

Damit findet man aus (3.1) und (3.2)

$$\psi^{(i)2} = \bar{\psi}^{(i)2} = 1$$

und hat, $\text{Sp } 1 = 2$ benutzend, dann gleich die Normierungsrelationen von (3.4).

C. Einige Spur-Formeln

Zum bequemen Nachrechnen notieren wir die Spuren von Spin-Produkten bis zum 4. Grad. Ausgangspunkt sind dabei die Vertauschungsrelationen

$$s_\mu s_\nu - s_\nu s_\mu = i \varepsilon_{\mu\nu\lambda} s_\lambda$$

und die den Spinwert kennzeichnenden Beziehungen

$$s_\mu s_\mu = S(S+1); \quad \text{Sp } 1 = 2S+1.$$

Man schließt daraus mittels einfacher Algebra, unter Benützung der Forminvarianz bei Drehung, speziell für $S = \frac{1}{2}$

$$\text{Sp } 1 = 2,$$

$$\text{Sp}(s_\mu) = 0,$$

$$\text{Sp}(s_\mu s_\nu) = \frac{1}{2} \delta_{\mu\nu},$$

$$\text{Sp}(s_\mu s_\nu s_\lambda) = \frac{i}{4} \varepsilon_{\mu\nu\lambda},$$

$$\text{Sp}(s_\mu s_\nu s_\lambda s_\kappa) = \frac{1}{8} (\delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\kappa} - \delta_{\mu\lambda} \delta_{\nu\kappa} + \delta_{\mu\kappa} \delta_{\nu\lambda}).$$

An Hand dieser Formeln ist es leicht, (6.2) zu verifizieren.

Dynamische Elektron-Gitter-Kopplung in gestörten Ionenkristallen

VON HARALD STUMPF und MAX WAGNER

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforsch. 15 a, 30—46 [1960]; eingegangen am 1. September 1959)

Wie früher gezeigt wurde, muß man bei der Elektron-Gitter-Wechselwirkung in Realkristallen die statische und dynamische Wechselwirkung unterscheiden. Statisch bildet sich zunächst eine Kristallkonfiguration unter Mitwirkung der Elektronen bei einer Gittertemperatur $T=0$ aus. Diesem statischen Gitterzustand überlagern sich sodann Eigenschwingungen des Gitters, welche ebenfalls von der Mitwirkung der Elektronen abhängig sind, was als dynamische Elektron-Gitter-Kopplung bezeichnet wird. Hier werden zunächst die allgemeinen Bedingungen für diese dynamische Kopplung formuliert, welche aus der Minimalforderung an die Elektronenenergie unter Annahme einer adiabatischen Elektron-Gitter-Wechselwirkung entstehen. Für die Elektronenwellenfunktionen wird dabei ein Variationsansatz verwendet. Die allgemeinen Ergebnisse werden danach auf einen Modellfall übertragen, bei dem man voraussetzt, daß das Schwingungsspektrum des Realkristalls näherungsweise aus einem Spektrum des Idealkristalls, sowie zusätzlichen Störschwingungen aufgebaut ist, und nur wenige, an den Gitterstörungen lokalisierte Elektronen explizit quantenmechanisch beschrieben werden müssen, wogegen alle übrigen Elektronen kollektiv mit den Gitterkernen zu Ionen zusammengefaßt sind. Es werden für diesen Fall die Kopplungskonstanten der dynamischen Elektron-Gitter-Kopplung in den Wellenfunktionen und der Energie berechnet, und am Beispiel eines Polarons, und eines F -Zentren-Elektrons explizit mitsamt den Wellenfunktionen angegeben.

Wie in einer Reihe vorangehender Arbeiten¹ gezeigt wurde, kann man auf die explizite Einführung der Elektron-Gitter-Kopplung bei der Berechnung von Störstellenprozessen in Ionenkristallen nicht verzichten. Der HAMILTON-Operator des dem Kristall zugeordneten quantenmechanischen Systems enthält dann neben den Koordinaten aller Elektronen die noch beliebig variablen Koordinaten der Atomkerne des Gitters. Auf diese Weise wird nicht nur die Dynamik des Kristalls in die Theorie einbezogen, sondern der Gleichgewichtszustand des Kristalls selbst wird zu einem quantenmechanischen Problem. Dieses Problem muß streng theoretisch das Zusammenwirken sämtlicher Elektronen und sämtlicher Gitter-

kerne einschließen. Da es sich aber im vorliegenden Fall speziell um die von Störstellen abhängigen Reaktionen des Kristalls handelt, bei denen nur eine begrenzte Anzahl von Elektronen auf die Beobachtungseingriffe reagiert, kann man in guter Näherung einen Großteil der übrigen Kristallelektronen kollektiv mit den Atomkernen des Gitters zu Ionen zusammenfassen und damit aus der expliziten quantenmechanischen Beschreibung eliminieren. Zurück bleibt ein System von wenigen quantenmechanisch explizit beschriebenen Elektronen, welches mit den Ionen der Störstelle und der übrigen Gitterumgebung in Wechselwirkung steht.

Dieses Problem wird zunächst durch den Ansatz

¹ E. FUES u. H. STUMPF, Z. Naturforsch. 10 a, 136 [1955];
H. STUMPF, Z. Naturforsch. 10 a, 971 [1955]; E. FUES,
H. STUMPF u. F. WAHL, Z. Naturforsch. 13 a, 962 [1955];

H. GROSS u. F. WAHL, Z. Naturforsch. 14 a, 285 [1959];
E. FUES u. H. STUMPF, Z. Naturforsch. 14 a, 142 [1959].



einer adiabatischen Kopplung zwischen Elektronen und Gitter in zwei Teilprobleme aufgespalten: Die Berechnung der potentiellen Gesamtenergie des Gitters unter Mitwirkung der Elektronen (adiabatische Elektronengleichung!) und die Berechnung der dynamischen und statischen Gleichgewichtszustände des Gitters unter Verwendung der aus der Elektronengleichung folgenden Gitterenergie. Ein Teil dieser Probleme wurde bereits in den zitierten Arbeiten behandelt. Dabei wurden mehrere Stufen unterschieden. In der ersten und einfachsten Stufe wird die Lösung der Elektronengleichung vollständig umgangen, indem man für das gesamte Gitter einschließlich der Störstelle klassische Ersatzpotentiale einführt. Diese Stufe wurde in den vier ersten der zitierten Arbeiten als klassische Gitterstatik nulldimensionaler und eindimensionaler Gitterstörungen untersucht. In einer zweiten Stufe (letzte der zitierten Arbeiten!) wurden die Elektronen explizit quantenmechanisch erfaßt, aber ausgeschlossen, daß das Gitter Wärmeschwingungen ausführt, die in der atomistischen Auffassung als oszillatorische Bewegungen der Gitterkerne um die Ruhelagen für $T=0$ gegeben sind. In einer dritten Stufe schließlich, die in dieser Arbeit behandelt werden soll, wird man auch Gitterschwingungen zulassen und untersuchen, in welcher Weise die Elektronen mit diesen Gitterbewegungen gekoppelt bzw. rückgekoppelt sind. Derartige Versuche wurden schon häufig mit Hilfe der Störungsrechnung beim idealen Gitter ausgeführt. Die Elektronenwellenfunktionen sind dann (abgesehen von den Ruhelagen des Gitters) explizit an die Normalschwingungen der Gitterbausteine oder wahlweise an ihre direkt-kartesischen Auslenkungen gekoppelt. Diese Kopplung ist jedoch weder vom theoretischen noch vom praktischen Standpunkt in ihrer Anwendung auf Probleme der Störstellentheorie befriedigend. In einer früheren Arbeit² wurde daher der Versuch unternommen, unter speziellen Voraussetzungen in den Elektronenwellenfunktionen einfache Kopplungsverhältnisse an das Gitter zu schaffen, die die Theorie der Störstellenprozesse praktisch auszuwerten gestatten. In der hier vorliegenden Arbeit soll dieser früher begonnene Versuch fortgesetzt und verallgemeinert werden. Dazu ist es notwendig, noch

einmal kurz das Gesamtproblem des Realkristalls in quantenmechanischer Formulierung zu rekapitulieren.

§ 1. Adiabatische Kopplung

Versucht man einen Kristall quantenmechanisch zu beschreiben und läßt auch willkürliche Bewegungen der Gitterkerne zu, so sind in der exakten SCHRÖDINGER-Gleichung dieses hochdimensionalen Systems die Koordinaten aller Elektronen und Kerne gekoppelt. Formal lautet dann die SCHRÖDINGER-Gleichung des Gesamtsystems:

$$[H_e(x_i) + H_K(X_k) + V(x_i, X_k)] \Psi = E \cdot \Psi \quad (1)$$

mit

$$H_e(x_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{3N'} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}; \quad H_K(X_k) = -\sum_k^{3N} \frac{\hbar^2}{2M_k} \frac{\partial^2}{\partial X_k^2}.$$

$V(x_i, X_k)$ bezeichnet die Summe der Wechselwirkungsenergien aller Teilchen untereinander. (N' ist die Zahl der Elektronen und N die Zahl der Atomkerne des Kristalls.) Die detaillierte mathematische Formulierung der Wechselwirkung in (1) ist jedoch so hoffnungslos kompliziert, daß man zu sinnvollen Reduktionen gezwungen ist, wobei die Art solcher Reduktionen von der Fragestellung der geführten Untersuchung und insbesondere von Modellvorstellungen bestimmt wird.

Bei unserer Untersuchung von Störstellen in einem Kristall kann man bekanntlich ohne spezielle Aussagen über das Modell der Störstellen das durch die SCHRÖDINGER-Gleichung (1) beschriebene Gesamtsystem durch die beiden adiabatischen Näherungen in drei Untersysteme zerlegen, von denen jeweils zwei nur einseitig aneinander gekoppelt sind³. Die erste adiabatische Näherung stellt einen stationären Zustand des Gesamtsystems durch Produktwellenfunktionen $\psi_n(x_i, X_k) \varphi_m^n(X_k)$ dar und spaltet damit Gl. (1) auf in

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^{3N'} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V(x_i, X_k) \right] \psi_n(x_i, X_k) = U_n(X_k) \psi_n(x_i, X_k) \quad (2)$$

und

$$\left[-\sum_k^{3N} \frac{\hbar^2}{2M_k} \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} + U_n(X_k) \right] \varphi_m^n(X_k) = E_m^n \varphi_m^n(X_k). \quad (3)$$

Bei dieser Prozedur werden zwei Glieder vernachlässigt, die als Störoperatoren wesentlich die strahlungslosen Übergänge bestimmen, uns aber in dieser

² H. STUMPF, Z. Naturforschg. **12 a**, 465 [1957].

³ H. STUMPF, Z. Naturforschg. **10 a**, 971 [1955]; E. FUES u. H. STUMPF, Z. Naturforschg. **14 a**, 142 [1959]; H.J.G. MEYER, Halbleiterprobleme, Bd. VIII, Verl. Vieweg, Braunschweig 1956, S. 230; M. WAGNER, Diplomarbeit, T.H. Stuttgart 1959.

Arbeit nicht interessieren. Daß diese beiden Glieder als klein angesehen werden dürfen, ist gerade die mathematische Formulierung der adiabatischen Näherung, und physikalisch bedeutet es, daß die trägen Kerne sich sehr viel langsamer bewegen, als alle Elektronen. Gl. (2) ist einseitig an Gl. (3) gekoppelt, während Gl. (3) von den Elektronenfreiheitsgraden nicht mehr abhängt. Wohl aber hängt die Wellengleichung der Kerne von dem mit der Quantenzahl n gekennzeichneten Energieterm $U_n(X_k)$ der Elektronengleichung (2) ab, denn dieser hat ja die Rolle einer potentiellen Energie in (3).

Eine weitere Reduktion bringt die zweite adiabatische Näherung, in der die dem Störzentrum direkt korrelierten Elektronen von der großen Menge der übrigen Elektronen des Kristalls dadurch unterschieden werden, daß man den Störeelektronen eine Geschwindigkeit zuschreibt, die klein ist gegenüber der aller anderen Elektronen, so daß letztere nahezu trägheitslos auf die Bewegung der Störstellenelektronen reagieren können. Diese Annahme ist auch für die Valenzelektronen noch gut erfüllt, wenn diese sich alle im Valenzband befinden und das Leitungsband unbesetzt ist, was bei tiefen Temperaturen sehr gut realisiert ist. Nach dem Adiabatenprinzip der Quantenmechanik⁴ kann man dann wiederum den Ansatz einer Produktwellenfunktion machen:

$$\psi_n(x_i, x_j, X_k) = \psi_{ni}(x_i, X_k) \psi_{nj}(x_j, x_j, X_k), \quad (4)$$

wobei die x_i die Koordinaten der Störstellenelektronen und die x_j die der restlichen Elektronen bedeuten. Setzen wir (4) in (2) ein, so ergibt sich wieder eine Separation:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + V(x_i, x_j, X_k) \right] \psi_{nj}(x_i, x_j, X_k) = V_{nj}(x_i, X_k) \psi_{nj}(x_i, x_j, X_k) \quad (5)$$

und

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V_{nj}(x_i, X_k) \right] \psi_{ni}(x_i, X_k) = U_{ni nj}(X_k) \psi_{ni}(x_i, X_k). \quad (6)$$

Dabei haben wir, ähnlich wie bei (2) und (3), zwei Glieder vernachlässigt, was gerade die Realisation der zweiten adiabatischen Näherung bedeutet. Gl.(5) ist wieder einseitig an (6) gekoppelt, und in (6) steht der Eigenwert $V_{nj}(x_i, X_k)$ des Gitterelektronenproblems als potentielle Energie. Diese Tatsache legt

die formale Reihenfolge der Lösungsschritte des Gesamtproblems fest: Die Diskussion der Gitterelektronengleichung (5) muß zuerst erfolgen, und die Behandlung der Wellengleichung der Kerne (3) kann erst nach der Lösung der Elektronengleichung (6) erfolgen.

Man kann jedoch auf die Untersuchung der im Rahmen des Störproblems uninteressanten Gitterelektronengleichung (5) verzichten, wenn man sich die Kenntnis der potentiellen Energie des Störeelektronensystems (6) aus anderen physikalischen Überlegungen verschafft. Diese bestehen darin, daß man – wie bereits in der Einleitung angedeutet – die Gitterelektronen mit den Atomkernen des Gitters kollektiv zu Ionen zusammenfaßt. Die Rechnung enthält dann die Koordinaten x_j der Gitterelektronen nicht mehr und es entfällt die Gl. (5). Es ist aber künftighin im Auge zu behalten, daß die Wechselwirkungspartner der Störstellenelektronen komplexe Partikel sind, die elektrisch polarisierbar und elastisch deformierbar sind. [Die elastische Deformierbarkeit spielt nur in der Wechselwirkung der Ionen untereinander eine Rolle, also in der Gittergleichung (3)!] Lassen wir die von der expliziten Beschreibung der Gitterelektronen herrührenden Indizes weg, so lautet die Wellengleichung der Störstellenelektronen:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V(x_i, X_k) \right] \psi_n(x_i, X_k) = U_n(X_k) \psi_n(x_i, X_k). \quad (6a)$$

Mit ihr und der Wellengleichung der Atomkerne (3) wollen wir uns in der weiteren Untersuchung befassen.

§ 2. Statik und Dynamik des gestörten Gitters

Bei der Behandlung unseres nunmehr in zwei Teilsysteme aufgespaltenen Problems sind – wie bereits früher ausgeführt⁵ – zwei Stufen der Elektron-Gitter-Kopplung zu unterscheiden: Die statische und die dynamische. Beide Stufen unterliegen gesonderten, wiewohl nicht unabhängigen Minimalbedingungen, die wir jetzt formulieren müssen. Dazu wollen wir zunächst von dem Elektronenproblem ganz absehen und allein die Wellengleichung (3) der Gitterkerne betrachten. Ihr entspricht in Korrespondenz die klassische Gittergleichung mit der potentiellen Gitterenergie $U_n(X_k)$.

Da es tatsächlich Kristalle gibt, müssen die Bewe-

⁴ M. BORN, Z. Phys. **40**, 167 [1926].

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

gungen der Atomkerne Oszillationen sein, was nur möglich ist, wenn Gleichgewichtskonfigurationen $X_k^{(n)}$ existieren, für die $U_n(X_k)$ zum Minimum wird. Daraus resultieren einerseits die Bestimmungsgleichungen der Ruhelagen $X_k^{(n)}$:

$$\partial U_n(X_k)/\partial X_k = 0 \quad (7)$$

und andererseits folgt, daß die potentielle Energie $U_n(X_k)$ in der Umgebung von $X_k^{(n)}$ nach Auslenkungen aus den Ruhelagen entwickelbar sein muß:

$$U_n(X_k) = U_n^0 + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \frac{\partial^2 U_n}{\partial X_k \partial X_l} \Big|_{X_k^{(n)}, X_l^{(n)}} \xi_k^{(n)} \xi_l^{(n)} + \dots \quad (8)$$

$$\text{mit} \quad X_k = X_k^{(n)} + \xi_k^{(n)}. \quad (9)$$

[Das lineare Glied in (8) muß wegen (7) verschwinden!] Die vorstehende Argumentation gilt allgemein, abgesehen von der Herkunft von $U_n(X_k)$, also auch, wenn $U_n(X_k)$ zusätzlich die Rolle des Energieterms in der Elektronengleichung (6 a) spielt, und bei der Behandlung des statischen Elektron-Gitter-Problems treten die Gln. (7) als Nebenbedingungen zum eigentlichen Elektronenproblem.

In allgemeinsten Form können wir für die Elektronenwellenfunktionen der Gl. (6 a) den Ansatz machen:

$$\psi_n(x_i, X_k) = \sum_i \beta_j^{(n)}(X_k) \psi_j(x_i). \quad (10)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $\beta_j^{(n)}(X_k)$ sind mit dem Index n behaftet, da sie sich für jeden Elektronenzustand anders ergeben. Die Reihe (10) mag so angesetzt sein, daß $\psi_n(x_i, X_k)$ für alle Werte von $\beta_j^{(n)}(X_k)$ normiert bleibt. Die $\psi_j(x_i)$ seien ein vorgegebenes dem Problem angepaßtes Orthogonalsystem.

Bilden wir mit (10) den Energieerwartungswert der Elektronengleichung (6 a), so erhalten wir einen von den $\beta_j^{(n)}(X_k)$ noch abhängigen Wert

$$U_n(\beta_j^{(n)}(X_k), X_k).$$

Nach dem Variationsprinzip der Quantenmechanik muß für jede willkürliche Wahl der X_k die Elektronenwellenfunktion $\psi_n(x_i, X_k)$ eine minimale Energie besitzen. Das führt zu den Gleichungen

$$\frac{\partial}{\partial \beta_j^{(n)}} U_n(\beta_j^{(n)}, X_k) = 0. \quad (11)$$

Im statischen Fall der Elektron-Gitter-Kopplung

können wir mit (11) die Nebenbedingungen (7) vereinfachen:

$$0 = \frac{\partial}{\partial X_k} U_n(\beta_j^{(n)}(X_k), X_k) \\ = \left[\frac{\partial'}{\partial X_k} + \sum_i \left[\frac{\partial}{\partial X_k} \beta_j^{(n)}(X_k) \right] \frac{\partial}{\partial \beta_i^{(n)}} \right] U_n(\beta_j^{(n)}, X_k) \quad (12)$$

und wegen (11) führt das zu

$$\frac{\partial'}{\partial X_k} U_n(\beta_i^{(n)}, X_k) = 0. \quad (13)$$

[Der Strich an dem Differentialoperator bedeutet, daß der Operator auf die implizite von den X_k abhängigen $\beta_i^{(n)}(X_k)$ nicht wirkt.] Durch die beiden Gln. (11) und (13) ist das statische Problem vollständig gefaßt. Die weitere Diskussion führen wir hier nicht durch, sondern verweisen auf die diesbezügliche Arbeit von FUES und STUMPF⁶. Hinfort werden wir die Ruhelagen $X_k^{(n)}$ und die Werte der Parameter $\beta_j^{(n)}(X_k^{(n)})$ für diese Ruhelagen als bekannt annehmen.

Ein Zustand bei dem die Atomkerne des Gitters sich in den Gleichgewichtspositionen aufhalten, entspricht der absoluten Temperatur $T=0$, wenn man von den Nullpunktsschwingungen absieht. Bei höheren Temperaturen schwingen die Kerne um ihre Ruhelagen und wir kommen zur Dynamik des gestörten Gitters, die wir jetzt betrachten wollen.

§ 3. Elektron-Gitter-Dynamik

Bei der dynamischen Elektron-Gitter-Kopplung gilt Gl. (13) nicht mehr und die X_k sind frei variabel, d. h. wir suchen nicht mehr das absolute Minimum der potentiellen Gitterenergie $U_n(\beta_j^{(n)}, X_k)$, sondern lassen willkürliche Werte der X_k zu. Diese sollen allerdings praktisch der Einschränkung genügen, daß es sich nur um kleine Auslenkungen aus den Ruhelagen $X_k^{(n)}$ handelt. Gleichwohl sind diese Auslenkungen jedenfalls willkürlich. Da es kleine Auslenkungen sind, so können wir mit Hilfe der Zerlegung (9) die Funktionen $\beta_j^{(n)}$ in eine rasch konvergente Reihe nach den $\xi_k^{(n)}$ entwickeln:

$$\beta_j^{(n)} = \beta_j^{(n)}(X_k^{(n)}) + \sum_k \beta_{jk}^{(n)} \xi_k^{(n)} + \dots \quad (14)$$

Da wir nach § 2 die $\beta_j^{(n)}(X_k^{(n)})$ als bekannt betrachten können, müssen wir, um die vollständige Wellenfunktion zu erhalten, nur noch die höheren Entwick-

⁶ E. FUES u. H. STUMPF, Z. Naturforsch. **14 a**, 142 [1959].

lungskoeffizienten der Reihe (14) berechnen. Dazu setzen wir

$$\frac{\partial}{\partial \beta_j^{(n)}} U_n(\beta_i^{(n)}, X_k) = u_j^{(n)}(\beta_j^{(n)}, X_k) \quad (15)$$

und entwickeln die $u_j^{(n)}(\beta_i^{(n)}, X_k)$ in eine doppelte Potenzreihe, indem wir die Beziehungen (9), (14) in (15) einsetzen:

$$u_j^{(n)}(\beta_i^{(n)}, X_k) = u_j^{(n)}(\beta_i^{(n)}(X_k^{(n)}), X_k^{(n)}) + \sum_{m,k} u_{jm}^{(n)'} \beta_{mk}^{(n)} \xi_k^{(n)} + \sum_k u_{jk}^{(n)''} \xi_k^{(n)} + \dots, \quad (16)$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist

$$u_{jm}^{(n)'} = \frac{\partial^2}{\partial \beta_j^{(n)} \partial \beta_m^{(n)}} U_n(\beta_i, X_k) \Big|_{\xi_k=0}, \quad (17)$$

$$u_{jk}^{(n)''} = \frac{\partial^2}{\partial \beta_j^{(n)} \partial \xi_k^{(n)}} U_n(\beta_i^{(n)}, X_k) \Big|_{\xi_k=0}.$$

Zufolge der statischen Elektron-Gitter-Kopplung verschwindet das erste Glied der Reihenentwicklung, d. h. es ist

$$u_j^{(n)}(\beta_i^{(n)}(X_k^{(n)}), X_k^{(n)}) = 0. \quad (18)$$

Aus den restlichen Gliedern kann man nun aber die Koeffizienten der Reihe (14) berechnen, wenn man beachtet, daß

$$u_j^{(n)}(\beta_i^{(n)}(X_k), X_k) = 0 \quad (19)$$

für alle X_k , d. h., da $X_k^{(n)}$ fixiert ist, für alle frei variablen $\xi_k^{(n)}$ gelten soll. Daraus folgen unmittelbar die Gleichungen

$$\sum_m u_{jm}^{(n)'} \beta_{mk}^{(n)} + u_{jk}^{(n)''} = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} j=1, \dots \\ k=1, \dots, 3N \end{array} \right\} \quad (20)$$

welche zur Berechnung der $\beta_{mk}^{(n)}$ ausreichend sind.

In analoger, wenn auch komplizierterer Weise folgen die höheren Entwicklungskoeffizienten der Reihe (14), die mit dem Verschwinden sämtlicher Koeffizienten gleicher Potenzen $(\xi_k^{(n)})^v$ bzw. gleicher Potenzkombinationen $(\xi_i^{(n)}) (\xi_k^{(n)})^\mu$ der Reihenentwicklung (16) zusammenhängen. (Dies folgt ja bekanntlich aus dem Fundamentalsatz der Algebra!) Wir gehen darauf nicht weiter ein, da man im allgemeinen nur die linearen Glieder berechnen wird, und nur in Fällen, wo man mit Sicherheit starke Frequenzänderungen der Eigenschwingungen des Gitters gegenüber dem ungestörten Zustand erwartet, auch höhere Entwicklungsglieder heranziehen muß.

Die hier abgeleitete Rechnung ist jedoch prinzipiell nicht auf die Entwicklung (10) beschränkt, sondern läßt noch eine andere Möglichkeit offen, die

uns aus praktischen Gründen außerordentlich willkommen ist. Da wir unsere Wellenfunktion mit Hilfe der Variationsrechnung ableiten, sind wir nicht gezwungen, den allgemeinsten Ansatz mit abzählbar unendlich vielen Funktionen zu verwenden, sondern können Funktionen angeben, die aus der physikalischen Anschauung dem Problem angepaßt sind. Diese Vergleichsfunktionen bezeichnen wir allgemein mit

$$\psi_v(x_i, X_k) = \psi(x_i, \beta_1(X_k), \dots, \beta_v(X_k)) \quad (21)$$

und nennen $\psi_v(x_i, X_k)$ mit v Variationsparametern $\beta_j(X_k)$ eine v -parametrische Vergleichsfunktion. Eine (oder eventuell eine Linearkombination einiger weniger) dieser Vergleichsfunktionen benützen wir als Elektronenwellenfunktion. Wir sehen, daß die Variationsparameter $\beta_j(X_k)$ nicht unbedingt als einfache Faktoren vor den Funktionen eines vorgegebenen Systems stehen müssen, sondern in beliebiger Weise in den Vergleichsfunktionen $\psi_v(x_i, X_k)$ enthalten sein können. Die praktischen Fälle zeigen, daß meistens für nulldimensionale Störungen (Störzentren) eine einzige Vergleichsfunktion mit einem oder zwei Parametern vollständig zur Charakterisierung eines Elektronenzustandes ausreicht, wenn sie dem Problem angepaßt gewählt wird.

§ 4. Gitterschwingungen

Nachdem in § 3 prinzipiell die Elektronenwellenfunktionen für beliebige Auslenkungen der Gitterbausteine aus ihren Ruhelagen abgeleitet wurden (wenn auch prinzipielle Aussagen über das Glied $V(x_i, X_k)$ unterblieben sind, aber solche Aussagen können erst im Einzelfall des gerade vorliegenden Problems gemacht werden!), können wir durch Erwartungswertbildung über den HAMILTON-Operator (6 a) die potentielle Energie $U_n(X_k)$ des Gitters angeben und sind damit in der Lage, die Bewegung der Gitterbausteine quantenmechanisch zu verfolgen. Da die $\beta_j^{(n)}$ als Funktionen der $\xi_k^{(n)}$ berechnet werden, führen wir auch im HAMILTON-Operator der Gittergleichung (3) an Stelle der X_k die Transformation (9) ein. Zunächst ergibt sich damit für die potentielle Energie $U_n(X_k)$ [siehe Gl. (8)!]:

$$U_n(\beta_j^{(n)}, X_k) = U_n(X_k^{(n)}) + \frac{1}{2} \sum_{k,j} A_{kj}^{(n)} \xi_k^{(n)} \xi_j^{(n)} + \dots, \quad (22)$$

wobei wir abkürzend gesetzt haben:

$$U_n(X_k^{(n)}) = U_n(\beta_j^{(n)}(X_k^{(n)}), X_k^{(n)}). \quad (23)$$

Wie bereits bei Gl. (8) erwähnt, verschwindet das lineare Glied der Entwicklung (22) wegen der Gleichgewichtsbedingung (7). Die Entwicklungskoeffizienten zweiter Ordnung

$$A_{kj}^{(n)} = \frac{\partial^2 U_n}{\partial X_k \partial X_j} \Big|_{X_k^{(n)}, X_j^{(n)}} \quad (24)$$

sind spezifisch für einen bestimmten Störzustand des Kristalls und sowohl vom Modell der Störstelle als auch vom Elektronenzustand n der Störstelle abhängig. Sie unterscheiden sich demnach von den entsprechenden Kopplungsgliedern A_{kj} des idealen Kristalls.

Aus der Entwicklung (22) der potentiellen Gitterenergie erkennt man, daß für kleine Auslenkungen $\xi_k^{(n)}$, bei denen die höheren Entwicklungsglieder vernachlässigbar sind, stets in die Ruhelagen zurücktreibende Kräfte auftreten müssen, da die quadratischen Glieder in den $\xi_k^{(n)}$ immer eine Energieerhöhung bewirken. Diese quadratischen Glieder genügen also, um Gitterschwingungen hervorzurufen. Wir betrachten daher die quadratischen Glieder als die eigentlichen Ursachen der Schwingungsmöglichkeit des Kristallgitters und sehen die höheren Glieder als eine Störung an, was hier nicht weiter begründet werden soll.

Dann lautet die quantenmechanische Bewegungsgleichung des Gitters, von dieser Störung abgesehen:

$$\left[-\hbar^2 \sum_k \frac{1}{2M_k} \frac{\partial^2}{\partial \xi_k^{(n)2}} + U_n(X_k^{(n)}) + \frac{1}{2} \sum_{k,j} A_{kj}^{(n)} \xi_k^{(n)} \xi_j^{(n)} \right] \varphi_m^n(\xi_k^{(n)}) = E_m^n \varphi_m^n(\xi_k^{(n)}) \quad (25)$$

E_m^n ist die Gesamtenergie des Elektron-Gitter-Systems bei diabatischer Kopplung und in harmonischer Näherung. Die quantenmechanische Schwingungsgleichung (25) des Gitters kann in besonders übersichtliche Form gebracht werden, wenn man den HAMILTON-Operator auf Normalkoordinaten transformiert. Durch die Normalkoordinatentransformation wird die Kopplung der Freiheitsgrade des Gitters untereinander gelöst und es entsteht ein System ungekoppelter Oszillatoren, deren Wellenfunktionen und Energiewerte leicht berechnet werden können.

Da die Theorie der Normalkoordinatentransformation wohlbekannt ist, wollen wir hier nur sehr kurz darauf eingehen. Wir setzen zunächst

$$\xi_k^{(n)} = M_k^{-1/2} \zeta_k^{(n)} \quad \text{und} \quad a_{kj}^{(n)} = A_{kj}^{(n)} M_k^{-1/2} M_j^{-1/2} \quad (26)$$

und haben jetzt die Aufgabe, die Matrix $a_{kj}^{(n)}$ zu

diagonalisieren. Das geschieht durch die Transformation

$$\xi_k^{(n)} = \sum_i B_{ki}^{(n)} q_i^{(n)}, \quad q_i^{(n)} = \sum_k B_{ik}^{(n)-1} \xi_k^{(n)} \quad (27)$$

und die Matrix $B_{ki}^{(n)}$ unterliegt der Bedingung

$$\sum_j a_{kj}^{(n)} B_{ji}^{(n)} = (\omega_k^{(n)})^2 B_{ki}^{(n)}, \quad (28)$$

d. h. die Zeilen der Matrix $B_{ji}^{(n)}$ sind die Eigenvektoren der Matrix $a_{kj}^{(n)}$ mit den Eigenwerten $(\omega_j^{(n)})^2$. Mit dieser orthogonalen Transformation diagonalisiert sich der HAMILTON-Operator von (25) und die SCHRÖDINGER-Gleichung des Gitters wandelt sich um in

$$\left[-\frac{2}{\hbar^2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial q_i^{(n)2}} + \frac{1}{2} \sum_i (\omega_i^{(n)})^2 (q_i^{(n)})^2 \right] \varphi_m^n(q_i^{(n)}) = (E_m^n - U_n(X_k^{(n)})) \varphi_m^n(q_i^{(n)}) \quad (29)$$

Hat man die Eigenwertsgleichung (28) mit der zugehörigen Säkulargleichung gelöst, d. h. kennt man die Eigenwerte $(\omega_i^{(n)})^2$ und die Matrix $B_{ki}^{(n)}$ mit den Eigenvektoren, so folgen aus (29) mit

$$\varphi_m^n(q_i^{(n)}) = \prod_{i=1}^{3N} \Phi_{l_i^n}(q_i^{(n)}) \quad (30)$$

die Gleichungen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^{(n)2}} + \frac{1}{2} (\omega_i^{(n)})^2 (q_i^{(n)})^2 \right] \Phi_{l_i^n}(q_i^{(n)}) = \varepsilon_i^{(n)} \Phi_{l_i^n}(q_i^{(n)}); \quad i = 1, 2, \dots, 3N; \quad (31)$$

also gerade die bekannten Wellengleichungen eindimensionaler Oszillatoren, mit

$$E_m^n - U_n(X_k^{(n)}) = \sum_i \varepsilon_i^{(n)}; \quad (32)$$

$$\varepsilon_i^{(n)} = \hbar \omega_i^{(n)} \left(\frac{1}{2} + l_i^n \right), \quad l_i^n = 0, 1, \dots$$

Das eigentliche Problem liegt daher bei der Lösung von (28) und ist von quantenmechanischen Betrachtungen vollständig unabhängig. Es liegt uns jedoch fern, an dieser Stelle allgemeine Methoden zur Berechnung der Eigenschwingungen gestörter Kristallgitter anzugeben, sondern verweisen hierzu auf die Literatur⁷. Wir wollen vielmehr eine praktisch sehr bedeutsame Vereinfachung des Problems ausführlich diskutieren. Diese Vereinfachung tritt beim Übergang zu Normalkoordinaten in der Elektronenwellenfunktion auf.

⁷ Siehe beispielsweise M. LAX, Phys. Rev. **94**, 1391 [1954]; J. C. SLATER, Techn. Rep. No. 5 (Dec. 15, 1953), Massa-

chusetts Inst. of Technology; H. STUMPF, Habilitationsschrift, T.H. Stuttgart 1959.

Wie wir gesehen hatten, ist es zur Lösung der Gittergleichung (25) notwendig, Normalkoordinaten einzuführen. Nachdem unter Mitwirkung der Elektronenwellenfunktion $\psi_n(x_i, X_k^{(n)}, \xi_k^{(n)})$ die potentielle Energie $U_n(X_k^{(n)}, \xi_k^{(n)})$ berechnet worden ist und das auf Normalkoordinaten transformierte Gitterproblem als gelöst betrachtet werden kann, muß man — um ein fixiertes Koordinatensystem zu haben — entweder die Wellenfunktion $\Phi_1^n(q_i^{(n)})$ der Gitteroszillatoren auf die kartesischen Koordinaten $\xi_k^{(n)}$ zurücktransformieren, oder aber die Elektronenwellenfunktion $\psi_n(x_i, X_k^{(n)}, \xi_k^{(n)})$ und mit ihr die Elektronengleichung (6 a) auf die nunmehr bekannten Normalkoordinaten umschreiben. Natürlich zieht man das letztere vor und die Elektronenwellenfunktion geht dabei über in $\psi_n(x_i, X_k^{(n)}, q_j^{(n)})$.

Es entsteht jetzt die Frage, ob nicht die durch die Gitterdynamik erzwungene Normalkoordinatentransformation zugleich zu einer Vereinfachung der elektronischen Wellenfunktion verwendet werden kann. Diese hat im ursprünglichen Zustand eine direkte Kopplung an die willkürliche Auslenkung $\xi_k^{(n)}$ des k -ten Gitterfreiheitsgrades und demzufolge treten sämtliche Gitterfreiheitsgrade explizit in der elektronischen Wellenfunktion auf. Nach der Transformation ist die Funktion bzw. die Bewegung des Elektrons an die Eigenschwingungen des Gitters gekoppelt, also an Kollektivbewegungen, aus denen, falls notwendig, eine willkürliche Verrückung eines einzelnen Gitterbausteins aufgebaut werden kann. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Kopplungsstärken an die Kollektivbewegungen des Gitters unterschiedlich sind, d. h. daß es bevorzugt mit dem Elektron in Wechselwirkung stehende Gitterschwingungen gibt, und andere, deren Wechselwirkung mit dem Elektron außerordentlich schwach ist. Diese zweite Art wird man daher zu vernachlässigen bestrebt sein, um auf diese Weise die Zahl der explizit in der Elektronenwellenfunktion auftretenden Gitterfreiheitsgrade zu reduzieren. Wir müssen bei dieser ganzen Betrachtung beachten, daß die Gitterschwingungen durch direkte Mitwirkung des Elektronenpotentials überhaupt erst zustande kommen. Es ist also besser, von einer Rückkopplung zwischen Elektronen und Gitterschwingungen als von einer einfachen Kopplung zu sprechen. Das heißt, in der exakten Rechnung muß man zuerst die kartesischen Elektron-Gitter-Kopplungen ableiten, dann die Eigenschwingungen bilden, und danach die kartesische Elektron-Gitter-Kopplung auf

die zugehörigen Normalkoordinaten transformieren. Obwohl der Vernachlässigung von gewissen Normalkoordinaten die umständliche kartesische Kopplungsrechnung vorausgeht, hat man selbst dann noch für die Dynamik der Übergänge einen beträchtlichen Vorteil gewonnen.

Im allgemeinen wird man sich aber damit nicht allein begnügen, sondern wird nach einer Methode suchen, bei der sich auch die kartesische Kopplungsrechnung erübrigt. Das geschieht durch ein Iterationsverfahren, bei dem man ein „erratenes“ an die Stelle des nach Gl. (28) exakt berechneten Eigenschwingungssystems versuchsweise benützt, um die kartesischen Koordinaten $\xi_k^{(n)}$ durch Normalkoordinaten zu substituieren [s. Gl. (27)!] Im Idealfall stößt man dabei auf das richtige System und erhält eine einfache Elektron-Gitter-Kopplung im „self-consistent“-Zustand mit den Gitterschwingungen. Im Realfall allerdings ergibt sich über die Elektronenwellenfunktion eine Rückwirkung des verwendeten Eigenschwingungssystems auf die potentielle Gitterenergie $U_n(\beta_j^{(n)}, q_i^{(n)})$, die ihrerseits nun wieder in ersten Näherung eine Korrektur des ursprünglich verwendeten Eigenschwingungssystems veranlaßt, etc. Dieses Verfahren zur Berechnung der Elektron-Gitter-Kopplung wenden wir hier an, wobei wir uns mit einem geeignet gewählten Eigenschwingungssystem auf die nullte Näherung beschränken. Wir müssen uns dann mit dem vorzugebenden Eigenschwingungssystem in nullter Näherung befassen. Will man es möglichst gut erraten, so müssen allgemein verbindliche Eigenschaften des Störschwingungsspektrums eines Realkristalls in ihm enthalten sein.

Die in der zitierten Literatur⁶ durchgeführten Rechnungen über Eigenschwingungen in gestörten Kristallen zeigen, daß über den ganzen Bereich der Störungen stets das Spektrum des idealen Kristalls näherungsweise wieder auftaucht. Hinzu treten jedoch neue Eigenschwingungen, die Störschwingungen, die energetisch sehr weit entfernt von den idealen Frequenzen liegen können. Bei der Rückkopplung der Elektronenwellenfunktion an die Eigenschwingungen des Gitters wird man also zwei Arten unterscheiden können: die Kopplung an die ausgesprochenen Störschwingungen und die Kopplung an die näherungsweise idealen Gitterschwingungen. Während die Kopplung an die Störschwingungen von Fall zu Fall untersucht werden muß, kann man die Kopplung an die näherungsweise idealen Schwin-

gungen in allgemeiner Weise diskutieren. Dies soll im nächsten Paragraphen geschehen und wir werden dabei zu großen Vereinfachungen geführt werden.

§ 5. Kopplung der Elektronenwellenfunktionen an die Normalkoordinaten des ungestörten Gitters

Wir haben im letzten Paragraphen unterschieden zwischen der Kopplung der Elektronenwellenfunktion an die nahezu ungestörten Eigenschwingungen und jener an die ausgesprochenen Störschwingungen. Im folgenden interessiert uns besonders die Kopplung an das System der ungestörten Eigenschwingungen (Normalschwingungen). Da die Einführung einer Störung dieses System nicht wesentlich verändern soll, überlagern sich Störschwingungen und ungestörte Schwingungen additiv, so daß wir unabhängig von der Annahme irgendwelcher spezieller Störschwingungen zunächst die Elektronenkopplung an die idealen Normalschwingungen untersuchen können. Dabei führen wir sogleich ein weiter unten noch zu begründendes Resultat ein: Kristallelektronen mit lokalisierten Elektronenwellenfunktionen sind hauptsächlich mit den longitudinalen optischen Schwingungen verknüpft, so daß in guter Näherung in der Wellenfunktion die Normalkoordinaten des transversalen optischen und des gesamten akustischen Zweigs nicht mehr auftreten. Die Kopplung an den longitudinalen optischen Zweig läßt sich dann weiter auf eine außerordentlich einfache Form bringen, wenn man die Entartung dieses Zweigs einführt. Diese Annahme ist in den meisten Fällen gut angenähert, besonders bei diatomaren Kristallen, bei denen sich die Massen beider Kernarten stark unterscheiden. (Im Grenzfall kommt man dabei bekanntlich zu der EINSTEINSCHEN Frequenz für optische Schwingungen.) Es ist nicht einmal immer notwendig, die Annahme der Entartung für den ganzen optisch longitudinalen Zweig zu postulieren, sondern oft genügt es, die Annahme nur für den langwelligen Teil des Zweigs zu machen, wo sie immer sehr gut erfüllt ist⁸.

Im folgenden werden wir uns also mit den Auswirkungen dieser Entartung auf die Rückkopplung der Elektronenwellenfunktion an das Gitter beschäftigen. Zur Untersuchung der Elektronenkopplung an

die idealen Normalschwingungen genügt ein einziges Elektron, das wir als Überschußelektron explizit quantenmechanisch in einen sonst idealen Kristall einsetzen, der durch klassische Ersatzpotentiale beschrieben wird⁶. Da das Elektron mit den Gitterbausteinen nur in elektrischer Wechselwirkung steht, lautet seine Wechselwirkungsenergie mit den zwar verschiebbaren, aber zunächst nicht polarisierbaren Ionen des Kristalls

$$Q_p(r, \mathfrak{R}_k) = - \sum_k^N \frac{e e_k}{|r - \mathfrak{R}_k|}, \quad (33)$$

wobei r den Ortsvektor des Elektrons und \mathfrak{R}_k den Ortsvektor des k -ten Gitterpunktes bedeutet. (Um dreidimensionale Vektoren benützen zu können, haben wir hier die einfach durchindizierte Bezeichnungsweise der vorangehenden Paragraphen verlassen!)

Dem Operator Q , der nur die Wechselwirkung eines einzigen Überschußelektrons mit den starren Ionen beschreibt, haben wir den Index p zugeordnet, da es sich um das bekannte und vielfach untersuchte Polaronenproblem handelt. Wir wollen indessen hier dieses Problem nicht nach seinen Energiezuständen untersuchen, sondern nur eine für das weitere wichtige Untersuchung der Kopplung an die Normalschwingung ausführen. Dazu ist jedoch unerlässlich, die sehr allgemein angeschriebene SCHRÖDINGER-Gl. (6a) des Elektronenproblems — hier speziell des Eielektronenproblems — in detaillierterer Form aufzustellen, d. h. das Glied $V(r_i, \mathfrak{R}_k)$ ($r_i \equiv r$) zu präzisieren. Es wurde von vielen Autoren^{9,6} unter Umgehung des Gitterelektronenproblems (5) aus verschiedenartigen physikalischen Überlegungen erschlossen. Auch wir wollen das Gitterelektronenproblem (5) in der in § 1 dargelegten Weise aus der Untersuchung ausschließen, doch benötigen wir hier, im Unterschied beispielsweise zur PEKARSCHEN Behandlung, eine diskrete Berücksichtigung der Gitterionen und werden deshalb kurz einen für unsere Zwecke brauchbaren HAMILTON-Operator des Polarons herleiten.

Ohne Anwesenheit des Störeelektrons ist die potentielle Energie des Kristalls gegeben durch

$$P(\mathfrak{R}_k) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k \\ j \neq k}} \frac{e_j e_k}{|\mathfrak{R}_j - \mathfrak{R}_k|} + \frac{b}{|\mathfrak{R}_j - \mathfrak{R}_k|^n}. \quad (34)$$

⁸ Siehe beispielsweise M. BORN u. K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press, Oxford 1954.

⁹ S. I. PEKAR, Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle, Berlin 1954; J. H. SIMPSON, Proc. Roy. Soc., Lond. A **231**, 308 [1955]; M. WAGNER, Diplomarbeit, T.H. Stuttgart 1959.

Diese Formel gilt exakt jedoch nur in den idealen Ruhelagen \mathfrak{R}_k^0 des Kristalls; bei Auslenkungen $\mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}_k^0$ aus diesen Ruhelagen ist in $P(\mathfrak{R}_k)$ nur die Änderung der potentiellen Energie der starren Ionen enthalten. Durch $Q_p(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k)$ und $P(\mathfrak{R}_k)$ ist die gesamte potentielle Energie des Elektron-Gitter-Systems gefaßt, wenn die Ionen als starr betrachtet werden. Zusätzlich müssen wir also jetzt nur noch die Wechselwirkungen mit den durch Polarisation der Elektronenhüllen entstehenden Dipolen erfassen.

Als Ursache dieser Elektronenpolarisation wirken zwei (Vakuum-)Felder: das Feld der Störladung im Punkte \mathbf{r} :

$$\mathfrak{E}_0^s(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k^0) = -e \frac{(\mathfrak{R}_k^0 - \mathbf{r})}{|\mathfrak{R}_k^0 - \mathbf{r}|^3} \quad (35)$$

und das von den Ionenauslenkungen aus den idealen Gitterruhelagen \mathfrak{R}_k^0 herrührende Dipolfeld¹⁰:

$$\begin{aligned} U_P &= -\frac{1}{2} \sum_k \{ \mathfrak{p}_k^s \cdot \mathfrak{E}_0^s(\mathfrak{R}_k^0) + \mathfrak{p}_k^s \cdot \mathfrak{E}_0^v(\mathfrak{R}_k^0) + \mathfrak{p}_k^v \cdot \mathfrak{E}_0^s(\mathfrak{R}_k^0) + \mathfrak{p}_k^v \cdot \mathfrak{E}_0^v(\mathfrak{R}_k^0) \} \\ &= -\frac{n^2-1}{8\pi n^2} \Delta \tau \sum_k \{ [\mathfrak{E}_0^s(\mathfrak{R}_k^0)]^2 + 2\mathfrak{E}_0^s(\mathfrak{R}_k^0) \mathfrak{E}_0^v(\mathfrak{R}_k^0) + [\mathfrak{E}_0^v(\mathfrak{R}_k^0)]^2 \}, \end{aligned} \quad (40)$$

wobei $\mathfrak{p}_k^s, \mathfrak{p}_k^v$ die durch Polarisation der Einzelionen entstehenden Dipole bezeichnen und die zweite Zeile von (40) aus (38) resultiert. Setzen wir noch

$$U_P^s(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k) = -\frac{1}{2} \sum_k \mathfrak{p}_k^s \cdot \mathfrak{E}_0^s(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k^0) - \sum_k \mathfrak{p}_k^v \cdot \mathfrak{E}_0^v(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k^0) \quad (41)$$

$$\text{und} \quad U_P^v(\mathfrak{R}_k) = -\frac{1}{2} \sum_k \mathfrak{p}_k^v \cdot \mathfrak{E}_0^v(\mathfrak{M}_j, \mathfrak{R}_k^0), \quad (42)$$

so lautet der gesuchte HAMILTON-Operator des Polarons

$$H_p = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \mathbf{r} + Q_p(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k) + U_P^s(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k) + U_P^v(\mathfrak{R}_k) + P(\mathfrak{R}_k). \quad (43)$$

Für die Wellenfunktion des Polarons denken wir uns der Einfachheit halber eine einparametrische Funktion $\psi(\mathbf{r}, \beta(\mathfrak{R}_k))$ angesetzt. (Die folgenden Rechnungen sind jedoch keineswegs auf einen solchen Ansatz beschränkt, sondern ohne weiteres auch für mehrparametrische Funktionen anzuschreiben!) Wir können für $\psi(\mathbf{r}, \beta(\mathfrak{R}_k))$ etwa die von PEKAR⁹ benutzte Funktion einsetzen:

$$\psi(\mathbf{r}, \beta) = (7\pi^{-1/2}) \beta^{3/2} (1 + \beta r) e^{-\beta r}, \quad (44)$$

¹⁰ Die in den idealen Gitterruhelagen sitzenden Ionen polarisieren die Elektronenhüllen nicht. Nur Überschußfelder

$$\mathfrak{E}_0^v(\mathfrak{M}_j, \mathfrak{R}_k^0) = \sum_{j \neq k} \frac{1}{|\mathfrak{R}_j^0 - \mathfrak{R}_k^0|^3} [3(e_{jk} \mathfrak{M}_j) e_{jk} - \mathfrak{M}_j], \quad (36)$$

wobei die Ionendipole \mathfrak{M}_j definiert sind durch

$$\mathfrak{M}_j = e_j(\mathfrak{R}_j - \mathfrak{R}_j^0) = e_j \mathfrak{r}_j. \quad (37)$$

Die beiden Vakuumfelder wirken in einem elektromagnetisch polarisierbaren Medium und schaffen die Polarisation

$$\mathfrak{P}^s + \mathfrak{P}^v = \frac{n^2-1}{4\pi n^2} (\mathfrak{E}_0^s + \mathfrak{E}_0^v). \quad (38)$$

Die gesamte von dieser Polarisation herrührende Zusatzenergie des Kristalls ist nach den Gesetzen der Elektrodynamik gegeben durch

$$U_P = -\frac{1}{2} \int \{ \mathfrak{P}^s \cdot \mathfrak{E}_0^s + \mathfrak{P}^s \cdot \mathfrak{E}_0^v + \mathfrak{P}^v \cdot \mathfrak{E}_0^s + \mathfrak{P}^v \cdot \mathfrak{E}_0^v \} d\tau \quad (39)$$

Wir können sie auch atomistisch formulieren:

doch ist für unsere allgemeine Betrachtungsweise diese genaue Präzisierung nicht notwendig.

Da wir uns nicht für die mit der Elektronenwellenfunktion verträglichen Ruhelagen des Gitters interessieren, sondern nur die Kopplung an die Normalkoordinaten untersuchen wollen, denken wir uns die tatsächlich leicht berechenbare Grundkonfiguration $\mathfrak{R}_k^{(p)}$ und $\psi(\mathbf{r}, \beta(\mathfrak{R}_k^{(p)})) \equiv \psi_0(\mathbf{r}, \beta_0)$ bereits vorgegeben. [Den Index n für die Elektronenquantenzahl wollen wir hier zur Schreiberleichterung weglassen. Für den Ansatz (44) wäre $n=0$ zu setzen.] Diese Konfiguration erfüllt dann die statischen Gleichgewichtsbedingungen (11) und (13). Wir gehen nun sofort zur dynamischen Kopplung über, für die Gl. (13) entfällt und Gl. (11) für beliebige \mathfrak{R}_k gilt, wobei natürlich für die speziellen Werte $\mathfrak{R}_k \equiv \mathfrak{R}_k^{(p)}$ Gl. (13) immer noch gilt. Bildet man den Erwartungswert von (43) mit $\psi(\mathbf{r}, \beta(\mathfrak{R}_k))$ und unterwirft ihn der Bedingung (11), so entsteht

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^* \Delta \tau \psi d\tau + Q_p(\beta, \mathfrak{R}_k) + U_P(\beta, \mathfrak{R}_k) \right] &= 0. \end{aligned} \quad (45)$$

tun dies, und das Überschußfeld bei Ionenauslenkungen ist ein Dipolfeld.

Nun entwickeln wir nach den ξ_k , indem wir $X_k = X_k^{(p)} + \xi_k$ setzen. Dann folgt hieraus unmittelbar nach den Gln. (14), (18) und (19)

$$\sum_k \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^* \mathcal{A}_r \psi d\tau + Q_p(\beta, \xi_k) + U_p(\beta, \xi_k) \right] \cdot \beta_k \xi_k + \frac{\partial^2}{\partial \beta \partial \xi_k} [Q_p(\beta, \xi_k) + U_p(\beta, \xi_k)] \cdot \xi_k \right\} = 0. \quad (46)$$

alle $\xi_k=0$

Die nichtlinearen Glieder von ξ_k wurden dabei vernachlässigt. Man könnte aus Gl. (46) die Entwicklungskoeffizienten β_k berechnen und damit die potentielle Energie des Gitters bei beliebigen Auslenkungen in Anwesenheit des Überschußelektrons erhalten. Aus ihr würde ein Satz von Normalkoordinaten folgen, welcher genau den HAMILTON-Operator der Gitterschwingungen diagonalisiert. Entsprechend unserer näherungsweise gerechtfertigten Annahme wird aber dabei das Spektrum des Idealgitters reproduziert werden, und da sonst keine Gitterfreiheitsgrade durch die Störung hinzukommen, entstehen daneben keine Störeigenschwingungen. Wir können demnach als Eigenschwingungsspektrum das Spektrum und die Schwingungen des idealen Kristalls voraussetzen. Demgemäß läßt sich eine beliebige Auslenkung ξ_k aufbauen aus

$$\xi_k = \sum_{\mu, j} \xi_k^{\mu j} q_{\mu j}; \quad q_{\mu j} = \sum_k \xi_k^{\mu j} \xi_k \quad (47)$$

also einer Linearkombination von Eigenschwingungen. Wir haben hier die doppelte Indizierung μ, j eingeführt, um zwischen den einzelnen optischen und akustischen Zweigen unterscheiden zu können. Der Index μ mag die einzelnen Zweige kennzeichnen (insgesamt gibt es ja deren sechs!). Der Index j bezeichnet dann die Normalkoordinaten des jeweiligen Zweigs.

Für den zweiten Term in Gl. (46) konnte PEKAR⁹ im Kontinuum zeigen, daß bei der Entwicklung nach den Normalkoordinaten $q_{\mu j}$ die Koeffizienten der akustischen und der optischen transversalen Zweige verschwinden; der Beweis verläuft im diskreten Gitter näherungsweise analog, so daß wir nicht weiter darauf einzugehen brauchen. Man erhält daher aus Gl. (46)

$$\sum_k \frac{\partial^2}{\partial \beta \partial \xi_k} [Q_p(\beta, \xi_k) + U_p(\beta, \xi_k)] \cdot \xi_k = \sum_j \frac{\partial^2}{\partial \beta \partial q_j} [Q_p(\beta, q_j) + U_p(\beta, q_j)] \cdot q_j \equiv \sum_j a_j(\beta_0) q_j, \quad (48)$$

alle $\xi_k=0$ alle $q_j=0$

wobei die q_j die Normalkoordinaten des optisch longitudinalen Zweiges sind. [Zur Abkürzung haben wir $\beta_0 = \beta(\mathfrak{R}_k^{(p)})$ gesetzt!] Da die Summe $\sum \beta_j \xi_j$ eine Invariante ist, geht sie bei der Zerlegung (47), die auch als orthogonale Transformation aufgefaßt werden kann, in $\sum \beta_{\mu j} q_{\mu j}$ über, wobei die $\beta_{\mu j}$ die Entwicklungskoeffizienten erster Ordnung von $\beta(\mathfrak{R}_k)$ nach den $q_{\mu j}$ sind. Da aber nach Gl. (48) alle Entwicklungskoeffizienten des zweiten Gliedes von Gl. (46) für die Normalkoordinaten der akustischen und optisch transversalen Zweige verschwinden, sind die Koeffizienten $\beta_{\mu j}$ nur im optisch longitudinalen Zweig von Null verschieden, d. h. die Elektronenwellenfunktion, deren Wechselwirkung mit dem Gitter ganz im Parameter β gefaßt ist, ist nur an die longitudinalen optischen Schwingungen des Gitters gekoppelt. Wir wollen auch die nichtverschwindenden Kopplungskoeffizienten $\beta_{\mu j}$ des optisch longitudinalen Zweigs künftig ohne den Index μ schreiben.

Indessen nehmen wir sogleich eine weitere Trans-

formation vor: Infolge der Annahme der Entartung der optisch longitudinalen Schwingungen ist nämlich jedes System ξ'_k (auch hier ist der Index μ weggelassen, da wir nur von einem Zweig sprechen!), das durch eine orthogonale Transformation

$$\xi'_k = \sum_j T_{kj} \xi_j \quad (49)$$

aus den ursprünglichen Eigenvektoren ξ_k^j des optisch longitudinalen Zweigs hervorgeht, ein gleichberechtigtes System von Eigenvektoren und zieht ein gleichberechtigtes System von Normalkoordinaten q'_j nach sich:

$$q'_j = \sum_k \xi'_k{}^j \xi_k = \sum_i T_{ji} q_i \quad (50)$$

Man kann nun die Transformationsmatrix T_{ij} insbesondere so wählen, daß der Ausdruck (48) übergeht in:

$$\sum_j a_j(\beta_0) q_j = a'_1(\beta_0) q'_1 \quad (51)$$

Um dies einzusehen, braucht man nur die zu (50)

in den a_j und a_j' analoge Transformation anzuschreiben und die Bedingung $a_j' = a_1' \cdot \delta_{j1}$ festzusetzen. Aus

ihr läßt sich die Transformationsmatrix berechnen. Die Invariante $\Sigma \beta_k \xi_k$ geht dabei schließlich über in $\Sigma \beta_j' q_j'$ und man erhält aus Gl. (46)

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^* \Delta \tau \psi d\tau + Q_p(\beta, \xi_k) + U_p(\beta, \xi_k) \right] \right\}_{\text{alle } \xi_k=0} \sum_j \beta_j' q_j' + a_1'(\beta_0) q_1' = 0, \quad (52)$$

woraus durch Koeffizientenvergleich sofort folgt:

$$\beta_1' = \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^* \Delta \tau \psi d\tau + Q_p(\beta, \xi_k) + U_p(\beta, \xi_k) \right] \right\}^{-1} a_1'(\beta_0) \quad \text{und} \quad \beta_j' = 0 \quad \text{für} \quad j = 2, 3, \dots \quad (53)$$

Die Gln. (53) entsprechen den allgemeinen Bedingungen (20). Man sieht, daß der Fall verschwindender Dispersion auf eine ungeheuer einfache Darstellung der Wellenfunktion führt. Es wird

$$\psi(r, \beta(\mathfrak{R}_k)) \equiv \psi(r, \beta_0 + \beta_1' q_1') \quad (54)$$

also eine Wellenfunktion, in der nur eine einzige Normalkoordinate explizit vorkommt.

§ 6. Die Kopplungskonstante

Im vorangehenden Paragraphen hatten wir gezeigt, in welcher einfacher Weise sich die Berechnung der Normalkoordinatenkopplung an die Elektronenbewegung gestalten läßt, wenn man die Entartung der optisch longitudinalen Gitterschwingungen an-

nimmt. Um jedoch nicht nur die einfache Gestalt, sondern auch den numerischen Wert der Kopplungskonstante zu erhalten, muß die Transformierte a_1' bekannt sein. Das in § 5 zur theoretischen Erkundung verwendete Verfahren zweier aufeinanderfolgender Orthogonaltransformationen ist natürlich viel zu umständlich, als daß es für die praktische Rechnung in Frage käme. Wir geben daher einen direkten Weg zur Berechnung von a_1' an. Bei ihm wird nur die Kenntnis von $\psi_0(r, \beta_0)$ vorausgesetzt, was ja die Grundlage unserer jetzigen Untersuchung bildet und leicht mit den statischen Methoden durchgeführt werden kann.

Um also a_1' direkt zu erhalten, gehen wir noch einmal von Gl. (48) aus, setzen aber sogleich die zweite Transformation (50) mit der Folge (51) in (48) ein. Es entsteht dann

$$\sum_k \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \beta \partial \xi_k} [Q_p(\beta, \xi_k) + U_p(\beta, \xi_k)] \right\}_{\text{alle } \xi_k=0} \xi_k = \sum_{k,j} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \beta \partial \xi_k} [Q_p(\beta, \xi_k) + U_p(\beta, \xi_k)] \right\}_{\text{alle } \xi_k=0} \xi_k^i (T^{-1})_{ij} q_j' = a_1' q_1'. \quad (55)$$

Nach Voraussetzung ist T_{ij} eine orthogonale Matrix:

$$(T^{-1})_{ij} = T_{ji}. \quad (56)$$

Benützen wir noch die durch Gl. (49) definierten gestrichenen Eigenvektoren, so können wir statt (55) schreiben

$$\sum_{k,i,j} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \beta \partial \xi_k} [Q_p + U_p] \right\}_{\text{alle } \xi_k=0} \xi_k^i (T^{-1})_{ij} q_j' = \sum_{k,j} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \beta \partial \xi_k} [Q_p + U_p] \right\}_{\text{alle } \xi_k=0} \xi_k^{ij} q_j'. \quad (57)$$

Die durch (49) neu eingeführten Vektoren sind noch nicht bekannt, da die beiden Transformationen explizit gar nicht ausgeführt wurden. Hier können wir uns aber auf direktem Wege weiterhelfen: Der Ausdruck (48) bedeutet die Zerlegung von

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta \partial \xi_k} [Q_p(\beta, \xi_k) + U_p(\beta, \xi_k)]_{\text{alle } \xi_k=0} \quad (58)$$

nach longitudinalen optischen Eigenschwingungen. Dieser Ausdruck ist also allein durch longitudinale optische Eigenvektoren darstellbar. Mit ihm folgt

weiter, daß auch

$$\frac{\partial}{\partial \xi_k} [Q_p(\beta, \xi_k) + U_p(\beta, \xi_k)]_{\text{alle } \xi_k=0} \quad (59)$$

durch longitudinale optische Eigenvektoren allein darstellbar ist. Der Ausdruck (59) kann also als eine Linearkombination der Eigenvektoren ξ_k^i angeschrieben und wegen der vorausgesetzten Entartung selbst als Eigenvektor angesehen werden. Wir nennen ihn in seinen Komponenten η_k^1 . Es wird also möglich,

$$\eta_k^1 \equiv (\gamma^{(1)})^{-1} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi_k} [Q_p(\beta, \xi_k) + U_p(\beta, \xi_k)] \right\}_{\text{alle } \xi_k=0} \quad (60)$$

als Eigenvektor zu setzen. $\gamma^{(1)}$ ist dabei die Normierungskonstante:

$$(\gamma^{(1)})^2 = \sum_k \left[\frac{\partial}{\partial \xi_k} (Q_p + U_p) \right]_{\text{alle } \xi_k=0}^2. \quad (61)$$

Zum neuen Eigenvektor η_k^1 suchen wir noch ein orthogonales System η_k^i ($i=2, 3, \dots$) und haben damit ein vollständiges, den optischen Longitudinalschwingungen äquivalentes Eigenvektorsystem. Dieses Eigenvektorsystem ist gerade das nach Gl. (49) gesuchte System:

$$\eta_k^i = \sum_j T_{ij} \xi_k^j = \xi_k^i, \quad (62)$$

das die einfache Kopplung (55) hervorruft. Um dies zu beweisen, setzen wir $\eta_k^i = \xi_k^i$ in Gl. (57) ein; dann entsteht

$$\sum_{k,j} \left\{ \frac{\partial}{\partial \beta_0} [\gamma^{(1)} \xi_k^1] \right\} \xi_k^j q_j'. \quad (63)$$

Dabei haben wir zur Vereinfachung der folgenden Formeln Gl. (64) benützt:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} [F(\beta)]_{\beta=\beta_0} \equiv \frac{\partial}{\partial \beta_0} [F(\beta_0)]. \quad (64)$$

Beachtet man weiter die aus den Orthogonalitätseigenschaften der Eigenvektoren folgenden Relationen:

$$\sum_k \left(\frac{\partial}{\partial \beta_0} \gamma^{(1)} \xi_k^1 \right) \xi_k^1 = \frac{\partial \gamma^{(1)}}{\partial \beta_0} \quad (65)$$

und

$$\sum_k \left(\frac{\partial}{\partial \beta_0} \gamma^{(1)} \xi_k^1 \right) \xi_k^j = - \sum_k \xi_k^1 \gamma^{(1)} \left(\frac{\partial}{\partial \beta_0} \xi_k^j \right) = 0 \quad \text{für } j=2, 3, 4, \dots \quad (66)$$

(wenn man annimmt, daß die übrigen zu ξ_k^1 orthogonalen Eigenschwingungen nicht wesentlich von β_0 abhängen. Diese Annahme ist dadurch zu rechtfertigen, daß man im Einzelfall eines vorliegenden Problems zeigt, daß man zu dem speziell nach Gl. (60) gewählten Eigenvektor η_k^1 ein System von orthogonalen Eigenvektoren bilden kann, die unabhängig von β_0 sind). Dann folgt nach (63) und (55):

$$\sum_{k,j} \left\{ \frac{\partial}{\partial \beta_0} (\gamma^{(1)} \xi_k^1) \right\} \xi_k^j q_j' = \frac{\partial \gamma^{(1)}}{\partial \beta_0} q_1' = a_1' q_1'. \quad (67)$$

$$\text{Mithin ist} \quad a_1' = \partial \gamma^{(1)} / \partial \beta_0 \quad (68)$$

und damit zufolge der Gln. (61) und (53) das Kopplungsglied β_1' , ohne daß wir die in § 5 durchgeführten Transformationen explizit angegeben haben.

Es könnte den Anschein haben, als ob die Methode durch die Wahl von η_k^1 nach Gl. (60) von Willkür und Zufall nicht frei wäre. Dem ist jedoch nicht so: Man kann natürlich statt des einzigen Eigenvektors η_k^1 auch mehrere Eigenvektoren $\eta_k^1, \eta_k^2, \dots$ ins unmittelbare Spiel bringen, indem man setzt

$$\frac{\partial}{\partial \xi_k} [Q_p + U_p]_{\text{alle } \xi_k=0} = a \eta_k^1 + b \eta_k^2 + \dots \quad (69)$$

Dabei muß man die benützten Vektoren präzise, auch in ihrer Abhängigkeit von β_0 vorgeben, womit dann auch a, b, \dots in Abhängigkeit von β_0 gegeben sind. Vernünftigerweise beschränkt man sich aber auf einige wenige. Man kann zeigen, daß man stets mit zwei Eigenvektoren auskommt, wenn man Übergänge zwischen verschiedenen Elektronenzuständen einer Störstelle betrachtet; zwei Eigenvektoren sind aber in diesem Falle notwendig, weil die Elektronenwellenfunktionen beider Zustände gleichzeitig betrachtet werden müssen, man also für beide nur einen einzigen Satz von Eigenvektoren wählen darf, wobei die ursprünglich willkürlichen Ausgangsvektoren $(\eta_k^1)_{(n)}$ und $(\eta_k^1)_{(n')}$ der Orthogonalitätsbedingung unterliegen. Wir wollen hier nicht weiter darauf eingehen¹¹. Betrachtet man nur einen einzigen Elektronenzustand, so genügt die Vorgabe eines einzigen Eigenvektors η_k^1 in der vorstehend geschilderten Weise.

§ 7. Einparametrische Vergleichsfunktionen

In § 5 hatten wir darauf hingewiesen, daß sich die Kopplung eines Elektrons an die verschiedenen Eigenschwingungen in linearer Näherung getrennt behandeln läßt und daher die Gesamtkopplung des Elektrons mit dem Gitter durch eine additive Überlagerung der Kopplung an die einzelnen Normalschwingungen aufgebaut werden kann. Da das Schwingungsspektrum des gestörten Kristalls in ein näherungsweise ideales Schwingungsspektrum des ungestörten Kristalls und eine Reihe von Störschwingungen zerfällt, hatten wir uns die Additivität zunutze gemacht, um zunächst die Elektronenkopplung an den idealen Gitterschwingungsanteil zu untersuchen und auf eine einfache Form zu bringen. Dazu

¹¹ M. WAGNER, Diplomarbeit, T.H. Stuttgart 1959.

hatten wir den einfachsten Fall einer Kristallstörung, ein Überschußelektron, verwendet. Es bleibt noch die Aufgabe, die Kopplung an die Störschwingungen zu untersuchen. Diese entstehen nur, wenn man allgemeinere Gitterstörungen als das Polaron zuläßt. Wir kehren hiermit also zum allgemeinen Fall einer Gitterstörung zurück, die durch das Störpotential $Q_r(r, \mathfrak{R}_k)$ gekennzeichnet werden soll. (Eine Präzisierung dieses Störpotentials für eine Anionenlücke in einem Ionenkristall findet man bei FUES und STUMPF⁶.) In bezug auf die Anzahl der Störeelektronen und die Anzahl der Variationsparameter legen wir uns aber eine Beschränkung auf: Es soll zunächst nur ein Elektron und ein Variationsparameter $\beta(\mathfrak{R}_k)$ vorhanden sein. Eine so geübte Beschränkung ermöglicht eine sehr einfache Darstellung. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse lassen sich ohne weiteres auf den Mehrelektronen- und Mehrparameterfall übertragen.

Wie in den vorangehenden Paragraphen besteht auch hier das Problem in der Frage, ob nicht durch Einführung von Normalkoordinaten die nach Gl. (20) zwar leicht berechenbare, aber doch sehr große

Anzahl von Kopplungskonstanten reduziert werden kann.

Zur Durchführung unserer Betrachtung stellen wir uns vorerst auf den Standpunkt, das ganze Problem sei schon gelöst und wir besäßen die Kenntnis eines vollständigen Satzes von Eigenschwingungen $\xi_{k,h}^{(rn)}$ für den gestörten Kristallzustand r verknüpft mit dem zugehörigen Elektronenzustand n :

$$\xi_{k,h}^{(rn)} \Rightarrow \{\xi_{k,h}^{\mu j}, \xi_{k,s}^{(rn)}\}, \quad (70)$$

d. h. das Schwingungsspektrum des gestörten Kristalls zerfällt in die idealen Gitterschwingungen und einen Rest von Störschwingungen, die mit dem Index s bezeichnet sind. Mit diesem System (70) können wir nun die Transformation auf Normalkoordinaten durchführen. Um dabei die Kopplungskonstanten abzuleiten, müssen wir wieder die Minimalbedingung für die Energie U_{rn} verwenden. Der HAMILTON-Operator für den vorliegenden Fall ist vollständig analog zu (43); man muß nur Q_p durch Q_r ersetzen. Die Variation des Parameters β führt auf eine zu (45) analoge Gleichung und die Entwicklung nach den Auslenkungen ξ_k unter denselben Voraussetzungen wie in (46) ergibt schließlich

$$\sum_k \left\{ \frac{\partial}{\partial \beta_0^2} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \int \Psi_n^*(r, \beta_0) \Delta_r \Psi_n(r, \beta_0) dr + Q_{(rn)}^0 + U_{P(rn)}^0 \right] \cdot \beta_k \xi_k + \frac{\partial^2}{\partial \beta \partial \xi_k} [Q_{(rn)} + U_{P(rn)}] \cdot \xi_k \right\} = 0. \quad (71)$$

Es ist zu beachten, daß in (71) nur elektrische Wechselwirkungen des Elektrons mit dem Gitter enthalten sind. Die Eigenschwingungsdarstellung der ξ_k lautet jetzt

$$\xi_k = \sum_{\mu,j} \xi_k^{\mu j} q_{\mu j} + \sum_s \xi_{ks}^{(rn)} q_s. \quad (72)$$

Da es sich nur um elektrische Wechselwirkungen handelt, kann man in Verbindung mit der Einführung der besonderen Störfreiheitsgrade zeigen, daß

auch hier nur der longitudinale optische Zweig in Wechselwirkung mit dem Glied

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta \partial \xi_k} [Q_{(rn)}(\beta, \xi_k) + U_{P(rn)}(\beta, \xi_k)]$$

tritt. Der akustische und transversale optische Zweig fällt also aus der Rechnung heraus. Daraufhin kann man sofort eine weitere Transformation des longitudinalen optischen Zweigs auf ein System q'_i vornehmen, mit dem Ziel

$$\sum_{j,k} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \beta \partial \xi_k} [Q_{(rn)} + U_{P(rn)}] \right\} \xi_k^j q_j = \sum_{i,j,k} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \beta \partial \xi_k} [Q_{(rn)} + U_{P(rn)}] \right\} \xi_k^j (T^{-1})_{ji} q'_i \equiv a'_1 q'_1. \quad (73)$$

Die verlangte Transformation erhält man dann, wenn man als neuen Eigenvektor

$$\xi_k'^1 = (\gamma^{(1)})^{-1} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi_k} [Q_{(rn)} + U_{P(rn)}] \right\} \quad (74)$$

setzt. Es kann dann dieselbe Relation für den Koeffizienten a'_1 wie in Gl. (68) abgeleitet werden. Daraufhin geht Gl. (71) mit der Transformation (72) über in:

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \beta_0^2} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \int \Psi_n^*(r, \beta_0) \Delta_r \Psi_n(r, \beta_0) dr + Q_{(rn)}^{(0)} + U_{P(rn)}^{(0)} \right] \right\} \sum_j \beta'_j q'_j + a'_1 q'_1 + \sum_{k,s} \left\{ \frac{\partial}{\partial \beta_0} \gamma^{(1)} \xi_k'^1 \right\} \xi_{ks}^{(rn)} q_s = 0, \quad (75)$$

woraus folgt

$$\beta'_1 = \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \beta_0^2} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_n^{(0)*} \Delta_{\mathbf{r}} \psi_n^{(0)} d\tau + Q_{(\text{rn})}^{(0)} + U_{\text{P}(\text{rn})}^{(0)} \right] \right\}^{-1} \left(\frac{\partial \gamma^{(1)}}{\partial \beta_0} \right) \quad (76)$$

und

$$\beta'_s = \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \beta_0^2} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_n^{(0)*} \Delta_{\mathbf{r}} \psi_n^{(0)} d\tau + Q_{(\text{rn})}^{(0)} + U_{\text{P}(\text{rn})}^{(0)} \right] \right\}^{-1} \sum_k \left\{ \frac{\partial}{\partial \beta_0} \gamma^{(1)} \xi'_k \right\} \xi_{ks}^{(\text{rn})}. \quad (77)$$

Alle anderen β'_i verschwinden. Im Unterschied zum Polaronenfall sind also jetzt noch Glieder aufgetreten, die mit den Störschwingungen zusammenhängen. Da aber die Anzahl der Störschwingungen meistens sehr klein sein wird, hat man auch hier eine außerordentliche Vereinfachung der dynamischen Elektron-Gitter-Kopplung erreicht. Die Wellenfunktion lautet dann

$$\psi_n(\mathbf{r}, \beta) \equiv \psi_n(\mathbf{r}, \beta_0 + \beta'_1 q'_1 + \sum_s \beta'_s q'_s). \quad (78)$$

Es bleibt noch eine Bemerkung zu dem als bekannt vorausgesetzten Eigenschwingungssystem (70). Seine Kenntnis würde den Umweg über die Berechnung der kartesischen Kopplungskonstanten des Elektrons an das Gitter einschließen sowie die nachfolgende Lösung der Gittersäkulargleichung. Praktisch wird man dies natürlich umgehen und mit einem näherungsweise durch Ersatzpotentiale oder einem ähnlichen Hilfsmittel gewonnenen Eigenschwingungssystem beginnen, sodann die leicht zu rechnende Kopplung (76) und (77) durchführen und danach mit dieser Kopplung ein verbessertes Eigenschwingungssystem ableiten.

§ 8. Dynamische Elektron-Gitter-Kopplung beim F -Zentrum

Um die in den vorangehenden Paragraphen dargelegte Methodik an einem konkreten Beispiel zu demonstrieren, führen wir die Rechnungen für den Grundzustand des F -Zentrums in detaillierterer Weise durch. Dazu müssen wir vor allem den HAMILTON-Operator des Eielektronenproblems präzisieren. Betrachten wir auch hier die Beschreibung des Gitters durch Ersatzpotentiale [siehe Gl. (34)!] als atomistisch legitim, so können wir in ganz entsprechender Weise, wie beim Polaron (§ 5!), den HAMILTON-Operator des F -Zentrums angeben. Aus ihr resultiert die atomistische Berechnung sowohl der statischen

als auch der dynamischen Elektron-Gitter-Kopplung. Da wir unter Hinweis auf die Arbeit von FUES und STUMPF⁶ – dort findet man insbesondere auch die Rechnung für das F -Zentrum – das statische Problem, wie in den vorangehenden Paragraphen, als erledigt betrachten können, steht es uns hier frei, die dem statischen Problem zuzuschreibenden Teile des HAMILTON-Operators in nichtatomistischer – kontinuierstheoretischer – Formulierung zu benützen, wenn wir nur die Auslenkungen der Gitterkerne aus ihren dem Elektronenzustand gemäßen „self-consistent“-Ruhelagen weiterhin atomistisch beschreiben¹². Dann lautet die SCHRÖDINGER-Gleichung des Eielektronenproblems

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{\varepsilon r} + V^{(0)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k^{(n)} - \mathfrak{R}_k^0) + V^{(1)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}_k^{(n)}) + V(\mathfrak{R}_k) \right] \psi_n(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k) = U_n(\mathfrak{R}_k) \psi_n(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k), \quad (79)$$

wobei die \mathfrak{R}_k^0 die Ruhelagen der Gitterionen bei unbesetzter Störstelle und die $\mathfrak{R}_k^{(n)}$ die „self-consistent“-Ruhelagen bei der Elektronenladungsverteilung $|\psi_n^{(0)}|^2$ bedeuten. (Die Ruhelagen des idealen Gitters wollen wir in diesem Paragraphen mit \mathfrak{R}_k^{00} bezeichnen!)

Die einzelnen Glieder der Gl. (79) bedürfen indes näherer Erläuterungen. Mit m ist im ersten Glied die effektive Masse des Elektrons im Kristall gemeint. Bekanntlich kann man mit Hilfe der sogenannten „Methode der effektiven Masse“ (eine nähere Beschreibung dieser Methode findet man beispielsweise bei PEKAR⁹) die periodischen Anteile der potentiellen Energie in der Elektronengleichung durch Einführung einer effektiven Masse im kinetischen Glied berücksichtigen, und das erste Glied steht also für die kinetische Energie und alle periodischen Anteile der potentiellen Energie des Elektrons. Dabei wird die Wechselwirkungsenergie des Elektrons mit der von ihm geschaffenen Zusatzpolarisation der Elektronenhüllen der Kristallionen und die innere Energie dieser Polarisation als periodisch angesehen, was tatsächlich recht gut erfüllt ist.

Das zweite Glied ist das COULOMB-Potential der

¹² Eine genauere atomistische Behandlung sowohl der statischen als auch der dynamischen Elektron-Gitter-Kopplung beim F -Zentrum von M. WAGNER erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

Anionenlücke, geschwächt mit dem Faktor $1/\varepsilon$ wegen der Reaktion des Gitters auf die Existenz der Störstelle.

Das Glied $V^{(0)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k^{(n)} - \mathfrak{R}_k^0)$ ist die Wechselwirkungsenergie des Elektrons mit der Zusatzpolarisation $\mathfrak{P}_n^{(0)}(\mathbf{r}')$, die durch Verschiebung der (polarisierbaren!) Ionen aus den Ruhelagen \mathfrak{R}_k^0 der unbesetzten Störstelle in die „self-consistent“-Ruhelagen $\mathfrak{R}_k^{(n)}$ bei besetzter Störstelle entsteht:

$$V^{(0)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k^{(n)} - \mathfrak{R}_k^0) = e \int \frac{\mathfrak{P}_n^{(0)}(\mathbf{r}') (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}'. \quad (80)$$

Die drei ersten Glieder der Gl. (79) hängen von willkürlichen, frei variablen Gitterauslenkungen nicht

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{\varepsilon r} + e \int \frac{\mathfrak{P}_n^{(0)}(\mathbf{r}') (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}' + \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \int [\mathfrak{P}_n^{(0)}(\mathbf{r}')]^2 d\mathbf{r}' \right] \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k^{(n)}) = U_n^{(0)}(\mathfrak{R}_k^{(n)}) \psi_n^0(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k^{(n)}). \quad (81)$$

Aus ihr folgt die Polarisation $\mathfrak{P}_n^{(0)}(\mathbf{r}')$ durch Variation nach ebendieser Polarisation:

$$\mathfrak{P}_n^{(0)}(\mathbf{r}') = \frac{e}{4\pi} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \int \frac{|\psi_n^{(0)}(\mathbf{r}'')|^2 (\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|^3} d\mathbf{r}'' \quad (80a)$$

und diese Minimalbedingung für die „kontinuier-

liche“ Polarisation $\mathfrak{P}_n^{(0)}$ tritt hier an die Stelle der Gl. (7). Setzen wir nach PEKAR für den Grundzustand des F -Zentrums

$$V(\mathfrak{R}_k^{(n)}) = \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right)} \int [\mathfrak{P}_n^{(0)}(\mathbf{r}')]^2 d\mathbf{r}'$$

und die statische Elektronengleichung lautet

liche“ Polarisation $\mathfrak{P}_n^{(0)}$ tritt hier an die Stelle der Gl. (7). Setzen wir nach PEKAR für den Grundzustand des F -Zentrums

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k) = \pi^{-1/2} \beta(\mathfrak{R}_k)^{3/2} e^{-\beta(\mathfrak{R}_k) \cdot r}, \quad (82)$$

so ergibt sich durch Variation nach β mit Gl. (81) als Lösung des statischen Problems:

$$\psi_{1s}^{(0)} = \pi^{-1/2} \beta_0^{3/2} e^{-\beta_0 r}, \quad \beta_0 = \frac{m}{\hbar^2} e^2 \left[\frac{1}{\varepsilon} + \frac{5}{16} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \right]; \quad U_{1s}^{(0)}(\mathfrak{R}_k^{(1s)}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \beta_0^2. \quad (83)$$

Zur Behandlung der dynamischen Kopplung müssen wir das vierte Glied der Gl. (79) präzisieren. $V^{(1)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k^{(n)} - \mathfrak{R}_k^0)$ ist die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Elektron und der Verschiebungspolarisation $\mathfrak{M}_k + \mathfrak{p}_k^v$. Dabei beschreiben wir mit den Ionendipolen \mathfrak{M}_k die Wirkung der Verrückung der starren Ionen aus den Ruhelagen $\mathfrak{R}_k^{(n)}$:

$$\mathfrak{M}_k = e_k (\mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}_k^{(n)}) \quad (84)$$

und die \mathfrak{p}_k^v sind die als Reaktion hierauf entstehenden Dipole der Polarisation der Elektronenhüllen. Nach BORN und HUANG⁸ kann man die Summe $\mathfrak{M}_k + \mathfrak{p}_k^v$ in einfacher Weise durch \mathfrak{M}_k ausdrücken:

$$\mathfrak{M}_k + \mathfrak{p}_k^v = \sqrt{\frac{\varepsilon - n^2}{4\pi e^2}} M \Delta_{\mathbf{r}} \frac{\omega_0}{n^2} \mathfrak{M}_k. \quad (85)$$

(Dies ist allerdings nur möglich, wenn man über die im allgemeinen verschiedene Polarisierbarkeit α_k zweier Nachbarionen mittelt. Ohne diese Mittelung

würde in Gl. (85) α_k noch auftreten, was prinzipiell keine Komplikation bedeutete.) M ist gegeben durch

$$M = 2 \frac{M_{(+)} M_{(-)}}{M_{(+)} + M_{(-)}}, \quad (86)$$

wobei $M_{(+)}$ und $M_{(-)}$ die Massen zweier Nachbarionen sind. ω_0 ist die infrarote Dispersionsfrequenz, bei der der Brechungsindex des Kristalls unendlich groß wird, und $\Delta_{\mathbf{r}}$ ist das einem Ion zugeordnete Volumen. Setzen wir

$$\varrho = \sqrt{\frac{\varepsilon - n^2}{4\pi e^2}} M \Delta_{\mathbf{r}} \frac{\omega_0}{n^2}, \quad (87)$$

so folgt damit

$$V^{(1)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}_k^{(n)}) = -\varrho \sum_k e_k \frac{(\mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}_k^{(n)}) (\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathbf{r})}{|\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathbf{r}|^3}, \quad (88)$$

wenn wir annehmen, daß das von dem Elektron herührende Feld in \mathfrak{R}_k , $\mathfrak{R}_k^{(n)}$, \mathfrak{R}_k^0 und \mathfrak{R}_k^{00} praktisch gleich groß ist. (Diese Annahme ist sehr gut erfüllt,

da die Veränderungen der Gitterruhelagen im gestörten Gitter gegenüber den idealen Ruhelagen weniger als 5% des Gitterabstandes betragen.)

Da wir das Glied $V(\mathfrak{R}_k)$ aus Gl. (79) in der weiteren Rechnung nicht benötigen, ist mit Gl. (88) der für uns wesentliche Teil der SCHRÖDINGER-Gleichung

komplett. Wir bilden nun mit dem Ansatz (82) für die Wellenfunktion des Störstellenelektrons den Erwartungswert der Energie $U_n(\mathfrak{R}_k)$, indem wir $\psi_{1s}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k)$ in Gl. (79) einsetzen, von links mit $\psi_{1s}^*(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k)$ multiplizieren und über den Ortsraum des Elektrons integrieren:

$$U_{1s}(\beta, \mathfrak{R}_k) = \frac{\hbar^2}{2m} \beta^2 - \frac{e^2}{\varepsilon} \beta + \int |\psi_{1s}|^2 V^{(0)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k^{(1s)} - \mathfrak{R}_k^0) d\tau + \int |\psi_{1s}|^2 V^{(1)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}_k^{(1s)}) d\tau + V(\mathfrak{R}_k). \quad (89)$$

Wir wollen jetzt wieder zur einfach durchindizierten Kennzeichnung der Gitterfreiheitsgrade zurückkehren und im Auge behalten, daß dabei ein mit k indizierter Vektor (etwa \mathfrak{R}_k) für die drei k -Werte eines Gitterpunkts identisch ist. Wir setzen

$$\xi_k = X_k - X_k^{(1s)}, \quad \beta = \beta_0 + \sum \beta_k \xi_k \quad (90)$$

und erhalten damit

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}, \xi_k) = \psi_{1s}^{(0)}(\mathbf{r}, \beta_0) + \frac{\partial \psi_{1s}^{(0)}}{\partial \beta_0} \sum_k \beta_k \xi_k + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi_{1s}^{(0)}}{\partial \beta_0^2} \sum_{i,k} \beta_i \beta_k \xi_i \xi_k + \dots \quad (91)$$

Wenn wir mit dieser Entwicklung der Elektronenwellenfunktion in die Gl. (89) eingehen und außerdem für $V^{(1)}(\mathbf{r}, \xi_k)$ den durch Gl. (88) gegebenen Ausdruck verwenden, so ergibt sich nach einigen elementaren Umformungen:

$$\begin{aligned} U_{1s}(\beta_k, \xi_k) &= \frac{\hbar^2}{2m} \beta_0^2 - \frac{e^2}{\varepsilon} \beta_0 + \int |\psi_{1s}^{(0)}|^2 V^{(0)} d\tau - Q e \sum_k e_k \xi_k \int |\psi_{1s}^{(0)}|^2 \frac{(\mathfrak{R}_k^{00} - \mathbf{r})_k}{|\mathfrak{R}_k^{00} - \mathbf{r}|^3} d\tau \\ &+ \sum_k \beta_k \xi_k \left\{ \frac{\hbar^2}{m} \beta_0 - \frac{e^2}{\varepsilon} + 2 \int \psi_{1s}^{*(0)} \frac{\partial \psi_{1s}^{(0)}}{\partial \beta_0} V^{(0)} d\tau - 2 e Q \sum_i e_i \xi_i \int \psi_{1s}^{*(0)} \frac{\partial \psi_{1s}^{(0)}}{\partial \beta_0} \frac{(\mathfrak{R}_i^{00} - \mathbf{r})_i}{|\mathfrak{R}_i^{00} - \mathbf{r}|^3} d\tau \right\} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,k} \beta_i \beta_k \xi_i \xi_k \left\{ \frac{\hbar^2}{m} + \int \frac{\partial^2 |\psi_{1s}^{(0)}|^2}{\partial \beta_0^2} V^{(0)} d\tau \right\} + \dots + V(X_k). \end{aligned} \quad (92)$$

$U_{1s}(\beta_k, \xi_k)$ soll für willkürliche ξ_k zu einem Minimum in den β_k werden, d. h. es müssen alle partiellen Ableitungen $\partial U_{1s}(\beta_k, \xi_k) / \partial \beta_k$ verschwinden. Daraus folgen $3N$ nichtlineare Gleichungen, die den allgemeinen Gln. (20) entsprechen:

$$\begin{aligned} \xi_k \left\{ \frac{\hbar^2}{m} \beta_0 - \frac{e^2}{\varepsilon} + 2 \int \psi_{1s}^{*(0)} \frac{\partial \psi_{1s}^{(0)}}{\partial \beta_0} V^{(0)} d\tau - 2 e Q \sum_i e_i \xi_i \int \psi_{1s}^{*(0)} \frac{\partial \psi_{1s}^{(0)}}{\partial \beta_0} \frac{(\mathfrak{R}_i^{00} - \mathbf{r})_i}{|\mathfrak{R}_i^{00} - \mathbf{r}|^3} d\tau \right\} \\ + \xi_k \sum_i \beta_i \xi_i \left\{ \frac{\hbar^2}{m} + \int \frac{\partial^2 |\psi_{1s}^{(0)}|^2}{\partial \beta_0^2} V^{(0)} d\tau \right\} + \dots = 0. \end{aligned} \quad (93)$$

Da aber die Auslenkungen ξ_k willkürlich sind, müssen zusätzlich nach dem Fundamentalsatz der Algebra in jeder dieser Gleichungen die Koeffizienten gleicher Potenzen von ξ_k (bzw. gleicher Potenzkombinationen $\xi_i \xi_k$ etc.) einzeln verschwinden. Für den Koeffizienten des linearen Gliedes resultiert daraus gerade die Bestimmungsgleichung für β_0 , also die Lösung des statischen Problems, was man durch einige elementare Umformungen leicht nachweisen kann. Um zu einer Bestimmungsgleichung für β_k zu kommen, müssen wir also den Koeffizienten des quadratischen Gliedes ins Auge fassen:

$$\beta_k \left\{ \frac{\hbar^2}{m} + \int \frac{\partial^2 |\psi_{1s}^{(0)}|^2}{\partial \beta_0^2} V^{(0)} d\tau \right\} - 2 Q e e_k \int \psi_{1s}^{*(0)} \frac{\partial \psi_{1s}^{(0)}}{\partial \beta_0} \frac{(\mathfrak{R}_k^{00} - \mathbf{r})_k}{|\mathfrak{R}_k^{00} - \mathbf{r}|^3} d\tau = 0. \quad (94)$$

Mithin gilt

$$\beta_k = Q \cdot \left(e e_k \frac{\partial}{\partial \beta_0} \int |\psi_{1s}^{(0)}|^2 \frac{(\mathfrak{R}_k^{00} - \mathbf{r})_k}{|\mathfrak{R}_k^{00} - \mathbf{r}|^3} d\tau \right) / \left(\frac{\hbar^2}{m} + \int \frac{\partial^2 |\psi_{1s}^{(0)}|^2}{\partial \beta_0^2} V^{(0)} d\tau \right). \quad (95)$$

Für den Nenner dieses Ausdrucks erhält man nach einer etwas umständlichen, hier jedoch uninteressanten Rechnung unter Benützung von (80) und (83):

$$N_{(1s)} = \frac{\hbar^2}{m} \left[1 + \frac{3}{8} \frac{\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right)}{\left(\frac{1}{\varepsilon} + \frac{5}{16} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \right)} \right], \quad \text{wegen} \quad \int \frac{\partial^2 |\psi_{1s}^{(0)}|^2}{\partial \beta_0^2} V^{(0)} d\tau = \frac{3}{8} \frac{e^2}{\beta_0} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right). \quad (96), (97)$$

Die weitere Rechnung ist nun ganz in den Entwicklungen des vorigen Paragraphen vorgezeichnet. Als Eigenvektor einer Gitterschwingung setzen wir

$$\xi_k^{(1)} = (\gamma^{(1)})^{-1} e e_k \int |\psi_{1s}^{(0)}|^2 \frac{(\Re_k^{00} - \mathbf{r})_k}{|\Re_k^{00} - \mathbf{r}|^3} d\tau = -(\gamma^{(1)})^{-1} e e_k \frac{\partial}{\partial X_k^{00}} \int \frac{|\psi_{1s}^{(0)}|^2}{|\Re_k^{00} - \mathbf{r}|} d\tau. \quad (98)$$

Wir bemerken, daß die drei einem Gitterpunkt zugehörigen Komponenten dieses Eigenvektors gerade die Richtung der elektrischen Kraft, die von der Ladungsverteilung $e |\psi_{1s}^{(0)}|^2$ herrührt, auf die Ladung e_k bezeichnen. Der Normierungsfaktor $\gamma^{(1)}$ ist gegeben durch

$$(\gamma^{(1)})^2 = \sum_k e^4 \left[\int |\psi_{1s}^{(0)}|^2 \frac{(\Re_k^{00} - \mathbf{r})_k}{|\Re_k^{00} - \mathbf{r}|^3} d\tau \right]^2 \approx \frac{e^4}{4\pi} \int \left[\text{grad}_{\Re} \int \frac{|\psi_{1s}^{(0)}|^2}{|\Re - \mathbf{r}|} d\tau \right]^2 dT = \frac{5}{2} \pi \frac{e^4}{4\pi} \beta_0 \quad (99)$$

[siehe auch Gl. (61)!]¹³. An Stelle von (95) ergeben sich somit die Entwicklungskoeffizienten des Parameters β zu:

$$\beta_k = + \frac{q}{N_{(1s)}} \frac{\partial}{\partial \beta_0} (\gamma^{(1)} \xi_k^{(1)}). \quad (100)$$

Nehmen wir an, daß die übrigen Eigenschwingungen – auch eventuell vorhandene Störschwingungen – von β_0 nicht abhängen, und führen wir die Transformation auf Normalkoordinaten durch, so entsteht

$$\sum_k \beta_k \xi_k = \frac{q}{N_{(1s)}} \sum_k \frac{\partial}{\partial \beta_0} (\gamma^{(1)} \xi_k^{(1)}) \sum_j \xi_k^{(j)} q_j^{(1)} \quad (101)$$

$$= \frac{q}{N_{(1s)}} \left(\frac{\partial \gamma^{(1)}}{\partial \beta_0} \right) q_1^{(1s)},$$

ferner gilt

$$\beta = \beta_0 + \frac{q}{N_{(1s)}} \left(\frac{\partial \gamma^{(1)}}{\partial \beta_0} \right) q_1^{(1s)}, \quad (102)$$

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}, \beta) = \psi_{1s} \left(\mathbf{r}, \beta_0 + \frac{q}{N_{(1s)}} \left(\frac{\partial \gamma^{(1)}}{\partial \beta_0} \right) q_1^{(1s)} \right) \quad (103)$$

in Analogie zu Gl. (78), und nach einigen elementaren Umformungen:

$$U_{1s}(q_i^{(1s)}) = - \frac{\hbar^2}{2m} \beta_0^2 - \frac{5}{16} e^2 \beta_0 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right) - q \gamma^{(1)} q_1^{(1s)} - \frac{1}{2} \frac{q^2}{N_{(1s)}} \left(\frac{\partial \gamma^{(1)}}{\partial \beta_0} \right)^2 q_1^{(1s)} + \dots + V(q_i^{(1s)}). \quad (104)$$

wobei die Formel

$$\int |\psi_{1s}^{(0)}|^2 V^{(0)} d\tau = \frac{5}{8} e^2 \beta_0 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right). \quad (105)$$

benützt wurde, deren Herleitung hier belanglos ist⁹.

¹³ In Gl. (99) ist $|e_k| = e$ gesetzt, weil F -Zentren nur bei Alkalihalogeniden auftreten, wo die Gitterionen einwertig sind.