

# Ein Phosphormodell auf quantenmechanischer Grundlage

## IV. Energiedissipation optischer Ionenschwingungen

Von HARALD STUMPF

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Z. Naturforschg. **13 a**, 621–642 [1958]; eingegangen am 14. Mai 1958)

Um die Hypothese zu beweisen, daß ein Teil der kombinierten Elektron—Gitter-Prozesse an Störstellen im Phosphor auch über angeregte Gitterschwingungen verlaufen kann, ist es notwendig, die Lebensdauer dieser angeregten, d. h. außerhalb des thermischen Gleichgewichts befindlichen Gitterschwingungen zu berechnen. Da im Ionenkristall ein Störeelektron hauptsächlich mit den longitudinalen optischen Schwingungen in Wechselwirkung steht, wird nur das Abklingen dieser Schwingungen untersucht. Jedoch zeigt sich (§ 25), daß die Lebensdauer nicht nur von der Gitterstruktur, sondern auch von der Anfangsverteilung der Anregung und der Gittertemperatur abhängt. Wir beschränken uns daher auf eine näherungsweise zentralsymmetrische Anregung (§ 25), welche für die erwähnte Hypothese zunächst in Frage kommt. Das 3-dim. zentralsymmetrische Problem läßt eine Reduktion auf das eindimensionale Dissipationsproblem einer zweiatomigen Kette zu (§ 26). Dazu werden die allgemeinen Transformationseigenschaften (§ 27) und die normierten Eigenschwingungen abgeleitet (§ 28), die Glieder dritter Ordnung als für die Dissipation verantwortlichen Störungen eingeführt (§ 29) und die Auswahlregeln angegeben, welche die Zahl der möglichen Übergänge einschränken (§ 30). Es ist nur der Austausch eines optischen gegen zwei akustische Schallquanten erlaubt. Die zugehörigen Matrizen (§ 31) werden in die Übergangswahrscheinlichkeiten eingesetzt (§ 33), wobei dort noch eine genauere Interpretation des Energieerhaltungssatzes bei statistischen Schwankungen der Systemenergien notwendig wird (§ 32). Die Übergangswahrscheinlichkeiten hängen von der Teilchenzahl in der Kette ab (§ 33). Für die unendlich lange Kette wird die numerische Auswertung bei den bekanntesten Kristallen vom NaCl-Typ durchgeführt (§ 35), nachdem der Zusammenhang mit der Zentralanregung angegeben wurde (§ 34). Die zunächst für  $T=0$  geltenden Rechnungen werden auf beliebige Gittertemperaturen erweitert (§ 36), wobei sich ein linearer Anstieg der Dissipationsgeschwindigkeit ergibt.

### § 25. Gitterdeformationen und Relaxationszeiten

In I\* und II\*\* hatten wir die Hypothese aufgestellt, daß ein Teil der atomistischen Prozesse an Störstellen im Phosphor über thermodynamische Nichtgleichgewichtszustände der Gitterschwingungen geht. Das einfachste Beispiel bilden die vorgeschlagenen doppelten FRANCK—CONDON-Prozesse zur Erklärung strahlungsloser Übergänge an Löschzentren<sup>1</sup>. Das Elektron wird vom Löschzentrum eingefangen und schafft durch eine von seinen elektrostatischen Kräften erzeugte Deformation eine Anregung von Gitterschwingungen, d. h. einen Gitter-Nichtgleichgewichtszustand. Bei darauffolgender Rekombination des Löschzentrenelektrons mit einem Defektelektron im Valenzband ist gerade wegen des noch vorhandenen Gitterdeformationszustandes ein strahlungsloser Prozeß möglich. Ebenso hängen die Übergänge bei anderen Prozessen zufolge des Energieerhaltungssatzes des Gesamtkristalls wesentlich von der Gitteranregung ab. Da die Nichtgleichgewichts-

zustände eines Gitters, die durch eine lokale Energiekonzentration oder durch eine außerhalb des thermischen Gleichgewichtswertes liegende Anregung einer einzelnen Gitterschwingung definiert sind, aber zufolge desselben Mechanismus wie jener der Wärmeleitfähigkeit, einer Energiedissipation unterliegen, d. h. dem thermischen Gleichgewicht zustreben, so ist es in der Theorie von Störstellenprozessen notwendig, die Lebensdauer der angeregten Gitterzustände zu berechnen. Denn die Lebensdauer zeigt im Vergleich mit den Verweilzeiten von Elektronen in angeregten Niveaus, ob elektronische Umlagerungen über angeregte Gitterzustände ablaufen können oder nicht. Sind nämlich jene beiden Zeiten von gleicher Größenordnung, so muß in der Theorie die Gitteranregung für alle Einzelphasen kombinierter Elektron—Gitter-Prozesse explizit berücksichtigt werden, andernfalls, wenn die Lebensdauer angeregter Gitterzustände wesentlich kleiner als die Elektronenverweilzeiten wären, wäre es zulässig, für alle Einzelphasen als Ausgangszustand thermisches Gittergleichgewicht anzusetzen, und Prozesse, wie die eben erwähnten, wären nicht möglich. Zur Entscheidung dieser Frage untersuchen wir zuerst die Gitterdissipationsprozesse.

Bekanntlich werden in der Theorie der Wärme-

\* H. STUMPF, Z. Naturforschg. **12 a**, 153 [1957].

\*\* H. STUMPF, Z. Naturforschg. **12 a**, 465 [1957].

<sup>1</sup> H. STUMPF, Z. Naturforschg. **10 a**, 971 [1955].



leitfähigkeit die Glieder dritter und höherer Ordnung der Gittergleichungen für den Ausgleich von Energieverteilungen verantwortlich gemacht, die vom thermodynamischen Gleichgewicht abweichen. Die Wirkung dieser Anharmonizitäten wurde im akustischen Zweig bereits von mehreren Autoren untersucht. In diesen Untersuchungen<sup>2</sup> wurde jedoch der optische Zweig vernachlässigt. Da wir es in Phosphoren immer mit elektrostatischen Umlagerungen, und deshalb mit Anregungen von optischen Ionenschwingungen zu tun haben<sup>3</sup>, werden wir hier die Dissipation im optischen Zweig einer Untersuchung unterziehen. Wie sich später erweisen wird, läßt sich aber bei vorgegebener Kristallstruktur kein allgemeines Energiedissipationsgesetz ableiten. Vielmehr hängen die Übergangswahrscheinlichkeiten noch von der Gesamtanregung des Gitters ab, und damit auch die die Energiedissipation charakterisierenden Relaxationszeiten = Lebensdauern. Vom Standpunkt der Definition von Relaxationszeiten müssen daher die Elektron-Gitter-Prozesse nach den bei ihnen auftretenden Arten der Gitterdeformation eingeteilt werden, weil jede Gitterdeformation eine besondere, ihr eigene Gesamtanregung der Gitterschwingungen besitzt. Da im allgemeinen der Störstellenprozeß bei beliebigen Temperaturen stattfinden kann, muß man weiterhin auch die Gittertemperatur berücksichtigen, d. h. jenen gleichverteilten Anregungszustand des Gitters, dem sich die Deformation des Störstellenprozesses überlagert. Man ersieht daraus, daß zur Angabe einer Relaxationszeit der zugehörige Störstellenprozeß und die Temperatur bekannt sein muß, und die Relaxationszeiten für jeden Prozeß gesondert berechnet werden müssen.

Wir beschränken uns im folgenden zunächst auf den geometrisch einfachsten Fall: die näherungsweise kugelsymmetrische Deformation im optischen Zweig eines Gitters vom NaCl-Typ. Eine solche Deformation wird durch den Einfang eines Leitungsbandelektrons oder eines Exzitons in ein Zentrum mit s-funktionsartigem Grundzustand verursacht und wir berechnen die zugehörige Relaxationszeit für beliebige Gittertemperaturen  $T$ . Dieser Fall entspricht der ersten Phase eines strahlungslosen Übergangs und ist für die Phosphortheorie von besonderem Interesse.

<sup>2</sup> G. LEIBFRIED, Handb. d. Physik, Bd. VII, Teil I; P. G. KLEMENS, Handb. d. Physik, Bd. XIV, sowie die dort gegebenen Literaturzitate.

## § 26. Kugelsymmetrische Anregungen

Wie schon in den vorangehenden Teilen I, II, III<sup>\*\*\*</sup>, verwenden wir auch hier die Zerlegung des Phosphorkristalls in Mikroblöcke, in deren Mittelpunkt jeweils eine Störstelle lokalisiert ist, und deren Volumen zusammen mit allen anderen Mikroblöcken den Kristall überschneidungsfrei ausfüllt (§ 10). In einem solchen Mikroblock wird die Bewegung des Gitters durch die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\left[ -\sum \frac{\hbar^2}{2M_k} \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} + U_n(X_k) \right] \varphi(X_k) = \frac{\hbar}{i} \dot{\varphi}(X_k) \quad (1)$$

beschrieben, wobei die  $X_k$  die einfach durchindizierten kartesischen Kernkoordinaten darstellen, und  $U_n(X_k)$  die potentielle Ionenenergie im  $n$ -ten Elektronen-Zustand bedeute<sup>4</sup>.

Entwickelt man  $U_n(X_k)$  um die Ruhelagen des Gitters bis zu quadratischen Gliedern, so erhält man als Lösungen die Eigenschwingungen des Gitters  $\varphi_m^n(X_k)$  im  $n$ -ten Elektronen-Quantenzustand.

Im Unterschied zur stationären Gl. (5)<sup>4</sup> haben wir hier die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung für das Gitter angeschrieben, weil im Sinne der Einleitung  $U_n(X_k)$  nunmehr auch die Glieder höherer als zweiter Ordnung enthalten soll, und ihre Wirkung in einer zeitabhängigen Durchmischung der stationären Lösungen  $\varphi_m^n$ , d. h. der Eigenschwingungen des Kristalls besteht.

Da bei elektronischen Übergängen der gesamte Zustand des Gitters verändert, und im allgemeinen dabei auch ein neues System von Gittereigenschwingungen erzeugt wird, so können nur dort thermische Dissipationsvorgänge der Gitterschwingungen auftreten, wo der elektronische Zustand beibehalten wird, d. h. in der Zeit zwischen zwei Elektronensprüngen, in der mit einer gewissen Lebensdauer ein ganz bestimmtes elektronisches Niveau des Gesamtkristalls besetzt ist. Es ist daher notwendig, die Dissipationszeiten für alle jene Elektronenzustände  $n_\beta$  zu berechnen, von denen weitere Übergänge möglich sind. Denn nur sie sind für uns von Interesse, da über sie die Kristallreaktionen ablaufen.

Beim zunächst zu betrachtenden Fall der kugelsymmetrischen Anregung kommt dabei nur ein einziges Niveau in Betracht, nämlich jenes, in dem

<sup>3</sup> S. I. PEKAR, Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle, Akademie-Verlag, Berlin 1954.

<sup>\*\*\*</sup> H. STUMPF, Z. Naturforschg. 13 a, 171 [1958].

<sup>4</sup> Siehe Anm. <sup>1</sup>, § 4.

das Elektron von der Störstelle eingefangen ist, während die übrigen Ionen des Mikroblocs sich in ihrem Grundzustand befinden mögen<sup>5</sup>. Nach diesem Einfang ist unter der Annahme verschwindender Dispersion im optischen Zweig eine einzige optische Zentralschwingung angeregt (§ 12), und die Dissipationsrechnung reduziert sich auf das Problem, die Relaxationszeit dieser angeregten Schwingung abzuleiten. Für die weitere Untersuchung behalten wir wie in den vorangehenden Teilen die Annahme verschwindender Dispersion im optischen Zweig bei<sup>6</sup>. Diese Annahme bedingt eine Entartung der optischen Gitterschwingungen, und deshalb enthält der Satz von Eigenschwingungen  $\varphi_m^n$  dann auch die Zentralschwingung und ihre angeregten Zustände als Lösungen. Zufolge der Wechselwirkungen über Glieder dritter und höherer Ordnung werden diese Eigenschwingungen durchmischt, und die Anregung der Zentralschwingung wird auf den thermischen Gleichgewichtswert zurückgehen. Die hohe Symmetrie des Problems gestattet nun, die im dreidimensionalen außerordentlich komplizierte Rechnung auf eine eindimensionale Form zu reduzieren.

Das beweisen wir korrespondenzmäßig mit Argumenten der zugehörigen klassischen Gittertheorie, welche wir anschließend auf die quantenmechanischen Verhältnisse übertragen. Bekanntlich hat die zu (1) gehörige klassische Gittertheorie dieselben Eigenschwingungen wie das quantenmechanische Problem. Daher ist die Zentralschwingung auch unter den klassischen Eigenschwingungen enthalten. Sie lautet nach §12, (31) bei stark konzentrierter Wellenfunktion des Elektrons im s-Zustand<sup>7</sup>

$$\vec{\xi}_i = C \frac{e_i e}{r_i^2} r_i^0, \quad (2)$$

wobei  $r_i^0$  ein Einheitsvektor vom  $i$ -ten Ion zum Koordinatenursprung, d. h. zur Störstelle sei,  $\vec{\xi}_i$  der Schwingungsvektor des Ions mit dem Index  $i$ ,  $e_i$  die Ionenladung und  $e$  die Ladung des Störstellenelektrons. Die Konstante  $C$  sorgt zunächst für die Normierung und enthält ferner die Möglichkeit, die Am-

plitude der Störschwingung und damit eine bestimmte Energie festzulegen.

Die gedämpfte Eigenschwingung wird die Gestalt

$$\vec{X}_i(t) - \vec{X}_i^0 = \vec{\xi}_i e^{-i\omega t} e^{-\gamma t} \quad (3)$$

annehmen, wobei  $X_i^0$  die klassischen Ruhelagen des Gitters bei  $T=0$  seien.

Denken wir uns nun die Schwingungsenergie des Gitters räumlich zerlegt, und etwa aus den Schwingungsenergien der einzelnen Ionen gegenüber ihrer Umgebung additiv aufgebaut, so gilt, wenn selbstverständlich die Bewegung der Ionen immer noch untereinander nach (3) zu einer Eigenschwingung verknüpft ist, folgende Behauptung:

1. Die Ionen mit der größten Anregungsenergie geben am schnellsten ihre Energie beim Dissipationsvorgang ab, d. h. geben in gleichen Zeitabschnitten einen größeren Energiebetrag ab als die übrigen Gitterionen.

Da die Energie der einzelnen Ionen gleich der kinetischen Energie dieser Ionen beim Nulldurchgang ist, und die kinetische Energie wiederum durch

$$\frac{1}{2} M_i (\dot{X}_i(t))^2$$

gegeben wird, wobei  $M_i$  die Masse des  $i$ -ten Ions sei, so ersieht man, daß zu Beginn der Anregung die dem Störzentrum am nächsten gelegenen Ionen die maximale Energie besitzen, und die immer energieärmeren Ionen radial nach außen gestaffelt sind. Das folgt aus (2) (s. Abb. 1).

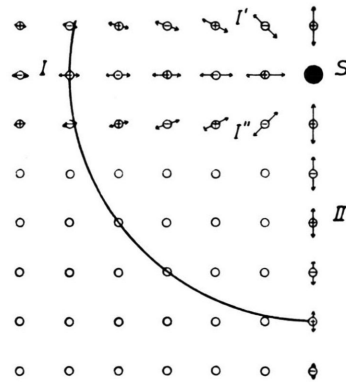


Abb. 1.

<sup>5</sup> Diese Aussage hat selbstverständlich nur näherungsweise Gültigkeit, sie schließt eine geringe Anzahl von angeregten Elektronen im Leitfähigkeitsband nicht aus!

<sup>6</sup> Diese Annahme ist hier nur solange vertretbar, als damit die für das Problem so wichtigen Auswahlregeln im wesentlichen ungeändert bleiben. Das ist, wie man sich durch eine naturgemäß kompliziertere Rechnung überzeugen kann, der Fall.

<sup>7</sup> Im Gegensatz zu der Indizierung in (1) haben wir hier

der Einfachheit halber mit  $i$  die Ionen selbst indiziert. Ferner verzichten wir ebenfalls aus Gründen der Einfachheit auf die Ausdehnung der Elektronenwellenfunktion, und nehmen gleiche Ionenmassen an. Bei endlicher Ausdehnung der Wellenfunktion wäre eine Potenzreihe in  $r$  zur Darstellung der Eigenschwingung notwendig, und bei verschiedenen Ionenmassen müßte an Stelle einer Konstanten  $C$  zwei Konstante für die beiden Ionenarten gesetzt werden.

Wählt man als Zeitabschnitt eine Schwingungsperiode  $\tau$ , so verliert in dieser Zeit ein Ion im Abstand  $d$  vom Störzentrum S die Energie

$$E_1 = C_1 \frac{1}{d^4} (1 - e^{-\tau}). \quad (4)$$

Das zu S zweitnächste Ion im Abstand  $d/2$  verliert während der gleichen Zeit die Energie

$$E_2 = C_2 \frac{1}{4d^4} (1 - e^{-\tau}). \quad (5)$$

Ferner ist bei den von uns gewählten Beispielen  $C_1 > C_2$ , d. h. die Massen der positiven Gitterionen sind größer als jene der negativen. Daraus folgt

$$\frac{E_1}{E_2} = 4 \frac{C_1}{C_2} > 1. \quad (6)$$

Das war aber zu beweisen.

Betrachtet man weiter das Potential zweier Ionen (33), so erkennt man, daß die Wechselwirkungsenergie um so größer wird, je näher die Teilchen einander kommen. Zieht man den quadratischen Anteil der harmonischen Näherung davon ab, so bleibt der Satz:

2. Die Störenergie ist um so größer, je näher die Teilchen aufeinander zukommen.

Daraus folgt weiter:

3. Die größte Störenergie, d. h. die stärkste Wechselwirkung tritt in der radialen Kette I, und den dazu kristallographisch äquivalenten Ketten (z. B. II) auf.

Da die Störenergie vom Abstand der Teilchen abhängig ist, den sie während der Schwingung gegeneinander einnehmen, so wird die größte Störenergie dort auftreten, wo sich bei der Eigenschwingung (2) die Teilchen auf die kürzest mögliche Entfernung nähern. Greift man eine Kugelschale heraus (s. Abb. 1), in der die Teilchen näherungsweise gleiche Schwingungsamplituden aufweisen (z. B. die Teilchen 1,2 und 3,4) so sieht man, daß die kürzeste Entfernung zweier Teilchen bei vorgegebener Radialverschiebung  $f$  dann erreicht wird, wenn die Radialrichtung mit der Verbindungslinie der Teilchen übereinstimmt.

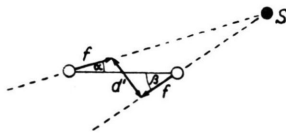


Abb. 2.

Es ist nämlich mit  $\alpha \approx \beta$

$$d' \approx (4f^2 - 4fd \cos \alpha + d^2)^{1/2}, \quad (7)$$

und das wird minimal für  $\alpha = 0$ . Damit ist Behauptung 3. bewiesen. Schließlich folgt noch

4. Nimmt man nur Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn an, so ist in erster Näherung die Störwechselwirkung der zur Kette I benach-

barten Ketten I', II'' mit dieser Kette zu vernachlässigen.

Da die Störwechselwirkung mit der Verkleinerung des Abstandes zunimmt, braucht man nur ein Diagramm der Bewegung zweier in den Ketten I und I' gelegener nächster Nachbarn zu betrachten.

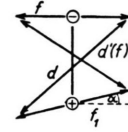


Abb. 3.

Die Ionen schwingen wegen der entgegengesetzten Ladung gegenphasig. Setzt man  $f_1 \approx f$ , so folgt bei einer Neigung der Richtung von  $f_1$  um den Winkel  $\alpha$  gegen die Horizontale, wenn man den Ionenabstand auf  $d=1$  normiert,

$$d'(\alpha, f) \geq (1 + f^2)^{1/2} \quad (8)$$

für alle vorkommenden  $\alpha \leq 45^\circ$  (s. Abb. 1) und beliebige  $f$ . Damit wird

$$d' \geq 1 = d. \quad (9)$$

Da die Störwechselwirkung aber nur für  $d' \leq d$  beträchtlich wird, gilt Behauptung 4.

Wir können uns jetzt folgendes Bild vom Dissipationsvorgang machen: In einem kontinuierlichen isotropen Medium würde ein exakt radialer Energiefluß erfolgen. Im diskontinuierlichen Medium richtet sich der Energiefluß nach der Symmetrie des Kristalls und nimmt im hier geschilderten Fall die Gestalt einer eindimensionalen Darstellung der Drehgruppe um S an, d. h. der Fluß nähert sich, so gut es die Kristallsymmetrie erlaubt, dem kugelsymmetrischen Fluß an. Dabei sind gewisse eindimensionale Ionenketten ausgezeichnet. Das kann aus Behauptung 1. bis 4. geschlossen werden.

Zufolge der Behauptung 1. verliert das Ion J am meisten Energie innerhalb eines vorgegebenen Zeitintervalles. Nach 2., 3. und 4. steht es nur mit der radialen Kette I in starker Wechselwirkung. Das heißt die Energie fließt in der Kette I und nach derselben Überlegung in den kristallographisch äquivalenten Ketten in radialer Richtung vom Zentrum weg. Da die Wechselwirkung in diesen Ketten am stärksten ist, beginnt hier der Energiefluß zu allererst, und erst nachdem die Dissipation in diesen Richtungen eingesetzt hat, folgen merkliche Beiträge zum Fluß von der Wechselwirkung der restlichen Ionen, wobei auch in den Restteilen außerhalb der genannten Ketten die Radialrichtung bevorzugt ist.



vor, welche wir wegen des Invarianzcharakters nur in  $H$  einzusetzen brauchen. Zugleich erinnern wir, daß zur Kennzeichnung der Invarianz die Verwendung von ko- und kontravarianten Komponenten notwendig ist. Da (13) sich auf kartesische Koordinaten bezieht, und in diesen Koordinaten kein Unterschied zwischen ko- und kontravarianten Komponenten besteht, so können wir den Ausdruck (13) durch einfaches Hochsetzen der Indizes in die gewünschte Form bringen. Berücksichtigt man zugleich (14), so entsteht als invariante Energieform

$$H = \frac{1}{2} \dot{y}_i \dot{y}^i + \frac{1}{2} \bar{a}^{ik} y_i y_k + \bar{a}^{ijk} y_i y_j y_k + \dots \quad (15)$$

mit

$$\bar{a}^{ik} = a^{ik} M_i^{-1/2} M_k^{-1/2}, \quad (16)$$

$$\bar{a}^{ijk} = a^{ijk} M_i^{-1/2} M_j^{-1/2} M_k^{-1/2} \quad (17)$$

usw. (Keine Summation über  $i, j, k!$ )

Da die zugehörigen kanonischen Gleichungen in jedem Koordinatensystem aufstellbar, d. h. gegenüber Transformationen invariant sein sollen, müssen beide Seiten der Gleichungen gleiches Transformationsverhalten zeigen. Das ist gewährleistet, wenn wir bilden

$$\dot{p}^l = \frac{\partial H}{\partial y_e}, \quad \dot{y}^l = \frac{\partial H}{\partial p_e}, \quad (18)$$

wobei  $\dot{y}^l \equiv p^l$  gelten solle.

Diese Gleichungen ergeben angewendet auf (15), wenn man die Symmetrie von  $\bar{a}^{ik}$  benutzt,  $\bar{a}^{ik} = \bar{a}^{ki}$ , und die Summationsindizes, über die summiert wird, durch entsprechend gewählte andere Indizes ersetzt,

$$\dot{y}^l = \bar{a}^{lk} y_k + [\bar{a}^{ljk} + \bar{a}^{jlk} + \bar{a}^{jkl}] y_j y_k + \dots \quad (19)$$

Für das folgende betrachten wir nur die harmonische Näherung in den Gittergleichungen (19).

Selbstverständlich wird man nur in ko- oder kontravarianten Koordinaten rechnen. Daher multiplizieren wir (19) mit  $g_{lh}$  (was zugleich eine Summation über  $l$  bedeutet) und erhalten mit

$$y_h = g_{hl} \dot{y}^l \quad (20)$$

$$\text{und} \quad g_{hl} \bar{a}^{lk} = \bar{a}_h^k \quad (21)$$

$$\text{die Gleichungen} \quad \dot{y}_h = \bar{a}_h^k y_k, \quad (22)$$

wenn  $g_{hl}$  der metrische Fundamentaltensor sei.

Um nun zu Normalkoordinaten zu gelangen, setzen wir die Transformation an

$$y_k = b_k^s q_s \quad (23)$$

und transformieren (22) auf die Gleichungen

$$\dot{q}_r = (b_r^h)^{-1} \bar{a}_h^k b_k^s q_s. \quad (24)$$

Die Glieder dritter und höherer Ordnung wurden dabei nicht angeschrieben. Nun kann man weiter fordern

$$(b_r^h)^{-1} \bar{a}_h^k b_k^s = E^s \delta_r^s \quad (25)$$

und erhält in harmonischer Näherung

$$\dot{q}_s = E^s q_s \quad (26)$$

(keine Summation über  $s!$ ), wobei die Matrizen  $b_k^s$  durch das Eigenwertproblem

$$\bar{a}_h^k b_k^s = E^s b_h^s \quad (27)$$

definiert werden und einen Satz von normierten Eigenvektoren  $b^s$  ( $s=1, \dots, N$ ) ergeben, der zugleich mit den Transformationsmatrizen identisch ist.

Für die Quantenmechanik ist nun die diagonalisierte HAMILTON-Funktion wichtig. Da durch die Transformation (23) die Matrix  $\bar{a}_h^k$  diagonalisiert wurde, so muß man auch in der HAMILTON-Darstellung auf diese Matrix umschreiben, was aus (15) auf

$$H = \frac{1}{2} \dot{y}_i \dot{y}^i + \frac{1}{2} \bar{a}_k^i y_i y^k + \bar{a}^{ijk} y_i y_j y_k + \dots \quad (28)$$

führt, und nach der Anwendung der Transformation den harmonischen Anteil

$$H = \frac{1}{2} \dot{q}_l \dot{q}^l + \frac{1}{2} E^l q_l q^l \quad (29)$$

ergibt, sowie den anharmonischen Term dritter Ordnung als Störglied

$$H_s = \bar{a}^{ijk} b_l^i b_j^k b_k^s q_l q_h q_s. \quad (30)$$

Damit sind die strengen Transformationsformeln für die Diagonalisierung des HAMILTON-Operators hergeleitet. Quantenmechanik und klassische Mechanik unterliegen soweit unterschiedslos denselben Transformationsgesetzen. Dies gilt jedoch für die spezielle Wahl der Transformationsmatrizen nicht mehr: Da in der klassischen Mechanik die Beobachtungsgrößen  $y_i$  in die Beobachtungsgrößen  $q_i$  transformiert werden, muß die Transformationsmatrix reell sein. In der Quantenmechanik sind jedoch weder die  $y_i$  noch die  $q_i$  direkte Meßgrößen, und jede Meßaussage erfolgt über die komplexe Wellenfunktion  $\varphi(y_i)$  bzw.  $\bar{\varphi}(q_i)$ . Daher sind quantenmechanisch alle Transformationen erlaubt, welche den Hyper-

$$(\varphi_1 + i \varphi_2, y_1 \dots y_N), \quad \varphi_1, \varphi_2, y_1 \dots y_N \text{ reell,}$$

$$\text{in den Hyperraum} \quad (31)$$

$$(\bar{\varphi}_1 + i \bar{\varphi}_2, q_1 \dots q_N), \quad \bar{\varphi}_1, \bar{\varphi}_2, q_1 \dots q_N \text{ reell,}$$

abbilden. Tatsächlich werden wir im folgenden komplexe Transformationsmatrizen zulassen, und ihre Verwendung wird sich als äußerst praktisch bei der Formulierung der Auswahlregeln erweisen.

## § 28. Die lineare zweiatomige Kette

Nach § 26 reduziert sich der gesamte Prozeß auf den Dissipationsvorgang innerhalb der Kette I und die Dissipation vollzieht sich unter den Funktionen des Eigenfunktionensystems der Kette. Daher müssen wir zunächst dieses Eigenfunktionensystem in klassischer und quantenmechanischer Darstellung studieren. Wir wenden also die Transformationsformeln des § 27 auf die lineare Kette (12) an. Dabei genügt es, wie schon in § 27 erwähnt, die zu

(12) korrespondierende klassische HAMILTON-Funktion auf Normalkoordinaten zu transformieren, und erst danach die Quantisierung einzuführen. Die so entstehenden Gleichungen sind vollständig äquivalent mit jenen Gleichungen, welche durch Transformation auf Normalkoordinaten eines bereits quantisierten Systems abgeleitet werden können. Das heißt, Quantisierung und Koordinatentransformationen sind vertauschbare Operationen.

Beginnen wir daher zuerst mit der klassischen HAMILTON-Funktion! Um die Ketten-HAMILTON-Funktion explizit angeben zu können, muß die potentielle Energie  $U_n(X_k)$  bekannt sein. Wir nehmen an, daß sich diese Energie durch eine Summe von Ersatzpotentialen schreiben läßt<sup>13</sup>, welche bis auf das Störstellenpotential mit den Potentialen der klassischen IONENTHEORIE identifiziert werden können, und daher Zweiteilchenpotentiale sind. Um die Anordnung symmetrisch zu machen, denken wir uns weiterhin die Kette I in Abb. 1 in der gleichen Richtung, aber auf der anderen Seite von S bis zum Ende des Mikroblocks fortgesetzt. S ist dann der Mittelpunkt der so gebildeten linearen Kette. Das Potential von S zerlegen wir in einen regulären Anteil, der den Potentialen der umgebenden Kettenglieder gleicht, und einen Anteil, der die Veränderung gegenüber jenem regulären Potential wiedergibt.

$$V(X_S, X_k) = V_0(X_S, X_k) + V_S(X_S, X_k). \quad (32)$$

Dann kann man  $V_0(X_S, X_k)$  in die Kette als reguläres Potential aufnehmen, und so eine homogene Kette herstellen,  $V_S(X_S, X_k)$  dagegen mit den anharmonischen Gliedern als Störung einführen. Da  $V_S(X_S, X_k)$  lokalisiert ist, und bei der Anregung, sowie beim ganzen Abklingvorgang  $X_S = 0$  bleibt, d. h. die Störstelle selbst nicht in Bewegung gerät, so wird der Einfluß auf die Energiedissipation gering sein, und in dieser Arbeit vernachlässigen wir ihn vollständig. Dies wird insbesondere bei Lücken, mit denen wir hauptsächlich das Löschzentrum identifizieren, gerechtfertigt sein, da die der Lücke benachbarten Ionen anstatt auf Abstoßungskräfte zu stoßen, welche den Dissipationsprozeß befördern würden, frei in die Lücke hineinschwingen können, und nur mit dem darin befindlichen Störstellenelektron in Wechselwirkung treten. Verwenden wir also diese Vereinfachung, und nehmen außerdem nur eine schwache Anregung der Mikroblock-Elektronen vor,

so gibt es näherungsweise nur eine potentielle Wechselwirkungsenergie, welche die Gestalt hat

$$V = \frac{e_i e_k}{r} + \frac{b}{r^\mu}, \quad (33)$$

wenn  $e_i$  und  $e_k$  die Ionenladungen des  $i$ -ten und  $k$ -ten Ions bedeuten, und  $r = |X_i - X_k|$  gesetzt wird. Die Konstanten  $b$  und  $\mu$  hängen vom speziellen Gitter ab.  $b$  kann man auch als Funktion des Ionenabstandes  $d$  darstellen.

Um die mathematische Behandlung zu vereinfachen, denken wir uns nicht nur einen Mikroblock im Raume, sondern einen ganzen Kristall aus aneinandergereihten Mikroblöcken, in denen dieselben Anregungsverhältnisse bestehen (homogen erregter Kristall mit homogener Löschzentren-Verteilung). Dann ist die zugehörige HAMILTON-Funktion jene einer unendlich langen Kette, und durch eine Periodizitätsforderung kann man die Beziehung zum einzelnen Mikroblock herstellen. Das ist die einfachste Beschreibung, weil die periodischen Lösungen leicht ableitbar sind. Berücksichtigt man zunächst nur quadratische Glieder, sowie Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn und nennt die Masse der schweren Gitterionen  $M$ , die der leichten  $m$ , so lautet die HAMILTON-Funktion unter Verwendung einer TAYLOR-Entwicklung von (33), wobei  $b$  aus einer Gleichgewichtsforderung abgeleitet wird,

$$H \equiv \frac{1}{2} \sum_k [M \dot{X}_{2k}^2 + m \dot{X}_{2k+1}^2 + f(X_{2k} - X_{2k-1})^2 + f(X_{2k+1} - X_{2k})^2] \quad (34)$$

$$\text{mit} \quad f = (\mu - 1) e^2/d^\mu. \quad (35)$$

Die weitere Behandlung verläuft vollständig nach dem in § 27 gegebenem Schema. Kombiniert man (14) und (23), so erhält man

$$X_i = M_i^{-1/2} \sum_l b_l^i q_l, \quad (36)$$

wobei die  $b_l^i$  normiert und orthogonal sein müssen, d. h.  $b_l^i b_l^h = \delta_l^h$ . Im Fall der zweiatomigen Kette treten zwei wesentlich verschiedene Schwingungsformen auf: der akustische und der optische Zweig. Bezeichnet man die zugehörigen Variablen mit dem Index A und O, so erhält man die explizite Darstellung (36) durch

$$X_{2k} = M^{-1/2} \sum_\kappa e^{i\kappa d 2k} (\alpha^{\kappa A} q_{\kappa A} + \alpha^{\kappa O} q_{\kappa O}), \\ X_{2k+1} = m^{-1/2} \sum_\kappa e^{i\kappa d (2k+1)} (\beta^{\kappa A} q_{\kappa A} + \beta^{\kappa O} q_{\kappa O}) \quad (37)$$

mit  $\kappa = (\pi/Nd)h$ ;  $h = -(\frac{1}{2}N-1) \dots \frac{1}{2}N$ ;  $k = 1 \dots N$ , bei einer Kette mit einem Periodizitätsintervall von  $2N$  Atomen. Die Konstanten  $\alpha^{\kappa A}$ ,  $\beta^{\kappa A}$ ,  $\alpha^{\kappa O}$ ,  $\beta^{\kappa O}$  sind durch die Normierung und durch die Schwingungsamplituden

<sup>13</sup> Siehe dazu Anm. 1, § 8.

der beiden verschiedenen Massen eindeutig bestimmt. Es wird in guter Näherung<sup>14</sup>

$$\begin{aligned} \alpha^{xA} &= N^{-1/2}, & \beta^{xA} &= N^{-1/2} \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{2d}{\pi} |\varkappa|\right), \\ \beta^{xO} &= N^{-1/2}, & \alpha^{xO} &= N^{-1/2} \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} \left(\frac{2d}{\pi} |\varkappa| - 1\right). \end{aligned} \quad (38)$$

Die Transformation (37) kann explizit nicht eindeutig als gemischt ko- und kontravarianter Tensor beschrieben werden. Wir müssen uns daher bei Transformationen an ihre Eigenschaften erinnern.

Die transformierte HAMILTON-Funktion lautet in harmonischer Näherung

$$H = \frac{1}{2} \sum_x [(p_{xO} p^{xO} + \omega^{xO2} q_{xO} q^{xO}) + (p_{xA} p^{xA} + \omega^{xA2} q_{xA} q^{xA})] \quad (39)$$

mit Frequenzen  $\omega^{xO}$  und  $\omega^{xA}$ , welche näherungsweise im akustischen Zweig gegeben sind durch

$$\omega^{xA} \approx \left(\frac{2f}{M}\right)^{1/2} \frac{2d}{\pi} |\varkappa| \quad (40)$$

und bei verschwindender Dispersion im optischen Zweig

$$\omega^{xO} \approx \left(\frac{2f}{m}\right)^{1/2}. \quad (41)$$

Damit sind alle notwendigen Voraussetzungen für die weitere Rechnung geschaffen, und wir wenden uns dem Studium der Störglieder zu.

### § 29. Anharmonische Kopplungen

Im vorangehenden Paragraphen hatten wir die optischen und akustischen Eigenschwingungen der Kette eingeführt. Nach Definition wird durch diese Transformation auf Normalkoordinaten die potentielle Energie bis auf Glieder zweiter Ordnung diagonalisiert, d. h. diese Glieder erscheinen als eine Quadratform in den Normalkoordinaten. Die Glieder höherer Ordnung dagegen bleiben gemischte Ausdrücke in den Normalkoordinaten und rufen Übergänge von Quanten zwischen den Schwingungszuständen des Kristalls hervor. Diese Glieder und ihre Transformation betrachten wir nunmehr etwas genauer. Wir beschränken uns dabei auf die anharmonischen Terme dritter Ordnung. Bei Wechselwirkung nächster Nachbarn in der Kette mit dem Potential (33) lauten sie

$$H_S \equiv P_3 \cdot \sum_k [(X_{2k+1} - X_{2k})^3 + (X_{2k} - X_{2k-1})^3] \quad (42)$$

$$\text{mit} \quad P_3 = \frac{1}{3!} \frac{(\mu^2 + 3\mu - 4)}{d^3} e^2. \quad (43)$$

$H_S$  ist der für die Energiedissipation verantwortliche Störoperator. Wie wir in § 27 gesehen haben, besteht der Störoperator aus einem Tensor dritter Stufe, der dreifach skalar mit den Verschiebungsvektoren  $X_i$  multipliziert ist. Das Transformationsgesetz dieses Tensors zeigt Formel (30). Zuzufolge der dreifachen Kovarianz der Koordinaten braucht man nur die Transformationsformeln (36) in (42) einzusetzen. Das ergibt nach einigen Umformungen

$$H_S \equiv M^{-3/2} P_3 \sum_{k, \varkappa, \varkappa', \varkappa''} e^{i d 2k(\varkappa + \varkappa' + \varkappa'')} \times \sum_{A, O} q_{\varkappa O} q_{\varkappa' O'} q_{\varkappa'' O''} A^{\varkappa O \varkappa' O' \varkappa'' O''}, \quad (44)$$

wobei das Zeichen  $\sum_{A, O}$  eine Summe über sämtliche Anordnungen von A und O über  $O, O', O''$  bedeuten möge, ferner

$$A^{\varkappa O \varkappa' O' \varkappa'' O''} = [a^{\varkappa O} a^{\varkappa' O'} a^{\varkappa'' O''} + b^{\varkappa O} b^{\varkappa' O'} b^{\varkappa'' O''}] \quad (45)$$

ist, und die  $a^{\varkappa O}$  bzw.  $b^{\varkappa O}$  durch

$$\begin{aligned} \left[\left(\frac{M}{m}\right)^{1/2} e^{i \varkappa d} \beta^{\varkappa O} - \alpha^{\varkappa O}\right] &= a^{\varkappa O}, \\ \left[-\left(\frac{M}{m}\right)^{1/2} e^{-i \varkappa d} \beta^{\varkappa O} + \alpha^{\varkappa O}\right] &= b^{\varkappa O} \end{aligned} \quad \varkappa = A, O, \quad (46)$$

definiert seien.

Damit ist die Normalkoordinatendarstellung der Störenergie abgeleitet. Da bei der Dissipation der elektronische Zustand beibehalten wird, so müssen die Störmatrixelemente auf dieselben Eigenschwingungen bezogen werden. Das hat zur Folge, daß eine einzelne Matrix  $(q_{\varkappa O})_{jl}$  nur Übergänge zwischen Quantenzuständen enthält, welche sich um ein Schallquant  $\hbar \omega^{\varkappa O}$  unterscheiden, und die Matrixprodukte  $q_{\varkappa O} q_{\varkappa' O'} q_{\varkappa'' O''}$  als Störoperatoren daher nur Übergänge zulassen, bei denen drei Gitterschallquanten  $\hbar \omega^{\varkappa O}, \hbar \omega^{\varkappa' O'}, \hbar \omega^{\varkappa'' O''}$  in allen Kombinationsmöglichkeiten wahlweise emittiert oder absorbiert werden. Jedoch sind diese Austauschprozesse nicht unbeschränkt möglich, da sie dem Energiesatz und der Auswahlregel für  $\varkappa$ -Vektoren unterliegen. Die Konsequenzen dieser zusätzlichen Forderungen untersuchen wir im nächsten Paragraphen. Zur Bildung der Matrixelemente gehen wir in § 31 über.

<sup>14</sup> Als Vergleich können die Rechnungen von R. BECKER, Theorie der Wärme, Springer-Verlag, Berlin 1955, S. 214, herangezogen werden. Jedoch sind diese im Sinne der allgemeinen Transformationstheorie des § 27 zu wenig systematisch, besitzen keine Normierung usw. Der Zusammenhang zwischen unseren und den BECKERschen Formeln wird durch  $\alpha = M^{1/2} A$  und  $\beta = m^{1/2} B$  hergestellt.

§ 30. Auswahlregeln für Dreiquantenprozesse

Wir unterscheiden in unserem Fall zwei Auswahlregeln: den Energieerhaltungssatz, und den Erhaltungssatz der Ausbreitungsvektoren, den  $\kappa$ -Erhaltungssatz. Während der  $\kappa$ -Erhaltungssatz explizit bereits in den Matrixelementen auftritt und strenge Gültigkeit beansprucht, ist die Energieerhaltung ein statistischer Prozeß und wird daher erst in den Übergangswahrscheinlichkeiten wirksam, wie wir in III gesehen hatten<sup>15</sup>. Um die Mannigfaltigkeit der Matrixelemente für den Anfang der Berechnung möglichst zu reduzieren, berücksichtigen wir vorläufig die statistische Unschärfe des Energieerhaltungssatzes nicht, und untersuchen nur Prozesse mit strenger Energieerhaltung der Teilsysteme. Diesen Standpunkt geben wir in § 32 auf, indem wir die Auswahlregeln mit statistischer Streuung der Energie um den strengen Wert des Erhaltungssatzes der Teilsysteme, d. h. also hier der einzelnen in harmonischer Näherung unabhängigen Eigenschwingungen, zulassen. Wenn, wie in § 29 bemerkt, zufolge der Störung durch Glieder dritter Ordnung nur Dreiquantenprozesse möglich sind, lautet die Bedingung der Energieerhaltung ohne Streuung

$$\hbar \omega^{\kappa^0} - \hbar \omega^{\kappa' A} - \hbar \omega^{\kappa'' A} = 0, \quad (47)$$

wobei wir die Vereinbarung treffen, daß Emission mit positivem, Absorption mit negativem Vorzeichen in die Quantenbilanz eingetragen wird.

Um zu erkennen, welche Matrixelemente aus (44) unter der Bedingung (47) noch verwendet werden dürfen, zeichnen wir die Dispersionskurven auf. Nach (40) und (41) haben sie die in Abb. 4 angegebene Gestalt.

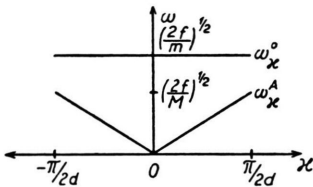


Abb. 4.

Da nur Dreiquantenprozesse möglich sind, erkennt man daraus unmittelbar

1. Prozesse mit drei optischen Quanten sind wegen (47) verboten;

2. Prozesse mit zwei optischen Quanten und einem akustischen Quant sind ebenfalls wegen (47) verboten;
3. Prozesse mit einem optischen Quant und zwei akustischen Quanten sind erlaubt.

Reine akustische Wechselwirkungen betrachten wir nicht, da wir als Anfangszustand nach § 26 im akustischen Zweig thermisches Gleichgewicht annehmen. Gl. (47) ist also nur zu befriedigen in der Form

$$\hbar \omega^{\kappa^0} - \hbar \omega^{\kappa' A} - \hbar \omega^{\kappa'' A} = 0, \quad (48)$$

und nur jene Glieder der Summe (44), in denen die Kombination  $q_{\kappa^0} q_{\kappa' A} q_{\kappa'' A}$  bzw. eine Permutation von  $\kappa, \kappa', \kappa''$  dazu enthalten ist, tragen zu Übergängen bei. Um diese Permutationen zu vermeiden, kann man wegen der Additivität der Störmatrizen die Summation so umindizieren, daß stets der optische Zweig den Index  $\kappa$  trägt. Dann lautet die Störenergie

$$H_S = 3 M^{-3/2} P_3 \cdot \sum_{k, \kappa, \kappa', \kappa''} e^{i2k d(\kappa + \kappa' + \kappa'')} q_{\kappa^0} q_{\kappa' A} q_{\kappa'' A} A^{\kappa^0 \kappa' A \kappa'' A}. \quad (49)$$

Da die Summation über  $k$  unabhängig ausgeführt werden kann, betrachten wir diese Summe unter Einsetzen der Definitionswerte von  $\kappa$  bzw.  $\kappa'$  und  $\kappa''$  etwas genauer. Sie wird

$$\sum_{k=1}^N e^{i2k d(\kappa + \kappa' + \kappa'')} = N, \quad (50)$$

sofern

$$\kappa + \kappa' + \kappa'' = \frac{\pi}{d} n \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots). \quad (51)$$

Für alle anderen Kombinationen von  $\kappa, \kappa', \kappa''$ , welche (51) nicht erfüllen, verschwindet die Summe. (51) ist der  $\kappa$ -Erhaltungssatz. Prozesse, bei denen  $n \neq 0$  ist, werden Umklapp-Prozesse genannt. Bei ihnen wird kinetische Energie an den Kettenschwerpunkt abgegeben. Setzt man (40) und (41) in (48) ein, so entsteht bei Emission eines optischen und Absorption zweier akustischer Quanten

$$\left(\frac{M}{m}\right)^{1/2} \frac{\pi}{2d} - |\kappa'| - |\kappa''| = 0. \quad (52)$$

Die Gln. (51) und (52) sind die Nebenbedingungen, unter denen der Dreiquantenaustausch verläuft. Von den drei Quanten ist daher nur ein Quant nach Energie und Ausbreitungsvektor willkürlich wählbar, während die beiden anderen nach (51) und (52) bestimmt werden müssen. Nach § 26 stellen wir uns auf den Standpunkt, daß das optische Schallquant willkürlich vorgebar ist.

<sup>15</sup> Eine ausführliche Diskussion, vor allem der Tatsache, daß damit der allgemeine Energieerhaltungssatz nicht verletzt wird, folgt in § 32.



Sollen beide Gl. (51) und (52) erfüllt werden, so muß zunächst

$$\varkappa' = -|\varkappa'|; \quad \varkappa'' = |\varkappa''| \quad (53)$$

gelten, weil sonst der Ausbreitungsvektor  $\varkappa$  des optischen Quants nicht mehr frei wählbar wäre, entgegen der Voraussetzung.

Weiter erhält man dann

$$\begin{aligned} |\varkappa''| &= \frac{1}{2} \left[ \frac{\pi}{2d} \left( \frac{M}{m} \right)^{1/2} - \varkappa \right], \\ |\varkappa'| &= \frac{1}{2} \left[ \frac{\pi}{2d} \left( \frac{M}{m} \right)^{1/2} + \varkappa \right]. \end{aligned} \quad (54)$$

Umklapp-Prozesse, d. h. Prozesse mit  $n \neq 0$ , sind nicht möglich, wie man leicht an den Gleichungen und infolge der Beschränkung der  $\varkappa$ -Werte [s. Gl. (37)] feststellt. Zugleich wird durch (54) eine obere Grenze für  $|\varkappa|$  festgelegt, bei der noch Austauschprozesse möglich sind. Werte von  $|\varkappa|$ , welche darüber liegen, lassen keine Dissipation mit Störgliedern dritter Ordnung zu. (Selbstverständlich dissipieren auch die Anregungen dieser Eigenschwingungen, aber eben über Störglieder höherer Ordnung, doch betrachten wir dies hier nicht.) Die obere Grenze von  $|\varkappa|$  ist durch die obere Grenze von  $|\varkappa'|$  bedingt, welche durch  $\pi/2d$  gegeben ist. Daraus folgt, daß

$$|\varkappa| \leq \frac{\pi}{2d} \left[ 2 - \left( \frac{M}{m} \right)^{1/2} \right] \quad (55)$$

bleiben muß. An Stelle der algebraischen Behandlung läßt sich auch eine sehr anschauliche graphische Konstruktion angeben, die wir aus Raumangel aber unterdrücken.

Bei der Anwendung der Formeln muß man beachten, daß  $\varkappa, \varkappa', \varkappa''$  nur die Definitionswerte  $\pi h/Nd$  bzw.  $h', h''$  anzunehmen vermag. Daraus folgt, daß nur (51) streng erfüllt werden kann, dagegen (52) nur näherungsweise. Da (51) der  $\varkappa$ -Erhaltungssatz, (52) aber der Energieerhaltungssatz ist, geben bereits die Formeln einen Hinweis, daß die Energieerhaltung durch ein anderes Gesetz als die bloße Vergleichung der ungestörten Eigenwerte der Teilsysteme ausgedrückt werden muß, (52) also der physikalischen Realität keine Rechnung trägt. Bei Gittern mit großem  $N$  fällt das nicht besonders auf, weil dann die  $\varkappa$ -Werte hinreichend dicht liegen, und (52) doch gelöst werden kann. Dagegen wird es für Gitter mit kleinem  $N$  außerordentlich wichtig, wenn nur solche Quanten emittiert und absorbiert werden können, für die der klassische Energieerhaltungssatz der Teilsysteme nicht erfüllt ist, und die Übergangs-

möglichkeit nur auf der quantenmechanischen Energieunschärfe beruht. In diesem Sinne wird man eine starke Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten von der Teilchenzahl erwarten dürfen.

Geht man nun zu den Matrixelementen (49) zurück, so sind wegen dieser Erhaltungssätze die Summationen über  $\varkappa, \varkappa', \varkappa''$  nicht mehr unabhängig. Vielmehr treten nur solche Glieder auf, welche (53) und (54) genügen, und die Summation reduziert sich daher auf eine einzige Größe:  $\varkappa$ . Daraufhin lautet die Störung

$$H_S = 3 M^{-3/2} P_3 N \sum_{\varkappa} q_{\varkappa 0} q_{\varkappa' A} q_{\varkappa'' A} A^{\varkappa 0 \varkappa' A \varkappa'' A}. \quad (56)$$

Die zu dieser Störung gehörigen Übergangsmatrizen berechnen wir im nächsten Paragraphen.

### § 31. Optisch-akustische Übergangsmatrizen

Die in den vorangehenden Paragraphen vorbereitete Untersuchung der Übergangswahrscheinlichkeiten begann in § 25 mit der Feststellung, daß diese keine eindeutige Definition von Relaxationszeiten zulassen. Vielmehr hängen die Relaxationszeiten vom jeweiligen Momentanzustand des Gitters ab, und es ist notwendig sich von vornherein auf solche Gitterzustände zu beschränken, die für die weitere Theorie von praktischer Bedeutung sind. Ein solcher Fall wird bei den Phosphoren durch die kugelsymmetrische Anregung gegeben. Für sie konnten wir die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten auf das Problem der linearen Kette reduzieren, und es stellt sich danach die Frage, ob nun die Relaxationszeiten eindeutig werden. Dies tritt nicht ein. Denkt man sich nämlich eine beliebige Anregung des akustischen und des optischen Zweigs der Kette vorgegeben, so finden Dreierstöße statt, welche nicht nur Energie vom optischen Zweig in den akustischen übertragen, sondern auch in umgekehrter Richtung einen Energiefluß bewirken. Der resultierende Energiefluß entsteht also durch das Zusammenwirken einander entgegengesetzter Prozesse, die eine vom jeweiligen Gitterzustand abhängige Übergangswahrscheinlichkeit besitzen. Man ersieht daraus, daß eine integrale Relaxationszeit, d. h. eine solche, welche die Energiezerstreuung bis zum thermischen Gleichgewicht einschließt, nur durch komplizierte Überlagerungen abgeleitet werden könnte. Eine solche integrale Relaxationszeit abzuleiten, streben wir vorläufig nicht

an. Für unsere Zwecke genügt es zunächst zu wissen, nach welcher Zeit eine vorgegebene kugelsymmetrische Gitteranregung auseinanderzufließen *beginnt*. Das heißt, maßgebend ist nur der Eintritt der ersten Prozesse, welche in einem Dreierstoß vom optischen in den akustischen, und in einem Dreierstoß vom akustischen in den optischen Zweig bestehen, sofern der akustische Zweig hinreichende Temperatur besitzt, um an den optischen Zweig Energie abgeben zu können. Die hierfür notwendige Zeit können wir die differentielle Relaxationszeit nennen.

Um diese Relaxationszeit abzuleiten, beginnen wir mit der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit für einen Dreierstoß, dessen Ausgangskonfiguration folgendermaßen definiert sei: Im optischen Zweig der ebenen Wellendarstellung (37) sei die beliebige wählbare, aber festgelegte Schwingung  $q_{\kappa 0}$  mit  $l_{\kappa 0}$  Schwingungsquanten angeregt. Alle übrigen optischen Schwingungen mögen nur die Nullpunktsenergie besitzen.

Ein Dreierstoß ist nur mit ganz gewissen Stoßpartnern  $q_{\kappa' A}$  und  $q_{\kappa'' A}$  möglich, wobei  $\kappa'$ ,  $\kappa''$  eindeutig bestimmt sind. Diese beiden Schwingungen seien ebenfalls in beliebige wählbaren Quantenzuständen, mit den Schallquantenzahlen  $l_{\kappa' A}$  und  $l_{\kappa'' A}$ . Alle übrigen akustischen Schwingungen mögen nur die Nullpunktsenergie besitzen.

In § 34 werden wir nachweisen, daß sich mit diesen Elementen die differentielle Relaxationszeiten der linearen Kette für beliebige Anregungszustände des optischen und bei beliebiger Temperatur des akustischen Zweigs angeben lassen. In diesem Paragraphen dagegen beschäftigen wir uns nur mit den Dreierstoß-Übergangswahrscheinlichkeiten.

Um solche Übergangswahrscheinlichkeiten zu berechnen, bestimmt man gewöhnlich zuerst die Eigenfunktionen des ungestörten HAMILTON-Operators, bildet daraus die Matrixelemente, und setzt diese in die Übergangswahrscheinlichkeiten ein. Da jedoch die Übergangswahrscheinlichkeiten, welche letztlich in den statistischen Gleichungen auftreten, nur von den Matrixelementen abhängig sind, so ist es gleichgültig, welchen Weg man zur Aufstellung der Matrizen verwendet, jenen über die Eigenfunktionen oder den direkten über die HEISENBERGSche Matrizenmechanik. Für den vorliegenden Fall des Kettenproblems erweist sich die Matrizenmechanik als günstiger, und wir geben direkt die Orts- und Impulsmatrizen des HAMILTON-Operators (39) an. Diese lauten:

$$(q_{\kappa 0})_{nm} = \left( \frac{\hbar}{2\omega_{\kappa 0}} \right)^{1/2} [n^{1/2} \delta_{n-1,m} + (n+1)^{1/2} \delta_{n+1,m}] \quad (57)$$

Analog definiert man  $q_{\kappa A}$ . Die Matrizen  $p_{\kappa 0}$ ,  $p_{\kappa A}$  sind auch jene des harmonischen Oszillators. Wir schreiben sie nicht explizit an, da sie im Störoperator nicht vorkommen. Um den HAMILTON-Operator anschreiben zu können, müssen wir noch die Matrizen  $q^{\kappa 0}$  usw. bilden, da die Energieinvarianten aus gemischt ko- und kontravarianten Größen bestehen. Diese Matrizen entstehen durch Überziehen der kovarianten Matrizen  $q_l$  mit den  $g^{hl}$ , die zufolge der komplexen Transformation (37) nichtdiagonal sind. (Der Einfachheit halber haben wir hier an Stelle von  $\kappa 0$ ,  $\kappa A$  wieder  $l$ ,  $h$  gesetzt.) Man stellt dann leicht fest, daß diese ko- und kontravarianten Matrizen den HAMILTON-Operator tatsächlich diagonalisieren. Doch gehen wir hierauf nicht weiter ein, da es sich um elementare Rechnungen mit den Transformationsformeln und den Oszillatormatrizen handelt.

Um nun die Rechnung fortzuführen, bemerken wir noch, daß der erste Teil der Matrix (57) der Emission eines Schallquants entspricht, und der zweite Teil der Absorption.

Verwenden wir die vorhin definierten Bezeichnungen für die Schallquantenzahlen, so gehen die erwähnten Dreierstöße von der Schallquantenverteilung

$$0 \dots l_{\kappa 0} \dots 0, \quad 0 \dots l_{\kappa' A} \dots l_{\kappa'' A} \dots 0 \quad (58)$$

aus. Übergänge finden in zwei Richtungen statt: optisch-akustischer Austausch. Er liefert die Verteilung

$$0 \dots l_{\kappa 0} - 1, \dots 0, \quad 0 \dots l_{\kappa' A} + 1, \dots l_{\kappa'' A} + 1 \dots 0 \quad (59)$$

und akustisch-optischer Austausch mit der Endverteilung

$$0 \dots l_{\kappa 0} + 1, \dots 0, \quad 0 \dots l_{\kappa' A} - 1, \dots l_{\kappa'' A} - 1 \dots 0 \quad (60)$$

Bei der Temperatur  $T=0$  im akustischen Zweig fällt (60) weg, und es bleibt nur (59) übrig. Den Schallquantenzahlen  $l_{\kappa 0}$ ,  $l_{\kappa' A}$ ,  $l_{\kappa'' A}$  sind die Ausbreitungsvektoren  $\kappa$ ,  $\kappa'$ ,  $\kappa''$  zugeordnet, welche den Auswahlregeln (54) genügen müssen. Es tritt also keinerlei Willkür in der Kombination der Dreierstöße auf. Damit kann man nach (56) die Matrixelemente bilden, die wir der Kürze halber nur mit  $\kappa$  und  $O$ ,  $A$  beim optisch-akustischen Prozeß, und mit  $\kappa$  und  $A$ ,  $O$  beim akustisch-optischen Prozeß bezeichnen.

sowie

$$\begin{aligned}
 H_{\kappa}^{\text{OA}} &= M^{-3/2} 3 N P_3 A^{\kappa\text{O}, \kappa'\text{A}, \kappa''\text{A}} \hbar^{3/2} (8 \omega^{\kappa\text{O}} \omega^{\kappa'\text{A}} \omega^{\kappa''\text{A}})^{-1/2} [L_{\kappa\text{O}}(L_{\kappa'\text{A}} + 1)(L_{\kappa''\text{A}} + 1)]^{1/2} \\
 H_{\kappa}^{\text{AO}} &= M^{-3/2} 3 N P_3 A^{\kappa\text{O}, \kappa'\text{A}, \kappa''\text{A}} \hbar^{3/2} (8 \omega^{\kappa\text{O}} \omega^{\kappa'\text{A}} \omega^{\kappa''\text{A}})^{-1/2} [(L_{\kappa\text{O}} + 1) L_{\kappa'\text{A}} L_{\kappa''\text{A}}]^{1/2}.
 \end{aligned} \tag{61}$$

Damit sind die Dreierstoßmatrizen bekannt, und wir können uns nun der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten zuwenden.

### § 32. Statistische Energieerhaltung

In § 30 hatten wir den  $\kappa$ -Erhaltungssatz (51) und den Energieerhaltungssatz (47) als Auswahlregeln für die Übergänge von Schallquanten benutzt. Wie jedoch eine Betrachtung der Formel (70) III für die Übergangswahrscheinlichkeiten lehrt, sind auch Schallquantenübergänge möglich, welche nicht genau den Energiesatz (47) erfüllen. Abgesehen von der systematischen Erfassung dieser Übergänge in den Übergangswahrscheinlichkeiten stellt sich jedoch die grundlegende Frage, wie solche (47) nicht erfüllenden Übergänge überhaupt zugelassen werden können, ohne den Energieerhaltungssatz zu verletzen. Um zunächst diese Frage zu beantworten, erinnern wir, daß sowohl in (47) als auch in (70) III bzw. (75) die Energien der *ungestörten* Teilsysteme verglichen werden.  $E_j$  bedeutet also die Summe der Energien der ungestörten Teilsysteme vor dem Stoß,  $E_l$  die Summe der Energien der ungestörten Teilsysteme nach dem Stoß. Angewandt auf das System der ungestörten akustischen und optischen Eigenschwingungen liefert die Bedingung  $(E_j - E_l) = 0$  die Gl. (47). Der Ausdruck  $(E_j - E_l) = 0$  hat also zur Folge, daß die Energie der ungestörten Teilsysteme erhalten bleibt. Bedenkt man nun aber, daß jene Teilsysteme in Wirklichkeit miteinander in Wechselwirkung stehen, und ferner durch dritte Systeme (beim Gitter z. B. Licht oder Elektronen) angeregt werden, so muß in die Energiebilanz auch noch die Stör- und Wechselwirkungsenergie mit aufgenommen werden. Der Energieinhalt des aus Teilsystemen aufgebauten Gesamtsystems ist dann zusammengesetzt aus der Summe der Energien der ungestörten Teilsysteme sowie der zugehörigen Stör- und Wechselwirkungsenergien. Nennen wir die letzteren  $E_j'$ , so wird die Gesamtenergie, welche durch die Quantenzustände der ungestörten Teilsysteme charakterisiert werden kann

$$E_{\text{Ges. } j} = E_j + E_j'. \tag{62}$$

Die Energieerhaltung fordert jetzt

$$E_{\text{Ges. } j} - E_{\text{Ges. } l} = 0 \tag{63}$$

oder

$$E_j - E_l = -E_j' + E_l' = E. \tag{64}$$

Daraus erkennt man: die in den Übergangswahrscheinlichkeiten auftretende Differenz (64) ist eine Konsequenz der Tatsache, daß die Energie der ungestörten Teilsysteme im allgemeinen nicht mit der Gesamtenergie übereinstimmt. Da aber die Wechselwirkungen und Störeinflüsse statistischen Charakter besitzen, d. h. im Einzelfall nicht vorausgesagt werden kann, wieviel Energie ein aufgebautes System bei einem Prozeß aus einer Störung entnimmt, und nur eine Wahrscheinlichkeit dafür angebbar ist, werden diese Differenzen erst bei der statistischen Aufsummierung im Ensemble zu einem Durchschnittswert wirksam, und liefern die Formel (75). Die anfänglich als Verletzung des Energiesatzes erscheinende Formel  $(E_j - E_l) = E$ , ist also in Wirklichkeit eine Folge der *statistischen Schwankungen der Gesamtenergie*<sup>16</sup>, welche durch innere Wechselwirkungen und durch Störeinflüsse aus der Umgebung bedingt werden. Damit ist offenbar, daß der Energieerhaltungssatz in jedem Fall gewährleistet ist. Ohne auf die Natur der Schwankungsenergien weiter einzugehen, kann man sie als Differenzen der ungestörten Energien der Teilsysteme nach (64) ansehen, und genau diese Differenzen ermöglichen Übergänge, weil sie nach (63) einer Energieerhaltung entsprechen. Die Differenzen gliedern sich dabei in zwei Arten: solche, die (47) bestmöglich erfüllen, und andere, welche durch eine willkürliche Abweichung von (47) erzeugt werden. Insbesondere die erste Art hängt wesentlich von der diskreten Natur des Spektrums ab.

Wir betrachten zuerst diesen Einfluß. Voraussetzung für die Energieerhaltung ist, daß die Formeln (53), (54) von den Ausbreitungsvektoren  $\kappa'$  und  $\kappa''$  erfüllt werden. Da diese Vektoren durch die Forderung  $\kappa' = \pi/N d \cdot h'$  und  $\kappa'' = \pi/N d \cdot h''$  mit ganzzahligem  $h'$  bzw.  $h''$  aber in ihrem Wertebereich eingeschränkt

<sup>16</sup> Es darf hier nicht verwundern, daß diskrete Werte der Wechselwirkungs- und Störeenergien auftreten. Diese sind bereits um die Niveaus *gemittelte* Werte und besitzen vor der Zusammenfassung zum Ensemble selbstverständlich eine kontinuierliche Verteilung!

sind<sup>17</sup>, so wird man im allgemeinen Fall kein  $\alpha'$  und  $\alpha''$  finden können, das mit den zugelassenen Zahlenwerten die Formeln (53) und (54) befriedigt. Das Baugesetz des Kettenspektrums und (47) ist im allgemeinen also nicht miteinander vereinbar.

Es kann daher nicht das Ziel sein, bei der Auswahl der Stoßpartner den Energiesatz der Teilsysteme streng zu erfüllen, sondern wir stellen als Forderung, daß die Energiedifferenz der Teilsysteme zwischen Ausgangs- und Endzustand minimal wird. Anschließend werden wir auch Dreierstöße zulassen, die eine größere Energiedifferenz als den Minimalbetrag zwischen Ausgangs- und Endzustand aufweisen.

Um diese Minimalforderung zu erfüllen, bezeichnen wir die strengen Lösungen (53), (54) mit  $k'$  und  $k''$ , dagegen die zufolge der erwähnten Beschränkung tatsächlich möglichen Lösungen mit  $\alpha'$  und  $\alpha''$ .

Nun denken wir uns die Energiebilanz für den wirklichen Dreierstoß angeschrieben

$$\hbar \left[ \left( \frac{2f}{m} \right)^{1/2} - \left( \frac{2f}{M} \right)^{1/2} \frac{2d}{\pi} (|\alpha'| + |\alpha''|) \right] = E. \quad (65)$$

Setzt man  $k'$  bzw.  $k''$  an Stelle von  $\alpha'$  bzw.  $\alpha''$  ein, so wird  $E=0$ . Soll in (65)  $E$  minimal werden, so ist dies sehr einfach zu erreichen: Man wählt ein solches erlaubtes  $\alpha'$  und  $\alpha''$ , daß die Differenz des Betrags gegenüber  $|k'|$  und  $|k''|$  die geringst mögliche wird. Diese Rechnung ist elementar durchzuführen, und wir bringen nur das Ergebnis. Setzt man

$$\left( \frac{M}{m} \right)^{1/2} = \frac{2(p+\alpha)}{N}, \quad (66)$$

wobei  $2p$  als ganze Zahl so gewählt wird, daß  $|\alpha|$  minimal wird, so erhält man

$$\hbar \left( \frac{2f}{M} \right)^{1/2} \frac{2\alpha}{N} = E \quad (67)$$

als minimale Energiedifferenz.

Die Rechnung ergibt bis auf den Fall  $2\alpha = \pm 1$  eindeutig ein einziges Tripel von Kettenschwingungen, welche die Minimalbedingung der Energiedifferenz erfüllen. Verzichtet man auf die Behandlung dieses unerheblichen Sonderfalls, so hat man demnach ein eindeutig energetisch ausgezeichnetes Tripel, für welches die Prozesse (58), (59) stattfinden können. Man sieht: Das diskrete Spektrum erzwingt selbst bei der Absicht einen Prozeß ablaufen zu lassen, der die Energie der Teilsysteme erhält, eine<sup>e</sup> Energiedifferenz. Diese Differenz geht, wie zu erwarten, mit immer dichter werdendem Spektrum, d. h. steigender Teilchenzahl in der Kette, gegen Null.

Als zweiten Anteil der Schwankung betrachten wir solche Prozesse, welche nicht mehr ein minimales, sondern ein beliebiges  $E$  aufweisen. Dazu bemerken wir, daß nach Definition die optischen Schwingungen vorgegeben sein sollen, und die akustischen Schwingungen, welche für einen Austauschprozeß in Frage kommen, nach (53) und (54) bestimmt werden müssen. Für diese

akustischen Schwingungen steht nur eine begrenzte Anzahl von Freiheitsgraden zur Verfügung, nämlich  $N$ . Das ist der Ausdruck der diskreten Struktur des Spektrums, und man kann die Freiheitsgrade durch ganze Zahlen charakterisieren. Es seien nun  $\omega^{\alpha'A}$  und  $\omega^{\alpha''A}$  zwei Werte der akustischen Kreisfrequenzen, welche (51) und die Minimalbedingungen (64) erfüllen mögen. War der ursprüngliche Zustand unter Abzug der Nullpunktenergie durch

$$E_{hh'h'}^0 = [L_{\alpha 0} \omega^{\alpha 0} + L_{\alpha'A} \omega^{\alpha'A} + L_{\alpha''A} \omega^{\alpha''A}] \hbar \quad (68)$$

bestimmt, wenn man als Kennzeichen die zu  $\omega^{\alpha 0}$ ,  $\omega^{\alpha'A}$ ,  $\omega^{\alpha''A}$  gehörigen  $h$ -,  $h'$ -,  $h''$ -Werte verwendet, so ist der neue Zustand

$$E_{hh'h'}^1 = [(L_{\alpha 0} - 1) \omega^{\alpha 0} + (L_{\alpha'A} + 1) \omega^{\alpha'A} + (L_{\alpha''A} + 1) \omega^{\alpha''A}] \hbar, \quad (69)$$

und wegen (64) gilt  $E_{hh'h'}^0 - E_{hh'h'}^1 = E$ , wobei  $E$  durch (67) gegeben ist. Geht man nun zu Zuständen über, in welchen die Energien *nicht* die Minimalgleichung (64) erfüllen, aber in der Nachbarschaft von (64) liegen, so kann man wegen der eindeutigen Zuordnung von  $h$  und  $\alpha$  schreiben

$$\omega^{\alpha'A} \equiv \omega^{h'A} = \left( \frac{2f}{M} \right)^{1/2} \frac{2}{N} h' \quad (70)$$

sowie analog für  $\omega^{h''A}$ , und erhält allgemein für zu  $\omega^{h'A}$  benachbarte Frequenzen

$$\omega^{h'+n',A} = \left( \frac{2f}{M} \right)^{1/2} \frac{2}{N} (h' + n') \quad (71)$$

sowie analog für  $\omega^{h''+n'',A}$ , wobei  $n' = \pm 1, \pm 2, \dots$  usw. sein kann. Dann wird

$$E_{h(h'+n')(h''+n'')}^1 = [(L_{\alpha 0} - 1) \omega^{h 0} + (L_{\alpha'A} + 1) \omega^{h'+n',A} + (L_{\alpha''A} + 1) \omega^{h''+n'',A}] \hbar \quad (72)$$

und

$$E_{hh'h'}^0 - E_{h(h'+n')(h''+n'')}^1 = -\hbar \left( \frac{2f}{M} \right)^{1/2} \frac{2}{N} (n' + n'') + E. \quad (73)$$

Damit sind unter Beachtung der Werte für  $n'$  und  $n''$ , welche nur ganzzahlig sein können, die Energiestufen festgelegt, um welche sich der Austauschprozeß energetisch von der Formel (47) entfernen kann. Die Energiestufen sind nicht entartet, denn: Beachtet man, daß auch noch die  $\alpha$ -Auswahlregel (51) erfüllt werden muß, so gibt es genau eine Lösung für  $-(n' + n'') = n$ , mit  $n =$  einer vorgegebenen ganzen Zahl. Das bedeutet, daß es genau nur ein zugelassenes  $E_{h(h'+n')(h''+n'')}^1$  gibt, für welches (73) den Wert

$$E_{hh'h'}^0 - E_{h(h'+n')(h''+n'')}^1 = \hbar \left( \frac{2f}{M} \right)^{1/2} \frac{2}{N} (n + \alpha) \quad (74)$$

annimmt.

Offensichtlich sind die so definierten ganzzahligen  $n$ -Werte nach oben und unten beschränkt, da erstens das Energieband der akustischen Schwingungen nur eine endliche Breite hat, und zweitens — wie man bei

<sup>17</sup> Nach (37) ist  $h$  durch  $(N/2-1) \dots$  usw. definiert. Wir nehmen, damit nur ganzzahlige  $h$  auftreten, hier und im weiteren nur geradzahlige  $N$ !



einer genaueren Untersuchung feststellt – auch die  $\alpha$ -Auswahlregel noch eine zusätzliche Beschränkung der möglichen  $n$  hervorruft. Eine Diskussion dieser Frage wäre an dieser Stelle zu umfangreich, und wir verweisen auf die diesbezüglichen Bemerkungen im Anhang.

Damit sind die allgemeinsten  $E$ -Werte definiert, und im nächsten Paragraphen werden wir die Übergangswahrscheinlichkeiten berechnen.

### § 33. Konzentrationsabhängige Übergangswahrscheinlichkeiten

Mit den in den vorangehenden Paragraphen angestellten Betrachtungen können wir nun dazu übergehen, die Übergangswahrscheinlichkeiten abzuleiten. Da, wie man bereits an den Matrizen sieht, die Formeln von der Anzahl  $2N$  der Teilchen in der Kette, und diese Anzahl wiederum von der Größe des Mikroblocs abhängt, so werden die Wahrscheinlichkeiten eine Funktion des Mikroblocvolumens. Andererseits ist der Mikrobloc definiert als ein Kristallteilgebiet, das eine Störstelle enthält, und mit den anderen Mikroblocs den Kristall überschneidungsfrei ausfüllt. Also ist die Größe des Mikroblocs durch die Konzentration der Störstellen bedingt, und die Übergangswahrscheinlichkeiten werden konzentrationsabhängige Größen. Um dies mathematisch abzuleiten, betrachten wir die allgemeine Formel III (71)

$$\sum_{l \neq j} W_{lj}^1 = \sum_{l \neq j} |H_{lj}|^2 \frac{4}{\hbar} \frac{(\sum W_{lj}^1 \hbar)}{(\sum W_{lj}^1 \hbar)^2 + 4(E_l - E_j)^2} \quad (75)$$

Die  $W_{lj}^1$  sind die allgemeinen differentiellen Übergangswahrscheinlichkeiten, wobei der Index  $j$  dem Ausgangszustand (58) entspricht, der Index  $l$  dagegen den möglichen Zielzuständen (59), (60) bzw. von den zugehörigen Formeln (68) und (72) in der Energiebilanz nach Zielzuständen der Art (72). Da uns nicht die einzelnen  $W_{lj}^1$  interessieren, sondern nur die Abklingkonstante  $\gamma$ , des Zustandes  $j$ , welche durch  $W_{jj}^1 = -2\gamma$  und durch  $W_{jj}^1 = \sum W_{lj}^1$  definiert ist, benutzen wir keine umfangreiche Indizierung, sondern setzen

$$\sum_{l \neq j} W_{lj}^1 = \mathfrak{W}_\alpha \quad (76)$$

als die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit von dem Zustand  $j \equiv$  der optischen Schwingung  $\alpha$ , in andere Zustände  $l$ , welche durch die eben beschriebenen Quantenaustauschmöglichkeiten erreicht werden können.

Weiterhin bemerken wir – was im nächsten Paragraphen gezeigt werden wird –, daß wir die Matrixelemente (61) in der Form

$$H_\alpha^{OA} = N^{-1/2} \mathcal{H}_\alpha^{OA} \quad (77)$$

schreiben können, wobei  $\mathcal{H}_\alpha^{OA}$  keine Variation mit  $N$  mehr aufweist. Analog  $\mathcal{H}_\alpha^{AO}$ . Ferner schreiben wir die Energiedifferenzen (74) als

$$\hbar \left( \frac{2f}{M} \right)^{1/2} \frac{2}{N} (n + \alpha) = E_0 \frac{(n + \alpha)}{N}. \quad (78)$$

Setzt man (78) als Energiedifferenzen in (75) ein, und verwendet (77) und (76), so entsteht bei Durchkürzen mit  $\mathfrak{W}_\alpha$

$$1 = \sum_n (\mathcal{H}_{\alpha n}^{OA2} + \mathcal{H}_{\alpha n}^{AO2}) \frac{4 N^{-1}}{\mathfrak{W}_\alpha^2 \hbar^2 + 4 E_0^2 \frac{(n + \alpha)^2}{N^2}} \quad (79)$$

Der Index  $n$  kennzeichnet die Matrixelemente zusätzlich, bei Übergängen, welche nicht der am besten angenäherten Energieerhaltung genügen. Ferner beachte man, daß die Übergänge OA, AO dieselben Energiedifferenzen liefern. Das führt auf (79). Um jetzt (79) auswerten zu können, sehen wir  $\mathcal{H}_{\alpha n}^{OA}$  und  $\mathcal{H}_{\alpha n}^{AO}$  als näherungsweise von  $n$  unabhängig an, was anschaulich bedeutet, daß die Übergangsmatrizen kleinen statistischen Energieschwankungen gegenüber nur schwach veränderlich sind. Dann erhält man aus (79) durch Vorziehen der Matrizen und Einsetzen der Werte für strenge Energieerhaltung

$$1 = (\mathcal{H}_\alpha^{OA2} + \mathcal{H}_\alpha^{AO2}) \sum_n \frac{4 N^{-1}}{\mathfrak{W}_\alpha^2 \hbar^2 + 4 E_0^2 \frac{(n + \alpha)^2}{N^2}} \quad (80)$$

Zunächst vernachlässigen wir  $\alpha$ . Das bedeutet, daß die benachbarten Energiewerte so nahe rücken, daß die statistische Unschärfe auch Übergänge in andere Niveaus als jene der minimalen Energiedifferenz zuläßt. Bedenkt man weiter, daß die maximale Konzentration von Zentren mit s-funktionsartigem Grundzustand, z. B. die F-Zentren, bei  $10^{-3}$  Störstellen pro Gitteratom liegen, was eine Kettenlänge von  $N \geq 5$  bewirkt, so kann man annehmen, daß diese Vernachlässigung bei physikalisch sinnvollen Konzentrationen, welche auf  $N > 5$  führen, einigermaßen gerechtfertigt ist.

Man erhält dann näherungsweise

$$\mathfrak{W}_\alpha = \frac{2\pi}{\hbar} (\mathcal{H}_\alpha^{OA2} + \mathcal{H}_\alpha^{AO2}) \frac{1}{E_0} \left( 1 + e^{-\pi \frac{N \mathfrak{W}_\alpha \hbar}{E_0}} \right), \quad (81)$$

was für  $N \rightarrow \infty$  in

$$\mathfrak{W}_\alpha = \frac{2\pi}{\hbar} (\mathcal{H}_\alpha^{OA2} + \mathcal{H}_\alpha^{AO2}) \frac{1}{E_0} \quad (82)$$

übergeht. Der Beweis dieser Formel wird im Anhang gegeben. Man sieht, daß für endliche  $N$  die Übergangswahrscheinlichkeit größer wird als in der asymptotischen Formel. Daß dies den Tatsachen entspricht, kann man sich leicht anschaulich klarmachen, wenn man die Summe als Annäherung an einen Integralwert interpretiert, welcher für  $N \rightarrow \infty$  daraus entsteht.

Da  $\mathfrak{B}_\kappa \hbar/E_0 \ll 1$  ist, so schwankt der Wert der Übergangswahrscheinlichkeit für den asymptotischen Fall und endliche  $N$  maximal um den Faktor 2. Diese Aussage gilt nicht mehr, wenn  $N$  so klein wird, daß man  $\alpha$  berücksichtigen muß. Für  $N=1$  dem zugehörigen Molekülproblem, kann  $\alpha$  z. B. so ungünstig liegen, daß  $\mathfrak{B}_\kappa(N)$  für sehr kleine  $N$  beträchtlich absinkt. Dies alles diskutieren wir hier nicht näher. Vielmehr wenden wir uns nur noch dem Fall  $N \rightarrow \infty$  zu. Bei ihm muß die konventionelle Übergangswahrscheinlichkeit im dichten Spektrum mit (82) übereinstimmen. Diese konventionelle Formel, welche analog zu (76) das Bündel der möglichen Übergänge aus einem bestimmten Zustand in ein Energiekontinuum angibt, lautet

$$\mathfrak{B}_\kappa = \frac{2\pi}{\hbar} (H_\kappa^{0A^2} + H_\kappa^{A0^2}) \varrho(E), \quad (83)$$

wobei  $\varrho(E)$  die Energieniveaudichte des Kontinuums ist. Diese Dichte ist definiert durch die Anzahl der Energiewerte im Energieintervall  $dE$ . Da man in  $\kappa = (\pi/2d)(\hbar/N)$  mit  $h$  zugleich die Anzahl der Energieniveaus im Intervall von  $\kappa=0$  bis zu dem betreffenden  $h$ -Wert erhält, so wird im akustischen Zweig

$$dE \frac{N}{E_0} = (h^2 - h^1) \quad (84)$$

die Anzahl der Energiewerte im Energieintervall  $dE = E^2 - E^1$ . Unter Benutzung der Dichtedefinition ist die Dichtefunktion  $\varrho(E)$  daher identisch mit  $N/E_0$ , einer über den ganzen Bereich konstanten und nur von  $N$  abhängigen Größe. Setzt man diese Funktion in (83) ein, und beachtet zugleich (77), so entsteht (82), was zu beweisen war.

### § 34. Relaxationszeit der Zentralschwingung bei $T=0$

In den vorangehenden Paragraphen hatten wir die Übergangswahrscheinlichkeiten für angeregte optische Eigenschwingungen berechnet, welche als ebene Wellen definiert waren. Als letztes Problem

verbleibt, aus diesen ebenen Wellen die zentralsymmetrische Schwingung aufzubauen, und deren Relaxationszeit zu bestimmen. Dazu erinnern wir uns, daß nach § 26 – unter der Voraussetzung verschwindender Dispersion im optischen Zweig – die optischen Eigenvektoren so überlagert werden konnten, daß eine Linearkombination ebener optischer Wellen, und eine einzige angeregte Zentralschwingung gleichwertige Darstellungen der Gitteranregung und -bewegung ergaben. Bevor wir uns dieser speziellen Darstellung zuwenden, geben wir zuerst die zugehörigen allgemeinen Formeln an.

$$(X_i - X_i^0) e^i \equiv q_j \bar{a}^j \equiv q_m \bar{a}^m. \quad (85)$$

Die  $X_i$  seien dabei die einfach durchindizierten Kernkoordinaten, die  $e^i$  die zugehörigen kartesischen Einheitsvektoren. Die linke Seite von (85) stellt dann einen hochdimensionalen Gittervektor dar, welcher eine Auslenkung der Gitterbausteine beschreibt. (Auf die zeitliche Veränderung brauchen wir hier nicht einzugehen<sup>18</sup>.) Die rechten Seiten sind äquivalente Darstellungen dieses Gittervektors in zu den kartesischen Koordinaten verdrehten Koordinatensystemen  $\bar{a}^j$  bzw.  $\bar{a}^m$ . Daher kann man  $\bar{a}^j$  und  $\bar{a}^m$  durch eine lineare Transformation ineinander überführen

$$\bar{a}^m = A_j^m \bar{a}^j, \quad (86)$$

was zur Folge hat, daß

$$q_j = A_j^m \bar{q}_m \quad (87)$$

sein muß.

Jetzt gehen wir zu unseren optischen Eigenschwingungen über. Die Gesamtheit der Einheitsvektoren  $\bar{a}^j$  seien die Eigenschwingungen der linearen Kette, und die Matrix  $A_j^m$  in (86) transformiere nur einen Teil der Einheitsvektoren, nämlich jene des optischen Zweigs. Dann lauten die Transformationsformeln, wenn wir wieder zu den gewohnten Bezeichnungen übergehen

$$\bar{a}^{m0} = A_\kappa^m \bar{a}^{\kappa0}. \quad (88)$$

Nun seien die quergestrichenen Größen Eigenschwingungen, unter denen auch die Zentralschwingung (2) enthalten ist. Geben wir ihr den Index  $m=1$ , so erhalten wir

$$\bar{a}^{10} = A_\kappa^1 \bar{a}^{\kappa0} \quad (89)$$

oder die Zerlegung der Zentralschwingung nach ebenen longitudinalen optischen Wellen. Das hatten

<sup>18</sup> Bei zeitunabhängigen linearen Transformationen spielt die Zeitabhängigkeit der Gittervektoren keine Rolle.

wir bereits in § 26 gezeigt, nur ist der hier eingenommene Standpunkt systematischer. Aus ihm folgt nämlich klassisch, wenn nur eine Schwingung, z. B. die Zentralschwingung, angeregt ist, d. h.  $\bar{q}^{10} \neq 0$ ,  $\bar{q}^{m0} = 0$ , daß

$$q_{*0} = A_*^1 \bar{q}_{10} \quad (90)$$

sein muß, und daß die HAMILTON-Funktion des optischen Zweigs

$$H_{\text{opt}} = \frac{1}{2} \sum_{*} (p_{*0} p^{*0} + \omega^{*0 2} q_{*0} q^{*0}), \quad (91)$$

sofern alle  $\omega^{*0}$  einander gleich sind  $\omega^{*0} \equiv \omega$ , übergeht in

$$H_{\text{opt}} = \frac{1}{2} (\bar{p}_{10} \bar{p}^{10} + \omega^2 \bar{q}_{10} \bar{q}^{10}). \quad (92)$$

Damit sind wir bei dem für uns wesentlichen Satz angelangt: Bei verschwindender Dispersion superponieren sich im klassischen Fall die Energien der ebenen longitudinalen Wellen linear zur Gesamtenergie der Zentralschwingung. Von diesem Satz machen wir in der quantenmechanischen Behandlung korrespondenzmäßig Gebrauch.

Quantenmechanisch geht man von einem Produkt der Wellenfunktionen für die einzelnen Oszillatoren aus, welches wir zur Abkürzung mit  $\Phi_{\bar{l}_1 \dots \bar{l}_N}(\bar{q}_{m0})$  bezeichnen. Dann transformiert man mit Hilfe der Umkehrformel zu (90), welche jetzt aber noch nicht auf eine bestimmte Anregung, d. h. Größe von  $\bar{q}_{m0}$  festgelegt ist (die Anregung liegt in den Oszillatorenquantenzahlen  $\bar{l}_1 \dots \bar{l}_N$ ) und daher  $\bar{q}_{m0} = (\bar{A}_{m0}^{*0}) q_{*0}$  lautet, diese Funktion in  $\Phi_{\bar{l}_1 \dots \bar{l}_N}(\bar{A}_{m0}^{*0} q_{*0})$  und entwickelt nach dem vollständigen Funktionensystem der ebenen longitudinalen optischen Wellen  $\varphi_{l_1 \dots l_N}(q_{*0})$ , wobei wiederum  $l_1 \dots l_N$  die Anregungszustände der Oszillatorenfunktionen kennzeichnen sollen. Es entsteht dann

$$\Phi_{\bar{l}_1 \dots \bar{l}_N}(\bar{q}_{m0}) = a_{\bar{l}_1 \dots \bar{l}_N}^{l_1 \dots l_N} \varphi_{l_1 \dots l_N}(q_{*0}) \quad (93)$$

mit der Energieberechnung

$$\bar{E}_{\bar{l}_1 \dots \bar{l}_N} = \left| a_{\bar{l}_1 \dots \bar{l}_N}^{l_1 \dots l_N} \right|^2 E_{l_1 \dots l_N}. \quad (94)$$

wobei  $\sum \left| a_{\bar{l}_1 \dots \bar{l}_N}^{l_1 \dots l_N} \right|^2 = 1$  sein muß, für ein festes  $N$ -tupel  $\bar{l}_1 \dots \bar{l}_N$ . Nun ist nach Voraussetzung  $\bar{l}_1 \neq 0$ ,  $\bar{l}_m = 0$ ,  $m \neq 1$ . Nehmen wir ferner aus Korrespondenzgründen an, daß in den Wellenfunktionen  $\varphi_{l_1 \dots l_N}$  jeweils nur eine Schwingung angeregt sei, so lautet unter Abzug der Nullpunktenergie die Formel (94)

$$l_1 \hbar \omega = \left| a_{\bar{l}_1 \dots \bar{l}_N}^{0 \dots l_j \dots 0} \right|^2 \hbar l_j \omega, \quad (95)$$

und daraus folgt wegen der Normierungsbedingung der Koeffizienten  $l_j = l_1$ . Auf die Frage, wie man die Koeffizienten aus den Transformationsformeln gewinnt, gehen wir hier nicht ein.

Als Ausgangsfunktion der Störungsrechnung müssen wir jedenfalls zur Darstellung der Zentralschwingung eine Linearkombination (93) ansetzen, deren Koeffizientenbetragsquadrate in der Energiebilanz (95) als Gewichte der Ausgangsfunktionen mit dem Ausbreitungsvektor  $z \equiv 1, \dots, N$  auftreten.

Nun ändert aber die Wichtung an dem Abklingvorgang nichts. Nehmen wir nämlich zunächst einmal an, daß alle Funktionen der ebenen Wellendarstellung bei gleicher Anregung  $l_j = l_1$  gleich schnell sich in andere Funktionen verwandeln, so lautet der Anteil der ursprünglichen Funktion (95) in der zeitabhängigen Formel

$$a_{\bar{l}_1}^{0 \dots l_j \dots 0} c_{0 \dots 0 l_j \dots 0}(t) \varphi_{0 \dots l_j \dots 0}(q_{*0}), \quad (96)$$

und wegen der Gleichheit der Abklingvorgänge kann man die zeitabhängigen Koeffizienten vorziehen

$$c_{\bar{l}_1}(t) \left[ a_{\bar{l}_1}^{0 \dots l_j \dots 0} c_{0 \dots 0 l_j \dots 0}(q_{*0}) \right]. \quad (97)$$

wobei  $c_{0 \dots l_j \dots 0}(t) \equiv c_{\bar{l}_1}(t)$  gesetzt wurde;  $j = 1, \dots, N$ . Daraus ersieht man: die Zentralschwingung dissipiert genau so schnell wie die ebenen Wellen gleicher Anregung. Gilt die Behauptung, daß alle ebenen Wellen gleich schnell dissipieren, nicht mehr, so kann man an dieser Stelle setzen: die Zentralschwingung dissipiert genau so schnell, wie die schnellste Dissipation unter den ebenen Wellen gleicher Anregung verläuft. Damit können wir die maximale Dissipation der ebenen Wellen bei der gemeinsamen Anregung  $l_j = l_1$  als Zentralschwingungsdissipation angeben.

Diese Rechnung gilt zunächst nur für Temperaturen  $T = 0$ . Im nächsten Paragraphen geben wir numerische Werte. Im übernächsten aber erweitern wir die Rechnung auf beliebige Temperaturen.

### § 35. Numerische Werte

Für die numerische Auswertung ist es notwendig die Matrixelemente (61) in eine nurmehr von den Stoffkonstanten abhängige Form umzuschreiben. Man erhält zunächst

$$H_x^{\text{OA}} = N^{-1/2} H_0 \mathfrak{H}(z) L^{\text{OA}}(z) \equiv N^{-1/2} \mathcal{H}_x^{\text{OA}}, \quad (98)$$

wobei sich bei Einsetzen der Formeln (35), (40), (41), (43) in (61) ergibt, daß

$$H_0 = \frac{1}{16} \frac{(\mu^2 + 3\mu - 4)}{(\mu - 1)^{3/4}} \left[ \frac{1}{2} \hbar^6 e^2 d^{-7} M^{-4} m \right]^{1/4} \quad (99)$$

sein muß, und die Beziehung

$$\mathfrak{I}(\varkappa) = \left( \frac{h' h''}{N^2} \right)^{1/2} A^{\varkappa' O \varkappa'' A \varkappa' A} N^{3/2} \quad (100)$$

sowie nach (61)

$$L^{OA}(\varkappa) = [l_{\varkappa O} (l_{\varkappa' A} + 1) (l_{\varkappa'' A} + 1)]^{1/2} \quad (101)$$

gelten muß. Die Werte  $h'$ ,  $h''$  sind aus den Werten von  $\varkappa'$  und  $\varkappa''$  eindeutig nach der Definition in § 28 bestimmt. Die Übergänge OA, AO unterscheiden sich nur in den Faktoren  $L^{OA}(\varkappa)$  bzw.  $L^{AO}(\varkappa)$ . Da wir hier  $T=0$ , d. h.  $l_{\varkappa' A}=0$ ,  $l_{\varkappa'' A}=0$ , voraussetzen, wird  $L^{AO}(\varkappa) \equiv 0$ , und  $L^{OA}(\varkappa) = l_{\varkappa O}^{1/2}$ . Den Index  $\varkappa$  haben wir überall explizit eingesetzt, um anzudeuten, daß wir  $\varkappa$  vorgeben können, und  $\varkappa'$  und  $\varkappa''$  darauf nach (54) eindeutig bestimmt sind.

Um (98) auszuwerten, bemerken wir noch, daß

$$b^{\varkappa O} = -a^{\varkappa O'} \quad (102)$$

gilt. Setzt man (102) in die Definition (45) ein, so folgt

$$A^{\varkappa O \varkappa' O' \varkappa'' O''} = 2 \Im [a^{\varkappa O} a^{\varkappa' O'} a^{\varkappa'' O''}] \quad (103)$$

Setzt man dies wiederum in (100) ein, und entwickelt unter Benutzung der Relationen zwischen  $\varkappa$  und  $\varkappa'$  bzw.  $\varkappa''$  in eine Reihe nach  $\varkappa$ , so entsteht

$$\mathfrak{I}(\varkappa) \equiv \frac{\pi}{2} (1 - \beta) \beta, \quad (104)$$

wobei wir zur anschaulichen Abkürzung  $\beta = \varkappa 2 d/\pi$  gesetzt haben, und die obere Grenze von  $\beta$  gemäß (55) durch  $2 - (M/m)^{1/2}$  gegeben ist. Das Maximum der Funktion liegt bei  $\beta = \frac{1}{2}$  und die Näherung wird für  $\beta \rightarrow 1$  immer schlechter. Da jedoch stets  $M > m$  ist, wird die Annäherung an 1 nie notwendig. Ob der Maximalwert der Funktion (104) erreicht wird, hängt davon ab, ob  $2 - (M/m)^{1/2}$  größer als  $\frac{1}{2}$  wird. Wenn nicht, so ist der Maximalwert der Funktion durch das Einsetzen des maximalen  $\beta < \frac{1}{2}$  definiert. Wir nennen ihn  $A_m$ .

Verzichten wir bei der numerischen Auswertung in diesem Teil auf die Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten, und verwenden nur die asymptotische Formel (82), so erhält man die Übergangswahrscheinlichkeit der Zentralschwingung nach § 34 aus dem Maximalwert der Übergangswahrscheinlichkeit in der ebenen Wellendarstellung, wenn man (82) auf diese Darstellung anwendet. Dieser maximale Wert von (82) wird wiederum durch den Maximalwert von (104) bedingt. Es ergibt sich so

$$\mathfrak{I}_z = \mathfrak{I}_z(0) \bar{l}_{\varkappa O} \equiv \mathfrak{I}_z(0) \bar{l}_1, \quad (105)$$

wenn man nach § 34  $l_j \equiv l_{\varkappa O} = \bar{l}_1$  beachtet.

Der Ausdruck  $\mathfrak{I}_z(0)$  wird durch

$$\mathfrak{I}_z(0) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{E_0} H_0^2 A_m^2 \quad (106)$$

gegeben<sup>19</sup>.  $E_0$  ist durch (78) definiert.

Daraus berechnet man für die verschiedenen Ionenkristalle mit NaCl-Struktur bei der Temperatur  $T=0$  die Tab. 1.

$\mathfrak{I}_z(0)$			
Einwertige Ionengitter vom NaCl-Typ			
LiF	$4 \cdot 10^9$ [sec <sup>-1</sup> ]	NaCl	$2,4 \cdot 10^9$
NaF	$5,4 \cdot 10^9$	KCl	$2,4 \cdot 10^9$
KF	$2,1 \cdot 10^9$	RbCl	$1,1 \cdot 10^9$
NaBr	$0,93 \cdot 10^8$		
KBr	$9 \cdot 10^8$		
RbBr	$7,8 \cdot 10^8$		
Zweiwertige Ionengitter vom NaCl-Typ			
MgS	$3,5 \cdot 10^9$	CaSe	$1,2 \cdot 10^9$
CaS	$2,7 \cdot 10^9$	SrSe	$1,3 \cdot 10^9$
SrS	$7,1 \cdot 10^8$	BaSe	$6,8 \cdot 10^8$
MgO	$5,5 \cdot 10^9$		
CaO	$1,95 \cdot 10^9$		

Tab. 1.

Die hier nicht erwähnten, in diesen Reihen noch möglichen Verbindungen lassen zufolge des Energieerhaltungssatzes Dreierstöße der in § 31 definierten Art nicht zu, und müßten mit komplizierteren Mehrfachstößen gerechnet werden.

Nach § 36 liefert die hier berechnete Übergangswahrscheinlichkeit auch die *näherungsweise integrale* Relaxationszeit

$$\tau_0 = [\mathfrak{I}_z(0)]^{-1},$$

d. h. jene Zeit, die bei beliebiger Anregung das Abklingen der Schwingung auf den  $e$ -ten Bruchteil an gibt.

### § 36. Dissipation bei beliebiger Gittertemperatur

In § 31 hatten wir ausführlich die Notwendigkeit einer differentiellen Relaxationszeit erläutert. Sie ist jene Zeitspanne innerhalb derer bei einem vorgegebenen Ensemble von Systemen unter gleichen Be-

<sup>19</sup> Die für die Auswertung der Formel (106) notwendigen Ionenabstände  $d$  wurden entnommen aus F. SEITZ, *The Modern Theory of Solids*, MacGraw Hill, New York—London 1940, S. 52—54; und von ebendort die Exponentialzahlen  $\mu$  nach Tab. XXIV und Tab. XXV.



dingungen der Bruchteil  $(1 - e^{-1})$  dieser Systeme ein Schallquant der angeregten optischen Schwingung abgegeben hat. Zufolge des Energieerhaltungssatzes müssen dabei zwei akustische Schallquanten entstanden sein. Der weitere Verlauf des Abklingens der ursprünglich angeregten Schwingung läßt sich danach nicht mehr einfach verfolgen, weil vom nunmehr angeregten akustischen Zweig Rückprozesse in den optischen Zweig stattfinden, und eine Überlagerung von Abklingen und Anregung einsetzt, so daß jedenfalls die Abgabe von weiteren Schallquanten der ursprünglich angeregten optischen Schwingung nicht mehr dem gleichen Gesetz gehorcht wie am Anfang. Die hier geschilderten Rückprozesse, welche eine Folge der Anregung der optischen Schwingung waren, sind aber nicht die einzig möglichen Rückprozesse. Stehen nämlich dem akustischen Zweig zufolge der Temperaturbewegung bereits am Beginn des Abklingvorganges Schallquanten zur Verfügung, so überlagert sich der ersten Abgabe eines optischen Quants auch zugleich ein gegenläufiger Prozeß, der vom akustischen Zweig Energie in den optischen überführt. Man sieht danach ein, daß bei nicht-verschwindender Gittertemperatur selbst für die Berechnung der differentiellen Relaxationszeiten noch Rückprozesse einbezogen werden müssen.

Dazu betrachten wir die Wellenfunktionen noch etwas genauer. In § 34 hatten wir gezeigt, wie die ursprünglich angeregte optische Zentralschwingung nach longitudinalen ebenen optischen Wellen zerlegt werden muß. Da nach Voraussetzung die Anregung nur optische Freiheitsgrade betreffen sollte, wurde der akustische Anteil der Wellenfunktion unterdrückt. Ihn führen wir jetzt ein, und kehren zur Indizierung des § 31 zurück, wo zusätzlich zu den Schallquantenzahlen  $l_*$  noch die Indizes O und A zur Unterscheidung des optischen und akustischen Zweigs angebracht waren. Eine beliebige Wellenfunktion in der Ebenen – Wellen-Darstellung lautet also jetzt

$$\varphi_{l_{10} \dots l_{N0} l_{1A} \dots l_{NA}}.$$

Da die beiden Zweige separabel sind, so läßt sich diese Funktion als Produktfunktion schreiben, und

wir erhalten

$$\varphi_{l_{10} \dots l_{N0} l_{1A} \dots l_{NA}} \equiv \varphi_{l_{10} \dots l_{N0}} \cdot \varphi_{l_{1A} \dots l_{NA}}. \quad (107)$$

Über die Wellenfunktion des akustischen Zweigs läßt sich aus energetischen Gründen sogleich eine Aussage machen: Bei beliebiger Temperatur  $T$  wird die mittlere Energie des akustischen Zweigs

$$E_A = \sum_{\kappa} \hbar \omega^{\kappa A} \left( l_{\kappa A}^T + \frac{1}{2} \right), \quad (108)$$

wobei  $l_{\kappa A}^T$  die temperaturabhängigen Mittelwerte der akustischen Schallquanten bedeuten mögen. Ihren Zusammenhang mit der BOLTZMANN-Statistik bringen wir später. Hier ist nur wesentlich, daß eine thermische Energie der Art (108), wenn man auf die für diesen Fall unwichtigen statistischen Streuungen verzichtet, durch eine Wellenfunktion dargestellt werden muß. Eine Linearkombination von Gesamtwellenfunktionen des akustischen Zweigs, welche aus Produkten der einzelnen Oszillatorfunktionen besteht, liefert (108) nicht. Berücksichtigt man weiter die Anregung des optischen Zweigs nach (96), so lautet bei beliebiger Gittertemperatur des akustischen Zweigs die Anfangswellenfunktion

$$\varphi \equiv \sum_j a_{ij} \varphi_{0 \dots l_{i0} \dots 0} \varphi_{l_{1A}^T \dots l_{NA}^T}, \quad (109)$$

wenn wir zur Abkürzung an Stelle von  $a_{i_1 \dots l_i \dots 0 \dots 0}^{0 \dots l_i \dots 0}$  den Koeffizienten  $a_{ij}$  setzen, und uns erinnern, daß  $l_{j0} \equiv l_j = \bar{l}_1$  gelten muß. Bei höheren Temperaturen kann man die Grundanregung des optischen Zweigs durch die Temperaturbewegung nicht mehr vernachlässigen, und die Elektronenanregung der Zentralschwingung wird den mittleren thermischen Schallquanten  $l_{10}^T \dots l_{N0}^T$  im optischen Zweig überlagert, so daß als endgültige Wellenfunktion entsteht

$$\varphi \equiv \sum_j a_{ij} \varphi_{l_{10}^T \dots (l_{i0}^T + l_{i0}) \dots l_{N0}^T} \varphi_{l_{1A}^T \dots l_{NA}^T}. \quad (110)$$

Von dieser Wellenfunktion ausgehend, findet nun der Dissipationsvorgang statt. Da die Störglieder jeweils nur drei Normalkoordinaten enthalten, sind die in § 31 definierten Dreierstöße die allgemeinsten, mit denen die Anregungsfunktion (110) aufgelöst werden kann. Sie führen eine Schallquantenkonfiguration

$$l_{10}^T \dots (l_{j0}^T + l_{j0}) \dots l_{N0}^T, l_{1A}^T \dots l_{NA}^T \quad (111)$$

in

$$l_{10}^T \dots (l_{j0}^T + l_{j0} - 1) \dots l_{N0}^T, l_{1A}^T \dots (l_{j'A}^T + 1) \dots (l_{j''A}^T + 1) \dots l_{NA}^T \quad (112)$$

bzw.

$$l_{10}^T \dots (l_{j0}^T + l_{j0} + 1) \dots l_{N0}^T, l_{1A}^T \dots (l_{j'A}^T - 1) \dots (l_{j''A}^T - 1) \dots l_{NA}^T \quad (113)$$

über. Der zweite Übergang (113) ist der, zufolge der endlichen Gittertemperatur  $T$  sofort mögliche Rückprozeß, und überlagert sich (112). Das Ergebnis dieser Überlagerung ist aber nicht eindeutig eine Verlängerung der Relaxationszeit für die angeregte optische Schwingung, da dabei zwei Effekte gegeneinander wirken:

1. Infolge der höheren Gitteranregung steigt die Wirkung der anharmonischen Glieder, d. h. die Übergangswahrscheinlichkeit wird größer.
2. Andererseits wird der Rückprozeß, der den ursprünglichen Zustand durch einen gegenläufigen Quantenaustausch wiederherstellt, wahrscheinlicher.

Beide Effekte zusammen liefern das temperaturabhängige Verhalten der Dissipation. Zur analytischen Behandlung bieten sich zwei Wege an: Die Phononenreaktionskinetik nach § 7, I, oder die Energiebilanz. Da die Phononenreaktionskinetik zwar sogar integrale Relaxationszeiten liefern könnte, aber selbst für die differentiellen Relaxationszeiten noch umfangreichere Rechnungen erfordert als die Energiebilanz, so wählen wir die Methode der Energiebilanz.

Natürlich befaßt sich auch die Energiebilanz mit dem Abklingprozeß, und so können wir im Sinne des § 34 wiederum nur jenen Dreierstoß analysieren, der am schnellsten vonstatten geht, weil gerade er die Dissipationsgeschwindigkeit der Zentralschwingung festlegt. Wie in § 35 ist dazu eine Untersuchung der Übergangswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit vom Ausbreitungsvektor notwendig. Zusätzlich muß aber noch die Temperatur  $T$  berücksichtigt werden, und dies ergibt andere Verhältnisse als jene, die durch Gl. (104) beschrieben werden. Der zu maximaler Dissipationsgeschwindigkeit führende Ausbreitungsvektor ist also noch nicht bekannt, und werde hypothetisch mit  $\varkappa 0$  bezeichnet.

Aus der Summe (110) werde der zeitabhängige Koeffizient, welcher die Veränderung der zu (111) gehörigen Wellenfunktion beschreibt (an Stelle von  $j$  muß natürlich  $\varkappa$  gesetzt werden),  $C_0(t)$  genannt. Wegen des Dreierstoßes tauchen von dieser Wellenfunktion ausgehend zwei neue Wellenfunktionen auf, welche durch die Schallquantenkonfigurationen (112) bzw. (113) charakterisiert sind. (Wenn auch hier

an Stelle von  $j'$  bzw.  $j''$  die Bezeichnung  $\varkappa'$  bzw.  $\varkappa''$  gesetzt wird.) Ihre zeitabhängigen Koeffizienten nennen wir  $C_1(t)$  und  $C_2(t)$ . Bezeichnet man auch die Wellenfunktionen mit den Indizes 0, 1, 2, so lautet die Gesamtwellenfunktion

$$\varphi \equiv \dots a_{l\varkappa} [C_0 \varphi_0 + C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2] \dots, \quad (114)$$

wobei die Punkte die übrigen Funktionen der Summe sowie ihrer zeitlichen Weiterentwicklung bedeuten, welche aus Gründen der Abkürzung unterdrückt wurden. Die Zeit  $t$  muß dabei so klein gewählt werden, daß nur die ersten zwei Stöße stattgefunden haben können, und Sekundärprozesse zu diesem Zeitpunkt noch unwahrscheinlich sind.

Wegen der Orthogonalität der Wellenfunktionen sind die Energien additiv, und wenn  $E_0$  die zu  $\varphi_0$  gehörige Energie sei, und wieder nur die in (114) explizit angeschriebenen Funktionen auch explizit in die Energieformel eingehen, so lautet sie

$$E = \dots |a_{l\varkappa}|^2 \{ |C_0|^2 E_0 + |C_1|^2 \cdot [E_0 - \hbar(\omega^{\varkappa 0} + \omega^{\varkappa'A} - \omega^{\varkappa''A})] + |C_2|^2 [E_0 - \hbar(-\omega^{\varkappa 0} + \omega^{\varkappa'A} + \omega^{\varkappa''A})] \} \dots \quad (115)$$

Berücksichtigt man die Normierungsbedingung III (41), welche auf unsere Linearkombination angewendet zur Forderung<sup>20</sup>

$$|C_0(t)|^2 + |C_1(t)|^2 + |C_2(t)|^2 = 1 \quad (116)$$

führt, so folgt mit Hilfe dieser Gleichung

$$E = \dots |a_{l\varkappa}|^2 \{ E_0 + [|C_1|^2 - |C_2|^2] \cdot \hbar(-\omega^{\varkappa 0} + \omega^{\varkappa'A} + \omega^{\varkappa''A}) \} \dots \quad (117)$$

Diese Energiebilanz besagt aber: Der mittlere Energiewert des Anfangszustandes hat mit der integrierten, d. h. noch nicht in eine TAYLOR-Reihe nach  $t$  entwickelten Wahrscheinlichkeit<sup>21</sup>  $|C_1(t)|^2 - |C_2(t)|^2$  ein Quant des angeregten optischen Zustands verloren, und zwei den Auswahlregeln gehorchende akustische Quanten gewonnen.

Bei der Entwicklung nach  $t$  erhält man, da  $C_1(0) = C_2(0) = 0$  sind, die differentielle Übergangswahrscheinlichkeit zu

$$\mathfrak{W}_\varkappa(T) = \mathfrak{W}_{\varkappa 1}(T) - \mathfrak{W}_{\varkappa 2}(T), \quad (118)$$

wobei wir den in III (70) gesetzten oberen Index 1 unterdrücken. Beachtet man nun, daß der Index 1

<sup>20</sup> Bei der Normierung muß man auch die  $a_{l\varkappa}$  mit einbeziehen, d. h. über sämtliche Funktionen summieren. Dies führt trotzdem wegen der Zeitunabhängigkeit der  $a_{l\varkappa}$  auf (116).

<sup>21</sup> Hier muß man sich die Definition in III, § 22 vergegenwärtigen. Die dort noch eingeführten ensemble-Summationen sind hier unterdrückt aus Gründen der Einfachheit.

in (114) den Übergang OA, der Index 2 den Übergang AO beschreibt, und sich die zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten nur um die Faktoren  $L^{OA}(\kappa)^2$  bzw.  $L^{AO}(\kappa)^2$  unterscheiden, so erhält man nach (82) und § 35

$$\mathfrak{W}_z(T) = \mathfrak{W}_z(0) \frac{2l^2(\kappa)}{A_m^2} [L^{OA}(\kappa)^2 - L^{AO}(\kappa)^2], \quad (119)$$

was bei expliziter Auswertung auf

$$\mathfrak{W}_z(T) = \mathfrak{W}_z(0) \frac{2l^2(\kappa)}{A_m^2} \cdot [(\bar{l}_1 + l_{\kappa O}^T)(l_{\kappa A}^T + l_{\kappa' A}^T + 1) - l_{\kappa A}^T l_{\kappa' A}^T] \quad (120)$$

führt. Nun ist aber die mittlere thermische Energie, welche auf den Freiheitsgrad entfällt,  $\frac{1}{2} k T$ . Folglich bestimmen sich die mittleren thermischen Schallquantenzahlen aus

$$\hbar \omega^{\kappa O} l_{\kappa O}^T = \frac{1}{2} k T. \quad (121)$$

Die Nullpunktenergie wird hier selbstverständlich nicht mitgezählt, da sie bereits ohne Anregung des Systems, d. h. bei  $T = 0$  vorhanden ist. Schreibt man damit (120) auf die Temperatur um, so entsteht

$$\mathfrak{W}_z(T) = \mathfrak{W}_z(0) \frac{2l^2(\kappa)}{A_m^2} \bar{l}_1 \left( 1 + \alpha \frac{k T}{\hbar \omega^{\kappa O}} \right) \quad (122)$$

mit der Definition von

$$\alpha = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\omega^{\kappa O 2}}{\omega^{\kappa A} \omega^{\kappa' A}} \right). \quad (123)$$

Bei der Ableitung der Formel (122), die durch bloßes Einsetzen der Definitionswerte von (121) und Verwendung des im Mittel erfüllten Energiesatzes (47) aus (120) hervorgeht, erkennt man, daß der Rückprozeß nur quadratische Glieder in  $T$  liefert, welche sich gerade gegen jene durch die verstärkte Anharmonizität (größere  $l$ -Werte!) verursachten quadratischen Glieder in  $T$  wegheben. Dann bleiben nur lineare Glieder in  $T$  übrig, und diese rühren allein von der Vergrößerung der Übergangswahrscheinlichkeit durch die anharmonischen Terme her. Die Überlagerung dieser beiden Effekte ergibt daher einen linearen Anstieg mit  $T$ .

Aus Raummangel verzichten wir auf eine numerische Diskussion von (123) und fügen nur noch eine Bemerkung über näherungsweise integrale Relaxationszeiten an:

Hat man nämlich nach Definition

$$l(t) = l(0) - \frac{1}{\tau_z} t, \quad (124)$$

wobei  $\tau_z$  die Relaxationszeit für den Verlust eines Quants angibt, und der Einfachheit halber nur bei

verschwindender Temperatur angegeben werde

$$\tau_z = [\mathfrak{W}_z(0) \bar{l}_1]^{-1},$$

so folgt daraus für kleine  $t = dt$

$$\frac{dl}{dt} \Big|_{t=0} = - \frac{1}{\tau_z} = - \mathfrak{W}_z(0) l(0). \quad (125)$$

Das können wir aber als Differentialgleichung für den Zeitpunkt  $t = 0$  auffassen.

Vernachlässigen wir nun näherungsweise die Rückwirkung des nach dem ersten Dreierstoß angeregten akustischen Zweigs auf den optischen, so ist in jedem Zeitpunkt  $t$ , die Relaxationszeit, d. h. jene Zeit, welche zur Abgabe eines weiteren Quants benötigt wird

$$\tau(t) = [\mathfrak{W}_z(0) l(t)]^{-1}. \quad (126)$$

Daraus folgt aber mit genau derselben Argumentation wie für den Nullpunkt

$$\frac{d\tau}{dt} \frac{1}{\tau} = - \mathfrak{W}_z(0) \quad (127)$$

mit der Lösung

$$l(t) = l(0) \exp[-\mathfrak{W}_z(0) t] \equiv l(0) \exp[-(1/\tau_0) t] \quad (128)$$

und man erkennt:

$\tau_0$  ist jene Zeit, bei der die mit  $l(0)$  Quanten angeregte Zentralschwingung im statistischen Mittel auf den  $(1 - e^{-1})$ -ten Bruchteil abgesunken ist, d. h. näherungsweise kann  $\tau_0 = [\mathfrak{W}_z(0)]^{-1}$  als integrale Relaxationszeit betrachtet werden.

Die gleiche Überlegung kann man natürlich bei beliebigen Temperaturen ausführen, doch gehen wir hierauf nicht mehr ein.

### Anhang

Zur Ableitung der Formel (81) aus (80) gehen wir so vor: Wir setzen

$$\frac{1}{E_0^2} (H_{\kappa}^{OA2} + H_{\kappa}^{AO2}) N^{-1} \equiv A \quad (1)$$

und 
$$\frac{\mathfrak{W}_{\kappa}^2 \hbar^2}{4 E_0^2} \equiv a^2. \quad (2)$$

Damit geht die rechte Seite von (80) über in

$$A \sum_n \frac{1}{a^2 + [(n+a)^2]/N^2}. \quad (3)$$

Nach Vereinbarung soll  $\alpha$  vernachlässigt werden. Dann bleibt

$$A \sum_n \frac{1}{a^2 + (n/N)^2}. \quad (4)$$

Diese Summe stellen wir durch ein Integral dar, indem wir fordern, daß

$$\gamma \int_{1/N(n-1/2)}^{1/N(n+1/2)} \frac{\cos^2 \mu x}{a^2 + x^2} dx \approx \frac{1}{a^2 + (n/N)^2} \quad (5)$$

werden soll. Daraus folgt die Bedingung

$$\mu = \pi N, \quad \gamma = 2N \quad (6)$$

und die gesamte Summe geht über in

$$A \sum_{n=-N'}^{N''} \frac{1}{a^2 + (n/N)^2} \approx A 2N \int_{-\xi'}^{\xi''} \frac{\cos^2 \pi N x}{a^2 + x^2} dx. \quad (7)$$

Die Grenzen  $-N'$  und  $N''$  bzw. in der Kontinuumsdarstellung  $-\xi'$  und  $\xi''$  werden bedingt durch die Anzahl der möglichen  $n$ -Werte, welche auf Grund der endlichen Breite des Energiebandes der akustischen Schwingungen, und der noch bestehenden  $\varkappa$ -Auswahlregel zugelassen sind. Diese Grenzen sind im allgemeinen Fall kleiner als  $(-N, N)$ , d. h.  $n$  kann nicht sämtliche Energiewerte des akustischen Bandes durchlaufen. Immerhin überdeckt der Bereich  $(-N', N'')$  bzw.  $(-\xi', \xi'')$  noch den größten Teil des akustischen Bandes und seine Ausdehnung hängt noch von der Ausgangsschwingung  $\varkappa$  ab. Wir können hierauf nicht näher eingehen.

Aus (7) entsteht nun durch trigonometrische Auflösung des Zählers im Integranden

$$AN \left\{ \frac{1}{a} \left[ \arctg \frac{\xi''}{a} - \arctg \frac{-\xi'}{a} \right] + \int_{-\xi'}^{\xi''} \frac{\cos^2 2\pi N x}{a^2 + x^2} dx \right\}. \quad (8)$$

Da  $a$  in den meisten Fällen, wie man durch eine grobe Abschätzung erkennt – siehe Gl. (2), man nimmt an  $\mathfrak{B}_\varkappa \leq 10^{10}$ , und beachtet (78) –, kleiner als  $10^{-4}$  ist, dagegen wegen  $x = n/N$ ,  $\xi'$  und  $\xi''$  sich in der Größenordnung von 1 bewegen (die endliche Breite der erlaubten Werte!), wird

$$\arctg \frac{\xi''}{a} \approx \frac{\pi}{2} \quad \text{und} \quad \arctg \frac{-\xi'}{a} \approx -\frac{\pi}{2}, \quad (9)$$

und wenn man ferner beim letzten schnell oszillierenden und konvergierenden Integral noch die Grenzen näherungsweise durch  $(-\infty, +\infty)$  ersetzt, so erhält man

$$\frac{\pi}{a} AN [1 + e^{-2\pi Na}]. \quad (10)$$

Durch Einsetzen der Definition (1) und (2) kommt man aber auf die Formel (81), was zu beweisen war.

Herrn Prof. Dr. E. FUES danke ich für die Durchsicht des ersten Entwurfs, und Herrn M. WAGNER für viele kritische Bemerkungen während der weiteren Ausarbeitung.

## Zur Frage der Dispersionsbeziehungen für Reaktionen mit veränderlicher Teilchenzahl

Von A. A. LOGUNOW, A. N. TAWCHELIDSE und N. A. TSCHERNIKOW

Aus dem Vereinigten Institut für Kernforschung, Dubna (USSR),  
Laboratorium für Theoretische Physik

(Z. Naturforschg. 13 a, 622–644 [1958]; eingegangen am 17. April 1958)

Es werden Dispersionsbeziehungen für den doppelten COMPTON-Effekt an Nukleonen ( $p + \gamma \rightarrow p + 2\gamma$ ) angegeben und mögliche Fälle aufgezeigt, für die die Dispersionsbeziehungen kein nichtbeobachtbares Energiegebiet enthalten.

In der Arbeit<sup>1</sup> wurden Dispersionsbeziehungen für Reaktionen mit veränderlicher Teilchenzahl erhalten. Die analytischen Eigenschaften der Amplitude wurden in den Arbeiten<sup>2,3</sup> betrachtet. In der vorliegenden Bemerkung wird im Anschluß an<sup>1,2,3</sup> für die Reaktion des doppelten COMPTON-Effektes eine Erweiterung der möglichen Fälle vorgenommen, für die die Dispersionsbeziehungen kein nichtbeobachtbares Energiegebiet enthalten (analog der Vorwärtsstreuung für Meson-Nukleon-Stöße).

<sup>1</sup> A. A. LOGUNOW, Dokl. Akad. Nauk, USSR (im Druck).

<sup>2</sup> A. A. LOGUNOW u. A. N. TAWCHELIDSE, Dokl. Akad. Nauk, USSR (im Druck).

<sup>3</sup> A. A. LOGUNOW u. A. N. TAWCHELIDSE, Nucl. Phys. (im Druck).

### § 1. Die Kinematik des Prozesses

Wir kennzeichnen die Impulse des Anfangs- und Endzustandes der Nukleonen durch  $p$  und  $p'$ . Entsprechend sind  $q$  und  $q', q''$  die Impulse der Photonen im Anfangs- und Endzustand. Die Erhaltungssätze für Energie und Impuls haben die Form

$$p + q = p' + q' + q''. \quad (1.1)$$

Bei den weiteren Betrachtungen werden wir ein Bezugssystem benutzen, in dem

$$p + p' = 0. \quad (1.2)$$