

Zur Theorie der U-Bande

Von H. RAMPACHER *

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforsch. **18 a**, 777–794 [1963]; eingegangen am 1. April 1963)

Die Absorptionsbande eines ausschließlich durch U-Zentren gestörten Alkalihalogenidkristalls wird berechnet. Dazu werden zunächst unter der Voraussetzung, daß sich die Gitterkerne streng in den Gleichgewichtslagen des gestörten Kristalls befinden, die Eigenwerte und Eigenfunktionen der nach der Modellvorstellung vom U-Zentrum diesem direkt korrelierten „Störstellenelektronen“ durch ein Variationsverfahren bestimmt („Statische Elektron-Gitter-Kopplung“). Die übrigen Gitterelektronen werden dabei mit den Kernen zu polarisierbaren Ionen zusammengefaßt, deren Wechselwirkung untereinander und mit den Störstellenelektronen durch klassische Potentiale beschrieben wird. Der statischen Konfiguration werden Gitterschwingungen überlagert, und es wird postuliert, daß die Elektronen des U-Zentrums näherungsweise nur an den quasi-entarteten optisch-longitudinalen Zweig des (fast) ideal schwingenden Gitters gekoppelt sind. Die bei der Kopplung mitspielenden Eigenschwingungen werden dabei von der Symmetrie der Wellenfunktion der Störstellenelektronen ausgewählt. Bei Übergängen zwischen zwei Elektronenzuständen kann unter den genannten Voraussetzungen die dynamische Elektron-Gitter-Kopplung beim U-Zentrum auf die Kopplung an zwei Gitteroszillatoren reduziert werden. Kennt man die Kopplung der elektronischen Wellenfunktionen an die Normalschwingungen des Gitters, ist es nicht schwierig, Übergangsmatrixelemente, insbesondere solche für optische Übergänge, und – wenn man dem Ausgangszustand die Besetzungswahrscheinlichkeit Eins zuordnet – auch Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen stationären Zuständen des gestörten Kristalls zu berechnen. Diese letzten bestimmen dann die Absorptionsbande. Deren wesentliche Bestimmungstücke, die Halbwertsbreite und die Lage des Absorptionsmaximums, werden mit dem Experiment verglichen, wobei sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung zeigt.

Zu den ersten Untersuchungen der modernen Festkörperphysik gehören die Experimente, die POHL und seine Mitarbeiter an Ionenkristallen, insbesondere an durch F-Zentren verfarbten Alkalihalogeniden, ausgeführt haben. Außer der F-Zentren-Absorptionsbande tritt in solchermaßen gestörten Kristallen noch die insbesondere von MARTIENSSEN¹ gemessene β -Bande auf, welche man als unter F-Zentren-Einfluß verschobene Bande des Grundgitters betrachtet. Wird ein F-Zentren enthaltender Kristall in einer Wasserstoff-Atmosphäre erhitzt, dann verschwinden beide Banden und im Ultraviolett tritt eine neue, mit dem Buchstaben U bezeichnete Bande auf, welche erstmals von HILSCH und POHL² eingehend untersucht wurde. Inzwischen lassen zahlreiche Experimente, insbesondere die von SAUR und STASIW³ durchgeführten Messungen der Gitterkonstanten der gestörten Kristalle mit Sicherheit annehmen, daß H-Atome in die Anionenlücken hineindiffundieren und dort unter Einfang des F-Zentren-Elektrons als negative Wasserstoffionen Anionen des Wirtsgitters

ersetzen. Man nennt die dadurch entstehenden Störstellen U-Zentren. Durch gleichzeitige Messung der paramagnetischen Resonanz und der optischen Absorption folgerten DELBECQ und YUSTER⁴, daß die Absorption von Strahlung in der U-Bande zur Bildung eines Anregungszustandes der H⁻-Ionen führt. Genau diese Absorption soll hier untersucht werden. Die ihr folgenden, recht komplizierten Reaktionen⁴ sollen zukünftigen Arbeiten vorbehalten bleiben.

Grundlage der Theorie der U-Bande, wie sie hier darzustellen versucht wird, ist eine von STUMPF⁵ und Mitarbeitern entwickelte, im Ansatz quantenmechanische und atomistische Theorie der Ionenreal-kristalle.

Die vollständige Beschreibung eines Realkristalls erfordert die Kenntnis der Kopplung der Elektronenbewegung an die Schwingungen der Gitterkerne. Dieses Problem läßt sich in zwei Stufen lösen: Zunächst bestimmt man die elektronischen Wellenfunktionen und Energieeigenwerte für exakt ruhende Kerne – auch die Nullpunktsenergie denkt man sich

* Neue Adresse: Institut für Theoretische Physik der Universität München.

¹ W. MARTIENSSEN, Naturwiss. **38**, 482 [1951]; Z. Phys. **131**, 488 [1952]; Nachr. Wiss. Göttingen **1952**, 111.

² R. HILSCH u. R. W. POHL, Nachr. Wiss. Göttingen **1933**, 322, 406; **1936**, 139; Z. Phys. **108**, 55 [1937].

³ E. SAUR u. O. STASIW, Nachr. Wiss. Göttingen **1938**, 77.

⁴ C. J. DELBECQ, B. SMALLER u. P. H. YUSTER, Phys. Rev. **104**, 599 [1956]. – C. J. DELBECQ u. P. H. YUSTER, Phys. Rev. **104**, 605 [1956].

⁵ H. STUMPF, Quantentheorie der Ionenreal-kristalle, Springer-Verlag, Berlin 1961.



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

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

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

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

den Kernen entzogen („Statische Elektron-Gitter-Kopplung“) –, alsdann läßt man Schwingungen der Atomkerne zu, welche sich der statischen Konfiguration überlagern lassen („Dynamische Elektron-Gitter-Kopplung“).

Die Bestimmung der Elektron-Gitter-Gleichgewichtszustände des von seiner Umgebung unbeeinflussten Kristalls läßt sich beträchtlich vereinfachen, wenn man bedenkt, daß sich in Ionenkristallen die Wellenfunktionen benachbarter Ionen kaum überlappen, was nahelegt, in ungestörten Kristallen durchweg Elektronen und Kerne zu Ionen zusammengefaßt zu denken. Störzentren lassen sich nachträglich zwanglos in dieses Bild einordnen: Bei ihnen ist lediglich in einzelnen Punkten innerhalb des Kristalls die vollständige Periodizität des Raumgitters der regulären Ionen gestört. Genau an solchen Störzentren wird zweckmäßigerweise die quantenmechanische Behandlung einsetzen, insbesondere beim U-Zentrum am einfachsten derart, daß man lediglich den beiden Elektronen des H^- Wellenfunktionen zuordnet und alle übrigen Gitterelektronen mit den regulären Kernen zu polarisierbaren Ionen zusammenfaßt, deren Wechselwirkung untereinander und mit den beiden Störstellenelektronen durch klassisch-physikalische Ersatzpotentiale beschrieben wird.

Auf diese Weise läßt sich ein Modell-HAMILTON-Operator herleiten, dessen Eigenwertproblem sich näherungsweise durch ein Variationsverfahren mit einer passend gewählten Vergleichsfunktion lösen läßt. Sind die Eigenfunktionen und Eigenwerte, insbesondere jene für die beiden Elektron-Gitter-Gleichgewichtszustände, denen wir die Übergänge in der U-Bande zuordnen, bestimmt, wird die Kopplung der elektronischen Wellenfunktionen an die Normalschwingungen des Gitters behandelt. Es lassen sich dann, da wir den Übergangsoperator kennen, optische Übergangsmatrixelemente für die interessierenden stationären Zustände des Kristalls berechnen. Zur Beschreibung quantenmechanischer Übergänge muß aber überdies die Besetzungswahrscheinlichkeit des Ausgangszustandes bekannt sein. Um die Besetzungswahrscheinlichkeit anzugeben, bedarf es zuvor einer statistischen Bilanz aller möglichen Übergänge, die sich nur dann umgehen läßt, wenn der Ausgangszustand eines interessierenden Übergangs eine weit größere Besetzungswahrscheinlichkeit aufweist als jeder andere Zustand des Systems. Bei nicht zu hoher Temperatur und kleiner Intensität der Meßstrahlung kann man dem Grundzustand des

Kristalls die Besetzungswahrscheinlichkeit Eins zuordnen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten der optischen Übergänge lassen sich dann angeben. Mit ihrer Hilfe kann man dann die Gleichung der Absorptionsbande bestimmen.

Zur Vereinfachung der praktischen Berechnung postulieren wir, daß das lediglich durch U-Zentren gestörte Gitter näherungsweise wie das ideale Gitter schwingt (insbesondere wird also die Kopplung der Elektronenbewegung an die Proton-Störschwingungen des Realgitters nicht untersucht!). Weiter wird näherungsweise angenommen, daß die Elektronen nur an den quasi-entarteten optisch-longitudinalen Zweig der Gitterschwingungen gekoppelt sind. Dann läßt sich zeigen, daß die dynamische Elektron-Gitter-Kopplung auf die Kopplung an zwei Gitteroszillatoren reduziert werden kann, wobei die mitspielenden Eigenschwingungen von der Symmetrie der elektronischen Wellenfunktionen ausgewählt werden.

§ 1. Statik und Dynamik des gestörten Gitters

Wir betrachten einen von seiner Umgebung unbeeinflussten Kristall aus N Kernen und N' Elektronen, dessen HAMILTON-Operator lautet

$$H = T_e + T_k + V(x_i, X_j), \quad (1)$$

T_e und T_k bedeuten die Operatoren der kinetischen Energie der Elektronen bzw. der Kerne. $V(x_i, X_j)$ enthält die nichtrelativistischen Wechselwirkungen sämtlicher Teilchen. Für die Zwecke dieser Arbeit genügt es jedoch, sich unter V die COULOMB-Wechselwirkung und unter x_i und X_j die räumlichen Koordinaten der Elektronen bzw. der Kerne vorzustellen. Wendet man nun (1) auf den Ansatz

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

der adiabatischen Näherung^{5, 6} an, so ergeben sich die Gleichungen

$$T_e + V(x_i, X_j) - U_n(X_j), \psi_n = 0 \quad (3)$$

für das Teilsystem der Elektronen und

$$T_k + U_n(X_j) - E_m^n, \varphi_m^n = 0 \quad (4)$$

für das der Atomkerne. Gl. (3) läßt sich unabhängig von (4) lösen, die Eigenwerte U_n sind noch Funktionen der Parameter X_1, \dots, X_{3N} . Zahl und Wert der Komponenten des Vektorindex $n = (n_1, n_2, \dots)$

⁵ E. FUES u. H. STUMPF, Z. Naturforsch. **14 a**, 142 [1959].

sollen die elektronischen Zustände des zu untersuchenden Realgitters vollständig und eindeutig erfassen. Zu jedem $U_n(X_j)$ gehört prinzipiell eine eigene Kernbewegungsgleichung (4), deren jede eine durch m indizierte Folge von Eigenwerten und Eigenfunktionen besitzt.

Bei der adiabatischen Näherung werden durch die Trägheit der Elektronen bedingte Wechselwirkungen unterdrückt. Man kann diese als Störungen betrachten, welche strahlungslose Übergänge bei Energieerhaltung des gesamten Kristallsystems verursachen⁵. Solange nur optische Übergänge mitspielen, kann man diese Störungen außer acht lassen.

Da es in der Natur stabile Kristalle gibt, können die Atomkerne des Gitters nur Oszillationen um Gleichgewichtslagen X_k^n , für die U_n aus (3) minimal wird, ausführen. Daraus resultieren einerseits die Bestimmungsgleichungen für die Gleichgewichtskonfigurationen

$$\partial U_n(X_k^n)/\partial X_j^n = 0 \quad (5)$$

und andererseits muß sich U_n in der Umgebung von X_k^n nach Auslenkungen aus den X_k^n entwickeln lassen, also mit

$$X_k = X_k^n + \xi_k^n \quad (6)$$

muß gelten $[A_{kl}^n = \partial^2 U_n(X_j^n)/\partial X_k^n \partial X_l^n]$,

$$U_n(X_k) = U_n(X_k^n) + \frac{1}{2} \sum_{k,l} A_{kl}^n \xi_k^n \xi_l^n + \dots \quad (7)$$

Die Gleichgewichtslagen des Gitters lassen sich demnach unabhängig von den Wellenfunktionen φ_m^n bestimmen und sind damit fixiert. Wir setzen daher

$$\varphi_m^n(X_k, \xi_k^n) \equiv \varphi_m^n(\xi_k^n). \quad (8)$$

Gl. (3) wollen wir näherungsweise durch ein Variationsverfahren lösen. Die zu verwendenden Vergleichsfunktionen haben die allgemeine Gestalt

$$\psi_n = \psi_n[x_i, c_j^n(X_k)]. \quad (9)$$

Geht man nämlich von einem idealen Kristall aus und baut in Gedanken als einzige Störungen Störzentren ein, dann bewirken diese nur geringfügige Verschiebungen der ursprünglichen Gleichgewichtslagen und es lassen sich Vergleichsfunktionen wählen, die schon hinreichend angepaßt sind, wenn allein die Variationsparameter c_j^n von den Kernlagen abhängen.

Bildet man mit normierten Funktionen (9) den Erwartungswert des HAMILTON-Operators von (3), dann ergeben sich aus der Variationsbedingung die für jeden festen aber beliebigen Satz der Parameter X_1, \dots, X_{3N} gültigen Gleichungen

$$\partial U_n[c_i^n(X_k), X_k]/\partial c_j^n = 0; \quad j=1, 2, \dots \quad (10)$$

Berücksichtigt man (10), kann man (5) umformen zu

$$\partial U_n[c_j^n(X_k^n), X_k]/\partial X_i|_{X_i=X_i^n} = 0; \quad i=1, \dots, 3N. \quad (11)$$

Entziehen wir gedanklich dem Gitter alle Kernschwingungsenergie einschließlich der Nullpunktsenergie, dann lassen sich aus den Gleichungssystemen (10) und (11) die Wellenfunktionen und Gittergleichgewichtslagen für den Elektronenzustand n berechnen. Weil wir uns die Kerne in ihren Gleichgewichtslagen festgehalten denken, sprechen wir von der „statischen Elektron-Gitter-Kopplung“, die bei der klassischen Gittertemperatur $T=0$ verwirklicht wird. Deren Behandlung wenden wir uns jetzt zu. Im Rahmen der „dynamischen Elektron-Gitter-Kopplung“ lassen sich später die Gitterschwingungen dem Gleichgewichtszustand überlagern.

§ 2. U-Zentren in Ionenkristallen

Eine Vergleichsfunktion für den HAMILTON-Operator der Gl. (3) zu finden, stellt ein äußerst schwieriges Problem dar. Auf eine einfache, physikalisch sinnvolle Weise läßt sich dieses reduzieren, indem man etwa auf die Modellvorstellung des Störzentrums, hier des U-Zentrums als negatives Wasserstoffion auf einem regulären Anion-Gitterplatz zurückgreift.

Ein Ionenkristall möge als einzige Störungen soweit voneinander entfernte U-Zentren enthalten, daß man einzelne Störstellenprozesse als voneinander unabhängig ansehen kann (die U-Zentren bilden dann ein statistisches Ensemble im Kristall, was später in der Dynamik der Übergänge wichtig sein wird!). Bei der statischen Elektron-Gitter-Kopplung gehen wir aus von einem Mikroblick des Kristalls, der nur ein einziges H^- -Ion enthält. Da nach dem Experiment die zwei Elektronen des H^- ausgezeichnet sind, wird man versuchen, dies für eine Vereinfachung der Theorie zu nutzen und etwa für die Lösung von Gl. (3) folgenden Näherungsansatz machen:

$$\psi_{nU} = \psi_{nU}(x_i, X_k) \psi_{nG}(x_j', X_k), \quad (12)$$

x_i bedeuten die Koordinaten der U-Zentren Elektronen, x_j' jene der übrigen „Gitterelektronen“, durch (12) wird damit jede Korrelation zwischen Störstellen- und Gitterelektronen zerstört. Der Ansatz (12) ist damit um so besser, je geringer die Wechselwirkung zwischen Gitterelektronen und Störstellenelektronen ist, je stärker diese also lokalisiert sind.

Mit Hilfe der Unbestimmtheitsrelation kann man ganz grob abschätzen, wie stark die beiden Elektronen im Grundzustand des U-Zentrums lokalisiert sind. So liegt bei KCl z. B. das Maximum der U-Bande nach dem Experiment bei 5,8 eV. Von der nämlichen Größenordnung muß die Bindungsenergie und damit auch die kinetische Energie eines Elektrons sein, also

$$p^2/m \cong 5,8 \text{ eV} \cong 0,2 \text{ a. e.}^7; \\ \Delta r \cong 1/p \cong 2,2 \text{ a. e.} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Die Größe der Gitterkonstante bei KCl ist $d = 3,14 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Elektronen des H^- bewegen sich also in dem Raum, den im idealen Gitter das Cl^- -Ion ausfüllt. Ähnliche Abschätzungen gelten für die anderen Alkalihalogenuide.

Setzt man (12) in Gl. (3) ein, multipliziert von links mit ψ_{nG}^* und integriert über sämtliche Koordinaten der Gitterelektronen, so ergibt sich

$$T_{Ue} + V_U(x_i, X_k), \psi_{nU} = U_n \psi_{nU}. \quad (13)$$

Die Kenntnis der potentiellen Energie V_U müssen wir uns allerdings jetzt aus physikalischen Modellvorstellungen zu verschaffen suchen.

Weil in Ionenkristallen die Elektronenwellenfunktionen benachbarter Ionen sich nur wenig überlappen, liegt es nahe, sich im ungestörten Kristall Kerne und Elektronen zu Ionen zusammengefaßt zu denken. Für die Wechselwirkungsenergie solch eines idealen Kristalls läßt sich nach BORN und GÖPPERT-MAYER⁸ schreiben

$$P(\mathfrak{R}_k) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\frac{e_i e_j}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|} + \frac{b}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|^u} \right]. \quad (14)$$

Der erste Term in der Klammer beschreibt die COULOMB-Wechselwirkung der Ionen, der zweite stellt ein phänomenologisches mechanisches Abstoßungspotential dar, was verhindert, daß sich die Ionen gegenseitig beliebig nahe kommen.

Diese Abstoßung läßt sich vollständig nur quantenmechanisch klären. Nach dem PAULI-Prinzip kann in jeder Zelle h^3 (h = PLANCKSches Wirkungsquantum) des Phasenraums nur ein Elektronenpaar mit antiparallelen Spins sein. Da, wo sich Elektronenhüllen überlappen, entsteht eine Vergrößerung der Elektronendichte, so daß Elektronen in Phasenraumzellen höherer Energie gehoben werden müssen. Dieser Anteil wirkt in der Energiebilanz der Wechselwirkung positiv, also abstoßend. Je größer die Elektronendichte der beteiligten Atome oder Ionen und je größer die Überlappung der Elektronenhüllen, desto stärker ist die Abstoßung.

Gl. (14) ist jedoch nur so lange näherungsweise gültig, als sich die Ionen in ihren idealen Ruhelagen befinden. Sobald sie durch Einwirkung von Störkräften aus \mathfrak{R}_i nach \mathfrak{R}_i' ausgelenkt werden, muß bei der Berechnung der Wechselwirkungsenergie der Gitterionen untereinander die Polarisierbarkeit jedes einzelnen Ions berücksichtigt werden. Dies führt zu dem neuen Ausdruck⁹

$$P(\mathfrak{R}_k') = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\frac{e_i e_j}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|} + \frac{b}{|\mathfrak{R}_i' - \mathfrak{R}_j'|^u} \right] + \frac{1}{1+\beta} \left(\frac{e_i e_j}{|\mathfrak{R}_i' - \mathfrak{R}_j'|} - \frac{e_i e_j}{|\mathfrak{R}_i - \mathfrak{R}_j|} \right). \quad (14a)$$

Wir betonen, daß in (14a) lediglich die Wechselwirkung der ausgelenkten Gitterionen untereinander, nicht aber ihre Wechselwirkung mit der Störung enthalten ist!

Um in einem zunächst ideal gedachten Ionenkristall ein U-Zentrum zu schaffen, muß man zunächst eine Anionenlücke erzeugen und alsdann in diese Lücke ein H^- -Ion einsetzen. Dadurch werden in erster Näherung die Ladungsverhältnisse des idealen Gitters wiederhergestellt, hingegen übt das elektronenarme H^- praktisch keine mechanische Abstoßung auf seine Nachbarn aus, wodurch diese sich in Richtung auf das H^- -Ion zu verschieben.

Befindet sich das H^- -Ion in einem angeregten Zustand, wirkt es auf seine Gitternachbarn auch elektrisch ein. Wir werden später in § 3 annehmen, daß dieser angeregte Zustand ein 2^1P -Zustand des H^- ist. In diesem Fall genügt es, die COULOMB-Wechselwirkung der Elektronen des H^- mit den ausgelenkten – ausgelenkt bezüglich der Ruhelagen des Ideal-kristalls – Gitterionen zu berücksichtigen. Die Polarisationsenergie der Ionen, soweit sie vom elektrischen Überschufeld des H^- herrührt, wollen wir vernachlässigen.

Das $1s$ -Elektron im 2^1P -Zustand des H^- schirmt das Proton völlig ab, das Feld der Raumladung, welche sich dem $2p$ -Elektron zuordnen läßt, fällt, wenn man es mit dem Feld der Anionenlücke reduziert, in größerer Entfernung vom Störzentrum wie ein Quadrupolfeld ab, in der Nachbarschaft des Zentrums sogar noch stärker, was vom exponentiellen Anteil der Raumladung herrührt. Da die Energie von Polarisationsdipolen quadratisch vom induzierten Feld abhängt und dazu noch die verhältnismäßig kleine Polarisierbarkeit der Gitterionen

⁷ D. R. HARTREE, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 89 [1928], hat diese sogenannten „atomaren Einheiten“ vorgeschlagen.

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

⁹ H. RAMPACHER, Z. Naturforschg. **17 a**, 1057 [1962]; $1+\beta$ ist eine Abschirmkonstante < 2 .

als Faktor enthält, spielt hier der Energieanteil der Polarisationsdipole in 1. Näherung keine Rolle.

Es ist nun nicht mehr schwierig, den Ausdruck für die potentielle Energie V_U aus (13) herzuleiten. Da auf jeden Fall Ionenauslenkungen auftreten, müssen wir von \bar{P} aus (14 a) ausgehen. Zur Erzeugung der Anionenlücke müssen wir von \bar{P}

$$\sum_k [-e_k/R_k' + b/R_k'^u] \quad (k \neq 0)$$

abziehen, wenn wir der Einfachheit halber den Ort der Anionenlücke als Ursprung unseres Koordinatensystems wählen. Zur Schaffung des U-Zentrums müssen noch die Ausdrücke für die Proton-Gitterion- und die Elektron-Gitterion-Wechselwirkung sowie für die Elektron-Proton- und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung hinzugefügt werden

$$\sum_{k \neq 0} \left[\frac{e_k}{R_k'} - \frac{e_k}{|\mathcal{R}_k' - \mathbf{r}_1|} - \frac{e_k}{|\mathcal{R}_k' - \mathbf{r}_2|} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right].$$

Andere als Monopol-Monopol-Wechselwirkungen zwischen Störstelle und Gitter brauchen wir nach den obigen Ausführungen nicht zu berücksichtigen. \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 sind die Ortsvektoren der beiden Elektroden. In Vektor- statt in durchindizierter Schreibweise erhält man für $V_U(x_i, X_k) \equiv V_U(\mathbf{r}_i, \mathcal{R}_k)$

$$V_U = \bar{P}(\mathcal{R}_k') + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \sum_{k \neq 0} \left[\frac{2e_k}{R_k'} - \sum_{i=1}^2 \frac{e_k}{|\mathcal{R}_k' - \mathbf{r}_i|} - \frac{b}{R_k'^u} \right] \quad (15)$$

und (13) lautet jetzt ausführlich geschrieben

$$\frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \left[\Delta(\mathbf{r}_j) - \frac{2}{r_j} \right] + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \cdot \sum_{k \neq 0} \left[\frac{2e_k}{R_k'} - \sum_{j=1}^2 \frac{e_k}{|\mathcal{R}_k' - \mathbf{r}_j|} - \frac{b}{R_k'^u} \right] + P(\mathcal{R}_k), \quad \psi_{nU} = U_n \psi_{nU}. \quad (13 a)$$

Als Nullpunkt unserer Energieskala gilt uns jener Zustand, in welchem eines der beiden Störstellenelektronen ins Leitungsband ionisiert ist. Dann verschwindet die elektrostatische Wirkung dieses Elektrons auf die Gitterbausteine näherungsweise und zurück bleibt eine Anionenlücke, in welcher ein neu-

trales Wasserstoffatom sitzt, das in erster Näherung nach außen nicht in Erscheinung tritt. Wir erhalten also für die Energie des Leitungsbandzustandes die Energie der Anionenlücke $U_{\square B}$ plus der inneren Energie U_H des freien Wasserstoffatoms

$$U_L = U_{\square B} + U_H. \quad (16)$$

Wenn nicht ausdrücklich eine andere Einheit angegeben wird, werden sämtliche Größen in den HARTREESchen atomaren Einheiten⁷ gemessen.

Am Beispiel des KCl wollen wir kurz die Energie $U_{\square B}$ der Anionenlücke abschätzen. Bei starrem Gitter mit unpolarisierbaren Ionen gilt

$$U_{\square B}^0 = P(\mathcal{R}_k) + \sum_{k \neq 0} \frac{e e_k}{R_k} - 6 b/d^u \\ = P + M e^2/d - 6 b/d^u;$$

denn der zweite Term ist nichts anderes als die MADELUNG-Energie (Gitterkonstante $d = 3,14 \cdot 10^{-8}$ cm; $u = 12$; $M = 1,748$; $b = M e^2 d^{u-1}/6 u$; e = Elementarladung). Die Polarisationsenergie der Lücke, welche sowohl von der Polarisierung der einzelnen Gitterionen wie von deren Auslenkungen aus den Gleichgewichtslagen des idealen Gitters herrührt, ergibt sich zu

$$\frac{\varepsilon - 1}{8 \pi \varepsilon} \int_{R_0}^{\infty} \frac{dV}{R^4} = \frac{\varepsilon - 1}{2 \varepsilon} \frac{1}{R_0}.$$

Nach MOTT und GURNEY¹⁰ hat man bei KCl den Abschneideradius $R_0 = 0,85 d$ zu wählen. Mit $\varepsilon = 4,68$ erhalten wir für $U_{\square B}$

$$U_{\square B} = U_{\square B}^0 - \frac{\varepsilon - 1}{2 \varepsilon} \frac{1}{R_0} \\ = P + 8,0 - 0,7 - 2,1 = P + 5,2 \text{ [eV]}.$$

§ 3. Das Variationsverfahren zur Lösung des gitterstatistischen Problems

Mit der aus (9) und (12) gewonnenen, normiert gedachten Vergleichsfunktion

$$\psi_{nU} = \psi_{nU}[\mathbf{r}_i, c_j^n(\mathcal{R}_k')] \quad (17)$$

bilden wir den Erwartungswert des HAMILTON-Operators der Gl. (13 a). Der Erwartungswert hängt dann nur noch von den Variationsparametern $c_j^n(\mathcal{R}_k')$, welche ihrerseits Funktionen der Kerngleichgewichtslagen sind (vgl. § 1!), und weiter explizit von den Kerngleichgewichtslagen ab. Für U_n ergibt sich unter Berücksichtigung von Gl. (16)

$$U_n[c_j^n(\mathcal{R}_k'), \mathcal{R}_k'] = Z_n(c_j^n) + Q_n(c_j^n, \mathcal{R}_k') + V(\mathcal{R}_k') - U_L, \quad (18)$$

$$\text{wobei wir} \quad Z_n(c_j^n) = \int \psi_{nU}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, c_j^n) \left[\Delta(\mathbf{r}_1) - \frac{2}{r_1} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \psi_{nU}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, c_j^n) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2, \quad (19)$$

$$Q_n(c_j^n, \mathcal{R}_k') = 2 \sum_{k \neq 0} e_k \left[\frac{1}{R_k'} - \int \frac{|\psi_{nU}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, c_j^n)|^2}{|\mathcal{R}_k' - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \right] \quad (20)$$

$$\text{und} \quad V(\mathcal{R}_k') = \bar{P}(\mathcal{R}_k') - \sum_{k \neq 0} b/R_k^u \quad (21)$$

¹⁰ N. F. MOTT u. R. W. GURNEY, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford University Press, Oxford 1950.

gesetzt und berücksichtigt haben, daß die Vergleichsfunktion in den Ortskoordinaten beider Elektronen symmetrisch sein muß, wenn deren Spins antiparallel sein sollen. Mit Hilfe von Gl. (10) erhalten wir aus (18)

$$\frac{\partial}{\partial c_j^n} [Z_n(c_j^n) + Q_n(c_j^n, \mathfrak{R}_k')] = 0 \quad (22)$$

und mit Hilfe von Gl. (11)

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathfrak{R}_i'} P(\mathfrak{R}_k') &= -\nabla_{\mathfrak{R}_i'} \left[[Q_n(c_j^n, \mathfrak{R}_k') - \sum_{k \neq 0} \frac{b}{R_k' u}] \right] \\ &= \mathfrak{f}_i^n. \end{aligned} \quad (23)$$

Vergleichen wir Gl. (23) mit Gl. (23 a) der unter ⁹ zitierten Arbeit, dann erkennen wir, daß die rechte Seite von (23) gleich der Störkraft ist, welche am Gitterion im Orte \mathfrak{R}_i' angreift. Aus den Gln. (22) und (23) lassen sich, wie wir noch genauer sehen werden, iterativ sämtliche $c_j^n(\mathfrak{R}_k^n)$ einschließlich der dazugehörigen Kernruhelagen

$$\mathfrak{R}_k^n = \mathfrak{R}_k + \xi_k^n \quad (24)$$

für den Zustand n der Störstellenelektronen berechnen. Kennen wir die Variationsparameter, die neuen Gleichgewichtslagen und die Störkräfte, dann gilt, solange wir von nichtlinearen Gitterreaktionen absehen, für die Gitterverzerrungsenergie ¹¹

$$\overline{P(\mathfrak{R}_k^n)} - P(\mathfrak{R}_k) = \frac{1}{2} \sum_i \mathfrak{f}_i^n \xi_i^n, \quad (25)$$

und wir erhalten für die Gesamtenergie des gestörten Gitters im statischen Gleichgewicht für den Elektronenzustand n

$$\begin{aligned} U_n(\mathfrak{R}_k^n) &= Z_n(c_j^n(\mathfrak{R}_k^n)) + Q_n(c_j^n(\mathfrak{R}_k^n), \mathfrak{R}_k^n) \\ &- \sum_{i \neq 0} \frac{b}{(R_i^n)^u} + \frac{1}{2} \sum_i \mathfrak{f}_i^n \xi_i^n + P(\mathfrak{R}_k) - U_L. \end{aligned} \quad (26)$$

Wir wollen einmal abschätzen, wie weit bei der von uns verwendeten Modellvorstellung der Grundzustand des U-Zentrums unter dem Leitungsband liegt. Wir wählen wieder KCl als Beispiel. Dazu nehmen wir an, daß wegen der starken Lokalisation der Elektronen Q verschwindet. Z bedeutet dann die innere Energie des freien H^- , welche um 0,75 eV unter jener des Wasserstoffatoms liegt. Die Gitterverzerrungsenergie ergibt sich rein klassisch zu 0,2 eV, so daß, wenn wir noch die Abschätzung für $U_{\square B}$ am Ende von § 2 verwenden, aus (26) folgt

$U = U_H - 0,75 - 0,7 + 0,2 + P - U_{\square B} - U_H = -6,4 \text{ eV}$.
Dieses Ergebnis ist größenordnungsmäßig vernünftig,

da das Maximum der U-Bande bei KCl bei 5,8 eV liegt. In diesem Betrag ist allerdings die Gitterschwingungsenergie, die etwa ein Zehntel der Maximalenergie ausmacht (s. § 8!) enthalten. Nimmt man diesen Betrag als richtig an, dann liegt der angeregte Zustand des U-Zentrums ca. 1 eV unter dem Leitungsband. Schätzt man wieder mit der Unbestimmtheitsrelation die Ortsunschärfe ab, ergibt sich $\Delta r \cong 5,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, die Elektronenwolke des U-Zentrums reicht also bis zu den übernächsten Nachbarn im Kristall und der Näherungsansatz (12) ist nicht mehr besonders gut. Genauere Rechnungen müßten also auch Austauschwechselwirkungen zwischen Gitter- und Störstellenelektronen zulassen.

Der Erfolg eines jeden Variationsverfahrens hängt von der mehr oder weniger günstigen Wahl der Vergleichsfunktion ab. In unserem Falle wird diese von der Modellvorstellung des gestörten Kristalls bestimmt. Wie man an dieser Modellvorstellung leicht erkennt und wie auch obige Abschätzung zeigt, wird das eine der beiden Störstellenelektronen durch das Proton, das andere aber vorwiegend durch das Kristallfeld gebunden. Rein kugelsymmetrische Vergleichsfunktionen scheiden damit streng genommen aus, weil sie infolge zu geringer Anpassung an die Symmetrie des Kristallfeldes den für die Bindung des einen der beiden Elektronen energetisch entscheidenden Anteil stark unterdrücken. Um den rechnerischen Aufwand möglichst niedrig zu halten, wollen wir indessen trotz der ungenügenden Anpassung an die Symmetrie des HAMILTON-Operators kugelsymmetrische Ansätze wählen. Zwar liegen dann die Absolutwerte zweier Energieniveaus des U-Zentrums zu hoch, doch kann man annehmen, daß die Differenz jener Niveaus näher beim korrekten Wert liegt, weil bei lokalisierten Wellenfunktionen die Fehler, welche man durch zweimalige Verwendung kugelsymmetrischer Vergleichsfunktionen in Kauf genommen hat, sich teilweise bei der Differenzbildung der in Betracht kommenden Energierme kompensieren.

Als Vergleichsfunktion für den Grundzustand des U-Zentrums verwenden wir die einfachste zweiparametrische Funktion, die beim freien H^- noch einen stabilen Grundzustand liefert, nämlich ¹²

$$\psi_1 \sim \exp\{-c_1^1 r_1 - c_2^1 r_2\} + \exp\{-c_1^1 r_2 - c_2^1 r_1\}.$$

Bei deren Verwendung müssen wir mindestens mit drei verschiedenen Fehlerquellen rechnen. Einmal beschreibt die Vergleichsfunktion schon den Grundzustand des freien H^- nicht korrekt: Der derzeit beste Wert ¹³ liegt um 0,39 eV unter jener Energie

¹¹ F. WAHL, Z. Naturforsch. **15 a**, 616 [1960].

¹² S. CHANDRASEKHAR, Astrophys. J. **100**, 176 [1944].

¹³ E. HYLLEAAS u. E. MIDTAL, Phys. Rev. **103**, 829 [1956].

des Grundzustandes von H^- , die mit Hilfe der obigen Funktion gewonnen wird. Dann fällt der Erwartungswert der ersten drei Summanden unseres HAMILTON-Operators von (13 a) sogar noch geringer aus als im freien Zustand des H^- , weil die Variationsparameter unter dem zwar geringen, aber doch vorhandenen Einfluß des Kristallfeldanteils Q im HAMILTON-Operator andere als die maximal günstigen Werte für diese Funktion annehmen. Endlich unterdrückt sie wegen ihrer Kugelsymmetrie die bindende Wirkung des Kristallfeldes fast vollständig. Da wir

aber für den angeregten Zustand des U-Zentrums den Ansatz

$$\psi_2 \sim r_1 \exp\{-c_1^2 r_1 - c_1^2 r_2\} Y_{10}(\vartheta_1) + r_2 \exp\{-c_1^2 r_2 - c_2^2 r_1\} Y_{10}(\vartheta_2)$$

verwenden wollen — $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ bedeuten Kugelflächenfunktionen —, welcher im Prinzip die nämlichen Mängel aufweist, erwarten wir gemäß dem oben Gesagten für die Differenz der mit diesen beiden Funktionen gebildeten Erwartungswerte mit dem Experiment vergleichbare Ergebnisse.

§ 4. Die Wellenfunktionen und Energieeigenwerte für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand des U-Zentrums

Die normierte Vergleichsfunktion für den Grundzustand lautet

$$\psi_1 = A_1 [\psi_{11}(1) \psi_{12}(2) + \psi_{11}(2) \psi_{12}(1)], \quad (27)$$

wobei

$$\begin{aligned} \psi_{11}(1) &= [(c_1^1)^3/\pi]^{-1} \exp\{-c_1^1 r_1\}, \\ \psi_{12}(2) &= [(c_2^1)^3/\pi]^{-1} \exp\{-c_2^1 r_2\}, \quad A_1^2 = \left[2 + \frac{128(c_1^1 c_2^1)^3}{(c_1^1 + c_2^1)^6}\right]^{-1}. \end{aligned}$$

Für den Erwartungswert von Z_1 ergibt sich

$$Z_1 = c_1^1 c_2^1 + A_1^2 (c_1^1 - c_2^1)^2 + c_1^1 + c_2^1 + 2 A_1^2 \left[\frac{c_1^1 c_2^1}{c_1^1 + c_2^1} + \frac{(c_1^1 c_2^1)^2}{(c_1^1 + c_2^1)^3} + \frac{20(c_1^1 c_2^1)^3}{(c_1^1 + c_2^1)^5} \right] \quad (28)$$

sowie für den Erwartungswert Q_1

$$\begin{aligned} Q_1 = 2 A_1^2 \sum_{k \neq 0} \frac{e_k}{R_k'} & \left\{ (1 + c_1^1 R_k') \exp\{-2 c_1^1 R_k'\} + (1 + c_2^1 R_k') \exp\{-2 c_2^1 R_k'\} \right. \\ & \left. + \frac{64(c_1^1 c_2^1)^3}{(c_1^1 + c_2^1)^6} [2 + (c_1^1 + c_2^1) R_k' \exp\{-(c_1^1 + c_2^1) R_k'\}] \right\}. \quad (29) \end{aligned}$$

Aus Gl. (23) gewinnen wir für die ν -te Komponente der Störkraft auf das Gitterion am Ort \mathfrak{R}_i' ($\nu = X, Y, Z$)

$$\begin{aligned} (k_i^1)^\nu = - \frac{u b}{R_i'^{u+1}} + \frac{1}{R_i'^2 [64(c_1^1 c_2^1) + (c_1^1 + c_2^1)^6]} & \left\{ (c_1^1 + c_2^1)^6 [(1 + 2 c_1^1 R_i' + 2(c_1^1 R_i')^2) \exp\{-2 c_1^1 R_i'\} \right. \\ & \left. + (1 + 2 c_2^1 R_i' + 2(c_2^1 R_i')^2) \exp\{-2 c_2^1 R_i'\}] \right. \\ & \left. + 64(c_1^1 c_2^1)^3 [2 + 2(c_1^1 + c_2^1) R_i' + (c_1^1 + c_2^1)^2 R_i'^2] \exp\{-(c_1^1 + c_2^1) R_i'\} \right\}. \quad (30) \end{aligned}$$

In nullter Näherung bestimmen wir die Variationsparameter c_1^1 und c_2^1 mit Hilfe von Gl. (22) für $\mathfrak{R}_k' = \mathfrak{R}_k$, also für das unausgelenkte Gitter. Nach GOURARY und ADRIAN¹⁴ ergeben sich dann für die Variationsparameter folgende Werte:

	c_1^1	c_2^1		c_1^1	c_2^1
LiF	1,00	0,58	NaCl	1,00	0,47
NaF	1,01	0,50	KCl	1,01	0,44
LiCl	1,01	0,47	RbBr	1,02	0,39

Tab. 1.

Die Gl. (30) läßt sich nach einem Verfahren, welches STUMPF⁵ im zweiten Kapitel seines Buches ausführlich schildert, praktisch lösen. Jedoch sind die für dieses Verfahren notwendigen Vorarbeiten nur für KCl als Wirtsgitter geleistet worden¹⁵. Setzen wir die beiden Werte für KCl aus Tab. 1 in Gl. (30) ein,

¹⁴ B. S. GOURARY u. F. J. ADRIAN, Solid State Physics 1960, 10.

¹⁵ H. GROSS u. F. WAHL, Z. Naturforschg. 14 a, 285 [1959].

so ergeben sich z. B. für die Auslenkungen der nächsten Nachbarn der Störstelle nach diesem Verfahren

$$(\xi_k^X) = -0,02 d = -0,12 a_0^{16}. \quad (31)$$

Bei entsprechendem Rechenaufwand läßt sich die Auslenkung jedes Gitterions berechnen. Die Störkraft (30) ist jedoch bereits bei den übernächsten Nachbarn gleich Null, so daß wir es mit (31) bewenden lassen wollen.

Hätten wir unseren Rechnungen einen genaueren Modell-HAMILTON-Operator zugrunde gelegt und eine besser angepaßte Vergleichsfunktion verwendet, würden wir das bisher Berechnete als das Ergebnis einer ersten Stufe eines Iterationsverfahrens ansehen. So erscheint eine Fortführung der Rechnung wenig sinnvoll und wir verwenden hinfür die Werte aus Tab. 1.

Als Vergleichsfunktion für den angeregten Zustand dient uns die normierte 2^1P -Funktion

$$\psi_2(1/\sqrt{2}) [\psi_{21}(1) \psi_{22}(2) + \psi_{21}(2) \psi_{22}(1)] \quad (32)$$

mit $\psi_{21}(1) = [(c_1^2)^5/\pi]^{-1} r_1 \exp\{-c_1^2 r_1\} \cos \vartheta_1$; $\psi_{22}(2) = [(c_2^2)^3/\pi]^{-1} \exp\{-c_2^2 r_2\}$.

ϑ_i bedeutet den Winkel zwischen dem Radiusvektor des i -ten Elektrons und der Z -Achse. Für den Erwartungswert Z_2 findet man

$$Z_2 = \frac{1}{2} [(c_1^2)^2 + (c_2^2)^2] + \frac{1}{2} (c_1^2 + c_2^2) + \frac{c_1^2}{6} \left[3 - \frac{3(c_1^2)^4}{(c_1^2 + c_2^2)^4} - \frac{6(c_1^2)^4 c_2^2}{(c_1^2 + c_2^2)^5} + \frac{56(c_1^2)^4 (c_2^2)^3}{(c_1^2 + c_2^2)^7} \right] \quad (33)$$

und für den Erwartungswert Q_2

$$Q_2 = \sum_{k \neq 0} \frac{e_k}{R_k'} \left\{ \exp\{-2 c_1^2 R_k'\} \left[1 + \frac{3}{2} c_1^2 R_k' + (c_1^2 R_k')^2 + \frac{1}{3} (c_1^2 R_k')^3 \right] \right. \\ \left. + (3 \cos^2 \vartheta_k - 1) \left[-\frac{3}{2(c_1^2 R_k')^2} + \exp\{-2 c_1^2 R_k'\} \left(\frac{3}{2(c_1^2 R_k')^2} + \frac{3}{c_1^2 R_k'} + 3 + 2 c_1^2 R_k' \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + (c_1^2 R_k')^2 + \frac{1}{3} (c_1^2 R_k')^3 \right) \right] + \exp\{-2 c_2^2 R_k'\} (1 + c_2^2 R_k') \right\}. \quad (34)$$

Mit Hilfe von Gl. (23) gewinnt man wieder die Störkraft auf die Gitterionen. Dabei muß man beachten, daß wegen der geringeren Symmetrie des 2^1P -Zustandes gegenüber dem kugelsymmetrischen Grundzustand des U-Zentrums die Z -Komponenten der Störkräfte andere Werte aufweisen als die unter sich gleichen X - und Y -Komponenten.

Die Variationsparameter c_1^2 und c_2^2 bestimmen wir wieder in nullter Näherung mit Hilfe von Gl. (22) unter der Voraussetzung des starren Gitters. Nach GOURARY und ADRIAN¹⁴ ergeben sich folgende Werte für die c_1^2 :

LiF	0,53	LiCl	0,47	KCl	0,41 ¹⁷
NaF	0,50	NaCl	0,45	RbBr	0,40

Tab. 2.

Der Parameter c_2^2 hat allgemein den Wert Eins.

Für KCl wollen wir wieder die in nullter Näherung berechneten Gitterauslenkungen angeben. Da-

bei wurden auch noch die Auslenkungen der übernächsten Nachbarn bestimmt. Berücksichtigt man die Symmetrieverhältnisse, erhält man fünf voneinander verschiedene Auslenkungen

$$(\xi^2)_{100}^X = 0,04 d; \quad (\xi^2)_{001}^Z = 0; \\ (\xi^2)_{110}^X = -0,01 d; \quad (\xi^2)_{101}^X = 0; \\ (\xi^2)_{101}^Z = -0,02 d. \quad (35)$$

Insbesondere der Wert für $(\xi^2)_{101}^Z$ zeigt uns, daß es nicht genügt, nur die Auslenkungen der nächsten und übernächsten Nachbarn explizit zu berücksichtigen. Da die Zahlen (31) und (35) aber ohnehin mehr qualitative als quantitative Bedeutung haben, weil in¹⁵ u. a. falsche Abschirmkonstanten verwendet wurden (s. die unter⁹ zitierte Arbeit!), wollen wir uns mit (35) zufrieden geben. An der Größenordnung der schon berechneten Auslenkungen würde

¹⁶ a_0 ist der kleinste BOHRsche Radius des Wasserstoffatoms und die Längeneinheit der HARTREESchen atomaren Einheiten.

¹⁷ Dieser Wert für KCl wurde von mir zur Kontrolle auf einer Elektronenrechenmaschine berechnet. Die beiden Autoren geben die Zahl 0,42 an.

sich ohnedies nicht viel ändern, weil eine solche Auslenkung im wesentlichen der am herausgegriffenen Gitterion angreifenden Störkraft proportional ist. Nach dem oben über die Vergleichsfunktionen Gesagten kann man ohnehin nur für die Differenzen entsprechender Komponenten von (31) und (35) annehmen, daß sie in der Nähe der korrekten Differenzen zwischen den Auslenkungen des Grundzustandes und des angeregten Zustandes des U-Zentrums liegen.

Für die weitere Verwendung der Werte aus Tab. 2 gelten die nämlichen Argumente wie beim Grundzustand.

Nach Formel (26) läßt sich nun der Erwartungswert U_n in nullter Näherung leicht berechnen.

Für KCl ergeben sich folgende Zahlenwerte:

	Z_n	Q_n	$6 b/d^u$	$\frac{P(\mathfrak{R}_k)}{P(\mathfrak{R}_k)}$	$U_n + U_L$
$n = 1$	-0,505	0,011	-0,025	0,002	-0,517
$n = 2$	-0,410	0,083	-0,025	0,009	-0,343

und damit für $U_1 = -14,07 + 8,4 = -5,67$ eV
und $U_2 = -9,34 + 8,4 = -0,94$ eV.

Subtrahieren wir noch von der Energie des Grundzustandes die Differenz zwischen dem Energiewert des freien H^- , welcher der von uns verwendeten Vergleichsfunktion zugeordnet ist, und dem besten theoretischen Wert¹³, so erhalten wir die korrigierte Energie

$$U_1 = -5,67 - 0,39 = -6,06 \text{ eV.}$$

Dieser Wert dürfte dem wirklichen einigermaßen nahekommen. Allerdings erfaßt die obige Korrektur die bindende Wirkung des Kristallfeldes nicht, so daß der wahre Wert noch tiefer liegen mag. Da aber die Vergleichsfunktion für den angeregten Zustand des U-Zentrums diese bindende Wirkung gleichfalls ungenügend beschreibt, wird bei der Bildung der Differenz $U_2 - U_1$ zumindest ein Teil dieses letzten Fehlers herausfallen. Es ergibt sich für

$$U_2 - U_1 = 4,63 \text{ eV bzw. mit Korrektur } 5,02 \text{ eV. (36)}$$

Für diese Differenz – allerdings ohne Berücksichtigung der Gitterverzerrungsenergie, welche in (36) aber nach den obigen Bemerkungen wohl nur größenordnungsmäßig richtig enthalten ist – haben GOURARY und ADRIAN¹⁴ folgende Werte gefunden (die Werte in den Klammern sind die korrigierten!):

LiF	0,276 = 7,50 eV (7,89 eV)
NaF	0,237 = 6,45 eV (6,83 eV)
LiCl	0,209 = 5,68 eV (6,07 eV)
NaCl	0,188 = 5,11 eV (5,50 eV)
KCl	0,164 = 4,46 eV (4,85 eV)
RbBr	0,145 = 3,94 eV (4,33 eV)

Tab. 3.

§ 5. Gitterschwingungen

Die Entwicklung (7) für $U_n(X_k)$ können wir für kleine Auslenkungen ξ_j^n nach dem quadratischen Glied abbrechen – die höheren Glieder sind wesentlich für den thermischen Ausgleich im Gitter, für unsere Fragestellung aber unwichtig. Da die quadratischen Glieder in den Auslenkungen stets eine Energieerhöhung bewirken, treten in die Gittergleichgewichtslagen rücktreibende Kräfte auf. Die quadratischen Ausdrücke können wir demnach als eigentliche Ursache für die Schwingungsmöglichkeit des Kristallgitters betrachten. Wir erhalten, indem wir die Entwicklung (7) in die Kernbewegungsgleichung (4) einsetzen und die Gln. (6) und (8) beachten

$$\left[- \sum_k \frac{1}{2 M_k} \frac{\partial^2}{\partial (\xi_k^n)^2} + \frac{1}{2} \sum_{k,l} A_{kl}^n \xi_k^n \xi_l^n \right] \varphi_m^n(\xi_j^n) = [E_m^n - U_n(X_j^n)] \varphi_m^n(\xi_j^n). \quad (37)$$

Die Entwicklungskoeffizienten A_{kl}^n sind spezifisch für einen bestimmten Stöorzustand des Kristalls und hängen demnach sowohl vom Modell der Störstelle als auch vom Zustand der Störstellenelektronen ab. Da wir in dieser Arbeit auf eine explizite Berechnung der Gitterschwingungen des gestörten Kristalls verzichten wollen, setzen wir näherungsweise

$$A_{kl}^n \approx A_{kl} \text{ (Idealkristall) und } M_k = M_k \text{ (Idealkristall).} \quad (38)$$

Mit $\xi_k^n = M_k^{-1/2} \bar{\xi}_k^n$ und $A_{kl}^n = A_{kl}^n M_k^{-1/2} M_l^{-1/2}$ läßt sich (37) in eine Form bringen, die erlaubt, den HAMILTON-Operator durch eine Orthogonaltransformation in Diagonalgestalt zu bringen [s. die formal analogen Gln. (43) und (44) unten!]. Das eigentliche Problem ist dann die Lösung der (43) entsprechenden Eigenwertgleichung. Die Matrix A_{kl}^n läßt sich bei nur durch Störzentren gestörten Kristallen in

$$\bar{A}_{kl}^n = \bar{A}_{kl} + C_k^n \quad (38 a)$$

zerlegen⁵. Hierbei ist \bar{A}_{kl}^n die \bar{A}_k^n entsprechende Matrix des idealen Gitters. Sind die Bindungskräfte im Real-kristall nur wenig von jenen im Idealkristall verschieden und sind keine Fremddionen vorhanden mit Massen, welche stark von den Massen der regulären Gitterionen abweichen, dann kann man in nullter Näherung die Matrix C_k^n vernachlässigen. Nun sind zwar in unserem

Fall die Bindungskräfte ähnlich wie im Idealkristall, da sich die Gleichgewichtslagen des gestörten nur wenig von jenen des ungestörten Kristalls unterscheiden (s. § 4!), aber es sind in der Gestalt der U-Zentren Protonen sehr leichte Fremddionen im Gitter vorhanden. Die oben genannte nullte Näherung wäre also nur dann noch sinnvoll, wenn man nachweisen könnte, daß die Protonenschwingungen nicht mit den Bewegungen der Störstellenelektronen gekoppelt sind. Für einen solchen Sachverhalt sprechen einige qualitative Gründe, doch muß diese Frage zweifellos noch genauer theoretisch untersucht werden. In dieser Arbeit fassen wir die Unabhängigkeit der Protonenschwingung von der Elektronenbewegung als Postulat auf und untersuchen die aus dessen Gültigkeit resultierenden Konsequenzen.

Wir führen nun folgende Substitution durch¹⁸:

$$\zeta_{ak}^n = \frac{M_- \zeta_{2k-1}^n + M_+ \zeta_{2k}^n}{M_+ + M_-}; \quad \zeta_{0k}^n = \zeta_{2k}^n - \zeta_{2k-1}^n. \quad (39)$$

$\{\zeta_2^n, \zeta_4^n, \zeta_6^n\}$, $\{\zeta_1^n, \zeta_3^n, \zeta_5^n\}$, ..., sind die kartesischen Auslenkungs koordinaten zweier entgegengesetzt geladener benachbarter Gitterionen mit den Massen M_+ und M_- . Mit Hilfe von (39) kann man in guter Näherung — insbesondere wenn $M_+ \approx M_-$ oder wenn M_+ und M_- sehr voneinander unterschieden sind — die optischen und akustischen Eigenschwingungen des idealen Gitters voneinander trennen. (Bei N Gitterfreiheitsgraden gibt es im allgemeinen N verschiedene Gittereigenfrequenzen, zur Hälfte optischen, zur anderen Hälfte akustischen Eigenschwingungen zugeordnet; die Eigenschwingungen jedes Zweiges bestehen ihrerseits zu zwei Dritteln aus transversalen und zu einem Drittel aus longitudinalen Schwingungen.)

$$\text{Mit } \varphi_{ak}^n(\zeta_k^n) = \varphi_{0m}^n(\zeta_{0k}^n) \varphi_{am}^n(\zeta_{ak}^n) \quad (40)$$

erhält man, wie man genauer bei WAGNER¹⁸ nachlesen kann, zwei SCHRÖDINGER-Gleichungen, von denen jede nur von den Koordinaten eines Schwingungszweiges abhängt. Seien $M_a = M_+ + M_-$ und $M_0 = M_+ M_- / (M_+ + M_-)$ die reduzierten Massen der beiden Schwingungszweige, dann gilt

$$\left[-\frac{1}{2M_v} \sum_k^{N/2} \frac{\partial^2}{\partial \zeta_{vk}^n} + \frac{1}{2} \sum_{j,k}^{N/2} a_{vjk} \zeta_{vj}^n \zeta_{vk}^n \right] \varphi_{vm}^n(\zeta_{vm}^n) = \varepsilon_{vm}^n \varphi_{vm}^n(\zeta_{vm}^n), \quad (41)$$

$$E_m^n = U_n(X_k^n) + \varepsilon_{0m}^n + \varepsilon_{am}^n. \quad (42)$$

Die weitere Behandlung gilt für beide Zweige gleichermaßen, der Einfachheit halber verzichten wir aber auf den Index $v=a$ (akustisch), o (optisch).

Die Schwingungsgleichungen (41) lassen sich durch eine Transformation ihres HAMILTON-Operators

auf Normalkoordinaten in ein System ungekoppelter Oszillator-Gleichungen zerlegen, deren Wellenfunktionen und Eigenwerte ja bekannt sind.

Zu jeder symmetrischen Matrix \mathbf{a} läßt sich bekanntlich eine orthogonale Matrix \mathbf{b} so angeben, daß die transformierte Matrix $\mathbf{b}^+ \mathbf{a} \mathbf{b}$ eine Diagonalmatrix ist. Die Matrix \mathbf{b} enthält die Eigenvektoren von \mathbf{a} als Spalten, die transponierte \mathbf{b}^+ demgemäß als Zeilen. Bezeichnen wir die Eigenwerte von \mathbf{a} mit $M(\omega_i)^2$, dann gilt

$$\sum_{k,j} b_{ik}^+ a_{kj} b_{jl} = M \delta_{il} (\omega_i)^2 = M(\omega_i)^2, \quad (43)$$

und die Koordinaten transformieren sich folgendermaßen:

$$\zeta_k^n = \sum_i b_{ki} q_i^n; \quad q_i^n = \sum_k b_{ik} \zeta_k^n. \quad (44)$$

Durch die Normalkoordinatentransformation geht der HAMILTON-Operator jeder der beiden Gln. (41) in eine rein quadratische Form in den Normalkoordinaten q_k^n über, so daß die SCHRÖDINGER-Gleichungen durch den Ansatz einer Produktwellenfunktion jeweils in $N/2$ vollständig entkoppelte Einoszillatoren-Gleichungen zerfallen:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial (q_k^n)^2} + \frac{1}{2} M \omega_k^2 (q_k^n)^2 \right] \Phi_{m_k}(q_k^n) = \varepsilon_{m_k}^n \Phi_{m_k}(q_k^n), \quad k=1, 2, \dots, N/2 \quad (45)$$

mit

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

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

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

Die $\Phi_{m_k}^n$ sind die Wellenfunktionen linearer, harmonischer Oszillatoren, deren Eigenfrequenzen durch ω_k gegeben sind. Die Summe aller Energieeigenwerte $\varepsilon_{m_k}^n$, der akustischen wie der optischen, ist nach Gl. (42) dem Eigenwert $E_m^n - U_n(X_k^n)$ der Gitterschwingungsgleichung (37) gleichzusetzen.

Die Eigenvektoren b_{ik} und Eigenfrequenzen ω_k des idealen Gitters wollen wir als bekannt voraussetzen. Dann läßt sich leicht zeigen, daß die Normalkoordinaten für zwei Elektronenzustände n und n' nur durch Nullpunktverschiebungen getrennt sind.

Die reduzierten Auslenkungen ζ_k^n sind auf die Ruhelagen des Zustandes n der Störstellenelektronen bezogen. Nach (39) gilt

$$\zeta_k^{n'} = \zeta_k^n - \lambda_k^{nn'}$$

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

$$\text{bzw. } \lambda_k^{nn'} = (X_{2k}^{n'} - X_{2k}^n) - (X_{2k-1}^{n'} - X_{2k-1}^n). \quad (46)$$

¹⁸ M. WAGNER, Z. Naturforschg. 15 a, 889 [1960].

Berücksichtigen wir die Gln. (44), so ergibt sich aus (46)

$$q_i^{n'} = q_i^n - \sum_k^{N/2} b_{ik}^+ \lambda_k^{nn'} \quad (47)$$

Den im $N/2$ dimensionalen akustischen (optischen) Raum definierten Verschiebungsvektor $\lambda_k^{nn'}$ kann man nach dem im selben Raum vollständigen System der Eigenvektoren b_{ki} entwickeln

$$\lambda_k^{nn'} = \sum_j^{N/2} b_{ki} a_i^{nn'} \quad (48)$$

und wir erhalten somit aus (47)

$$q_i^{n'} = q_i^n - a_i^{nn'} \quad \text{mit} \quad a_j^{nn'} = \sum_k^{N/2} b_{ik}^+ \lambda_k^{nn'} \quad (49)$$

Die Gleichheit der Eigenschwingungen bei verschiedenen Elektronenzuständen bedeutet also lediglich, daß die dynamischen Reaktionen des Gitters in beiden Zuständen näherungsweise gleich sind, nicht aber, daß die Störstellenelektronen vom Gitter vollständig abgekoppelt sind. Den Nullpunktverschiebungen der Normalkoordinaten kommt, wie wir später noch genauer sehen werden, große Bedeutung zu.

§ 6. Die Wellenfunktionen der Störstellenelektronen in der Gitterdynamik

Wie wir gesehen haben, ändert sich bei einem Elektronenübergang in den von uns verwandten Vergleichsfunktionen praktisch nur einer der beiden Parameter. Es genügt deshalb, der Gitterdynamik eine Wellenfunktion $\psi_n[x_i, c^n(X_k)]$ zugrunde zu legen, welche lediglich noch einen Variationsparameter $c^n(X_k)$ enthält. Da die durch Gl. (6) definierten gitterdynamischen Auslenkungen bei null-dimensionalen Störungen klein sind, können wir den Variationsparameter $c^n(X_k) = c^n(X_k^n + \xi_k^n)$ in eine rasch konvergente Reihe nach den ξ_k^n , bzw. auch nach den durch (39) definierten reduzierten Auslenkungen entwickeln

$$c^n(\xi_k^n) = c_0^n + \sum_{v,j} c_{vj}^n \xi_{vj}^n \quad (50)$$

mit $c_0^n = c^n(X_k^n)$. Da wir c_0^n aus der Gitterstatik kennen, müssen wir nur noch die linearen Entwicklungskoeffizienten c_{vj}^n , auf welche man sich bei null-dimensionalen Störungen beschränken kann, berech-

nen. Diese ergeben sich, wie man in der Arbeit von STUMPF und WAGNER¹⁹ nachlesen kann, zu

$$c_{vj}^n = \frac{\frac{\partial^2}{\partial \xi_{vj}^n \partial c_0^n} U_n(c_0^n, X_k^n)}{\frac{d^2}{d(c_0^n)^2} U_n(c_0^n, X_k^n)} \quad (51)$$

Beachten wir Gl. (18), dann sehen wir, daß im Erwartungswert U_n nur $Q_n(c^n, \mathfrak{R}_k')$ sowohl von den Gitterauslenkungen als auch vom Variationsparameter abhängt. Entwickeln wir die rechte Seite von Gl. (20) um die idealen Ruhelagen \mathfrak{R}_k bis zum linearen Glied und beachten, daß die gitterdynamischen Auslenkungen ξ_k^n gemäß (6) als willkürliche Auslenkungen aus den Gleichgewichtslagen des gestörten Kristalls definiert sind, dann gilt mit

$$\mathfrak{R}_k' - \mathfrak{R}_k = \xi_k^n + (\mathfrak{R}_k^n - \mathfrak{R}_k)$$

für den einzigen, sowohl von den gitterdynamischen Auslenkungen wie vom Variationsparameter abhängigen Ausdruck in $Q_n(c^n, \mathfrak{R}_k')$

$$2 \sum_k (\xi_k^n + \mathfrak{R}_k^n - \mathfrak{R}_k) \nabla_k e_k \cdot \int |\psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; c^n)|^2 \frac{dv_1 dv_2}{|\mathfrak{R}_k^n - \mathbf{r}_1|} \quad (52)$$

Mit Hilfe der Substitution (39) läßt sich (52) auf die reduzierten Auslenkungen ξ_{vj}^n bzw. in vektorieller Schreibweise ξ_{vk}^n umschreiben. Ersetzt man in (52) den Gradienten im Gitterpunkt \mathfrak{R}_k und in dem ihm gemäß (39) zugeordneten benachbarten Gitterpunkt, welcher mit einem Ion entgegengesetzter Ladung besetzt ist, durch den Gradienten genommen im Mittelpunkt \mathfrak{R}_k^0 der Zelle, welche von diesem Ionenpaar gebildet wird, dann entsteht aus (52) näherungsweise

$$2 \sum_k \xi_{0k}^n \nabla_k \int |\psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; c^n)|^2 \frac{dv_1 dv_2}{|\mathfrak{R}_k^0 - \mathbf{r}_1|} \quad (53)$$

Die Summe ist über alle $N/6$ Ionenpaare des Gitters zu erstrecken. Die „akustischen“ Auslenkungen ξ_{ak}^n fallen heraus, wenn der Schwerpunkt eines Ionenpaares in Ruhe bleibt, d. h. die rücktreibenden Kräfte auf die beiden Ionen eines Paares gleich sind. Je genauer also die oben erwähnte Interpolation für die beiden Gradienten ist, desto exakter gilt Gl. (53). Für die dem Störzentrum unmittelbar benachbarten Ionenpaare verliert diese Interpolation zwar nahezu ihren Sinn, da die Kräfte auf die nächsten Nachbarn, wie wir wissen, erheblich höher als jene auf die übernächsten Nachbarn sind. Trotz dieses Einwandes wollen wir einfachheitshalber (53) zugrunde legen.

¹⁹ H. STUMPF u. M. WAGNER, Z. Naturforschg. 15 a, 30 [1960].

Dann sind die Elektronenwellenfunktionen nur noch mit dem optischen Zweig der Gitterschwingungen gekoppelt: Setzen wir (53) in Gl. (51) ein, wobei wir beachten müssen, daß (51) durchlaufend indiziert, (53) aber vektoriell dargestellt ist, dann erhalten wir für die Entwicklungskoeffizienten des Variationsparameters mit

$$\frac{d^2}{d(c_0^n)^2} U_n(c_0^n, X_k^n) = N_n, \\ c_{aj}^n = 0; \quad c_{0j}^n = \frac{2}{N_n} \frac{d}{dc_0^n} \nabla_k^j \int |\psi_n|^2 \frac{dv_1 dv_2}{|\mathfrak{R}_k^0 - \mathbf{r}_1|}. \quad (54)$$

Fortan stehen die ζ_k^n nur noch für die „optischen“ Auslenkungen.

Wir führen nun den normierten Vektor

$$\eta_j^n = (\gamma^n)^{-1} \nabla_k^j \int |\psi_n|^2 \frac{dv_1 dv_2}{|\mathfrak{R}_k^0 - \mathbf{r}_1|}; \\ (\gamma^n)^2 = \sum_k \left[\nabla_k^j \int |\psi_n|^2 \frac{dv_1 dv_2}{|\mathfrak{R}_k^0 - \mathbf{r}_1|} \right]^2 \quad (55)$$

ein und erhalten mit dessen Hilfe aus (54)

$$c_j^n = \frac{2}{N_n} \frac{d}{dc_0^n} (\gamma^n \eta_j^n). \quad (56)$$

Multiplizieren wir beiderseits mit ζ_j^n und summieren über j , dann ergibt sich die Invariante

$$\sum_j c_j^n \zeta_j^n = \frac{2}{N_n} \sum_j \zeta_j^n \frac{d}{dc_0^n} (\gamma^n \eta_j^n); \quad (57)$$

denn die ζ_j^n wie die c_j^n lassen sich als die Komponenten zweier Vektoren im $N/2$ dimensionalen „optischen“ Raum auffassen. c_j^n , und damit nach (56) auch η_j^n , muß sich also genau so wie ζ_j^n nach Gl. (44) als Linearkombination jener Eigenvektoren schreiben lassen, welche den „optischen“ Raum aufspannen. Wie man leicht sieht, ist η_k^n ein longitudinaler Vektor, und zwar kann man mit einigem Recht η_k^n durch solche Gittereigenvektoren darstellen, die lediglich dem langwelligen Bereich der optischen Longitudinalschwingungen angehören, wie man genauer bei WAGNER¹⁸ nachlesen kann. Bekanntlich sind nun die Eigenfrequenzen bei Ionenkristallen im optisch-longitudinalen Zweig vor allem im langwelligen Gebiet quasientartet, so daß sich jede normierte Linearkombination der eigentlichen Eigenvektoren ebenfalls als Eigenvektor auffassen läßt. Somit können wir den normierten Vektor η_j^n als Eigenvektor verwenden. Seine Komponenten seien η_{j1}^n . Zu diesem Eigenvektor suchen wir noch ein orthogonales System η_{jk}^n ($k=2, 3, 4, \dots$) normierter Vektoren und haben damit ein vollständiges, den optisch-longi-

tudinalen Eigenvektoren äquivalentes System. Es gilt also entsprechend zu (44)

$$\zeta_j^n = \sum_k \eta_{jk}^n q_k^n. \quad (58)$$

Für die Koeffizienten a_k^n der Normalkoordinaten folgt mit (58) aus Gl. (57)

$$a_k^n = \frac{2}{N_n} \sum_j \eta_{jk}^n \frac{d}{dc_0^n} (\gamma^n \eta_j^n). \quad (59)$$

Unter Berücksichtigung der Orthogonalität der η_{jk}^n und mit der Annahme, daß für $k \geq 2$ die η_{jk}^n von c_0^n , also vom Elektronenzustand unabhängig sind, erhält man mit Hilfe von (59) aus Gl. (57) die Beziehung

$$\sum_j c_j^n \zeta_j^n = \frac{2}{N_n} \frac{d\gamma^n}{dc_0^n} q_1^n = a_1^n q_1^n \quad (60)$$

und damit aus Gl. (50) für die dynamische Wellenfunktion die sehr einfache Formel

$$\psi_n(r_i, c_0^n + \sum_j c_j^n \zeta_j^n) = \psi_n(r_i, c_0^n + a_1^n q_1^n). \quad (61)$$

Wollen wir die obige Annahme, daß die η_{jk}^n für $k \geq 2$ vom Elektronenzustand unabhängig sind, nicht machen, dann wählen wir

$$\eta_{j2}^n = \frac{d}{dc_0^n} \eta_{j1}^n$$

als zweiten Gittervektor und bestimmen η_{j2}^n aus der Gleichung

$$\eta_{j2}^n = h_1 \eta_{j1}^n + h_2 \eta_{j2}^n$$

unter Beachtung der Orthogonalitäts- und der Normierungsbedingung. Dann ist die Elektronenwellenfunktion an zwei Normalkoordinaten gekoppelt. Doch ist der Koeffizient der zweiten Normalkoordinate im Vergleich zu jenem der ersten vernachlässigbar klein.

Bei Übergängen zwischen zwei Elektronenzuständen n und n' müssen wir beide Elektronenzustände gleichzeitig beschreiben und dazu natürlich ein einziges Eigenvektorsystem benutzen. Als ersten Eigenvektor nehmen wir

$$b_{k1} = \eta_k^n. \quad (62)$$

Den zweiten Eigenvektor b_{k2} wählen wir so, daß sich $\eta_k^{n'}$ als Linearkombination von b_{k1} und b_{k2} darstellen läßt. Die beiden Koeffizienten b_1 und b_2 ergeben sich aus den Orthonormalitätsbedingungen zu

$$b_1 = \sum_k \eta_k^{n'} \eta_k^n; \quad b_2 = 1 - b_1^2. \quad (63)$$

Es hängen also b_{k1} und b_{k2} sowie b_1 und b_2 von c^n und $c^{n'}$ ab. Die weiteren Eigenvektoren mögen nun von den Elektronenzuständen unabhängig sein (will

man diese Forderung nicht stellen, hat man in sinn-
gemäßer Erweiterung des oben kurz erwähnten Ver-
fahrens statt zwei Eigenvektoren deren vier zu wäh-
len!). Aus Gl. (59) erhält man nach einfacher Rech-
nung die Koeffizienten a_1^n , a_2^n , $a_1^{n'}$ und $a_2^{n'}$, wenn man
beachtet, daß das Orthogonalsystem nunmehr aus
 b_{k1} , b_{k2} , ... besteht. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} N_n a_1^n &= 2 \frac{d\gamma^n}{dc_0^n}; & N_n a_2^n &= 2 \frac{\gamma^n}{b_2} \frac{db_1}{dc_0^n}; \\ N_{n'} a_1^{n'} &= 2 \frac{d}{dc_0^{n'}} (b_1 \gamma^{n'}); & \\ N_{n'} a_2^{n'} &= 2 \frac{d}{dc_0^{n'}} (b_2 \gamma^{n'}), \end{aligned} \quad (64)$$

und wir erhalten für die beiden Elektronenwellen-
funktionen die Ausdrücke

$$\begin{aligned} \psi_n(r_i, c_0^n + a_1^n q_1^n + a_2^n q_2^n); \\ \psi_{n'}(r_i, c_0^{n'} + a_1^{n'} q_1^{n'} + a_2^{n'} q_2^{n'}). \end{aligned} \quad (65)$$

Dieses Ergebnis ist anschaulich verständlich: Da die
beiden Elektronenzustände n und n' im allgemeinen
eine verschiedene Symmetrie aufweisen, müssen sie
bei gleichzeitiger Beschreibung mindestens an zwei
Gitteroszillatoren gekoppelt sein.

Nun wollen wir noch kurz die potentielle Energie
der Gitterschwingungsgleichung in Normalkoordina-
ten herleiten. Nach Gl. (18) gilt in kartesischen Ko-
ordinaten

$$U_n[c^n(X_k), X_k] = V(X_k) + \bar{U}_n[c^n(X_k + \xi_k^n), X_k + \xi_k^n], \quad (66)$$

wobei wir abkürzend $\bar{U}_n = Z_n + Q_n$ gesetzt haben.
Wir transformieren nun \bar{U}_n auf die optischen Aus-
lenkungen ξ_k^n und entwickeln \bar{U}_n nach diesen bis zum
linearen Glied (würden wir bis zum quadratischen
Glied entwickeln, würde sich zeigen, daß den Gitter-
oszillatoren in verschiedenen Elektronenzuständen
verschiedene Frequenzen zugeordnet sind. Wir wol-
len aber in dieser Arbeit auf die Untersuchung sol-
cher Effekte, die von der Änderung der Eigenfre-
quenzen herrühren, verzichten!). Berücksichtigen wir
die Gln. (22) und (51) sowie (56), so ergibt sich
$$\bar{U}_n[c^n(\xi_k^n), \xi_k^n] = \bar{U}_n(c_0^n, X_k^n) + 2 \sum_k \xi_k^n \gamma^n \eta_k^n. \quad (67)$$

Da b_{k1} und b_{k2} Eigenvektoren sind, gilt

$$\xi_k^n = b_{k1} q_1^n + b_{k2} q_2^n + \dots,$$

und unter Beachtung von (62) und (63) findet man
nach leichter Rechnung

$$U_n[c^n(X_k), X_k] = V(X_k) + \bar{U}_n(c_0^n, X_k^n) + 2 \gamma^n q_1^n, \quad (68)$$

$$\begin{aligned} U_{n'}[c^{n'}(X_k), X_k] &= V(X_k) + \bar{U}_{n'}(c_0^{n'}, X_k^{n'}) \\ &+ 2 \gamma^{n'} (b_1 q_1^{n'} + b_2 q_2^{n'}). \end{aligned} \quad (69)$$

§ 7. Bestimmung der Nullpunktverschiebungen der Gitteroszillatoren

Zur direkten Bestimmung der Nullpunktverschie-
bungen der Normalkoordinaten gehen wir aus von
dem Zustand, in dem eines der beiden Störstellen-
elektronen sich am unteren Rande des Leitungsban-
des befindet. Die diesem Zustand zugeordneten „opti-
schen“ Normalkoordinaten nennen wir q_k^∞ . Aus
Formel (41) ergibt sich nach deren Transformation
auf Normalkoordinaten für die von den optischen
Schwingungen herrührende potentielle Energie ins-
besondere

$$V(X_k) = \frac{1}{2} M \sum_k^{N/2} \omega_k^2 (q_k^\infty)^2; \quad M = \frac{M_+ + M_-}{M_+ + M_-} \quad (70)$$

oder mit $q_k^\infty = q_k^n - a_k^{n\infty}$

$$\begin{aligned} V(X_k) &= \frac{1}{2} M \sum_k^{N/2} \omega_k^2 (q_k^n)^2 - M \sum_k^{N/2} \omega_k^2 a_k^{n\infty} q_k^n \\ &+ \frac{1}{2} M \sum_k^{N/2} \omega_k^2 (a_k^{n\infty})^2. \end{aligned} \quad (71)$$

Setzen wir diese definitionsgemäß vom Elektronen-
zustand unabhängige Beziehung für $V(X_k)$ in (68)
und (69) ein, so finden wir

$$\begin{aligned} U_n &= U_n(c_0^n, X_k^n) + 2 \gamma^n q_1^n - M \sum_k \omega_k^2 a_k^{n\infty} q_k^n \\ &+ \frac{1}{2} M \sum_k \omega_k^2 (q_k^n)^2, \end{aligned} \quad (72)$$

$$\begin{aligned} U_{n'} &= U_{n'}(c_0^{n'}, X_k^{n'}) + 2 \gamma^2 [b_1 q_1^{n'} + b_2 q_2^{n'}] \\ &- M \sum_k \omega_k^2 a_k^{n\infty} q_k^{n'} + \frac{1}{2} M \sum_k \omega_k^2 (q_k^{n'})^2. \end{aligned} \quad (73)$$

Die beiden letzten Gleichungen dürfen aber keine
linearen Glieder in den ihnen eigenen Koordinaten
 q_i^n bzw. $q_i^{n'}$ enthalten. Daraus resultieren zwei Glei-
chungssysteme, welche mit der aus Gl. (49) folgen-
den Beziehung $a_i^{nn'} = a_i^{n\infty} - a_i^{n'\infty}$ zu

$$\begin{aligned} a_1^{nn'} &= \frac{2}{M \omega_1^2} (\gamma^n - b_1 \gamma^{n'}); \\ a_2^{nn'} &= - \frac{2}{M \omega_1^2} b_2 \gamma^{n'}; \\ a_k^{nn'} &= 0 \quad \text{für } k=3, \dots, N/2 \end{aligned} \quad (74)$$

führen. Für die beiden Oszillatoren, welche als ein-
zige Nullpunktverschiebungen erfahren, benützen
wir eine einzige Frequenz ω_1 . Diese ist gegeben
durch

$$\omega_1 = \sqrt{\epsilon/n^2} \omega_0, \quad (75)$$

wobei ω_0 die ultrarote Dispersionsfrequenz des betreffenden Kristalls bedeutet²⁰.

Viel wichtiger als die beiden Nullpunktverschiebungen einzeln ist ihre Quadratsumme.

Der maximale Unterschied der potentiellen Energie der auf Normalkoordinaten transformierten Kernschwingungsgleichung (41) zwischen den Zuständen n und n' ist

$$\frac{1}{2} M \sum_i^{N/2} \omega_i^2 (\alpha_i^{nn'})^2. \quad (76)$$

Da nur zwei Gitteroszillatoren Nullpunktverschiebungen erfahren und die beiden Oszillatoren eine gemeinsame Frequenz ω_1 besitzen, erhalten wir aus (76)

$$\hbar \omega_1 (x+y) \quad \text{mit } x = \frac{(a_1^{nn'})^2}{2 x_0^2}, \quad y = \frac{(a_2^{nn'})^2}{2 x_0^2}, \quad x_0^2 = \frac{\hbar}{M \omega_1}, \quad (77)$$

x und y sind dimensionslos. Klassisch physikalisch ist $\hbar \omega_1 (x+y)$ die maximale potentielle Energie, die beide Oszillatoren zusammen bei der Veränderung ihrer Nullpunkte in Schwingungsenergie umsetzen können. Da die Elektronen des U-Zentrums nur elektrische Wirkungen auf die Gitterionen ausüben, muß (76) bzw. (77) gleich der Energie der Umpolarisation des Gitters sein, welche die Störstellenelektronen beim Übergang vom Zustand n in n' bewerkstelligen. Wir vermuten, daß (77) quantenmechanisch die energetisch wahrscheinlichste Gitteranregung bedeutet. Dies wird sich später als zutreffend herausstellen. Berücksichtigen wir (74), so ergibt sich aus (77)

$$(x+y) = \frac{2}{M \omega_1^2} [(\gamma^n)^2 + b_1^2 (\gamma^{n'})^2 - 2 b_1 \gamma^n \gamma^{n'} + b_2^2 (\gamma^{n'})^2]. \quad (78)$$

Mit Hilfe der Definitionsgleichungen für γ^n , b_1 und b_2 läßt sich dieser Ausdruck berechnen. Bei der praktischen Auswertung verwandelt man zweckmäßigerweise die auftretenden Gittersummen näherungsweise in Integrale. Die Ergebnisse der Berechnung von $(x+y)$ und die dabei benützten Parameter findet man in Tab. 4.

	NaCl	KCl	RbBr
Gitterkonstante $d \cdot 10^8 \text{ cm}$	2,81	3,14	3,43
ϵ	5,81	4,78	5,16
n^2	2,33	2,18	2,6
$\omega_0 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$	3,085	2,687	1,23
$\omega_1 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$	4,87	3,985	2,445
$\hbar \omega_1 \text{ eV}$	0,032	0,026	0,016
$(x+y)$	22	22	38

Tab. 4.

§ 8. Die Absorptionsbande

Wir können nunmehr die Wellenfunktionen der Störstellenelektronen auch im dynamischen Fall als bekannt voraussetzen, kennen damit die Gesamtwellenfunktion und sind somit in der Lage, Übergangswahrscheinlichkeiten jeglicher Art zu berechnen, wenn die Übergangsoperatoren bekannt sind. Insbesondere lautet der Übergangsoperator optischer Übergänge am U-Zentrum, wenn wir uns auf Dipolstrahlung beschränken, $\mathfrak{D} = -e_0(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$. Wenn wir nunmehr berücksichtigen, daß die Wellenfunktionen in den Ortskoordinaten beider Elektronen symmetrisch sind, daß nur zwei Gitteroszillatoren Nullpunktverschiebungen erleiden und die Normalkoordinaten zweier Elektronenzustände gemäß (49) zusammenhängen und endlich, daß die $\Phi_{m_i}(q_i^n)$ aufeinander orthogonal sind, erhält man für die Übergangsmatrixelemente folgende Formel

$$\mathfrak{D}_{n, m_1, m_2; n', m_1', m_2'} = -2 e_0 \int \int \int \psi_n^*(\mathbf{r}_i, c_0^n + a_1^n q_1^n + a_2^n q_2^n) \mathbf{r}_1 \psi_{n'}(\mathbf{r}_i, c_n^{n'} + a_1^{n'} q_1^{n'} + a_2^{n'} q_2^{n'}) \cdot \Phi_{m_1}^*(q_1^n) \Phi_{m_2}^*(q_2^n) \Phi_{m_1'}(q_1^{n'} - a_1^{nn'}) \Phi_{m_2'}(q_2^{n'} - a_2^{nn'}) dv_1 dv_2 dq_1^n dq_2^n. \quad (79)$$

In (79) haben wir den speziellen Wert $c_n^{n'}$ für $q_1^n = q_2^n = 0$ mit $c_n^{n'}$ bezeichnet. Es gilt

$$c_n^{n'} = c_0^{n'} - a_1^{n'} a_1^{nn'} - a_2^{n'} a_2^{nn'}.$$

Die Elektronenwellenfunktionen enthalten die beiden Normalkoordinaten q_1^n und q_2^n . Deshalb muß die Integration über den Ortsraum der Elektronen zuerst ausgeführt werden

$$\mathfrak{D}_{n, n'}(c_0^n, c_n^{n'}, q_i^n) = -2 e_0 \int \int \psi_n^*(\mathbf{r}_i, c_0^n + \sum_{i=1}^2 a_i^n q_i^n) \mathbf{r}_1 \psi_{n'}(\mathbf{r}_i, c_n^{n'} + \sum_{i=1}^2 a_i^{n'} q_i^{n'}) dv_1 dv_2. \quad (80)$$

²⁰ M. BORN u. K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press 1954. n bedeutet in Formel (75) den optischen Brechungsindex!

Das Integral (80) läßt sich nach den Normalkoordinaten entwickeln. Setzt man diese Entwicklung in (79) ein, so treten bei der Integration über den Normalkoordinaten-Raum die sogenannten FRANK-CONDON-Integrale auf

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

Diese lassen sich, wie erstmals WAGNER²¹ gezeigt hat, exakt lösen.

Nach WAGNER ist

$$I_{m,m'}(a) = \begin{cases} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{a^2}{2x_0^2}\right] \left(\frac{-a}{x_0\sqrt{2}}\right)^{m'-m} \sqrt{\frac{m!}{m'!}} L_m^{m'-m}\left(\frac{a^2}{2x_0^2}\right) & \text{für } m' \geq m, \\ \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{a^2}{2x_0^2}\right] \left(\frac{+a}{x_0\sqrt{2}}\right)^{m-m'} \sqrt{\frac{m'!}{m!}} L_{m'}^{m-m'}\left(\frac{a^2}{2x_0^2}\right) & \text{für } m' \leq m, \end{cases} \quad (81)$$

wobei $L_m^{m'-m}(x)$ ein LAGUERRESCHES Polynom

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

x_0 durch (77) festgelegt ist. Die höheren FRANK-CONDON-Integrale lassen sich mit Hilfe von $I_{m,m'}$ darstellen. Wir wollen uns hier auf das konstante Glied der obigen Entwicklung nach Normalkoordinaten beschränken. Dies läßt sich in dem dem U-Zentrum ähnlichen Fall des F-Zentrums quantitativ rechtfertigen²². Hier verzichten wir jedoch schon aus praktischen Gründen auf die Durchführung der Entwicklung, weil wir die Konstanten c_0^n , $c_0^{n'}$ und $c_n^{n'}$, welche theoretisch für die Ruhelagen des gestörten Gitters hergeleitet wurden, gar nicht kennen, sondern nur die in bezug auf die Ruhelagen des idealen Gitters bestimmten Näherungswerte. Wegen der geringen Abweichung der idealen von den realen Ruhelagen und der relativen Unempfindlichkeit der Vergleichsfunktionen gegenüber kleinen Gitterauslenkungen dürfte diese Näherung ausreichend sein. Im speziellen Fall des optischen Übergangs vom Grundzustand des U-Zentrums in seinen angeregten 2^1P -Zustand läßt sich dann das Dipolmatrix-Element folgender-

maßen schreiben

$$\mathfrak{D}_{1,m_1;m_2;2,m'_2} = \mathfrak{D}_{1,2}(c_0^1, c_1^2) I_{m_1 m'_1}(a_1^{12}) I_{m_2 m'_2}(a_2^{12}). \quad (82)$$

Bringen wir einen U-Zentren enthaltenden Kristall in das Strahlungsfeld einer Lichtquelle, so bewirkt diese zeitabhängige Störung Übergänge zwischen den Elektronenzuständen des Systems. Wir interessieren uns hier lediglich für die im Ultraviolett liegenden Übergänge der in den Störzentren lokalisierten Elektronen.

WAGNER²¹ hat für den Fall des F-Zentrums die Gleichung der Absorptionsbande hergeleitet. Dabei hat er angenommen, daß bei nicht zu hoher Temperatur und kleiner Intensität der Meßstrahlung die Elektronenbesetzungswahrscheinlichkeit des Störzentren-Grundzustandes gleich eins gesetzt werden kann. Der hohen Besetzungswahrscheinlichkeit des Grundzustandes entspricht eine große mittlere Aufenthaltsdauer in ihm. Deshalb setzen sich die mit der Elektronenwellenfunktion korrelierten Oszillatoren in thermisches Gleichgewicht, ehe ein Übergang stattfindet. Diese Voraussetzungen lassen sich zwanglos auf einen durch U-Zentren gestörten Kristall übertragen und wir erhalten nach WAGNER für die Gleichung der Absorptionsbande

$$\tau(\omega_\mu, T) = K \frac{\hbar \omega_\mu}{\hbar \omega_1} \exp\left\{-\frac{1 + \exp[-\hbar \omega_1/kT]}{1 - \exp[-\hbar \omega_1/kT]}(x+y) + \frac{\hbar \omega_1 \mu}{2kT}\right\} \cdot I_\mu\left[\frac{2(x+y) \exp(-\hbar \omega_1/2kT)}{1 - \exp(-\hbar \omega_1/kT)}\right] \quad (83)$$

mit $K = \frac{4\pi^2 e_0^2}{\hbar n c} N_U |\mathfrak{D}_{12}(c_0^1, c_1^2)| - N_U$ ist die Zahl der U-Zentren pro Volumeneinheit – und der modifizierten BESSEL-Funktion

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

Die Größen x und y sind durch (77) definiert. Für μ gilt die Definition

$$\mu = m_1' - m_1 + m_2' - m_2.$$

²¹ M. WAGNER, Z. Naturforschg. **14 a**, 81 [1959].

²² M. WAGNER, Z. Naturforschg. **16 a**, 302 [1961].

Da μ ganzzahlig ist, sollte das Absorptionsspektrum aus einzelnen Linien bestehen; diese schließen sich jedoch zu einer Bande zusammen, da jede Linie eine natürliche Breite hat, die Frequenzen der beiden mitspielenden Oszillatoren nicht exakt gleich sind und sich zudem je in den beiden Elektronenzuständen ein wenig unterscheiden, so daß Übergänge, die bei der Herleitung von (83) als gleichenergetisch zusammengefaßt wurden, in Wirklichkeit sehr dicht nebeneinander liegende Linien bilden.

Unsere Diskussion der U-Bande schließt sich formal eng an die Diskussion der F-Bande in der WAGNERschen Arbeit²² an. Für sehr tiefe Temperaturen von 0 °K bis etwa 30 °K läßt sich die Absorptionsbande in sehr guter Näherung durch

$$\tau(\mu, 0) = K \left[\frac{E_{\max}}{\hbar \omega_1} - (x+y) + \mu \right] \frac{1}{\sqrt{2\pi}\mu} \left[\frac{x+y}{\mu} \right]^\mu \exp(-x-y+\mu) \quad (84)$$

darstellen. Das Maximum der Kurve liegt näherungsweise bei $\mu_{\max} = x+y$.

Für $\hbar \omega_\mu$ schreiben wir $\hbar \omega_\mu = E_{\max} + [\mu - \mu_{\max}] \hbar \omega_1$.

In Abb. 1 ist die berechnete und zum Vergleich auch die gemessene U-Bande für KCl skizziert. (84) läßt sich in sehr guter Näherung durch eine GAUSS-Kurve approximieren. Mit $\xi = \mu - (x+y)$ ergibt sich

$$\tau(\xi, 0) = K \left[\frac{E_{\max}}{\hbar \omega_1} + \xi \right] \frac{\exp\left(-\frac{\xi^2}{2(x+y)}\right)}{\sqrt{2\pi}(x+y)}. \quad (86)$$

(84) zeigt gegenüber der GAUSS-Näherung eine ganz geringfügige Asymmetrie, doch ist diese quantitativ nicht mit der vom Experiment bekannten Erscheinung zu vergleichen.

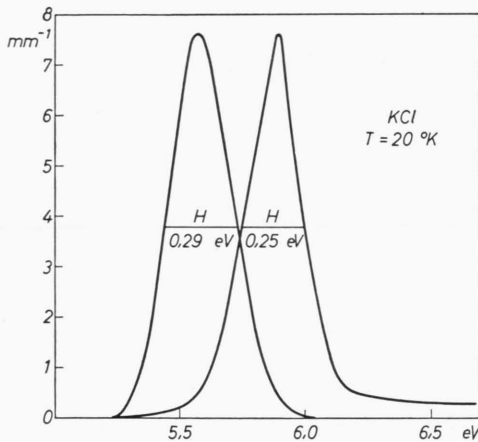


Abb. 1. Lage und Gestalt der theoretisch (links) und der experimentell bestimmten U-Bande für KCl bei $T=20$ °K. Die Ordinate des bei 5,58 eV liegenden Maximums der theoretischen Kurve wurde so normiert, daß sie mit der Ordinate des bei 5,89 eV liegenden Maximums der gemessenen Kurve übereinstimmt.

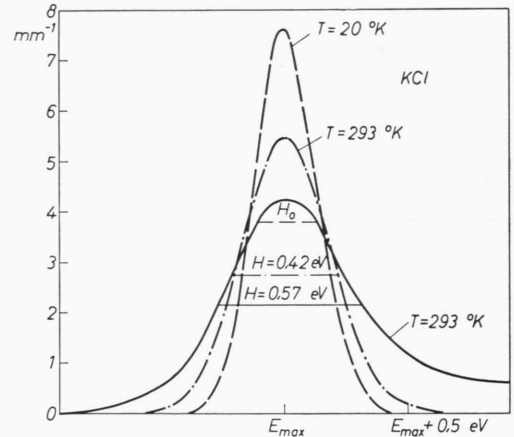


Abb. 2. Die U-Bande für KCl bei zwei verschiedenen Temperaturen. Die Lage des Maximums ist fixiert. Die gestrichelte Kurve stellt die berechnete U-Bande bei $T=20$ °K dar (normiert wie in Abb. 1), die strichpunktierte die berechnete bei $T=293$ °K. Zum Vergleich zeigt die ausgezogene Kurve die gemessene U-Bande bei 293 °K.

	NaCl			KCl			RbBr		
$E_{\max}(\text{ber.})$ eV	6,3			5,6			5,0		
$E_{\max}(\text{gem.})$ eV	6,46			5,77			5,13		
$\sqrt{8(x+y)\ln 2}$	11,1			11,0			14,1		
$T^\circ\text{K}$	20	183	293	20	183	293	20	183	293
$\hbar \omega_1/kT$	18,6	2,04	1,27	15,2	1,65	1,03	9,42	1,03	0,644
$\exp(-\hbar \omega_1/kT)$	0,000	0,130	0,281	0,000	192,0	0,357	0,000	0,357	0,526
$H(T)$ (ber.) eV	0,35	0,41	0,48	0,29	0,35	0,42	0,23	0,33	0,41
$H(T)$ (gem.) eV	—	—	0,55	0,25	0,31	0,57	—	—	0,50

Tab. 5.

Für höhere Temperaturen bis herauf etwa zur Zimmertemperatur müssen wir eine andere Approximation wählen, nämlich

$$\tau(\omega_\mu, T) = (2\pi)^{-1/2} K \frac{\hbar \omega_\mu}{\hbar \omega_1} \sqrt{\frac{1 - \exp\{-\hbar \omega_1/kT\}}{2(x+y) \exp\{-\hbar \omega_1/2kT\}}} \exp \left[-\frac{1 - \exp\{-\hbar \omega_1/kT\}}{1 + \exp\{-\hbar \omega_1/kT\}} \cdot \frac{\xi^2}{2(x+y)} \right] \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{3} \frac{(1 - \exp\{-\hbar \omega_1/kT\})^2}{(1 + \exp\{-\hbar \omega_1/kT\})^2} \frac{\xi}{x+y} + \dots \right\}. \quad (87)$$

Für die Lage des Absorptionsmaximums erhält man wieder den temperaturunabhängigen Wert (85). Dies entspricht nicht genau dem Experiment. In Abb. 2 ist für zwei verschiedene Temperaturen die Funktion (87) und zum Vergleich die experimentelle Kurve für die höhere Temperatur aufgezeichnet.

Die experimentell am besten bestimmten Eigenschaften der U-Bande sind die Lage des Absorptionsmaximums und die Halbwertsbreite. Für die Energie der maximalen Absorption erhalten wir

$$E_{\max} = U_2(X) - U_1(X_k^1) + \hbar \omega_1(x+y). \quad (88)$$

Insbesondere für KCl ergibt sich mit Hilfe von Gl. (36) und Tab. 4

$$E_{\max} = 5,02 + 0,56 \approx 5,6 \text{ eV}. \quad (89)$$

Der experimentelle Wert ist temperaturabhängig. Bei sehr tiefen Temperaturen – ca. 20 °K – beträgt er 5,89 eV, bei Zimmertemperatur 5,77 eV¹. Angesichts der vielen Näherungen und der verwandten theoretischen Postulate scheint hier die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gut. Tab. 5 enthält die für NaCl, KCl und RbBr mit Hilfe der Zahlen aus den Tab. 3 und 4 berechneten und die gemessenen Lagen der Absorptionsmaxima.

Für die Halbwertsbreite der Absorptionsbande findet man bei $T \approx 0^\circ \text{K}$ aus (86) die Formel

$$H_0 = \hbar \omega_1 \sqrt{8(x+y) \ln 2} \quad (90)$$

und für höhere Temperaturen aus (87)

$$H(T) = \hbar \omega_1 \sqrt{\frac{8(x+y) \ln 2 + \exp(-\hbar \omega_1/kT)}{1 - \exp(-\hbar \omega_1/kT)}}. \quad (91)$$

In Tab. 5 sind berechnete und – soweit bekannt – gemessene Halbwertsbreiten für verschiedene Temperaturen angegeben²³.

§ 9. Schlußbemerkungen

Vergleicht man die experimentell bekannten Eigenschaften der U-Bande mit den in dieser Arbeit theoretisch bestimmten, dann sind die wichtigsten Abweichungen die folgenden:

1. Das berechnete Maximum der Absorption liegt zu niedrig.

2. Das berechnete Absorptionsmaximum ist unabhängig von der Temperatur.

3. Die Halbwertsbreite ergibt sich bei sehr tiefen Temperaturen als zu groß, bei Zimmertemperatur hingegen als zu klein; die Asymmetrie der Flanken wird durch die Theorie nur sehr unvollkommen wiedergegeben.

Die zu niedrige Lage des Absorptionsmaximums überrascht nach dem am Ende von § 3 über die Wahl der Vergleichsfunktionen Gesagten nicht. Dadurch wird nicht nur der gitterstatische Anteil

$$U_{n'}(X_k^{n'}) - U_n(X_k^n),$$

sondern auch der gitterdynamische $\hbar \omega_1(x+y)$ zu klein bestimmt; denn schon bei der einfachsten Verbesserung, welche im Grundzustand des U-Zentrums der Korrelation beider Elektronen Rechnung trägt, resultiert im Zusammenwirken mit dem MADELUNG-Feld eine stärkere Kontraktion der Elektronenhülle, weshalb nach (78) $(x+y)$ größer ausfallen würde.

Die Temperaturabhängigkeit des Absorptionsmaximums läßt sich qualitativ leicht einsehen. Da nur zwei Gitteroszillatoren mit den Elektronenwellenfunktionen gekoppelt sind, läßt sich die potentielle Gitterenergie für die Elektronenzustände n durch Rotationsparaboloide darstellen (siehe etwa Zitat¹⁸, S. 907!). Wenn man nun annimmt, daß die Frequenz der Oszillatoren im Zustand n' um $\Delta\omega$ kleiner als im Zustand n ist, dann besitzt das n' zugeordnete Paraboloid eine größere Öffnung als das zu n gehörende und man erkennt leicht, daß bei wachsenden Temperaturen die mittlere Energiedifferenz beim Übergang abnimmt; $\Delta\omega$ läßt sich berechnen, wenn man in der Entwicklung (68) bzw. (69) auch noch die in den Normalkoordinaten quadratischen Glieder berücksichtigt. Die quantitative Seite dieses Erklärungsversuches muß einer eingehenderen Untersuchung vorbehalten bleiben.

²³ LANDOLT-BÖRNSTEIN.

²⁴ Persönliche Mitteilung von B. FRITZ.

FRITZ²⁴ fand, daß Gestalt und Temperaturabhängigkeit der U-Bande unverändert bleiben, wenn man für Messungen mit Deuteriumionen versetzte Kristalle verwendet, so daß, im Einklang mit unserem Postulat, die U-Bande von den im Ultraroten liegenden Störschwingungen des U-Zentrums nicht beeinflußt wird. Zudem tritt der nämliche systematische Fehler in der Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite wie hier auch bei mit F-Zentren versetzten Kristallen auf. So lauten die nach WAGNER²² berechneten und die gemessenen Halbwertsbreiten bei F-Zentren in KCl — experimentelle Werte in Klammern —

T	0,29 (0,17)	0,30 (0,23)	0,40 (0,35) eV.
H	4	87	293 °K

Da bei unseren Berechnungen $(x+y)$ zu klein ausgefallen ist, wird bei tiefen Temperaturen eine bessere, bei höheren eine schlechtere Übereinstimmung

mit dem Experiment als in Wirklichkeit vorhanden vorgetäuscht. Will man den systematischen Fehler im Gang der Halbwertsbreite vermeiden, muß man die Annahme einer ausschließlichen Kopplung der Elektronen an die optisch-longitudinalen Gitterschwingungen fallen lassen. Mindestens die nächsten und übernächsten Nachbarn eines Störzentrums führen auch „akustische“ Schwingungen aus, wie man den gitterstatistischen Rechnungen unschwer entnimmt. Man ist damit gezwungen, explizite Rechnungen über Gitterstörungen gestörter Kristalle durchzuführen, was in dieser Arbeit umgangen werden sollte.

Den Herren Professoren Dr. E. FUES und Dr. H. HAKEN schulde ich Dank für die Möglichkeit, diese Arbeit in ihrem Institut durchzuführen sowie für ihr Interesse. Den Herren Dozent Dr. H. STUMPF, der diese Arbeit angeregt hatte, Dr. B. FRITZ, Dozent Dr. F. LÜTY und Dr. M. WAGNER danke ich herzlich für wertvolle Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gebührt Dank für finanzielle Förderung.