

Zur Theorie des *F*-Zentrums*

II. Optische Übergänge und Absorptionsbande

Von MAX WAGNER

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforsch. 16 a, 302—317 [1961]; eingegangen am 5. September 1960)

Die im ersten Teil dieser Untersuchung¹ entwickelte Theorie, bei der sich die Koordinatenkopplung des Elektronenproblems an die Gitterschwingungen auf die Kopplung an wenige physikalisch reale Oszillatoren reduzieren ließ, wird in diesem Teil dazu benutzt, um den Absorptionsbandenzug des *F*-Zentrums — Hauptbande und Nebenbanden — zu berechnen. Die hierbei auftretenden FRANCK-CONDON-Integrale und die Aufsummierung gleichenergetischer Übergänge sind exakt bewältigbar. Die effektive Masse des Störstellenelektrons, die als einziger nichtlegitimer Parameter der Theorie in den Teilen I und II noch beibehalten ist, wird durch Angleichung der berechneten an die gemessene Lage des Hauptbandemaximums bestimmt. Die übrigen Charakteristika der *F*-Bande (Halbwertsbreite, Temperaturabhängigkeit etc.) ergeben sich aus der Theorie in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment. Insbesondere wird auch die erste Nebenbande explizit berechnet. Auf die Effekte zweiter Ordnung (Gitterfrequenzeffekte etc.) wird hingewiesen, deren genauere Diskussion aber einer späteren Arbeit überlassen.

Im ersten Teil dieser Untersuchung¹ wurde eine Theorie des *F*-Zentrums entwickelt, bei der sich die Koordinatenkopplung des Elektronenproblems an die Gitterschwingungen auf die Kopplung an wenige physikalisch reale Oszillatoren reduzieren lässt. Die Untersuchung wurde in I bis zu der expliziten Angabe der Elektronenwellenfunktionen und der Elektronenenergieterme in ihrer Abhängigkeit von den Normalkoordinaten des Gitters geführt. Damit ist auch die Gesamtwellenfunktion bekannt, und man kann nunmehr Übergangswahrscheinlichkeiten jeglicher Art berechnen, wenn die Übergangsoperatoren bekannt sind, was bei optischen und strahlunglosen (inneren) Übergängen der Fall ist. (Mit reinen Oszillatorübergängen, die von den anharmonischen Entwicklungsgliedern [siehe I, Gl. (13)] der potentiellen Gitterenergie herrühren und den thermischen Ausgleich im Gitter bewirken, werden wir uns hier nicht befassen, sondern verweisen auf die hierüber von STUMPF publizierte Arbeit².)

Bei der Beschreibung quantenmechanischer Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen eines Systems genügt nicht allein die Kenntnis der eigentlichen Übergangswahrscheinlichkeiten, die durch Wellenfunktionen und Übergangsoperatoren festgelegt sind, sondern es muß auch die Besetzungswahrscheinlichkeit, bzw. bei mehreren nebeneinander vorliegenden Mikrosystemen die Besetzungszahl des Ausgangszustandes eines Überganges bekannt sein.

Um die Besetzungswahrscheinlichkeit angeben zu können, muß man im allgemeinen eine statistische Bilanz aller am Wechselspiel beteiligten Übergänge durchführen. Dies ist nur dann vermeidbar, wenn der Ausgangszustand eines ins Auge gefaßten Übergangs a priori eine sehr viel größere Besetzungswahrscheinlichkeit hat als jeder andere Zustand des Systems. Dann beeinflußt das Wechselspiel aller Übergänge die Besetzung dieses Zustandes prozentual nur sehr geringfügig, und man kann ihm praktisch die Besetzungswahrscheinlichkeit Eins zuschreiben. Wegen der Möglichkeit spontaner Übergänge kann ein solcher Zustand nur der Grundzustand sein, vorausgesetzt, daß die Temperaturen nicht zu hoch und die Strahlungsintensität nicht zu stark sind.

Wir werden in diesem II. Teil der Entwicklung nur optische Übergänge aus dem tiefsten Elektronenzustand, dem wir die Besetzungswahrscheinlichkeit Eins zuordnen, behandeln. (Strahlungslose Übergänge sind aus energetischen Gründen bei nicht allzu hohen Temperaturen vom Grundzustand ausgehend praktisch unmöglich!) Diese optischen Übergänge sind dann durch die Übergangsmatrixelemente beschreibbar, die wir zunächst explizit berechnen wollen. Sie bestimmen die eigentlich im Experiment meßbare Größe — die frequenzabhängige Absorptionskonstante, deren charakteristische Eigenschaften wir mit dem Experiment vergleichen werden.

* Dissertation, Technische Hochschule, Stuttgart 1960 (2. Teil).

¹ M. WAGNER, Z. Naturforsch. 15 a, 889 [1960]; künftig mit I zitiert.

² H. STUMPF, Z. Naturforsch. 13 a, 621 [1958].



§ 1. Übergangsmatrixelemente

Der Übergangsoperator optischer Übergänge am Störzentrum ist der Dipol $\mathfrak{D} = -e \cdot \mathfrak{r}$, wobei \mathfrak{r} den Ortsvektor im Koordinatenraum des Störstellenelektrons bedeutet. Das Dipolmatrixelement des Übergangs $n, m_1, m_2, \dots - n', m_1', m_2', \dots$ lautet:

$$\mathfrak{D}_{nm, m_1, m_2, \dots; n'm_1'm_2' \dots} = -e \int \psi_n^*(\mathfrak{r}, q_1^{(n)}, q_2^{(n)}) \mathfrak{r} \psi_{n'}(\mathfrak{r}, q_1^{(n')}, q_2^{(n')}) \cdot \prod_{i=1}^N \Phi_{m_i}^*(q_i^{(n)}) \Phi_{m_i'}(q_i^{(n')}) d\tau dq_i^{(n)} \quad (1)$$

mit $q_1^{(n')} = q_1^{(n)} - a_1^{(nn')}, \quad q_2^{(n')} = q_2^{(n)} - a_2^{(nn')},$
 $q_i^{(n')} = q_i^{(n)} \text{ für } i > 2 \quad (2)$

[siehe I, Gl. (85)!]. Da bei einem Übergang zwischen zwei Elektronenzuständen n und n' nur bei zwei Oszillatoren die Nullpunkte verschoben werden, folgt wegen der Orthogonalitätsrelationen der Oszillatorkoeffizienten $\Phi_{m_i}(q_i^{(n)})$ aus Gl. (1):

$$m_i = m_i' \quad \text{für } i > 2 \quad (3)$$

und es verbleibt an Stelle von Gl. (1) das Integral:

$$\mathfrak{D}_{nm, m_1, m_2, \dots; n'm_1'm_2'} = -e \int \psi_n^*(\mathfrak{r}, q_1^{(n)}, q_2^{(n)}) \mathfrak{r} \psi_{n'}(\mathfrak{r}, q_1^{(n')}, q_2^{(n')}) \cdot \Phi_{m_1}^*(q_1^{(n)}) \Phi_{m_2}^*(q_2^{(n)}) \Phi_{m_1'}(q_1^{(n')}) \cdot \Phi_{m_2'}(q_2^{(n')}) d\tau dq_1^{(n)} dq_2^{(n)}. \quad (4)$$

Da die Elektronenwellenfunktionen

$$\psi_n(\mathfrak{r}, q_1^{(n)}, q_2^{(n)}) \quad \text{und} \quad \psi_{n'}(\mathfrak{r}, q_1^{(n')}, q_2^{(n')})$$

die beiden Normalkoordinaten enthalten, ist zu Beginn die Integration über den Ortsraum des Elektrons durchzuführen. Beschränken wir uns vorerst auf die Berechnung der Hauptbande des *F*-Zentrums, die dem Übergang $1s - 2p$ zugeordnet ist, und benutzen wir die in I, § 6, angesetzten Wellenfunktionen:

$$\psi_{1s} = \pi^{-1/2} (\alpha^{(1s)})^{1/2} e^{-\alpha^{(1s)} r}; \quad (5)$$

$$\psi_{2p} = \pi^{-1/2} (\alpha^{(2p)})^{1/2} r e^{-\alpha^{(2p)} r} \cos \vartheta, \quad (6)$$

so ergibt sich als Elektronenintegral

$$\int \psi_{1s}^*(\mathfrak{r}, \alpha^{(1s)}) \mathfrak{r} \psi_{2p}(\mathfrak{r}, \alpha^{(2p)}) d\tau = \{0, 0, 1\} 32 \frac{(\alpha^{(1s)})^{3/2} (\alpha^{(2p)})^{1/2}}{[\alpha^{(1s)} + \alpha^{(2p)}]^5} \quad (7)$$

mit $\alpha^{(1s)} = \alpha_0^{(1s)} + \beta_1^{(1s)} q_1^{(1s)} + \beta_2^{(1s)} q_2^{(1s)}, \quad (8)$

$$\alpha^{(2p)} = \alpha_0^{(2p)} + \beta_1^{(2p)} q_1^{(2p)} + \beta_2^{(2p)} q_2^{(2p)} \quad (9)$$

$$= \alpha_{1s}^{(2p)} + \beta_1^{(2p)} q_1^{(1s)} + \beta_2^{(2p)} q_2^{(1s)},$$

wobei wir $\alpha^{(2p)}$ für die Ruhelagen $q_1^{(1s)} = q_2^{(1s)} = 0$ mit $\alpha_{1s}^{(2p)}$ bezeichnet haben:

$$\alpha_{1s}^{(2p)} = \alpha_0^{(2p)} - \beta_1^{(2p)} a_1^{(1s 2p)} - \beta_2^{(2p)} a_2^{(1s 2p)}. \quad (9a)$$

[Zur Bedeutung und Berechnung der einzelnen Koeffizienten in den Gln. (7) bis (9) verweisen wir auf I, §§ 4, 6 und 7!] Entwickelt man den Ausdruck (7) nach den Normalkoordinaten, so lautet das Elektronenintegral:

$$\int \psi_{1s}^*(\mathfrak{r}, q_1^{(1s)}, q_2^{(1s)}) \mathfrak{r} \psi_{2p}(\mathfrak{r}, q_1^{(2p)}, q_2^{(2p)}) d\tau = 32 \{0, 0, 1\} \frac{(\alpha_0^{(1s)})^{3/2} (\alpha_{1s}^{(2p)})^{1/2}}{[\alpha_0^{(1s)} + \alpha_{1s}^{(2p)}]^5} \cdot [1 - \delta_1 q_1^{(1s)} - \delta_2 q_2^{(1s)} + \dots] \quad (7a)$$

mit den Abkürzungen

$$\delta_1 = \beta_1^{(1s)} \left[\frac{5}{\alpha_0^{(1s)} + \alpha_{1s}^{(2p)}} - \frac{3}{2 \alpha_0^{(1s)}} \right] + \beta_1^{(2p)} \left[\frac{5}{\alpha_0^{(1s)} + \alpha_{1s}^{(2p)}} - \frac{5}{2 \alpha_{1s}^{(2p)}} \right], \quad (10)$$

$$\delta_2 = \beta_2^{(1s)} \left[\frac{5}{\alpha_0^{(1s)} + \alpha_{1s}^{(2p)}} - \frac{3}{2 \alpha_0^{(1s)}} \right] + \beta_2^{(2p)} \left[\frac{5}{\alpha_0^{(1s)} + \alpha_{1s}^{(2p)}} - \frac{5}{2 \alpha_{1s}^{(2p)}} \right]. \quad (11)$$

Setzen wir den Ausdruck (7a) in Gl. (4) ein, so treten bei der Integration über die Normalkoordinaten die folgenden Integralformen auf:

$$\int \Phi_m^*(q) \Phi_{m'}(q-a) dq, \quad \int \Phi_m^*(q) \cdot q \Phi_{m'}(q-a) dq \quad \text{etc.} \quad (12)$$

Man bezeichnet diese Integrale als FRANCK-CONDON-Integrale. Sie sind exakt berechenbar und wurden in jüngster Zeit von WAGNER³, von ANSBACHER⁴ und von KOIDE⁵ behandelt. Nach WAGNER ist:

$$I_{m, m'}(a) = \int \Phi_m^*(q) \Phi_{m'}(q-a) dq = \begin{cases} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{a^2}{2 x_0^2} \right) \right\} \left(\frac{-a}{x_0 \sqrt{2}} \right)^{m'-m} \sqrt{\frac{m!}{m'!}} L_{m'}^{m-m} \left(\frac{a^2}{2 x_0^2} \right) & \text{für } m' \geq m, \\ \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{a^2}{2 x_0^2} \right) \right\} \left(\frac{+a}{x_0 \sqrt{2}} \right)^{m-m'} \sqrt{\frac{m'!}{m!}} L_{m'}^{m-m'} \left(\frac{a^2}{2 x_0^2} \right) & \text{für } m' \leq m \end{cases} \quad (13)$$

³ M. WAGNER, Z. Naturforsch. 14 a, 81 [1959].

⁴ F. ANSBACHER, Z. Naturforsch. 14 a, 889 [1959].

⁵ S. KOIDE, Z. Naturforsch. 15 a, 123 [1960].

mit $x_0 = \sqrt{\hbar/M \omega_1}$, (14)

wobei M die reduzierte Masse der Gitterkerne, ω_1 die Oszillatorkoeffizienten und $L_m^{m'-m}(x)$ ein LAGUERRE-sches Polynom ist:

$$L_m^{\alpha}(x) = \sum_{k=0}^m \binom{\alpha+m}{m-k} \frac{(-x)^k}{k!} \quad (15)$$

beispielsweise:

$$L_0^{\alpha}(x) = 1; \quad L_1^{\alpha}(x) = -x + \alpha + 1; \quad (15 \text{ a})$$

$$L_2^{\alpha}(x) = \frac{1}{2} x^2 - (\alpha + 2) x + \frac{1}{2}(\alpha + 1)(\alpha + 2).$$

Weiterhin gilt die Beziehung

$$\begin{aligned} \mathfrak{D}_{1s m_1 m_2; 2p m_1' m_2'} = -e \cdot 32 \{0, 0, 1\} \frac{(\alpha_0^{1s})^{1/2} (\alpha_{1s}^{2p})^{1/2}}{[\alpha_0^{1s} + \alpha_{1s}^{2p}]^5} I_{m_1 m_1'} (a_1^{1s 2p}) I_{m_2 m_2'} (a_2^{1s 2p}) \\ \cdot \left\{ 1 - \delta_1 \left(\frac{x_0^2}{a_1^{1s 2p}} \right) \left[m_1 - m_1' + \frac{(a_1^{1s 2p})^2}{2 x_0^2} \right] - \delta_2 \left(\frac{x_0^2}{a_2^{1s 2p}} \right) \left[m_2 - m_2' + \frac{(a_2^{1s 2p})^2}{2 x_0^2} \right] + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (17)$$

Zum Beschuß dieses Paragraphen sei noch angemerkt, daß sowohl bei PEKAR⁶ als auch bei HUANG und RHYS⁷ angenommen ist, daß die Ruhelagenverschiebung jedes Gitteroszillators $a_i^{(nn')}$ bei Übergängen zwischen verschiedenen Elektronenzuständen differentielle Größenordnung besitzt, so daß man die verschobenen Oszillatorkoeffizienten nach den unverschobenen entwickeln und so die FRANCK-CONDON-Integrale (12) leicht näherungsweise berechnen kann; dabei muß vorausgesetzt werden, daß unendlich viele Oszillatoren bei Elektronenübergängen an der Störstelle mitspielen, was ja gerade die Ausgangsposition der genannten Autoren war. Diese Rechenvereinfachung war für die Durchführbarkeit der Theorie allerdings notwendig, da die exakten FRANCK-CONDON-Integrale noch nicht vorlagen. Bei diesen differentiellen Oszillatorkoeffizienten erhält man als Auswahlregel, daß am einzelnen Oszillator nur Einquantenübergänge erlaubt sind; diese Forderung ist zwar für physikalisch reale Oszillatoren sinnlos, sie appliziert jedoch bei der späteren Zusammenfassung gleichenergetischer Übergänge zur Berechnung der Absorptionskonstanten so starke Beschränkungen, daß die Summation mit elementaren Mitteln durchführbar wird. Bei unserer Untersuchung hier gelten solche Beschränkungen nicht, so daß die Zahl gleichenergetischer Übergänge sehr viel größer wird; jedoch werden wir zeigen, daß dieser exakte Weg ebenfalls zu einem einfachen expliziten Ergebnis geführt werden kann.

⁶ S. I. PEKAR, Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle, Akademie-Verlag, Berlin 1954.

$$\begin{aligned} \int \Phi_m^*(q) q \Phi_{m'}(q-a) dq \\ = \left(\frac{x_0^2}{a} \right) \left[m - m' + \frac{a^2}{2 x_0^2} \right] I_{m, m'}(a). \end{aligned} \quad (16)$$

In ähnlicher Weise kann man alle höheren FRANCK-CONDON-Integrale darstellen, so daß sowohl bei optischen als auch bei strahlungsfreien Übergängen die Berechnung der Integrale über die Oszillatorkoordinaten stets einfach anzugeben ist. In unserem speziellen Fall des optischen Übergangs 1s - 2p können wir mit den Gl. (14), (16) das Dipolmatrixelement (4) explizit angeben:

§ 2. Die Absorptionsbande

Bringen wir den mit Störstellen durchsetzten Kristall in das Strahlungsfeld einer Lichtwelle, so bewirkt diese zeitabhängige Störung Übergänge zwischen den Elektronenzuständen des Systems, von denen uns nur die Übergänge des an der Störstelle lokalisierten Elektrons interessieren.

Wie in I ausgeführt, ist das System der Gitterelektronen — abgesehen von den einzelnen Störstellen-Elektronen — dadurch aus der quantenmechanischen Betrachtung auszuscheiden, daß man sie mit den Gitterkernen zu klassisch komplexen Teilchen zusammenfaßt, deren Polarisations- und Deformationseigenschaften man zu berücksichtigen hat. Das bedeutet nun insbesondere für die Behandlung der optischen Übergänge, daß man die Reaktion der Ionenhüllen auf das systemfremde Feld der eingeschalteten Lichtwelle, die entsprechend der in I gemachten zweiten adiabatischen Näherung trägeheitslos auftritt, bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit berücksichtigt.

Bezeichnet man mit $\mathfrak{E}(t)$ die elektrische Feldstärke innerhalb des Kristalls, das von der einfallenden Lichtwelle herführt,

$$\mathfrak{E}(t) = E(t) e \quad (18)$$

und mit ν und ν' die Zusammenfassung der Quantenzahlen zweier Zustände des Systems, so ist nach den Lehrbüchern der Quantenmechanik die gesamte Wahr-

⁷ K. HUANG u. A. RHYS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **204**, 406 [1951].

scheinlichkeit eines optischen Übergangs $\nu \rightarrow \nu'$ im Zeitraum T gegeben durch⁸:

$$P_{\nu\nu'} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |E(\omega_{\nu\nu'})|^2 |\mathbf{e} \cdot \mathbf{D}_{\nu\nu'}|^2, \quad (19)$$

wobei $E(\omega)$ die Spektralfunktion von $E(t)$ bedeutet:

$$E(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^T E(t) e^{-i\omega t} dt \quad (20)$$

und $\mathbf{D}_{\nu\nu'}$ das Dipolmatrixelement (1) darstellt. Es läßt sich leicht zeigen, daß $|E(\omega)|^2$ mit der spektralen Lichtintensität $S(\omega)$ durch die Gleichung

$$c n |E(\omega)|^2 = S(\omega) T \quad (21)$$

verbunden ist. [Man sieht dies ein, wenn man bedenkt, daß in (21) beiderseitig die pro Frequenzintervall in der Zeit T durch 1 cm^2 hindurchgeflossene Energie steht.] Setzen wir den Ausdruck (21) in die Gl. (19) ein, so ergibt sich als Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde:

$$p_{\nu\nu'} = P_{\nu\nu'}/T = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |\mathbf{D}_{\nu\nu'}|^2 \cos^2(\mathbf{e}, \mathbf{D}_{\nu\nu'}) \frac{S(\omega_{\nu\nu'})}{n c}. \quad (22)$$

Bei nichtpolarisiertem Licht können wir über $\cos^2(\mathbf{e}, \mathbf{D}_{\nu\nu'})$ mitteln, auch dann, wenn $\mathbf{D}_{\nu\nu'}$ nicht kontinuierlich, sondern – wie es hier der Fall ist – diskontinuierlich gleichverteilt ist über die sechs nichtunterscheidbaren Hauptrichtungen des kubischen Kristalls. So ergibt sich als mittlere Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde:

$$\overline{p_{\nu\nu'}} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |\mathbf{D}_{\nu\nu'}|^2 \frac{S(\omega_{\nu\nu'})}{n c}. \quad (23)$$

Um die Verbindung zur Absorptionskonstanten $\tau(\omega)$ herzustellen, beachten wir deren Definitionsgleichung

$$S(\omega, z) = S(\omega, z_0) \exp\{-\tau(\omega)(z - z_0)\}, \quad (24)$$

wenn sich das Licht in z -Richtung ausbreitet. Pro Volumeinheit, Sekunde und Frequenzintervall $d\omega$ wird also die Energie

$$(-dS(\omega, z)/dz) \text{ für } z = z_0 d\omega = S(\omega, z_0) \tau(\omega) d\omega \quad (25)$$

absorbiert. Diese Energie können wir auch durch die Übergangswahrscheinlichkeiten der Gl. (23) ausdrücken:

$$S(\omega, z_0) \tau(\omega) d\omega = \hbar \omega \sum_{d\omega} \sum_{\hbar \omega = \text{const}} N_\nu \overline{p_{\nu\nu'}}. \quad (26)$$

N_ν ist die Zahl der pro cm^3 im Ausgangszustand ν besetzten F -Zentren. Die durch $d\omega$ und $\hbar \omega = \text{const}$ gekennzeichnete Summation ist über alle Übergänge

⁸ Siehe z. B. D. J. BLOCHINZEW, Grundlagen der Quantenmechanik, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1953.

zu erstrecken, deren Energiedifferenz im Bereich $\hbar \omega_{\nu\nu'} \pm \frac{1}{2} d\omega$ liegt. Nach I, § 2, lautet die Gesamtenergie des Systems

$$E_{nm_1m_2} = U_n(\alpha_0^{(n)}) + \hbar \omega_1(1 + m_1 + m_2) + \dots, \quad (27)$$

wobei die Energieterme der Oszillatoren, die bei Übergängen am Störzentrum nicht angeregt werden, nicht angeschrieben sind. Als Energiedifferenz ergibt sich damit:

$$\hbar \omega_{nm_1m_2; n'm_1'm_2} = U_{n'}(\alpha_0^{(n')}) - U_n(\alpha_0^{(n)}) + \hbar \omega_1(m_1' - m_1 + m_2' - m_2). \quad (28)$$

Man erkennt hieraus, daß eine bestimmte Energiedifferenz auf sehr mannigfaltige Art realisiert werden kann, nämlich mit jeder Permutation der Quantenzahlen m_1, m_2, m_1', m_2' , die der Zusatzbedingung genügt:

$$\mu = m_1' - m_1 + m_2' - m_2 = \text{const}. \quad (29)$$

Nach Gl. (28) unterscheiden sich benachbarte Übergänge energetisch um den Betrag $\hbar \omega_1$; im Frequenzintervall $d\omega$ liegen also insgesamt

$$\sum_{d\omega} = \frac{d\omega}{\omega_1} \quad (30)$$

energetisch benachbarte Übergänge, so daß wir mit den Gln. (23) und (29) an Stelle von Gl. (26) schreiben können:

$$\tau(\omega) = \frac{\hbar \omega}{\hbar \omega_1} \frac{4\pi^2}{3\hbar n c} \quad (31)$$

$$\cdot \sum_{\mu=\text{const}} N_{nm_1m_2}(T) |\mathbf{D}_{nm_1m_2; n'm_1'm_2}|^2.$$

Die Zahl $N_{nm_1m_2}(T)$ der pro cm^3 im Ausgangszustand n, m_1, m_2 besetzten F -Zentren ist von der Temperatur abhängig. Wie schon in der Einleitung dargelegt, kann man sie angeben, ohne die Gesamtbilanz aller am Wechselspiel beteiligten Übergänge durchzuführen, da man die Elektronenbesetzungswahrscheinlichkeit des Grundzustandes – bei nicht allzu hohen Temperaturen und nicht zu großer Strahlungsintensität – gleich Eins setzen kann. Wir identifizieren also die Zahl N_{1s} der stationär im Elektronengrundzustand besetzten F -Zentren pro cm^3 mit der Gesamtzahl N_F der F -Zentren pro cm^3 :

$$N_{1s} \approx N_F. \quad (32)$$

Der hohen Besetzungswahrscheinlichkeit des Grundzustandes äquivalent ist eine große mittlere Aufenthaltsdauer in diesem Zustand. Sie hat zur Folge, daß die mit der Elektronenwellenfunktion korrelier-

ten Oszillatoren sich in thermisches Gleichgewicht setzen (Energiedissipation!), bevor ein Übergang stattfindet.

Betrachten wir einen Gitteroszillator als quantenmechanisches Mikrosystem, das mit den Systemen der anderen Oszillatoren in thermischem Austausch steht, so ist die Wahrscheinlichkeit $w_m(T)$, daß sich der Oszillator im Zustande m ($m = 0, 1, 2, \dots$) befindet, nach der Quantenstatistik gegeben durch⁹

$$w_m(T) = (1 - \exp\{-\hbar\omega/kT\}) \cdot \exp\{-\hbar\omega/kT\} m, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (33)$$

Man erhält mithin:

$$\begin{aligned} N_{1s m_1 m_2}(T) &= N_{1s} w_{m_1}(T) w_{m_2}(T) \\ &= N_{1s} (1 - \exp\{-\hbar\omega_1/kT\})^2 \\ &\quad \cdot \exp\{-\hbar\omega_1/kT(m_1 + m_2)\}. \end{aligned} \quad (34)$$

Wir wollen bei der Behandlung der Absorptionsbanden des *F*-Zentrums nur Übergänge betrachten, die den Grundzustand $1s$ als Ausgangszustand haben, denn es wurden experimentell bisher noch keine

$$\tau(\omega_\mu, T) \Big|_{1s}^{2p} = \frac{\hbar\omega_\mu}{\hbar\omega_1} \frac{4\pi^2}{\hbar n c} N_F [1 - \exp\{-\hbar\omega_1/kT\}]^2 \sum_{\mu=\text{const}} \exp\{-\hbar\omega_1/kT(m_1 + m_2)\} |\mathfrak{D}_{1s m_1 m_2; 2p m_1' m_2'}|^2 \quad (35)$$

und mit Gl. (17):

$$\begin{aligned} \tau(\omega_\mu, T) \Big|_{1s}^{2p} &= K [1 - \exp\{-\hbar\omega_1/kT\}]^2 \frac{\hbar\omega_\mu}{\hbar\omega_1} \sum_{\mu=\text{const}} \exp\{-\hbar\omega_1/kT(m_1 + m_2)\} \\ &\quad \cdot \left\{ 1 - \delta_1 \left(\frac{x_0^2}{a_1^{(1s2p)}} \right) \left[m_1 - m_1' + \frac{(a_1^{(1s2p)})^2}{2x_0^2} \right] - \delta_2 \left(\frac{x_0^2}{a_2^{(1s2p)}} \right) \left[m_2 - m_2' + \frac{(a_2^{(1s2p)})^2}{2x_0^2} \right] + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (35 \text{ a})$$

Zur Abkürzung ist darin gesetzt

$$K = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar n c} N_F \left[32 \frac{(\alpha_0^{(1s)})^{5/2} (\alpha_{1s}^{(2p)})^{5/2}}{(\alpha_0^{(1s)} + \alpha_{1s}^{(2p)})^5} \right]^2. \quad (36)$$

Da μ nach Gl. (29) ganzzahlig ist, sollte das Absorptionsspektrum aus einzelnen diskreten Linien bestehen. Diese Linien schließen sich aus drei Gründen zu einer Bande zusammen: 1. Jede Linie hat eine natürliche Breite, die nach PEKAR⁶ schon genügen würde, um die Bande zusammenfließen zu lassen. 2. Die Frequenzen der beiden mitspielenden Oszillatoren sind nicht exakt gleich und unterscheiden sich je auch in den beiden Elektronenzuständen ein wenig, so daß die in Gl. (31) als gleichenergetisch zusammengefaßten Übergänge in Wirklichkeit

Absorptionsbanden nachgewiesen, die höhere Ausgangszustände ($2s$, $2p$ etc.) haben und im fernen Ultrarot zu suchen wären.

Vorerst behandeln wir die Hauptbande, die dem Elektronenübergang $1s - 2p$ zugehört. Hierbei haben wir zu bedenken, daß – in Analogie zum Wasserstoffproblem – drei verschiedene $2p$ -Elektronenzustände auftreten müssen, die freilich keineswegs mehr entartet sind. Die *F*-Hauptbande besteht somit eigentlich aus einer Überlagerung dreier Banden, die allerdings, wie man zeigen kann, praktisch genau übereinanderliegen. Prinzipiell gibt es keinerlei Schwierigkeiten, diese drei Banden nebeneinander zu berechnen, doch wollen wir hier annehmen, daß sie vollkommen gleich sind und an derselben Stelle liegen, so daß wir durch eine einfache Multiplikation des Ausdrucks (31) mit 3 alle $1s - 2p$ -Übergänge erfassen, wobei zur Berechnung die einzige $2p$ -Funktion der Gl. (6) genügt. Dadurch entfällt im Nenner von Gl. (31) der Faktor 3, und es ergibt sich für die Absorptionsbande in dem speziellen Fall der *F*-Hauptbande:

$$\begin{aligned} \tau(\omega_\mu, T) \Big|_{1s}^{2p} &= K [1 - \exp\{-\hbar\omega_1/kT\}]^2 \sum_{\mu=\text{const}} \exp\{-\hbar\omega_1/kT(m_1 + m_2)\} \\ &\quad \cdot |I_{m_1 m_1'}(a_1^{(1s2p)})|^2 |I_{m_2 m_2'}(a_2^{(1s2p)})|^2 \\ &\quad \cdot \left\{ 1 - \delta_1 \left(\frac{x_0^2}{a_1^{(1s2p)}} \right) \left[m_1 - m_1' + \frac{(a_1^{(1s2p)})^2}{2x_0^2} \right] - \delta_2 \left(\frac{x_0^2}{a_2^{(1s2p)}} \right) \left[m_2 - m_2' + \frac{(a_2^{(1s2p)})^2}{2x_0^2} \right] + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (35 \text{ a})$$

dicht nebeneinanderliegende Linien bilden; und schließlich sind 3. die drei $2p$ -Banden etwas gegenüberliegender verschoben, so daß die Linien einer Bande in die Intervalle der anderen fallen.

Bevor wir uns weiter mit dem Ausdruck (35 a) befassen, seien die folgenden Abkürzungen eingeführt:

$$x = \frac{(a_1^{(1s2p)})^2}{2x_0^2}, \quad y = \frac{(a_2^{(1s2p)})^2}{2x_0^2} \quad \text{mit} \quad x_0^2 = \frac{\hbar}{M\omega_1} \quad (37)$$

$$\text{und} \quad \delta_1' = \delta_1 \left(\frac{x_0^2}{a_1^{(1s2p)}} \right), \quad \delta_2' = \delta_2 \left(\frac{x_0^2}{a_2^{(1s2p)}} \right). \quad (38)$$

Zur Bedeutung der Größen δ_1 und δ_2 ist auf die Gln. (10) und (11) zu verweisen.

Die Größen x und y kann man sich physikalisch veranschaulichen. Es sind die mittleren Quantenzahlen des

⁹ R. BECKER, Theorie der Wärme, Springer-Verlag, Berlin 1955.

jeweiligen Oszillators, die einer klassischen Amplituden-anregung $a_1^{(1s2p)}$ bzw. $a_2^{(1s2p)}$ entsprechen. Beispielsweise ist

$$\hbar \omega_1 x = \frac{1}{2} M \omega_1^2 (a_1^{(1s2p)})^2, \quad (39)$$

also gerade gleich der klassischen potentiellen Oszillatorennergie bei der Amplitudenauslenkung $a_1^{(1s2p)}$.

Für einen beliebigen Elektronenübergang $n-n'$ kann man analog in allgemeinerer Weise definieren:

$$x_{nn'} = \frac{(a_1^{(nn')})^2}{2 x_0^2}, \quad y_{nn'} = \frac{(a_2^{(nn')})^2}{2 x_0^2}. \quad (40)$$

Der Summe beider Größen $x_{nn'}$ und $y_{nn'}$ kommt noch eine weitere anschauliche Bedeutung zu. Nach I, Gl. (85) sind die Oszillatorenverschiebungen gegeben durch

$$a_1^{(nn')} = \frac{\varrho}{M \omega_1^2} [\gamma^{(n)} - a_1 \gamma^{(n')}];$$

$$a_2^{(nn')} = - \frac{\varrho}{M \omega_1^2} a_2 \gamma^{(n')}.$$

Beachten wir die in I durch die Gln. (34), (67), (76) und (78) gegebene Bedeutung der Größen ϱ , ω_1 , $\gamma^{(n)}$,

$\gamma^{(n')}$, a_1 und a_2 , so ergibt sich

$$\hbar \omega_1 (x+y)_{nn'} = \frac{2 \pi}{[1/n^2 - 1/\varepsilon]} \int [\mathfrak{P}_n^{(0)}(\mathbf{r}) - \mathfrak{P}_{n'}^{(0)}(\mathbf{r})]^2 d\tau, \quad (41)$$

wenn wir mit $\mathfrak{P}_n^{(0)}(\mathbf{r})$ die mit der Elektronenladungsverteilung $e \cdot |\psi_n^{(0)}|^2$ im Gleichgewicht stehende „träge“ Polarisation bezeichnen [siehe I, Gl. (43)]:

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

Es ist also $\hbar \omega_1 (x+y)_{nn'}$ gerade gleich der Polarisationsenergie, die von der Polarisation $\mathfrak{P}_n^{(0)}(\mathbf{r}) - \mathfrak{P}_{n'}^{(0)}(\mathbf{r})$ herrührt.

Die Summation auf der rechten Seite von Gl. (35 a) lässt sich exakt durchführen. Mit den durch die Gln. (37) definierten Größen x und y , sowie den Abkürzungen

$$\lambda = \exp\{-\hbar \omega_1/k T\}, \quad (42)$$

$$\mu_1 = m_1' - m_1; \quad \mu_2 = m_2' - m_2, \quad (43)$$

können wir der Summe die folgende Gestalt geben:

$$\begin{aligned} \sum_{\mu=\text{const}} \lambda^{m_1+m_2} |I_{m_1 m_1'}(x)|^2 |I_{m_2 m_2'}(y)|^2 [1 + \delta_1'(m_1' - m_1 - x) + \delta_2'(m_2' - m_2 - y) + \dots]^2 \\ = \sum_{\mu_1 + \mu_2 = \mu = \text{const}} [1 + \delta_1'(\mu_1 - x) + \delta_2'(\mu_2 - y) + \dots]^2 \sum_{\mu_1 = \text{const}} \lambda^{m_1} |I_{m_1 m_1'}(x)|^2 \sum_{\mu_2 = \text{const}} \lambda^{m_2} |I_{m_2 m_2'}(y)|^2 \end{aligned} \quad (44)$$

und nach Durchführung der Rechnung erhält man das einfache Resultat

$$\sum_{\mu=\text{const}} \dots = \frac{e^{-(x+y)}}{(1-\lambda)^2} \left[1 - 2 \left(1 - \frac{\mu}{(x+y)} \right) (\delta_1' x + \delta_2' y) + \dots \right] \lambda^{-1/2} \mu \exp\left[-\frac{2\lambda(x+y)}{(1-\lambda)}\right] I_\mu \left[\frac{2(x+y) \lambda^{1/2}}{(1-\lambda)} \right]. \quad (45)$$

Die zu diesem Ergebnis führenden Einzelrechnungen sind im Mathematischen Anhang zu finden. Setzen wir es in die Gl. (35 a) ein, so erhalten wir für die Absorptionskonstante jetzt endgültig

$$\begin{aligned} \tau(\omega_\mu, T) |_{1s}^{2p} = K \frac{\hbar \omega_\mu}{\hbar \omega_1} \left[1 - 2 \left(1 - \frac{\mu}{(x+y)} \right) (\delta_1' x + \delta_2' y) + \dots \right] \\ \cdot \exp\left[-\frac{(1+\exp\{-\hbar \omega_1/k T\})}{(1-\exp\{-\hbar \omega_1/k T\})} (x+y) + \frac{\hbar \omega_1 \mu}{2 k T}\right] I_\mu \left[\frac{2(x+y) \exp\{-\hbar \omega_1/2 k T\}}{(1-\exp\{-\hbar \omega_1/k T\})} \right]. \end{aligned} \quad (46)$$

$I_\mu[\dots]$ ist die modifizierte BESSEL-Funktion¹⁰

$$I_\mu[z] = \left(\frac{1}{2} z \right)^\mu \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2} z \right)^{2m} \frac{1}{m! (m+\mu)!}. \quad (47)$$

Für große Argumente z lautet ihre asymptotische Entwicklung

$$\begin{aligned} I_\mu[z] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\mu^2 + z^2)^{-1/4} \exp\left[(\mu^2 + z^2)^{1/2} - \mu \operatorname{Im} \operatorname{Si} \frac{\mu}{z} \right] \\ \cdot \left\{ 1 - (\mu^2 + z^2)^{-1/2} \left[-\frac{1}{8} + \frac{5}{24} \frac{1}{(1+z^2/\mu^2)} \right] + O(z^{-2}) \right\}. \end{aligned} \quad (48)$$

¹⁰ H. BATEMAN, Higher Transcendental Functions, McGraw-Hill, New York 1953; Bd. II, S. 5 ff.

Die soeben durchgeführte Berechnung der Absorptionskonstanten bzw. der Aufsummierung der Übergangswahrscheinlichkeiten gleichenergetischer Übergänge ist nicht auf den 1s-2p-Übergang beschränkt, sondern gilt unter den gemachten Voraussetzungen, daß die beiden mitspielenden Gitteroszillatoren gleiche Eigenfrequenzen haben, die sich beim Übergang nicht ändern, und überdies sich alle Oszillatoren des Übergangsausgangszustandes im thermischen Gleichgewicht befinden, für Übergänge zwischen beliebigen Elektronenzuständen n und n' , wenn man in Gl. (46) die Größen x und y durch die nach Gl. (40) allgemeiner definierten Größen $x_{nn'}$ und $y_{nn'}$ ersetzt und auch die Konstante K verallgemeinert:

$$K = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar n c} N_n \left| \int \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}, \alpha_0^{(n)}) \mathbf{r} \psi_{n'}(\mathbf{r}, \alpha_n^{(n')}) d\mathbf{r} \right|^2. \quad (36 \text{ a})$$

§ 3. Charakteristika der F-Hauptbande Vergleich mit dem Experiment

Wir wollen in diesem Paragraphen die entwickelte Theorie auf das Experiment anwenden. Die Absorptionskurve ist nach Gl. (46) direkt berechenbar. Wir werden gleich unten sehen, daß diese von μ abhängige Funktion sehr viel Ähnlichkeit mit einer GAUSS-Kurve hat, deren Maximum nahe bei $\mu = (x+y)$ liegt. (Eigentlich kann μ nur diskrete Werte annehmen, aber da nach § 2 die diskreten Absorptionslinien zu einem Kontinuum zusammenfließen, kann man μ als stetig variable Größe ansehen.) Das aus der ersten Näherung folgende Glied

$$2 \left(1 - \frac{\mu}{(x+y)} \right) (\delta_1' x + \delta_2' y) \quad (49)$$

$$\sigma_1 = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{5}{16} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right); \quad \sigma_2 = \frac{1}{2\varepsilon} + \frac{1}{5} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right), \quad (52 \text{ a, b})$$

$$\sigma_2' = \frac{1}{2\varepsilon} + \frac{(1/n^2 - 1/\varepsilon)}{(\sigma_1 + \sigma_2)^6} \left[\frac{1}{2} \sigma_1^6 + 3 \sigma_1^5 \sigma_2 + \frac{15}{2} \sigma_1^4 \sigma_2^2 + 10 \sigma_1^3 \sigma_2^3 \right]. \quad (53)$$

Nach den Gln. (74 a, b) und (79) aus Teil I erhält man damit:

$$\alpha_0^{(1s)} = \eta \frac{m_e}{\hbar^2} e^2 \sigma_1, \quad \alpha_0^{(2p)} = \eta \frac{m_e}{\hbar^2} e^2 \sigma_2, \quad (54 \text{ a, b})$$

$$a_1 = \frac{2}{\sqrt{\sigma_1 \sigma_2}} \frac{1}{(\sigma_1 + \sigma_2)^5} \left[\frac{1}{2} \sigma_1^5 \sigma_2 + \frac{5}{2} \sigma_1^4 \sigma_2^2 + 5 \sigma_1^3 \sigma_2^3 + 5 \sigma_1^2 \sigma_2^4 + \sigma_1 \sigma_2^5 \right] \quad (55)$$

und nach der vorstehenden Gl. (9) sowie den Gln. (61) und (85) aus I:

$$\begin{aligned} \alpha_{1s}^{(2p)} &= \alpha_0^{(2p)} - \beta_1^{(2p)} a_1^{(1s 2p)} - \beta_2^{(2p)} a_2^{(1s 2p)} \\ &= \alpha_0^{(2p)} - \frac{m \varrho^2}{2 \hbar^2 M \omega_1^2} \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(2p)}} \{ [\gamma^{(1s)} - a_1 \gamma^{(2p)}]^2 + [a_2 \gamma^{(2p)}]^2 \} \quad \text{und wegen } \partial \gamma^{(1s)} / \partial \alpha_0^{(2p)} = 0 \\ &= \alpha_0^{(2p)} - \frac{m e^2}{8 \pi \hbar^2} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right] \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(2p)}} \int \left[\int |\psi_{1s}^{(0)}|^2 \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}' - \int |\psi_{2p}^{(0)}|^2 \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}' \right]^2 d\mathbf{r} \\ &= \eta \frac{m_e}{\hbar^2} e^2 \sigma_2'. \end{aligned} \quad (56)$$

wird die hochfrequente Bandenflanke anheben und die niederfrequente niederdücken. Nun ist aber beispielsweise bei KBr

$$2 \frac{\delta_1' x + \delta_2' y}{x+y} = 0,0081, \quad (50)$$

so daß dieser Asymmetrieffekt gegenüber den anderen Asymmetrieffekten (siehe unten!), die in derselben Richtung wirken, als klein anzusehen ist. Wir können uns deshalb auf die nullte Näherung beschränken.

Bevor wir Gl. (46) für die Absorptionskurve am Experiment erproben, ist noch der einzige nichtlegitime Parameter der Theorie – die effektive Masse des Störstellenelektrons – aus experimentellen Daten zu bestimmen. Wir wählen dazu die Lage des Absorptionsmaximums bei Zimmertemperatur,

$$E_{1s2p}(\max) = \hbar \omega_\mu(\max).$$

Aus der Theorie folgt, wie bereits gesagt, für die Lage des Maximums: $\mu(\max) = (x+y)$; nach Gl. (28) und den in I hergeleiteten Ausdrücken (75 a, b) für $U_{1s}(\alpha_0^{(1s)})$ und $U_{2p}(\alpha_0^{(2p)})$ ist also

$$\begin{aligned} E_{1s2p}(\max) &= \hbar \omega_\mu(\max) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} [(\alpha_0^{(1s)})^2 - (\alpha_0^{(2p)})^2] + \hbar \omega_1(x+y). \end{aligned} \quad (51)$$

Zur Vereinfachung der numerischen Rechnung benutzen wir die folgenden Abkürzungen:

Ferner gilt nach den Gln. (37) für

$$x = \eta \frac{m_e e^4}{8 \pi \hbar^3 \omega_1} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right] \left[\sqrt{\frac{5}{2} \pi \sigma_1} - a_1 \sqrt{\frac{8}{5} \pi \sigma_2} \right]^2, \\ y = \eta \frac{m_e e^4}{8 \pi \hbar^3 \omega_1} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right] [1 - a_1^2] \frac{8}{5} \pi \sigma_2 \\ \text{und} \quad x + y = \eta \frac{m_e e^4}{8 \pi \hbar^3 \omega_1} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right] \left[\frac{5}{2} \pi \sigma_1 + \frac{8}{5} \pi \sigma_2 - 2 a_1 \sqrt{\frac{5}{2} \pi \sigma_1 \frac{8}{5} \pi \sigma_2} \right]. \quad (57)$$

Dabei bezeichnet η das Verhältnis der effektiven zur freien Masse des Elektrons:

$$\eta = m/m_e. \quad (58)$$

Die Gl. (51) können wir jetzt so schreiben:

$$E_{1s2p}(\max) = \hbar \omega_\mu(\max) = \eta \frac{m_e e^4}{\hbar^3 \omega_1} \hbar \omega_1 \left\{ \frac{1}{2} (\sigma_1^2 - \sigma_2^2) + \frac{1}{8\pi} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right] \cdot \left[\frac{5}{2} \pi \sigma_1 + \frac{8}{5} \pi \sigma_2 - 2 a_1 \sqrt{\frac{5}{2} \pi \sigma_1 \frac{8}{5} \pi \sigma_2} \right] \right\}. \quad (51 \text{ a})$$

Aus dieser Gleichung bestimmen wir η , indem wir $E_{1s2p}(\max)$ – die Energie des Absorptionsmaximums – aus dem Experiment entnehmen.

	NaCl	KCl	KBr	KJ	RbCl
ε	5,81	4,78	4,81	5,2	5,2
n^2	2,33	2,175	2,36	2,65	2,18
$1/n^2 - 1/\varepsilon$	0,257	0,251	0,217	0,185	0,265
$\omega_0 \cdot 10^{-13} (\text{sec}^{-1})$	3,085	2,687	2,141	1,828	2,22
$\omega_1 \cdot 10^{-13} (\text{sec}^{-1})$	4,87	3,985	3,06	2,56	3,43
$\hbar \omega_1 (\text{eV})$	0,032	0,026	0,020	0,017	0,0226
$m_e e^4 / \hbar^3 \omega_1$	859	1050	1367	1634	1220
σ_1	0,2525	0,2875	0,2758	0,2501	0,2751
σ_2	0,1375	0,1547	0,1474	0,1331	0,1491
$\sigma_1 + \sigma_2$	0,39000	0,4422	0,4232	0,3832	0,4242
σ'_2	0,1837	0,2152	0,1917	0,1785	—
$\frac{5}{2} \pi \sigma_1$	1,985	2,255	2,165	1,965	2,165
$\sqrt{\frac{5}{2} \pi \sigma_1}$	1,409	1,502	1,471	1,402	1,470
$\frac{8}{5} \pi \sigma_2$	0,692	0,777	0,740	0,669	0,750
$\sqrt{\frac{8}{5} \pi \sigma_2}$	0,832	0,881	0,860	0,818	0,865
a_1	0,713	0,706	0,707	0,709	0,712
a_2	0,702	0,708	0,707	0,705	0,702
$E_{1s2p}^{20^\circ\text{C}}(\max)_{\text{gem.}} (\text{eV})$ ¹¹	2,67	2,20	1,97	1,81	1,98
η	2,94	1,96	1,96	2,18	1,86
x	17,5	16,0	17,0	17,8	17,7
y	9,0	8,0	8,5	8,75	9,0
$x + y$	26,5	24,0	25,5	26,6	26,7
$U_{1s}^{(0)} (\text{eV})$ ber.	— 2,60	— 2,22	— 2,04	— 1,90	— 1,95
$U_{2p}^{(0)} (\text{eV})$ ber.	— 0,77	— 0,64	— 0,58	— 0,54	— 0,58
$E_{2p}^{(1s)} (\text{eV})$ ber.	+ 0,07	— 0,02	— 0,07	— 0,09	+ 0,03

Tab. 1. Zahlenwerte für einige Alkalihalogenidkristalle. Konstanten: $\hbar = 1,053 \cdot 10^{-27}$ ergsec; $k = 1,3804 \cdot 10^{-16}$ erg · grad⁻¹; $e = 4,803 \cdot 10^{-10}$ g^{1/2} cm^{3/2} sec⁻¹; $m_e = 9,1803 \cdot 10^{-28}$ g; $m_e e^4 / \hbar^3 = 4,180 \cdot 10^{16}$ sec⁻¹.

¹¹ E. MOLLWO, Gött. Nachr. 1931, 97, 236; Z. Phys. 85, 56 [1933].

In Tab. 1 sind für einige Kristalle die für die Rechnung wichtigen Zahlenwerte zusammengestellt. Die berechneten Werte für η sind angeführt. Interessant ist, daß a_1^2 bei sämtlichen angeführten Kristallen sehr gut angenähert den Wert $\frac{1}{2}$ hat. Die Zahl der im Absorptionsmaximum umgesetzten Schwingungsquanten $(x+y)$ unterscheidet sich bei den verschiedenen Kristallen nur wenig und liegt zwischen 24 und 27. Als weitere wichtige Größen sind in der Tabelle die Energieterme $U_{1s}^{(0)}$ und $U_{2p}^{(0)}$ der Elektronenzustände für die jeweiligen Gitterruhelagen angeführt [siehe die Gl. (75 a, b) in I!]. $E_{2p}^{(1s)}$ ist der Zustand, in den der Übergang $1s - 2p$ mit maximaler Wahrscheinlichkeit stattfindet:

$$E_{2p}^{(1s)} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\alpha_0^{(2p)})^2 + \hbar \omega_1 (x+y). \quad (59)$$

Auch diese Energie ist in Tab. 1 angeführt; man sieht, daß sie bei NaCl und RbCl positive Werte annimmt.

Bevor wir nun die einzelnen Charakteristika der Bande betrachten, wollen wir für den Fall tiefer und hoher Temperaturen die Formel für die Absorptionskurve (46) vereinfachen.

A. Die F-Bande bei sehr tiefen Temperaturen

Bei sehr tiefen Temperaturen wird das Argument

$$z = \frac{2(x+y) \exp\{-\hbar \omega_1/2kT\}}{1 - \exp\{-\hbar \omega_1/kT\}} \quad (60)$$

der BESSEL-Funktion $I(z)$ in Gl. (46) klein, und wenn man voraussetzt, daß $z \ll 1$ sein soll (was gleichbedeutend damit ist, daß $\hbar \omega_1/kT \gg 1$ ist!), kann man die Reihe (47) für $I_\mu(z)$ bereits nach dem ersten Glied abbrechen:

$$I_\mu(z) = (\frac{1}{2}z)^\mu \frac{1}{\mu!} \{1 + O(z^2)\} \quad \text{für } z \ll 1. \quad (61)$$

Dies in die Gl. (46) eingesetzt ergibt (für die nullte Näherung!)

$$\tau(\omega_\mu, T) |_{1s}^{2p} \approx K \frac{\hbar \omega_\mu}{\hbar \omega_1} \frac{1}{\mu!} \left[\frac{x+y}{1 - \exp\{-\hbar \omega_1/kT\}} \right]^\mu \quad (62)$$

$$\cdot \exp \left[-\frac{1 + \exp\{-\hbar \omega_1/kT\}}{1 - \exp\{-\hbar \omega_1/kT\}} (x+y) \right].$$

Sieht man einmal von dem im Bereich der Bande nur relativ schwach frequenzabhängigen Faktor $\hbar \omega_\mu/\hbar \omega_1$ ab, so ist die Frequenzabhängigkeit des Ausdrucks (62) in dem μ -abhängigen Faktor vor der Exponentialfunktion enthalten. Da der Zahlenwert von μ in der Gegend des Maximums größer

als 20 ist, kann man für μ ! die asymptotische Entwicklung der Fakultät benutzen:

$$\mu! = \sqrt{2\pi\mu} \mu^\mu e^{-\mu} \left[1 + \frac{1}{12\mu} + \dots \right]. \quad (63)$$

Damit wird in sehr guter Näherung:

$$f(\mu) = \frac{1}{\mu!} \left[\frac{x+y}{1 - \exp\{-\hbar \omega_1/kT\}} \right]^\mu \quad (64)$$

$$\approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu}} \left[\frac{(x+y) e}{\mu (1 - \exp\{-\hbar \omega_1/kT\})} \right]^\mu.$$

Tatsächlich beschreibt diese Näherung wegen des starken Abfalls die Funktion $f(\mu)$ auch unterhalb des Maximums genügend genau.

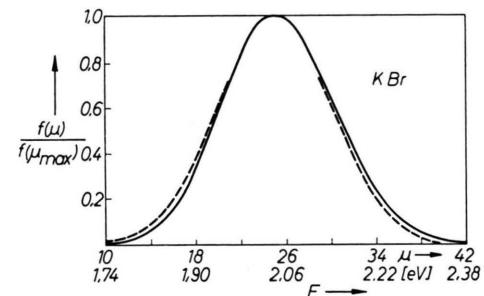


Abb. 1. Darstellung der wesentlichen Frequenzabhängigkeit der F-Bande durch die Funktion $f(\mu)/f(\mu_{\max})$ bei $T=0$ K. Gestrichelt: GAUSS-Approximation.

In Abb. 1 ist $f(\mu)$ für KBr bei $T=0$ K gezeichnet, wobei das Maximum auf Eins normiert ist. Die starke Ähnlichkeit mit einer GAUSS-Kurve legt es nahe, die Funktion $f(\mu)$ durch eine solche zu approximieren. Dies geschieht durch die Forderung, daß die Höhe und Krümmung des Maximums von (64) gewahrt bleiben sollen. Nach einer elementaren Untersuchung liegt dieses Maximum nahe bei

$$\mu(\max) = \frac{x+y}{1 - \exp\{-\hbar \omega_1/kT\}} \approx x+y, \quad (65)$$

und mit der Substitution

$$\mu = \xi + \frac{x+y}{1 - \exp\{-\hbar \omega_1/kT\}} \quad (66)$$

lautet die GAUSS-Approximation:

$$f(\mu)_G = \sqrt{\frac{1 - \exp\{-\hbar \omega_1/kT\}}{2\pi(x+y)}} \quad (67)$$

$$\cdot \exp \left[-\frac{(x+y)}{1 - \exp\{-\hbar \omega_1/kT\}} - \frac{(1 - \exp\{-\hbar \omega_1/kT\})}{2(x+y)} \xi^2 \right].$$

Diese Approximation ist in Abb. 1 gestrichelt gezeichnet, ebenfalls für KBr bei $T=0$ K und mit der Normierung des Maximums auf Eins. Die Flankenabweichungen beider Kurven werden uns weiter un-

ten noch interessieren. Für die Berechnung der Halbwertsbreiten können wir den Ausdruck (67) benutzen, da sie bei ihm praktisch identisch ist mit der des Ausdrucks (64). Mit Gl. (67) ergibt sich für die Absorptionskurve selbst die Approximation

$$\tau(\omega_\mu, T) \Big|_{1s}^{2p} \approx K \frac{\hbar \omega_\mu}{\hbar \omega_1} \sqrt{\frac{1 - \exp\{-\hbar \omega_1/k T\}}{2 \pi (x+y)}} \quad (68)$$

$$\cdot \exp\left[-\frac{(x+y) \exp\{-\hbar \omega_1/k T\}}{(1 - \exp\{-\hbar \omega_1/k T\})}\right]$$

$$-\frac{(1 - \exp\{-\hbar \omega_1/k T\})}{2(x+y)} \xi^2$$

und für $T = 0^\circ\text{K}$:

$$\tau(\omega_\mu, 0) \Big|_{1s}^{2p} \approx K \frac{\hbar \omega_\mu}{\hbar \omega_1} \frac{1}{\sqrt{2 \pi (x+y)}} \exp\left[-\frac{\xi^2}{2(x+y)}\right]. \quad (63 \text{ a})$$

B. Die F-Bande bei mittleren und hohen Temperaturen

Die vorstehend hergeleiteten Formeln gelten nur für sehr tiefe Temperaturen. Bei mittleren (Zimmer temperatur!) und hohen Temperaturen wählen wir eine andere Approximation. Schon bei Zimmertemperatur liegt die durch Gl. (60) definierte Größe z in der Größenordnung 50. Für so große Argumente können wir aber in sehr guter Näherung die asymptotische Entwicklung (48) der modifizierten BESSEL-Funktionen benutzen. Dann erhalten wir für die

$$\tau(\omega_\mu, T) \Big|_{1s}^{2p} = (2 \pi)^{-1/2} K \frac{\hbar \omega_\mu}{\hbar \omega_1} \sqrt{\frac{1 - \exp\{-\hbar \omega_1/k T\}}{2(x+y) \exp\{-\hbar \omega_1/2k T\}}} \exp\left[-\frac{(1 - \exp\{-\hbar \omega_1/k T\})}{(1 + \exp\{-\hbar \omega_1/k T\})} \frac{[\mu - (x+y)]^2}{2(x+y)}\right] \quad (72)$$

$$\cdot \left\{ 1 - \frac{1}{3} \frac{(1 - \exp\{-\hbar \omega_1/k T\})^2}{(1 + \exp\{-\hbar \omega_1/k T\})^2} \frac{[\mu - (x+y)]}{(x+y)} + \dots \right\}.$$

In Abb. 2 ist die Funktion

$$\tau(\omega_\mu, T) (2 \pi)^{+1/2} K^{-1} \hbar \omega_1 / \hbar \omega_\mu$$

für drei verschiedene Temperaturen eingezeichnet. Als Beispiel ist das F-Zentrum des KBr gewählt. Da, wie bereits erwähnt, sich $\hbar \omega_\mu$ im Bereich der Bande nur relativ wenig ändert, ist Abb. 2 eine gute Darstellung der Absorptionskurve. $\hbar \omega_\mu$ bewirkt eine zusätzliche geringe Veränderung der Flanken, auf die wir noch zurückkommen werden.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen können wir uns nunmehr den einzelnen Charakteristika der Bande zuwenden.

I. Die Halbwertsbreite

A. Bei tiefen Temperaturen folgt aus Gl. (67) als Halbwertsbreite in energetischen Einheiten

$$H(T) = \hbar \omega_1 \sqrt{\frac{8(x+y)}{(1 - \exp\{-\hbar \omega_1/k T\})}} \ln 2. \quad (73)$$

Absorptionsbande

$$\tau(\omega_\mu, T) \Big|_{1s}^{2p} = K \frac{\hbar \omega_\mu}{\hbar \omega_1} (2 \pi)^{-1/2} (\mu^2 + z^2)^{-1/4}$$

$$\cdot \exp\left[-\frac{(1 + \exp\{-\hbar \omega_1/k T\})}{(1 - \exp\{-\hbar \omega_1/k T\})} (x+y) + \frac{\hbar \omega_1}{2k T}\right]$$

$$\cdot \mu + (\mu^2 + z^2)^{1/4} - \mu \operatorname{Ar} \operatorname{Sin} \frac{\mu}{z}\right]. \quad (69)$$

Sehen wir von den im Bereich der Bande mit der Frequenz nur relativ schwach veränderlichen Faktoren $\hbar \omega_\mu / \hbar \omega_1$ und $(\mu^2 + z^2)^{-1/4}$ ab, so wird das Maximum von $\tau(\omega_\mu, T)$ durch das Maximum des Exponenten von Gl. (69) festgelegt. Aus der Extremalbedingung für den Exponenten folgt für das Absorptionsmaximum

$$\mu(\max) = (x+y). \quad (70)$$

Man erhält also für die Lage des Absorptionsmaximums einen temperaturunabhängigen konstanten Wert, was dem Experiment nicht ganz entspricht. Wir werden hierauf später noch eingehen.

Entwickeln wir den Exponenten der rechten Seite von Gl. (69) in seinem Maximum, und setzen wir noch, da im Bereich der Bande $\mu/z < 1$ ist,

$$(\mu^2 + z^2)^{+1/4} = \sqrt{z} \left(1 + \frac{1}{4} \left(\frac{\mu}{z} \right)^2 + \dots \right) \approx \sqrt{z}, \quad (71)$$

so erhalten wir für $\tau(\omega_\mu, T)$ die Approximation

Insbesondere ist bei $T = 0^\circ\text{K}$:

$$H_0 = \hbar \omega_1 \sqrt{8(x+y) \ln 2}. \quad (73 \text{ a})$$

B. Bei hohen Temperaturen ist für die Halbwertsbreite der Ausdruck (72) maßgeblich, und man erhält:

$$H(T) = \hbar \omega_1 \sqrt{\frac{8(x+y)(1 + \exp\{-\hbar \omega_1/k T\})}{(1 - \exp\{-\hbar \omega_1/k T\})}} \ln 2. \quad (74)$$

Im Grenzfall sehr hoher Temperaturen geht diese Formel über in

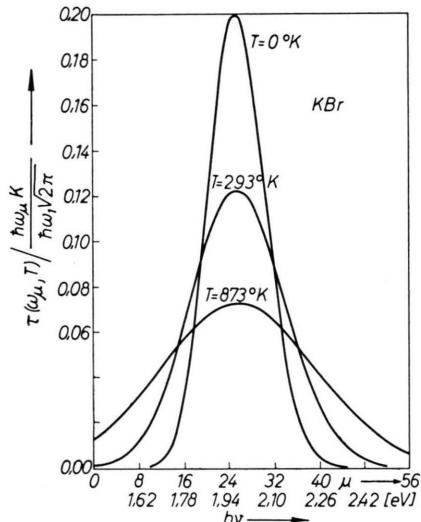
$$H(T) \approx \hbar \omega_1 \sqrt{16(x+y) \ln 2} \sqrt{\frac{k T}{\hbar \omega_1}}. \quad (74 \text{ a})$$

In Tab. 2 sind für einige Kristalle bei verschiedenen Temperaturen die berechneten Halbwertsbreiten angegeben. Zum Vergleich stehen darunter die experimentell gefundenen. Man sieht, daß die Übereinstimmung recht gut ist. Bei tiefen Tempe-

	NaCl			KCl			KBr		
$\sqrt{8(x+y)\ln 2}$	12,13			11,52			11,94		
$T(^{\circ}\text{K})$	20	293	873	87	293	873	87	293	873
$\hbar\omega_1/kT$	18,58	1,27	0,426	3,50	1,04	0,348	2,68	0,797	0,268
$\exp(-\hbar\omega_1/kT)$	0,000	0,281	0,653	0,0302	0,354	0,706	0,068	0,451	0,765
$H(\text{eV}) \text{ ber.}$	0,39	0,47	0,85	0,30	0,40	0,72	0,24	0,37	0,66
$H(\text{eV}) \text{ gem.}$	0,34	0,47	0,87	0,23	0,35	0,69	0,22	0,35	0,67

	RbCl			KJ					
$\sqrt{8(x+y)\ln 2}$	12,18			12,14					
$T(^{\circ}\text{K})$	113	293	873	28	128	293	573	773	873
$\hbar\omega_1/kT$	2,32	0,894	0,300	6,98	1,53	0,667	0,341	0,253	0,224
$\exp(-\hbar\omega_1/kT)$	0,099	0,409	0,741	0,0009	0,217	0,513	0,771	0,776	0,800
$H(\text{eV}) \text{ ber.}$	0,29	0,40	0,71	0,206	0,23	0,354	0,501	0,58	0,62
$H(\text{eV}) \text{ gem.}^{11}$	0,22	0,31	0,65	0,195	0,26	0,345	0,505	0,59	0,63

Tab. 2. Berechnete und gemessene Halbwertsbreiten für einige Kristalle bei verschiedenen Temperaturen.

Abb. 2. Die F -Bande bei drei verschiedenen Temperaturen; Lage des Maximums bei Zimmertemperatur fixiert.
 $h\nu = \hbar\omega_1\mu + (\hbar^2/2m)(\alpha_0^{(1s)^2} - \alpha_0^{(2p)^2})$.

KJ			
$T(^{\circ}\text{K})$	573	773	873
H/\sqrt{T}	0,0211	0,0212	0,0216

Tab. 3.

raturen sind die berechneten Werte fast durchweg ein wenig zu groß, bei sehr hohen Temperaturen hingegen um einige Prozent zu klein. Am besten ist die Übereinstimmung bei Kristallen, bei denen das Halogen viel schwerer ist als das Alkaliion (KJ!). Nach Gl. (74 a) sollte bei sehr hohen Temperaturen

das Verhältnis H/\sqrt{T} eine Konstante sein. Auch dies ist durch das Experiment gut bestätigt, wie man aus Tab. 3 erkennt, wo H/\sqrt{T} für KJ bei einigen Temperaturen angeschrieben ist.

II. Der Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite und maximaler Absorption

Bildet man bei sehr tiefen Temperaturen mit Hilfe der Gln. (68) und (73) und bei höheren Temperaturen mit Hilfe der Gln. (72) und (74) das Produkt aus maximaler Absorption und Halbwertsbreite, so erhält man in beiden Fällen gut angenähert:

$$\tau_{\max} H \approx \hbar\omega_{\mu}(\max) \frac{K}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{8 \ln 2}. \quad (75)$$

Das heißt, das Produkt $\tau_{\max} H$ ist im ganzen Temperaturbereich konstant. Dieses Ergebnis entspricht dem Experiment.

III. Der Flächeninhalt unterhalb der F -Bande

Aus dem Experiment ist bekannt, daß der Flächeninhalt unterhalb der F -Bande bei allen Temperaturen nahezu denselben Wert behält. Auch dieses Phänomen läßt sich aus der Theorie begründen. Zunächst ist zu bemerken, daß man den Flächeninhalt unter der Bande praktisch nicht verändert, wenn man $\hbar\omega_{\mu}$ durch $\hbar\omega_{\mu}(\max)$ ersetzt. (Auf der hochfrequenten Seite wird dadurch die Fläche etwas verengt, auf der niederfrequenten nahezu um denselben Wert vergrößert!) Dies vorausgesetzt, erhält man sowohl im Fall sehr tiefer Temperaturen gemäß Gl. (68) als auch bei höheren Temperaturen gemäß

Gl. (72) nach elementarer Rechnung:

$$\int \tau(\omega_\mu, T) d\mu \approx \frac{\hbar \omega_\mu(\max)}{\hbar \omega_1} K. \quad (76)$$

Es ergibt sich also auch hier eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

IV. Die Asymmetrie der Flanken

Aus dem Experiment ist qualitativ bekannt¹², daß die hochfrequente Flanke der *F*-Hauptbande gegenüber der niederfrequenten angehoben ist. Dieser Effekt kann mit der Theorie ebenfalls begründet werden. Er wird zum Teil durch den in allen Formeln für $\tau(\omega_\mu, T)$ auftretenden Faktor

$$\hbar \omega_\mu = \hbar \omega_\mu(\max) + [\mu - \mu(\max)] \hbar \omega_1 \quad (77)$$

hervorgerufen. Abgesehen von diesem Faktor ist aber die Restfunktion der rechten Seite von Gl. (46) selbst noch asymmetrisch bezüglich des Bandenmaximums. Für tiefe Temperaturen ist diese zusätzliche Asymmetrie in Abb. 1 dargestellt. Für höhere Temperaturen folgt sie gemäß Gl. (72) aus der Asymmetrie des Exponenten der rechten Seite.

V. Die Temperaturverschiebung der Lage der *F*-Bande

Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Maximum der *F*-Bande nach niedrigeren Frequenzen hin. Wir haben oben gesehen, daß bei allen Temperaturen die Lage des Maximums in guter Näherung gegeben ist durch den Ausdruck (51 a), der explizit die Temperatur nicht enthält, wohl aber implizit über die effektive Masse, die statische und dynamische Dielektrizitätskonstante von der Temperatur abhängt. Berücksichtigt man – nach einem Hinweis von PEKAR⁶ – nur die Temperaturabhängigkeit der statischen Dielektrizitätskonstanten, so beschreibt die Gl. (51 a) die Lage des Maximums bei verschiedenen Temperaturen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Doch erscheint dieses Ergebnis zufälliger Natur zu sein, da die Annahme, daß Brechungsindex und effektive Elektronenmasse temperaturunabhängig seien, recht willkürlich ist. Eine sehr viel anschaulichere Deutung der Temperaturverschiebung des Maximums ergibt sich, wenn man annimmt, daß die beiden beim Übergang mitspielenden Gitteroszillatoren im 2p-Zustand eine kleinere Eigenfrequenz haben als im Grundzustand.

Dann hätte das in Teil I, Abb. 1, gezeichnete obere Potentialparaboloid eine größere Öffnung als das untere, und im klassischen FRANCK–CONDON-Bild kann man sich leicht verdeutlichen, daß bei höheren Temperaturen die mittlere Energiedifferenz beim Übergang abnimmt. Tatsächlich haben wir ja in I festgestellt, daß nach den Gln. (63 a, b) sich die Oszillatorkräfte in den beiden Zuständen unterscheiden, und wir haben dort auch die zur Berechnung der Frequenzdifferenzen maßgeblichen Glieder angeschrieben, doch haben wir diese Glieder in der weiteren Rechnung vernachlässigt. Es mag nun einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben, diese frequenzändernden Glieder näher zu untersuchen und mit ihnen eventuell die Temperaturverschiebung des Bandenmaximums zu erklären.

§ 4. Die erste Nebenbande beim *F*-Zentrum

Schon seit längerer Zeit ist aus experimentellen Messungen bekannt, daß bei niedrigen Temperaturen am hochfrequenten Fuße der *F*-Hauptbande ein Nebenmaximum auftritt. Seine Höhe ist gegenüber der des Hauptmaximums sehr klein, und das ist wohl auch der Grund, weshalb quantitative Messungen über dieses Nebenmaximum bisher noch nicht veröffentlicht wurden. Bei höheren Temperaturen macht sich das Nebenmaximum zunächst noch durch eine leichte Aufbauchung der oberen Hauptbandenflanke bemerkbar und wird schließlich ganz von der Hauptbande überdeckt.

Wir schreiben die erste Nebenbande dem Elektronenübergang 1s–3p zu. Die Wellenfunktion und den Elektronenergieterm für den 3p-Zustand haben wir schon in I [siehe die Gln. (71), (74 c) und (75 c)!] bestimmt:

$$\psi_{3p} = \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} \pi^{-1/2} (\alpha^{(3p)})^{1/2} \cdot \exp \{ -\alpha^{(3p)} r \} r (2 - \alpha^{(3p)} r) \cos \vartheta \quad (78)$$

$$U_{3p} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\alpha_0^{(3p)})^2 + \frac{1}{2} \sum_k M \omega_k^2 (q_k^{(3p)})^2 \quad (79)$$

$$\text{mit } \alpha_0^{(3p)} = \frac{m e^2}{\hbar^2} \left[\frac{1}{3\epsilon} + \frac{3}{25} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \right]. \quad (80)$$

Die Berechnung des 1s–3p-Übergangs geschieht in gezielter Entfernung zum 1s–2p-Übergang, so daß wir durch Hinweis auf die jeweils analogen Beziehungen des letzteren den Gang der Rechnung stark abkürzen können. Für das Elektronenintegral des Übergangs ergibt sich an Stelle von Gl. (7) in elementarer Weise

$$\int \psi_{1s}^* (\tau, \alpha^{(1s)}) \tau \psi_{3p} (\tau, \alpha^{(3p)}) d\tau = \frac{64}{V^6} \{0, 0, 1\} \frac{(\alpha^{(1s)})^{3/2} (\alpha^{(3p)})^{5/2} (2 \alpha^{(1s)} - 3 \alpha^{(3p)})}{(\alpha^{(1s)} + \alpha^{(3p)})^6} \quad (81)$$

¹² R.W. POHL, Proc. Roy. Soc., Lond. **49**, Extra part, p. 3 [1937].

und für die in der Absorptionsgleichung auftretende, zu Gl. (36) analoge Konstante folgt:

$$K_{1s}^{3p} = \frac{4 \pi^2 e^2}{\hbar^2 n c} N_F \left[\frac{64}{\sqrt{6}} \frac{(\alpha_0^{(1s)})^{3/2} (\alpha_{1s}^{(3p)})^{1/2} (2\alpha_0^{(1s)} - 3\alpha_{1s}^{(3p)})}{(\alpha_0^{(1s)} + \alpha_{1s}^{(3p)})^6} \right]^2, \quad (82)$$

wobei gemäß Gl. (56) für $\alpha_{1s}^{(3p)}$ der folgende Ausdruck zu setzen ist:

$$\alpha_{1s}^{(3p)} = \alpha_0^{(3p)} - \frac{m e^4}{8 \pi \hbar^2} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right] \frac{\partial}{\partial \alpha_0^{(3p)}} \int \left[\int |\psi_{1s}^{(0)}|^2 \frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} d\tau' - \int |\psi_{3p}^{(0)}|^2 \frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} d\tau' \right]^2 d\tau. \quad (83)$$

Das in dieser Gleichung auftretende Integral ist mit den in I angegebenen Methoden leicht zu berechnen. Das Ergebnis lautet:

$$\begin{aligned} \int \left[\int |\psi_{1s}^{(0)}|^2 \frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} d\tau' - \int |\psi_{3p}^{(0)}|^2 \frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} d\tau' \right]^2 d\tau = & \frac{5}{2} \pi \alpha_0^{(1s)} + \frac{24}{25} \pi \alpha_0^{(3p)} - \frac{8 \pi}{3} \frac{\alpha_0^{(1s)} \alpha_0^{(3p)}}{(\alpha_0^{(1s)} + \alpha_0^{(3p)})^7} \{(\alpha_0^{(1s)})^6 \\ & + 7(\alpha_0^{(1s)})^5 (\alpha_0^{(3p)}) + 21(\alpha_0^{(1s)})^4 (\alpha_0^{(3p)})^2 + 35(\alpha_0^{(1s)})^3 (\alpha_0^{(3p)})^3 + 23(\alpha_0^{(1s)})^2 (\alpha_0^{(3p)})^4 + 21(\alpha_0^{(1s)}) (\alpha_0^{(3p)})^5 + 3(\alpha_0^{(3p)})^6\}. \end{aligned} \quad (84)$$

Dieses Integral tritt auch im Ausdruck für die mittlere Zahl der beim Elektronenübergang $1s - 3p$ umgesetzten Oszillatorquanten auf, der gemäß Gl. (41) diese Gestalt hat:

$$(x+y)_{1s3p} = \frac{e^2}{\hbar \omega_1} \frac{1}{8 \pi} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right] \int \left[\int |\psi_{1s}^{(0)}|^2 \frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} d\tau' - \int |\psi_{3p}^{(0)}|^2 \frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} d\tau' \right]^2 d\tau. \quad (85)$$

In nullter Näherung lautet jetzt die Gleichung für die Absorptionskonstante an Stelle der Gl. (46):

$$\tau(\omega_\mu, T)_{1s}^{3p} = K_{1s}^{3p} \frac{\hbar \omega_\mu}{\hbar \omega_1} \exp \left[- \frac{(1 + \exp(-\hbar \omega_1/kT))}{(1 - \exp(-\hbar \omega_1/kT))} (x+y)_{1s3p} + \frac{\hbar \omega_1}{2kT} \mu \right] I_\mu \left[\frac{2(x+y)_{1s3p} \exp(-\hbar \omega_1/2kT)}{(1 - \exp(-\hbar \omega_1/kT))} \right], \quad (86)$$

wobei μ die alte Bedeutung der Differenz der Gesamtoszillatorquantenzahlen beibehält. Die Nebenbande hat also dieselben charakteristischen Eigenschaften wie die Hauptbande. Für $T = 0^\circ\text{K}$ erhalten wir insbesondere [analog der Gl. (68 a)]:

$$\tau(\omega_\mu, 0)_{1s}^{3p} = K_{1s}^{3p} \frac{\hbar \omega_\mu}{\hbar \omega_1} [2\pi(x+y)_{1s3p}]^{-1/2} \exp \left[- \frac{[\mu - (x+y)_{1s3p}]^2}{2(x+y)_{1s3p}} \right]. \quad (86a)$$

Für die Lage des Nebenmaximums erhalten wir schließlich an Stelle der Gl. (51)

$$\begin{aligned} E_{1s3p}(\max) &= \hbar \omega_\mu(\max)_{1s}^{3p} \quad (87) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} [(\alpha_0^{(1s)})^2 - (\alpha_0^{(3p)})^2] + \hbar \omega_1 (x+y)_{1s3p}. \end{aligned}$$

Durch die vorstehenden Formeln ist die erste Nebenbande des F -Zentrums vollständig festgelegt. Als Beispiel für die zahlenmäßige Berechnung wählen wir KBr:

$$(x+y)_{1s2p} = 25,5; \quad (x+y)_{1s3p} = 37,5;$$

$$U_{1s}^{(0)} = -2,04 \text{ eV}; \quad U_{2p}^{(0)} = -0,58 \text{ eV}; \quad U_{3p}^{(0)} = -0,25 \text{ eV}, \quad (88)$$

$$\hbar \omega_\mu(\max)_{1s}^{2p} = 1,97 \text{ eV}; \quad \hbar \omega_\mu(\max)_{1s}^{3p} = 2,54;$$

d. h. das Maximum der $1s - 3p$ -Bande liegt um 0,57 eV über dem Maximum der $1s - 2p$ -Bande; dieser Differenz entsprechen 28,5 Schwingungsquanten ($\hbar \omega_1 = 0,020 \text{ eV}$). Wir wollen noch bei $T = 0^\circ\text{K}$ die maximalen Absorptionskonstanten der Haupt- und Nebenbande vergleichen. Nach den Gln. (68 a) und (36) ergibt sich

$$\tau(\omega_\mu, 0)_{\max}^{2p} = N_F \cdot 11,6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (89)$$

und nach den Gln. (86 a) und (82) folgt

$$\tau(\omega_\mu, 0)_{\max}^{3p} = N_F \cdot 0,384 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2, \quad (90)$$

d. h. die Höhe des Nebenmaximums beträgt ungefähr 1/30 von der Höhe des Hauptmaximums. Als Verhältnis der Halbwertsbreiten beider Banden ergibt sich nach den Gln. (73) bzw. (74):

$$H_{1s3p}(T)/H_{1s2p}(T) = \sqrt{(x+y)_{1s3p}/(x+y)_{1s2p}}. \quad (91)$$

Speziell für KBr:

$$H_{1s3p}(T)/H_{1s2p}(T) = 1,21.$$

Die Nebenbande hat also eine größere Halbwertsbreite als die Hauptbande.

In Abb. 3 sind für KBr Haupt- und Nebenbande bei $T = 0^\circ\text{K}$ nebeneinander eingezeichnet. Die gestrichelten Kurven geben die Gestalt der Hauptbande bei höheren Temperaturen. Man sieht, daß mit zunehmender Temperatur die hochfrequente Flanke der Hauptbande die Nebenbande immer mehr überdeckt. Außerdem unterliegt nach der Theorie die Nebenbande demselben Temperaturgesetz wie die Hauptbande, d. h. ihr Maximum sinkt, während ihre Breite zunimmt, wenn T größer wird. So kommt es, daß die Nebenbande immer unbedeutlicher wird und bei sehr hohen Temperaturen gar nicht mehr beobachtet werden kann.

Nach einer persönlichen Mitteilung von Lüty entsprechen die experimentellen Ergebnisse über die erste Nebenbande qualitativ den theoretisch berechneten. Da quantitative Meßangaben über die Nebenbande bisher

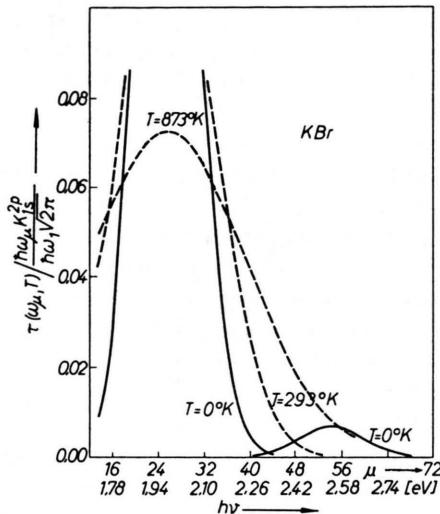


Abb. 3. Die Haupt- und Nebenbande des F-Zentrums bei $T=0^\circ K$. Hauptmaximum bei Zimmertemperatur fixiert. Gestrichelt: höhere Temperaturen.

noch nicht publiziert worden sind, müssen wir uns mit dieser qualitativen Diskussion begnügen.

§ 5. Kritische Bemerkungen

Zur Beschreibung der Elektronenwellenfunktionen zweier F-Zentren-Zustände, zwischen denen Übergänge untersucht werden sollen, wurden in I zwei Gittereigenvektoren eingeführt. Dazu muß man entweder postulieren, daß jeder von ihnen zu einer eindeutigen Lösung der Gittergleichung gehört, oder aber, daß mehrere entartete Lösungen der Gittergleichungen existieren und die beiden Eigenvektoren zu Linearkombinationen der entarteten Lösungen gehören, denn solche sind ja selbst wieder Eigenlösungen. Nähere Betrachtungen hierüber finden sich in I, § 5. Stellt man sich auf diesen zweiten Standpunkt, so kann man im Unterraum der entarteten Eigenschwingungen natürlich auch andere Eigenvektoren definieren; zur Darstellung der beiden Wellenfunktionen $\psi_n(\mathbf{r}, X_k)$ und $\psi_{n'}(\mathbf{r}, X_k)$ benötigt man aber dann mehr als zwei Eigenvektoren, denen in Verallgemeinerung der Definition (40) die Größen $x_{nn'}^k$ zugeordnet sind:

$$x_{nn'}^k = \frac{(a_k^{(nn')})^2}{2 x_0^2}. \quad (40a)$$

Die Oszillatorverschiebungen $a_k^{(nn')}$ ergeben sich mit Hilfe der explizit vorzugebenden (entarteten!) Eigenvektoren ζ_{ik} nach der evidenten Verallgemeinerung

der in I, § 7, dargelegten Bestimmungsmethode. Die Zusammenfassung gleichenergetischer Übergänge gestaltet sich nun umständlicher, ist aber bewältigbar, und das mathematische Ergebnis kann man als Satz formulieren³:

Satz: Nimmt man an, daß die Elektronenzustände einer Kristallstörstelle nur mit (beliebig vielen) Gitterschwingungen gleicher Eigenfrequenz ω_1 korreliert sind, die sich bei Übergängen nicht ändert, und nimmt man ferner für die Oszillatoren im Ausgangszustand thermisches Gleichgewicht an, so wird bei einem optischen Übergang $n, m_1, m_2, \dots - n', m_1', m_2', \dots$ die Summe aller gleichenergetischer Übergangswahrscheinlichkeiten in nullter Näherung gegeben durch:

$$\sum_{\mu=\text{const}} P_{n m_1 m_2 \dots; n' m_1' m_2'} = \text{const} \quad (92)$$

$$\cdot \exp \left[- \frac{(1 + \exp\{-\hbar \omega_1/k T\})}{(1 - \exp\{-\hbar \omega_1/k T\})} \sum_j x_{nn'}^j + \frac{\hbar \omega_1}{2 k T} \mu \right] \\ \cdot I_\mu \left[\frac{2 \sum_j x_{nn'}^j \exp\{-\hbar \omega_1/2 k T\}}{(1 - \exp\{-\hbar \omega_1/k T\})} \right],$$

wobei μ die Zahl der umgesetzten Oszillatorquanten bedeutet:

$$\mu = m_1' - m_1 + m_2' - m_2 + m_3' - m_3 + \dots$$

und die Größen $x_{nn'}^j$ durch Gl. (40 a) definiert sind.

Auch für höhere Näherungen läßt sich die Summation bis zu einem explizit einfachen Endergebnis durchführen, doch wollen wir hierauf nicht näher eingehen. Wir werden Gl. (92) im Anhang herleiten; sie entspricht dem Ausdruck (45), wenn man dort $(x+y)$ durch die Summe $\sum_j x_{nn'}^j$ ersetzt. In Verallgemeinerung von Gl. (41) kann man zeigen, daß diese Summe von der Wahl der entarteten Gittereigenvektoren nicht abhängt:

$$\frac{1}{2 x_0^2} \sum_j [a_j^{(nn')}]^2 = \sum_j x_{nn'}^j = \frac{1}{\hbar \omega_1} \frac{e^2}{8 \pi} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right] \quad (41a)$$

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

In dem konstanten Faktor der rechten Seite von Gl. (92) ist das Matrixelement des reinen Elektronenübergangs eingeschlossen.

Die Gl. (92) und (41a) überbrücken die extremen Annahmen der bisherigen Theorien des F-Zentrums. Man kann nämlich rein formal die Zahl der mitspielenden Oszillatoren unendlich groß werden lassen, was den kontinuumstheoretischen Arbeiten

entspricht, und man kann andererseits die Elektron-Gitter-Wechselwirkung durch einen einzigen Oszillator beschreiben, was der Darstellung durch eine Konfigurationskoordinate entspricht; in beiden Fällen ergeben sich Approximationsmöglichkeiten, die es erlauben, die exakte Lösung der FRANCK-CONDON-Integrale (12) und die exakte Aufsummierung gleichenergetischer Übergänge zu umgehen, jedoch bleibt im Fall der kontinuumstheoretischen Beschreibung eine gewisse mathematische Unsicherheit, die eigentlich erst durch die Gültigkeit der Gl. (92) behoben wird.

Der wichtigste Mangel der bisherigen Theorien des *F*-Zentrums besteht darin, daß sie bereits in der Anlage nur auf die nulle Närerung Bezug nehmen und deshalb nicht die funktionale Abhängigkeit der Elektronenwellenfunktionen von den einzelnen Normalkoordinaten des Gitters beschreiben, so daß ihre Anwendung auf optische Übergänge beschränkt bleibt, denn bei strahlunglosen Übergängen benötigt man wegen der Gestalt der in den Gln. (5) und (6) von Teil I angeschriebenen Übergangsooperatoren die explizite Kenntnis der Elektronenwellenfunktionen von den einzelnen Gitterschwingungen. Die hier entwickelte Theorie gestattet es, auch strahlunglose Übergänge zu berechnen.

Die Berechnung strahlungloser Übergänge und die darauffolgende statistische Bilanz aller Übergänge präsentiert sich denn auch als nächste Aufgabe der Theorie des *F*-Zentrums, die einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben soll, und aus der die Berechnung der Quantenausbeute, der Photoleitfähigkeit etc. resultiert.

Noch vordringlicher erscheint die atomistische Behandlung der Elektron-Gitter-Statik inklusive der Entfernung der theoretisch nicht legitimen „effektiven“ Masse des Störstellenelektrons, die in Teil III dieser Untersuchung aufgegriffen werden soll.

Bei einer durchaus möglichen Verfeinerung der vorstehend entwickelten Theorie muß man sich von der Voraussetzung entarteter Gitterschwingungen durch eine genaue atomistische Diskussion der einzelnen Gittereigenvektoren lösen, so daß die Eigenfrequenzen der mit dem Elektronenzustand korrelierten Oszillatoren sich unterscheiden können. Außerdem muß man später zulassen, daß sich die Eigenfrequenz eines Gitteroszillators bei Übergängen ändern kann. Aus dieser Erweiterung der Theorie ergeben sich die Gitterfrequenzeffekte des *F*-Zentrums, insbesondere dürfte sich dabei die Temperaturabhängigkeit der Lage des Bandenmaximums erklären lassen.

Mathematischer Anhang

Herleitung der Formeln (45) und (92)

Wir gehen aus von der Gl. (44). Für die Summation gilt die Nebenbedingung

$$\mu = m_1' - m_1 + m_2' - m_2 = \mu_1 + \mu_2 = \text{const} \quad \text{mit} \quad \mu_1 = m_1' - m_1; \quad \mu_2 = m_2' - m_2. \quad (\text{A } 1)$$

$$\text{Wir fordern vorerst als zusätzliche Nebenbedingungen} \quad \mu_1 = \text{const}, \quad \mu_2 = \text{const} \quad (\text{A } 2)$$

und erhalten damit für die nulle Närerung das Produkt:

$$\sum_{\mu=\text{const}} \lambda^{m_1+m_2} |I_{m_1 m_1'}(x)|^2 |I_{m_2 m_2'}(y)|^2 = \sum_{\mu_1=\text{const}} \lambda^{m_1} |I_{m_1 m_1'}(x)|^2 \sum_{\mu_2=\text{const}} \lambda^{m_2} |I_{m_2 m_2'}(y)|^2. \quad (\text{A } 3)$$

Nach Gl. (13) ist

$$\sum_{\mu_1=\text{const}} \lambda^{m_1} |I_{m_1 m_1'}(x)|^2 = \begin{cases} e^{-x} x^{\mu_1} \sum_{m_1=0}^{\infty} \lambda^{m_1} \frac{m_1!}{(m_1+\mu_1)!} |L_{m_1}^{\mu_1}(x)|^2 & \text{für } \mu_1 \geq 0, \\ e^{-x} x^{-\mu_1} \sum_{m_1=-\mu_1}^{\infty} \lambda^{m_1} \frac{(m_1+\mu_1)!}{m_1!} |L_{m_1+\mu_1}^{-\mu_1}(x)|^2 & \text{für } \mu_1 \leq 0. \end{cases} \quad (\text{A } 4)$$

(Die Beschränkung der Summation für $\mu_1 \leq 0$ folgt aus der Bedingung $m_1' = \mu_1 + m_1 \geq 0$, also $m_1 \geq -\mu_1$.) Die Summation läßt sich leicht mit der folgenden Formel durchführen¹⁰ (S. 189):

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{k!}{(\mu+k)!} \lambda^k L_k^{\mu}(\xi) L_k^{\mu}(\eta) = \frac{1}{(1-\lambda) \sqrt{\lambda \xi \eta}} \exp \left[-\lambda \frac{(\xi+\eta)}{(1-\lambda)} \right] I_{\mu} \left[\frac{2 \sqrt{\lambda \xi \eta}}{(1-\lambda)} \right]. \quad (\text{A } 5)$$

Danach ergibt sich für die Summen der rechten Seite von (A 4):

$$\sum_{\mu_1=\text{const}} \dots = \frac{e^{-x}}{(1-\lambda)} \exp \left[-\frac{2 \lambda x}{(1-\lambda)} \right] \lambda^{-\mu_1/2} I_{\mu_1} \left[\frac{\lambda^{1/2} \cdot 2 x}{(1-\lambda)} \right] \text{ für } \mu_1 \geq 0. \quad (\text{A } 6)$$

Diese Formel gilt wegen $I_{-n}(z) = I_n(z)$ (n ganzzzahlig) sowohl für $\mu_1 \geq 0$, als auch für $\mu_1 \leq 0$. Eine ganz analoge Beziehung gilt für die durch $\mu_2 = \text{const}$ gekennzeichnete Summation, und es folgt hieraus für die rechte Seite von Gl. (A 3):

$$\sum_{\mu=\text{const}} \lambda^{m_1+m_2} |I_{m_1 m_1'}(x)|^2 |I_{m_2 m_2'}(y)|^2 = \frac{e^{-(x+y)}}{(1-\lambda)^2} \exp\left[-\frac{2\lambda(x+y)}{(1-\lambda)}\right] \lambda^{-\mu/2} \sum_{\mu_1=-\infty}^{+\infty} I_{\mu_1}(\xi) I_{\mu_1-\mu}(\eta). \quad (\text{A 7})$$

Zur Abkürzung ist darin gesetzt $\xi = \lambda^{1/2} \frac{2x}{(1-\lambda)}$, $\eta = \lambda^{1/2} \frac{2y}{(1-\lambda)}$. (A 8)

Nach dem zitierten Werk von BATEMAN¹⁰ (S. 102) gilt aber die Beziehung

$$\sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} I_{\nu}(\xi) I_{\nu \pm \mu}(\eta) = I_{\mu}(\xi + \eta), \quad (\text{A 9})$$

so daß aus Gl. (A 7) gerade die nulle Närerung von Gl. (45) folgt:

$$\sum_{\mu=\text{const}} \lambda^{m_1+m_2} |I_{m_1 m_1'}(x)|^2 |I_{m_2 m_2'}(y)|^2 = \frac{e^{-(x+y)}}{(1-\lambda)^2} \exp\left[-\frac{2\lambda(x+y)}{(1-\lambda)}\right] \lambda^{-\mu/2} I_{\mu}\left[\lambda^{1/2} \frac{2(x+y)}{(1-\lambda)}\right]. \quad (\text{A 10})$$

Dieses Ergebnis gilt sowohl für $\mu \geq 0$ als auch für $\mu \leq 0$.

Bevor wir zur ersten Närerung übergehen, wollen wir eine weitere Gitterschwingung in die Summation einbeziehen; an Stelle von (A 1) haben wir dann als Nebenbedingung

$$\mu = m_1' - m_1 + m_2' - m_2 + m_3' - m_3 = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 = \text{const}, \quad \mu_1 = m_1' - m_1, \quad \text{etc.} \quad (\text{A 11})$$

und in genauer Entwicklungsanalogie ergibt sich

$$\begin{aligned} \sum_{\mu=\text{const}} \lambda^{m_1+m_2+m_3} & |I_{m_1 m_1'}(x)|^2 |I_{m_2 m_2'}(y)|^2 |I_{m_3 m_3'}(z)|^2 \\ &= \frac{e^{-(x+y+z)}}{(1-\lambda)^3} \exp\left[-\frac{2\lambda(x+y+z)}{(1-\lambda)}\right] \lambda^{-\mu/2} \sum_{\mu_3=-\infty}^{+\infty} I_{\mu_3}(\zeta) I_{\mu_3-\mu}(\xi+\eta) \\ &= \frac{e^{-(x+y+z)}}{(1-\lambda)^3} \exp\left[-\frac{2\lambda(x+y+z)}{(1-\lambda)}\right] \lambda^{-\mu/2} I_{\mu}\left[\lambda^{1/2} \frac{2(x+y+z)}{(1-\lambda)}\right]. \end{aligned} \quad (\text{A 12})$$

Im Ausdruck für die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit bzw. in der Formel für die Absorptionskonstante hebt sich der Faktor $(1-\lambda)^{-3}$ gegen den von der Besetzungswahrscheinlichkeit (33) der drei Oszillatoren herrührenden Faktor $(1-\lambda)^3$ heraus.

In derselben Weise kann man nacheinander beliebig viele Gitterschwingungen mitspielen lassen, so daß damit Gl. (92) bewiesen ist. Als erste Närerung ergibt sich gemäß (35 a) und (38) mit Gl. (A 7) die Summation

$$\sum_{\mu=\text{const}} \lambda^{m_1+m_2} [\delta_1'(\mu_1-x) + \delta_2'(\mu_2-y)] |I_{m_1 m_1'}(x)|^2 |I_{m_2 m_2'}(y)|^2 = \frac{\lambda^{-\mu/2}}{(1-\lambda)^2} \exp\left[-\frac{(1+\lambda)}{(1-\lambda)}(x+y)\right] \sum_{\substack{\mu=\text{const} \\ =\mu_1+\mu_2}} [\delta_1'(\mu_1-x) + \delta_2'(\mu_2-y)] I_{\mu_1}(\xi) I_{\mu_2}(\eta). \quad (\text{A 13})$$

Nun gilt aber für die modifizierten BESSEL-Funktionen die Beziehung $\nu I_{\nu}(z) = \frac{z}{2} [I_{\nu-1}(z) - I_{\nu+1}(z)]$. (A 14)

Mit Hilfe von Gl. (A 9) erhält man damit

$$\begin{aligned} \sum_{\mu=\mu_1+\mu_2=\text{const}} \mu_1 I_{\mu_1}(\xi) I_{\mu_2}(\eta) &= \frac{\xi}{2} \sum_{\mu=\mu_1+\mu_2=\text{const}} \{I_{\mu_1-1}(\xi) I_{\mu_2}(\eta) - I_{\mu_1+1}(\xi) I_{\mu_2}(\eta)\} \\ &= \frac{\xi}{2} \{I_{\mu_1-1}(\xi+\eta) - I_{\mu_1+1}(\xi+\eta)\} = \frac{\xi}{\xi+\eta} \mu I_{\mu}(\xi+\eta); \dots \text{etc.} \end{aligned}$$

und insgesamt ergibt sich für den Ausdruck (A 13) bei Beachtung von Gl. (A 7) und unter Fortlassung elementarer Zwischenrechnungen

$$\sum_{\mu=\mu_1+\mu_2=\text{const}} [\delta_1'(\mu_1-x) + \delta_2'(\mu_2-y)] I_{\mu_1}(\xi) I_{\mu_2}(\eta) = -(\delta_1' x + \delta_2' y) \left[1 - \frac{\mu}{x+y}\right] I_{\mu}(\xi+\eta), \quad (\text{A 16})$$

womit in Gl. (45) auch der von der ersten Närerung herrührende Teil nachgewiesen ist. Auch diese Entwicklung läßt sich leicht auf eine größere Zahl von Gitterschwingungen übertragen *.

* A n m. b. d. Korr.: Inzwischen hat F. Lüty die Meßergebnisse über die Nebenbanden des F-Zentrums veröffentlicht (Z. Phys. **160**, 1 [1960]). Danach zeigt sich für die erste Nebenbande (K-Bande), daß a) sie weitgehend temperaturunabhängig ist, b) ihre Halbwertsbreite etwa gleich der Halbwertsbreite der Hauptbande bei Zimmertemperatur ist, c) ihr Maximum näher zum Hauptmaximum liegt (etwa 0,3 eV) als nach der Theorie zu erwarten (etwa 0,6 eV) und schließlich, daß d) ihr Flächeninhalt etwa 1/10 bis 1/4 des Flächeninhalts der Hauptbande beträgt. Diese erstaunlichen Ergebnisse zu untersuchen, muß späteren Arbeiten überlassen bleiben, doch wird die Erklärung zum Teil wohl darin zu suchen sein, daß man den verschiedenen Elektronenzuständen nicht dieselbe effektive Elektronenmasse zuschreiben darf.