Schwerpunktprogramm ‚Pseudosymmetrische Kristalle' Geschäftszeichen Si 358/1-2 Kennwort: ‚Modellsysteme'

Michel Pleimling[†], Boris Neubert[*], Rolf Siems[*]

[*]Theoretische Physik, Universität des Saarlandes, Pf. 151150, D-66041 Saarbrücken
[†]Institut für Theoretische Physik, Technische Hochschule, D-52056 Aachen
20. November 1997

1. Einleitung

Eine interessante Klasse von Materialien zeigt als charakteristisches Merkmal Phasendiagramme mit mehreren, in manchen Fällen sehr vielen kommensurabel und inkommensurabel modulierten Phasen. Gegenwärtig gibt es eine große Menge experimenteller Daten zu einer Vielzahl solcher Materialien, und verschiedene Typen von Modellen wurden zu einer theoretischen Beschreibung herangezogen. Eine Beurteilung ihrer Vorteile und Nachteile hängt von dreierlei Dingen ab: erstens von den zu erklärenden Eigenschaften der realen Systeme, zweitens von der physikalischen Rechtfertigung der allgemeinen Form des Modells und der speziellen Wahl der Parameter, und drittens vom Maß der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Beim derzeitigen Forschungsstand war es angebracht, eine breite Klasse von Modellen nach dem gleichen Schema zu untersuchen, dabei ihre Verbindung mit der atomistischen oder gittertheoretischen Basis zu diskutieren und eine methodische und hierarchische Klassifizierung zu finden, in die die Modelle eingepaßt werden können. Ein wichtiges Ziel der Untersuchungen war die Verbindung von Theorie und Experiment, also der Vergleich von Vorhersagen der Modelle zu Eigenschaften von Phasendiagrammen, Werten physikalischer Größen usw. untereinander und mit experimentellen Daten.

In diesem Abschlußbericht werden die Ergebnisse aus dem Zeitraum von 1994 bis 1997 zusammenfassend dargestellt. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf den Resultaten, die in der letzten Förderperiode erzielt wurden. Der Bericht gliedert sich wie folgt: in Abschnitt 2 wird ein von uns entwickeltes allgemeines Verfahren zur Ableitung symmetriekonformer mikroskopischer Modell-Hamiltonoperatoren vorgestellt. Eine Vereinfachung kann in manchen Fällen erzielt werden, wenn die kontinuierlichen Modellvariablen auf zweiwertige Pseudospinvariablen abgebildet werden. Man erhält so eine Hierarchie von symmetriebasierten Pseudospinmodellen, die in Abschnitt 3 beschrieben wird. Ihre Eigenschaften wurden von uns eingehend untersucht (Abschnitt 4). Besonders detailliert wurden das Axial Next Nearest Neighbor Ising (ANNNI)-Modell und das Double Ising Spin (DIS)-Modell betrachtet. Die in Abschnitt 5 beschriebene exemplarische Anwendung dieser beiden Modelle auf die besonders interessante und gut untersuchte Substanz BCCD (Betainkalziumchloriddihydrat) hat sich als besonders erfolgreich erwiesen. Der Bericht endet mit einigen abschließenden Bemerkungen.

2. Herleitung symmetriekonformer Modell-Hamiltonoperatoren

2.1. Das Konzept symmetrieangepaßter lokaler Moden. Der allgemeine gittertheoretische Hamiltonoperator hängt von allen Koordinaten und Impulsen ab; diese große Zahl soll verringert werden, um eine geeignete Formulierung zur Beschreibung modulierter Strukturen und ihrer Phasenübergänge zu erhalten. Der Zugang führt zu einer Zahl von Modell-Hamiltonoperatoren, von denen einige bereits gründlich untersucht worden sind.

Die Schlüsselidee zur Herleitung eines mikroskopischen Modell-Hamiltonoperators ist die Einführung von Variablen als generalisierte Koordinaten symmetrieangepaßter lokaler Moden (SALMn). Dies ermöglicht sowohl die Einbeziehung der Diskretheit des Gitters als auch der Symmetrie des Kristalls. Die Symmetrieeigenschaften der SALMn können entweder aus First-Principles-Rechnungen abgeleitet oder experimentellen Daten entnommen werden, d.h. aus der Beobachtung der Symmetrien der für die Phasenübergänge verantwortlichen atomaren Verschiebungen.

Der Kristall wird durch einen $3KN$-komponentigen Vektor $\underline{R} = \underline{R}_0 + \delta\underline{R}$ beschrieben, dessen Einträge die kartesischen Komponenten der Ortsvektoren der KN atomaren Bestandteile des Kristalls spezifizieren. $\underline{R}_0$ beschreibt eine temperatur- und druckabhängige Referenzstruktur, die unter allen Operationen $\mathcal{G} \in \mathfrak{G}_0$ invariant bleibt, während $\delta\underline{R}$ eine symmetriebrechende Verschiebung darstellt. Eine Raumgruppenoperation $\mathcal{G} = \{\mathrm{R}|\mathbf{t}\}$ wirkt wie folgt auf $\delta\underline{R}$: wird durch $\mathcal{G}$ das Atom ν aus Zelle $\mathbf{n}$ in das Atom μ in Zelle $\mathbf{m}$ überführt, gilt für die zugehörigen Komponenten $u_\alpha(\nu, \mathbf{n})$ und $u'_\beta(\mu, \mathbf{m})$ von $\delta\underline{R}$ und $\delta\underline{R}' = \mathcal{G}\delta\underline{R}$ die Beziehung $u'_\beta(\mu, \mathbf{m}) = \sum_{\alpha=1}^{3} \mathrm{R}_{\beta\alpha} u_\alpha(\nu, \mathbf{n})$.

$\delta\underline{R}$ verschwindet in der Normalphase und kann in den (unmodulierten und kommensurabel oder inkommensurabel modulierten) niedrigersymmetrischen Phasen als Superposition von *lokalen* Beiträgen $\delta\underline{R}_{\mathbf{n}}$ geschrieben werden, die nichtverschwindende Einträge nur für jene Atome besitzen, die Zelle $\mathbf{n}$ zugeordnet sind. $\delta\underline{R}_{\mathbf{n}}$ wird nach einem lokalen Basissatz (lokale Moden) entwickelt. Wenn die Basis die Kristallsymmetrien widerspiegelt, ist es in den meisten Fällen ausreichend, nur wenige lokale Moden zu berücksichtigen.

2.2. Die Einführung von Subzellen. Der Kristall ist aus asymmetrischen Einheiten aufgebaut, die im folgenden als *Subzellen* bezeichnet werden, und die die kleinsten Einheiten im Kristall im Hinblick auf die Symmetrie darstellen. Jeder Elementarzelle sind B solcher Subzellen zugehörig. $B = [\mathfrak{G}_0 : \mathfrak{U}]$ ist der Index der Translationsgruppe in der Raumgruppe, d.h. die Ordnung der zur Punktgruppe $\hat{\mathfrak{G}}_0$ isomorphen Faktorgruppe $\mathfrak{G}_0/\mathfrak{U}$.

Die erste Subzelle der Zelle $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ sei $\mathfrak{A}^1_{\mathbf{0}}$. Dieser Subzelle sind die K' nichtäquivalenten Teilchen zugeordnet. Sind deren (durch die untersuchte Substanz bestimmten) Positionen vorgegeben, kann der gesamte Kristall systematisch durch Anwendung von Raumgruppenoperationen $\mathcal{G} \in \mathfrak{G}_0$ wie folgt bevölkert werden: man erzeugt B der Zelle $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ zugeordnete Subzellen $\mathfrak{A}^i_{\mathbf{0}} = \mathcal{G}^i \mathfrak{A}^1_{\mathbf{0}}$ durch geeignete Raumgruppenoperationen $\mathcal{G}^i = \{\mathrm{R}^i|\mathbf{t}^i\} \in \mathfrak{G}_0$, $i = 1, \ldots, B$ und füllt das ganze Kristallgitter durch Anwendung primitiver Translationen: $\mathfrak{A}^i_{\mathbf{n}} = \{\mathrm{E}|\mathbf{n}\}\mathfrak{A}^i_{\mathbf{0}}$. Die Gruppenoperationen $\mathcal{G}^1, \ldots, \mathcal{G}^B$ sind Repräsentanten der Nebenklassenzerlegung der Raumgruppe $\mathfrak{G}_0$ nach dem Normalteiler $\mathfrak{U}$. Die Vertreter der B Nebenklassen müssen so gewählt werden, daß der Satz der Subzellen $\mathfrak{A}^i_{\mathbf{0}}$ mit $i = 1, \ldots, B$ eine zusammenhängende neue Wahl der Zelle darstellt. Die Subzellen überlappen nicht, obwohl sie gemeinsame Ecken, Kanten und Flächen besitzen, die z.B. durch Spiegelebenen oder Gleitspiegelebenen zustandekommen. Außerdem füllen sie den Kristall vollständig.

Bei Atomen außerhalb von $\mathfrak{A}^1_{\mathbf{0}}$, die zusammen mit in $\mathfrak{A}^1_{\mathbf{0}}$ befindlichen Atomen als starre Molekülgruppe angesehen werden können, ist es sinnvoll, der Subzelle $\mathfrak{A}^1_{\mathbf{0}}$ (und damit allen Subzellen) anstatt der *in* der Subzelle liegenden Atome äquivalente Teilchen zuzuordnen, die außerhalb der Subzelle liegen.

Teilchen auf gemeinsamen Flächen, Kanten oder Ecken werden entsprechend ihrer Vielfachheit mehrfach gezählt; daher ist die Zahl K von Teilchen pro Zelle im allgemeinen kleiner als BK'.

Besonders viele und interessante Materialien weisen in ihrer Hochtemperaturphase die Symmetrien der Raumgruppe $\mathfrak{G}_0 = Pnma$ auf ($\mathfrak{A}^1_{\mathbf{0}} = [0; \frac{1}{2}] \times [0; \frac{1}{4}] \times [0; 1]$, $B = 8$). Zur

Untersuchung von Modulationen entlang der **c**-Richtung wählt man Subzellenerzeugende

$$\begin{aligned}(1)\qquad &\mathcal{G}^1=\{\mathrm{E}|000\},\quad \mathcal{G}^2=\{\sigma_y|0\tfrac{1}{2}0\},\ \mathcal{G}^3=\{\mathrm{C}_2^y|1\tfrac{1}{2}1\},\qquad \mathcal{G}^4=\{\mathrm{I}|111\}\\ &\mathcal{G}^5=\{\mathrm{C}_2^z|\tfrac{1}{2}1\tfrac{1}{2}\},\mathcal{G}^6=\{\sigma_x|\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\},\mathcal{G}^7=\{\mathrm{C}_2^x|-\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\tfrac{3}{2}\},\mathcal{G}^8=\{\sigma_z|-\tfrac{1}{2}0\tfrac{3}{2}\}.\end{aligned}$$

2.3. Die Definition einer lokalen Basis von Verschiebungen. Es ist nützlich, die Auslenkungen der Atome aus ihren mittleren Lagen in der Hochtemperaturphase nach lokalen Moden zu entwickeln, die die Kristallsymmetrie widerspiegeln. Diese werden mit Hilfe der Subzellen in zwei Schritten konstruiert.

Jedes Auslenkungsmuster der K' Atome, die man der Subzelle $\mathfrak{A}^i_{\mathbf{n}}$ zurechnet, kann nach einer Basis von $3K'$ Subzellmoden $\underline{V}^{i\kappa}_{\mathbf{n}}$, $\kappa=1,\ldots,3K'$ entwickelt werden. Diese sollen die Bedingung $\underline{V}^{i'\kappa}_{\mathbf{n}'}=\mathcal{G}\underline{V}^{i\kappa}_{\mathbf{n}}$ erfüllen, wobei $\mathcal{G}\in\mathfrak{G}_0$ diejenige Gruppenoperation ist, die die Subzelle $\mathfrak{A}^i_{\mathbf{n}}$ in die Subzelle $\mathfrak{A}^{i'}_{\mathbf{n}'}$ überführt. Damit sind die Subzellmoden in jeder Subzelle vollständig durch die (beliebige) Wahl der Moden in der asymmetrischen Einheit $\mathfrak{A}^1_{\mathbf{0}}$ bestimmt. Sie stellen $3KN$-komponentige Konfigurationsvektoren dar, bei denen die Einträge der nicht der jeweiligen Subzelle zugerechneten Atome null sind.

Ein vollständiger – für $K'B>K$ mehr als vollständiger (siehe unten) – Satz von $3K'BN$ lokalen Moden kann als Linearkombination

$$\underline{W}^{I\kappa}_{\mathbf{n}}:=\sum_{i=1}^{B}S^{Ii}\underline{V}^{i\kappa}_{\mathbf{n}}$$

der Subzellmoden mit einer $B\times B$-Transformationsmatrix $\underline{\underline{S}}$ konstruiert werden. Die Menge $\{\underline{W}^{I\kappa}_{\mathbf{n}}:\kappa=1,\ldots,3K'\}$ wird im folgenden als *‚I-ter Satz symmetrieangepaßter lokaler Moden (SALMn) für Zelle* **n**' bezeichnet.

SALMn $\underline{W}^{I\kappa}_{\mathbf{n}}$ und $\underline{W}^{I\kappa}_{\mathbf{m}}$ beschreiben *dasselbe* Auslenkungsmuster von Atomen in den jeweiligen Zellen, d.h. $\underline{W}^{I\kappa}_{\mathbf{m}}=\{\mathrm{E}|\mathbf{m}-\mathbf{n}\}\underline{W}^{I\kappa}_{\mathbf{n}}$. Alle Linearkombinationen von Verschiebungsvektoren im I-ten Satz von SALMn für Zelle **n** haben dieselben durch $\underline{\underline{S}}$ vollständig bestimmten Symmetrieeigenschaften, da eine beliebige Raumgruppenoperation abgesehen von einer primitiven Translation nur die Indizes der Subzellen vertauscht. Die Existenz von Atomen auf besonderen Lagen, d.h. auf Flächen, Kanten und Ecken der Subzellen macht die Anzahl $3K'BN$ lokaler Moden im allgemeinen höher als die Anzahl $3KN$ unabhängiger Verschiebungen. Daher haben die Koeffizienten einer Entwicklung eines allgemeinen Verschiebungsfeldes nach den SALMn Konsistenzbedingungen zu erfüllen.

Die Matrix $\underline{\underline{S}}$ soll gewählt werden, daß sie auf zwei Weisen die systematische Reduktion der zur näherungsweisen Beschreibung der strukturellen Deformation notwendigen Anzahl lokaler Moden fördert:

Symmetrie: $\underline{\underline{S}}$ soll in Einklang mit den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe $\hat{\mathfrak{G}}_0$ so gewählt werden, daß für die Konstruktion jeder Symmetriemode (Deformation $\delta\underline{R}$, die sich nach einer irreduziblen Darstellung der Gruppe $\mathfrak{G}(\mathbf{q})$ des Wellenvektors transformiert) möglichst wenige *verschiedene Sätze* von SALMn (relevante SALMn bezüglich der Symmetrie) benötigt werden.

Einheiten: Die Form von $\underline{\underline{S}}$ definiert ‚Einheiten'. Diejenigen Subzellen i der Zelle **n** werden von dem Satz von lokalen Moden $\{\underline{W}^{I\kappa}_{\mathbf{n}}:\kappa=1,\ldots,3K'\}$ erfaßt und bilden eine Einheit, für die $S^{Ii}\neq 0$ gilt. Diese Unterteilungen sollen so gewählt werden, daß die relativen Auslenkungen der Atome innerhalb einer Einheit für alle Einheiten und alle Phasen näherungsweise konstant sind und daher nur möglichst wenige SALMn *aus* den bezüglich der Symmetrie relevanten Sätzen von SALMn zur Beschreibung der strukturellen Deformation notwendig sind.

Zur Beschreibung entlang der **c**-Richtung modulierter Auslenkungsmuster in der Raumgruppe $Pnma$ unter besonderer Berücksichtigung der dabei auftretenden Pseudoperiodizität von einer halben Gitterkonstante wählt man als geeignete Transformationsmatrix

$$\underline{\underline{S}} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix}. \tag{2}$$

Lokale Moden mit $I = 1, 2, 3, 4$ beschreiben Auslenkungsmuster in den entlang der Modulationsrichtung vorderen vier Blöcken, während lokale Moden mit $I = 5, 6, 7, 8$ das Quadrupel von Subzellen erfassen, welches den hinteren Teil der Zelle bildet. Die Einheiten sind in diesem Fall Halbzellen.

2.4. Die Entwicklung der Auslenkungen nach lokalen Moden. Die Auslenkung $\delta\underline{R}$ von einer Referenzstruktur bei gegebenen Werten von Druck, Temperatur, etc. kann als Überlagerung

$$\delta\underline{R} = \sum_{\mathbf{n}} \delta\underline{R}_{\mathbf{n}} \tag{3}$$

lokaler Beiträge $\delta\underline{R}_{\mathbf{n}}$ geschrieben werden, die die Verschiebungen von (nicht notwendig allen) Atomen der Zelle **n** beschreiben. $\delta\underline{R}_{\mathbf{n}}$ wird nach den SALMn entwickelt. Die vollständige Entwicklung der strukturellen Deformation des Kristalls

$$\delta\underline{R} = \sum_{\mathbf{n}} \delta\underline{R}_{\mathbf{n}} = \sum_{\mathbf{n}}\sum_{I=1}^{B} \delta\underline{R}^{I}_{\mathbf{n}} = \sum_{\mathbf{n}}\sum_{I=1}^{B}\sum_{\kappa=1}^{3K'} a^{I\kappa}_{\mathbf{n}} \underline{W}^{I\kappa}_{\mathbf{n}}. \tag{4}$$

stellt eine Zerlegung nach lokalen Moden $\delta\underline{R}^{I}_{\mathbf{n}} := \sum_{\kappa=1}^{3K'} a^{I\kappa}_{\mathbf{n}} \underline{W}^{I\kappa}_{\mathbf{n}}$ mit bestimmten Transformationseigenschaften dar.

Bei Änderung der externen Kontrollparameter wird $\delta\underline{R}_{\mathbf{n}}$ näherungsweise einem (mehrdimensionalen) ‚Tal' niedrigen lokalen Potentials im hochdimensionalen Konfigurationsraum folgen: dies entspricht den für die Phasenübergänge relevanten Moden. Das Tal steigt in Richtung der irrelevanten lokalen Moden relativ steil an; seine ‚Sohle' ist das Minimum bezüglich der irrelevanten lokalen Moden. Im einfachsten und häufigen Fall ist dieses Tal nicht allzu flach und der Beitrag $\delta\underline{R}^{I}_{\mathbf{n}}$ vom I-ten Satz von SALMn wird auf einer Kurve (Dimension $d_a = 1$) liegen. In einem allgemeineren Fall liegt $\delta\underline{R}^{I}_{\mathbf{n}}$ auf einer $d_a \leqslant 3K'$-dimensionalen gekrümmten Fläche $\mathfrak{F}$. Diese Verallgemeinerung berücksichtigt Abweichungen für verschiedene (kleine) äußere Felder und gestattet die Behandlung zusätzlicher Fluktuationen um die Talsohle, die durch die zusätzlichen $d_a - 1$ SALMn beschrieben werden.

Die spezielle symmetriebrechende mit den Phasenübergängen verbundene Auslenkung eines jeden Atoms in der asymmetrischen Einheit $\mathfrak{A}^1_{\mathbf{0}}$ ist nicht durch die Raumgruppensymmetrie bestimmt. Sie wird im allgemeinen sogar *verschieden* sein für Materialien, die *dieselben* Symmetrien in der Normalphase und den modulierten Phasen aufweisen (z.B. A_2BX_4-Verbindungen). Man führt neue lokale Sätze krummliniger Koordinaten für jeden Satz von SALMn vermöge einer Koordinatentransformation $a^{I\kappa}_{\mathbf{n}} = f^{I\kappa}(Q^{I1}_{\mathbf{n}}, \ldots, Q^{I,3K'}_{\mathbf{n}})$, $\kappa = 1, \ldots, 3K'$, derart ein, daß $\mathfrak{F}$ durch die ersten d_a Koordinaten parametrisiert wird. Da die atomaren Verschiebungen i.a. klein sind, genügt für eine gute Näherung ein linearer

Zusammenhang[1]. Der Beitrag

$$\delta\underline{R}^I_{\mathbf{n}}(Q^{I1}_{\mathbf{n}},\dots,Q^{I,3K'}_{\mathbf{n}}) = \sum_{\kappa=1}^{3K'} f^{I\kappa}(Q^{I1}_{\mathbf{n}},\dots,Q^{I,3K'}_{\mathbf{n}})\underline{W}^{I\kappa}_{\mathbf{n}}$$

zur symmetriebrechenden Verschiebung in Zelle $\mathbf{n}$ [vgl. Gleichung (4)] tritt auf, wenn die d_a Größen $Q^{I1}_{\mathbf{n}},\dots,Q^{Id_a}_{\mathbf{n}}$ von null auf einen nichtverschwindenden Wert anwachsen, während alle anderen generalisierten Variablen bei ihrem thermischen Mittelwert von null verbleiben.

Die Entwicklung (4) schreibt sich mit den generalisierten Koordinaten

$$\delta\underline{R} = \sum_{\mathbf{n}}\sum_{I,\kappa} f^{I\kappa}(Q^{I1}_{\mathbf{n}},\dots,Q^{I,3K'}_{\mathbf{n}})\underline{W}^{I\kappa}_{\mathbf{n}}. \tag{5}$$

Bei der Wahl der Koordinatentransformationen $f^{I\kappa}$ hat man Freiheiten in der Skalierung der Größen $Q^{I\kappa}_{\mathbf{n}}$ und der Wahl des Nullpunkts. Während letzterer so gewählt werden soll, daß mit $Q^{I\kappa}_{\mathbf{n}} = 0$ auch das zugehörige Verschiebungsfeld verschwindet, kann die Freiheit in der Skalierung dazu genutzt werden, $+Q^{I\kappa}_{\mathbf{n}}$ und $-Q^{I\kappa}_{\mathbf{n}}$ Auslenkungsmuster zuzuordnen, die durch Vorzeichenwechsel ineinander übergehen. Auf diese Weise ist es möglich, die Wirkung der Gruppenoperationen $\mathcal{G}$ von den SALMn auf die generalisierten Koordinaten zu übertragen. Die Anwendung von $\mathcal{G}$ auf die Struktur $\delta\underline{R}$ aus Gleichung (5) erzeugt ein Auslenkungsmuster $\mathcal{G}\delta\underline{R}$, das in derselben Form mit anderen Werten der Variablen $Q^{I\kappa}_{\mathbf{n}}$ beschrieben wird.

Einerseits bestimmen die Raumgruppensymmetrien und die Modulationsrichtung die Subzellenerzeugenden $\mathcal{G}^1,\dots,\mathcal{G}^B$ und die Matrix $\underline{\underline{S}}$ sollte daher für eine ganze Klasse von Substanzen dieselbe sein. Andererseits werden die Verschiebungen von Atomen in der asymmetrischen Einheit und damit die Koordinatentransformationen $f^{I\kappa}$ durch das lokale Potential bestimmt und sind somit spezifisch für das untersuchte Material. Das erlaubt eine Trennung von Eigenschaften, die spezifisch für eine bestimmte Substanzklasse sind, von Eigenschaften, die spezifisch für die konkrete betrachtete Verbindung sind.

Die Symmetrieanpassung stellt eine zweiseitige Beziehung zwischen den B Sätzen von SALMn und den irreduziblen Darstellungen der Gruppe $\mathfrak{G}(\mathbf{q})$ des Wellenvektors her: 1) in der Superposition (4) erfordert eine sich nach einer vorgegebenen irreduziblen Darstellung transformierende Symmetriemode $\delta\underline{R}$ die Berücksichtigung einiger weniger verschiedener Sätze von SALMn (z.B. $I = 1,\dots,d_s$) und den Ausschluß der anderen. 2) Die berücksichtigten Sätze können andererseits mit verschiedenen räumlichen Variationen der jeweiligen relevanten lokalen Variablen $\{Q^{I1}_{\mathbf{n}},\dots\}$ zu Verschiebungen führen, die sich wie verschiedene (aber i.a. nicht wie alle) irreduziblen Darstellungen transformieren. Insbesondere kann die Menge von SALMn, die der totalsymmetrischen Darstellung von $\hat{\mathfrak{G}}_0$ entsprechen, relevant sein, weil sie zu einer strukturellen Modulation beitragen kann, die sich nicht wie die totalsymmetrischen Darstellung von $\mathfrak{G}_0$ transformiert.

Im einfachsten Fall eines relevanten Satzes von SALMn ($d_s = 1$) und einem Freiheitsgrad in der asymmetrischen Einheit ($d_a = 1$) vereinfacht sich die Entwicklung (3) zu

$$\delta\underline{R} = \sum_{\mathbf{n}} \delta\underline{R}^1_{\mathbf{n}}(Q^{11}_{\mathbf{n}},0,\dots,0)$$

und das $3KN$-dimensionale gittertheoretische Problem ist auf ein System mit einer generalisierten lokalen Variablen $Q^{11}_{\mathbf{n}}$ pro Zelle reduziert.

2.5. Kristallpotential und effektiver Hamiltonoperator. Das Kristallpotential wird nach den generalisierten lokalen Variablen $Q^{I\kappa}_{\mathbf{n}}$ um ihre mittleren Gleichgewichtswerte von null in der Hochtemperaturphase entwickelt. Diejenigen Terme, die nur die zu einer

[1] $\mathfrak{F}$ wird durch die Tangentialebene im Ursprung approximiert.

vorgegebenen *Einheit* gehörigen Variablen enthalten, bilden das lokale Potential Φ^{loc} dieser Einheit. Der besseren Verständlichkeit wegen wird im folgenden so getan, als seien Einheiten und Zellen identisch, was die Schreibweise erheblich vereinfacht. Der *allgemeine* Hamiltonoperator des Problems hat die Form

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{n}} \left[\sum_{I,\kappa} \frac{\left(P_{\mathbf{n}}^{I\kappa}\right)^2}{2M^{I\kappa}} + \Phi^{\mathrm{loc}}(Q_{\mathbf{n}}^{11}, \ldots, Q_{\mathbf{n}}^{B,3K'}) \right] + \Phi^{\mathrm{int}}(\ldots, Q_{\mathbf{n}}^{I\kappa}, \ldots, Q_{\mathbf{m}}^{J\lambda}, \ldots),$$

wobei $P_{\mathbf{n}}^{I\kappa}$ der zu $Q_{\mathbf{n}}^{I\kappa}$ konjugierte Impuls und $M^{I\kappa}$ die mit $Q_{\mathbf{n}}^{I\kappa}$ verbundene effektive Masse ist. Die nicht zur strukturellen Modulation beitragenden irrelevanten Modellvariablen sind im thermischen Mittel null. Die explizite Abhängigkeit des Hamiltonoperators wird durch eine thermische Mittelung mit den Methoden der statistischen Mechanik eliminiert (Unterabschnitt 2.7). Der resultierende effektive Hamiltonoperator behält die volle Symmetrie des ursprünglichen Systems.

Gewöhnlich spielen anharmonische Beiträge zum lokalen Potential eine grundlegende Rolle in Materialien, die strukturelle Phasenübergänge aufweisen, und die Existenz von mehr oder weniger ausgeprägten äquivalenten Minima bestimmt, ob das System mehr vom Ordnungs-Unordnungs-Typ oder mehr vom displaziven Typ ist [**25**]. Im ersten Fall beschreiben die relevanten Variablen die Ordnung der Moleküle in einer Einheit. Während in einer Entwicklung des lokalen Potentials üblicherweise noch quartische Terme mitgenommen werden, genügt es meist, sich auf bilineare Wechselwirkungen zwischen nächsten, übernächsten und überübernächsten Nachbareinheiten zu beschränken. In diesem Fall hat der Hamiltonoperator die Form

$$\overline{\mathcal{H}} = \sum_{\mathbf{n}} \left[\sum_{I=1}^{d_s} \sum_{\kappa=1}^{d_a} \frac{\left(P_{\mathbf{n}}^{I\kappa}\right)^2}{2M^{I\kappa}} + \Phi^{\mathrm{loc}}(Q_{\mathbf{n}}^{11}, \ldots, Q^{d_s d_a}) \right] + \frac{1}{2} {\sum_{\mathbf{n},\mathbf{m}}}' \sum_{I,J=1}^{d_s} \sum_{\kappa,\lambda=1}^{d_a} \overline{\Phi}_{\mathbf{nm}}^{I\kappa,J\lambda} Q_{\mathbf{n}}^{I\kappa} Q_{\mathbf{m}}^{J\lambda}. \tag{6}$$

Da das Potential in (7) abgesehen von der Tatsache, daß irrelevante Moden nur implizit betrachtet werden, noch recht allgemein ist, kann es zur Beschreibung von Phasenübergängen benutzt werden, die entweder von optischen oder akustischen Moden angetrieben werden, und zusätzlich zur Beschreibung von Moden (entweder optisch oder akustisch), die an die antreibenden Mode(n) ankoppeln. Das Potential erfüllt die Translationsbedingungen. Die Existenz eines weichwerdenden Phononenzweiges erfordert entweder anharmonische Kopplungen der Mode mit sich selbst, wie sie von anharmonischen Wechselwirkungen erzeugt wird, oder Kopplungen an eine weichwerdende optische Mode, wie sie durch ein anharmonisches lokales Potential erzeugt wird. Im ersten Fall würde die akustische Mode und im letzten Fall die optische Mode den Phasenübergang antreiben. Im Falle zweier (relevanter) Moden müssen neben Kopplungen der Moden an sich selbst Wechselwirkungen zwischen beiden behalten werden.

2.6. Symmetrie der strukturellen Modulation. Bei Abkühlung des Kristalls unter die kritische Übergangstemperatur von der unmodulierten Hochtemperaturphase zu den modulierten Phasen bildet sich eine strukturelle Modulation aus, die i.a. durch eine Blochmode bestimmter Symmetrie (Symmetriemode) beschrieben werden kann. Die lokalen Verschiebungsfelder sind durch die lokalen Potentiale bestimmt. Bei weiterer Reduktion der Temperatur werden die Strukturen immer ‚eckiger', was in einer phänomenologischen Theorie durch Hinzunahme höherer Harmonischer (weiterer Symmetriemoden) beschrieben wird. In guter Näherung ändert sich dabei das lokale atomare Verschiebungsfeld einer Einheit nicht, während die relative Größe der Verschiebungen von Einheit zu Einheit variiert. In dem hier präsentierten Ansatz macht man sich dies zunutze, indem man feste lokale Verschiebungsfelder (SALMn) benutzt und die sinusförmige Modulation und das Auftreten höherer Hamonischer durch eine Variation der Amplituden der SALMn erreicht, die sich aus der Behandlung des zugrundeliegenden Modell-Hamiltonoperatoren mit den Methoden der statistischen Mechanik ergeben muß.

Die Symmetrieangepaßtheit der lokalen Moden ermöglicht die Angabe der Symmetrien der durch die Werte der relevanten Variablen bestimmten strukturellen Deformation des Kristalls. Sind andererseits die Transformationseigenschaften der Modulationen unter Gruppenoperationen aus dem Experiment bekannt, können Rückschlüsse auf die zulässigen lokalen Moden gezogen werden.

Das Transformationsverhalten der SALMn erlegt den Wechselwirkungskonstanten Symmetrieeigenschaften auf, die Forderungen an die Form der effektiven Kopplungen in den von dem Hamiltonoperator (7) abgeleiteten Modellen darstellen.

2.7. Einführung des Pseudospinformalismus. Jede lokale Mode beschreibt im allgemeinen eine kollektive Auslenkung vieler Atome einer Zelle aus den mittleren Lagen der Normalphase. Bei K Atomen pro Zelle benötigt man $s := 3K$ Koordinaten $Q^i_{\mathbf{n}}$ und $3K$ dazu kanonisch konjugierte Impulse $P^i_{\mathbf{n}}$ für jede der N Zellen. Der allgemeine gittertheoretische Hamiltonoperator hat die Form

$$\mathcal{H} = T + V = \sum_{\mathbf{n}} T_{\mathbf{n}} + \sum_{\mathbf{n}} V^1_{\mathbf{n}} + V^{\mathrm{int}} \tag{7}$$

$$\text{mit} \qquad T_{\mathbf{n}} = \sum_{i=1}^{s} (P^i_{\mathbf{n}})^2 \qquad \text{und} \qquad V = V(\{Q^i_{\mathbf{n}}\}).$$

Das lokale Potential $V^1_{\mathbf{n}}$ enthält nur Terme in Variablen zu vorgegebenem $\mathbf{n}$, ist symmetrisch in den relevanten Variablen und besitzt ein Extremum im Ursprung.

Die bei Variationen externer Steuerparameter wie Temperatur oder Druck auftretenden relativen Verrückungen der Atome bewirken eine Änderung ihrer Wechselwirkungsenergien und damit des Kristallpotentials V. Der Hamiltonoperator (7) soll nur den symmetriebrechenden Anteil an der strukturellen Deformation modellieren. Der symmetrieerhaltende Anteil, der über den gesamten Temperatur- und Druckbereich als Hintergrundbeitrag vorhanden ist, wird durch die am jeweiligen Meßpunkt vorliegende funktionale Abhängigkeit des Kristallpotentials V von den Modellvariablen $\{Q^i_{\mathbf{n}}\}$ berücksichtigt und äußert sich in einer Reihenentwicklung von V nach den $\{Q^i_{\mathbf{n}}\}$ als Abhängigkeit der Koeffizienten von der Gittergeometrie. Diese kann näherungsweise makroskopisch mit Hilfe der Komponenten des Verzerrungstensors und unter Zuhilfenahme elastischer Konstanten auch durch die elastischen Spannungen und die Temperatur ausgedrückt werden (Unterabschnitt 5.1).

Von den s lokalen Moden pro Zelle tragen nur r relevante lokale Moden zur strukturellen Deformation bei, und nur die zugehörigen relevanten Variablen $\{Q^1_{\mathbf{n}}, \dots, Q^r_{\mathbf{n}}\}$ nehmen einen von null verschiedenen Erwartungswert an. Die explizite Abhängigkeit des Hamiltonoperators von den irrelevanten Variablen $\{Q^{r+1}_{\mathbf{n}}, \dots, Q^s_{\mathbf{n}}\}$ wird durch thermische Mittelung eliminiert und führt zu einer Renormierung des Kristallpotentials.

Durch Ausmittelung aller Impulse und einer irrelevanten Variable ($r = s - 1$) erhält man beispielsweise den effektiven Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}^{\mathrm{eff}} = \frac{N}{2\beta}(s+1) + V^{\mathrm{rel}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n},\mathbf{m}} \sum_{i,j=1}^{r} a^{ij}_{\mathbf{nm}} \frac{N}{2\beta D} Q^i_{\mathbf{n}} Q^j_{\mathbf{m}} + \dots , \tag{8}$$

der sich aus drei Beiträgen zusammensetzt: 1) dem Erwartungswert der Energie der $N(s+1)$ ausgemittelten Freiheitsgrade, der für das Auftreten der Phasenübergänge unerheblich ist und im folgenden nicht weiter betrachtet wird, 2) dem Kristallpotential V^{rel}, das man durch Vernachlässigung der irrelevanten Variablen erhält, und 3) der Korrektur der Kopplungskoeffizienten der relevanten Variablen, die eine Renormierung der lokalen und der Wechselwirkungspotentiale bewirkt. In führender Ordnung ist diese Korrektur linear von der Temperatur abhängig – ihre Richtung wird durch die Vorzeichen der materialspezifischen Größen $a^{ij}_{\mathbf{nm}}$ bestimmt. Der Renormierungseffekt ist umso kleiner, je stärker die auf die irrelevante Mode wirkende rücktreibende Kraft (D spielt die Rolle einer ,Federkonstante') und damit die Lokalisierung der irrelevanten Koordinate bei null ist.

Eine weitere Vereinfachung kann erzielt werden, wenn das lokale Potential für Einheit $\mathbf{n}$ als Funktion der relevanten Variablen $\{Q^i_{\mathbf{n}}\}$ ausgeprägte äquivalente Minima besitzt: wenn es ein Minimum bei einem bestimmten Satz von Variablen $\overline{Q}^i_{\mathbf{n}}$ gibt, dann erzeugt jede Symmetrieoperation des Kristalls, die eine Einheit in sich selbst überführt aber die Konfiguration der $\overline{Q}^i_{\mathbf{n}}$ ändert, ein weiteres, dazu äquivalentes Minimum.

Die kontinuierlichen lokalen Variablen werden auf Pseudospinvariablen projeziert, die so genannt werden, weil sie nur die beiden Werte $+1$ und -1 annehmen können. Man definiert den Pseudospin $\sigma^i_{\mathbf{n}} := \operatorname{sign} Q^i_{\mathbf{n}}$ als Vorzeichen der generalisierten Koordinate $Q^i_{\mathbf{n}} = \sigma^i_{\mathbf{n}}|Q^i_{\mathbf{n}}|$. Fortan werden der Betrag $|Q^i_{\mathbf{n}}|$ und das Vorzeichen $\sigma^i_{\mathbf{n}}$ als *unabhängige* Variablen angesehen. Die Güte der Näherung ist umso besser, je stärker $Q^i_{\mathbf{n}}$ lokalisiert ist. Dies ist insbesondere der Fall, wenn das lokale Potential in Einheit $\mathbf{n}$ genügend tiefe Minima besitzt und die Wechselwirkungsenergie mit den anderen Einheiten geringer ist als die Höhe der Potentialbarriere.

Der Begriff ,Pseudospin' darf weder mit den quantenmechanischen (magnetischen) Spins verwechselt werden, noch ist der Pseudospin an einer bestimmten Stelle der Elementarzelle lokalisiert. Ein Wechsel von $\sigma^i_{\mathbf{n}} = +1$ nach $\sigma^i_{\mathbf{n}} = -1$ oder umgekehrt entspricht einem Übergang von einer Mulde in eine andere und ist mit einer kollektiven Bewegung aller Teilchen in der Einheit entsprechend der zu $Q^i_{\mathbf{n}}$ gehörigen lokalen Mode verbunden. Die durch $|Q^i_{\mathbf{n}}|$ beschriebene Bewegung in einer Mulde spielt sich auf einer sehr viel kürzeren Zeitskala ab und kann daher in guter Näherung ausgemittelt werden.

Eine explizite Einführung der Pseudospinvariablen erfordert die Spezifikation des Kristallpotentials V^{eff}. Dieses wird in niedrigster notwendiger Ordnung bis zur vierten bzw. zweiten Ordnung in den lokalen bzw. Wechselwirkungstermen entwickelt. Lokale Potentiale mit äquivalenten Minima in den relevanten Variablen (bei $Q^i_{\mathbf{n}} = \pm 1$) kann man als Summe von 2-4-Potentialen unter Verzicht auf biquadratische Terme approximieren (Tiefe der Minima: $4E_0$). Die Wechselwirkungen zwischen Einheiten $\mathbf{n}$ und $\mathbf{m}$ werden durch Mittelwerte über einzelne Mulden ersetzt (einzeln für jedes $|Q^i_{\mathbf{n}}|$ genommen):

$$\Phi^{ij}_{\mathbf{nm}}\langle|Q^i_{\mathbf{n}}|\rangle\,\langle|Q^j_{\mathbf{m}}|\rangle\sigma^i_{\mathbf{n}}\sigma^j_{\mathbf{m}} =: J^{ij}_{\mathbf{nm}}\sigma^i_{\mathbf{n}}\sigma^j_{\mathbf{m}}.$$

Die effektiven Pseudospinkopplungen

$$J^{ij}_{\mathbf{nm}} = \Phi^{ij}_{\mathbf{nm}}\langle b(k_{\mathrm{B}}T/E_0)\rangle^2, \quad \text{wobei} \quad \Phi^{ij}_{\mathbf{nm}} = \frac{\partial^2 V(\{0\})}{\partial Q^i_{\mathbf{n}}\partial Q^j_{\mathbf{m}}} + a^{ij}_{\mathbf{nm}}\frac{Nk_{\mathrm{B}}T}{2D} + \ldots$$

sind über die mittleren Lagen

$$\langle b(\tau)\rangle := \langle|Q^i_{\mathbf{n}}|\rangle \approx \frac{1 - \frac{1}{2}\operatorname{erfc}\left(\frac{1}{\sqrt{4\tau}}\right)}{1 + \frac{3}{4}\tau + \frac{105}{32}\tau^2 + \ldots}$$

der Variablen in den Mulden des lokalen Potentials zwangsläufig von der Temperatur abhängig. Sie sind proportional zu den Koeffizienten $\Phi^{ij}_{\mathbf{nm}}$. Diese hängen explizit (wegen der Ausmittelung der irrelevanten Variablen) von der Temperatur und implizit (über die Verzerrungen der Gittergeometrie) von der Temperatur und den elastischen Spannungen ab. Die Koeffizienten $\Phi^{ij}_{\mathbf{nm}}$ können für konkrete Fälle z.B. mit Hilfe von ab-initio-Rechnungen bestimmt werden.

Beläßt man es bei diesen für das Auftreten von Phasenübergängen relevanten energetischen Beiträgen, ergibt das Verfahren den *effektiven* Pseudospin-Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n},\mathbf{m}}\sum_{i,j} J^{ij}_{\mathbf{nm}}\sigma^j_{\mathbf{n}}\sigma^j_{\mathbf{m}}. \tag{9}$$

3. Hierarchie der Pseudospin-Modelle

Der Pseudospin-HAMILTONoperator (9) beschreibt eine ganze Hierarchie von Pseudospinmodellen, die man nach Festlegung der Anzahl der Pseudospinkomponenten und Spezifikation der Kopplungen erhält. Dies ermöglicht, die Zusammenhänge zwischen den Pseudospinmodellen, die zur Beschreibung von uniaxial modulierten Strukturen herangezogen werden, zu klären [**1**].

Ein allgemeines Modell mit r Pseudospins $\sigma^1_{\mathbf{n}}, \dots, \sigma^r_{\mathbf{n}}$ pro Einheit beschreibt 2^r Zustände $p_{\mathbf{n}} = 1, \dots, 2^r$. Der Zusammenhang zwischen Zustandsvariablen p_k und Pseudospinvariablen kann z.B. durch

$$p_{\mathbf{n}} = 1 + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{r}(\sigma^i_{\mathbf{n}} + 1)2^{i-1}$$

hergestellt werden [**1**]. Verallgemeinerte 2^r-Zustands-POTTSmodelle lassen sich so in die Hierarchie eingliedern.

Pseudospinmodelle im engeren Sinne erhält man für Hamiltonfunktionen der Form (9). Hierbei sind zunächst Modelle mit einer beliebigen Anzahl von Spinkomponenten sowie mit beliebigen Wechselwirkungen zwischen zwei Spinkomponenten enthalten. Für eine Spinkomponente und isotroper nächster-Nachbar-Wechselwirkung ergibt sich z.B. das Spin-$\frac{1}{2}$-Ising-Modell ($\sigma_{\mathbf{n}} = \pm 1$).

Uniaxial modulierte Systeme werden durch eine Hamiltonfunktion der Form

$$H = \sum_{\mathbf{n},\mathbf{m}}^{\perp}\sum_{i,j} V^{ij}_{\mathbf{nm}}\sigma^i_{\mathbf{n}}\sigma^j_{\mathbf{m}} + \sum_{\mathbf{n},\mathbf{m}}^{\parallel}\sum_{i,j} W^{ij}_{\mathbf{nm}}\sigma^i_{\mathbf{n}}\sigma^j_{\mathbf{m}}$$

beschrieben. Die Wechselwirkungen in Modulationsrichtung bzw. senkrecht zur Modulationsrichtung werden dabei zu den Kopplungsmatrizen W bzw. V zusammengefaßt.

Damit Modulationen in einem System mit einem einkomponentigem Pseudospin auftreten, wählen wir die Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn in Modulationsrichtung antiferroelektrisch und erhalten so das bekannte ANNNI (Axial Next Nearest Neighbor Ising)-Modell [**2, 3**] mit der Hamiltonfunktion

$$H_{ANNNI} = -J_0\sum_{ijk}\tau_{ijk}\left(\tau_{(i+1)jk} + \tau_{i(j+1)k}\right) - J_1\sum_{ijk}\tau_{ijk}\,\tau_{ij(k+1)} - J_2\sum_{ijk}\tau_{ijk}\,\tau_{ij(k+2)}.$$

i, j und k numerieren die Zellen in **a**-, **b**- und **c**-Richtung. Die Wechselwirkungen in den Ebenen sind ferroelektrisch, d.h. $J_0 > 0$. Wie schon erwähnt ist $J_2 < 0$ (antiferroelektrische Kopplung).

Ein zweikomponentiges Pseudospinmodell, das sehr reichhaltige Phasendiagramme mit kommensurabel und inkommensurabel modulierten Strukturen aufweist, ist das von uns zur Untersuchung von modulierten Substanzen mit der Hochtemperaturraumgruppe $Pnma$ vorgeschlagene DIS (Doppel Ising Spin)-Modell [**4, 5, 6**]. Abbildung 1 zeigt schematisch die Wechselwirkungen in Modulationsrichtung benachbarter Einheiten, wobei die Spinkomponenten (τ und σ) gemeinsam den Zustand einer Zelle beschreiben. Die Hamiltonfunktion

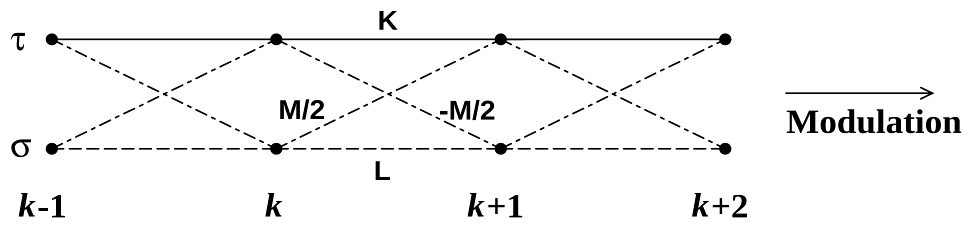

ABBILDUNG 1. Kopplungen im DIS-Modell in Modulationsrichtung (schematisch). Ein τ- und ein σ-Spin beschreiben jeweils den Zustand einer Zelle

ist gegeben durch

$$
\begin{aligned}
H \; &= \; K\sum_{ijk}\tau_{ijk}\tau_{ij(k+1)} + L\sum_{ijk}\sigma_{ijk}\sigma_{ij(k+1)} + \frac{M}{2}\sum_{ijk}\big(\sigma_{ijk}\tau_{ij(k+1)} - \sigma_{ij(k+1)}\tau_{ijk}\big) \\
&\quad + J\sum_{ijk}\tau_{ijk}\big(\tau_{(i+1)jk} + \tau_{i(j+1)k}\big) + J'\sum_{ijk}\sigma_{ijk}\big(\sigma_{(i+1)jk} + \sigma_{i(j+1)k}\big). \qquad (10)
\end{aligned}
$$

Die Kopplungen in den Ebenen zwischen den τ bzw. den σ (J bzw. J') sind ferroelektrisch. Modulationen in **c**-Richtung entstehen aufgrund der Konkurrenz zwischen den symmetrischen τ-τ- und σ-σ-Kopplungen (K und L) einerseits und der antisymmetrischen τ-σ-Kopplung (M) andererseits. Für die von uns untersuchten Substanzen mit der Raumgruppe $Pnma$ läßt sich zeigen, daß sich die antisymmetrische Kopplung zwischen den τ- und σ-Subsystemen aus der Symmetrie der Kristalle ergibt [**7**].

Das DIS-Modell enthält andere, bekannte Modelle als Spezialfall. So kann die Hamiltonfunktion (10) im Fall $J = J' < 0$ und $K = L < 0$ (d.h. die symmetrischen Wechselwirkungen sind für beide Subsysteme gleich) durch Einführung von Zustandsvariablen (wie oben mit $\sigma^1_{\mathbf{n}} = \tau$, $\sigma^2_{\mathbf{n}} = \sigma$) in die Form

$$
H = -\zeta_0 \sum_{<\mathbf{n},\mathbf{m}>}^{\perp} \cos\left(\frac{\pi}{2}\left(p_{\mathbf{n}} - p_{\mathbf{m}}\right)\right) - \zeta \sum_{<\mathbf{n},\mathbf{m}>}^{\parallel} \cos\left(\frac{\pi}{2}\left(p_{\mathbf{n}} - p_{\mathbf{m}} + \Delta\right)\right).
$$

gebracht werden [**1, 8**], mit $\zeta_0 = -2J$, $\zeta = \sqrt{M^2 + 4K^2}$ und $\Delta = -\frac{2}{\pi}\arctan\left(\frac{M}{2K}\right)$. Dies ist exakt die Hamiltonfunktion des 4-Zustands-chiral-clock (CC_4)-Modells [**9**]. Aussagen, die wir für das DIS-Modell gewonnen haben, können so auf das CC_4-Modell übertragen werden, was uns neue Erkenntnisse zu diesem interessanten Clock-Modell liefert (siehe nächster Abschnitt).

Auch haben wir gezeigt [**1**], daß das ANNNI Modell als Spezialfall des DIS-Modells angesehen werden kann, und dies, obwohl eine unterschiedliche Anzahl von Spinkomponenten (ANNNI: 1, DIS: 2) sowie eine unterschiedliche Reichweite der Kopplungen in Modulationsrichtung (ANNNI: nächste und übernächste Nachbar, DIS: nur nächste Nachbar) vorliegen. Hierzu betrachten wir den Spezialfall $L = J' = 0$ des DIS-Modells, d.h. es gibt keine direkte σ-σ-Kopplung. Die σ vermitteln dann eine indirekte übernächste-Nachbar-Wechselwirkung zwischen den τ-Spins (siehe Abbildung 1). In der Tat gelang es uns in diesem Fall die Zustandssumme des DIS-Modells exakt auf die Zustandssumme des ANNNI-Modells abzubilden, wobei der ANNNI-Spin gegeben ist durch den τ-Spin des DIS-Modells. Die Kopplung zwischen übernächsten Nachbarn ist dabei temperaturabhängig und gegeben durch

$$
J_2 = -\frac{1}{2\beta}\ln\cosh\left(\beta M\right)
$$

mit $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

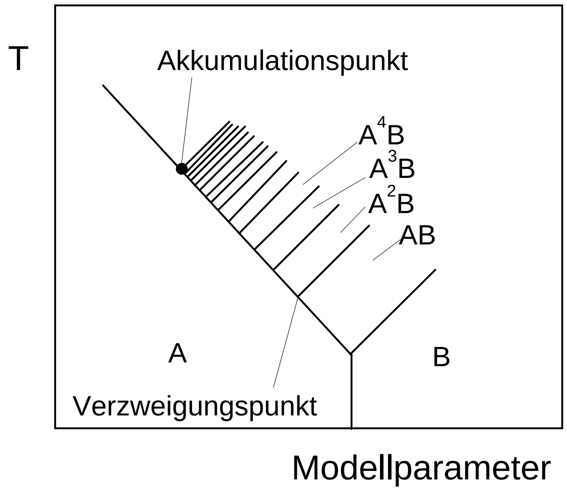

Abbildung 2. Schematische Darstellung des strukturkombinierenden Phasenverzweigungsprozesses.

4. Eigenschaften spezieller Pseudospin-Modelle

In diesem Abschnitt wollen wir uns eingehend mit den Eigenschaften der von uns untersuchten Pseudospin-Modelle (ANNNI, DIS) beschäftigen, wobei unser Hauptaugenmerk auf die Phasendiagramme gerichtet sein wird.

Das Phasendiagramm des ANNNI-Modells, das neben der paraelektrischen Hochtemperaturphase unendlich viele kommensurabel und inkommensurabel modulierte Phasen enthält, wurde im Verlauf der Jahre mit sehr unterschiedlichen Methoden (Molekularfeldnäherung [**10, 11, 12, 13**], Tieftemperaturreihenentwicklung [**14, 15, 16**], Hochtemperaturreihenentwicklung [**17, 18**], ...) untersucht. Bei $T = 0$ existieren nur zwei stabile Phasen, die ferroelektrische Phase (Wellenvektor $q = 0$) sowie die $\langle 2 \rangle$-Phase ($q = \frac{1}{4}$), die von einem Multiphasenpunkt getrennt werden, an dem unendlich viele Phasen entartet sind. Eine Reihenentwicklung der freien Energie bei tiefen Temperaturen [**14, 15, 16**] hat gezeigt, daß die unendlich vielen Phasen $\left\langle 2^k 3 \right\rangle$ und $\left\langle 2^k 3 2^{k+1} 3 \right\rangle$ aus dem Multiphasenpunkt entspringen und so einen endlichen Stabilitätsbereich besitzen. Bei höheren Temperaturen verschwinden dann die höher kommensurablen Phasen mit $k > k_{max}(T)$ [**16**]. Alle stabilen Phasen sind in diesem Temperaturbereich durch Phasenübergänge erster Art voneinander getrennt.

Duxbury und Selke [**12, 11**] haben gezeigt, daß neue Phasen, die nicht aus dem Multiphasenpunkt entspringen, durch strukturkombinierende Verzweigungsprozesse entstehen. Hierzu betrachten wir zwei stabile Phasen $\langle A \rangle$ und $\langle B \rangle$, die von einer Phasengrenze erster Art getrennt sind. Bei einer bestimmten Temperatur (Verzweigungspunkt) entsteht auf dieser Phasengrenze die Phase $\langle AB \rangle$. Dieser Prozeß wiederholt sich bei höheren Temperaturen, was z.B. zur Entstehung der Phasen $\langle A^n B \rangle$ an verschiedenen Verzweigungspunkten führt. Diese Verzweigungspunkte häufen sich an einem sogenannten ‚Akkumulationspunkt', an dem sich die Ordnung der Phasengrenze von erster zur zweiten Art ändert (siehe Abbildung 2). Der Akkumulationspunkt der $\langle 23^n \rangle$-Phasen wurde durch numerische Extrapolation bestimmt [**11**]. Siems und Tentrup [**13**] haben die Methode der Fixpuktentwicklung benutzt, um die Spinprofile, die freien Energien, sowie die Wechselwirkungsenergien von Diskommensurationen im Rahmen des ANNNI-Modells zu berechnen. Diese Methode erlaubt auch die Ordnung der Phasenübergänge sowie die Lage der Akkumulationspunkte zu bestimmen. Hierzu betrachten wir zwei benachbarte stabile kommensurable Phasen γ und γ', wobei die Phase γ' als eine periodische Anordnung von Z Diskommensurationen

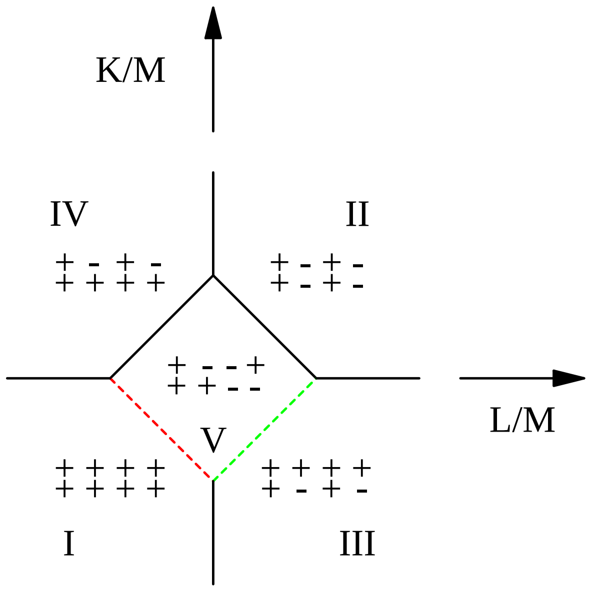

Abbildung 3. Grundzustandsphasendiagramm des DIS-Modells. Die stabilen Phasen sind durch Multiphasenlinien voneinander getrennt.

in der Phase γ angesehen werden kann. Die Differenz der freien Energien ist dann

$$F = F^{\gamma} - F^{\gamma'} \simeq Z\,\Sigma + \sum_{\nu=1}^{Z} W_2(d_\nu).$$

Σ ist die freie Energie einer Diskommensuration und $W_2(d_\nu)$ die Wechselwirkungsenergie zweier Diskommensurationen, die durch d_ν Ebenen voneinander getrennt sind. Der Phasenübergang findet statt bei $F = 0$.

Ist die Wechselwirkungsenergie W_2 am Phasenübergang oszillatorisch abfallend, so ist der Übergang von erster Art: der Abstand zwischen benachbarten Diskommensurationen ist endlich. Ist der Abfall dagegen monoton, dann handelt es sich um einen Übergang zweiter Art, der bei $\Sigma = 0$ stattfindet: der Abstand zwischen spontan gebildeten Diskommensurationen ist unendlich. Am Akkumulationspunkt schneiden sich somit drei verschiedene Linien: die Phasengrenze, die Linie $\Sigma = 0$, sowie die Linie, auf der sich der Charakter der Wechselwirkungsenergie (oszillatorisch bzw. monoton abfallend) ändert. Dies erlaubt die einfache Bestimmung der Lage der Akkumulationspunkten für unterschiedliche Phasen [**19, 20, 21**].

In diesem Zusammenhang soll erwähnt sein, daß Berechnungen im Rahmen der Landau-Theorie einen Hinweis darauf geben, daß es für nichtebene Diskommensurationen immer zu einem Übergang erster Art kommt [**22**].

Das Grundzustandsphasendiagramm des DIS-Modells (Abbildung 3) ist komplexer als das des ANNNI-Modells. Es existieren fünf stabile Phasen (die ferromagnetische Phase, sowie jeweils zwei Phasen mit den Periodizitätslängen 2 und 4), die von Multiphasenlinien getrennt werden, auf denen unendlich viele Phasen entartet sind.

Die Reihenentwicklung der freien Energie erlaubt uns, das genaue Phasendiagramm bei tiefen Temperaturen (d.h. in der Umgebung der Multiphasenlinien) zu bestimmen, wobei wir uns auf die Fälle $K < 0$, $L < 0$ und $K < 0$, $L > 0$ (mit jeweils $M > 0$) beschränkt haben [**6, 8, 23**]. Im Fall $K < 0$, $L < 0$ folgt, daß alle Phasen, die auf der Multiphasenlinie entartet sind und gewissen Bildungsregeln entsprechen (eine Phase, deren Stabilität in der n-ten Ordnung der Reihenentwicklung gezeigt werden kann, ist eine Kombination zweier Phasen, die schon in niedrigerer Ordnung stabil sind) aus diesem Punkt entspringen und einen endlichen Stabilitätsbereich besitzen. Im Limes $T \longrightarrow 0$ liegt

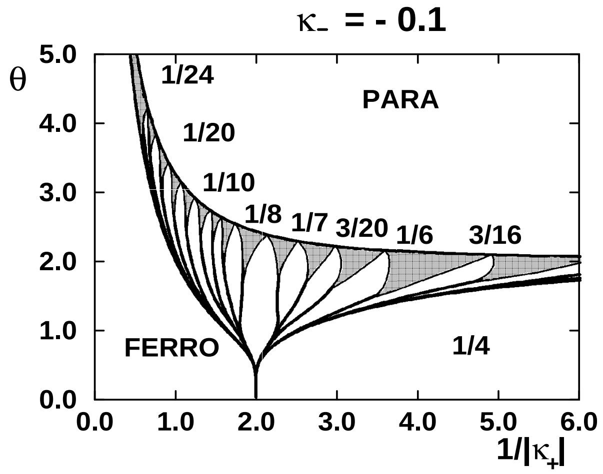

ABBILDUNG 4. Typisches Phasendiagramm des DIS Modells in Molekularfeldnäherung mit $K < 0$ und $L < 0$. Die reduzierten Größen sind gegeben durch: $\theta = \frac{k_B T}{M}$, $\kappa = \frac{K}{M}$, $\lambda = \frac{L}{M}$ und $\kappa_\pm = \frac{1}{2}(\kappa \pm \lambda)$.

damit eine vollständige Teufelstreppe vor. Bei höheren Temperaturen verschwinden dann bestimmte hochkommensurable Phasen wieder.

Wie im vorherigen Abschnitt diskutiert, ergibt sich im Spezialfall $K = L < 0$ gerade das CC_4-Modell, woraus folgt, daß auch in diesem Modell für $T \longrightarrow 0$ eine vollständige Teufelstreppe vorliegt. Dies ist im Gegensatz zu einer früheren Untersuchung des Phasendiagramms des CC_4 Modells bei kleinen T [**9**], wo behauptet wurde, daß nur ganz bestimmte Phasen stabil sind. Es gelang uns, den Ursprung dieser Diskrepanz zu klären und den Fehler in der früheren Arbeit nachzuweisen [**23**].

Für den Fall $K < 0$, $L > 0$ ergibt sich für das DIS-Modell aus der Reihenentwicklung der freien Energie, daß bei tiefen Temperaturen nur vier Phasen stabil sind: die ferromagnetische Phase sowie die modulierten Phasen mit den Wellenzahlen $q = \frac{1}{4}$, $\frac{1}{6}$ und $\frac{1}{8}$ [**6**].

Bei höheren Temperaturen zeigt das DIS-Modell in Molekularfeldnäherung je nach Parameterwahl ganz unterschiedliche Topologien des modulierten Bereichs [**4, 8**], im Einklang mit der Tieftemperaturreihenentwicklung. Gilt $K < 0$ und $L < 0$ (Abbildung 4), so ist der modulierte Bereich groß (im Fall $K = L < 0$ gelangt man von der Paraphase immer zuerst in den modulierten Bereich), viele Phasen können numerisch bis zu tiefen Temperaturen verfolgt werden und scheinen in den Multiphasenpunkt hineinzulaufen. Haben dagegen K und L verschiedene Vorzeichen (Abbildung 5), so ist der modulierte Bereich recht klein, die meisten kommensurablen Phasen enden bei höheren Temperaturen und reichen nicht bis zum Multiphasenpunkt. Im ersten Fall entspringen alle Phasen aus der Multiphasenlinie, im zweiten Fall entstehen die unendlich vielen modulierten Phasen bei höheren Temperaturen durch strukturkombinierende Verzweigungsprozesse, wie dies auch der Fall im ANNNI-Modell ist. In der Tat konnten wir nur im zweiten Fall die Existenz von Akkumulationspunkte nachweisen [**4**]. Haben K und L verschiedene Vorzeichen, so kommt es in Molekularfeldnäherung für die verschiedenen Phasen zu einem internen Phasenübergang zwischen einer Tief- und einer Hochtemperaturmodifikation, wobei die Wellenzahl erhalten bleibt. Als Beispiel betrachten wir die $q = \frac{1}{8}$ Phase, bei der sich das Pseudospinprofil nach 8 Ebenen wiederholt. Abbildung 6 zeigt die Verläufe von t_ℓ und s_ℓ mit $\ell = 1, 2, 3, 4$ als Funktion der reduzierten Temperatur $k_\mathrm{B}T/M$ für den Parametersatz $L/M = 0.05$, $K/M = -0.55$, $J/M = -1$, $J'/M = -1$, $M > 0$, wobei t_ℓ und s_ℓ die Pseudospinmittelwerte der τ und der σ in der Ebene ℓ sind. Bei $k_\mathrm{B}T = 4.06M$ tritt ein diskontinuierlicher

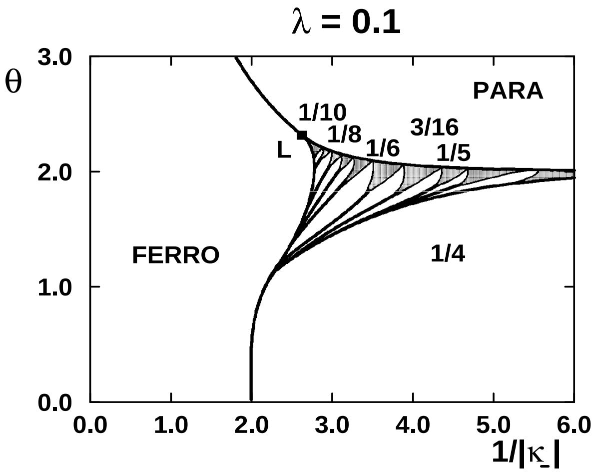

Abbildung 5. Typisches Phasendiagramm des DIS Modells in Molekularfeldnäherung mit $K < 0$ und $L > 0$.

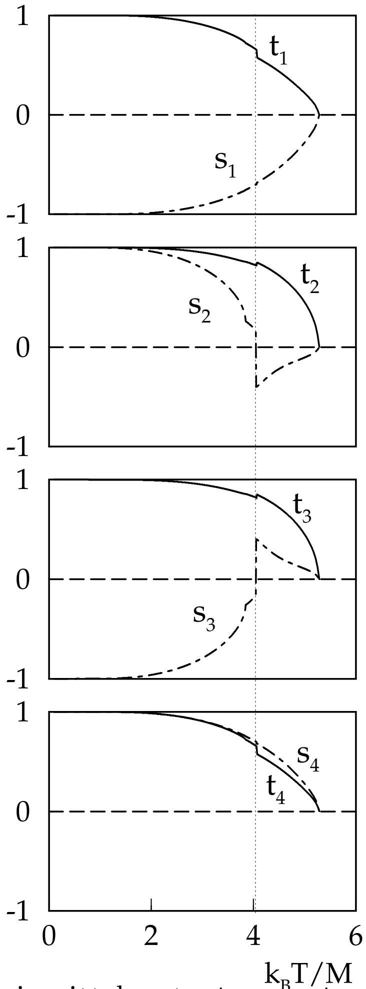

Abbildung 6. Pseudospinmittelwerte $t_\ell = -t_{9-\ell}$ und $s_\ell = s_{9-\ell}$ in der $q = \frac{1}{8}$-Phase des DIS-Modells als Funktion der reduzierten Temperatur. Strichpunktierte Vertikale: interner Phasenübergang.

Übergang zwischen einer Hochtemperaturmodifikation $\left(\begin{smallmatrix} t & ++++---- \\ s & --++++-- \end{smallmatrix}\right)$ und einer Tieftemperaturmodifikation $\left(\begin{smallmatrix} t & ++++---- \\ s & -+-++-+- \end{smallmatrix}\right)$ der Vorzeichenprofile auf, bei dem die Pseudospinmittelwerte $s_2 = s_7$ und $s_3 = s_6$ ihr Vorzeichen wechseln. Um zu überprüfen, ob diese interne

Übergänge Artefakte der Molekularfeldnäherung sind (im ANNNI-Modell wurde ein interner Übergang zu einer Modifikation mit Null-Ebenen in Molekularfeldnäherung entdeckt, der sich aber als Artefakt der Näherung herausgestellt hat), haben wir diese Übergänge mit der Mean-Field-Transfermatrix-Methode untersucht, bei der die Wechselwirkungen in den Ebenen in Molakularfeldnäherung, die Wechselwirkungen in Modulationsrichtung aber exakt behandelt werden. Wir konnten damit zeigen [**24**], daß diese Übergänge auch auftreten, wenn man über die Molakularfeldnäherung hinausgeht. Darüberhinaus haben Monte-Carlo-Simulationen des DIS-Modells die Existenz dieser internen Phasenübergänge bestätigt [**24**]. Wir werden im Abschnitt 6.3 auf diese Übergänge zurückkommen.

5. Anwendung des ANNNI- und des DIS-Modells auf BCCD

5.1. Korrespondenz von Modell und Materialgrößen. Das Konzept der SALMn wurde in Abschnitt 2 für den Fall von Materialien mit der Hochtemperaturraumgruppe $Pnma$ und uniaxialen Modulationen entlang $\mathbf{c}$ beschrieben. Zu dieser Klasse gehört BCCD (Betainkalziumchloriddihydrat, $(CH_3)_3NCH_2COO \cdot CaCl_2 \cdot H_2O$), das herausragend viele kommensurabel und inkommensurabel modulierte Strukturen aufweist. Die große Vielfalt der gefundenen Phänomene macht es besonders reizvoll, die Aussagekraft der aus der SALM-Theorie abgeleiteten Modellsysteme an BCCD zu untersuchen. Wegen der Aufstellung der Subzellen nach Gleichung (1) sind jedem der vier Subzellenpaare eine Betain- und eine Kalziumchlorid-Gruppe zugeordnet. Strukturelle Modulationen, die sich nach der irreduziblen Darstellung B_2 ($B_2 - A_2$ im erweiterten Zonenschema) und A_2 ($A_2 - B_2$ im erweiterten Zonenschema) transformieren, lassen sich ausschließlich durch (verschiedene) Superpositionen der Sätze von SALMn mit $I = 3, 4$ für die vordere und $I = 7, 8$ für die hintere Halbzelle entlang $\mathbf{c}$ darstellen. Die Sätze $I = 1, 2, 5, 6$ können daher als irrelevant ausgeschieden werden.

Eine Anwendung von Modellen vom einfachsten DIFFOUR-Typ oder vom ANNNI-Typ [**5, 26**] geht von den zwei korrespondierenden relevanten Sätzen $I = 3$ und $I = 7$ pro Zelle (je einer pro Halbzelle, $d_s = 2$) und einer relevanten generalisierten Koordinate $Q_{\mathbf{n}}^{I1}$ pro Satz von SALMn ($d_a = 1$) aus. Der Fall, daß zwei weitere korrespondierende Sätze von SALMn ($I = 4$ und $I = 8$) mit anderem Transformationsverhalten verwendet werden ($d_s = 4$), entspricht dem Modell von Chen und Walker oder dem DIS-Modell. In beiden Fällen wird dabei wie in [**28, 29, 30, 31**] von einer festen Beziehung der Auslenkungen der Betain- und Kalziumchloridgruppe eines Subzellenpaars ausgegangen. Je nachdem, wie gut (und aufwendig) man die Modulation vom Standpunkt der quantitativen Übereinstimmung von

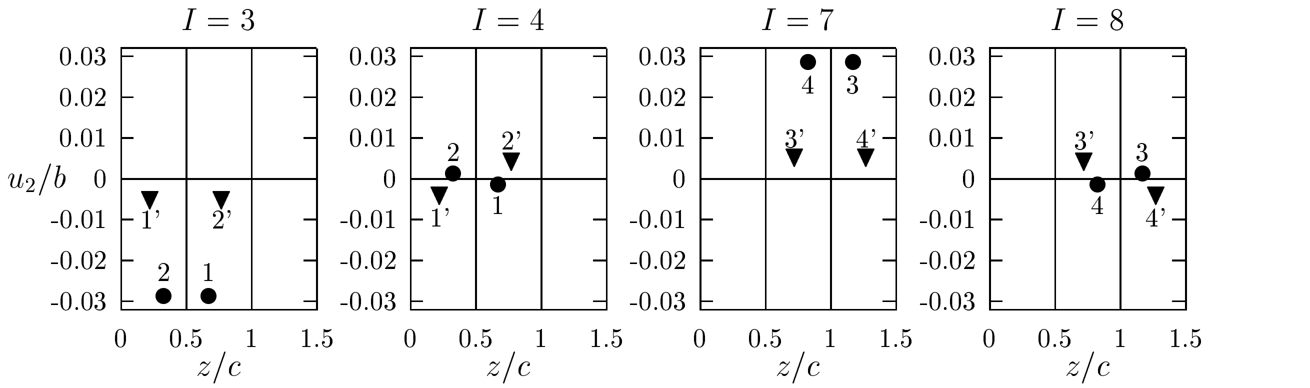

ABBILDUNG 7. Auslenkungen der Stickstoff- (•) und Kalziumatome (▼) in BCCD unter den relevanten lokalen Moden. Die Atome p und p' sind den Subzellen $\mathfrak{A}^{2p-1}$ und $\mathfrak{A}^{2p}$. Die SALMn $I = 3, 4$ ($I = 7, 8$) beschreiben Auslenkungen der zur vorderen (hinteren) Halbzelle gehörigen Atome 1,2,1′,2′ (3,4,3′,4′).

gemessenen und berechneten Auslenkungen modellieren will, sind für die erste bzw. zweite Halbzelle jeweils entweder ein ($I = 3$ bzw. $I = 7$) oder zwei ($I = 3, 4$ bzw. $I = 7, 8$) Sätze von SALMn erforderlich. Vom Standpunkt einer die Symmetriebrechung exakt beschreibenden Modellierung sind diese vier Sätze notwendig und hinreichend. Aus jedem der vier relevanten Sätze wird *eine* Linearkombination verwendet, so daß man im ersten Fall mit zwei, im zweiten Fall mit vier relevanten SALMn auskommt. In Abbildung 7 sind die jeweiligen Auslenkungen der Stickstoff- und der Kalziumatome gezeigt; die Auslenkungen der nicht gezeigten Atome sind damit annähernd festgelegt, da die Betain- und Kalziumchloridgruppen näherungsweise als starr angenommen werden können (siehe oben). Alle SALM-Auslenkungen sind quantitativ durch die Auslenkungen in *einer* Subzelle (Tabelle in [**27**]) bestimmt, die aus dem Experiment [**32**] entnommen wurden.

Wenn First-Principles-Untersuchungen aufgrund fehlender Ressourcen nicht praktikabel sind und die relevanten Moden nicht mit der erforderlichen Präzision aus Experimenten abgelesen werden können, sind semiempirische Ansätze ein probates Hilfsmittel zur Beschaffung der Abbildung von experimentellen Kontrollparametern auf theoretische Modellparameter.

Eine solche Abbildung wurde ursprünglich für das ANNNI- und das DIS-Modell formuliert [**33, 5, 26**], um BCCD zu beschreiben. Sie basiert auf dem Umstand, daß die Modellparameter (Kopplungen) von der momentanen Geometrie des Gitters abhängen (d.h. von den Verzerrungen bezüglich einer Referenzstruktur) und damit vom hydrostatischen Druck p (bzw. den Spannungen σ) und der Temperatur T. Diese Methode erfordert die Kenntnis der thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der elastischen Konstanten, und Informationen über die kritische Kurve $T_{\rm krit}(p_{\rm krit})$, die die Normalphase von den niedrigersymmetrischen Phasen im T-p-Phasendiagramm trennt. Aus der Bestimmung der kritischen Wellenzahl $q_{\rm krit}$ bei verschiedenen Drucken [**36**] kann ein Fit $q_{\rm krit}(p_{\rm krit})$ gefunden werden [**26**].

Da die experimentellen Wellenzahlen q als Vielfache von $c^* = 2\pi/c$ gegeben sind, ergibt die Zuordnung von Einheiten zu Halbzellen (im ANNNI-Modell) $q = \nu/(Z_1 + Z_2 + \ldots + Z_\nu)$ für den Zusammenhang zwischen dem Phasensymbol $\langle Z_1 Z_2 \ldots Z_\nu \rangle$ und q. Auch für das DIS-Modell wird aus dem selben Grunde im folgenden jeder Phase eine doppelt so große Wellenzahl zugeordnet, als in den Abschnitten 3 und 4 verwendet wurde, um einfacher mit dem Experiment vergleichen zu können.

Die beiden das betrachtete zweidimensionale theoretische Diagramm aufspannenden Größen seien κ und Θ. Im ANNNI-Modell z.B. ist κ durch $\kappa = -J_2/J_1$ gegeben, während Θ die reduzierte Temperatur $\Theta = k_{\rm B}T/J_1$ ist. Die kritische Kurve $\Theta_{\rm krit}(\kappa)$ und die kritische Wellenzahl $q_{\rm krit}(\kappa)$ ergeben sich aus einer analytischen Rechnung (ANNNI-, AANNDI-, DIS-Modell) oder aus einem numerischen Fit (DIFFOUR-Modell, Modell von Chen und Walker).

Im ersten Schritt wird die kritische Kurve $\Theta_{\rm krit}(\kappa)$ in eine kritische T-p-Kurve überführt. Für vorgegebenes $\kappa = \kappa_0$ erhält man die kritischen Werte $q_{\rm krit}(\kappa_0)$ und $\Theta_{\rm krit}(\kappa_0)$. Andererseits können die Werte $p_{\rm krit}(q_{\rm krit})$ und $T_{\rm krit}(p_{\rm krit}(q_{\rm krit}))$ für den kritischen Druck abgeleitet werden, da die Wellenzahl $q_{\rm krit}$ bekannt ist, was auf eine theoretische kritische T-p-Kurve führt.

Im nächsten Schritt betrachtet man einen beliebigen Punkt (κ, Θ). Die Temperaturkoordinate erhält man mittels der einfachen Transformationsregel $k_{\rm B}T = \Theta k_{\rm B}T_{\rm krit}/\Theta_{\rm krit}$. Je nach Modell muß diese Regel durch einen ausgeklügelteren Zugang ersetzt werden. Da die experimentelle Situation derzeit keinen detaillierteren Ansatz erlaubt, wird der Einfachheit halber angenommen, daß die Modellwechselwirkungen nur über die mittlere Gitterkonstante $\overline{a} = \frac{1}{3}(a + b + c)$ von Temperatur und Druck abhängen [**33, 5, 26**], d.h. $J_k = J_k(\overline{a}(T, p))$. Unter dieser Annahme sind die Wechselwirkungen entlang Kurven konstanter Werte von $\overline{a}$ konstant. Solche Kurven sind insbesondere Kurven gleichen Volumens.

Entwicklung des Volumens um seinen Wert bei vorgegebener Temperatur T_0 und vorgegebenem Druck p_0 führt auf die Gleichung [**26**]

$$\begin{aligned}V(T,p) = V(T_0,p_0) &+ \frac{\partial V}{\partial T}(T_0,p_0)\cdot(T-T_0) + \frac{\partial V}{\partial p}(T_0,p_0)\cdot(p-p_0)\\ &+ \frac{1}{2}\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}(T_0,p_0)\cdot(T-T_0)^2 + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 V}{\partial p^2}(T_0,p_0)\cdot(p-p_0)^2\\ &+ \frac{\partial^2 V}{\partial T\partial p}(T_0,p_0)\cdot(T-T_0)\,(p-p_0)\end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned}(11)\quad v = \frac{V(T,p)-V(T_0,p_0)}{V(T_0,p_0)} &= 3\overline{\alpha}\cdot(T-T_0) - k\cdot(p-p_0) + \frac{3}{2}\frac{\partial\overline{\alpha}}{\partial T}\cdot(T-T_0)^2\\ &- \frac{1}{2}\frac{\partial k}{\partial p}\cdot(p-p_0)^2 - \frac{\partial k}{\partial T}\cdot(T-T_0)\,(p-p_0)\,,\end{aligned}$$

wobei der thermische Ausdehnungskoeffizient $\overline{\alpha} = \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}$ und die Kompressibilität $k = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}$ eingeführt wurden. Der Wert von v ist durch den Schnittpunkt der Kurve gleichen Volumens mit der Grenze zur Hochtemperaturphase bestimmt, d.h.

$$v = \frac{V(T_{\mathrm{crit}},p_{\mathrm{crit}})-V(T_0,p_0)}{V(T_0,p_0)}.$$

Einsetzen der Temperatur T in Gleichung (11) führt schließlich zum zugehörigen Druck.

Dieser Zugang erlaubt Unter Benutzung der elastischen Konstanten [**34**], der piezoelastischen Konstanten [**35**], der mittleren thermoelastischen Konstanten und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten [**37**] die Bestimmung der effektiven Kopplungen J_k als Funktion der Gitterkonstanten. Berücksichtigung von nächste- und übernächste-Nachbar-Wechselwirkungen J_1 und J_2 im Rahmen eines ANNNI-Modells erlaubt die Bestimmung der effektiven Kopplungen als Funktion der mittleren Gitterkonstante $\overline{a}$. Mangels weiterer Informationen wurde $J_0 = J_1$ angenommen. Ansätze mit $J_0 \propto J_1,\ 0 < J_0 < J_1$ vergrößern die Beträge der Wechselwirkungen ohne die Kurvenverläufe zu ändern.

5.2. Phasendiagramme. Wegen der pseudoperiodischen Struktur der modulierten Phasen werden zwei Modellvariablen pro kristallographischer Einheitszelle benötigt. Ein früherer Vorschlag [**33, 38**] mit nur einer Modellvariable pro Zelle gab bereits die als ‚Teufelsblume' (‚devils's flower') bezeichnete Topologie des Phasendiagramms von BCCD gut wieder [**39**].

Die beobachtete Abfolge der Phasen in Form eines Fareybaums (zwischen zwei kommensurablen Phasen mit Wellenzahlen $q_1 = m_1/n_1$ und $q_2 = m_2/n_2$ entspringt eine neue Phase mit der Wellenzahl $(m_1+m_2)/(n_1+n_2)$) ist ein Charakteristikum des ANNNI-Modells, weswegen das theoretisch berechnete p-T-Phasendiagramm die Phasenabfolge in BCCD reproduziert. Die Lage und Ausdehnung der Phasen stimmen dabei qualitativ mit dem Experiment überein. Eine Übereinstimmung ähnlicher Güte erzielt man auch bei Anwendung des Verfahrens für das DIS-Modell [**5, 8**]. Die Transformation des theoretischen Diagramms beruht nicht auf einem ad-hoc-Fit sondern auf einer physikalisch gerechtfertigten, durch die Materialgrößen der beschriebenen Substanz bestimmten Wahl der Modellparameter.

Im p-T-Phasendiagramm des ANNNI-Modells enden Phasen höherer Ordnung, die im Diagramm des BCCD bei Umgebungsdruck vorhanden sind, bei höheren Drucken bzw. Temperaturen an der Grenze zur Ferro-Phase. Beim Vergleich mit dem Phasendiagramm des ANNNI-Modells im theoretischen Wechselwirkungs-Temperatur-Raum erkennt man, daß sich diese Phasen nicht sehr weit entlang der Grenze zur Ferro-Phase erstrecken. Der bei der semiphänomenologischen Ableitung der funktionalen Abhängigkeit der Modellparameter $\{J_0, J_1, J_2\}$ des ANNNI-Modells von p und T gemachte Ansatz $J_0 \propto J_1$ ist sicherlich nicht optimal. Aufgrund der Datenlage können allerdings keine anderen plausiblen Annahmen gemacht werden.

Ein Vergleich der Fitkurve durch die im BCCD bestimmten und als Akkumulationspunkte interpretierten Anomalien [**40**] und der mit den hier vorgestellten Methoden berechneten und auf experimentelle Kontrollparameter transformierten Lage der Akkumulationspunkte im ANNNI-Modell [**41, 21**] ergab eine qualitative Übereinstimmung. Deutliche Abweichungen wie bei der Berechnung des theoretischen p-T-Phasendiagramms lassen aber erkennen, daß eine Beschreibung durch das einfache ANNNI-Modell, bei dem durch die Näherungen des SALM-Modells und des Pseudospin-Ansatzes weitestgehend von der mikroskopischen Struktur abstrahiert wird, keine quantitativen Resultate liefert.

Für BCCD wurden auch Phasendiagramme als Funktion von Temperatur und *uniaxialem* Druck in x-, y- und z-Richtung bestimmt [**42**]. Für uniaxiale Drucke entlang x und y beobachtete man eine geringe Erhöhung der Übergangstemperatur $T_{\rm krit}$ zur Hochtemperaturphase und kaum Änderungen an der Lage der Grenzen zwischen den modulierten Phasen. Die Anwendung uniaxialen Drucks entlang z verschiebt die Übergangstemperaturen zwischen den modulierten Phasen deutlich zu höheren Werten, während die Grenze zur Paraphase unverändert bleibt. Dieses Verhalten kann im Rahmen eines ANNNI-Modells auf der Grundlage der SALM-Theorie leicht erklärt werden. Die Übergangstemperatur von der Hochtemperaturphase zu den modulierten Phasen ist im ANNNI-Modell in Molekularfeldnäherung durch $k_{\rm B}T_{\rm krit} = 4J_0 + (2\kappa + \frac{1}{4\kappa})J_1$ gegeben. Die kleine Änderung der durch die effektive Wechselwirkung J_0 modellierten atomaren Kopplungen senkrecht zur Modulationsrichtung, die durch die in der Größenordnung von 1% liegenden Verzerrungen in x- und y-Richtung bewirkt wird, hat eine Verschiebung von $T_{\rm krit}$ zur Folge[2], während die Lage der modulierten Phasen dadurch kaum beeinflußt wird. Eine Verzerrung des Kristallgitters in z-Richtung bewirkt andererseits eine Änderung des Verhältnisses der durch die effektiven Wechselwirkungen J_2 und J_1 modellierten atomaren Kopplungen entlang der Modulationsrichtung. Die Variation des Parameters $\kappa = -J_2/J_1$ hat deutlichen Einfluß auf die Lage der modulierten Phasen, während im relevanten Parameterbereich $\kappa \approx 0.3$ die kritische Temperatur nur sehr schwach von κ abhängt.

5.3. Einflüsse der Realstruktur des Kristalls. Ein vereinfachender Schritt bei der Ableitung der Modellparameter als Funktion experimenteller Kontrollparameter ist die plausible Annahme, daß diese Modellparameter von T und p über die Verzerrungen oder die Gitterkonstanten abhängen. Unter Ausnutzung makroskopischer Materialeigenschaften kann diese Abhängigkeit explizit abgeleitet werden. Die Ähnlichkeit der theoretischen mit dem experimentellen Phasendiagramm unterstützt diese Vorgehensweise. Der Erfolg dieses Zugangs läßt es auch erfolgversprechend erscheinen, die Untersuchung von Defekteinflüssen (z.B. auf Phasendiagramme) anhand derselben Überlegungen anzugehen.

In der Abhängigkeit der J_k von Temperatur und äußeren Spannungen über das totale Verzerrungsfeld muß neben elastischen und thermischen Beiträgen auch eine defektinduzierte Verzerrung berücksichtigt werden. Wenn der wesentliche Defektbeitrag eine Funktion der *mittleren* Defektdichte ist, muß man die durch die Verunreinigungen bewirkte Veränderung der Phasendiagramme durch Ergänzung der externen Spannungen um einen der Defektdichte proportionalen Term modellieren können. Diese Voraussage wurde für bromiertes BCCD überprüft [**26**], für das bei verschiedenen Graden der Substitution von Cl- durch Br-Ionen Phasendiagramme unter hydrostatischem Druck bestimmt wurden [**43, 44, 45**]. Die Phasendiagramme des bromierten BCCD ergeben sich aus den Diagrammen des reinen BCCD durch Verschiebung zu höheren Drucken, d.h. die größeren

[2] Hierbei kann angenommen werden, daß sich die Kopplungsstärke bei Kompression erhöht, da $T_{\rm krit}$ zu höheren Werten verschoben wird.

Br-Ionen verursachen durch die Gitteraufweitung einen der Defektdichte proportionalen negativen chemischen Druck. Schon die grobe Näherung der Verzerrungen als Funktion der mittleren relativen Volumenänderung führt auf eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten: für Br-Konzentrationen von 1.8%, 7.3% und 20% sind die berechneten Druckänderungen $-20MPa$, $-81MPa$ und $-222MPa$ im Vergleich zu den experimentell beobachteten Werten $-18MPa$, $-61MPa$ und $-238MPa$.

In [**46**] wurden diese Untersuchungen auf den Einfluß *räumlicher Variationen der Defektverzerrungen* für eine Situation mit einfachen Modellcharakteristiken, Kontrollparametern und Defektanordnungen erweitert: dabei wurden nur Einflüsse der Defekte auf den Dilatationsanteil der Verzerrungen berücksichtigt, die äußeren Spannungen wurden durch einen hydrostatischen Druck bewirkt, und die ortsabhängigen Defektverzerrungen variierten nur senkrecht zur Modulationsrichtung. Dieses Szenario führte in Abhängigkeit von der Amplitude der räumlichen Variation von Defektkonzentration oder -verzerrung zur Koexistenz von mehreren Phasen bei vorgegebenen Werten von Druck und Temperatur. Der Einfluß auf den gewählten Ausschnitt aus dem Phasendiagramm konnte durch die Abhängigkeit der mittleren Wellenzahl $\overline{q}$ von der Temperatur charakterisiert werden. Für räumlich konstante Defektdichten zeigte $\overline{q}(T)$ eine Reihe von Plateaus mit unstetigen Übergängen. Nach Einführung einer sägezahnförmigen Ortsabhängigkeit der Defektkonzentration werden die Plateaus nach und nach schmaler und die Übergänge werden stetig. Die Übergangsbereiche entsprechen der Koexistenz mehrerer Phasen deren Grenzen stetig mit der Temperatur verschoben werden. Für genügen hohe Konzentrationsgradienten verschwinden manche Plateaus vollständig, weil der Stabilitätsbereich der zugehörigen Phase so schmal ist, daß es keine Temperatur gibt, bei der die Phase die einzige stabile Phase in der ganzen Probe ist.

5.4. Kritisches Verhalten. Die Universalitätshypothese, die besagt, daß das kritische Verhalten durch einige wenige grundlegene Eigenschaften [Raumdimension, Dimension des Ordnungsparameters, Symmetrie des Hamiltonoperators, Reichweite der Wechselwirkungen [**47**]] des Systems bestimmt wird, ist ein nützliches Mittel, um adäquate Modelle auszuwählen. Insbesondere ist wohlbekannt, daß die universellen Eigenschaften des *statischen* kritischen Verhaltens ziehmlich unabhängig von der Einordnung des Systems auf dem Spektrum zwischen Ordnungs-Unordnungs- und displazivem Verhalten sind [**25**]. Die kritischen Exponenten des eher displaziven BCCD ($\beta = 0.35 \pm 0.01$ und $\zeta = 0.625 \pm 0.025$) [**48**] und des Ordnungs-Unordnungs-Systems Rubidiumzinkchlorid ($\beta = 0.35 \pm 0.01$) [**49**] bestätigen diese Aussage.

Kritische Exponenten [**50**] wurden in den vergangenen dreißig Jahren für viele Pseudospinmodelle bestimmt, die verschiedenen Universalitätsklassen angehören, wobei sowohl rigorose analytische Behandlungen (Renormierungsgruppentechniken) als auch numerische Methoden (Monte-Carlo-Simulationen) benutzt wurden. Die Messung der kritischen Exponenten und die Eingruppierung von Materialien und Hamiltonoperatoren nach Universalitätsklassen hilft herauszufinden, ob ein Modell für eine bestimmte Substanz geeignet ist oder nicht.

Im ANNNI-Model ist der Übergang von der Hochtemperatur- zur Ferro-Phase vom $3d$-Ising-Typ. Für die Übergänge zu den (inkommensurabel) modulierten Strukturen tritt ein Crossover [**51, 52, 53**] zu $3d$-XY-Verhalten auf. Die kritischen Exponenten von BCCD sind in hervorragender Übereinstimmung mit den für die Universalitätsklasse des ANNNI-Modells berechneten Werten $\beta = 0.346$, $\zeta = 0.6241$ [**54**].

5.5. Strukturvoraussagen. Interpretiert man das ANNNI-Modell als Abkömmling des (allgemeinen) SALM-Modells, kann man die bisher bestimmten Strukturen der modulierten Phasen in BCCD gut beschreiben. Schichtmoden in aufeinanderfolgenden Schichten bewirken Deformationen mit umgekehrten Vorzeichen der x- und y-Auslenkungen (Unterabschnitt 5.1). Da die y-Komponenten der Verschiebungen der Atome aus ihren mittleren

Temperatur	Profile	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_3/a_1
$k_{\rm B}T = 4.74M$	$t_\ell = \sum_{n=0}^{4} a_n \sin(\frac{n\pi}{4}[\ell - \frac{1}{2}])$	0	0.696	0	0.078	0	0.112
	$s_\ell = \sum_{n=0}^{4} a_n \cos(\frac{n\pi}{4}[\ell - \frac{1}{2}])$	0	-0.451	0	-0.015	0	0.03 3
$k_{\rm B}T = 3.92M$	$t_\ell = \sum_{n=0}^{4} a_n \sin(\frac{n\pi}{4}[\ell - \frac{1}{2}])$	0	1.048	0	0.323	0	0.308
	$s_\ell = \sum_{n=0}^{4} a_n \cos(\frac{n\pi}{4}[\ell - \frac{1}{2}])$	0	-0.592	0	-0.492	0	0.8 31

Tabelle 1. Zerlegung der Pseudospinprofile der $q = \frac{1}{4}$-Phase des DIS-Modells nach Harmonischen für Temperaturen oberhalb und unterhalb des internen Phasenübergangs.

Lagen in der Hochtemperaturphase am deutlichsten sind, wurde in einer früheren Arbeit [**5**] eine Zuordnung von den Schichtvariablen zu den Modellvariablen des ANNNI- und des DIS-Modells mit alternierenden Vorzeichen vorgenommen:

$$\text{ANNNI: } Q_\ell^{31} \longrightarrow (-1)^\ell S_\ell \qquad \text{bzw.} \qquad \text{DIS: } \begin{array}{ccc} Q_\ell^{31} & \longrightarrow & (-1)^\ell t_\ell \\ Q_\ell^{41} & \longrightarrow & (-1)^\ell s_\ell \end{array}$$

Diese Zuordnung wird beibehalten.

Für einen fundierten Vergleich einer diffraktometrisch gewonnenen Kristallstruktur von BCCD mit einer aus dem ANNNI- oder DIS-Modell berechneten Struktur müssen zwei Prämissen zwingend erfüllt sein: A) die relativen atomaren Auslenkungen von BCCD innerhalb einer Halbzelle können über den gesamten Druck- und Temperaturbereich durch dieselben festen relevanten lokalen Moden approximiert werden und B) die ‚Einhüllende' der Modulation läßt sich durch eine aus dem Modell-Hamiltonoperator abgeleitete räumliche Variation der Modellvariablen (Pseudospins) beschreiben. Bedingung A) ist gleichbedeutend mit der problemangepaßten Wahl der Einheiten (hier Halbzellen), die in der allgemeinen Prozedur zur Ableitung des Modell-Hamiltonoperators vorgeschrieben ist (Unterabschnitt 2.3). Sie ist möglich, weil das System für alle Werte der externen Kontrollparameter nahe der durch die relevanten Moden parametrisierten Sohle eines Tals niedrigen lokalen Potentials lokalisiert ist (Unterabschnitt 2.4). Bedingung B) verlangt die Auswahl eines geeigneten Hamiltonoperators aus der Hierarchie der möglichen Modelle, der die für das Auftretenden der beobachteten modulierten Strukturen notwendigen Merkmale (Frustrationsmechanismen) besitzt – im günstigsten Fall genügt ein ‚Minimalmodell' (z.B. ANNNI-Modell).

5.6. Struktur der $q = \frac{1}{4}$-Phase und T_S-Anomalie. Neuere dielektrische Messungen [**55, 56, 57**] in BCCD haben die Aufmerksamkeit auf eine Anomalie in der $q = \frac{1}{4}$-Phase gelenkt. Diese T_S-Linie (‚strange anomaly') erstreckt sich im p-T-Phasendiagramm nahezu parallel zur $T_{\rm krit}$-Linie und parallel zu den Linien konstanter spontaner Polarisation P_x^S. Bei Umgebungsdruck ($p = 0$) fällt die T_S-Linie mit dem Phasenübergang von der $q = \frac{1}{4}$-Phase zur inkommensurablen Phase zusammen. In der $q = \frac{1}{5}$-Phase wurde eine Fortsetzung der T_S-Linie gefunden. T_S zeigt die Charakteristika eines Phasenübergangs erster Ordnung, der die Wellenzahl unverändert läßt. Die Autoren interpretieren die Anomalie als Einfrieren des Solitonengitters, d.h. oberhalb T_S tritt ein zufälliges kollektives Verschieben oder Gleiten (Depinning) der Solitonen bezüglich des Gitters auf. In [**57**] sind die experimentellen Indizien angegeben, die für diese Interpretation sprechen.

Im DIS-Modell treten bei Behandlung in Molekularfeldnäherung Phasenübergänge erster Ordnung mit Erhaltung der Wellenzahl der Modulation auf (Abschnitt 4). In der Zerlegung der Profile nach ihren Fourierkomponenten (Tabelle 1 und Abbildung 8) ist oberhalb der Übergangstemperatur der Beitrag von dritten Harmonischen zu den Profilen relativ klein und wächst mit fallender Temperatur an. An der Übergangstemperatur erreicht die dritte Harmonische im s-Profil *sprunghaft* dieselbe Größenordnung wie die erste Harmonische und führt zum Umklappen der Pseudospinmittelwerte.

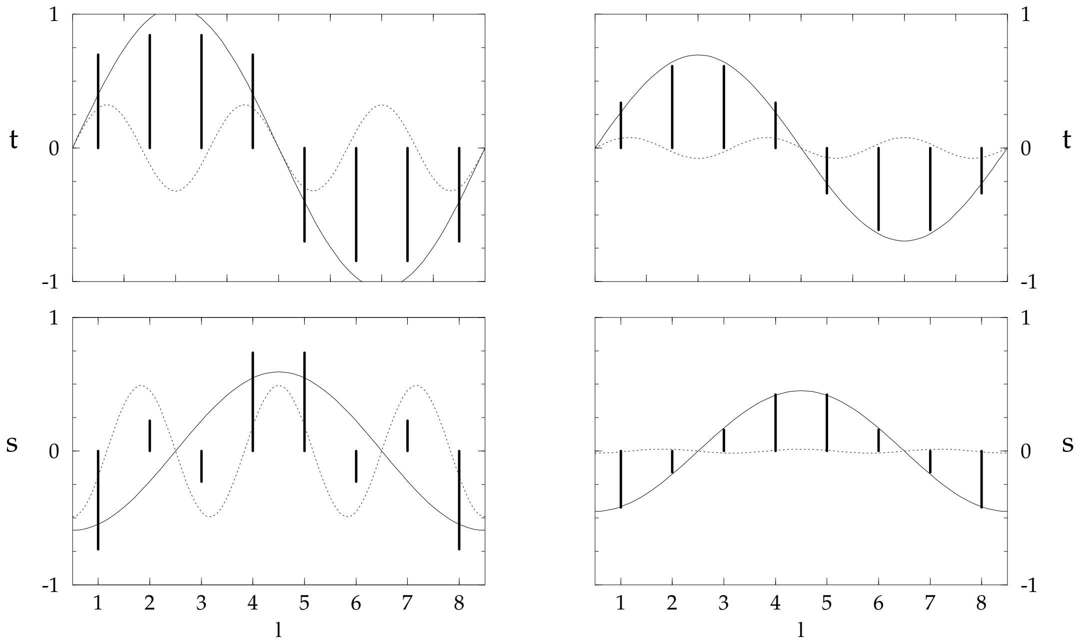

ABBILDUNG 8. Pseudospinprofile t_ℓ und s_ℓ (vertikale Balken) in der $q = \frac{1}{4}$-Phase des DIS-Modells für Temperaturen unterhalb ($k_\mathrm{B}T = 3.92M$, links) und oberhalb ($k_\mathrm{B}T = 4.74M$, rechts) des internen Phasenübergangs. Die Anteile der ersten (durchgezogene Linien) und der dritten (gepunktete Linien) Harmonischen in den Profilen sind angegeben.

Es liegt nahe, die T_S-Anomalie in BCCD durch dieses Phänomen zu erklären. Welche Befunde stützen diese Hypothese?

Sowohl in BCCD [**55**] als auch im DIS-Modell [**8**] verläuft die Übergangslinie beinahe parallel zu T_krit und zu den Linien gleicher spontaner Polarisation P_x^S.

Ein interessanter Zusammenhang läßt sich anhand diffraktometrischer Strukturuntersuchungen an der vervierfachten Phase von BCCD finden: in Röntgenuntersuchungen [**32**] wurde eine nahezu sinusförmige Modulation der $q = \frac{1}{4}$-Phasen-Struktur beobachtet, die sehr gut durch die Hochtemperaturmodifikation der $q = \frac{1}{4}$-Phase im DIS-Modell beschrieben werden kann (Wellenzahl bezogen auf Halbzellen als Einheiten, vgl. Unterabschnitt 5.1). In der $q = \frac{1}{4}$-Phase von BCCD sind in **c**-Richtung benachbarte Stickstoff-Atome ein wenig entlang **b** gegeneinander verschoben. Dieser Effekt ist für die Kalzium-Atome ausgeprägter. Er wird durch Einbeziehung der Sätze $I = 4$ und $I = 8$ von lokalen Moden berücksichtigt. Abbildung 9 vergleicht die y-Auslenkungen der Stickstoff- und Kalzium-Atome aus dem Experiment [**32**] mit den anhand numerischer Rechnungen [**8**] aus den DIS-Modell bestimmten Mustern. Die dem Experiment entnommene y-Auslenkung des Stickstoff- und des Kalzium-Atoms in der ersten Halbzelle wurden zur Skalierung der entsprechenden SALM-Komponenten verwendet, während die Modulation für einen geeigneten Modellparametersatz aus dem Modell bestimmt wurde. Obwohl nur der in der zugehörigen Modellvariable lineare Anteil am durch die relevanten SALMn bewirkten Verschiebungsfeld betrachtet wurde, ergibt sich für die Stickstoff-Atome eine sehr gute und für die Kalzium-Atome eine befriedigende Übereinstimmung.

Basierend auf Neutronenstreuexperimenten an deuteriertem BCCD [**58**] wird von einer deutlichen dritten Harmonischen in der strukturellen Modulation berichtet. Da dies in Widerspruch zu oben zitierten Röntgenuntersuchungen steht, wurde mit Neutronenbeugung eine Strukturuntersuchung an deuteriertem BCCD durchgeführt [**59**]. Die Auslenkung von

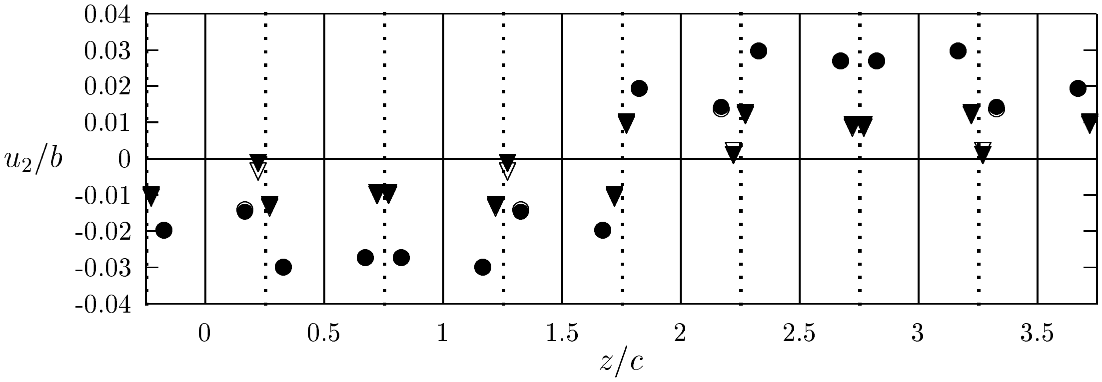

ABBILDUNG 9. Gemessene ($\circ$,$\triangledown$) und berechnete ($\bullet$,$\blacktriangledown$) y-Auslenkungen der Stickstoff- und der Kalzium-Atome in der vervierfachten Phase von BCCD ($q = \frac{1}{4}$). Das Modulationsprofil wurde mit dem DIS-Modell berechnet, d.h. mit zwei Variablen pro Halbzelle. Punktierte Linien: Schichten im Modell von Chen und Walker; durchgezogene Linien: ‚Schichten' im SALM-Modell; aufeinanderfolgende Atome sind den dazwischenliegenden Schichten zugeordnet.

Atom μ in Zelle $\mathbf{n}$ lautet in einer Zerlegung nach Fourierkomponenten [**59**]

$$\mathbf{u}^{\mu}_{\mathbf{n}} = \sum_{m\geqslant 1} \left[\mathbf{e}^{1\mu}_m \cos(2\pi m\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r_n} + \varrho^{\mu})) + \mathbf{e}^{2\mu}_m \sin(2\pi m\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r_n} + \varrho^{\mu}))\right], \tag{12}$$

wobei die nullten Harmonischen in den mittleren Lagen ϱ^{μ} von μ bezüglich dem Ursprung der Zelle absorbiert wurden. Die Eigenvektoren $\mathbf{e}^{1\mu}_m$ und $\mathbf{e}^{2\mu}_m$ besitzen für ungerade und gerade m unterschiedliche Symmetrieeigenschaften. Für ungerade m transformiert sich $\mathbf{e}^{1\mu}_m$ wie $\underline{W}^{4\kappa}_{\mathbf{n}} - \underline{W}^{8\kappa}_{\mathbf{n}}$ und $\mathbf{e}^{2\mu}_m$ wie $\underline{W}^{3\kappa}_{\mathbf{n}} - \underline{W}^{7\kappa}_{\mathbf{n}}$. Daher korrespondieren in (12) die sin-Terme mit dem t-Profil und die cos-Terme mit dem s-Profil des DIS-Modells. Die aus den Strukturuntersuchungen abgeleiteten Auslenkungen (12) lassen sich annähernd durch eine erste Harmonische in den sin-Termen und eine erste und eine relativ stark ausgeprägte dritte Harmonische in den cos-Termen beschreiben. Damit ist die aus Neutronenuntersuchungen bestimmte Struktur in sehr guter Übereinstimmung mit der Tieftemperaturmodifikation der $q = \frac{1}{4}$-Phase des DIS-Modells.

Der scheinbare Widerspruch zwischen den Ergebnissen aus Experimenten mit Röntgen- und Neutronenstrahlung kann unter Berücksichtigung des Einflusses der Realstruktur des Kristalls (Abschnitt 5.3) und Versuchen an vorsätzlich gestörten Proben [**60, 57**] erklärt werden. Röntgenbestrahlung verursacht an der Probe Strahlenschäden, bei denen Atome auf Zwischengitterplätze gestoßen werden und eine Aufweitung des Gitters verursachen. Die Wirkung ist vergleichbar der Einbringung von Defekten durch Dotierung mit Brom- oder Mangan-Ionen. Die Gitteraufweitung entspricht einem negativen chemischen Druck, der eine Verschiebung des Phasendiagramms zu höheren Drucken/niedrigeren Temperaturen bewirkt. Mit zunehmender Defektkonzentration verschiebt sich die T_S-Linie in BCCD stärker zu niedrigeren Temperaturen als die anderen Phasengrenzlinien [**56**]. In [**60, 59**] wird vermutet, daß die Probe durch die Röntgenbeugungsexperimente gestört wurde. Damit könnte folgende Situation vorliegen: Neutronenstreuexperimente beobachten den ungestörten Kristall, bei dem die T_S-Linie bei $p = 0$ mit der Grenze der $q = \frac{1}{4}$-Phase zusammenfällt. Der Meßpunkt liegt in der Tieftemperaturmodifikation. Die durch strahleninduzierte Defekte bewirkte stärkere Verschiebung der T_S-Linie als der Phasengrenzen zu niedrigeren Temperaturen öffnet zwischen der T_S-Linie und der oberen Grenze der $q = \frac{1}{4}$-Phase ein Beobachtungsfenster für die Hochtemperaturmodifikation.

6. Schlußbemerkungen

Symmetrieangepaßte, für kristallographische (Sub)Zellen definierte lokale Moden stellen eine natürliche gittertheoretische Basis zur Formulierung von Modell-Hamiltonoperatoren zur Beschreibung modulierter Systeme dar. Symmetrieüberlegungen anhand der Gruppe des Wellenvektors der Modulation führen zur Auswahl der erfoderlichen Kombinationen von lokalen Moden. Durch thermische Mittelung können diese gittertheoretischen Systeme auf Pseudospinsysteme projeziert werden. Deren Kopplungskonstanten hängen von Temperatur und elastischen Spannungen ab. Die Untersuchung der Eigenschaften dieser Pseudospinsysteme einerseits und die Anwendung der Modelle auf reale Substanzen andererseits waren Schwerpunkte unserer Untersuchungen.

Die meisten der im Rahmen dieser DFG-Förderung erzielten Ergebnisse sind in internationalen Fachzeitschriften publiziert worden. Weitere Veröffentlichungen sind eingereicht oder in Vorbereitung. Nicht zuletzt spiegelt sich der erfolgreiche Abschluß unserer Untersuchungen auch in den beiden Dissertationen wider, die aus dem Projekt hervorgegangen sind.

Literatur

[1] M. Pleimling, B. Neubert und R. Siems, Z. Phys. B **104**, 125 (1997)
[2] R. J. Elliott, Phys. Rev. **124**, 346 (1961)
[3] W. Selke, Phys. Rep. **170**, 213 (1988)
[4] M. Pleimling und R. Siems, Ferroelectrics **151**, 69 (1994)
[5] B. Neubert, M. Pleimling, T. Tentrup und R. Siems, Ferroelectrics **155**, 359 (1994)
[6] M. Pleimling und R. Siems, Ferroelectrics **185**, 103 (1996)
[7] B. Neubert, M. Pleimling und R. Siems, Ferroelectrics, im Druck
[8] M. Pleimling, Dissertation, Universität des Saarlandes (1996)
[9] J. M. Yeomans, J. Phys. C **15**, 7305 (1982)
[10] P. Bak und J. von Boehm, Phys. Rev. B **21**, 5297 (1980)
[11] W. Selke und P. M. Duxbury, Z. Phys. B **57**, 49 (1984)
[12] P. M. Duxbury und W. Selke, J. Phys. A: Math. Gen. **16**, L741 (1983)
[13] R. Siems und T. Tentrup, Phase Transitions **16/17**, 287 (1989)
[14] M. E. Fisher und W. Selke, Phys. Rev. Lett. **44**, 1502 (1980)
[15] M. E. Fisher und W. Selke, Phil. Trans. R. Soc. **302**, 1 (1981)
[16] M. E. Fisher und A. M. Szpilka, Phys. Rev. B **36**, 5343 (1987)
[17] S. Redner und H. E. Stanley, Phys. Rev. B **16**, 4901 (1977)
[18] J. Oitmaa, J. Phys A: Math. Gen. **18**, 365 (1985)
[19] Th. Tentrup und R. Siems, Ferroelectrics **125**, 75 (1992)
[20] K. Jenal, Th. Tentrup und R. Siems, Ferroelectrics **155**, 353 (1994)
[21] K. Jenal und R. Siems, Ferroelectrics **185**, 99 (1996)
[22] A. P. Levanyuk, S. A. Minyukov und M. Vallade, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 4419 (1993)
[23] M. Pleimling, B. Neubert und R. Siems, zur Veröffentlichung eingereicht
[24] M. Pleimling, B. Neubert und R. Siems, in Vorbereitung
[25] A.D. Bruce, Solitons and Condensed Matter Physics — Proceedings of the Symposium on Nonlinear (Soliton) Structure Dynamics in Condensed Matter - Oxford, England, June 27-29, 1978, 116 (1978)
[26] B. Neubert, Diplomarbeit, Saarbrücken (1994)
[27] B. Neubert, Dissertation, Saarbrücken (1997)
[28] M.B. Walker und Z. Chen, Ferroelectrics **124**, 35 (1991)
[29] Z. Chen und M.B. Walker, Phys. Rev. B **43**, 760 (1991)
[30] I. Folkins und M. Walker, Phys. Rev. B **44**, 374 (1991)
[31] C. Kappler und M. Walker, Phys. Rev. B **48**, 5902 (1993)
[32] J.M. Ezpeleta, J.M., F. Zúñiga, J. Pérez-Mato, W. Paciorek und T. Breczewski, Acta Cryst. B **48**, 261 (1992)
[33] Th. Tentrup und R. Siems, Ferroelectrics **105**, 813 (1990)
[34] S. Haussühl, J. Liedtke, J. Albers und A. Klöpperpieper, Z. Phys. B **70**, 219 (1988)
[35] S. Haussühl, private Mitteilung (1989)
[36] R. Ao, G. Schaack, M. Schmitt und M. Zöller, Phys. Rev. Lett. **62**, 183a (1989)
[37] D. Dernbach, Dissertation, Saarbrücken (1993)
[38] Th. Tentrup, Dissertation, Saarbrücken (1990)

[39] G. Schaack, Ferroelectrics **104**, 147 (1990)
[40] St. Kruip, G. Schaack und M. Schmitt-Lewen, Phys. Rev. Lett. **68**, 496 (1992)
[41] K. Jenal, Diplomarbeit, Saarbrücken (1994)
[42] B. Kirchner, M. Le Maire, G. Schaack und M. Schmitt-Lewen, Europhys. Lett. **22**, 113 (1993)
[43] R. Ao, G. Lingg, G. Schaack und M. Zöller, Ferroelectrics **105**, 391 (1990)
[44] M. Le Maire, G. Lingg, G. Schaack, M. Schmitt-Lewen, G. Strauß und A. Klöpperpieper, Ferroelectrics **125**, 87 (1992)
[45] M. Le Maire, A. López Ayala, G. Schaack, A. Klöpperpieper und H. Metz, Ferroelectrics **155**, 355 (1994)
[46] M. Rühländer und R. Siems, Ferroelectrics **155**, 365 (1994)
[47] S. Krinsky und D. Mukamel, Phys. Rev. B **16**, 2313 (1977)
[48] K.P. Holzer, J. Petersson, D. Schüssler, R. Walisch, U. Häcker und D. Michel, Phys. Rev. Lett. **71**, 89 (1993)
[49] R. Walisch, J. Petersson, D. Schüssler, S. Kluthe, A. Trampert und K.P. Holzer, Ferroelectrics **124**, 151 (1991)
[50] H.E. Stanley, Introduction To Phase Transitions And Critical Phenomena, Oxford: Clarendon Press (1971)
[51] M. Droz und M. Coutinho-Filho, Magnetism and Magnetic Materials – 1975 (21st Annual Conference – Philadelphia), 465 (1976)
[52] T. Garel und P. Pfeuty, J. Phys. C **9**, L245 (1976)
[53] M.C. Barbosa, Phys. Rev. B **42**, 6363 (1990)
[54] J.C. Le Guillou und J. Zinn-Justin, Phys. Rev. Lett. **39**, (1977)
[55] G. Schaack, M. Le Maire, M. Schmitt-Lewen, M. Illing, A. Lengel, M. Manger und R. Straub, Ferroelectrics **183**, 205 (1996)
[56] M. Le Maire, Dissertation, Würzburg (1996)
[57] M. Le Maire, R. Straub und G. Schaack, Phys. Rev. B bf 56, 134 (1997)
[58] O. Hernandez, J. Hlinka und M. Quilichini, J. Phys. I France **6**, 231 (1996)
[59] O. Hernandez, M. Quilichini, A. Cousson, W. Paulus, J.M. Kiat, A. Goukassov, J. Ezpeleta, F. Zúñiga, J. Pérez-Mato, M. Dušek und V. Petříček, Proceedings of the Conference of Aperiodic '97, World Scientific Publishing Co. (in Druck)
[60] J.M. Kiat, G. Calvarin, M. Chaves, A. Almeida, A. Klöpperpieper und J. Albers, Phys. Rev. B **52**, 768 (1995)