

obersten Schichtbereichen stammen, wie die geringe Sättigungsdicke beweist, so gibt die Anzahl der rückwärts gestreuten Elektronen nur ein Mindestmaß dafür an, um wieviel die Anzahl der nach vorn austretenden Elektronen durch Rückwärtsstreuung vermindert worden ist. Man kann abschätzen, daß die Rückwärtsstreuung die Stoßelektronenhäufigkeit

aus 1 cm Blei um etwa 50% und aus 1 cm Eisen um etwa 15% reduziert. Bei Materialien mit kleinerer Kernladungszahl wird der Einfluß der Rückwärtsstreuung entsprechend geringer^{21, 22, 23, 24}.

Herrn Prof. K. WIRTZ danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele lehrreiche Diskussionen.

²¹ W. BOTHE, Z. Naturforsch. **4a**, 542 [1949].

²² W. BOTHE, Ann. Phys., Lpz. **441**, 44 [1949].

²³ H. H. SELIGER, Phys. Rev. **78**, 491 [1950].

²⁴ W. MILLER, Phys. Rev. **82**, 452 [1951].

Ein Phosphormodell auf quantenmechanischer Grundlage

I. Elektronen- und Phononenreaktionskinetik

Von HARALD STUMPF

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. **12a**, 153–167 [1957]; eingegangen am 11. Dezember 1956)

Das optische Verhalten eines Phosphors wird, unter der Annahme, daß zwei Sorten von Störzentren im Kristall vorhanden sind, mit Hilfe der SCHRÖDINGER-Gleichung des Gesamtkristalls diskutiert. Es erweist sich als zweckmäßig, die Diskussion in drei Abschnitte zu unterteilen. Im vorliegenden ersten Abschnitt wird zunächst die Beziehung der Quantenmechanik zur thermodynamischen Statistik angegeben (§ 2, § 3) und die beim Kristallproblem in der adiabatischen Näherung auftretenden Störglieder der Elektronen–Gitterwechselwirkung, sowie jene Störglieder, die von der Kopplung an das elektromagnetische Feld herühren, eingeführt (§ 1, § 3). Doch sind die so entstehenden Reaktionsgleichungen, die über die zeitabhängigen makroskopisch beobachtbaren Größen Aufschluß geben, mathematisch schwer zu handhaben. Deshalb wird eine Zerlegung der Gesamtwellenfunktion des Kristalls nach Einteilchenfunktionen vorgenommen, in SLATER-Determinanten und Produkte von Gitteroszillatorenfunktionen (§ 4). Aus den zeitabhängigen Amplituden der Gesamtwellenfunktionen lassen sich so Wahrscheinlichkeiten für die Besetzung von Einteilchenfunktionen – Elektronenfunktionen und Gitteroszillatoren – angeben (§ 5). Aus ihnen werden die mittleren Besetzungszahlen der Elektronenzustände und die mittleren Quantenzahlen der Gitteroszillatoren abgeleitet (§ 5). Diese Zahlen charakterisieren den Kristallzustand anschaulich, und aus den Grundgleichungen des § 3 lassen sich mit den Definitionen in § 5 Reaktionsgleichungen für die Elektronenbesetzungszahlen und Gitterquantenzahlen herleiten (§ 6, § 7). Das gekoppelte System dieser Zahlen gibt den allgemeinen Rahmen für zeitabhängige Reaktionen in Kristallen. Als Spezialfall kann man – unter sehr einschneidenden Bedingungen – auch die gewöhnlichen bimolekularen Elektronengleichungen gewinnen. Die Verwendung der allgemeinen Gleichungen wird am Beispiel des F-Zentrums demonstriert und die temperaturabhängige Verschiebung der F-Zentren-Emissionsbande in das langwellige Gebiet abgeleitet (§ 8). Wegen der Vereinfachungen des kurzen Beispiels sind nur qualitative Schlüsse möglich. Schließlich wird an den Trägheitsgliedern der Elektron–Gitterwechselwirkung ein Fall aufgezeigt, in welchem die Übergangswahrscheinlichkeiten von den Teilenzahlen in den verschiedenen Zuständen explizit abhängig sind (§ 9).

Die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und einem nichtleitenden Kristall ergibt für diesen ein charakteristisches Absorptionsspektrum. Zugleich entsteht ein Emissionsspektrum. Ein gewisser Teil der eingestrahlten Photonen verläßt den Kristall wieder als Fluoreszenz- und Phosphoreszenzstrahlung, während die Energie der übrigen im Kristall verbleibt. Jedoch sind die Reaktionen von der Vorbehandlung des Kristalls und von Zustandsgrößen, wie z. B. der Temperatur, abhängig,

so daß sich ein komplexes experimentelles Verhalten einstellt.

Die seit LENARD beginnende systematische Untersuchung dieser Kristallphosphore zeigte, daß die Prozesse in ihnen meist lokalisierbar sind und sich an Gitterstörungen abspielen müssen. Die Gitterstörungen werden durch die Präparation des Phosphors hervorgerufen. Bei ihr wandern Fremdatome in den Kristall ein bzw. entstehen Ionenlücken und andere Fehlordnungen. Sie bilden als Aktivatoren,



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 digitized 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.

Sensibilisatoren und Löschzentren Störstellen, die für die Absorption, die Emission und das Verbleiben der Photonen im Kristall verantwortlich und charakteristisch sind. Neben den optischen Reaktionen lassen sich gleichzeitig noch Beobachtungen über lichtelektrische Leitung und andere Effekte anstellen.

Bis vor kurzem stand gegenüber dem umfangreichen experimentellen Material die exakte theoretische Deutung in den Anfangsstadien. Dies hat seinen Grund in der theoretisch schwierigen Beschreibung eines Kristalls. Mit der Quantentheorie kann man die Vielfalt der Erscheinungen, soweit es sich um Systeme von Elektronen, Atomkernen und Lichtquanten handelt, im nichtrelativistischen Bereich einheitlich formulieren; aber erst in letzter Zeit gelang es, diese Formulierung in einer für die Phosphortheorie hinreichenden Weise auszuwerten. Das Modell eines Kristalls, in dem die Realstruktur und die enge Kopplung zwischen Elektronen und Gitterbewegung berücksichtigt wird, kann die Vorgänge im Kristallphosphor erklären. Dies zeigen die Arbeiten von HUANG und RHYS¹ und von PEKAR² über F-Zentren, von WILLIAMS³ über eingelagerte Fremdatome in Ionenkristallen, von TEWORDT⁴ und von STUMPF⁵ über strahlungslose Übergänge und von HELLMIS⁶ über optische Übergänge an Störstellen, sowie eine zusammenfassende Arbeit von MEYER⁷.

Aber die genannten Autoren beschränken sich zunächst hauptsächlich auf die Untersuchung der energetischen Verhältnisse und der Übergangswahrscheinlichkeiten, ohne auf die Dynamik der Phosphore, d. h. den zeitlichen Ablauf und die Überlagerung der einzelnen Prozesse einzugehen. Es wird sich zeigen, daß diese z. Tl. über Nichtgleichgewichtszustände des Gitters ablaufen und die Art der Nichtgleichgewichtszustände die Prozesse selbst beeinflußt. Ziel einer atomistischen Phosphortheorie ist daher die Ableitung von zeitabhängigen statistischen Reaktionsgleichungen aus den quantenmechanischen Grundgleichungen und die Interpretation des Verhaltens eines Phosphors durch Integration dieser Reaktionsgleichungen.

Die einer solchen Auswertung entgegenstehenden Schwierigkeiten sind komplexer Natur und liegen zum Teil bereits an der Formulierung der quanten-

mechanischen Grundgleichung, der Methode der Elektron – Gitterkopplung, der Eigenschwingungsdarstellung usw. In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen, ein einfach zu handhabendes Phosphormodell anzugeben, dessen theoretische Behandlung durch die quantenmechanische Formulierung der Reaktionsgleichungen in der Besetzungszahlendarstellung der Elektronen- und Phononengesamtheit, der Störschwingungsrechnung, der Störelektron – Gitterkopplung und der Gitterenergiedissipationsberechnung ermöglicht wird. Mit Hilfe dieser Untersuchungen kann aus der quantenmechanischen Grundkonzeption ein System von Reaktionsgleichungen für einen Phosphor aufgestellt werden, das ohne bedeutenden Rechenaufwand zahlenmäßig erfaßt werden kann.

Entsprechend dem Stande der Theorie benutzen wir nur einen sehr einfachen Phosphor und zeigen an ihm die grundsätzlichen Aspekte von der Atomistik bis zur Ableitung der Beobachtungsgrößen auf. An einzelnen Stellen werden dabei starke Vereinfachungen vorgenommen, jedoch sind diese so beschaffen, daß genauere Rechnungen an ihrer Stelle substituiert werden können und das Prinzip der begründeten und auf andere Fälle übertragbaren Reduktion des Gesamtproblems nicht verletzt wird. Die Veröffentlichung besteht aus mehreren Teilen, die sich mit den Reaktionsgleichungen, der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten und dem Modell selbst befassen.

§ 1. Übergänge zwischen stationären Zuständen der adiabatischen Näherung

Zur Beschreibung des Phosphors verwenden wir die SCHRÖDINGER-Gleichung des Gesamtkristalls in einem Kristallvolumen V . Ohne Wechselwirkung mit der Umgebung befindet sich der Kristall in einem bestimmten energetischen Zustand, und die Gleichung lautet

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

¹ K. HUANG u. A. RHYS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **204**, 406 [1950].

² S. I. PEKAR, Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle, Akademie-Verlag, Berlin 1954.

³ F. C. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **19**, 457 [1951]; **57**, 44 [1953].

⁴ L. TEWORDT, Z. Phys. **137**, 604 [1954].

⁵ H. STUMPF, Z. Naturforschg. **10 a**, 971 [1955].

⁶ G. HELLMIS, Ann. Phys., Lpz. **17**, 356 [1956].

⁷ H. J. G. MEYER, Halbleiterprobleme Bd. III, Verlag Vieweg, Braunschweig 1956, S. 230. In diesem Artikel findet sich auch ein vollständiges Literaturverzeichnis neuerer Arbeiten zu den in der Einleitung erwähnten Problemkreisen.

wobei x_i die einfach durchindizierten Elektronenkoordinaten und die X_k die einfach durchindizierten Kernkoordinaten darstellen. In der adiabatischen Näherung mit dem Ansatz

$$\Psi_{nm} = \psi_n(x_i X_k) \varphi_m^n(X_k) \quad (2)$$

spaltet die Gleichung in zwei Gleichungen für das Elektronensystem und das Kernsystem auf. Jedoch führt die Aufteilung (2) auf keine strenge Lösung von (1). Vielmehr bleiben Glieder der Art

$$-\frac{\hbar^2}{M_k} \sum_{k=1}^N \frac{\partial}{\partial X_k} \Psi_n \frac{\partial}{\partial X_k} \varphi_m^n - \frac{\hbar^2}{2M_k} \varphi_m^n \sum_{k=1}^N \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} \Psi_n \quad (3)$$

zurück, die eine Mischung der Produktfunktionen (2) bewirken. Denkt man sich den Kristall anfänglich in einen Zustand Ψ_{nm} versetzt und berücksichtigt die Störung des Zustandes durch die Elektronenträgheitsglieder (3), so wird dieser Zustand einer Veränderung unterworfen. In diesem Sinne können die stationären Zustände der adiabatischen Näherung sich durch nur dem Kristall selbst zugehörige Wechselwirkungen ineinander verwandeln. Zugleich unterliegt diese Verwandlung aber einer zusätzlichen Einschränkung, die bei äußeren Störungen nicht auftritt: Da es sich um innere Wechselwirkungen des Kristalls handelt, bleibt die Energie des Gesamtsystems, d. h. der beiden adiabatischen Teilsysteme und der zusätzlichen nichtadiabatischen Wechselwirkungsenergie, erhalten. Es kann also nur ein Energie- und Impuls austausch zwischen den Teilsystemen stattfinden, der diesen Erhaltungssatz nicht verletzt.

Wird der Kristall mit Licht bestrahlt, so tritt das Gesamtsystem in Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld, und zu den durch innere Wechselwirkungen bedingten Veränderungen tritt die durch das äußere Feld hervorgerufene Absorption oder Emission von Photonen. In der einfachsten Weise wird die Kopplung mit dem Strahlungsfeld theoretisch durch die Einführung eines Wechselwirkungsgliedes $H_{\text{Str.}}$ in die SCHRÖDINGER-Gleichung des Gesamtkristalls bewirkt. Wir gehen nicht weiter darauf ein, sondern verweisen auf § 3.

§ 2. Statistische Gesamtheiten

Die mikrophysikalische Begründung von Experimenten, die bei der Untersuchung der makroskopischen Materie beobachtet werden, weist Methoden auf, die über die Mikrophysik selbst hinausgehen. Während die rein mikrophysikalischen Untersuchun-

gen sich nur mit Experimenten befassen, in denen wenige Teilchen miteinander in Wechselwirkung treten und theoretisch sinnvoll durch die statistisch gedeutete Quantentheorie allein beschrieben werden können, stellt sich im Bereich der makroskopischen Materie die Aufgabe, die Vielzahl der Wirkungen mikroskopischer statistischer Prozesse in ihrer Gesamtwirkung zu betrachten. In der Vorstellung des Aufbaues der kompakten Materie aus gewissen quantenmechanischen Teilchenkomplexen bedeutet dies die Zusammenfassung jener quantentheoretisch beschriebenen Komplexe zu einer neuen statistischen Gesamtheit. Es wird auf diese Weise eine Thermodynamik statistischer Grundeinheiten möglich und notwendig. Dabei entsteht die Frage, welche mikrophysikalischen statistischen Komplexe zum Objekt der thermodynamischen Statistik gemacht werden sollen, um den tatsächlichen Gegebenheiten gerecht zu werden. In der vorliegenden Arbeit treffen wir die Entscheidung: Grundelemente, über die die thermodynamischen statistischen Prozesse ablaufen, sind die Zustände in einem gewissen Grundvolumen V des Gesamtkristalls. Über die Größe von V werden wir im folgenden noch eine vom Standpunkt der Statistik sinnvolle Vereinbarung treffen. Da in der Mikrophysik die direkte Beobachtung stationärer Zustände nicht möglich ist, weil jedes Experiment in einer Wechselwirkung mit dem mikroskopischen Objekt besteht und bei diesem Übergänge zwischen stationären Zuständen hervorruft, so entsteht die makroskopische Beobachtung aus einer Zusammenfassung der Wirkungen dieser Übergänge, im Fall eines Kristalls also der Übergänge zwischen den stationären Zuständen des Gesamtsystems der Elektronen und Kerne.

Derartige thermodynamisch statistische Beschreibungen von atomistischen Übergängen sind in der phänomenologischen Phosphortheorie wohlbekannt: Die Reaktionsgleichungen für Übergänge zwischen Einteilchenzuständen. Mit ihnen werden unter hypothetischer Annahme der Gestalt der Reaktionsgleichungen und der Größe der Übergangswahrscheinlichkeiten die Phosphorreaktionen diskutiert. Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, ist das Ziel einer atomistischen Phosphortheorie, die Übergangswahrscheinlichkeiten und die Gestalt der Reaktionsgleichungen streng abzuleiten und auf eine Form zu bringen, die einerseits einfach zu handhaben ist und andererseits den Anschluß an die phänomenologische Theorie zum Vergleich ermög-

licht. Wie sich noch zeigen wird, ist das dabei entstehende Ergebnis den empirisch verwendeten Gleichungen ähnlich, aber nicht äquivalent.

Um die Reaktionsgleichungen abzuleiten, beginnen wir mit der Gesamtwellenfunktionsdarstellung nach § 1.

Dort wird wegen der Störungen die an einen Anfangszustand (2) anschließende Wellenfunktion eine Linearkombination aus stationären Zuständen der adiabatischen Näherung mit zeitabhängigen Koeffizienten

$$\Psi = \sum C_{nm}(t) \Psi_{nm}(x_i X_k). \quad (4)$$

Für eine thermodynamische statistische Gesamteinheit von M äquivalenten quantenmechanischen Grundsystmen unter gleichen Versuchsbedingungen ist dann

$$P_{nm}(t) = \sum_{j=1}^M \frac{C_{nm}^{(j)*} C_{nm}^{(j)}}{M} \quad (5)$$

die mittlere Besetzungswahrscheinlichkeit der Systeme für den Zustand Ψ_{nm} , wenn der Index j das j -te System kennzeichnet. Mit Hilfe der Methode der unbestimmten Phasen⁸ lässt sich streng aus der quantenmechanisch bekannten Veränderung der $C_{nm}^{(j)}(t)$ jene der $P_{nm}(t)$ bestimmen. Es gilt für sie nach einer Phasenmittlung

$$P_{nm}(t) = \sum_{lp} W_{nm,lp} P_{lp}(0), \quad (6)$$

also eine zeitabhängige lineare Abbildung des ursprünglichen Wahrscheinlichkeitsvektors in jenen zur Zeit t . Jedoch kann wegen der Anwendung der Störungsrechnung zur Bestimmung der $C_{nm}^{(j)}(t)$ die Abbildung (6) nur für sehr kurze Zeiten verwendet werden, und es ist daher notwendig, noch eine äquivalente differentielle Formulierung der Veränderung der $P_{nm}(t)$ zu finden, die dann zu über beliebig lange Zeiten geltenden Differentialgleichungen führt, was sich zudem noch aus rechnerischen Gründen als günstiger erweist. Dies führen wir im nächsten Paragraphen aus.

§ 3. Differentielle Übergangswahrscheinlichkeiten

Die vorangehenden Überlegungen bieten die Möglichkeit, das zeitabhängige Verhalten eines Kristallphosphors zu studieren. Jedoch sind die Reaktions-

gleichungen zunächst lineare Abbildungen der Wahrscheinlichkeitsvektoren und wir hatten in § 2 die Gründe erläutert, die zu einer differentiellen Beschreibung des Reaktionsverhaltens zwingen. Wie man sich durch Betrachtung der Übergangswahrscheinlichkeiten leicht überzeugt, sind die Differentialgleichungen aber nicht direkt aus der integralen Darstellung ableitbar. Dies folgt aus der Nichtabbildbarkeit der quantenmechanischen statistischen Gleichungen auf die Differentialgleichungen vom Typus der KOLMOGOROFFSchen Gleichungen⁹, welche die klassische statistische Mechanik beherrschen. Der Übergang lässt sich nur vollziehen, wenn man aus der quantenhaften statistischen Mechanik, deren Übergangswahrscheinlichkeiten von der SCHRÖDINGER-Gleichung bestimmt werden, die spezifisch quantenhaften Züge eliminiert. Das geschieht durch Mittelwertsbildung über konjugiert kanonische Größen, welche in diesem Fall durch die Energie und die Zeit gebildet werden. Und wie in der Ortsstatistik durch Mittelwertsbildung die NEWTONSchen Bewegungsgleichungen entstehen, so entstehen durch Vernachlässigung der Unschärfe aus der quantenmechanischen ensemble-Statistik die klassisch thermodynamischen statistischen ensemble-Gleichungen¹⁰

$$\frac{dP_{nm}(t)}{dt} = \sum_{lp} W_{nm,lp}^{(\text{Diff})} [P_{lp}(t) - P_{nm}(t)]. \quad (7)$$

Die Ableitung ist bekannt und ergibt für optische Übergänge die spontane Übergangswahrscheinlichkeit

$$W_{nm,lp}^{(\text{Diff})} = \frac{16\pi^3 v_{\text{Str}}^3}{3hc^3} \left[\sum_{i=1}^N (x_i)_{nl}^* (x_i)_{nl} \right] f_{mp}^2, \quad (8)$$

wobei f_{mp}^2 das Quadrat des FRANCK–CONDON–Integrals nullter Ordnung ist und n bzw. l die Elektronenfunktionsindizes, m , p die Kernwellenfunktionsindizes sind.

Für die inneren Wechselwirkungen des Kristalls erhält man mit der gleichen Ableitung

$$W_{nm,lp}^{(\text{Diff})} = |H_{nm,lp}|^2 \varrho(E) \frac{2\pi}{\hbar}, \quad (9)$$

wenn $H_{nm,lp}$ das zur Störung (3) gehörige Matrixelement darstellt und $\varrho(E)$ die Dichte der Energieniveaus.

Diese Dichte kann auch für den Fall der Fastentartung noch sinnvoll definiert werden, wie sich später zeigen wird.

⁹ F. BOPP, Z. Naturforschg. 9a, 579 [1954].

¹⁰ siehe Anm. ⁸.

⁸ R. BECKER, Theorie der Wärme, Springer 1955, Kap. III.

Damit ist eine differentielle Formulierung angegeben, welche für beliebig lange Zeiten gilt. Im folgenden werden wir sie auf eine physikalisch anschauliche Form bringen.

§ 4. Zustandsbeschreibung mit Einteilchenwellenfunktionen

Die Paragraphen 1 – 3 bilden ein geschlossenes Ganzes. In ihnen wird der Übergang von der quantenmechanischen Statistik zur thermodynamischen ensemble-Statistik der Besetzungswahrscheinlichkeiten vollzogen. Jedoch genügt diese Ableitung für unsere Zwecke nicht. Die Gesamtwellenfunktionsdarstellung ist mathematisch schwer zu handhaben, physikalisch unübersichtlich und genügt zudem unserer Forderung nach einem Anschluß der Rechnungen an die phänomenologische Theorie nicht. An Stelle der Beschreibung des Kristallzustandes durch die zeitliche Veränderung der Amplituden der Gesamtwellenfunktionen verwenden wir nunmehr eine solche, bei der Übergänge zwischen Besetzungszahlen von Einteilchenzuständen auftreten. Die unanschauliche statistische Darstellung des Gesamtzustandes wird also aufgelöst in die anschaulichere Statistik der Besetzung von Einteilchenzuständen. Die Methode läßt sich streng rechtfertigen. Wir leiten hier die Besetzungszahlendarstellung ab und beginnen dabei zunächst mit reinen Elektronenfunktionen. Nach § 1 läßt sich der Zustand des Phosphors durch eine Gesamtwellenfunktion Ψ_{nm} kennzeichnen. Unter Vernachlässigung der COULOMBSchen Wechselwirkung der Elektronen in direkter Korrelation beschreiben wir den elektronischen Grundzustand des Kristalls und seine Anregungszustände durch jeweils eine SLATER-Determinante:

$$\psi_n(x_i X_k) = S_n[\psi_n(x, X_k)]. \quad (10)$$

Die Elektronenfunktionen der S -Determinanten lassen sich aus der Elektronengleichung der adiabatischen Näherung durch die Anwendung eines Variationsprinzips ableiten. Die Variation liefert einen Satz von Gleichungen: die HARTREE–FOCK-Gleichungen, oder, wenn eine Linearkombination von S -Determinanten verwendet wird, ein kompliziertes algebraisch differentielles Gleichungssystem. Da die Gesamtelektronengleichung von den Kernkoordinaten abhängig ist, so müssen auch die Potentiale der durch Variation entstehenden Gleichungen davon abhängig sein und ebenso die daraus berechneten Einelektronenfunktionen.

Wir nehmen an, daß die den Gesamtzuständen zugeordneten Variationsgleichungen annähernd gleiche Einelektronenfunktionen für einander entsprechende Einelektronenzustände liefern und daß deshalb die verschiedenen Determinanten als Kombinationen von N' Elementen aus einer und derselben Zahl von K Einelektronenfunktionen

$$\psi_1(x, X_1 \dots X_N) \dots \psi_K(x, X_1 \dots X_N) \quad (11)$$

gebildet werden können.

Berechnet man nun mit einer bestimmten S -Determinante den Energieausdruck, so wird dieser von der Wahl der Determinante abhängen und eine Kernwellenfunktion φ_m^n bedingen. Hier kennzeichnet m den Gitterzustand. In der Darstellung durch Eigenschwingungen zerfällt φ_m^n in ein Produkt von Eigenfunktionen der einzelnen Oszillatoren

$$\varphi_m^n \equiv \Phi_{1l_1}^n(X_k) \dots \Phi_{Nl_N}^n(X_k). \quad (12)$$

Man ersieht, daß zur eindeutigen Charakterisierung die Indizes der Einstabilatorenfunktionen verwendet werden müssen; und zwar ein Index β als Kennzahl der Eigenschwingung, der zweite Index l_β als Kennzeichen des Anregungszustandes dieser Eigenschwingung und der dritte n als Kennzeichen der Abhängigkeit vom Elektronenzustand.

Die gesamte Wellenfunktion lautet bis jetzt

$$S_n(\psi_\mu) \Phi_{1l_1}^n \dots \Phi_{Nl_N}^n. \quad (13)$$

Bei einer Störung finden Übergänge zwischen diesen Funktionen statt. Will man diese Übergänge in anderer Weise als in § 3 beschreiben und insbesondere eine Reduktion auf Einteilchenwahrscheinlichkeiten durchführen, so müssen die zugehörigen Amplituden C_{nm} umindiziert werden.

Wir bezeichnen zunächst die Kristallzustände durch die Indizes

$$n_1 \dots n_K, l_1^n \dots l_N^n,$$

wobei n_α die Besetzungszahl der Elektronenfunktion ψ_α und n eine abkürzende Zusammenfassung für sämtliche n_α bedeutet. l_β^n ist die Zahl der Quanten, welche der Oszillator β im Elektronenzustand n aufweist.

Nun ist aber die Abhängigkeit der Gitterschwingungen von Veränderungen in den Elektronenzuständen so lange gering, als für die Elektronen nur Zustände des reinen Bänderspektrums in Betracht gezogen werden. Denn sie alle verteilen die Elektronenladung gleichmäßig über den ganzen Gitterbereich und tragen näherungsweise gleichartig zum Schwingungspotential bei. Erst lokalisierte Quantenzustände

an Störstellen bedingen eine einschneidend andere Ladungsverteilung der Elektronen und damit auch veränderte Kernschwingungsbedingungen in der Umgebung dieser Störstelle. Verschiedenartige Quantenzustände bei derselben Störstelle ermöglichen vielleicht fast dieselben Gitterschwingungen, dagegen liefert jede neue Störstelle auch neue Oszillatorenarten. Die verschiedensten Elektronenzustände können also von gleichartigem Einfluß auf die Gitterschwingungen sein, eine ganze Gruppe von ihnen liefert jeweils die gleichen Oszillatoren. In der Kennzeichnung der Oszillatorenfunktionen ist es daher näherungsweise bloß notwendig, die Gruppe g von Elektronenzuständen anzugeben, zu welcher die Elektronenbesetzungen $n_1^q \dots n_K^q$ gehören. $n_1^q \dots n_K^q$ durchlaufen dabei sämtliche Besetzungszahlenkombinationen, d. h. also sämtliche S-Determinanten, die auf dieselben Oszillatorenfunktionen führen. In diesem Sinne setzen wir an Stelle des Index n bei den Oszillatorenfunktionen künftig nur noch den Gruppenindex g und gelangen so zu den zeitabhängigen Koeffizienten

$$C_{n_1^q \dots n_K^q, l_1^q \dots l_N^q}. \quad (14)$$

Diese Umdeutung erfordert jedoch noch eine Bemerkung. Im folgenden werden Summen der Art $\sum_{g, n_1^q \dots n_K^q}$ eingeführt, die über alle Möglichkeiten der Elektronenbesetzung hinweg erstreckt werden. Von ihnen streng zu unterscheiden sind die Summen $\sum_{n_1^q \dots n_K^q}$,

welche sich nur über diejenigen Kombinationen der Besetzungszahlen $n_1^q \dots n_K^q$ erstrecken, die zur Gruppe g gehören. Offenbar ist

$$\sum_{g, n_1^q \dots n_K^q} \equiv \sum_g \sum_{n_1^q \dots n_K^q}. \quad (15)$$

Es ist zweckmäßig, auf diese Unterscheidung später zu achten.

Wie in § 2 wird nun wiederum

$$P_{n_1^q \dots n_K^q, l_1^q \dots l_N^q} = C_{n_1^q \dots n_K^q, l_1^q \dots l_N^q}^* \cdot C_{n_1^q \dots n_K^q, l_1^q \dots l_N^q} \quad (16)$$

die Wahrscheinlichkeit des durch $n_1^q \dots n_K^q, l_1^q \dots l_N^q$ charakterisierten Zustands.

Wegen der Normierung gilt für alle

$$\sum_{g, n_1^q \dots n_K^q} P_{n_1^q \dots n_K^q, l_1^q \dots l_N^q} = 1, \quad (17)$$

wobei, entsprechend unserer Vereinbarung, die Summation auch über alle Zustandsgruppen g erstreckt wird.

* Anm. d. Redaktion: Aus satztechnischen Gründen mußten im folgenden für *ein und dieselbe* Größe zweierlei Typen verwandt werden: g und g .

Die $P_{n_1^q \dots n_K^q, l_1^q \dots l_N^q}$ gestatten aber nun nicht nur eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit, mit welcher die einzelnen Gesamtwellenfunktionen vorkommen, sondern es ist auch möglich, mit ihrer Hilfe einen Schluß auf die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens einer Einelektronen-Funktion oder einer einzelnen Oszillatorenfunktion zu ziehen. Das zeigen wir im nächsten Paragraphen.

§ 5. Gewichtete mittlere Besetzungszahlen

Mit den in (16) definierten Wahrscheinlichkeiten können die Reaktionsgleichungen (7) in die Teilchendarstellung transformiert werden. Jedoch ist diese Teilchendarstellung nicht mit jener der phänomenologischen Theorie äquivalent. Dort werden nur Elektronenbesetzungen allein betrachtet. Hier dagegen sind die Elektronenzustände mit den Gitterzuständen verknüpft. Aus dieser Verknüpfung folgt, daß die Reaktionsgleichungen nur in den Besetzungszahlen der Gruppen abgeleitet werden können, wie sich in den §§ 6 und 7 zeigen wird.

Wir geben nun die für die Ableitung notwendigen Definitionen der Gruppenvariablen. Aus ihnen kann man leicht ablesen, daß eine Äquivalenz mit der phänomenologischen Theorie im sehr speziellen Fall des Verzichts auf die Gruppeneinteilung und die Elektronen – Gitterkopplung erreicht wird.

Aus (16) und der zugehörigen Definition für die Indizes kann auf die Wahrscheinlichkeit der Besetzung eines Einelektronenzustandes in folgender Weise geschlossen werden: Wir greifen alle jene $P_{n_1^q \dots n_K^q, l_1^q \dots l_N^q}, g = 1, 2, \dots$ heraus, für welche $n_\mu^q = 1$ ist, d. h. jene, bei denen ψ_μ besetzt ist. Will man die Wahrscheinlichkeit wissen, mit der ψ_μ eingenommen wird, unabhängig von den anderen Besetzungszahlen, so hat man nur über sämtliche mögliche $P_{n_1^q \dots n_K^q, l_1^q \dots l_N^q}$ der genannten Auswahl $n_\mu^q = 1$ zu summieren.

$$P_\mu = \sum_{g, n_1^q \dots n_K^q}^{n_\mu^q = 1} P_{n_1^q \dots n_K^q, l_1^q \dots l_N^q} \quad (18)$$

ist diese Besetzungswahrscheinlichkeit der Einelektronenfunktion ψ_μ , unabhängig davon, was die übrigen Elektronen und die Gitterschallquanten tun.

Man ersieht daraus, daß die Summe L_μ über alle Koeffizienten für die $n_\mu^q = 0$ ist, zusammen mit P_μ wegen (17) gleich 1 sein muß

$$P_\mu + L_\mu = 1. \quad (19)$$

Dies ist die bekannte Elektron – Loch-Beziehung der FERMI-Statistik. Jedoch reichen die Wahrscheinlichkeiten (18) und (19) für unsere Zwecke nicht aus; wir müssen noch die Besetzungswahrscheinlichkeiten im Rahmen einer Gruppe g ermitteln. Diese sind durch

$$P_{\mu}^g = \sum_{n_1^g \dots n_K^g \dots l_1^g \dots} P_{n_1^g \dots l_1^g \dots} \quad (20)$$

definiert, wobei wiederum $n_{\mu}^g = 1$ festgehalten, im Gegensatz zu (18) aber nicht über g summiert wird. Analog wird L_{μ}^g definiert. Mit der Gesamtwahrscheinlichkeit der Gruppe g

$$P^g = \sum_{n_1^g \dots l_1^g \dots} P_{n_1^g \dots l_1^g \dots} \quad (21)$$

ergibt sich die mittlere Besetzungszahl des μ -ten Elektronenzustands innerhalb der Gruppe g zu

$$\bar{n}_{\mu}^g = \frac{1}{P^g} (P_{\mu}^g \cdot 1 + L_{\mu}^g \cdot 0). \quad (22)$$

Hier von verschieden ist im allgemeinen die mittlere Besetzungszahl über alle Gruppen

$$\bar{n}_{\mu} = \sum_g P^g \bar{n}_{\mu}^g,$$

ohne Nenner, weil nach (17) $\sum_g P^g = 1$ ist.

Da P^g die Wahrscheinlichkeit ist, mit der der g -te Zustand insgesamt angenommen wird, so erhält man durch Multiplikation von (22) mit P^g die mit der Gruppenwahrscheinlichkeit gewichtete mittlere Besetzungszahl

$$P^g \bar{n}_{\mu}^g = P_{\mu}^g n_{\mu}^g \quad (n_{\mu}^g = 1), \quad (23)$$

welche wir gleich η_{μ}^g setzen.

$$P^g \bar{n}_{\mu}^g \equiv \eta_{\mu}^g. \quad (24)$$

Mit dieser Relation definieren wir die gewichteten mittleren Besetzungszahlen η_{μ}^g . Für den Fall, daß die g -te Zustandsgruppe mit Sicherheit vorliegt, also $P^g = 1$ ist, gehen die η_{μ}^g in die \bar{n}_{μ}^g über.

Ebenso für den Fall, daß es nur einen Satz von Oszillatoren überhaupt gibt. Denn dann fällt die Summation über g weg, und die Summation über $n_1 \dots n_K$ liefert sämtliche denkbaren Elektronenzustände. Dann gilt aber die Relation

$$\sum_{n_1 \dots n_K \dots l_1 \dots} P_{n_1 \dots l_1 \dots} = 1, \quad (25)$$

und daraus folgt $\eta_{\mu} = \bar{n}_{\mu}$.

Für die dazwischenliegenden Fälle kann man die oben erwähnte mittlere Besetzungszahl

$$\bar{n}_{\mu} = \sum_g \eta_{\mu}^g \quad (26)$$

durch Summation über g wieder erreichen.

Analoges gilt für die Oszillatorenquantenzahlen.

Die Wahrscheinlichkeit, daß der α -te Oszillator im g -ten Zustand l_{α}^g Quanten besitzt, ist

$$P_{l_{\alpha}^g} = \sum_{n_1^g \dots n_K^g \dots l_1^g \dots} P_{n_1^g \dots l_1^g \dots}, \quad (27)$$

wobei die Summation über sämtliche Kombinationen der l_{β}^g zu erstrecken ist, welche den α -ten Oszillator genau mit l_{α}^g Quanten enthalten.

Die Funktion

$$\frac{\sum_{n_1^g \dots n_K^g \dots l_1^g \dots} P_{n_1^g \dots l_1^g \dots}}{\sum_{n_1^g \dots n_K^g \dots} P_{n_1^g \dots l_1^g \dots}} \equiv \frac{\sum_{n_1^g \dots n_K^g \dots} P_{n_1^g \dots l_1^g \dots}}{P^g} \quad (28)$$

hat die Eigenschaften einer Verteilungsfunktion für die statistischen Variablen $l_1^g \dots l_N^g$. Daher ist

$$\bar{l}_{\alpha}^g = \frac{\sum_{n_1^g \dots n_K^g \dots} P_{n_1^g \dots l_1^g \dots} l_{\alpha}^g}{P^g} \quad (29)$$

die mittlere Quantenzahl der Gitteroszillatoren in der Zustandsgruppe g , unabhängig davon, mit welcher Wahrscheinlichkeit die zugehörige Gruppe eingenommen wird. Im Gegensatz zur FERMI-Statistik der Elektronen wird hier über $l_{\alpha}^g = 1, 2, \dots$ summiert, da die Schallquanten der BOSE-Statistik unterworfen sind.

Multipliziert man mit P^g nach links, so entsteht die über den Elektronenzustand gewichtete mittlere Quantenzahl

$$P^g \bar{l}_{\alpha}^g = \sum_{n_1^g \dots n_K^g \dots} l_{\alpha}^g P_{n_1^g \dots l_1^g \dots} \quad (30)$$

oder mit (27) und (30)

$$P^g \bar{l}_{\alpha}^g = \sum_{l_{\alpha}^g} l_{\alpha}^g P_{l_{\alpha}^g} \equiv \lambda_{\alpha}^g. \quad (31)$$

Mit dieser Relation definieren wir die gewichteten mittleren Quantenzahlen λ_{α}^g .

Wird der g -te Quantenzustand mit Sicherheit eingenommen, dann gehen die λ_{α}^g in die \bar{l}_{α}^g über.

Ebenso folgt wegen (25), wenn es nur einen Satz von Oszillatoren überhaupt gibt, daß $\lambda_{\alpha}^g = \bar{l}_{\alpha}^g$ sein muß.

Dagegen definieren wir als mittlere Quantenzahl des α -ten Oszillators in den Elektronenzuständen aller Gruppen den Ausdruck

$$\bar{l}_\alpha = \sum_{g=1}^G \lambda_\alpha^g = \sum_{g=1}^G P^g \bar{l}_\alpha^g. \quad (32)$$

Die mittlere Energie des α -ten Oszillators wird

$$\bar{E}_\alpha = \sum_n P^g \left(\bar{l}_\alpha^g + \frac{1}{2} \right) \hbar \nu_\alpha^g. \quad (33)$$

Weitergehende Aussagen lassen sich für den allgemeinen Fall nicht angeben.

§ 6. Elektronen-Reaktionsgleichungen

Nach den Vorbereitungen der §§ 4 und 5 können wir dazu übergehen, die Reaktionsgleichungen (7)

$$\frac{d}{dt} P_{n_1^q \dots l_1^q \dots} = \sum_{h, n_1^h \dots l_1^h \dots} W_{g, h} (n_1^q \dots l_1^q \dots; n_1^h \dots l_1^h \dots) \cdot [P_{n_1^h \dots l_1^h \dots} - P_{n_1^q \dots l_1^q \dots}]. \quad (36)$$

Nun wenden wir auf diese Gleichungen die Summation (18) an. Es wird summiert über alle jene Kombinationen $n_1^q \dots l_1^q \dots$, für die $n_\mu^q = 1$ ist. Das werde durch den Index $n_\mu = 1$ am Summenzeichen angedeutet.

Die Gleichungen gehen dabei über in

$$\frac{d}{dt} P_\mu^q = \sum_{h, n_1^h \dots l_1^h \dots}^{n_\mu^q = 1} W_{g, h} (n_1^q \dots l_1^q \dots; n_1^h \dots l_1^h \dots) \cdot [P_{n_1^h \dots l_1^h \dots} - P_{n_1^q \dots l_1^q \dots}]. \quad (37)$$

Multiplizieren wir diese Gleichungen mit n_μ^q und summieren über die beiden Werte $n_\mu^q = 0, 1$, so entsteht links in der Klammer nach (24) η_μ^q , und rechts fällt am Summenzeichen der Index $n_\mu^q = 1$ fort, da jetzt über sämtliche möglichen Kombinationen summiert wird. Es wird also

$$\frac{d}{dt} \eta_\mu^q = \sum_{h, n_1^h \dots l_1^h \dots}^{n_\mu^q = 0, 1} n_\mu^q W_{g, h} (n_1^q \dots l_1^q \dots; n_1^h \dots l_1^h \dots) \cdot [P_{n_1^h \dots l_1^h \dots} - P_{n_1^q \dots l_1^q \dots}]. \quad (38)$$

Beachtet man, daß die Summe

$$\sum n_\mu^q W_{g, h} (n_1^q \dots l_1^q \dots; n_1^h \dots l_1^h \dots) \quad (39)$$

bei Summation über $n_1^h \dots l_1^h \dots$ und festgehaltenem $n_1^q \dots l_1^q$ nur eine Funktion dieser Größen allein wird

$$\sum_{n_1^h \dots l_1^h \dots} n_\mu^q W_{g, h} (n_1^q \dots l_1^q \dots; n_1^h \dots l_1^h \dots) = W_{g, h, \mu}^2 (n_1^q \dots l_1^q \dots) \quad (40)$$

und daß analog für eine Summation über $n_1^q \dots l_1^q \dots$ bei festgehaltenem $n_1^h \dots l_1^h$ gilt

$$\sum_{n_1^q \dots l_1^q \dots} n_\mu^q W_{g, h} (n_1^q \dots l_1^q \dots; n_1^h \dots l_1^h \dots) = W_{g, h, \mu}^1 (n_1^h \dots l_1^h \dots), \quad (41)$$

so wird aus (38) die Gleichung

$$\frac{d}{dt} \eta_\mu^q = \sum_{h, n_1^h \dots l_1^h \dots} W_{g, h, \mu}^1 (n_1^h \dots l_1^h \dots) P_{n_1^h \dots l_1^h \dots} - \sum_{h, n_1^q \dots l_1^q \dots} W_{g, h, \mu}^2 (n_1^q \dots l_1^q \dots) P_{n_1^q \dots l_1^q \dots}. \quad (42)$$

in der umindizierten Schreibweise darzustellen und aus ihnen die physikalisch anschauliche Statistik der Elektronenbesetzungszahlen und der mittleren Quantenzahlen der einzelnen Oszillatoren herzuleiten.

Im folgenden setzen wir an Stelle der Übergangswahrscheinlichkeiten

$$W_{g, h}^{(\text{Diff})} (n_1^q \dots n_K^q, l_1^q \dots l_N^q) (n_1^h \dots n_K^h, l_1^h \dots l_N^h) \quad (34)$$

die Funktion

$$W_{g, h} (n_1^q \dots l_1^q \dots; n_1^h \dots l_1^h \dots), \quad (35)$$

welche nur an den diskreten Stellen der Wertetupel $n_1^q \dots l_1^q \dots n_1^h \dots l_1^h \dots$ definiert ist und dort mit (34) übereinstimmt. Diese Schreibweise ist für die weiteren Operationen notwendig.

Die Reaktionsgleichungen lauten dann

oder

$$\frac{d}{dt} \eta_{\mu}^g = \sum_h \left[\overline{W_{g,\mu,h}^1(n_1^h \dots l_1^h \dots)} - \overline{W_{g,h,\mu}^2(n_1^g \dots l_1^g \dots)} \right]. \quad (43)$$

Wegen der Auswahlregeln reduzieren sich die Summen in (40) und (41) mit zunächst abzählbar unendlich viel Gliedern auf endliche Summen, so daß ihre Existenz und Endlichkeit gesichert ist und die Gln. (43) tatsächlich angeschrieben werden können. (43) sind die Elektronen-Reaktionsgleichungen. Mit ihnen könnten die zeitlichen Veränderungen der η_{μ}^g berechnet werden, wenn die rechten Seiten der Gleichungen bekannt wären. Dies sind sie jedoch nicht, da für sie die $P_{n_1^q \dots l_1^q \dots}(t)$ vorausgesetzt sind, welche wir gerade nicht berechnen wollen. Es läßt sich aber eine Umformung durchführen, die (43) direkt in ein Gleichungssystem für η_{μ}^g und l_{μ}^g verwandelt. Dazu muß dann noch das Gleichungssystem für die mit den Elektronenübergängen gekoppelten Schallquantenprozesse abgeleitet werden. Nur dann ist das Gleichungssystem und die Beschreibung des Kristalls vollständig. Wir führen dies im nächsten Paragraphen aus.

§ 7. Die Quantenzahlen-Darstellung für Gitteroszillatoren

Um diese Darstellung zu gewinnen, wenden wir auf die Reaktionsgleichungen (36) die Summation (27) an. Dabei entsteht folgendes Gleichungssystem

$$\frac{d}{dt} P_{l_{\mu}^g} = \sum_{h, n_1^h \dots l_1^h \dots}^{l_{\mu}^g} W_{g,h}(n_1^g \dots l_1^g \dots; n_1^h \dots l_1^h \dots) \cdot [P_{n_1^h \dots l_1^h \dots} - P_{n_1^g \dots l_1^g \dots}], \quad (44)$$

wobei wir mit dem oberen Index l_{μ}^g am Summenzeichen andeuten, daß l_{μ}^g festgehalten wird. Multiplikation von (44) mit l_{μ}^g und Summation über $l_{\mu}^g = 1, 2, \dots$ liefert

$$\frac{d}{dt} \left(\sum l_{\mu}^g P_{l_{\mu}^g} \right) = \sum_{h, n_1^h \dots l_1^h \dots} l_{\mu}^g W_{g,h}(n_1^g \dots l_1^g \dots; n_1^h \dots l_1^h \dots) \cdot [P_{n_1^h \dots l_1^h \dots} - P_{n_1^g \dots l_1^g \dots}]. \quad (45)$$

Analog zu (40) und (41) definieren wir hier die Funktionen

$$\sum_{n_1^h \dots l_1^h \dots} l_{\mu}^g W_{g,h}(n_1^g \dots l_1^g \dots; n_1^h \dots l_1^h \dots) \equiv W_{g,h,\mu}^2(n_1^g \dots l_1^g \dots) \quad (46)$$

und

$$\sum_{n_1^q \dots l_1^q \dots} l_{\mu}^g W_{g,h}(n_1^g \dots l_1^g \dots; n_1^h \dots l_1^h \dots) \equiv W_{g,h,\mu}^1(n_1^h \dots l_1^h \dots). \quad (47)$$

Mit diesen Funktionen geht dann (45) unter Berücksichtigung von (31) über in

$$\frac{d}{dt} \lambda_{\mu}^g = \sum_h \left[\overline{W_{g,h,\mu}^1(n_1^h \dots l_1^h \dots)} - \overline{W_{g,h,\mu}^2(n_1^g \dots l_1^g \dots)} \right]. \quad (48)$$

Die Gln. (43) und (48) bilden zusammen ein gekoppeltes System zur Berechnung der η_{μ}^g und λ_{μ}^g . Jedoch ist das System mathematisch noch nicht auswertbar, da rechts die gewichteten Mittelwerte über Funktionen der n_{μ}^g und l_{μ}^g auftreten. Sofern jene Funktionen nur linear in je einer Variablenart sind, läßt sich der Mittelwert der Funktion als Funktion der Mittelwerte darstellen.

$$L(n_1^g \dots l_1^g \dots) = L(\eta_1^g \dots \lambda_1^g \dots). \quad (49)$$

Ersetzt man aber ganz allgemein den Mittelwert einer Funktion durch die Funktion der Mittelwerte, so können grobe Fehler vorkommen, wie das Beispiel einer GAUSSSchen Verteilung beweist, welche um den Nullpunkt der statistischen Variablen ξ lokalisiert ist. Hat nämlich ξ einen Wertebereich,

welcher auch die negative Halbachse einschließt, so wird $(\xi)^2 = 0$, dagegen $\xi^2 = \text{const}$, und kann beliebige Werte annehmen. Derartige grobe Widersprüche treten jedoch bei statistischen Variablen, welche nur auf einer Halbachse definiert sind, nicht auf. In diesem Fall kann man als erste Näherung den Mittel-

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \eta_\mu^g &= \sum_h [W_{g,h,\mu}^1(\eta_1^h \dots \lambda_1^h \dots) - W_{g,h,\mu}^2(\eta_1^g \dots \lambda_1^g \dots)], \\ \frac{d}{dt} \lambda_\nu^g &= \sum_h [W_{g,h,\nu}^1(\eta_1^h \dots \lambda_1^h \dots) - W_{g,h,\nu}^2(\eta_1^g \dots \lambda_1^g \dots)], \end{aligned} \quad (50)$$

$g = 1, 2, \dots; \quad \mu = 1, \dots, K; \quad \nu = 1, \dots, N.$

Dieses System kann mathematisch behandelt werden und stellt eine bedeutende Reduktion des ursprünglichen Systems (7) mit unendlich vielen Gleichungen dar. Für den speziellen Fall lassen sich weitere Vereinfachungen vornehmen. Insbesondere erhält man für eine einzige Zustandsgruppe $g=1$ eine Darstellung, welche im ganzen nur noch $K+N$ Gleichungen aufweist. Abgesehen von den möglichen weiteren Reduktionen am speziellen Modell stellt das System (50) die allgemeine Reaktionsbeschreibung in Besetzungs- und Quantenzahlen eines atomistischen ensembles dar. Man sieht an ihm leicht ein, daß sich die bekannten phänomenologischen Phosphorgleichungen als ein äußerst spezieller Fall ableiten lassen, von dem man nicht erwarten kann, daß er die Vielfalt aller Erfahrungen mathematisch umfaßt. Wir gehen später noch näher darauf ein, behandeln im nächsten Paragraphen aber zuerst das Beispiel einer optischen Reaktion, um die Methode zu demonstrieren.

§ 8. Optische Übergänge in der $\eta_\mu^g, \lambda_\nu^g$ -Darstellung

Um die Anwendung der Gln. (50) an einem einfachen Beispiel zu demonstrieren, wählen wir ein sehr idealisiertes Modell eines *F*-Zentrums. Die optischen Reaktionen des *F*-Zentrums werden dabei auf Anregungen des Störstellenelektrons vom Grundzustand in den nächst höheren Zustand, der sich noch unterhalb des Leitungsbandes befindet, beschränkt und können unter Berücksichtigung des FRANCK–CONDON-Prinzips durch Übergänge in der

wert einer Funktion durch die Funktion der Mittelwerte ersetzen. Da die hier verwendeten statistischen Variablen nur auf den positiven Halbachsen definiert sind, geht demnach das Gleichungssystem (43), (48) in dieser Näherung über in

$$\begin{aligned} S_1(\psi_\mu) \Phi_{l_1^1}^1(X_k) \dots \Phi_{l_N^1}^1(X_k), \\ S_2(\psi_\mu) \Phi_{l_1^2}^2(X_k) \dots \Phi_{l_N^2}^2(X_k) \end{aligned} \quad (51)$$

beschrieben werden. $S_1(\psi_\mu)$ repräsentiert dabei alle jene Kristalldeterminanten, welche den Grundzustand ψ_1 des *F*-Zentrum-Elektrons enthalten, $S_2(\psi_\mu)$ dagegen alle jene Kombinationen mit dem angeregten Zustand ψ_2 . Da nur das *F*-Zentrum-Elektron lokalisierte Wellenfunktionen aufweist, so treten nur bei einer Anregung des *F*-Zentrums wesentlich veränderte elektrostatische Verhältnisse im Gitter auf, dagegen nicht, wenn ausgebreitete Verteilungen der übrigen Valenzelektronen durch Anregung in Leitungsbandzustände übergehen. Die Form der Gitterschwingungen wird daher im wesentlichen von den Valenz–Leitungsband-Besetzungs- zahlen unabhängig sein und nur auf den Zustand des Störstellenelektrons reagieren. Dies ergibt wegen der Beschränkung auf zwei Störstellenzustände die beiden Sätze von Eigenschwingungen

$$\Phi_{l_\nu^1}^1(X_k) \text{ und } \Phi_{l_\nu^2}^2(X_k) \text{ für } \nu = 1, \dots, N.$$

Für die weitere Rechnung lassen sich die Funktionen (51) noch einfacher schreiben. Dazu ersetzen wir S_1 und S_2 näherungsweise durch¹¹

$$S_g(\psi_\mu) \approx \psi_g(x, X_k) s(\psi_\mu) \quad \text{für } g = 1, 2. \quad (52)$$

Ferner kann man nachweisen, daß nur eine Eigenschwingung (und zwar eine Zentralschwingung) wesentlich an der FRANCK–CONDON-Verschiebung beteiligt ist¹² und alle übrigen Eigenschwingungen vom Zustand des Störstellenelektrons nicht beeinflußt

¹¹ siehe S. I. PEKAR², S. 12–14.

¹² Dieser Nachweis wird in Teil II der Arbeit geführt. Wir nehmen das Ergebnis hier vorweg.

werden. Nennen wir die Zentralschwingung

$$\Phi_{l^1}^1(X_k) \text{ bzw. } \Phi_{l^2}^2(X_k)$$

und identifizieren sie mit der ersten Funktion im Oszillatorenprodukt (51), so gilt für den Rest

$$\Phi_{l^1_\alpha}^1(X_k) \equiv \Phi_{l^2_\alpha}^2(X_k) \quad \alpha = 2, \dots, N;$$

die Funktionen (51) können dann ersetzt werden durch

$$\begin{aligned} \psi_1(x, X_k) \Phi_{l^1}^1(X_k) s(\psi_\mu) \Phi_{l^1_2}^1(X_k) \dots \Phi_{l^1_N}^1(X_k), \\ \psi_2(x, X_k) \Phi_{l^2}^2(X_k) s(\psi_\mu) \Phi_{l^1_2}^1(X_k) \dots \Phi_{l^1_N}^1(X_k). \end{aligned} \quad (53)$$

Bei inneren Anregungen des *F*-Zentrums und den zugehörigen FRANCK–CONDON-Prozessen ändert sich nun der zweite Teil des Produktes (53)

$$s(\psi_\mu) \Phi_{l^1_2}^1(X_k) \dots \Phi_{l^1_N}^1(X_k)$$

nicht¹³, und die durch Anregung erzeugte Variation in der Mannigfaltigkeit der Funktionen (51) kann allein durch

$$\begin{aligned} \psi_1(x, X_k) \Phi_{l^1}^1(X_k) & \quad \text{für } l^1 = 1, 2, \dots, \\ \psi_2(x, X_k) \Phi_{l^2}^2(X_k) & \quad \text{für } l^2 = 1, 2, \dots, \end{aligned} \quad (54)$$

beschrieben werden. Die optischen Anregungen des *F*-Zentrums sind also von den übrigen Elektronenanregungen und den Gitteranregungen der Schwingungen mit den Kennzahlen $\alpha = 2, \dots, N$ separabel. In der Folge werden wir daher die Mannigfaltigkeit (54) als mathematischen Ausdruck des *F*-Zentrum-Modells verwenden.

Absorption und Emission von Photonen durch das *F*-Zentrum werden in der Gesamtwellenfunktionsdarstellung durch zeitabhängige Besetzungswahrscheinlichkeiten $P_{g\ell^n}$ charakterisiert, deren Veränderung durch die auf diesen Fall übertragenen Grundgln. (36) bestimmt wird.

$$\frac{d}{dt} P_{g\ell^n} = \sum_{h, l^h} W_{g\ell^n, h\ell^h} [P_{h\ell^h} - P_{g\ell^n}]. \quad (55)$$

Gleichgültig, ob man (55) oder die aus (55) abzuleitenden zu (50) analogen Gleichungen diskutieren will, es müssen jedenfalls die Übergangswahrscheinlichkeiten $W_{g\ell^n, h\ell^h}$ explizit bekannt sein. Ihre Berechnung und die Angabe der Auswahlregeln müssen vom Modell her geschehen und legen das Modell nun auch in seinen dynamischen Eigenschaften vollständig fest.

¹³ Eine nähere Erläuterung ist in einer früheren Arbeit⁵, S. 978, zu finden.

Wie schon bei der Modellbeschreibung durch stationäre Zustände, verwenden wir auch in der Dynamik die einfachsten Möglichkeiten. In der FRANCK–CONDON-Näherung erhalten wir für ein Störstellenelektron nach (8)

$$W_{g\ell^n, h\ell^h} = w_{gh} f_{\ell^g \ell^h}^2 \quad (56)$$

mit der dort angegebenen Bedeutung. w_{gh} hängt nur von den Elektronenfunktionen ab, $f_{\ell^g \ell^h}^2$ nur von den Kernfunktionen. Für die Elektronenfunktionen besagen die Auswahlregeln $w_{11} = w_{22} = 0$. Dann bleiben also nur noch Übergangswahrscheinlichkeiten der Art

$$W_{1\ell^1, 2\ell^2} = w_{12} f_{\ell^1 \ell^2}^2 \quad (57)$$

und umgekehrt. Während aber (57) noch nicht von weiteren zusätzlichen Modelleigenschaften bestimmt wird, als schon in (54) niedergelegt sind, werden für das FRANCK–CONDON-Integral neue Annahmen notwendig. Diese legen wir durch drei Forderungen fest: 1. Bei einem Absorptions- und nachfolgenden Emissionsprozeß eines Photons nimmt das Gitter die maximal mögliche Energie auf (siehe hierzu Abb. 1). 2. Es wird dabei im wesentlichen stets nur eine Gitterschwingung je Übergang angeregt. 3. Das zugehörige FRANCK–CONDON-Integral hat für beliebige Ausgangszustände, die mit dem in 2. geforderten jeweils zugehörigen Endzustand kombinieren, den gleichen Wert.

Die Forderungen 1. bis 3. sind sehr einschneidend und man kann hiernach keine quantitativen Schlüsse mehr ziehen. Jedoch führen wir 1. bis 3. ein, um mit der so bedeutend vereinfachten Rechnung das Verfahren besser klarlegen zu können.

Die Forderungen 1. bis 3. wählen anschaulich den Prozeß aus:

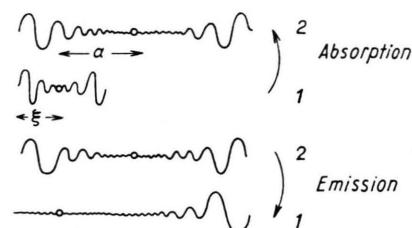


Abb. 1.

Beträgt die Nullpunktsverschiebung der zugehörigen Normalkoordinate $\xi(X_i)$ in die neuen Ruhelagen die Strecke a , so gelten, was man aus korrespondenzmäßigen Überlegungen sofort erkennt, die Auswahl-

regeln, daß nur Funktionen maximaler Überdeckung der Wahrscheinlichkeiten miteinander kombinieren. Zufolge 1. und 2. ergibt dies die energetische Bedingung s. h. Abb. 1

$$\hbar \nu l^{(2)} = \frac{1}{2} M \omega^2 (\xi + a)^2, \quad (58)$$

wenn man die Energie des Oszillators in klassischer Näherung durch den Mittelwert der potentiellen Energie ersetzt. Nun ist aber

$$\hbar \nu l^{(1)} = \frac{1}{2} M \omega^2 \bar{a}^2 \quad (59)$$

unter der Annahme, daß die Eigenfrequenzen der beiden Störschwingungen nicht wesentlich voneinander verschieden sind.

Kombination von (58) und (59) ergibt die Beziehung

$$l^{(2)} = [\sqrt{l^1} + \bar{a}]^2 \quad (60)$$

mit

$$\bar{a} = a \sqrt{\frac{1}{2} \frac{M}{\hbar} \omega^2}.$$

Der Index 2 wird dabei überall dort eingeklammert, wo eine Verwechslung mit dem Quadratzeichen vermieden werden soll. Für den Übergang 2–1 kann man die analoge Formel

$$l^{(1)} = [\sqrt{l^{(2)}} + \bar{a}]^2 \quad (61)$$

ableiten.

Nach 1. und 2. sind nur Matrixelemente des FRANCK–CONDON–Integrals zwischen den Zuständen (58) und (59) ungleich Null, was sich in der äquivalenten Auswahlregel (60) und (61) ausdrückt. Nach 3. ist ferner das FRANCK–CONDON–Integral eine Konstante. Damit erhalten wir, bei Formulierung der Auswahlregel mit δ -Symbolen,

$$\begin{aligned} W_{1l^1, 2l^2} &= w_{12} C \delta_{0, l^2} - (\sqrt{l^1} + \bar{a})^2, \\ W_{2l^2, 1l^1} &= w_{21} C \delta_{0, l^1} - (\sqrt{l^{(2)}} + \bar{a})^2. \end{aligned} \quad (62)$$

Wendet man nunmehr unter jenen, das System charakterisierenden Nebenbedingungen (62) und (57) die Operationen der §§ 7 und 6 auf die Reaktionsgleichungen (55) an, so entsteht

$$\frac{d}{dt} \eta_1^1 = w_{21} C \eta_2^2 - w_{12} C \eta_1^1 \quad (63)$$

und

$$\frac{d}{dt} \lambda^1 = w_{21} C (\sqrt{\lambda^{(2)}} + \bar{a})^2 - w_{12} C \lambda^1 \quad (64)$$

sowie jene Gleichungen, welche man durch Vertauschen der Indizes aus (63) und (64) erhält.

In diesen Gleichungen drückt sich das dynamische Verhalten unseres Systems aus. Jedoch bedürfen sie

einer weiteren Diskussion, und zwar in bezug auf die Reversibilität der Übergänge. Handelt es sich um ein abgeschlossenes System, wie etwa bei strahlungslosen Übergängen in einem Kristall, oder bei strahlenden Übergängen, unter Einschluß des elektromagnetischen Feldes, so treten in den Reaktionsgleichungen nur symmetrische Übergangswahrscheinlichkeiten auf. Anders wird dies, wenn das System nicht abgeschlossen ist. Hier schafft die äußere Störung asymmetrische Übergangswahrscheinlichkeiten und versetzt das System in erzwungene Schwingungen, welche von der Störung diktiert werden. Dies tritt hier auf. Die äußere Einstrahlung versetzt das F-Zentrum-Elektron in erzwungene Schwingungen. Daher gibt $w_{12} \cdot C = f$ die Erzeugungsrate der anregenden Strahlung, dagegen $w_{21} \cdot C = s$ die spontane und die induzierte Übergangswahrscheinlichkeit aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand. Die fehlende Symmetrie der Übergangswahrscheinlichkeiten kann hier also Nichtgleichgewichtszustände schaffen, und die Reversibilität der Übergänge, ausgedrückt durch die Symmetrie, ist verlorengegangen.

Weiterhin kann das System (63) – (64) nicht durch Strahlung beliebig erwärmt werden, sondern steht in irreversiblem Wärmeaustausch mit der Umgebung, solange sich kein Temperaturgleichgewicht eingestellt hat. Diese Temperaturquellen und -senken sind in (63) und (64) überhaupt noch nicht berücksichtigt, da das quantenmechanische Modell den Einfluß eines Temperaturbades nicht enthält. Wir ergänzen (63) und (64) unmittelbar durch die Glieder $-\tau(\lambda^1 - \lambda_T^1)$ und $-\tau(\lambda^2 - \lambda_T^2)$, welche bei $\lambda^2 > \lambda_T^2$ ein Absinken auf den Temperaturgleichgewichtswert λ_T^2 bzw. λ_T^1 hervorrufen, und zwar in der Zeit $t = \tau^{-1}$. Mit diesen Ergänzungen lautet das System (63) – (64) jetzt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \eta_1^1 &= s \eta_2^2 - f \eta_1^1, \\ \frac{d}{dt} \eta_2^2 &= f \eta_1^1 - s \eta_2^2 \end{aligned} \quad (65)$$

sowie

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \lambda^1 &= s (\sqrt{\lambda^{(2)}} + \bar{a})^2 - f \lambda^1 - \tau(\lambda^1 - \lambda_T^1), \\ \frac{d}{dt} \lambda^2 &= f (\sqrt{\lambda^1} + \bar{a})^2 - s \lambda^2 - \tau(\lambda^2 - \lambda_T^2). \end{aligned} \quad (66)$$

Im stationären Zustand verschwinden die zeitlichen Ableitungen, und wir erhalten aus (65) unter der Nebenbedingung

$$\eta_1^1 + \eta_2^2 = 1$$

$$\eta_1^1 = \frac{s}{s+f}; \quad \eta_2^2 = \frac{f}{s+f}. \quad (67)$$

Für $s=f$ wird $\eta_1^1 = \eta_2^2 = 1/2$, d. h. das Elektron hält sich die Hälfte der gesamten Zeit im angeregten Zustand, und die andere Hälfte im Grundzustand auf, wie man es anschaulich erwarten muß. Zur Diskussion der Gittergleichungen bemerken wir, daß im allgemeinen $s \ll \tau$ ist. Die Lebensdauern der optischen Zustände sind von der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-8} sec, dagegen die Lebensdauern angeregter Gitterzustände 10^{-10} bis 10^{-13} sec für die hochfrequenten Dipol-Ionenschwingungen. Da s bzw. τ reziprok zu diesen Lebensdauern sind, gilt die angeschriebene Ungleichung. Unter dieser Voraussetzung erhält man näherungsweise als Lösung von (66)

$$\lambda^1 = \frac{s \bar{a}^2}{\tau} + \lambda_T^1, \quad \lambda^2 = \frac{f \bar{a}^2}{\tau} + \lambda_T^2, \quad (68)$$

d. h., die von den Oszillatoren aufgenommene mittlere Energie ist proportional der Temperatur und der Anregung. λ_T^1 und λ_T^2 kann leicht berechnet werden; wir verzichten hier auf eine explizite Angabe. Ebenso verzichten wir auf die Berechnung der abgeführten Energie an das Wärmebad.

Dagegen untersuchten wir die Abhängigkeit der emittierten Strahlung von der Temperatur. Wegen der bedeutend längeren Lebensdauer der optischen Zustände gegenüber der Zeit zur thermischen Gleichgewichtseinstellung geht das Elektron bei einer Gitterquantenzahl λ^2 des angeregten Zustands in den Grundzustand über. Da dort nach (61) ein

$$l^1 = [V l^{(2)} + \bar{a}]^2$$

entsteht und die Differenz (ν_E Emissionsfrequenz des Photons, ν Eigenfrequenz der Störzentrenschwingerung)

$$h \nu_E = E^2 - E^1 + h \nu (l^2 - l^1) \quad (69)$$

die Energie des abgestrahlten Photons bestimmt, so muß wegen (68) sein

$$h \nu_E = E^2 - E^1 + h \nu \left[\bar{a}^2 + 2 \bar{a} \left(\frac{f \bar{a}^2}{\tau} + \lambda_T^{(2)} \right)^{1/2} \right], \quad (70)$$

oder, da $\lambda_T^{(2)}$ prop. T ist, geht die Emission bei höheren Temperaturen ins langwellige Gebiet herein, und zwar entsprechend (70) proportional der Wurzel aus T . Damit haben wir die Linienverschiebung abgeleitet.

In gleicher Weise kann man die Frage der Quantenausbeute behandeln, die temperaturabhängigen Photoströme und anderes, wenn man noch die Reaktionen mit Leitungsbandzuständen in die Rechnung einbezieht. Da es sich nur um ein Beispiel handelt, greifen wir diese weiteren Fragen nicht mehr auf, sondern zeigen abschließend noch im nächsten Paragraphen, welche Gestalt die Übergangswahrscheinlichkeiten für strahlungslose Prozesse annehmen.

§ 9. Die Trägheitsglieder als Mehrteilchenoperatoren

In § 3 und § 8 hatten wir spezielle Beispiele von Übergangswahrscheinlichkeiten angegeben: die optischen Übergangswahrscheinlichkeiten für Elektronen und die zugehörigen FRANCK-CONDON-Integrale der Kerne. Jedoch waren die Rechnungen in § 8 so angelegt, daß nur einfachste Möglichkeiten berücksichtigt wurden, zufolge derer z. B. die Elektronengleichungen (65) und die Kerngleichungen (66) nur über die Anregungsrate f miteinander verkoppelt waren, aber nicht über eine direkte Abhängigkeit von den einzelnen Variablen selbst. Während in diesen Fällen erst eine genauere – vom speziellen Modell bestimmte – Berücksichtigung der FRANCK-CONDON-Integralwerte und der Kernparameterabhängigkeit der Elektronenwellenfunktionen eine allgemeine Kopplung im Sinne der Gln. (50) ergeben würde, läßt sich in den Matrixelementen der Trägheitsglieder (3) ohne besonderen Aufwand leicht eine gegenseitige Kopplung der Reaktionsgleichungen durch explizite Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten von den Reaktionsvariablen nachweisen.

Wir betrachten nur den elektronischen Anteil dieser Matrixelemente – der Kernanteil besteht aus den bereits erwähnten FRANCK-CONDON-Integralen verschiedener Ordnung – und vermerken der Kürze wegen die Abhängigkeit der Einelektronenfunktionen von Elektronen- als auch Kernkoordinaten nicht explizit. Nach den in § 4 eingeführten Voraussetzungen verwenden wir für den elektronischen Anteil S-Determinanten. Insbesondere handelt es sich bei unserem Phosphormodell um solche Determinanten, die den Anfangs- und Endzustand eines Elektrons bei einem Sprung vom Leitungsband in eine Störstelle bzw. von der Störstelle ins Valenzband beschreiben, wobei die restlichen Elektronen ihre Zu-

stände nicht verlassen. Die Determinanten unterscheiden sich dann in einer einzigen Elektronenfunktion $\psi(x, X_k)$, der wir den Index α geben. Bei genauerer Rechnung muß die Gesamtelektronenfunktion des Kristalls mit besetzter Störstelle eine Linearkombination aus S -Determinanten sein. Die erste Determinante dieser Reihe ist die hier angegebene, die weiteren Determinanten beschreiben den Einfluß der Elektronenhüllenpolarisation zufolge der COULOMBSchen Wechselwirkung mit der veränderten Störstellenladung und unterscheiden sich in mindestens zwei Elektronenfunktionen von der Ausgangskonfiguration. Wir ziehen in dieser Arbeit die Elektronenpolarisation nur phänomenologisch durch Dipolpotentiale in die Rechnung ein und beschränken uns deshalb auf die genannte erste Determinante der Reihe.

Jede Determinante schreiben wir als eine Summe von Permutationen der Elektronenkoordinaten über die Elektronenfunktionen und greifen eine solche Permutation heraus. Bis auf Konstante ist das erste Glied des Ausdruckes (3) im elektronischen Anteil eine Summe über einfache Differentiationen nach den Kernkoordinaten, und die Integrale über den Konfigurationsraum der Elektronen setzen sich aus Ausdrücken der Art

$$\sum_{k=1}^N \int \psi_1^* \dots \psi_{N'}^* \frac{\partial}{\partial X_k} (\psi_1 \dots \psi_a \dots \psi_{N'}) d\tau \quad (71)$$

zusammen. Sofern die Permutation der Elektronenkoordinaten links von jener rechts verschieden ist, verschwindet der Ausdruck wegen der vorausgesetzten Orthogonalität der Einelektronenfunktionen. Daher bleibt nur die gleiche Permutation. Von ihr

$$H^{(2)} = \sum_{k=1}^N \sum_{\gamma \neq \alpha} \left(w_\gamma^k n_\gamma^g \int \psi_\mu^* \frac{\partial}{\partial X_k} \psi_\alpha dx - w_{\mu\gamma}^k n_\gamma^g \int \psi_\nu^* \frac{\partial}{\partial X_k} \psi_\alpha dx \right) + \sum_k \int \psi_\mu^* \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} \psi_\alpha dx \quad (76)$$

aufzustellen. Wie man sieht, hängen sie in diesem Fall von dem Zustand der übrigen Kristallelektronen ab und lassen sich nicht auf Einteilchenwahrscheinlichkeiten reduzieren.

Betrachtet man noch einmal die Wechselwirkungsglieder mit dem elektromagnetischen Feld, so ist bei Verwendung von S -Determinanten offenkundig der Fall von Einteilchenwahrscheinlichkeiten gegeben, da diese Glieder additiv in den Elektronenkoordinaten sind. Dies ist nach den Erörterungen in diesem Paragraphen die Voraussetzung für Übergangswahrscheinlichkeiten, welche vom Zustand der übri-

verschwinden auch alle jene Glieder, bei denen sich die Differentiation nicht auf ψ_α bezieht. Beachtet man, daß insgesamt (N') ! Permutationen mit jeweils einer gleichen Permutation im Integral kombinieren können, so entsteht

$$H_{\mu\alpha}^{(1)} = \sum_{k=1}^N \int \psi_\mu^* \frac{\partial}{\partial X_k} \psi_\alpha dx \quad (72)$$

und diese Übergangswahrscheinlichkeit ist von dem Zustand der übrigen Kristallelektronen unabhängig.

Anders steht es mit dem zweiten Teil des Ausdrückes (3). Bei der zweifachen Differentiation nach einer Kernkoordinate im elektronischen Anteil bleibt, unter Berücksichtigung derselben Argumente wie bei den ersten Gliedern und der möglichen Permutationen,

$$\sum_{k=1}^N \int \psi_1^* \dots \psi_{N'}^* \psi_1 \dots \frac{\partial}{\partial X_k} \psi_\gamma \dots \frac{\partial}{\partial X_k} \psi_\alpha \dots \psi_{N'} d\tau, \quad (73)$$

für sämtliche Differentiationen an Funktionen mit einem Index $\gamma \neq \alpha$. Dabei wird die Differentiation an ψ_α festgehalten. Ferner entstehen hier auch noch die Austauschglieder, die durch Permutation der Koordinaten an den jeweils zwei differenzierten Funktionen hervorgehen. Setzt man

$$\int \psi_\gamma^* \frac{\partial}{\partial X_k} \psi_\gamma dx = w_\gamma^k \quad (74)$$

und

$$\int \psi_\mu^* \frac{\partial}{\partial X_k} \psi_\gamma dx = w_{\mu\gamma}^k, \quad (75)$$

so lassen sich die Übergangsmatrixelemente in der Form

gen Kristallelektronen unabhängig sind. Nur in diesem Fall ist es möglich, ohne Einschränkungen dann die bimolekularen Reaktionsgleichungen der phänomenologischen Theorie abzuleiten, wobei allerdings noch die Kerngleichungen ergänzend hinzugefügt werden müssen, weil auch die Einteilchenübergangswahrscheinlichkeiten der Elektronen noch von den Kernquantenzahlen abhängig sind. Man erkennt so den Zusammenhang der phänomenologischen Theorie mit den streng quantenmechanischen Reaktionsgleichungen und zugleich auch die Grenzen der „bimolekularen“ phänomenologischen Theorie. Sie

sind überall dort gesetzt, wo entweder Elektronenmehrteilchenglieder auftreten oder die Kopplung an die Kernschwingungen solche Verhältnisse schafft, daß man in keinem Zeitintervall die Übergangswahrscheinlichkeiten der Elektronengleichungen als näherungsweise konstant und von den Gitterparametern unabhängig betrachten kann. Im weiteren wird sich zeigen, daß eine konsequente Phosphortheorie nicht allein durch die phänomenologischen

Reaktionsgleichungen beschreibbar ist, sondern daß hierzu die allgemeinen Reaktionsgleichungen (50) notwendig sind.

Herrn Prof. Dr. FUES danke ich herzlich für andauernde kritische Beurteilung der Arbeit und einen Zusatz in § 4. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. SCHÖN vielmals für seine ausführliche Besprechung der experimentellen Fragen eines solchen Phosphormodells. Dies wird seinen Niederschlag in den Teilen II, III und IV finden.

Die Diffusion von Spaltungs-Xenon aus Uranmetall

Von K. E. ZIMEN * und L. DAHL

Aus dem Institut für Kernchemie **, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg, Schweden
(Z. Naturforschg. 12 a, 167—169 [1957]; eingegangen am 1. Februar 1957)

Die Diffusion von Xenon-133 aus neutronenbestrahltem, reaktor-reinem Uranmetall wurde im Temperaturbereich von 570—1000° C untersucht. Der Diffusionsprozeß läßt sich mit einer Aktivierungsenergie von 2,6 eV/Atom (60 kcal/Mol) durch $D = 2,4 \cdot \exp(-2,6/R T) \text{ cm}^2/\text{s}$ beschreiben.

Edelgase sind unlöslich in metallischem Uran, können aber durch Neutronenbestrahlung im Metall erzeugt werden. Nach der Bestrahlung sind die einzelnen Xe-Atome homogen im Gitter verteilt und diffundieren schließlich heraus. Die Vorteile und der Anwendungsbereich dieser „Aktivierungsmethode“ für Diffusionsmessungen wurden schon in einer früheren Arbeit diskutiert¹, ebenso die Kinetik dieses Diffusionsproblems². Eine Untersuchung der Diffusion von Spaltungs-Xenon aus Uran wurde wegen der Bedeutung der Xenon-Vergiftung beim Reaktorbetrieb unternommen³.

Die Auswertung der ersten Versuchsresultate³ erfolgte fälschlicherweise nach einer Gleichung, die nur für große Zeiten gilt, während im Experiment gerade der entgegengesetzte Fall realisiert ist, daß während der Meßzeit nur ein kleiner Bruchteil des Edelgases herausdiffundiert. Für diesen Fall gilt nach Anm.² die Beziehung:

$$A_t^G/A_0^S = 2 e^{-\lambda t} \sqrt{D t / \pi} \frac{F}{V}; \quad (1)$$

A_t^G Xe-Aktivität in der Gasphase zur Zeit t , A_0^S Xe-Aktivität im Festkörper zur Zeit $t=0$, λ Umwandlungskonstante, D Diffusionskoeffizient, F Oberfläche und V Volumen der festen Phase. Gl. (1) gilt

solange $D t / l^2 \ll 1$, wo l die kleinste lineare Ausdehnung bzw. der kleinste Krümmungsradius des Festkörpers ist, unabhängig von der speziellen Form des Körpers. — Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß während der Bestrahlung in den randnahen Zonen infolge des Rückstoßeffektes eine Verarmung an Edelgas auftritt. Mit einer Rückstoßreichweite für Xe-133 in U von $4,5 \mu$ errechnet sich (s. Anm.⁴) der Xe-Verlust zu 0,135%. Diese Verarmung ist bei den aktuellen Versuchen neben dem durch Diffusion entweichenden Bruchteil nicht zu vernachlässigen. Bei der Auswertung der Meßresultate muß die Randverarmung daher mit Hilfe der früher² entwickelten Theorie berücksichtigt werden. Die erneute Auswertung der bereits mitgeteilten Diffusionsmessungen ergab nun:

$$\begin{aligned} D &= 2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ bei } 400^\circ \text{ C} \\ \text{und} \quad D &= 1,9 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ bei } 570^\circ \text{ C}. \end{aligned}$$

Im folgenden werden die Resultate für weitere Versuche bei höheren Temperaturen mitgeteilt.

Experimentelles

Drei Uranproben verschiedenen Ursprungs wurden benutzt⁵. Uran A: in Frankreich hergestellt, nicht va-

³ K. E. ZIMEN u. P. SCHMELING, Z. Elektrochem. 58, 599 [1954].

⁴ S. FLÜGGE u. K. E. ZIMEN, Z. phys. Chem. 42, 179 [1939].

⁵ Für die Überlassung der analytischen Daten und der Mikrophotographie (Abb. 1) danken wir Dr. R. KISSLING, AB Atomenergi, Stockholm.

* Jetzige Adresse: Institut für Kernforschung Berlin, Berlin-Wannsee.

** Betrieben von der Schwedischen Atomkommission.

¹ K. E. ZIMEN, Trans. Chalmers Univ. Technology, No. 175, 1956.

² W. INTHOFF u. K. E. ZIMEN, Trans. Chalmers Univ. Technology, No. 176, 1956.