

## Zur F–F'-Reaktionskinetik in KCl

HANS WILLE und FRIEDRICH WAHL

Institut für Theoretische Physik der Universität München

(Z. Naturforsch. 21 a, 304–316 [1966]; eingegangen am 8. Oktober 1965)

Für die F–F'-Reaktionskinetik in Alkalihalogeniden wird ein Modell für den Übergang des Elektrons aus dem angeregten Zustand des F-Zentrums ins Leitungsband vorgeschlagen und quantitativ ausgewertet. Es handelt sich bei diesem Modell um einen optischen Übergang, der durch Absorption eines Lichtquants aus einem mit den transversalen optischen Gitterschwingungen in starker Wechselwirkung stehenden Strahlungsfeld zustande kommt. Ein direkter strahlungsloser Übergang ist auf Grund der zugehörigen Auswahlregeln verboten. Da das Dispersionsgesetz im Bereich der Resonanzfrequenz von Gitter und Strahlungsfeld sehr stark von dem des freien Strahlungsfeldes abweicht, und diese Frequenz gerade in der Größenordnung der erforderlichen Absorptionsenergie liegt, kommt der erwartete Übergang tatsächlich mit hoher Wahrscheinlichkeit zustande. Die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute für diesen Prozeß steht in guter Übereinstimmung mit dem für KCl experimentell ermittelten Verlauf.

Bei Temperaturen über 100 °K führt die Anregung von F-Zentrenelektronen in Alkalihalogeniden zur Bildung von F'-Zentren. Da diese Reaktion stets über die Zwischenstufe eines knapp unterhalb des Leitungsbandes liegenden angeregten Elektronenzustands abläuft, handelt es sich hier um einen Konkurrenzprozeß: Das Verhältnis der in den Grundzustand zurückfallenden Elektronen zur Anzahl der Elektronen, die ins Leitungsband übergehen und im weiteren Verlauf F'-Zentren bilden können, ist eine Funktion der Temperatur und selbstverständlich auch der Zeit. Denn parallel zur Entleerung der F-Zentren und Neubildung der F'-Zentren setzen auch entsprechende Rückprozesse ein, wobei sich erst nach längerer Dauer eine stationäre Verteilung der Besetzungszahlen einstellt. Insgesamt zerfällt dieser von PICK und Mitarbeitern<sup>1, 2</sup> untersuchte und gedeutete Gesamtprozeß in eine Vielzahl von Einzelreaktionen, die im Rahmen einer Theorie der Ionenrealkristalle analysiert werden müssen. Eine quantenmechanische Beschreibung wird das Problem zuerst in Teilstücke zerlegen, für diese geeignete Modelle entwerfen und quantitativ auf ihre Realisierbarkeit überprüfen. So wird man zuerst die quantenmechanischen Modelle von F- und F'-Zentren aufstellen, ihre möglichen Zustände berechnen und ihr Absorptions- und Emissionsverhalten untersuchen. In einem zweiten Schritt erfolgt dann die Verknüpfung der in diesen Modellen möglichen Teilprozesse zum Gesamtprozeß auf der Grundlage eines reaktionskinetischen Gleichungssystems.

Glücklicherweise läßt sich nicht nur das Schlußergebnis dieses komplexen Programms am Experiment überprüfen. Schon die einzelnen Teilmodelle können in gewissem Maße isoliert und durchdiskutiert werden. So können wir in Anlehnung an die von PICK<sup>1</sup> vorgenommene Extrapolation der Versuchsergebnisse auf den zeitlichen Beginn die F–F'-Reaktionskinetik auf einen Teilprozeß reduzieren, und zwar gerade auf den oben erwähnten, bei dem das Verhältnis der zurückfallenden Elektronen zu den Elektronen, die ins Leitungsband übergehen, jetzt lediglich eine Funktion der Temperatur wird. Damit ist eine vorläufige Aufgabenstellung fixiert: Wir wollen im folgenden ein geeignetes Übergangsmodell vorschlagen, mit dem die experimentell gefundene Temperaturfunktion für die Quantenausbeute theoretisch erklärt werden kann. Nachdem schon seit längerer Zeit die Struktur des F-Zentrums gesichert ist und die zugehörigen Elektronenzustände berechnet sind<sup>3</sup>, ist das gewissermaßen der zweite Schritt in der Kette der notwendigen Untersuchungen. Für das Übergangsmodell sind mehrere Möglichkeiten denkbar. Wir greifen das Modell heraus, von dem wir meinen, daß es die größte Wahrscheinlichkeit besitzt. Doch kann eine endgültige Entscheidung selbstverständlich erst nach der quantitativen Auswertung aller Möglichkeiten fallen. Für das von uns vorgeschlagene Übergangsmodell soll diese quantitative Untersuchung hier vollständig vorgelegt werden.

<sup>1</sup> H. PICK, Ann. Phys. Leipzig 31, 365 [1938].

<sup>2</sup> F. LÜTY, Halbleiterprobleme VI, 238 [1961].

<sup>3</sup> M. WAGNER, Z. Naturforsch. 15 a, 889 [1959]; 16 a, 616, 983 [1960].



### § 1. Definition der Quantenausbeute

Zur präzisen Festlegung der Themenstellung soll hier ein kurzer Überblick über die Einzelphasen der F-F'-Reaktionskinetik gegeben werden:

1. Durch äußere Einstrahlung in die F-Bande geht ein F-Zentrenelektron mit überwiegender Wahrscheinlichkeit in den ersten angeregten Zustand über, der sich knapp unterhalb des Leitungsbandes befindet. Die Lebensdauer dieses Zustands ist gering ( $\sim 6 \cdot 10^{-7}$  sec). Es erfolgt bei tiefen Temperaturen sofort der Rückprozeß in den Grundzustand durch Emission und bei Temperaturen über  $100^\circ\text{K}$  ein konkurrierender Übergang ins Leitungsband:



Der Mechanismus des Übergangs ins Leitungsband ist noch nicht geklärt.

2. Das freie Elektron kann entweder in den angeregten Zustand zurückfallen oder von einem anderen F-Zentrum eingefangen werden und ein F'-Zentrum bilden:



3. Schließlich gibt es auch den Rückprozeß



dem sich (1.2a) und dann (1.1) oder aber wieder (1.2b) anschließen wird.

Bei Beginn eines Versuchs zur Messung der Quantenausbeute sind alle F-Zentren besetzt. F'-Zentren und Leerstellen existieren praktisch nicht. Daher entfallen bei Extrapolation auf den zeitlichen Beginn (1.3) und (1.2a) vollständig. Der oberen rechten Seite von (1.1b) folgt unmittelbar (1.2b), denn zu einem benachbarten Zeitpunkt ist der Wirkungsquerschnitt für (1.2b) wesentlich größer als für (1.2a). Die F-F'-Reaktionskinetik reduziert sich daher auf (1.1b). Mit dieser Extrapolation haben wir nun die angestrebte Isolierung eines Teilprozesses erreicht.

Die Definition der Quantenausbeute  $\eta(t, T)$  lautet

$$\eta(t, T) = N_F(t, T) / N_{h\nu}(t, T). \quad (1.4)$$

Hier ist  $N_F$  die Anzahl der pro Zeiteinheit abgebauten F-Zentren und  $N_{h\nu}$  die Anzahl der pro Zeiteinheit absorbierten Lichtquanten. Beide Größen sind Funk-

tionen der Zeit und der Temperatur. Für  $t \rightarrow 0$  läßt sich  $\eta(0, T)$  mit dem Teilprozeß (1.1b) verknüpfen:

Es sei  $N_{GA}$  die Zahl der Elektronen, die pro Zeiteinheit vom Grundzustand in den F\*-Zustand ange-regt werden. Dann ist auf Grund der Energieerhaltung

$$N_{GA} = N_{h\nu}. \quad (1.5)$$

Sind  $N_{AG}$  und  $N_{AL}$  die entsprechenden Anzahlen für den Rückprozeß bzw. für den Übergang ins Leitungsband, dann gilt für  $t \rightarrow 0$

$$N_{GA} = N_{AG} + N_{AL}. \quad (1.6)$$

Ebenso gilt für  $t \rightarrow 0$

$$N_F = 2 N_{AL}, \quad (1.7)$$

denn jedes Elektron, das zu Beginn des Prozesses in das Leitungsband gelangt, bringt zwei F-Zentren zum Verschwinden: Einmal das F-Zentrum, welches es verläßt, zum anderen das F-Zentrum, von dem es eingefangen wird. Mit (1.5), (1.6) und (1.7) erhalten wir für die Quantenausbeute

$$\lim_{t \rightarrow 0} \eta(t, T) \equiv \eta = \frac{2 N_{AL}(T)}{N_{AG}(T) + N_{AL}(T)}. \quad (1.8)$$

Der Vorteil dieser Formulierung liegt darin, daß wir  $N_{AG}$  und  $N_{AL}$  durch die quantenmechanischen Übergangswahrscheinlichkeiten des Prozesses (1.1b) ausdrücken können. Für den Übergang in den Grundzustand sind die Matrixelemente bekannt<sup>3</sup>. Im folgenden beschäftigen wir uns mit einem Modell zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit ins Leitungsband.

### § 2. Modell eines Übergangs ins Leitungsband

Sieht man von speziellen Verfeinerungen ab, so hat sich die quantenmechanische Beschreibung des F-Zentrums durch lokalisierte Elektronenzustände in einem wasserstoffähnlichen Potential sehr bewährt. Der Ansatz einer s-Funktion für den Grundzustand ist dabei sinnvoll. Denn auch bei Berücksichtigung der Gittersymmetrie bleibt auf Grund der starken Konzentration der Elektronenfunktion innerhalb der Gitterlücke der radialsymmetrische Ansatz eine gute Näherung. Die nächstgeringere Symmetrie hat p-Charakter. Sie ist bei Alkalihalogeniden vom NaCl-Typ mit der Gittersymmetrie verträglich. Es ist bekannt, daß eine Wasserstoff-p-Funktion den angeregten Zustand nur ungenügend wiedergibt. Sie eignet sich jedoch recht gut zur Beschreibung der optischen Eigenschaften des F-Zentrums.

Eine direkte optische Anregung vom Grundzustand ins Leitungsband wurde nie beobachtet. Wir ziehen daraus den Schluß, daß die Elektronenfunktionen des Leitungsbandes zumindest in der Nähe der unteren Bandkante und in der Umgebung der Anionenlücke s-Charakter besitzen müssen. Der s-Charakter wird auch durch die Annahme nahegelegt, daß sich Überschusselektronen vorwiegend in den nächsthöheren freien Schalen der Ionen des Alkalihalogenidkristalls aufhalten. Bei KCl handelt es sich hier z. B. um die 4s-Funktionen der  $K^+$ - und der  $Cl^-$ -Ionen. In der Umgebung der Anionenlücke haben wir also eine symmetrische Verteilung des Überschusselektrons zu erwarten.

Die experimentelle Situation, insbesondere das Temperaturverhalten der Quantenausbeute  $\eta$ , läßt vermuten, daß es sich bei dem noch nicht geklärten Mechanismus des Leitungsbandübergangs um einen direkten strahlungslosen Prozeß handelt. Quantenmechanische Modelle sind nun wesentlich bestimmt durch Auswahlregeln. Prüfen wir unsere Annahme mit Hilfe des Operators für strahlungslose Übergänge<sup>4</sup> nach, dann zeigt sich sofort, daß zwischen dem angeregten Zustand und dem Leitungsband ein solcher Übergang verboten ist. Die Symmetrien der beiden Zustände in Verbindung mit der Radialsymmetrie des betreffenden Operators bringen die Matrixelemente dieses Übergangs zum Verschwinden.

Ein strahlungsloser Übergang in einen angeregten Polaronenzustand ist dagegen denkbar. Dieses Polaron könnte seine Anregungsenergie auf verschiedene Art und Weise verlieren, z. B. durch inelastische Stöße oder spontane Emission, und danach strahlungslos ins  $F'$ -Zentrum übergehen. Ebenso wäre ein direkter strahlender Übergang in den  $F'$ -Zustand möglich. Wir sind jedoch sehr im Zweifel, ob mit einem solchen Mechanismus das beobachtete Temperaturverhalten der Quantenausbeute erklärt werden könnte. Aufschluß darüber kann natürlich nur die quantitative Untersuchung dieses Prozesses ergeben.

Wir geben hier einem anderen Übergangsmodell den Vorzug, von dem wir wissen, daß es tatsächlich den Temperaturverlauf von  $\eta$  richtig erklärt: Ein strahlender Übergang aus dem angeregten Zustand ins Leitungsband ist auf Grund der Auswahlregeln erlaubt. Doch stellt sich in diesem Zusammenhang

sofort die Frage nach dem Strahlungsfeld, das in der Lage ist, einen solchen Übergang zu induzieren. Von außen steht im erforderlichen Frequenzbereich (bei KCl  $\sim 2,3 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ ), entsprechend der experimentellen Anordnung, lediglich die schwarze Strahlung zur Verfügung, die bei den fraglichen Temperaturen von 80–220 °K eine so geringe Intensität besitzt, daß der Übergang vollkommen unwahrscheinlich ist. Eine genauere Analyse zeigt jedoch, daß die Gitterschwingungen des Kristalls mit einem Strahlungsfeld in Wechselwirkung stehen, dessen Dispersionsgesetz in diesem Frequenzbereich ganz wesentlich von dem des freien Strahlungsfeldes abweicht. Gerade dieser Sachverhalt ermöglicht die Realisierung des vorgeschlagenen Modells.

### § 3. Das Gesamtsystem

Wir betrachten einen mit F-Zentren dotierten Kristall im Strahlungsfeld. Dieses Gesamtsystem ist für den zur Diskussion stehenden Teilprozeß (1.1b) zerlegbar in die drei Untersysteme Kristall, Strahlungsfeld und Störzentrum. Doch ist diese pauschale Einteilung nicht ausreichend und muß für unsere Zwecke näher definiert werden.

Bei nicht zu hoher Konzentration beeinflussen sich die Störstellen nur unwesentlich. Der Kristall ist daher zerlegbar in eine Vielzahl von statistisch unabhängigen Mikroblöcken mit jeweils einem einzigen Störzentrum. Im Mikroblock selbst steht das F-Zentrenelektron in starker Wechselwirkung mit lokalisierten Störschwingungen des optisch longitudinalen Zweigs, die sich dort bei Zustandsänderungen ausbilden. Die Kopplung des Elektrons ans äußere Strahlungsfeld ist dagegen gering und kann als Störung betrachtet werden. Auf der anderen Seite stehen die transversalen optischen Schwingungen des Grundgitters im ultraroten Frequenzbereich in starker Wechselwirkung mit einem Strahlungsfeld, beeinflussen aber die übrigen Frequenzbereiche des äußeren Strahlungsfeldes nur unwesentlich. Wir definieren jetzt als Untersysteme:

- I. Den Mikroblock mit Störzentrum, repräsentiert durch die longitudinalen optischen Gitterschwingungen, durch die zwei Elektronenzustände des F-Zentrums  $\psi_G$  und  $\psi_A$ , die zum Grundzustand und zum ersten optisch erreichbaren, angeregten Zustand gehören, und durch die auf das Mikroblockvolumen bezogenen Leitungsbandzu-

<sup>4</sup> H. STUMPF, Quantentheorie der Ionenrealkristalle, Springer-Verlag, Berlin 1961, § 46, S. 520 und 522.

stände  $\psi_L(\mathbf{f})$ , die mit Hilfe von – eventuell leicht gestörten – BLOCH-Wellen zum Wellenzahlvektor  $\mathbf{f}$  beschrieben werden können.

II. Das Grundgitter, charakterisiert durch die beiden Zweige der transversalen optischen Schwingungen des Idealgitters.

III. Das äußere Strahlungsfeld.

IV. Ein Absorbersystem, das die vom F-Zentrum emittierten Lichtquanten absorbiert.

Die Untersysteme I und II stehen durch Wärmeaustausch über die Gitteroszillatoren miteinander in Wechselwirkung. Nehmen wir jedoch thermodynamisches Gleichgewicht für die Oszillatoren an, so brauchen wir diese Kopplung nicht in die Diskussion aufzunehmen. Das äußere Strahlungsfeld soll sich ebenfalls im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Allerdings ist die Kopplung an das Untersystem II in der Umgebung der optisch transversalen Grenzfrequenz  $\omega_0$  so stark, daß wir in diesem Bereich Gitter und Strahlungsfeld als eine Gesamtheit behandeln müssen. Die Forderung des thermodynamischen Gleichgewichts kann dort nur in bezug auf dieses Gitter-Strahlungsfeldsystem verstanden werden.

Wir nehmen nun an, daß die Lichtquanten des mit dem Gitter stark gekoppelten Strahlungsfeldes in der Lage sind, die Elektronen aus dem F\*-Zustand ins Leitungsband anzuregen. Die Grenzfrequenz  $\omega_0$  liegt in der Größenordnung der Anregungsenergie für das Elektron, so daß dieser Prozeß nicht ganz aussichtslos erscheint. Die quantitative Bestätigung erfordert jedoch eine sehr gründliche Analyse der Untersysteme und ihrer Wechselwirkungen.

#### § 4. Quasistationäre Reaktionskinetik

Wir beginnen nun mit der quantenmechanischen Formulierung des Modells. Hierzu knüpfen wir an die Ergebnisse der von STUMPF entwickelten Ionenkristalltheorie<sup>4</sup> an und betrachten sie als verbindlich für sämtliche Ableitungen und Rechnungen, die wir im folgenden vornehmen. Insbesondere beziehen wir uns auf das System der reaktionskinetischen Gleichungen<sup>5</sup>, das wir hier für unser Modell diskutieren wollen. Durch sukzessive Einschränkungen erhält man aus diesen die Beschreibung des Teilpro-

zesses (1.1b) und den quantitativen Ausdruck für die Quantenausbeute (1.8).

Die reaktionskinetischen Gleichungen für einen Realkristall im Strahlungsfeld lauten

$$\frac{d}{dt} \bar{n}_n(t) = \sum_p \overline{W_{np}(l_1^p l_2^p \dots, b_1' b_2' \dots)} \bar{n}_p(t), \quad (4.1a)$$

$$\frac{d}{dt} \bar{\lambda}_h^n(t) = \sum_p \overline{W_{np}^h(l_1^p l_2^p \dots, b_1' b_2' \dots)} \bar{n}_p(t), \quad (4.1b)$$

$$\frac{d}{dt} \bar{b}_x(t) = \sum_{n,p} \overline{W_{np}^x(l_1^p l_2^p \dots, b_1' b_2' \dots)} \bar{n}_p(t). \quad (4.1c)$$

Dabei sind die  $\overline{W_{np}}$  die differentiellen Übergangswahrscheinlichkeiten,  $l_i^p$  und  $b_i'$  die Besetzungszahlen der Gitteroszillatoren und der Lichtquanten im Elektronenzustand  $p$ , und  $\bar{n}_n(t)$ ,  $\bar{\lambda}_h^n(t)$ ,  $\bar{b}_x(t)$  die mittleren Elektronen-, Gitteroszillatoren- und Lichtquantenbesetzungszahlen, deren Definition in dem erwähnten Buch ausführlich dargestellt ist<sup>5</sup>. (4.1) ist ein gekoppeltes nichtlineares Differentialgleichungssystem, das in dieser allgemeinen Formulierung jeden möglichen Kristallprozeß enthält. Wir spezialisieren dieses System auf die in § 3 zusammengestellten Untersysteme I, II und III. Dabei genügt es, (4.1c) allein zu diskutieren. Man kann das folgendermaßen einsehen: Für die Berechnung der Quantenausbeute  $\eta$  interessieren uns die Änderungen der Elektronenbesetzungswahrscheinlichkeiten zu Beginn des Prozesses. Denn unter der Annahme, daß zur Zeit  $t=0$  der angeregte Zustand eines F-Zentrums mit der Wahrscheinlichkeit  $\bar{n}_A(0)$  besetzt ist und daß von diesem Zeitpunkt an keine weiteren Anregungen aus dem Grundzustand stattfinden sollen, sind bei Ausschluß des Rückprozesses (1.2a) die in § 1 definierten Anzahlen  $N_{AG}$  und  $N_{AL}$  proportional zu den Änderungen der Besetzungswahrscheinlichkeiten  $(d/dt) \cdot \bar{n}_G(0)$  für den Grundzustand und  $(d/dt) \cdot \bar{n}_L(0) = \sum_{\uparrow} (d/dt) \cdot \bar{n}_{L(\uparrow)}(0)$  für die Gesamtheit der möglichen Leitungsbandzustände:

$$N_{AG} = c \frac{d}{dt} \bar{n}_G(0), \quad N_{AL} = c \frac{d}{dt} \bar{n}_L(0). \quad (4.2)$$

Auf Grund der Energieerhaltung sind diese aber gleich der Änderung der Lichtquantenbesetzungszahlen  $(d/dt) \cdot \bar{b}_x^{\uparrow}$  des Strahlungsfeldes, soweit sie von der Wechselwirkung mit dem Untersystem I herrührt, was wir durch die Ziffer I in  $(d/dt) \cdot \bar{b}_x$  vermerken wollen. Versteht man unter  $x(E)$  diejenigen Strahlungsfeldoszillatoren, die beim Über-

<sup>5</sup> Zitat<sup>4</sup>, Kapitel VIII.

gang des Elektrons in den Grundzustand an der Emission, und unter  $\varkappa(a)$  diejenigen, die beim Übergang ins Leitungsband an der Absorption teilhaben können, dann gilt

$$\frac{d}{dt} \bar{n}_G(0) = \sum_E \frac{d}{dt} \bar{\delta}_{\varkappa(E)}^I; \quad \frac{d}{dt} \bar{n}_L(0) = \sum_a \frac{d}{dt} \bar{\delta}_{\varkappa(a)}^I. \quad (4.3)$$

Da wir unserem Prozeß durch die Extrapolation auf  $t=0$  gewissermaßen stationäre Bedingungen aufzwingen wollen, dürfen wir die Besetzungszahlen  $l_i^p$  und  $b_{\varkappa}'$  in (4.1) als zeitlich konstant betrachten. Sind wir in der Lage, ihre Werte aus thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen abzuleiten, so können wir auf ihre Berechnung aus dem gekoppelten Gleichungssystem (4.1) verzichten und das System (4.1c) allein anwenden.

Die zeitliche Konstanz ist kein Widerspruch zu (4.3), denn die gesamte Besetzungszahländerung  $(d/dt) \cdot \bar{b}_{\varkappa}$  der Strahlungsfeldoszillatoren, die selbstverständlich unter dieser Voraussetzung verschwinden muß, setzt sich additiv aus den Besetzungszahländerungen zusammen, die durch die Wechselwirkung des Strahlungsfeldes mit allen anderen Untersystemen zustande kommen. Sie brauchen keinesfalls zu verschwinden. Um nun auf die in (4.3) eingeführten Teiländerungen zu kommen, müssen wir (4.1c) nach den einzelnen Bestandteilen zerlegen, die aus der Wechselwirkung der Untersysteme I, II und IV mit III resultieren. Die vollständige Aufgliederung dieses Gleichungssystems für unser Modell ist jedoch eine sehr umfangreiche Arbeit, die sich in diesem Zusammenhang nicht lohnt und sich im Falle der stationären Bedingungen auch teilweise umgehen läßt. Infolgedessen soll unser Vorgehen nur in groben Zügen geschildert werden.

Bei der Berechnung der Lichtquantenbilanz empfiehlt es sich, (4.1c) in der ausführlich geschriebenen Form

$$\frac{d}{dt} \bar{b}_{\varkappa} = \sum_{\substack{n,p \\ l^n, b_{\varkappa}, l^p, b_{\varkappa}'}} b_{\varkappa} w_{np}^{1\varkappa} (l^n, b_{\varkappa}, l^p, b_{\varkappa}') \overline{P(l^p)} \overline{P(b')} \bar{n}_p \quad (4.4)$$

an die Spitze zu stellen. Hier sind die  $\bar{P}$  die mittleren Besetzungswahrscheinlichkeiten für die Gitter- bzw. die Strahlungsfeldoszillatoren. Ohne daß wir auf die einzelnen Übergangswahrscheinlichkeiten eingehen und die Summen in (4.4) aufgliedern, können wir prinzipiell (4.4) bezüglich des Strahlungsfeldes aufspalten in drei Gruppen von Summanden, die sich auf die Untersysteme I, II und IV

beziehen. Voraussetzung dazu ist, daß die Untersysteme lediglich über das Strahlungsfeld in Wechselwirkung stehen:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \bar{b}_{\varkappa} = & \left( \sum_I b_{\varkappa} w_{np}^{1\varkappa} \overline{P(l^p)} \overline{P(b')} \bar{n}_p \right) \\ & + \left( \sum_{II} b_{\varkappa} w_{np}^{1\varkappa} \overline{P(l^p)} \overline{P(b')} \bar{n}_p \right) \\ & + \left( \sum_{IV} b_{\varkappa} w_{np}^{1\varkappa} \overline{P(l^p)} \overline{P(b')} \bar{n}_p \right). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Schreiben wir (4.5) in der Form

$$\frac{d}{dt} \bar{b}_{\varkappa} = \frac{d}{dt} \bar{b}_{\varkappa}^I + \frac{d}{dt} \bar{b}_{\varkappa}^{II} + \frac{d}{dt} \bar{b}_{\varkappa}^{IV}, \quad (4.6)$$

so haben wir damit die Größen definiert, die in (4.3) eingehen.

Im Fall stationärer Verhältnisse — also für  $(d/dt) \cdot \bar{b}_{\varkappa} = 0$  — haben wir in (4.5) aber auch die Möglichkeit einer grundsätzlichen Vereinfachung. Interessieren wir uns z. B. nur für das Untersystem I, dann können wir die übrigen Untersysteme pauschal als Emitter- bzw. Absorbersysteme auffassen und mit der Definition

$$\frac{d}{dt} \bar{b}_{\varkappa}^{II} + \frac{d}{dt} \bar{b}_{\varkappa}^{IV} = -B^{\varkappa} \quad (4.7)$$

den Zusammenhang in folgender Weise umkehren:

$$B^{\varkappa} = \left( \sum_I b_{\varkappa} w_{np}^{1\varkappa} \overline{P(l^p)} \overline{P(b')} \bar{n}_p \right) = \frac{d}{dt} \bar{b}_{\varkappa}^I. \quad (4.8)$$

Damit aber haben wir den Anschluß an die bei STUMPF<sup>6</sup> abgeleiteten Beziehungen zur Untersuchung der Emissions- und Absorptionsprozesse erhalten. Im folgenden genügt es also, die Formeln (4.8) für die Wechselwirkung des Untersystems I mit III auszuwerten, wobei die  $B^{\varkappa}$  jetzt die Rolle der elektronischen Wahrscheinlichkeitsänderungen in (4.2) und (4.3) übernehmen. Mit den Definitionen

$$B_{AG} = \sum_E B^{\varkappa(E)} = \sum_E \frac{d}{dt} \bar{b}_{\varkappa(E)}^I \quad (4.8a)$$

$$\text{und} \quad B_{AL} = \sum_a B^{\varkappa(a)} = \sum_a \frac{d}{dt} \bar{b}_{\varkappa(a)}^I \quad (4.8b)$$

erhalten wir jetzt für die Quantenausbeute

$$\eta = \frac{2 B_{AL}}{B_{AG} + B_{AL}}. \quad (4.9)$$

## § 5. Lichtquantenabsorptions- und -emissionswahrscheinlichkeiten

In (4.8) interessieren uns für das Untersystem I zwei Prozesse:

<sup>6</sup> Zitat 4, § 80.

- a) Der Übergang eines Elektrons vom angeregten Zustand A in den Grundzustand G unter Emission eines Lichtquants.  
 b) Der Übergang eines Elektrons von A in einen Leitungsbandzustand L(f).

Wir nehmen daher in (4.8) nur die Übergangselemente  $w_{np}^{1f}$  ( $l^n, b_f, l'^n, b'_f$ ) mit  $n, p = A, G$  und L(f) auf. Eine direkte Wechselwirkung des Gitters mit dem Strahlungsfeld ist im Untersystem I nicht enthalten. Das bedeutet<sup>7</sup>

$$w_{nn}^{1f}(l^n, b_f, l'^n, b'_f) = 0 \quad (5.1)$$

für  $l^n \neq l'^n$  und  $b_f \neq b'_f$ .

$$B^{t(E)} = \sum_{l(G)} \sum_{b'_{f(E)} l(A) b'} (b_{t(E)} - b'_{t(E)}) w_{AG}^{1f(E)}(l(G), b_{t(E)}, l(A), b'_{t(E)}) \overline{P(l(A))} \overline{P(b')} \bar{n}_A \quad (5.2)$$

und

$$B^{t(a)} = \sum_{l(L)} \sum_{b'_{f(a)} l(A) b'} (b_{t(a)} - b'_{t(a)}) w_{Ll(a),A}^{1f(a)}(l(L), b_{t(a)}, l(A), b'_{t(a)}) \overline{P(l(A))} \overline{P(b')} \bar{n}_A. \quad (5.3)$$

In (5.3) haben wir neben dem Energiesatz, der implizit in die Ausdrücke eingeht, berücksichtigt, daß beim Übergang in eine BLOCH-Welle des Leitungsbandes die Auswahlregel der f-Erhaltung gelten muß. Da wir aus einem lokalisierten Zustand ins Leitungsband anregen, müssen die Ausbreitungsvektoren von BLOCH-Welle und Lichtquant übereinstimmen. Auf diesen Punkt kommen wir später noch zurück.

Betrachten wir zuerst die Absorption (5.3). Die differentiellen Übergangswahrscheinlichkeiten sind definiert durch<sup>6</sup>

$$w_{Ll(a),A}^{1f(a)}(l(L), b_{t(a)}, l(A), b'_{t(a)}) = \frac{1}{\hbar} (h_{t(a)})_{Ll(a),l(L),A,l(A)}^2 \cdot (q_{b(t(a))b'(t(a))})_{b'(t(a))} \cdot \sigma_{A,l(A),b'}(E_0^0). \quad (5.4)$$

Dabei ist  $(h)_{Ll(a),l(L),A,l(A)}^2$  das Matrixelement zwischen dem Zustand A mit Gitterschwingungszustand  $l(A)$  und dem Zustand L(f) mit Gitterschwingungszustand  $l(L)$ . Weiter ist

$$(q_b)_{b,b'}^2 = \frac{\hbar}{2\omega_f} b'_f \delta_{b+1,b'} \quad (5.5)$$

das bekannte Matrixelement für den Strahlungsfeldoszillator f(a).  $\sigma_{A,l(A),b'}(E_0^0)$  ist die bei STUMPF<sup>9</sup> ausführlich diskutierte Streufunktion. Wie erwähnt, läßt sie sich bei Strahlungswechselwirkung näherungsweise durch eine  $\delta$ -Funktion ersetzen.  $E_0^0$  ist die Abweichung der absorbierten Energie von der Energie des Lichtquants  $\hbar\omega_f$

$$E_0^0 = E_{l(L)}^{1f} - E_{l(A)}^A - \hbar\omega_f \quad (5.6)$$

Die absorbierte Energie setzt sich aus einem elektronischen Anteil und einem Anteil, der vom Gitter aufgenommen wird, zusammen. Durchläuft  $i$  die am Prozeß beteiligten Gitteroszillatoren, so berechnet sich dieser Anteil zu<sup>10</sup>

$$\hbar\omega_1\mu = \hbar\omega_1 \sum_i (l_i(L) - l_i(A)), \quad (5.7)$$

wo unter  $\omega_1$  die Grenzfrequenz der optischen longitudinalen Schwingungen verstanden werden soll.  $\mu$  wollen wir hier als Parameter einführen, auf den später eine Summation über die Gitteroszillatoren abgewälzt werden kann. Die Streufunktion wird zu

$$\sigma_{A,l(A),b'}(E_0^0) = \delta(\hbar\omega_{el} + \hbar\omega_1\mu - \hbar\omega_f) = \frac{1}{\hbar} \delta(\omega_\mu - \omega_f) \quad (5.8)$$

$$\text{mit} \quad \omega_\mu = \omega_{el} + \omega_1\mu. \quad (5.9)$$

Mit diesen Betrachtungen läßt sich (5.3) schon in einem gewissen Maße auswerten. Wir erinnern daran, daß nach (4.8b) die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit berechnet werden muß, daß wir also

$$\sum_{t(a)} B^{t(a)} = B_{AL} \quad (5.10)$$

<sup>7</sup> An Stelle von  $\kappa$  benutzen wir jetzt den Ausbreitungsvektor f für die Durchindizierung der Oszillatoren.

<sup>8</sup> Summation über  $b'$  bedeutet Summation über die Besetzungszahlen sämtlicher Oszillatoren.

<sup>9</sup> Zitat<sup>4</sup>, Kapitel VII.

<sup>10</sup> Zitat<sup>4</sup>, § 81.

bilden müssen. Kennt man das Dispersionsgesetz für das Strahlungsfeld, so kann man die Summation über die Strahlungsfeldoszillatoren, die äquivalent ist mit der Summation über die  $\mathfrak{f}$ -Vektoren, auf die zugehörigen Frequenzen abwälzen. Da dieses Vorgehen große Vorteile bietet, wollen wir von dieser Möglichkeit Gebrauch machen. Ist zudem das Spektrum hinreichend dicht und isotrop, so kann die Summation in (5.10) über  $\mathfrak{f}(a)$  in folgender Weise durch eine Integration ersetzt werden

$$\sum_{\mathfrak{f}(a)} \equiv \frac{2}{(2\pi)^3} \iiint k^2(a) \sin \vartheta \, dk \, d\vartheta \, d\varphi = \int \varrho(\omega) \, d\omega, \quad (5.11)$$

wobei  $\varrho(\omega)$  die aus dem Dispersionsgesetz bestimmbare Dichtefunktion

$$\varrho(\omega) = \frac{k^2(\omega)}{\pi^2} \frac{dk(\omega)}{d\omega} \quad (5.12)$$

darstellt. Mit der Definition für die mittlere Lichtquantenbesetzungszahl

$$\bar{b}_{\mathfrak{f}(a)} \equiv \sum_{b_{\mathfrak{f}(1)} \dots b_{\mathfrak{f}(N)}} b_{\mathfrak{f}(a)} P(b_{\mathfrak{f}(1)} \dots b_{\mathfrak{f}(a)} \dots b_{\mathfrak{f}(N)}) \equiv \bar{b}(\omega_{\mathfrak{f}(a)}) \quad (5.13)$$

erhält man für  $B_{AL}$  den Ausdruck

$$B_{AL} = \sum_{l(L), l(A)} \frac{\bar{b}(\omega_\mu)}{2 \hbar \omega_\mu} \cdot \frac{\omega_\mu^2}{3} (\bar{h})_{L, l(L), A, l(A)}^2 \varrho(\omega_\mu) \overline{P(l(A))} \bar{n}_A \quad (5.14)$$

Bei der Ausführung der Integration (5.11) haben wir von der Annahme Gebrauch gemacht, daß die Besetzungszahlen der Gitteroszillatoren  $l(L)$  unabhängig davon sind, in welcher Bloch-Welle  $L(\mathfrak{f})$  sich das Elektron schließlich befindet, sowie von der Annahme, daß die Matrixelemente

$$\frac{c^2 (\hbar_{\mathfrak{f}})^2}{\omega_\mu^2} \equiv (\bar{h}_{\mathfrak{f}})_{L(t), l(L), A, l(A)}^2$$

nur wenig von dem Wellenzahlvektor  $\mathfrak{f}(a)$  abhängen<sup>11</sup>:

$$(\bar{h}_{\mathfrak{f}})_{L(t), l(L), A, l(A)}^2 \approx \frac{1}{3} (\bar{h})_{L, l(L), A, l(A)}^2. \quad (5.15)$$

Der Faktor  $\frac{1}{3}$  vor dem neu definierten pauschalen Übergangselement rührt daher, daß für die 2p-artige Funktion des angeregten Zustandes drei Einstellungen möglich sind. Das bedeutet, daß der Übergang von A nach  $L(\mathfrak{f})$  für einen herausgegriffenen  $\mathfrak{f}$ -Vek-

tor nur mit einer Wahrscheinlichkeit von  $\frac{1}{3}$  im Mikroblick realisiert wird.

Die Auswertung von (5.14) berührt drei Problemkreise:

1. Die Berechnung von  $\bar{b}(\omega_\mu)$  und  $\varrho(\omega_\mu)$  erfordert die Untersuchung des Untersystems II, und zwar seiner Kopplung ans Strahlungsfeld mit dem zugehörigen Dispersionsgesetz.

2. Zur Berechnung der Matrixelemente (5.15) benötigen wir die Wellenfunktionen der F-Zentrenzustände.

3. Die Summation über die Gitteroszillatoren führt auf die Auswertung von FRANCK-CONDON-Integralen.

Alle drei Problemkreise sind schon gründlich untersucht. Das bedeutet für uns, daß wir die entsprechenden Ergebnisse nur zusammenstellen und für unsere Zwecke diskutieren müssen.

Wir kommen nochmals auf (5.2) zurück. Die gleiche Ableitung für die Emission führt auf

$$B_{AG} = \sum_{l(G), l(A)} \frac{\bar{b}(\omega_\mu) + 1}{2 \hbar \omega_\mu} \cdot \frac{\omega_\mu^2}{3} (\bar{h})_{G, l(G), A, l(A)}^2 \varrho(\omega_\mu) \overline{P(l(A))} \bar{n}_A. \quad (5.16)$$

Da bei der Emission nur relativ große Frequenzen  $\omega_\mu$  eine Rolle spielen, lassen sich hier, wie wir im folgenden Paragraphen sehen werden,  $\bar{b}(\omega_\mu)$  und  $\varrho(\omega_\mu)$  praktisch aus dem freien Strahlungsfeld berechnen. Im Gegensatz zu (5.14) werden wir daher (5.16) fast unverändert aus früheren Untersuchungen übernehmen können<sup>3</sup>.

## § 6. Das gekoppelte System Gitter – Strahlungsfeld

Für die Dichtefunktion  $\varrho(\omega)$  folgt aus dem Dispersionsgesetz des freien Strahlungsfeldes in einem Medium vom Brechungsindex  $n$

$$\varrho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 (c/n)^3}. \quad (6.1)$$

Benützt man (6.1) zusammen mit der mittleren Besetzungszahl der Lichtquantenoszillatoren  $\bar{b}(\omega)$  aus dem PLANCKSchen Strahlungsgesetz zur Berechnung der Ausdrücke (5.14) und (5.16), so zeigt schon eine einfache Abschätzung, daß auch bei hohen Tem-

<sup>11</sup> Das ist allerdings eine etwas grobe Näherung, doch ist sie die einzig mögliche, solange nicht genauere Berechnungen der Leitungsbandzustände vorliegen. An Stelle der Matrixelemente  $(\hbar t)_{L, l, A, l}^2$ , die mit dem Operator

$(e^2/m c^2) \cdot \mathcal{U}_\times(t) \mathfrak{p}$  gebildet werden müssen, ist es hier übrigens günstig, die Matrixelemente der Dipolnäherung zu benutzen. Beide unterscheiden sich im wesentlichen durch den Faktor  $\omega^2/c^2$ .

peraturen niemals eine auch nur annähernd meßbare Übergangswahrscheinlichkeit ins Leitungsband zustande kommt. Die tatsächlichen Verhältnisse liegen jedoch grundsätzlich anders. Wie schon erwähnt, stehen im Bereich der Absorptionsfrequenz für den Übergang von A nach L die transversalen optischen Gitterschwingungen des Ionenkristalls in starker Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld. Das zugehörige Dispersionsgesetz weicht aus diesem Grund wesentlich von (6.1) ab. Im folgenden müssen wir uns mit diesem Sachverhalt beschäftigen.

Die Untersuchung eines polarisierbaren Ionenkristalls im Strahlungsfeld geht auf HUANG zurück<sup>12</sup>. Er benutzt dazu die klassische LORENTZsche Elektromechanik. Seine Ergebnisse lassen sich jedoch quantenmechanisch unterbauen.

Ausgangspunkt sind die MAXWELLSchen Gleichungen in Verbindung mit der Bewegungsgleichung einer Relativkoordinate  $q$  zwischen den entgegengesetzt geladenen Grundgittern, wie sie für ein stark vereinfachtes Ionenkristallmodell definiert werden kann. Mit  $\mathfrak{P}$  als Gesamtpolarisation des Kristalls, den man als isotrop polarisierbar annimmt, lautet dieses System

$$\begin{aligned} \ddot{q} &= b_{11} q + b_{12} \mathfrak{E}, & \mathfrak{P} &= b_{21} q + b_{22} \mathfrak{E}, \\ \nabla(\mathfrak{E} + 4\pi \mathfrak{P}) &= 0, & \nabla \mathfrak{H} &= 0, \\ \nabla \times \mathfrak{E} &= -\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{H}}, & \nabla \times \mathfrak{H} &= \frac{1}{c} (\dot{\mathfrak{E}} + 4\pi \dot{\mathfrak{P}}). \end{aligned} \quad (6.2)$$

Mit dem Lösungsansatz

$$\left. \begin{aligned} q &= q_0 \\ \mathfrak{P} &= \mathfrak{P}_0 \\ \mathfrak{E} &= \mathfrak{E}_0 \\ \mathfrak{H} &= \mathfrak{H}_0 \end{aligned} \right\} e^{i(t-\tau-\omega t)} \quad (6.3)$$

ergibt sich zunächst, daß die longitudinalen optischen Schwingungen nicht mit dem Strahlungsfeld in Wechselwirkung treten. Diese Tatsache rechtfertigt nachträglich die Aufspaltung in die Unter Systeme I und II, soweit sie sich im Gitter überschneiden. Führt man zur Abkürzung

$$x = c |f| / \omega_0, \quad y = \omega / \omega_0 \quad (6.4)$$

ein, wobei  $\omega_0$  die optische Grenzfrequenz für die transversalen Schwingungen ist, so ergibt sich nach Bestimmung der Konstanten  $b_{ij}$  in (6.2) das Dis-

persionsgesetz zu

$$\frac{x^2}{y^2} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - y^2}. \quad (6.5)$$

$\varepsilon_0$  ist die statische Dielektrizitätskonstante und  $\varepsilon_\infty = n^2$  die Dielektrizitätskonstante für hohe Frequenzen.

(6.5) zerfällt in zwei Zweige, von denen der eine im Nullpunkt beginnt und asymptotisch gegen die Gerade der optischen Grenzfrequenz konvergiert, der andere dagegen bei  $\omega = \sqrt{\varepsilon_0/\varepsilon_\infty} \omega_0$  beginnt und sich mit wachsendem  $k$  dem Dispersionsgesetz (6.1) des freien Strahlungsfeldes annähert. Zwischen  $\omega_0$  und  $\omega_0 \sqrt{\varepsilon_0/\varepsilon_\infty}$  ist eine Lücke. Dieses Dispersionsgesetz beruht auf der retardierenden Wirkung der Elektronenhüllenpolarisation, die für die intensive Wechselwirkung zwischen Strahlungsfeld und Gitter verantwortlich ist.

Die Energiedichte  $U$  des Systems läßt sich in die Form

$$U = \frac{1}{2} (\dot{q}^2 + \omega_0^2 q^2) + \frac{1}{8\pi} (\varepsilon_\infty E^2 + H^2) = U_G + U_S \quad (6.6)$$

bringen. Die besondere Gestalt des Wechselwirkungsgliedes zwischen Gitter und elektromagnetischem Feld gestattet eine solche quadratische Form, aus der unmittelbar abgelesen werden kann, welcher Anteil an der Gesamtenergie sich im Zustand des elektromagnetischen Feldes  $U_S$  und welcher sich im Zustand der Gitterschwingungsenergie  $U_G$  befindet. Im Augenblick ist es jedoch zweckmäßig, (6.6) vollständig mit Hilfe der Koordinate  $q$  auszudrücken. Es gelten die Beziehungen

$$q = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi} \frac{\omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2}} \mathfrak{E} \quad \text{und} \quad |f| \mathfrak{E} = \frac{\omega}{c} H. \quad (6.7)$$

Damit wird die Energiedichte

$$U = \frac{1}{2} \left( \dot{q}^2 + \omega_0^2 \left[ 2 - y + \frac{2\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} (1 - y^2)^2 \right] q^2 \right). \quad (6.8)$$

Mit der Abkürzung

$$\bar{\omega} = \omega_0 \sqrt{2 - y + \frac{2\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} (1 - y^2)^2} \quad (6.9)$$

kann (6.8) als HAMILTON-Funktion eines Oszillators mit der Schwingungsfrequenz  $\bar{\omega}$  angeschrieben werden

$$U = \frac{1}{2} (p^2 + \bar{\omega}^2 q^2). \quad (6.10)$$

Die bisherige Ableitung beruht auf einer Kontinuumstheorie des polarisierbaren Kristalls. Ein

<sup>12</sup> K. HUANG, Proc. Roy. Soc. London A **208**, 352 [1951]. Siehe auch M. BORN u. K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford 1954.



realer Kristall hat dagegen eine zwar sehr große, aber endliche Zahl von Freiheitsgraden. Sofern man das Kontinuumsmodell als gute Näherung betrachten darf, folgt daraus, daß das Dispersionsgesetz (6.5) nur für diskrete Punkte im  $\mathfrak{k}$ -Raum realisiert wird. Das Volumen der Basiszelle im reziproken Gitter ist endlich, so daß die  $\mathfrak{k}$ -Vektoren betragsmäßig beschränkt sind. Das bedeutet, daß wir die Gesamtenergie des Systems als verteilt über die diskreten Oszillatoren der Gestalt (6.10) mit den Frequenzen  $\bar{\omega}(\omega_{\mathfrak{t}})$  darstellen können. Da  $\bar{\omega}(\omega_{\mathfrak{t}})$  eine doppeldeutige Funktion ist, handelt es sich dabei um einen doppelten Satz von Oszillatoren gemäß der Tatsache, daß neben den Gitterschwingungen auch eine gleiche Zahl von diskreten Oszillatoren des Strahlungsfeldes beteiligt ist. Wir nehmen für die Gesamtozillatoren (6.10) des einheitlichen Systems aus Gitter und Strahlungsfeld thermodynamisches Gleichgewicht an, so daß wir für ihre mittlere Energie schreiben können

$$\bar{u}(\omega_{\mathfrak{t}}) = \hbar \bar{\omega}(\omega_{\mathfrak{t}}) \bar{n} = \hbar \bar{\omega}(\omega_{\mathfrak{t}}) \frac{1}{e^{\hbar \bar{\omega}/kT} - 1}. \quad (6.11)$$

Für den Absorptionsprozeß kann selbstverständlich nur der Feldanteil  $U_S$  aus (6.6) wirksam werden. Wir müssen für diesen Feldanteil, der für sich allein natürlich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht steht, mittlere Besetzungszahlen  $\bar{b}(\omega_{\mathfrak{t}})$  ableiten. Schreiben wir für diesen, auf den Oszillator  $\mathfrak{f}$  bezogenen Anteil

$$\bar{u}_S(\omega_{\mathfrak{t}}) = \hbar \omega_{\mathfrak{t}} \bar{b}(\omega_{\mathfrak{t}}), \quad (6.12)$$

so ist  $\bar{b}(\omega_{\mathfrak{t}})$  diejenige Besetzungszahl der Feldquanten, die in die Formeln (5.14) und (5.16) eingeht und für die optischen Übergänge verantwortlich ist.  $\bar{b}(\omega_{\mathfrak{t}})$  läßt sich berechnen aus der Beziehung

$$U_S(\omega) = c(\omega) \bar{u}(\omega) \quad (6.13)$$

mit

$$c(\omega) = \frac{U_S}{U_S + U_G} = \frac{[2 \varepsilon_{\infty}/(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})] (1 - y^2)^2 + (1 - y^2)}{[2 \varepsilon_{\infty}/(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})] (1 - y^2)^2 + 2}. \quad (6.14)$$

Daraus folgt

$$\bar{b}(\omega) = \frac{\bar{\omega}(\omega)}{\omega} c(\omega) \bar{n}(\omega) = \bar{n} \frac{\bar{\omega}(\bar{\omega}^2 - \omega_0^2)}{\omega(\bar{\omega}^2 + \omega^2)}. \quad (6.15)$$

Auch die Dichte  $\varrho(y)$  können wir nun aus dem Dispersionsgesetz (6.5) ableiten. Man findet

$$\varrho(y) = \frac{\omega_0^2}{c^3 \pi^2} y^2 \left( \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{(1 - y^2)^2} \right) \sqrt{\varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 - y^2}}. \quad (6.16)$$

## § 7. Matrixelemente und Frank-Condou-Integrale

In diesem Paragraphen beschäftigen wir uns mit Punkt 2. und 3. aus § 5. Die Matrixelemente

$$(\hbar)_{L, l(L), A, l(A)}^2 \quad \text{und} \quad (\hbar)_{G, l(G), A, l(A)}^2$$

können wir im wesentlichen aus den F-Zentrenarbeiten von WAGNER übernehmen<sup>3</sup> bzw. mit den dort entwickelten Hilfsmitteln leicht ausrechnen. In diesen Arbeiten wird auf der Grundlage der adiabatischen Näherung ein Modell des F-Zentrums konsequent durchgerechnet. Das wasserstoffähnliche Potential dieses Störzentrums erlaubt die Benutzung von Wasserstoffvergleichsfunktionen, z. B.

$$\psi_G = \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha r} \quad (7.1)$$

für den Grundzustand und

$$\psi_A = \frac{\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}} r \cos \vartheta e^{-\beta r} \quad (7.2)$$

für den angeregten Zustand. Die in diese Funktionen eingehenden Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  werden durch Variation der Energie angepaßt. Dabei ergeben sich für die verschiedenen Zustände auch verschiedene Gitterkonfigurationen, die bei Zustandsänderungen am F-Zentrum zu Störschwingungen Anlaß geben. Wir verzichten hier auf die Schilderung der Einzelheiten und weisen darauf hin, daß bei Verwendung der adiabatischen Näherung die Matrixelemente in das Produkt der elektronischen Übergangselemente  $(\hbar)_{G, A}^2$  und der FRANK-CONDON-Integrale  $|F_{li(G)li(A)}|^2$  zerfallen.

$$(\hbar)_{G, l(G), A, l(A)}^2 = (\hbar)_{GA}^2 \prod_i |F_{li(G)li(A)}|^2. \quad (7.3)$$

Die FRANK-CONDON-Integrale sind Ausdruck der eigentlichen Gitterdynamik. Sie sind bei WAGNER<sup>13</sup> exakt berechnet. Die elektronischen Übergangselemente können dagegen in guter Näherung aus der statischen Elektron-Gitterkonfiguration ermittelt werden. Für  $\alpha$  und  $\beta$  ergibt sich dabei

$$\alpha = \frac{m_G e^2}{\hbar^2} \left( \frac{1}{\varepsilon} + \frac{5}{16} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \right), \quad (7.4a)$$

$$\beta = \frac{m_A e^2}{\hbar^2} \left( \frac{1}{2\varepsilon} + \frac{1}{5} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \right) \quad (7.4b)$$

mit  $\varepsilon$  als Dielektrizitätskonstante und  $n$  als Brechungsindex. Die effektiven Massen  $m_G$  und  $m_A$  lassen wir hier noch offen. Sie sollen später als Para-

<sup>13</sup> M. WAGNER, Z. Naturforschg. **14 a**, 81 [1959].

meter der Theorie zur Anpassung verwendet werden. Für die elektronische Energie erhält man

$$U_G = -\frac{\hbar^2}{2m_G} \alpha^2, \quad U_A = -\frac{\hbar^2}{2m_A} \beta^2. \quad (7.5)$$

Eine Elektronenfunktion für das Leitungsband steht uns nicht zur Verfügung. Wir nehmen deshalb eine radikale Vereinfachung vor und beschreiben sie unabhängig vom Ausbreitungsvektor  $\mathbf{k}$  durch eine auf das Mikroblockvolumen  $V$  normierte Konstante

$$\psi_L = 1/\sqrt{V}. \quad (7.6)$$

Inwieweit diese Vereinfachung gerechtfertigt ist, werden wir zum Schluß noch diskutieren.

Mit den Elektronenfunktionen (7.1), (7.2) und (7.6) erhalten wir in der Dipolnäherung für das Matrixelement eines optischen Übergangs vom angeregten Zustand in den Grundzustand

$$(\hbar)_{AG}^2 = 2^{10} \frac{\alpha^3 \beta^5}{(\alpha + \beta)^{10}} e^2 \quad (7.7)$$

und vom angeregten Zustand ins Leitungsband

$$(\hbar)_{AL}^2 = 2^{10} \frac{\pi}{V \beta^5} e^2. \quad (7.8)$$

In die FRANCK-CONDON-Integrale geht wesentlich die Verschiebung  $a_i^{nn'}$  der Ruhelagen der Normalkoordinaten für die Gitterschwingungen ein, die sich auf zwei verschiedene Elektronenzustände  $n$  und  $n'$  beziehen. WAGNER zeigt, daß es bei einem Übergang zwischen lokalisierten Zuständen genügt, die Verschiebung von zwei Ruhelagen zu berücksichtigen. Er definiert

$$X = \frac{(a_1^{nn'})^2}{2\hbar} M \omega_1 \quad \text{und} \quad Y = \frac{(a_2^{nn'})^2}{2\hbar} M \omega_1. \quad (7.9)$$

$M$  ist dabei die reduzierte Masse der Ionen. In die Berechnung der Integrale geht jedoch nur die Summe  $X + Y$  ein. Wir finden

$$(X + Y)_{AG} = \frac{1}{\hbar \omega_1} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \frac{e^2}{8} \left( \frac{8}{5} \beta + \frac{5}{2} \alpha - 4 a_1 \sqrt{\alpha \beta} \right) \quad (7.10)$$

mit

$$a_1 = \frac{\sqrt{\alpha \beta}}{(\alpha + \beta)^5} (\alpha^4 + 5 \alpha^3 \beta + 10 \alpha^2 \beta^2 + 10 \alpha \beta^3 + 2 \beta^4). \quad (7.11)$$

Beim Übergang ins Leitungsband liegen die Verhältnisse noch einfacher. Hier wird nur eine Normalordinate verschoben. Man findet

$$X_{AL} = \frac{1}{\hbar \omega_1} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \frac{e^2}{5} \beta, \quad Y = 0. \quad (7.12)$$

In (7.3) ist dann lediglich einer der Faktoren, etwa  $|F_{l_1(A), l_1(L)}|^2$ , von  $\delta_{l(A), l(L)}$  verschieden. Bei der Auswertung empfiehlt es sich, im Hinblick auf die Verwendung in (5.14) gleich die Summe

$$S_{AL}(\mu) = \sum_{\substack{l_1(G), l_1(A) \\ \mu = \text{const.}}} |F_{l_1(A), l_1(L)}|^2 \overline{P(l(A))} \quad (7.13)$$

auszuführen. Da wir dabei den Parameter  $\mu$  festhalten wollen, bedeutet das nach (5.8) eine Summation nur über eine der beiden Besetzungszahlen  $l_1(G)$  bzw.  $l_1(A)$ , d. h. die andere Summation, die in (5.14) noch ausgeführt werden muß, wird auf  $\mu$  abgewälzt.

Für die Gitteroszillatoren wird wieder thermisches Gleichgewicht vorausgesetzt. Daraus folgt<sup>14</sup>

$$\begin{aligned} \overline{P(l(A))} &= \prod_{i=1}^N \overline{P_i(l_i(A))} \\ &= (1 - e^{-\hbar \omega_i / kT})^N \cdot \exp \left\{ -\frac{\hbar \omega_1}{kT} \left( \sum_{i=1}^N l_i(A) \right) \right\}. \end{aligned} \quad (7.14)$$

Die Summe über  $l_i^A$  und  $l_i^G$  für  $i > 1$  in (5.14) führt insgesamt nur auf den Faktor 1. Es verbleibt für (7.13) nur  $\overline{P_1}$ . Die Auswertung ergibt

$$S_{AL}(\mu) = \exp \left[ -\frac{1-\lambda}{1+\lambda} X_{AL} + \frac{\hbar \omega_1}{kT} \frac{\mu}{2} \right] \cdot I_\mu(z_{AL}) \quad (7.15)$$

$$\text{mit} \quad z_{AL} = \frac{2 X_{AL} \sqrt{\lambda}}{1-\lambda}, \quad \lambda = \frac{\hbar \omega_1}{kT} \quad (7.16)$$

und der modifizierten BESSEL-Funktion

$$I_\mu(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \left( \frac{z}{2} \right)^{2m+\mu} \frac{1}{m! \Gamma(m+\mu+1)}. \quad (7.17)$$

Ersetzt man in (7.15) und (7.16)  $X_{AL}$  durch  $(X + Y)_{AG}$ , so hat man den entsprechenden Ausdruck für den Übergang in den Grundzustand.

### § 8. Die Temperaturkurve der Quantenausbeute

Bei der Auswertung für das F-Zentrum in KCl beginnen wir mit  $B_{AG}$ . Nachdem die Summation in (7.13) ausgeführt ist, verbleibt in (5.16) nur noch eine Summation über  $\mu$ . Wir ersetzen diese Summation zweckmäßigerweise durch eine Integration über  $\omega_\mu$ , das mit  $\mu$  über (5.9) zusammenhängt. Berücksichtigt man, daß die Dichtefunktion (6.16) für den Frequenzbereich der Emission praktisch mit (6.1)

<sup>14</sup> Hier wird angenommen, daß alle Oszillatoren mit der optischen Grenzfrequenz  $\omega_1$  schwingen.

zusammenfällt, dann wird

$$B_{AG} = \bar{n}_A \frac{4}{3(c/n)^3} \int (\bar{b}(\omega_\mu) + 1) (\hbar)_{AG}^2 \cdot S_{AG}(\mu) \frac{\omega_\mu d\omega_\mu}{\hbar \omega_1} \quad (8.1)$$

Nach einer Untersuchung von WAGNER gilt in guter Näherung

$$\int \omega_\mu S_{AG}(\mu) \frac{d\omega_\mu}{\omega_1} = \omega_{\max}^E, \quad (8.2)$$

wobei  $\omega_{\max}^E$  die Frequenz an der Stelle des Maximums der Funktion  $S_{AG}(\mu)$  darstellt und aus

$$\omega_{\max}^E = \omega_{e1} - \omega_1(X + Y)_{AG} \quad (8.3)$$

berechnet werden kann.  $\omega_{e1}$  ist die elektronische Übergangsfrequenz für die Emission und geht über  $\omega_\mu$  auch in  $\bar{b}(\omega_\mu)$  ein. Für den in Frage kommenden Temperaturbereich ist in der Umgebung von (8.3)  $\bar{b}(\omega_\mu)$  so klein, daß wir es gegen eins vollständig vernachlässigen können. Damit wird

$$B_{AG} = \bar{n}_A \frac{4 \omega_{\max}^3 e^2 2^{10}}{3 \hbar (c/n)^3} \frac{\alpha^3 \beta^5}{(\alpha + \beta)^{10}} \quad (8.4)$$

$B_{AL}$  aus (5.14) können wir dagegen nur numerisch auswerten. Auch hier schreiben wir die Summation über  $\mu$  in eine Integration über  $\omega_\mu$ , oder besser über  $y = \omega_\mu/\omega_0$  um. Das führt auf das Integral

$$B_{AL} = \frac{4}{3} \bar{n}_A \int \varrho(y) \overline{b(y)} (\hbar)_{AL}^2 S_{AL}(\mu) \frac{y \omega_0^2}{\hbar \omega_1} dy \quad (8.5)$$

mit  $\varrho(y)$  aus (6.16),  $\overline{b(y)}$  aus (6.15),  $(\hbar)_{AL}^2$  aus (7.8) und  $S_{AL}(\mu)$  aus (7.15) mit  $\mu$  aus (5.9). Die Integration erfolgt über die beiden Zweige, wobei wir jedoch beachten müssen, daß entsprechend der oberen Schranke für den Betrag der  $\mathbf{k}$ -Vektoren auch obere Grenzen für  $y$  zu berücksichtigen sind. Für den unteren Zweig liegt dabei die Grenze sehr nahe an der optisch transversalen Grenzfrequenz. Aus der Umformung der Summation (5.11) in die Integration folgt für den isotropen Kristall die Beziehung zwischen dem größten Betrag  $k_0$  und der Anzahl  $N$  der Gitterfreiheitsgrade, die an den optisch transversalen Schwingungen beteiligt sind, zu

$$N = k_0^3 / (3 \pi^2). \quad (8.6)$$

Ist  $d$  der kleinste Ionenabstand, so ist  $d^{-3}$  die Zahl der Ionen pro  $\text{cm}^3$  und  $3 d^{-3}$  die Zahl sämtlicher Freiheitsgrade. Davon entfallen  $2/6$  auf die optisch transversalen Schwingungen. Damit wird  $N = d^{-3}$  und mit  $d = 3,14 \cdot 10^{-8}$  cm für KCl,  $k_0 = 0,985 \cdot 10^8$

$\text{cm}^{-1}$ . Über das Dispersionsgesetz, auf  $y$  umgerechnet, erhalten wir mit  $\omega_0 = 2,687 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$  die beiden Integrationsbereiche

$$0 \leq y \leq 1 - 1,085 \cdot 10^{-10}$$

und

$$1,481 \leq y \leq 7,6 \cdot 10^4. \quad (8.7)$$

$B_{AL}$  und  $B_{AG}$  sind über  $\alpha$  und  $\beta$  noch Funktionen der effektiven Massen  $m_G$  und  $m_A$ . Wir wollen beide in folgender Weise an das Experiment anpassen:

Für das Maximum der Emissionsbande gilt (8.3). Berechnet man entsprechend das Maximum der Absorptionsbande für den Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand des F-Zentrums, so gilt

$$\omega_{\max}^A = \omega_{e1} + \omega_1(X + Y) \quad (8.8)$$

mit den gleichen  $(X + Y)$  wie in (8.3). Durch Addition findet man

$$\omega_{\max}^A + \omega_{\max}^E = 2 \omega_{e1}. \quad (8.9)$$

Nach (7.5) ist  $\omega_{e1}$  eine lineare Funktion von  $m_G$  und  $m_A$ . Mit der experimentellen Fixierung der linken Seite von (8.9) kann man dann eine der effektiven Massen, z. B.  $m_A$ , als Funktion der anderen ausdrücken. Berechnet man mit (8.1) und (8.5)  $\eta(T)$  nach (4.9) und wählt dann den noch freien Parameter so, daß die berechnete Quantenausbeute bei  $T = 130^\circ \text{K}$  mit der experimentellen zusammenfällt, so erhält man den in Abb. 1 gezeigten Kurvenverlauf. Für die beiden effektiven Massen findet man die physikalisch sinnvollen Werte

$$m_G = 1,62 m \quad \text{und} \quad m_A = 0,238 m \\ (m = \text{Masse des Elektrons}). \quad (8.10)$$

Berechnet man mit diesen Werten die Übergangsenergie vom angeregten Zustand an die untere Kante des Leitungsbandes, so erhält man 0,13 eV. SWANK und BROWN geben als experimentellen Wert etwa 0,15 eV an<sup>15</sup>.

## § 9. Diskussion des Modells

Aus Abb. 1 entnimmt man, daß die Steigung der experimentellen und der theoretischen Kurve im mittleren Temperaturbereich von  $110 \leq T \leq 130^\circ \text{K}$  einigermaßen zusammenfallen. Das ist insofern von großer Bedeutung, als die Steigung der berechneten Kurve eine sehr empfindliche Funktion des Anpas-

<sup>15</sup> R. K. SWANK u. F. C. BROWN, Phys. Rev. 130, 34 [1963].

sungsparameters ist, d. h., verändert man diesen Parameter so, daß die Kurve rechts von der experimentellen verläuft, dann verringert sich die Steigung des Mittelteils erheblich. Links davon nimmt sie zu. Diese Übereinstimmung bei der richtigen Fixierung der Kurve scheint uns ein Hinweis auf die Richtigkeit unseres Modells zu sein. Selbstverständlich könnte die theoretisch berechnete Kurve mit der experimentellen nahezu zur Deckung gebracht werden, wenn man über beide effektiven Massen als frei variable Parameter verfügen würde, die sich übrigens durch eine solche Fixierung gegenüber (8.10) nur geringfügig ändern würden. Doch kam es uns darauf an zu zeigen, daß schon durch die Variation eines einzigen Parameters das Temperaturverhalten befriedigend beschrieben werden kann.

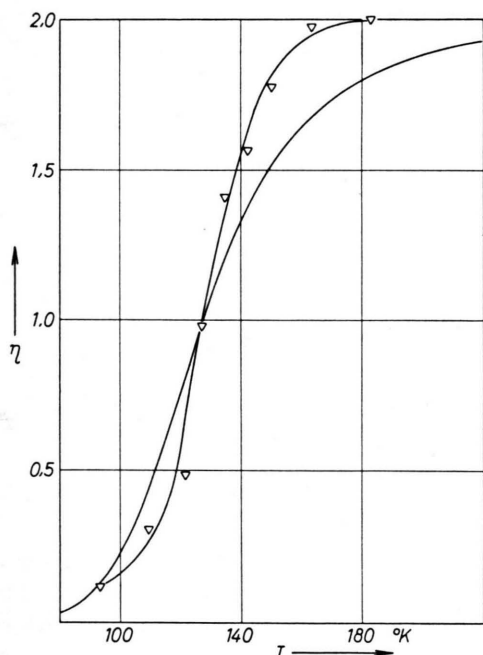


Abb. 1. Die Quantenausbeute. Vergleich der theoretischen Kurve mit der von FEDDERS, HUNGER und LÜTY<sup>16</sup> gemessenen. ——— theoretisch, ▽— experimentell.

Wir weisen darauf hin, daß die Lage der Kurve auch eine Funktion der Störstellenkonzentration ist. Denn in (7.8) geht das Normierungsvolumen des Mikroblocs ein. Wir benutzten für die Rechnung die von FEDDERS, HUNGER und LÜTY<sup>16</sup> angegebene Konzentration von  $4 \cdot 10^{16}$  F-Zentren pro  $\text{cm}^3$ . Allerdings ist diese Abhängigkeit nur geringfügig. Selbst

<sup>16</sup> H. FEDDERS, M. HUNGER u. F. LÜTY, Phys. Chem. Solids **22**, 299 [1961].

Änderungen um eine Größenordnung in der Konzentration verschieben die Kurve nur wenig.

Bei tiefen Temperaturen bleibt in der experimentellen Kurve ein konstanter Restbetrag. Am oberen Ende steigt sie zudem wesentlich schneller an. Hier handelt es sich offenbar um Einflüsse – wie etwa den Tunneleffekt –, die in unserem Modell nicht berücksichtigt sind.

Interessant ist, daß bei der Integration von (8.5) über die Integrationsbereiche (8.7) lediglich der minimal kleine Teilbereich von etwa  $y = 1 - 10^{-7}$  bis  $1 - 1,085 \cdot 10^{-10}$  den eigentlichen Beitrag liefert. In diesem Bereich sehr großer  $f$ -Werte ist die Dichte der Oszillatoren so groß, daß selbst der geringe Anteil, den das Strahlungsfeld hier an der Gesamtenergie des Gitter-Strahlungsfeldsystems besitzt, ausreicht, um Elektronenübergänge zu induzieren.  $\omega$  hängt in diesem Bereich praktisch nicht mehr von  $f$  ab, so daß als Dispersionsgesetz

$$\omega = \omega_0 \tag{9.1}$$

verwendet werden kann. Für unser Modell bedeutet das, daß mit der Frequenz  $\omega_0$  in die Flanke der Absorptionsbande des A-L-Übergangs eingestrahlt wird. Diese Bande ist bei tiefen Temperaturen so schmal, daß die Energie  $\hbar \omega_0$ , von der unteren Leitungsbandkante aus gemessen (s. Abb. 2), außer-

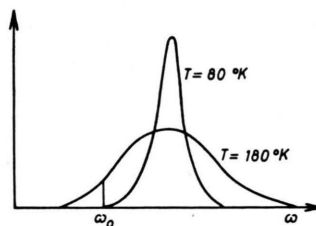


Abb. 2. Darstellung der Temperatureaufweitung der Absorptionsbande (schematisch).

halb liegt. Bei höheren Temperaturen wird die Bande aufgeweitet, und es entsteht eine ausreichende Übergangswahrscheinlichkeit für den Übergang ins Leitungsband. Da  $B_{AG}$  temperaturunabhängig ist, ist allein dieser Effekt für den Temperaturverlauf der Quantenausbeute verantwortlich. Für die Gestalt dieser Kurve ist dabei wesentlich, daß nicht ein breiter Spektralbereich in die Bande eingestrahlt wird, sondern nur ein sehr schmales Frequenzbündel zur Geltung kommt. Diese Eigenschaft betrachten wir ebenfalls als ein Argument für die Richtigkeit des vorgeschlagenen Modells.

Für den Übergang ins Leitungsband haben wir  $f$ -Erhaltung gefordert. Nun liefern aber gerade die großen  $f$ -Vektoren den eigentlichen Beitrag. Das entspricht der Anregung in BLOCH-Funktionen mit den gleichen  $f$ -Vektoren. Soll unser Modell funktionieren, dann muß der zugehörige Leitungsbandbereich an der unteren Bandkante liegen. Denn für Übergänge in energetisch höhere Bereiche des Leitungsbandes wird kaum die nötige Anregungsenergie zur Verfügung stehen. Tatsächlich haben die Leitungsbandfunktionen für ein Überschußelektron in

kubisch flächenzentrierten Kristallen genau die geforderte Eigenschaft<sup>17</sup>. Die etwas großzügige Festsetzung der Leitungsbandwellenfunktion als Konstante in § 7 hat damit eine gewisse Berechtigung.

Wir danken Herrn Dr. H. STUMPF für die Unterstützung dieser Arbeit, den Herren der experimentellen Arbeitsgruppe im Institut von Herrn Professor PICK an der Technischen Hochschule Stuttgart für wertvolle Diskussionen und Herrn Professor F. BOFF, an dessen Institut wir dieses Thema bearbeitet haben. Ebenso gilt unser Dank der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, auf deren Großrechenanlage TR4 wir die umfangreichen numerischen Rechnungen durchführen konnten, sowie den Herren H. MAIER-BÖTZEL und D. STOCKER für klärende Diskussionen.

<sup>17</sup> Dies zeigt sich, wenn man die Bandstruktur nach der Tight Binding-Methode berechnet. Dazu siehe z. B. F. SEITZ, *Solid State Physics* 1 [1955]; J. R. REITZ, S. 46.

## Die quantitative Bestimmung von Gitterstörungen aus ihrem Einfluß auf die Zirkularpolarisation des Quarzes

H. BUCHHOLZ

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin

*Z. Naturforschg.* 21 a, 316—323 [1966]; eingegangen am 1. November 1965

Both lattice defects and color centers (which produce the A-band at  $470\text{ m}\mu$ ) in irradiated quartz are shown to contribute to the change in the rotation of the plane of polarized light. A quantitative relationship between the concentration of the color centers and the change in the angle of rotation is described. In addition, the relation between the concentration of the lattice defects and the change in rotation is determined and compared to the predictions of theory. To obtain these results an apparatus was constructed, which allows to measure small changes in the angle of rotation. ESR-measurements of irradiated quartz were carried out, too.

The following figures could be derived from these measurements. The oscillator strength of transitions leading to the  $470\text{ m}\mu$  absorption of  $\gamma$ -irradiated quartz is equal to 0.0064. The yield of lattice defects amounts to  $74\text{ cm}^{-1}$  (i. e. defects per unit volume and fast neutron dose). The average energy required to produce one lattice defect is found to be equal to 170 eV. The multiplication factor between primary and secondary dislocation is equal to 180.

Es ist seit langem bekannt, daß energiereiche Strahlen Farbzentren ( $\gamma$ -Strahlung) und Gitterdefekte (schnelle Neutronen) in Quarz erzeugen<sup>1-3</sup>. In einer vorläufigen Mitteilung haben wir bereits berichtet, daß durch diese beiden Arten von Störstellen die Drehung der Ebene des linear polarisierten Lichtes in Quarz verringert wird<sup>4</sup>. Insbesondere wurde auf den Zusammenhang zwischen der Änderung der Zirkularpolarisation und der Dichte des Farbzentrens bei  $470\text{ m}\mu$ , das die sogenannte A-Bande im Absorptionsspektrum hervorruft, hingewiesen. Weil die Änderung der Zirkularpolarisation

in verschiedenartiger Weise von der Dosis abhängt, je nachdem ob sie durch das erwähnte Farbzentrum (im folgenden als A-Farbzentrum bezeichnet) oder durch Defektstellen (zu denen die sogenannten C- und E-Farbzentren bei  $210\text{ m}\mu$  bzw.  $185\text{ m}\mu$  beitragen) hervorgerufen wird, ließen sich die Anteile dieser beiden Arten von Störstellen an der Gesamtänderung der Zirkularpolarisation bestimmen.

Im folgenden wird über Versuche zur Aufdeckung des quantitativen Zusammenhangs zwischen der Änderung der Zirkularpolarisation und der absoluten Konzentration der verschiedenen Störstellen berich-

<sup>1</sup> E. W. J. MITCHELL u. E. G. S. PAIGE, *Phil. Mag.* 1, 1085 [1956].

<sup>2</sup> R. W. DITCHBURN et al., *Defects in Crystalline Solids*, Bristol Conf., publ. Phys. Soc. 1955, p. 92.

<sup>3</sup> W. PRIMAK, *Phys. Rev.* 110, 1240 [1958].

<sup>4</sup> H. BUCHHOLZ, *Naturwiss.* 51, 432 [1964].