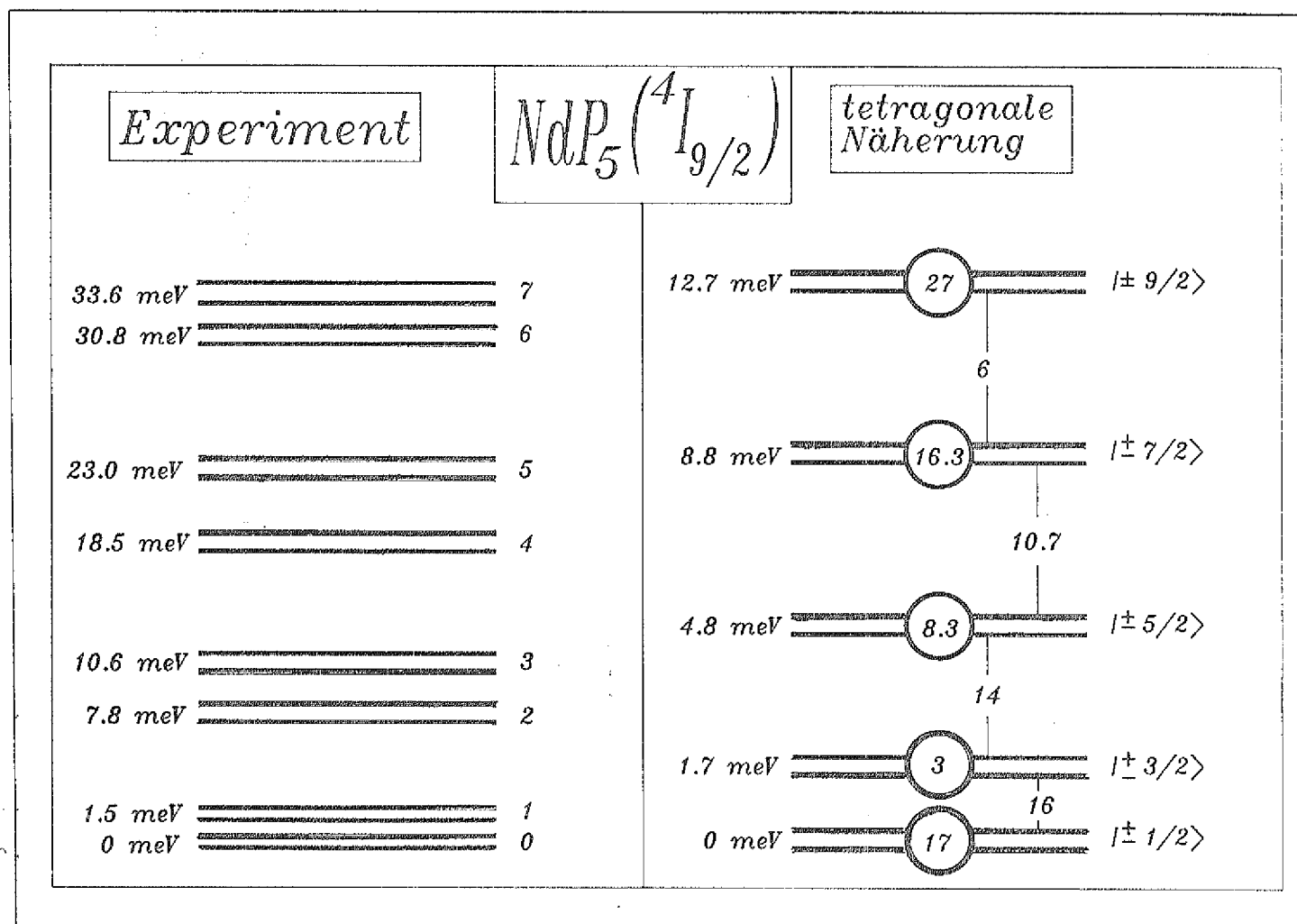
Im Falle von NdP_5 konnte kein Kristallfeldschema angegeben werden, da es mindestens zwei kristallographisch inäquivalente Nd^{3+} -Ionen gibt. Wurden doch insgesamt acht KF-Übergänge bei einer Temperatur von 5K auf der Probenenergiegewinnseite in den IN4-Spektren (Bild 23-25) gefunden, obwohl der Spin-Bahn-Grundzustand $^4I_{9/2}$ nach dem Kramerschen Theorem in fünf Doubletts aufspaltet. Aus der 5K 17meV-IN4-Messung erkennt man die KF-Übergänge $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$ und $0 \rightarrow 3$. Sie liegen bei den Positionen: 0: 0meV, 1: 1.5meV, 2: 7.8meV und 3: 10.6meV mit den Intensitäten von 0: 1b (aus der IN6-September-88 Messung, welche hier nicht aufgezeigt wird), 1: 0.4b, 2: 0.5b und 3: 1.9b.

Aus der 5K 68meV-IN4-Messung erhalten wir neben den Übergängen $0 \rightarrow 2$ und $0 \rightarrow 3$, die Übergänge $0 \rightarrow 4$ bis $0 \rightarrow 7$. Ihre Positionen sind: 4: 18.5meV, 5: 23meV, 6: 30.8meV und 7: 33.6meV mit den Intensitäten: 4: 0.9b, 5: 0.4b, 6: 1b und 7: 0.4b. Dies gibt insgesamt eine Intensität von 6.5b, was nahe an der geforderten Intensität von 8b liegt.

Bei der 17meV-IN4-Messung kommt eine Linie um 4.5meV mit der Temperatur um 50K. Von ihr wurde angenommen, daß es sich bei ihr um den KF-Übergang $4 \rightarrow 5$ handelt, so daß die KF-Niveaus 4 und 5 zu der Kristallfeldaufspaltung eines Seltenen-Erd-Ions gehören.

Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der tetragonalen Näherung zeigt Bild 32.

Bild 32: Vergleich des experimentell gefundenen KF-Schemas von Nd^{3+} in NdP_5 mit der tetragonalen Näherung



4.6.4. DyP_5

Die Kristallfeldaufspaltung von Dy^{3+} in DyP_5 ist keineswegs so gut verstanden wie etwa die von Ce^{3+} in CeP_5 . Probleme gab es bei der Auswertung vor allem mit der gemessenen magnetischen Gesamtintensität, welche bei 16b lag und nicht bei der geforderten von 69b. Weiterhin scheint in der 50K IN6-Messung (Bild 27) um 8.8meV eine breite Linie (durch '??' gekennzeichnet) als Untergrund hinzuzukommen (siehe auch Bild 28). Trotzdem wurde versucht ein Kristallfeldschema von DyP_5 anzugeben, und als Grundlage diente die 2K 25meV-SV22-Messung (Bild 26). Nach ihr konnten die fünf Übergänge $0 \rightarrow 2$ bis $0 \rightarrow 6$ beobachtet werden. Diese liegen bei den Positionen: 2: 2.6meV, 3: 4.3meV, 4: 5.4meV, 5: 7.6meV und 6: 10.5meV. Mit diesem Modell wurden die Linien in der IN6-Messung bei den Meßtemperaturen 20K und 50K interpretiert. Neben anderen Übergängen konnte in der 20K IN6-Messung auch eine Linie bei -1.7meV gefunden werden. Von ihr wurde angenommen, daß es sich bei ihr um den Übergang $1 \rightarrow 0$ handelt, denn das 2K-SV22-Spektrum liefert im Bereich von 1.7meV Intensität.

Im 50K TOF-Spektrum ist im 105.7 Kanal (dem entspricht ein Energieverlust der Probe von -17.6meV) ein instrumentell bedingter zweiter Beugungsordnungspeak (wird also in der Interpretation vernachlässigt).

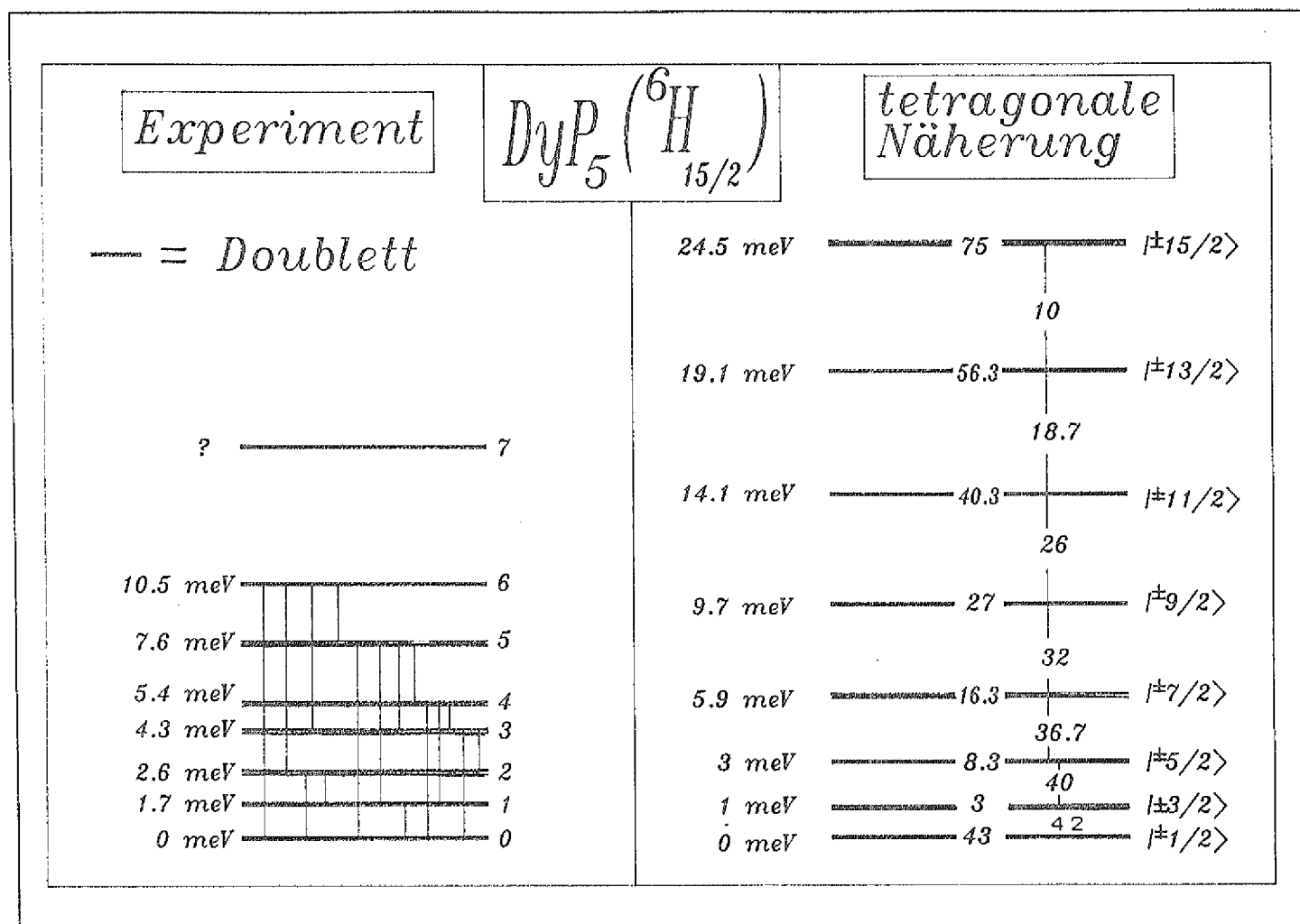
Man erhält ihn aus der Formel:

$$c_{el}^{2.BO} = c_{el}^{1.BO} - 1142.942 \cdot \frac{(d_{chopper-Probe} + d_{Probe-Detektor})}{\Delta\delta \cdot \sqrt{E_{el}^{1.BO}}}, \quad (4.4)$$

wobei die Abstände d in Meter (IN6: $d_{chopper-Probe}=0.395m$ und $d_{Probe-Detektor}=2.483m$), die Zeitaufösung $\Delta\delta$ in Mikrosekunden pro Kanal (IN6: $9.5\mu s$), die Einfallsenergie $E_{el}^{1.BO}$ des ersten Beugungsordnungspeak in meV (IN6: 3.12meV) und $c_{el}^{1.BO}$ der elastische Kanal der Messung ist (lag bei der Messung im Kanal 301.7).

Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der tetragonalen Näherung zeigt Bild 33.

Bild 33: Vergleich des experimentell gefundenen KF-Schemas von Dy^{3+} in DyP_5 mit der tetragonalen Näherung



4.7. VERGLEICH VON SUSZEPTIBILITÄTSMESSUNGEN DER REP_5 MIT DEM MODELL DER TETRAGONALEN NÄHERUNG

Ein guter Test der gefundenen Kristallfeldschemata ist der Vergleich mit Suszeptibilitätsmessungen. Gehen doch Zustandssumme und Übergangsmatrixelemente gleichermaßen in die Bestimmung dieser makroskopischen Meßgröße ein. Nach [37] berechnet sich die molare Suszeptibilität zu :

$$\chi_i^{CF} = \chi_o \cdot g_j^2 \cdot \sum_{n,m} w_{mn} | \langle m | J_i | n \rangle |^2 \quad \text{mit } i=a,b,c \quad (4.5)$$

wobei

$$w_{mn} = w_m \cdot \frac{e^{(E_m - E_n)/kT} - 1}{(E_m - E_n)/kT} \quad \text{mit } w_{nn} = w_n \quad (4.6)$$

und

$$w_m = \frac{e^{-E_m/kT}}{Z(T)} \quad (4.7)$$

ist. Hierbei bezeichnet E_n die KF-Energie zum KF-Zustand $|n\rangle$; $Z(T)$ die Zustandssumme; a,b,c - die drei Kristallrichtungen und χ_o die Konstante:

$$\chi_o = N_A \cdot \frac{\mu_o}{4\pi} \cdot \frac{\mu_B^2}{k_B} = 0.375150... \text{ cm}^3/\text{mol} . \quad (4.8)$$

Die nachfolgenden Bild 34-38 vergleichen die nach [31] gemessenen inversen molaren Suszeptibilitäten (Kreise) mit denjenigen, welche man aus den Seltenen-Erd unabhängigen KF-Parametern $A_{20} = -105.8 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ und $A_{40} = 5.1 \text{ meV}/\text{\AA}^4$ erhält. Die inversen molaren Suszeptibilitäten des Kristallfeldes in den einzelnen Kristallrichtungen können nach der Molekularfeldnäherung um die Molekularfeldkonstante λ

$$1/\chi_i = 1/\chi_i^{CF} - \lambda \quad (4.9)$$

verschoben sein.

Die Suszeptibilität einer polykristallinen Probe erhalten wir dann durch bilden des Mittelwertes:

$$\chi_p = \frac{1}{3}(\chi_a + \chi_b + \chi_c) . \quad (4.10)$$

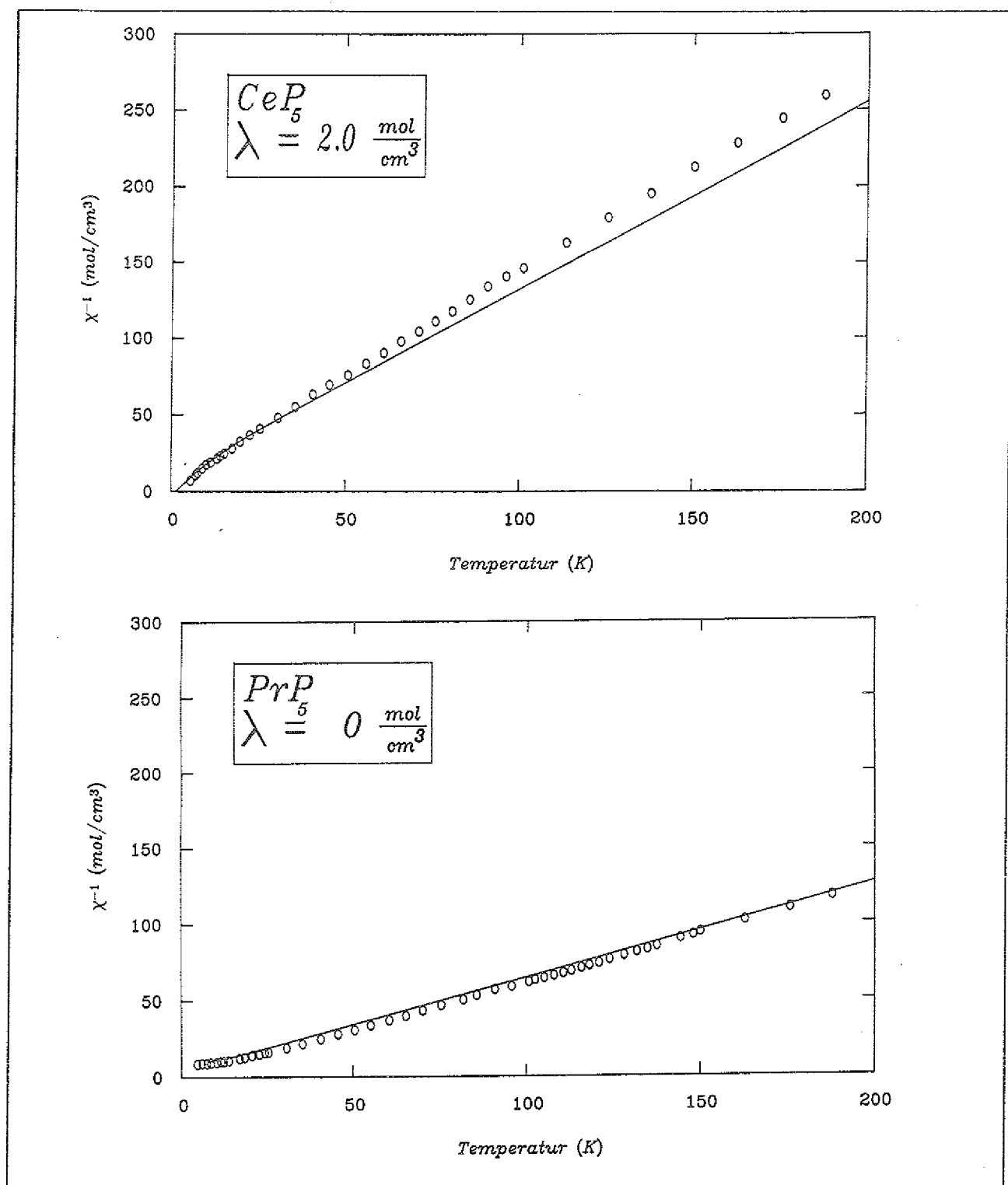


Bild 34: Vergleich der gemessenen inversen molaren Suszeptibilität von CeP_5 und PrP_5 (Kreise) mit dem Modell der tetragonalen Näherung (durchgezogene Linie)

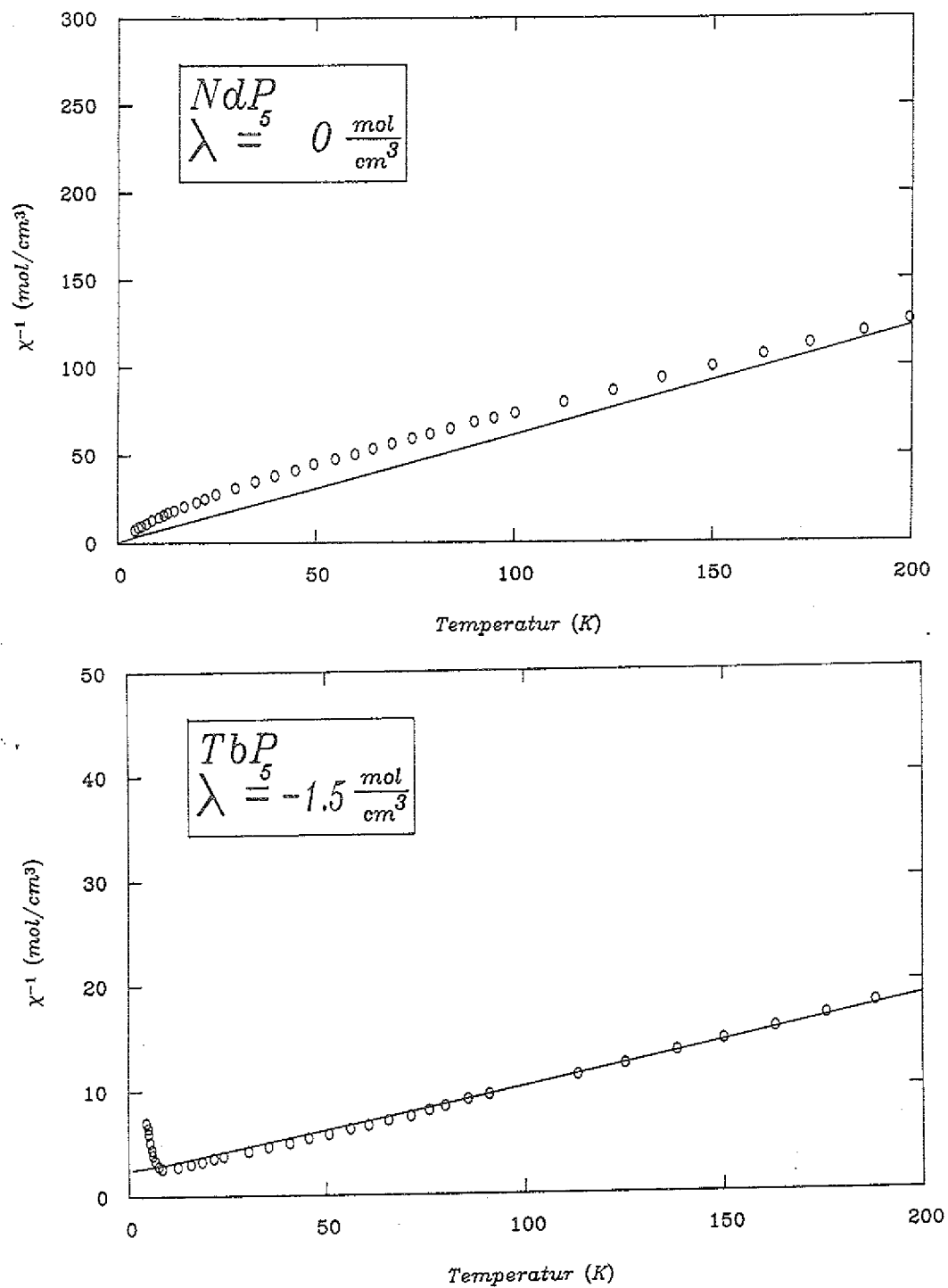


Bild 35: Vergleich der gemessenen inversen molaren Suszeptibilität von NdP_5 und TbP_5 (Kreise) mit dem Modell der tetragonalen Näherung (durchgezogene Linie)

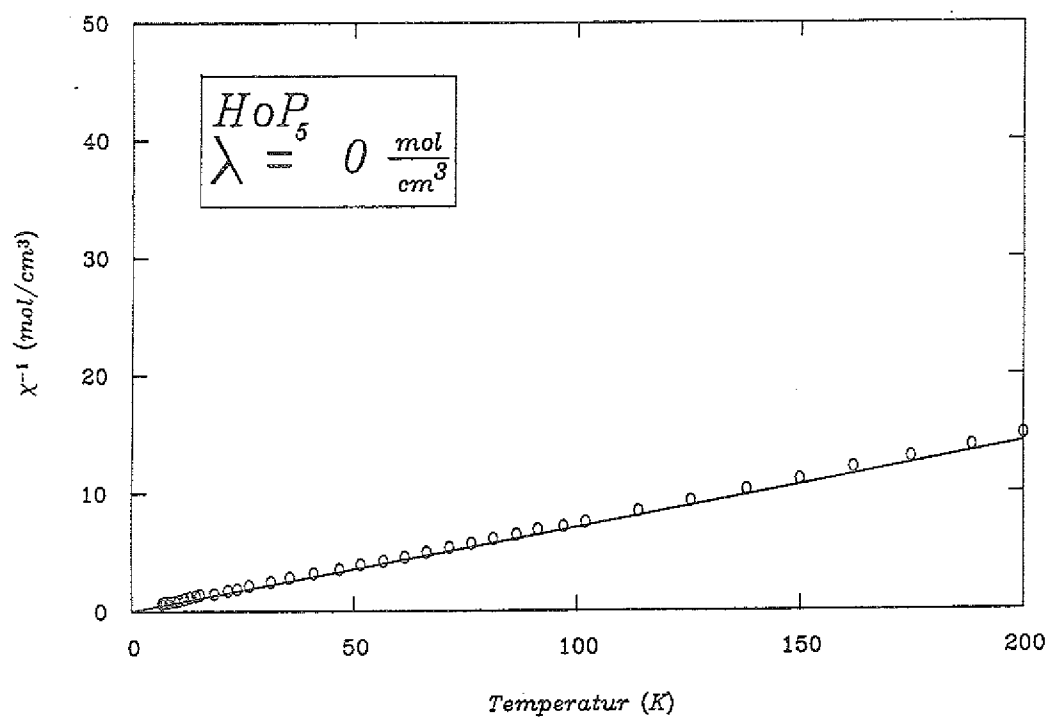
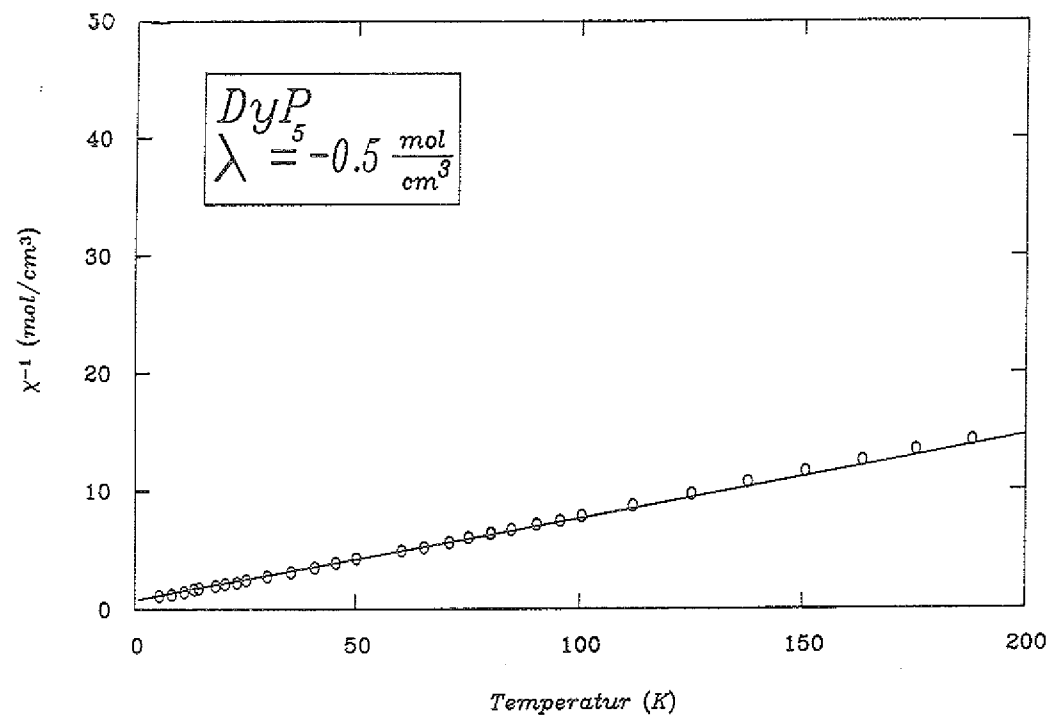


Bild 36: Vergleich der gemessenen inversen molaren Suszeptibilität von DyP_5 und HoP_5 (Kreise) mit dem Modell der tetragonalen Näherung (durchgezogene Linie)

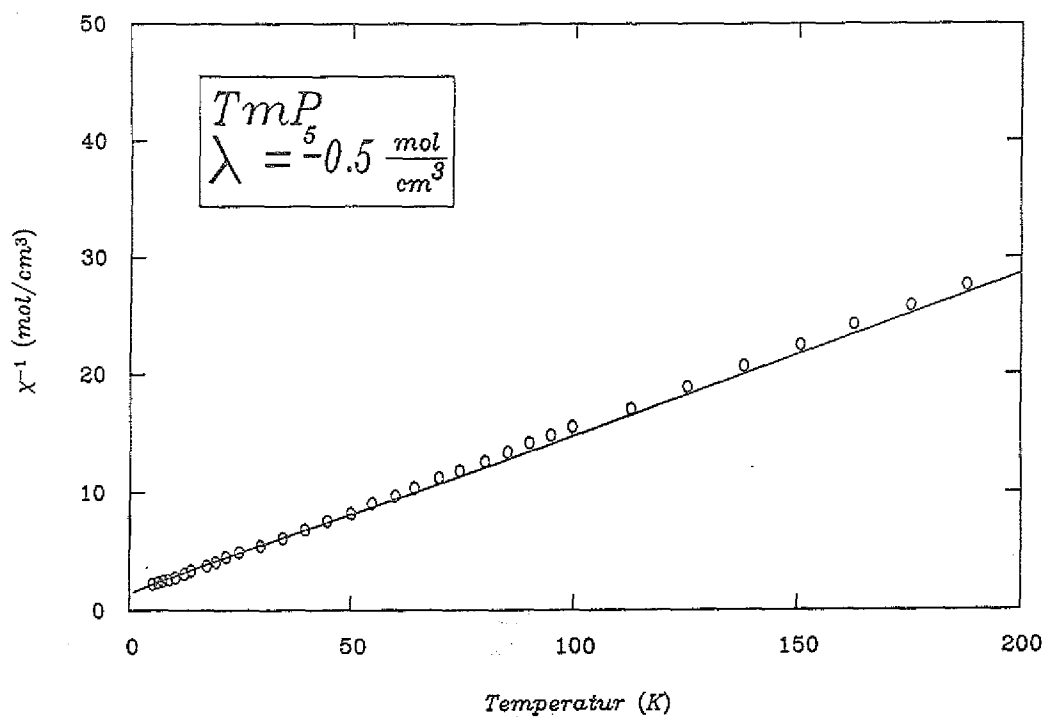
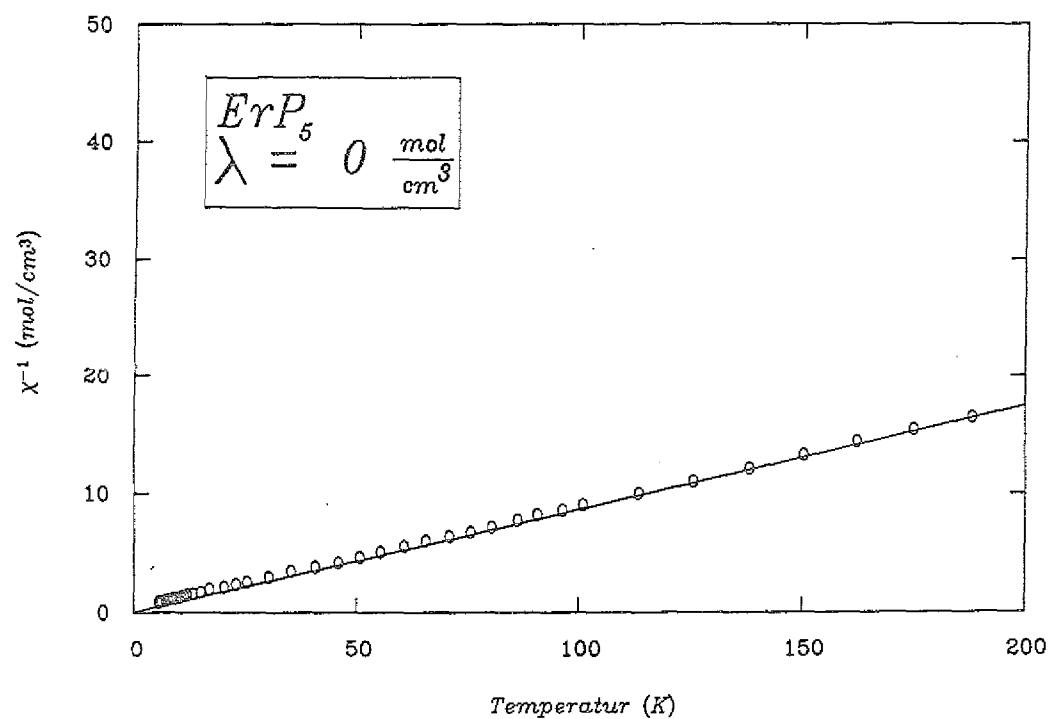


Bild 37: Vergleich der gemessenen inversen molaren Suszeptibilität von ErP_5 und TmP_5 (Kreise) mit dem Modell der tetragonalen Näherung (durchgezogene Linie)

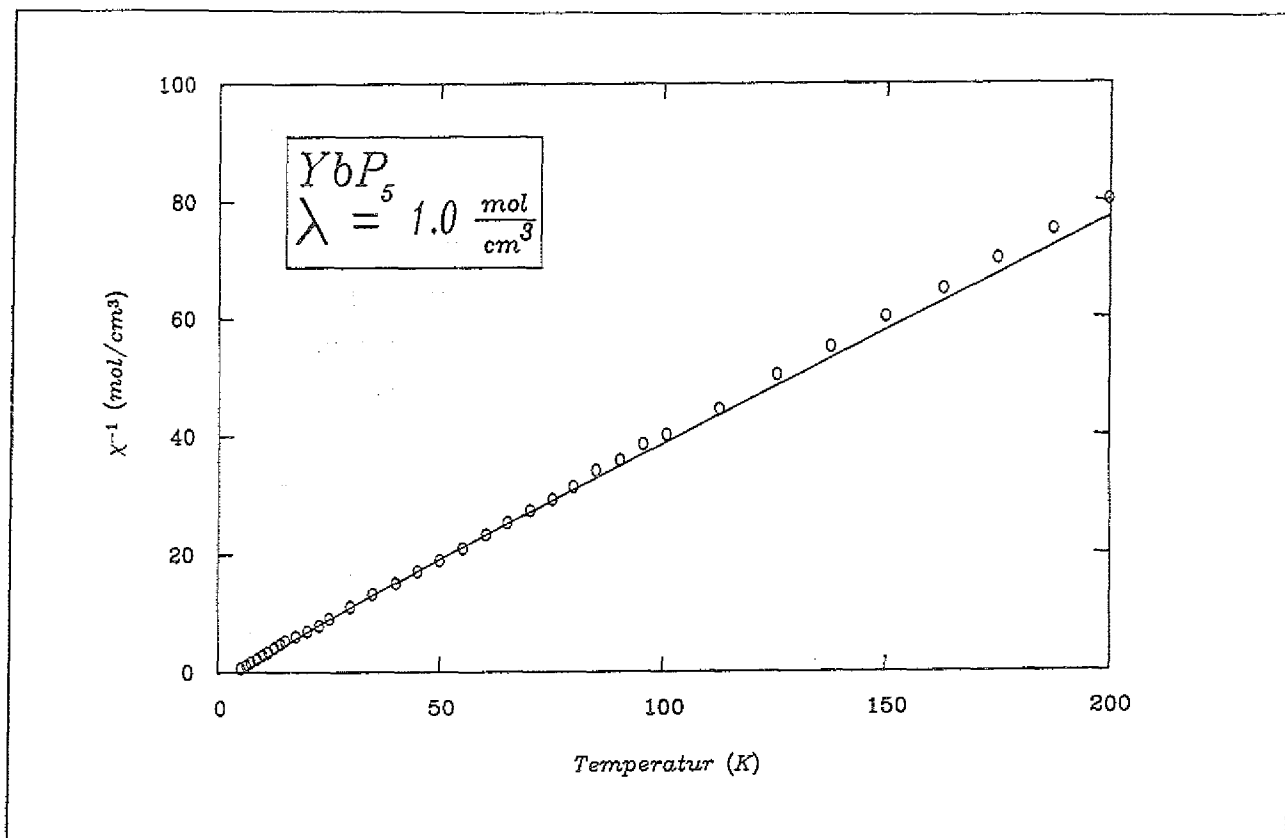


Bild 38: Vergleich der gemessenen inversen molaren Suszeptibilität von YbP_5

(Kreise) mit dem Modell der tetragonalen Näherung (durchgezogene Linie). Die gemessenen Werte liegen sehr gut mit der theoretischen Kurve überein, was die Gültigkeit des Modells bestätigt. Die Suszeptibilität nimmt mit der Temperatur linear zu, was typisch für ein System mit einer bestimmten magnetischen Ordnung ist.

4.8. ZUSAMMENFASSUNG DER EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE

Von den mittels magnetischer Neutronenstreuung untersuchten Kristallfeldaufspaltungen der Substanzen $RE P_5$ ($RE = Ce, Pr, Nd, Dy$) konnte nur im Falle von $Ce P_5$ ein komplettes Kristallfeldschema angegeben werden. Der Spin-Bahn-Grundzustand $^2F_{5/2}$ von Ce^{3+} in $Ce P_5$ spaltet demnach bei der monoklinen Punktsymmetrie C_s in drei Doublets auf: ein Doublet bildet den Kristallfeldgrundzustand, während die beiden inelastischen Kristallfeldniveaus (KF-Niveaus) bei 10.3 meV und 39.3 meV liegen. Neben diesen KF-Niveaus konnten auch Übergangsmatrixelemente der 4f-Elektronen zwischen den KF-Niveaus bestimmt werden. Als nächstes stellte sich die Frage nach den Wert der sieben KF-Parametern, welche für die theoretische Beschreibung der monoklinen KF-Aufspaltung von $Ce P_5$ notwendig sind. Als nullte Näherung wurde die monokline KF-Aufspaltung durch eine tetragonale KF-Aufspaltung approximiert. Die entsprechenden Seltenen-Erd-unabhängigen KF-Parameter lauten: $A_{20} = -105.8 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ und $A_{40} = 5.1 \text{ meV}/\text{\AA}^4$. Diese beiden KF-Parameter zeichnen sich dadurch aus, daß sie die einfachste, vorstellbare tetragonale KF-Aufspaltung für $Ce P_5$ erzeugen. Eine aus diesen KF-Parametern berechnete paramagnetische Suszeptibilität liefert bis etwa 50 K eine gute Übereinstimmung mit der gemessenen. Da bis 50 K neben dem KF-Niveau bei 10.3 meV vor allem der KF-Grundzustand in der Berechnung der Suszeptibilität eingeht, wird demnach der KF-Grundzustand (im Modell der tetragonalen Näherung) durch die Wellenfunktion $|\frac{5}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$ dominiert.

Das Schema von $Pr P_5$ konnte bis auf ein Kristallfeldniveau bestimmt werden. Von dem fehlenden Niveau vermute ich, daß es zwischen 10 meV und 40 meV liegt, mit einem kleinen Übergangsmatrixelement vom Kristallfeldgrundzustand. Bemerkenswert ist, daß auch bei $Pr P_5$ die oben genannte tetragonale Näherung gut greift. Sie erzeugt nicht nur die experimentell bestimmte Aufspaltungsweite von etwa 35 meV, sondern auch das erste KF-Niveau bei 2.8 meV (Exp.: 2.6 meV) mit einem Matrixelement von 13 (Exp.: 10). Ein Vergleich der aus obigen Parametern für $Pr P_5$ berechnete paramagnetische Suszeptibilität liefert bis etwa 200 K eine gute Übereinstimmung mit der gemessenen.

In $Nd P_5$ scheint es zwei kristallographisch inäquivalente Nd^{3+} -Ionen zu ge-

ben, welche jeweils eine eigene Kristallfeldaufspaltung erzeugen. Leider gelang es nicht aus der beobachteten Superposition beider Kristallfeldschemata, die einzelnen zu isolieren. Auch greift hier die tetragonale Näherung nicht, was sich in der berechneten Suszeptibilität widerspiegelt.

Von DyP_5 wurde zwar ein Kristallfeldschema vorgestellt, welches aber, wegen der bei der Auswertung auftretenden Probleme mit der magnetischen Gesamintensität, keineswegs als so gesichert anzusehen ist, wie das von CeP_5 oder PrP_5 . Trotzdem stimmt die (in der tetragonalen Näherung) berechnete Suszeptibilität gut mit der gemessenen überein.

Mit obigen beiden KF-Parametern wurden außerdem die Suszeptibilitäten von $RE P_5$ ($RE=Tb, Ho, Er, Tm, Yb$) berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen. Auch hier ergab sich bis 200K (Ausnahme: YbP_5 bis 75K) eine gute Übereinstimmung mit der Messung.

5. Anhang

5.1. REKURSIVE SYMMETRISIERUNG VON OPERATORPRODUKTEN

5.1.1. DEFINITION DER REKURSIVEN SYMMETRISIERUNG

Stellen wir uns vor, es bestände folgendes Problem :

Gegeben sei ein Operatorprodukt $\hat{A}_1^{n_1} \cdot \dots \cdot \hat{A}_N^{n_N}$ ($n_k \geq 1$) aus den N *nicht-kommutierenden, paarweise verschiedenen* Operatorpotenzen $\hat{A}_1^{n_1}, \dots, \hat{A}_N^{n_N}$ und wir hätten die Aufgabe ein solches Operatorprodukt zu symmetrisieren. Bezeichnen wir die Symmetrisierung eines solchen Operatorproduktes mit $\{\hat{A}_1^{n_1} \cdot \dots \cdot \hat{A}_N^{n_N}\}$, so ist die Symmetrisierung des Operatorproduktes gerade dadurch definiert, daß es bzgl. einer Permutation zweier (nichtkommutativer) Operatoren $\hat{A}_i$ und $\hat{A}_j$ ($i, j = 1 \dots N$) invariant bleibt. Eine Möglichkeit diese Symmetrisierungsvorschrift zu erfüllen bestände nun darin, *alle* möglichen Permutationen der Operatoren $\hat{A}_i$ und $\hat{A}_j$ im Operatorprodukt $\hat{A}_1^{n_1} \cdot \dots \cdot \hat{A}_N^{n_N}$ hinzuschreiben, diese aufzusummieren und die Summe dann durch die Anzahl der Summanden zu teilen. Nun, ist es sicherlich kein leichtes Problem alle diese Permutationen für ein beliebiges N und n_k aufzuzeigen. Es ist auch gar nicht nötig, denn nachstehend wird ein Verfahren angegeben, welches *alle* diese Permutationen *selbst* konstruiert. Wir wollen dieses Verfahren *rekursive Symmetrisierung von Operatorprodukten* nennen. Zur Definition desselben betrachte nachfolgende rekursive Definition :

$$\{\hat{A}_1^{n_1} \cdot \dots \cdot \hat{A}_N^{n_N}\}_{\sum n_i} := \sum_{k=1}^N \hat{A}_k \cdot \{\hat{A}_1^{n_1} \cdot \dots \cdot \hat{A}_k^{n_k-1} \cdot \dots \cdot \hat{A}_N^{n_N}\}_{\sum n_i-1} \quad (5.1)$$

mit den Abbruchbedingungen

$$\hat{A}_k^0 := 1 \quad \text{und} \quad \{\hat{A}_k\}_1 := \hat{A}_k. \quad (5.2)$$

Hierbei wurde der Kürze halber $\sum n_i$ für $\sum_{i=1}^N n_i$ geschrieben. Dieser Index gibt an, über wieviel Operatoren überhaupt zu symmetrisieren ist. Die obige Definition reduziert somit die Symmetrisierung eines Operatorproduktes $\hat{A}_1^{n_1} \cdot \dots \cdot \hat{A}_N^{n_N}$, welches aus den $\sum n_i$ Operatoren $\hat{A}_1^{n_1}, \dots, \hat{A}_N^{n_N}$ besteht, auf eine Symmetrisierung der N Operatorprodukte $\hat{A}_1^{n_1} \cdot \dots \cdot \hat{A}_k^{n_k-1} \cdot \dots \cdot \hat{A}_N^{n_N}$, die dafür nur aus $\sum n_i - 1$ Operatoren $\hat{A}_1^{n_1}, \dots, \hat{A}_k^{n_k-1}, \dots, \hat{A}_N^{n_N}$ bestehen. Die sukzessive Anwendung dieser rekursiven Symmetrisierungsvorschrift reduziert damit das Problem der Symmetrisierung des

$\sum n_i$ -fachen Operatorproduktes $\hat{A}_1^{n_1} \dots \hat{A}_N^{n_N}$, auf die triviale Symmetrisierung $\{\hat{A}_k\}_1$ eines Operators selbst. Wir sehen schon, daß dieses Verfahren hervorragend dazu geeignet ist, um es auf Computer zu installieren, die genügend große Kernspeicher besitzen, denn rekursive Verfahren sind i. a. sehr Speicherplatz aufwendig.

Falls nun das linke Symbol $\{\hat{A}_1^{n_1} \dots \hat{A}_N^{n_N}\}_{\sum n_i}$ tatsächlich die Summe ist, welche bzgl. der Permutation zweier Operatoren $\hat{A}_i$ und $\hat{A}_j$ invariant bleibt, dann erhalten wir die eigentliche Symmetrisierung $\{\hat{A}_1^{n_1} \dots \hat{A}_N^{n_N}\}$ des Operatorproduktes dadurch, daß wir $\{\hat{A}_1^{n_1} \dots \hat{A}_N^{n_N}\}_{\sum n_i}$ durch die Anzahl der Summanden von $\{\hat{A}_1^{n_1} \dots \hat{A}_N^{n_N}\}_{\sum n_i}$ teilen. Diese sind aber gerade

$$\frac{(\sum n_i)!}{n_1! \dots n_N!} \quad (5.3)$$

so daß

$$\{\hat{A}_1^{n_1} \dots \hat{A}_N^{n_N}\} = \frac{n_1! \dots n_N!}{(\sum n_i)!} \{\hat{A}_1^{n_1} \dots \hat{A}_N^{n_N}\}_{\sum n_i} \quad (5.4)$$

Beweis: Wir wollen nun zeigen, daß das Symbol $\{\hat{A}_1^{n_1} \dots \hat{A}_N^{n_N}\}_{\sum n_i}$ tatsächlich invariant unter einer Permutation zweier (nicht kommutativer) Operatoren $\hat{A}_i$ und $\hat{A}_j$ ($i, j = 1 \dots N$) ist. Dazu zurück zur Definitionsgleichung Gl. (5.1). Sei nun k aus $1 \dots N$ und $n_k \geq 1$. Der k -te Summand der Summe unter Gl. (5.1) ist dadurch definiert worden, daß wir aus der k -ten Operatorpotenz $\hat{A}_k^{n_k}$ einen Operator $\hat{A}_k$ nach links herausgezogen haben; die im Symbol $\{\hat{A}_1^{n_1} \dots \hat{A}_N^{n_N}\}_{\sum n_i - 1}$ verbleibene k -te Operatorpotenz hat sich dadurch um 1 erniedrigt. Es ist offensichtlich egal, ob der Operator $\hat{A}_k$, der nun links vor dem Symbol steht, dabei an der ersten Stelle im n_k -fachen Produkt $\hat{A}_k \dots \hat{A}_k$, oder an der τ_k -ten ($\tau_k = 1 \dots n_k$) gestanden hat; jedesmal ist die im Symbol verbleibene Operatorpotenz gerade $\hat{A}_k^{n_k - 1}$. Nehmen wir also an, es sei die τ_k -te Stelle gewesen. Was nun für die k -te Operatorpotenz gilt, gilt natürlich auch für die i -te und j -te. Wir tauschen nun die Plätze des i -ten und den j -ten Summanden in der Summe aus (Kommutativität von '+') und wenden erneut die Definitionsgleichung Gl. (5.1) an, nur diesmal von rechts nach links lesend. Wir erhalten dann ein Symbol $\{\dots\}_{\sum n_i}$, wo in der i -ten Operatorpotenz $\hat{A}_i \dots \hat{A}_i$ an der τ_i -ten Stelle gerade $\hat{A}_j$ und in der j -ten Operatorpotenz $\hat{A}_j \dots \hat{A}_j$ an der τ_j -ten Stelle gerade $\hat{A}_i$ steht. $\square$

Beispiel : Wir wollen nun, mittels dem Verfahren der rekursiven Symmetrisierung, die Symmetrisierung von $\{A^2B^3\}$ berechnen. Nach Gl. (4) finden wir

$$\{A^2B^3\} = \frac{2! \cdot 3!}{5!} \{A^2B^3\}_5$$

Wir wenden im weiteren immer wieder Gl. (5.1) an.

$$\text{Für } \{A^2B^3\}_5 \text{ finden wir } \{A^2B^3\}_5 = A\{AB^3\}_4 + B\{A^2B^2\}_4$$

$$\text{für } \{AB^3\}_4 \quad \{AB^3\}_4 = A\{B^3\}_3 + B\{AB^2\}_3$$

$$\text{für } \{AB^2\}_3 \quad \{AB^2\}_3 = A\{B^2\}_2 + B\{AB\}_2$$

$$\text{für } \{AB\}_2 \quad \{AB\}_2 = A\{B\}_1 + B\{A\}_1.$$

Dies fügt sich alles für $\{AB^3\}_4$ zu

$$\{AB^3\}_4 = AB^3 + BAB^2 + B^2AB + B^3A$$

zusammen. Es bleibt $\{A^2B^2\}_4$:

$$\text{nun ist } \{A^2B^2\}_4 = A\{AB^2\}_3 + B\{A^2B\}_3.$$

Nun wurde $\{AB^2\}_3$ nach oben schon zu

$$\{AB^2\}_3 = AB^2 + BAB + B^2A$$

berechnet, so daß $\{A^2B\}_3$ bleibt. Wir finden

$$\{A^2B\}_3 = A^2B + ABA + BA^2$$

Dies ergibt für $\{A^2B^2\}_4$

$$\{A^2B^2\}_4 = A^2B^2 + ABAB + AB^2A + BA^2B + BABA + B^2A^2$$

Somit erhalten wir endlich für $\{A^2B^3\}$:

$$\begin{aligned} \{A^2B^3\} = \frac{1}{10} [& BA^2B^2 + BABAB + BAB^2A + B^2A^2B + B^2ABA + B^3A^2 + \dots \\ & \dots + A^2B^3 + ABAB^2 + AB^2AB + AB^3A]. \end{aligned}$$

5.1.2. SYMMETRISIERUNGSTHEOREME

Wir wollen nun einige Eigenschaften der Symmetrisierungsklammer untersuchen. Seien wieder $\hat{A}_1, \dots, \hat{A}_N$ N nichtkommutative Operatoren.

Linearität: Die Symmetrisierung der Summe $\sum_{k=1}^N \lambda_k \hat{A}_k$ mit λ_k aus $\mathbb{R}$ definieren wir dann durch

$$\left\{ \sum_{k=1}^N \lambda_k \hat{A}_k \right\} := \sum_{k=1}^N \{ \lambda_k \hat{A}_k \} = \sum_{k=1}^N \lambda_k \{ \hat{A}_k \}. \quad (5.5)$$

1. Theorem: Seien $\hat{A}$, $\hat{B}$, $\hat{C}$ und $\hat{P}$ nicht kommutierende Operatoren, dann gilt für $n = 0, 1, 2, \dots$ und $a, b, c = 1, 2, \dots$:

$$\begin{aligned} \{ \hat{P}^n \hat{A}^a \hat{B}^b \hat{C}^c \}_{n+a+b+c} &= \dots \\ \dots \sum_{i=0}^n \hat{P}^{n-i} \cdot \hat{A} \{ \hat{P}^i \hat{A}^{a-1} \hat{B}^b \hat{C}^c \}_{i+a+b+c-1} &+ \dots \\ \dots + \sum_{i=0}^n \hat{P}^{n-i} \cdot \hat{B} \{ \hat{P}^i \hat{A}^a \hat{B}^{b-1} \hat{C}^c \}_{i+a+b+c-1} &+ \dots \\ \dots + \sum_{i=0}^n \hat{P}^{n-i} \cdot \hat{C} \{ \hat{P}^i \hat{A}^a \hat{B}^b \hat{C}^{c-1} \}_{i+a+b+c-1} &. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Der einfache Beweis sei dem Leser überlassen (vollständige Induktion über n und Definitionsgleichung Gl. (1)).

Bis jetzt war eigentlich immer klar, bzgl. welcher Operatoren wir symmetrisieren. Um die Behauptung des nachfolgenden Theorems prägnanter zu fassen, vergeben wir nun einen *oberen* Index an der rechten Symmetrisierungsklammer. Dieser gibt nur an, über welche Operatoren wir symmetrisieren.

2. Theorem: Seien $\hat{A}$, $\hat{B}$ und $\hat{C}$ nicht kommutierende Operatoren, dann gilt ($n, m = 0, 1, 2, \dots$):

$$\{ (\hat{A} + \hat{B})^n \hat{C}^m \}^{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}} = \{ (\hat{A} + \hat{B})^n \hat{C}^m \}^{(\hat{A} + \hat{B}), \hat{C}}. \quad (5.7)$$

Bemerkung: Insbesondere gilt Gl. (7) für $\hat{A} = \hat{C}$ bzw. $\hat{B} = \hat{C}$.

Beispiel : Stellen wir uns vor, wir möchten über Ausdrücke der Art:

$$\{(\hat{J}_x + i\hat{J}_y)^n \hat{J}_x^k\}^{\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z}, \{(\hat{J}_x + i\hat{J}_y)^n \hat{J}_y^k\}^{\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z}$$

und

$$\{(\hat{J}_x + i\hat{J}_y)^n \hat{J}_z^k\}^{\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z}$$

symmetrisieren. Hierbei bedeute $\hat{J}$ ein Drehimpulsoperator. Nach dem 2. Theorem vereinfacht sich die Symmetrisierung zu

$$\{\hat{J}_+^n \hat{J}_x^k\}^{\hat{J}_+, \hat{J}_z}, \{\hat{J}_+^n \hat{J}_y^k\}^{\hat{J}_+, \hat{J}_z} \text{ und } \{\hat{J}_+^n \hat{J}_z^k\}^{\hat{J}_+, \hat{J}_z}$$

mit dem Leiteroperator $\hat{J}_+$.

Beweis des 2. Theorems : Sei $m \neq 0$. betrachte dazu erstmal die linke Seite von Gl. (5.7). Diese schreiben wir mittels des Binomischen Lehrsatzes zu :

$$\{(\hat{A} + \hat{B})^n \hat{C}^m\}^{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}} = \left\{ \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \hat{A}^k \hat{B}^{n-k} \hat{C}^m \right\}^{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}}.$$

Und da mit den Operatoren $\hat{A}$, $\hat{B}$ und $\hat{C}$ auch jeder der Summanden nicht kommutierend ist, gilt die Linearität :

$$\left\{ \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \hat{A}^k \hat{B}^{n-k} \hat{C}^m \right\}^{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}} = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \{ \hat{A}^k \hat{B}^{n-k} \hat{C}^m \}^{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}}.$$

Benutzen wir noch

$$\{ \hat{A}^k \hat{B}^{n-k} \hat{C}^m \}^{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}} = \frac{1}{\binom{n+m}{n} \binom{n}{k}} \{ \hat{A}^k \hat{B}^{n-k} \hat{C}^m \}_{n+m}^{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}},$$

dann können wir die linke Seite von Gl. (5.7) zu

$$\{(\hat{A} + \hat{B})^n \hat{C}^m\}_{n+m}^{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}} = \sum_{k=0}^n \{ \hat{A}^k \hat{B}^{n-k} \hat{C}^m \}_{n+m}^{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}}$$

schreiben. Es genügt daher

$$\sum_{k=0}^n \{ \hat{A}^k \hat{B}^{n-k} \hat{C}^m \}_{n+m}^{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}} = \{(\hat{A} + \hat{B})^n \hat{C}^m\}_{n+m}^{(\hat{A} + \hat{B}), \hat{C}} \quad (5.8)$$

zu beweisen.

Wir beweisen Gl. (8) mittels vollständiger Induktion über n . Für $n = 0$ liefert Gl. (8) eine wahre Aussage. Betrachte nun

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{n+1} \{\hat{A}^k \hat{B}^{n+1-k} \hat{C}^m\}_{n+m+1}^{\hat{A}\hat{B}\hat{C}} &= \{\hat{B}^{n+1} \hat{C}^m\}_{n+m+1}^{\hat{B}\hat{C}} + \sum_{k=1}^n \{\hat{A}^k \hat{B}^{n+1-k} \hat{C}^m\}_{n+m+1}^{\hat{A}\hat{B}\hat{C}} \\ &\quad + \{\hat{A}^{n+1} \hat{C}^m\}_{n+m+1}^{\hat{A}\hat{C}} \end{aligned} \quad (5.9)$$

Nach dem Verfahren der rekursiven Symmetrisierung schreiben wir den ersten Summanden von Gl. (9) zu

$$\{\hat{B}^{n+1} \hat{C}^m\}_{n+m+1}^{\hat{B}\hat{C}} = \hat{B} \{\hat{B}^n \hat{C}^m\}_{n+m}^{\hat{B}\hat{C}} + \hat{C} \{\hat{B}^{n+1} \hat{C}^{m-1}\}_{n+m}^{\hat{B}\hat{C}} \quad (5.10)$$

und den dritten zu

$$\{\hat{A}^{n+1} \hat{C}^m\}_{n+m+1}^{\hat{A}\hat{C}} = \hat{A} \{\hat{A}^n \hat{C}^m\}_{n+m}^{\hat{A}\hat{C}} + \hat{C} \{\hat{A}^{n+1} \hat{C}^{m-1}\}_{n+m}^{\hat{A}\hat{C}}, \quad (5.11)$$

sowie den zweiten zu

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^n \{\hat{A}^k \hat{B}^{n+1-k} \hat{C}^m\}_{n+m+1}^{\hat{A}\hat{B}\hat{C}} &= \hat{A} \sum_{k=1}^n \{\hat{A}^{k-1} \hat{B}^{n+1-k} \hat{C}^m\}_{n+m}^{\hat{A}\hat{B}\hat{C}} \\ &\quad + \hat{B} \sum_{k=1}^n \{\hat{A}^k \hat{B}^{n-k} \hat{C}^m\}_{n+m}^{\hat{A}\hat{B}\hat{C}} + \hat{C} \sum_{k=1}^n \{\hat{A}^k \hat{B}^{n+1-k} \hat{C}^{m-1}\}_{n+m}^{\hat{A}\hat{B}\hat{C}}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Bei der ersten Summe auf der rechten Seite von Gl. (12) führen wir nun eine Indexverschiebung durch und addieren den ersten Summanden von Gl. (11) als n -ten Summanden zur Summe. Zur zweiten Summe auf der rechten Seite von Gl. (12), addieren wir den ersten Summanden von Gl. (10) als 0-ten Summanden zur Summe. Während wir zur dritten Summe auf der rechten Seite von Gl. (12) den zweiten Summanden von Gl. (10) als 0-ten Summanden zur Summe, und den zweiten Summanden von Gl. (11) als $(n+1)$ -ten Summanden zur Summe addieren. Wir schreiben dann Gl. (9) zu

$$\sum_{k=0}^{n+1} \{\hat{A}^k \hat{B}^{n+1-k} \hat{C}^m\}_{n+m+1}^{\hat{A}\hat{B}\hat{C}} = \hat{A} \sum_{k=0}^n \{\hat{A}^k \hat{B}^{n-k} \hat{C}^m\}_{n+m}^{\hat{A}\hat{B}\hat{C}}$$

$$+ \hat{B} \sum_{k=0}^n \{\hat{A}^k \hat{B}^{n-k} \hat{C}^m\}_{n+m}^{\hat{A}\hat{B}\hat{C}} + \hat{C} \sum_{k=0}^{n+1} \{\hat{A}^k \hat{B}^{n+1-k} \hat{C}^{m-1}\}_{n+m}^{\hat{A}\hat{B}\hat{C}}. \quad (5.13)$$

Nach Voraussetzung ist aber nun

$$\sum_{k=0}^n \{\hat{A}^k \hat{B}^{n-k} \hat{C}^m\}_{n+m}^{\hat{A}\hat{B}\hat{C}} = \{(\hat{A} + \hat{B})^n \hat{C}^m\}_{n+m}^{(\hat{A}+\hat{B}), \hat{C}}$$

und

$$\sum_{k=0}^{n+1} \{\hat{A}^k \hat{B}^{n+1-k} \hat{C}^{m-1}\}_{n+m}^{\hat{A}\hat{B}\hat{C}} = \{(\hat{A} + \hat{B})^{n+1} \hat{C}^{m-1}\}_{n+m}^{(\hat{A}+\hat{B}), \hat{C}}$$

so daß Gl. (13) nun übergeht in

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{n+1} \{\hat{A}^k \hat{B}^{n+1-k} \hat{C}^m\}_{n+m+1}^{\hat{A}\hat{B}\hat{C}} &= (\hat{A} + \hat{B}) \{(\hat{A} + \hat{B})^n \hat{C}^m\}_{n+m}^{(\hat{A}+\hat{B}), \hat{C}} \\ &+ \hat{C} \{(\hat{A} + \hat{B})^{n+1} \hat{C}^{m-1}\}_{n+m}^{(\hat{A}+\hat{B}), \hat{C}}. \end{aligned}$$

Dies kann nach Gl. (1) zu

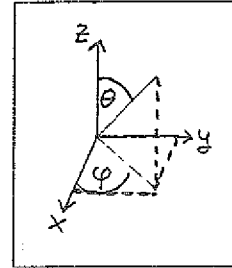
$$\sum_{k=0}^{n+1} \{\hat{A}^k \hat{B}^{n+1-k} \hat{C}^m\}_{n+m+1}^{\hat{A}\hat{B}\hat{C}} = \{(\hat{A} + \hat{B})^{n+1} \hat{C}^m\}_{n+m+1}^{(\hat{A}+\hat{B}), \hat{C}}$$

geschrieben werden, womit wir Gl.(5.7) für $m \neq 0$ bewiesen haben. Den Fall $m = 0$ erhalten wir aus dem Fall $m \neq 0$, in dem wir $\hat{C}$ durch 1 ersetzen. $\square$

5.2. TRANSFORMATION DER SPHÄRISCHEN KUGELFLÄCHENFUNKTIONEN Y_{kq} (C_{kq}) INS KARTESISCHE KOORDINATENSYSTEM

Grundlage für die Zusammenfassung der in der Literatur üblichen Kristallfeldoperatoren in Operatorserien, bildet eine Formel, welche nicht nur *explizit* für beliebige k und q angibt, wie die Kugelflächenfunktionen Y_{kq} von den kartesischen Koordinaten x, y und z abhängen, sondern auch zeigt, daß es günstig ist die Kugelflächenfunktionen $Y_{k,|q|}$ in Serien $Y_{n+\tau,n}$ ($n=0,1,2,\dots$) konstantem τ 's darzustellen. Spezialfälle dieser Formel finden wir im Hutchings [28] oder im Abragam-Bleaney [38] (siehe nachstehende Tabelle).

Sei $r = (x, y, z)$ ein Vektor aus $\mathbb{R}^3$ mit dem Polarwinkel θ und dem Azimutwinkel ϕ (siehe nebenstehende Abbildung). Für die Kugelflächenfunktionen Y_{kq} , mit $k = 0, 1, 2, \dots$ und $|q| \leq k$, gilt dann nach Kapitel (2.1):



$$Y_{kq}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(k-q)!}{(k+q)!}} P_k^q(\cos \theta) e^{iq\phi} \quad (5.14)$$

wobei die Legendrefunktionen P_k^q durch

$$P_k^q(x) = \frac{(-1)^q}{2^k k!} (1-x^2)^{q/2} \frac{d^{k+q}}{dx^{k+q}} (x^2-1)^k \quad (5.15)$$

definiert sind. Benutzen wir nach Jackson [6] für die Legendrefunktionen P_k^q die Identität

$$P_k^{-q} = (-1)^q \frac{(k-q)!}{(k+q)!} P_k^q \quad (5.16)$$

und führen wir wie im Kapitel 2.3.1 die Kugelflächenfunktionen C_{kq} durch

$$C_{kq} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq} \quad (5.17)$$

ein, dann schreibt sich Gl. (14) zu

$$C_{kq}(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{|q|-q}{2}} \sqrt{\frac{(k-|q|)!}{(k+|q|)!}} P_k^{|q|}(\cos \theta) e^{iq\phi} \quad (5.18)$$

Das Vorzeichen von q geht also nur über die Exponentialfunktion $e^{iq\phi}$ und dem Faktor $(-1)^{\frac{|q|-q}{2}}$ in C_{kq} ein.

Den Zusammenhang zwischen sphärischen und kartesischen Koordinatensystem lautet nach Abbildung

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \sin \theta \cos \phi \\ r \sin \theta \sin \phi \\ r \cos \theta \end{pmatrix} \quad (5.19)$$

mit $r > 0$, $\phi \in [0, 2\pi[$ und $\theta \in [0, \pi]$, es gilt somit stets $\sin \theta \geq 0$. Die Umkehrtransformation zu Gl. (19) kann wegen $\sin \theta \geq 0$ leicht angegeben werden :

Fall 1 : $\underline{r}$ liegt auf der z -Achse, dann

$$r = |z|$$

$$\phi \text{ aus } [0, \pi[\text{ beliebig} \quad (5.20)$$

$$\theta = \frac{\pi}{2}(1 - \text{sign}(z))$$

Fall 2 : $\underline{r}$ liegt nicht auf der z -Achse, also stets $x^2 + y^2 > 0$ (d.h. $r \neq 0$) und wir finden

$$\sin \theta = \frac{1}{r} \sqrt{x^2 + y^2}$$

$$\cos \theta = \frac{z}{r}$$

$$\sin \phi = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} \quad (5.21)$$

$$\cos \phi = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} .$$

Der Kürze wegen behalten wir im weiteren r für $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ bei.

Im Fall 2 schreiben sich die Kugelflächenfunktionen C_{kq} , unter Benutzung der Gln. (18, 15, 21), im kartesischen Koordinatensystem zu

$$r^k C_{kq} = \alpha_{kq} \cdot (x + \operatorname{sign}(q) \cdot iy)^{|q|} F_{k,|q|} \quad (5.22)$$

mit der Konstante α_{kq} , durch

$$\alpha_{kq} := \frac{(-1)^{\frac{|q|+q}{2}}}{2^k k!} \sqrt{\frac{(k-|q|)!}{(k+|q|)!}} \quad (5.23)$$

definiert und der Funktion $F_{k,|q|}$

$$F_{k,|q|} := r^{k-|q|} [(u^2 - 1)^k]^{(k+|q|)}, \quad (5.24)$$

wobei wir wiederum der Kürze halber $u := \frac{z}{r}$ und $f^{(m)} := \frac{\partial^m}{\partial u^m} f$ setzen.

Zur Berechnung von Gl. (24) benutzen wir die Identität

$$(fg)^{(m)} = \sum_{j=0}^m \binom{m}{j} f^{(j)} g^{(m-j)} \quad (5.25)$$

und setzen

$$\begin{aligned} f &:= (u-1)^k \\ g &:= (u+1)^k \\ m &:= k + |q|. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Beachten wir noch, daß

$$[(u \pm 1)^k]^{(m)} = \begin{cases} 0 & ; \text{für } m > k \geq 0 \\ \frac{k!}{(k-m)!} (u \pm 1)^{k-m} & ; \text{für } k \geq m \geq 0 \end{cases}, \quad (5.27)$$

so folgt für $F_{k,|q|}$

$$F_{k,|q|} = \frac{k!^2}{(k-|q|)!} \sum_{j=0}^{k-|q|} \binom{k+|q|}{j+|q|} \binom{k-|q|}{j} (z+r)^j (z-r)^{k-|q|-j}. \quad (5.28)$$

Die Binomialkoeffizienten in Gl. (28) sind wegen $k - |q| \geq j \geq 0$ stets *ganzzahlig* und der konstante Faktor vor der Summe in Gl. (28) gibt Anlaß die Kugelflächenfunktionen C_{kq} wie folgt zu schreiben :

$$r^k C_{kq} = \beta_{kq} \cdot (x + \operatorname{sign}(q) \cdot iy)^{|q|} G_{k,|q|} \quad (5.29)$$

$$\begin{aligned} & \text{mit} \\ \epsilon_{kq} &:= \frac{k!}{2^k} \frac{(-1)^{\frac{|q|+q}{2}}}{\sqrt{(k-|q|)!(k+|q|)!}} \end{aligned} \quad (5.30)$$

$$\begin{aligned} & \text{und} \\ G_{k,|q|} &:= \frac{(k-|q|)!}{k!^2} F_{k,|q|} = \sum_{j=0}^{k-|q|} \binom{k+|q|}{j+|q|} \binom{k-|q|}{j} (z+r)^j (z-r)^{k-|q|-j}. \end{aligned} \quad (5.31)$$

In der nachfolgenden Tabelle wurden die $G_{k,|q|}$ für $k = 0, 1, \dots, 6$ mittels der Formel Gl. (31) berechnet. Die $G_{k,|q|}$ stimmen, bis auf eine ganze Zahl (bei G_{20} z.B. ist diese Zahl gleich 2), mit den $V_{k,|q|}$ im Hutchings [28] oder mit den $P_{k,|q|}$ im Abragam-Bleaney [38] überein. Die Tabelle motiviert die Polynome $G_{k,|q|}$ nach konstantem $k - |q|$ zu ordnen. Zu diesem Zweck führen wir die Grössen τ und n durch

$$\begin{aligned} n &:= |q| \geq 0 \\ \tau &:= k - n \geq 0 \end{aligned} \quad (5.32)$$

ein und schreiben außerdem

$$a_{n\tau j} := \binom{2n+\tau}{n+j} \binom{\tau}{j} \quad \text{für } j \leq \tau. \quad (5.33)$$

$G_{k,|q|} = G_{n+\tau,n}$ ist nun von der Form

$$G_{n+\tau,n} = \sum_{j=0}^{\tau} a_{n\tau j} (z+r)^j (z-r)^{\tau-j}. \quad (5.34)$$

Nun gilt aber für alle $j \leq \tau$

$$a_{n\tau\tau-j} = a_{n\tau j}, \quad (5.35)$$

so daß Gl. (34) geschickter zu

$$G_{n+\tau,n} = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^{\tau} a_{n\tau j} [(z+r)^j (z-r)^{\tau-j} + (z+r)^{\tau-j} (z-r)^j] \quad (5.36)$$

geschrieben werden sollte. Um $G_{n+\tau,n}$ auszuwerten haben wir die eckige Klammer zu berechnen. Durch Anwendung des Binomischen Lehrsatzes finden wir für alle $j \leq \tau$

$$\begin{aligned} & (z+r)^j (z-r)^{\tau-j} + (z+r)^{\tau-j} (z-r)^j \\ &= \sum_{t=0}^{\tau-j} \sum_{s=0}^j [(-1)^s + (-1)^t] \binom{j}{s} \binom{\tau-j}{t} z^{\tau-s-t} r^{s+t}. \end{aligned} \quad (5.37)$$

$G_{00} = 1$
$G_{10} = 2z$ $G_{11} = 2$
$G_{20} = 6z^2 - 2r^2$ $G_{21} = 6z$ $G_{22} = 6$
$G_{30} = 20z^3 - 12zr^2$ $G_{31} = 20z^2 - 4r^2$ $G_{32} = 20z$ $G_{33} = 20$
$G_{40} = 70z^4 - 60z^2r^2 + 6r^4$ $G_{41} = 70z^3 - 30zr^2$ $G_{42} = 70z^2 - 10r^2$ $G_{43} = 70z$ $G_{44} = 70$
$G_{50} = 252z^5 - 280z^3r^2 + 60zr^4$ $G_{51} = 252z^4 - 168z^2r^2 + 12r^4$ $G_{52} = 252z^3 - 84zr^2$ $G_{53} = 252z^2 - 28r^2$ $G_{54} = 252z$ $G_{55} = 252$
$G_{60} = 924z^6 - 1260z^4r^2 + 420z^2r^4 - 20r^6$ $G_{61} = 924z^5 - 840z^3r^2 + 140zr^4$ $G_{62} = 924z^4 - 504z^2r^2 + 28r^4$ $G_{63} = 924z^3 - 252zr^2$ $G_{64} = 924z^2 - 84r^2$ $G_{65} = 924z$ $G_{66} = 924$

Tab. 13: Die $G_{k,|q|}$ für $k = 0, 1, \dots, 6$.

Die rechte Seite von Gl. (37) verschwindet genau dann nicht, wenn entweder s und t gerade oder wenn beide ungerade sind. Jedenfalls ist die Summe $s + t$ stets gerade und wir schreiben Gl. (37) zu

$$(z+r)^j(z-r)^{\tau-j} + (z+r)^{\tau-j}(z-r)^j = 2 \sum_{\substack{v=0 \\ v \text{ gerade}}}^{\tau} b_{j\tau v} z^{\tau-v} r^v. \quad (5.38)$$

mit den ganzen Zahlen

$$b_{j\tau v} := \sum_{0 \leq s=v+j-\tau \leq v}^j (-1)^s \binom{j}{s} \binom{\tau-j}{v-s}. \quad (5.39)$$

Die $b_{j\tau v}$ gehorchen, da die linke Seite von Gl. (38) invariant gegenüber eine Substitution von j durch $\tau - j$ ist

$$b_{\tau-j, \tau v} = b_{j\tau v}. \quad (5.40)$$

Von den $b_{j\tau v}$'s werden, der späteren Anwendung wegen, noch einige Spezialfälle angegeben :

$$b_{j\tau\tau} = (-1)^j \quad \text{und} \quad b_{j\tau 0} = 1 \quad (5.41)$$

$$b_{0\tau v} = b_{\tau\tau v} = \binom{\tau}{v} \quad (5.42)$$

$$b_{1\tau v} = \binom{\tau-1}{v} - \binom{\tau-1}{v-1} \quad \text{falls } v < \tau \quad (5.43)$$

Gl. (36) geht daher wegen Gl. (38) über in

$$G_{n+\tau, n} = \sum_{\substack{v=0 \\ v \text{ gerade}}}^{\tau} c_{n\tau v} z^{\tau-v} r^v \quad (5.44)$$

wobei

$$c_{n\tau v} := \sum_{j=0}^{\tau} a_{n\tau j} b_{j\tau v}. \quad (5.45)$$

Gl. (44) ist die gesuchte Formel, von ihr lesen wir einige wichtige Eigenschaften ab :

- $G_{n+\tau, n}$ enthält nur *gerade* Potenzen von r
- Die Summe der Exponenten für jeden Summand von $G_{n+\tau, n}$ ist τ

- die Koeffizienten $c_{n\tau v}$ sind *ganzzahlig*
- die größte Potenz von z ist z^τ mit dem Koeffizienten* $c_{n\tau 0}$:

$$c_{n\tau 0} = \sum_{j=0}^{\tau} \binom{2n+\tau}{n+j} \binom{\tau}{j} = \frac{(2(n+\tau))!}{(n+\tau)!^2} . \quad (5.46)$$

Nach Gl. (32) bedeutet dies für die $G_{k,|q|}$:

- $G_{k,|q|}$ enthält nur *gerade* Potenzen von r
- Die Summe der Exponenten für jeden Summand von $G_{k,|q|}$ ist $k - |q|$
- die Koeffizienten $c_{|q|,k-|q|,v}$ sind *ganzzahlig*
- die größte Potenz von z in $G_{k,|q|}$ ist stets, und zwar *unabhängig von q* , $z^{k-|q|}$ mit dem Koeffizienten $c_{|q|,k-|q|,0} = \frac{(2k)!}{k!^2}$.

Gl. (46) und Tab. 13 deuten an, daß die Polynome $G_{k,|q|} = G_{n+\tau,n}$ im allgemeinen noch durch eine Zahl teilbar sind. Wir nennen die größte, rationale und positive Zahl, welche für *alle* n , $G_{n+\tau,n}$ so teilt, daß die Koeffizienten der Summanden von $G/g =: H$ wieder *ganzzahlig* sind, $g_{n+\tau,n} = g_{k,|q|} \neq 0$. Wir schreiben daher Gl. (5.29) um zu

$$r^k C_{kq} = \epsilon_{kq} \cdot (x + \text{sign}(q) \cdot iy)^{|q|} H_{k,|q|} \quad (5.47)$$

wobei die Konstanten ϵ_{kq} durch

$$\epsilon_{kq} := g_{k,|q|} \beta_{kq} \quad \text{mit} \quad \epsilon_{k,-q} = (-1)^q \epsilon_{kq} \quad (5.48)$$

definiert sind, und die reellen Polynome $H_{k,|q|}$ durch

$$H_{k,|q|} := \frac{1}{g_{k,|q|}} G_{k,|q|} . \quad (5.49)$$

Die polynomiale Struktur der Kugelflächenfunktionen C_{kq} in den kartesischen Koordinaten x, y und z wird dann durch die Polynome $P_{kq}(x, y, z)$

$$P_{k,\pm|q|}(x, y, z) := (x \pm iy)^{|q|} H_{k,|q|} \quad \text{mit} \quad P_{k,-q} = P_{kq}^* \quad (5.50)$$

*Diese Summationen über Binomialkoeffizienten wurden mit dem Formelmanipulationsystem *maple* berechnet. *maple* ist ein WATCOM-Produkt und darf durch die KFA Jülich benutzt werden.

festgelegt. Gl. (47) geht dann über in

$$r^k C_{kq}(\theta, \phi) = \epsilon_{kq} P_{kq}(x, y, z). \quad (5.51)$$

Im nächsten Kapitel werden wir die Polynome $H_{k,|q|} = H_{n+\tau,n}$ für $\tau = 0, 1, \dots, 6$ angeben. Dazu berechnen wir zuerst die $G_{n+\tau,n}$ nach Gl. (44), wobei die Koeffizienten $c_{n\tau v}$ durch Gl. (45) bestimmt werden. Bei der Berechnung der Summe in Gl. (45) nutzen wir die Symmetrieeigenschaften der $a_{n\tau j}$ und $b_{j\tau v}$ aus (siehe Gln. (35, 40)), wodurch wir einige Summanden der Summe zusammenfassen können. Die verbleibenden b's berechnen wir dann mittels der angegebenen Spezialfälle Gln. (41–43) oder nach Gl. (39). Erst jetzt ersetzen wir in $c_{n\tau v}$ die a's durch Gl. (33) und erhalten somit die Koeffizienten $c_{n\tau v}$. Damit ist $G_{n+\tau,n}$ bestimmt. Die größte rationale und positive Zahl $g_{n+\tau,n}$, welche $G_{n+\tau,n}$ so teilt, daß die Koeffizienten $c_{n\tau v}/g_{n+\tau,n}$ von G/g wieder ganz sind, bestimmen dann die Polynome $H_{n+\tau,n}$:

5.2.1. BERECHNUNG DER POLYNOME $H_{k,|q|} = H_{n+\tau,n}$ FÜR $\tau = 0, 1, \dots, 6$

$\tau = 0 :$

Wir finden wegen Gln. (44, 46) $G_{n,n} = c_{n00} = \frac{(2n)!}{(n)!^2}$ und somit ist

$$g_{n,n} := \frac{(2n)!}{(n)!^2}. \quad (5.52)$$

Für $H_{n,n}$ selbst finden wir

$$H_{n,n} = 1. \quad (5.53)$$

$\tau = 1 :$

Nach Gln. (44, 46) schreiben wir $G_{n+1,n}$ zu $G_{n+1,n} = c_{n10} z = \frac{[2(n+1)]!}{(n+1)!^2} z$ und somit ist

$$g_{n+1,n} := \frac{[2(n+1)]!}{(n+1)!^2}. \quad (5.54)$$

Für $H_{n+1,n}$ finden wir

$$H_{n+1,n} = z. \quad (5.55)$$

$\tau = 2 :$

Gln. (44) liefert : $G_{n+2,n} = c_{n20} z^2 + c_{n22} r^2$. Für c_{n20} selbst können wir wieder Gl. (46) benutzen, so daß : $c_{n20} = \frac{[2(n+2)]!}{(n+2)!^2}$. Es bleibt nur noch die Berechnung von c_{n22} . Nach Gln. (45, 27, 22) ist $c_{n22} = 2a_{n20} b_{022} + a_{n21} b_{122}$. Die Berechnung der b's bereitet keine Schwierigkeiten, denn nach Gl. (41) ist $b_{j22} = (-1)^j$ und um die a's zu berechnen, wenden wir Gl. (33) an : $a_{n2j} = \binom{2(n+1)}{n+j} \binom{2}{j}$. Hieraus berechnen wir c_{n22} zu : $c_{n22} = -\frac{2}{n+2} \frac{[2(n+1)]!}{(n+1)!^2}$. $G_{n+2,n}$ geht daher über in :

$$G_{n+2,n} = \frac{[2(n+2)]!}{(n+2)!^2} z^2 - \frac{2}{n+2} \frac{[2(n+1)]!}{(n+1)!^2} r^2. \quad (5.56)$$

Dies kann zu

$$G_{n+2,n} = \frac{[2(n+2)]!}{(n+2)!^2} \frac{1}{2n+3} [(2n+3) z^2 - r^2] \quad (5.57)$$

umgeformt werden. Der Kandidat für $g_{n+2,n}$ ist

$$g_{n+2,n} := \frac{[2(n+2)]!}{(n+2)!^2} \frac{1}{2n+3}, \quad (5.58)$$

Nach Gl. (49) erhalten wir für $H_{n+2,n}$

$$H_{n+2,n} = (2n+3) z^2 - r^2. \quad (5.59)$$

$\tau = 3 :$

Nach Gln. (44) schreiben wir für $G_{n+3,n}$: $G_{n+3,n} = c_{n30} z^3 + c_{n32} z r^2$.
Gln. (46) liefert : $c_{n30} = \frac{[2(n+3)]!}{(n+3)!^2}$. Die Konstante c_{n32} ist nach Gl. (45, 40, 35)
 $c_{n32} = 2a_{n30} b_{032} + 2a_{n31} b_{132}$. Die a 's wieder aus Gl. (33) : $a_{n3j} = \binom{2n+3}{n+j} \binom{3}{j}$.
Und die b 's ? b_{032} bestimmen wir nach Gl. (41) zu 3 und b_{132} nach Gl. (43) zu
-1. Dies fügt sich alles für c_{n32} zu $c_{n32} = -12 \frac{(2n+3)!}{(n+3)!(n+1)!}$ zusammen. $G_{n+3,n}$
schreibt sich dann zu

$$G_{n+3,n} = \frac{[2(n+3)]!}{(n+3)!^2} z^3 - 12 \frac{(2n+3)!}{(n+3)!(n+1)!} z r^2. \quad (5.60)$$

Dies kann zu

$$G_{n+3,n} = \frac{[2(n+3)]!}{(n+3)!^2} \frac{1}{2n+5} [(2n+5) z^3 - 3z r^2] \quad (5.61)$$

umgeformt werden. Der Kandidat für $g_{n+3,n}$ ist

$$g_{n+3,n} := \frac{[2(n+3)]!}{(n+3)!^2} \frac{1}{2n+5}. \quad (5.62)$$

Für $H_{n+3,n}$ folgt nach Gl. (49) :

$$H_{n+3,n} = (2n+5) z^3 - 3z r^2. \quad (5.63)$$

$\tau = 4 :$

Nach Gln. (44) schreiben wir für $G_{n+4,n}$: $G_{n+4,n} = c_{n40} z^4 + c_{n42} z^2 r^2 + c_{n44} r^4$. Gln. (46) liefert für c_{n40} : $c_{n40} = \frac{[2(n+4)]!}{(n+4)!^2}$. Die Konstante c_{n42} berechnen
wir wieder mittels Gl. (45, 40, 35) zu $c_{n42} = 2b_{042}a_{n40} + 2b_{142}a_{n41} + b_{242}a_{n42}$. Da
nun nach $b_{142} = 0$, $b_{042} = 6$ und $b_{242} = -2$ ist, haben wir für c_{n42} : $c_{n42} =$
 $12a_{n40} - 2a_{n42}$. Dies geht über in $c_{n42} = -24 \frac{2n+5}{(n+3)(n+4)} \frac{(2n+4)!}{(n+2)!^2}$. Die andere

Konstante c_{n44} ist wegen Gln. (45, 41, 35) gerade gleich $2a_{n40} - 2a_{n43} + a_{n42}$.
Somit folgt für c_{n44} : $c_{n44} = \frac{12}{(n+3)(n+4)} \frac{(2n+4)!}{(n+2)!^2}$. $G_{n+4,n}$ schreibt sich daher zu

$$G_{n+4,n} = \frac{[2(n+4)]!}{(n+4)!^2} z^4 + \frac{12}{(n+3)(n+4)} \frac{(2n+4)!}{(n+2)!^2} [-2(2n+5)z^2 r^2 + r^4] \quad (5.64)$$

Dies kann zu

$$G_{n+4,n} = \frac{[2(n+4)]!}{(n+4)!^2} \frac{1}{(2n+5)(2n+7)} [(2n+5)(2n+7) z^4 - 6(2n+5)z^2 r^2 + 3r^4] \quad (5.65)$$

umgeformt werden. Der Kandidat für $g_{n+4,n}$ ist daher

$$g_{n+4,n} := \frac{[2(n+4)]!}{(n+4)!^2} \frac{1}{(2n+5)(2n+7)} \quad (5.66)$$

Für $H_{n+4,n}$ erhalten wir nach Gl. (49)

$$H_{n+4,n} = (2n+5)(2n+7) z^4 - 6(2n+5)z^2 r^2 + 3r^4. \quad (5.67)$$

τ = 5 :

Nach Gln. (44) schreiben wir für $G_{n+5,n}$: $G_{n+5,n} = c_{n50} z^5 + c_{n52} z^3 r^2 + c_{n54} z r^4$. Gln. (46) liefert für c_{n50} : $c_{n50} = \frac{[2(n+5)]!}{(n+5)!^2}$. Die Konstante c_{n52} berechnen wir wieder aus Gl. (45, 40, 35) zu $c_{n52} = 2b_{052}a_{n50} + 2b_{152}a_{n51} + 2b_{252}a_{n52}$. Mit $b_{052} = 10$, $b_{152} = 2$ und $b_{252} = -2$ geht sie über in $c_{n52} = 20a_{n50} + 4a_{n51} - 4a_{n52}$. Also finden wir $c_{n52} = -80 \frac{(2n+5)!}{(n+5)!^2} (n+3)(n+4)(n+5)(2n+7)$. Die andere Konstante c_{n54} ist nach Gl. (45, 40, 35) gerade gleich $c_{n54} = 2b_{054}a_{n50} + 2b_{154}a_{n51} + 2b_{254}a_{n52}$. Mit $b_{054} = 5$, $b_{154} = -3$ und $b_{254} = 1$ geht sie über in $c_{n54} = 10a_{n50} - 6a_{n51} + 2a_{n52}$. Dies ergibt $c_{n54} = 120 \frac{(2n+5)!}{(n+5)!^2} (n+3)(n+4)(n+5)$. $G_{n+5,n}$ schreibt sich daher zu

$$G_{n+5,n} = \frac{[2(n+5)]!}{(n+5)!^2} z^5 + 40 \frac{(2n+5)!}{(n+5)!^2} (n+3)(n+4)(n+5) [-2(2n+7)z^3 r^2 + 3z r^4] \quad (5.68)$$

Dies kann zu

$$G_{n+5,n} = \frac{[2(n+5)]!}{(n+5)!^2} \frac{1}{(2n+7)(2n+9)} [(2n+7)(2n+9)z^5 - 10(2n+7)z^3 r^2 + 15z r^4] \quad (5.69)$$

umgeformt werden. $g_{n+5,n}$ definieren wir daher durch

$$g_{n+5,n} := \frac{[2(n+5)]!}{(n+5)!^2} \frac{1}{(2n+7)(2n+9)} \quad (5.70)$$

und erhalten nach Gl. (49) für $H_{n+5,n}$:

$$H_{n+5,n} = (2n+7)(2n+9)z^5 - 10(2n+7)z^3r^2 + 15zr^4. \quad (5.71)$$

$\tau = 6$:

Nach Gln. (44) schreiben wir für $G_{n+6,n}$: $G_{n+6,n} = c_{n60}z^6 + c_{n62}z^4r^2 + c_{n64}z^2r^4 + c_{n66}r^6$. Gl. (46) liefert für c_{n60} : $c_{n60} = \frac{[2(n+6)]!}{(n+6)!^2}$. Die Konstante c_{n62} berechnen wir wieder aus Gl. (45, 40, 35) zu $c_{n62} = 2b_{062}a_{n60} + 2b_{162}a_{n61} + 2b_{262}a_{n62} + b_{362}a_{n63}$. Mit $b_{062} = 15$, $b_{162} = 5$, $b_{262} = -1$ und $b_{362} = -3$ geht sie über in $c_{n62} = 30a_{n60} + 10a_{n61} - 2a_{n62} - 3a_{n63}$. Also finden wir $c_{n62} = -120 \frac{(2n+6)!}{(n+6)!^2} (n+4)(n+5)(n+6)(2n+7)(2n+9)$. Die andere Konstante c_{n64} berechnen wir wieder aus Gl. (45, 40, 35) zu $c_{n64} = 2b_{064}a_{n60} + 2b_{164}a_{n61} + 2b_{264}a_{n62} + b_{364}a_{n63}$. Mit $b_{064} = 15$, $b_{164} = -5$, $b_{264} = -1$ und $b_{364} = 3$ geht sie über in $c_{n64} = 30a_{n60} - 10a_{n61} - 2a_{n62} + 3a_{n63}$. Also finden wir $c_{n64} = 360 \frac{(2n+6)!}{(n+6)!^2} (n+4)(n+5)(n+6)(2n+7)$. Es bleibt die Konstante c_{n66} . Diese berechnen wir aus Gl. (45, 40, 35) zu $c_{n66} = 2b_{066}a_{n60} + 2b_{166}a_{n61} + 2b_{266}a_{n62} + b_{366}a_{n63}$. Mit $b_{j66} = (-1)^j$ geht sie über in $c_{n66} = 2a_{n60} - 2a_{n61} + 2a_{n62} - a_{n63}$, d.h. $c_{n66} = -120 \frac{(2n+6)!}{(n+6)!^2} (n+4)(n+5)(n+6)$. $G_{n+6,n}$ schreibt sich daher zu

$$G_{n+6,n} = \frac{[2(n+6)]!}{(n+6)!^2} z^6 + \dots + 120 \frac{(2n+6)!}{(n+6)!^2} (n+4)(n+5)(n+6) [-(2n+7)(2n+9)z^4r^2 + 3(2n+7)z^2r^4 - r^6] \quad (5.72)$$

Dies kann zu

$$G_{n+6,n} = \frac{[2(n+6)]!}{(n+6)!^2} \frac{3}{(2n+7)(2n+9)(2n+11)} \cdot \dots \cdot \left[\frac{(2n+7)(2n+9)(2n+11)}{3} z^6 - 5(2n+7)(2n+9)z^4r^2 + 15(2n+7)z^2r^4 - 5r^6 \right] \quad (5.73)$$

umgeformt werden. $g_{n+6,n}$ definieren wir durch

$$g_{n+6,n} := \frac{[2(n+6)]!}{(n+6)!^2} \frac{3}{(2n+7)(2n+9)(2n+11)} \quad (5.74)$$

und erhalten nach Gl. (49) für $H_{n+6,n}$:

$$H_{n+6,n} = \frac{(2n+7)(2n+9)(2n+11)}{3} z^6 - 5(2n+7)(2n+9) z^4 r^2 + 15(2n+7) z^2 r^4 - 5r^6 \quad (5.75)$$

Bevor wir die Polynome $P_{n+\tau,n}$ angeben, soll noch darauf hingewiesen werden, daß die $g_{k,|q|} = g_{n+\tau,n}$ nach Gln. (50, 52, 56, 60, 64, 70, 74) offenbar von der Form sind:

$$g_{k,|q|} = \frac{(2k)!}{k!^2} \frac{1}{h_{k,|q|}} \quad (5.76)$$

$h_{k,|q|}$ ist dabei der Koeffizient von $z^{k-|q|}$ in $H_{k,|q|}$. Zum Beweis beachten wir, daß ja $\frac{(2k)!}{k!^2}$ der Koeffizient von $z^{k-|q|}$ in $G_{k,|q|}$ ist und wegen Gl. (49) ist somit Gl. (76) evident.

Auf der nächsten Seite folgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse des Kapitels.

5.2.2. RESULTATE AUS DEN BERECHNUNGEN DER $H_{k,|q|} = H_{n+\tau,n}$ FÜR $\tau = 0, 1, \dots, 6$

Die Darstellung der Kugelflächenfunktionen C_{kq} im kartesischen Koordinatensystem vermittelt die Gleichung

$$r^k C_{kq}(\theta, \phi) = \epsilon_{kq} P_{kq}(x, y, z). \quad (5.77)$$

Es reicht wegen

$$P_{k,-q} = P_{kq}^* \quad (5.78)$$

aus die Polynome $P_{k,|q|} = P_{n+\tau,n}$ zu betrachten. Sie sind von der Form

$$P_{n+\tau,n} = (x + iy)^n H_{n+\tau,n} \quad (5.79)$$

und vom Grade $n + \tau = k$ in x, y und z .

In diesem Kapitel wurden die $H_{n+\tau,n}$ für $\tau = 0, 1, \dots, 6$ zu

$$H_{n,n} = 1$$

$$H_{n+1,n} = z$$

$$H_{n+2,n} = (2n+3)z^2 - r^2$$

$$H_{n+3,n} = (2n+5)z^3 - 3zr^2$$

$$H_{n+4,n} = (2n+5)(2n+7)z^4 - 6(2n+5)z^2r^2 + 3r^4$$

$$H_{n+5,n} = (2n+7)(2n+9)z^5 - 10(2n+7)z^3r^2 + 15zr^4$$

$$H_{n+6,n} = \frac{(2n+7)(2n+9)(2n+11)}{3}z^6 - 5(2n+7)(2n+9)z^4r^2 + 15(2n+7)z^2r^4 - 5r^6$$

berechnet.

Die Konstante ϵ_{kq} wird durch

$$\epsilon_{kq} := \frac{1}{h_{k,|q|}} \frac{(2k)!}{2^k k!} \frac{(-1)^{\frac{|q|+q}{2}}}{\sqrt{(k-|q|)!(k+|q|)!}} \quad \text{mit} \quad \epsilon_{k,-q} = (-1)^q \epsilon_{kq} \quad (5.80)$$

bestimmt. Dabei ist $h_{k,|q|} = h_{n+\tau,n}$ der Koeffizient von $z^{k-|q|} = z^\tau$ in $H_{n+\tau,n}$.

5.2.3. BERECHNUNG DER KONSTANTEN $\omega_{k,|q|} = \omega_{n+\tau,n}$ FÜR $\tau = 0, 1, \dots, 6$

Die in der Literatur üblichen Stevens-Operatoren $\hat{O}_{kq}$ (siehe Stevens [2] und Hutchings [28]) entstehen aus der Quantisierung von Polynomen O_{kq} , welche durch *keine* ganze Zahl teilbar sind, während die Polynome P_{kq} i. a. eine solche ganze Zahl $\omega_{k,|q|}$ enthalten. Die Gleichung

$$P_{kq} = \omega_{k,|q|} O_{kq}$$

vermittelt daher zwischen beiden Polynomen, und damit auch zwischen ihren, nach dem Ehrenfestschen Theorem [4] zugeordneten Operatoren.

Wir berechnen nun die $\omega_{n+\tau,n}$ für $\tau = 0, \dots, 6$. Dazu benutzen wir die Zusammenfassung des letzten Kapitels und untersuchen einfach, wann die Polynome $H_{n+\tau,n}$ durch eine ganze Zahl teilbar sind.

5.2.4. RESULTATE AUS DEN BERECHNUNGEN DER KONSTANTEN $\omega_{k,|q|} = \omega_{n+\tau,n}$ FÜR $\tau = 0, 1, \dots, 6$

$$\omega_{n,n} = \omega_{n+1,n} = \omega_{n+2,n} = 1$$

$$\omega_{n+3,n} = 1 + 2\delta_{n,3\mathbb{N}+2}$$

$$\omega_{n+4,n} = 1 + 2\delta_{n,3\mathbb{N}+1} + 2\delta_{n,3\mathbb{N}+2}$$

$$\omega_{n+5,n} = [1 + 2\delta_{n,3\mathbb{N}+1}][1 + 4\delta_{n,5\mathbb{N}+3} + 4\delta_{n,5\mathbb{N}+4}]$$

$$\omega_{n+6,n} = 1 + 4\delta_{n,5\mathbb{N}+2} + 4\delta_{n,5\mathbb{N}+3} + 4\delta_{n,5\mathbb{N}+4}. \quad (5.81)$$

Hierbei bedeutet $\mathbb{N} = \{0, 1, 2, \dots\}$ die Menge der natürlichen Zahlen und $\delta_{n,M}$ die auf einer Menge definierte Kroneckerfunktion, welche nur dann einen von Null verschiedenen Wert 1 hat, wenn n ein Element aus M ist.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Smith, J.H.M. Thornley, Proc. Phys. Soc., (London), **89**, 779, **1966**
- [2] K.W.H. Stevens, Proc. Phys. Soc. (London), **A65**, 209, **1952**
- [3] Brian R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Company, **1963**
- [4] L.D. Landau, E.M. Lifschitz, Lehrbuch der theoretischen Physik Band III, *Quantenmechanik*, Akademie-Verlag Berlin, **1985**
- [5] A.S. Dawydow, *Quantenmechanik*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, **1981**
- [6] J.D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, 2. Auflage, Berlin New-York, de Gruyter, **1983**
- [7] C.W. Nielson, G.F. Koster, *Spectroscopic Coefficients for the p^n , d^n , and f^n Configurations*, The M.I.T. Press, **1963**
- [8] S.Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press New York, **1978**
- [9] C.W. Rothenberg, *The $3j$ and $6j$ Symbols*, Cambridge - Massachusetts, The Technology Press, **1959**
- [10] G.Racah, *Theory of Complex Spectra I*, Phys. Rev., **61**, 186-197, **1942**
- [11] G.Racah, *Theory of Complex Spectra II*, Phys. Rev., **62**, 438-462, **1942**
- [12] G.Racah, *Theory of Complex Spectra III*, Phys. Rev., **63**, 367-382, **1943**
- [13] G.Racah, *Theory of Complex Spectra IV*, Phys. Rev., **76**, 1352-1365, **1949**
- [14] J.C. Slater, *The Theory of Complex Spectra*, Phys. Rev., **34**, 1293, **1929**

- [15] E.U. Condon, G.H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge Univ., London, 1935
- [16] D.J. Newman, *Adv. Phys.*, **20**, (1971) 197
- [17] A.J. Freeman, R.E. Watson, *Phys. Rev.*, **127**, 2058, 1962
- [18] A.J. Freeman, J.P. Desclaux, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **12**, 11, 1979
- [19] J.W. Leech, D.J. Newman, *How to use Groups* Methuen and Co Ltd and Science Paperbacks, 1969
- [20] M. Belger, L. Ehrenberg, *Theorie und Anwendung der Symmetriegruppen* Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, 1981
- [21] K. A. Gschneidner, *Handbook on the Physics and Chemistry on Rare Earths*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New-York, Oxford, 1982
- [22] W. Wichelhaus, H.G. v. Schnering, *Z. anorg. allg. Chem.*, **419**, 77-86, 1976
- [23] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. I. Symmetry Groups, The International Union of Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1969
- [24] W. Marshall and S. W. Lovesey, *The Use of Neutrons for the Investigation of Condensed Matter*, Oxford, Clarendon Press, 1971
- [25] P. Fulde, *Crystal Fields*, Chap. 17, in *Handbook on the Physics and Chemistry on Rare Earths*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New-York, Oxford, 1982
- [26] R. J. Birgeneau, *J. Phys. Chem. Solids.*, **33**, 59-68, 1972
- [27] E. Holland-Moritz, Dissertation, Köln 1978

- [28] M.T. Hutchings, *Point-Charge Calculations of Energy Levels of Magnetic Ions in Crystalline Electric Fields*, Solid State Physics, **16**, 227, 1959
- [29] H.A. Buckmaster, Can. J. Phys., **40**, 1670, 1962
- [30] Experimentiereinrichtungen im Forschungsreaktor und im Neutronenleiterlabor, KFA-Jülich, 1986
- [31] M. Hartweg, Dissertation, Stuttgart 1987
- [32] M. Wittmann, Dissertation, Münster 1978
- [33] G. Menge, H.G. v. Schnering, Z. anorg. allg. Chem., **422**, 226, 1976
- [34] E. Zintl, Angew. Chem., **52**, (1939) 1
- [35] H. Schäfer, R. Eisenmann, W. Müller, Angew. Chem., **85**, (1973) 742
- [36] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, Z. Phys. Chem., **A154**, (1931) 1
- [37] S. Takayanagi, *Anisotropic Magnetic Susceptibilities in Non-Cubic Cerium*, Journal of Phys. Soc. of Japan, Vol. 55, No.7, July, 1986, pp 2384 - 2389
- [38] Abragam and Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, 1970

TABELLEN

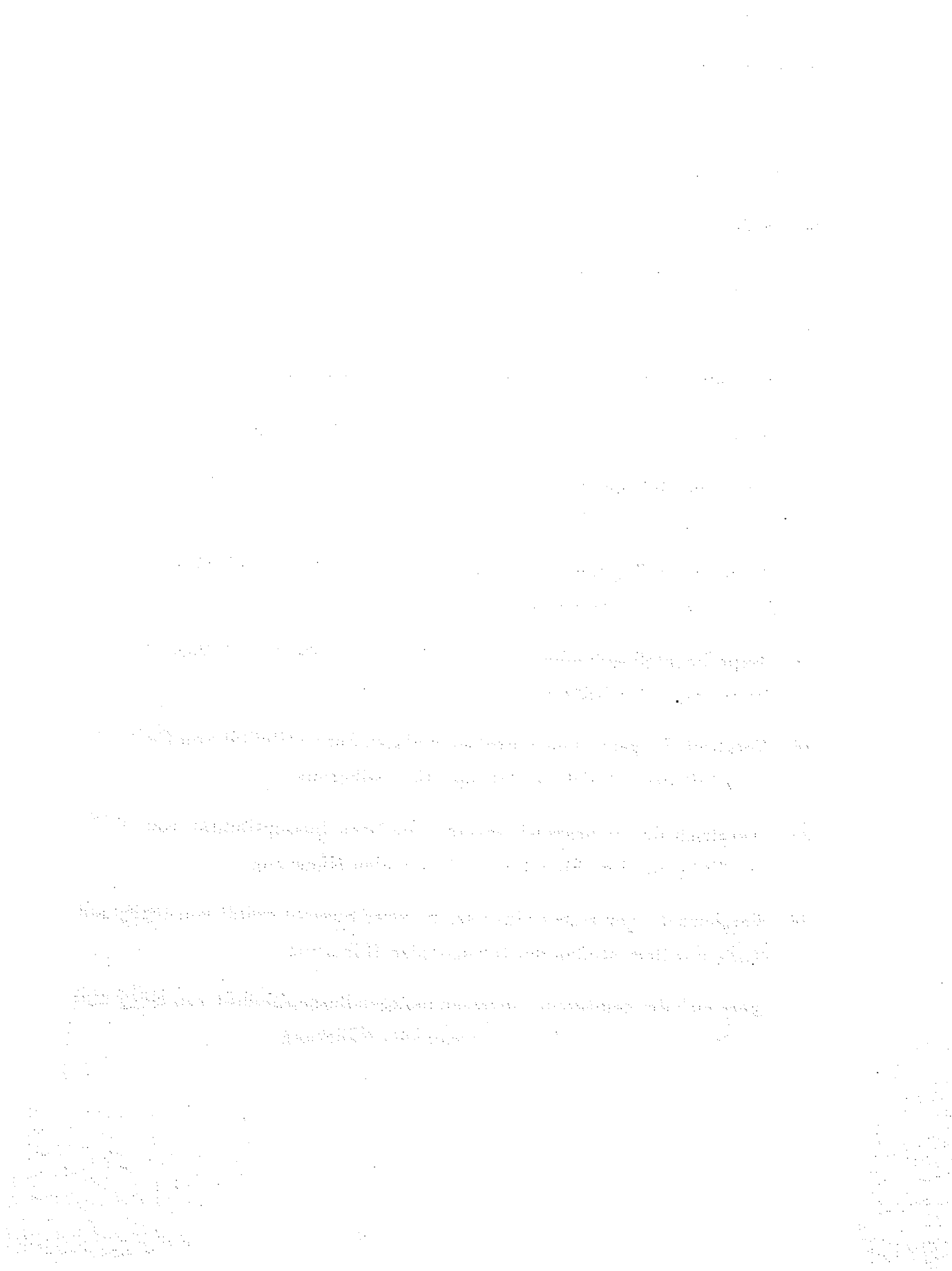
1. Elektronenkonfiguration und Atomgrundzustände aller Seltenen-Erd-Atome RE .
2. Elektronenkonfiguration und Grundzustände aller Seltenen-Erd-Ionen RE^{3+}
3. Entartung des jeweiligen Elektronentermes von RE^{3+} , wie man ihn aus der Zentralfeldnäherung erhält
4. Alle Atomzustände von Ce^{3+} , Yb^{3+} , Pr^{3+} , Tm^{3+} , Nd^{3+} und Er^{3+}
5. Alle Atomzustände von Pm^{3+} , Ho^{3+} , Sm^{3+} und Dy^{3+}
6. Alle Atomzustände von Eu^{3+} , Tb^{3+} und Gd^{3+}
7. Zuordnung der 32 Punktsymmetrien auf die 9 Symmetrienummern, welche den Kristallfeld-Hamiltonoperator festlegen
8. Die nichtverschwindenden Kristallfeldparameter V_{kq} für die verschiedenen Symmetrienummern
9. Kernstreu- und Absorptionswirkungsquerschnitte der RE^{3+} für thermische Neutronen ($\lambda_N = 1.8 \text{ \AA}$)
10. die magnetischen Streuquerschnitte der RE^{3+} für Neutronen
11. Die Stevensfaktoren α_J , β_J und γ_J der Grundzustandsterme $2S_0+1L_0J_0$ aller RE^{3+} -Ionen
12. Übersicht der gemessenen Spektren
13. Die $G_{k,|q|}$ für $k = 0, 1, \dots, 6$.

ABBILDUNGEN

1. Die Spin-Bahn-Aufspaltung der Seltenen-Erd-Ionen $Ce^{3+}, Pr^{3+}, Yb^{3+}$ und Tm^{3+}
2. Die Spin-Bahn-Aufspaltung der Seltenen-Erd-Ionen $Nd^{3+}, Pm^{3+}, Er^{3+}$ und Ho^{3+}
3. Die Spin-Bahn-Aufspaltung der Seltenen-Erd-Ionen $Sm^{3+}, Eu^{3+}, Dy^{3+}$ und Tb^{3+}
4. Schematische Darstellung der Streugeometrie
5. Dispersionsbeziehung der Probe unter einem Neutronenstreuprozeß
6. Formfaktoren der gemessenen RE^{3+}
7. Einfluß des Bose-Faktors auf eine Lorentzlinie bei tiefen Temperaturen
8. Draufsicht SV22 schematisch
9. Die Elementarzelle von DyP_5
10. Die stabile Modifikation des schwarzen Phosphors
11. $CeP_5, IN4, E_o = 16.9meV, T = 5K$
12. $CeP_5, IN4, E_o = 67.6meV, T = 5K, 50K$
13. $CeP_5, IN4, E_o = 67.6meV, T = 100K, 150K$
14. $CeP_5, IN6, E_o = 3.12meV, T = 200K$
15. $CeP_5, IN6, E_o = 3.12meV, T = 1.5K, 50K$, Quasielastische
16. $CeP_5, IN6, E_o = 3.12meV, T = 100K, 200K$, Quasielastische
17. $CeP_5, IN6, E_o = 3.12meV, TOF$
18. $PrP_5, IN6, E_o = 3.12meV, T = 1.5K, 20K, TOF$
19. $PrP_5, IN4, E_o = 16.9meV, T = 5K, 50K$

20. PrP_5 , SV22, $E_o = 35.4 meV$, $T = 15 K$
21. PrP_5 , IN4, $E_o = 67.6 meV$, $T = 5 K, 20 K$
22. PrP_5 , IN4, $E_o = 67.6 meV$, $T = 50 K, 100 K$
23. NdP_5 , IN4, $E_o = 16.9 meV$, $T = 5 K, 50 K$
24. NdP_5 , IN4, $E_o = 16.9 meV$, $T = 100 K$
25. NdP_5 , IN4, $E_o = 67.6 meV$, $T = 5 K, 100 K$
26. DyP_5 , SV22, $E_o = 25.3 meV$, $T = 2 K$
27. DyP_5 , IN6, $E_o = 3.15 meV$, $T = 20, 50 K$
28. DyP_5 , IN6, $E_o = 3.15 meV$, TOF
29. Kristallfeldschema von CeP_5 aus Experiment bestimmt
30. Kristallfeldschema von CeP_5 in tetragonaler Näherung
31. Experimentell gefundenenes KF-Schema von PrP_5 und Vergleich mit der tetragonalen Näherung
32. Experimentell gefundenenes KF-Schema von NdP_5 und Vergleich mit der tetragonalen Näherung
33. Experimentell gefundenenes KF-Schema von DyP_5 und Vergleich mit der tetragonalen Näherung
34. Vergleich der gemessenen inversen molaren Suszeptibilität von CeP_5 und PrP_5 mit dem Modell der tetragonalen Näherung
35. Vergleich der gemessenen inversen molaren Suszeptibilität von NdP_5 und TbP_5 mit dem Modell der tetragonalen Näherung
36. Vergleich der gemessenen inversen molaren Suszeptibilität von DyP_5 und HoP_5 mit dem Modell der tetragonalen Näherung
37. Vergleich der gemessenen inversen molaren Suszeptibilität von ErP_5 und TmP_5 mit dem Modell der tetragonalen Näherung

38. Vergleich der gemessenen inversen molaren Suszeptibilität von YbP_5 mit dem Modell der tetragonalen Näherung



Danksagung

Viele haben zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Mein besonderer Dank gilt aber Herrn Priv. Doz. Dr. M. Loewenhaupt. Er regte diese Arbeit an, hatte stets für Fragen ein offenes Ohr und ließ mir ansonsten viel Spielraum in der Gestaltung und Durchführung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. E. Müller-Hartmann danke ich für Korrekturen im Manuskript.

Bei Herrn H.D. Jostarndt möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, die Flugzeitspektrometer IN4 und IN6 kennenzulernen.

Den Herren L. Gil, H.D. Jostarndt, C. Lamers, J. Lange, H. Pelc, W. Piepke, J. Schmitz, C. Schönfeld und R. Trump danke ich für viele fruchtbare Diskussionen und eine angenehme Arbeitsatmosphäre.

1. The first part of the paper is devoted to a general discussion of the problem of the existence of solutions of the system of equations

$$\frac{dx}{dt} = f(x, y, z), \quad \frac{dy}{dt} = g(x, y, z), \quad \frac{dz}{dt} = h(x, y, z),$$

where f, g, h are continuous functions of x, y, z and satisfy the Lipschitz condition.

2. In the second part of the paper the author considers the case of a system of equations with a delay.

