

## Zur Theorie des F-Zentrums\*

### I. Wellenfunktionen und Energieeigenwerte bei dynamischer Elektron-Gitter-Kopplung

Von MAX WAGNER

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

(Z. Naturforschg. 15 a, 889—908 [1960]; eingegangen am 28. Mai 1960)

Um die bisherigen entgegengesetzt extremen theoretischen Ausgangspositionen von PEKAR (unendlich viele Oszillatoren) und WILLIAMS (ein einziger Oszillator) zu überbrücken, ist es notwendig, die dynamische Kopplung der am Störzentrum lokalisierten Elektronenwellenfunktionen an das Gitter durch physikalisch reale Gittereigenschwingungen zu beschreiben. Die bei der Kopplung mitspielenden Eigenschwingungen werden dabei von der Symmetrie der lokalisierten Wellenfunktion  $\psi_n$  ausgewählt, und besitzen deshalb insgesamt Zentralsymmetrie und darüber hinaus die spezielle Symmetrie der Wellenfunktion (s, p, d, etc.). Dadurch wird es möglich — im Sinne eines Kreisschlusses — die Normalamplituden (Eigenvektoren) der mitspielenden Eigenschwingungen durch das elektrische Feld der Elektronenladungsverteilungen  $e|\psi_n|^2$  zu fixieren. Da man bei Übergängen zwischen zwei Elektronenzuständen nur zwei Elektronenwellenfunktionen gleichzeitig beschreiben muß, kann die dynamische Elektron-Gitter-Kopplung beim F-Zentrum stets auf die Kopplung an zwei Gitteroszillatoren reduziert werden, die die Symmetrie der beiden Wellenfunktionen haben und in guter Näherung physikalisch real sind.

Eine auf diesem Fundament aufgebaute Theorie vermag die Charakteristika der F-Absorptions- und Emissionsbande in guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu erklären, wie in Teil II gezeigt wird; vor allem aber kann sie — hinausgehend über die bisherigen Theorien — auf strahlungslose Übergänge angewendet werden, so daß später mit Hilfe einer Reaktionskinetik Fragen der Quantenausbeute, Photoleitfähigkeit etc. untersucht werden können.

Im Laufe der letzten 40 Jahre, seit JOFFÉ und RÖNTGEN<sup>1</sup> zum ersten Mal die Photoleitfähigkeit von verfärbtem Steinsalz beobachtet haben, ist die expe-

rimentelle Literatur über Farbzentren außerordentlich umfangreich geworden<sup>2</sup>. Da das F-Zentrum eine Art Modellproblem für viele andere Störstellen eines

\* Dissertation, Techn. Hochschule, Stuttgart 1960 (1. Teil).

<sup>1</sup> A. JOFFÉ u. W. C. RÖNTGEN, Ann. Phys., Lpz. 64, 1 [1921].

<sup>2</sup> R. W. POHL, Proc. Roy. Soc., Lond. 49 (extra part), 3 [1937]; F. SEITZ, Rev. Mod. Phys. 18, 3, 384 [1946] und 26, 1, 7 [1954].



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

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

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

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

Kristalls ist, wurden in letzter Zeit zahlreiche Versuche unternommen, eine quantitative Theorie desselben zu entwickeln.

Die bisher publizierten theoretischen Arbeiten kann man, entsprechend ihren entgegengesetzt extremen Ausgangspositionen, im wesentlichen in zwei Gruppen einteilen. PEKAR und seine Mitarbeiter<sup>3</sup> sowie HUANG und RHYS<sup>4</sup> beschreiben die Wirkungen des Gitters auf das Störstellenelektron kontinuums-theoretisch durch ein makroskopisches Polarisationsfeld  $\mathfrak{P}(\mathbf{r})$ , dem durch eine FOURIER-Zerlegung unendlich viele Gitteroszillatoren quantenmechanisch zugeordnet werden, so daß die Wellenfunktion des Gesamtsystems als Produkt der Eielektronenwellenfunktion und der unendlich vielen Einoszillatorwellenfunktionen angeschrieben werden kann. Um die gewichtigste Eigenheit des Gitters, die Periodizität, zu berücksichtigen, sind sie gezwungen, dem Elektron eine „effektive“ Masse zuzuschreiben, die aus dem Experiment selbst bestimmt werden muß.

WILLIAMS<sup>5</sup> und seine Mitarbeiter hingegen — sie behandeln nicht das *F*-Zentrum selbst, sondern das verwandte Problem eines  $\text{Ti}^{+}$ -Ions im KCl-Kristall — beachten die diskrete Struktur der nächsten Umgebung der Störstelle, indem sie die Elektronenwellenfunktionen der Störstelle an die kugelsymmetrischen Radialauslenkungen der sechs nächsten Gitterionen koppeln, die durch eine einzige „Konfigurationskoordinate“ zu beschreiben sind. Als Darstellung der potentiellen Gitterenergie in Abhängigkeit von dieser Konfigurationskoordinate ergeben sich für die verschiedenen Störstellenzustände Parabeln verschiedener Öffnung, die gegeneinander verschoben sind und denen man mit einigem Recht einen Oszillator zuordnen kann, dessen Eigenfrequenz und Ruhelage in den verschiedenen Elektronenzuständen differiert. Die Unanschaulichkeit der Beschreibung von PEKAR, HUANG und RHYS ist dadurch vermieden, aber der eingeführte Oszillator besitzt ebenfalls keine physikalische Realität; überdies besitzen Anfangs- und Endzustand eines Übergangs am Störzentrum meist verschiedene Symmetrie, die durch die festgelegte Kugelsymmetrie des Oszillators nicht gleichzeitig erfaßt werden kann.

Hier wird nun der Versuch unternommen, eine der physikalischen Realität besser angepaßte ato-

mistische Theorie des *F*-Zentrums zu entwerfen, deren Grundlagen die obigen extremen Ausgangspositionen überbrücken. Diese Theorie soll die experimentellen Befunde möglichst genau erklären, ohne eine nichtlegitime, aus dem Experiment erst zu entnehmende Größe zu enthalten. Dabei werden wir, so weit nur irgend möglich, in die mikroskopische Theorie makroskopische Stoffkonstanten, wie die statische und dynamische Dielektrizitätskonstante, etc. einbauen, um den Rechenaufwand zu reduzieren; diese Stoffkonstanten wollen wir also als legitim erachten, da sie entweder aus Theorien oder aber aus Experimenten folgen, die mit dem *F*-Zentrum nichts zu tun haben.

In der Anwendung der Theorie auf das Experiment werden wir uns auf die gemessenen Charakteristika der Absorptionsbanden beschränken. Die Behandlung strahlungsloser Übergänge, die zur Erklärung der Quantenausbeute, der Leitfähigkeitsmessungen, etc. notwendig ist, soll späteren Arbeiten vorbehalten bleiben. Ebenso soll auch der abschließende Teil einer Theorie des *F*-Zentrums, die statistische Bilanz aller Übergänge und die Reaktionskinetik, erst später untersucht werden.

Der gesamte Absorptionsbandenzug des *F*-Zentrums hat nach den bisher vorliegenden Messungen die folgenden Charakteristika:

1. Eine Hauptbande und auf deren hochfrequenten Seite mehrere Nebenbanden. Die Hauptbande und die erste Nebenbande sind durch die Messungen der POHLschen Schule<sup>2</sup> seit längerer Zeit bekannt. Vor kurzer Zeit hat LÜTY<sup>6</sup> noch weitere Nebenbanden gefunden.
2. Die absolute Höhe der Bandenmaxima und deren Temperaturabhängigkeit.
3. Die Halbwertsbreite der Einzelbanden und deren Temperaturabhängigkeit.
4. Die nahezu GAUSSsche Form der Banden und die Abweichungen von eben dieser Form.
5. Die absolute Lage der Bandenmaxima und deren Temperaturverschiebung.

Der Weg der Untersuchung ist von Beginn logisch zwingend festgelegt: Es ist zunächst der HAMILTON-Operator zu formulieren — insbesondere also auch die in der Eielektronengleichung enthaltenen perio-

<sup>3</sup> S. I. PEKAR, Unters. ü. d. Elektronentheorie d. Kristalle, Akad. Verl., Berlin 1954 (dort weitere Literaturzitate!); Fortschr. d. Phys. **I**, 367 [1953/54].

<sup>4</sup> K. HUANG u. A. RHYS, Proc. Roy. Soc., Lond. (A) **204**, 406 [1951].

<sup>5</sup> F. E. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **19**, 457 [1951]; Phys. Rev. **80**, 306 [1950]; **82**, 281 [1951]; F. E. WILLIAMS u. M. H. HEBB, Phys. Rev. **84**, 1181 [1951].

<sup>6</sup> F. LÜTY, im Druck.

dischen Glieder des Potentials — sodann das Problem der statischen Elektron-Gitter-Kopplung und anschließend das der dynamischen Elektron-Gitter-Kopplung zu behandeln, um schließlich zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten und der Absorptionsbande selbst zu gelangen. In dieser Folge der Einzelprobleme stünden die aus mancherlei Gründen größten mathematischen Schwierigkeiten (man muß ja beispielsweise eine partielle Differentialgleichung angehen, die eine Überlagerung von zentraler und gitterperiodischer Symmetrie enthält!) am Beginn der Entwicklung. Deshalb lösen wir uns vom logischen Zwang dieser Folge dadurch, daß wir zunächst noch einen nichtlegitimen Parameter — die „effektive Masse“ des Störstellenelektrons — in der Theorie verwenden. Damit bekommen wir die Möglichkeit, sogleich mit der atomistischen Behandlung der Elektron-Gitter-Dynamik zu beginnen, während die Elektron-Gitter-Statik zunächst etwas oberflächlich durch eine Kontinuumstheorie beschrieben wird. Im Teil II behandeln wir die optischen Übergänge am *F*-Zentrum, und erst im Teil III kommen wir zur atomistischen Gitter-Statik des *F*-Zentrums und eliminieren dabei schließlich die effektive Masse des Elektrons, so daß die Theorie dann in unserem Sinne als legitim anzusehen ist.

Wir werden nun in diesem I. Teil der Untersuchung zunächst von der SCHRÖDINGER-Gleichung des Gesamtsystems ausgehen, diese mit Hilfe der beiden adiabatischen Näherungen in drei jeweils nur einseitig gekoppelte Gleichungen zerlegen, was einer Aufspaltung des Gesamtsystems in Gitterelektronensystem (ohne Störstellenelektron), Kernschwingungssystem und Einelektronensystem entspricht, und dann die Korrelation zwischen Kernschwingungen und Einelektronenproblem explizit beschreiben, während die quantenmechanische Behandlung des Gitterelektronenproblems in einer speziellen Theorie des *F*-Zentrums zweitrangig ist, so daß wir es uns erlauben können, die Wirkungen der Gitterelektronen in summarischer Weise in die Theorie einzubauen und so die quantenmechanische Lösung zu umgehen.

In der weiteren Entwicklung können wir nachweisen, daß die Einelektronenwellenfunktionen jeweils nur von einer einzigen bzw. zwei Eigenschwin-

gungen des Gitters abhängen. Die diesen Eigenschwingungen zugehörigen Eigenvektoren besitzen physikalisch anschauliche Bedeutung. Als das den I. Teil abschließende Ergebnis erhalten wir die expliziten Ausdrücke für die Elektronenwellenfunktionen mit den zugehörigen Energietermen, die es uns in Teil II ermöglichen, Übergangsmatrixelemente, Auswahlregeln und schließlich die Absorptions- (und natürlich auch die Emissions-) Bande zu berechnen.

## § 1. Schrödinger-Gleichung des Gesamtsystems

Als System gilt uns ein Teilvolumen des Kristalls, dem ein einziges *F*-Zentrum zugeordnet ist. Die Vielzahl dieser Teilvolumina kann man als statistisches Ensemble zum Kristall zusammenfassen, wie STUMPF<sup>7</sup> gezeigt hat, aber ein solche Zusammenfassung wird erst notwendig bei der Behandlung von Leitfähigkeitsphänomenen, so daß wir hier nicht näher darauf einzugehen brauchen. Die SCHRÖDINGER-Gleichung des Gesamtsystems lautet:

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

$N'$  ist die Zahl der Elektronenfreiheitsgrade,  $N$  die Zahl der Kernfreiheitsgrade im angenommenen Teilvolumen des Kristalls.  $V(x_i, X_k)$  steht für die Summe der Wechselwirkungsenergien aller Partikel untereinander, wobei wir an dieser Stelle durchaus auch noch magnetische Wechselwirkungen zulassen, was bedeutet, daß  $V(x_i, X_k)$  auch von  $\partial/\partial x_i$  (die Abhängigkeit von  $\partial/\partial X_k$ ,  $\partial^2/\partial x_i \partial X_k$  können wir wegen der Trägheit der Kerne bereits hier als sehr klein ausscheiden!) abhängen kann.

In einem polaren Kristall — mit einem solchen haben wir es stets zu tun — existieren zwei Arten von Kernen:  $M_k = M_+$ ,  $M_-$ , weshalb wir in Gl. (1)  $M_k$  unterhalb des Summenzeichens zu schreiben haben.

Die beiden adiabatischen Näherungen<sup>8</sup> gestatten es nun, ohne spezielle Aussagen über das Modell der Störstelle, das Gesamtsystem in drei Untersysteme zu zerlegen. Die erste adiabatische Näherung ist wohlbekannt<sup>9</sup>. Sie realisiert mathematisch die physikalische Aussage, daß alle Elektronen des Kristalls

<sup>7</sup> H. STUMPF, Z. Naturforschg. **12 a**, 153 [1957].

<sup>8</sup> M. BORN, Z. Phys. **40**, 167 [1926].

<sup>9</sup> H. STUMPF u. M. WAGNER, Z. Naturforschg. **15 a**, 30 [1960];

W. SCHOTTKY, Halbleiterprobleme III, Referat H. J. G. MEYER, F. Vieweg, Braunschweig 1956; H. STUMPF, Z. Naturforschg. **10 a**, 971 [1955].

sich gegenüber den schweren Atomkernen sehr schnell bewegen, und spaltet die SCHRÖDINGER-Gleichung (1) durch den Ansatz einer Produktwellenfunktion

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

auf in die beiden Gleichungen:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N'} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V(x_i, X_k) \right] \psi_n(x_i, X_k) = U_n(X_k) \psi_n(x_i, X_k), \quad (3)$$

$$\left[ -\sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_k} \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} + U_n(X_k) \right] \varphi_m^n(X_k) = E_m^n \varphi_m^n(X_k) \quad (4)$$

unter Vernachlässigung der beiden Glieder:

$$H^{(1)} \Psi_{nm}(x_i, X_k) = -\sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{M_k} \frac{\partial}{\partial X_k} \psi_n(x_i, X_k) \frac{\partial}{\partial X_k} \varphi_m^n(X_k), \quad (5)$$

$$H^{(2)} \Psi_{nm}(x_i, X_k) = -\sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_k} \varphi_m^n(X_k) \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} \psi_n(x_i, X_k). \quad (6)$$

Die Operatoren  $H^{(1)}$  und  $H^{(2)}$  sind als zeitunabhängige Störoperatoren maßgeblich für die inneren (strahlungslosen) Übergänge zwischen den Elektronenzuständen – insbesondere den lokalisierten Elektronenzuständen der Störstelle – bei Energieerhaltung des Gesamtsystems.

Die Gln. (3) und (4) sind in den Koordinaten und Quantenzahlen entgegengesetzt einseitig gekoppelt. Die Kerngleichung (4) hängt von den Elektronenkoordinaten nicht mehr ab, jedoch steht der Eigenwert  $U_n(X_k)$  der Elektronengleichung als potentielle Energie darin, d. h. Kernwellenfunktionen und Kernzustände hängen von der Elektronenquantenzahl  $n$  ab. Wir werden uns im nächsten Paragraphen detaillierter mit der quantenmechanischen Bewegungsgleichung der Gitterkerne befassen.

Die Elektronengleichung (3) ist einseitig an Gl. (4) gekoppelt. Außerdem enthält sie die Koordinaten aller Elektronen in gegenseitiger algebraischer und differentieller Kopplung und ist einer exakten Behandlung gänzlich unzugänglich. Die Durchführung einer Separation an ihr im Sinne einer zweiten adiabatischen Näherung erfordert aber ein etwas diffizileres Vorgehen. Wir wollen in der Indizierung

das dem  $F$ -Zentrum zugeordnete Elektron (Störstellenelektron!) von den übrigen Kristallelektronen unterscheiden, indem wir ihm die Quantenzahl  $n$  und die Koordinaten  $x_i$  zuordnen, während die anderen Elektronen durch den Index  $j$  gekennzeichnet werden sollen; so schreiben wir statt Gl. (3):

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^{N'-3} \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + V(x_i, x_j, X_k) \right] \psi_{nnj}(x_i, x_j, X_k) = U_{nnj}(X_k) \psi_{nnj}(x_i, x_j, X_k). \quad (3a)$$

In der adiabatischen Näherung für das Elektronensystem (zweite adiabatische Näherung!) macht man nun die folgende Annahme:

*Die Gitterelektronen (Hüllelektronen) sollen sich in den tiefsten Zuständen aufhalten, also fest an die Kerne gebunden sein. Von den inneren Hüllelektronen abgesehen bedeutet das insbesondere, daß die Valenzelektronen sich im Valenzband befinden mögen. Das „Störstellenelektron“ hingegen soll sich gegenüber den übrigen Gitterelektronen langsam bewegen, so daß diese letzteren auf seine Bewegung trägheitslos reagieren können.*

Um diese Annahme auch für die Elektronen der äußersten Hülle der dem  $F$ -Zentrum benachbarten Alkaliionen zu rechtfertigen, muß man ihre mittlere Geschwindigkeit abschätzen und sie mit der mittleren Geschwindigkeit des Störstellenelektrons vergleichen. Nach PAULING und WILSON<sup>10</sup> ist die Wurzel über die mittlere quadratische Geschwindigkeit eines Elektrons bei einem wasserstoffähnlichen Atom gegeben durch:

$$\sqrt{v_{nlm}^2} = Z e^2 / n \hbar.$$

Benützt man für die Elektronen der Alkaliionen die SLATERSchen Näherungseigenfunktionen<sup>11</sup>, die jeweils einem effektiven Wasserstoffproblem zugeordnet sind, und betrachtet man die Wellenfunktion des Störstellenelektrons ebenfalls einem effektiven Wasserstoffproblem zugehörig, so ergibt sich beim Vergleich der Zahlenwerte von  $\sqrt{v_{nlm}^2}$  noch im ungünstigsten Fall ein Verhältnis, das größer ist als 10 : 1, so daß man die obige Annahme akzeptieren kann.

In Analogie zur ersten adiabatischen Näherung führt der Ansatz einer Produktwellenfunktion

$$\psi_{nnj}(x_i, x_j, X_k) = \psi_n(x_i, X_k) \psi_{nj}(x_i, x_j, X_k) \quad (7)$$

<sup>10</sup> L. PAULING u. E. B. WILSON, *Introduct. to Quant. Mechan.*, McGraw-Hill, New York 1935.

<sup>11</sup> J. C. SLATER, *Phys. Rev.* **36**, 57 [1930].



zu einer Aufspaltung der Elektronengleichung (3 a) in die beiden Gleichungen:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^{N'-3} \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + V(x_i, x_j, X_k) \right] \psi_{nj}(x_i, x_j, X_k) = U_{nj}(x_i, X_k) \psi_{nj}(x_i, x_j, X_k), \quad (8)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + U_{nj}(x_i, X_k) \right] \psi_n(x_i, X_k) = U_{nnj}(X_k) \psi_n(x_i, X_k) \quad (9)$$

unter Vernachlässigung des Ausdrucks:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^3 \left[ 2 \frac{\partial \psi_n(x_i, X_k)}{\partial x_i} \frac{\partial \psi_{nj}(x_i, x_j, X_k)}{\partial x_i} + \psi_n(x_i, X_k) \frac{\partial^2 \psi_{nj}(x_i, x_j, X_k)}{\partial x_i^2} \right], \quad (10)$$

was gerade die Realisierung der zweiten adiabatischen Näherung bedeutet. Tatsächlich genügt jedoch die Vernachlässigung des Ausdrucks (10) noch nicht, um die Separation zu bewirken. Vielmehr benötigen wir die zusätzliche Voraussetzung:

$$V(x_i, x_j, X_k) \psi_n(x_i, X_k) \psi_{nj}(x_i, x_j, X_k) = \psi_n(x_i, X_k) V(x_i, x_j, X_k) \psi_{nj}(x_i, x_j, X_k), \quad (11)$$

die, da in  $V(x_i, x_j, X_k)$  auch magnetische Wechselwirkungen auftreten können, nicht ganz trivial ist. Da wir aber bei der Theorie des *F*-Zentrums die magnetisch sehr gut abgesättigten Ionen der Ionenkristalle als a priori existent in Rechnung stellen können, bedeutet die Forderung (11) eine viel weniger gewichtige Näherung, als die zweite adiabatische Näherung, und wir können es bei dieser kurzen Anmerkung bewenden lassen.

Das quantenmechanische Gesamtproblem ist nun in drei Teilprobleme zerlegt, repräsentiert durch die Gln. (4), (8) und (9), die miteinander jeweils nur einseitig korreliert sind. Formal ist dadurch der Gang der mathematischen Behandlung vorgeschrieben: Es ist zuerst das Gitterelektronenproblem (8) zu lösen, denn daraus folgt die potentielle Energie  $U_{nj}(x_i, X_k)$  für die Einelektronengleichung (9), aus deren Auflösung sich wiederum die potentielle Energie  $U_{nnj}(X_k)$  für die Gitterschwingungsgleichung (4) ergibt. Jedoch ist im Rahmen der Theorie des *F*-Zentrums die quantenmechanische Behandlung des Gitterelektronenproblems uninteressant, zumal wir nur Übergänge untersuchen wollen, bei denen sich die Quantenzahl  $n$  des Störstellenelektrons ändert, nicht aber die der Gitterelektronen.

Um das Gitterelektronenproblem eliminieren zu können, muß es uns gelingen, die potentielle Energie  $U_{nj}(x_i, X_k)$  der Einelektronengleichung (9) aus anderen physikalischen Daten zu ermitteln. Dies kann dadurch geschehen, daß wir – der physikalischen Gegebenheit gemäß – die Gitterelektronen mit den Kernen zu komplexen, polarisier- und deformierbaren Teilchen – Ionen – zusammenfassen; die klassisch angebbare potentielle Energie des Störstellenelektrons im Felde dieser Ionen ist dann gleichbedeutend mit dem Energieeigenwert  $U_{nj}(x_i, X_k)$  der Gitterelektronengleichung (8).

Allerdings ist nun auch der für den Übergang maßgebliche Störoperator in der Einelektronengleichung so zu modifizieren, daß in ihm bereits die Reaktion der Gitterelektronen berücksichtigt ist; bezeichnen wir ihn mit  $H_{\text{stör}}(\mathbf{r}, x_j, X_k)$ , so ist er in der Einelektronengleichung zu ersetzen durch:

$$H_{\text{stör}}(\mathbf{r}, X_k) = \int \psi_{nj}^*(\mathbf{r}, x_j, X_k) H_{\text{stör}}(\mathbf{r}, x_j, X_k) \psi_{nj}(\mathbf{r}, x_j, X_k) \Pi_j d\mathbf{x}_j, \quad (12)$$

und da wir  $\psi_{nj}(\mathbf{r}, x_j, X_k)$  nicht berechnen wollen, bedeutet dies, daß man auch  $H_{\text{stör}}(\mathbf{r}, X_k)$  mit Hilfe des klassischen Ionenbildes beschreiben muß. Das wird sowohl für die optischen als auch für die hier zunächst noch nicht behandelten strahlungslosen Übergänge möglich sein.

Es verbleiben zur Behandlung das Einelektronenproblem (9) und das Gitterschwingungsproblem (4). Beide Gleichungen werden wir in den folgenden Paragraphen ausführlich diskutieren. Bevor wir jedoch die eigentliche Detaildiskussion durchführen, müssen wir im nächsten Paragraphen noch einige Bemerkungen allgemeinerer Art über Gitterschwingungen schlechthin und über die quantenmechanische Gittergleichung (4) machen.

## § 2. Gitterschwingungen

Die SCHRÖDINGER-Gleichung (4) für die Gitterkerne hängt von den Elektronenkoordinaten nicht mehr ab, doch ist die potentielle Energie  $U_{n,nj}(X_k)$  der Gitterkerne identisch mit dem Eigenwert der Einelektronengleichung (9), d. h. Kernwellenfunktionen und Kernzustände hängen von den Elektronenquantenzahlen  $n, n_j$  ab. Da – wie im vorigen Paragraphen ausgeführt – uns nur Effekte interessieren, bei denen die Gitterelektronen ihren Zustand beibehalten ( $n_j = \text{const}$ ), und wir infolgedessen oben die quantenmechanische Behandlung des Gitterelektronenproblems beiseitegeschoben haben, werden

wir künftig den Index  $n_j$  an der potentiellen Energie weglassen.

Aus der realen Existenz gestörter Kristalle folgt, daß die potentielle Energie  $U_n(X_k)$  Minima haben muß, in die schwach ausgelenkte Gitterkerne zurückstreben. Die Abhängigkeit der potentiellen Energie  $U_n(X_k)$  von der Elektronenquantenzahl  $n$  kann man im klassischen Bild dahin interpretieren, daß die Kerne in den verschiedenen Elektronenzuständen verschiedene Ruhelagen  $X_k^{(n)}$  haben, und man kann  $U_n(X_k)$  an diesen Ruhelagen entwickeln:

$$U_n(X_k) = U_n(X_k^{(n)}) + \frac{1}{2} \sum_{j,k} A_{jk}^{(n)} (X_k - X_k^{(n)}) (X_j - X_j^{(n)}) + \dots$$

mit  $A_{jk}^{(n)} = \partial^2 U_n(X_k) / \partial X_j \partial X_k (X_j = X_j^{(n)}, X_k = X_k^{(n)})$ . (13)

Da bei den Schwingungen des Gitters die Kerne tatsächlich nur wenig aus ihren Ruhelagen ausgelenkt werden (maximal etwa 5% des Gitterabstandes!), können wir mit gutem Recht die TAYLOR-Entwicklung nach dem quadratischen Glied abbrechen. Die höheren Entwicklungsglieder sind als Operatoren maßgeblich für den thermischen Ausgleich im Gitter, insbesondere für die Energiedissipation stark lokalisierter Phononanregungen.

Verwenden wir für die kartesischen Komponenten  $X_k - X_k^{(n)}$  der Auslenkung der Gitterpunkte aus ihren jeweiligen Ruhelagen die Bezeichnung  $\xi_k^{(n)}$ , so können wir mit Gl. (13) die Gittergleichung (4) umschreiben in:

$$\left[ - \sum_k \frac{\hbar^2}{2 M_k} \frac{\partial^2}{\partial \xi_k^{(n)2}} + \frac{1}{2} \sum_{j,k} A_{jk}^{(n)} \xi_j^{(n)} \xi_k^{(n)} \right] \varphi_m^n(\xi_k^{(n)}) = [E_m^n - U_n(X_k^{(n)})] \varphi_m^n(\xi_k^{(n)}). \quad (14)$$

Dem HAMILTON-Operator dieser SCHRÖDINGER-Gleichung entspricht eine HAMILTON-Funktion, die gerade die klassischen Gitterschwingungen beschreibt. Insgesamt gibt es im allgemeinen  $N$  verschiedene Gittereigenfrequenzen, entsprechend den  $N$  Freiheitsgraden des Kerngitters, denen  $N/2$  optische und ebenso viele akustische Eigenschwingungen zugeordnet sind. Die optischen Eigenschwingungen — wie übrigens auch die akustischen — bestehen ihrerseits zu zwei Dritteln aus transversalen und zu einem Drittel aus longitudinalen Schwingungen. Gerade auf die letzteren haben wir unser besonderes Augenmerk zu richten, da man zeigen kann<sup>12</sup>, daß die Wellenfunktion des Störstellenelektrons nur mit ihnen korreliert

ist, von den anderen dagegen (in sehr guter Näherung) nicht abhängt.

Es ist bekannt<sup>13</sup>, daß die Eigenfrequenzen der optischen Longitudinalschwingungen sich nur wenig voneinander unterscheiden, also — insbesondere im langwelligen Gebiet — quasientartet sind. Wir werden diese sehr wichtige Eigenheit später noch in unsere Argumentation einbeziehen.

Die quantenmechanische Bewegungsgleichung (14) des Gitters kann in besonders übersichtliche Form gebracht werden, wenn man den HAMILTON-Operator auf Normalkoordinaten transformiert. Dadurch wird die Kopplung der Freiheitsgrade des Gitters gelöst und es entsteht ein System ungekoppelter Oszillatoren, die Kollektivbewegungen der Gitterkerne entsprechen und deren Wellenfunktionen und Energieeigenwerte leicht berechnet werden können. Da die Theorie der Normalkoordinatentransformation wohlbekannt ist, wollen wir hier nur sehr kurz darauf eingehen.

Wir setzen zunächst:

$$\beta_{ak}^{(n)} = \frac{M_- \mathfrak{r}_{2k-1}^{(n)} + M_+ \mathfrak{r}_{2k}^{(n)}}{M_+ + M_-}; \quad \beta_{ok}^{(n)} = \mathfrak{r}_{2k}^{(n)} - \mathfrak{r}_{2k-1}^{(n)}, \quad (15 \text{ a, b})$$

wobei die dreidimensionalen Vektoren  $\mathfrak{r}_{2k-1}^{(n)}, \mathfrak{r}_{2k}^{(n)}$  jeweils die Zusammenfassung der kartesischen Auslenkungs koordinaten zweier entgegengesetzt geladener benachbarter Gitterpunkte bedeuten. Um die Substitution (15) eindeutig zu machen, wollen wir vereinbaren, daß die Ionenpaare insgesamt zentral-symmetrisch angeordnet sein sollen. Diese Vereinbarung wird sich allerdings später als überflüssig erweisen. Mit der Substitution (15) kann man bekanntlich in guter Näherung — insbesondere für die Extremfälle  $M_+ \gg M_-$ ,  $M_+ \ll M_-$  und  $M_+ = M_-$  bzw. im Falle großer Wellenlänge — die optischen und akustischen Eigenschwingungen voneinander trennen;  $\beta_{ak}^{(n)}$  ist den akustischen (Schwerpunkt-bewegung eines Ionenpaares!) und  $\beta_{ok}^{(n)}$  den optischen (Dipolschwingung!) Schwingungen zuzuordnen. Kehren wir jetzt wieder zu der einfach durch-indizierenden Schreibweise zurück, so bleibt mit dieser Substitution die reinquadratische Form der kinetischen Energie erhalten:

$$T = - \frac{\hbar^2}{2 M_a} \sum_k \frac{\partial^2}{\partial \xi_{ak}^{(n)2}} - \frac{\hbar^2}{2 M_o} \sum_k \frac{\partial^2}{\partial \xi_{ok}^{(n)2}} \quad (16)$$

$$= - \sum_{\nu, k} \frac{\hbar^2}{2 M_\nu} \frac{\partial^2}{\partial \xi_{\nu k}^{(n)2}},$$

<sup>12</sup> S. I. PEKAR, Untersuchung über die Elektronentheorie der Kristalle, Akad.-Verlag, Berlin 1954.

<sup>13</sup> R. BECKER, Theorie der Wärme, Springer-Verlag, Berlin 1955, S. 216.

wobei  $M_a$  und  $M_o$  die reduzierten Massen der beiden Schwingungswege bedeuten:

$$M_a = M_+ + M_-; \quad M_o = \frac{M_+ M_-}{M_+ + M_-} \quad (17 \text{ a, b})$$

und  $\nu$  für die Indizes a und o steht. Die potentielle Energie der linken Seite von Gl. (14) geht durch (15) über in:

$$\frac{1}{2} \sum_{j,k} A_{jk}^{(n)} \xi_j^{(n)} \xi_k^{(n)} = \frac{1}{2} \sum_{\mu,j,\nu,k} a_{\mu j, \nu k}^{(n)} \xi_{\mu j}^{(n)} \xi_{\nu k}^{(n)} \quad (18)$$

$$\approx \frac{1}{2} \sum_{j,k} a_{jk}^{(n)} \xi_{aj}^{(n)} \xi_{ak}^{(n)} + \frac{1}{2} \sum_{j,k} a_{jk}^{(n)} \xi_{oj}^{(n)} \xi_{ok}^{(n)},$$

wodurch die neue Matrix  $a_{\mu j, \nu k}^{(n)}$  eindeutig definiert ist. Es ist gut angenähert  $a_{\mu j, \nu k}^{(n)} = 0$  für  $\mu \neq \nu$ , so daß also näherungsweise gilt:  $a_{\mu j, \nu k}^{(n)} = a_{jk}^{(n)} \delta_{\mu \nu}$  und wir damit Gl. (14) durch einen Produktwellenfunktionsansatz  $\varphi_m^{(n)}(\xi_k^{(n)}) = \varphi_{m_o}^{(n)}(\xi_{ok}^{(n)}) \cdot \varphi_{m_a}^{(n)}(\xi_{ak}^{(n)})$  in zwei Gleichungen zerlegen können, die jeweils nur von den Koordinaten eines Schwingungs Zweigs abhängen:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M_\nu} \sum_k \frac{\partial^2}{\partial \xi_{\nu k}^{(n)2}} + \frac{1}{2} \sum_{j,k} a_{jk}^{(n)} \xi_{\nu j}^{(n)} \xi_{\nu k}^{(n)} \right] \varphi_{m_\nu}^{(n)}(\xi_{\nu k}^{(n)}) = \varepsilon_{m_\nu}^{(n)} \varphi_{m_\nu}^{(n)}(\xi_{\nu k}^{(n)}), \quad \nu = a, o, \quad (14 \text{ a})$$

$$\text{mit } E_m^n - U_n(X_k^{(n)}) = \varepsilon_{m_o}^{(n)} + \varepsilon_{m_a}^{(n)}.$$

Da der optische und akustische Zweig nunmehr endgültig voneinander geschieden sind, wollen wir uns von der Belastung durch den Index  $\nu = a, o$  befreien; die weitere Behandlung gilt für beide Zweige gleicherweise.

Die nächste Aufgabe besteht darin, die Matrix  $a_{jk}^{(n)}$  zu diagonalisieren. Dies geschieht durch die Transformation:

$$\xi_j^{(n)} = \sum_{k=1}^{N/2} \xi_{jk}^{(n)} q_k^{(n)}, \quad q_k^{(n)} = \sum_j \xi_{jk}^{(n)} \xi_j^{(n)}, \quad (19 \text{ a, b})$$

wobei das Vektorsystem  $\xi_k^{(n)} = \{\xi_{jk}^{(n)}\}^*$  gerade die Eigenvektoren der Matrix  $a_{jk}^{(n)}$  sind und der Eigenwertbedingung genügen:

$$\sum_j a_{ij}^{(n)} \xi_{jk}^{(n)} = M (\omega_k^{(n)})^2 \xi_{ik}^{(n)}. \quad (20)$$

Allgemein kann das Eigenvektorsystem einer Matrix stets als vollständiges Orthonormalsystem im zugeordneten — hier  $N/2$ -dimensionalen — HILBERT-Raum gewählt werden; dann gelten die Orthogonalitätsrelationen:

tätsrelationen:

$$\sum_{j=1}^{N/2} \xi_{jk}^{(n)} \xi_{jk'}^{(n)} = \delta_{kk'}; \quad \sum_{k=1}^{N/2} \xi_{jk}^{(n)} \xi_{j'k}^{(n)} = \delta_{jj'}. \quad (21)$$

Dies bedeutet insbesondere, daß die von allen Eigenvektoren  $\xi_{jk}^{(n)}$  gebildete Matrix  $Z$  eine Orthogonalmatrix ist ( $Z_{\text{transp}} = Z^{-1}$ ), was wir in Gl. (19 b) bereits vorausgesetzt haben.

Durch die Normalkoordinatentransformation geht der HAMILTON-Operator der Gl. (14 a) in eine rein quadratische Form in den Normalkoordinaten  $q_k^{(n)}$  über, so daß die SCHRÖDINGER-Gl. durch den Ansatz einer Produktwellenfunktion in  $N/2$  vollständig entkoppelte Einozillatorgleichungen zerfällt:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial q_k^{(n)2}} + \frac{1}{2} M (\omega_k^{(n)})^2 q_k^{(n)2} \right] \Phi_{m_k}^{(n)}(q_k^{(n)}) = \varepsilon_{m_k}^{(n)} \Phi_{m_k}^{(n)}(q_k^{(n)}); \quad k = 1, 2, \dots, \frac{N}{2} \quad (22)$$

mit  $m = m_1, m_2, m_3, \dots, m_{N/2}$ ;

$$\varphi_m^{(n)}(q_1^{(n)}, \dots, q_{N/2}^{(n)}) = \Phi_{m_1}^{(n)}(q_1^{(n)}) \Phi_{m_2}^{(n)}(q_2^{(n)}) \dots,$$

$$\varepsilon_m^{(n)} = \sum_{k=1}^{N/2} \varepsilon_{m_k}^{(n)}, \quad \varepsilon_{m_k}^{(n)} = \hbar \omega_k^{(n)} \left[ \frac{1}{2} + m_k \right].$$

Die  $\Phi_{m_k}^{(n)}$  sind die Wellenfunktionen linearer, harmonischer Oszillatoren, deren Eigenfrequenzen durch  $\omega_k^{(n)}$  gegeben sind. Die Gln. (22) repräsentieren die optischen und akustischen Eigenschwingungen gleicherweise, wobei für die ersteren

$$M = M_+ M_- / M_+ + M_-,$$

für die letzteren

$$M = M_+ + M_-$$

zu setzen ist, und die Eigenfrequenzen aus der Lösung des Eigenwertproblems für die Matrizen

$$a_{jk}^{(n)} = a_{jk}^{(n)} \text{ und } a_{jk}^{(n)} = a_{jk}^{(n)}$$

folgen. Die Summe aller Energieeigenwerte  $\varepsilon_{m_k}^{(n)}$  (der akustischen +, der optischen —) ist gemäß Gl. (14 a) dem Energieeigenwert  $E_m^n - U_n(X_k^{(n)})$  der SCHRÖDINGER-Gl. (14) gleichzusetzen.

Wie man aus den Gln. (13) und (18) erkennt, sind die Matrizen  $a_{jk}^{(n)}$  und demgemäß auch die ihnen zugehörigen Eigenwerte und Eigenvektoren vom Elektronenzustand  $n$  abhängig, und wir müssen diese Abhängigkeit etwas näher betrachten.

Die Eigenvektoren sind maßgeblich festgelegt durch die Symmetrie der rücktreibenden Kräfte bei Auslenkungen aus den jeweiligen Gitterruhelagen. Diese rücktreibenden Kräfte unterscheiden sich in den verschiedenen Elektronenzuständen aus zwei

\*  $\xi_k^{(n)}$  bedeutet hier einen Vektor im  $N/2$ -dimensionalen HILBERT-Raum, und darf nicht mit den dreidimensionalen Vektoren der Gln. (15 a, b) verwechselt werden.

Gründen: 1. Der Aufbau des Gitters selbst bedingt eine Abhängigkeit von den Gleichgewichtspositionen der einzelnen Gitterpunkte, was man schon am einfachen Modell eines Gitters mit Federbindungen zwischen den einzelnen Kernen anschaulich erkennen kann. 2. Zusätzlich zu dieser allein vom Gitter herührenden Abhängigkeit tritt noch eine solche vom Feld der Elektronenladungsverteilung; ein Maß für sie ist der Vektorgradient des Feldes. (Ein homogenes Feld hat keinen Einfluß auf die rücktreibenden Kräfte!)

Um eine konkrete Aussage über die Abhängigkeit zu gewinnen, charakterisieren wir die Eigenvektoren durch die radial gerichteten Eigenschwingungsamplituden der 6 nächsten Nachbarn des Störzentrums. Da die Symmetrieachsen der Elektronenwellenfunktionen sich nach den Kristallachsen ausrichten, bleiben die Normalamplituden in allen Zuständen radial gerichtet. Für die relative Änderung der Amplitudenlänge bei Übergängen zwischen zwei Elektronenzuständen ergibt eine etwas eingehendere Betrachtung die Größenordnung  $\Delta a - \Delta b/a$ , wenn der Vektorgradient des Elektronenfeldes nicht berücksichtigt wird. (Seine Berücksichtigung bewirkt keine größere Veränderung, als die soeben angeführte.)  $\Delta a$  und  $\Delta b$  kennzeichnen die radiale Verschiebung der Ruhelagen durch das Sextett ( $\Delta a, \Delta b, \Delta b, \Delta a, \Delta b, \Delta b$ ). Bei Übergängen zwischen s-Zuständen ist  $\Delta a = \Delta b$ , und die Normalamplituden ändern sich überhaupt nicht. Bei allen anderen Übergängen sind die Verschiebungen  $\Delta a, \Delta b$  stets kleiner als 5% des Gitterabstandes  $a$ , mithin also  $|\Delta a - \Delta b|/a$  mindestens kleiner als 0,05 ist, so daß man in guter Näherung setzen kann:

$$a_{jk}^{(n)} \equiv a_{jk}, \quad \zeta_{jk}^{(n)} \equiv \zeta_{jk} \quad \text{für alle } n. \quad (23)$$

Dies wird künftighin getan. Nach derselben Betrachtung erhält man als maximale relative Änderung von  $(\omega_k^{(n)})^2$  die Größenordnung  $(\Delta a + \Delta b/2a)$ , also ebenfalls weniger als 0,05, so daß es auch gerechtfertigt ist, die Eigenfrequenzen der Oszillatoren künftig als vom Elektronenzustand unabhängig anzunehmen.

Die Auslenkungen  $\zeta_k^{(n)}$  sind auf die Ruhelagen des Zustandes  $n$  bezogen. Nach den Gln. (15 a, b) ist:

$$\zeta_k^{(n')} = \zeta_k^{(n)} - \lambda_k^{(nn')} \quad (24)$$

$$\text{mit } \lambda_k^{(nn')} = \frac{M_+ (X_{2k-1}^{(n')} - X_{2k-1}^{(n)}) + M_- (X_{2k}^{(n')} - X_{2k}^{(n)})}{M_+ + M_-}$$

$$\text{bzw. } \lambda_k^{(nn')} = (X_{2k}^{(n')} - X_{2k}^{(n)}) - (X_{2k-1}^{(n')} - X_{2k-1}^{(n)}).$$

Damit wird nach den Gln. (19) und (23)

$$q_k^{(n')} = q_k^{(n)} - \sum_{j=1}^{N/2} \zeta_{jk} \lambda_j^{(nn')}. \quad (25)$$

Den im  $N/2$ -dimensionalen (optischen oder akustischen) Unterraum definierten Verschiebungsvektor  $\mathbf{l}^{(nn')} = \{\lambda_k^{(nn')}\}$  können wir nach dem im selben HILBERT-Raum vollständigen System der Eigenvektoren  $\delta_j$  entwickeln<sup>14</sup>:

$$\mathbf{l}^{(nn')} = \sum_{j=1}^{N/2} a_j^{(nn')} \delta_j \quad \text{bzw.} \quad \lambda_k^{(nn')} = \sum_{j=1}^{N/2} a_j^{(nn')} \zeta_{kj} \quad (26)$$

und erhalten die Entwicklungskoeffizienten  $a_i^{(nn')}$  durch skalare Multiplikation der Gl. (26) mit  $\delta_i$ :

$$a_i^{(nn')} = \mathbf{l}^{(nn')} \cdot \delta_i = \sum_{k=1}^{N/2} \lambda_k^{(nn')} \zeta_{ki}. \quad (27)$$

Dies in Gl. (25) eingesetzt ergibt:

$$q_k^{(n')} = q_k^{(n)} - a_k^{(nn')}. \quad (28)$$

Wir werden später sehen, daß man die Gittereigenvektoren so wählen kann, daß die Wellenfunktionen zweier gleichzeitig beschriebener Elektronenterme nur von zwei Normalkoordinaten abhängen. Die Elektronenwellenfunktionen sind aber ihrerseits maßgeblich für die Verschiebung der Gitterruhelagen, so daß die Vermutung nahe liegt, daß der Verschiebungsvektor  $\mathbf{l}^{(nn')}$  bei Übergängen zwischen zwei Elektronenzuständen ebenfalls durch eine Linearkombination von nur zwei Eigenvektoren beschrieben wird. Wir werden später diese Vermutung bestätigen können. Für die Oszillatorgleichungen (22) bedeutet dies im besonderen, daß die Eigenwerte  $\varepsilon_{mk}^{(n)}$  nur für zwei Oszillatoren vom Elektronenzustand abhängen, und sich deswegen bei optischen Übergängen nur die Quantenzahlen zweier Oszillatoren ändern können.

Nähere Aussagen über das Gitterschwingungsproblem lassen sich erst machen, wenn das Einelektronenproblem gelöst und damit die potentielle Energie  $U_n(X_k)$  der Kernschwingungsgleichung bekannt ist.

### § 3. Das Einelektronenproblem

Wir behandeln in diesem Paragraphen die abseparierte SCHRÖDINGER-Gl. (9) des lokalisierten Störstellenelektrons. Da wir die Behandlung der Gitterelektronengleichung (8) umgehen wollen, steht

<sup>14</sup> H. STUMPF, Z. Naturforsch. **10 a**, 971 [1955].



uns deren Eigenwert  $U_{nj}(x_i, X_k)$  nicht zur Verfügung, und wir müssen deshalb die potentielle Energie des Einelektronenproblems fixieren.

Betrachten wir ein aus Ionen aufgebautes kubisches Gitter, so können wir die Kraftwirkungen auf eine zusätzlich eingeführte Punktladung in erster Näherung in drei Anteile zerlegen:

1. die COULOMB-Kräfte der als starr gedachten, in gewissen Ruhelagen feststehenden Ionen,
2. die Dipolkräfte, die zusätzlich auftreten, wenn die starren Ionen aus den fixierten Ruhelagen ausgelenkt werden, und
3. die Dipolkräfte schließlich, die von der Polarisation der einzelnen Ionen selbst herrühren.

Nehmen wir aus dem idealen Kristallverband ein negatives Ion heraus, so verschieben sich die Ruhelagen der Ionen. Im Gegensatz aber zu den starken elastischen Deformationen, die bei einem Zwischengitteratom auftreten, bewirkt eine Gitterlücke nur geringe elastische Verzerrungen der Ionen, so daß man in guter Näherung die statische Wirkung einer Anionenlücke auf die Kristallumgebung dadurch beschreiben kann, daß man — anstatt ein negatives Ion aus dem Kristall zu entfernen — eine entgegengesetzt gleich große positive Ladung in den idealen Kristall einfügt. Das Ion ist jedoch überdies noch polarisierbar, und die eingebrachte Punktladung vermag diese Eigenschaft des Ions nicht zu kompensieren. Beschreibt man also das gestörte Gitter mit Anionenlücke in seiner Wirkung auf das Störstellenelektron durch ein ideales Gitter und eine zusätzlich eingebrachte positive Punktladung, so enthält eine solche Beschreibung die Polarisationswirkung eines überschüssigen Anions am Ort des Störzentrums, und die Beschreibung ist nur brauchbar, wenn diese

Polarisationswirkung als klein angesehen werden kann. Wir akzeptieren dies hier ohne Diskussion als Voraussetzung, die unausgesprochen in allen bisherigen kontinuumstheoretischen Publikationen über das *F*-Zentrum gemacht ist<sup>3,4</sup>, und verweisen für eine nähere Untersuchung auf Teil III.

Die praktisch vorkommenden Verrückungen der Gitterkerne bei Einfügung einer positiven Punktladung bzw. bei Gitterschwingungen sind — wie schon früher erwähnt — kleiner als 5% des Gitterabstandes, so daß wir uns die Ionenpolarisationsdipole und die Auslenkungsdipole stets in den idealen Gitterpunkten lokalisiert denken können. Gemäß den vorstehenden Prämissen haben wir die Wechselwirkung des Störstellenelektrons mit dem idealen Gitter zu formulieren, denn die Wechselwirkung mit der die Störstelle repräsentierenden positiven Punktladung kann sofort angeschrieben werden.

Im idealen, weitausgedehnten Kristall wirkt auf ein Zusatzelektron das Potential der COULOMB-Felder, die von den Punktladungen in den idealen Positionen herrühren. Dieses Potential hat die Translations-symmetrie des idealen Kristalls. Außerdem befindet sich das Elektron noch im Potentialfeld der Dipole; auch hier tritt ein gitterperiodischer Anteil auf: die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Elektron und den von ihm selbst durch Polarisation der Ionen geschaffenen Dipolen.

Bekanntlich kann man in erster Näherung in der Einelektronengleichung die gitterperiodischen Glieder weglassen, wenn man im kinetischen Glied die tatsächliche Elektronenmasse durch eine effektive Masse  $m^*$  ersetzt<sup>3,15</sup>, die man nun allerdings durch das Experiment bestimmen muß. Die SCHRÖDINGER-Gleichung für das lokalisierte Elektron können wir jetzt in folgender Gestalt schreiben:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{\epsilon r} + V^{(0)}(x_i, X_k^{(n)} - X_k^{(\infty)}) + V^{(1)}(x_i, X_k - X_k^{(n)}) + V(X_k) \right] \psi_n(x_i, X_k) = U_n(X_k) \psi_n(x_i, X_k). \quad (29)$$

Darin steht  $m$  für die effektive Masse des Störstellenelektrons. Das Glied  $-e^2/\epsilon r$  ist das Potentialfeld des Störzentrums, geschwächt durch eine als kontinuierliches Medium mit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  gedachten Umgebung.

$V^{(0)}(x_i, X_k^{(n)} - X_k^{(\infty)})$  ist das Potential, das von der Zusatzpolarisation des Gitters durch die Ladungswolke des Elektrons herrührt, wenn sich Gitter und Elektronenwellenfunktion  $\psi_n(x_i, X_k)$  im statischen Gleichgewicht befinden (Elektron-Gitter-

Statik;  $X_k^{(\infty)}$  sind die Ruhelagen der Gitterkerne für einen nichtlokalisierten (Band-)Zustand des Störstellenelektrons). Es ist:

$$V^{(0)}(x_i, X_k^{(n)} - X_k^{(\infty)}) = -e \int \mathfrak{P}_n^{(0)}(\mathbf{r}') \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d\tau'. \quad (30)$$

Auch bei diesem Glied behandeln wir die Umgebung des Störzentrums als Kontinuum, da wir die atomi-

<sup>15</sup> D. TER HAAR, *Introduct. to the Physics of Many-Body-Systems*, Intersc. Publ., New York 1958.

stische Diskussion der Elektron-Gitter-Statik hier umgehen wollen; für die Dynamik ist jedoch erst das nächste Glied der Gl. (29) maßgeblich.  $\mathfrak{P}_n^{(0)}(\mathbf{r}')$  ist die von der Elektronenladungsverteilung  $e|\psi_n^{(0)}(\mathbf{r})|^2$  herrührende und mit ihr im Gleichgewicht stehende „träge“ Polarisierung, die der Momentanbewegung des Elektrons nicht zu folgen vermag. Die Wechselwirkung mit der trägheitslosen Polarisierung der Gitterionen haben wir bereits durch die Methode der effektiven Masse erfaßt, denn sie hat die Periodizität des Gitters. Wir werden  $\mathfrak{P}_n^{(0)}(\mathbf{r}')$  weiter unten aus einer Minimalforderung bestimmen.

$V^{(1)}(x_i, X_k - X_k^{(n)})$  ist das zusätzliche Wechselwirkungspotential zwischen Gitter und Elektron, wenn die Gittermassen aus den Ruhelagen  $X_k^{(n)}$  beliebig ausgelenkt werden. Wir wollen dieses Glied atomistisch beschreiben. Wir bezeichnen<sup>16</sup> die Verschiebung eines Gitterkerns  $k$  mit  $\mathfrak{r}_k^{(n)} = \mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}_k^{(n)}$ . Wären die Ionen starr, so würde eine solche Verschiebung wie ein Dipol

$$\mathfrak{M}_k^{(n)} = e_k \mathfrak{r}_k^{(n)} \quad (31)$$

im Punkte  $\mathfrak{R}_k^{(0)}$  wirken. Da die Ionen selbst aber polarisierbar sind, gibt das resultierende Dipolfeld, das durch diese zusätzlichen Kernverschiebungen  $\mathfrak{r}_k^{(n)}$  auftritt, Anlaß zu einer Polarisierung der Hüllen aller Ionen, und der verbleibende Elementardipol hat nicht mehr die Gestalt (31), sondern:

$$\mathfrak{M}_k^{(n)} + m_k^{(n)} = q \mathfrak{M}_k^{(n)} = q e_k \mathfrak{r}_k^{(n)}. \quad (32)$$

Dieser höchst einfache Zusammenhang und die Größe  $q$  folgen aus einer Theorie von KUN HUANG, auf die wir hier nur ganz kurz eingehen können<sup>17</sup>. Wir werden später zeigen, daß die Elektronenwellenfunktionen nur von longitudinalen optischen Gitterschwingungen großer Wellenlänge abhängen. Nach HUANG kann man diese Gitterschwingungen auf einer makroskopischen Basis betrachten. Zur Beschreibung wählt man den Vektorparameter

$$w_1 = \sqrt{\frac{M}{2\tau}} (\mathfrak{r}_+^{(n)} - \mathfrak{r}_-^{(n)})_1 \text{ mit } M = M_+ M_- / (M_+ + M_-), \quad (33)$$

also eine Zusammenfassung zweier entgegengesetzt geladener benachbarter Gitterionen im Sinne der Substitution (15 b), wobei der Index 1 darauf hinweisen soll, daß nur der longitudinale Anteil der Gesamtauslenkungen gemeint ist.  $M$  ist die reduzierte optische Masse der Gitterionen und  $\tau$  ist das Volumen der Elementarzelle des Gitters, genauer: das Volumen, dem ein Gitterkern zugeordnet ist. Mit dieser longitudinalen Auslenkung steht nun eine Polarisierung

$$\mathfrak{P}_1 = \sqrt{\frac{\varepsilon - n^2}{4\pi}} \frac{\omega_0}{n^2} w_1$$

im Gleichgewicht, und in atomistischer Formulierung können wir für den einem Gitterpunkt zugehörigen Dipol schreiben:

$$p_k^{(n)} = \mathfrak{M}_k^{(n)} + m_k^{(n)} = \sqrt{\frac{(\varepsilon - n^2)}{2\pi}} \frac{M\tau}{e^2} \frac{\omega_0}{n^2} e_k \mathfrak{r}_k^{(n)}.$$

Der Faktor  $q$  ist demgemäß gegeben durch:

$$q = \sqrt{\frac{\varepsilon - n^2}{2\pi}} \frac{M\tau}{e^2} \frac{\omega_0}{n^2}; \quad (34)$$

$\omega_0$  ist die infrarote Dispersionsfrequenz, bei der der Brechungsindex des Kristalls unendlich groß wird. Beispielsweise ist für NaCl  $\omega_0 = 3.09 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$  (s. Anm. 18). Die Größe von  $q$  liegt bei den meisten Alkalihalogenidkristallen in der Nähe von 1/2 (bei NaCl ist  $q = 0.468$ ).

Mit Gl. (32) können wir jetzt das Glied  $V^{(1)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}_k^{(n)})$  angeben; es ist die potentielle Energie eines Elektrons im resultierenden Feld aller Elementardipole  $(\mathfrak{M}_k + m_k)^{(n)}$  (s. Anm. 19):

$$V^{(1)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}_k^{(n)}) = e q \sum_k \frac{N/3}{k} \frac{\mathfrak{M}_k^{(n)}(\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathbf{r})}{|\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathbf{r}|^3}. \quad (35)$$

Man kann diesen Ausdruck jedoch sogleich mit Hilfe der Substitutionen (15 a, b) auf die reduzierten Auslenkungen  $\mathfrak{z}_{\mu k}^{(n)}$  umschreiben, und erkennt dabei, daß in guter Näherung die Abhängigkeit von den „akustischen“ Auslenkungen  $\mathfrak{z}_{ak}^{(n)}$  gegenüber der von den „optischen“  $\mathfrak{z}_{ok}^{(n)}$  zu vernachlässigen ist:

$$V^{(1)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}_k^{(n)}) \approx e^2 q \sum_k \frac{N/6}{k} \frac{\mathfrak{z}_{ok}^{(n)}(\mathfrak{R}_k^{(0)'} - \mathbf{r})}{|\mathfrak{R}_k^{(0)'} - \mathbf{r}|^3}. \quad (35 a)$$

<sup>16</sup> Wir verlassen hier die einfach durchindizierende Koordinatenschreibweise.

<sup>17</sup> K. HUANG, Proc. Roy. Soc., Lond. A **208**, 352 [1951]; M. BORN u. K. HUANG, Dyn. Theory of Cryst. Lattices, Oxford 1954, S. 82 ff. Wir werden in Teil III noch eine zweite Möglichkeit angeben, den Zusammenhang (32) und die Größe  $q$  zu berechnen.

<sup>18</sup> Eine gute Zusammenstellung der Werte von  $\omega_0$  für eine ganze Anzahl von Ionenkristallen findet man bei BORN u. HUANG<sup>17</sup>.

<sup>19</sup> Es ist zu beachten, daß in dieser Wechselwirkungsenergie auch die Wechselwirkung zwischen den vom Störstellenelektron momentan geschaffenen Polarisationsdipolen und den Dipolen (32) enthalten ist, doch verweisen wir für eine nähere Diskussion auf Teil III.

Die Summation ist jetzt über alle  $N/6$  Ionenpaare zu erstrecken, und  $\mathfrak{R}_k^{(0)}$  bezeichnet jeweils das Zentrum der von den Paaren gebildeten Zellen.

Schließlich verbleibt uns nur noch die Erläuterung des Gliedes  $V(X_k)$  der Gl. (29). Es ist von den Elektronenkoordinaten  $x_i$  und dem Elektronenzustand  $n$  unabhängig. Faßt man die Bewegungsgleichung der Gitterkerne zusammen mit der Elektromengleichung ins Auge, so erkennt man, daß  $V(X_k)$  gerade die potentielle Energie der Kerne sein muß, wenn sie bei unbesetzter Störstelle aus ihren Ruhelagen ausgelenkt sind. Schreiben wir den Ruhelagen  $X_k^{(\infty)}$  des unbesetzten Störstellenzustandes die potentielle Energie Null zu, und bezeichnen wir mit  $A_{ik}^{(\infty)}$  die Gittermatrix des gestörten Gitters, so ist also:

$$V(X_k) = \frac{1}{2} \sum_{i,k} A_{ik}^{(\infty)} \xi_i^{(\infty)} \xi_k^{(\infty)}. \quad (36)$$

Darin bezeichnen  $\xi_i^{(\infty)}$ ,  $\xi_k^{(\infty)}$  die Auslenkungen der Gitterpunkte aus den Ruhelagen des unbesetzten Störstellenzustandes.

Damit sind nunmehr alle Glieder der Einelektronengleichung festgelegt, und wir können uns den Lösungen dieser Gleichung zuwenden.

Zur Berechnung der Wellenfunktionen und Energierterme benützen wir das direkte Variationsverfahren der Quantenmechanik. Wir wählen Eigenfunktionen, die nur von einem einzigen Variationsparameter abhängen. Bei willkürlichen Verrückungen der Gitterpunkte soll sich der Charakter der angenommenen Eigenfunktionen nur unwesentlich verändern, so daß die ganze Umgebungsabhängigkeit im Variationsparameter enthalten sein muß. Die Beschränkung auf einparametrische Funktionen geschieht nur zur Vereinfachung der Rechnung und ist keineswegs methodisch bedingt. Wir gehen jedoch hier nicht auf die Verallgemeinerung auf mehrparametrische Funktionen bzw. auf den Ansatz einer Linearkombination mehrerer Funktionen mit variablen Koeffizienten ein, sondern verweisen auf die Arbeit von STUMPF und WAGNER<sup>20</sup>.

Wir entwickeln den Variationsparameter  $\alpha^{(n)}$  nicht nach den eigentlichen Auslenkungen  $\xi_k^{(n)} = (X_k - X_k^{(n)})$  der Gitterkerne aus den Ruhelagen  $X_k^{(n)}$ , sondern sogleich nach den durch die Substitution (15 a, b) definierten reduzierten Auslenkungen  $\zeta_{\nu k}^{(n)}$ :

$$\alpha^{(n)} = \alpha_0^{(n)} + \sum_{\nu k} \alpha_{\nu k}^{(n)} \zeta_{\nu k}^{(n)} + \dots; \quad \nu = a, o. \quad (37)$$

Die Elektronenenergie  $U_n(\alpha^{(n)}, X_k)$  wird jetzt eine Funktion von  $\alpha_0^{(n)}$ , den  $\alpha_{\nu k}^{(n)}$  und den Auslenkungen  $\zeta_{\nu k}^{(n)}$ , und man erhält sie, wenn man mit der gewählten Wellenfunktion  $\psi_n(r, \alpha^{(n)})$  den Energieerwartungswert der Gl. (29) bildet:

$$\begin{aligned} U_n(\alpha^{(n)}, X_k) = & -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_n^* \Delta \psi_n d\tau - \frac{e^2}{\epsilon} \int \frac{|\psi_n|^2}{r} d\tau \\ & + \int |\psi_n|^2 V^{(0)}(r, X_k^{(n)} - X_k^{(\infty)}) d\tau \\ & + \int |\psi_n|^2 V^{(1)}(r, X_k - X_k^{(n)}) d\tau \\ & + V(X_k). \end{aligned} \quad (38)$$

Der statische Elektron-Gitter-Gleichgewichtszustand ist gekennzeichnet durch das Minimum der potentiellen Energie  $U_n$  in der SCHRÖDINGER-Gl. (4) der Gitterkerne. Daraus resultiert die atomistische Minimalbedingung:

$$\partial U_n(X_k) / \partial X_k(X_k = X_k^{(n)}) = 0, \quad (39)$$

die wir jedoch hier durch eine äquivalente kontinuierstheoretische Formulierung ersetzen müssen. Kennzeichnen wir die willkürlichen Auslenkungen der Gitterionen aus den Ruhelagen  $X_k^{(\infty)}$  der unbesetzten Störstelle zusammen mit den als Reaktion hierauf entstehenden Ionenpolarisationsdipolen durch einen stetig ortsabhängigen Polarisationsvektor  $\mathfrak{P}_n^{(0)}(r)$ , so lautet nunmehr die Minimalbedingung:

$$\delta \mathfrak{P}_n^{(0)} U_n(\mathfrak{P}_n^{(0)}) = 0. \quad (40)$$

Um diese Gleichung aber anwenden zu können, müssen wir das Glied  $V(X_k)$  der Einelektronengleichung in Abhängigkeit von  $\mathfrak{P}_n^{(0)}(r)$  ausdrücken.  $V(X_k)$  ist – wie schon oben bemerkt – die potentielle Energie der Gitterkerne, wenn sie bei unbesetzter Störstelle aus ihren Ruhelagen ausgelenkt sind; wir können diese Energie nach PEKAR<sup>12</sup> als Polarisationsenergie schreiben:

$$V(X_k) = V(\mathfrak{P}_n^{(0)}) = \frac{2\pi}{\left[ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right]} \int [\mathfrak{P}_n^{(0)}(r)]^2 d\tau, \quad (41)$$

was im übrigen in ganz einfacher Weise aus den Gesetzen der Elektrostatik folgt<sup>21</sup>. Setzen wir die Gln. (41) und (30) in die Gl. (38) ein und mini-

<sup>21</sup> Den Faktor vor dem Integral der rechten Seite von Gl. (43) könnte man nach der Theorie von K. HUANG auch noch in anderer Weise angeben, doch verweisen wir auf die zitierte Literatur<sup>17</sup>.

<sup>20</sup> H. STUMPF u. M. WAGNER, Z. Naturforschg. 15 a, 30 [1960].

malisieren sie gemäß Gl. (40), so folgt:

$$\delta \mathfrak{P}_n^{(0)} U_n(\mathfrak{P}_n^{(0)}) = \int \left\{ +e \int |\psi_n^{(0)}(\mathbf{r}')|^2 \frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}' + \left[ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right] \mathfrak{P}_n^{(0)}(\mathbf{r}) \right\} \delta \mathfrak{P}_n^{(0)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (42)$$

$$\text{oder } \mathfrak{P}_n^{(0)}(\mathbf{r}) = -\frac{e}{4\pi} \left[ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right] \int |\psi_n^{(0)}(\mathbf{r}')|^2 \frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}'. \quad (43)$$

Dieses Ergebnis entspricht der physikalischen Anschauung, und  $\mathfrak{P}_n^{(0)}(\mathbf{r})$  ist also die mit der Elektronenladungsverteilung  $e |\psi_n^{(0)}(\mathbf{r})|^2$  im Gleichgewicht stehende „träge“ Polarisation.

Sowohl bei statischer als auch bei dynamischer Elektron-Gitter-Kopplung gilt das quantenmechani-

sche Minimalprinzip bezüglich  $\psi_n(\mathbf{r}, X_k)$ :

$$\delta \psi_n U_n(\psi_n) = 0. \quad (44)$$

Für den statischen Fall folgt daraus mit Hilfe der Entwicklung (37) und dem Ausdruck (43) für die Polarisation  $\mathfrak{P}_n^{(0)}(\mathbf{r})$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial U_n(\alpha_0^{(n)})}{\partial \alpha_0^{(n)}} &= \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(n)}} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_n^{(0)*} \Delta \psi_n^{(0)} d\mathbf{r} - \frac{e^2}{\varepsilon} \int \frac{|\psi_n^{(0)}|^2}{r} d\mathbf{r} \right. \\ &\quad \left. - \frac{e^2}{8\pi} \left[ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right] \int \left[ \int |\psi_n^{(0)}(\mathbf{r}')|^2 \frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}' \right]^2 d\mathbf{r} \right\} = 0. \end{aligned} \quad (45)$$

Dies ist die Bestimmungsgleichung für die Größe  $\alpha_0^{(n)}$ . Wir werden später  $\alpha_0^{(n)}$  für einige spezielle Elektronenzustände berechnen.

Für die hier mehr interessierende dynamische Elektron-Gitter-Kopplung entfällt die Minimalbedingung (39) bzw. (40), und aus den Gln. (44) und (37) resultiert die Forderung, daß für beliebige, willkürliche Verrückungen  $\zeta_{vk}^{(n)}$  die Ableitungen von  $U_n(\alpha_0^{(n)}, \alpha_{vk}^{(n)}, X_k)$  nach den  $\alpha_{vk}^{(n)}$  verschwinden sollen:

$$\partial U_n / \partial \alpha_{vk}^{(n)} = 0 \quad \text{für alle } v, k. \quad (46)$$

Wir entwickeln die Wellenfunktion  $\psi_n(\mathbf{r}, \alpha_{vk}^{(n)}, \zeta_{vk}^{(n)})$  und den Energieerwartungswert (38) nach Potenzen von  $\zeta_{vk}^{(n)}$ . Dabei kann man setzen:

$$\frac{\partial \psi_n}{\partial \zeta_{vk}^{(n)}} = \frac{\partial \psi_n}{\partial \alpha_{vk}^{(n)}} [\alpha_{vk}^{(n)} + \dots]. \quad (47)$$

Mit der vereinfachenden Schreibweise:

$$\frac{\partial \psi_n}{\partial \alpha_{vk}^{(n)}} \Big|_{\alpha_0^{(n)}} = \frac{\partial \psi_n^{(0)}}{\partial \alpha_0^{(n)}} \text{ etc.}, \quad (48)$$

gelangt man schließlich zu den beiden Potenzreihenentwicklungen:

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \frac{\partial \psi_n^{(0)}}{\partial \alpha_0^{(n)}} \sum_{v,k} \alpha_{vk}^{(n)} \zeta_{vk}^{(n)} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi_n^{(0)}}{\partial \alpha_0^{(n)2}} \sum_{\mu,j,v,k} \alpha_{\mu j}^{(n)} \alpha_{vk}^{(n)} \zeta_{\mu j}^{(n)} \zeta_{vk}^{(n)} + \dots \quad (49)$$

und

$$\begin{aligned} U_n(\alpha^{(n)}, \zeta_{vk}^{(n)}) &= \int \psi_n^{(0)*} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{\varepsilon r} \right] \psi_n^{(0)} d\mathbf{r} + \int |\psi_n^{(0)}|^2 V^{(0)}(\mathbf{r}, \mathfrak{P}_n^{(0)}) d\mathbf{r} \\ &\quad + \sum_{v,k} \alpha_{vk}^{(n)} \zeta_{vk}^{(n)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(n)}} \int \psi_n^{(0)*} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{\varepsilon r} \right] \psi_n^{(0)} d\mathbf{r} + \int \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(n)}} \frac{|\psi_n^{(0)}|^2}{r} V^{(0)}(\mathbf{r}, \mathfrak{P}_n^{(0)}) d\mathbf{r} \right\} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\mu,j,v,k} \alpha_{\mu j}^{(n)} \alpha_{vk}^{(n)} \zeta_{\mu j}^{(n)} \zeta_{vk}^{(n)} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \alpha_0^{(n)2}} \int \psi_n^{(0)*} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{\varepsilon r} \right] \psi_n^{(0)} d\mathbf{r} + \int \frac{\partial^2}{\partial \alpha_0^{(n)2}} \frac{|\psi_n^{(0)}|^2}{r} V^{(0)}(\mathbf{r}, \mathfrak{P}_n^{(0)}) d\mathbf{r} \right\} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\mu,j,v,k} \zeta_{\mu j}^{(n)} \alpha_{vk}^{(n)} \zeta_{vk}^{(n)} \int \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(n)}} \frac{|\psi_n^{(0)}|^2}{r} \frac{(X_j^{(0)'} - x_i)}{|\mathfrak{R}_j^{(0)'} - \mathbf{r}|^3} d\mathbf{r} + \dots + V(X_k). \end{aligned} \quad (50)$$

Die Größe  $x_i$  steht für die drei Komponenten des Ortsvektors  $\mathbf{r}$ , und es ist jeweils die richtige Komponente, die  $\zeta_{vk}^{(n)}$  bzw.  $\zeta_{\mu j}^{(n)}$  entspricht, einzusetzen.

$\mathfrak{R}_j^{(0)'}$  ist für die drei einem Gitterionenpaar zugehörigen Zahlen  $j$  identisch. (Die Schwierigkeiten in der Schreibweise entstehen, weil wir hier Kompo-



nen- und Vektordarstellung nebeneinander benutzen müssen; sie ist jedoch nicht mißverständlich.)

Die Entwicklung (50) ist angeschrieben bis zu Gliedern, in denen der Faktor  $\zeta_{\mu j}^{(n)} \zeta_{\nu k}^{(n)}$  auftritt, denn gerade diese Glieder werden sich als wesentlich bei der Variation erweisen. Es ist allerdings darauf hinzuweisen, daß noch einige Glieder zweiter Ordnung in Gl. (50) zuzufügen wären, wenn man die Darstellung (37) von  $\alpha^{(n)}$  um eine Potenz weiterführt, doch ändert das an der Bestimmungsgleichung für die  $\alpha_{\nu k}^{(n)}$  nichts, und wir können darüber hinwegsehen. Überdies kann man auch a priori postulieren, daß der Variationsparameter  $\alpha^{(n)}$  nur linear von den reduzierten Gitterauslenkungen abhängt, da ein direktes Variationsverfahren in der Wahl einer einparametrischen Funktion immer eine gewisse Willkür enthält.

$$\alpha_{\nu k}^{(n)} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \alpha_0^{(n)2}} \int \psi_n^{(0)*} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{\varepsilon r} \right] \psi_n^{(0)} d\tau + \int \frac{\partial^2}{\partial \alpha_0^{(n)2}} \frac{\psi_n^{(0)2}}{2} V^{(0)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_n^{(0)}) d\tau \right\} + Q e^2 \int \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(n)}} \frac{\psi_n^{(0)2}}{2} \frac{(X_k^{(0)'} - x_i)}{\mathfrak{R}_k^{(0)'} - \mathbf{r}^3} d\tau \cdot \delta_{r,0} = 0. \quad (51)$$

$$\text{Oder} \quad \alpha_{ok}^{(n)} = - \frac{Q e^2}{N^{(n)}} \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(n)}} \int \psi_n^{(0)*} \frac{(X_k^{(0)'} - x_i)}{\mathfrak{R}_k^{(0)'} - \mathbf{r}^3} d\tau; \quad \alpha_{ak}^{(n)} = 0 \quad (52)$$

$$\text{mit der Abkürzung} \quad N^{(n)} = \frac{\partial^2}{\partial \alpha_0^{(n)2}} \int \psi_n^{(0)*} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{\varepsilon r} \right] \psi_n^{(0)} d\tau + \int \frac{\partial^2}{\partial \alpha_0^{(n)2}} \frac{\psi_n^{(0)2}}{2} V^{(0)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_n^{(0)}) d\tau. \quad (53)$$

Aus den Gln. (52) erkennt man, daß der Variationsparameter  $\alpha^{(n)}$  von den durch (15 a) definierten „akustischen“ Auslenkungen  $\mathfrak{z}_{ak}^{(n)}$  nicht abhängt, und mithin auch die Elektronenwellenfunktionen nur mit den „optischen“ Auslenkungen  $\mathfrak{z}_{ok}^{(n)}$  korreliert sind. Dies hat zur Folge, daß in der ganzen weiteren Entwicklung die „akustischen“ Koordinaten  $\zeta_{ak}^{(n)}$  herausfallen, und wir deshalb die Indizes a, o bzw.  $\mu, \nu$  fortlassen können. Die Koordinaten  $\zeta_k^{(n)}$  stehen künftig für die durch (15 b) definierten „optischen“ Auslenkungen und sind in einem  $N/2$ -dimensionalen HILBERT-Raum gegeben.

Man kann nun in diesem HILBERT-Raum einen normierten Vektor einführen, dessen Komponenten gegeben sind durch:

$$\eta_k^{(n)} = [\gamma^{(n)}]^{-1} e^2 \int \psi_n^{(0)*} \frac{(X_k^{(0)'} - x_i)}{\mathfrak{R}_k^{(0)'} - \mathbf{r}^3} d\tau \quad (54)$$

mit dem leicht zu bestimmenden Normierungsfaktor  $\gamma^{(n)}$ :

$$[\gamma^{(n)}]^2 = \sum_k^{N/2} e^4 \left[ \int \psi_n^{(0)*} \frac{(X_k^{(0)'} - x_i)}{\mathfrak{R}_k^{(0)'} - \mathbf{r}^3} d\tau \right]^2.$$

Dieser Gittervektor besitzt anschauliche Bedeutung; faßt man nämlich drei seiner Komponenten, die

$U_n(\alpha_{\nu k}^{(n)}, \zeta_{\nu k}^{(n)})$  soll für beliebige  $\zeta_{\nu k}^{(n)}$  gemäß den Gln. (46) zu einem Minimum in den  $\alpha_{\nu k}^{(n)}$  werden. Daraus ergeben sich zunächst  $N$  nichtlineare Gleichungen in den  $\alpha_{\nu k}^{(n)}$ ; darüber hinaus aber müssen – nach dem Fundamentalsatz der Algebra – in jeder dieser Gleichungen die Koeffizienten jeder Potenz von  $\zeta_{\nu k}^{(n)}$  bzw. jeder Potenzkombination von  $\zeta_{\mu j}^{(n)}$  und  $\zeta_{\nu k}^{(n)}$  einzeln verschwinden. Fassen wir mit Hilfe der Gl. (50) in den Gln. (40) die Potenz ( $\zeta_{\nu k}^{(n)}$ ) ins Auge, so erhalten wir nach elementarer Umformung gerade die Bestimmungsgleichung (45) für  $\alpha_0^{(n)}$ , die als solche erfüllt ist. Um eine Bestimmungsgleichung für  $\alpha_{\nu k}^{(n)}$  zu bekommen, muß man daher den Koeffizienten der nächsten Potenz ( $\zeta_{\nu k}^{(n)}$ )<sup>2</sup> heranziehen, und es ergibt sich nach den Gln. (46) und (50):

einem Ionenpaar zugehören, zu einem dreidimensionalen Vektor zusammen, so hat dieser die Richtung des von der Elektronenladungsverteilung  $e |\psi_n^{(0)}|^2$  herrührenden elektrischen Feldes im Punkt  $\mathfrak{R}_k^{(0)'}$ . Mit der Definition (54) schreibt sich die Gl. (52):

$$\alpha_k^{(n)} = - \frac{Q}{N^{(n)}} \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(n)}} [\gamma^{(n)} \eta_k^{(n)}]. \quad (55)$$

#### § 4. Kopplung zwischen Gitterschwingungen und Elektronenzuständen

Die eingeführten Gittervektoren  $\eta_k^{(n)}$  sind nicht orthogonal zueinander. Wie STUMPF und WAGNER<sup>20</sup> gezeigt haben, und wie es nachstehend noch näher begründet wird, können wir einen der Vektoren  $\eta_k^{(n)}$  als Gittereigenvektor wählen; er bildet dann zusammen mit dem Ergänzungssystem von  $\frac{1}{2}N - 1$  zu ihm orthogonalen Eigenvektoren das Gesamtsystem der Eigenvektoren. Zur Beschreibung eines einzigen Elektronenzustandes ist ein solches System gut geeignet. Jedoch gehört zu einem anderen Elektronenzustand  $n'$  ein anderes Eigenvektorsystem mit dem Ausgangsvektor  $\eta_k^{(n')}$ . Da wir Übergänge zwischen

zwei Zuständen  $n$  und  $n'$  untersuchen wollen, müssen wir beide Elektronenzustände gleichzeitig beschreiben, also ein einziges Eigenvektorsystem benutzen; dies allerdings kann maximal günstig gewählt werden, da wir mehr als zwei Elektronenzustände niemals gleichzeitig beschreiben müssen.

Als Ausgangseigenvektor nehmen wir wieder  $\eta_k^{(n)}$ :

$$\zeta_{k1} \equiv \eta_k^{(n)}. \quad (56)$$

Den zweiten Eigenvektor  $\zeta_{k2}$  wählen wir so, daß  $\eta_k^{(n')}$  sich als Linearkombination von  $\zeta_{k1}$  und  $\zeta_{k2}$  darstellen läßt:

$$\eta_k^{(n')} = a_1 \zeta_{k1} + a_2 \zeta_{k2} \quad (57)$$

und die beiden Koeffizienten  $a_1$  und  $a_2$  ergeben sich aus der Normierungs- und Orthogonalitätsforderung

für  $\zeta_{k2}$ :

$$a_1 = \sum_k \eta_k^{(n)} \eta_k^{(n')} \quad \text{und} \quad a_2^2 = 1 - a_1^2. \quad (58)$$

Wir sehen hieraus, daß  $a_1$  und  $a_2$  von  $\alpha_0^{(n)}$  und  $\alpha_0^{(n')}$  abhängen. Die weiteren Eigenvektoren  $\zeta_{ki}$  ( $i = 3, 4, \dots, \frac{1}{2}N$ ) sollen nun so gewählt sein, daß sie mit den ersten beiden ein vollständiges Orthornormalsystem bilden und weder von  $\alpha_0^{(n)}$  noch von  $\alpha_0^{(n')}$  abhängen.

Mit Hilfe dieses Eigenvektorsystems können wir gemäß den Ausführungen des Paragraphen 2 auch die Abhängigkeit der Wellenfunktionen und Energierterme des Störstellenelektrons von den reduzierten kartesischen Auslenkungen  $\zeta_k^{(n)}$  auf Normalkoordinaten transformieren. Nach den Gln. (19) und (55) ist:

$$\sum_k \alpha_k^{(n)} \zeta_k^{(n)} = - \sum_k \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(n)}} \left( \gamma^{(n)} \zeta_{k1} \right) \zeta_k^{(n)} = - \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(n)}} \left[ \frac{\partial \gamma^{(n)}}{\partial \alpha_0^{(n)}} q_1^{(n)} + \gamma^{(n)} q_2^{(n)} \frac{1}{a_2} \left( \frac{\partial a_1}{\partial \alpha_0^{(n)}} \right) \right] \quad (59)$$

und

$$\begin{aligned} \sum_k \alpha_k^{(n')} \zeta_k^{(n')} &= - \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(n')}} \sum_k \left( \gamma^{(n')} [a_1 \zeta_{k1} + a_2 \zeta_{k2}] \right) \zeta_k^{(n')} \\ &= - \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(n')}} \left\{ \left[ \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(n')}} \gamma^{(n')} a_1 \right] q_1^{(n')} + \left[ \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(n')}} a_2 \gamma^{(n')} \right] q_2^{(n')} \right\}. \end{aligned} \quad (60)$$

Bei der Herleitung der beiden Gleichungen wurden die Orthogonalitätsrelationen der Eigenvektoren (20), die Transformation (19) und überdies die Annahme benützt, daß die übrigen Eigenvektoren  $\zeta_{ki}$  mit  $i > 2$  weder von  $\alpha_0^{(n)}$  noch von  $\alpha_0^{(n')}$  abhängen. Die elementaren Zwischenrechnungen sind weggelassen.

Es könnte hier so scheinen, als ob die gemachte Annahme — daß die Eigenvektoren  $\beta_i$  für  $i > 2$  von  $\alpha_0^{(n)}$  und  $\alpha_0^{(n')}$  nicht abhängen — eine bedeutsame Einschränkung der Methode sei. Sie hat indessen nur den Zweck, die Rechnung zu vereinfachen. Verzichtet man auf sie, so hat man vier Gittervektoren ins Auge zu fassen:

$$\eta^{(n)}, \eta^{(n')}, \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(n)}} \eta^{(n)}, \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(n')}} \eta^{(n')}$$

und aus ihnen vier orthogonale Eigenvektoren aufzubauen, etwa durch die Definitionen:

$$\begin{aligned} \eta^{(n)} &= \beta_1; \quad \eta^{(n')} = a_1 \beta_1 + a_2 \beta_2; \\ \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(n)}} \eta^{(n)} &= b_1 \beta_1 + b_2 \beta_2 + b_3 \beta_3; \\ \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(n')}} \eta^{(n')} &= c_1 \beta_1 + c_2 \beta_2 + c_3 \beta_3 + c_4 \beta_4. \end{aligned}$$

Aus den Orthogonalitäts- und Normierungsforderungen für die Eigenvektoren folgen die Koeffizienten  $a_1, \dots, c_4$ , und an Stelle der Gln. (59) und (60) erhalten wir:

$$\sum_k \alpha_k^{(n)} \zeta_k^{(n)} = - \frac{\partial \gamma^{(n)}}{\partial \alpha_0^{(n)}} q_1^{(n)} - \gamma^{(n)} [b_1 q_1^{(n)} + b_2 q_2^{(n)} + b_3 q_3^{(n)}], \quad (59 \text{ a})$$

$$\sum_k \alpha_k^{(n')} \zeta_k^{(n')} = - \frac{\partial \gamma^{(n')}}{\partial \alpha_0^{(n')}} (a_1 q_1^{(n')} + a_2 q_2^{(n')}) - \gamma^{(n')} [c_1 q_1^{(n')} + c_2 q_2^{(n')} + c_3 q_3^{(n')} + c_4 q_4^{(n')}], \quad (60 \text{ a})$$

so daß jetzt die Eigenfunktionen  $\psi_n$  und  $\psi_{n'}$  von vier Normalkoordinaten abhängen. Doch kann man nachweisen, daß die Koeffizienten der hinzukommenden Normalkoordinaten gegenüber denen der ursprünglichen vernachlässigbar klein sind.

Zur Abkürzung setzen wir künftig

$$\begin{aligned}\beta_1^{(n)} &= -\frac{\varrho}{N^{(n)}} \left( \frac{\partial \gamma^{(n)}}{\partial \alpha_0^{(n)}} \right); & \beta_2^{(n)} &= -\frac{\varrho}{N^{(n)}} \frac{\gamma^{(n)}}{a_2} \left( \frac{\partial a_1}{\partial \alpha_0^{(n)}} \right), \\ \beta_1^{(n')} &= -\frac{\varrho}{N^{(n')}} \left( \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(n')}} a_1 \gamma^{(n')} \right); & \beta_2^{(n')} &= -\frac{\varrho}{N^{(n')}} \left( \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(n')}} a_2 \gamma^{(n')} \right).\end{aligned}\quad (61)$$

Mit Hilfe der Gln. (59) bis (61) erhalten wir für die auf Normalkoordinaten transformierte Wellenfunktion:

$$\begin{aligned}\psi_n(\mathbf{r}, q_i^{(n)}) &= \psi_n(\mathbf{r}, \alpha_0^{(n)} + \beta_1^{(n)} q_1^{(n)} + \beta_2^{(n)} q_2^{(n)}) \\ &= \psi_n^{(0)} + \frac{\partial \psi_n^{(0)}}{\partial \alpha_0^{(n)}} [\beta_1^{(n)} q_1^{(n)} + \beta_2^{(n)} q_2^{(n)}] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi_n^{(0)}}{\partial \alpha_0^{(n)2}} [\beta_1^{(n)} q_1^{(n)} + \beta_2^{(n)} q_2^{(n)}]^2 + \dots\end{aligned}\quad (62)$$

Für den Zustand  $n'$  sind die ungestrichenen Größen durch gestrichene zu ersetzen. Die Energieausdrücke der beiden Zustände ergeben sich gemäß Gl. (50) zu:

$$\begin{aligned}U_n(\alpha_0^{(n)}, q_i^{(n)}) &= \int \psi_n^{(0)*} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{\varepsilon r} + V^{(0)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_n^{(0)}) \right] \psi_n^{(0)} d\tau \\ &\quad + \varrho \gamma^{(n)} q_1^{(n)} - \left\{ \frac{1}{2} N^{(n)} [\beta_1^{(n)} q_1^{(n)} + \beta_2^{(n)} q_2^{(n)}]^2 \right\} + \dots + V(X_k)\end{aligned}\quad (63 a)$$

und

$$\begin{aligned}U_{n'}(\alpha_0^{(n')}, q_i^{(n')}) &= \int \psi_{n'}^{(0)*} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{\varepsilon r} + V^{(0)}(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_{n'}^{(0)}) \right] \psi_{n'}^{(0)} d\tau \\ &\quad + \varrho \gamma^{(n')} [a_1 q_1^{(n')} + a_2 q_2^{(n')}] - \left\{ \frac{1}{2} N^{(n')} [\beta_1^{(n')} q_1^{(n')} + \beta_2^{(n')} q_2^{(n')}]^2 \right\} + \dots + V(X_k).\end{aligned}\quad (63 b)$$

Die in den beiden letzten Gleichungen innerhalb geschweiften Klammern stehenden Glieder sind quadratisch in den Normalkoordinaten  $q_1, q_2$ ; den beiden Gitteroszillatoren sind also in den verschiedenen Elektronenzuständen verschiedene Frequenzen zugeordnet, und da wir die Glieder explizit berechnen können, haben wir hier eine Möglichkeit, die Frequenzänderungen bei Übergängen zwischen den beiden Zuständen zu bestimmen. Wir wollen jedoch in der ganzen weiteren Rechnung in den Gln. (63 a) und (63 b) die Glieder in der geschweiften Klammer vernachlässigen und annehmen, daß die Oszillatoren in den verschiedenen Elektronenzuständen gleiche Eigenfrequenz haben. Wir verzichten also hier auf die Untersuchung der Effekte, die von der Änderung der Eigenfrequenzen herrühren, obwohl keine prinzipiellen Schwierigkeiten uns daran hindern. Der wichtigste dieser Effekte ist die Temperaturverschiebung der Lage des Bandenmaximums, ein Effekt zweiter Ordnung, wie auch zu erwarten ist.

## § 5. Bemerkungen über die eingeführten Gitterschwingungen

Wir haben im letzten Paragraphen zwei Gittereigenvektoren als Linearkombination der beiden normierten

Gittervektoren:

$$\begin{aligned}\eta_k^{(n)} &= [\gamma^{(n)}]^{-1} e^2 \int |\psi_n^{(0)}|^2 \frac{(\mathfrak{R}_k^{(0)'} - \mathbf{r})}{|\mathfrak{R}_k^{(0)'} - \mathbf{r}|^3} d\tau; \\ \eta_k^{(n')} &= [\gamma^{(n')}]^{-1} e^2 \int |\psi_{n'}^{(0)}|^2 \frac{(\mathfrak{R}_k^{(0)'} - \mathbf{r})}{|\mathfrak{R}_k^{(0)'} - \mathbf{r}|^3} d\tau\end{aligned}\quad (64)$$

aufgebaut und wollen in diesem Paragraphen zumindest den Versuch einer Plausibilitätsbegründung dafür unternehmen. (In der Indizierung sind in Gl. (64) die drei einem Ionenpaar zugehörigen Komponenten des  $N/2$ -dimensionalen Vektors zu einem dreidimensionalen Vektor zusammengefaßt.) Die Vektoren (64) sind per definitionem nach den Ausführungen von § 3 als „optische“ Vektoren gekennzeichnet. Wir können sie optischen Longitudinalschwingungen des Gitters zuordnen. Den Nachweis der Longitudinalität führen wir, indem wir zeigen, daß  $\text{rot } \eta_k^{(n)}$  verschwindet. Es ist

$$\begin{aligned}\eta_k^{(n)} &= [\gamma^{(n)}]^{-1} e^2 \int |\psi_n^{(0)}|^2 \frac{(\mathfrak{R}_k^{(0)'} - \mathbf{r})}{|\mathfrak{R}_k^{(0)'} - \mathbf{r}|^3} d\tau \\ &= -[\gamma^{(n)}]^{-1} e^2 \text{grad}_{\mathfrak{R}_k^{(0)'}} \int \frac{|\psi_n^{(0)}|^2}{|\mathfrak{R}_k^{(0)'} - \mathbf{r}|} d\tau.\end{aligned}\quad (65)$$

Da aber  $\text{rot grad } f(\mathbf{r})$  identisch verschwindet, folgt daraus

$$\text{rot}_{\mathfrak{R}_k^{(0)'}} \eta_k^{(n)} \equiv 0. \quad (66)$$

Ein Gitter mit  $N$  Freiheitsgraden hat insgesamt  $N$  Eigenschwingungen, deren Eigenvektoren im  $N$ -dimensionalen HILBERT-Raum ein vollständiges System bilden. Wir

können es in zwei linear unabhängige Untersysteme zerlegen: optische und akustische Eigenvektoren. Diese Zerlegung haben wir in guter Näherung durch die Substitutionen (15 a, b) erreicht. Beide Untersysteme können wir nochmals eindeutig aufspalten in je ein System von longitudinalen und transversalen Schwingungen. Jedes dieser Untersysteme ist unter Voraussetzung seiner einschränkenden Charakteristika (etwa: „optisch longitudinal“) vollständig. Das heißt: Jeder „optisch longitudinale“ Vektor des  $N$ -dimensionalen Raumes ist darstellbar durch eine Linearkombination der optisch longitudinalen Eigenvektoren des Gitters; das gilt insbesondere auch für die beiden Gittervektoren  $\eta^{(n)}$  und  $\eta^{(n')}$ . (Es ist hier anzumerken, daß die Vektoren (64) bzw. (54) gemäß Vereinbarung im  $N/2$ -dimensionalen „optischen“ Unterraum definiert sind, und, auf den  $N$ -dimensionalen HILBERT-Raum projiziert, mit  $N/2$ -Nullkomponenten zu erweitern sind.)

Denken wir uns dem Vektor  $\eta^{(n)} = \{\eta_k^{(n)}\}$  eine optische Longitudinalschwingung zugeordnet, so ändert deren einem Ionenpaar zugehörige Normalamplitude  $\eta_k^{(n)}$  bei tiefen Elektronenzuständen  $n$  auf einem beliebigen Schnitt durch den Kristall ihr Vorzeichen nur einige wenige Male, so daß wir mit einigem Recht die Schwingung dem langwelligen Teil des Spektrum zuschreiben können. Um die Vektoren  $\eta^{(n)}$  darzustellen, benötigen wir deshalb näherungsweise nur Gittereigenvektoren, die dem langwelligen Bereich der optischen Longitudinalschwingungen angehören.

Beim ungestörten Gitter sind die optischen Eigenfrequenzen insgesamt nur wenig von der Wellenlänge abhängig, insbesondere aber sind die Eigenschwingungen im langwelligen Bereich fast-entartet, so daß man in guter Näherung jede normierte Linearkombination der eigentlichen Eigenvektoren dieses Bereiches wiederum als Eigenvektor ansehen kann, und deshalb können wir auch eine normierte Linearkombination der Vektoren  $\eta^{(n)}$  und  $\eta^{(n')}$  als Eigenvektor ansehen.

Nun ist allerdings das Gitter nicht ungestört. Die vorliegende Punktstörung können wir — da bei einer Gitterlücke keine Verquetschungen der Ionen auftreten — uns dadurch angenähert realisiert denken, daß wir eine positive Punktladung ins Gitter einführen. Nach der Theorie von HUANG<sup>22</sup> verändert eine solche fest-sitzende Ladung die Eigenvektoren und Eigenfrequenzen der optischen Longitudinalschwingungen im langwelligen Bereich nicht.

Wir begnügen uns mit dieser Rechtfertigung der eingeführten Gittereigenvektoren (siehe § 4!) und benutzen in der weiteren Rechnung für beide nur noch eine einzige Frequenz  $\omega_1$ , die nach BORN und HUANG<sup>17</sup> gegeben ist durch:

$$\omega_1 = \omega_{\text{long.}} = \sqrt{\frac{\epsilon}{n^2}} \omega_0, \quad (67)$$

wobei  $\omega_0$  die sogen. infrarote Dispersionsfrequenz des Kristalls bedeutet. Beispielsweise ist für NaCl:

$$\omega_0 = 3,09 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}; \quad \omega_1 = 4,87 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}. \quad (68)$$

## § 6. Berechnung der Elektronenzustände

In Analogie zum Wasserstoffproblem machen wir für die Wellenfunktionen der einzelnen Elektronenzustände des  $F$ -Zentrums die Ansätze:

$$\psi_{1s} = \pi^{-1/2} (\alpha^{(1s)})^{3/2} e^{-\alpha^{(1s)} r}, \quad (69)$$

$$\psi_{2p} = \pi^{-1/2} (\alpha^{(2p)})^{5/2} r e^{-\alpha^{(2p)} r} \cos \vartheta, \quad (70)$$

$$\psi_{3p} = \left(\frac{8}{3}\right)^{1/2} \pi^{-1/2} (\alpha^{(3p)})^{5/2} r (2 - \alpha^{(3p)} r) e^{-\alpha^{(3p)} r} \cos \vartheta. \quad (71)$$

Diese Funktionen erfüllen bereits die Normierungsbedingung und sind orthogonal zueinander. Nach PEKAR<sup>10</sup> kann bei der Berechnung des  $1s$ -Terms für die Gitterruhelagen  $X_k^{(1s)}$  eben dieses Elektronenzustandes noch eine günstigere Funktion gewählt werden, nämlich  $\psi_{1s} = A(1 + \alpha^{(1s)} r) \exp(-\alpha^{(1s)} r)$ . Befinden sich jedoch die Gitterpunkte in den Gleichgewichtslagen der unbesetzten Störstelle, so ist das Problem wasserstoffähnlicher und unsere Wahl (69) die angemessenere. Zur Wahl der beiden anderen Wellenfunktionen sind ähnliche Bemerkungen zu machen.

Um die Bestimmungsgleichung (45) für die Parameter  $\alpha_0^{(n)}$  anschreiben zu können, benötigen wir den expliziten Wert des Integrals:

$$\int \left[ \int |\psi_n^{(0)}(\mathbf{r}')|^2 \frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}' \right]^2 d\mathbf{r}. \quad (72)$$

Zur Berechnung dieses Integrals verweisen wir auf den mathematischen Anhang. Als Ergebnis erhalten wir:

$$\int \left[ \int \frac{|\psi_{1s}^{(0)}|^2 (\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}' \right]^2 d\mathbf{r} = \frac{5}{2} \pi \alpha_0^{(1s)}, \quad (72 a)$$

$$\begin{aligned} \int \left[ \int \frac{|\psi_{2p}^{(0)}|^2 (\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}' \right]^2 d\mathbf{r} &= 0,3915 \cdot 4 \pi \alpha_0^{(2p)} \\ &\approx \frac{8}{5} \pi \alpha_0^{(2p)}, \end{aligned} \quad (72 b)$$

$$\begin{aligned} \int \left[ \int \frac{|\psi_{3p}^{(0)}|^2 (\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}' \right]^2 d\mathbf{r} &= 0,240 \cdot 4 \pi \alpha_0^{(3p)} \\ &= \frac{24}{25} \pi \alpha_0^{(3p)}. \end{aligned} \quad (72 c)$$

Gemäß Gl. (45) lauten mit Hilfe der drei vorstehenden Gleichungen die Energieerwartungswerte des

<sup>22</sup> K. HUANG, Nature, Lond. **167**, 779 [1951]; Proc. Roy. Soc., Lond. A **208**, 352 [1951]; M. BORN u. K. HUANG, Dyn. Theory of Cryst. Lattices, University Press, Oxford 1954.



Elektronenproblems bei statischer Elektron-Gitter-Kopplung:

$$U_{1s}(\alpha_0^{(1s)}) = + \frac{\hbar^2}{2m} (\alpha_0^{(1s)})^2 - \left[ \frac{e^2}{\varepsilon} + \frac{5}{16} e^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \right] \alpha_0^{(1s)}, \quad (73 \text{ a})$$

$$U_{2p}(\alpha_0^{(2p)}) = + \frac{\hbar^2}{2m} (\alpha_0^{(2p)})^2 - \left[ \frac{e^2}{2\varepsilon} + \frac{1}{5} e^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \right] \alpha_0^{(2p)}, \quad (73 \text{ b})$$

$$U_{3p}(\alpha_0^{(3p)}) = + \frac{\hbar^2}{2m} (\alpha_0^{(3p)})^2 - \left[ \frac{e^2}{3\varepsilon} + \frac{3}{25} e^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \right] \alpha_0^{(3p)}. \quad (73 \text{ c})$$

Die Bestimmungsgleichung (45) für  $\alpha_0^{(n)}$  ist nun in jedem der drei Zustände 1s, 2p und 3p direkt anzuschreiben, und sie haben die Lösungen

$$\alpha_0^{(1s)} = \frac{m e^2}{\hbar^2} \left[ \frac{1}{\varepsilon} + \frac{5}{16} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \right], \quad \alpha_0^{(2p)} = \frac{m e^2}{\hbar^2} \left[ \frac{1}{2\varepsilon} + \frac{1}{5} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \right], \quad \alpha_0^{(3p)} = \frac{m e^2}{\hbar^2} \left[ \frac{1}{3\varepsilon} + \frac{3}{25} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \right]. \quad (74 \text{ a, b, c})$$

Setzen wir diese Ausdrücke in die Gln. (73 a, b, c) ein, so folgen die Elektronenterme:

$$U_{1s}(\alpha_0^{(1s)}) = - \frac{\hbar^2}{2m} (\alpha_0^{(1s)})^2; \quad U_{2p}(\alpha_0^{(2p)}) = - \frac{\hbar^2}{2m} (\alpha_0^{(2p)})^2; \quad U_{3p}(\alpha_0^{(3p)}) = - \frac{\hbar^2}{2m} (\alpha_0^{(3p)})^2. \quad (75 \text{ a, b, c})$$

Die Berechnung für die Abhängigkeit der Elektronenwellenfunktionen von den Gitterschwingungen führen wir nur für den 1s- (=n) und 2p- (=n')-Zustand durch, da uns vorzüglich die Übergänge zwischen diesen beiden Zuständen interessieren werden. Zur Berechnung der Normierungsfaktoren  $\gamma^{(1s)}$  und  $\gamma^{(2p)}$  gemäß Gl. (54) ersetzen wir die Summation durch eine Integration:

$$[\gamma^{(n)}]^2 = \frac{e^4}{2\tau} \int \left[ \int \frac{|\psi_n^{(0)}(\mathbf{r})|^2 (\mathbf{R}-\mathbf{r})}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|^3} d\mathbf{r} \right]^2 dT. \quad (76)$$

Dann führt das mit den Gln. (72 a, b) zu den Formeln

$$(\gamma^{(1s)})^2 = \frac{5}{2} \pi \frac{e^4}{2\tau} \alpha_0^{(1s)}; \quad (\gamma^{(2p)})^2 = \frac{8}{5} \pi \frac{e^4}{2\tau} \alpha_0^{(2p)}. \quad (77 \text{ a, b})$$

Weiterhin ergibt sich nach Gl. (58), wenn wir auch hier die Summation durch eine Integration ersetzen:

$$a_1 = (\gamma^{(1s)} \gamma^{(2p)})^{-1} \frac{e^2}{2\tau} \int \left[ \int \frac{|\psi_n^{(0)}(\mathbf{r})|^2 (\mathbf{R}-\mathbf{r}')}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}' \right] \left[ \int \frac{|\psi_{n'}^{(0)}(\mathbf{r}'')|^2 (\mathbf{R}-\mathbf{r}'')}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}''|^3} d\mathbf{r}'' \right] dT. \quad (78)$$

Mit Hilfe der im mathematischen Anhang dargelegten Berechnungsmethode können wir dieses Integral explizit angeben, und erhalten den Ausdruck:

$$a_1 = \left[ \frac{5}{2} \pi \alpha_0^{(1s)} \frac{8}{5} \pi \alpha_0^{(2p)} \right]^{-1/2} \frac{4\pi}{[\alpha_0^{(1s)} + \alpha_0^{(2p)}]^5} \left\{ \frac{1}{2} (\alpha_0^{(1s)})^5 (\alpha_0^{(2p)}) + \frac{5}{2} (\alpha_0^{(1s)})^4 (\alpha_0^{(2p)})^2 + 5 (\alpha_0^{(1s)})^3 (\alpha_0^{(2p)})^3 \right. \\ \left. + 5 (\alpha_0^{(1s)})^2 (\alpha_0^{(2p)})^4 + (\alpha_0^{(1s)}) (\alpha_0^{(2p)})^5 \right\}. \quad (79)$$

Damit ist nach Gl. (58) auch  $a_2$  in Abhängigkeit von  $\alpha_0^{(1s)}$  und  $\alpha_0^{(2p)}$  gegeben. Die Größen  $N^{(1s)}$  und  $N^{(2p)}$  können wir in sehr guter Näherung setzen:

$$N^{(1s)} = N^{(2p)} = \hbar^2/m, \quad (80)$$

wobei die exakte Berechnung nach Gl. (53) mit Hilfe der im mathematischen Anhang dargelegten Methodik und einiger elementarer Umformungen keine Schwierigkeiten bereitet.

Durch die Gln. (76) bis (83) sind nun nach Gl. (61) auch die Koeffizienten  $\beta_1^{(1s)}$ ,  $\beta_2^{(1s)}$ ,  $\beta_1^{(2p)}$ ,  $\beta_2^{(2p)}$  explizit festgelegt, und wir haben damit gemäß den

Gln. (62), (63 a) und (63 b) die Wellenfunktionen  $\psi_{1s}$  und  $\psi_{2p}$  sowie die Energiezustände  $U_{1s}$  und  $U_{2p}$  in ihrer Abhängigkeit von den Normalkoordinaten der Gitterschwingungen berechnet.

## § 7. Verschiebungen der Kernruhelagen

Nachdem das Einelektronenproblem gelöst und auf Normalkoordinaten transformiert ist, können wir auch das Gitterschwingungsproblem in expliziter Weise behandeln. Nach den Ausführungen des § 2

reduziert sich die Aufgabe praktisch auf die Berechnung der Verschiebungen  $a_i^{(nn')}$  der Oszillatorruhelagen. Sie kann leicht durchgeführt werden, wenn man zum Vergleich den unbesetzten Störstellenzustand mit  $n \rightarrow \infty$ , d. h. einen Zustand, in dem sich das Störstellenelektron mit weitausgebreiteter Wellenfunktion am unteren Rande des Leitungsbandes aufhält, heranzieht. Die diesem Zustand zugeordnete

Normalkoordinaten nennen wir  $q_k^{(\infty)}$ , doch lassen wir die den akustischen Eigenschwingungen zugehörigen Normalkoordinaten außer Acht (s. oben!). Nach den Entwicklungen des § 2 ist die „optische“ potentielle Energie des Gitters gegeben durch

$$V(X_k) = \frac{1}{2} M \sum_k^{N/2} (\omega_k)^2 q_k^{(\infty)2} \text{ mit } M = \frac{M_+ + M_-}{M_+ M_-}$$

$$\text{oder mit } q_k^{(\infty)} = q_k^{(n)} - a_k^{(n\infty)}: = \frac{1}{2} M \sum_k (\omega_k)^2 q_k^{(n)2} - M \sum_k (\omega_k)^2 a_k^{(n\infty)} q_k^{(n)} + \frac{1}{2} M \sum_k (\omega_k)^2 (a_k^{(n\infty)})^2. \quad (81)$$

Setzen wir diese Beziehung für  $V(X_k)$  in die Gl. (63 a) bzw. (63 b) ein, so ergeben sich die beiden Ausdrücke

$$\begin{aligned} U_n(\alpha_0^{(n)}, q_i^{(n)}) &= \int \psi_n^{(0)*} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{\epsilon r} + V^{(0)}(r, \mathfrak{P}_n^{(0)}) \right] \psi_n^{(0)} d\tau + \frac{1}{2} M \sum_k (\omega_k)^2 (a_k^{(n\infty)})^2 \\ &\quad + \varrho \gamma^{(n)} q_1^{(n)} - M \sum_k (\omega_k)^2 a_k^{(n\infty)} q_k^{(n)} + \frac{1}{2} M \sum_k (\omega_k)^2 q_k^{(n)2} + \dots \\ &= U_n(\alpha_0^{(n)}) + \varrho \gamma^{(n)} q_1^{(n)} - M \sum_k (\omega_k)^2 a_k^{(n\infty)} q_k^{(n)} + \frac{1}{2} M \sum_k (\omega_k)^2 q_k^{(n)2} \end{aligned} \quad (82 a)$$

$$\text{und } U_{n'}(\alpha_0^{(n')}, q_i^{(n')}) = U_{n'}(\alpha_0^{(n')}) + \varrho \gamma^{(n')} [a_1 q_1^{(n')} + a_2 q_2^{(n')}] - M \sum_k (\omega_k)^2 a_k^{(n'\infty)} q_k^{(n')} + \frac{1}{2} M \sum_k (\omega_k)^2 q_k^{(n')2}. \quad (82 b)$$

Voraussetzungsgemäß dürfen aber beide Gleichungen keine linearen Glieder in den ihnen eigenen Koordinaten  $q_i^{(n)}$  bzw.  $q_i^{(n')}$  enthalten, woraus die beiden Gleichungssysteme resultieren:

$$a_1^{(n\infty)} = \frac{\varrho \gamma^{(n)}}{M(\omega_1)^2}, \quad a_k^{(n\infty)} = 0 \quad \text{für } k=2, 3, \dots, N/2 \quad (83 a)$$

$$\text{und } a_1^{(n'\infty)} = \frac{\varrho \gamma^{(n')} a_1}{M(\omega_1)^2}, \quad a_2^{(n'\infty)} = \frac{\varrho \gamma^{(n')} a_2}{M(\omega_1)^2}, \quad a_k^{(n'\infty)} = 0 \quad \text{für } k=3, 4, \dots, N/2. \quad (83 b)$$

$$\text{Nun ist aber wegen Gl. (28):} \quad a_k^{(nn')} = a_k^{(n\infty)} - a_k^{(n'\infty)}, \quad (84)$$

woraus mit Hilfe der beiden Gln. (83 a, b) die gesuchten Oszillatorverschiebungen resultieren:

$$a_1^{(nn')} = \frac{\varrho}{M(\omega_1)^2} (\gamma^{(n)} - a_1 \gamma^{(n')}), \quad a_2^{(nn')} = -\frac{\varrho}{M(\omega_1)^2} a_2 \gamma^{(n')}, \quad a_k^{(nn')} = 0 \quad \text{für } k=3, 4, \dots, N/2. \quad (85)$$

Damit haben wir die bereits am Ende des § 2 gemachte, durchaus plausible Vermutung bestätigt, daß beim Übergang  $n - n'$  nur zwei Oszillatoren des Gitters ihre Ruhelagen ändern, und deshalb wegen der Orthogonalität der Oszillatorwellenfunktionen bei einem optischen Übergang am  $F$ -Zentrum nur diese beiden Oszillatoren ihre Quantenzahlen  $m_i^{(n)}$  verändern können.

Da wir also nur zwei Oszillatoren gleichzeitig im Auge behalten müssen, können wir die potentielle Energie des Gitters  $U_n$  und  $U_{n'}$  für die beiden Elektronenzustände  $n$  und  $n'$  in einem dreidimensionalen Schaubild aufzeichnen.

Nach Abb. 1 sind die beiden Elektronenzustände  $n$  und  $n'$  in Korrelation mit den beiden Gitteroszillatoren durch zwei Rotationsparaboloide darzustellen, wenn – wie hier angenommen – die beiden mitspielenden Oszillatoren gleiche Frequenzen haben. Bei ungleichen Eigenfrequenzen gehen die Drehparaboloide in elliptische Paraboloide über.

Unterscheiden sich die Frequenzen in den beiden Elektronenzuständen, so ist die Öffnung beider Paraboloide verschieden. Die Schnittlinien der Mantelflächen bezeichnen im halbklassischen Bild die Möglichkeit strahlungsloser Übergänge; im quantenmechanischen Bild allerdings sind strahlungslose Übergänge in allen Horizontalebenen der Abb. 1

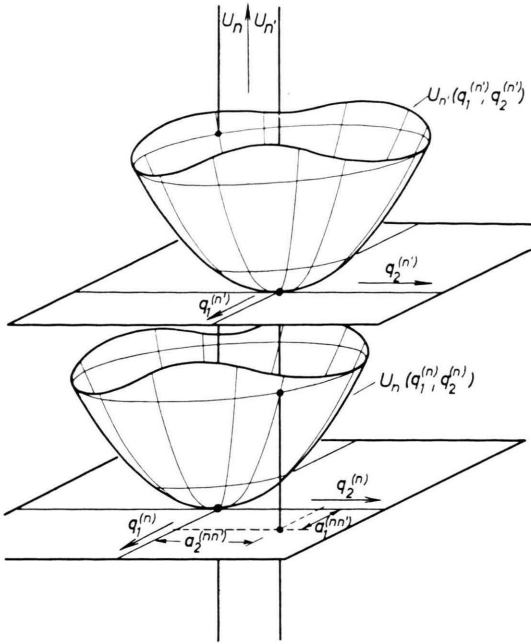


Abb. 1. Schaubild der potentiellen Gitterenergie für zwei Elektronenzustände  $n$  und  $n'$ .

mit endlicher Wahrscheinlichkeit möglich, die zugleich beide Paraboloiden schneiden. Im übrigen kann man auf dieses dreidimensionale Bild nun alle anschaulichen Betrachtungen sinnentsprechend übertragen, die bisher an das WILLIAMSSCHE<sup>5</sup> Einozillatorbild angeschlossen worden sind.

Die Theorie des  $F$ -Zentrums ist hiermit bis zu dem Punkt geführt, wo mit ihr die Wellenfunktionen des Gesamtsystems explizit angeschrieben werden können. Damit aber ist es möglich, Übergangswahrscheinlichkeiten zu berechnen. Da man annehmen kann, daß bei nicht allzu hohen Temperaturen alle  $F$ -Zentren des Kristalls sich im Grundzustand befinden

und die Anregung der Oszillatoren des Gitters dem thermischen Gleichgewicht entspricht, man also die Besetzungszahl des Zustandes  $1s, m_1^{(1s)}, m_2^{(1s)}, \dots$  ohne statistische Bilanz aller Übergänge kennt, bedeutet dies, daß man alle Übergänge, die vom Grundzustand  $1s$  des  $F$ -Zentrums ausgehen, berechnen kann.

Im besonderen werden wir im Teil II dieser Untersuchung den  $F$ -Absorptionsbandenzug nach der hier entwickelten Theorie berechnen und die eingangs angeführten experimentellen Charakteristika theoretisch bestätigen.

### Mathematischer Anhang

Berechnung von Integralen der Form:

$$\int \left[ \int \frac{|\psi_n|^2(\mathbf{R}-\mathbf{r})}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|^3} d\mathbf{r} \right] \left[ \int \frac{|\psi_{n'}|^2(\mathbf{R}-\mathbf{r}')}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}' \right] d\mathbf{r}.$$

Wir können die beiden Vektorfaktoren des Integranden dieser Integrale je als Gradient einer skalaren Funktion schreiben:

$$\int \frac{|\psi(\mathbf{r})|^2(\mathbf{R}-\mathbf{r})}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|^3} d\mathbf{r} = -\text{grad}_{\mathbf{R}} \int \frac{|\psi(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|} d\mathbf{r}. \quad (\text{A}_1)$$

$$\text{Das Integral} \quad \int \frac{|\psi(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (\text{A}_2)$$

läßt sich aber nach GOMBÄS<sup>23</sup> in prinzipiell einfacher Weise berechnen. Damit ist mit Hilfe von (A<sub>1</sub>) der Integrand des ursprünglichen Integrals als eine Funktion von  $\mathbf{R}$  bekannt, und da diese Funktion eine lineare Überlagerung LEGENDRESCHER Polynome ist, kann man das Integral berechnen. Jedoch kann diese Art der Berechnung außerordentlich umständlich sein, und deshalb müssen wir versuchen, durch Umformungen zu einer einfacheren Berechnungsmethode zu kommen. Wir setzen

$$u(\mathbf{R}) = \int \frac{|\psi_n(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|} d\mathbf{r}; \quad v(\mathbf{R}) = \int \frac{|\psi_{n'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (\text{A}_3)$$

Dann können wir mit Hilfe der Gl. (A<sub>1</sub>) unser ursprüngliches Integral in der folgenden Weise schreiben:

$$\int \left[ \int \frac{|\psi_n(\mathbf{r})|^2(\mathbf{R}-\mathbf{r})}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|^3} d\mathbf{r} \right] \left[ \int \frac{|\psi_{n'}(\mathbf{r}')|^2(\mathbf{R}-\mathbf{r}')}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}' \right] d\mathbf{T} = \int \text{grad}_{\mathbf{R}} u(\mathbf{R}) \text{grad}_{\mathbf{R}} v(\mathbf{R}) d\mathbf{T}. \quad (\text{A}_4)$$

Den Integranden der rechten Seite können wir weiter umformen:

$$\int \text{grad}_{\mathbf{R}}(u(\mathbf{R})) \text{grad}_{\mathbf{R}}(v(\mathbf{R})) d\mathbf{T} = \int \text{div}[v(\mathbf{R}) \text{grad} u(\mathbf{R})] d\mathbf{T} - \int v(\mathbf{R}) \Delta_{\mathbf{R}} u(\mathbf{R}) d\mathbf{T}. \quad (\text{A}_5)$$

Da die Funktionen  $\psi_n(\mathbf{r}), \psi_{n'}(\mathbf{r})$  lokalisierten Elektronenzuständen zugehören sollen, bleibt mit Gl. (A<sub>3</sub>) der Ausdruck  $v \text{grad}(u)$  für  $\mathbf{R}=0$  endlich und verschwindet für  $\mathbf{R} \rightarrow \infty$ ; ist  $\psi_n(\mathbf{r})$  nicht lokalisiert, also etwa eine ausgebreitete Elektronenwellenfunktion des Leitungsbandes, so wird  $\text{grad}(u)$  im ganzen Raum identisch Null. Wir erhalten also in jedem Fall nach dem

GAUSSSCHEN Integralsatz:

$$\int \text{div}(v(\mathbf{R}) \text{grad} u(\mathbf{R})) d\mathbf{T} = 0 \quad (\text{A}_6)$$

<sup>23</sup> P. GOMBÄS, Theorie u. Lösungsmeth. d. Mehrteilchenprobl. d. Wellenmechanik, Birkhäuser Verlag, Basel 1950, S. 184; dort weitere Literaturhinweise.

und an Stelle von Gl. (A<sub>5</sub>) :

$$\int \text{grad } u(\mathfrak{R}) \text{ grad } v(\mathfrak{R}) dT = - \int v(\mathfrak{R}) \Delta u(\mathfrak{R}) dT. \quad (\text{A}_7)$$

Rufen wir uns die Sätze der Potentialtheorie ins Gedächtnis, so stellen wir fest, daß der durch (A<sub>3</sub>) definierte Ausdruck  $u(\mathfrak{R})$  gerade die Fundamentallösung

der Potentialgleichung:

$$\Delta u(\mathfrak{R}) = -4\pi |\psi_n(\mathfrak{R})|^2 \quad (\text{A}_8)$$

darstellt. Mit den Gln. (A<sub>8</sub>), (A<sub>7</sub>) und (A<sub>4</sub>) erhalten wir so schließlich für unser ursprüngliches Integral die Umformung:

$$\int \left[ \int \frac{|\psi_n(\mathfrak{r})|^2 (\mathfrak{R}-\mathfrak{r}) d\tau}{|\mathfrak{R}-\mathfrak{r}|^3} \right] \left[ \int \frac{|\psi_{n'}(\mathfrak{r}')|^2 (\mathfrak{R}-\mathfrak{r}') d\tau'}{|\mathfrak{R}-\mathfrak{r}'|^3} \right] dT = +4\pi \int |\psi_n(\mathfrak{R})|^2 \left[ \int \frac{|\psi_{n'}(\mathfrak{r}')|^2}{|\mathfrak{R}-\mathfrak{r}'|^3} d\tau' \right] dT. \quad (\text{A}_9)$$

Diese Umformung bedeutet, wie man leicht einsehen wird, eine außerordentlich starke Vereinfachung der Berechnung.

Wenden wir nun die bei GOMBÄS angeführte Methode zur Berechnung der Integrale (A<sub>3</sub>) an, und setzen wir zur Schreibvereinfachung  $\alpha^{(1s)} = \alpha_1$ ,  $\alpha^{(2p)} = \alpha_2$  und  $\alpha^{(3p)} = \alpha_3$ , so gelangen wir zu den folgenden Ergebnissen:

$$\int \frac{|\psi_{1s}(\mathfrak{r})|^2}{|\mathfrak{R}-\mathfrak{r}|} d\tau = \sqrt{4\pi} Y_{00}^*(\vartheta, \varphi) \left\{ -e^{-2\alpha_1 R} \left( \alpha_1 + \frac{1}{R} \right) + \frac{1}{R} \right\}, \quad (\text{A}_{10})$$

$$\begin{aligned} \int \frac{|\psi_{2p}(\mathfrak{r})|^2}{|\mathfrak{R}-\mathfrak{r}|} d\tau = & \frac{\sqrt{4\pi}}{3} \left\{ Y_{00}^*(\vartheta, \varphi) \left[ -e^{-2\alpha_2 R} \left( \alpha_2^3 R^3 + 3\alpha_2^2 R^2 + \frac{9}{2}\alpha_2 R + 3 \right) + 3 \right] \frac{1}{R} \right. \\ & \left. + \sqrt{\frac{1}{5}} Y_{20}^*(\vartheta, \varphi) \left[ -e^{-2\alpha_2 R} \left( 2\alpha_2^3 R^3 + 6\alpha_2^2 R^2 + 12\alpha_2 R + 18 + \frac{18}{\alpha_2 R} + \frac{9}{\alpha_2^2 R^2} \right) + \frac{9}{(\alpha_2 R)^2} \right] \frac{1}{R} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A}_{11})$$

$$\begin{aligned} \int \frac{|\psi_{3p}(\mathfrak{r})|^2}{|\mathfrak{R}-\mathfrak{r}|} d\tau = & \sqrt{4\pi} \left[ \frac{4}{3\sqrt{2}} \right]^2 \alpha_3 \left\{ Y_{00}^*(\vartheta, \varphi) \left[ -e^{-2\alpha_3 R} \left( \frac{1}{4}(\alpha_3 R)^4 + \frac{1}{4}(\alpha_3 R)^3 + \frac{3}{4}(\alpha_3 R)^2 + \frac{3}{2}(\alpha_3 R) + \frac{15}{8} \right. \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{9}{8} \frac{1}{\alpha_3 R} \right) + \frac{9}{8} \frac{1}{\alpha_3 R} \right] + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{4}{5}} Y_{20}^*(\vartheta, \varphi) \left[ -e^{-2\alpha_3 R} \left( \frac{5}{4}(\alpha_3 R)^4 + \frac{5}{4}(\alpha_3 R)^3 + \frac{45}{8}(\alpha_3 R)^2 \right. \right. \\ & \left. \left. + 15\alpha_3 R + 30 + \frac{45}{\alpha_3 R} + \frac{45}{(\alpha_3 R)^2} + \frac{45}{2(\alpha_3 R)^3} \right) + \frac{45}{2(\alpha_3 R)^3} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A}_{12})$$

Mit Hilfe der Gl. (A<sub>9</sub>) ergeben sich nach elementaren Zwischenrechnungen die in § 6 angeschriebenen Ausdrücke (72 a, b, c) und (79).