

Exakte Berechnung von Franck-Condon-Integralen

VON MAX WAGNER

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforschg. 14 a, 81—91 [1959]; eingegangen am 14. August 1958)

Bei optischen und strahlungslosen Übergängen zwischen Elektronenzuständen an einem Kristallstörzentrum werden die Ruhelagen der Gitteroszillatoren (d. h. die Nullpunkte der Normalkoordinaten) verschoben. Der Oszillatoranteil der FRANCK-CONDON-Integrale solcher Übergänge wird exakt berechnet, zunächst unter der Annahme, daß die Oszillatorfrequenzen sich bei dem Übergang nicht ändern. Diese Integrale können durch ein LAGUERRESCHES Polynom dargestellt werden. Sodann werden die FRANCK-CONDON-Integrale behandelt, die auftreten, wenn man die Abhängigkeit der Wellenfunktion des Störstellenelektrons von den Gitterschwingungen in erster Näherung berücksichtigt. Sie können auf die Integrale der nullten Näherung zurückgeführt werden. Schließlich werden noch solche FRANCK-CONDON-Integrale untersucht, die sich ergeben, wenn man die Änderung der Oszillatoreigenfrequenzen beachtet. Auch sie können exakt berechnet werden, aber man gelangt nicht zu einem expliziten Ausdruck durch ein gebräuchliches Polynom. Abschließend wird am einfachen Beispiel eines optischen Überganges demonstriert, wie die Integrale anzuwenden sind und wie sie durch einfachere Funktionen approximiert werden können.

Bereits in einem frühen Stadium der Quantenmechanik zeigte sich, daß die theoretische Behandlung von Elektronenbewegungen allein nicht ausreicht, um eine Reihe von optischen, thermischen etc. Eigenschaften bei Mehratomsystemen zu erklären. Den einfachsten Fall bilden die zweiatomigen Moleküle. Bei ihnen treten neben den Elektronenspektren auch Spektren auf, die von einer Rotation und einer Schwingung des gesamten Moleküls herühren. Da die Bestandteile, in die sich das Molekül sowohl experimentell als auch theoretisch zerlegen läßt, elektrisch geladene Teilchen sind, die Elektronen und die Molekülkerne, muß offensichtlich die quantenmechanische Beschreibung dieses Systems von einer Kopplung dieser beiden Teilchenarten ausgehen. Nun ist aber ein derart gekoppeltes System von verschiedenen Teilchensorten mathematisch so schwierig zu handhaben, daß nach der prinzipiellen Formulierung der Kopplung in einer gemeinsamen SCHRÖDINGER-Gleichung sofort wieder eine Reduktion ausgeführt werden muß: die adiabatische Näherung. In ihr stellt man sich auf den Standpunkt, daß die Elektronen nur vom momentanen Ort der Kerne abhängig sind, daß andererseits die Kerne aber selbstverständlich sowohl von ihrer eigenen Wechselwirkungsenergie als auch der kinetischen und potentiellen Energie der Elektronen in ihren Bewegungen bestimmt werden. Insbesondere hängen bei der Temperatur $T=0$ die „klassischen“ Ruhelagen der Kerne von den Elektronenzuständen ab, d. h. für verschiedene Anregungszustände der Elektronen werden im allgemeinen die Kernruhelagen verschieden sein. Denkt man sich nun die Elektronen

etwa vom Grundzustand in einen ersten angeregten Zustand durch die Einstrahlung von Licht übergeführt, so geschieht dieser Prozeß nach FRANCK und CONDON so schnell, daß die Kerne ihre Lagen noch nicht verändert haben und sich daher im allgemeinen in einem Nichtgleichgewichtszustand befinden. Daher werden bei einem optischen Übergang von Elektronen im Molekül auch Kernschwingungen dieses Moleküls angeregt. Die Anregung dieser Kernschwingungen wird theoretisch durch Übergangswahrscheinlichkeiten beschrieben, welche aus Übergangsmatrizen aufgebaut sind, die als ihren Kernanteil die sog. FRANCK-CONDON-Integrale enthalten:

$$\int \varphi_m(q, \omega) (q')^\nu \varphi_{m'}(q', \omega') dq' \\ = \int \varphi_m(q' - a, \omega) (q')^\nu \varphi_{m'}(q', \omega') dq'.$$

Darin bezeichnet q bzw. q' die Koordinate der Kernschwingung in den beiden Elektronenzuständen, wobei $q=0$ bzw. $q'=0$ die jeweilige Ruhelage repräsentiert, und es ist $q = q' - a$ (a = Verschiebung der Gleichgewichtslage!). $\varphi_m, \varphi_{m'}$ sind Wellenfunktionen des linearen Oszillators, dem vor und nach dem Übergang verschiedene Eigenfrequenzen ω bzw. ω' zugehören. Der Faktor $(q')^\nu$ im Integranden rührt von der TAYLOR-Entwicklung der Elektronenwellenfunktion, die ja q bzw. q' als Parameter enthält, her: $\nu = 0, 1, 2, \dots$

Die eben am Molekül geschilderte Behandlung nimmt auch in der Physik der Ionenkristalle eine hervorragende Stellung ein. Auch dort muß wegen der starken elektrostatischen Wirkung des Gitters insbesondere auf Leitfähigkeits- und Störstellen-



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

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

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

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

elektronen theoretisch stets die Kopplung zwischen Gitter und Elektronen vollzogen werden. Da ein Kristall aber nichts weiter als ein sehr großes Molekül ist, so gelten auch hier dieselben Regeln, welche oben für Moleküle formuliert wurden. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Anzahl der Eigenschwingungen des Kristalls bedeutend größer ist als beim Molekül. Dies bedeutet nun aber, daß im allgemeinen Fall Übergänge zwischen Zuständen stattfinden, die durch zwei Sätze von Normalkoordinaten gekennzeichnet sind. Ohne Verknüpfung dieser beiden Sätze ist es sinnlos, die Integrale der Übergangsmatrizen anzuschreiben. Jedoch ist es näherungsweise möglich, wie z. B. STUMPF¹ mit Erfolg angenommen hat, jeder Koordinate eines Satzes eine Koordinate des anderen Satzes zuzuordnen durch die einfache Verknüpfung:

$$q_k^{(n)} = q_k^{(n')} - a_k^{(nn')},$$

und damit sind wir auf das beim Molekül diskutierte Einozillatorproblem zurückgeführt, denn jetzt

können wir das vieldimensionale Übergangsintegral der Kerne durch ein Produkt von eindimensionalen Integralen darstellen.

Verschiedene Autoren² haben solche Integrale unter entgegengesetzt extremen Voraussetzungen approximativ behandelt. PEKAR entwickelt eine Methode, die nur Einquantenübergänge beim einzelnen Oszillator zuläßt, und es zeigt sich schon hier, wie erfolgreich die Einbeziehung des Gitters manche Effekte an Störzentren (Spektren etc.) zu erklären vermag. Einen anderen Weg geht WILLIAMS durch die Einführung einer sogenannten „Konfigurationskoordinate“, einem Analogon zur einzelnen Molekülschwingung, und vermag ebenfalls qualitativ wichtige Aufschlüsse zu geben. In neueren Arbeiten³ erwiesen sich solche Approximationen aber als nicht mehr ausreichend.

In der vorliegenden Arbeit wird nun eine weitergehende exakte Behandlung der FRANCK-CONDON-Integrale durchgeführt, und zwar berechnen wir Integrale der Typen:

$$\int \varphi_m(q^{(n)}) \varphi_{m'}(q^{(n')}) dq^{(n')} = \int \varphi_m(q^{(n')} - a) \varphi_{m'}(q^{(n')}) dq^{(n')}, \quad (1)$$

$$\int \varphi_m(q^{(n)}, \omega_n) \varphi_{m'}(q^{(n')}, \omega_{n'}) dq^{(n')} = \int \varphi_m(q^{(n')} - a, \omega_n) \varphi_{m'}(q^{(n')}, \omega_{n'}) dq^{(n')}, \quad (2)$$

$$\int \varphi_m(q^{(n)}) q^{(n')} \varphi_{m'}(q^{(n')}) dq^{(n')} = \int \varphi_m(q^{(n')} - a) q^{(n')} \varphi_{m'}(q^{(n')}) dq^{(n')}, \quad (3)$$

$$\int \varphi_m(q^{(n)}) q^{(n)} \varphi_{m'}(q^{(n')}) dq^{(n')} = \int \varphi_m(q^{(n')} - a) (q^{(n')} - a) \varphi_{m'}(q^{(n')}) dq^{(n')}. \quad (4)$$

$q^{(n)}$, $q^{(n')}$ bezeichnet darin die Normalkoordinate eines Gitteroszillators in den beiden Elektronenzuständen n, n' : $q^{(n)} = q^{(n')} - a$. Entwickeln wir die Elektronenwellenfunktion $\psi_n(x, q_k^{(n)})$ [bzw. $\psi_{n'}(x, q_k^{(n')})$] nach den Normalkoordinaten $q_k^{(n)}$ (bzw. $q_k^{(n')}$), so ergibt das:

$$\psi_n(x, q_k^{(n)}) \quad (5)$$

$$= \psi_n(x, 0) + \sum_k \left. \frac{\partial \psi}{\partial q_k^{(n)}} \right|_{\text{alle } q_l^{(n)} = 0} q_k^{(n)} + \dots$$

Das erste Entwicklungsglied führt bei Übergängen auf Kernintegrale der Form (1), wenn ein Oszilla-

tor in beiden Zuständen gleiche Eigenfrequenzen ω_0 hat, und auf Typus (2), wenn den Oszillatorfunktionen $\varphi_m(q^{(n)}, \omega_n)$, $\varphi_{m'}(q^{(n')}, \omega_{n'})$ zwei verschiedene Eigenfrequenzen ω_n , $\omega_{n'}$ zugehören. Die Integrale (3) und (4) folgen aus dem zweiten Entwicklungsglied von (5), wenn wir die Frequenzänderung vernachlässigen. (Siehe auch § 4!) Es wird sich zeigen, daß man (3) und (4) auf (1) zurückführen kann. Die Berechnung von (1) führt auf LAGUERREsche Polynome. Das Integral (2) kann man ebenfalls exakt berechnen, doch nicht mehr durch ein gebräuchliches Polynom explizit ausdrücken.

¹ H. STUMPF, Z. Naturforschg. **10 a**, 971 [1955].

² S. I. PEKAR, Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle, Akademie-Verlag, Berlin 1954. — F. E. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **19**, 457 [1951]. — F. E. WILLIAMS u.

M. H. HEBB, Phys. Rev. **84**, 1181 [1951]. — M. LAX, J. Chem. Phys. **20**, 1752 [1952].

³ H. STUMPF, Z. Naturforschg. **10 a**, 971 [1955]; Z. Naturforschg. **12 a**, 465 [1957]. — M. WAGNER, Die Feinstruktur der F-Bande. Dipl. Arb. T.H. Stuttgart 1958.

§ 1. Berechnung des Integrals $\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(x-a) \cdot \varphi_m(x) dx$

A. Bezeichnungen, Rekursionsformeln

Die beiden Oszillatorfunktionen des Integrals sind in diesem Paragraphen derselben Eigenfrequenz ω_0 zugeordnet. Es ist ⁴

$$\varphi_n(\xi) = \pi^{-1/4} x_0^{-1/2} [2^n n!]^{-1/2} \cdot e^{-\xi^2/2} H_n(\xi), \quad (6)$$

wobei $\xi = \frac{x}{x_0}$; $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{M \omega_0}}$; (7)

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{+\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} = \sqrt{2}^n H_n(\sqrt{2} \xi).$$

Aus (6) und (7) ergibt sich mit $\alpha = a/x_0$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(x-a) \varphi_m(x) dx = x_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(\xi-\alpha) \varphi_m(\xi) d\xi. \quad (8)$$

Für die Eigenfunktionen des Oszillators gilt die Rekursionsformel:

$$\xi \varphi_n(\xi) = \sqrt{\frac{n+1}{2}} \varphi_{n+1}(\xi) + \sqrt{\frac{n}{2}} \varphi_{n-1}(\xi). \quad (9)$$

Mit Hilfe von (6) und (7) gelangen wir leicht zu der weiteren Rekursionsformel:

$$\frac{d\varphi_n(\xi)}{d\xi} = -\sqrt{\frac{n+1}{2}} \varphi_{n+1}(\xi) + \sqrt{\frac{n}{2}} \varphi_{n-1}(\xi). \quad (10)$$

So kommen wir mit (10) einerseits durch partielle Integration zu:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varphi_n(\xi-\alpha)}{d\xi} \varphi_m(\xi) d\xi = + \sqrt{\frac{m+1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(\xi-\alpha) \varphi_{m+1}(\xi) d\xi - \sqrt{\frac{m}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(\xi-\alpha) \varphi_{m-1}(\xi) d\xi \quad (11)$$

und andererseits (durch einfache Anwendung von (10)) zu:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varphi_n(\xi-\alpha)}{d\xi} \varphi_m(\xi) d\xi = - \sqrt{\frac{n+1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{n+1}(\xi-\alpha) \varphi_m(\xi) d\xi + \sqrt{\frac{n}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{n-1}(\xi-\alpha) \varphi_m(\xi) d\xi. \quad (12)$$

Durch Vergleich ergibt sich daraus die für uns sehr wichtige Integralrekursionsformel:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{n+1}(\xi-\alpha) \varphi_m(\xi) d\xi = & + \sqrt{\frac{m}{n+1}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(\xi-\alpha) \varphi_{m-1}(\xi) d\xi - \sqrt{\frac{m+1}{n+1}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(\xi-\alpha) \varphi_{m+1}(\xi) d\xi \\ & + \sqrt{\frac{n}{n+1}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{n-1}(\xi-\alpha) \varphi_m(\xi) d\xi. \end{aligned} \quad (13)$$

Gl. (13) können wir auf zwei verschiedene Arten interpretieren: Entweder wir fassen die Zahl n ins Auge, dann erlaubt sie uns, das Integral mit dem Index $n+1$ aus den beiden vorangehenden Integralen mit den Indizes n und $n-1$ zu berechnen, oder wir fassen in ganz entsprechender Weise die Zahl m ins Auge. Wir haben (13) bereits im Sinne der ersten Interpretation geschrieben. Reduzieren wir die Integrale der rechten Seite von Gl. (13) bezüglich n aus, indem wir (13) selbst fortgesetzt anwenden, so bleiben schließlich nur noch Integrale folgender Form übrig:

$$\int \varphi_0(\xi-\alpha) \varphi_k(\xi) d\xi; \int \varphi_1(\xi-\alpha) \varphi_k(\xi) d\xi, \quad (14)$$

wobei k die Werte $m-n, m-n+1, \dots, m+n-1, m+n$ annehmen kann. Solche Reduktion hat also nur dann Sinn, wenn $m-n \geq 0$ ist. (Hätten wir die zweite Interpretationsmöglichkeit der Rekursionsformel gewählt, so wären wir auf die Forderung $n-m \geq 0$ gestoßen.)

Wir wollen von jetzt ab voraussetzen, daß $m-n \geq 0$ sei. In Wirklichkeit bedeutet das für die Berechnung unseres Integrals keine Einschränkung: Man braucht ja nur für $n-m \geq 0$ die beiden Indizes m und n zu vertauschen und gleichzeitig a durch $-a$ zu ersetzen (indem man die Substitution $\xi' = \xi - \alpha$ ausführt).

B. Ausführung der Berechnung

Wir behandeln zunächst die beiden einzig notwendigen Integrale der Form (14). Dazu benützen wir die GAUSS-Transformation für HERMITESCHE Polynome ⁵:

$$G_n^{1/2}[H_m(\xi)] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} H_m(\xi) \cdot e^{-(\xi-\eta)^2} d\xi = (2\eta)^m. \quad (15)$$

⁴ D. I. BLOCHINZEW, Grundlagen d. Quantenmechanik, Berlin 1953.

⁵ BATEMAN Manuscript Project (ERDÉLYI, MAGNUS, OBERHETTINGER u. TRICOMI), Higher Transcendental Functions II, S. 195, McGraw-Hill, New York 1953.

Mit dieser Transformation gelangen wir, wenn wir nach (6) die Ausdrücke für φ_0 und φ_m einsetzen, zu der Gleichung:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_0(\xi - \alpha) \varphi_m(\xi) d\xi \\ &= \pi^{-1/2} x_0^{-1} [2^m m!]^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-1/2(\xi - \alpha)^2} \cdot e^{-1/2\xi^2} H_m(\xi) d\xi \\ &= \frac{\alpha^m}{x_0 \sqrt{2^m m!}} e^{-\alpha^2/4}. \end{aligned} \quad (16)$$

Zur Berechnung des zweiten Integrals in (14) drücken wir $\varphi_1(\xi - \alpha)$ nach (6) bzw. (10) durch die Ableitung von $\varphi_0(\xi - \alpha)$ aus:

$$\varphi_1(\xi - \alpha) = -\sqrt{2} \frac{d\varphi_0(\xi - \alpha)}{d\xi}. \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_1(\xi - \alpha) \varphi_m(\xi) d\xi &= -\sqrt{m+1} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_0(\xi - \alpha) \varphi_{m+1}(\xi) d\xi + \sqrt{m} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_0(\xi - \alpha) \varphi_{m-1}(\xi) d\xi \\ &= \frac{e^{-(\alpha/2)^2}}{x_0} \frac{1}{\sqrt{1! m!}} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{2}} \right)^{m-1} \left\{ -\binom{\alpha^2}{2} + m \right\}. \end{aligned} \quad (18)$$

Mit (16), (18) und (13) bereitet es keine Schwierigkeiten mehr, weiterzubauen:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_2(\xi - \alpha) \varphi_m(\xi) d\xi = \frac{e^{-(\alpha/2)^2}}{x_0} \frac{1}{\sqrt{2! m!}} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{2}} \right)^{m-2} \left\{ \left(\frac{\alpha^2}{2} \right)^2 - 2m \left(\frac{\alpha^2}{2} \right) + m(m-1) \right\}, \quad (19)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_3(\xi - \alpha) \varphi_m(\xi) d\xi = \frac{e^{-(\alpha/2)^2}}{x_0} \frac{1}{\sqrt{3! m!}} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{2}} \right)^{m-3} \left\{ -\left(\frac{\alpha^2}{2} \right)^3 + 3m \left(\frac{\alpha^2}{2} \right)^2 - 3m(m-1) \left(\frac{\alpha^2}{2} \right) + m(m-1)(m-2) \right\} \quad (20)$$

Für $n > 3$ brauchen wir die Integrale nicht mehr einzeln anzuschreiben, da man aus (19) und (20) bereits das allgemeine Bildungsgesetz ersieht:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(\xi - \alpha) \varphi_m(\xi) d\xi = \frac{e^{-(\alpha/2)^2}}{x_0} \frac{1}{\sqrt{n! m!}} \left(\frac{\alpha}{\sqrt{2}} \right)^{m-n} \sum_{i=0}^n \left(-\frac{\alpha^2}{2} \right)^i \binom{n}{i} \frac{m!}{(m-n+i)!}. \quad (21)$$

Berücksichtigen wir noch die Gl. (8), so ergibt sich:

$$\int \varphi_n(x - a) \varphi_m(x) dx = \frac{e^{-(a/2x_0)^2}}{\sqrt{n! m!}} \left(\frac{a}{x_0 \sqrt{2}} \right)^{m-n} \sum_{i=0}^n \binom{n}{i} \frac{m!}{(m-n+i)!} \left(-\frac{a^2}{2x_0^2} \right)^i. \quad (22)$$

Das ist eigentlich schon das gesuchte Ergebnis. Man kann aber noch folgende Umformung ausführen:

$$\sum_{i=0}^n \binom{n}{i} \frac{m!}{(m-n+i)!} \left(-\frac{a^2}{2x_0^2} \right)^i = n! \sum_{i=0}^n \binom{(m-n)+n}{n-i} \frac{1}{i!} \left(-\frac{a^2}{2x_0^2} \right)^i. \quad (23)$$

Die Summe auf der rechten Seite von (23) ist nach Definition¹ gerade ein LAGUERRESCHES Polynom:

$$L_n^\alpha(x) = \sum_{i=0}^n \binom{\alpha+n}{n-i} \frac{(-x)^i}{i!}. \quad (24)$$

Mithin schreiben wir nunmehr endgültig:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(x - a) \varphi_m(x) dx = e^{-1/2(a^2/2x_0^2)} \left(\frac{a}{x_0 \sqrt{2}} \right)^{m-n} \sqrt{\frac{n!}{m!}} L_n^{m-n} \left(\frac{a^2}{2x_0^2} \right) \quad \text{für } m \geq n. \quad (25)$$

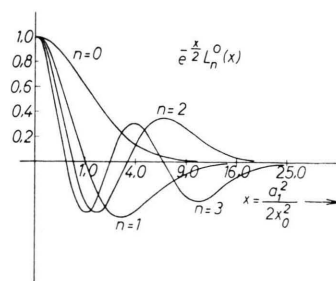


Abb. 1. Die Funktion $e^{-x/2} L_n^0(x)$ für $n=0, 1, 2, 3$.

Damit können wir den Integranden durch eine partielle Integration auf $\varphi_0 d\varphi_m/d\xi$ transformieren; $d\varphi_m/d\xi$ ersetzen wir hierauf durch den aus (10) sich ergebenden Ausdruck in φ_{m+1} und φ_{m-1} . So erhält man schließlich:

Gl. (25) ist unter der Voraussetzung entwickelt, daß $m - n \geq 0$ ist. Wie bereits oben bemerkt, sind in dem Falle $m - n \leq 0$ die beiden Zahlen m und n zu vertauschen und a durch $-a$ zu ersetzen:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(x-a) \varphi_m(x) dx = e^{-1/2(a^2/2x_0^2)} \left(\frac{-a}{\sqrt{2}x_0} \right)^{n-m} \sqrt{\frac{m!}{n!}} L_m^{n-m} \left(\frac{a^2}{2x_0^2} \right) \quad \text{für } n \geq m. \quad (26)$$

Die beiden Formeln (25) und (26) beschreiben zusammen die exakte Lösung des Integrals.

Abb. 1 veranschaulicht für einige Werte von n den gefundenen Ausdruck für das Integral in Abhängigkeit von a im speziellen Falle $m - n = 0$ (s. Anm. 7).

§ 2. Berechnung des Integrals $\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(x-a) x \varphi_m(x) dx$

Wir übernehmen die Bezeichnungsweise des § 1. Analog zu Gl. (8) machen wir die einfache Substitution:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(x-a) x \varphi_m(x) dx = x_0^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(\xi-a) \xi \varphi_m(\xi) d\xi. \quad (27)$$

Mit Hilfe der Rekursionsformel (9) kann man $\xi \varphi_m(\xi)$ durch φ_{m+1} und φ_{m-1} ausdrücken, womit (27) durch zwei Integrale dargestellt wird, deren Lösung wir aus (25) bzw. (26) kennen; zunächst behandeln wir wieder den Fall $m - n \geq 0$:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(x-a) x \varphi_m(x) dx \\ &= x_0 \exp\left\{-\frac{1}{2}(a^2/2x_0^2)\right\} \left(\frac{a}{x_0 \sqrt{2}}\right)^{m-n-1} \sqrt{\frac{n!}{m!}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left(\frac{a^2}{2x_0^2}\right) L_n^{m+1-n} \left(\frac{a^2}{2x_0^2}\right) + m \cdot L_n^{m+1-n} \left(\frac{a^2}{2x_0^2}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (28)$$

Diese Gleichung können wir noch vereinfachen, wenn wir die folgenden Formeln für LAGUERRESche Polynome anwenden⁸:

$$z L_n^{\alpha+1}(z) = (n+\alpha+1) L_n^{\alpha}(z) - (n+1) L_{n+1}^{\alpha}(z), \quad (29)$$

$$(n+\alpha) L_n^{\alpha-1}(z) = (n+1) L_{n+1}^{\alpha}(z) - (n+1-z) L_n^{\alpha}(z). \quad (30)$$

Für den Ausdruck innerhalb der geschweiften Klammer in (28) ergibt sich damit:

$$\{\dots\} = \left(m-n + \frac{a^2}{2x_0^2}\right) L_n^{m-n} \left(\frac{a^2}{2x_0^2}\right) \quad (31)$$

und für das Integral als Endlösung:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(x-a) x \varphi_m(x) dx = \frac{x_0}{\sqrt{2}} \exp\left\{-\frac{1}{2}(a^2/2x_0^2)\right\} \left(\frac{a}{x_0 \sqrt{2}}\right)^{m-n-1} \left(m-n + \frac{a^2}{2x_0^2}\right) L_n^{m-n} \left(\frac{a^2}{2x_0^2}\right) \sqrt{\frac{n!}{m!}}. \quad (32)$$

Ist $m - n < 0$, so substituieren wir $x' = x - a$, und die Lösung lautet dann:

$$\int \varphi_n(x-a) x \varphi_m(x) dx = \frac{x_0}{\sqrt{2}} \exp\left\{-\frac{1}{2}(a^2/2x_0^2)\right\} \left(\frac{-a}{x_0 \sqrt{2}}\right)^{n-m-1} \left(n-m - \frac{a^2}{2x_0^2}\right) L_m^{n-m} \left(\frac{a^2}{2x_0^2}\right) \sqrt{\frac{m!}{n!}}. \quad (33)$$

Bezeichnen wir das in § 1 behandelte Integral mit I_{nm} :

$$I_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(x-a) \varphi_m(x) dx, \quad (34)$$

wobei I_{nm} im besonderen einen der beiden Ausdrücke (25) oder (26) präsentieren möge, so können wir die beiden Gln. (32) und (33), wie leicht einzusehen ist, zusammenfassen zu:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(x-a) x \varphi_m(x) dx = \left(\frac{x_0^2}{a}\right) \left(m-n + \frac{a^2}{2x_0^2}\right) I_{nm} \quad \text{für } m \leq n. \quad (35)$$

⁷ F. G. TRICOMI, Vorlesung über Orthogonalreihen, Springer-Verlag, Berlin 1955, S. 219.

⁸ Siehe Anm. 5, S. 190.

Damit ist aber auch die Lösung des Integrals (5) evident:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(x-a) (x-a) \varphi_m(x) dx = \left(\frac{x_0^2}{a} \right) \left(m-n - \frac{a^2}{2x_0^2} \right) I_{nm}. \quad (36)$$

Ich möchte hier noch darauf hinweisen, daß man in ganz entsprechender Weise die weiteren Integrale, die bei höheren Näherungen der Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen Elektronenzuständen einer Gitterstörstelle auftreten, und die x^2, x^3, \dots an Stelle von x im Integranden enthalten, ebenfalls auf I_{nm} zurückführen kann.

§ 3. Berechnung des Integrals $\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(x-a, \omega_1) \varphi_m(x, \omega_2) dx$

A. Bezeichnungen, Umformungen

Die beiden Oszillatoreigenfunktionen des Integranden sollen jetzt zwei verschiedenen Eigenfrequenzen ω_1, ω_2 zugeordnet sein. Wir wollen hier die folgenden Bezeichnungen einführen:

$$x_1 = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega_1}}; \quad x_2 = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega_2}}; \quad \chi = \frac{x_2}{x_1}; \quad \alpha = \frac{a}{x_2}; \quad \xi = \frac{x}{x_2} = \frac{\zeta}{\chi} + \alpha; \quad \zeta = \frac{x-a}{x_1} = \chi(\xi - \alpha). \quad (37)$$

Das Integral erlangt hierdurch die Gestalt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(x-a, x_1) \varphi_m(x, x_2) dx = [\pi \chi n! m!]^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{1}{2}(\zeta^2 + \xi^2)\right\} H e_n(\sqrt{2}\zeta) H e_m(\sqrt{2}\xi) d\zeta. \quad (38)$$

Umformung und Substitution

$$\zeta^2 + \xi^2 = \left(\frac{\chi^2 + 1}{\chi^2} \right) \left(\zeta + \frac{\chi\alpha}{\chi^2 + 1} \right)^2 + \frac{\alpha^2 \chi^2}{\chi^2 + 1}, \quad (39) \quad \sqrt{\frac{\chi^2 + 1}{\chi^2}} \zeta = z; \quad d\zeta = \sqrt{\frac{\chi^2}{\chi^2 + 1}} dz. \quad (40)$$

Damit bringen wir das Integral auf die Form:

$$[\pi n! m!]^{-1/2} \sqrt{\frac{\chi}{\chi^2 + 1}} \exp\left\{-\frac{1}{2}(\alpha^2 \chi^2 / \chi^2 + 1)\right\} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{1}{2}[z + (\alpha / \sqrt{\chi^2 + 1})]^2\right\} H e_n\left(\sqrt{2} \sqrt{\frac{\chi^2}{\chi^2 + 1}} z\right) \cdot H e_m\left(\sqrt{2} \sqrt{\frac{\chi^2}{\chi^2 + 1}} \frac{z}{\chi} + \sqrt{2}\alpha\right) dz. \quad (41)$$

Künftig werden wir zur Abkürzung setzen:

$$K = [\pi n! m!]^{-1/2} \sqrt{\frac{\chi}{\chi^2 + 1}} \exp\left\{-\frac{1}{2}(\alpha^2 \chi^2 / \chi^2 + 1)\right\}. \quad (42)$$

In der weiteren Rechnung setzen wir voraus, daß $\chi \geq 1$ (43)

sein soll. Das bedeutet für die Methode keinerlei Einschränkung, da man im umgekehrten Falle ($\chi \leq 1$) das Integral in (38) nur nach $d\xi$ statt nach $d\zeta$ zu substituieren hat; die weitere Rechnung verliefte ganz konform. Da die Durchführung evident ist, kann ich darauf verzichten, sie hier anzuschreiben.

B. Entwicklung nach HERMITESchen Polynomen

Das Additionstheorem der HERMITESchen Polynome lautet⁹

$$H e_m\left(\frac{a_1 x + a_2 y}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2}}\right) = \frac{1}{(\sqrt{a_1^2 + a_2^2})^m} \sum_{\mu=0}^m \binom{m}{\mu} a_1^\mu a_2^{m-\mu} H e_\mu(x) H e_{m-\mu}(y). \quad (44)$$

⁹ W. MAGNUS u. F. OBERHETTINGER, Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der math. Physik, Berlin 1948, S. 106.

Wir benützen es in folgender Weise:

$$H e_m(\sqrt{2} \xi) = H e_m \left(\frac{\frac{1}{\chi} \sqrt{2} \xi + \sqrt{\frac{\chi^2-1}{\chi^2}} \left(\sqrt{2} \alpha \sqrt{\frac{\chi^2}{\chi^2-1}} \right)}{\sqrt{\frac{1}{\chi^2} + \frac{\chi^2-1}{\chi^2}}} \right) \quad (45)$$

$$= \sum_{\mu=0}^m \binom{m}{\mu} \left(\frac{1}{\chi} \right)^\mu \left(\sqrt{\frac{\chi^2-1}{\chi^2}} \right)^{m-\mu} H e_\mu(\sqrt{2} \xi) H e_{m-\mu} \left(\sqrt{2} \alpha \sqrt{\frac{\chi^2}{\chi^2-1}} \right).$$

Setzen wir dies in (41) ein, so kommen wir zu dem Ausdruck

$$K \sum_{\mu=0}^m \binom{m}{\mu} \left(\frac{1}{\chi} \right)^\mu \left(\sqrt{\frac{\chi^2-1}{\chi^2}} \right)^{m-\mu} H e_{m-\mu} \left(\sqrt{2} \alpha \sqrt{\frac{\chi^2}{\chi^2-1}} \right) \quad (46)$$

$$\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -\frac{1}{2} [z + (\alpha/\sqrt{\chi^2+1})]^2 \right\} H e_n \left(\sqrt{2} \frac{\chi z}{\sqrt{\chi^2+1}} \right) H e_\mu \left(\sqrt{2} \frac{\chi z}{\sqrt{\chi^2+1}} \right) dz.$$

Mit den Abkürzungen $y = -\frac{\alpha}{\sqrt{\chi^2+1}}; \quad a = \sqrt{2} \frac{\chi}{\sqrt{\chi^2+1}} \quad (47)$

verbleibt im wesentlichen das Integral $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -\frac{1}{2} (z-y)^2 \right\} H e_n(a z) H e_\mu(a z) dz.$

Die Lösung dieses Integrals ist bekannt¹⁰:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -\frac{1}{2} (z-y)^2 \right\} H e_n(a z) H e_\mu(a z) dz = \sqrt{2} \pi \sum_{k=0}^{\min(n, \mu)} k! \binom{n}{k} \binom{\mu}{k} (\sqrt{1-a^2})^{n+\mu-2k} H e_{n+\mu-2k} \frac{a y}{\sqrt{1-a^2}}. \quad (48)$$

So gelangen wir schließlich zur gesuchten Lösung unseres Integrals

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(x-a, \omega_1) \varphi_m(x, \omega_2) dx = K \left\{ \sqrt{2} \pi \sum_{\mu=0}^m \binom{m}{\mu} \left(\frac{1}{\chi} \right)^\mu \left(\sqrt{\frac{\chi^2-1}{\chi^2}} \right)^{m-\mu} \right. \quad (49)$$

$$\cdot H e_{m-\mu} \left(\frac{\sqrt{2} \alpha \chi}{\sqrt{\chi^2-1}} \right) \sum_{k=0}^{\min(n, \mu)} k! \binom{n}{k} \binom{\mu}{k} \left(+i \sqrt{\frac{\chi^2-1}{\chi^2+1}} \right)^{n+\mu-2k} H e_{n+\mu-2k} \left(\frac{i \sqrt{2} \alpha \chi}{\sqrt{\chi^2-1}} \right) \left. \right\}.$$

Daß als Faktor und Argument des HERMITESCHEN Polynoms unter dem zweiten Summenzeichen in (49) imaginäre Größen auftreten, hat weiter keinerlei Bedeutung, da beide sich zu einer reellen Größe ergänzen, was man leicht einsieht, wenn man die Summendefinition der HERMITESCHEN Polynome beachtet¹¹:

$$H e_n(x) = n! \sum_{k=0}^{[n/2]} \frac{(-1)^k}{k! 2^k} \frac{x^{n-2k}}{(n-2k)!}. \quad (50)$$

$[n/2]$ bedeutet hier die größte ganze Zahl $\leq n/2$.

Mit eben dieser Summendefinition können wir in (45) auch den Grenzübergang $\chi \rightarrow 1$ vollziehen:

$$\lim_{\chi \rightarrow 1} \left(\sqrt{\frac{\chi^2-1}{\chi^2}} \right)^{m-\mu} H e_{m-\mu} \left(\sqrt{2} \alpha \sqrt{\frac{\chi^2}{\chi^2-1}} \right) \quad (51)$$

$$= (\sqrt{2} \alpha)^{m-\mu}.$$

Wenn wir damit die Rechnung durchführen, müssen wir natürlich auf die Lösung des Integrals in § 1 zurück-

kommen. Tatsächlich trifft das zu, doch möchte ich die etwas umfangreichen Umformungen hier nicht anschreiben.

Unterscheiden sich die beiden Frequenzen ω_1 und ω_2 nur wenig, so daß $\chi \approx 1$ wird, ist es wohl besser, die Eigenfunktion der einen Frequenz nach den Eigenfunktionen der anderen im Integranden zu entwickeln, und das Integral näherungsweise zu lösen. Man stößt dann auf die Integrale, die in den ersten beiden Paragraphen behandelt wurden.

§ 4. Anwendung des Integrals $\int \varphi_n(x-a) \varphi_m(x) dx$ bei der Berechnung optischer Übergänge an Kristallstörstellen

Wir werden in diesem Paragraphen optische Übergänge an Kristallstörstellen unter der Annahme behandeln, daß die mit der lokalisierten Elektronenwellenfunktion korrelierten Gitterschwingungen gleiche Eigenfrequenzen ω_0 haben, also entartet sind.

¹⁰ Siehe Anm. 5, Tables of Integral Transforms, II, S. 291, New York 1954.

¹¹ Siehe Anm. 5, S. 193.

(Bekanntlich ist diese Annahme im „optischen“ Zweig der Gitterschwingungen gut erfüllt.) Außerdem soll die Frequenz vom Besetzungszustand des Elektrons nicht abhängen (sonst müßten wir das Integral von § 3 benutzen).

Strahlungslose Übergänge sind etwas umständ-

licher zu berechnen, führen aber, wie bereits früher erwähnt, auf dieselben Oszillatorintegrale; deshalb haben die meisten Ergebnisse dieses Paragraphen auch für strahlungslose Prozesse ihre Nützlichkeit. Die Übergangswahrscheinlichkeit für den optischen Übergang $n \rightarrow n'$ lautet (s. Anm. ², S. 133):

$$P_{n, l_1^n, l_2^n, \dots; n', l_1^{n'}, l_2^{n'}, \dots} = \frac{4 \pi^2 e^2 S(\nu)}{\hbar^2 c n(\nu)} \left| \int \psi_n(\mathbf{r}, q_\mu^n) \mathbf{r} \psi_{n'}(\mathbf{r}, q_\mu^{n'}) d\mathbf{r} \cdot \prod_\mu \int \varphi_{l_\mu^n}(q_\mu^n) \varphi_{l_\mu^{n'}}(q_\mu^{n'}) dq_\mu^{n'} \right|^2. \quad (52)$$

Wegen der angenommenen hohen Entartung der wesentlichen Gittereigenschwingungen kann man das System der Eigenvektoren so wählen ³, daß bei dem Übergang nur zwei Normalkoordinaten q_1, q_2 ihre Ruhelagen verändern, so daß man (52) vereinfachen kann zu:

$$P_{n, l_1^n, l_2^n; n', l_1^{n'}, l_2^{n'}} = K \cdot \left| \int \psi_n(\mathbf{r}, q_1^n, q_2^n) \mathbf{r} \psi_{n'}(\mathbf{r}, q_1^{n'}, q_2^{n'}) d\mathbf{r} \cdot \int \varphi_{l_1^n}(q_1^n) \varphi_{l_1^{n'}}(q_1^{n'}) dq_1^{n'} \int \varphi_{l_2^n}(q_2^n) \varphi_{l_2^{n'}}(q_2^{n'}) dq_2^{n'} \right|^2 \quad (53)$$

mit
$$K = \frac{4 \pi^2 e^2 S(\nu)}{\hbar^2 c n(\nu)} \quad \text{und} \quad l_3^n = l_3^{n'}; l_4^n = l_4^{n'}; \dots$$

Die Funktionen $\psi_n(\mathbf{r}, q_1^n, q_2^n)$ bzw. $\psi_{n'}(\mathbf{r}, q_1^{n'}, q_2^{n'})$ entwickeln wir nach $q_1^{n'}, q_2^{n'}$ [siehe Gl. (5)!], und erhalten in nullter Näherung:

$$P_{n, l_1^n, l_2^n; n', l_1^{n'}, l_2^{n'}}^0 = K \left| \int \psi_n^0(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi_{n'}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \left| I_{l_1^n l_1^{n'}}^0(a_1) \right|^2 \left| I_{l_2^n l_2^{n'}}^0(a_2) \right|^2 \quad (54)$$

mit
$$q_1^n = q_1^{n'} - a_1; \quad q_2^n = q_2^{n'} - a_2. \quad (55)$$

$I_{l_1^n l_1^{n'}}^0(a_1), I_{l_2^n l_2^{n'}}^0(a_2)$ sind die in § 1 berechneten Integrale. Sie treten nach § 2 auch in den höheren Näherungen auf, aber wir wollen uns hier auf die nullte Näherung beschränken.

Zur Abkürzung setzen wir:

$$x = a_1^2/2 x_0^2; \quad y = a_2^2/2 x_0^2; \quad (56)$$

x (bzw. y) bedeutet gerade die Zahl der Schwingungsquanten, die der Oszillator besitzt, wenn seine klassische maximale Schwingungsauslenkung a_1

(bzw. a_2) beträgt: $x \cdot \hbar \omega_0 = \frac{1}{2} M \omega_0^2 a_1^2$.

Wir sehen l_1^n bzw. l_2^n jeweils als festgehaltene Parameter an, während $l_1^{n'}$ bzw. $l_2^{n'}$ variable Größen sein mögen. Mit der Substitution:

$$l_1^{n'} = x + \xi \quad (57)$$

erhalten wir nach (25) und (24) nacheinander:

$$I_{0 l_1^{n'}}^0(x)^2 = e^{-x} \frac{x^{l_1^n}}{l_1^n!} \equiv f_0(\xi) = e^{-x} \frac{x^{x+\xi}}{(x+\xi)!}, \quad (58)$$

$$I_{1 l_1^{n'}}^0(x)^2 \equiv f_1(\xi) = \frac{\xi^2}{x} f_0(\xi), \quad (59)$$

$$I_{2 l_1^{n'}}^0(x)^2 \equiv f_2(\xi) = \frac{1}{2 x^2} (\xi^2 - x - \xi)^2 f_0(\xi). \quad (60)$$

In dieser Weise kann man fortfahren. Ganz entsprechend ergeben sich mit $l_2^{n'} = y + \eta$ die Funktionen $g_0(\eta), g_1(\eta), g_2(\eta) \dots$ für $|I_{l_2^n l_2^{n'}}^0(y)|^2$. Die Funktionen $f_0(\xi), f_1(\xi), f_2(\xi)$ sind für $x=20$ in Abb. 2 gezeichnet, wobei das Maximum von $f_0(\xi)$ auf Eins normiert ist. [Damit ist nach (59) und (60) auch die Normierung von $f_1(\xi), f_2(\xi)$ festgelegt.]

Aus (57) ersieht man, daß ξ ein Maß ist für $l_1^{n'}$, d. h. für die Quantenzahl des Oszillators nach dem Übergang $n \rightarrow n'$. Die Schaubilder von $f_0(\xi), f_1(\xi), f_2(\xi)$ veranschaulichen die Übergangswahrscheinlichkeiten des Oszillators in Abhängigkeit von $l_1^{n'}$, wenn dieser vor dem Übergang mit 0, 1 und 2 Schwingungsquanten angeregt ist. Nach halbklassischer Überlegung (d. h. wenn man an Stelle der Wellenfunktion des Oszillators eine Funktion zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit benutzt, die aus der Aufenthaltsverteilung des klassischen Oszillators folgt) müßte $f_0(\xi)$ in $l_1^{n'} = x$ ein scharfes Maximum besitzen (s. WILLIAMS ²). Im quantenmechanischen Bild (Abb. 2) ergibt sich eine Verbreiterung von $f_0(\xi)$; das Maximum bleibt in der Nähe des klassischen Wertes. Für $f_1(\xi)$ und $f_2(\xi)$ und die höheren Funktionen gäbe die halbklassische Berechnungsmethode stets nur zwei scharfe Maxima beiderseitig von $l_1^{n'} = x$.

Das Maximum von $f_0(\xi)$ liegt sehr nahe bei $l_1^{n'} = x - 1/2$. Nun ist beispielsweise bei optischen Übergängen am F-Zentrum¹² $x, y \approx 10$; in diesem

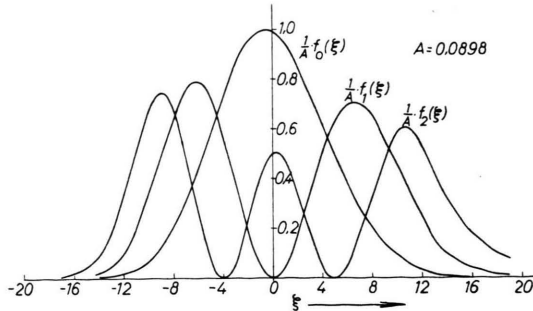


Abb. 2. Das Bild der Funktionen $f_0(\xi)$, $f_1(\xi)$, $f_2(\xi)$ mit $x=20$ ($\xi = l_1^{n'} - x$).

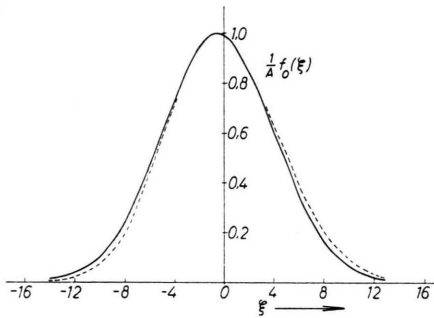


Abb. 3. Die Funktion $f_0(\xi)/A$ für $x=20$; ausgezogene Kurve nach Gl. (62) berechnet, gestrichelte Kurve nach Gl. (61) berechnet.

Fälle können wir in der Nähe des Maximums für $l_1^{n'}$ die asymptotische Entwicklung der Fakultät benutzen:

$$l_1^{n'} = \sqrt{2\pi} l_1^{n'} (l_1^{n'})^{l_1^{n'}} \cdot e^{-l_1^{n'}} \left[1 + \left(\frac{1}{12 l_1^{n'}} \right) \dots \right], \quad (61)$$

womit die sehr gute Näherungsformel entsteht:

$$f_0(\xi) = \frac{e^{-x}}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{x e}{x + \xi} \right)^{x + \xi} \frac{1}{\sqrt{x + \xi}}. \quad (62)$$

Tatsächlich beschreibt diese Formel wegen des rapiden Abfalls von $f_0(\xi)$ den Kurvenverlauf auch unterhalb des Maximums genügend genau. Die auffallende Ähnlichkeit von $f_0(\xi)$ mit einer GAUSS-Funktion legt es nahe (Abb. 2!), die Funktion durch eine solche zu approximieren:

$$f_0(\xi) = A \cdot e^{-(1/2 x) (\xi + 1/2)^2}$$

$$\text{mit } A = \frac{e^{-x}}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{x e}{x - \frac{1}{2}} \right)^{x-1/2} \frac{1}{\sqrt{x - \frac{1}{2}}}. \quad (63)$$

In Abb. 3 ist für $x=20$ diese Approximation von $f_0(\xi)$ (ohne den Faktor A) gezeichnet; die gestrichelte Kurve wurde nach (62) berechnet. Verbessern kann man (63), wenn man vor die Exponentialfunktion ein optimal approximativ gewähltes Polynom als Faktor setzt. Damit sind auch $f_1(\xi)$, $f_2(\xi)$ nach (59), (60) als Produkt eines Polynoms mit einer Exponentialfunktion dargestellt. Wir werden uns hier mit diesen Approximationsmöglichkeiten nicht weiter befassen. Sie werden wichtig, wenn der Ausgangszustand des Übergangs sich nicht mehr im thermischen Gleichgewicht befindet; man braucht sie dann, um die Summation über Übergangswahrscheinlichkeiten gleicher Energiedifferenz durchführen zu können.

Wir wollen hier annehmen, daß der Ausgangszustand des Übergangs sich im thermischen Gleichgewicht befindet. Dann haben wir zur Berechnung der Absorption einer bestimmten eingestrahnten Frequenz ν über alle thermisch gewichteten Übergangswahrscheinlichkeiten zu summieren, für die gilt:

$$l_2^{n'} + l_1^{n'} - l_2^n - l_1^n = n_\nu, \quad n_\nu \text{ ganzzahlig.} \quad (65)$$

Das heißt, wir fassen alle Übergänge zusammen, für die die Differenz der Gesamtoszillatorquantenzahlen konstant ist. Die Zahl n_ν möge zur Kennzeichnung der Frequenz ν dienen: $h\nu = \text{const} + \hbar\omega_0 \cdot n_\nu$ *. Als Absorptionskonstante erhalten wir dann (in nullter Näherung)¹³:

$$\tau_\nu = \frac{h\nu}{\hbar\omega_0} \frac{4\pi^2 e^2 N_n}{\hbar c n(\nu)} \left| \int \psi_n^0(r) r \psi_n^0(r) dr \right|^2 \sum_{n_\nu = \text{const}} W_{l_1^n}^n(T) W_{l_2^n}^n(T) |I_{l_1^n l_1^{n'}}^n(x)|^2 |I_{l_2^n l_2^{n'}}^n(y)|^2. \quad (66)$$

(N_n bedeutet die Zahl der im Zustand n besetzten Störstelle pro cm^3 .) $W_l(T)$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß bei thermischem Gleichgewicht der Oszillator im Zustand l zu finden ist:

$$W_l(T) = (1 - e^{-\hbar\omega_0/kT}) e^{-(\hbar\omega_0/kT)l}. \quad (67)$$

Die Summation kann exakt durchgeführt werden, wenn wir für $I_{l_1^n l_1^{n'}}^n(x)$, $I_{l_2^n l_2^{n'}}^n(y)$ den Ausdruck (25) bzw. (26) einsetzen. Man gelangt zu folgendem Ergebnis:

¹² M. WAGNER, Diplomarbeit, T.H. Stuttgart 1958.

¹³ S. I. PEKAR².

* Die Konstante in $h\nu = \text{const} + \hbar\omega_0 n_\nu$ bezeichnet die Differenz der Energien beider Zustände, wenn sich die Gitterpunkte jeweils in den Ruhelagen befinden.

$$\sum_{n_v=\text{const}} (1 - e^{-\hbar \omega_0/kT})^2 e^{-\hbar \omega_0/kT} (l_1^n + l_2^n) |I_{l_1^n l_1^{n'}}(x)|^2 |I_{l_2^n l_2^{n'}}(y)|^2 \quad (68)$$

$$= \exp \left[-\frac{(1 - e^{-\hbar \omega_0/kT})}{(1 - e^{-\hbar \omega_0/kT})} (x+y) + \frac{\hbar \omega_0}{2kT} n_v \right] I_{n_v} \left[\frac{2(x+y) e^{-\hbar \omega_0/2kT}}{(1 - e^{-\hbar \omega_0/kT})} \right] = F(n_v),$$

wobei $I_{n_v}(z)$ die modifizierte BESSEL-Funktion erster Art bedeutet (s. Anm. 5, S. 5 ff.):

$$I_{n_v}(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\frac{1}{2}z)^{2m+n_v}}{m!(m+n_v)!}. \quad (69)$$

Auf die etwas umständliche Herleitung von (68) möchte ich hier verzichten¹². Ergänzend will ich anführen, daß zumindest bei der ersten Näherung, eventuell aber auch bei höheren Näherungen, eine ähnliche Möglichkeit der Summation unter den gemachten Voraussetzungen besteht. Die Funktion

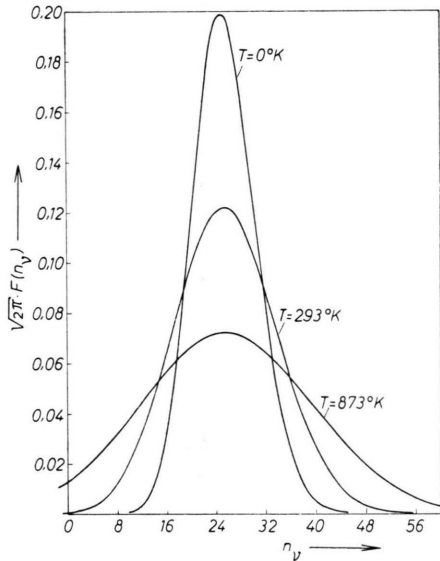


Abb. 4. Bild der Funktion $F(n_v)$ mit $\omega_0 = 3,06 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$, $x=17$, $y=8,5$.

$F(n_v)$ ist in Abb. 4 für drei verschiedene Temperaturen eingezeichnet. [n_v kann jetzt ohne weiteres als kontinuierlich variabel angesehen werden, da aus mancherlei Gründen (natürliche Verbreiterung, Verbreiterung wegen der nicht exakt gleichen Gittereigenfrequenzen) die Absorptionslinien zu einer Bande zusammenfließen.]

Als spezieller Fall ist der $1s \rightarrow 2p$ Übergang am

F-Zentrum des KBr gewählt ($\omega_0 = 3,06 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$, $x=17$, $y=8,5$; die Bestimmung dieser Zahlenwerte ist im Rahmen dieser Arbeit uninteressant¹²). Das Maximum von $F(n_v)$ liegt bei allen Temperaturen sehr nahe bei $n_v = x+y$, wobei x und y selbst noch temperaturabhängig sein können, was aber in Abb. 4 nicht berücksichtigt ist. Die Kurven haben sehr viel Ähnlichkeit mit GAUSS-Funktionen, sind es aber nicht exakt; vielmehr ist die Flanke oberhalb des Maximums gegenüber der unterhalb angehoben. Erst im Grenzfall sehr hoher Temperaturen gelangt man zur exakten GAUSS-Kurve.

Mit Hilfe von Abb. 4 und Gl. (66) kann man bereits einige wesentliche Charakteristika der F-Bande erklären:

1. Die Zunahme der „Bandbreite“ und
2. die Abnahme der maximalen Absorption bei steigender Temperatur.
3. Die Asymmetrie (hochfrequente Flanke gegenüber der niederfrequenten angehoben), verstärkt noch durch den Faktor $h\nu = \text{const} + n_v \hbar \omega_0$, und
4. die näherungsweise Konstanz der Fläche unterhalb der Bande. Die Integration über $F(n_v)$ wurde zwar nicht angegeben, doch kann man sie leicht bei extremen Temperaturen mit den asymptotischen Formeln für $I_{n_v}(z)$ durchführen.

Zum Abschluß dieser Arbeit möchte ich noch darauf hinweisen, daß Gl. (68) nur der Spezialfall eines allgemeineren Satzes ist, den man so formulieren kann:

Satz: Nimmt man an, daß die Elektronenzustände einer Kristallstörstelle nur mit (beliebig vielen) Gitterschwingungen gleicher Eigenfrequenz ω_0 korreliert sind, die sich bei Übergängen nicht ändert, und nimmt man ferner als Ausgangszustand thermisches Gleichgewicht an, so wird bei einem optischen Übergang

$$n, l_1^n, l_2^n, l_3^n, \dots \rightarrow n', l_1^{n'}, l_2^{n'}, l_3^{n'}, \dots$$

die Summe aller (thermisch gewichteten) Übergangswahrscheinlichkeiten in nullter Näherung gegeben durch

$$\sum_{n_v=\text{const}} (1 - e^{-\hbar \omega_0/kT})^2 e^{-\hbar \omega_0/kT} (l_1^n + l_2^n + l_3^n + \dots) P_{n, l_1^n, l_2^n, l_3^n, \dots; n', l_1^{n'}, l_2^{n'}, l_3^{n'}, \dots}$$

$$= C \exp \left[-\frac{(1 - e^{-\hbar \omega_0/kT})}{(1 - e^{-\hbar \omega_0/kT})} (x_1 + x_2 + x_3 + \dots) + \frac{\hbar \omega_0}{2kT} n_v \right] I_{n_v} \left[\frac{2(x_1 + x_2 + x_3 + \dots) e^{-\hbar \omega_0/2kT}}{(1 - e^{-\hbar \omega_0/kT})} \right]$$

mit
$$x_i = \frac{a_i^2}{2 x_0^2} = \frac{1}{2} \frac{M \omega_0^2 a_i^2}{\hbar \omega_0} \quad \text{und} \quad n_\nu = l_1^{\nu'} + l_2^{\nu'} + l_3^{\nu'} + \dots - (l_1^{\nu} + l_2^{\nu} + l_3^{\nu} + \dots) .$$

(Dabei bezeichnet a_i die Verschiebung der Ruhelagen des i -ten Oszillators.)

Der Beweis dieses Satzes soll ebenfalls nicht an dieser Stelle durchgeführt werden¹². Jedoch geben wir noch eine nähere Interpretation seines Inhalts. Betrachtet man nämlich die rechtsstehende Funktion, so zeigt sich, daß diese nicht eine hochdimensionale Funktion der einzelnen x_i ist, sondern daß in sie nur der Ausdruck:

$$S = \sum_i x_i$$

eingeht. Von diesem Ausdruck kann man aber nun nachweisen, daß er beim Übergang von einer Eigenschwingungsdarstellung $\{\xi_k^\mu\}$ in eine andere $\{\xi_k^{\mu'}\}$ invariant bleibt; das bedeutet, daß S zugleich die FOURIER-Analyse in bezug auf ein gewähltes Eigensystem darstellt, daß für sämtliche Eigenschwingungssysteme die gleiche Übergangswahrscheinlichkeit entsteht. Diese Aussage scheint zunächst trivial, wenn man von der Äquivalenz zweier durch unitäre Transformation verknüpfter Systeme von Eigenvektoren ausgeht. Sie ist es jedoch nicht in folgendem Sinne: Bei der von uns gewählten Darstellung wird die durch elektrostatische Kräfte hervorgerufene Gitterverschiebung nach zwei Gittereigenfunktionen aufgelöst. Die Verschiebung wird also hier durch maximal angepaßte Funktionen beschrieben und die thermische Mittelung kann streng ausgeführt werden. Im Gegensatz dazu verwendeten sowohl PEKAR², als auch HUANG und RHYS¹⁴ ein dem punktsymmetrischen Problem der Verschiebungen außer-

ordentlich gering angepaßtes Funktionensystem von ebenen Wellen. Um bei diesem System die thermische Mittelung durchführen zu können, mußten sich die genannten Autoren (was der Sinn der Sache war, da die hier abgeleiteten Integrale für Mehrquantenübergänge noch nicht bekannt waren) auf Einquantenübergänge beschränken. Die damit durchgeführte Rechnung konnte trotz der Kleinheit der FOURIER-Koeffizienten nicht streng gerechtfertigt werden. Die hier gelieferte Formel zeigt, daß sie mit dem Ergebnis der eben zitierten Autoren für den Fall einer Entwicklung nach ebenen Wellen übereinstimmt, daß ihre Ergebnisse strenge Gültigkeit beanspruchen können. Wir möchten aber darauf hinweisen, daß diese Rechnung nur die nullte Näherung für optische Übergänge aus dem thermischen Gleichgewicht zu liefern vermag. In vielen Fällen – bei den fortgeschrittenen Anforderungen, die an die Theorie gestellt werden – ist es jedoch notwendig, sowohl erste und zweite Näherungen zu verwenden, als auch Übergänge aus Nichtgleichgewichtszuständen im thermodynamischen Sinne der Gitterschwingungen zuzulassen. In beiden Fällen zeigt sich, daß die Methode der Zerlegung nach ebenen Wellen keine mathematisch bewältigbaren Ansätze ergibt, wogegen die von uns gewählte Zerlegung nach maximal angepaßten Funktionen ohne größere Schwierigkeiten die angestrebten Erweiterungen zuläßt.

Herrn Prof. Dr. E. FUES danke ich, daß ich diese Arbeit in seinem Institut durchführen durfte, und außerdem für freundliche Diskussion. Ebenfalls danken möchte ich Herrn Dr. H. STUMPF für viele Anregungen; ein Zusatz in § 4 stammt von ihm.

¹⁴ HUANG u. RHYS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **204**, 413 [1951].

NOTIZEN

Eine Bemerkung zur Methode der gesteuerten Anregung

VON S. OBERLÄNDER

Forschungsinstitut für Mathem., Abt. Angewandte Mathematik
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
(Z. Naturforsch. **14** a, 91–92 [1959]; eingegangen am 14. November 1958)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹ wurde eine Methode angegeben, die für sehr viele nichtstationäre Prozesse die Anwendbarkeit reaktionskinetischer Modelle zu entscheiden und ohne Einführung weiterer

Näherungen gewisse Parameter dieser Modelle durch einen Vergleich mit dem Experiment zu bestimmen gestattet.

Speziell für das häufig diskutierte Differentialgleichungssystem

$$\begin{aligned} \dot{n} &= a + \alpha h - \beta n(H-h) - \gamma n(n+h), \\ h &= \beta n(H-h) - \alpha h, \end{aligned} \quad (1)$$

ergab sich unter dem Ansatz

$$n \equiv n_0 \quad \text{für} \quad t > t_0$$

¹ K.W. BÜER u. S. OBERLÄNDER, Z. Naturforsch. **13** a, 351 [1958].