

ren) wird durch die Funktionen $|n'\rangle = \Phi_0$ schon in guter Näherung erreicht. Für die Matricelemente ergibt sich durch Entwickeln der S

$$\left(\left| S_{n+n_0} S_n^{-1} \right| \right) = 1 + \frac{1}{2} \frac{\mathcal{V}(n)}{\Delta E} + \dots \\ \approx 1 - 0,03 \text{ für NaCl.}$$

Der durch unsere spezielle Wahl der Funktionen $|n'\rangle$ entstehende Fehler kann somit maximal $0,03 \mathcal{W}'$ betragen. \mathcal{W}' ist für ein weit ausgedehntes WANNIERSches Exziton etwa gleich der halben Summe der Bandbreiten von Valenz- und Leitungsband und für ein wenig ausgedehntes Exziton wesentlich geringer. $0,03 \mathcal{W}'$ kann gegen $\mathcal{V}(n)$ vernachlässigt werden.

Zur Theorie des F -Zentrums*

III. Atomistische Formulierung des HAMILTON-Operators und statische Elektron-Gitter-Kopplung

Von MAX WAGNER

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforschg. 16 a, 410—426 [1961]; eingegangen am 11. November 1960)

Die in den beiden vorangehenden Untersuchungen¹ kontinuumstheoretisch beschriebene Elektron-Gitter-Statik wird hier auf streng atomistischer Basis formuliert und dabei die „effektive“ Masse des Störstellenelektrons ausgeschieden. Die Wirkung eines Gitterions wird als Überlagerung von Punktladung und Polarisationsdipol erfaßt. Die Ionenpolarisation folgt der Bewegung des Störstellenelektrons momentan; da dessen Feld eine Singularität besitzt, wird eine Modifikation des (sonst linearen) Polarisationsgesetzes erzwungen. Der HAMILTON-Operator — insbesondere der auf statisches Gleichgewicht reduzierte — wird explizit angegeben. Mit einer einfachen, einparametrischen Wellenfunktion, die der Überlagerung von zentraler und gitterperiodischer Symmetrie im HAMILTON-Operator adäquat ist, wird der Grundzustand des F -Zentrums bei KBr zu $-1,5$ eV berechnet.

In zwei vorangehenden Arbeiten¹ wurde der Versuch unternommen, eine Theorie des F -Zentrums aufzubauen, die die dynamische Kopplung zwischen Gitter und Störstellenelektron („dynamische Elektron-Gitter-Kopplung“) in möglichst guter Anpassung an die physikalische Realität beschreibt, hinausgehend über die formale Beschreibungsweise der bisherigen Untersuchungen², deren entgegengesetzt extreme Ausgangspositionen zu überbrücken sind.

Da in den Teilen I und II das Interesse auf dem dynamischen Wechselspiel lag, wurde dort die statische Elektron-Gitter-Kopplung nicht atomistisch, sondern durch eine Kontinuumstheorie gefaßt. Überdies enthalten die beiden vorangehenden Untersuchungen die effektive Masse des lokalisierten Elektrons als nichtlegitime Größe, die aus dem Experiment bestimmt werden muß.

In dieser Arbeit soll nun auch die statische Elektron-Gitter-Kopplung — der physikalischen Realität gemäß — atomistisch beschrieben und die effektive Masse des Elektrons aus der Theorie ausgeschieden werden, so daß die atomistische Behandlung des F -Zentrums als vollständig angesehen werden kann.

Das quantenmechanische Gesamtsystem — als solches gilt uns ein Mikrowürfel des Kristalls mit einem einzigen F -Zentrum — kann anschaulich in drei Untersysteme zerlegt werden: 1. Das System der Gitterelektronen, welche die Ionenhüllen aufbauen. 2. Das Störstellenelektron. 3. Die Atomkerne des Gitters. Mathematisch kann diese Zerlegung, wie in Teil I ausführlich dargelegt, durch die beiden adiabatischen Näherungen realisiert werden. Blicke man nun weiterhin quantenmechanisch streng legitim, so wären drei SCHRÖDINGER-Gleichungen in festgelegter Reihenfolge (Gitterelektronengleichung — Einelektronengleichung — Kerngleichung) nacheinander zu lösen. Die Wahrung solcher Strenge wäre physikalisch jedoch unvernünftig, weil bei der Theorie des F -Zentrums nicht alle drei Untersysteme gleich interessant sind. So sind die Differenzierungen innerhalb des Gitterelektronensystems in diesem Rahmen ziemlich bedeutungslos, und wichtig ist nur die Gesamtwirkung auf das Störstellenelektron und die Kerngleichung. Man kann also, wie es durchaus der physikalischen Realität entspricht, Gitterelektronen und Kerne zu komplexen Einzelteilchen (Ionen) zusammenfassen,

* Dissertation, Techn. Hochschule, Stuttgart 1960 (3. Teil).

¹ M. WAGNER, Z. Naturforschg. 15 a, 889 [1960] und 16 a, 302 [1961]; künftig mit I und II zitiert.

² S. I. PEKAR, Unters. üb. d. Elektronentheorie der Kristalle, Akademie-Verlag, Berlin 1954; dort weitere Literaturzitate. — F. C. WILLIAMS, J. Chem. Phys. 19, 457 [1951].



und die Gesamtwirkung des Ions klassisch beschreiben. Dadurch wird die quantenmechanische Behandlung der Gitterelektronengleichung überflüssig.

Ebenso wie in den beiden vorangehenden Arbeiten soll auch hier dieses Vorgehen als physikalisch legitim erachtet werden, da dadurch in die Theorie keine Größen aufgenommen werden, die erst durch ein spezielles Experiment am F-Zentrum selbst ermittelt werden müßten. Doch bedeutet dies keine Restriktion künftiger quantenmechanischer Verfeinerungen, die denn auch, wie unten gezeigt wird, in einem fortgeschrittenen Stadium zwanglos in die Theorie eingebaut werden können.

Die quantenmechanische Schwingungsgleichung der Gitterkerne ist an dieser Stelle ebenfalls ganz ohne Belang, da die statische Elektron-Gitter-Koppelung nur das Minimum ihrer potentiellen Energie, nicht aber Funktionalabhängigkeiten betrifft. Die Aufgabe reduziert sich also darauf, den HAMILTON-Operator der Einelektronengleichung explizit anzugeben, und mit ihm Einelektronenwellenfunktion und Energieerwartungswert zu bestimmen.

Bei dem folgenden sukzessiven Aufbau des HAMILTON-Operators soll immer zunächst eine möglichst exakte atomistische Formulierung gesucht werden, dann aber soll die nächstliegende Vereinfachungsmöglichkeit ergriffen werden, um das Ergebnis einer einfachen Anwendung zugänglich zu machen. Dabei ist es von großem Vorteil, makroskopisch gemessene Stoffkonstanten, wie Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante, in die mikroskopische Theorie einzufügen; um das jedoch tun zu können, ist es notwendig, der makroskopischen Theorie der Dielektrika ein atomistisches Fundament zu geben. Diese Aufgabe mag zunächst erledigt werden.

§ 1. Atomare Dipole des Kristalls

Die das Kristallgitter konstituierenden Ionen eines polaren Kristalls überlappen sich nur sehr wenig. Enthalten etwa vorhandene äußere Felder („Fremdfelder“) keine Singularitäten innerhalb des Kristalls, so kann man die physikalischen Wirkungen eines Ions in einfachster Weise durch eine Punktladung e_k und einen Dipol m_k beschreiben. Letzterer hängt über eine für das Ion charakteristische Polarisier-

barkeit von dem effektiven Gesamtfeld am Ort des Ions in linearer Weise ab.

Dieses lineare Polarisationsgesetz ist zu modifizieren, wenn im Kristall äußere Felder mit Singularitäten, als deren Ursachen wir stets Punktladungen annehmen können, vorhanden sind. Die Änderung des Polarisationsgesetzes kann in mannigfacher Weise vorgenommen werden. Eine streng legitime Beschreibung muß natürlich quantenmechanisch aufgebaut werden. Aber selbst dabei gibt es noch mehrere Möglichkeiten.

Man kann beispielsweise von der Methode von KIRKWOOD³ ausgehen. Danach ergibt sich für die Polarisierbarkeit α eines kugelsymmetrischen Atoms im homogenen Feld:

$$\alpha = \frac{4}{9} \frac{a_0^3}{N} \left[\sum_{i=1}^N r_i^2 \right]^2$$

mit

$$r_i^2 = \int \dots \int \Psi^*(r_1, \dots, r_N) r_i^2 \Psi(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N,$$

wenn N die Zahl der Elektronen des Atoms ist. (a_0 = BOHRscher Wasserstoffradius.) Die Methode läßt sich auf die Wechselwirkung zwischen einer Punktladung und den Atomelektronen übertragen, wenn man einige geringfügige Änderungen einführt.

Eine weitere Methode, die mit der KIRKWOODschen verwandt, aber einfacher ist als diese, besteht darin, daß man für die einzelnen Atomelektronen die SLATERschen Näherungseigenfunktionen $\psi_0^{(i)}(r_i)$ benützt, die kugelsymmetrisch sind, und von denen jede einzelne dem Grundzustand eines speziell reduzierten Wasserstoffproblems mit der effektiven Kernladungszahl Z_i^* zugeordnet ist⁴. Dann kann man die Änderung der Funktionen $\psi_0^{(i)}(r_i)$ durch die Punktladung e_1 in den reduzierten Wasserstoffsystemen bestimmen, und es folgt hieraus auch die Änderung des von allen Elektronenladungsverteilungen $e |\psi^{(i)}(r_i)|^2$ herrührenden elektrischen Feldes. Betrachtet man diese Feldänderung als Dipolfeld, so ist damit auch der induzierte Dipol bzw. die Polarisierbarkeit des Atoms in Abhängigkeit vom Abstand der Punktladung e_1 gegeben. Außerdem ergibt sich durch Bildung der Energieerwartungswerte mit den gestörten Näherungseigenfunktionen $\psi^{(i)}(r_i)$ auch die Änderung der inneren Energie des Atoms, also gerade die innere Energie des gesuchten Dipols.

Man kann das eben geschilderte Verfahren als ersten Schritt eines Iterationsverfahrens ansehen. Weitere Schritte bestünden darin, die von der äußeren Störung herrührenden Änderungen der Näherungseigenfunktionen $\psi^{(i)}(r_i)$ als Ursache für wechselseitige, zusätzliche Störungen der Atomelektronen zu betrachten.

³ J. C. KIRKWOOD, Phys. Z. **33**, 57 [1932].

⁴ J. C. SLATER, Phys. Rev. (2) **36**, 57 [1930]; siehe auch P. GOMBÄS, Theorie und Lösungsmethoden d. Mehrteilchen-

problems d. Wellenmechanik, Birkhäuser-Verl., Basel 1950, S. 190 ff.

Mit diesen Anmerkungen über die quantenmechanische Behandlung des Polarisationsgesetzes wollen wir uns begnügen. Man erhält jedenfalls ein Gesetz der Form:

$$m = \alpha(|\mathfrak{R} - \mathfrak{r}|) \mathfrak{E}(\mathfrak{r}, \mathfrak{R}), \quad (1)$$

wenn \mathfrak{r} den Ort der Punktladung bezeichnet und $\mathfrak{E}(\mathfrak{r}, \mathfrak{R})$ das Feld der Punktladung in \mathfrak{R} ist. Die Funktion $\alpha(r)$ geht für $r \rightarrow \infty$ in eine Konstante α_0 über und für $r=0$ ist sie Null.

Wie durch eine elementare Betrachtung gezeigt werden kann, ist die innere Energie des Dipols m gegeben durch:

$$u(m) = \frac{1}{2\alpha_0} m^2. \quad (2)$$

Wirken zwei polarisierende Punktladungen e_1 und e_2 auf ein Ion, so gilt für jede einzelne – unabhängig von der anderen – das Polarisationsgesetz (1): die gebildeten Teildipole fügen sich (in erster Näherung!) additiv zum Gesamtdipol zusammen.

Unbeschadet späterer Verfeinerungen – etwa in der vorstehend geschilderten Weise – wollen wir hier nur die einfachste Möglichkeit angeben, die Funktion $\alpha(r)$ zu bestimmen. Sie besteht darin, ein Atom als eine vollkommene leitende Kugel vom Radius r_0 anzusehen (MOSOTTI!) ⁵. Sei r der Abstand der Punktladung e_1 von dem Mittelpunkt der Kugel. Dann ist – wie aus der klassischen Elektrostatik wohlbekannt – der durch die Punktladung geschaffene Polarisationsdipol m gegeben durch:

$$|m| = e_1 \frac{r_0^3}{r^2} \text{ für } r > r_0 \text{ und } |m| = e_1 r \text{ für } r < r_0. \quad (3 \text{ a, b})$$

Definieren wir nun andererseits m durch die Gl. (1), so ist außerhalb der Kugel ($r \geq r_0$) das Polarisationsgesetz linear, d. h. α eine Konstante; innerhalb der Kugel ($r < r_0$) jedoch ist α vom Abstand r abhängig:

$$\alpha = \alpha_0 = r_0^3 \text{ für } r > r_0; \quad \alpha(r) = r^3 \text{ für } r < r_0. \quad (4 \text{ a, b})$$

Durch Gl. (4 a) sind wir der Notwendigkeit enthoben, über den Kugelradius r_0 spezielle Annahmen zu machen, da er sich einfach durch die konstante Polarisierbarkeit α_0 ausdrücken läßt, und α_0 aus Experiment und Rechnung für die Ionen des Gitters wohlbekannt ist.

Der kubische Kristall – nur mit einem solchen wollen wir uns hier beschäftigen –, dessen Ionen in den idealen Positionen sitzen, hat so hohe Symmetrie, daß bei fehlendem äußerem Feld die Ionen

nicht polarisiert sind. Erst eine willkürliche Auslenkung aus den Ruhelagen zerstört die Symmetrie der atomaren Felder und gibt Anlaß zur Polarisation der Ionen. Es liegt deshalb nahe, auch in der mathematischen Beschreibung von den idealen Gitterpunkten auszugehen und die Wirkung von Auslenkungen durch zusätzliche Quasidipole \mathfrak{M}_k zu fassen:

$$\mathfrak{M}_k = e_k \mathfrak{r}_k, \quad \mathfrak{r}_k = \mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}_k^{(0)}. \quad (5)$$

Das ist deshalb gerechtfertigt, weil die tatsächlich vorkommenden Verschiebungen \mathfrak{r}_k stets kleiner als 5% des Gitterabstandes sind.

Im Kristall überlagern sich demgemäß die folgenden kristalleigenen Felder: 1. Das COULOMB-Feld der Punktladungen in den idealen Positionen:

$$\mathfrak{E}(\mathfrak{R}_k^{(0)} \mathfrak{r}) = \sum_k e_k \frac{(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_k^{(0)})}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_k^{(0)}|^3}. \quad (6)$$

2. Das Feld der Ionenpolarisationsdipole m_k . Diese Dipole können wegen der relativ kleinen Ionenverschiebungen ebenfalls in den idealen Gitterpunkten lokalisiert gedacht werden:

$$\mathfrak{E}_m(\mathfrak{r}) = \sum_k \frac{1}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_k^{(0)}|^3} \cdot \left\{ 3 \frac{(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_k^{(0)}) m_k}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_k^{(0)}|^2} (\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_k^{(0)}) - m_k \right\}. \quad (7)$$

3. Das Feld der Verschiebungsdipole \mathfrak{M}_k ; auch sie darf man in den Punkten $\mathfrak{R}_k^{(0)}$ lokalisiert denken:

$$\mathfrak{E}_M(\mathfrak{r}) = \sum_k \frac{1}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_k^{(0)}|^3} \cdot \left\{ 3 \frac{(\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_k^{(0)}) \mathfrak{M}_k}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_k^{(0)}|^2} (\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_k^{(0)}) - \mathfrak{M}_k \right\}. \quad (8)$$

Die beiden Ausdrücke (7) und (8) für die von den beiden Dipolgattungen herrührenden Felder sind sehr unhandlich. Glücklicherweise ist es aber für die ganze weitere Betrachtung nicht notwendig, die ganze funktionale Variabilität dieser Felder zu kennen. Es genügt vielmehr, die Feldvektoren für die idealen Ruhelagen $\mathfrak{r} = \mathfrak{R}_k^{(0)}$ anzugeben. Da die einzelnen Dipole m_k bzw. \mathfrak{M}_k aber selbst in den idealen Positionen lokalisiert sind, gestatten die hohen Symmetrieeigenschaften der Kristalle – insbesondere der uns vor allem interessierenden Ionenkristalle kubischer Symmetrie – in guter Näherung eine sehr starke Vereinfachung der komplizierten Ausdrücke. Nun hängt die Art einer solchen Näherung sehr weitgehend davon ab, welche Aussagen man a priori über die speziell vorliegenden Dipole ma-

⁵ R. BECKER u. F. SAUTER, Theorie der Elektrizität I, Teubner, Stuttgart 1957, S. 60 ff. u. 70.

chen kann, im einzelnen ob benachbarte, der gleichen Ionensorte zugehörige Dipole sich sehr stark oder nur wenig unterscheiden, ob die Dipole selbst sich in gewissen Symmetrien ordnen, etc. Immer ist es möglich, Kristallbereiche, in denen sich die Dipole gleicher Ionensorte lokal stark ändern und deshalb atomistisch beschrieben werden müssen, gegen solche abzugrenzen, innerhalb derer nur geringe lokale Änderungen auftreten und bei denen deshalb eine integrale (kontinuumstheoretische) Beschreibung gerechtfertigt ist. Bei solchem Vorgehen entspricht die Willkür der Abgrenzung der Güte der Näherung. In den atomistisch beschriebenen Bereichen können durch eventuell vorhandene Dipolsymmetrien noch sehr weitgehende Vereinfachungen auftreten.

An dieser Stelle soll nur die einfachste Möglichkeit explizit angegeben werden. Wir wollen voraussetzen, daß die zu gleicher Ionensorte gehörigen Dipole $m_k^{(+)}$ bzw. $\mathcal{M}_k^{(+)}$ und $m_k^{(-)}$ bzw. $\mathcal{M}_k^{(-)}$ sich im Bereich nächster Nachbarschaft nur wenig voneinander unterscheiden. [Den positiven Ionen sollen die mit (+) indizierten Dipole, den negativen die anderen zugehören. Wir lassen durchaus zu, daß benachbarte Dipole ungleicher Ionensorte sich beliebig unterscheiden.]

Es soll nun die Größe der Dipolfelder im speziellen Gitterpunkt $r = \mathcal{R}_j^{(0)}$ bestimmt werden. Offensichtlich muß man in jedem Fall die nächste Nachbarschaft von $\mathcal{R}_j^{(0)}$ atomistisch beschreiben, und wir denken uns diese Nachbarschaft durch alle Dipole innerhalb einer Kugel um $\mathcal{R}_j^{(0)}$ gebildet. Der Radius der Kugel sei so klein gewählt, daß in ihr sich die Anionen- und Kationendipole jeweils untereinander nicht merklich unterscheiden.

Zunächst ist klar, daß die dem Gitterpunkt $\mathcal{R}_j^{(0)}$ selbst zugehörigen Dipole zum Feld in diesem Punkt keinen Anteil ergeben. Weiterhin ist wohl bekannt⁶, daß bei Kristallen mit Tetraedersymmetrie, insbesondere also kubischen Kristallen, sich auch die Felder der übrigen in der Kugel liegenden Dipole im Zentrum zu Null kompensieren. Es verbleibt also nur die Wirkung des Kristallbereichs außerhalb der Kugel, den man in der in der Elektrostatik üblichen Weise als kontinuierliches Medium mit der Polarisations-

$$p = \frac{m^{(+)} + m^{(-)}}{2\tau} \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{P} = \frac{\mathcal{M}^{(+)} + \mathcal{M}^{(-)}}{2\tau} \quad (9)$$

beschreiben kann, indem man die Dipole zweier Nachbarionen zusammenfaßt. (τ ist das Volumen der von einem Ion besetzten Elementarzelle.) Dann

erhält man für die Dipolfelder in $\mathcal{R}_j^{(0)}$:

$$\mathcal{E}_m(\mathcal{R}_j^{(0)}) = -\frac{8\pi}{3} \frac{m_j^{(+)} + m_j^{(-)}}{2\tau}; \quad (7a)$$

$$\mathcal{E}_\mathcal{M}(\mathcal{R}_j^{(0)}) = -\frac{8\pi}{3} \frac{\mathcal{M}_j^{(+)} + \mathcal{M}_j^{(-)}}{2\tau}, \quad (8a)$$

($m_j^{(+)}$, $m_j^{(-)}$ bzw. $\mathcal{M}_j^{(+)}$, $\mathcal{M}_j^{(-)}$ stehen für den Dipol in $\mathcal{R}_j^{(0)}$ und einen nächst benachbarten Dipol der anderen Ionensorte.)

Für eine einfach praktikable Durchführung der Theorie werden die beiden Ausdrücke (7a) und (8a) von großem Vorteil sein. Wir benützen sie in der weiteren Rechnung an Stelle von (7) und (8), auch wenn ihre Voraussetzungen nicht mehr gut erfüllt sind. Doch geschieht dies nur, um die mathematische Beschreibung weiterhin möglichst einfach zu gestalten. Die oben erwähnten sukzessiven Verbesserungsmöglichkeiten lassen sich zwanglos in einer Verfeinerung der Theorie einfügen.

Die beiden Dipolgattungen unterscheiden sich in einer Hinsicht sehr gewichtig: Während die Polarisationsdipole wegen der kleinen Masse und der großen Geschwindigkeit der Hüllelektronen nahezu trägheitslos auf Feldänderungen reagieren können, ist den Auslenkungsdipolen die Masse der schweren Kerne zugehörig, und sie sind deshalb nur zu sehr träger Reaktion auf Feldänderungen befähigt. Wegen dieser sehr geringen Reaktionsträgheit der Ionendipole m_k ist es zweckmäßig, ihnen gleich zu Beginn eine Gleichgewichtsbedingung aufzuerlegen. Es wird also fernerhin vorausgesetzt, daß sich die Polarisationsdipole m_k momentan ins Gleichgewicht setzen zu allen vorhandenen Feldern. Bezüglich dem von den Auslenkungsdipolen \mathcal{M}_k herrührenden kristalleigenen „Vakuumfeld“ $\mathcal{E}_\mathcal{M}(\mathcal{R})$ entspricht dies in quantenmechanischer Sicht der ersten adiabatischen Näherung, und bezüglich einem „Fremdfeld“ $\mathcal{E}(r, \mathcal{R})$, das dem Störstellenelektron zugehört, bedeutet es die Realisation der zweiten adiabatischen Näherung, wie in I näher ausgeführt.

§ 2. Energieverhältnisse bei den Ionendipolen

Im idealen Kristall sei das Feld $\mathcal{E}_\mathcal{M}(\mathcal{R})$ der Auslenkungsdipole \mathcal{M}_k und ein Fremdfeld $\mathcal{E}_s(\mathcal{R})$ willkürlich vorgegeben. Die Zusammenfassung beider Felder sei durch $\mathcal{E}_{\mathcal{M},s}(\mathcal{R})$ bezeichnet:

$$\mathcal{E}_{\mathcal{M},s}(\mathcal{R}) = \mathcal{E}_\mathcal{M}(\mathcal{R}) + \mathcal{E}_s(\mathcal{R}).$$

⁶ Siehe beispielsweise M. BORN u. K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, University Press, Oxford 1954, S. 102 ff.; dort ist der atomistische Beweis geführt.

⁷ Siehe beispielsweise Anm. 5, S. 68 ff.

Dann präsentiert sich uns zunächst die Aufgabe, eine Energiebilanz für die im Feld $\mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R})$ entstehenden Dipole m_k durchzuführen, und zu diesem Zweck die einzelnen Energieanteile festzulegen.

Die innere Energie eines Polarisationsdipols m_k ist gemäß Gl. (2) gegeben durch:

$$u(m_k) = \frac{1}{2 \alpha_0^{(k)}} m_k^2 \quad (2a)$$

und die Wechselwirkungsenergie eines solchen mit einem anderen derselben Gattung:

$$\begin{aligned} u(m_i, m_k) &= \frac{m_i m_k}{|\mathfrak{R}_i^{(0)} - \mathfrak{R}_k^{(0)}|^3} \\ &\quad - 3 \frac{(m_i(\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathfrak{R}_i^{(0)})) (m_k(\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathfrak{R}_i^{(0)}))}{|\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathfrak{R}_i^{(0)}|^5} \\ &= -m_k \epsilon(m_i, \mathfrak{R}_k^{(0)}) \end{aligned} \quad (10)$$

mit:

$$\begin{aligned} \epsilon(m_i, \mathfrak{R}) &= \frac{1}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_i^{(0)}|^3} \\ &\quad \cdot \left\{ 3 \frac{(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_i^{(0)}) m_i}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_i^{(0)}|^2} (\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_i^{(0)}) - m_i \right\}. \end{aligned} \quad (11)$$

Die Überlagerung aller Dipolfelder $\epsilon(m_i, \mathfrak{R})$ ergibt das resultierende Feld $\mathfrak{E}_{\mathfrak{M}}(\mathfrak{R})$ [s. Gl. (7)!]. Die Wechselwirkungsenergie von m_k mit den beiden willkürlichen Feldern $\mathfrak{E}_{\mathfrak{M}}(\mathfrak{R})$ und $\mathfrak{E}_s(\mathfrak{R})$ ist:

$$u(m_k, \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}) = -m_k \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)}). \quad (12)$$

Für den einem Dipol m_k insgesamt zugehörigen Energieanteil kann man gemäß den Gln. (2a), (10) und (12) setzen:

$$u_k = \frac{1}{2 \alpha_0^{(k)}} m_k^2 - m_k \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)}), \quad (13)$$

wobei also u_k die innere Energie des Dipols m_k , seine Wechselwirkungsenergie mit den beiden Feldern $\mathfrak{E}_{\mathfrak{M}}$ und \mathfrak{E}_s und die Hälfte der Wechselwirkungsenergien mit den anderen Dipolen m_j enthält.

Es ist an dieser Stelle zu bemerken, daß die Felder der in den idealen Ruhelagen sitzenden Punktladungen sich am Ort $\mathfrak{R}_k^{(0)}$ der Dipole m_k (wie auch \mathfrak{M}_k) wegen der hohen Symmetrie zu Null kompensieren, so daß also die Dipole ohne Wechselwirkung mit den gittereigenen Punktladungen bleiben.

Zur Fixierung der Dipole m_k , die mit den Feldern $\mathfrak{E}_{\mathfrak{M}}$ und \mathfrak{E}_s und untereinander im Gleichgewicht stehen sollen, gelten die gekoppelten Nebenbedingungen [s. Gl. (1)!]:

$$m_k = \alpha^{(k)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)}) + \alpha_0^{(k)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M}}(\mathfrak{R}_k^{(0)}). \quad (14)$$

Aus diesem System inhomogener linearer Gleichungen sind die Dipole m_k zu bestimmen, doch ist die Rechnung ohne zusätzliche Annahmen (z. B. über

die Symmetrie der m_k) praktisch nicht bewältigbar. Hier erweist sich nun die Näherungsformel (7a) als sehr günstig; mit ihr geht Gl. (14) in eine außerordentlich einfache Beziehung über:

$$m_k = \alpha^{(k)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s} - \alpha_0^{(k)} \frac{8 \pi}{3} \frac{m_k^{(+)} + m_k^{(-)}}{2 \tau}, \quad (14a)$$

wobei $\alpha^{(k)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M}} = \alpha_0^{(k)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M}}$ gesetzt ist, da das Feld $\mathfrak{E}_{\mathfrak{M}}(\mathfrak{R}_k^{(0)})$ stets endlich bleibt. Aus Gl. (14a) folgt für den einem positiven Ion zugehörigen Dipol $m_k^{(+)}$:

$$\begin{aligned} m_k^{(+)} &= \frac{1}{\left[1 + \frac{8 \pi}{3} \frac{\alpha_0^{(+)} + \alpha_0^{(-)}}{2 \tau} \right]} \\ &\quad \cdot \left\{ \alpha^{(+)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)(+)}) - \frac{8 \pi}{3} \frac{1}{2 \tau} [\alpha_0^{(+)} \alpha^{(-)} \right. \\ &\quad \cdot \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)(-)} - \alpha_0^{(-)} \alpha^{(+)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)(+)})] \left. \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

und eine ganz analoge Formel für $m_k^{(-)}$. Der Differenz Ausdruck innerhalb der geschweiften Klammer ist im allgemeinen gegenüber dem ersten Glied als klein anzusehen:

$$\begin{aligned} &\frac{8 \pi}{3} \frac{1}{2 \tau} [\alpha_0^{(+)} \alpha^{(-)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)(-)} - \alpha_0^{(-)} \alpha^{(+)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)(+)})] \\ &\ll |\alpha^{(+)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)(+)})|. \end{aligned} \quad (16)$$

Vernachlässigt man ihn, so werden die Ionenpaare entkoppelt, und es ergibt sich für die Ionenpolarisationsdipole die einfache Formel:

$$m_k \approx \frac{1}{\left[1 + \frac{8 \pi}{3} \frac{\alpha_0^{(+)} + \alpha_0^{(-)}}{2 \tau} \right]} \alpha^{(k)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)}). \quad (15a)$$

Die Gln. (14) bis (16) sind an kein spezielles Polarisationsgesetz gebunden, sondern gelten für das allgemeine Gesetz (1).

Unterscheiden sich die beiden willkürlichen Felder $\mathfrak{E}_{\mathfrak{M}}$ und \mathfrak{E}_s im Bereich zweier Nachbarionen nur geringfügig, so kann man auch eine Aussage über m_k im Anschluß an die makroskopische Theorie gewinnen. Dies geschieht dadurch, daß man die diskreten Dipole $m_k^{(+)} + m_k^{(-)}$ in eine kontinuierliche Polarisation übergehen läßt [s. Gl. (9)!] und nun ein Medium mit der Dielektrizitätskonstanten n^2 vor sich hat. Für ein solches gilt aber nach den Gesetzen der Elektrostatik:

$$\frac{m_k^{(+)} + m_k^{(-)}}{2 \tau} = \frac{n^2 - 1}{4 \pi n^2} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)(\pm)}), \quad (17)$$

wobei mit $\mathfrak{R}_k^{(0)(\pm)}$ das Zentrum eines Ionenpaares gemeint ist. Eine solche Mittelung über ein Ionenpaar kann man vornehmen, ohne die Periodizität des Kristalls zu ändern, was bei der Formulierung des HAMILTON-Operators von Bedeutung sein wird. Identifiziert man den aus (15a) folgenden Ausdruck für $m_k^{(+)} + m_k^{(-)}/2 \tau$ mit (17), so folgt die wohlbekannte Beziehung über

den Zusammenhang der dynamischen Dielektrizitätskonstanten n^2 und der Polarisierbarkeiten $\alpha_0^{(+)}$ und $\alpha_0^{(-)}$:

$$\frac{1}{2\tau} (\alpha_0^{(+)} + \alpha_0^{(-)}) = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right). \quad (18)$$

Damit kann der Faktor vor der geschweiften Klammer in Gl. (15) auch geschrieben werden als:

$$\frac{1}{1 + \frac{8\pi}{3} \frac{\alpha_0^{(+)} + \alpha_0^{(-)}}{2\tau}} = \frac{n^2 + 2}{3n^2}. \quad (19)$$

$$\begin{aligned} u_k^{(+)} + u_k^{(-)} = & \left(\frac{n^2 + 2}{3n^2} \right)^2 \left\{ \frac{1}{2\alpha_0^{(+)}} [\alpha^{(+)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)(+)})]^2 + \frac{1}{2\alpha_0^{(-)}} [\alpha^{(-)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)(-)})]^2 \right. \\ & + \frac{4\pi}{3} \frac{1}{2\tau} [\alpha^{(+)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)(+)}) + \alpha^{(-)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)(-)})]^2 \left. \right\} \\ & - \frac{n^2 + 2}{3n^2} [\alpha^{(+)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)(+)})^2 + \alpha^{(-)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)(-)})^2]. \end{aligned} \quad (13a)$$

Dabei ist von der Beziehung (19) Gebrauch gemacht.

Die Formel (13a) für die den Polarisationsdipolen eines Ionenpaars zugeordnete Energie ist nun im Hinblick auf die ursprünglich hochkomplizierte Kopplung sämtlicher Dipole des Gitters untereinander eine recht große Vereinfachung. Es ist auch ohne weiteres möglich, sie als Grundlage für die weitere Betrachtung zu nehmen. Für eine hinreichend knappe Durchführung der weiteren Untersuchung und eine anschauliche Darlegung der Methode ist der Ausdruck indessen noch zu unhandlich. Wir setzen deshalb an diese Stelle eine Näherung und ein Postulat. Die Näherung besteht darin, daß wir setzen:

$$2\alpha^{(+)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)(+)}) \alpha^{(-)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)(-)}) \approx [\alpha^{(+)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)(+)})]^2 + [\alpha^{(-)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)(-)})]^2. \quad (20)$$

Sie ist sicherlich ganz gut erfüllt. Mit ihr wird die Kopplung der beiden Dipole eines Ionenpaars in (13a) gelöst, d. h. es ergibt sich eine Summe von Einzelgliedern, die jeweils nur vom Ort $\mathfrak{R}_k^{(0)}$ abhängen. Man kann also jetzt jedem Ionenpolarisationsdipol eine Energie zuordnen, die nur von seinen eigenen Kenngrößen abhängt:

$$u_k = \left(\frac{n^2 + 2}{3n^2} \right)^2 \left[\frac{1}{2\alpha_0^{(k)}} + \frac{8\pi}{3} \frac{1}{2\tau} \right] [\alpha^{(k)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)})]^2 - \frac{n^2 + 2}{3n^2} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)}) [\alpha^{(k)} \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)})]. \quad (13b)$$

Diese Energie ist nicht mit (13), wohl aber ist die Zusammenfassung zweier Nachbardipole mit (13a) gleichbedeutend.

Es ist nun sehr wünschenswert, die späteren Ergebnisse direkt in makroskopischen Stoffkonstanten

Setzen wir den Ausdruck (15) in die Gl. (13) ein, so können wir die Energie u_k durch das Feld $\mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R})$ ausdrücken, wenn wir wieder für $\mathfrak{E}_{\mathfrak{M}}$ die Beziehung (7a) benützen. Wir wollen den entstehenden, etwas umständlichen Ausdruck nicht anschreiben, sondern sogleich auch hier für m_k die vereinfachte Formel (15a) heranziehen; fassen wir überdies noch zwei Ionen zu einem Paar zusammen, so ergibt sich nach kurzer Umformung:

anzuschreiben. Dazu wäre es wegen Gl. (18) notwendig, die Energie zweier Nachbardipole so anzugeben, daß darin $\alpha^{(+)}$ und $\alpha^{(-)}$ nur noch als Summe auftreten, da eine Mittelung über das Feld $\mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R})$ in zwei Nachbargitterpunkten wegen der Feldabhängigkeit von $\alpha^{(k)}$ nicht vorgenommen werden darf. Bleibt nur die andere Möglichkeit, die beiden Polarisierbarkeiten gleichzusetzen. Wir machen deshalb für die weitere Betrachtung das Postulat:

$$\alpha^{(+)} = \alpha^{(-)} = \alpha; \quad \alpha_0^{(+)} = \alpha_0^{(-)} = \frac{3}{4\pi} \tau \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right). \quad (21)$$

Dieses Postulat trifft natürlich für die meisten Ionenkristalle nicht zu. Bei den Alkalihalogeniden beispielsweise ist die Polarisierbarkeit der Halogenionen deutlich größer als die der Alkaliionen (KCl : $\alpha_0^{(\text{K})} = 1,13 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, $\alpha_0^{(\text{Cl})} = 2,92 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$). Da aber in dem uns später interessierenden Fall eines von einem Elektron herrührenden Feldes der wesentliche Anteil der Polarisationsenergie bei den Dipolen liegt, die nicht in der unmittelbaren Nachbarschaft des Elektrons lokalisiert sind, ist das Postulat insgesamt nicht allzu einschneidend, da es in diesen vom Elektron entfernten Kristallbereichen nur den Sinn einer Mittelung über benachbarte Gitterpunkte hat. Entscheidend ist, daß (21) nur Aussagen über Faktoren macht, die in der atomistischen Gleichung stehen, den *Atomismus* also nicht stört. Es erleichtert uns die nachfolgende Untersuchung sehr gewichtig. Mit Gl. (21) erhält man statt (13b):

$$u_k = \frac{n^2 + 2}{3n^2} \left\{ \frac{1}{2\alpha_0} [\alpha \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)})]^2 - \alpha (\mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)}))^2 \right\}. \quad (13c)$$

§ 3. Atomistische Beschreibung statisch und dynamisch polarisierbarer Materie

Wir wollen in diesem Paragraphen die mikroskopische Theorie benutzen, um die makroskopisch wohlbekannte Polarisationsenergie eines Mediums der Dielektrizitätskonstante n^2 bzw. ϵ herzuleiten. Dazu nehmen wir an, daß das Feld $\mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R})$ keine Singularitäten enthält und sich im Bereich nächster Gitternachbarn nur geringfügig ändert. Dann werden die Polarisierbarkeiten $\alpha^{(k)}$ vom Feld unabhängig ($\alpha^{(k)} = \alpha_0^{(k)}$), und an Stelle von Gl. (13) erhält man nach elementarer Umformung unter Benützung von Gl. (7 a):

$$u_k = -\frac{1}{2} m_k \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)(\pm)}), \quad (13 d)$$

wobei mit $\mathfrak{R}_k^{(0)(\pm)}$ wie in Gl. (17) das Zentrum eines Ionenpaars gemeint ist. Für die gesamte Polarisationsenergie des „dynamisch polarisierbaren Mediums“ ergibt sich demgemäß mit Hilfe von Gl. (17):

$$\sum u_k = -\frac{n^2-1}{8\pi n^2} \cdot 2\tau \sum' [\mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_k^{(0)(\pm)})]^2. \quad (22)$$

Die Summation auf der rechten Seite ist über alle Ionenpaare des Gitters zu erstrecken. Ersetzt man hier die Summation durch eine Integration, so gelangt man zu der Formel für die Polarisationsenergie der klassischen Elektrostatik für ein Medium mit der Dielektrizitätskonstanten n^2 .

Um auch ein „statisch“ polarisierbares Medium mikroskopisch zu beschreiben, müssen wir die Auslenkungsdipole \mathfrak{M}_k ins Auge fassen. Die innere Energie $u(\mathfrak{M}_k)$ des Dipols \mathfrak{M}_k kann man auf mehrfache Art bestimmen. Ein Weg ergibt sich über die atomistische Gitterstatik. Nach BORN und GÖPPERT-MAYER⁸ kann die Energie eines aus starren Ionen aufgebauten Gitters dargestellt werden durch:

$$P(\mathfrak{R}_k, \mathfrak{R}_j) = \frac{1}{2} \sum_{j,k} \left[\frac{e_j e_k}{|\mathfrak{R}_j - \mathfrak{R}_k|} + \frac{b}{|\mathfrak{R}_j - \mathfrak{R}_k|^n} \right]. \quad (23)$$

Eine solche Darstellung der gesamten Gitterenergie ist jedoch bei deformierbaren Ionen nur für die idealen, streng symmetrischen Gleichgewichtslagen $\mathfrak{R}_k^{(0)}$ der Gitterpunkte möglich. Bei Auslenkungen stellt $P(\mathfrak{R}_k, \mathfrak{R}_j)$ nicht mehr die gesamte Gitterenergie dar, jedoch ist die Differenz

$$P(\mathfrak{R}_k, \mathfrak{R}_j) - P(\mathfrak{R}_k^{(0)}, \mathfrak{R}_j^{(0)})$$

gerade die Summe der inneren Energien und der Wechselwirkungsenergien der Auslenkungsdipole \mathfrak{M}_k . Entwickelt man diese Differenz nach den Auslenkungen \mathfrak{r}_k bzw. nach den \mathfrak{M}_k , so entfallen die

linearen Glieder, und man kann im besonderen die rein quadratischen Glieder der inneren Energie und die gemischten Glieder zweiter Ordnung der Wechselwirkungsenergie zuschreiben, wenn man die höheren Ordnungen vernachlässigt. Dabei zeigt sich nun, daß für die innere Energie $u(\mathfrak{M}_k)$ eines Dipols \mathfrak{M}_k im allgemeinen die skalare Beziehung (2 a) durch eine Tensorbeziehung:

$$u(\mathfrak{M}_k) = \frac{1}{2} \mathfrak{M}_k T \mathfrak{M}_k \quad (24)$$

ersetzt werden muß. [Der Tensor T ist für beide Ionensorten identisch; er läßt sich als Summe von Skalaren und dyadischen Produkten $(\mathfrak{R}_j^{(0)} - \mathfrak{R}_k^{(0)}) \cdot (\mathfrak{R}_j^{(0)} - \mathfrak{R}_k^{(0)})$ darstellen.] Außerdem tritt zu der elektrischen Wechselwirkung zwischen den Dipolen noch eine elastische, die sich ebenfalls als Tensorbeziehung darstellen läßt:

$$u(\mathfrak{M}_j, \mathfrak{M}_k) = -\mathfrak{M}_k e(\mathfrak{M}_j, \mathfrak{R}_k^{(0)}) - \mathfrak{M}_j Q(\mathfrak{R}_j^{(0)} - \mathfrak{R}_k^{(0)}) \mathfrak{M}_k. \quad (25)$$

In den beiden Gln. (24) und (25) ist vorausgesetzt, daß die rüctreibenden Kräfte auf ein Ion von der Ionenpolarisation m_k nicht abhängen, was nicht in Strenge, wohl aber in guter Näherung erfüllt ist. (Umgekehrt haben wir stillschweigend oben angenommen, daß $\alpha^{(k)}$ von den Auslenkungsdipolen \mathfrak{M}_k nicht abhängt!)

Es bieten sich keine grundsätzlichen Schwierigkeiten, mit den beiden letzten Gleichungen die weitere Betrachtung durchzuführen, jedoch ist der erforderliche Rechenaufwand sehr erheblich. Wir wollen deshalb noch einen anderen Weg aufzeigen, dessen Genauigkeit geringer ist, wo aber ein geringerer Aufwand nötig ist. Er besteht im Anschluß der mikroskopischen Theorie an die makroskopischen Gesetze für ein statisch polarisierbares Medium der Dielektrizitätskonstanten ϵ . Da bei kleinen Auslenkungen der Gitterionen aus den Ruhelagen harmonische rüctreibende Kräfte existieren, können wir auch den Auslenkungsdipolen ein lineares Polarisationsgesetz zuordnen:

$$\mathfrak{M}_k = \beta \cdot \mathfrak{E}_{\text{eff}}(\mathfrak{R}_k^{(0)}), \quad (26)$$

wobei $\mathfrak{E}_{\text{eff}}(\mathfrak{R}_k^{(0)})$ die gesamte effektive („träge“) Feldstärke in $\mathfrak{R}_k^{(0)}$ ist. Betrachtet man nun den Fall, daß nur noch das Vakuumfeld \mathfrak{E}_s willkürlich vorgegeben ist, aber sowohl die Auslenkungsdipole \mathfrak{M}_k als auch die Polarisationsdipole m_k untereinander

⁸ M. BORN u. M. GÖPPERT-MAYER, Dynamische Gittertheorie der Kristalle, Handb. d. Phys. XXIV/2 (Kap. 4), Springer-Verlag, Berlin 1933.

und mit dem Feld im Gleichgewicht stehen – wie es einer statischen Polarisierung entspricht –, so erhält man in Analogie zu (15 a) für den einem Ion zugehörigen Gesamtdipol:

$$\begin{aligned} m_k^{(+)} + \mathcal{M}_k^{(+)} &= \frac{\alpha^{(+)} + \beta}{1 + \frac{8\pi}{3} \frac{\alpha_0^{(+)} + \alpha_0^{(-)} + 2\beta}{2\tau}} \mathcal{G}_s(\mathcal{R}_k^{(0)(\pm)}); \\ m_k^{(-)} + \mathcal{M}_k^{(-)} &= \frac{\alpha^{(-)} + \beta}{[\dots]} \mathcal{G}_s(\mathcal{R}_k^{(0)(\pm)}). \end{aligned} \quad (27)$$

Hier ist vorausgesetzt, daß $\mathcal{G}_s(\mathcal{R})$ keine Singularitäten hat und zeitlich langsam veränderlich ist.

Andererseits ist aber bei einem statisch polarisierbaren Medium in Analogie zu Gl. (17)

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\tau} [m_k^{(+)} + m_k^{(-)} + \mathcal{M}_k^{(+)} + \mathcal{M}_k^{(-)}] \\ = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi\varepsilon} \mathcal{G}_s(\mathcal{R}_k^{(0)(\pm)}). \end{aligned} \quad (28)$$

Aus den letzten beiden Gln. folgt die zu (18) analoge Formel für $(\alpha^{(+)} + \alpha^{(-)} + 2\beta)/2\tau$; daraus läßt sich unter Benützung von Gl. (18) selbst $(\alpha^{(+)} + \alpha^{(-)})$ eliminieren und es verbleibt:

$$\beta = \frac{9(\varepsilon - n^2)\tau}{4\pi(\varepsilon + 2)(n^2 + 2)}. \quad (29)$$

Den Ausdruck (24) für die innere Dipolenergie vereinfachen wir zu einer skalaren Beziehung:

$$u(\mathcal{M}_k) = \frac{1}{2\beta} \mathcal{M}_k^2, \quad (24a)$$

wobei noch nachzuweisen ist, daß die hier eingeführte Größe β mit der in Gl. (26) identisch ist. Weiterhin wollen wir annehmen, daß die elastische Energie vollständig durch die innere Dipolenergie $u(\mathcal{M}_k)$ gefaßt ist und infolgedessen bei der Wechselwirkung (25) entfällt. Dann kann man in Analogie zu Gl. (13) \mathcal{M}_k die folgende Energie zuordnen:

$$U_k = \frac{1}{2\beta} \mathcal{M}_k^2 - \mathcal{M}_k [\mathcal{G}_s(\mathcal{R}_k^{(0)}) + \frac{1}{2} \mathcal{G}_M(\mathcal{R}_k^{(0)})]. \quad (30)$$

Sie enthält die innere Energie von \mathcal{M}_k , die Wechselwirkungsenergie mit dem Feld $\mathcal{G}_s(\mathcal{R})$ und die Hälfte der Wechselwirkungsenergien mit den anderen Dipolen \mathcal{M}_j , nicht aber die Wechselwirkung mit den Polarisationsdipolen m_j , denn diese ist bereits durch (13) erfaßt.

Benützt man Gl. (8 a) und setzt

$$2\mathcal{M}_k^{(+)}\mathcal{M}_k^{(-)} = \mathcal{M}_k^{(+)^2} + \mathcal{M}_k^{(-)^2}, \quad [\text{s. Gl. (20)!}],$$

was meistens eine gute Näherung ist, so kann man statt (30) einem Dipol \mathcal{M}_k die Energie zuschreiben:

$$U_k = -\mathcal{M}_k \mathcal{G}_s(\mathcal{R}_k^{(0)}) + \frac{1}{2} \mathcal{M}_k^2 \frac{4\pi[\varepsilon(n^2 + 8) - 4(n^2 - 1)]}{9(\varepsilon - n^2)\tau} \quad (30a)$$

und für die Gesamtenergie der Polarisierung ergibt sich mit Hilfe der Gln. (22) und (30 a):

$$\begin{aligned} U_P = \sum u_k + U_k &= -\frac{n^2 - 1}{8\pi n^2} \tau \sum_k \mathcal{G}_s(\mathcal{R}_k^{(0)})^2 \\ &\quad - \frac{n^2 + 2}{3n^2} \sum_k \mathcal{M}_k \mathcal{G}_s(\mathcal{R}_k^{(0)}) \\ &\quad + \frac{2\pi}{9} \frac{\varepsilon(n^2 + 2)^2}{n^2(\varepsilon - n^2)} \frac{1}{\tau} \sum_k \mathcal{M}_k^2. \end{aligned} \quad (31)$$

Minimalisiert man diese Energie bezüglich der \mathcal{M}_k , so erhält man die mit dem Feld $\mathcal{G}_s(\mathcal{R})$ verträglichen Ionendipole $\mathcal{M}_k^{(0)}$, und die Gesamtpolarisation steht mit dem Feld im Gleichgewicht:

$$U_P^{(0)} = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi\varepsilon} \tau \sum_k [\mathcal{G}_s(\mathcal{R}_k^{(0)})]^2. \quad (31a)$$

Läßt man auch hier [wie bei Gl. (22)] die Summation in eine Integration übergehen, so gelangt man zu der klassischen Polarisationsenergie für ein Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ε . Damit ist auch nachgewiesen, daß die Konstante β in den Gln. (26) und (24 a) identisch ist.

Der Ausdruck (31) für die gesamte Polarisationsenergie ist nur brauchbar, wenn das Störfeld $\mathcal{G}_s(\mathcal{R})$ keine Pole besitzt. Für unsere Zwecke ist er somit ungeeignet, denn das später speziell einzuführende Störfeld $\mathcal{G}_s(\mathcal{R})$ rührt von Punktladungen her. Wir werden U_P für diesen Fall im nächsten Paragraphen behandeln.

Man kann die konstanten Faktoren im Ausdruck (31) für die Energie der Dipole m_k und \mathcal{M}_k auch noch dadurch herleiten, daß man die mikroskopische Theorie nicht an die makroskopische Theorie der Dielektrika, sondern an die Theorie der Dispersion anschließt. Auch dabei ergeben sich Beziehungen, die es erlauben, Stoffkonstanten (in diesem Fall zahlreicherer, nämlich ε , n^2 , die Dispersionsfrequenz ω_0 und die Gittermassen $M^{(+)}$ und $M^{(-)}$) in die mikroskopische Theorie einzubauen⁶. Man erhält für

$$\frac{n^2 + 2}{3n^2} : \frac{\omega_0}{n^2} \sqrt{\frac{\varepsilon - n^2}{4\pi} \frac{M^* \tau}{e^2}} \quad (32)$$

$$\text{und für} \quad \frac{2\pi\varepsilon(n^2 + 2)^2}{9n^2(\varepsilon - n^2)} \frac{1}{\tau} : \frac{\varepsilon}{n^2} \omega_0^2 \frac{M^*}{4e^2},$$

wobei M^* die reduzierte Masse der Gitterkerne bedeutet.

§ 4. Fremdfelder im Kristall

Bei der Behandlung der Ionenpolarisationsdipole m_k in § 2 wurde als deren Ursache das durchaus willkürliche Vakuumfeld $\mathcal{G}_{M,s}(\mathcal{R})$ angesehen. Es setzt sich zusammen aus dem kristalleigenen Feld $\mathcal{G}_M(\mathcal{R})$ der willkürlichen Auslenkungsdipole \mathcal{M}_k

und zusätzlichen kristallfremden Störfeldern $\mathfrak{E}_s(\mathfrak{R})$. Da das Dipolfeld $\mathfrak{E}_\mathfrak{M}(\mathfrak{R})$ keine Singularitäten enthält, ist ihm bei der Polarisationswirkung auf die Ionen eine konstante Polarisierbarkeit α_0 [siehe Gl. (1) und Gl. (21)!] beigeordnet. Als spezielles kristallfremdes Störfeld interessiert uns in der Theorie des F -Zentrums nur das Feld eines im beliebigen Punkt \mathfrak{r} sitzenden Elektronen und das einer entgegengesetzt gleichen positiven Punktladung im Ort $\mathfrak{R}_0^{(0)}$ eines negativen Gitterions. Es sei also:

$$\begin{aligned}\mathfrak{E}_s(\mathfrak{R}) &= \mathfrak{E}_1(\mathfrak{R}_0^{(0)}, \mathfrak{R}) + \mathfrak{E}_2(\mathfrak{r}, \mathfrak{R}) \\ &= +e \frac{(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_0^{(0)})}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_0^{(0)}|^3} + e \frac{(\mathfrak{r} - \mathfrak{R})}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{R}|^3}.\end{aligned}\quad (33)$$

Das Feld der positiven Punktladung $\mathfrak{E}_1(\mathfrak{R})$ hat nur am festen Ort eines idealen Gitterpunktes einen Pol, und seine Polarisationswirkung auf die anderen Ionen wird also ebenfalls durch eine konstante Polarisierbarkeit α_0 geben, während das Ion am Ort $\mathfrak{R}_0^{(0)}$ selbst überhaupt nicht polarisiert wird. Allein für das Feld des Elektrons ist die Polarisierbarkeit gemäß Gl. (1) bzw. in der speziell gewählten Form (4 a, b) vom Abstand $|\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathfrak{r}|$ abhängig. Damit erhält man insgesamt gemäß Gl. (13 c) für die einem Polarisationsdipol zugeordnete Energie:

$$\begin{aligned}u_k &= \frac{n^2+2}{3n^2} \left\{ -\frac{1}{2} \alpha_0 \mathfrak{E}_\mathfrak{M}^2 - \frac{1}{2} \alpha_0 \mathfrak{E}_1^2 - \alpha_0 \mathfrak{E}_\mathfrak{M} \mathfrak{E}_1 \right. \\ &\quad \left. + \alpha \left(\frac{\alpha}{2\alpha_0} - 1 \right) \mathfrak{E}_2^2 - \alpha_0 \mathfrak{E}_\mathfrak{M} \mathfrak{E}_2 - \alpha_0 \mathfrak{E}_1 \mathfrak{E}_2 \right\},\end{aligned}\quad (34)$$

wobei alle Felder am Ort $\mathfrak{R}_k^{(0)}$ zu nehmen sind. Für $k=0$ sind das zweite und letzte Glied der rechten Seite wegzulassen (Polarisationsgesetz!).

Die Wechselwirkung der beiden eingebrachten Fremdladungen mit den Auslenkungsdipolen \mathfrak{M}_k ist in (30) bzw. (30 a) enthalten. Die Wechselwirkungsenergie mit den in den idealen Positionen sitzenden gittereigenen Punktladungen e_k ist in einfachster Weise gegeben durch:

$$\sum_{k \neq 0}^N \frac{e e_k}{|\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathfrak{R}_0^{(0)}|} - \sum_{k=0}^N \frac{e e_k}{|\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathfrak{r}|}.\quad (35)$$

Es tritt jedoch auch hier die Frage auf, ob die COULOMB-Energie

$$-e e_k / |\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathfrak{r}| \quad (36)$$

nicht ebenfalls korrigiert werden muß, wenn das Elektron in die Hülle eines Ions eindringt, also $|\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathfrak{r}|$ sehr klein wird. Tatsächlich wird dabei die Abschirmung des Kernfeldes immer geringer, so daß der Ausdruck (36) einen zu kleinen Wert angibt. Die Korrektur kann man sich etwa so denken:

Sei $4\pi \varrho(r) r^2 dr$ die radikale Elektronenladungsdichte in der Hülle des betreffenden Ions, und r_0 der Abstand des Fremdelektrons vom Ionenmittelpunkt, so ist die potentielle Energie des Elektrons gegeben durch

$$V(r_0) = -\frac{Ze^2}{r_0} - \int_{\infty}^{r_0} \frac{dr}{r^2} \int_0^r 4\pi \varrho(r') r'^2 dr'. \quad (37)$$

Da jedoch die COULOMB-Energie (37) für $\mathfrak{r} \rightarrow \mathfrak{R}_k^{(0)}$ nur einen Pol erster Ordnung besitzt, der bei der Integration über die Elektronenladungsverteilung $e|\psi|^2$ überkompensiert wird, so daß eine Korrektur nur eine geringfügige Änderung der COULOMB-Energie erbrächte, können wir auf die Korrektur ganz verzichten und den Ausdruck (36) beibehalten, unbeschadet wiederum späterer Verfeinerung. Beachten wir noch die Vakuumwechselwirkungsenergie:

$$-e^2/|\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_0^{(0)}| \quad (38)$$

des Elektrons mit der positiven Ladung $\mathfrak{R}_0^{(0)}$, so sind durch die Gln. (30) [bzw. (30 a)], (34), (35) und (38) alle energetischen Wechselbeziehungen bei zwei Fremdladungen im idealen Kristall erfaßt, und wir sind nunmehr in der Lage, den HAMILTON-Operator des F -Zentrums anzuschreiben.

§ 5. Der Hamilton-Operator des F -Zentrums

Das F -Zentrum ist definiert als Anionenlücke in einem Ionenkristall, in deren Umgebung ein Elektron (Störstellenelektron) lokalisiert ist. Will man in der mathematischen Beschreibung der energetischen Verhältnisse vom idealen Kristall ausgehen, so muß man alle Wirkungen des Anions am Ort des Störzentrums kompensieren, so daß effektiv an diesem Ort eine Lücke existiert.

Man kann einem Ion im Kristallverband bei einer atomistischen Beschreibungsweise eine vierfache Wirkungsweise zuschreiben:

1. Die rein elektrostatische COULOMB-Wirkung als Punktladung.
2. Die Dipolwirkung der Auslenkung des starren Ions aus den idealen Ruhelagen (gekennzeichnet durch \mathfrak{M}_k).
3. Die Dipolwirkung, die durch die Polarisierung \mathfrak{m}_k des Ions selbst entsteht.
4. Die elastischen Wirkungen.

In der konsequenten Durchführung der atomistischen Theorie muß man diese vier Wirkungsmöglichkeiten des Ions im Störzentrum kompensieren.

Die COULOMB-Wirkung ist einfach dadurch zu kompensieren, daß man im Zentrum des Anions eine zusätzliche positive Punktladung in den Kristall gebracht denkt. So kommt man, wenn man sogleich auch noch das „Störstellenelektron“ beachtet, genau zu den Entwicklungen des letzten Paragraphen.

Die Auslenkungsdipole \mathfrak{M}_k wurden in der bisherigen Untersuchung als willkürlich angenommen, so daß die Kompensation dieser Ioneneigenschaft sehr leicht fällt; man setzt einfach

$$\mathfrak{M}_0 \equiv 0. \quad (39)$$

Mit dem aus dem idealen Kristallverband entfernten Ion wird auch seine Polarisationsfähigkeit entfernt. In der Beschreibung müssen wir also im idealen, ungestörten Gitter in $\mathfrak{R}_0^{(0)}$ einen „Fremddipol“ $-m_0$ anbringen, der den Dipol des ungestörten Gitters in $\mathfrak{R}_0^{(0)}$ gerade kompensiert. Dieser Quasidipol hat ein Feld, das in $\mathfrak{R}_0^{(0)}$ verschwindet, für die übrigen Dipole des Kristalls aber in Betracht zu ziehen ist. So erhält man mit Gl. (15 a) und (19):

$$\begin{aligned} m_0 &= \frac{n^2+2}{3n^2} \alpha \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_0^{(0)}); \\ m_k &= \frac{n^2+2}{3n^2} [\alpha \mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s} + \alpha_0 \mathfrak{E}(-m_0, \mathfrak{R}_k^{(0)})]. \end{aligned} \quad (40 \text{ a, b})$$

Da m_0 durch das Feld $\mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R}_0^{(0)})$ gegeben ist, sind nun alle Dipole des Gitters an die Größe des Feldes $\mathfrak{E}_{\mathfrak{M},s}(\mathfrak{R})$ im Punkte $\mathfrak{R}_0^{(0)}$ gekoppelt. Durch die Gln. (40 a, b) beherrscht man die Beschreibung der Ionen-dipole bei Existenz einer Gitterlücke.

Da mit dem Störzentrum zusammenhängend nur zentralsymmetrische Auslenkungen bedeutsam sind, verschwindet $\mathfrak{E}_{\mathfrak{M}}(\mathfrak{R})$ näherungsweise in $\mathfrak{R}_0^{(0)}$. Die Wirkung der positiven Punktladung im Störzentrum verschwindet wegen des Polarisationsgesetzes ($\alpha=0$) ebenfalls in $\mathfrak{R}_0^{(0)}$, bleibt also nach (40 a):

$$m_0 = -e \frac{n^2+2}{3n^2} \alpha (|\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_0^{(0)}|) \frac{(\mathfrak{R}_0^{(0)} - \mathfrak{r})}{|\mathfrak{R}_0^{(0)} - \mathfrak{r}|^3}. \quad (41)$$

Nach Gl. (40 b) wirkt nun das Feld von $-m_0$ zusätzlich dipolbildend in den anderen Gitterpunkten. Es ist:

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_{-m_0}(\mathfrak{R}) &= \frac{n^2+2}{3n^2} \alpha \frac{(|\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_0^{(0)}|)}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_0^{(0)}|^3} \\ &\cdot \left\{ + 3e \frac{(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_0^{(0)}) (\mathfrak{R}_0^{(0)} - \mathfrak{r})}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_0^{(0)}|^2 |\mathfrak{R}_0^{(0)} - \mathfrak{r}|^3} (\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_0^{(0)}) \right. \\ &\quad \left. - e \frac{(\mathfrak{R}_0^{(0)} - \mathfrak{r})}{|\mathfrak{R}_0^{(0)} - \mathfrak{r}|^3} \right\}. \end{aligned} \quad (42)$$

Der in geschweiften Klammern geschriebene Ausdruck besitzt die Größenordnung des Feldes $\mathfrak{E}_s(\mathfrak{R})$ in den verschiedenen Kristallpunkten. Jedoch ist der

Faktor vor der Klammer noch im ungünstigsten Falle kleiner als $1/10$. Dies sieht man so: Es ist $\alpha \leq r_0^3$, wenn r_0 den Ionenradius bedeutet [s. Gl. (4 a, b)!], und $r_0 < a/2$ (a = Gitterkonstante; beispielsweise ist für KCl: $\alpha_0(\text{K}) = 1,13 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, $r_0(\text{K}) = 1,04 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, $\alpha_0(\text{Cl}) = 2,92 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, $r_0(\text{Cl}) = 1,43 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, $a_{\text{KCl}} = 3,14 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$); weiterhin ist $(n^2+2)/3n^2$ stets kleiner als Eins (beispielsweise für KCl: $n^2 = 2,175$, also $(n^2+2)/3n^2 = 0,73$), so daß selbst für $|\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathfrak{R}_0^{(0)}| = a$

$$\frac{n^2+2}{3n^2} \frac{\alpha (|\mathfrak{r} - \mathfrak{R}_0^{(0)}|)}{|\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathfrak{R}_0^{(0)}|^3} < \frac{1}{10} \quad (43)$$

wird. Diese Tatsache soll uns als Rechtfertigung dafür dienen, den „virtuellen“ Dipol $-m_0$ zu vernachlässigen. Methodisch dazu gezwungen ist man natürlich nicht.

Über elastische Beziehungen im Kristall haben wir uns bisher nicht ausdrücklich ausgelassen. Sie sind aber durchaus in den früheren Entwicklungen eingeschlossen und gemäß Gl. (24) maßgeblich für die innere Energie $u(\mathfrak{M}_k)$ der Auslenkungsdipole. Gerade die im zweiten Glied der rechten Seite von Gl. (23) enthaltene elastische Wirkung des „Lückenions“:

$$\sum_j \frac{b}{|\mathfrak{R}_j^{(0)} - \mathfrak{R}_0^{(0)}|^n} \quad (44)$$

kann durch die Einführung einer positiven Punktladung nicht kompensiert werden. Wir müssen deshalb eine nähere Betrachtung durchführen.

Denkt man sich aus dem Kristallverband ein Anion entfernt, so wird für die weiter entfernten Ionen die Wirkung sicherlich gut durch eine Kompensationspunktladung am Ort des Störzentrums beschrieben, denn die rücktreibenden Kräfte wirken wegen des schnellen Abfalls [s. Gl. (44)!] praktisch nur auf die nächsten Nachbarn. (Die Potenz n hat bei fast allen Ionenkristallen die Größe 9.) Sehen wir von der COULOMB-Wirkung der Punktladung im Zentrum der Lücke einmal ab, so deformieren sich die Elektronenhüllen der nächsten Nachbarn des Zentrums in den freien Raum der Lücke hinein, so daß die zentral nach innen gerichteten elastischen Kräfte der weiter außen folgenden Ionen auf die nächsten Lückennachbarn gemindert werden, während innerhalb des Lückenbereichs durch die symmetrische Deformation der Hüllen der nächsten Nachbarn neue, zentral nach außen gerichtete elastische Kräfte auf jedes der Nachbarionen auftreten und insgesamt die aus dem Kristall entfernte Wirkung der zentralen Elektronenhülle durch die auftretende Deformation nahezu kompensiert wird. Mithin wird die Verschiebung auch der nächsten Nachbarn fast allein durch die COULOMB-Wirkung der zentralen Punktladung hervorgerufen. Man kann also mit einigem Recht auf die „elastische Korrektur“ verzichten; einer späteren Berücksichtigung derselben ist damit nicht vorgebeugt*.

* Wie F. WAHL in einer unveröffentlichten Rechnung gezeigt hat, läßt sich dieser Verzicht auch quantitativ rechtfertigen.

Mit diesen — teilweise nur qualitativen — Rechtfertigungen werden wir künftig eine Gitterlücke mit ihren sämtlichen Wirkungen dadurch beschreiben, daß wir im ideal bleibenden Kristall an den Ort eines negativen Ions eine positive Punktladung $+e$ einfügen und keine Auslenkungen des Zentralions zulassen [s. Gl. (39)!]. Dann können wir mit Hilfe der Gln. (30 a), (34), (35) und (38) den HAMILTON-Operator angeben, wobei die Felder $\mathfrak{E}_m(\mathfrak{R})$, $\mathfrak{E}_1(\mathfrak{R})$ und $\mathfrak{E}_2(\mathfrak{R})$ durch die Gln. (8 a) und (33) gegeben sind. Wir wollen jedoch zuvor noch einige Vereinfachungen vornehmen. Wie bei Gl. (30 a) nehmen wir an, daß

$$2 \mathfrak{M}_k^{(+)} \mathfrak{M}_k^{(-)} \approx \mathfrak{M}_k^{(+)^2} + \mathfrak{M}_k^{(-)^2}. \quad (45)$$

Da außerdem in den Gliedern, die $(\mathfrak{M}_k^{(+)} + \mathfrak{M}_k^{(-)})$ linear enthalten, ein festes Polarisationsgesetz gegeben ist, kann man den Mittelwert über benachbarte Größen durch jeweils eine der beiden Größen ersetzen, wobei sich bei der Sumation die Mittelung in sehr guter Näherung wieder ergibt. Ferner benutzen wir noch die Substitution

$$\mathfrak{M}'_k = \mathfrak{M}_k - \frac{3(\varepsilon - n^2)}{4\pi\varepsilon(n^2 + 2)} e\tau \frac{(\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathfrak{R}_0^{(0)})}{|\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathfrak{R}_0^{(0)}|^3} \text{ für } k \neq 0. \quad (46)$$

So erhält man nach einigen elementaren Umformungen für den HAMILTON-Operator des F -Zentrums den Ausdruck (mit $\mathfrak{R}_0^{(0)} = 0$):

$$\begin{aligned} H = & -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r - \frac{e^2}{r} + e^2 \tau \frac{(\varepsilon - 1)}{4\pi\varepsilon} \\ & \cdot \sum_{k \neq 0} \frac{(\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathfrak{R}_0^{(0)}) (\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathbf{r})}{|\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathfrak{R}_0^{(0)}|^3 |\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathbf{r}|^3} - \sum_k \frac{e e_k}{|\mathbf{r} - \mathfrak{R}_k^{(0)}|} \\ & - e^2 \frac{n^2 + 2}{3n^2} \sum_k \frac{\alpha \left(1 - \frac{\alpha}{2\alpha_0}\right)}{|\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathbf{r}|^4} + e \frac{n^2 + 2}{3n^2} \sum_k \frac{\mathfrak{M}'_k (\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathbf{r})}{|\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathbf{r}|^3} \\ & + \frac{2\pi}{9} \frac{\varepsilon(n^2 + 2)^2}{n^2(\varepsilon - n^2)} \frac{1}{\tau} \sum_k \mathfrak{M}_k'^2 - e^2 \tau \frac{\varepsilon - 1}{8\pi\varepsilon} \\ & \cdot \sum_{k \neq 0} \frac{1}{|\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathfrak{R}_0^{(0)}|^4} + \sum_{k \neq 0} \frac{e e_k}{|\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathfrak{R}_0^{(0)}|}, \end{aligned} \quad (47)$$

wobei α etwa in der speziell gewählten Form (4 a, b) vom Abstand $|\mathbf{r} - \mathfrak{R}_k^{(0)}|$ abhängt.

Bildet man das Minimum dieses Ausdrucks bezüglich der Auslenkungsdipole \mathfrak{M}'_k und läßt dabei $\mathbf{r} \rightarrow \infty$ gehen, so folgt aus der Minimalbedingung gerade $\mathfrak{M}'_k = 0$, d. h. die durch Gl. (46) definierten Dipole sind gerade durch die Auslenkungen aus den Ruhelagen $\mathfrak{R}_k^{(\infty)}$ gegeben, die sich einstellen, wenn das Elektron nicht in dem gestörten Kristall ist, bzw. sich einem weitausgebreiteten Bandzustand befindet.

In Gl. (47) ist es uns gelungen, auf atomistischer Basis einen HAMILTON-Operator des F -Zentren-Elektrons anzugeben, der die effektive Masse des Elektrons nicht mehr enthält. Dafür sind explizit angeschriebene gitterperiodische Glieder hinzugetreten, und zwar enthält das vierte Glied die einfache (alternierende) Periodizität — entsprechend seiner Bedeutung als Wechselwirkungsenergie des Elektrons mit den Punktladungen des Gitters —, während das fünfte die doppelte (nichtalternierende) Periodizität hat — gemäß seiner Bedeutung als Wechselwirkungsenergie des Elektrons mit den von ihm geschaffenen Polarisationsdipolen; auch dieses Glied geht in eine einfache Periodizität über, wenn man [entgegen dem Postulat (21)] für die beiden Ionensorten verschiedene Polarisierbarkeiten annimmt. Beim dritten Glied ist der Kugelsymmetrie multiplikativ die Translationssymmetrie des kubischen Kristalls überlagert. Die letzten beiden Glieder sind konstant und somit für die Untersuchung uninteressant. Wir bezeichnen sie künftig mit $Q(\mathfrak{R}_k^{(0)})$.

In den beiden vorangehenden Teilen I und II der Untersuchung lag das Schwergewicht auf der dynamischen Elektron-Gitter-Kopplung, während die statische Elektron-Gitter-Kopplung kontinuumstheoretisch — also atomistisch nicht legitim — behandelt wurde. Dies war notwendig und sinnvoll, um den Aufbau der Theorie nicht zu zerreißen. Hier nun interessiert uns allein die Elektron-Gitter-Statik.

Diese ist gekennzeichnet durch zwei Minimalbedingungen⁹, die gleichzeitig zu erfüllen sind: Der mit dem HAMILTON-Operator (47) gebildete Erwartungswert $H(\psi, \mathfrak{M}'_k)$ muß zu einem absoluten Minimum bezüglich der Elektronenwellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ und der Ionenauslenkungen \mathfrak{r}'_k bzw. der Auslenkungsdipole \mathfrak{M}'_k gemacht werden:

$$\delta_\psi H(\psi, \mathfrak{M}'_k) = 0 \quad (48)$$

$$\text{und} \quad \nabla_{\mathfrak{M}'_k} H(\psi, \mathfrak{M}'_k) = 0. \quad (49)$$

Bei dynamischer Kopplung entfällt die zweite Bedingung, während die erste stets gilt. Man kann Gl. (49) erfüllen, ohne eine spezielle Verfügung über die Wellenfunktion ψ zu treffen. Bildet man mit dem HAMILTON-Operator (47) den Energieerwartungswert und wendet ihn auf Gl. (49) an, so resultiert hieraus eine Bestimmungsgleichung für die Auslenkungsdipole \mathfrak{M}'_k , die dem Gleichgewicht des Git-

⁹ E. FUES u. H. STUMPF, Z. Naturforschg. 14 a, 142 [1959]. — H. STUMPF u. M. WAGNER, Z. Naturforschg. 15 a, 30 [1960].

ters mit der Elektronenwellenfunktion zugehören:

$$\mathfrak{M}_0^{(0)'} = 0; \quad \mathfrak{M}_k^{(0)'} = + \frac{3(\varepsilon - n^2) e \tau}{4 \pi \varepsilon (n^2 + 2)} \int |\psi|^2 \cdot \frac{(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_k^{(0)})}{|\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_k^{(0)}|^3} d\mathbf{r}' \quad \text{für } k \neq 0. \quad (50)$$

Setzt man diese Beziehung in (47) ein, so ergibt sich der auf statisches Gleichgewicht reduzierte HAMILTON-Operator, der nur noch von den Elektronenkoordinaten abhängt:

$$\begin{aligned} H(\mathfrak{M}_k^{(0)'}, \mathbf{r}) = & -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{r} + e^2 \tau \frac{(\varepsilon - 1)}{4 \pi \varepsilon} \\ & \cdot \sum_{k \neq 0}^N \frac{(\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathfrak{R}_0^{(0)}) (\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathbf{r})}{|\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathfrak{R}_0^{(0)}|^3 |\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathbf{r}|^3} - \sum_{k \neq 0}^N \frac{e e_k}{|\mathbf{r} - \mathfrak{R}_k^{(0)}|} \\ & - e^2 \frac{(n^2 + 2)}{3 n^2} \sum_{k \neq 0}^N \frac{\alpha \left(1 - \frac{\alpha}{2 \alpha_0}\right)}{|\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathbf{r}|^4} - e^2 \tau \frac{(\varepsilon - n^2)}{4 \pi \varepsilon n^2} \\ & \cdot \sum_{k \neq 0}^N \frac{(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_k^{(0)})}{|\mathbf{r} - \mathfrak{R}_k^{(0)}|^3} \int |\psi|^2 \frac{(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_k^{(0)})}{|\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_k^{(0)}|^3} d\mathbf{r}' \\ & + e^2 \tau \frac{(\varepsilon - n^2)}{8 \pi \varepsilon n^2} \sum_{k \neq 0}^N \left[\int |\psi|^2 \frac{(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_k^{(0)})}{|\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_k^{(0)}|^3} d\mathbf{r}' \right]^2 + Q(\mathfrak{R}_k^{(0)}). \end{aligned} \quad (51)$$

Da die mit diesem HAMILTON-Operator gebildete SCHRÖDINGER-Gleichung exakt nicht lösbar ist, hat man hier den Punkt erreicht, wo der Gang der Rechnung von der Wahl der Wellenfunktion ψ bestimmt wird.

§ 6. Die Elimination der Gittersummen

Die Handhabung des HAMILTON-Operators (51) wird außerordentlich erschwert durch die auftretenden Summationen. Man könnte zwar daran denken, die Summation jeweils nur über die Gitterpunkte der nächsten Störstellenumgebung zu erstrecken und den Außenbereich durch eine Integration zu erfassen, denn wegen der zu geringen Konvergenz kann man ihn nicht vernachlässigen. Doch dieses Vorgehen ist immer noch recht umständlich. Wir gehen hier einen anderen Weg, der bei höheren Genauigkeitsansprüchen allerdings auch ziemlich aufwendig wird.

Rein formal kann man alle Summationen über die Gitterpunkte $\mathfrak{R}_k^{(0)}$ durch Integrationen ersetzen, wenn man als Verteilungsfunktion eine δ -Funktion einführt, die an den Punkten $\mathfrak{R}_k^{(0)}$ lokalisiert ist; jedoch benötigt man zwei Arten solcher δ -Funktionen: eine im Vorzeichen alternierende, und eine, die von Gitterpunkt zu Gitterpunkt ihr Vorzeichen behält. Die beiden periodischen δ -Funktionen sollen $\delta^{(+)}(\mathfrak{R}, \mathfrak{R}_k^{(0)})$, $\delta^{(\pm)}(\mathfrak{R}, \mathfrak{R}_k^{(0)})$ bezeichnen. Bei der Bildung des Ener-

gieerwartungswertes kann man damit, da die Polarisierbarkeit α nur vom Abstand $|\mathfrak{R} - \mathbf{r}|$ abhängt, das fünfte Glied von Gl. (51) umformen:

$$\sum_{k=0}^N \int \frac{\alpha \left(1 - \frac{\alpha}{2 \alpha_0}\right)}{|\mathfrak{R}_k^{(0)} - \mathbf{r}|^4} |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \cdot \int \frac{\alpha(|\mathfrak{R} - \mathbf{r}|) \left(1 - \frac{\alpha(|\mathfrak{R} - \mathbf{r}|)}{2 \alpha_0}\right)}{|\mathfrak{R} - \mathbf{r}|^4} \delta^{(+)}(\mathfrak{R}, \mathfrak{R}_k^{(0)}) dT \quad (52)$$

und bei Benützung von Gl. (4 a, b):

$$\begin{aligned} = & \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \left\{ \int_{|\mathfrak{R} - \mathbf{r}| < r_0} \left[\frac{1}{|\mathfrak{R} - \mathbf{r}|} - \frac{1}{2 \alpha_0} |\mathfrak{R} - \mathbf{r}|^2 \right] \right. \\ & \cdot \delta^{(+)}(\mathfrak{R}, \mathfrak{R}_k^{(0)}) dT + \frac{\alpha_0}{2} \int_{|\mathfrak{R} - \mathbf{r}| > r_0} \frac{\delta^{(+)}(\mathfrak{R}, \mathfrak{R}_k^{(0)})}{|\mathfrak{R} - \mathbf{r}|^4} dT \left. \right\}. \end{aligned} \quad (52 a)$$

Dadurch ist die von der variablen Polarisierbarkeit $\alpha(|\mathbf{r} - \mathfrak{R}|)$ herrührende Gebietsabgrenzung [s. Gl. (4 a, b) !] vom Ortsraum des Elektrons in den Ortsraum der Gitterpunkte verschoben, so daß man schon im HAMILTON-Operator den Ausdruck innerhalb geschweifter Klammern von Gl. (52) an die Stelle der Summe setzen kann, während die nachfolgende Integration über den \mathbf{r} -Raum keine Gebietsabgrenzungen mehr hat.

Sonst ist durch die Einführung der δ -Funktion für die Rechnung noch wenig gewonnen. Der Vorteil ergibt sich erst aus der bequemen Approximationsmöglichkeit der periodischen δ -Funktionen durch einfache trigonometrische Funktionen, die aus der kubischen Symmetrie der hier in Frage stehenden Ionenkristalle folgt. Man kann setzen:

$$\begin{aligned} \delta^{(+)}(\mathfrak{R}, \mathfrak{R}_k^{(0)}) = & \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{N(m)} \\ & \cdot \left[\cos \frac{\pi}{a} X \cos \frac{\pi}{a} Y \cos \frac{\pi}{a} Z \right]^{2m}, \\ & m \text{ ganzzahlig,} \end{aligned} \quad (53 a)$$

$$\begin{aligned} \delta^{(\pm)}(\mathfrak{R}, \mathfrak{R}_k^{(0)}) = & \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{N'(m)} \\ & \cdot \left[\cos \frac{\pi}{a} X \cos \frac{\pi}{a} Y \cos \frac{\pi}{a} Z \right]^{2m-1}, \end{aligned} \quad (53 b)$$

wobei a die Gitterkonstante bedeutet und die Größen $N(m)$, $N'(m)$ sich aus Normierungsforderungen ergeben:

$$\int_{\tau=a^3} \delta(\mathfrak{R}, \mathfrak{R}_k^{(0)}) dT = 1 : N(m) = a^3 \left[\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\Gamma\left(\frac{2m+1}{2}\right)}{\Gamma(m+1)} \right]^3; \quad (54 a)$$

$$N'(m) = a^3 \left[\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\Gamma(m)}{\Gamma\left(\frac{2m+1}{2}\right)} \right]^3. \quad (54 b)$$

Schon für kleine Werte von m ergeben sich recht brauchbare Approximationen. Benützt man zur Approximation für m einen bestimmten endlichen Wert, so kann man bei der Berechnung der Summenausdrücke im Energieerwartungswert in hohem Maße bekannte FOURIER-Transformationen heranziehen, wenn man bedenkt, daß $\cos^{(2m)} \xi$ bzw. $\cos^{(2m-1)} \xi$ stets darstellbar sind durch die Summenausdrücke¹⁰

$$\cos^{2m} \xi = \frac{1}{2^m} \left\{ \sum_{k=0}^{m-1} 2 \binom{2m}{k} \cos 2(m-k) \xi + \binom{2m}{m} \right\}, \quad (55a)$$

$$\cos^{2m-1} \xi = \frac{1}{2^{2m-2}} \sum_{k=0}^{m-1} \binom{2m-1}{k} \cos(2m-2k-1) \xi. \quad (55b)$$

Wir vereinfachen nun den HAMILTON-Operator (51) – ohne höheren Genauigkeitsanforderungen genügen – so weitgehend wie nur irgend möglich, ohne seine wesentlichen Charakterzüge anzutasten, mit dem Ziel, den Grundzustand des F -Zentrums mit einem relativ geringen Rechenaufwand bestimmen zu können. Die wichtigsten Symmetrieeigenschaften des HAMILTON-Operators müssen erhalten bleiben.

Das dritte Glied von Gl. (51) besitzt Kugelsymmetrie, der die kubische Symmetrie überlagert ist. Diese Differenzierung geben wir hier auf und glätten das Glied zur vollen Kugelsymmetrie aus:

$$\begin{aligned} \tau \sum_{k \neq 0}^N \frac{(\Re_k^{(0)} - \Re_0^{(0)}) (\Re_k^{(0)} - \mathbf{r})}{|\Re_k^{(0)} - \Re_0^{(0)}|^3 |\Re_k^{(0)} - \mathbf{r}|^3} \\ = + \tau \int_{V_\infty - V_0} \frac{\Re}{R^3} \frac{(\Re - \mathbf{r})}{|\Re - \mathbf{r}|^3} \delta^{(+)}(\Re, \Re_k^{(0)}) dT \\ \approx \int_{V_\infty - V_0} \frac{\Re}{R^3} \frac{(\Re - \mathbf{r})}{|\Re - \mathbf{r}|^3} dT = + 4\pi \begin{cases} \frac{1}{r} & \text{für } r > R_0 \\ \frac{1}{R_0} & \text{für } r < R_0 \end{cases} \\ \text{mit } \frac{4\pi}{3} R_0^3 = a^3. \end{aligned} \quad (56)$$

Das ist natürlich keine sehr gute Näherung, aber die Größe des Ausdrucks wird durch eine solche Mittelung nicht wesentlich verändert. Wir wollen zur Vereinfachung auch bei den anderen nichtperiodischen Gliedern [6. und 7. Glied von Gl. (51)!] solch glatte Integrationen zulassen, obwohl fluktuierende Integranden keineswegs prinzipielle Schwierigkeiten bereiten würden. Das soeben angeschriebene Integrationsergebnis kann man noch modifizieren und für

den ganzen Raum setzen:

$$e^2 \tau \frac{\varepsilon - 1}{4\pi\varepsilon} \sum_{k \neq 0}^N \frac{(\Re_k^{(0)} - \Re_0^{(0)}) (\Re_k^{(0)} - \mathbf{r})}{|\Re_k^{(0)} - \Re_0^{(0)}|^3 |\Re_k^{(0)} - \mathbf{r}|^3} \approx e^2 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon r}. \quad (57)$$

Die Begründung dafür ist, daß bei der Bildung des Erwartungswertes die zugefügte Energie sich als gering erweist, da der Integrand $4\pi r^2/r$ für $r \rightarrow 0$ verschwindet. In der Form (57) kann man den Ausdruck mit dem COULOMB-Glied $-e^2/r$ zusammenfassen, womit wieder der Anschluß an die Kontinuums-theorie erreicht ist; dies muß jedoch bei genauerer Rechnung unterlassen werden.

Für die δ -Funktionen [siehe die Gln. (53 a, b)!] machen wir den einfachsten möglichen Ansatz mit $m = 1$:

$$\delta^{(+)}(\Re, \Re_k^{(0)}) \approx \frac{8}{a^3} \cos^2 \mu X \cos^2 \mu Y \cos^2 \mu Z; \quad (58a)$$

$$\delta^{(\pm)}(\Re, \Re_k^{(0)}) \approx \frac{\pi^3}{8a^3} \cos \mu X \cos \mu Y \cos \mu Z; \quad (58b)$$

$$\text{mit } \mu = \frac{\pi}{a}.$$

Zur Berechnung der gitterperiodischen Glieder des HAMILTON-Operators (51) benötigt man die beiden Integralformen

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int \int \frac{1}{r} \cos \xi x \cos \eta y \cos \zeta z dx dy dz = \frac{4\pi}{\varrho^2} \quad (59)$$

$$\begin{aligned} \text{und } \int_{r_1} \int \int r^n \cos \xi x \cos \eta y \cos \zeta z dx dy dz \\ = \frac{4\pi}{\varrho^{n+3}} \int_{\varrho r_1}^{\varrho r_2} t^{n+1} \sin t, \quad n \leq 0 \end{aligned} \quad (60)$$

$$\text{mit } \varrho^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2. \quad (61)$$

Die Herleitung dieser Integrale ist im mathematischen Anhang gegeben. Für das vierte und fünfte Glied des HAMILTON-Operators ergibt sich damit nach einigen elementaren Zwischenrechnungen:

$$- \sum_{k=0}^N \frac{e e_k}{|\mathbf{r} - \Re_k^{(0)}|} = A_0 \cos \lambda x \cos \lambda y \cos \lambda z, \quad (62)$$

$$\begin{aligned} e^2 \frac{n^2 + 2}{3n^2} \sum_{k=0}^N \frac{\alpha \left(1 - \frac{\alpha}{2a_0}\right)}{|\mathbf{r} - \Re_k^{(0)}|^4} = 4\pi \frac{9}{5} \frac{r_0^2}{2\tau} e^2 \left(\frac{n^2 + 2}{3n^2}\right) \\ + A_1 [\cos \lambda x + \text{cycl.}] + A_2 [\cos \lambda x \cos \lambda y + \text{cycl.}] \\ + A_3 \cos \lambda x \cos \lambda y \cos \lambda z. \end{aligned} \quad (63)$$

[Das positive Vorzeichen in (62) rührt davon her, daß der Koordinatenursprung in ein negatives Ion gelegt ist!] Zur Abkürzung sind folgende Bezeich-

¹⁰ Vgl. z. B. I. M. RYSHIK u. I. S. GRADSTEIN, Tafeln, Deutsch. Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957, S. 27.

nungen eingeführt:

$$\lambda = \frac{2\pi}{a}; \quad r_0^3 = \alpha_0 = a^3 \frac{3}{4\pi} \left(\frac{n^2-1}{n^2+2} \right), \quad [\text{s. Gl. (4a)!}];$$

$$\lambda r_0 = 2\pi \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \left(\frac{n^2-1}{n^2+2} \right)} \quad (64)$$

und weiterhin: $A_0 = \pi^2 e^2 / 6a$,

$$A_1 = 4\pi \frac{n^2+2}{6n^2} \frac{e^2 r_0^2}{\tau} \left[\frac{2}{(\lambda r_0)^2} \int_0^{\lambda r_0} \sin t \, dt - \frac{1}{(\lambda r_0)^5} \int_0^{\lambda r_0} t^3 \sin t \, dt + (\lambda r_0) \int_{\lambda r_0}^{\infty} \frac{\sin t}{t^3} \, dt \right],$$

$$A_2 = 4\pi \frac{n^2+2}{6n^2} \frac{e^2 r_0^2}{\tau} \left[\frac{2}{(\lambda r_0 \sqrt{2})^2} \int_0^{\lambda r_0 \sqrt{2}} \dots - \frac{1}{(\lambda r_0 \sqrt{2})^5} \int_0^{\lambda r_0 \sqrt{2}} \dots + (\lambda r_0 \sqrt{2}) \int_{\lambda r_0 \sqrt{2}}^{\infty} \dots \right],$$

$$A_3 = 4\pi \frac{n^2+2}{6n^2} \frac{e^2 r_0^2}{\tau} \left[\frac{2}{(\lambda r_0 \sqrt{3})^2} \int_0^{\lambda r_0 \sqrt{3}} \dots - \frac{1}{(\lambda r_0 \sqrt{3})^5} \int_0^{\lambda r_0 \sqrt{3}} \dots + (\lambda r_0 \sqrt{3}) \int_{\lambda r_0 \sqrt{3}}^{\infty} \dots \right].$$

Beim sechsten und siebenten Glied des HAMILTON-Operators (51) ersetzen wir in Analogie zu Gl. (56) und mit derselben Begründung die Summation durch eine „glatte“ Integration:

$$\tau \sum_{k \neq 0}^N \frac{(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_k^{(0)})}{|\mathbf{r} - \mathfrak{R}_k^{(0)}|^3} \int |\psi|^2 \frac{(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_k^{(0)})}{|\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_k^{(0)}|^3} d\tau' \approx 4\pi \int \frac{|\psi(\mathfrak{R})|^2}{|\mathbf{r} - \mathfrak{R}|} dT, \quad (66)$$

$$\tau \sum_{k \neq 0}^N \left[\int |\psi(\mathbf{r}')|^2 \frac{(\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_k^{(0)})}{|\mathbf{r}' - \mathfrak{R}_k^{(0)}|^3} d\tau' \right]^2 \approx 4\pi \iint \frac{|\psi(\mathbf{r}')|^2 |\psi(\mathbf{r}'')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} d\tau' d\tau''. \quad (67)$$

Auch diese Mittelungen müssen bei höheren Genauigkeitsansprüchen vermieden werden, und bei der Integration über den \mathfrak{R} -Raum der Integrand mit der δ -Funktion (53 a) bzw. deren Approximation (58 a) multipliziert werden.

Setzt man die Ausdrücke (57), (62), (63), (66) und (67) in die Gl. (51) ein, so entsteht ein HAMILTON-Operator, der keine Summationen über die Git-

terpunkte mehr enthält:

$$H(\mathbf{r}) \approx -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{\varepsilon r} + A_0 \cos \frac{\pi}{a} x \cos \frac{\pi}{a} y \cos \frac{\pi}{a} z - A_1 \left[\cos \frac{2\pi}{a} x + \text{cycl.} \right] - A_2 \left[\cos \frac{2\pi}{a} x \cos \frac{2\pi}{a} y + \text{cycl.} \right] - A_3 \left[\cos \frac{2\pi}{a} x \cos \frac{2\pi}{a} y \cos \frac{2\pi}{a} z \right] - e^2 \frac{\varepsilon - n^2}{\varepsilon n^2} \int \frac{|\psi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' + e^2 \frac{\varepsilon - n^2}{2\varepsilon n^2} \iint \frac{|\psi(\mathbf{r}')|^2 |\psi(\mathbf{r}'')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} d\tau' d\tau'' + Q'(\mathfrak{R}_k^{(0)}) \quad (68)$$

$$\text{mit } Q'(\mathfrak{R}_k^{(0)}) = Q(\mathfrak{R}_k^{(0)}) - e^2 \frac{n^2+2}{6n^2} \frac{r_0^2}{\tau} 4\pi \frac{9}{5}. \quad (69)$$

Die starken Vereinfachungen gegenüber (51) sind natürlich mit einer Minderung der Genauigkeit erkauft. Gleichwohl enthält der Ausdruck (68) alle typischen Eigenschaften, die vom EINELEKTRONEN-HAMILTON-Operator des F-Zentrums bei statischer Elektron-Gitter-Kopplung zu erwarten sind: Ein von der Gitterlücke herrührendes modifiziertes COULOMB-Potential, Glieder mit der Translationssymmetrie des Kristalls und schließlich zwei von der statischen Elektron-Gitter-Kopplung herrührende „self-consistent“-Glieder.

Die Herleitung der Gl. (68) enthält jedoch noch eine Inkonsistenz, auf die wir kurz eingehen müssen. Wenn man für die elektrischen Punktladungen des Gitters die Verteilungsfunktion (58 b) — als Approximation der δ -Funktion (53 b) — einführt und damit ein gitterperiodisches Glied in der Gestalt des dritten Gliedes von Gl. (68) erhält, so muß man vernünftigerweise auch der gar nicht real existenten positiven Punktladung am Ort der Lücke eine entsprechende Ladungsverteilung zugestehen, so daß das resultierende Potential im Zentrum der Lücke keinen Pol, sondern einen endlichen Wert hat. Insgesamt ergibt sich dann im Störzentrum gar kein Potentialminimum, sondern ein Maximum auf etwa halber Höhe zwischen den umliegenden Extrema. Diese Konsequenz ist indessen nur wichtig als Hinweis für die Wahl der Wellenfunktion, die der physikalischen Anschauung gemäß so zu erfolgen hat, daß sie vorzüglich in den Potentialminima, also gerade im Zentrum wenig lokalisiert ist. Bei einer nach solchem Grundsatz gewählten Wellenfunktion wird der genaue Potentialverlauf in unmittelbarer Nähe des Zentrums ziemlich irrelevant, so daß man die angeschriebene Form des zweiten Gliedes in Gl. (68) beibehalten kann.

§ 7. Der Grundzustand des F-Zentrums

Mit der expliziten Formulierung des HAMILTON-Operators in der Gestalt (51) bzw. in der hier als Näherung akzeptierten Gestalt (68) kann nun die

Zielaufgabe dieser Untersuchung angegangen werden: Die Bestimmung der Wellenfunktion und des Energieerwartungswertes für den Grundzustand des F -Zentrums.

Stützt man sich hierbei auf das Minimalprinzip (48) der Quantenmechanik in der Form eines direkten Variationsverfahrens, so muß die Funktionalform der Wellenfunktion jedenfalls so gewählt sein, daß sie nicht infolge zu geringer Anpassung die gitterperiodischen Glieder des HAMILTON-Operators stark unterdrückt. Dies schließt rein kugelsymmetrische Ansätze aus. Immerhin bleibt für die Wahl des Ansatzes noch ein ziemlich weiter Spielraum. Beispielsweise könnte man ψ als Linearkombination von s -Funktionen aufbauen, die um die nächsten 6 Nachbarn des Störzentrums lokalisiert sind. Ein solcher Ansatz wäre für den HAMILTON-Operator in der Gestalt (51) sehr günstig, jedoch würde der erforderliche Rechenaufwand den Rahmen dieser Untersuchung überziehen.

Ein Ansatz, der einer Approximation der δ -Funktionen durch Potenzen von Cosinusfunktionen adäquat ist, besteht in der multiplikativen Überlagerung einer Radialfunktion $R(r)$, die für die Lokalisierung um das Zentrum sorgt, mit einer abgebrochenen FOURIER-Reihe mit endlich vielen Gliedern:

$$\psi = R(r) \sum_{\nu} c_{\nu} \exp\{i f^{(\nu)} r\} \quad (70)$$

mit $k_x^{(\nu)}, k_y^{(\nu)}, k_z^{(\nu)} = \frac{\nu \pi}{a}$, $\nu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$,

wobei die Koeffizienten c_{ν} sich aus dem Minimalprinzip ergeben und $R(r)$ noch von Parametern abhängen mag, die ebenfalls aus dem Variationsproblem bestimmt werden können. Man kann auch ein System von fest gewählten Radialfunktionen $R_k(r)$ wählen, und die Wellenfunktion als Linearkombination von Ausdrücken der Art (70) ansetzen.

Wir wollen auch hier wiederum den einfachsten möglichen Ansatz wählen. Im Hinblick auf die aus dem zweiten und dritten Glied von Gl. (68) resultierende Potentialverteilung setzen wir:

$$\psi = N e^{-\alpha r} \left(1 - \cos \frac{\pi}{a} x \cos \frac{\pi}{a} y \cos \frac{\pi}{a} z \right). \quad (71)$$

Dieser Ansatz nimmt wenig Rücksicht auf die weiteren gitterperiodischen Glieder, deren Einfluß deshalb abgeschwächt wird. Wir setzen zur Abkürzung künftig: $\gamma = 2\alpha$ und $\pi/a = \mu$. γ ist der zu bestimmende Variationsparameter.

Die Integrale, die mit dem Ansatz (71) bei der Bildung des Erwartungswertes auftreten, können alle

mit Hilfe der Cosinustransformation:

$$f(x) = f_0(x) \cos \xi' x \rightarrow g(\xi) = \frac{1}{2} [g_0(\xi + \xi') + g_0(\xi - \xi')] \quad (72)$$

auf das Grundintegral

$$g_0(\xi, \eta, \zeta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{r} e^{-\gamma r} \cos \xi x \cos \eta y \cos \zeta z \, d\tau = \frac{4\pi}{[\gamma^2 + \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2]} \quad (73)$$

zurückgeführt werden. Die Herleitung der Formel (73) findet man in dem mathematischen Anhang. Durch Berücksichtigung von Gl. (72) folgt aus (73) in elementarer Weise:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{r} e^{-\gamma r} \cos \xi' x \cos \xi x \cos \eta' y \cos \eta y \cdot \cos \zeta' z \cos \zeta z \, d\tau = \frac{1}{8} \sum_{P_i} g_0(\xi' \pm \xi, \eta' \pm \eta, \zeta' \pm \zeta) \quad (74)$$

und

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{r} e^{-\gamma r} \cos \xi'' x \cos \xi' x \cos \xi x \cos \eta'' y \dots \cos \zeta z \cdot d\tau = \frac{1}{64} \sum_{P_{64}} g_0(\xi'' \pm \xi' \pm \xi, \eta'' \pm \eta' \pm \eta, \zeta'' \pm \zeta' \pm \zeta), \quad (75)$$

wobei die Summation über alle 8 bzw. 64 Permutationen zu erstrecken ist, die sich durch Vertauschung der Vorzeichen in dem Tripel $\xi' \pm \xi, \eta' \pm \eta, \zeta' \pm \zeta$ bzw. in dem Tripel $\xi'' \pm \xi' \pm \xi, \eta'' \pm \eta' \pm \eta, \zeta'' \pm \zeta' \pm \zeta$ ergeben.

Weiterhin kann man mit Gl. (73) sehr leicht die folgende Formel verifizieren:

$$g_n = \int_{-\infty}^{+\infty} r^{n-1} e^{-\gamma r} \cos \xi x \cos \eta y \cos \zeta z \, d\tau = (-1)^n \frac{\partial^n g_0}{\partial \gamma^n} \quad \text{mit } n \geq 0 \quad (76)$$

und insbesondere

$$g_1(\xi, \eta, \zeta) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma r} \cos \xi x \cos \eta y \cos \zeta z \, d\tau = \frac{8\pi\gamma}{[\gamma^2 + \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2]^2}. \quad (76a)$$

Mit den Gln. (73) bis (76) können die einzelnen Glieder des mit Gl. (71) und (68) gebildeten Erwartungswertes leicht angegeben werden.

Zuvor wollen wir jedoch noch die beiden „self-consistent“-Glieder [7. und 8. Glied in (68)!], die man bei der Bildung des Erwartungswertes zu einem einzigen Integral zusammenfassen kann, vereinfachen. Wir haben bei der Reduzierung des HAMIL-

TON-Operators zu der Gestalt (68) in den beiden „self-consistent“-Gliedern die Gitterperiodizität herausgemittelt, so daß es sinnvoll erscheint, bei der Integration über den Ortsraum des Elektrons auch die Periodizität der Wellenfunktion herauszumitteln

und für das Doppelintegral die normierte „geglättete“ Wellenfunktion $|\psi_0|^2 = (8\pi)^{-1} \gamma^3 e^{-\gamma r}$ zu benutzen, womit sich dann ergibt:

$$\int \int \frac{|\psi_0(\mathbf{r}')|^2 |\psi_0(\mathbf{r}'')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' = \frac{5}{4} \pi \gamma. \quad (77)$$

Damit erhält man für den HAMILTON-Operator nach einiger elementarer Rechnung:

$$\begin{aligned} H(\psi) = & + \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{4} \gamma^2 + 3 \pi^2 a^2 N^2 \left[-g_1'(\pi, \pi, \pi) + \frac{1}{8} \sum_{P_s} g_1'(\pi \pm \pi, \pi \pm \pi, \pi \pm \pi) \right] \right\} \\ & - \frac{e^2}{\epsilon} N^2 a^2 \left\{ \frac{4\pi}{(\gamma a)^2} - 2 g_0'(\pi, \pi, \pi) + \frac{1}{8} \sum_{P_s} g_0'(\pi \pm \pi \text{ cykl.}) \right\} \\ & + A_0 N^2 a^4 \left\{ g_1'(\pi, \pi, \pi) - \frac{1}{4} \sum_{P_s} g_1'(\pi \pm \pi \text{ cykl.}) + \frac{1}{64} \sum_{P_{ss}} g_1'(\pi \pm \pi \pm \pi \text{ cykl.}) \right\} \\ & - 3 A_1 N^2 a^4 \left\{ g_1'(2\pi, 0, 0) - \frac{1}{4} \sum_{P_s} g_1'(\pi \pm 2\pi, \pi \pm 0, \pi \pm 0) + \frac{1}{64} \sum_{P_{ss}} g_1'(\pi \pm \pi \pm 2\pi, \pi \pm \pi \pm 0, \pi \pm \pi \pm 0) \right\} \\ & - 3 A_2 N^2 a^4 \left\{ g_1'(2\pi, 2\pi, 0) - \frac{1}{4} \sum_{P_s} g_1'(\pi \pm 2\pi, \pi \pm 2\pi, \pi \pm 0) \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{64} \sum_{P_{ss}} g_1'(\pi \pm \pi \pm 2\pi, \pi \pm \pi \pm 2\pi, \pi \pm \pi \pm 0) \right\} \\ & - A_3 N^2 a^4 \left\{ g_1'(2\pi \text{ cykl.}) - \frac{1}{4} \sum_{P_s} g_1'(\pi \pm 2\pi \text{ cykl.}) + \frac{1}{64} \sum_{P_{ss}} g_1'(\pi \pm \pi \pm 2\pi \text{ cykl.}) \right\} \\ & - e^2 \frac{(\epsilon - n^2)}{8\pi\epsilon n^2} \frac{5}{2} \pi \gamma + Q'(\mathfrak{R}_k^{(0)}) \end{aligned} \quad (78)$$

$$\text{mit} \quad g_0'(\pi, \pi, \pi) = \frac{4\pi}{[(\gamma a)^2 + 3\pi^2]}, \text{ etc.}; \quad g_1'(\pi, \pi, \pi) = \frac{8\pi\gamma}{[(\gamma a)^2 + 3\pi^2]^2}, \text{ etc.} \quad (79)$$

und der Normierung für die Wellenfunktion (71):

$$N^2 = \left[\frac{8\pi}{\gamma^3} - 2 g_1(\mu, \mu, \mu) + \frac{1}{8} \sum_{P_s} g_1(\mu \pm \mu, \mu \pm \mu, \mu \pm \mu) \right]^{-1}. \quad (80)$$

Die Minimalbedingung für den etwas umfänglichen Ausdruck (78) ist die Bestimmungsgleichung des Variationsparameters γ . Die Bestimmung von γ muß numerisch durchgeführt werden.

Führt man die Zahlenrechnung am speziellen Beispiel des KBr durch, so ergibt sich:

$$\gamma a = 0,8\pi; \quad \alpha = \frac{0,4\pi}{a}; \quad H(\gamma) = -1,5 \text{ eV} + \mathfrak{Q}'(\mathfrak{R}_k^{(0)}) \quad (81)$$

mit $a = 3,293 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

Der gefundene Wert von $-1,5 \text{ eV}$ für den Grundzustand des F-Zentrums bei KBr liegt sicherlich wegen dem einfachen Ansatz (71) für die Wellenfunktion zu hoch. Doch liegt er wahrscheinlich nicht weit vom tatsächlichen Niveau entfernt. Die ungefähre Lage dieses Niveaus kann man nämlich aus dem Experiment erschließen. Aus der kontinuumstheoretischen Berechnung ergibt sich für KBr der Wert $^{11} -2,02 \text{ eV}$, doch ist dieser Wert unsicher, da er empfindlich von der effektiven Masse des Elektrons

abhängt, die ihrerseits aus der experimentell gemessenen Lage des Absorptionsmaximums, also aus der Differenz zweier F-Zentren-Niveaus, denen man eigentlich gar nicht dieselbe effektive Elektronenmasse zuordnen darf, bestimmt wurde. Für den 2p-Zustand ohne Gitteranregung erhält man dabei $-0,6 \text{ eV}$. Da aber schon bei der Temperatur 100° K die Quantenausbeute der thermischen Photoleitfähigkeit praktisch den Wert Eins hat, liegt der Wert $-0,6 \text{ eV}$ zu tief, und damit auch der Wert $-2,02 \text{ eV}$ für das Grundniveau.

Um die genaue Lage des Grundniveaus zu berechnen, muß man für die Wellenfunktion einen anpassungsfähigeren Ansatz gemäß Gl. (70) machen und außerdem muß man bei der Eliminierung der Gittersummen für die δ -Funktionen (53 a, b) genauere Approximationen als die Gln. (58 a, b) wählen, bzw. direkt vom HAMILTON-Operator in der Gestalt (51) ausgehen. Auf diesem Wege fortfahrend kann man

¹¹ Siehe II, Tab. 1.

die Genauigkeitsforderungen sukzessive steigern, zunächst im HAMILTON-Operator für die beiden Ionensorten verschiedene Polarisierbarkeiten einführen, und später – jeweils dem gewollten Rechenaufwand gemäß – die Verfeinerungen in die Theorie einbauen, die im Laufe dieser Untersuchung offengelassen wurden.

Mathematischer Anhang

1. Herleitung der Integralformel (60)

Wir benützen die folgenden Substitutionen:

$$\begin{aligned} \xi &= \varrho \sin \delta \cos \psi, \quad \eta = \varrho \sin \delta \sin \psi, \quad \zeta = \varrho \cos \delta, \\ x &= r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta \end{aligned} \quad (\text{A}_1)$$

und machen die Umformung

$$\begin{aligned} \cos \xi x \cos \eta y &= \frac{1}{2} \cos[r \varrho \sin \vartheta \sin \delta \cos(\varphi - \psi)] \\ &\quad + \frac{1}{2} \cos[r \varrho \sin \vartheta \sin \delta \cos(\varphi + \psi)]. \end{aligned} \quad (\text{A}_2)$$

Dann kann man die Integration über φ durchführen:

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \cos[r \varrho \sin \vartheta \sin \delta \cos(\varphi \mp \psi)] d\varphi & \quad (\text{A}_3) \\ &= \int_0^{2\pi} \cos[r \varrho \sin \vartheta \sin \delta \cos \varphi] d\varphi \end{aligned}$$

und nach RYSHIK UND GRADSTEIN¹⁰ (S. 164) kann man das Integral sofort anschreiben:

$$= 2\pi J_0(r \varrho \sin \vartheta \sin \delta). \quad (\text{A}_4)$$

Auch die Integration über ϑ ist wohlbekannt¹² (Bd. II, S. 361):

$$\begin{aligned} \int_0^\pi J_0(r \varrho \sin \delta \sin \vartheta) \cos(r \varrho \cos \delta \cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta & \quad (\text{A}_5) \\ &= 2 \frac{\sin \varrho r}{\varrho r}. \end{aligned}$$

Mithin ergibt sich schließlich:

$$\begin{aligned} \iiint_{r_1}^{r_2} r^n \cos \xi x \cos \eta y \cos \zeta z dx dy dz & \quad (\text{A}_6) \\ &= \frac{4\pi}{\varrho^{n+3}} \int_{\varrho r_1}^{\varrho r_2} t^{n+1} \sin t dt, \end{aligned}$$

womit Gl. (60) hergeleitet ist.

2. Herleitung der Integralformeln (59) und (73)

Man benötigt dazu aufeinanderfolgend die drei FOURIER-Cosinustransformationen¹² (Bd. I, pp. 16, 56, 49):

$$\begin{aligned} f(x) &= (x^2 + a^2)^{-1/2} \exp[-\alpha(x^2 + a^2)^{1/2}], \\ \text{Re } a, \alpha > 0 &\rightarrow g(\xi) = K_0[a(a^2 + \xi^2)^{1/2}]. \end{aligned} \quad (\text{A}_7)$$

$$\begin{aligned} f(y) &= K_0[\beta(y^2 + b^2)^{1/2}], \quad \text{Re } \beta, b > 0 \rightarrow \\ g(\eta) &= \frac{\pi}{2} (\eta^2 + \beta^2)^{-1/2} \exp[-b(\eta^2 + \beta^2)^{1/2}], \end{aligned} \quad (\text{A}_8)$$

$$f(z) = e^{-\gamma z}, \quad \text{Re } \gamma > 0 \rightarrow g(\zeta) = \gamma(\zeta^2 + \gamma^2)^{-1}. \quad (\text{A}_9)$$

Damit erhält man:

$$\begin{aligned} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{r} e^{-\gamma r} \cos \xi x \cos \eta y \cos \zeta z dx dy dz & \quad (\text{A}_{10}) \\ &= 8 \int_0^\infty K_0[(\xi^2 + \gamma^2)^{1/2} (y^2 + z^2)^{1/2}] \cos \eta y \cos \zeta z dy dz \\ &= 4\pi (\gamma^2 + \xi^2 + \eta^2)^{-1/2} \int_0^\infty \exp[-z(\gamma^2 + \xi^2 + \eta^2)] \\ &\quad \cdot \cos \zeta z dz = \frac{4\pi}{[\gamma^2 + \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2]}. \end{aligned}$$

Dies ist die Formel (73). Gl. (59) ergibt sich hieraus, indem man $\gamma = 0$ setzt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. FUES, möchte ich herzlich danken für sein stets freundliches Entgegenkommen und für seine andauernde Bereitschaft zur Kontrolle und Diskussion der vorstehenden Arbeit wie auch der beiden vorangehenden Arbeiten I und II. Weiterhin gilt mein herzlicher Dank Herrn Dr. H. STUMPF für zahlreiche Anregungen und Ratschläge, die dem Entstehen der Untersuchung sehr förderlich gewesen sind. Herrn Prof. Dr. A. SEEGER bin ich zu großem Dank verpflichtet, daß er sich der Mühe der kritischen Lektüre der Dissertation unterzogen hat. Ebenso danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die durch finanzielle Unterstützung die Arbeiten ermöglicht hat.

¹² H. BATEMAN, Tables of Integral Transforms, McGraw-Hill, New York 1954.