

Elektron-Gitter Gleichgewichtszustände in gestörten Kristallen

Von E. FUES und H. STUMPF

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforsch. 14 a, 142–153 [1959]; eingegangen am 22. Oktober 1958)

Die vollständige Beschreibung einer Gitterstörung im Kristall erfordert die Wellenfunktionen für Elektronen und Atomkerne. Das Problem läßt sich dabei in 2 Teilprobleme aufteilen: die statische Lösung, die der Kristalltemperatur $T=0$ entspricht, und Lösungen mit Gitterschwingungen, die sich der statischen Konfiguration überlagern. Hier wird nur das statische Problem behandelt. Die Gesamtenergie der Elektronen und Kerne muß bei ihm minimal werden. Mit Hilfe von Ersatzpotentialen für die Kerne läßt sich diese Energie dann durch einen klassischen Gitterenergieausdruck und einen quantenmechanischen Anteil, der mit der Störung eng verknüpft ist, darstellen. Bei einem Ansatz mit Vergleichsfunktionen für die Elektronen ergeben sich durch Variation Bedingungsgleichungen für die Parameter der Vergleichsfunktionen und den mit diesen gekoppelten Kernfreiheitsgraden. Die Bedingungsgleichungen werden so formuliert, daß sie mit den Mitteln der klassischen Gitterstatik, die in einer früheren Arbeit angegeben wurden, gelöst werden können. Für den Fall von Ionenkristallen wird der Einfluß der Elektronenpolarisation diskutiert und quantitativ berücksichtigt. Am Beispiel eines F-Zentrums in NaCl wird die Methode in einfachster Weise demonstriert. Die Methode läßt sich auf alle nulldimensionalen Gitterstörungen anwenden, und die Übertragung auf eindimensionale Kristallfehler ist möglich.

Bei der Untersuchung von Störkonfigurationen in Kristallgittern sind sowohl Elektronenwellenfunktionen als auch Kernwellenfunktionen zu bestimmen, wobei alle beteiligten Teilchen, Elektronen und Kerne, miteinander in Wechselwirkung stehen. Wegen der mathematischen Kompliziertheit des Problems ist man aber gezwungen, den Einfluß der Elektronenzustände auf die Gitterkonfiguration zunächst zu vernachlässigen. Dazu dient die Methode der Ersatzpotentiale. Elektronen und Atomkerne werden zu komplexen Teilchen (Atomen, Ionen) zusammengefaßt, und diese, mit bestimmten klassischen Ersatzpotentialen ausgestattet, werden als Grundbausteine des Gitters angesehen. So kann man das Problem der Elektron-Gitter-Kopplung eliminieren und sich allein der Realstruktur zuwenden. Dies haben unter anderen die Verfasser in drei Arbeiten über Gitterstörungen¹ und deren Eigenschwingungen getan. Man muß sich jedoch bewußt sein, daß zumindest an Stellen, die stark von der idealen Struktur abweichen, die Beschreibung des Kristallgitters durch klassische Ersatzpotentiale versagt, da diese in Wirklichkeit von der Konfiguration der Umgebung abhängig sind, und sich nur für näherungsweise ideales Gitter definieren lassen. Eine genauere Theorie der Realstruktur muß also die Elektron-Gitter-Kopplung explizit miteinbeziehen und darf nicht durchwegs von Ersatzpotentialen Gebrauch machen.

Wie schon an anderen Stellen gezeigt wurde², sind dabei zwei Stufen der Elektron-Gitter-Kopp-

lung zu unterscheiden: Die statische Elektron-Gitter-Kopplung und die dynamische. Die statische entspricht (wenn man von der Nullpunktsschwingung absieht) dem Zustand des gestörten Kristalls bei der Temperatur Null, und die dynamische Kopplung gibt die Wechselwirkung von gestörtem Gitter und Elektronen wieder, wenn eine Temperaturbewegung dem statischen Zustand überlagert wird. Sie beschreibt also die im gestörten Kristall aus dem Zusammenwirken von Elektronen und Kernen resultierenden Eigenschwingungen. Wir beschäftigen uns in dieser Arbeit nur mit dem statischen Fall. Daß man ihm anschließend die Dynamik überlagern kann, wurde ebenfalls schon gezeigt³ und ist physikalisch verständlich.

Im folgenden geben wir eine Rechnung an, in welcher die klassische Gitterstatik mit Ersatzpotentialen den Ausgangspunkt für eine explizite Einführung der statischen Elektron-Gitter-Kopplung abgibt. Wir beschränken uns dabei auf den Fall, daß an Stellen starker Deformation ein oder mehrere Elektronen in ihrer Wechselwirkung mit dem Gitter nicht mehr durch Ersatzpotentiale, sondern explizit beschrieben werden, während der Rest des Gitters, d. h. die den idealen Verhältnissen besser angepaßte Umgebung der Störstelle weiterhin klassisch behan-

¹ E. FUES u. H. STUMPF, Z. Naturforsch. 9 a, 897 [1954]. — E. FUES u. H. STUMPF, Z. Naturforsch. 10 a, 136 [1955]. — E. FUES, H. STUMPF u. F. WAHL, Z. Naturforsch. 13 a, 962 [1958].

² H. STUMPF, Z. Naturforsch. 10 a, 971, § 4–6 [1955].

³ H. STUMPF, Z. Naturforsch. 12 a, 465, § 13–14 [1957].



delt wird. Die Anzahl der in die Rechnung aufgenommenen Elektronen ist dabei prinzipiell nicht beschränkt, und im Grenzfall lassen sich diese Rechenmethoden auch auf die explizite Beschreibung aller Valenzelektronen usw. ausdehnen. Jedoch diskutieren wir hier nur die Realstruktur, bei deren Beschreibung man mit einer vom Modell abhängigen, meistens geringen Anzahl explizit beschriebener Elektronen auskommt.

Zu diesem Themenkreis sind bereits zahlreiche Arbeiten erschienen⁴. Es ist daher nicht zweckmäßig, eine Aufzählung nach den Verfassern vorzunehmen. Vielmehr verwenden wir den methodischen Gesichtspunkt. Wir können die bisher erschienenen Arbeiten in zwei Gruppen aufgliedern:

Arbeiten mit Elektron-Gitter-Kopplung im idealen Gitter;

Arbeiten mit Elektron-Gitter-Kopplung unter Berücksichtigung der Realstruktur des Kristalls.

Die Arbeiten der ersten Art behandeln die Elektron-Gitter-Kopplung als einfachstes Beispiel zweier in Wechselwirkung stehender Felder. Dieser feldtheoretische Standpunkt beinhaltet aber die Annahme von Translationssymmetrien der Felder und verhindert die Unterscheidung der statischen und dynamischen Kopplung. Die Elektronen werden von einer Polarisationswolke begleitet, welche aus Gitterschwingungen des idealen Gitters aufgebaut ist. Die Grundannahme der Translationsinvarianz des idealen Gitters schließt die Behandlung von Wechselwirkungen der Elektronen mit Gitterstörungen aus, und es können erfolgreich nur das Polaron und Exziton untersucht werden. Die zugehörigen Methoden sind nicht oder schwer auf den Fall der Realstruktur übertragbar. Die Arbeiten der zweiten Art stehen dem anschaulichen Standpunkt der Kristallphysik nahe und führen die statische Elektron-Gitter-Kopplung unter Berücksichtigung der Realstruktur ein. Hier ist zuerst die verdienstvolle Untersuchung von PEKAR zu nennen. Bei ihm wird ein Elektron mit einem polarisierbaren Kontinuum gekoppelt und der Gitterfehler — eine Lücke — durch eine Überschußladung explizit eingeführt. Ein darin gebundenes Elektron ergibt die F-Zentren-Zustände. Ohne Gitterfehler entstehen die Polaronen-Zustände. Später folgen HUANG und RHYS und andere auf ähn-

lichen Wegen. Der Nachteil dieser Methode liegt in der rein elektrischen Wechselwirkung und der Kontinuumsnäherung. Wegen des Kontinuums kann weder sinnvoll eine etwas kompliziertere Störstelle eingeführt werden, noch ist es möglich, die elastischen Energien solcher Störwechselwirkungen mit einzubeziehen, was schon in Ionenkristallen, etwa bei Zwischengitterionen, besonders aber in elektrisch neutralen Kristallen, wie bei homöopolaren Halbleitern wesentlich ist. Weiterhin existieren Rechnungen von WILLIAMS, SEITZ u. a., welche an Stelle weitreichender Wechselwirkungen im Kristall nur die Wechselwirkung des Störeelektrons mit den starr gedachten nächsten Nachbarn berücksichtigen. Auf den Einfluß entfernterer Gitterbausteine wird verzichtet.

Es liegt nahe, eine Methode zu fordern, welche sowohl die Diskretheit des Gitters, als auch die weitreichenden elektrischen und elastischen Störfelder an beliebig definierten diskreten Störkonfigurationen des Gitters enthält und als Resultat die Bindungszustände der Elektronen sowie die Gleichgewichtslagen der Gitterbausteine, welche wiederum von der Elektronenbindung abhängen, liefert. Eine solche Methode würde die strenge theoretische Grundlage für die Diskussion aller mit Störstellen verknüpften energetischen Fragen bilden. Jedoch schränken wir die Problemstellung ein. Wie in zwei vorangehenden Arbeiten gezeigt wurde⁵, muß man bei Gitterfehlern theoretisch zwischen Fällen mit und ohne plastischer Deformation unterscheiden. Wir behandeln nur Störungen, die ohne plastische Deformation des Gitters erzeugt werden können. Der Fall mit plastischer Deformation läßt sich leicht analog ableiten. Am Schluß der allgemeinen Ausführungen berechnen wir den Grundzustand des F-Zentrums. Diese Berechnung erhebt keinerlei besonderen Genauigkeitsanspruch, da sie mit einem minimalen Aufwand nur die Anwendung der Methode demonstrieren soll. Wir weisen ferner darauf hin, daß alle Ergebnisse, obwohl wir viel von Ionenkristallen sprechen werden, überall dort anwendbar sind, wo sich Ersatzpotentiale angeben lassen.

§ 1. Elektron-Gitter-Kopplung bei $T = 0$

Entsprechend der Einleitung gehen wir von der quantenmechanischen Beschreibung des Gesamtkristalls aus. Seine SCHRÖDINGER-Gleichung lautet ohne Wechselwirkung mit der Umgebung

$$[H_e + H_k + V(r_i, R_k)] \Psi = E \Psi. \quad (1)$$

⁴ H. J. G. MEYER, Halbleiterprobleme, Bd. III, Verlag Vieweg, Braunschweig 1956, S. 230. In diesem Artikel findet sich ein ausführliches Literaturverzeichnis.

⁵ s. Anm. ¹.

Die Vektoren \mathbf{r}_i charakterisieren dabei sämtliche Elektronenfreiheitsgrade, und die \mathfrak{R}_k die Kernfreiheitsgrade in einem hochdimensionalen kartesischen Konfigurationsraum. H_c und H_k sind die Operatoren der kinetischen Energie der Elektronen bzw. Kerne. In der Wechselwirkungsenergie V sind die Wechselwirkungen sämtlicher Teilchen enthalten.

Die adiabatische Näherung stellt den stationären Zustand durch die Produktwellenfunktionen $\psi_n(\mathbf{r}_i, \mathfrak{R}_k) \varphi_m^n(\mathfrak{R}_k)$ dar, und spaltet damit Gl. (1) auf in

$$[H_c + V(\mathbf{r}_i, \mathfrak{R}_k)] \psi_n = U_n(\mathfrak{R}_k) \psi_n \quad (2)$$

und

$$[H_k + U_n(\mathfrak{R}_k)] \varphi_m^n = E_m^n \varphi_m^n. \quad (3)$$

Dabei werden von der ursprünglichen Gleichung zwei Terme vernachlässigt, welche nur eine dynamische Bedeutung besitzen, und uns in diesem Zusammenhang nicht interessieren.

Die Gln. (2) und (3) stellen ein einseitig gekoppeltes System dar. Die Energiewerte U_n von (2) können ohne Verbindung mit (3) berechnet werden. Gl. (2) besitzt für jedes Werte- N -tupel der Parameter $\mathfrak{R}_1 \dots \mathfrak{R}_N$ ein Energiespektrum, dessen Quantenzahlen durch den Index n gekennzeichnet sind. Dabei werden die elektronischen Energiewerte $U_n(\mathfrak{R}_1 \dots \mathfrak{R}_N)$ Funktionen der $\mathfrak{R}_1 \dots \mathfrak{R}_N$. Für die Berechnung der Kerneigenfunktionen setzen wir vorläufig $U_n(\mathfrak{R}_k)$ als bekannt voraus, da es prinzipiell unabhängig berechnet werden kann.

Zu jedem $U_n(\mathfrak{R}_k)$ gehört eine Kerngleichung (3), die ihrerseits wiederum eine Folge von Eigenwerten mit dem Index m besitzt. Jeder Elektronenzustand ψ_n ist demnach mit einem ganz bestimmten Satz von Kerneigenfunktionen φ_m^n verknüpft, wobei im allgemeinsten Fall alle Sätze voneinander verschieden sein können.

Um diese Vorstellung zu vertiefen, greifen wir ein bestimmtes U_n heraus und untersuchen die zugehörige Gleichung. Für den Fall eines Kristallgitters hat man es mit kleinen Oszillationen um die Ruhelagen des Gitters zu tun.

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

$$\varphi^n \equiv \varphi^n(\mathfrak{R}_1 - \vec{\alpha}_1^n, \dots, \mathfrak{R}_N - \vec{\alpha}_N^n) \quad (4)$$

an, wobei die $\vec{\alpha}_i^n$ die Mittelwerte der Vektoren \mathfrak{R}_i

für $T=0$ sein sollen, wenn sich das elektronische System im n -ten Quantenzustand befindet.

Die Funktion (4) ergibt ein kombiniertes algebraisch-differentielles Problem, da neben der Wellenfunktion φ^n , auch die Konstanten $\vec{\alpha}_i^n$ bestimmt werden müssen. Wie an anderer Stelle gezeigt wurde, führt dies zunächst auf die Gleichungen

$$\nabla_{\mathfrak{R}_i} U_n(\mathfrak{R}_k) = 0, \quad (5)$$

d. h. jene Gleichungen, die klassisch mechanisch entstehen würden, wenn man bei einem vorgegebenen potentiellen Energieausdruck $U_n(\mathfrak{R}_k)$ eine statische Gleichgewichtskonfiguration des Systems aufsuchen wollte. Die Lösungen dieses Systems sind die Vektoren $\vec{\alpha}_i^n$ und entsprechen den klassischen Ruhelagen des Gitters im n -ten Elektronenzustand.

Die Gesamtenergie E_m^n läßt sich dann darstellen als

$$E_m^n = U_n(\vec{\alpha}_k^n) + \epsilon_m^n, \quad (6)$$

wobei ϵ_m^n die Gitterschwingungsenergie und $U_n(\vec{\alpha}_k^n)$ die Energie des Gitters bei vollständig ruhenden Kernen (also auch ohne Nullpunktsenergie) im n -ten Elektronenzustand ist.

Diese Energiezerlegung gestattet, eine Gittertemperatur einzuführen. ϵ_m^n ist dabei das Glied, welches anzeigt, wieviel Energie das Gitter zusätzlich zu seinem Grundzustand aufgenommen hat. Im Wärmebad ist ϵ_m^n mit der Temperatur verknüpft. (Die Elektronenzustände geben wir willkürlich vor. Selbstverständlich unterliegen auch sie einer Temperaturabhängigkeit.) Man sieht jedenfalls, daß das vorgelegte Problem der Elektron-Gitter-Kopplung im Realkristall in zwei Teilprobleme zerfällt:

Die Bestimmung des Grundzustandes bei klassischer Gittertemperatur $T=0$, und die Bestimmung der darüber gelagerten Eigenschwingungen bei $T \neq 0$.

In dieser Arbeit beschäftigen wir uns nur mit dem statischen Problem, die Bestimmung der Gesamtenergie $U_n(\vec{\alpha}_k^n)$ bei klassischem $T=0$, was die Bestimmung der $\vec{\alpha}_k^n$ einschließt.

Um die Eigenschwingungen kümmern wir uns hier nicht. Sie können nach der Bestimmung des Grundzustandes eingeführt werden, indem man die Elektronenfunktionen in der Nachbarschaft der Ruhelagen berechnet, und damit die rücktreibenden Kräfte der Kernschwingungen bestimmt, mit denen man dann die Gln. (3) lösen muß.

Entzieht man also gedanklich dem Gitter sämtliche kinetische Kernenergie, so daß für die Atomkerne bzw. die durch Ersatzpotentiale beschriebenen Gitterteilchen eine klassische Temperatur $T=0$ zustande kommt, so bleiben diese Teilchen streng in ihren Ruhelagen, die dynamische Kerngleichung (3) fällt weg, und es müssen nur noch die Gleichungen

$$[H_e + V(\mathbf{r}_i, \mathcal{R}_k)] \psi_n = U_n(\mathcal{R}_k) \psi_n \quad (7)$$

$$\text{und} \quad \nabla_{\mathcal{R}_j} U_n(\mathcal{R}_k) = 0 \quad (8)$$

gelöst werden.

Indem man neben den Elektronen auch noch die Kerne in die quantenmechanische Betrachtung einbezogen hat, taucht für den Fall verschwindender Gittertemperatur zusätzlich zur bekannten Elektromengleichung (7) eine weitere Gl. (8) als Nebenbedingung auf. Diese Nebenbedingung wählt unter allen Gitterkonfigurationen mit den zugehörigen Elektronenfunktionen jene aus, die eine minimale Energie aufweisen. Im folgenden wird es uns gerade darum gehen, diese Nebenbedingungen in die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung mit einzubeziehen.

§ 2. Realkristall-Strukturen

Um zur Vielfalt der Realkristallstrukturen zu gelangen, müssen wir die in § 1 durchgeführten Betrachtungen noch erweitern. Dort hatten wir die Gitterenergie nur vom Elektronenzustand n abhängen lassen. Diese Indizierung ist nicht ausreichend. Versetzen wir uns für einen Augenblick in das klassische Modell, in dem nur Teilchen mit unveränderlichen Ersatzpotentialen vorhanden sind, dann können wir den Index n weglassen, da er sich auf Elektronen bezieht. Die Gitterenergie dieses klassischen Gitters $U(\mathcal{R}_k)$ führt bei Variation zu einem Minimum, das dem idealen Kristallgitter entspricht. Dieses Minimum ist ein absolutes. Eine stabilere Konfiguration als das ideale Gitter gibt es nicht. Will man nun zu den tatsächlich beobachteten Realkristallen übergehen, so müssen, da diese in der Natur ebenfalls stabil sind, neben dem absoluten Minimum der Gitterenergie auch noch relative Minima vorhanden sein, welche energetisch zwar höher als beim idealen Gitter liegen, aber in unmittelbarer Nachbarschaft Zustände aufweisen, welche nur durch Energiezufuhr von außen erreicht werden können. Diese relativen Minima müssen sodann den Zuständen schwach gestörter Gitter, d. h. den Realkristall-Zuständen entsprechen. Im einfachsten Fall, den wir

in Zukunft ausschließlich behandeln wollen, nehmen wir im Kristall nur eine einzige Störstelle an, deren Erzeugung ohne plastische Deformation möglich sei, also etwa eine Lücke, ein Zwischengitteratom oder ein Fremdatom auf regulärem Gitterplatz usw.

Bezeichnen wir die einzelne Störung mit dem Index r , so wird in unmittelbarer Nachbarschaft dieser relativen Gleichgewichtslage, und in ihr selbst die Energie mit dem Index r indiziert $U_r(\mathcal{R}_k)$, was andeuten soll, daß man sie in der Umgebung des r -ten relativen Minimums zu nehmen hat. Läßt man nun auch noch eine Variation der Elektronenfunktion zu, welche sich sowohl im Grundzustand, als auch in einem angeregten Zustand im Sinne einer *self consistent field* auf diese Gitterkonfiguration einspielt, so lautet die Gesamtenergie nunmehr $U_{rn}(\mathcal{R}_k)$. Der Index n d. h. die Zustandsnummer der Elektronen, wird im allgemeinen keine eindeutige Zuordnung zwischen verschiedenen r -Zuständen gestatten. Dies ist jedoch für uns ohne Bedeutung, da wir bei der Wahl des Ausgangszustandes für eine Iteration bereits eine wohldefinierte Störkonfiguration vorgeben, welche sich nach kleinen Schwankungen auf den endgültigen Gleichgewichtszustand einspielt, so daß Übergänge zwischen den fremdartigen Elektronenzuständen wesentlich verschiedener Gitterkonfigurationen nicht vorkommen.

Die hier gewählte Beschränkung auf einzelne Störkonfigurationen hat sogleich eine Reduktion des Vielelektronenproblems (1) zur Folge. Nur jene Elektronen sind für uns interessant, welche in der unmittelbaren Nähe des Störzentrums lokalisiert werden können oder als Leitungselektronen und optisch reagierende Teilchen in Absorptions- und Emissionsprozessen usw. eine Rolle spielen. Die Mitwirkung der übrigen schwach gestörten Gitterelektronen wird wieder pauschal durch die klassischen Ersatzpotentiale beschrieben. Es ist selbstverständlich eine Angelegenheit mathematischen Aufwands und physikalischer Interpretation, wie groß die Zahl der explizit berücksichtigten Elektronen gewählt wird. Dies hängt jedoch vom speziellen Störstellenmodell ab und spielt für die folgenden allgemeinen Betrachtungen keinerlei Rolle.

§ 3. Das Variationsproblem

Nach den Erörterungen in § 2 nehmen wir für die weitere Ableitung an, daß in (1) bzw. (2) oder (7) nicht die gesamten Elektronen des Kristalls, sondern

nur diejenigen Leitungs- und Störstellenelektronen explizit aufgenommen werden, welche für das betreffende Störproblem bedeutsam sind. Die Wirkung der übrigen, meistens stärker gebundenen Elektronen muß dann durch die Wechselwirkungsfunktion $V(r_i, \mathfrak{R}_k)$ berücksichtigt werden, in der mit Hilfe der Ersatzpotentiale auch die Kräfte der stärker gebundenen Elektronen und Atomkerne kollektiv zum Ausdruck kommen. An diese Bedeutung von V müssen wir uns weiterhin erinnern.

Das mit dieser beschränkten Elektronenzahl zur Lösung vorliegende System (7) kann zunächst in die Form einer Variationsaufgabe gebracht werden. Dazu entwickeln wir die Wellenfunktion ψ_n an den Stellen \mathfrak{R}_k in eine Reihe der Art

$$\psi_n(r_i, \mathfrak{R}_k) = \sum_l \beta_l(\mathfrak{R}_k) \psi_l(r_i). \quad (9)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $\beta_l(\mathfrak{R}_k)$ schreiben wir, obwohl sie für jedes n verschieden ausfallen, der Einfachheit halber ohne den Index n . Die Reihe werde so angesetzt, daß sie für alle Werte der β_l normiert bleibt. Die $\psi_l(r_i)$ seien ein vorgegebenes, dem Problem angepaßtes Funktionensystem.

Wir fordern, daß die Gesamtenergie $U_{nr}(\mathfrak{R}_k)$ ein Minimum in bezug auf die Wahl von ψ_n werden solle. Diese Forderung ist mit der Lösung der SCHRÖDINGER-Gl. (7) äquivalent. Da in der SCHRÖDINGER-Gl. (7) die \mathfrak{R}_k zunächst willkürliche Parameter sind, so gilt: Für jedes willkürliche, aber fixierte Parametersystem der \mathfrak{R}_k muß die SCHRÖDINGER-Gleichung ein Minimum der Gesamtenergie $U_{rn}(\mathfrak{R}_k)$ ergeben.

Mit der Entwicklung (9) bleiben als einzige variierbare Größen noch die Funktionen $\beta_l(\mathfrak{R}_k)$ übrig. Halten wir die \mathfrak{R}_k fest, was wir willkürlich tun können, so bleibt nur noch der Funktionswert β_l an der willkürlich fixierten Stelle zur Variation übrig. Also muß als Minimalbedingung gelten (unter der Annahme, daß die Wellenfunktion (9) automatisch normiert ist)

$$\nabla_{\beta_l} U_r(\beta_l, \mathfrak{R}_k) = 0, \quad (10)$$

wenn in der üblichen Weise mit (9) der Erwartungswert $U_r(\beta_l, \mathfrak{R}_k)$ der Gesamtenergie gebildet wird.

Variieren wir anschließend die \mathfrak{R}_k , so muß für jedes Vektor- N -tupel die Gl. (10) erfüllt sein, weil die Minimalforderung an U_{rn} bei allen Parameterwerten gestellt wird.

Da aber die Gitterenergie nicht nur in bezug auf die Wahl der Elektronenfunktion der explizit beschriebenen Elektronen minimal sein soll, sondern auch ein Minimum in bezug auf die Lage der Atomkerne bzw. Ionen aufweisen soll, so erhalten wir mit der aus (9) folgenden Gesamtenergie $U_r(\beta_l, \mathfrak{R}_k)$ nach (8) als Minimalbedingung in bezug auf die \mathfrak{R}_k

$$[\nabla_{\mathfrak{R}_j} + \nabla_{\mathfrak{R}_j} \beta_l \cdot \nabla_{\beta_l}] U_r(\beta_l, \mathfrak{R}_k) = 0. \quad (11)$$

Wegen (10) führt das aber auf

$$\nabla_{\mathfrak{R}_j} U_r(\beta_l, \mathfrak{R}_k) = 0. \quad (12)$$

Aus der Form von (12) ergibt sich eine wichtige Konsequenz. Da die Ableitungen der unbekannten Funktionen $\beta_l(\mathfrak{R}_k)$ aus (11) herausfallen, bleibt zur Bestimmung dieser Funktionen, sowie zur Bestimmung der \mathfrak{R}_k ein rein algebraisches System von Gln. (10), (12) mit den Unbekannten \mathfrak{R}_k und β_l übrig. Daß die β_l ihrerseits wiederum Funktionen von den \mathfrak{R}_k sind, hat hier gar keinen Einfluß, da ihre Funktionswerte nur an einer Stelle, nämlich am Minimum (12) der Gitterenergie gesucht werden. Also haben wir das komplizierte Variationsproblem des gekoppelten self consistent field zwischen den ψ_n und den \mathfrak{R}_k durch ein einfaches algebraisches Gleichungssystem ersetzt. Jedoch müssen noch weitere Umformungen vorgenommen werden, um diese Darstellung für die praktische Rechnung brauchbar zu machen. Wir bemerken schließlich noch, daß die Darstellung der Funktion ψ_n durch eine Reihe (9) nicht verbindlich ist. Die Vergleichsfunktionen können auch anders gewählt werden (siehe z. B. § 11!).

§ 4. Erzeugung von Störstellen

Mit dem System der Gln. (10), (12) haben wir eine rein algebraische Formulierung des Problems der Elektron-Gitter-Kopplung erreicht. Abgesehen von der Auswertung sind aber noch grundsätzliche Erörterungen notwendig, die wir jetzt beginnen wollen. Wie schon erwähnt soll die klassische Gitterstatik den Ausgangspunkt der umfassenderen Berechnung mit variablen Elektronenzuständen bilden. Da die klassische Gitterstatik von einem ungestörten Gitterzustand ausgeht, bei dem sämtliche Gitteratome unzerlegt durch Ersatzpotentiale beschrieben werden, und da die zugehörigen Rechnungen nur für diesen Ausgangszustand möglich sind, so muß in den Gln. (10), (12) zuerst die mathematische Form des idealen Gitters geschaffen werden, wenn wir die klassische Gitterstatik verwenden wollen.

Dazu erinnern wir an die Methode der Erzeugung von Störstellen. Wir gehen von einem ungestörten, elektrisch neutralen Kristall aus. Bei ihm mögen sämtliche Gitterteilchen durch Ersatzpotentiale beschrieben werden, und seine potentielle Energie sei dabei durch $P(\mathfrak{R}_1 \dots \mathfrak{R}_N)$ gegeben. Da keine Elektronen explizit eingeführt werden, wird

$$V(r_i, \mathfrak{R}_k) \equiv P(\mathfrak{R}_1 \dots \mathfrak{R}_N). \quad (13)$$

Nun vollziehen wir den Übergang zu *gestörten* Kristallgittern. Diese erzeugt man durch Herausnehmen und Neueinsetzen von Gitterbausteinen. Zum Beispiel wird eine Lücke durch die Entfernung eines Ions, ein Zwischengitteratom durch die Neueinführung eines Ions bzw. Atoms definiert. Auch Elektronen kann man auf solche Weise in neuartigen Quantenzuständen einführen, indem man das durch das Herausnehmen und Neueinsetzen veränderte elektrische Potential des Gitters auf sie wirken läßt. Da wir die einzelnen Störkonfigurationen mit dem Index r gekennzeichnet hatten, so werde die potentielle Energie, welche bei der Erzeugung der Störkonfiguration r insgesamt zum idealen Zustand hinzugefügt wird $Q_r(r_i, \mathfrak{R}_k)$ genannt. In ihr ist Erzeugung und Vernichtung von Gitterbausteinen gleichermaßen eingeschlossen. Ebenso die Wechselwirkung mit den jetzt explizit eingeführten Elektronen. Die gesamte potentielle Energie in der Elektronengleichung lautet dann

$$V_r(r_i, \mathfrak{R}_k) \equiv P(\mathfrak{R}_1 \dots \mathfrak{R}_N) + Q_r(r_i, \mathfrak{R}_k). \quad (14)$$

Bildet man, indem man (14) in (7) einsetzt, die Gesamtenergie $U_r(\beta_l, \mathfrak{R}_k)$, so läßt sich diese Gesamtenergie wegen der Normierung von (9) ebenfalls zerlegen in

$$U_r(\beta_l, \mathfrak{R}_k) = P(\mathfrak{R}_1 \dots \mathfrak{R}_N) + W_r(\beta_l, \mathfrak{R}_k). \quad (15)$$

Die Gesamtenergie des Gitters ist jetzt wegen der Störung und der explizit eingeführten Elektronen nicht mehr gleich (13).

Führen wir die Variation nach (10) aus, so entsteht mit (15)

$$\nabla_{\beta_l} W_r(\beta_l, \mathfrak{R}_k) = 0, \quad (16)$$

und die Variation nach (12) liefert

$$p_j(\mathfrak{R}_k) = -\nabla_{\mathfrak{R}_j} W_r(\beta_l, \mathfrak{R}_k). \quad (17)$$

Mit Gl. (17) ist aber die klassische Gitterstatik erreicht. Auf die Gitterreaktion des idealen Gitters $p_j(\mathfrak{R}_k)$ [die Ableitung von $P(\mathfrak{R}_k)$ nach den Ionenfreiheitsgraden j] wirken die Glieder der rechten

Seite von (17) als Störkräfte. Diese Störkräfte hängen von der Wahl der Störkonfiguration und den expliziten Elektronen ab. Gl. (17) kann nun mit den Methoden der Gitterstatik behandelt, und mit Hilfe einer Iteration das kombinierte System (16), (17) gelöst werden. Die Iteration beginnt mit der willkürlichen Wahl von $\beta_l^{(0)}$, die mit den gitterstatistischen Gln. (17) Ionenruhelagen $\mathfrak{R}_k^{(0)}$ ergeben. Daraus folgen, indem man die $\mathfrak{R}_k^{(0)}$ in (16) einsetzt, gewisse $\beta_l^{(1)}$ usw.

Wir gehen nicht genauer darauf ein, weil wir alles am Spezialfall der Ionenkristalle gründlicher studieren wollen.

§ 5. Ionenkristalle vom NaCl-Typ

Das im vorangehenden Teil aufgestellte und mit Gleichungen beschriebene Problem hängt weitgehend von der Möglichkeit ab, schwach gestörte Kristallbereiche durch klassische Ersatzpotentiale darzustellen. Teilt man die Kristalle nach ihrem Bindungstyp ein, so können in Abhängigkeit davon Ersatzpotentiale angegeben werden. Wir beschränken uns hier auf den weitaus einfachsten Fall: die Ionenkristalle vom NaCl-Typ. Bei ihnen wirken die den Kristall konstituierenden Teilchen näherungsweise mit Zentralkräften aufeinander, und das Ersatzpotential eines solchen Gitterteilchens im Kristallgrundzustand lautet:

$$e_k/r + b/r^n. \quad (18)$$

Das Potential (18) gilt nur für den idealen streng symmetrischen Zustand und muß bei Verzerrungen des Kristalls ergänzt werden. Der erste Anteil gibt die elektrostatischen Fernkräfte der Gitterionen, der zweite die Nahkräfte, welche auf der Wechselwirkung geschlossener Elektronenhüllen von benachbarten Ionen beruhen.

Wie man sieht, treten die elektrischen Kräfte nicht erst über Austauschintegrale wie bei homöopolarer Bindung, sondern unmittelbar klassisch als Bindungskräfte auf, und dementsprechend ist eine starke Wechselwirkung geladener Teilchen im Kristall mit dessen Grundbausteinen vorhanden. Denkt man sich ein geladenes Teilchen ohne Ausdehnung in den Kristall eingebracht, so beträgt seine Wechselwirkungsenergie mit den Gitterbausteinen, die dann rein elektrischer Natur ist

$$\sum_k \frac{e e_k}{|r - \mathfrak{R}_k|}, \quad (19)$$

wenn e die Ladung des eingebrachten Teilchens, r seinen Ortsvektor sowie e_k die Ionenladungen und \mathfrak{R}_k die Ionenortsvektoren bedeuten. Diese Formel ist die elektrische Wirkung in einem beliebigen Punkt des Kristalls, die dessen Gitter auf eine gedachte Ladung ausübt. Wir benötigen sie für die Wechselwirkung von Elektronen mit dem Gitter.

§ 6. Elektronenpolarisation

Die Ersatzpotentiale (18) beschreiben die Reaktion eines Ionengitters noch nicht vollständig. Zusätzlich zu ihnen muß man noch einen kollektiven Effekt berücksichtigen, an dem alle Gitterelektronen teilnehmen: Die Elektronenpolarisation. Die innere Zusammensetzung der durch Ersatzpotentiale (18) charakterisierten Gitterteilchen macht sich dabei geltend. Verbleibt man nämlich zunächst bei den Ersatzpotentialen (18), so bedeutet dies, daß die Wechselwirkungsenergie eines Gitterteilchens mit seiner Umgebung, von eben dieser Umgebung unabhängig ist, gleichgültig ob das Gitterteilchen mit nur einem Nachbarn, oder vielen Nachbarn in Wechselwirkung steht. Da aber auch die Energie der Elektronenhülle des einzelnen Gitterions eingeht, sieht man sofort, daß die erwähnte Annahme nicht aufrecht erhalten werden kann. Das Potential (18) ist nur für den idealen Kristallzustand gültig, in dem die volle kubische Symmetrie herrscht. Treten Störungen dieser idealen Ordnung auf, so muß das Potential (18) noch ergänzt werden. Dazu unternehmen wir folgendes Gedankenexperiment: Wir denken uns ein elektrisches Feld rasch eingeschaltet. Die Gitterionen werden dann nicht sofort als Ganze reagieren und bei starrem, innerem Aufbau eine durch ihren Schwerpunkt definierte Bewegung beginnen, sondern es wird sich zuerst die Elektronenhülle polarisieren, und danach werden die Kerne in der Bewegung folgen. Es ergibt sich also eine Verzerrung der Elektronenhüllen der Ionen, welche in ihrer Richtungsabhängigkeit vom Feld nicht im Potential (18) enthalten sein kann. Identifiziert man nun das äußere Feld mit dem im Kristall durch Elektronen und Ionenbewegung entstehenden Störfeldern, so folgt daraus unmittelbar: Die Ersatzpotentiale (18) sind durch Zusatzpotentiale zu ergänzen, welche der Elektronenpolarisation in ihrer Einwirkung auf die Bewegung der Ionen und der explizit beschriebenen Elektronen Rechnung trägt.

Die Berechnung dieses Zusatzpotentials geschieht

zunächst auf quantenmechanischem Weg, woraus anschließend durch geeignete Vereinfachung ein klassisches Potential abgeleitet werden kann. Dieses muß in die allgemeinen Gittergleichungen eingesetzt werden, und die Reaktionen des Kristalls verlaufen dann unter Mitwirkung dieses Zusatzpotentials. Beginnt man mit der Analyse der Elektronenpolarisation, so gilt als erstes: Elektronenpolarisation in dem von uns betrachteten Sinn tritt nur durch Zusatzfelder im Kristall auf, die als Differenz der Felder gestörter Kristalle gegenüber dem ungestörten Kristallfeld definiert sind.

Diese Behauptung ist klar. Da sämtliche Wechselwirkungen — also auch die Hüllenwechselwirkungen mit elektrischen Feldern, die von der Umgebung erzeugt werden — für den idealen Zustand in (18) enthalten sind, sind es nur die Störfelder, welche eine Elektronenpolarisation verursachen. Bei ihnen unterscheidet man zwei Fälle:

1. Direkte Störfelder, das sind solche, die von eingeführten Störladungen, oder einer Umordnung der elektrisch geladenen Gitterbausteine herrühren.
2. Indirekte Störfelder, welche sich als Reaktion auf die Einführung von elektrisch neutralen Störkräften ins Gitter zufolge einer elastischen Verschiebung der geladenen Gitterionen einstellen.

Diesen Sachverhalt formulieren wir im folgenden mathematisch. Dabei gehen wir in mehreren Abschnitten vor.

§ 7. Dipolwechselwirkungen

Im vorangehenden Paragraphen hatten wir erläutert, daß die Elektronenpolarisation nur durch elektrische Störfelder zustande kommt, welche als Differenz eines elektrischen Gesamtfeldes im gestörten Kristall und dem elektrischen Feld des idealen Kristalls definiert sind. Diese Störfelder wurden in § 6 in zwei Kategorien eingeteilt: Jene, die von Überschußladungen herrühren, und andere, die durch die Verrückungen der Gitterbausteine verursacht werden. Wir betrachten zunächst nur die Wirkung der Verrückung von Gitterbausteinen.

Dazu nehmen wir einen Kristall an, der keinerlei Störstellen und explizit beschriebene Elektronen beinhalte.

Wird in ihm ein Gitterpunkt verschoben, so kann man die Subtraktion des idealen elektrischen Gitterfeldes vom gestörten Feld folgendermaßen darstel-

len: Wir greifen aus dem elektrischen Gesamtpotential die Wirkung eines bestimmten Gitterbausteins j heraus. Seine elektrische Potentialfunktion ist dann

$$e_j/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j| \quad \text{mit} \quad (20)$$

$$\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_j^0 + \vec{\xi}_j, \quad (21)$$

wobei \mathbf{R}_j^0 die Ruhelage im idealen Gitter und $\vec{\xi}_j$ die Verschiebung aus ihr sei. Zieht man davon das elektrische Potential der ungestörten Lage des Gitterbausteins ab, so bleibt in erster Näherung das Potential eines Dipols

$$\mathcal{M}_j \cdot \mathbf{e}/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^0|^2 \quad (22)$$

mit dem Moment $\mathcal{M}_j = e_j \vec{\xi}_j$ übrig. \mathbf{e} ist der Einheitsvektor in Richtung der Verbindungsgeraden zwischen \mathbf{R}_j und dem Aufpunkt. Wir erhalten also bei der Verschiebung eines Gitterbausteins mit der Nummer j als Zusatzfeld zum ungestörten Kristallfeld des herausgegriffenen Gitterbausteins ein Dipolfeld. Dieses Dipolfeld erzeugt entsprechend seiner Definition als Zusatzfeld eine Elektronenpolarisation, die im einfachsten Fall ebenfalls durch Dipole an den Gitterionen beschrieben werden können. Ihre Momente m_h sind dem Überschußfeld des Kristalls an den zugehörigen Stellen \mathbf{R}_h proportional

$$m_h = \alpha \mathcal{E}_h; \quad (23)$$

α ist die sogenannte Polarisierbarkeit und hängt von dem inneren Aufbau des Ions ab. Wir sehen hier von der Einführung mehrerer α ab, um die Untersuchung nicht durch Indizes zu komplizieren. Der Index am elektrischen Feld deutet an, daß das Feld an der Stelle \mathbf{R}_h gemeint ist.

Das in (23) auftretende Überschußfeld \mathcal{E}_h ist nun aber nicht nur vom Dipol (22) bedingt, sondern auch von all jenen Elektronendipolen, die als Reaktion auf (22) entstanden sind. Verschiebt man nicht nur das Ion j aus seiner Lage, sondern läßt Verschiebungen aller Ionen aus ihren Ruhelagen zu, so gilt allgemein

$$\mathcal{E}_h = \sum_l \frac{1}{r_{hl}^3} [3 \mathbf{e}_{hl}(\mathcal{M}_l + m_l) \cdot \mathbf{e}_{hl} - (\mathcal{M}_l + m_l)], \quad (24)$$

wobei \mathbf{e}_{hl} ein Einheitsvektor in Richtung der Verbindungsgeraden vom Aufpunkt zum Dipol l ist, sowie r_{hl} der Abstand des Aufpunkts vom Dipol. Das Überschußfeld am Punkte \mathbf{R}_h^0 bzw. \mathbf{R}_h [hier setzen wir $\mathcal{E}(\mathbf{R}_h^0) \approx \mathcal{E}(\mathbf{R}_h)$] ist demnach zusammengesetzt aus den Überschußfeldern der Iondipole, sowie den dadurch gleichzeitig entstandenen Überschußfeldern von Elektronendipolen an ande-

ren Ionen. Also erhält man das elektronische Dipolmoment

$$m_h = \alpha \sum_{l \neq h} \frac{1}{r_{hl}^3} [3 \mathbf{e}_{hl}(\mathcal{M}_l + m_l) \cdot \mathbf{e}_{hl} - (\mathcal{M}_l + m_l)]. \quad (25)$$

Um nun die zusätzliche Wechselwirkung der Elektronenpolarisation in die Energiebilanz mit einzubeziehen, bemerken wir, daß die reine Ion-Ion-Wechselwirkung bereits in den Ersatzpotentialen (18) enthalten ist. Es bleibt also nur noch die Ion-Elektronendipol-Wechselwirkung (die sich auf eine Ionendipol-Elektronendipol-Wechselwirkung reduziert), die Elektronendipol-Elektronendipol-Wechselwirkung sowie die innere Energie der Elektronendipole. Bezeichnen wir die Energie zwischen zwei Dipolen mit den Momenten q_h und q_l mit $E(q_h, q_l)$ und die innere Energie der Dipole mit $E(q_l)$, so wird der Gesamtenergiezuwachs

$$U_P = \sum_{h,l} [E(m_h, \mathcal{M}_l) + E(m_h, m_l)] + \sum_l E(m_l). \quad (26)$$

Damit geht die potentielle Energie des Gitters über in

$$U = P(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) + U_P. \quad (27)$$

Hierbei wurde, wie anfänglich festgesetzt, nur das kristalleigene Zusatzfeld unter Ausschluß von Überschußladungen berücksichtigt, und eine ideale Gitterstruktur vorausgesetzt, welche durch die potentielle Energie $P(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N)$ beschrieben wird.

§ 8. Überschußladungen

Wir behandeln nun den im vorigen Paragraphen ausgeschlossenen Fall von Überschußladungen, d. h. von jenen Ladungen, die durch die Störung der idealen Struktur des Kristalls erzeugt werden. Die mit ihnen verknüpften Störfelder rühren also nicht von einer Verschiebung der Gitterbausteine her und müssen daher neben dem Verschiebungsstörfeld (24) zusätzlich in das elektronische Dipolmoment eingeführt werden. Bezeichnen wir diese Felder mit \mathcal{E}^v , wenn die Indizes v und r zur Unterscheidung des Verschiebungsstörfeldes und des Gitterstörfeldes eingeführt werden, so gilt

$$m_h = \alpha (\mathcal{E}_h^v + \mathcal{E}_h^r). \quad (28)$$

Unsere Aufgabe besteht nun darin, eine nähere Aussage über \mathcal{E}_h^r auf Grund der Modellvorstellung einer Störung zu machen. Dazu wenden wir uns

noch einmal der Erzeugung von Störstellen zu. Diesmal betrachten wir jedoch von allen Potentialen, welche durch Teilchenerzeugung und Vernichtung vom Gitterpotential abgezogen bzw. dazuaddiert werden, nur den elektrischen Anteil. Dieser Anteil zerfällt seinerseits in zwei Teile: Die elektrostatischen Wirkungen der Ionen mit Ersatzpotentialen und die Wirkung der explizit beschriebenen Elektronen. Den ersten nennen wir

$$q_r(r, \mathfrak{R}_k). \quad (29)$$

Er stellt den Ionenanteil des elektrischen Zusatzpotentials der Störkonfiguration dar. Da nicht die Wechselwirkung mit andern Gitterbausteinen, sondern das allgemeine elektrische Zusatzpotential der Störkonfiguration in einem beliebigen Punkt des Kristalls gesucht wird, haben wir den Vektor r eingesetzt. Von den explizit quantenmechanisch beschriebenen Elektronen erhält man an einem beliebigen Punkt

$$q_l(r) = -e \sum_i \int \psi_n^* \psi_n \frac{1}{|r-r_i|} d\tau, \quad (30)$$

wobei der Vektor r_i den Aufpunkt des i -ten Elektrons angibt, die Integration $d\tau$ aber über den gesamten Konfigurationsraum der Elektronen läuft⁶.

Das zu diesen Potentialen gehörige Feld lautet dann

$$\mathfrak{E}^r(r) = \nabla_r [q_r(r, \mathfrak{R}_k) + q_l(r)]. \quad (31)$$

Es ist jenes Störfeld, welches direkt mit der Störung der idealen Struktur zusammenhängt.

§ 9. Iteration der gekoppelten Gleichungssysteme

Mit der Einbeziehung der Elektronenpolarisation sind für uns alle wesentlichen energetischen Beiträge zur Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitter, sowie aller gleichartigen Teilchen untereinander, zusammengestellt, und wir können uns der eigentlichen Berechnung der gekoppelten Elektron – Gitter-Zustände zuwenden.

Dieselben Betrachtungen, die wir in § 4 durchgeführt hatten, übertragen wir jetzt auf den Fall eines Gitters mit Elektronenpolarisation. Die Einführung einer Störstelle bringt zur ungestörten Kristallenergie $P(\mathfrak{R}_k)$ das Zusatzglied $Q_r(r_i, \mathfrak{R}_k)$. Zu-

sätzlich treten die expliziten Elektronen aber mit der Elektronenpolarisation in Wechselwirkung. Das ergibt den Term

$$\sum_{i,k} \frac{e_i m_k \cdot e_{ik}}{|r_i - \mathfrak{R}_k|^2} \quad (32)$$

in der SCHRÖDINGER-Gleichung. Wir denken uns diese von den Störeelektronen herrührende Wechselwirkungsenergie in U_P aufgenommen, und verstehen unter U_P sogleich die gesamte Wechselwirkungs- und innere Energie der Elektronendipole im gestörten Gitter. Dann lautet der Elektronenoperator

$$H \equiv V(\mathfrak{R}_k) + Q_r(r_i \mathfrak{R}_k) + H_e + U_P. \quad (33)$$

Es ist, wie schon erwähnt nach (14)

$$V(\mathfrak{R}_k) \equiv P(\mathfrak{R}_k). \quad (34)$$

Von der Formel (33) gelangt man durch Multiplikation mit der Dichte der Vergleichsfunktion und nachfolgender Integration zum Energieerwartungswert U_r . Das so entstehende U_r ist die charakteristische Größe für unser Problem. Diese Gesamtenergie muß im angestrebten Zustand ein Minimum besitzen. Als frei variabel erscheinen zunächst die β_l , \mathfrak{R}_k , \mathfrak{M}_i und m_h . Tatsächlich bestehen aber, wie die §§ 8, 9 zeigen, *Nebenbedingungen*, welche bewirken, daß die \mathfrak{M}_i und m_h eindeutig durch die Art der Störkonfiguration, d. h. β_l und die \mathfrak{R}_k festgelegt sind. Zur Variation verbleiben also nur, wie im polarisationslosen Fall die β_l und die \mathfrak{R}_k . Jedoch ist die Ausführung der Variation und die Berechnung der \mathfrak{R}_k und β_l durch die zusätzlichen Variablen und deren Nebenbedingungen erschwert. Das Problem kann beim Stande unserer Kenntnisse nur mit einer etwas umfangreichen Iterationsrechnung bewältigt werden. Ihre Darstellung ist nicht Sinn der vorliegenden Arbeit. Daher beschränken wir uns auf eine näherungsweise gültige phänomenologische Umformung, welche die Nebenbedingungen zu eliminieren gestattet⁷.

Um diese Elimination auszuführen, beachten wir, daß sich nach (28) m_h schreiben läßt als

$$m_h = m_h^v + m_h^r, \quad (35)$$

d. h. die Summe der Dipolmomente, welche vom Störfeld der Ionenverschiebung und vom Störfeld der Überschußladungen herrühren.

⁶ Hier wird nur das gemittelte Potential bzw. Feld verwendet. Bei genauerer Betrachtung muß eine direkte Korrelation zwischen Feld und Elektronenort benutzt werden. Wir ver-

weisen auf eine in Kürze erscheinende Arbeit von R. FUCHS in Phys. Rev.

⁷ Eine atomistische Rechnung wird von R. FUCHS durchgeführt werden.

Setzt man dies in die Polarisationsenergie U_P ein, so zerfällt U_P in drei Anteile

$$U_P = U_P^v + U_P^{vr} + U_P^r. \quad (36)$$

U_P^v ist die Wechselwirkungsenergie und innere Energie der Dipole bei reiner Ionenverschiebung ohne äußere Störfelder, d. h. ohne Felder von Überschußladungen. U_P^r ist die Wechselwirkungsenergie und innere Energie der Elektronendipole bei starrem Gitter, nur von den Feldern der Gitterstörungen r bedingt. U_P^{vr} schließlich stellt eine Wechselwirkungsenergie zwischen diesen beiden verschiedenartigen Polarisationen dar. Damit geht der HAMILTON-Operator über in

$$H \equiv P(\mathfrak{R}_k) + Q_r(r_i, \mathfrak{R}_k) + H_e + U_P^v + U_P^{vr} + U_P^r. \quad (37)$$

Das Glied $H_1 \equiv U_P^{vr} \quad (38)$

führen wir als Störglied in die HAMILTON-Funktion ein. Dann bleibt der HAMILTON-Operator $H_0 = (H - H_1)$ zurück.

In ihm zerlegen wir weiter den Polarisationsanteil U_P^v , der allein von der Störkonfiguration stammt, in einen Anteil $U_P^{r'}$ der Wechselwirkungsenergie, und einen Anteil $U_P^{r''}$ der inneren Energie, so daß

$$U_P^v = U_P^{r'} + U_P^{r''} \quad (39)$$

wird.

Wir betrachten nun zunächst die Wirkung von U_P^r . Entsprechend der Zerlegung (35) wird das elektronische Dipolmoment m_k^r nur vom Feld der durch die Störkonfiguration eingeführten Überschußladungen erzeugt. Eine solche Überschußladung ruft phänomenologisch eine Polarisation hervor, welche das Überschußfeld bzw. das Potential auf den $1/\varepsilon$ -ten Teil herabsetzt. Zerlegt man dabei die Polarisation in einen Ionenanteil (der durch die Gittergleichungen erfaßt wird) und einen Elektronenanteil, so bleibt für den elektronischen Polarisationsanteil eine Abschirmung von $1/\varepsilon_\infty$ zurück. ($\varepsilon_\infty \equiv n^2$ für so hohe Frequenzen, daß die schweren Ionen in Ruhe bleiben, n der optische Brechungsindex.)

Indem wir Q_r in einen elektrischen Anteil Q_r^e und einen mechanischen Q_r^m zerlegen, hat also die Einführung elektronischer Dipole näherungsweise die Abschirmungswirkung

$$Q_r^e + U_P^{r'} = \frac{1}{n^2} Q_r^e \quad (40)$$

zur Folge, und es verbleibt ein HAMILTON-Operator

$$H_0 \equiv P(\mathfrak{R}_k) + Q_r^m(\mathfrak{R}_k) + \frac{1}{n^2} Q_r^e(r_i, \mathfrak{R}_k) + H_e + U_P^v + U_P^{r''}. \quad (41)$$

Da die Störeelektronen nur mit dem elektrischen Feld des Gitters in Wechselwirkung stehen, kommt im mechanischen Teil Q_r^m die Elektronenkoordinate nicht vor.

Die Polarisationsenergie $U_P^{r''}$ kann ebenfalls phänomenologisch durch das Überschußfeld ausgedrückt werden; s. h. Gl. (53). Geht man zur Gesamtenergie in nullter Näherung $U_0^r(\beta_l, \mathfrak{R}_k)$ über, so muß dies zu einem Minimum werden.

Differentiation nach β_l liefert die Bedingung

$$\nabla_{\beta_l} \left[\frac{1}{n^2} Q_r^e(\beta_l, \mathfrak{R}_k) + H_e(\beta_l) + U_P^{r''}(\beta_l) \right] = 0 \quad (42)$$

und Differentiation nach \mathfrak{R}_k liefert, wenn man näherungsweise $U_P^{r''}$ als eine Funktion der β_l allein ansieht,

$$p_j(\mathfrak{R}_k) = -\nabla_{\mathfrak{R}_j} \left[Q_r^m(\mathfrak{R}_k) + \frac{1}{n^2} Q_r^e(\beta_l, \mathfrak{R}_k) + U_P^v \right]. \quad (43)$$

Auch an dieser Gleichung läßt sich eine vereinfachende phänomenologische Betrachtung vornehmen. Man kann nämlich zeigen, daß U_P^v zu einer Abschirmung der Kräfte führt, die durch eine einzige Konstante $\alpha^{(0)}$ ausgedrückt werden kann⁸. Damit geht Gl. (43) über in

$$p_j(\mathfrak{R}_k) = -\alpha^{(0)} \nabla_{\mathfrak{R}_j} \left[Q_r^m(\mathfrak{R}_k) + \frac{1}{n^2} Q_r^e(\beta_l, \mathfrak{R}_k) \right]. \quad (44)$$

Mit den Gln. (42) und (44) haben wir jene Gestalt des Problems erreicht, von der wir mit der numerischen Rechnung beginnen können. Wir nehmen eine Iteration vor. Wir setzen in Gl. (44) $\beta_l = \beta_l^{(0)}$ und berechnen daraus die $\mathfrak{R}_k^{(0)}$. Dies gelingt mit den Hilfsmitteln der Gitterstatik, da diese Gleichungen genau die Gittergleichungen von Störkonfigurationen in klassischer Beschreibung sind. Dann setzen wir $\mathfrak{R}_k^{(0)}$ in die Gln. (42) ein, und berechnen ein $\beta_l^{(1)}$. Der Prozeß wird in der üblichen Weise fortgesetzt, bis Konvergenz vorliegt.

Es bleiben noch die Störglieder aus H_1 zurück. In dieser Arbeit verzichten wir auf ihre explizite Einführung.

⁸ H. GROSS u. F. WAHL, Z. Naturforschg. 14 a, im Druck.

§ 10. „Negative“ Gitterlücke

Die allgemeinen Betrachtungen der vorangehenden Paragraphen wenden wir nun auf den Fall einer Gitterlücke an, bei der ein negatives Ion des regulären Gitters entfernt wurde. Dies ist deshalb interessant, weil man damit auf das F-Zentrum geführt wird.

Nach (14) gehen wir von einer Beschreibung des Gitters aus, bei der die gesamte Gitterenergie durch Ersatzpotentiale ausgedrückt wird. Nunmehr nehmen wir die Operation zur Erzeugung unserer Gitterlücke vor. Das aus dem Gitter zu entfernende negative Ion befindet sich im Koordinatenursprung. Daher lautet seine Wechselwirkungsenergie mit dem Gitter

$$\sum_{k \neq 0} \left(-\frac{e e_k}{R_k} - \frac{e b}{R_k^n} \right). \quad (45)$$

(45) ergibt das Potential, das von der Gesamtenergie abgezogen werden muß, wenn man die Lücke bildet.

Damit der Kristall aber elektrisch neutral bleibt, ist es weiter notwendig, an Stelle des negativen Ions ein gleichgeladenes Ersatzteilchen einzuführen. Das ist ein Elektron. Q_r muß damit die Gestalt

$$Q_r = \sum_{k \neq 0} \left(\frac{e e_k}{R_k} + \frac{e b}{R_k^n} \right) - \sum_{k \neq 0} \frac{e e_k}{|r - \mathfrak{R}_k|} \quad (46)$$

annehmen. Der elektrische Anteil von Q_r gemäß der Zerlegung in § 9 ist gleich

$$Q_r^e = \sum_{k \neq 0} \left(\frac{e e_k}{R_k} - \frac{e e_k}{|r - \mathfrak{R}_k|} \right) \quad (47)$$

und der mechanische Anteil

$$Q_r^m = \sum_{k \neq 0} \frac{e b}{R_k^n}. \quad (48)$$

Nach diesen Vorbereitungen können wir zur Bildung der Gesamtenergie mit einer Vergleichsfunktion, sowie zur Variation übergehen.

§ 11. Die Vergleichsfunktion

Will man die allgemeinen Gittergleichungen auswerten, so muß man sich für eine explizite Funktion mit den Parametern β_l entscheiden, welche als Variable in Abhängigkeit von β_l die zur Konkurrenz zugelassenen Vergleichsfunktionen angibt. Für den F-Zentren-Grundzustand, den wir hier berechnen wollen, muß diese Funktion jedenfalls einer eindimensionalen Darstellung der Punktgruppe (Drehung und Spiegelung) des Kristalls um die Lücke angehören. Es lassen sich natürlich beliebige, die Vollständigkeit annähernde Vergleichsfunktionen angeben.

Hier beschränken wir uns jedoch auf die wohlbekannte F-Zentren-s-Funktion, welche von vielen Autoren benutzt wird. Sie hat einen einzigen Parameter β und lautet

$$\psi = \pi^{-1/2} \beta^{3/2} e^{-\beta r}. \quad (49)$$

(49) ist normiert für alle Werte β und bietet ein Beispiel, bei dem die Variablen β_l nicht als Koeffizienten

einer Reihenentwicklung, sondern in einer allgemeineren Form in der Vergleichsfunktion enthalten sind. Die Anwendung einer solchen Funktion verrät nichts darüber, daß sich unser Störstellenelektron in einem Kristallgitter befindet. Bei einem genaueren Ansatz müßte der Gitterstruktur durch weitere Funktionen mit veränderlichen Parametern Rechnung getragen werden. Um das Beispiel einfach zu halten, verzichten wir aber darauf. Die Gitterstruktur macht sich dann nur in der HAMILTON-Funktion bemerkbar. Bildet man mit ψ^2 das Element (47) der Gesamtenergie, so entsteht

$$Q_r^e(\beta, \mathfrak{R}_k) = \sum_{k \neq 0} -\frac{e e_k}{R_k} (1 + \beta R_k) e^{-2\beta R_k}. \quad (50)$$

Damit kann man auch die Polarisationsenergie U_P'' berechnen. Betrachtet man nämlich (50) als die elektrische Überschußwechselwirkungsenergie der Wellenfunktion (49) mit allen Gitterionen, so ist das zugehörige elektrische Überschußfeld am Ort eines regulären Ions die Kraft, die dieses Ion bei einer Bewegung erfährt. Diese Kraft gewinnt man bekanntlich durch Differentiation nach \mathfrak{R}_k , wenn das Feld am k -ten Ion gesucht wird. Also erhalten wir

$$\mathfrak{E}^r(\mathfrak{R}_k) = \nabla_{\mathfrak{R}_k} \left[-\frac{e}{R_k} (1 + \beta R_k) e^{-2\beta R_k} \right]. \quad (51)$$

Die von \mathfrak{R}_k unabhängigen Anteile denken wir uns in (51) bereits wegdifferentiiert. Allgemein kann man daher das Störfeld als

$$\mathfrak{E}^r(r) = \nabla_r \left[-\frac{e}{r} (1 + \beta r) e^{-2\beta r} \right] \quad (52)$$

anschreiben, und erhält daraus die Polarisationsenergiedichte des Mediums zu

$$U_P''(r) = \frac{n^2 - 1}{8 \pi n^2} \mathfrak{E}^{r^2}(r). \quad (53)$$

Bei der Bildung der gesamten Polarisationsenergie gehen wir aber nicht zum Integral über, sondern summieren über die Werte \mathfrak{R}_k , was der diskreten Natur unseres Kristalls entspricht. Im nächsten Paragraphen schreiben wir die Gleichungen für unser Problem an.

§ 12. F-Zentren-Gleichungen

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse in § 11 lautet mit der Wellenfunktion (49) die Gesamtenergie nunmehr

$$\begin{aligned} U(\beta, \mathfrak{R}_k) = & P(\mathfrak{R}_k) - \sum_{k \neq 0} \frac{e b}{R_k^n} \\ & + \frac{1}{n^2} \sum_{k \neq 0} \frac{e e_k}{R_k} (1 + \beta R_k) e^{-2\beta R_k} \\ & + \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \beta^2 + \sum_{k \neq 0} U_P''(\beta_l, \mathfrak{R}_k) d\tau + U_P^v. \end{aligned} \quad (54)$$

Die explizite Darstellung von U_P^v haben wir nicht notwendig, da es bei den Kraftgleichungen indirekt verwendet wird. Der Faktor $d\tau$, das Volumen, das einem Ion im Kristall zukommt, muß in die diskrete Summe

eingesetzt werden, um die Äquivalenz der diskreten Rechnung zum Kontinuum herzustellen.

Wie nach dem allgemeinen Schema vorgeschrieben, haben wir die elektrische Überschußwechselwirkungsenergie gegenüber dem idealen Gitter mit $1/n^2$ abgeschirmt. Wir machen uns dies aber noch einmal explizit an diesem Beispiel klar. Hier wird ein negatives Ion herausgenommen, und ein Elektron an seiner Stelle eingesetzt. Das Elektron ist also keine Überschußladung. Denkt man es sich ganz an der Stelle des herausgenommenen Ions konzentriert, so wird überhaupt keine Polarisation der Elektronenhüllen eintreten, da der Kristall dieselbe elektrische Struktur hat wie vor der Substitution. Tatsächlich weist das Elektron aber eine ausgedehnte Wellenfunktion auf, und die nächsten Nachbarn sind nicht ganz im gleichen Feld wie vorher beim negativen Ion. Dies ist in unserer Terminologie die Feststellung: Alle Felder, welche zusätzlich zum elektrischen Feld des idealen Kristalls auftreten, sind als Störfelder zu betrachten. Hier also ist jenes Feld das Störfeld, welches mit der endlichen Ausdehnung der Elektronenwellenfunktion verknüpft ist. Genau dieses Feld wird um den Faktor $1/n^2$ geschwächt.

Nun handelt es sich bei diesen Betrachtungen aber um reine Elektronenpolarisation, da die Bewegung der Ionen mit den Größen \mathcal{R}_k explizit beschrieben wird. Es könnte daher der Verdacht aufkommen, daß bei einer reinen Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung die Abschirmungszahl $1/n^2$ auch nicht näherungsweise zu rechtfertigen wäre. Dem ist jedoch nicht so. Folgen wir nämlich dem Störstellenelektron bei einem gedachten Umlauf, so sieht man leicht ein, daß auch die Bewegung des Störstellenelektrons abgeschirmt wird, wenn man beachtet, daß die Bindung der Hüllenelektronen gegenüber dem Störeelektron weitaus stärker, d. h. die Umlaufgeschwindigkeit der Hüllenelektronen viel größer als jene des Störeelektrons ist. Das schließt aber ein, daß die Hüllenelektronen sich der Bewegung des Störeelektrons adiabatisch anschließen werden, oder die Elektronenpolarisation muß der Bewegung des Hüllenelektrons folgen, d. h. daß eine von der Elektronenpolarisation herrührende Abschirmung eintritt, die durch unseren Faktor mit einbezogen wird. (Wie schon in der Randnote erwähnt, haben wir dabei nur eine gemittelte Abschirmung gewählt und die direkte Korrelation unterdrückt.)

Nunmehr können wir zu den Gleichungen übergehen. Variation nach β ergibt

$$\beta \frac{\hbar^2}{m} - \sum_{k \neq 0} e e_k \cdot e^{-2\beta R_k} (1 + 2\beta R_k) \cdot \frac{1}{n^2} + \frac{n^2 - 1}{8\pi n^2} \sum_{k \neq 0} e e_k \cdot e^{-4\beta R_k} \quad (55)$$

$$\cdot \left(\frac{8\beta^2}{R_k} + 16\beta^3 + 16\beta^4 R_k \right) d\tau = 0.$$

Variation nach \mathcal{R}_j

$$p_j(\mathcal{R}_k) = \alpha^{(0)} \nabla \mathcal{R}_j \left[-\frac{1}{n^2} \sum_{k \neq 0} \frac{e e_k}{R_k} (1 + \beta R_k) e^{-2\beta R_k} + \frac{e b}{R_k n} \right]. \quad (56)$$

Die Abhängigkeit von U_p^v von \mathcal{R}_k haben wir verabredungsgemäß vernachlässigt.

§ 13. Bindungsenergie des Störstellenelektrons

Beim nachfolgenden Näherungsverfahren gehen wir von einem punktförmigen Elektron aus, d. h. wir setzen in (56) $\beta^{(0)} = \infty$, was Punktförmigkeit bedeutet. Die aus (56) damit folgenden $\mathcal{R}_k^{(0)}$ setzen wir in (55) ein und berechnen ein $\beta^{(1)}$. Bei dieser Annäherung verbleiben wir.

Die Rechnung zeigt, daß für $\mathcal{R}_k^{(0)}$ praktisch die idealen Gitterlagen genommen werden können, da die der Lücke benachbarten Ionen sich nur um 3–4% des Gitterabstandes verschieben. Gl. (55) ist gegenüber den Ionenverschiebungen verhältnismäßig unempfindlich. Daher ist die Näherung der idealen Gitterstruktur gerechtfertigt. Faßt man in (55) weiterhin entgegengesetzt geladene Ionen zu Dipolen zusammen, d. h. summiert paarweise über jeweils entgegengesetzt geladene Ionen, so ergibt Summation über die nächsten Ionenpaare bei NaCl

$$\beta^{(1)} = 0,535 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}. \quad (57)$$

Die Bindungsenergie des Elektrons findet man durch Ionisation ins Leitungsband. Die elektrostatischen Wirkungen des Elektrons auf die Gitterbausteine verschwinden in dieser Wellenfunktion näherungsweise, und man erhält für die gesamte Gitterenergie in diesem Zustand⁹

$$U_{Lr}(\mathcal{R}_k') = P(\mathcal{R}_k') - \sum_{k \neq 0} \left(\frac{1}{n^2} \frac{e e_k}{R_k'} - \frac{e b}{R_k'^n} \right) + U_0. \quad (58)$$

Die Vektoren \mathcal{R}_k' beziehen sich auf die veränderten Gleichgewichtslagen im neuen Elektronenzustand. Der Index L deutet die Leitungsbandfunktion an, und U_0 ist die Energie des Elektrons in dieser Funktion.

Die Differenz von (54) und (58) ergibt die Bindungsenergie. In (54) gehen dabei die Ruhelagen \mathcal{R}_k bei besetzter Störstelle ein. Es wird

$$U_r(\beta, \mathcal{R}_k) - U_{Lr}(\mathcal{R}_k') = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \beta^2 + \sum_{k \neq 0} \frac{e e_k}{R_k'} \quad (59)$$

$$+ \frac{1}{n^2} \sum_{k \neq 0} \frac{e e_k}{R_k} (1 + \beta R_k) e^{-2\beta R_k} - U_0 + E_P.$$

$E_P = P(\mathcal{R}_k) - P(\mathcal{R}_k') + \sum U_p'' d\tau$ ist die Umpolarisationsenergie des Gitters, wenn das Elektron vom gebundenen Zustand in einen ionisierten Zustand angeregt wird. Wir werten diesen Term aber nicht explizit aus, sondern setzen in dieser näherungsweisen Rechnung die Kontinuumpolarisationsenergie:

$$E_P = -e^2 \frac{\varepsilon - 1}{4\pi\varepsilon} \int \left[\int \psi \psi^* \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d\tau' \right]^2 d\tau. \quad (60)$$

Man erhält dann als Bindungsenergie bei NaCl

$$U_r(\beta, \mathcal{R}_k) - U_{Lr}(\mathcal{R}_k') = 3,11 \text{ eV} - U_0. \quad (61)$$

Dieser Wert kann optisch nicht gemessen werden, da bei der Absorption noch zusätzlich Gitterschwingungen zu berücksichtigen sind.

Herrn M. WAGNER danken wir herzlich für die Ausführung der Rechnungen in § 13.

⁹ Die elektrostatischen Wirkungen der freien Lücke sind natürlich durch die Elektronenhüllenpolarisation abgeschirmt. Aus diesem Grunde tritt hier an den elektrostatischen Gliedern der Faktor $1/n^2$ auf.