

**EUR 4270 d**

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

UNTERSUCHUNGEN ZUM FERROELEKTRISCHEN  
PHASENÜBERGANG IN  $\text{KH}_2\text{PO}_4$

von

Ch. SCHENK

1969



Gemeinsame Kernforschungsstelle  
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Reaktorphysik

## HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Gemeinschaften ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Kommission der Europäischen Gemeinschaften, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen :

keine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind, oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;

keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird in den auf der vierten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen

zum Preise von DM 4,80	FF 6,—	FB 60,—	Lit. 750	Fl. 4,30
------------------------	--------	---------	----------	----------

verkauft.

**Es wird gebeten, bei Bestellungen die EUR-Nummer und den Titel anzugeben, die auf dem Umschlag jedes Berichts aufgeführt sind.**

Gedruckt von Guyot, s.a.  
Brüssel, August 1969

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

INVESTIGATIONS ON FERROELECTRIC PHASE TRANSITION IN  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , by Ch. SCHENK

European Atomic Energy Community - EURATOM  
Joint Nuclear Research Center - Ispra Establishment (Italy)  
Reactor Physics  
Luxembourg, August 1969 - 42 Pages - 8 Figures - FB 60

A review of experimental results obtained between 1961 and 1968 is presented. Special attention is drawn to neutron scattering experiments performed by the author.

Recent theories which describe the phase transition are based on lattice dynamics. In this report the theory of KOBAYASHI is discussed which claims the temperature dependence of the frequency of a so-called ferroelectric mode. The experimental data seem to confirm such a mode. However, they also show that the problem cannot be solved within the framework of a linear theory.

---

**EUR 4270 d**

INVESTIGATIONS ON FERROELECTRIC PHASE TRANSITION IN  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , by Ch. SCHENK

European Atomic Energy Community - EURATOM  
Joint Nuclear Research Center - Ispra Establishment (Italy)  
Reactor Physics  
Luxembourg, August 1969 - 42 Pages - 8 Figures - FB 60

A review of experimental results obtained between 1961 and 1968 is presented. Special attention is drawn to neutron scattering experiments performed by the author.

Recent theories which describe the phase transition are based on lattice dynamics. In this report the theory of KOBAYASHI is discussed which claims the temperature dependence of the frequency of a so-called ferroelectric mode. The experimental data seem to confirm such a mode. However, they also show that the problem cannot be solved within the framework of a linear theory.

---

**EUR 4270 d**

INVESTIGATIONS ON FERROELECTRIC PHASE TRANSITION IN  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , by Ch. SCHENK

European Atomic Energy Community - EURATOM  
Joint Nuclear Research Center - Ispra Establishment (Italy)  
Reactor Physics  
Luxembourg, August 1969 - 42 Pages - 8 Figures - FB 60

A review of experimental results obtained between 1961 and 1968 is presented. Special attention is drawn to neutron scattering experiments performed by the author.

Recent theories which describe the phase transition are based on lattice dynamics. In this report the theory of KOBAYASHI is discussed which claims the temperature dependence of the frequency of a so-called ferroelectric mode. The experimental data seem to confirm such a mode. However, they also show that the problem cannot be solved within the framework of a linear theory.

.....

.....

**EUR 4270 d**

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

UNTERSUCHUNGEN ZUM FERROELEKTRISCHEN  
PHASENÜBERGANG IN  $\text{KH}_2\text{PO}_4$

von

Ch. SCHENK

1969



Gemeinsame Kernforschungsstelle  
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Reaktorphysik

## ZUSAMMENFASSUNG

Die heutigen Modellvorstellungen über den Phasenübergang in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  basieren auf den dynamischen Vorgängen im Kristall. Ein solches Modell muß die zahlreichen beobachteten Phänomene hinreichend erklären können. Die vorliegende Arbeit zu diesem Problemkreis ist unter drei Gesichtspunkten geschrieben worden:

- 1) eine zusammenfassende Darstellung der experimentellen Daten der letzten Jahre zu geben;
- 2) die Übereinstimmung dieser Resultate mit einer speziellen Theorie zu diskutieren;
- 3) in diesem Rahmen die Bedeutung eigener Neutronenstreuversuche aufzuzeigen.

Die Theorie von KOBAJASHI liefert als kritische Größe die Frequenz der sog. „ferro-electric soft mode“, einer zusammengesetzten Schwingung, in der ein transversales optisches Phonon an die Protonenbewegung in einem Doppelminimumpotential gekoppelt ist.

Die experimentellen Daten bestätigen eine solche Schwingung, zeigen aber gleichzeitig, daß das Problem nicht im Rahmen einer harmonischen Theorie gelöst werden kann.

## SCHLAGWORTE

FERROELECTRIC MATERIALS  
PHASE TRANSITIONS  
POTASSIUM PHOSPHATES  
DEUTERIUM COMPOUNDS  
HYDROGEN BONDING  
LATTICE VIBRATIONS  
NEUTRON SPECTROSCOPY

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. <u>Die statische und die dynamische Beschreibung des Phasenüberganges</u>	5
II. <u>Zusammenstellung gemessener Daten</u>	9
A. Spektroskopische Messungen	9
1. Neutronenspektroskopie	9
2. Infrarot- und Raman-Messungen	14
3. Dielektrische Eigenschaften im Mikrowellenbereich	18
4. Spezielle Neutronenstreuexperimente	20
5. Magnetische Kernresonanzspektroskopie	22
B. Makroskopische Eigenschaften der Einkristalle	25
1. Ausdehnungskoeffizienten	25
2. Elastische Konstanten	26
3. Abhängigkeit des Curiepunktes vom hydrostatischen Druck	28
4. Spontane Polarisierung	28
5. Zweiter Phasenübergang	29
6. Wärmeleitfähigkeit	29
7. Spezifische Wärme	30
III. <u>Die Theorie des ferroelektrischen Schwingungszustandes</u>	32
IV. <u>Diskussion</u>	35
V. <u>Literaturverzeichnis</u>	37
Monographien	37
Experimentelle Arbeiten	37
Theoretische Arbeiten	39

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Allgemeine  
Wissenschaften der Technischen Hochschule München zur Er-  
langung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation über "Untersuchungen zum ferro-  
elektrischen Phasenübergang in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ " des Dipl.Ing.  
Christian Schenk.

Berichterstatter: Priv.-Doz.Dr.W. Kley, Prof.Dr. E. Lüscher

Die Dissertation wurde am 15.10.1968 bei der Technischen  
Hochschule München eingereicht und durch die Fakultät für  
Allgemeine Wissenschaften am 27.11.1968 angenommen.



## I. DIE STATISCHE UND DIE DYNAMISCHE BESCHREIBUNG DES PHASENÜBERGANGES \*)

Kaliumdihydrogenphosphat zeichnet sich durch zwei für die Festkörperphysik interessante Eigenschaften aus. Dies sind:

- 1) der ferroelektrische Phasenübergang,
- 2) die Wasserstoffbrücke.

Ihr gegenseitiger Einfluß aufeinander bietet die wesentliche Schwierigkeit für das Verständnis dieser Substanz.

Der ferroelektrische Phasenübergang bewirkt eine spontane Erniedrigung der Kristallsymmetrie. Betrachten wir daher zunächst die Kristallstruktur von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Fig. 1 zeigt die räumliche Anordnung der Atome in der Elementarzelle.

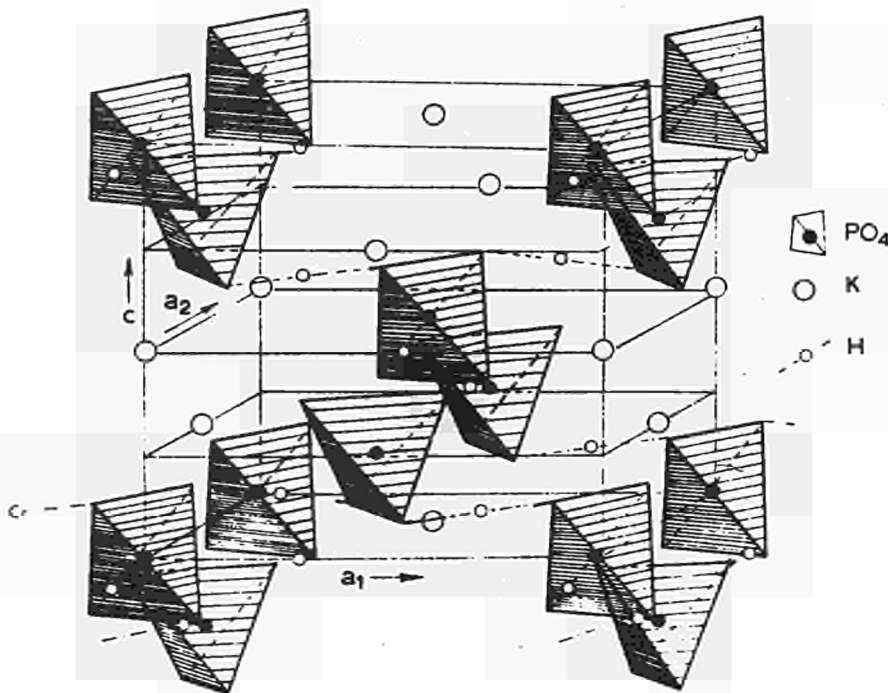


Fig. 1: Kristallstruktur von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (aus FATUZZO und MERZ).

Die wesentlichen Merkmale dieser Struktur lassen sich jedoch übersichtlicher anhand einer stark vereinfachten zweidimensionalen

---

\*) Manuskript erhalten am 12. Dezember 1968

Darstellung erläutern. In diesem Bild erhält der  $\text{PO}_4$  Tetraeder die Form eines Rechtecks wie aus Fig. 2 zu entnehmen ist.

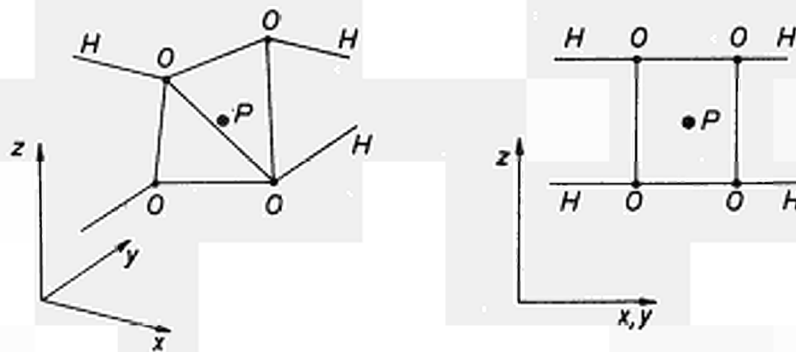


Fig. 2: Projektion eines  $\text{PO}_4$  Tetraeders mit Wasserstoffbrücken in eine Ebene für eine vereinfachte Darstellung.

Die unmittelbare Umgebung einer  $\text{PO}_4$  Gruppe wird in Fig. 3 gezeigt. Die Wasserstoffbrücken verlaufen im Kristall entlang der x- und y-Richtung.

Neben der Bindung der Wasserstoffbrücken besteht Ionenbindung zwischen den  $\text{K}^+$  und den  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  Ionen.

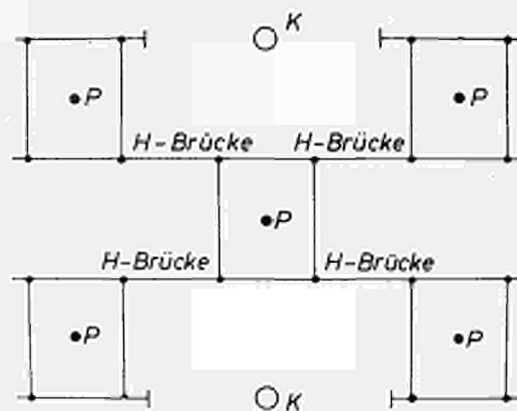


Fig. 3: Schematisierter Aufbau des Kristallgitters von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$

Bei der Umwandlung in die polarisierte Phase verschieben sich die K und P Atome um ca.  $0,1 \text{ \AA}$  längs der ferroelektrischen z-Achse auseinander. Gleichzeitig tritt im System der Wasserstoffbrücken eine Ordnung ein: Neutronenbeugung in der paraelektrischen Phase zeigt eine längliche unaufgelöste Aufenthaltswolke, während in der ferroelektrischen Phase die Protonen in asymmetrischer Position längs ihrer Brücke lokalisiert werden können, und zwar nahe bei demjenigen O Atom, von dem die K und P Atome weggerückt sind. Fig. 4 erläutert diesen Vorgang in stark übertriebenem Verhältnis.

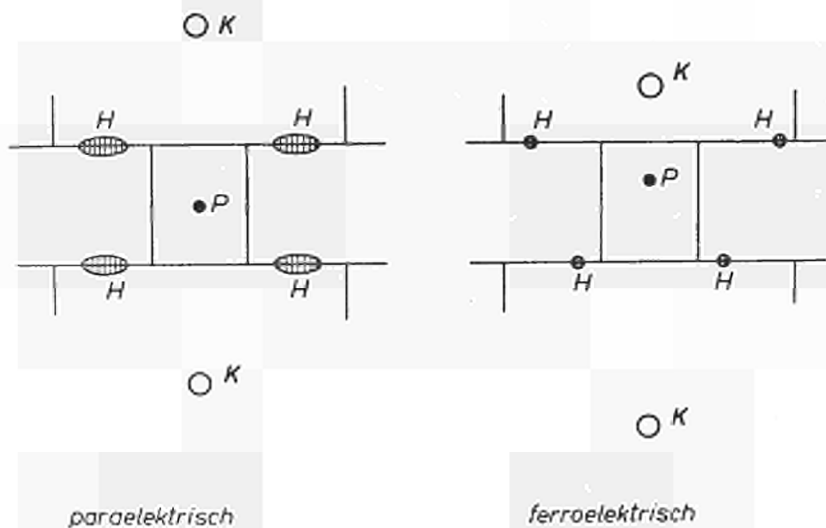


Fig. 4: Atomare Verschiebungen im Kristallgitter beim Phasenübergang

Diese statische Strukturveränderung wählte SLATER (1941) als Ausgangspunkt für eine Theorie, die den Phasenübergang als "order-disorder" Übergang beschreibt. Da über Ferroelectrica bereits mehrere Monographien erschienen sind, sei für weitere

Einzelheiten z.B. auf Kapitel III des Buches von JONA und SHIRANE hingewiesen.

Die Notwendigkeit einer dynamischen Beschreibung ergibt sich aus der starken Kopplung, die zwischen der Ionen- und der Protonenbewegung besteht. Sie äußert sich besonders eindrucksvoll in der großen Änderung des Curiepunktes von 123 °K auf 222 °K, die beim Deuterieren der Substanz zu beobachten ist. Die neueren Arbeiten zu einem dynamischen Modell weisen daher zwei Grundgedanken auf: erstens, daß das Proton sich in einem Doppelminimumpotential befindet (BLINC 1960) und Tunnelbewegungen ausführt, und zweitens die COCHRAN-ANDERSON Theorie (1960), die die Ferroelektrizität mit dem Instabilwerden einer optischen Gitterschwingung erklärt. In dieser Theorie verändern anharmonische Potentiale die Frequenz der transversalen optischen Schwingung, der sog. "soft mode" mit der Temperatur. Die Rechnung ergibt eine Temperaturabhängigkeit:

$$\omega^2 \sim (T - T_c)$$

( $\omega$  steht für die Frequenz der "soft mode",  $T_c$  für die Curie-temperatur).

$\omega$  wird also am Curiepunkt Null und nimmt in der ferroelektrischen Phase einen imaginären Wert an, gleichbedeutend einer permanenten Verschiebung der Ionen im Gitter. Die Doppelminimumtheorie erklärt auf einleuchtende Weise den oben erwähnten Isotopieeffekt, da die Masse des Wasserstoffisotops die Tunnelfrequenz bestimmt. Die Tunnelfrequenz geht als charakteristische Größe der Wasserstoffbrücke in die weitere Rechnung ein.

Die Verbindung der beiden Elemente liefert nach KOBAYASHI (1967) einen zusammengesetzten ferroelektrischen Schwingungszustand ("ferroelectric mode") in dem Ionen und Protonen in Phase schwingen (siehe Teil III: Theorie). Ein davon abweichendes Modell wurde von PELAH, (CINADER et al, 1968) aufgestellt, welches sich im wesentlichen in der Annahme der Niveaufspaltung des Doppelminimumpotentials-gleichbedeutend mit der Tunnelfrequenz  $\Omega_T$ -von dem KOBAYASHI Modell unterscheidet. (PELAH:  $\Omega_T \approx 600 \text{ cm}^{-1}$ , KOBAYASHI:  $\Omega_T \approx 100 \text{ cm}^{-1}$ ).

Die Fragen der Theorie an das Experiment können daher etwa (bzw.) wie folgt formuliert werden:

Gibt es einen ferroelektrischen Schwingungszustand ("soft mode") der  $\text{K-PO}_4$  Ionen?

Gibt es ein Doppelminimumpotential für die Protonen und wie groß ist die Tunnelfrequenz?

Ist die Protonenbewegung an die Ionenschwingung in Phase angekoppelt?

Wie stark sind anharmonische Effekte zu berücksichtigen?

Im folgenden Teil II wird versucht, diese Fragen anhand der Ergebnisse von verschiedenartigen Experimenten zu beantworten.

## II. ZUSAMMENSTELLUNG GEMESSENER DATEN

Diese Zusammenstellung von Resultaten verschiedener Autoren soll für den Zeitraum von 1961-1968 gegeben werden, da die wesentlichen Untersuchungen über die Dynamik des Phasenübergangs in diesen Jahren ausgeführt wurden. Die früheren Veröffentlichungen sind in dem ausführlichen Kapitel III des Buches "Ferroelectric Crystals" von JONA und SHIRANE bereits besprochen worden.

### A. Spektroskopische Messungen

Die im  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  auftretenden Schwingungen lassen sich in drei charakteristische Bereiche einteilen:

etwa 0 - 500 $\text{cm}^{-1}$	Gitterschwingungen
etwa 300 - 1200 $\text{cm}^{-1}$	Molekülschwingungen, d.h. z.B. interne Schwingungen der $\text{PO}_4$ -Gruppe
etwa 1500 - 2700 $\text{cm}^{-1}$	Angeregte Niveaus der Protonenschwingungen.

#### 1. Neutronenspektroskopie

Die umfassendste Information über die Gitterdynamik eines Kristalls erhält man über die Messung der Dispersionskurven. Diese Methode ist bis heute jedoch nur für Kristalle mit wenigen Atomen pro Elementarzelle angewandt worden. Die Vielzahl der Zweige

(maximal 96, da die Elementarzelle 4 Moleküle à 8 Atome enthält) dürfte wohl der Hauptgrund dafür sein, warum noch keine an  $KD_2PO_4$  gemessenen Dispersionskurven vorliegen.

Im Gegensatz dazu bildet die inkohärente Neutronenstreuung eine einfache Methode, Informationen über die Bewegungen der Protonen zu erhalten. Vergleicht man nämlich die entsprechenden atomaren Wirkungsquerschnitte, so findet man, daß 99 % aller inkohärent gestreuten Neutronen an den Protonen gestreut werden.

Atomarer Wirkungsquerschnitt

	kohärent (barn)	inkohärent (barn)
K	1,5	0,7
2 x H	3,6	~ 100 *
P	3,5	0,1
4 x O	16,8	0,16
(2xD	10,8	4,4)

nach BACON, "Neutron Diffraction").

Auch hier bei der inkohärenten Streuung besteht die Möglichkeit, Aussagen über die Schwingungsrichtung zu bekommen, d.h. über den Polarisationsvektor  $\vec{\xi}_i$  und die vektorielle mittlere Schwingungsamplitude  $\vec{u}$ . In harmonischer Näherung gelten für den differentiellen Wirkungsquerschnitt des Protons im Kristall

$$\sigma_{incoh}^{el} \sim \exp[-\langle (\vec{k} \cdot \vec{u})^2 \rangle]$$

$$\sigma_{incoh}^{inel} \sim \exp[-\langle (\vec{k} \cdot \vec{u})^2 \rangle] \sum_i \int d\vec{q} \frac{(\vec{k} \cdot \vec{\xi}_i)^2}{|\omega|} f\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) + \text{Multiphonon-terme}$$

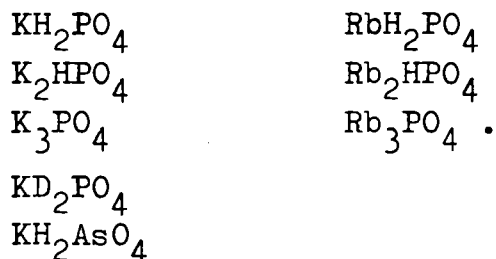
wobei  $\vec{k}$  der von den Neutronen auf den Streuer übertragene Impuls ist. Das Spektrum der Normalfrequenzen eines Kristalles kann aus  $\sigma_{incoh}^{inel}$  strenggenommen nur für einatomige kubische Gitter berechnet werden. Außerdem besteht eine weitere Schwierigkeit: das Ein-Phonon-Spektrum wird durch Multi-

\* BACON u. PEASE (1953) und WIENER, Private Mitteilung

phononenbeiträge verwischt. Der Grund dafür ist die große Schwingungsamplitude des Wasserstoffs. Das Produkt  $\langle (\vec{\kappa} \cdot \vec{u})^2 \rangle$  muß daher kleiner sein als 1, d.h.  $|\vec{\kappa}| < 6 \text{ \AA}^{-1}$  um den 2 und 3 Phononenanteil annehmbar klein zu halten.

Eine der Standardmethoden, mittels der die im folgenden beschriebenen Untersuchungen durchgeführt werden und die diese Voraussetzung erfüllt, ist die Energiegewinnstreuung kalter Neutronen (5 meV). Die Nachweismöglichkeit für eine Schwingung ist durch die thermische Besetzung (Bosefaktor) des betreffenden Energieniveaus begrenzt. Bei Raumtemperatur ist der zugängliche Energiebereich in der Praxis daher ca.  $1 - 800 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Verwendung von Pulverproben erwies sich wegen der damit verbundenen Raummittelung als nicht sehr erfolgreich: während WAKUTA (1963) aus den Spektren von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  oberhalb und unterhalb des Curiepunktes schloss, daß das Band der Protonenschwingungen hier um  $180 \text{ cm}^{-1}$  sei, fanden IMRY et al. (1965)  $400 \text{ cm}^{-1}$ . IMRY et al. verglichen dabei IR-Messungen mit Neutronenmessungen von KREBS und PELAH (1964) an folgenden isomorphen Verbindungen in Pulverform:



Verwendet man anstelle von Pulverproben Einkristalle, so erhält man nicht mehr das gesamte Spektrum der Normalschwingungen, sondern nur Schwingungen einer bestimmten Polarisationsrichtung  $\vec{\xi}$  werden sichtbar. Dies ist aus dem Term  $(\vec{\kappa} \cdot \vec{\xi})^2$  in der Formel für den inkohärenten Wirkungsquerschnitt sofort ersichtlich; d.h. die Schwingungsrichtung des Protons kann durch Streuversuche mit verschiedenen  $\vec{\kappa}$  Orientierungen im Kristall festgestellt werden.

Ein Neutronenspektrum, das an  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  Einkristallen aufgenommen wird, setzt sich also wie folgt zusammen:

- a) Molekülschwingungen, d.h. Schwingungen, die z.B. auf eine lokale  $\text{PO}_4$ -Gruppe begrenzt sind. Sie sind sichtbar, je nachdem wie stark die Protonen an diese Bewegung gekoppelt sind. Auch eine etwaige Tunnelfrequenz würde zu dieser Gruppe zählen.
- b) Gitterschwingungen. Da wir im Falle der Einkristallspektren eine Vorzugsrichtung haben, können wir den inkohärenten, inelastischen Streubeitrag aus den Dispersionskurven für diese Richtung ableiten.

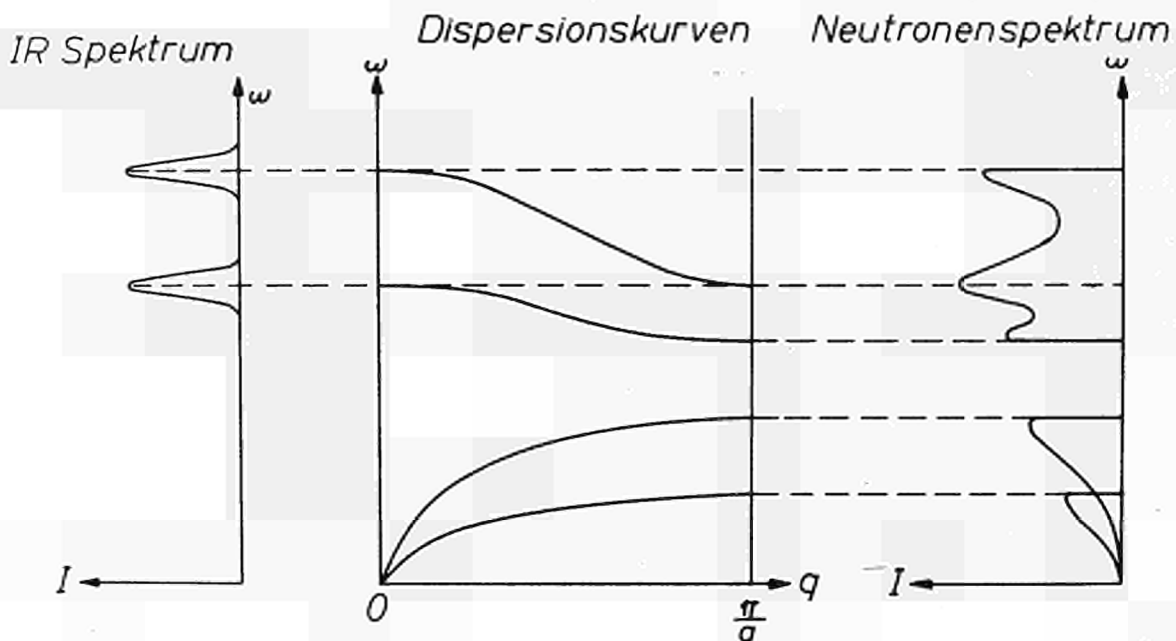


Fig. 5: Ableitung des Photonen und des inkohärenten Neutronenspektrums aus der Dispersionskurve.

Wie Fig. 5 zeigt, erhält man das Spektrum aus der Summierung über alle Normalfrequenzen der Dispersionskurven. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß für eine polarisierte Photonenstreuung also JR oder Raman nur diejenigen Frequenzen der Dispersionskurve sichtbar sind, für die  $q \rightarrow 0$



Gitterschwingungen sind aber auch die Ursache für kohärente, inelastische Streuprozesse. Für diese Art der Streuung gilt für den Neutronenimpulsübertrag  $\vec{K}$  die Beziehung:  $\vec{K} = 2\pi\vec{\tau} - \vec{q}$  wobei  $\vec{q}$  der Phononenimpuls und  $\vec{\tau}$  den reziproken Gittervektor ( $|\vec{\tau}| = 1/d$ ) bedeuten. Da unser Spektrometer für kalte Neutronen nicht auf hohe  $\vec{K}$  Auflösung ausgelegt ist, betrachten wir diesen Anteil als nicht zu vernachlässigende Störung. Ein  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  Spektrum wird im wesentlichen nur von kohärenten Streuprozessen bestimmt.

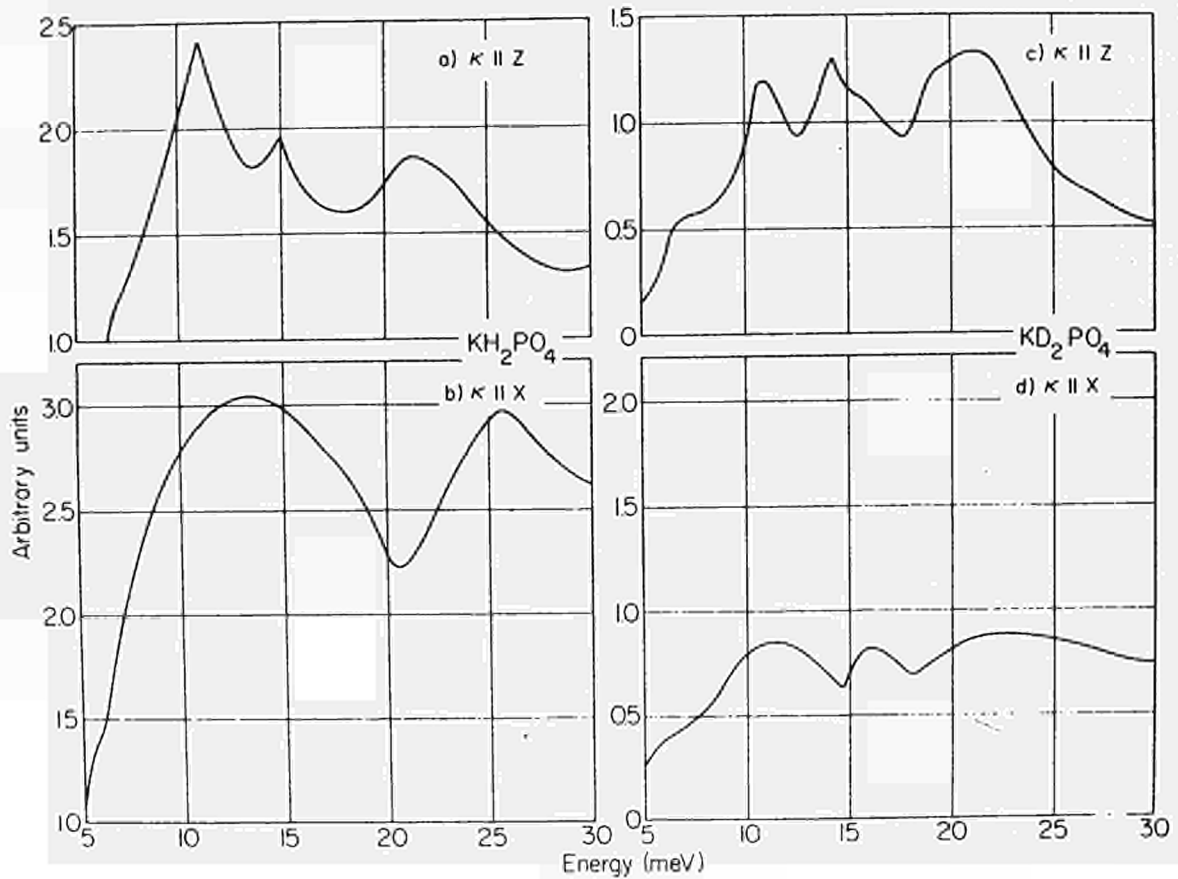
Analysiert man nach diesen Gesichtspunkten die Spektren von Fig. 6 (SCHENK et al, 1968), so schließt man auf eine starke Protonenbewegung in Richtung der x- bzw. y-Achse mit der Frequenz ca.  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die Temperaturabhängigkeit der Protonenschwingungen mit Polarisationsvektor in x-Richtung gemessen und das Verschwinden einer etwa  $50 \text{ cm}^{-1}$  breiten Schwingungsbande mit dem Zentrum bei  $50 \text{ cm}^{-1}$  beim Überqueren des Curiepunktes festgestellt.

Leider sind die Daten wegen der geringen Auflösung nicht genau genug um nachprüfen zu können, ob diese Frequenz das Temperaturverhalten einer "soft mode", d.h.  $\omega^2 \sim (T-T_c)$  aufweist.

Wir können daher nicht entscheiden, ob es sich bei der  $50 \text{ cm}^{-1}$  Bande um eine Tunnelfrequenz oder eine Art gekoppelte Schwingung nach KOBAJASHI handelt.

Die Auswertung des rein elastischen Wirkungsquerschnittes zeigt eine Abnahme von  $\langle u^2 \rangle$  längs der Brücke um etwa 30 % beim Überqueren des Curiepunktes. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangen IMRY et al. (1967) aus ihrer Interpretation von totalen Wirkungsquerschnitten.



**Fig. 6:** Verallgemeinerte Frequenzverteilung von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  für verschiedene Polarisationsvektoren. Die Spektren wurden aus den entsprechenden Flugzeit-spektren mittels des Neutof-Programmes (VERDAN, 1966) errechnet. Das Programm berücksichtigt neben apparativen Korrekturen auch die Besetzungszahl der Energieniveaus.

## 2. Infrarot- und Raman-Messungen

Auch hier läßt sich eine ähnliche Tendenz in der Methodik aufzeigen. Man versucht, mit Einkristallen und polarisiertem Licht zu Aussagen über die Richtung der Schwingung zu gelangen. Eine der Hauptschwierigkeiten der IR-Spektroskopie am  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  stellt die hohe optische Dichte des Materials dar. Man verwendet daher

bei Pulverproben Verdünnungen mit IR-inaktivem Material, z.B. KBr, oder Dünnschliffe von Einkristallen. Betrachten wir zunächst die niederfrequenten Gitterschwingungen.

AREF'EV et al. (1966) haben an Pulverproben IR Messungen im Bereich von  $20-220\text{ cm}^{-1}$  durchgeführt und in Übereinstimmung mit früheren Raman-Messungen an kleinen Kristallen (AREF'EV et al. (1965)) 10 Frequenzen gefunden:  $52/76/83/100/108/124/149/178/198/218\text{ cm}^{-1}$ . Sie wiesen besonders auf die breite Bande bei  $52\text{ cm}^{-1}$  hin, von der sie auf Grund einer Temperaturabhängigkeit annahmen, es sei die Cochran'sche "soft mode". Experimentelle Schwierigkeiten hinderten sie jedoch daran, die Proben unterhalb des Curiepunktes abzukühlen. STEKHANOV und POPOVA (1966) haben das Ramanspektrum von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Einkristallen bei  $300\text{ }^\circ\text{K}$ ,  $130\text{ }^\circ\text{K}$  und  $97\text{ }^\circ\text{K}$  zwischen  $25$  und  $4000\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Sie fanden, daß beim Abkühlen das von  $0-98\text{ cm}^{-1}$  reichende Band stark abnimmt und sich Linien bei  $155, 188, 360$  und  $529\text{ cm}^{-1}$  beim Übergang von  $130$  auf  $97\text{ }^\circ\text{K}$  sich zu geringfügig, um einige  $\text{cm}^{-1}$ , niedrigeren Energien verschieben. Ein Hinweis auf die Temperaturabhängigkeit der  $50\text{ cm}^{-1}$  Bande findet sich auch bei MARTIN et al. (1963), die eine starke Abnahme der IR-Reflektivität einer Pulverprobe beim Überqueren des Curiepunktes feststellten.

Die Vielzahl der Linien im niederfrequenten Bereich versuchte SHUR (1966, 1966, 1967) mittels der gruppentheoretischen Betrachtung eines vereinfachten Ionenmodells zu deuten. Unter der Annahme, daß das Kristallgitter aus  $\text{K}^+$  und  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$  Ionen, die jeweils die Einheitsladung tragen, aufgebaut ist, lassen sich eine Reihe von Frequenzen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment errechnen.

Die ersten Aussagen über die Richtungsabhängigkeit der Schwingungen konnten BARKER und TINKHAM (1963) über das Reflexionsvermögen von Einkristallen für polarisierte IR-Strahlen machen. Diese Methode erfordert allerdings die Umrechnung der Reflektivitäten in den Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten, bzw. Schwingungsstärken mittels der Kramers-Kronig-Beziehung.

Aus den für Raumtemperatur errechneten Schwingungsstärken entnehmen sie, daß ein stark gedämpfter "ferroelectric mode", d.h. Schwingungsrichtung parallel zur ferroelektrischen Achse, bei etwa  $50 \text{ cm}^{-1}$  sein muß. Die Reflektionsspektren von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  unterscheiden sich praktisch nicht.

Die Temperaturabhängigkeit des "ferroelectric mode" konnte von KAMINOV und DAMEN (1968) an Ramanspektren mit polarisiertem Laserlicht an  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  nachgewiesen werden. Sie geben als Frequenz bei Raumtemperatur  $99 \text{ cm}^{-1}$  und eine Linienbreite, d.h. Dämpfungskonstante für einen harmonischen Oszillator, von  $170 \text{ cm}^{-1}$  an. Für  $T \rightarrow T_c$  geht diese Frequenz gegen Null. Diese Beobachtungen sprechen entschieden für ein "soft mode" Modell.

Im Mittelbereich des Spektrums gelang WIENER et al. (1968) die exakte Zuordnung der  $\text{PO}_4$ -Schwingungen mittels IR-Absorption an Pulverproben, in denen  $\text{O}^{16}$  durch  $\text{O}^{18}$  ersetzt war. Bei Raumtemperatur gibt er folgende IR-aktive  $\text{PO}_4$ -Frequenzen an:  $350/390/386 - 505/530/900/1090 \text{ cm}^{-1}$ . Die Frage, ob es die von PELAH vorgeschlagene Tunnelfrequenz von  $600 \text{ cm}^{-1}$  gibt, bleibt jedoch unbeantwortet.

Speziell die Wasserstoffschwingungen wurden von KAMINOV et al. (1965) in Ramanspektren mit in x-Richtung polarisiertem Licht untersucht, d.h. der Schwingungsvektor der Protonen ist parallel zur x-y-Ebene. Sie fanden für

$\text{KH}_2\text{PO}_4$	2705	2360	$1790 \text{ cm}^{-1}$
$\text{KD}_2\text{PO}_4$	1990	1770	$1370 \text{ cm}^{-1}$ .

Das Verhältnis  $v_H/v_D = \frac{1,30}{1,36}$  stimmt gut mit  $\sqrt{2}$  überein. Bei einer 35 % deuterierten Probe konnten sie alle sechs Frequenzen beobachten. Daraus schlossen sie, daß in diesem Frequenzbereich keine Kopplung zwischen den einzelnen H-Brücken auftritt.

In guter Übereinstimmung dazu sind die Werte von HILL und ICHIKI (1968), die mit polarisiertem IR-Licht an 10 bzw.  $50 \mu$  dicken Einkristallen gemessen wurden:

$\text{KH}_2\text{PO}_4$	2670	2360	$1720 \text{ cm}^{-1}$
$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	2670	2360	
$\text{KD}_2\text{PO}_4$	1960	1700	

Polarisations-  
vektor:  
hauptsächlich in x-y-Ebene z-Richtung.

Fig. 7 zeigt eine Interpretationsmöglichkeit für die Entstehung des "Doublets"  $2670\text{-}2360 \text{ cm}^{-1}$  aufgrund eines Doppelminimumpotentials. Da diese Autoren jedoch für die relativen Intensitäten der beiden höheren Frequenzen keine wesentliche Temperaturabhängigkeit zwischen  $20$  und  $300 \text{ }^\circ\text{K}$  feststellen konnten, schliessen sie ein Doppel-Minimum-Potential mit großer Aufspaltung ( $300 \text{ cm}^{-1}$ ) des Grundzustandes oder ersten angeregten Zustandes aus. Bemerkenswert ist ihre Feststellung, daß die Schwingungsrichtung der Frequenzen  $2670$  und  $2360 \text{ cm}^{-1}$  nicht genau in der x-y-Ebene liegen.

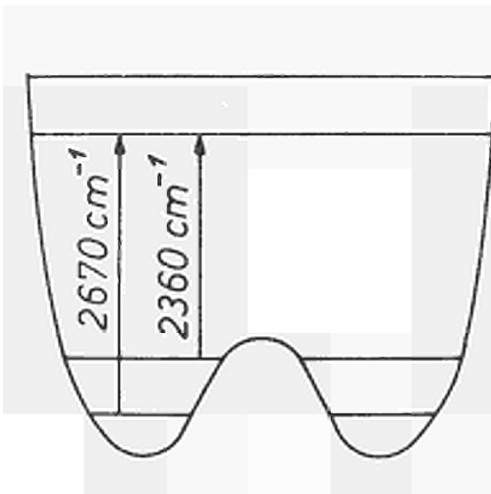


Fig. 7: Entstehungsmöglichkeit für ein Doublet in einem Doppelminimumpotential.

### 3. Dielektrische Eigenschaften im Mikrowellenbereich

Die Mehrzahl der oben angeführten IR-Untersuchungen reicht bis zu Energien von ca.  $10 \text{ cm}^{-1}$  herunter. Man kann sich daher fragen, ob es charakteristische, atomare Bewegungen gibt, die wesentlich langsamer ablaufen. Aus diesem Grunde verdient das Dispersionsverhalten im Mikrowellenbereich besondere Beachtung. Für die eingehende Behandlung der Zusammenhänge zwischen Gitterschwingungen und dielektrischer Dispersion sei auf BURFOOT, Kapitel 15 und 16, und auf den Artikel von BARKER Jr. in der Monographie von WELLER verwiesen.

Betrachten wir zunächst die deuterierte Verbindung. HILL und ICHIKI (1963) konnten zeigen, daß in  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  Relaxationsmechanismen vorhanden sind, die sich mit einer Gaußverteilung von Debye Dipolen beschreiben lassen. Die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten  $\tau$  kann zu

$$y(\tau) = A \cdot e^{-(\tau/\tau_0)^2}$$

angesetzt werden. Die Halbwertsbreite der Verteilung  $\tau_0$  zeigt ein Temperaturverhalten nach:

$$\tau_0 = \frac{1}{\alpha(\tau - \tau_c)} ; \quad \alpha = 0,22 [(\text{GHz/sek})/^\circ\text{C}]$$

Die Normierungskonstante  $A = 1,27 \times 10^{12} \text{ sek}$  kann nach den Autoren als Maximalrate für die Relaxation eines einzelnen Dipols interpretiert werden. ( $1,27 \times 10^{12}/\text{sek} \hat{=} 42 \text{ cm}^{-1}$ ).

Die Gesamtrelaxationszeit  $\tau_0$  (z.B. für Raumtemperatur  $\tau_0 = 6,5 \cdot 10^{-11} \text{ sek}$ ;  $\frac{1}{\tau_0} = 1,6 \cdot 10^{10} \text{ sek}^{-1} \hat{=} 0,5 \text{ cm}^{-1}$ ) kommt in diesem Bild durch Wechselwirkung zwischen den einzelnen Dipolen zustande.

Allerdings läßt sich das beobachtete dielektrische Verhalten ebenso mit einem stark gedämpften, harmonischen Oszillator beschreiben, dessen Eigenfrequenz  $\omega_0$  und Dämpfungskonstante  $\gamma$  in folgender Beziehung zur Relaxationszeit des Debye Modells stehen

$$\tau_0 = \frac{\gamma}{\omega_0^2}$$

Bei stark gedämpften Systemen kann daher  $\omega_0 \gg 1/\tau_0$  sein. Nach BARKER Jr., in dem eingangs erwähnten Artikel, sind beide Beschreibungen gleichwertig: Es ist also denkbar, daß auch bei  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  eine "soft mode" bei ca.  $50 \text{ cm}^{-1}$  existiert, die jedoch sehr stark gedämpft ist.

Diese Werte gelten im paraelektrischen Bereich und wurden mit Frequenzen von 30 MHz bis 35 GHz an Einkristallen gemessen. Im ferroelektrischen Bereich treten zusätzliche Relaxationsmechanismen auf, die aber durch mechanische Schwingungen der Domänen (mittlere Größe ca.  $2 \cdot 10^{-4}$  cm) erklärt werden können (HILL und ICHIKI (1963 + 1964)). Einzelne Werte für die Dielektrizitätskonstante der x-Richtung für hohe Frequenzen finden sich bei LUDUPOV (1966).

Für  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  konnte bis zu Frequenzen von  $10^{10}$   $\text{sek}^{-1}$  keine Dispersion gefunden werden: die Dielektrizitätskonstante zeigt für  $\nu = 10^{10}$  Hz den gleichen Verlauf wie für  $\nu \rightarrow 0$  (KAMINOV und HARDING (1963) und JONA und SHIRANE Kap. III). Selbst die Infrarot-Messungen von BARKER und TINKHAM (1963) zeigten eine Art Curieabhängigkeit, d.h.  $\sim (T - T_c)^{-1}$  der Intensität bei  $1,25 \text{ cm}^{-1}$  entsprechend  $4 \times 10^{10}$  Hz. Die mit dem Phasenübergang verbundene charakteristische Frequenz in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  wird daher über diesem Wert liegen.

Aus einer Untersuchung von verschiedenen starken deuterierten Kristallen mit Mikrowellen der Frequenz 9,2 GHz schließt KAMINOV (1965), daß anharmonische Effekte eine stärkere Rolle in  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  spielen; die Dämpfung dort also größer ist als bei  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Das wichtigste Ergebnis dieser Art ist jedoch der proportionale Zusammenhang zwischen Deuteriumgehalt  $x$  und Phasenumwandlungstemperatur  $T_T$ :

$$T_T \approx (123 + 106x) [^\circ\text{K}]$$

Die Dielektrizitätskonstanten zeigen ein ähnliches, stetiges Verhalten.

Im Frequenzbereich der Mikrowellen sind die Protonen bzw. Deuteronen also stark an die polarisierende Ionenbewegung gekoppelt. Der Einfluß der Gesamtheit der Wasserstoffbrücken auf die Curietemperatur kann sowohl mit einer starken Proton-Proton Wechselwirkung als auch mit einer Ankopplung von verschiedenen lokalen ferroelektrischen Schwingungszuständen aneinander gedeutet werden.

Wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt, tritt dagegen im oberen Frequenzbereich der Protonenschwingungen zwischen 1000 und 3000  $\text{cm}^{-1}$  keine Kopplung zwischen den verschiedenen Brücken auf.

#### 4. Spezielle Neutronenstreuexperimente

Neben der normalen Ausmessung von Energieniveaus eines Festkörpers bietet die Neutronenstreuung noch andere Möglichkeiten, Informationen über die Bewegungsart der Gitterpunkte zu erhalten. Gemeint ist hier die kohärente, quasi-elastische Streuung, die im reziproken Gitter in der Nähe der Bragg-Streuung auftritt. BUYERS et al. (1968) konnten anhand dieser Streuung, die für eine Reihe von Bragg-Reflexen an  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  gemessen wurde, zeigen, daß sie wahrscheinlich auf kollektive Bewegungen der Gitterpunkte zurückzuführen ist. Die Temperaturabhängigkeit dieser Streuung, bzw. der kollektiven Bewegung, läßt sich sowohl aus einem "order-disorder"-Verhalten analog des Ising-Modells, als auch von dem Bild eines gedämpften Oszillators ableiten. Quasi-elastisch im Sinne dieser Arbeit heißt, daß ein etwaiger Energieübertrag vom Kristall auf das Neutron kleiner ist als die Auflösungsfunktion des Spektrometers ( $3 \text{ cm}^{-1}$ ). Die gleiche Gruppe plant Dispersionskurven auszumessen.

BLINC (1967) versuchte die inkohärente, quasi-elastische Streuung zu messen, um eine Aussage über Protonensprünge im Rahmen einer Diffusionstheorie zu erhalten. Diese Messungen konnten jedoch in unserem Institut nicht reproduziert werden: für  $|\vec{K}|^2 = 9.8 \text{ \AA}^{-2}$  und 5.0 zeigten sich keine Energieüberträge  $> 0.24 \text{ cm}^{-1}$  bei Temperaturen von  $+ 25^\circ\text{C}$ ,  $+ 95^\circ\text{C}$  und  $+ 140^\circ\text{C}$  (KISTNER (1968) unveröffentlicht).

Eine weitere Anwendungsart der Neutronenstreuung an  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  sind die Versuche, Beugungseffekte, die von einem einzelnen Proton in einem Doppelminimumpotential hervorgerufen werden, nachzuweisen. Theoretisch wäre es demnach möglich, direkt eine



Aussage über das Protonenpotential zu bekommen, ohne auf den Umweg über die Energieniveaus angewiesen zu sein. Die theoretischen Grundlagen für ein solches Experiment finden sich bei STILLER (1968) und STAMENKOVITCH (1968), die - mit leichter Abweichung untereinander - die differentiellen Wirkungsquerschnitte errechnet haben. Experimentell bieten diese Untersuchungen große Schwierigkeiten, da hohe Auflösung erforderlich ist. Anschaulich gesprochen muß der Neutronenwellenzug so monochromatisch sein, daß das Proton mehrere Male hin und hertunneln kann während eine Kohärenzlänge des Neutrons vorbeizieht. Wenn wir die oben erwähnten  $50 \text{ cm}^{-1}$  als Tunnelfrequenz annehmen, so müßte die Auflösung wesentlich höher sein. Die zweite Anforderung - und damit werden die Experimente an normalen Spektrometers fast undurchführbar - ist die kurze Wellenlänge der Neutronen. Wie in der Arbeit von SCHENK et al. (1968) gezeigt wird, sind Neutronenwellenlängen von ca.  $0.8 \text{ \AA}$  notwendig, um ein Doppelminimumpotential von einem anisotropen Einmuldenpotential unterscheiden zu können. Hinzu kommt, daß bei diesen hohen Impulsüberträgen die Mehrfach-Phononenanregung beachtlich wird. In der oben erwähnten Arbeit wird mit stark korrigierten Werten gezeigt, daß die Protonenbewegung nicht mit einem anisotropen, harmonischen Oszillator beschrieben werden kann. In der Korrektur wurde mittels einer Maschinenrechnung der unaufgelöste elastische und inelastische Beitrag separiert durch Entfaltung des Streuspektrums mit der Auflösungsfunktion der Apparatur und der bereits bekannten Streufunktion (aus Fig. 6). Da zu der Rechnung der Sjörländer-Formalismus, d.h. die harmonische Näherung verwendet wurde, können die Ergebnisse nur eine Abweichung von einem anisotropen harmonischen Potential beweisen.

### 5) Magnetische Kernresonanzspektroskopie

Die an  $KD_2PO_4$  ausgeführten Quadropolresonanzuntersuchungen liefern im wesentlichen Aussagen über a) Korrelationszeiten der Deuteronenbewegung und b) den elektrischen Feldgradienten Tensor (EFG) an dem Aufenthaltsort des Deuterons.

Betrachten wir zunächst die Arbeit von SCHMIDT und UEHLING (1962). Auf Grund eines anormalen Sättigungseffektes in der Spingitter-Relaxation der bereits von BJORKSTAM und UEHLING (1959) gefunden wurde, stellten sie fest, daß die Deuteronen Sprünge von einer Brücke zur anderen ausführen. Die mittlere Zeit die ein Deuteron benötigt, um von der Brücke X in die Brücke Y zu gelangen, erhalten sie zu:

$$t_{XY} = 1.69 \times 10^{-8} \times T^{-1} \times \exp(0.58 \text{ eV/kT}) \quad \text{[sek]}$$

Als Zahlenbeispiele seien angeführt:

$$\begin{aligned} t_{XY} \text{ für } 343 \text{ }^\circ\text{K} &= 0.015 \text{ sek} \\ t_{XY} \text{ für } 250 \text{ }^\circ\text{K} &= 50 \text{ sek} \\ t_{XY} \text{ für } 206 \text{ }^\circ\text{K} &= 2000 \text{ sek} \quad T > T_c. \end{aligned}$$

Die elektrische Leitfähigkeit von  $KH_2PO_4$ -Kristallen wird allein diesen Protonensprüngen zugeschrieben. Den Beweis hierfür lieferte SCHMIDT (1962). Er konnte zeigen, daß nach Transport einer Ladung entsprechend der Faraday-schen Konstanten durch den Kristall  $1/2$  Mol  $H_2$  Gas an seiner Oberfläche entsteht. Die für die Sprungzeit festgestellte Aktivierungsenergie der NMR Messungen von 580 meV stimmt gut mit der Aktivierungsenergie aus den Leitfähigkeitsmessungen von O'KEEFFE und PERRINO (1966, 1967) überein, die für  $KH_2PO_4$  530 meV und für  $KD_2PO_4$  540 meV angeben. Weniger gut ist die Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitsmessungen von HARRIS und VELLA (1966).

SCHMIDT und UEHLING entnehmen aus ihren NMR Messungen noch eine zweite Bewegungsart der Deuteronen. Über die Messung der Besetzungswahrscheinlichkeiten der aufgespaltenen Quadrupolniveaus

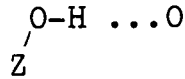
schliessen sie auf statistische Sprünge der Deuteronen zwischen den beiden asymmetrischen Positionen einer einzelnen Wasserstoffbrücke. Die Sprungzeit  $t_{xx}$  geben sie zu ca.  $10^{-11}$  sek für  $215 \text{ }^{\circ}\text{K}$  ( $T > T_c$ ) an mit einem Temperaturverlauf proportional  $\left[ \exp(78 \text{ meV}/kT) \right]$ . Unterhalb des Curiepunktes verschwinden diese Sprünge. Bemerkenswert ist daß ihre Aktivierungsenergie sich als gleich groß der Konfigurationsenergie der  $\text{D}_3\text{PO}_4$ -Gruppe im SLATER TAKAGI-Modell herausstellt. PELAH bezieht sich auf diese Resultate bei der Annahme einer Tunnelfrequenz von  $620 \text{ cm}^{-1} \simeq 78 \text{ meV}$  in dem eingangs erwähnten Modell.

Auf Grund dieses Ergebnisses stellten SILBSEE, UEHLING und SCHMIDT (1964) eine Erweiterung der Slater-Theorie auf. SCHMIDT (1967) versuchte mit den Deuteronensprüngen innerhalb der Bindung sowohl die verschiedenen Relaxationsmechanismen als auch die verschiedene Beweglichkeit der Domänenwände und die komplexe Dielektrizitätskonstante zu errechnen. Die Beweglichkeit der Domänenwände in schwachen elektrischen Feldern unterscheidet sich um einen Faktor  $10^6$  zwischen  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . Diese Messungen wurden von BJORKSTAM (noch unveröffentlicht) durchgeführt und stellen den größten Isotopieeffekt dar, der an solchen Kristallen gefunden wurde.

BLINC, CEVC und SCHARA (1967) versuchten, mittels Elektronenspinresonanz an durch  $\gamma$ -Bestrahlung erzeugten  $\text{AsO}_4^{-4}$ -Zentren eine Protonbewegung festzustellen. Sie fanden keine Änderung der Protonenhyperfeinstruktur am Curiepunkt; d.h. keine Änderung des Bewegungszustandes der Protonen. Es bleibt allerdings fraglich, ob die induzierten Strahlenschäden nicht den Mechanismus des Phasenüberganges stören.

Der EFG Tensor am Ort eines Atoms erlaubt eine Aussage über die an dem Atom angreifenden Kräfte; wie aus einer Arbeit von SALEM (1963) hervorgeht, sind die Kraftkonstanten proportional den Quadropolkopplungskonstanten. Dieser Zusammenhang konnte experimentell durch den Vergleich der Kopplungskonstanten mit den Quadraten der Valenzschwingungsfrequenzen ("stretching frequencies") für die O-H .. O-Bindung nachgewiesen werden. Eine

neuere Zusammenstellung solcher Daten findet sich bei BLINC und HAZDI (1966), die auch die Länge der O-H...O-Bindung in ihrer Betrachtung einbeziehen. CHIBA (1964) konnte zeigen, daß die zweite Hauptachse des EFG Tensor durch das Atom Z bestimmt wird und senkrecht zur



Ebene steht. Die Resultate von BJORKSTAM (1967) bestätigen diese Beobachtung für  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  in der ferroelektrischen Phase. ( $\varnothing$  yy weicht nur um  $5^\circ$  von der Normalen auf die P-O-D Ebene ab.)

In der paraelektrischen Phase nehmen nun die Kopplungskonstanten einen Wert an, der auf 1 % genau aus dem Mittelwert der Kopplungskonstanten der rechten und der linken Position gebildet werden kann. Aus dieser Beobachtung schließt BJORKSTAM, daß die Deuteronen in der paraelektrischen Phase Sprünge entlang der Bindung ausführen. Die NMR Messung liefert einen Mittelwert der EFG Tensoren der beiden Positionen, wenn die Sprungfrequenz höher als die Quadropolfrequenz ist. In der paraelektrischen Phase muß demnach die Zeit zwischen zwei Sprüngen,  $t_{xx} \ll 10^{-5}$  sek sein, während sie in der ferroelektrischen Phase  $t_{xx} > 10^{-3}$  sek gleich der Halbwertsbreite der Resonanzlinie ist. Die Eigenwerte  $3 e Q \varnothing_{ii} / 2 h$  in kHz des EFG Tensors am Ort des Deuterons gibt BJÖRKSTAM mit dem jeweiligen Richtungscosinus wie folgt an:

T = 30 °C		T = -100 °C	
179.2	$\pm 1$ 0 0	191.2	$\pm 1$ 0 0
-94.0	0 0 $\pm 1$	-106.7	0 $\mp 0.581$ $+ 0.814$
-85.2	0 $\pm 1$ 0	-84.5	0 $\pm 0.814$ $+ 0.581$

Der EFG Tensor am Ort des Kalium-Atoms wurde von KUNITOMO et al. (1967, 1968) mittels der Doppelresonanzmethode an  $K^{39}$  Kernen bestimmt. Sie geben folgende Quadropolkopplungskonstanten an:

- Raumtemperatur  $eqQ/h = 1,68 \text{ MHz } \eta = 0$
- $77^\circ \text{K}$   $eqQ/h = 1,48 \text{ MHz } \eta = 0,696.$

In der ferroelektrischen Phase finden sie zwei verschiedene Positionen für das K-Atom, was bereits aus früheren Strukturmessungen bekannt war und die von der unterschiedlichen Polarisationsrichtung der Domänen herrühren. Die starke Asymmetrie des EFG Tensors unterhalb des Curiepunktes, dessen zweite Hauptachse in x bzw. in y-Richtung liegt, ist anhand der Struktur von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  qualitativ einzusehen.

Die Temperaturabhängigkeit der Quadropolkopplungskonstanten des As-Atoms im  $\text{O}_4$  Tetraeder in  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  wurde von CINADER et al. (1968) gemessen. Sie finden eine  $(T-T_c)^{-1}$  Abhängigkeit und schliessen daraus, daß die Schwingungsamplitude des As-Atoms im  $\text{O}_4$  Tetraeder mit abnehmender Temperatur zunimmt.

## B. Makroskopische Eigenschaften der Einkristalle

### 1. Ausdehnungskoeffizienten

Da die thermische Ausdehnung ein Maß für die Anharmonizität eines Kristalles bildet, interessieren solche Daten sowohl im Hinblick auf den Phasenübergang, als auch auf die Eigenschaften der Wasserstoffbrücke.

Im Bereich von  $25^\circ\text{C}$  bis  $150^\circ\text{C}$  haben SIRDESHMUKH und DESHPANDE (1967) mit Röntgenstrahlen die a und c Gitterparameter bestimmt. Hieraus errechnen sie die folgenden Ausdehnungskoeffizienten für t in  $^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned}\alpha_a &= 10,10 \times 10^{-6} + 21,68 \times 10^{-8} \times t - 2,62 \times 10^{-10} \times t^2 \\ \alpha_c &= 28,73 \times 10^{-6} + 17,65 \times 10^{-8} \times t + 1,83 \times 10^{-10} \times t^2\end{aligned}$$

Zwischen Raumtemperatur und  $-180^\circ\text{C}$  wurden die Ausdehnungskoeffizienten in x und z-Richtung - einschließlich der am Curiepunkt auftretenden Anomalie - von COOK (1967) mit einer Interferometermethode bestimmt. Die sich daraus ergebenden Volumenänderungen

$\frac{\Delta V}{V}$  beim para + ferro-Übergang betragen für  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + 17,5 \times 10^{-4}$   
für  $\text{KD}_2\text{PO}_4 + 10,5 \times 10^{-4}$ .

Diese Arbeit enthält ferner eine Zusammenstellung von Gitterparametern und Ausdehnungskoeffizienten der isomorphen Kristalle. Auffallend ist dabei, daß das c/a Verhältnis am Curiepunkt im wesentlichen nur von dem Ionenradius des  $\text{K}^+$  bzw  $\text{Rb}^+$  oder  $\text{Cs}^+$  Ions abhängt. Der durch die Phasenumwandlung auftretende negative Ausdehnungskoeffizient wird in x-Richtung hauptsächlich durch die Wasserstoffbrücke bestimmt, wie der Vergleich mit deuterierten Proben zeigt. Die von den beiden Autoren angegebenen Gitterparameter c weichen allerdings um etwa die 10-fache Fehlergrenze voneinander ab.

Die Unstetigkeit des Ausdehnungskoeffizienten am Curiepunkt ist die Ursache für eine Anomalie bei der Röntgen und Neutronenbeugung an  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  Einkristallen.

SCHENK und WECKERMANN (1968) beobachteten an (00 $\bar{1}$ ) Braggreflexen Intensitätserhöhungen in der Nähe des Phasenumwandlungspunktes, die kurzzeitig einen bis zu 10-fachen Wert der Intensität in der paraelektrischen Phase erreichten. Der Mosaikspread der  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  Kristalle wurde nach der Doppelkristallmethode gemessen und betrug  $\sim 3''$  d.h. es handelt sich um nahezu ideale Einkristalle.

Aus dieser Tatsache und der Abhängigkeit der Intensitätserhöhung vom Braggwinkel schließen sie, daß eine temporäre Streuung der Gitterabstände die Hauptursache für die Anomalie sind. Die erforderliche Variation der Gitterabstände kann durch das Zusammenwirken eines Temperaturgradienten und des steilen negativen Anstiegs des Ausdehnungskoeffizienten am Curiepunkt zustande kommen.

Messungen von SIPPEL et al. (1968) ergaben für  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  Kristalle einen Mosaikspread von  $1''$ . Diese Autoren verwenden die idealen Einkristalle, um einige Voraussagen der Ewaldschen Interferenz-Theorie für Neutronenwellen experimentell nachzuweisen.

## 2. Elastische Konstanten

Die elastischen Eigenschaften von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  sind im wesentlichen bereits in Kapitel III, Absatz 4 im JONA und SHIRANE dargestellt worden.

Wegen der verschiedenen Arten der Bindungen dürfte es allerdings Schwierigkeiten bereiten, aus diesen Daten Rückschlüsse auf die Gitterkräfte zu ziehen. In einer zusammenfassenden Arbeit gibt HAUSSÜHL (1964) für die isomorphe Gruppe neu vermessene Werte der elastischen Konstanten und thermoelastischen Konstanten (-25 bis +25 °C) an.  $C_{11}$  und  $C_{33}$  liefern die höchsten Werte, d.h. die größten Kräfte wirken entlang der Hauptachsen. Wie die Werte für  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bei 20°C zeigen,

$$\begin{aligned} C_{11} &= 7,165 \times 10^{11} \text{ erg cm}^{-3} \\ C_{33} &= 5,640 \times 10^{11} \text{ erg cm}^{-3} \end{aligned}$$

ist der Kristall steifer in x-Richtung als in z-Richtung. Ferner könnte Haussühl eine Besonderheit dieser Kristallart nachweisen: preßt man den Kristall in x-Richtung zusammen, so zieht er sich auch in y-Richtung zusammen.

SHIVALOV et al. (1966) ergänzten diese Werte mit Messungen an  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  auch unterhalb des Curiepunktes. Der Vergleich mit den oben angegebenen Daten zeigt, daß der Kristall beim Deutrieren um ca. 3,3 % längs der Achsen weicher wird.

Da am Curiepunkt sich die Struktur des Kristalles ändert, müssen die elastischen Konstanten ebenfalls eine Unstetigkeit aufweisen. AREF'EV et al. (1966) konnten zeigen, daß dieser Effekt mittels Lichtstreuung nachweisbar ist. Ähnliche Angaben finden sich bei CUMMINS im Buch von Weller.

In diesem Zusammenhang sei auf zwei etwas ausserhalb des Themenkreises liegende Arbeiten verwiesen:

Mit Laserlicht ist es möglich, in einem  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  Kristall so große Feldstärken hervorzurufen, daß infolge der Nichtlinearität der Polarisierbarkeit des Kristalls Licht der doppelten Grundfrequenz des Laserstrahls entsteht.

Aus einem solchen Experiment können Rückschlüsse auf die Brechungsindices gezogen werden. Eine Interpretation der beobachteten Änderungen am Curiepunkt im Rahmen einer mikroskopischen Theorie wird nicht gegeben (VON DER ZIEL et al. 1964).

Die zweite Arbeit (SLIKER und BURLAGE 1963) gibt eine Zusammenstellung der optischen und dielektrischen Grössen, die an vollständig deuterierten Kristallen gemessen wurden. Sie geben z.B. den Curiepunkt ( $222^{\circ}\text{K}$ )  $9^{\circ}$  höher an als frühere Autoren.

### 3. Abhängigkeit des Curiepunktes vom hydrostatischen Druck

UMEBAYASHI et al. (1967) haben die Änderung des Phasenumwandlungspunktes bei Einwirken von hydrostatischen Drucken bis zu 2 kbar gemessen. Die Feststellung der Phasenumwandlung erfolgte mit Neutronenbeugung. Die Druckabhängigkeiten geben sie als linear wie folgt an:

$$\begin{array}{ll} \text{KH}_2\text{PO}_4 & - 4,52 \pm 0,06 \text{ }^{\circ}/\text{kbar} \\ \text{KD}_2\text{PO}_4 & - 2,63 \pm 0,05 \text{ }^{\circ}/\text{kbar} \end{array}$$

Die Druckabhängigkeit der Curietemperatur durch Messung der Dielektrizitätskonstanten wurde an einer 90 % deuterierten Probe von SAMARA (1967) festgestellt, an  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  von HEGENBARTH (1967)

$$\begin{array}{ll} \text{KH}_2\text{PO}_4 & - 5,7 \text{ }^{\circ}/\text{kbar} \\ \text{KD}_2\text{PO}_4 & - 3,9 \pm 0,2 \text{ }^{\circ}/\text{kbar} \end{array}$$

BLINC und ZEKS (1968) konnten diese Ergebnisse mittels einer quantenmechanischen Erweiterung (BLINC und SVETINA 1966) des Slatermodells deuten. Wesentlich ist dabei, daß nur durch die Einbeziehung des Überlapp-Integrals der beiden Wellenfunktionen für das Proton in der rechten und der linken Position die Rechnung das richtige Vorzeichen für den beobachteten Effekt liefert. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt NOVAKOVIC (1968). Diese Resultate können zusammen mit den Neutroneninterferenzen (Abschnitt A 4) als Beweis für die Doppelminimumtheorie angesehen werden.

### 4. Spontane Polarisation

Da das Dipolmoment in der ferroelastischen Phase durch eine Verschiebung der K und P-Atome gegenüber dem Sauerstofftetraeder hervorgerufen wird, ist der Einfluß der Wasserstoffbrücke auf die



spontane Polarisation  $P_s$  fraglich. Während Mayer und Björkstam (1962) für die deuterierte Substanz den gleichen  $P_s$ -Wert innerhalb 25 % Fehler wie für die Wasserstoffverbindung angeben, können AZONLAY et al. (1968) wie folgt unterscheiden:

$\text{KH}_2\text{PO}_4$		5,12	$\mu \text{Cb cm}^{-2}$
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	(60 % D)	5,60	"
$\text{KD}_2\text{PO}_4$	(90 % D)	6,15	"

Sie bedienen sich dabei einer neuartigen Methode, indem sie die Kristalle unterhalb  $T_c$  aufladen und dann auf Temperaturen  $T > T_c$  aufheizen. Während des Heizens messen sie die aus dem Kristall fließende Ladung.

### 5. Zweiter Phasenübergang

GRINBERG et al. (1967) haben durch DK-Messungen einen irreversiblen Phasenübergang bei  $180 \pm 3$  °C gefunden, der sowohl für  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , als auch bei  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  bei der gleichen Temperatur auftritt. Auch das JR-Spektrum ändert sich wesentlich. Der Phasenübergang in der Deuteriumverbindung scheint allerdings noch nicht eindeutig geklärt zu sein. Ähnliches Verhalten zeigt die elektrische Leitfähigkeit. (O'KEEFFE et al. 1967). Dieser Phasenübergang ist deswegen interessant, weil IM-RY et al. (1965) im Rahmen des Pelah-Modells eine Verknüpfung zwischen Curietemperatur und Schmelzpunkt herstellen.

### 6. Wärmeleitfähigkeit

SUEMUNE (1967) hat diese Messungen an  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  und  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  durchgeführt. Die Wärmeleitfähigkeit nimmt in der paraelektrischen Phase stetig mit sinkender Temperatur ab. Sie ist im wesentlichen auf die mittlere freie Weglänge der akustischen Phononen zurückzuführen, die für  $T > T_c$  etwa  $3,5 \text{ \AA}$  beträgt, d.h. durch die H-Brücken begrenzt ist.

Beim Übergang in die ferroelektrische Phase steigt die Wärmeleitfähigkeit steil an, um ein Maximum bei etwa  $10$  °K zu erreichen.

Die Maximalbeträge unterscheiden sich wie folgt:

$\text{KH}_2\text{PO}_4$	600 mW/cm $^{\circ}\text{K}$
$\text{KD}_2\text{PO}_4$	5500 mW/cm $^{\circ}\text{K}$
$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	220 mW/cm $^{\circ}\text{K}$

Die Anisotropie der Wärmeleitung ist gering. INONE (1968) versuchte, diese Ergebnisse mit dem Kobayashi-Modell zu interpretieren. Er erhält Übereinstimmung mit dem Experiment unter der Annahme, daß das akustische Phonon, über eine anharmonische Wechselwirkung 3. Ordnung an das "ferroelektrische" optische Phonon ankoppelt.

### 7. Spezifische Wärme

Die Werte für die spezifische Wärme bieten die Möglichkeit, eine Theorie integral zu prüfen. Oft zeigen die verschiedenen Theorien jedoch nur minimale Abweichungen untereinander für diese Größe. Daher sind Messungen hoher Genauigkeit besonders wertvoll.

Die neuen Messungen zeigen, daß sowohl eine Logarithmus- als auch eine Potenzfunktion für die gefundenen Daten gefittet werden kann. Dabei bleibt offen, ob die noch verbleibenden Abweichungen durch makroskopische Effekte in den Einkristallen oder durch eine zu geringe Verfeinerung der bestehenden Theorien zu erklären ist. REESE und MAY (1967) haben diese kalorimetrischen Messungen mit extrem kleinen Temperaturschritten von  $\Delta T/T$  ca.  $1,2 \times 10^{-4}$  durchgeführt. Sie fanden, daß ihre Meßwerte eher einen logarithmischen Verlauf, wie bereits von GRIDLAY (1965) vorgeschlagen, als den einer Potentialfunktion der Form  $(T_p - T)^{-\delta}$  aufweisen. Für den letzteren Fall geben sie in Übereinstimmung mit der Arbeit von STRUKOV et al. (1968)  $\delta = 0,50$  für  $T < T_p$  und  $\delta = 1,0$  für  $T > T_p$ . ( $\delta = 0,5$  wurde auch von TEANEY (1967) aus der Interpretation der STEPHENSON und HOOLY (1944) Daten vorgeschlagen). Der Phasenübergang von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  kann also als zweiter Ordnung bezeichnet werden. Die Vergleichsmessungen sowohl von REESE und MAY (1968), als auch von STURKOV et al. (1968) an  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  zeigen einen Phasenübergang

erster Ordnung. Die von den verschiedenen Autoren angegebenen Entropie-Änderungen des Phasenübergangs weichen zum Teil voneinander ab. Dies kann an der unterschiedlichen Bestimmung von  $C_G$  oder der spezifischen Wärme des Gitters liegen.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt

STRUKOV

	$KH_2PO_4$	$KD_2PO_4$
gesamte Überschußentropie des Phasenübergangs	0,35 R	0,48 R
für den Peak des Übergangs 1. Ordnung		0,24 R

REESE und MAY

Entropieänderung für den gesamten Phasenübergang	0,422 R	
Entropieänderung von 0°K bis $T_p$	0,405 R	0,423 R
für den Peak des Übergangs 1. Ordnung		0,240 R

R = Gaskonstante

Während die Werte für  $KD_2PO_4$  ausgezeichnet übereinstimmen, bleibt die Diskrepanz für  $KH_2PO_4$  zu klären. STRUKOV führte auch eine Messung mit angelegtem Feld von 3 kV/cm durch, die er jedoch nicht interpretieren kann.

Bemerkenswert ist der Unterschied zwischen dem Unstetigkeitspunkt in der spezifischen Wärme  $T_p$  und dem Übergangspunkt des dielektrischen Verhaltens  $T_c$ . REESE und MAY geben  $T_p$  um ca. 0,1 °K höher als  $T_c$  an.

Die Werte für  $T_c$  scheinen allerdings auch je nach Kristallherstellung zu variieren. Während bei REESE und MAY  $T_c = 122,58$  °K gibt CRAIG (1966), der eine thermische Hysterese findet, 121, 127 °K und 121, 177 °K für  $T_c$  an.

### III. DIE THEORIE DES FERROELEKTRISCHEN SCHWINGUNGSZUSTANDES

Das Problem des Phasenübergangs in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  konnte bis heute von keiner Theorie vollkommen erklärt werden. Wir möchten uns daher in diesem Kapitel darauf beschränken, eine der neueren Entwicklungen auf diesem Gebiet zu erörtern und für die anderen Beiträge, die zum Teil als Vorstufen anzusehen sind, auf das Literaturverzeichnis hinweisen.

Die derzeit am weitesten fortgeschrittene Arbeit dürfte die dynamische Theorie von KOBAYASHI (1967, 1968) sein. Wie bereits eingangs erwähnt, werden hier verschiedene Ideen in Verbindung gebracht. Dies sind die Cochransche "soft mode", das Doppelminimumpotential von Blinc und der "order-disorder" Übergang von Slater. Kobayashi stellt nun für das System folgenden Hamiltonoperator auf:

$$H = H_p + H_L + H_{pL}$$

Der erste Teiloperator  $H_p$  gilt für die Protonenbewegung in einem starren Gitter.  $H_L$  ist der Operator der transversalen optischen Gitterschwingung in Abwesenheit der Protonenbewegung und  $H_{pL}$  steht für die Wechselwirkung zwischen den beiden Bewegungen.

Betrachten wir zunächst das Protonensystem. Es wird angenommen, der Kristall bestehe aus einem Gitter von Wasserstoffbrücken, die durch den Index  $i$  numeriert werden. In jeder Wasserstoffbrücke kann das Proton zwei Positionen einnehmen: die rechte oder die linke Mulde des Doppelminimumpotentials. Diesen beiden Positionen wird nun ein fiktiver Spin  $\pm 1/2$  zugeschrieben, um das Problem mathematisch im Quasi-Spin-Raum behandeln zu können. Eine eingehende Ableitung des Hamiltonoperators findet sich bei TOKUNAGA und MATSUBARA (1966). Ihr Ergebnis lautet:

$$H_p = -2 \Omega_T \sum_i X_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} Z_i Z_j$$

wobei  $\Omega_T$  die Tunnelfrequenz,  $J_{ij}$  die Dipol-Dipol-Wechselwirkungs-

energie bedeuten.  $Z_i$  beschreibt die Position des Protons in der Brücke  $i$ , und  $X_i$  veranlaßt das Proton zu einem Positionswechsel von rechts nach links oder umgekehrt. Dieser Hamiltonoperator der Protonen ist dem des Ising Modells nahe verwandt.

Die interessierende Gitterschwingung muß die Eigenschaft haben, daß ihre Schwingungsrichtung in Richtung der ferroelektrischen Achse liegt und die daran beteiligten Atome Ionencharakter haben. Für  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  wird diese optische Schwingung von der  $[\text{K} - \text{PO}_4]$  Ionengruppe ausgeführt. Ihre Frequenz sei  $\Omega_q$ . Die Begründung zu dieser Annahme wird aus der Verschiebung dieser Ionen abgeleitet, die bei der Phasenumwandlung auftritt, und die für das entstehende Dipolmoment verantwortlich ist (siehe JONA und SHIRANE). In generalisierten Koordinaten erhält man

$$H_L = \frac{1}{2} \sum_q (P_q P_{-q} + \Omega_q^2 Q_q Q_{-q})$$

Der Wechselwirkungsterm  $H_{PL}$  wird für rein elektrostatische Coulomb-Kräfte aufgestellt. Er ergibt sich zu

$$H_{PL} = - \sum_q F_q \cdot Q_q \cdot Z_{-q}$$

$F_q$  stellt eine Kopplungskonstante dar, die für die optische Schwingung für  $q \rightarrow 0$  einen endlichen Wert annimmt.

Das Ergebnis der Rechnungen im Rahmen einer linearen Theorie lautet für die Frequenz  $\omega$  des ferroelektrischen Schwingungszustandes:

$$\omega^2 = \frac{1}{2} \left\{ (\omega_p^2(\vec{k}) + \Omega_k^2) - \sqrt{(\omega_p^2(\vec{k}) - \Omega_k^2)^2 + \frac{16NF_k^2 \Omega_k^2 \langle S^z \rangle}{W}} \right\}$$

In dieser Formel bedeuten

$$\omega_p(\vec{k}) = 2 \Omega_T \left\{ 1 - \frac{J_k}{2 \Omega_T} \langle S^z \rangle \right\}^{1/2}$$

Frequenz der kollektiven Tunnelbewegung

$$W = \left\{ (2 \Omega_T)^2 + (J \langle Z \rangle)^2 \right\}^{1/2}$$

Molekularfeld

$\langle S^z \rangle$  = thermischer Mittelwert des Ising Spins

Die Frequenz  $\omega$  zeigt Curie-Verhalten, d.h.  $\omega^2 \cong B(T - T_c)$

Die Phasenbeziehung dieser „mode“ ist in Fig. 8 wiedergegeben

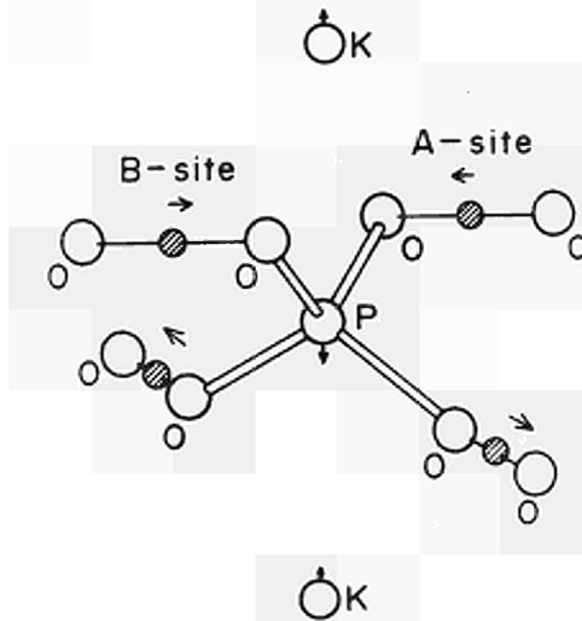


Fig. 8 Der ferroelektrische Schwingungszustand nach KOBAYASHI  
Einer der wesentlichen Vorzüge dieser Theorie ist es, daß sie die Variation der Curietemperatur der ganzen isomorphen Gruppe verständlich macht, da sowohl die Tunnelfrequenz, als auch die Frequenz der Gitterschwingung, bei der z.B. die Masse des K-Atoms durch Rb oder Cs ersetzt werden kann, in die Betrachtung eingeht.  
Als Kritik an dieser Theorie läßt sich anführen:

- 1.) Der Proton-Hamiltonoperator ist zu stark vereinfacht. Es werden nur zwei miteinander in Wechselwirkung stehende Protonen behandelt, das Problem ist aber in Wirklichkeit mindestens ein Vierteilchen-Problem. Außerdem ist neben dem Tunnelprozeß noch ein anderer rechts-links-Übergang denkbar: der thermisch-aktivierte Übergang.
- 2.) Die Theorie ist linear, d.h. Dämpfungseffekte, die eine große Rolle spielen, werden nicht berücksichtigt. In diesem Zusammenhang sei noch einmal auf die im Abschnitt Wärmeleitung erwähnte Erweiterung der Theorie durch INOUE (1968) hingewiesen.

Auf eine weitere Entwicklung der Theorie des Phasenübergangs in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  sei noch aufmerksam gemacht. Während die Betrachtungen nach Art von Kobayashi stets Näherungen enthalten, gelang es einer Reihe von Mathematikern (LIEB, WU, SUTHERLAND, YOUNG und NAGLE) das klassische zweidimensionale Slater-Modell exakt zu lösen. Ihre Ergebnisse weichen zum Teil von denen Slaters ab. Obwohl diese Lösung in sich konsistent ist, ist ihr physikalischer Wert nicht entsprechend, da das Slater-Modell für sich ja schon eine Näherung darstellt.

#### IV. DISKUSSION

Sowohl die zentrale Bedeutung der Wasserstoffbrücke in der Biochemie, als auch das komplexe Problem des Phasenübergangs rechtfertigen die intensiven Untersuchungen, die an  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  durchgeführt werden.

Diese Substanz ist besonders geeignet, da sie eine relativ einfache Kristallstruktur aufweist, jedoch durch die Vielzahl der isomorphen Verbindungen eine große Zahl von Variationsmöglichkeiten der molekularen Parameter bietet. Es wäre daher denkbar, daß die  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Gruppe eines Tages als Testfall für "molecular orbital" Rechnungen der Wasserstoffbindung verwendet wird. Die augenblickliche Situation ist jedoch noch weit davon entfernt: es beginnen sich erst die Grundzüge eines dynamischen Modells abzuzeichnen, welches die Bewegungen der Atomkerne näherungsweise beschreibt.

Versucht man, anhand der in dieser Arbeit aufgeführten Ergebnisse, ein mikroskopisches Bild vom Phasenübergang aufzustellen, so hat man 3 wesentliche Punkte in Betracht zu ziehen:

- 1) Die Frequenz einer Ionenschwingung mit Polarisationsvektor in z-Richtung zeigt die Temperaturabhängigkeit  $\omega^2 \sim (T - T_c)$
- 2) Eine Protonenbewegung in Richtung der Wasserstoffbrücken verschwindet am Curiepunkt.

3) Beide Bewegungen passen in den Rahmen einer dynamischen Theorie, in der die Protonenbewegung über Coulombkräfte an eine optische Gitterschwingung gekoppelt ist.

Allerdings ist unser Verständnis vorerst nur qualitativ. Der wesentliche Grund dafür liegt darin, daß sowohl Theorie, als auch zum Teil die entsprechenden spektroskopischen Daten nur eine Aussage über harmonische Bewegungen erlauben. Da jedoch Dämpfungseffekte eine wesentliche Rolle beim Phasenübergang in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  spielen, müssen weitere Anstrengungen unternommen werden, um anharmonische Größen in ein vollkommenes dynamisches Modell einzubeziehen.



V. LITERATURVERZEICHNIS

Die Jahreszahlen beziehen sich auf das Datum der Herausgabe der entsprechenden Zeitschrift

Monographien

J.C. BURFOOT, Ferroelectrics, D. Van Nostrand Company Ltd, London (1967)

E. FATUZZO and W.J. MERZ, Ferroelectricity, Editor E.P. Wohlfarth, North-Holland Publishing Company, Amstersam (1967)

F. JONA and G. SHIRANE, Ferroelectric Crystals, Pergamon Press (1962), Oxford, London, New York, Paris

W. KÄNZIG, Ferroelectrics and Antiferroelectrics, Academic Press New York, London (1957)

H.J. MARTIN, Die Ferroelektrika, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.G. Leipzig (1964)

HELEN MEGAW, Ferroelectricity in Crystals, Methuen and Co. Ltd. London (1957)

Ferroelectricity, Editor E.F. Weller, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York (1967)

W.C. HAMILTON and J.A. IBERS, Hydrogen Bonding in Solids, W.A. Benjamin, Inc. New York (1968)

Experimentelle Arbeiten

I.M. AREF'EV and P.A. BAZHULIN, Sov. Phys. Solid State 7, 326, (1965)

I.M. AREF'EV, P.A. BAZHULIN and T.V. MIKHAL'TSEVA, Sov. Phys. Solid State 7, 1948 (1966)

I.M. AREF'EV, P.A. BAZHULIN, I.V. GAVRILOVA, I.S. ZHELUDEV, Soviet Phys. Solid State 8, 222 (1966)

J. AZONLAY, Y. GRINBERG, I. PELAHA, E. WIENER, J. Phys. Chem. Solids 29, 843, (1968)

A.S. BARKER, jr. and M. TINKHAM, Journ. Chem. Phys. 38, 2257 (1963)

J.L. BJORKSTAM, E.A. UEHLING, Phys. Rev. 114, 961 (1959)

J.L. BJORKSTAM, Phys. Rev. 153, 599 (1967)

R. BLINC, P. CEVC, M. SCHARA, Phys. Rev. 159, 411 (1967)

R. BLINC, V. DIMIC, J. PETKOVSEK, E. PIRKMAJER, Phys. Letters 26 A, 8 (1967)

W.J.L. BUYERS, R.A. COWLEY, G. L. PAWL, W. COCHRAN, I.A.E.A. Symp. on Neutron Inelastic Scattering, Copenhagen 1968, unpublished.

T. CHIBA, Journ. Chem. Phys. 41, 1352 (1964)

G. CINADER, D. ZAMIR, I. PELAHA, Solid State Comm. 6, 435 (1968)

- W.R. COOK, jr, Journ. appl. Phys. 38, 1637 (1967)
- P.P. CRAIG, Phys. Letters 20, 140 (1966)
- J. GRINBERG, S. LEVIN, I. PELAH, E. WIENER, Solid State Commun, 5, 863 (1967)
- J. GRINDLAY, Phys. Rev. 139, A 1603 (1965)
- L.B. HARRIS and G.J. VELLA, J. Applied Phys. 37, 4294 (1966)
- S. HAUSSÜHL, Z. Kristallogr. 120, 401 (1964)
- E. HEGENBARTH, S. ULLWER, Cryogenics 7, 306 (1967)
- R.M. HILL and S.K. ICHIKI, Phys. Rev. 130, 150 (1963)
- R.M. HILL and S.K. ICHIKI, Phys. Rev. 132, 1603 (1963)
- R.M. HILL and S.K. ICHIKI, Phys. Rev. 135, A 1640 (1964)
- R.M. HILL and S.K. ICHIKI, Journ. Chem. Phys. 48, 838 (1968)
- Y. IMRY, I. PELAH and E. WIENER, Journ. Chem. Phys. 43, 2332 (1965)
- Y. IMRY, I. PELAH, E. WIENER and H. ZAFRIR, Solid State Comm. 5, 41 (1967)
- I.P. KAMINOW and G.O. HARDING, Phys. Rev. 129, 1562 (1963)
- I.P. KAMINOW, Phys. Rev. 138, A 1539 (1965)
- I.P. KAMINOW, R.C.C. LEITE, S.P.S. PORTO, J. Phys. Chem. Solids 26, 2085 (1965)
- I.P. KAMINOW and T.C. DAMEN, Phys. Rev. Lett. 20, 1105 (1968)
- K. KREBS, I. PELAH, Report EUR 1643 e (1964)
- M. KUNITOMO, T. TERAV, Y. TSUTSUMI, T. HASHI, J. Phys. Soc. Japan 22, 945 (1967), J. Phys. Soc. Japan 24, 429 (1968)
- T. and Z. LUDUPOV, Sov. Phys. Crystallography 11, 416 (1966)
- D.H. MARTIN and C.D. STONE, Phys. Letters 5, 26 (1963)
- R. J. MAYER and J.L. BJORKSTAM, J. Phys. Chem. Solids 23, 619 (1962)
- M. OKEEFFE and C.T. PERRINO, J. Phys. Chem. Solids 28, 211, (1967), J. Phys. Chem. Solids 28, 1086 (1967)
- I. PELAH, E. WIENER and J. IMRY, Inelastic Scattering of Neutrons, I.A.E.A. Symp. Bombay 1964 II, 325
- W. REESE and L.F. MAY, Phys. Rev. 162, 510 (1967), Phys. Rev. 167, 504 (1968)
- L. SALEM, Journ. Chem. Phys. 38, 1227 (1963)
- G.A. SAMARA, Phys. Letters 25 A, 664 (1967)
- C. SCHENK, E. WIENER, N. WECKERMANN and W. KLEY, Phys. Rev. 172, 576 (1968)
- C. SCHENK, B. WECKERMANN, Phy. Letters 27 A, 582
- C. SCHENK, B. WECKERMANN, to be published in Acta Cryst.
- V.H. SCHMIDT, Bull. Am. Phys. Soc. 7, 440, (1962)
- V.H. SCHMIDT, E.A. UEHLING, Phys. Rev. 126, 447 (1962)
- L.A. SHUVALOV and A.V. MNATSAKANYAN, Sov. Phys. Crystallography 11, 210 (1966)

- D. SIPPEL and F. EICHHORN, Acta Cryst. A 24, 237 (1968)
- D.B. SIRDESHMUKH and V.T. DESHPANDE, Acta Cryst. 22, 438 (1967)
- T.R. SLIKER and S.R. BURLAGE, J. Appl. Physics 34, 1837 (1963)
- A.I. STEKHANOV and E.A. POPOVA, Sov. Phys. Solid State 7, 2849 (1966)
- B.A. STRUKOV, M. AMIN and V.A. KOPCHIK, Phys. Stat. Sol. 27, 741 (1968)
- Y. SUEMUNE, J. of the Phys. Soc. of Japan 22, 735 (1967)
- D.T. TEANEY, Solid State Comm. 5, 207 (1967)
- H. UMEBAYASHI, B.C. FRAZER, G. SHIRANE and W.B. DANIELS  
Sol. State Com. 5, 591 (1967)
- J.P. VAN DER ZIEL and N. BLOEMBERGEN, Phys. Rev. 135, A 1662 (1964)
- G. VERDAN, Euratom Report EUR 2779 e (1966)
- Y. WAKUTA, Jour. Phys. Soc. of Japan 18, 672 (1963)
- E. WIENER, S. LEVIN and I. PELAHA, Report IA-1135 of Israel Atomic Energy Commission

#### Theoretische Arbeiten

Die mit \* versehenen Arbeiten sind nicht im Text erwähnt. Einige von ihnen sind als Vorstufen zu der in Teil 3 angegebenen KOBAYASHI-Theorie anzusehen.

- \* K. AIZU, Phys. Rev. 154, 481 (1967)
- P.W. ANDERSON, Proceedings of the All Union Conference on the Physics of Dielectrics (Akademy of Sciences, USSR Moscow 1958), 290 (1958)
- \*R. BLINC and M. RIBARIC, Phys. Rev. 130, 1816, (1963)
- \*R. BLINC and S. SVETINA, Phys. Letters 15, 119 (1965)
- \*R. BLINC and S. SVETINA, Phys. Rev. 147, 423, Phys. Rev. 147, 430 (1966)
- R. BLINC and D. HADZI, Nature 212, 1307 (1966)
- R. BLINC and B. ŽEKŠ, Physics Letters 26 A, 468 (1968)
- \*R. BROUT, K.A. MÜLLER and H. THOMAS, Solid State Comm. 4, 507 (1966)
- T. CHIBA, J. Chem. Phys. 41, 1352 (1964)
- G. CINADER, D. ZAMIR and I. PELAHA, Solid State Comm. 6, 435 (1968)
- W. COCHRAN, Advances in Physics 9, 387 (1960)
- W. COCHRAN, Advances in Physics 10, 401 (1961)
- \*P.G. DE GENNES, Solid State Comm. 1, 132 (1963)
- Y. IMRY, I. PELAHA and E. WIENER, J. Chem. Phys. 43, 2332 (1965)
- M. INOUE, Physics Letters 27 A, 242 (1968)
- K. KOBAYASHI, Physics Letters 26 A, 55 (1967)

- K. KOBAYASHI, J. Phys. Soc. Japan 24, 497 (1968)  
E.H. LIEB, Phys. Rev. Letters 19, 108 (1967)  
I.F. NAGLE, J. Math. Phys. 7, 1492 (1966)  
\*L. NOVAKOVIC, J. Phys. Chem. Solids 27, 1469 (1966)  
L. NOVAKOVIC, J. Phys. Chem. Solids 29, 963 (1968)  
L. SALEM, J. Chem. Phys. 38, 1227 (1963)  
V.H. SCHMIDT, Phys. Rev. 164, 749 (1967)  
M.S. SHUR, Sov. Phys. Solid State 8, 43 (1966)  
M.S. SHUR, Sov. Phys. Crystallography 11, 394 (1966)  
M.S. SHUR, Sov. Phys. Solid State 8, 2007 (1967)  
H.B. SILSBEE, E.A. UEHLING and V.H. SCHMIDT, Phys. Rev. 133,  
A 165 (1964)  
\*B.D. SILVERMAN, Phys. Rev. Letters 20, 443  
S.S. STAMENKOVICH, FIZIKA TVERDOGO TELA (Sov. Phys. Solid State)  
10, 861 (1968)  
H. STILLER, Ber. Bunsengesellschaft, Phys. Chem. 72, 94 (1968)  
B. SUTHERLAND, Phys. Rev. Letters 19, 103 (1967)  
B. SUTHERLAND, C.N. YANG, C.P. YANG, Phys. Rev. Letters 19, 588  
(1967)  
M. TOKUNAGA and T. MATSUBARA, Prog. Theor. Phys. 35, 581 (1966)  
M. TOKUNAGA, Prog. Theor. Phys. 36, 857  
\*J. VILLAIN and S. STAMENKOVIC, Phys. Stat. Sol. 15, 585 (1966)  
F.Y.WU, Phys. Rev. Letters 18, 605 (1967)  
C.P. YANG, Phys. Rev. Letters 19, 586 (1967)  
post scriptum  
R. ITOH, Proton Transfer in Hydrogen Bond, Jour. Phys. Soc.  
Japan 22, 698, (1967)  
Y. MARECHAL and A. WITKOWSKI, Infrared Spectra of H-Bonded  
Systems, Jour. Chem. Phys. 48, 3697 (1968)

Transactions of the 5. All Union Conference on Ferroelectricity  
and Physics of Inorganic Dielectrics. Dnepropetrovsk 25.8. - 1.9. 1966  
Englisch-Übersetzung in Bull. Acad. Sci USSR Phys. Ser. Vol. 31  
(1967), No. 7-11

E.M.BRODY, H.Z. CUMMINS, Brillouin Scattering Study of the  
Ferroelectric Transition in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , Phys. Rev. Letters 21,  
1263 (1968)

Herrn Privat-Dozenten Dr. W. Kley verdanke ich die Anregung zu dieser Arbeit. Seine tatkräftige Förderung war mir eine wertvolle Hilfe. Herrn Professor Dr. Maier-Leibnitz danke ich für die wohlwollende Unterstützung und für die Vermittlung der Experimentiermöglichkeit im Euratom-Forschungszentrum in Ispra.

Meinen Kollegen in der Gruppe für experimentelle Neutronenphysik, insbesondere Herrn Dr. Meister und Herrn Weckermann, möchte ich für die zahlreichen Diskussionen und Ratschläge danken.

Ein Teil der Arbeit wurde durch eine Studienbeihilfe des Bundesministeriums für wissenschaftliche Forschung gefördert.



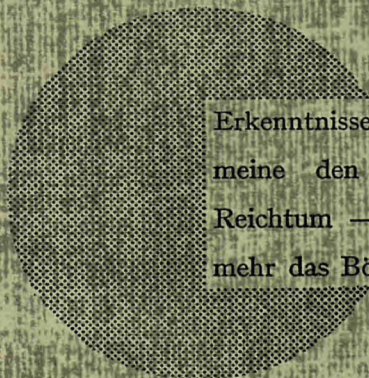
**AN UNSERE LESER**

Alle Euratom-Berichte werden nach Erscheinen in der von der Zentralstelle für Information und Dokumentation (CID) herausgegebenen Monatszeitschrift **EURATOM INFORMATION** angezeigt. Abonnements (1 Jahr : DM 60) und Probehefte sind erhältlich bei :

**Handelsblatt GmbH**  
**"Euratom Information"**  
**Postfach 1102**  
**D-4 Düsseldorf (Deutschland)**

oder

**Centrale de vente des publications**  
**des Communautés européennes**  
**37, rue Glesener**  
**Luxembourg**



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

## VERTRIEBSSTELLEN

Alle Euratom-Berichte sind bei folgenden Stellen zu den auf der ersten Rückseite des Umschlags angegebenen Preisen erhältlich (bei schriftlicher Bestellung bitte die EUR-Nummer und den Titel, die beide auf der ersten Umschlagsseite jedes Bericht stehen, deutlich angeben).

### CENTRALE DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

37, rue Glesener, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

#### BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE  
40-42, rue de Louvain - Bruxelles  
BELGISCH STAATSBAD  
Leuvenseweg 40-42 - Brussel

#### LUXEMBOURG

CENTRALE DE VENTE  
DES PUBLICATIONS DES  
COMMUNAUTES EUROPEENNES  
37, rue Glesener - Luxembourg

#### DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER  
Postfach - Köln 1

#### NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ  
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

#### FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE  
DES PUBLICATIONS DES  
COMMUNAUTES EUROPEENNES  
26, rue Desaix - Paris 15<sup>e</sup>

#### ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO  
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

#### UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE  
P. O. Box 569 - London S.E.1

EURATOM — C.I.D.  
29, rue Aldringer  
L u x e m b o u r g

CDNA04270DEC