

Kapitel 2: Der Jahn–Teller–Effekt in Festkörpern

2.1 Einleitung

In der Natur können Moleküle mit hoher Symmetrie instabil sein. Zum Beispiel hat das Molekül Na_3 die Form eines Dreiecks. Die drei Seiten sind jedoch nicht gleich, ebenso wie die drei Winkel verschieden von 60° sind. Durch die Erniedrigung der Symmetrie ist dieses Molekül stabiler im Vergleich zu der höheren Symmetrie eines gleichseitigen Dreiecks, die man naiverweise erwarten würde. Die Erniedrigung der Symmetrie ist mit einer Aufhebung der Entartung des elektronischen Grundzustands des Na_3 verbunden, so daß die Energie sich erniedrigt. Damit ist dieses Molekül ein typischer Fall für den Jahn–Teller–Effekt [2.1, 2].

In Kristallen gibt es diesen Effekt ebenfalls. In einer Perowskitstruktur ist dieses Phänomen klar zu erkennen. Der Name der Perowskit rührt von einem Mineral her, das im Ural entdeckt worden ist. Seine chemische Formel ist CaTiO_3 und bezeichnet heute allgemein eine große Stoffklasse vom Typ ABX_3 , wobei A und B Kationen verschiedenster Art sind, aber das Anion X meist Sauerstoff oder Fluor. Die Basis der Perowskitstruktur sind BX_6 –Oktaeder, die über ihre Ecken miteinander vernetzt sind, wie in Abb.1 gezeigt. Idealerweise ist dies eine kubische Struktur, wobei X–Anionen auf den Würfelflächen und die B–Kationen im Mittelpunkt sind. Die A–Kationen sind an den Ecken der Würfel platziert und fehlen bei dem Beispiel in Abb.1.

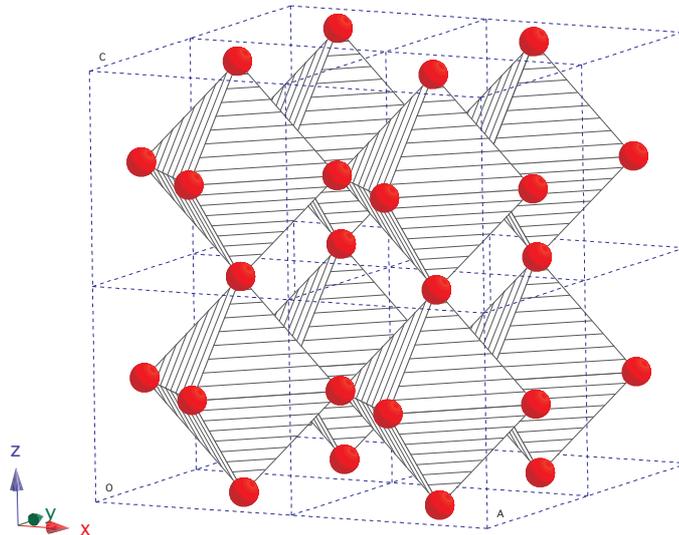


Abb.1 ReO_3 –Struktur als Beispiel eines idealen Netzwerks von ReO_6 –Oktaedern

Ebenso wie die Dreieckstruktur des Na_3 –Moleküls kann der BX_6 –Oktaeder seine Symmetrie verlieren. Ein d –Zustand eines freien Übergangsmetallions $B = \text{Mn}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \dots$ hat fünf Entartungszustände einer d^4 oder d^9 Konfiguration. In dem kubischen Kristallfeld

eines BX_6 -Oktaeders ist die Entartung des d -Zustands zur Zweifachentartung des e_g -Zustands und zur Dreifachentartung des t_{2g} -Zustands reduziert. Verzernt sich jedoch der Oktaeder, so ist im tetragonalen Kristallfeld die zweifache Entartung des e_g -Zustands völlig aufgehoben, während beim t_{2g} -Zustand eine zweifache Entartung bleibt (siehe Abb.2 & [2.3]). Ein Beispiel für einen ausgeprägten Jahn–Teller–Effekt ist das $LaMnO_3$ und seine oben erwähnten Mischkristalle.

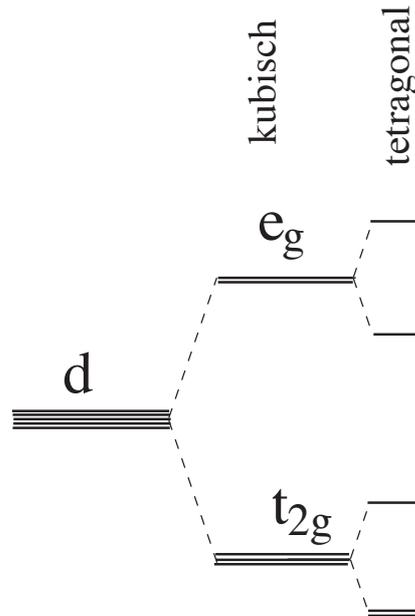


Abb.2 d -Zustände unter verschiedenen Kristallfeldern

2.2 Kollektive Koordinaten

Es gibt ein allgemeines Theorem von Jahn und Teller[2.1], auf gruppentheoretischen Methoden beruhend, das vorhersagt, wann ein entarteter Zustand unstabil ist, so daß sich bei kleinen Verschiebungen der Atome die Symmetrie erniedrigt. Wir kommen im nächsten Kapitel darauf zurück.

Wir gehen hier zunächst auf die allgemeine Beschreibung ein, wie die elektronischen Energien von den Kernkoordinaten abhängen. Das Potential, das auf die Elektronen in einem Kristall oder in einem Molekül wirkt, kann in zwei Anteile aufgeteilt werden. Einer ist ein statischer Anteil $V_0(q)$, der nur eine Funktion der gemittelten Kernpositionen ist, wobei q die elektronischen Koordinaten bezeichnet. Der andere ist ein dynamischer Teil $V(q, Q)$, der von der Abweichung Q der Kerne von deren gemittelten Positionen abhängt. Die Annahme ist, daß $V(q, Q)$ nach Q entwickelt werden kann, d.h.,

$$V(q, Q) = V_0(q) + \sum_{i,\alpha} \frac{\partial V}{\partial Q_{i,\alpha}} Q_{i,\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,\alpha,\beta} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_{i,\alpha} \partial Q_{j,\beta}} Q_{i,\alpha} Q_{j,\beta} + \dots, \quad (2.1)$$

wobei i, j die Kerne bezeichnen und α, β deren kartesische Koordinaten numerieren. Die Kernkoordinaten $Q_{i,\alpha}$ transformieren sich wie Vektoren unter den Operationen der Symmetriegruppe des Systems. Es ist jedoch günstiger, lineare Kombinationen der $Q_{i,\alpha}$ einzuführen, die sich nach den irreduziblen Darstellungen der Gruppe klassifizieren lassen. Mit diesen kollektiven Koordinaten Q_k ist dann

$$V(Q) = V_0 + \sum_k \frac{\partial V}{\partial Q_k} Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \frac{\partial^2 V}{\partial Q_k \partial Q_l} Q_k Q_l + \dots. \quad (2.2)$$

Da V invariant unter den Symmetrieeoperationen ist, transformieren sich $\partial V / \partial Q_k$ in der gleichen Weise wie die kollektiven Koordinaten Q_k .

Für den Jahn–Teller–Effekt genügt es oft, die Entwicklung von $V(Q)$ in Gl.(2.2) nur bis zur ersten Ordnung zu betrachten. Diese Arbeit beschäftigt sich besonders mit dem oktaederischen BX_6 –Komplex der kubischen O_h –Symmetrie. Dafür hat van Vleck [2.4] alle kollektiven Koordinaten konstruiert. Die hier wichtigen Koordinaten sind Q_2 und Q_3 , wie in Abb.3 gezeigt, verknüpft mit folgenden Formeln

$$\begin{aligned} Q_2 &= \frac{1}{2} (x_1 - x_4 - y_2 + y_5) \\ Q_3 &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (2z_3 - 2z_6 - x_1 + x_4 - y_2 + y_5). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Der kombinierte Elektron–Kern–Hamiltonoperator hat Eigenlösungen mit "vibronischer" Wellenfunktion Ψ , für die die Born–Oppenheimer–Näherung [2.5] eigentlich nicht

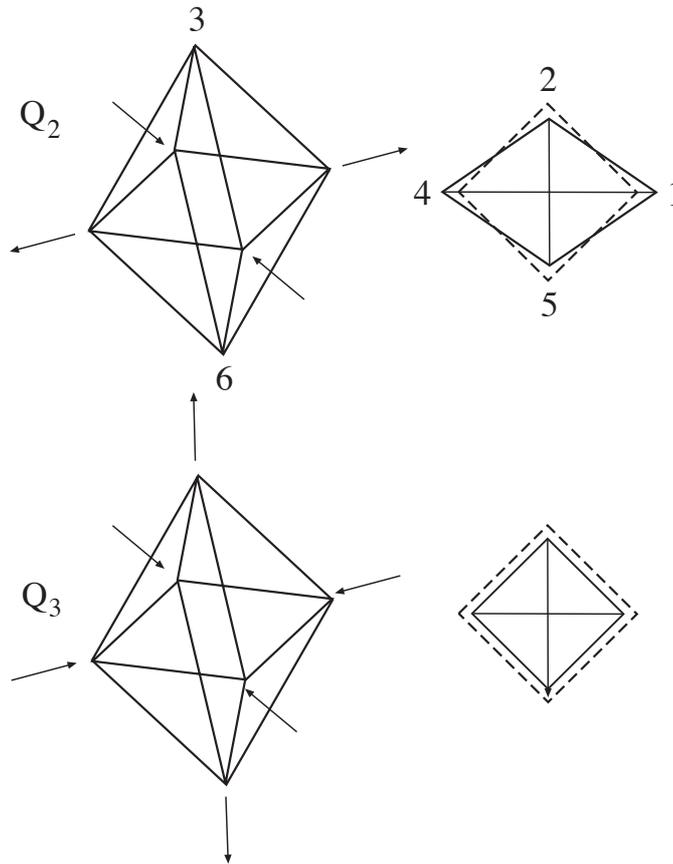


Abb.3 Normalkoordinaten Q_2 und Q_3 , rechts die Oktaeder von oben betrachtet.

gilt, falls es einen Jahn–Teller–Effekt gibt. In dieser Approximation wäre Ψ im elektronischen Zustand n nur ein Produkt

$$\Psi = \psi_n(q, Q)\phi_n(Q) , \quad (2.4)$$

wobei q und Q Elektron- bzw. Kernkoordinaten repräsentieren. ψ_n ist eine Lösung der Schrödingergleichung für Elektronen bei festgehaltenen Kernkoordinaten, während $\phi_n(Q)$ eine Lösung der Schrödingergleichung für die Kerne ist, in der die Elektronenenergie $E_n(Q)$ als Potential eingeht. Sie ist der n -te Eigenwert des elektronischen Hamiltonoperators, der zum regulären Interkernpotential $V(Q)$ addiert werden muß.

Das Born–Oppenheimer–Produkt (2.4) ist ein Ansatz, der auf die Existenz voneinander weit entfernter Potentialflächen [2.6] zugeschnitten ist. Das bedeutet, daß im Vergleich zu den Phononenergien die Elektronenenergie $E_n(Q)$ groß sein muß, so daß sich die Kernkoordinaten sozusagen darauf bewegen können. Ihre Bewegung ist adiabatisch, weil sie gegenüber den elektronischen Bewegungen viel langsamer ist. Die Ursache dafür ist der große Massenunterschied zwischen Elektronen und Kernen. Gibt es jedoch entartete Niveaus wie bei Jahn–Teller aktiven Komplexen, dann ist das Born–Oppenheimer–Produkt

(2.4) kein gültiger Ansatz mehr. Bei der Verletzung der Symmetrie wird zwar die Entartung aufgehoben, aber die Energieunterschiede zwischen den elektronischen Niveaus sind nicht mehr groß gegenüber typischen Phononenergien. Die adiabatischen Potentialflächen, charakterisiert durch die elektronische Quantenzahl n , sind dann sehr eng beieinander und überschneiden sich, wodurch die Born–Oppenheimer–Näherung eigentlich ihre Gültigkeit verliert.

Trotzdem ist das Born–Oppenheimer–Produkt eine brauchbare Näherung auch für Jahn–Teller aktive Moleküle und Kristalle. Der kooperative Jahn–Teller–Effekt, der auf der gleichzeitigen Verzerrung vieler Komplexe wie die BX_6 –Oktaeder in Perowskiten beruht, fixiert die Koordinaten der Kerne in der Nähe der gemittelten Kernpositionen. Auch bei Molekülen wie Na_3 verweilen die Positionen lange in einer unsymmetrischen Lage, bis diese durch den Tunneleffekt zu einer anderen Lage, die ebenfalls unsymmetrisch ist, übergehen. Über lange Zeiten gemittelt hat dieses Molekül wieder die volle Symmetrie. Im Prinzip ist die Oppenheimer–Näherung hier nicht mehr richtig, aber die Tunnelfrequenzen sind klein und nicht einfach zu beobachten [2.7].

2.3 Jahn–Teller–Theorem

Das Jahn–Teller–Theorem[2.1] besagt, daß, lineare Moleküle ausgenommen, alle Kernkonfigurationen instabil sind, falls die dazugehörigen elektronischen Orbitale entartet sind. Davon sind "zufällige" Entartungszustände ausgeschlossen und Entartungen, die auf der Invarianz gegenüber Zeitumkehr, wie die Kramers–Entartung bei Spins, beruhen.

Wir betrachten die Kernkonfiguration Q , die sich aus der gegebenen symmetrischen Konfiguration Q_0 und aus Linearkombinationen von kleinen Verschiebungen wie vorher diskutiert zusammensetzt. Mit einem formalen Entwicklungsparameter $\eta_r \ll 1$ erhält man klassifiziert nach Normalkoordinaten Q_r ,

$$Q = Q_0 + \sum_r Q_r \eta_r , \quad (2.5)$$

wobei wie vorher für $Q_0 = 0$ angesetzt worden war. Ebenso läßt sich der Energieoperator $H(Q)$ für die Elektronen nach diesen kleinen Auslenkungen η_r entwickeln

$$H = H_0 + \sum_r V_r(q) \eta_r + \sum_{r,s} V_{rs}(q) \eta_r \eta_s + \dots , \quad (2.6)$$

wobei die V_r , V_{rs} wie in (2.2) Funktionen der elektronischen Koordinaten q sind. Die kinetische Energie der Elektronen und das Potential V_0 für die symmetrische Kernkonfiguration Q_0 ist in H_0 enthalten. Der zweite Term, der linear in η_r ist, entscheidet über die Stabilität.

Der Grundzustand soll eine entartete elektronische Energie E_0 mit den dazugehörigen Wellenfunktionen ϕ_ρ haben, für die

$$H_0 \phi_\rho = E_0 \phi_\rho \quad (2.7)$$

gilt. In der Konfiguration Q bei endlichen η_r können diese Energieniveaus entweder in verschiedene Energieniveaus E_α aufgespalten oder aber auch nur verschoben werden, so daß die Entartung erhalten bleibt. Der Beitrag in Störungstheorie erster Ordnung sei $E_\alpha^{(1)}$

$$E_\alpha = E_0 + E_\alpha^{(1)} + \dots, \quad (2.8)$$

der durch die linearen Glieder $\sum_r V_r \eta_r$ in (2.6) verursacht wird. $E_\alpha^{(1)}$ ist der Eigenwert der Matrix, deren Matrixelemente durch

$$M_{\rho\sigma} = \sum \eta_r \int \phi_\rho^* V_r \phi_\sigma d\tau \quad (2.9)$$

gegeben sind. Da diese Matrixelemente in linearer Weise von der kleinen Auslenkung η_r abhängen, kann die Grundzustandsenergie E_0 nur dann stabil bzw. ein Minimum sein, wenn alle Eigenwerte E_α dieser Matrize null sind. Dies bedeutet aber, daß diese Matrix selbst verschwinden muß.

Die Integrale $\int \phi_\rho^* V_r \phi_\sigma d\tau$ in (2.9) bleiben ungeändert bei einer Symmetrietransformation, da es mit den der Symmetrie angepaßten Wellenfunktionen ϕ_ρ und Kräften V_r berechnet wird. Die Produkte $\phi_\rho V_r \phi_\sigma$ ergeben bei diesen Symmetrieoperationen eine Darstellung der Symmetriegruppe. Somit ist die Invarianz der Matrixelemente $M_{\rho\sigma}$ in (2.9) nur möglich, falls diese Darstellung die triviale oder die Identität mit enthält. Man muß nun alle Punktgruppen, die einen Jahn–Teller Komplex in seiner unverzerrten Form auf sich abbilden, daraufhin untersuchen, daß sich bei der Darstellung die Identität ergibt.

Ohne in diese gruppentheoretischen Details zu gehen, kann man die Argumente von Jahn und Teller [2.1] noch ein Stück weiterverfolgen. Vernachlässigt man die Spinbahnwechselwirkung, dann sind die Wellenfunktionen der Orbitale ϕ_ρ reell. Die Matrixelemente $\int \phi_\rho V_r \phi_\sigma d\tau$ sind dann symmetrisch in den Indizes σ und ρ . Damit sind für die zu diesen Orbitalen gehörende Darstellung D^{el} nur die Darstellungen für das symmetrische Produkt $[D^{(el)} * D^{(el)}]^{(s)}$ wichtig. Die Darstellung $D^{(kern)}$, die zu den Ableitungen des Potentials V_r gehört, sollte gleich einer dieser symmetrischen Produktdarstellungen $D^{(s)}$ sein. Anderenfalls ist keine Darstellung als Identität möglich.

Für ein lineares Molekül tritt dieser letzte Fall ein. Ein Molekül, bei dem alle Kernkoordinaten auf einer Achse sind, hat offensichtlich Rotationssymmetrie C_∞^v , wobei noch Spiegelungen an Ebenen, die durch diese Achse gehen, hinzukommen. Die entartete und irreduzible Darstellung E_k sind 2×2 Matrizen [2.8]

$$O_\varphi = \begin{pmatrix} \cos k\varphi & \sin k\varphi \\ -\sin k\varphi & \cos k\varphi \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \sigma_{xy} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

wobei φ der Drehwinkel und $k = 1, 2, \dots$ ganze Zahlen sind. Die Matrix σ_{xy} ist eine Spiegelung an der Diagonalen $x = y$. Man sieht unmittelbar, daß

$$[E_k * E_k]^{(s)} = A_1 + E_{2k} ,$$

denn das Tensorprodukt des zweidimensionalen Vektors (x, y) , der die zweifach entarteten Orbitale charakterisiert, ist

$$(x, y) * (x, y) = \begin{pmatrix} (x^2 - y^2)/2 & xy \\ xy & -(x^2 - y^2)/2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} (x^2 + y^2)/2 & 0 \\ 0 & (x^2 + y^2)/2 \end{pmatrix} .$$

Der neue zweidimensionale Vektor $((x^2 - y^2)/2, xy)$ "dreht" sich mit doppelter Geschwindigkeit $2k\varphi$, entsprechend E_{2k} , während $(x^2 + y^2)/2$ eine skalare Größe ist, die sich bei Drehungen und Spiegelungen nicht ändert, was der Einheitsdarstellung A_1 entspricht. Die Deformation des linearen Moleküls ist im einfachsten Fall die Bewegung eines Atomkernes von der Achse weg. Sie hat Vektorcharakter und transformiert sich mit den obigen Matrizen O_φ für $k = 1$ entsprechend E_1 . Mit einer analogen Argumentation findet man

$$E_1 [E_k * E_k]^{(s)} = E_1 (A_1 + E_{2k}) = E_1 + E_{2k-1} + E_{2k+1} ,$$

was bedeutet, daß die identische Darstellung nicht auftaucht. Also gibt es keinen Jahn-Teller-Effekt für das lineare Molekül, jedenfalls nicht in der ersten Ordnung der Störungstheorie. In zweiter Ordnung hat Renner Π -Zustände mit Schwingungen eines linearen Moleküls gekoppelt [2.6], was bei starker Kopplung auch zu Instabilitäten führt.

Bei einer zweifachen Entartung, wie sie bei dem $3d$ Zustand in einem kubischen Kristallfeld auftritt, könnte man mit diesen gruppentheoretischen Mitteln zeigen, daß es einen Jahn-Teller-Effekt geben muß. Es ist jedoch besser, Van Vleck[2.3] zu folgen und ein Modell zu konstruieren, das im nächsten Kapitel vorgestellt wird.

2.4 Elektronischer e_g Zustand in einem oktaederischen Komplex

Wir folgen hier der Argumentation von van Vleck [2.4] und Öpik & Pryce [2.9], wie sie auch in dem zusammenfassenden Artikel von Sturge [2.3] und Ham [2.6] zu finden ist. Man geht aus von der linearen Kopplung der Normalkoordinaten, die mit Q_2 und Q_3 bezeichnet werden und die in Abb.3 dargestellt sind. Man addiert zu dieser Kopplungsenergie W eine elastische Energie V , die quadratisch in den Q_i ist. Der statische Anteil des Energieoperators ist damit

$$W + V = A \begin{pmatrix} -Q_3 & -Q_2 \\ -Q_2 & Q_3 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} M\omega^2 (Q_2^2 + Q_3^2), \quad (2.10)$$

der auf einen ‘‘Spinor’’ $u = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ wirkt, der den elektronischen Zustand ϕ bestimmt, wobei $\psi = a\varphi_a + b\varphi_b$ die elektronische Wellenfunktion ist. Die beiden entarteten d Zustände haben die Form $\varphi_a = x^2 - y^2$ bzw. $\varphi_b = (2z^2 - x^2 - y^2)/\sqrt{3}$. A gibt die Stärke der Jahn–Teller–Kopplung an und $M\omega^2$ ist die Kraftkonstante, die gleich ist für Q_2 und Q_3 . Wegen Zeitumkehrinvarianz muß die Kopplung reell sein. Eine nur hermitesche Kopplungsmatrix in (2.10) ist ausgeschlossen, sie muß immer symmetrisch sein.

Der Kopplungsterm in (2.10) wird diagonal für $Q_2 = 0$. Er ist dann $-AQ_3$ für die elektronische Wellenfunktion $\varphi_a = x^2 - y^2$ und $+AQ_3$ für $\varphi_b = (2z^2 - x^2 - y^2)/\sqrt{3}$. Nimmt man diese Wellenfunktionen als die Wellenfunktion für ein Loch in d^{10} –Schale, so daß sie der Cu^{2+} Konfiguration d^9 entsprechen, dann erzeugt φ_a ein in der xy –Ebene ‘‘schlankeres’’ Kupferion, dagegen φ_b ein in z –Richtung verkürztes Ion. Dies ermöglicht dann eine Bewegung der umgebenden Ionen, die der Q_3 –Mode wie in Abb.3 entspricht, und zwar einmal im positiven Sinne und einmal im negativen. Mit den Bandstrukturrechnungen liefern die Grafiken der elektronischen Dichte eine gute Anschauung für den Ansatz (2.10), wie später gezeigt wird. Die Rolle der nichtdiagonalen Kopplung an Q_2 wird klarer durch die folgende Analyse.

Mit den Polarkoordinaten ρ und θ statt den Normalkoordinaten Q_2 und Q_3

$$Q_3 = \rho \cos \theta, \quad Q_2 = \rho \sin \theta \quad (2.11)$$

bekommt man eine übersichtlichere Form für (2.10). Die Lösung der Eigenwertgleichung ist damit

$$(W + V)u = \epsilon u$$

$$\epsilon_{\pm} = \pm A\rho + \frac{1}{2} M\omega^2 \rho^2. \quad (2.12)$$

Die Eigenwerte ϵ_{\pm} sind unabhängig von θ . ϵ_- fällt linear von ρ für kleine Werte ab, wie im vorigen Abschnitt erläutert. Bei $\rho = \frac{|A|}{M\omega^2}$ ist das Minimum mit $\epsilon_{min} = -\frac{A^2}{2M\omega^2}$ erreicht und steigt dann $\propto \rho^2$. Aufgezeichnet über der (Q_2, Q_3) –Ebene, erhält man wegen

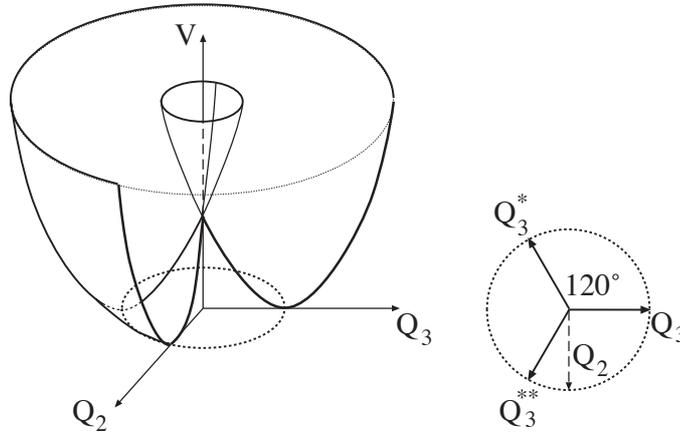


Abb.4: Links der mexikanische Hut, rechts die Normalkoordinaten (2.13) in der (Q_2, Q_3) -Ebene

der Unabhängigkeit von θ eine Potentialfläche, die als mexikanischer Hut bezeichnet wird. Siehe hierzu Abb.4.

Die elektronischen Zustände sind vom Winkel θ abhängig

$$\begin{aligned}\psi_- &= \varphi_a \cos \frac{1}{2}\theta + \varphi_b \sin \frac{1}{2}\theta \\ \psi_+ &= \varphi_a \sin \frac{1}{2}\theta - \varphi_b \cos \frac{1}{2}\theta ,\end{aligned}$$

wobei ψ_- die tiefere Energie hat, wenn A in Gl.(2.12) positiv ist.

Daß die Potentialfläche nicht von θ abhängt, erscheint nicht realistisch. Deshalb haben Öpik & Pryce [2.9] einen anharmonischen Term zur statischen Energie (2.10) hinzugefügt. Der Zusatzterm dritter Ordnung in den Q_i muß proportional zu $Q_3 Q_3^* Q_3^{**}$ sein, wobei rechts in Abb.4 die Normalkoordinate Q_3 um 120° bzw. 240° gedreht ist, so daß daraus Q_3^* und Q_3^{**} werden. Mit Q_3 ist der Oktaeder in z -Richtung verlängert, mit Q_3^* in x -Richtung und mit Q_3^{**} in y -Richtung. Q_3^* und Q_3^{**} sind durch

$$\begin{aligned}Q_3^* &= -\frac{1}{2} Q_3 + \frac{1}{2} \sqrt{3} Q_2, \\ Q_3^{**} &= -\frac{1}{2} Q_3 - \frac{1}{2} \sqrt{3} Q_2\end{aligned}\quad (2.13)$$

gegeben. Dabei ist $-\frac{1}{2} = \cos(\pm 120^\circ)$ und $\pm \frac{1}{2} \sqrt{3} = \sin(\pm 120^\circ)$ und mit Gl.(2.3) lassen sich die Änderungen der Form des Oktaeders überprüfen.

In den Polarkoordinaten (2.11) ist dann

$$V = \frac{1}{2} M \omega^2 \rho^2 + A_3 \rho^3 \cos 3\theta . \quad (2.14)$$

Durch die Addition des anharmonischen Terms $\propto A_3$ ist die Krempe des mexikanischen Huts verbeult, so daß es drei wirkliche Minima auf der Potentialfläche V gibt.

Falls A_3 positiv ist, sind sie bei $\theta = \pi, 5\pi/3$ und $\pi/3$, und falls A_3 negativ ist, sind sie $\theta = 0, 2\pi/3$ und $-2\pi/3$. In jedem Fall entsprechen die drei Werte von θ tetragonalen Verzerrungen des Komplexes, aber in dem ersten Fall, $A_3 > 0$, ist der Komplex entlang der tetragonalen Achse verkleinert, im zweiten Fall, $A_3 < 0$, ist er ausgedehnt.

Dieselbe mathematische Formulierung gilt auch für das dreieckige Na_3 -Molekül. Die etwas befremdlichen $\pm 120^\circ$ -Winkel haben dort eine natürliche Interpretation als Parameter der Pseudorotation [2.2].

2.5 Jahn–Teller–Effekt der Triplettzustände in Oktaederumgebung

Ist nur ein d -Orbital besetzt wie bei Ti^{3+} , dann ist die Kopplung der Ein-Elektronenorbitale ganz anders als die der Ein-Lochorbitale des Cu^{2+} -Ions. Die dreifache Entartung der t_{2g} -Zustände yz, zx und xy wird ebenfalls bei einer Veränderung der Gestalt des Oktaeders aufgehoben. Die Kopplung dieses orbitalen Triplets an Verzerrung des Doublett-Typs Q_2 und Q_3 wird durch folgenden Ansatz eines vibronischen Hamiltonoperators [2.10]

$$\mathcal{H}_{J-T}^E = V_E \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(Q_3 - \sqrt{3}Q_2) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(Q_3 + \sqrt{3}Q_2) & 0 \\ 0 & 0 & -Q_3 \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

$$+ \frac{1}{2}M\omega^2(Q_2^2 + Q_3^2) + (P_2^2 + P_3^2)/2M$$

gegeben. Sie ist linear mit der Kopplungskonstante V_E wie im vorherigen Abschnitt die Kopplung des orbitalen Doublets in (2.10). Im Unterschied dazu ist sie diagonal. Wenn nur das xy -Orbital besetzt ist, dann ist der statische Anteil von (2.15) einfach $-V_E Q_3 + \frac{1}{2}M\omega^2 Q_3^2$, so daß das Minimum bei $Q_3 = \frac{V_E}{M\omega^2}$ ist. Je nach Vorzeichen der Kopplungskonstante V_E verlängert sich die z -Achse des Oktaeders oder verkürzt sich. Die anderen "Einträge" in die Matrix von (2.15) beziehen sich auf die weiteren Oktaederachsen, wie im vorigen Abschnitt beschrieben.

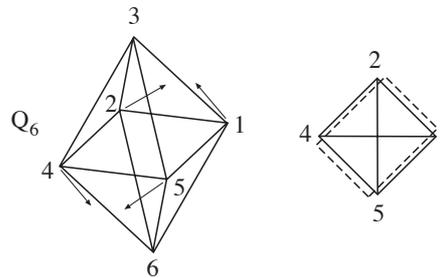


Abb.5 Q_6 -Deformation zur Veranschaulichung der Formeln (2.16)

Die Γ_5 -Deformationen, die ebenfalls ein Triplett Q_4, Q_5, Q_6 von Verzerrungen eines Oktaeders bilden wie die t_{2g} -Orbitale, sind folgendermaßen definiert [2.3,4]

$$Q_4 = \frac{1}{2}(z_2 - z_5 + y_3 - y_6)$$

$$\begin{aligned} Q_5 &= \frac{1}{2} (x_3 - x_6 + z_1 - z_4) \\ Q_6 &= \frac{1}{2} (y_1 - y_4 + x_2 - x_5) , \end{aligned} \quad (2.16)$$

wobei Q_6 aus einem Quadrat in der (x, y) -Ebene ein Rechteck bei fixierten Koordinaten drei und sechs des Oktaeders wie in Abb.5 machen. Die Kopplung der Q_4, Q_5, Q_6 an die drei t_{2g} -Zustände yz, zx und xy ergibt analog zu (2.15) den folgenden vibronischen Hamiltonoperator [2.10]

$$\mathcal{H}_{J-T}^T = -V_T \begin{pmatrix} 0 & Q_6 & Q_5 \\ Q_6 & 0 & Q_4 \\ Q_5 & Q_4 & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} M \omega^2 (Q_4^2 + Q_5^2 + Q_6^2) + \frac{1}{2} (P_4^2 + P_5^2 + P_6^2) / M \quad (2.17)$$

mit einer nichtdiagonalen Form. Betrachtet man wie später bei den Bandstrukturrechnungen auch mit $P_4 = P_5 = P_6$ nur die "Statik", dann ist für $Q_6 \neq 0$ und $Q_4 = Q_5 = 0$ die Energie durch die Jahn-Teller Kopplung in (2.16) $E_{JT} = \mp V_T Q_6$ und die zugehörige elektronische Wellenfunktion $\psi_1 \pm \psi_2 \propto z(x \pm y)$. Die günstigste Kopplungsenergie $E_{JT} = -2V_T Q_6$ erhält man für vier trigonale Verzerrungen des $\langle 1, 1, 1 \rangle$ -Typs $|Q_4| = |Q_5| = |Q_6|$ entsprechend orbitaler Wellenfunktion der Art $xy \pm yz \pm zx$. Zeichnet man diese Orbitale,

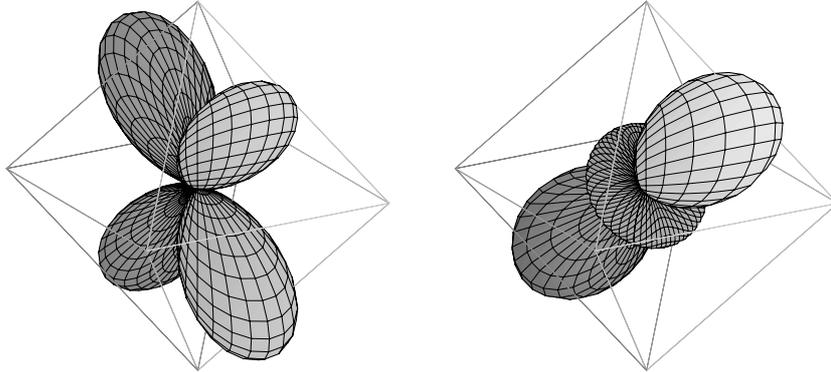


Abb.6 Dichtekonturen für die $\sqrt{\frac{1}{2}}(xz+yz)$ und $\sqrt{\frac{1}{3}}(xz+yz+xy)$ Orbitale.

so sieht man direkt, daß das rechte Orbital in Abb.6 sich durch gegenüberliegende Oktaederdreiecke zwingt und damit eine trigonale Verzerrung $(Q_4 + Q_5 + Q_6)\sqrt{\frac{1}{3}}$ bewirken wird. Das linke Orbital zerstört offensichtlich die tetragonale Symmetrie des Oktaeders längs der z -Achse wie die Abb.5 skizzierte Q_6 -Verzerrung.

Ist die x -Achse anders als die beiden anderen dazu senkrechten Achsen, wobei in Abb.7 wie in Abb.6 die x -Achse durch die vorderste Ecke des Oktaeders geht, dann ist das dazugehörige t_{2g} -Orbital senkrecht zu dieser Richtung orientiert. Die Deformation des Oktaeders $Q_3^* = \frac{1}{2}(Q_3 + \sqrt{3}Q_2)$ entspricht einer der "diagonalen" Kopplungen in (2.15).

Soweit kann man also mit Symmetrieüberlegungen kommen, aber im allgemeinen gibt es Kopplung gleichzeitig an Γ_3 wie (2.15) und Γ_5 wie (2.17), so daß hier schon numerische bestimmt werden muß, was die skizzierte Parametrisierung bedeutet.

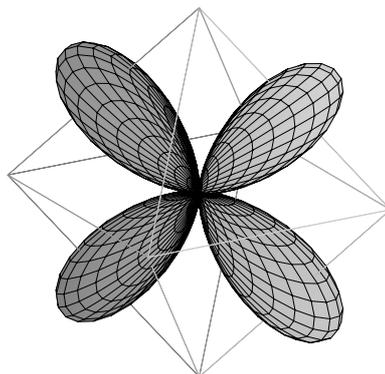


Abb.7 Die Dichtekontur des yz -Orbitals.

Mit Bandstrukturrechnungen, hat man jedoch in jeder Kristallzelle ein oder mehrere Ionen, die Jahn–Teller aktiv sind. Sie beeinflussen sich gegenseitig und die bis jetzt diskutierten vibronischen Hamiltonoperatoren waren alle nur Idealisierungen von Modellen für Einzelionen mit dem Jahn–Teller–Effekt. Was ein Bandstrukturprogramm berechnen kann, ist also zunächst nur der kollektive oder kooperative Jahn–Teller–Effekt [2.11].

Wollte man die hier beschrieben und der Literatur entnommenen Einzelionen– bzw. Einzelkomplex–Modelle bestätigen und die darin vorkommenden Parameter berechnen, so hätte man erheblichen Schwierigkeiten mit Bandstrukturrechnungen. Die Verdünnung ist ein Problem, das zu großen Elementarzellen führt. Nimmt man also statt KCuF_3 einen Mischkristall K_2CuMgF_6 oder K_2CuZnF_6 , so hat man zunächst nur eine 50%–Verdünnung. Cu^{2+} zeigte jedoch keinen Jahn–Teller Effekt mehr, denn das Kupferion ist durch seine benachbarten etwa gleich großen Zn^{2+} oder Mg^{2+} eingezwängt. Man müßte also für diese künstliche Oktaederstruktur die optimale Kristallstruktur herausfinden. Im Prinzip ist dies möglich, kostet aber wirklich Rechenzeit. Der Punkt ist aber nicht allein die Rechenzeit, sondern die Schwierigkeit, aus der das Einzelionenverhalten eines CuF_6 –Komplexes in einem KZnF_3 Umgebung, Schlüsse auf das Verhalten dieses Komplexes in anderer Umgebung zu ziehen. Meine Bemühungen in dieser Richtung hatten keinen rechten Erfolg.

Die hier kurz dargestellte Beschreibung des Jahn–Teller–Effektes für einen einzelnen Komplex hat den Nachteil, daß sie nicht mit einen einfachen Ansatz für die Wechselwirkung zum kooperativen Verhalten kommt, um Voraussagen treffen zu können. Man kann die Kopplung über elastische Wechselwirkungen machen oder man kann die Orbitale wie Spins koppeln, die Ansätze sind immer komplex und nicht leicht zu durchschauen. Mit Bandstrukturrechnungen und den damit verbundenen Energieberechnungen könnte dieses Problem simplifizieren werden, indem gleich der kooperative Jahn–Teller Effekt berechnet wird, ohne den Umweg über das Einzelionenverhalten und ohne Zusatzannahmen.

Literatur für Kapitel 2

- [2.1] H.A. Jahn and E. Teller, *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States I—Orbital Degeneracy*, Proc. Roy. Soc. **A161**, 220 (1937).
- [2.2] G. Herzberg, *Molecular Spectra & Molecular Structure Bd. III*, van Nostrand Co. (1966).
- [2.3] M.D. Sturge, *Solid State Physics vol.20* (1967).
- [2.4] J.H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* **7**, 72 (1939).
- [2.5] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik* [4]**84**, 457 (1927).
- [2.6] F.S. Ham, 1972, in *Electronic Paramagnetic Resonance*, ed. by S. Geschwind (Plenum-press, New York–London), Seite 1.
- [2.7] G. Delacrétaz, E.R. Grant, R.L. Whetten, L. Wöste, J.W. Zwanziger, *Phys. Rev. Lett.* **56** 2598 (1986).
- [2.8] T.Inui, Y. Tanabe and Y. Onodera, *Group Theory and Its Applications in Physics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1990).
- [2.9] U. Öpik and M.H.L. Pryce, *Studies of the Jahn–Teller effect I. A survey of the static problem*, Proc. Roy. Soc. A, **238**, 425 (1957).
- [2.10] A. Abragam & B. Bleaney, *Electronic Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford 1970.
- [2.11] I.B. Bersuker & V.Z. Polinger, *Vibronic Interactions in Molecules and Crystals*, Chemical Physics **49**, Springer Verlag, Heidelberg, 1989.