

# Doppelte Franck-Condon-Prozesse in gestörten Kristallgittern als Mechanismen strahlungsloser Übergänge

Von HARALD STUMPF

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Z. Naturforschg. 10 a, 971–985 [1955]; eingegangen am 6. August 1955)

Am Beispiel eines NaCl-Kristalls mit einem Frenkel-Defekt wird ein Mechanismus für strahlungslose Übergänge eines Elektrons vom Leitungsband ins Valenzband angegeben und quantitativ begründet. Der Prozeß beginnt mit dem Einfang eines Elektrons aus dem Leitungsband in die Wellenfunktion der Störstelle. Dabei wird die Ladung lokalisiert und zufolge der veränderten elektrostatischen Verhältnisse eine andere Gleichgewichtslage der Gitterbausteine geschaffen. Da die Gitterbausteine sich beim Elektronensprung in bezug auf die neuen Gleichgewichtslagen in einem ausgelenkten Zustand befinden, werden nach dem Franck-Condon-Prinzip Gitterschwingungen angeregt. Springt das Elektron von der Störstelle weiter ins Valenzband, so ändern sich die Ruhelagen des Gitters abermals, und eine nochmalige Anwendung des Franck-Condon-Prinzips auf die vom ersten Sprung her angeregten Gitterschwingungen zeigt, daß in dieser Weise die gesamte Energie der Bandlücke in Gitterschwingungsenergie umgewandelt werden kann. Der Mechanismus ist auf einatomige Kristalle übertragbar.

Die Quantentheorie gestattet, soweit es sich um Systeme von Elektronen, Atomkernen und Lichtquanten handelt, die Vielfalt der Erscheinungen von Materie und Strahlung einheitlich zu verstehen und abzuleiten. Jedoch stehen der Auswertung der quantentheoretischen Grundgesetze große mathematische Schwierigkeiten entgegen. Daher wurden vereinfachende Modelle realer Systeme konstruiert, die gewisse Symmetrien und Aussagen über die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen als Postulate voranstellen, welche streng erst aus den allgemeinen Gleichungen erschlossen werden müßten. In Anwendung auf das Problem der Kristalle ist die Entwicklung der Theorie deutlich durch zwei Abschnitte gekennzeichnet.

Im ersten Abschnitt wurde ein Modell verwendet, das die Struktur eines idealen Kristalls und vernachlässigbare Korrelationen zwischen Elektronen voraussetzt, die Kernbewegung gesondert bestimmt und sie danach durch eine Störungsrechnung mit den Elektronenwellenfunktionen koppelt. Diese Vorstellung konnte als Grundlage für die Erklärung zahlreicher Kristalleigenschaften benutzt werden. Es erwies sich aber auch, daß offenbar eine Reihe von Problemen damit nicht bewältigt werden konnte.

In den vergangenen Jahren wurde deshalb – in einem zweiten Abschnitt – das Modell des Kristalls in seinen geometrischen Annahmen auf die Struktur eines Realkristalls erweitert, die Wechselwirkung der Elektronen in die Theorie aufgenommen und eine andere Art von Kopplung der Elektronen und Kernbewegung angestrebt. Die Untersuchungen sind

schwierig und in Allgemeinheit keineswegs abgeschlossen, so daß es naheliegt, zunächst jeweils nur eine oder zwei der drei genannten Erweiterungen in die Betrachtung einzubeziehen.

Auf diese Weise behandeln wir im nachfolgenden ein bekanntes Problem, um dessen Lösung sich viele Autoren bemüht haben: die Umwandlung der von Elektronen absorbierten sichtbaren und ultravioletten Lichtquanten in Kernschwingungsenergie in gewissen Kristallen. Dabei wird die Realstruktur und die enge Kopplung von Kern und Elektronenbewegung theoretisch berücksichtigt.

## § 1. Strahlungslose Übergänge

Wird in einem nichtleitenden Kristall ein Elektron durch Absorption vom Valenzband ins Leitungsband gehoben, so besteht eine bestimmte Wahrscheinlichkeit zur Rückkehr in den Grundzustand unter Emission eines Lichtquants. Das Experiment lehrt aber, daß von den eingestrahnten Photonen nur ein Bruchteil den Kristall als Fluoreszenz- und Phosphoreszenzstrahlung wieder verläßt, während die Energie der übrigen im Kristall verbleibt, obwohl die Elektronen in den Grundzustand zurückkehren. Da die Elektronen außer mit dem elektromagnetischen Feld nur noch mit dem System der den Kristall aufbauenden Gitterteilchen gekoppelt sind, kann die Photonenenergie nur in das System der Gitterteilchen übergegangen sein. Das Phänomen der Umwandlung von Photonenenergie in Gitterenergie wird strah-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

lungsloser Übergang genannt. Während die Prozesse der Elektronenanregung, der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzstrahlung bereits in den ersten Jahren nach der Entdeckung der Quantentheorie eine theoretische Deutung fanden, gelang dies für die strahlungslosen Übergänge bis jetzt nicht. Die darüber angestellten Untersuchungen drangen nicht bis zu einer Prüfung der Modellvorstellung mit vollständiger Rechnung durch. Zugleich erzwangen die mathematischen Schwierigkeiten ein weitgehendes Aufgeben der Allgemeinheit des Modells zugunsten spezieller Fälle, die den Autoren leichter bewältigbar erschienen. Wir werden im nächsten Paragraphen näher darauf eingehen.

## § 2. Gitterstörungen als Umwandlungsmechanismen

Bereits die klassischen Experimente von L e n a r d zeigen, daß im Kristall lokalisierte optische Prozesse stattfinden. In die gleiche Richtung weisen die Experimente der P o h l s c h e n Schule an Ionenkristallen, und nach neueren Untersuchungen werden die Leuchtprozesse und strahlungslosen Übergänge in Phosphoren insgesamt als lokalisierte Vorgänge betrachtet, die sich an Gitterstörungen abspielen.

Tatsächlich ist eine solche Lokalisation theoretisch nur verständlich, wenn die ideale Kristallstruktur an einzelnen Stellen gestört ist. Aber die theoretische Entwicklung der strahlungslosen Übergänge ging zunächst vom idealen Kristall aus. Erst nachdem die ergebnislosen Arbeiten von F r e n k e l, P e i e r l s sowie M ö g l i c h und R o m p e<sup>1</sup> über derartige Umwandlungen im idealen Kristall erschienen waren, gewannen die Vorgänge an Gitterstörungen Interesse. Nach einer weiteren Reihe von Arbeiten<sup>2</sup>, die wegen zu starker Vereinfachungen keine allgemeine Aufklärung brachten, vermochten H u a n g und R h y s<sup>3</sup> für F-Zentren streng nachzuweisen, daß dort keine strahlungslosen Übergänge auftreten können.

Die Experimente ergeben im wesentlichen, daß sich bei Phosphoren strahlungslose Übergänge an

einer positiv geladenen Störstelle abspielen müssen<sup>4</sup>. Eine solche Störstelle kann nicht nur durch ein eingelagertes Fremdion auf einem Gitterplatz, sondern auch durch einen gittereigenen Baustein auf einem Zwischengitterplatz im Ionengitter realisiert werden: dies führt auf einen Frenkel-Defekt.

Wir beschäftigen uns im folgenden mit der Untersuchung eines Frenkel-Defekts in einem Ionenkristall, wobei wir in dieser Arbeit nur die energetischen Möglichkeiten für einen strahlungslosen Übergang untersuchen, aber noch nicht die Statistik der Prozesse einbeziehen. Wir verwenden einen NaCl-Kristall zur speziellen Darstellung, da für ihn die verschiedenen notwendigen experimentellen Daten gut bekannt sind, und weil NaCl als Repräsentant der ganzen Klasse von Ionenkristallen im theoretischen Sinne betrachtet werden kann, obwohl NaCl bei gewöhnlichen Temperaturen wegen einer zu geringen Anzahl von Frenkel-Defekten keine strahlungslosen Übergänge aufweist.

Wie man in der weiteren Darstellung leicht erkennen wird, ist der Mechanismus der strahlungslosen Übergänge nicht an Frenkel-Defekte in Ionenkristallen gebunden, sondern kann auf einatomige Kristalle übertragen werden. Die Ionenkristalle ermöglichen nur an einzelnen Stellen in der strengen atomistischen Behandlung des Problems einfachere Rechnungen, als dies bei anderen Kristalltypen der Fall wäre, jedoch wird das Prinzip der begründeten und auf andere Kristalle übertragbaren Reduktion des Gesamtproblems nicht verletzt.

## § 3. Ionenkristalle

Die Ionenkristalle sind aus zwei ineinander geschobenen Gittern positiver und negativer Ionen aufgebaut, wobei die einzelnen Teilchen klassisch mit einem Potential der Art

$$e e' / |r| + b / |r|^n \quad (1)$$

aufeinander wirken. Der erste Term entspricht dem elektrostatischen Potential, der zweite verhindert ein

<sup>1</sup> F. Möglich u. R. Rompe, Z. Phys. **115**, 707 [1940]; R. Peierls, Ann. Phys., Lpz. **13**, 905 [1932]; J. Frenkel, Phys. Rev. **37**, 17, 1276 [1931], Phys. Z. Sowjetunion **9**, 158 [1936].

<sup>2</sup> R. Kubo, Phys. Rev. **86**, 929 [1952]; G. Goodman, A. W. Lawson u. L. I. Schiff, Phys. Rev. **71**, 191 [1947]; E. J. Adirawitsch, Ber. Akad. Wissensch. UdSSR [1948], Abh. Sowj. Phys. **1**, 71, 77 [1951]; F. Stöckmann, Z. Phys. **130**, 477 [1951]. — Zu einer Kri-

tik der zitierten Arbeiten verweisen wir auf die Einleitung der Arbeit von A. Haug, Z. Phys. **138**, 529 [1954].

<sup>3</sup> Kun Huang u. A. Rhys, Proc. Roy. Soc., Lond. A **204**, 413 [1951]. — Eine methodische Verallgemeinerung der Huang-Rhys'schen Theorie gab L. Tewordt, Z. Phys. **137**, 604 [1954].

<sup>4</sup> N. R. Nail, F. Urbach u. D. Pearlman, J. Opt. Soc. Amer. **39**, 690 [1949]; Ch. Peyrou, These, Paris 1947; Ann. Phys., Paris (12) **3**, 459 [1948].

vollkommenes Ineinanderstürzen entgegengesetzt geladener Ionen und kann quantenmechanisch begründet werden.

Für die Theorie der strahlungslosen Übergänge geben die ultravioletten Absorptionsspektren, welche den Übergängen der Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband entsprechen, Aufschluß über den Energiebetrag, der bei einem strahlungslosen Übergang in Gitterschwingungen umgewandelt werden muß, wenn das Elektron ohne Emission in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt. Bei NaCl beträgt die Bandlücke 7,6 eV.

Da bei den bekanntesten Vertretern der Ionenkristalle die quantenmechanisch gerichteten Bindungsarten nur eine geringe Bedeutung besitzen, kann in vielen quantenmechanischen Rechnungen in guter Näherung zunächst die klassische Theorie verwendet werden. Wir bringen, soweit wir sie in die Rechnung einführen, die dazugehörigen Konstanten der klassischen Theorie, deren Werte durch makroskopische Betrachtungen gewonnen werden. Für NaCl ist<sup>5</sup>

$$\begin{aligned} d &= 2,81 && \text{Gitterabstand in } \text{\AA}, \\ n &= 11,3 && \text{Abstoßungsexponent des Potentials,} \\ \varepsilon &\approx 5 && \text{statische Dielektrizitätskonstante.} \end{aligned}$$

#### § 4. Die Wellenfunktion des Gesamtkristalls in adiabatischer Näherung

Am Anfang hatten wir bereits erwähnt, daß die Umwandlung eines Teils der in einen Kristall eingestrahlten elektromagnetischen Energie in Gitterschwingungen nur aus einer Kopplung der Kern- und Elektronenbewegung und in Verbindung mit der Realstruktur des Kristalls verstanden werden kann. In der Theorie eines solchen Vorgangs muß daher das quantenmechanische Verhalten des Gesamtkristalls untersucht werden, und eine vollkommene Trennung von Kern- und Elektronenwellenfunktionen ist zunächst nicht erlaubt. Wir gehen von der Gleichung des Gesamtkristalls aus und zerlegen in den folgenden Paragraphen das so beschriebene System in untereinander verkoppelte Untersysteme, die dann einzeln untersucht werden.

Wir betrachten einen Kristall ohne Wechselwirkung mit Strahlung. Er sei dann ein abgeschlossenes Sys-

tem in einem Gleichgewichtszustand. Zu diesem gehört eine Energie  $E$ . Sie wird durch die Schrödingergleichung des Gesamtkristalls

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N'} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} - \frac{\hbar^2}{2M_k} \sum_{k=1}^N \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} + V(x_i X_k) \right] \Psi = E \Psi \quad (2)$$

bestimmt. Die  $N'$  Koordinaten  $x_i$  charakterisieren dabei sämtliche Elektronenfreiheitsgrade und die  $X_k$  die  $N$  Kernfreiheitsgrade, einfach durchindiziert, in einem kartesischen System.

Die adiabatische Näherung stellt den stationären Zustand durch die Wellenfunktion

$$\Psi(x_i X_k) = \psi(x_i X_k) \varphi(X_k) \quad (3)$$

dar und spaltet die Gesamtgleichung auf in

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N'} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V(x_i X_k) \right] \varphi(x_i X_k) = U(X_k) \varphi(x_i X_k) \quad (4)$$

und

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M_k} \sum_{k=1}^N \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} + U(X_k) \right] \varphi(X_k) = E \varphi(X_k) \quad (5)$$

Dabei werden von der ursprünglichen Gleichung zwei Terme vernachlässigt, die eine zeitunabhängige Mischung der Produktfunktionen (3) bewirken. Wir verzichten vorläufig auf ihre Berücksichtigung mit Hilfe der Störungsrechnung und betrachten die Funktionen (3) als Repräsentanten der Lösungsmannigfaltigkeit von (2).

Die Gln. (4) und (5) stellen ein einseitig gekoppeltes System dar. Die Energiewerte von (4) können ohne Verbindung mit (5) berechnet werden. Dies besagt, daß die Elektronenzustände nur von der momentanen Kernkonfiguration abhängig sind. Gl. (4) besitzt ein diskretes Spektrum von Energieeigenwerten für jedes Werte- $N$ -tupel der Parameter  $X_1 \dots X_N$ . Die Quantenzustände seien durch den Index  $n$  gekennzeichnet. Dann lauten die Energieeigenwerte als Funktionen der  $X_1 \dots X_N$

$$U_n(X_1 \dots X_N), \quad n = 1, 2, \dots$$

Für die Berechnung der Kerneigenfunktionen setzen wir die  $U_n(X_k)$  als bekannt voraus, da sie zwar schwer, aber prinzipiell unabhängig von Gl. (5) berechnet werden können. Zufolge dieser einseitigen

<sup>5</sup> N. F. Mott u. R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford University Press 1950, S. 95. —

M. Born u. M. Goeppert-Mayer, *Handb. d. Phys.* Bd. XXIV/2, S. 721.

Kopplung stellt die Berechnung der  $U_n(X_k)$  den ersten Schritt in der Lösung von (2) dar.

Zu jedem  $U_n(X_k)$  gehört eine Kerngleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M_k} \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} + U_n(X_k) \right] \varphi^n = E \varphi^n, \quad (6)$$

die ihrerseits wiederum eine diskrete Folge von Eigenwerten besitzt, die durch den Index  $m$  gekennzeichnet werden mögen. Wir haben dann die Lösungen

$$\varphi_m^n (n=1,2,\dots; m=1,2,\dots)$$

mit den Energieeigenwerten  $E_m^n$ , zu denen unter Vernachlässigung der Störglieder die Eigenfunktionen des Gesamtsystems

$$\Psi_{nm}(x_i X_k) = \psi_n(x_i X_k) \varphi_m^n(X_k)$$

gehören. Übergänge unter dem Einfluß eines äußeren elektromagnetischen Feldes finden dann nur zwischen den Funktionen  $\Psi_{nm}$  statt, und am Wechsel der Quantenzahlen  $n, m$  kann die Absorption des Kristalls studiert werden. Dies wird bei Ionenkristallen genauer untersucht werden.

## § 5. Gitter im Grundzustand

In Analogie zur Übertragung des harmonischen Oszillators der klassischen Mechanik in die Quantenmechanik untersuchen wir nun die den klassischen Kernschwingungen entsprechenden Zustände der Gln. (6), indem wir ein bestimmtes  $U_n(X_k)$  herausgreifen und die zugehörige Gleichung lösen.

Die Wellenfunktion des eindimensionalen harmonischen Oszillators ist eine Verteilung  $\varphi(X - \alpha)$  um den Mittelwert  $\alpha$  der Koordinate  $X$  für den energetisch tiefsten Zustand. Entsprechend setzen wir für das Gitter als Lösung die Wellenfunktion

$$\varphi^n \equiv \varphi^n(X_1 - \alpha_1^n, \dots, X_N - \alpha_N^n) \quad (7)$$

an, wobei die  $\alpha_i^n$  die Mittelwerte der Koordinaten  $X_i$  für  $T=0$  sein sollen.

Die Lösung von (6) ist daher ein kombiniertes algebraisch-differentielles Problem, da neben der Wellenfunktion  $\varphi^n$  auch die Konstanten  $\alpha_i^n$  bestimmt werden müssen.

Wir beginnen das Lösungsverfahren mit der Annahme, daß die Wellenfunktion bereits bekannt ist. Die  $\alpha_i^n$  bestimmen sich dann aus der Forderung, daß

$$\int \varphi^n * H \varphi^n d\tau \quad (8)$$

ein Extremum für die richtigen Werte  $\alpha_i^n$  sein muß.

Die kinetische Energie in (8) wird eine von  $\alpha_i^n$  abhängige Konstante  $C_1(\alpha_1^n \dots \alpha_N^n)$ , und in der potentiellen Energie entwickeln wir  $U_n(X_k)$  an den Stellen  $X_k = \alpha_k^n$  in eine Taylor-Reihe, so daß entsteht

$$\begin{aligned} & \int \varphi^n * U_n(\alpha_k^n) \varphi^n d\tau \\ & + \int \varphi^n * \left[ \sum_k \frac{\partial U_n}{\partial X_k} \right]_{X_k = \alpha_k^n} \cdot (X_k - \alpha_k^n) \varphi^n d\tau + \dots \end{aligned} \quad (9)$$

Daraus kann man  $U_n(\alpha_k^n)$  usw. hervorziehen, und man erhält wegen der Normierung die Gesamtenergie als

$$\begin{aligned} E &= C_1(\alpha_1^n \dots \alpha_N^n) \\ &+ U_n(\alpha_1^n \dots \alpha_N^n) + C_2(\alpha_1^n \dots \alpha_N^n), \end{aligned} \quad (10)$$

wobei  $C_2(\alpha_1^n \dots \alpha_N^n)$  die höheren Glieder der Taylor-Entwicklung von  $U_n(X_k)$  an den Stellen  $\alpha_k^n$ , gemittelt über die Verteilung  $\varphi^n * \varphi^n$ , umfaßt. Die Gesamtenergie im  $n$ -ten Elektronenzustand erscheint in dieser Weise als Funktion der Kerngleichgewichtslagen  $\alpha_k^n$ . Ein Gleichgewichtszustand, d. h. eine stabile Konfiguration des Systems, wird dann erreicht, wenn die Energie im Grundzustand  $m=1$  der Kernschwingung einen Minimalwert annimmt. Die Gleichgewichtsbedingungen entstehen durch Variation nach den Parametern  $\alpha_k^n$  aus (8) bzw. (10) und liefern die Gleichungen

$$\frac{\partial C_1(\alpha_k^n)}{\partial \alpha_i^n} + \frac{\partial U_n(\alpha_k^n)}{\partial \alpha_i^n} + \frac{\partial C_2(\alpha_k^n)}{\partial \alpha_i^n} = 0 \quad (i=1 \dots N). \quad (11)$$

Da wegen der großen Kernmassen im Vergleich zum Elektron die Kernwellenfunktion sehr viel stärker lokalisiert sein wird, müssen für den Grundzustand die Streuung und die höheren Momente der Verteilung  $\varphi^n * \varphi^n$  klein sein. Dies bedeutet aber, daß der Mittelwert der Gesamtenergie  $E(\alpha_k^n)$  in seinen von  $\alpha_k^n$  abhängigen Gliedern nicht wesentlich vom Energiewert  $U_n(\alpha_1^n \dots \alpha_N^n)$  für die Ruhelagen abweichen kann, da die höheren Glieder der Taylor-Entwicklung in (9) eben mit jenen Momenten multipliziert werden. Es liegt daher nahe, die Lösung von (11) durch einen Iterationsprozeß zu approximieren, indem beim ersten Schritt die Glieder

$$\partial C_1(\alpha_k^n) / \partial \alpha_i^n + \partial C_2(\alpha_k^n) / \partial \alpha_i^n$$

vernachlässigt werden und wir die Gleichungen

$$\partial U_n(\alpha_k^n) / \partial \alpha_i^n = 0 \quad (i=1 \dots N) \quad (12)$$



lösen. Auf diese Weise ist das algebraisch-differentielle Problem entkoppelt, weil (12) die Kenntnis von  $\varphi^n$  nicht mehr voraussetzt. Wir gehen auf die Iteration nicht weiter ein, sondern bleiben wegen der geringen Streuung bei den Gln. (12). Sie geben Auskunft über die Energieänderung des gesamten Systems der Elektronen und Kerne, und die daraus folgenden Werte von  $\alpha_1^n \dots \alpha_N^n$  sind für die weitere Entwicklung der Theorie von großer Bedeutung.

Allein die in diesem Paragraphen vorausgesetzte Kenntnis der Energien  $U_n(X_k)$  für beliebige Parameterwerte würde im allgemeinen Fall bedeuten, daß wir die Elektronengleichung (4) mit den Parametern  $X_k$  gelöst hätten. Dies ist praktisch zu schwierig. Es gibt aber Möglichkeiten, eine solche Lösung zu umgehen. Sie sind dann gegeben, wenn aus anderen Informationen, die teils aus einem tatsächlichen Studium der Gl. (4) an Spezialfällen oder aus empirischen Erfahrungen stammen, geschlossen werden kann, daß die Gitterenergie gut approximiert wird, wenn man gewissen Teilchenkomplexen klassische Potentiale zuordnet und die Kristallenergie als die Überlagerung der Potentiale dieser Komplexe auffaßt. Die bekanntesten Beispiele sind die Molekül- und Atomgitter mit van der Waalsschen Kräften oder die Ionengitter. Die Teilchenkomplexe sind dann die zu Molekülen, Atomen oder Ionen zusammengefaßten Elektronen und Kerne. Von hier aus finden wir Verbindung zu § 3, indem wir die Energie  $U_n(X_k)$  als eine Summe von Termen (1) an den Stellen  $\alpha_k^n$  auffassen. Dies werden wir noch genauer ausführen. Zunächst wenden wir uns den dem Gleichgewichtszustand überlagerten Wärmeschwingungen zu.

## § 6. Quantenmechanische Gitterdynamik

Um die Wellenfunktionen des Systems (6) zu berechnen, die den klassischen Oszillationen der Kerne um ihre Ruhelagen entsprechen, nehmen wir in der potentiellen Energie eine Entwicklung um die  $\alpha_k^n$  vor, vernachlässigen die Glieder dritter und höherer Potenz in den  $(X_k - \alpha_k^n)$  und schreiben

$$\frac{1}{2}(\partial^2 U_n / \partial X_k \partial X_j)_{X_k = \alpha_k^n} = a_{kj}.$$

Dann entsteht aus (6), wenn wir die konstanten Glieder nach rechts bringen,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{k=1}^N \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} + \sum_{k,j} a_{kj} (X_k - \alpha_k^n) (X_j - \alpha_j^n) \right] \varphi_m^n = \varepsilon_m^n \varphi_m^n = [E_m^n - U_n(\alpha_k^n)] \varphi_m^n, \quad (13)$$

wobei  $\varepsilon_m^n$  die reine Kernschwingungsenergie eines stationären Zustandes ist.

Mit der Transformation  $(X_k - \alpha_k^n) = \xi_k$  und einer weiteren orthogonalen Transformation

$$q_k = \sum_l A_{kl} \xi_l, \quad \text{für die} \quad \sum_{l,j} A_{kl}^{-1} a_{lj} A_{ji} = C_k \delta_{ki}$$

gilt, geht dann (13) in

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{k=1}^N \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} + \sum_{k=1}^N C_k q_k^2 \right] \bar{\varphi}_m^n = \varepsilon_m^n \bar{\varphi}_m^n \quad (14)$$

über, wenn wir der Einfachheit halber einatomige Gitter voraussetzen. Mit einem Produktansatz kann (14) in ein System ungekoppelter harmonischer Oszillatoren aufgelöst werden, von denen jeder einer klassischen Schwingung des Gitters zugeordnet ist und die gleiche Frequenz wie diese besitzt. Im Gegensatz zur klassischen Oszillation der Kernteilchen aber sind quantenmechanisch die Kernschwingungen durch stationäre, d. h. zeitunabhängige Verteilungen gekennzeichnet. Dies bedeutet, daß in einem Zustand  $\Psi_{lm}$ , dem eine Energie

$$E_m^l = \varepsilon_m^l + U_l(\alpha_k^l) \quad (15)$$

zugeordnet ist, auch eine zeitunabhängige Verteilung der Energie auf Kernschwingungen und Elektronenzustand vorliegt, obwohl im klassischen Bild ein andauernder Austausch zwischen potentieller Energie (Elektroneneigenwerte) und kinetischer Kernenergie stattfindet. Diese Eigenschaft wird wesentlich, wenn man den Übergang von einem stationären Zustand  $\Psi_{lm}$  zu einem zweiten  $\Psi_{jh}$  gleicher Energie betrachtet. Der zweite Zustand  $\Psi_{jh}$  wird im allgemeinen Ruhelagen  $\alpha_1^j \dots \alpha_N^j$  aufweisen, die von  $\alpha_1^l \dots \alpha_N^l$  verschieden sind. Die zugehörigen Energien lauten dann

$$E_m^l = \varepsilon_m^l + U_l(\alpha_1^l \dots \alpha_N^l), \\ E_h^j = \varepsilon_h^j + U_j(\alpha_1^j \dots \alpha_N^j),$$

und wegen der Gleichheit wird

$$\varepsilon_m^l - \varepsilon_h^j = U_j(\alpha_1^j \dots \alpha_N^j) - U_l(\alpha_1^l \dots \alpha_N^l), \quad (16)$$

d. h.: beim Übergang zwischen zwei Zuständen gleicher Gesamtenergie wandelt sich die Differenz der auf die zugehörigen Ruhelagen der Kerne bezoge-

nen Elektronenenergien in Kernschwingungsenergie um. Von diesem Satz werden wir später Gebrauch machen.

### § 7. Das Franck-Condon-Prinzip

In den vorangehenden Paragraphen hatten wir uns nur mit der Beschreibung der stationären Zustände des Gesamtkristalls befaßt. Für die weitere Theorie aber werden Übergänge zwischen diesen Zuständen notwendig. Im allgemeinen Fall wird dabei das System von einem Ausgangszustand in einen Zustand mit davon verschiedener Energie übergehen und ein Photon absorbieren oder emittieren. Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden daher durch die Emissions- und Absorptionswahrscheinlichkeiten von Photonen bestimmt. In der Theorie der Molekülspektren werden diese durch die Nichtdiagonalglieder der Matrix des elektrischen Moments aller an der Konfiguration beteiligten Teilchen gegeben. Da ein Kristall als ein sehr großes Molekül betrachtet werden kann, gelten für die Emissions- und Absorptionswahrscheinlichkeit eines Photons im Kristall die gleichen Überlegungen wie bei Molekülen, und ihre Anwendung führt näherungsweise zum üblichen analytischen Ausdruck der Übergangsregeln

$$W_{(nm)(jh)} = w_{nj} \int \varphi_m^{n*} \varphi_h^j d\tau_k. \quad (17)$$

Sie sind demnach das Produkt aus Elektronenübergangswahrscheinlichkeit  $w_{nj}$  und Kernübergangswahrscheinlichkeit, wobei die Kerneigenfunktionen auf die Ruhelagen der jeweiligen Anregungsstufe bezogen sind.

Die Formeln, die zunächst für strahlende Übergänge abgeleitet wurden, dehnen wir, wie in der Theorie der Moleküle, auf „strahlungslose“ Übergänge aus. Diese Ausdehnung wird in gewisser Weise bereits von der Definition der strahlungslosen Übergänge gefordert, da sie auch Übergänge unter Emission langwelliger Photonen einbezieht, und die exakte Gleichheit der Energien nur einen Grenzfall darstellt, der keine besondere theoretische Bedeutung hat.

### § 8. Modell einer Gitterstörung in Ionenkristallen

Die Schwierigkeiten der Berechnung der Elektronenterme  $U_n(X_k)$  haben wir bereits in § 5 erwähnt. Es ist daher für die Bewältigung des Gesamt-

problems von großem Vorteil, wenn die Berechnung der  $U_n(X_k)$  nicht an den Anfang gesetzt werden muß. Eine Kristallklasse, bei der sich diese Untersuchung als Voraussetzung zur Lösung der Kerngleichung umgehen läßt, sind die Ionenkristalle. Diese hatten wir in § 3 als Modellklasse für die Theorie der strahlungslosen Übergänge eingeführt. Bei ihnen können wir sogleich mit der Kerngleichung beginnen.

Nach § 5 führt die Nullpunktsschwingung auf die Gln. (12), deren Lösungen für verschiedene Elektronenzustände jeweils ein Satz von Konstanten  $\alpha_1^n \dots \alpha_N^n$  sind, die die Mittelwerte der Kernkoordinaten und demnach die klassischen Ruhelagen angeben.

Dieselben Gleichungen liefert die klassische Gitterstatik, wenn man annimmt, daß ein klassisches Potential existiert, das die Summe der von den Kernen und Elektronen aufeinander ausgeübten Wechselwirkungen beschreibt:

$$V(X_k)_{\text{klass.}} \equiv U_n(X_k).$$

Sowohl aus experimentellen Gründen als auch aus theoretischen Überlegungen kann bei Ionenkristallen dafür im Elektronengrundzustand das Potential (1) aus § 4 gesetzt werden. Für angeregte Zustände werden wir im nächsten Paragraphen ein modifiziertes Potential verwenden. Damit ist an dieser Stelle die Berechnung der Elektronenzustände umgangen, und wir können uns sogleich den Kernkonfigurationen zuwenden, die in der beabsichtigten Theorie diskutiert werden sollen.

Wir untersuchen gemäß § 3 die Konfiguration eines Kristalls mit einem Ion auf einem Zwischen-gitterplatz.

Für den Absorptionsmechanismus ist eine genaue Kenntnis des Energiespektrums des Gesamtkristalls mit der Störung notwendig. Den ersten Schritt zur Ableitung dieses Spektrums bildet nach den vorangehenden Überlegungen die Gitterstatik. In ihr untersuchen wir die Gleichgewichtslagen und die Spannungen im gestörten Kristall. Für einen ersten Überblick werden die gitterstatistischen Rechnungen eines Frenkel-Defekts aber zu kompliziert, weil in einem Ionenkristall zwei Arten von Gitterteilchen und sämtliche drei Translationsfreiheitsgrade eines Gitterteilchens berücksichtigt werden müssen, wenn bei der Modellvorstellung eines Frenkel-Defekts die Rechnungen sinnvolle Ergebnisse liefern sollen.

Wir suchen daher nach einem theoretisch einfacheren Modell einer Störung, die in ihren bei der Rechnung vorgenommenen Vernachlässigungen größenordnungsmäßig auf dieselben Ergebnisse führt, wie das gewöhnliche Modell eines Frenkel-Defekts.

Eine solche Störung bietet sich in der in Abb. 1 gezeigten Anordnung als Zwischengitterplatz an. Seine Besetzungswahrscheinlichkeit ist geringer, und außerdem ist er nur in zwei Dimensionen stabil gelagert, aber es genügt, mit einem Translationsfreiheitsgrad zu rechnen, und die dabei bewirkte Verminderung der rücktreibenden Kräfte wird ähnliche Verhältnisse schaffen, wie es bei einem Frenkel-Defekt bei Verwendung von drei Freiheitsgraden pro Teilchen tatsächlich eintritt.

## § 9. Gitterstatik der Störung

Die Kenntnis der Gittergleichgewichtslagen für verschiedene Elektronenzustände bildet die Grundlage der weiteren Untersuchungen. Wir beschäftigen uns zuerst mit dem Grundzustand. Es existieren dann keine angeregten Elektronen im Leitungsband, und nach § 8 kann die Wechselwirkung der das Gitter aufbauenden Ionen durch Potentiale (1) beschrieben werden. Die Berechnung der Gleichgewichtslagen der idealen Struktur mit Potentialen der Art (1) ist bekannt, und als Problem bleibt, die Struktur des durch S gestörten Gitters zu bestimmen. Wir gehen dazu von den Gleichgewichtslagen des ungestörten Gitters aus, und führen das Störion S in das Gitter als Störung ein, wie Abb. 1 zeigt.

Unter diesen Voraussetzungen ergibt die gitterstatische Berechnung<sup>6</sup> die Werte

$$\xi_1^0 = -\xi_9^0 = -0,225 \, d$$

für die Verschiebung gleichartiger Ionen 1-S-9  
und

$$\eta_4^0 = -\eta_3^0 = 0,185 \text{ d}$$

für die Verschiebung in der Reihe 3-S-4, wenn  $\xi_j^0$  die Verschiebung des  $j$ -ten Gitterteilchens in  $X_1$ -Richtung unter dem Einfluß der Störung S bedeutet und entsprechend  $\eta_j^0$  die Verschiebung in  $X_2$ -Richtung.

Die so gewonnenen Werte  $\xi_1^0$  und  $\eta_4^0$  gestatten die Konstruktion des gesamten Verschiebungsfeldes

als Folge der Einlagerung von S. Wir geben keine explizite Darstellung an, weil wir in den folgenden Paragraphen keinen Gebrauch davon machen.

Die im vorangehenden angegebenen Verschiebungen repräsentieren die Konfiguration des Grundzustandes des gestörten Kristalls.

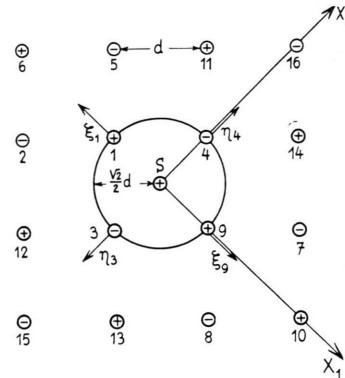


Abb. 1. Die Figur zeigt das für die Rechnung konstruierte Modell eines Kristalldefekts. Ein Frenkel-Defekt entsteht daraus, wenn S um  $d/2$  nach oben oder unten aus der Zeichenebene herausgeschoben wird. Die Fehlstelle, die durch das Abwandern eines Ions in die Lage S gebildet wird, ist nicht eingezeichnet.

Für die Theorie strahlungsloser Übergänge muß noch jene Konfiguration berechnet werden, die einer Neutralisation des Störions  $S$  entspricht. Ein Elektron geht entweder aus dem Valenzband oder dem Leitungsband in die lokalisierte Wellenfunktion von  $S$  über. In erster Näherung verschwinden daher die Coulombschen Kräfte zwischen  $1-S$ ,  $3-S$ ,  $4-S$  und  $9-S$  und, abgesehen von Polarisierungseffekten und den nichtpunktförmigen Wirkungen un abgeschlossener Schalen, bleiben in so naher Entfernung nur die Abstoßungskräfte übrig.

Das Potential von S lautet dann

$$e^2/n \left| \mathbf{r} \right|^n$$

und führt bei der Berechnung der Gleichgewichtslage mit den so veränderten Potentialen nunmehr in beiden Richtungen  $X_1$  und  $X_2$  auf gleiche Verschiebungen  $\xi_j^1$  bzw.  $\eta_j^1$  mit der Lösung

$$\xi_9^1 = -\xi_1^1 = -\eta_3^1 = \eta_4^1 = 0,205 d.$$

Gegenüber den Positionen im nichtangeregten Zustand sind also 3 und 4 um  $0,02 d$  nach außen, 1 und 9 aber um  $0,02 d$  nach innen verschoben worden. Das weitere Verschiebungsfeld benötigen wir nicht.

Damit sind jene für die Absorptionstheorie notwendigen Gitterkonfigurationen klassisch berechnet

<sup>6</sup> E. F u e s u. H. S t u m p f, Z. Naturforschg. **10a**, 136 [1955].

worden. Nach unserer Identifikation der Potentiale (1) mit den aus der Schrödinger-Gleichung des Gesamtproblems stammenden  $U_n(X_n)$  können wir die in diesem Paragraphen abgeleiteten  $\alpha_1^n \dots \alpha_N^n$  direkt für die weitere quantenmechanische Entwicklung verwenden.

## § 10. Auswahlregeln

Bei der Absorption eines Lichtquants wird neben dem Elektronenübergang auch eine Reihe von Übergängen zwischen den Schwingungszuständen des Gitters bewirkt, weil zufolge der veränderten elektrostatischen Verhältnisse die Lagen minimaler Energie der Kerne im angeregten Zustand eines Elektrons von jenen im nichtangeregten Zustand verschieden sind. Das gleiche gilt für die Rückkehr des Elektrons in den Grundzustand.

Wir untersuchen im folgenden streng quantenmechanisch mit Hilfe der Auswahlregeln die Energiebilanz der Gitterschwingungen und leiten zum Schluß eine wichtige Beziehung zur klassischen Theorie ab. Den nichtangeregten Zustand kennzeichnen wir durch nichtgestrichene Größen, den angeregten durch gestrichene Größen.

Nach § 6 läßt sich die Kernwellenfunktion im hochdimensionalen Konfigurationsraum der Kernkoordinaten in der Gestalt  $\varphi(X_1 - \alpha_1 \dots X_N - \alpha_N)$  bzw.  $\varphi'(X_1 - \alpha_1' \dots X_N - \alpha_N')$  schreiben, wo  $\alpha_1 \dots \alpha_N$  bzw.  $\alpha_1' \dots \alpha_N'$  die gitterstatistischen klassischen Ruhelagen des nichtangeregten und angeregten Zustands sind. Diese gehen auch in eine rein quantenmechanische Beschreibung ein, wie wir in § 9 und § 8 gezeigt haben. Nun setzen wir  $(X_k - \alpha_k) = \xi_k$  und nehmen mit  $A_{ik} \xi_k = q_i$  die Transformation auf Normalkoordinaten vor. Da in den Normalkoordinaten die Gitterschwingungen durch ein System unabhängiger Oszillatoren beschrieben werden, lautet deren Wellenfunktion  $\varphi_1(q_1) \dots \varphi_N(q_N)$ , welche aus  $\varphi(X_1 - \alpha_1 \dots X_N - \alpha_N)$  hervorgehen muß, wenn man die Transformation einsetzt. Das gleiche gilt für den angeregten Zustand, bei dem wir  $A_{ik}' \xi_k' = q_i'$  setzen mit  $(X_k - \alpha_k') = \xi_k'$  und die Wellenfunktion  $\varphi_1'(q_1') \dots \varphi_N'(q_N')$  erhalten.

<sup>7</sup> Die Eigenschwingungen hängen wesentlich von den Symmetrieeigenschaften des Gitters ab. Mit der Zerstörung der Symmetrieverhältnisse bei Anregung ändern sich auch die Gestalten der Eigenschwingungen. Im Fall der Anregung eines Störzentrums wird aber die bestehende Symmetrie nicht

Um Übergangswahrscheinlichkeiten berechnen zu können, muß man die Wellenfunktion des angeregten Zustands im Konfigurationsraum des nichtangeregten Zustands beschreiben oder umgekehrt. Wir drücken die gestrichenen Größen durch die ungestrichenen aus.

Zufolge der gitterstatistischen Rechnungen besteht die Beziehung  $\alpha_k' = \alpha_k + f_k$ , wo  $f_k$  die Verschiebung vom nichtangeregten Ruhezustand in den angeregten angibt. Daher wird

$$(X_k - \alpha_k') = (X_k - \alpha_k - f_k)$$

und

$$q_a' = A_{ak}'(X_k - \alpha_k - f_k) = A_{ak}' A_{k\beta}^{-1} q_\beta - A_{ak}' f_k.$$

Die Wellenfunktion  $\varphi_1'(q_1') \dots \varphi_N'(q_N')$  läßt sich also ausdrücken durch

$$\varphi_1'(A_{1k}' A_{k\beta}^{-1} q_\beta - A_{1k}' f_k) \dots$$

$$\varphi_N'(A_{Nk}' A_{k\beta}^{-1} q_\beta - A_{Nk}' f_k),$$

und die Auswahlregeln nehmen die Gestalt an

$$\int \dots \int \varphi_1^*(q_1) \dots \varphi_N^*(q_N)$$

$$\varphi_1'(A_{1k}' A_{k\beta}^{-1} q_\beta - A_{1k}' f_k) \dots dq_1 \dots dq_N.$$

In dieser Form sind die Regeln schwer darzustellen, da mehrdimensionale Integrale ausgewertet werden müssen. In dem besonderen Fall der Anregung einer Störstelle führen jedoch die Verrückungen zu keiner bedeutsamen Veränderung der Eigenschwingungen<sup>7</sup>, und wir können daher setzen  $A_{ik}' \approx A_{ik}$ . Damit geht  $A_{ik}' A_{kl}^{-1}$  in  $\delta_{il}$  über, und die Auswahlregeln reduzieren sich auf

$$\int \varphi_1^*(q_1) \dots \varphi_N^*(q_N) \varphi_1'(q_1 - A_{1k} f_k) \dots$$

$$\varphi_N'(q_N - A_{Nk} f_k) dq_1 \dots dq_N.$$

Nun ist weiter  $A_{jk} = e_j$  der  $j$ -te Eigenvektor der Eigenschwingungen des Gesamtkristalls. Entwickeln wir den Verschiebungsvektor  $f = (f_1, \dots, f_k, \dots, f_N)$  in eine Reihe nach den Eigenvektoren  $f = a_\mu e_\mu$ , so wird  $a_\nu = f \cdot e_\nu$  wegen der Orthogonalität der Eigenvektoren, und wir erhalten  $a_\nu = A_{\nu k} f_k$ ; die Auswahlregel geht also über in

$$\int \varphi_1^*(q_1) \dots \varphi_N^*(q_N) \varphi_1'(q_1 - a_1) \dots$$

$$\varphi_N'(q_N - a_N) dq_1 \dots dq_N,$$

aufgehoben. Die rücktreibenden Kräfte erleiden nur eine geringe Änderung innerhalb des Störmoleküls. Deshalb wird die Änderung der Eigenvektoren nicht bedeutsam sein. Den Beweis kann man durch einen Vergleich der Kräfte nach § 9 leicht führen.



wo die  $a_\mu$  die Amplituden der klassischen Entwicklung der Verschiebungsfunktion nach Eigenschwingungen sind.

Es seien nun  $\varphi_1(q_1) \dots \varphi_N(q_N)$  die Nullpunktschwingungen mit der Energie

$$\frac{1}{2} \sum_i h \nu_i.$$

Das Gesamtintegral zerfällt in ein Produkt unabhängiger Integrale, von denen wir eines betrachten:

$$\int \varphi_l^*(q_l) \varphi_l'(q_l - a_l) dq_l.$$

Wegen der Auswahlregel der Überdeckung maximaler Wahrscheinlichkeiten beim eindimensionalen Oszillator findet demnach mit größter Wahrscheinlichkeit ein Übergang  $\varphi_l \rightarrow \varphi_l'$  dann statt, wenn  $\varphi_l'$  die Amplitude  $a_l$  hat. Die Energieaufnahme beträgt dann  $w_l^2 a_l^2$  und, bei Berücksichtigung sämtlicher Produkte,

$$\sum_{l=1}^N w_l^2 a_l^2.$$

Rein klassisch erhält man als potentielle Energie des ausgelenkten Zustandes in bezug auf die neuen Ruhelagen  $\bar{a}_{ik} f_k f_i$  und bei Entwicklung der  $f_k$  nach Eigenschwingungen

$$\sum_{\mu=1}^N a_\mu^2 w_\mu^2.$$

Daher gilt der Satz:

*Sind die Eigenschwingungen des angeregten und nichtangeregten Zustands in erster Näherung einander gleich, so ist die quantenmechanisch berechnete Energieaufnahme der Kernschwingungen gleich der potentiellen Energie des ausgelenkten Zustands nach klassischer Rechnung.*

## § 11. Die Gitterenergie bei Elektronenanregung

Im vorangehenden Paragraphen hatten wir gezeigt, daß im Falle der Elektronenanregung einer Störstelle die Auswahlregeln mit maximaler Wahrscheinlichkeit nur solche Übergänge zwischen Kernschwingungen zulassen, deren Schwingungsenergie der klassischen potentiellen Energie der Kerne in bezug auf die neuen Ruhelagen gleicht. Um zu quantenmechanischen Energiespektren zu gelangen, müssen wir diese Energie berechnen. Aber die explizite Auswertung des Energieausdruckes mit Hilfe des

Verschiebungsfeldes in die neuen Ruhelagen, dessen Parameter wir in § 9 ableiten konnten, ist zu kompliziert; wir wählen daher einen indirekten Weg: Im folgenden geben wir eine kombiniert makroskopisch-mikroskopische Methode zur Berechnung dieses Energieanteils an.

Wie aus theoretischen Untersuchungen wohl bekannt ist, vollzieht sich die Absorption eines Lichtquants im Kristall innerhalb so kurzer Zeit, daß die Kerne sich nach der Anregung praktisch an denselben Orten befinden wie vorher. Ordnet man daher die Elektronenenergieniveaus entsprechend § 4 in Abhängigkeit von den Kernparametern  $X_1 \dots X_N$  nach aufsteigenden Werten  $U_1(X_1 \dots X_N)$ ,  $U_2(X_1 \dots X_N)$ , ... und nimmt an, daß die mit der Nullpunktsschwingung angeregten Kerne sich zum Zeitpunkt der Anregung in den klassischen Gleichgewichtspunkten  $\alpha_1 \dots \alpha_N$  befinden, so wird ein Lichtquant absorbiert, dessen Frequenz aus

$$U_2(\alpha_1 \dots \alpha_N) - U_1(\alpha_1 \dots \alpha_N) = h \nu_L$$

berechnet werden kann.

Die theoretischen Untersuchungen über die Absorptionsfrequenzen werden also bei festgehaltenen Kernen allein in den Elektronenniveaus ausgeführt. In dieser Energie ist aber auch die Anregung der Kernschwingungen einbezogen, wenn man bedenkt, daß für den Zustand  $U_2(X_1 \dots X_N)$  die Ruhelagen für die Kerne in den Punkten  $\alpha'_1 \dots \alpha'_N$  liegen, die Kerne selbst zum Zeitpunkt der Absorption aber in  $\alpha_1 \dots \alpha_N$  sind. Zuzufolge der Kopplung der Kernwellenfunktionen und Elektronenwellenfunktionen bildet  $U_2(\alpha_1 \dots \alpha_N)$  zugleich die potentielle Energie der Kernschwingung, und da nun die Kerne in  $\alpha_1 \dots \alpha_N$  sich in keinem Gleichgewichtszustand befinden, so wird der in den Kernkoordinaten variable Anteil der potentiellen Energie eine Schwingung veranlassen. Ihre gesamte Kernschwingungsenergie ist gleich dem Unterschied von  $U_2(\alpha_1 \dots \alpha_N)$  und  $U_2(\alpha'_1 \dots \alpha'_N)$ , denn  $\alpha_1 \dots \alpha_N$  sind die Umkehrpunkte dieser Schwingung, und in den Umkehrpunkten wird die potentielle Energie gleich der Gesamtenergie. Wir berechnen diese Energiedifferenz.

Speziell für den Fall des Ionenkristalls mit einem Frenkel-Defekt nehmen wir an, daß entweder aus dem Valenzband ein Elektron in die lokalisierte Wellenfunktion der Störstelle  $S^+$  übergeht oder ein im Leitungsband über den ganzen Kristall gleichmäßig verteiltes Elektron nach  $S^+$  springt. Die Wirkung ist in beiden Fällen dieselbe:  $S^+$  geht in ein neutrales Störstellenatom  $S$  über.

Die gitterstatistischen Ruhelagen werden berechnet, indem man einmal das Potential des Ions  $S^+$ , das andere Mal das Potential des Atoms  $S$  als Störung in die Gittergleichungen des § 9 einführt. In punktmekanischer Näherung unterscheiden sich die Potentiale von  $S^+$  und  $S$  um den elektrostatischen Term  $e/r$ . Dies läßt die Deutung zu, daß im Moment der Anregung in der Störstelle eine negative Elementarladung erzeugt wird.

Die Wirkung von  $S$  kann also so beschrieben werden:

Man berechne die Ruhelagen bei Anwesenheit von  $S^+$  und führe dann zusätzlich an der Stelle von  $S^+$  eine negative Elementarladung ein. Dementsprechend teile man die potentielle Energie auf in

$$U_2(X_1 \dots X_N) = U_2^+(X_1 \dots X_N) + V(X_1 \dots X_N). \quad (18)$$

Dann gibt  $V(X_1 \dots X_N)$  die Energieerhöhung durch Einführung der Ladung  $-e$  wieder und  $U_2^+(X_1 \dots X_N)$  ist die potentielle Energie des durch  $S^+$  gestörten Gitters.

Bei Erzeugung der Ladung  $-e$  in  $S^+$  muß an den Gitterbausteinen Verschiebungsarbeit geleistet werden. Diese Verschiebungsarbeit ist gleich der potentiellen Energie der Kernschwingungen an den Umkehrpunkten  $\alpha_1 \dots \alpha_N$  in bezug auf die Ruhelagen  $\alpha'_1 \dots \alpha'_N$ .

Denn: Sind die Verschiebungen  $\alpha'_i - \alpha_i = \Delta \xi_i$  klein, so liefert die Entwicklung von  $U_2^+(X_1 \dots X_N)$  in eine Taylor-Reihe an den Punkten  $\alpha_1 \dots \alpha_N$  gemäß (18) den Ausdruck

$$\begin{aligned} U_2(\alpha'_1 \dots \alpha'_N) &= U_2^+(\alpha_1 \dots \alpha_N) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,k} H_{ik} \Delta \xi_i \Delta \xi_k + V(\alpha'_1 \dots \alpha'_N) \dots \\ &= U_2(\alpha_1 \dots \alpha_N) + \frac{1}{2} \sum_{i,k} H_{ik} \Delta \xi_i \Delta \xi_k \\ &+ V(\alpha'_1 \dots \alpha'_N) - V(\alpha_1 \dots \alpha_N) \dots \end{aligned} \quad (19)$$

Aus der Entwicklung um  $\alpha'_1 \dots \alpha'_N$  aber folgt ähnlich

$$\begin{aligned} U_2(\alpha_1 \dots \alpha_N) - U_2(\alpha'_1 \dots \alpha'_N) &= \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,k} H_{ik}' \Delta \xi_i \Delta \xi_k. \end{aligned} \quad (20)$$

Addition von (19) und (20) ergibt dann

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i,k} H_{ik} \Delta \xi_i \Delta \xi_k + V(\alpha'_1 \dots \alpha'_N) - V(\alpha_1 \dots \alpha_N) \\ = -\frac{1}{2} \sum_{i,k} H_{ik}' \Delta \xi_i \Delta \xi_k. \end{aligned} \quad (21)$$

Zur Berechnung der potentiellen Energie der Kernschwingungen läßt sich die linke Seite von (21) mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingungen bei Erzeugung der Ladung  $-e$  in  $S^+$  noch weiter reduzieren. Diese fordern nämlich, daß alle  $\partial U_2 / \partial X_i$  an der Stelle  $X_i = \alpha'_i$  verschwinden sollen. Das ergibt nach (18) und (19)

$$\sum_k [H_{ik} \Delta \xi_k + \partial V(\alpha'_1 \dots \alpha'_N) / \partial \alpha'_i] = 0 \quad (i = 1, \dots, N).$$

Damit kann man den ersten Term in (21) eliminieren und erhält nach Taylor-Entwicklung der Differenz  $V(\alpha'_1 \dots \alpha'_N) - V(\alpha_1 \dots \alpha_N)$  bis zu Gliedern erster Ordnung

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i,k} H_{ik} \Delta \xi_i \Delta \xi_k + V(\alpha'_1 \dots \alpha'_N) - V(\alpha_1 \dots \alpha_N) \\ \equiv -\frac{1}{2} \sum_i^N \frac{\partial V}{\partial X_i} \Delta \xi_i. \end{aligned}$$

Damit wird (21) zu

$$\frac{1}{2} \sum_{i,k} H_{ik}' \Delta \xi_i \Delta \xi_k = -\frac{1}{2} \sum_i^N \frac{\partial V}{\partial X_i} \Delta \xi_i. \quad (22)$$

$-\partial V / \partial X_i \equiv k_i e_i$  stellt die in  $\alpha_i$  angreifende Kraft von  $-e$  dar.

Gl. (22) lautet also

$$\frac{1}{2} \sum_{i,k} H_{ik}' \Delta \xi_i \Delta \xi_k = \frac{1}{2} \sum_i^N k_i e_i \Delta \xi_i. \quad (23)$$

Zur Berechnung von (23) zerteilen wir den Raum um  $S$  in eine Kugel mit dem Zentrum in  $S$ , deren Radius  $\varrho_s$  der Mittelwert des Abstandes von  $S$  zu seinen nächsten Nachbarn  $\varrho_1 = d \sqrt{2}/2$  und den zweitnächsten Nachbarn  $\varrho_2 = d \sqrt{3}/2$  ist. Dann wird  $\varrho_s \approx d$  und die Summe zerfällt in

$$\sum_i k_i e_i \Delta \xi_i = \sum_{\substack{\text{nächste} \\ \text{Nachbarn}}} k_i e_i \Delta \xi_i + \sum_{|r|s| > d} k_i e_i \Delta \xi_i.$$

Den ersten Anteil werten wir direkt aus, für den zweiten Anteil aber beachten wir, daß  $\sum_{i \text{ in } d\tau} e_i \Delta \xi_i$  in einem Volumelement  $d\tau$  das dort durch die elektrostatischen Felder  $k_i$  induzierte dielektrische Moment angibt, was nach Definition gleich  $\mathfrak{P} d\tau$  wird.

Da  $\mathfrak{P} d\tau = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathfrak{E} d\tau$  ist, wird  $\sum_{i \text{ in } d\tau} e_i \Delta \xi_i = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathfrak{E} d\tau$ ,

wobei  $\mathfrak{E}$  wieder die Feldstärke im Dielektrikum darstellt:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 / \varepsilon \text{ mit } \mathfrak{E}_0 \text{ als Vakuumfeldstärke.}$$

In erster Näherung ersetzen wir die Summe durch ein Integral

$$\sum_{|\mathbf{r}_i| > d} k_i e_i \Delta \xi_i \approx \int \mathbf{r} \cdot \frac{(\varepsilon-1)}{4\pi\varepsilon} \mathfrak{E}_0 d\tau$$

und da die Kräfte

$$k_i = \mathfrak{E}_0(\mathbf{r}_{iS})$$

sind, was aus den atomistischen Bewegungsgleichungen hervorgeht, so folgt

$$\sum_{|\mathbf{r}_i| > d} k_i e_i \Delta \xi_i \approx \int \frac{(\varepsilon-1)}{4\pi\varepsilon} \mathfrak{E}_0^2 d\tau.$$

Mit  $\mathfrak{E}_0 = -e/|\mathbf{r}|^2$  ergibt die gesamte Summe

$$\sum_i k_i e_i \Delta \xi_i = \sum_{\substack{\text{nächste} \\ \text{Nachbarn}}} k_i e_i \Delta \xi_i + \frac{(\varepsilon-1)}{\varepsilon} \frac{e^2}{d}.$$

Aus § 9 folgt für die nächsten Nachbarn

$$|\Delta \xi_i| = 0,02 d,$$

und nach (25) wird bei Einsetzen der speziellen Werte

$$\frac{1}{2} H_{ik}'(\alpha_i - \alpha_i')(\alpha_k - \alpha_k') \approx 2,16 \text{ eV}. \quad (24)$$

Dies ist also die bei einem der genannten Elektronenübergänge erzeugte Anregungsenergie der Kernschwingungen.

In welcher Weise sich dieser Wert für die Deutung strahlungsloser Übergänge benutzen läßt, werden wir in den nächsten Paragraphen ausführen.

## § 12. Elektronenniveaus

In den vorangehenden Paragraphen hatten wir uns mit dem Energieanteil der Kernschwingungen bei einem Anregungsvorgang im gestörten Kristall beschäftigt. Um aber eine Energiebilanz des Gesamtkristalls aufzustellen und diese in Beziehung zum Absorptionsvorgang zu bringen, müssen auch die Energieeigenwerte der Elektronen bekannt sein. Wegen der Isolatoreigenschaft der Ionenkristalle beschreiben wir die Gesamtelektronenfunktion durch eine einzige Slater-Determinante. Das elektronische Verhalten des Gesamtsystems kann dann durch Ein-

elektronenfunktionen charakterisiert werden. Die nachfolgenden Betrachtungen beziehen sich auf das bereits in solcher Weise reduzierte Problem. Rechnungen für Elektroneneigenwerte bei idealer Kristallstruktur sind wohl bekannt, Demgegenüber müssen wir die Eigenwerte der durch einen Frenkel-Defekt gestörten Struktur untersuchen.

Die Einführung eines positiven Störstellenions bedingt eine Veränderung des idealen Zustands. Zufolge der elektrostatischen Wirkungen der Störstelle und der Verschiebung der übrigen Ionen geraten die einzelnen Ionen, je nach Lage in bezug auf die Störstelle, in ein anderes Potentialfeld, was sich in der Zerstörung der Translationssymmetrie ausdrückt. Das Bandschema gewinnt dann eine örtliche Bedeutung und liefert lokalisierte Zustände, die sich in einer Verschiebung des Bandes in der Umgebung der Störstelle darstellen lassen. Die mathematische Formulierung dieses Problems führt auf die Schrödinger-Gleichung eines Elektrons mit einer effektiven Masse  $m^*$  unter dem Einfluß des auf den  $1/\varepsilon$ -ten Teil reduzierten Coulomb-Potentials der Störstelle<sup>8</sup>. Die diskreten Zustände entsprechen den durch die Störung lokalisierten Bandfunktionen, das Kontinuum der freien Zustände den schwach gestörten Eigenfunktionen des Bandes.

Die Darstellung gilt nicht für sehr stark lokalisierte Störstellenzustände, weil sie die atomistische Struktur vernachlässigt. Wir berechnen daher den tiefsten Störstellenzustand, der am stärksten lokalisiert ist, anschließend gesondert.

Am unteren Rand des Leitungsbandes ist<sup>5</sup> für NaCl  $m^* \approx m$ . Da die Energien bei einem um  $1/\varepsilon$  geschwächten Coulomb-Potential auf das  $1/\varepsilon^2$  der Wasserstoffterme absinken und der tiefste Wasserstoffterm bei  $-13,5 \text{ eV}$  gelegen ist, muß der tiefste lokalisierte Bandzustand bei NaCl unterhalb des Leitungsbandes die Energie

$$(E - E_{\text{Leit}}) = -0,54 \text{ eV}$$

besitzen. Das weitere durch  $1/\varepsilon^2$  dividierte Wasserstoffspektrum geben wir hier nicht mehr an. Das Valenzband wird an seinem unteren Rand deformiert. Ohne besondere Berechnung nehmen wir an, daß das Kontinuum der freien Zustände, welches dem oberen

<sup>8</sup> Genau genommen sind darin nur die elektrostatischen Effekte enthalten, aber nicht jene, die durch den verringerten Abstand der Ionen als Austauschkräfte auftreten. Da für die letzteren nur die stark gebundenen Elektronen in den Integralen eine maßgebliche Abstandsabhängigkeit aufweisen, aber im Leitungsband die Änderung des Ionenabstandes in

der Größenordnung von  $0,1 d$  wegen der weit ausgebreiteten Wellenfunktionen sicher keine bedeutsame Rolle spielen, vernachlässigen wir diesen Einfluß. Wir bemerken aber, daß die nachfolgenden Ableitungen nur für das Leitungsband Gültigkeit besitzen.

Rand des Valenzbandes entspricht, eine gegenüber dem ungestörten Zustand vernachlässigbare Deformation erleidet. Übergänge von der Störstelle in diese freien Zustände können nur am oberen Rand des Valenzbandes stattfinden.

Aber die Berechnung des Bandschemas ist, abgesehen von den noch nicht angegebenen Störstellenniveaus, noch immer unvollständig. In Verbindung mit § 4 ist leicht einzusehen, daß auch noch die Kernkoordinaten als Parameter der Elektronenniveaus eingeführt werden müssen. Im nichtangeregten Zustand befinden sich alle Valenzelektronen im Valenzband, und die Ionen sind im ungestörten Kristall in den Lagen der idealen Gitterstruktur. Bei einer Anregung gibt das Bandschema nur dann die Anregungsfrequenz richtig wieder, wenn sich das obere Band auf dieselben Lagen der Ionen wie im unteren Band bezieht. Will man aber den Energieanteil der Kernschwingungen bestimmen, so muß sich das Bandschema im oberen Band auf die neuen Ruhelagen der Ionen beziehen, die durch die veränderte Elektronenfunktion verursacht werden. Es sind also mindestens zwei Figuren notwendig, um den Absorptionsvorgang in seinen Einzelprozessen zu verstehen. Solange Anregungsvorgänge im idealen Gitter behandelt werden, fallen beide Figuren in erster Näherung zusammen, da eine über den ganzen Kristall ausgebreitete Elektronenfunktion des Valenzband in eine ebensolche des Leitungsbandes übergeht und die Wirkungen eines solchen ausgebreiteten Elektronenzustands auf die Kernlagen zumindest keine lokalisierten Kernverschiebungen hervorrufen können, sondern höchstens zu einer minimalen Abänderung der Gitterkonstante führen, welche wir hier vernachlässigen. Die Kernruhelagen des Leitungsbandes sind also von jenen des Valenzbandes nicht verschieden, daher führt im idealen Kristall die Anregung durch Strahlung in erster Näherung zu keiner Veränderung der Kernschwingungszustände.

Anders bei einem Kristall mit einer Störstelle. Hier verhindert keine Translationssymmetrie die Ausbildung örtlicher Verschiebungen der Ruhelagen, wenn Elektronen angeregt werden. Diese Anregungszustände liegen zwar überwiegend in der fast ideal gebauten Umgebung der Störstelle, sind also den Bänderzuständen sehr ähnlich und weit ausgebreitet. Wir nehmen an, daß bei ihrer Anregung das Gitter im wesentlichen die Ruhelagen des vollbesetzten Valenzbandes bei eingeführter Störstelle beibehält.

Wie früher erwähnt, hängen die Ruhelagen der Kerne jedoch noch vom Zustand der Störstelle ab.

Die Festsetzung über die Unabhängigkeit der Kernparameter von Übergängen zwischen Bandfunktionen bei unverändert gehaltenem Zustand des Störions gilt also nicht mehr, wenn es sich um einen Elektronenübergang von einer Bandfunktion zu der stark lokalisierten Funktion der Störstelle selbst handelt. Dann verändern sich die Kernparameter und in Wechselwirkung damit auch die Elektronenniveaus der Störstelle, da auch sie von der Konfiguration der Umgebung abhängen. Das Studium dieser Verknüpfung wird im folgenden eine Theorie strahlungsloser Übergänge ermöglichen, wobei wir sehen werden, daß dazu der Sprung eines Elektrons vom Leitungsband in die Wellenfunktion der Störstelle und weiter zum Valenzband notwendig wird. Dies alles ist an das durch Parameter gekennzeichnete Bandschema geknüpft.

Es wird sich zeigen, daß wir weitgehend auf eine direkte Berechnung der Störstellenniveaus in Abhängigkeit von der Umgebungskonfiguration verzichten können. Wir berechnen explizit nur ein einziges Elektronenniveau, nämlich jenes, an dem der Prozeß seinen Ausgangspunkt nimmt. Der Vorgang vollzieht sich dabei so, daß ein Elektron aus einer Wellenfunktion des Leitfähigkeitsbandes  $\psi(x, \alpha_1 \dots \alpha_N)$  mit unbesetztem Störion  $\text{Na}^+$  in eine Wellenfunktion der Störstelle  $\psi_{\text{Stör}}(x, \alpha_1 \dots \alpha_N)$  übergeht, wobei die Übergangszeit so kurz ist, daß die Gitterbausteine ihre Lagen nicht verändern können. Das Elektron befindet sich demnach unmittelbar nach dem Übergang in einer Wellenfunktion der Störstelle, deren Gestalt noch von der Potentialverteilung vor dem Übergang bestimmt ist, weil die Kerne gewissermaßen von der inzwischen erfolgten Besetzung des  $\text{Na}^+$ -Zustandes noch keine Notiz genommen haben. Wir müssen also das Feld der Konfiguration  $\text{Na}^+$  und Gitterumgebung in den Operator der Schrödingergleichung für die Störstelle einführen.

Das Problem wird durch die Modellvorstellung eines Alkaliatoms approximiert, das bis auf eine Kugel mit dem Radius  $|\tau_{\text{gr}}| \approx d/2$ , deren Zentrum mit dem Atomkern zusammenfällt, in ein dielektrisches Medium der Konstanten  $\epsilon$  eingebettet ist.

Die weitere Ausrechnung, die hier nicht explizit angeführt werden soll, ergibt den Wert von  $-0,8 \text{ eV}$ .

Auch dieser Wert ist ein Relativabstand zum unteren Bandrand, weil Ionisation Abtrennung in das  $\epsilon$ -Medium, d. h. ins Leitungsband bedeutet.



### § 13. Strahlungslose Übergänge in zwei Sprüngen

Die bisher durchgeführten Untersuchungen geben einen hinreichenden Einblick in das Energiespektrum des Gesamtkristalls, das sich aus den verkoppelten Kern- und Elektronenspektren aufbaut, und wir können uns nun dem Studium des Mechanismus strahlungsloser Übergänge an der Störstelle zuwenden. Wir benutzen dabei die klassische Vorstellung für die Kernschwingungen, um die rein quantenmechanische Behandlung zu veranschaulichen.

Wir betrachten zunächst Übergänge vom Leitfähigkeitsband zur Störstelle. Diese vollziehen sich so, daß ein Elektron aus einer Wellenfunktion des Leitfähigkeitsbandes  $\psi(x, \alpha_1 \dots \alpha_N)$  mit unbesetztem Störion  $\text{Na}^+$  in eine Wellenfunktion der Störstelle  $\psi_{\text{Stör}}(x, \alpha_1 \dots \alpha_N)$  übergeht, wobei die Übergangszeit so kurz ist, daß die Gitterbausteine ihre Lagen nicht verändern können. Danach beginnen die Kerne auf die Anwesenheit des Elektrons in der stark lokalisierten Wellenfunktion  $\psi_{\text{Stör}}(x, \alpha_1 \dots \alpha_N)$  zu reagieren, indem sie ihre Lage verändern. Die Lageveränderung schafft eine wiederum veränderte Wellenfunktion des Elektrons, was im Wechselspiel zu den Kernschwingungen führt. Diese pendeln um die Ruhelagen  $\alpha'_1 \dots \alpha'_N$  der Ionen, wobei in  $\alpha_1 \dots \alpha_N$  die kinetische Energie der Kerne gleich Null und die potentielle Energie  $U_2(\alpha_1 \dots \alpha_N)$  maximal ist, in  $\alpha'_1 \dots \alpha'_N$  dagegen die kinetische Energie maximal und die potentielle Energie minimal wird. Die Ruhelagen  $\alpha'_1 \dots \alpha'_N$  hatten wir in § 9 unter der vereinfachenden Annahme berechnet, daß für das Potentialminimum die Wellenfunktion  $\psi_{\text{Stör}}(x, \alpha'_1 \dots \alpha'_N)$  bedeutend stärker als  $\psi_{\text{Stör}}(x, \alpha_1 \dots \alpha_N)$  lokalisiert ist und durch eine Punktladung näherungsweise ersetzt werden kann. Den Energieunterschied  $U_2(\alpha_1 \dots \alpha_N) - U_2(\alpha'_1 \dots \alpha'_N)$  hatten wir in § 11 berechnet. Nun ist aber

$$\begin{aligned} H_{\text{Elektr}} \psi_{\text{Stör}}(x, \alpha'_1 \dots \alpha'_N) \\ = U_2(\alpha_1 \dots \alpha_N) \psi_{\text{Stör}}(x, \alpha_1 \dots \alpha_N) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} H_{\text{Elektr}} \psi_{\text{Stör}}(x, \alpha_1 \dots \alpha_N) \\ = U_2(\alpha'_1 \dots \alpha'_N) \psi_{\text{Stör}}(x, \alpha'_1 \dots \alpha'_N). \end{aligned}$$

Da wir  $U_2(\alpha \dots \alpha_N) - U_2(\alpha'_1 \dots \alpha'_N)$  kennen, genügt es, entweder den Absolutwert von  $U_2(\alpha_1 \dots \alpha_N)$  oder den von  $U_2(\alpha'_1 \dots \alpha'_N)$  zu bestimmen, wenn wir eine Energiebilanz aufstellen wollen.

In § 12 hatten wir  $U_2(\alpha_1 \dots \alpha_N)$  berechnet. Das ergab

$$U_2(\alpha_1 \dots \alpha_N) = -0,8 \text{ eV}$$

in bezug auf den unteren Rand des Leitungsbandes. Der Eigenwert von  $\psi_{\text{Stör}}(x, \alpha_1 \dots \alpha_N)$  liegt also 0,8 eV unter dem tiefsten Bandniveau. Aus (20) und (24) folgt, daß

$$U_2(\alpha'_1 \dots \alpha'_N) = -2,96 \text{ eV}$$

wird (auf den Leitungsbandrand bezogen).

Abb. 2 zeigt das durch unsere Betrachtungen vervollständigte Energiespektrum. Nach ihr kann ein Elektron mit oder ohne Ausstrahlung von  $\psi_{\text{Leitt}}(x, \alpha_1 \dots \alpha_N)$  nach  $\psi_{\text{Stör}}(x, \alpha_1 \dots \alpha_N)$  übergehen, wobei die Störstelle neutralisiert wird und Kernschwingungen von 2,16 eV angeregt werden.

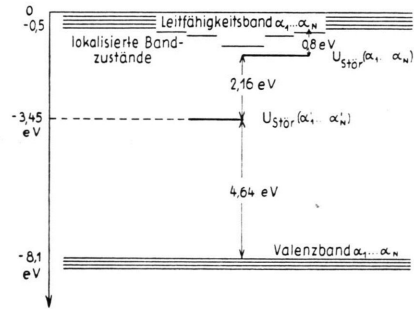


Abb. 2.

Nach § 6 geht dabei die zeitunabhängige Verteilung der Energie

$$U_2(\alpha_1 \dots \alpha_N) + \varepsilon_0$$

mit  $\varepsilon_0$  als Nullpunktsschwingungsenergie des unangeregten Gitters und der Wellenfunktion

$$\psi_{\text{Leitt}}(x, X_1 \dots X_N) \varphi(X_1 - \alpha_1 \dots X_N - \alpha_N)$$

über in die zeitunabhängige Verteilung der Energie

$$U_2(\alpha'_1 \dots \alpha'_N) + \varepsilon' + \varepsilon_0$$

mit  $\varepsilon' = 2,16 \text{ eV}$  als Kernschwingungsenergie und der Wellenfunktion

$$\psi_{\text{Stör}}(x, X_1 \dots X_N) \varphi'(X_1 - \alpha'_1 \dots X_N - \alpha'_N).$$

Als Elektronenenergie gegenüber dem Grundzustand steht nunmehr dem herausgegriffenen Elektron nur

$$U_2(\alpha'_1 \dots \alpha'_N) - U_1(\alpha_1 \dots \alpha_N) = 4,64 \text{ eV}$$

zur Verfügung, wenn man

$$U_1(\alpha_1 \dots \alpha_N) = -8,1 \text{ eV}$$

als oberen Rand des Valenzbandes annimmt<sup>5</sup> (vgl. Abb. 2).

Nach dem Übergang aus dem Leitungsband in die Störstelle kann also etwa  $1/4$  der Energie der Bandlücke strahlungslos in Gitterenergie umgesetzt werden. Aber auch der Rest kann in Gitterenergie umgewandelt werden, wenn das Elektron genügend rasch von der Störstelle weiter in das Valenzband springt. Die Dissipation der Kernschwingungen hat dann noch nicht eingesetzt, und der Übergang findet von der Funktion

$$\psi_{\text{Stör}}(x, X_1 \dots X_N) \varphi'(X_1 - \alpha_1' \dots X_N - \alpha_N')$$

zur Funktion

$$\psi_{\text{Val}}(x, X_1 \dots X_N) \varphi''(X_1 - \alpha_1 \dots X_N - \alpha_N) \quad (25)$$

statt. Für jeden Faktor  $\varphi_l(q_l)$  des Produktes  $\varphi_1''(q_1) \dots \varphi_N''(q_N)$ , in welches  $\varphi''$  bei Einführung von Normalkoordinaten übergeht, ist hierbei die Auswahlregel zu fordern, daß  $\varphi_l'(q_l)$  [welches seinen Bezugspunkt in  $q_l' = 0$ , d. h.  $q = a_l$  hat und eine Amplitude von  $a_l$  aufweist], sich mit  $\varphi_l''(q_l)$  [Bezugspunkt Null und Amplitude  $2a_l$ ] maximal überdeckt, wie es Abb. 3 andeutet.

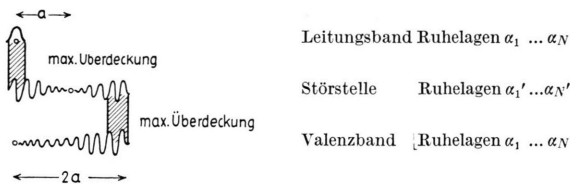


Abb. 3.

Die Amplituden der Normalschwingungen verdoppeln sich demnach, was wegen der quadratischen Abhängigkeit der Energie von den Amplituden einer Vervielfachung der Energie gleichkommt.

Die Energie des Zustandes (25) lautet nach (15) aus § 6

$$U_1(\alpha_1 \dots \alpha_N) + 4\varepsilon' + \varepsilon_0.$$

Das Elektron ist also im Grundzustand angekommen, und die Energie der Kernschwingungen hat beim gesamten Prozeß um  $4\varepsilon'$  zugenommen. Da  $4\varepsilon' = 8,6 \text{ eV}$  ist, das Elektron aber insgesamt nur  $7,6 \text{ eV}$  überhaupt als Sprungenergie zur Verfügung hatte, so muß es ohne Ausstrahlung vom Leitfähigkeitsband ins Valenzband gelangt sein. Die Energiebilanz geht dabei nicht ganz auf. Bei unmittelbar aufeinanderfolgenden Sprüngen erfordern die Auswahlregeln für maximale Anregung der Kernschwin-

gungen sogar eine größere Energie, als dem Elektron zur Verfügung steht. Es ist aber sinnvoll anzunehmen, daß die übrigen möglichen Übergänge in den Kernschwingungen und die Verweilzeit des Elektrons in der Störstellenfunktion die Energiebilanz auf den richtigen Wert korrigieren. Der geschilderte Doppelprozeß ist demnach ein strahlungsloser Übergang.

Aus der Lage der Störstellenniveaus ergibt sich, daß außer dem angegebenen Doppelsprung kein anderer Prozeß dasselbe Ergebnis liefern kann. Die Elektronenniveaus lehren auch, daß die direkte Anregung der Störstelle durch Sprung eines Elektrons aus dem Valenzband in eine Wellenfunktion der Störstelle eine neue Absorptionslinie verursacht. Die betrachteten Störstellen machen sich in den Absorptionsspektren durch eine Verschiebung der Absorptionsgrenze um  $0,8 \text{ eV}$  in das langwellige Gebiet hinein bemerkbar. Ferner aber begleitet den Übergang in der vorhin betrachteten Art ein neues Emissionsspektrum, wenn man die weiteren Auswahlregeln beim zweiten Übergang in die Überlegung einbezieht. Beim ersten Übergang muß jede Funktion der Nullpunktsschwingung in eine Schwingungsfunktion mit der Amplitude  $a_l$  bei Überdeckung maximaler Wahrscheinlichkeiten umgewandelt werden. Beim zweiten Übergang dagegen besteht neben der Möglichkeit zur Verdopplung der Amplitude mit gleichem Gewicht auch jene des Übergangs in die Nullpunktsschwingung. Damit ist das statistische Gewicht bei der einzigen Funktion aus dem Produkt (27)  $1/2$  für Energievervierfachung beim zweiten Sprung. Da insgesamt  $\gamma$  Funktionen zur Darstellung der Verschiebung benötigt werden, ist das statistische Gewicht für einen Sprung, bei dem alle Normalkoordinatenfunktionen Energie aufnehmen, gleich  $(1/2)^\gamma$ . Bei allen anderen Fällen gibt mindestens eine der Normalkoordinatenfunktionen im zweiten Übergang ihre Energie wieder ab, und diese erscheint als emittiertes Lichtquant, wenn sie nicht gerade dazu notwendig ist, um die Energiebilanz überhaupt zu befriedigen. Das hatten wir schon im vorangehenden Absatz angedeutet. Wegen der Verschiedenheit der Energien, die den einzelnen Oszillatoren in Normalkoordinaten zugeordnet sind, und den verschiedenen Amplituden  $a_l$  der Darstellung der Verschiebung in Normalkoordinaten, entsteht so, im Fall der Emission von Lichtquanten, ein ganzes Emissionsspektrum.

Wir untersuchen dies an dieser Stelle nicht mehr,

da eine solche Betrachtung bereits dem statistischen Teil einer Theorie strahlungsloser Übergänge angehören würde. In ihm müssen die Einfangwahrscheinlichkeiten der Störstelle berechnet werden, ebenso die Verweilzeiten in der Störstelle, und die Anzahl der Störstellen, in denen solche Prozesse stattfinden können. Eng verknüpft damit sind die Fragen nach dem zeitlichen Verlauf dieser Reaktionen. Die beschriebenen Sprünge liefern nur einen Mechanismus ohne die zugehörige Dynamik. Daher sind noch weitere Untersuchungen in den angedeuteten Pro-

blemkreisen notwendig, um zu einer Prüfung der Theorie am experimentellen Material durchzustoßen.

Der Mechanismus ist auf einatomige Kristalle anwendbar, da er nur von der Lokalisation einer anfänglich ausgebreiteten Ladung und anschließender Wiederverteilung Gebrauch macht, was auch an neutralen Störstellen möglich erscheint.

Herrn Prof. Dr. E. Fues möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und seine andauernde Unterstützung, Herrn Prof. Dr. H. Pick, Herrn Dr. A. Seeger und Herrn Dr. H. Schenk für anregende Diskussionen herzlich danken.

## Dichte- und Viskositätsmessungen an Quecksilber und hochverdünnten Kalium- und Cäsiumamalgamen vom Erstarrungspunkt bis $+30^{\circ}\text{C}$

Von R. SUHRMANN und E.-O. WINTER

Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover\*  
(Z. Naturforschg. **10 a**, 985–996 [1955]; eingegangen am 13. September 1955)

Die Temperaturabhängigkeit der Dichte und der Viskosität des Quecksilbers sowie hochverdünnter Kalium- und Cäsiumamalgame wird von  $30^{\circ}\text{C}$  bis zum Erstarrungspunkt gemessen. Der Volumen-Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  ist bei Cs-Amalgamen größer als bei K-Amalgamen und nimmt von  $\alpha_{\text{Hg}}$  beginnend proportional der Alkalimetall-Konzentration zu. Auch die spez. Volumina der Amalgame nehmen von dem des reinen Quecksilbers an proportional der Konzentration zu. Die hieraus berechneten Atomvolumen ( $V_K$ ) und ( $V_{\text{Cs}}$ ) der beiden Alkalimetalle im Amalgam sind nur um etwa 10% verschieden und von der Konzentration unabhängig. Sie nehmen linear mit der Temperatur zu; die Volumenkontraktion  $\delta$  hingegen verringert sich mit zunehmender Temperatur. — Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität  $\eta$  läßt sich mit einer Genauigkeit bis zu einigen Zehntel Promille durch  $\eta = \eta_0 \cdot e^{q/RT}$  wiedergeben mit  $\eta_0 = \text{const}$ ; die Ansätze  $\eta_0 \sim T^{-1/2}$ ,  $\eta_0 \sim T^{1/2}$ ,  $\eta_0 \sim T$  ergeben größere Abweichungen. Für reines Quecksilber ist die Platzwechselenergie  $q = 657,9$  cal, für K-Amalgam von  $c' = 1,91$  Atomen K in 1000 Atomen Amalgam ist  $q_K = 714,6$  cal und für gleichverdünntes Cs-Amalgam  $q_{\text{Cs}} = 690,4$ . Hieraus und aus dem Dichteverhalten wird gefolgert, daß die K-Atome eine (weniger dicht gepackte) Hg-Hülle von größerem Volumen mit sich führen als die Cs-Atome. Das Volumen  $\varphi$  dieser Hülle läßt sich berechnen unter Verwendung eines Ansatzes von Einstein für die Viskosität einer Lösung von größeren Kugeln in einem Medium kleinerer Kugeln. Aus der Temperaturabhängigkeit von  $\varphi$  erhält man die zur Abtrennung von 1 g-Atom Quecksilber erforderliche Energie  $\varepsilon$ ;  $\varepsilon_K = 278,9$  cal,  $\varepsilon_{\text{Cs}} = 359,3$  cal.  $\varepsilon_K$  ist kleiner als  $\varepsilon_{\text{Cs}}$ , weil die Hg-Atome um die K-Atome weniger dicht gepackt sind. — Zwischen der Volumenkontraktion  $\delta$  der Alkaliatome im Amalgam und  $\varphi$  besteht eine lineare Beziehung;  $\delta$  setzt sich additiv aus einem temperaturunabhängigen und einem temperaturabhängigen Anteil zusammen. Beide Anteile kommen beim Cs-Amalgam stärker zur Geltung als beim K-Amalgam.

### A) Problemstellung

Wie die bei der Bildung intermetallischer Verbindungen der Systeme Quecksilber – Alkalimetall beobachteten Volumenkontraktionen<sup>1,2</sup> erkennen lassen, treten bei der Legierungsbildung solcher Systeme beträchtliche Wechselwirkungskräfte auf, die sich auch in der Zunahme der inneren Reibung flüssiger Amalgame gegenüber der des reinen

Quecksilbers äußern sollten und bei hochkonzentrierten Kalium- und Natriumamalgamen auch gefunden wurden<sup>3</sup>.

Nähere Aufschlüsse über die Art der Wechselwirkung zwischen Quecksilber- und Alkaliatomen sind nun besonders dann zu erwarten, wenn die letzteren in *sehr geringer Konzentration* vorliegen und die durch sie hervorgerufene *Änderung* der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung des

\* Vgl. auch E.-O. Winter, Dissertation Braunschweig 1954.

<sup>1</sup> W. Biltz, Z. anorg. u. allg. Chem. **223**, 321 [1935].

<sup>2</sup> F. Weibke, Z. Elektrochem. **44**, 209, 263 [1938].

<sup>3</sup> J. Degenkolbe u. F. Sauerwald, Z. anorg. u. allg. Chem. **270**, 317 [1952].

<sup>4</sup> Kritische Zusammenstellung aller bis 1928 erhaltenen Ergebnisse bei S. Erk, Z. Phys. **47**, 886 [1928].