

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule München

## Theorie der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in paramagnetischen Salzen\*

Von  
EUGEN FICK

Mit 1 Figur im Text

(Eingegangen am 10. April 1962)

The electron-phonon hamiltonian of paramagnetic ions, derived from the assumption of a deformable potential of the surrounding ligands, is given as a function of the static crystalline field. With that it is possible to reduce the spin-lattice relaxation time to the coefficients of the expansion of the crystalline potential in terms of spherical harmonics, present in the treatment of energy splitting by the crystalline field. The anisotropy of the matrix elements of the electron-phonon hamiltonian relative to the propagation vector of lattice vibrations is discussed.

### 1. Einleitung

Die Theorie der Elektron-Phonon-Wechselwirkung, die einerseits zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit in Metallen von NORDHEIM<sup>1</sup>, BLOCH<sup>2</sup>, BETHE<sup>3</sup> u. a. entwickelt wurde, erlaubt andererseits in der Anwendung auf die paramagnetischen Salze der Übergangselemente (Eisenreihe, Seltene Erden) die Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit, wie sie von KRONIG<sup>4</sup>, VAN VLECK<sup>5</sup> und neuerdings von MATTUCK und STRANDBERG<sup>6</sup> durchgeführt wurde. Dabei wird die durch die Gitterschwingungen bedingte Änderung des Elektronenpotentials als eine Wechselwirkung angesehen, die zwischen den stationären Zuständen des Elektron-Phonon-Systems Übergänge hervorruft. Von HAUG<sup>7</sup> wurde gezeigt, daß sich ein solches Vorgehen im Rahmen einer allgemeinen Behandlung des kombinierten Elektronen- und Gittersystems rechtfertigen läßt.

Bei der Behandlung der Leitfähigkeitsprobleme ist man von dem Vorschlage von NORDHEIM<sup>1</sup>, wonach der Wechselwirkungsoperator durch eine starke Verschiebung des Potentials der einzelnen Gitterbausteine

\* Herrn Professor Dr. G. HETTNER zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> NORDHEIM, L.: Ann. Phys. **9**, 607 (1931).

<sup>2</sup> BLOCH, F.: Z. Physik **52**, 555 (1928).

<sup>3</sup> SOMMERFELD, A., u. H. BETHE: Handbuch der Physik (GEIGER-SCHEEL), 2. Aufl., Bd. XXIV/2, S. 333.

<sup>4</sup> KRONIG, R.: Physica, Haag **6**, 33 (1939).

<sup>5</sup> VAN VLECK, J. H.: Phys. Rev. **57**, 426 (1940).

<sup>6</sup> MATTUCK, R. D., and M. W. P. STRANDBERG: Phys. Rev. **119**, 1204 (1960).

<sup>7</sup> HAUG, A.: Z. Physik **146**, 75 (1956).

bedingt ist (Modell der *starr*en Ionen), abgekommen und bevorzugt nunmehr das physikalisch einleuchtendere und in der praktischen Durchrechnung einfachere Bloch-Bethesche Modell<sup>2,3</sup> der *deformierbaren* Ionen, bei dem das Potential der Gitterbausteine bei den Auslenkungen eine Veränderung nach Maßgabe einer zwischen den Bewegungen der einzelnen Gitterbausteine interpolierten Verrückung erleidet. Schließlich wurde von BARDEEN<sup>8</sup> die Elektron-Phonon-Wechselwirkung in genauere Weise dadurch bestimmt, daß zunächst die Gitterbausteine gemäß der Nordheimschen Theorie starr verschoben werden, wobei sich durch das entstehende veränderte Potential eine neue Elektronenverteilung einstellt, die ein neues Potential ergibt. Dabei bewirkt die Änderung des Potentials der Elektronenverteilung zum Teil eine Kompensation der Änderung des Potentials durch die starre Verschiebung, so daß man insgesamt ein Ergebnis erhält, das dem Bloch-Betheschen Ansatz ähnlich ist. Endlich wurde von EHRENREICH und OVERHAUSER<sup>9</sup> für die Untersuchung der Leitfähigkeit in Germanium ein Wechselwirkungsglied eingeführt, das mittels eines Parameters erlaubt zwischen dem Modell der starren Ionen und dem der deformierbaren Ionen zu interpolieren.

Bei der Behandlung der paramagnetischen Spin-Gitter-Relaxationszeit wurde bislang das Modell der starren Ionen benutzt, wobei die Nachbarpartikel durch Punktladungen oder elektrische Dipole ersetzt wurden<sup>4-6</sup>. Wegen des komplizierten Baus dieser Liganden ergibt sich jedoch nur eine qualitative, aber teilweise keine quantitative Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Relaxationszeiten. Die Verhältnisse sind ähnlich wie bei der Behandlung der Aufspaltung der Terme des freien Ions im Kristallfeld<sup>10-12</sup>, in der man jedoch die Koeffizienten der Entwicklung des Kristallfeldes nach Kugelfunktionen einschließlich der Mittelwerte über die unbekanntes radialen Eigenfunktionen erst durch die experimentellen spektroskopischen Ergebnisse festlegt. ORBACH<sup>13</sup> hat in einer kürzlich erschienenen Arbeit daher versucht die Theorie der Spin-Gitter-Relaxationszeiten in Analogie zur Behandlung der Kristallfeldaufspaltung zu entwickeln. Der von ihm ad hoc eingeführte „phänomenologische“ Wechselwirkungsoperator ist jedoch atomistisch unbegründet, so daß die von ihm vorgenommene Identifizierung seiner Entwicklungskoeffizienten mit den spektroskopisch bestimmten Kristallfeldkoeffizienten höchstens die Größenordnung richtig wiedergeben kann.

<sup>8</sup> BARDEEN, J.: Phys. Rev. **52**, 688 (1937).

<sup>9</sup> EHRENREICH, H., and A. W. OVERHAUSER: Phys. Rev. **104**, 331 (1956).

<sup>10</sup> STEVENS, K. W. H.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **65**, 209 (1952).

<sup>11</sup> BLEANEY, B., and K. W. H. STEVENS: Rep. Progr. Phys. **16**, 108 (1953).

<sup>12</sup> FICK, E., u. G. JOOS: Handbuch der Physik (S. FLÜGGE), Bd. XXVIII/2, S. 203. 1957.

<sup>13</sup> ORBACH, R.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **264**, 458 (1961).

In der vorliegenden Arbeit soll auf atomistische Weise ein Elektron-Phonon-Wechselwirkungsoperator abgeleitet werden, der es erlaubt die Spin-Gitter-Relaxationszeiten tatsächlich in Beziehung mit den spektroskopisch bestimmten Kristallfeldkoeffizienten zu setzen. Dazu wird die plausible Annahme gemacht, daß das Potential der das paramagnetische Ion umgebenden Liganden bei den Schwingungen *deformierbar* ist im Sinne der Bloch-Betheschen Theorie, wodurch in gewisser Weise die Bardeensche Rückwirkung auf die Ladungsverteilung erfaßt wird, während die stark gebundenen Elektronen der nicht abgeschlossenen inneren Schale des paramagnetischen Ions dessen Schwingungen starr mitmachen sollen. Wir beschränken uns auf die Behandlung der „Ein-Phonon-“ oder „direkten Wechselwirkung“ (Störungstheorie 1. Ordnung), da in dieser bereits die wesentlichsten Züge der Theorie erkennbar sind. Die „Zwei-Phonon“- oder „Raman-Übergänge“ sollen also in der hier vorliegenden Arbeit nicht behandelt werden.

Zunächst wollen wir jedoch zur Erklärung der Bezeichnungen die Formeln des ungekoppelten Elektron-Phonon-Systems zusammenstellen, woran sich das Wechselwirkungsproblem und dessen Auswertung unmittelbar anschließt.

## 2. Das Elektron-Phonon-System ohne Wechselwirkung

Die ohne Gitterschwingungen vorhandenen stationären Zustände der  $N_{el}$  Elektronen in der nicht abgeschlossenen Schale des paramagnetischen Ions<sup>11, 12</sup> werden bestimmt durch den Hamilton-Operator

$$H_{el} = H_{el}^0 + H_{el}^F, \quad (1)$$

der sich zusammensetzt aus dem Hamilton-Operator des freien Ions

$$H_{el}^0 = H^{kin} + H^C + H^{el, el}, \quad (2)$$

bestehend aus der kinetischen Energie der Elektronen, der Coulomb-Energie des Atomrumpfes, und der Wechselwirkung der  $N_{el}$  Elektronen untereinander (wobei die Spin-Bahn-Wechselwirkung bekanntlich nur bei den Elementen der Seltenen Erden zu berücksichtigen ist; vgl. \* S. 103) und

$$H_{el}^F = K + H^{\mathfrak{S}}, \quad (3)$$

dabei beschreibt  $K$  die potentielle Energie des Kristallfeldes und  $H^{\mathfrak{S}}$  ein eventuell vorhandenes äußeres Magnetfeld. Das Kristallfeld, das sich aus den elektrostatischen Wechselwirkungen  $v^q$  der  $N_{el}$  Elektronen des paramagnetischen Ions mit den übrigen Gitterteilen in deren Gleichgewichtslage  $\mathfrak{Q}^q$  aufbaut<sup>14</sup>, läßt sich nach Kugelflächenfunktionen entwickeln

$$K = \sum_{k=1}^{N_{el}} \sum'_q v^q(\mathbf{r}_k) = \sum_{k=1}^{N_{el}} K(\mathbf{r}_k) = \sum_{k=1}^{N_{el}} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\kappa} A_{\lambda}^{\kappa} \cdot (r_k)^{\lambda} \cdot Y_{\lambda}^{\kappa}(\vartheta_k, \varphi_k) \quad (4)$$

( $r_k, \vartheta_k, \varphi_k$  = Polarkoordinaten des  $k$ -ten Elektrons) mit

$$-\lambda \leq \kappa \leq +\lambda. \quad (5)$$

<sup>14</sup> SCHULZ, K.: Z. Physik **163**, 293 (1964).

Da die genauere Struktur der Wechselwirkung  $v^e$  nur wenig bekannt ist, werden die  $A_\lambda^x$ , die aus den  $v^e$  berechenbar wären, als Parameter betrachtet, deren Größe den spektroskopischen Experimenten entnommen wird. Die Symmetrie des Kristallfeldes am Ort des betrachteten Ions ergibt eine Einschränkung der  $A_\lambda^x$ : Ist etwa die  $z$ -Achse eine  $p$ -zählige Drehachse, so sind nur solche  $A_\lambda^x$  von Null verschieden, für die gilt

$$\kappa \equiv 0 \pmod{p}. \quad (6)$$

Die Realität (bzw. Hermitezität) von  $K$  verlangt

$$A_\lambda^{x*} = (-1)^\kappa A_\lambda^{-\kappa}, \quad (7)$$

wenn man die Bethesche Definition der Kugelflächenfunktionen<sup>15</sup> mit

$$Y_\lambda^{*\kappa} = (-1)^\kappa Y_\lambda^{-\kappa} \quad (8)$$

zugrunde legt.

Aus den Eigenfunktionen  $\psi_{\gamma J}^M$  des freien Ions\*

$$H_{el}^0 \psi_{\gamma J}^M = E_{\gamma J} \psi_{\gamma J}^M \quad (9)$$

können die Eigenfunktionen  $U_i$  im Kristallfeld (und eventuell Magnetfeld)

$$H_{el} U_i = E_i U_i \quad (10)$$

als Linearkombinationen aufgebaut werden

$$U_i = \sum_{\gamma J M} a_{\gamma J, i}^M \psi_{\gamma J}^M, \quad (11)$$

wobei die Koeffizienten  $a_{\gamma J, i}^M$  der Lagesymmetrie des Ions angepaßt sind, so daß die  $U_i$  zu einer Darstellung dieser Symmetriegruppe gehören. Eine Klassifikation der Kristallfeldeigenfunktionen mittels Kristallquantenzahlen wurde von HELLWEGE<sup>12, 16</sup> gegeben. Die Eigenwerte  $E_i$  im Kristallfeld ergeben sich näherungsweise mittels Störungsrechnung, wobei man sich zur Berechnung der Matrixelemente der auf dem Wigner-Eckart-Theorem beruhenden Methode der Operator-Äquivalenz bedient<sup>10, 12</sup>. Dabei zeigt es sich, daß von der Entwicklung des Kristallfeldes Gl. (4) nur die Glieder mit

$$\text{und} \quad \left. \begin{array}{ll} \lambda = 2, 4 & \text{bei der Eisenreihe} \\ \lambda = 2, 4, 6 & \text{bei den Seltenen Erden} \end{array} \right\} \quad (12)$$

eingehen. Die Entwicklungskoeffizienten des Kristallfeldes  $A_\lambda^x$  multipliziert mit dem Mittelwert  $\bar{r}^\lambda$ , gebildet mit dem radialen Anteil  $R(r)$  der Eigenfunktion  $\psi_{\gamma J}^M$

$$A_\lambda^x \cdot \bar{r}^\lambda = A_\lambda^x \cdot \int R^2(r) r^{\lambda+2} dr \quad (13)$$

bleiben dabei unbestimmt und können spektroskopisch ermittelt werden.

Wie man aus der Schärfe der Kristallspektren entnimmt, ist die Überlappung der Elektroneneigenfunktionen der nicht abgeschlossenen Schalen zu den Nachbartheilen so gering, daß eine Bänderstruktur der Elektronenterme (die bei der

\* Der Index  $\gamma$  repräsentiert die Gesamtheit der Eigenwerte aller mit den Drehimpulsoperatoren  $\mathfrak{S}^2$  und  $J_z$  vertauschbaren Operatoren. Für die Eisenreihe ist  $J$  durch die Bahndrehimpulsquantenzahl  $L$  zu ersetzen, da in diesem Fall das Kristallfeld stärker ist als die Spin-Bahn-Kopplung.

<sup>15</sup> BETHE, H. A., u. E. SALPETER: Handbuch der Physik (S. FLÜGGE), Bd. XXXV (Anhang).

<sup>16</sup> HELLWEGE, K. H.: Ann. Phys. 4, 95, 127, 143 (1949).

Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Metallen<sup>2,3</sup> wesentlich ist) nicht berücksichtigt zu werden braucht. Außerdem vernachlässigen wir die Wechselwirkungsenergie zwischen den Elektronen der verschiedenen paramagnetischen Ionen, die sich einerseits in einer Art Davydov-Aufspaltung der Kristallterme äußern kann (auf die möglicherweise die sog. „Kristallhyperfeinstruktur“ zurückführbar ist<sup>14,17</sup>) und die andererseits die Spin-Spin-Relaxationszeit liefert. — Es genügt daher nur ein einzelnes paramagnetisches Ion im Kristall zu betrachten.

Während wir bislang die Kerne in einer festen Gleichgewichtslage angenommen haben, schwingen die Gitterteilchen im realen Kristall um ihre Gleichgewichtslagen. Wir bezeichnen diese Gleichgewichtslagen mit Vektoren

$$\mathfrak{R}_\alpha^n = \mathfrak{n} + \mathfrak{z}^\alpha, \quad (14)$$

wobei die Translationsvektoren

$$\mathfrak{n} = \sum_{l=1}^3 n_l \mathfrak{a}_l \quad (15)$$

( $n_l = \text{ganz}$ ;  $\mathfrak{a}_l = \text{primitive Gittervektoren}$ )

die verschiedene Elementarzellen numerieren und  $\mathfrak{z}^\alpha$  zu den in einer Elementarzelle vorhandenen  $s$  Gitterteilchen mit den Massen  $M_\alpha$  ( $\alpha = 1 \dots s$ ) weist\*. Ist der momentane Ort der Gitterteilchen  $\mathfrak{R}_\alpha^n$ , so sind die Auslenkungen  $\mathfrak{U}_\alpha^n$  aus den Gleichgewichtslagen gegeben durch

$$\mathfrak{U}_\alpha^n = \mathfrak{R}_\alpha^n - \mathfrak{R}_\alpha^n \quad (16)$$

und die Gitterschwingungen vollziehen sich gemäß

$$H_{\text{ph}} = \sum_{\mathfrak{n}, \alpha} \frac{1}{2M_\alpha} (\mathfrak{p}_\alpha^n)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathfrak{n} \ \alpha \ l \\ \mathfrak{n}' \ \alpha' \ l'}} C_{l \ \alpha' \ l'}^{\mathfrak{n} \ \alpha \ l} \cdot U_{l \ \alpha'}^{\mathfrak{n}} U_{l \ \alpha'}^{\mathfrak{n}'}. \quad (17)$$

Durch Lösung der zugehörigen Säkulardeterminante gelangt man bekanntlich<sup>18,19</sup> unter Ausnutzung der Translationsinvarianz der  $C_{l \ \alpha' \ l'}^{\mathfrak{n} \ \alpha \ l}$  zu  $3sN_z$  Normalfrequenzen  $\omega(\mathfrak{q}, \nu)$ , wobei der Ausbreitungsvektor  $\mathfrak{q}$  insgesamt  $N_z$ -Werte im reziproken Gitter annehmen kann, wenn der Kristall aus  $N_z$ -Elementarzellen besteht und der Index  $\nu = 1 \dots 3s$  die 3 akustischen und  $3 \cdot (s-1)$  optischen Schwingungen beschreibt.

Die Gitterelongationen lassen sich dann durch (komplexe bzw. nicht hermitesche)  $3sN_z$  Normalkoordinaten  $b(\mathfrak{q}, \nu)$  ausdrücken

$$\mathfrak{U}_\alpha^n = \sum_{\mathfrak{q}, \nu} \sqrt{\frac{\hbar}{2M_\alpha N_z \omega(\mathfrak{q}, \nu)}} e^{\mathfrak{q} \cdot \mathfrak{R}_\alpha^n} e^{i\mathfrak{q} \cdot \mathfrak{U}_\alpha^n} b(\mathfrak{q}, \nu) + \text{konj. kompl.}, \quad (18)$$

wobei die  $e^{\mathfrak{q} \cdot \mathfrak{R}_\alpha^n}$  die Polarisationsverhältnisse der Schwingungen beschreiben. Der Hamilton-Operator (17) der Gitterschwingungen nimmt mit (18) die Gestalt

$$H_{\text{ph}} = \sum_{\mathfrak{q}, \nu} \hbar \omega(\mathfrak{q}, \nu) \cdot (b^\dagger(\mathfrak{q}, \nu) b(\mathfrak{q}, \nu) + \frac{1}{2}) \quad (19)$$

\* Die bei Gl. (4) eingeführten Vektoren  $\mathfrak{R}^\alpha$  sind eine abgekürzte Schreibweise für  $\mathfrak{R}_\alpha^n$ .

<sup>17</sup> SCHULZ, K.: Z. Physik **166**, 299 (1962).

<sup>18</sup> SEITZ, F.: The Modern Theory of Solids. New York 1940.

<sup>19</sup> LEIBFRIED, G.: Handbuch der Physik (S. FLÜGGE), Bd. VII/1, S. 104. 1955.

an und ist in den Phononen-Zuständen  $\Phi_{\dots n(\mathbf{q}, \nu)\dots}$  diagonal, weil die Operatoren  $b^\dagger(\mathbf{q}, \nu)$  bzw.  $b(\mathbf{q}, \nu)$  gerade ein Phonon mit dem Ausbreitungsvektor  $\mathbf{q}$  im Zweig  $\nu$  erzeugen bzw. vernichten

$$\left. \begin{aligned} b^\dagger(\mathbf{q}, \nu) \Phi_{\dots n(\mathbf{q}, \nu)\dots} &= \sqrt{n(\mathbf{q}, \nu) + 1} \Phi_{\dots n(\mathbf{q}, \nu) + 1, \dots} \\ b(\mathbf{q}, \nu) \Phi_{\dots n(\mathbf{q}, \nu)\dots} &= \sqrt{n(\mathbf{q}, \nu)} \Phi_{\dots n(\mathbf{q}, \nu) - 1, \dots} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Die mittlere Anzahl der Phononen ist

$$\bar{n} = \left( e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^{-1}, \quad (21)$$

wenn der Kristall im thermischen Gleichgewicht der Temperatur  $T$  sich befindet.

### 3. Der Elektron-Phonon-Wechselwirkungsoperator

Die durch die Gitterschwingungen bedingten Veränderungen der Lagen der Gitterbausteine erzeugen eine Veränderung des elektrostatischen Potentials, in dem sich die Elektronen befinden. Die dadurch im Gesamt-Hamilton-Operator

$$H = H_{\text{el}} + H_{\text{ph}} + H_{\text{el, ph}} \quad (22)$$

auf tretende Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist also gegeben durch den Unterschied des Potentials des schwingenden Gitters  $V_S(\mathbf{r}_S)$ , hervorgerufen von den Gitterbausteinen in ihren ausgelenkten Lagen  $\mathfrak{R}_\alpha^n$  am Ort  $\mathbf{r}_S$  der Elektronenlagen im schwingenden Gitter, gegenüber den bereits in Gl. (2) und (3) enthaltenen Potentialen des ruhenden Gitters  $V_0(\mathbf{r}_0)$ , erzeugt von den Gitterbausteinen in ihren Gleichgewichtslagen  $\mathfrak{U}_\alpha^n$

$$H_{\text{el, ph}} = V_S(\mathbf{r}_S) - V_0(\mathbf{r}_0). \quad (23)$$

Zerlegen wir nach den Beiträgen  $v_\alpha^n(\mathbf{r}_k)$  von den Gitterbausteinen  $\alpha^n$  auf das  $k$ -te Elektron, so erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} V_S(\mathbf{r}_S) &= \sum_k \sum_{\alpha^n} v_{\alpha S}^n(\mathbf{r}_{kS}) \\ V_0(\mathbf{r}_0) &= \sum_k \sum_{\alpha^n} v_{\alpha 0}^n(\mathbf{r}_{k0}). \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Das Modell der starren Ionen wird beschrieben durch

$$v_{\alpha S}^n(\mathbf{r}) = v_{\alpha 0}^n(\mathbf{r} - \mathfrak{U}_\alpha^n) \quad (\text{NORDHEIM}), \quad (25)$$

während für die deformierbaren Ionen gesetzt wird

$$v_{\alpha S}^n(\mathbf{r}) = v_{\alpha 0}^n(\mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{r})) \quad (\text{BLOCH-BETHE}), \quad (26)$$

wobei  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  eine zwischen den Gitterelongationen kontinuierlich interpolierte Auslenkung ist, die man aus Gl. (18) erhält, wenn man dort  $\mathfrak{U}_\alpha^n$  durch  $\mathbf{r}$  ersetzt<sup>2, 3, 9</sup>.

Zur Aufstellung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in paramagnetischen Salzen betrachten wir (vgl. Fig. 1) zunächst die Auslenkung  $u^{\text{Ion}}$  des paramagnetischen Ions. Der Index „Ion“ ersetzt dabei

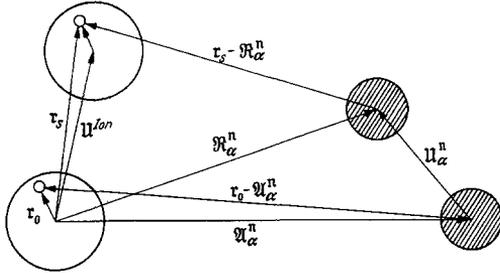


Fig. 1. Die Elongationen des paramagnetischen Ions und der Liganden (schraffiert)

in Gl. (24) bis (26) jenes spezielle Indexpaar  $\alpha^n$ , das das herausgegriffene paramagnetische Ion mit den  $k=1, \dots, N_{el}$  Elektronen in der nicht abgeschlossenen Schale beschreibt. Da diese stark gebundenen Elektronen im Sinne der Gitterschwingungen Teile des ganzen Gitterteilchens

sind, ist es sinnvoll das Potential des eigenen Ionenrumpfes bei der Verschiebung im Sinne von NORDHEIM als starr anzusehen

$$v_S^{\text{Ion}}(r_{kS}) = v_0^{\text{Ion}}(r_{kS} - u^{\text{Ion}}), \quad (27)$$

wobei die Elektronen bei der Verschiebung mitwandern

$$r_{kS} = r_{k0} + u^{\text{Ion}}, \quad (28)$$

so daß in (23) der Anteil des paramagnetischen Ions herausfällt

$$v_S^{\text{Ion}}(r_{kS}) - v_0^{\text{Ion}}(r_{k0}) = 0. \quad (29)$$

Wir brauchen also in (24) nurmehr die Beiträge der *übrigen* Gitterbausteine (insbesondere der umliegenden Liganden) zu betrachten. Entsprechend der in der Einleitung erwähnten Bardeenschen Überlegungen, wonach durch die Auslenkungen der Gitterteilchen die Ladungsverteilung so gestört wird, daß die durch die starre Verschiebung der Gitterteilchen bedingte Potentialänderung zum Teil wieder kompensiert wird, ist es sinnvoll und für die praktische Rechnung zweckmäßig, für diese Wechselwirkungen den Bloch-Betheschen Ansatz der deformierbaren Ionen zu verwenden. Damit erhalten wir aus den Gln. (23), (24), (26) und (29) für den Elektron-Phonon-Wechselwirkungsoperator

$$\left. \begin{aligned} H_{el,ph} &= \sum_k \sum_{n\alpha} \left\{ v_{\alpha 0}^n(r_{k0} - u(r_{kS}) + u^{\text{Ion}}) - v_{\alpha 0}^n(r_{k0}) \right\} \\ &\approx - \sum_k \sum_{n\alpha} \left( \text{grad}_{r_{k0}} v_{\alpha 0}^n \right) \cdot (u(r_{k0}) - u^{\text{Ion}}), \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

wenn man sich auf lineare Auslenkungen beschränkt und  $u(r_{kS}) \approx u(r_{k0})$  setzt, was für kleine  $q$  und insbesondere für akustische Schwingungen gut erfüllt ist. Nunmehr läßt sich die Summe  $\sum'_{n\alpha}$  nach (4) ausführen, und wir

erhalten den Gradienten des Kristallfeldpotentials, herrührend von den Ruhelagen der Gitterteilchen

$$H_{\text{el, ph}} = - \sum_{k=1}^{N_{\text{el}}} \text{grad}_{\mathbf{r}_k} K(\mathbf{r}_k) \cdot (\mathbf{u}(\mathbf{r}_k) - \mathbf{u}^{\text{Ion}}), \quad (31)$$

wobei wir den Index 0 der Einfachheit halber weglassen. Im Gebiet kleiner  $q$  (großer Wellenlängen) können wir für  $\mathbf{u}(\mathbf{r}_k)$  die Exponentialfunktion in Gl. (18) entwickeln und erhalten in den akustischen Zweigen (elastische Näherung), in denen das paramagnetische Ion mit den Liganden gleichsinnig schwingt

$$H_{\text{el, ph}} = S_{\text{el}} \cdot S_{\text{ph}}, \quad (32)$$

mit

$$S_{\text{ph}} = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\hbar}{2M_{\alpha} N_z u_{\nu} q}} b(q, \nu) + \text{herm. conj.} \quad (33)$$

( $M_{\alpha}$  = Ligandenmasse;  $u_{\nu}$  = Schallgeschwindigkeiten) und

$$S_{\text{el}} = \sum_{k=1}^{N_{\text{el}}} (q \mathbf{r}_k) \left( e(q, \nu) \text{grad}_{\mathbf{r}_k} K(\mathbf{r}_k) \right), \quad (34)$$

wobei  $S_{\text{ph}}$  nur auf Phononenzustände und  $S_{\text{el}}$  nur auf Elektronenzustände wirkt. Während die Gestalt von  $S_{\text{ph}}$  in allen bisherigen Theorien bereits auftritt, ist nunmehr  $S_{\text{el}}$  auf das Kristallfeld zurückgeführt.

#### 4. Der elektronische Anteil $S_{\text{el}}$ der Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Um in  $S_{\text{el}}$  die Entwicklung des Kristallfeldes  $K$  nach Kugelflächenfunktionen gemäß (4) zweckmäßig durchführen zu können, schreiben wir Gl. (34) in kartesischen Komponenten

$$S_{\text{el}} = \sum_{l, n=x, y, z} q_l e_n G_{ln} \quad (35)$$

mit

$$G_{ln} = \sum_{k=1}^{N_{\text{el}}} x_{lk} \frac{\partial K(\mathbf{r}_k)}{\partial x_{nk}} \quad (36)$$

(im folgenden unterdrücken wir der Einfachheit halber den Index  $k$ )

$$G_{ln} = \sum_{\bar{k}} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} A_{\lambda}^{\mu} \cdot x_l \cdot \frac{\partial}{\partial x_n} (r^{\lambda} \cdot Y_{\lambda}^{\mu}(\vartheta, \varphi)). \quad (37)$$

Die Anwendung des Operators  $x_l \frac{\partial}{\partial x_n}$  auf Kugelflächenfunktionen ergibt eine Summe über Kugelflächenfunktionen mit Clebsch-Gordan-Koeffizienten<sup>20</sup>. Es ermöglichen aber auch explizite Rekursionsformeln<sup>15</sup>

<sup>20</sup> ROSE, M.: Multipole Fields. New York 1955.

eine verhältnismäßig einfache Auswertung von (37). Man erhält

$$G_{ab} = \sum_k \sum_\lambda \sum_\kappa \frac{A_\lambda^\kappa r^\lambda}{4(2\lambda-1)} \sqrt{(\lambda-\kappa)(\lambda-\kappa-1)} \times \left. \begin{aligned} & \times \left\{ \alpha_{ab} \sqrt{(\lambda+\kappa+1)(\lambda+\kappa+2)} Y_\lambda^{\kappa+2} + \beta_{ab} \sqrt{(\lambda-\kappa)(\lambda-\kappa-1)} Y_\lambda^\kappa - \right. \\ & - \sqrt{\frac{2\lambda+1}{2\lambda-3}} (\alpha_{ab} \sqrt{(\lambda-\kappa-2)(\lambda-\kappa-3)} Y_{\lambda-2}^{\kappa+2} + \\ & \left. + \delta_{ab} \sqrt{(\lambda+\kappa)(\lambda+\kappa-1)} Y_{\lambda-2}^\kappa \right\} + \text{konj. kompl.} \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

für  $a, b = x, y$

mit den Abkürzungen

$$\alpha_{ab} = \begin{pmatrix} \partial_x & \partial_y \\ -1 & +i \\ +i & -1 \end{pmatrix} \begin{matrix} x \\ y \end{matrix}, \quad \beta_{ab} = \begin{pmatrix} +1 & -i \\ +i & +1 \end{pmatrix}, \quad \delta_{ab} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad (39)$$

$$G_{zz} = \sum_k \sum_\lambda \sum_\kappa \frac{A_\lambda^\kappa r^\lambda}{2(2\lambda-1)} \sqrt{(\lambda+\kappa)(\lambda-\kappa)} \left\{ \sqrt{(\lambda+\kappa)(\lambda-\kappa)} Y_\lambda^\kappa + \right. \left. + \sqrt{\frac{2\lambda+1}{2\lambda-3}} \sqrt{(\lambda+\kappa-1)(\lambda-\kappa-1)} Y_{\lambda-2}^\kappa \right\} + \text{konj. kompl.}; \quad (40)$$

$$G_{az} = \sum_k \sum_\lambda \sum_\kappa \frac{\alpha_a A_\lambda^\kappa r^\lambda}{2(2\lambda-1)} \sqrt{(\lambda+\kappa)(\lambda-\kappa)} \left\{ \sqrt{(\lambda+\kappa)(\lambda+\kappa+1)} Y_\lambda^{\kappa+1} - \right. \left. - \sqrt{\frac{2\lambda+1}{2\lambda-3}} \sqrt{(\lambda-\kappa-1)(\lambda-\kappa-2)} Y_{\lambda-2}^{\kappa+1} \right\} + \text{konj. kompl.} \quad (41)$$

$$G_{za} = \sum_k \sum_\lambda \sum_\kappa \frac{-\alpha_a A_\lambda^\kappa r^\lambda}{2(2\lambda-1)} \sqrt{(\lambda-\kappa)(\lambda-\kappa-1)} \times \left. \begin{aligned} & \times \left\{ \sqrt{(\lambda-\kappa-1)(\lambda+\kappa+1)} Y_\lambda^{\kappa+1} + \right. \\ & \left. + \sqrt{\frac{2\lambda+1}{2\lambda-3}} \sqrt{(\lambda+\kappa)(\lambda-\kappa-2)} Y_{\lambda-2}^{\kappa+1} \right\} + \text{konj. kompl.} \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

für  $a = x, y$  und  $\alpha_a = (1, -i)$ .

Für die Spur von  $G_{i_n}$  gilt die Eulersche Relation homogener Funktionen

$$G_{xx} + G_{yy} + G_{zz} = \sum_k \sum_\lambda \sum_\kappa A_\lambda^\kappa \lambda r^\lambda Y_\lambda^\kappa. \quad (43)$$

In den vorstehenden Formeln kann der Index  $\lambda$  zunächst alle Zahlen

$$\lambda = 1, 2, \dots$$

durchlaufen. Kugelflächenfunktionen mit negativem unteren Index sind Null zu setzen; ebenso treten keine Kugelflächenfunktionen auf, deren oberer Index dem Betrag nach größer ist als der untere. Die möglichen

Entwicklungskoeffizienten  $A_{\lambda}^z$  sind durch die Symmetrie des Kristallfeldes eingeschränkt [Gl. (6) und (7)]. Bei der Berechnung der Matrixelemente von  $G_{I_n}$  ergibt sich eine weitere Vereinfachung der Summen (Abschnitt 6). — Betrachtet man die Wechselwirkung mit longitudinalen Phononen, so geht in sie nur der symmetrische Anteil des Tensors  $G_{I_n}$  ein.

### 5. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  gibt bekanntlich an, innerhalb welcher Zeit eine von der Gleichgewichtsverteilung des Gitters abweichende Besetzung der Elektronenniveaus der paramagnetischen Ionen („Spin-System“) vermöge Phononen-Emission oder -Absorption („Strahlungslose Übergänge“) in den thermischen Gleichgewichtszustand mit dem Gitter zurückkehrt. Beschreibt man das Spin-System durch eine Spin-Temperatur  $T_s$ , so charakterisiert  $T_1$  also die Dauer des „Wärmeleitungsausgleichs“ mit dem Gittersystem, das durch ein Wärmebad auf konstanter Temperatur  $T$  gehalten wird.

Beschränken wir uns auf die Betrachtung zweier Elektronenzustände  $U_a$  und  $U_b$  [gemäß Gl. (10)], so gilt<sup>13</sup> für die Besetzungszahlen  $N_a$  und  $N_b$  dieser Niveaus ( $N_a + N_b = N =$  Anzahl der paramagnetischen Ionen) das Differentialgleichungssystem

$$\text{das die Lösung } \frac{dN_a}{dt} = -N_a W_{a \rightarrow b} + N_b W_{b \rightarrow a} = -\frac{dN_b}{dt}, \quad (44)$$

$$N_a(t) = N_a(\infty) + [N_a(0) - N_a(\infty)] e^{-t/T_1} \quad (45)$$

besitzt, wobei für die Spin-Gitter-Relaxationszeit gilt

$$\frac{1}{T_1} = W_{a \rightarrow b} + W_{b \rightarrow a}. \quad (46)$$

Die Größen  $W_{a \rightarrow b}$  bzw.  $W_{b \rightarrow a}$  stellen die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten pro Zeiteinheit vermöge der Elektron-Phonon-Wechselwirkung dar. Man erhält sie in Störungsrechnung erster Näherung („Ein-Phonon“- oder „direkte Übergänge“) aus  $H_{\text{el, ph}}$  durch

$$\left. \begin{aligned} W_{a \rightarrow b}^{(1)} = \frac{4}{t} \sum_{\mathbf{q}, \nu} & |(\Phi_{\dots n(\mathbf{q}, \nu)}(\mp) 1, \dots U_b, S_{\text{el}} S_{\text{ph}}(b^{(\mp)}) \Phi_{\dots n(\mathbf{q}, \nu)} \dots U_a)|^2 \times \\ & \times \frac{\sin^2 \frac{1}{2\hbar} (E_b - E_a - \hbar \omega(\mathbf{q}, \nu)) t}{(E_b - E_a - \hbar \omega(\mathbf{q}, \nu))^2} \quad (E_b > E_a), \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

in  $W_{a \rightarrow b}$  findet also Phononenvernichtung und in  $W_{b \rightarrow a}$  Phononenerzeugung statt. Der Index  $\nu$  durchläuft in der elastischen Näherung die drei akustischen Zweige. Die  $\sum_{\mathbf{q}}$  können wir in guter Näherung durch ein

Integral im reziproken Gitterraum

$$\sum_{\mathbf{q}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int \dots d^3 q = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\Omega_{\mathbf{q}}} \int_{\mathbf{q}} \dots q^2 d\mathbf{q} d\Omega_{\mathbf{q}} \quad (48)$$

ersetzen. Mit  $\omega = q u_\nu$  läßt sich das radiale Integral  $\int \dots dq$  über den rasch veränderlichen Quotienten von Gl. (47) wie üblich ausführen. Wir erhalten bei Berücksichtigung von Gl. (20) und (33)

$$W_{a \rightarrow b}^{(1)} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega}{2\hbar M_\alpha N_z} (\bar{n} + 1) \sum_\nu \frac{1}{u_\nu^3} \int_{\Omega_q} |(U_b, S_{el} U_a)|^2 d\Omega_q, \quad (49)$$

wobei in  $W_{b \rightarrow a}$  die zusätzliche 1 die spontane Phononen-Emission darstellt. Berücksichtigen wir Gl. (21), so finden wir für die Spin-Gitter-Relaxationszeit vermöge „Ein-Phonon-Übergänge“

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega}{2\hbar M_\alpha N_z} \text{Ctg} \frac{\hbar\omega}{2\hbar T} \sum_\nu \frac{1}{u_\nu^3} \int_{\Omega_q} |(U_b, S_{el} U_a)|^2 d\Omega_q \\ &\approx \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\hbar T}{\hbar^2 M_\alpha N_z} \sum_\nu \frac{1}{u_\nu^3} \int_{\Omega_q} |(U_b, S_{el} U_a)|^2 d\Omega_q. \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

Dabei sind die Matrixelemente von  $S_{el}$  bezüglich der Richtung des Ausbreitungsvektors  $q$  der Gitterschwingungen gemäß der Symmetrie des Kristallfeldes *wesentlich anisotrop*.

## 6. Die Matrixelemente von $S_{el}$

Die Matrixelemente

$$(U_b, S_{el} U_a) = \sum_{i_n} q_i e_n (U_b, G_{i_n} U_a) \quad (51)$$

sind für eine Richtung des Ausbreitungsvektors  $q$  und der Polarisation  $e(q, \nu)$  gegeben durch die Matrixelemente des Tensors  $G_{i_n}$  mit den Eigenfunktionen im Kristallfeld. Von diesen sind nur jene von Null verschieden, deren zugehörige Produktdarstellung (bezüglich der Punktgruppe am Ort des Ions) die identische Darstellung  $\Gamma_1$  enthält. Da sich das Kristallfeld selbst nach  $\Gamma_1$  transformiert, lautet nach Gl. (36) diese Bedingung

$$\boxed{\Gamma_a \times \Gamma_i \times \Gamma_n \times \Gamma_b > \Gamma_1}. \quad (52)$$

Eine Darstellung dieses Sachverhaltes mit Kristallquantenzahlen<sup>12,16</sup> ergibt sich, wenn man das explizite Transformationsverhalten der Matrixelemente der Entwicklung von  $G_{i_n}$  nach Kugelflächenfunktionen [Gl. (37) bis (43)]

$$(U_b, r^\lambda Y_{\lambda(-\frac{\varrho}{2})} U_a) \quad (\varrho = 0, \pm 1, \pm 2) \quad (53)$$

bei den Symmetrietransformationen der vorhandenen Punktgruppe untersucht. Ist etwa eine  $p$ -zählige Symmetrieachse (=  $z$ -Achse) vorhanden (Gruppe  $C_p$ ), so sind die Zustände  $U$  durch Kristallquantenzahlen  $\mu$  charakterisiert

$$U_\mu(r, \vartheta, \varphi + \frac{2\pi}{p}) = e^{i\mu \frac{2\pi}{p}} U_\mu(r, \vartheta, \varphi), \quad (54)$$

und aus der Invarianz von (53) folgt

$$e^{i(\mu_b - \mu_a + \kappa + \varrho)} \frac{2\pi}{p} = 1 \quad (55)$$

oder bei Benutzung von Gl. (6)

$$\Delta\mu = \mu_b - \mu_a \equiv \varrho \pmod{p} \quad (56)$$

Die für die verschiedenen Werte von  $\Delta\mu$  damit auftretenden Indizes  $\varrho$  der Kugelflächenfunktionen  $Y^{\kappa+\varrho}$  in den Gln. (38) bis (43) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1

|       | $\Delta\mu =$     |         |         |         |         |    |    |    |    |    |    |
|-------|-------------------|---------|---------|---------|---------|----|----|----|----|----|----|
|       | 0                 | 1       | -1      | 2       | -2      | 3  | -3 | 4  | -4 | 5  | -5 |
| $p=1$ | $0, \pm 1, \pm 2$ | —       | —       | —       | —       | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
| 2     | $0, \pm 2$        | $\pm 1$ | $\pm 1$ | —       | —       | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
| 3     | 0                 | $1, -2$ | $2, -1$ | $2, -1$ | $1, -2$ | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
| 4     | 0                 | 1       | -1      | $\pm 2$ | $\pm 2$ | -1 | +1 | —  | —  | —  | —  |
| 6     | 0                 | 1       | -1      | +2      | -2      | —  | —  | -2 | +2 | -1 | +1 |

Die sich daraus ergebenden verschwindenden Matrixelemente sind in Tabelle 2 angegeben.

Bei den Symmetrien  $C_4$  und  $C_6$  tritt also für Übergänge  $\Delta\mu = \pm 2, \pm(p-2)$  keine Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit Phononen ein, die sich in Richtung der  $p=4$ - bzw.  $6$ -zähligen Achse ausbreiten. Außerdem ist im Fall  $C_6$  überhaupt kein Ein-Phonon-Übergang zwischen Niveaus mit  $\Delta\mu = \pm 3$  vorhanden.

Besitzt das Kristallfeld ein Inversionszentrum, so daß sich die Kristallfeldzustände  $U$  bei Inversion mit  $(-1)^{\Sigma l_k}$  transformieren, so folgt aus Gl. (53)

$$(-1)^{\Sigma l_k + \lambda + \Sigma l_k} = 1, \quad (57)$$

d.h. in diesem Fall treten nur gerade untere Indizes  $\lambda$  der Kugelflächenfunktionen auf

$$\lambda = 2, 4, 6, \dots \quad (58)$$

In analoger Weise lassen sich die durch weitere Symmetrien bedingten Einschränkungen diskutieren oder direkt aus Gl. (52) entnehmen. Da

Tabelle 2

| $p$        | $\Delta\mu$           | $(U_{\mu_b}, G_{1n} U_{\mu_a})$   |
|------------|-----------------------|---|
| 2, 3, 4, 6 | 0                     | $\begin{pmatrix} \times & \times & 0 \\ \times & \times & 0 \\ 0 & 0 & \times \end{pmatrix}$                |
| 2, 4, 6    | $\pm 1$<br>$\pm(p-1)$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & \times \\ 0 & 0 & \times \\ \times & \times & 0 \end{pmatrix}$                     |
| 3          | $\pm 1$<br>$\pm 2$    | $\begin{pmatrix} \times & \times & \times \\ \times & \times & \times \\ \times & \times & 0 \end{pmatrix}$ |
| 4, 6       | $\pm 2$<br>$\pm(p-2)$ | $\begin{pmatrix} \times & \times & 0 \\ \times & \times & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$                     |
| 6          | $\pm 3$               | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$   |

( $\times$  = im allgemeinen nicht verschwindendes Matrixelement.)

jedoch in dem meist interessierenden Fall der Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes alle Symmetrieelemente bis auf eine Dreh- bzw. Drehinversionsachse parallel zu  $\xi$  verschwinden, wollen wir den Einfluß weiterer Symmetrieelemente nicht näher diskutieren.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß Matrixelemente, gebildet mit zueinander Kramers-konjugierten Zuständen ( $U, G_{I_n} \mathcal{T} U$ ) bei halbzahligem Spin verschwinden, weil der Operator  $G_{I_n}$  invariant gegenüber Zeitumkehr ist.

Da für den Operator der Zeitumkehr  $\mathcal{T}$  dann gilt

$$\mathcal{T} U = \mathcal{U} U^*, \quad \mathcal{T}^2 = -1, \quad \mathcal{T} G = G \mathcal{T} \quad (\mathcal{U} = \text{unitärer Operator}),$$

folgt

$$\begin{aligned} (U, G \mathcal{T} U) &= (G U, \mathcal{T} U) = (G U, \mathcal{U} U^*) \\ &= (\{\mathcal{U} U^*\}^*, (G U)^*) = (\mathcal{U} \{\mathcal{U} U^*\}^*, \mathcal{U} (G U)^*) \\ &= (\mathcal{T}^2 U, \mathcal{T} G U) = -(U, G \mathcal{T} U) = 0. \end{aligned}$$

Hierdurch ergibt sich bekanntlich bei Kramers-Salzen im Magnetfeld für  $T_1$  eine andere Magnetfeldabhängigkeit als bei Nicht-Kramers-Salzen<sup>13</sup>.

Die Berechnung der *von Null verschiedenen* Matrixelemente ( $U_b, G_{I_n} U_a$ ) erfolgt am zweckmäßigsten nach der von KORRINGA<sup>21</sup> entwickelten Methode der Operatoräquivalenz für Kristallfeldzustände, wobei die Integrale über die radialen Eigenfunktionen unbestimmt bleiben.

Während wir bisher in die Matrixelemente die exakten Kristallfeldzustände eingesetzt haben, ist es zur Vereinfachung der Formeln und ihrer Anpassung an die Theorie der Term-aufspaltung im Kristallfeld zweckmäßig, zu *Kristallfeldeigenfunktionen nullter Näherung*

$$u_i = \sum_M a_i^M \psi_J^M \quad (59)$$

überzugehen, in denen keine Beimischungen mit verschiedenen  $J$ -Werten enthalten sind. Damit reduzieren sich die Matrixelemente von  $G_{I_n}$  auf Glieder der Gestalt

$$(\psi_J^{M'}, r^\lambda Y_{\lambda(-\frac{1}{2})}^{\kappa+g} \psi_J^M), \quad (60)$$

die nur dann von Null verschieden sind, falls gilt<sup>12</sup>

$$\left. \begin{aligned} M' &= \kappa + g + M \\ \lambda \text{ bzw. } \lambda - 2 &= \text{gerade} \leq 2J \text{ (resp. } 2L \text{ in der Eisenreihe), } \end{aligned} \right\} \quad (61)$$

wobei die Geradzahligkeit von  $\lambda$  durch die Näherung (59) bedingt ist, die die formale Existenz eines Inversionszentrums impliziert. Macht man ferner die in der Theorie der Kristallfeldaufspaltung stets übliche

<sup>21</sup> KORRINGA, J.: Rep. No. 5, Ohio State University Columbus, Ohio.

Voraussetzung, daß in den  $\psi_f^M$  der Seltenen Erden nur die  $4f$  Konfiguration resp. in  $\psi_L^M$  der Eisenreihe nur die  $3d$  Konfiguration eingeht, so gilt außerdem

$$\lambda \text{ bzw. } \lambda - 2 \leq 2l, \tag{62}$$

d.h. bei der Berechnung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist in dieser Näherung die Entwicklung des Kristallfeldes nach Kugelflächenfunktionen *um zwei Ordnungen weiter* zu führen als in der Theorie der Termaufspaltung. Von den auftretenden Koeffizienten

$$\text{resp. } \left. \begin{array}{ll} A_2^x, A_4^x, A_6^x & \text{in der Eisenreihe,} \\ A_2^x, A_4^x, A_6^x, A_8^x & \text{bei den Seltenen Erden} \end{array} \right\} \tag{63}$$

sind also jeweils die letzten aus spektroskopischen Messungen nicht bekannt. Die nicht verschwindenden Matrixelemente (60) können in der vorliegenden Näherung nach der Methode der Operatoräquivalenz von STEVENS<sup>10-12</sup> berechnet werden. Damit ist die Theorie der Spin-Gitter-Relaxationszeit in Relation zur Behandlung der Termaufspaltung im Kristallfeld gebracht.

Herrn Prof. Dr. A. HAUG und Herrn Dr. K. SCHULZ danke ich für klärende Diskussionen. Herrn Dipl. Phys. H. SCHMUTZ bin ich für die Durchsicht des Manuskriptes dankbar.