

Die Quantenausbeute der strahlungslosen F–F'-Umwandlung

DIETRICH STOCKER

Sektion Physik der Universität München, Theoretische Physik
(Lehrstuhl Prof. Dr. F. Bopp)

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1158–1169 [1968]; eingegangen am 26. April 1968)

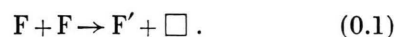
The quantum efficiency of the production of F'-centers under absorption of light in the F-band is strongly temperature dependent. This paper considers a non-radiative model for this reaction, in which transitions of the excited F-center electron into a polaron band with 2p-symmetry are calculated. The polaron is treated by the strong coupling method giving the possibility of introducing hydrogen functions for the electronic states. The temperature curve of the quantum efficiency is obtained by means of the Pauli master equation. The effective electron mass, which equals the free electron mass after the adaption of the quantum efficiency to the experimental data, stands as a free parameter in the theory.

Das F-Zentrum im Ionenkristall ist experimentell und theoretisch eingehend untersucht¹. Die Wellenfunktionen des an einer Anionenlücke gebundenen Elektrons lassen sich, wenn es nicht um die explizite Wechselwirkung mit den Nachbarionen geht, einfach darstellen; schon Wasserstoff-Funktionen geben die Eigenschaften des F-Zentrums ausreichend wieder². Auf Grund dieser Vorstellungen kann man versuchen, Modellrechnungen für Elektronenreaktionen zwischen den einzelnen elektronischen Zuständen durchzuführen. Eine solche Reaktion, für die genaue Messungen vorliegen, an denen dann die Modelle geprüft werden können, ist der Übergang vom F-Zentrum ins F'-Zentrum.

Bestrahlt man einen mit F-Zentren dotierten KCl-Kristall mit Licht der Frequenz der F-Bande, so beobachtet man unterhalb von 100 °K eine Fluoreszenzbande mit Stokesscher Verschiebung, die durch Rückkehr des Elektrons in den Grundzustand entsteht. Steigert man die Temperatur über 180 °K, wird die Emission von einem zweiten Effekt fast völlig verdrängt: Der Kristall entfärbt sich allmählich während der Einstrahlung, man beobachtet Photoleitung und auf der langwelligen Seite der Bande entsteht ein neuer Absorptionsbereich, die F'-Bande.

Ein absorbiertes Photon hebt das F-Zentrum in seinen ersten angeregten Zustand. Dieser hat eine gewisse Lebensdauer (10^{-6} sec bei KCl) und geht unter Lichtemission wieder in den Grundzustand über. Bei ausreichender thermischer Energie vermag sich das angeregte Elektron von seiner Lücke □ zu

lösen, wird von einem anderen F-Zentrum eingefangen und bildet mit ihm ein F'-Zentrum.



Besonders einfache Verhältnisse ergeben sich, wenn alle Meßergebnisse auf den Beginn der Einstrahlung extrapoliert werden³. Zu dieser Zeit sind noch alle Lücken besetzt, was den Einfang eines Elektrons durch freie Lücken ausschließt. F'-Zentren sind genügend stabil, so daß der Rückprozeß bei der anfänglich geringen Lückenkonzentration nicht ins Gewicht fällt. Unter diesen Voraussetzungen braucht man nur zwei konkurrierende Prozesse zu betrachten: Erstens die Rückkehr in den Grundzustand und zweitens den Übergang ins F'-Zentrum, für den wir in der vorliegenden Arbeit einen Mechanismus vorschlagen wollen.

Die charakteristische Größe des Reaktionsablaufs ist die Quantenausbeute η . Sie ist definiert als das Verhältnis der abgebauten F-Zentren N_F zur Zahl der absorbierten Lichtquanten N_L während eines gewissen Zeitintervalls

$$\eta = N_F/N_L. \quad (0.2)$$

Ihre Temperaturkurve steigt von geringen Werten unterhalb 100 °K rasch auf den Höchstwert 2 an, der bei etwa 180 °K erreicht wird.

Der angeregte Zustand des F-Zentrums liegt dicht unter der Kante des Leitungsbands; man hat daraus geschlossen, daß der Elektronentransport zwischen den Zentren über das Leitungsband geschieht. Die

¹ H. PICK, Erg. Exakt. Naturw. **38**, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1965.

² S. I. PEKAR, Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle, Akademie-Verlag, Berlin 1954.

³ H. PICK, Ann. Phys. Leipzig **31**, 365 [1938].



vorliegende theoretische Behandlung der Reaktion $F-F'$ beschränkt sich deshalb auf den Übergang ins Band, weil man erwartet, daß der Übergang vom Band ins F' -Zentrum sehr wahrscheinlich ist.

Es liegt nahe, einen strahlungslosen Prozeß anzunehmen. Jedoch konnten WILLE und WAHL⁴ aus Symmetriebetrachtungen, die auf STUMPF⁵ zurückgehen, begründen, daß ein solcher Prozeß im Rahmen der von WAGNER⁶ entwickelten Theorie des F -Zentrums verboten ist. Es bieten sich zwei Auswege an, Modelle zu konstruieren:

1. Die Wechselwirkung des F -Zentrums mit den transversalen optischen Phononen über das elektromagnetische Feld kann Übergänge ins Band induzieren. Dieser Weg wurde von WILLE^{4,7} erfolgreich beschritten. Wir bevorzugen aber ein anderes Modell, nämlich

2. strahlungslose Übergänge in ein Polaronenband dicht unterhalb des Leitungsbands. Es wird sich erweisen, daß Polaronenzustände möglich sind, welche die geforderte Symmetrie besitzen. Beide Modelle schließen einander nicht aus, aber es ist wahrscheinlich, daß einer der Mechanismen den anderen bei weitem überwiegt. Das wird sich auch bei der Gegenüberstellung der numerischen Ergebnisse am Schluß der Arbeit herausstellen.

§ 1. Der Hamilton-Operator und die Wellenfunktion des Polarons

Das F -Zentrum und das Polaron lassen sich in einem kontinuumstheoretischen Kristallmodell verhältnismäßig einfach behandeln. KCl hat als Ionenkristall ein Phononenspektrum, das in optische und akustische Zweige zerfällt. Die optisch longitudinalen Schwingungen, deren Frequenz ω wir unabhängig vom \mathbf{k} -Vektor gleich der Grenzfrequenz setzen wollen, verursachen ein dielektrisches Polarisationsfeld im Kristall. Eine zusätzliche Ladung, das Störlektron, steht hauptsächlich mit diesen Normalschwingungen in Wechselwirkung. Wir betrachten infolgedessen den Kristall als Medium mit dem Volumen V , das zu Polarisationschwingungen mit der Frequenz ω fähig ist.

Der Hamilton-Operator des Systems wurde von FRÖHLICH⁸ und PEKAR² entwickelt. Wir bevorzugen die Darstellung in der Arbeit von ALLCOCK⁹, der die Polarisationschwingungen in Normalkoordinaten ausdrückt. Es sei e die Elementarladung und $\bar{\epsilon}$ der Anteil der Dielektrizitätskonstanten, der von der Ionenhüllenpolarisation rührt, dann läßt sich das Polarisationsfeld in Normalkoordinaten folgendermaßen darstellen

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_1(\mathbf{r}) &= - \sqrt{\frac{\hbar \omega}{8 \pi \bar{\epsilon} V}} \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{k}/k) q_{1\mathbf{k}} \sin \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}, \\ \mathbf{P}_2(\mathbf{r}) &= \sqrt{\frac{\hbar \omega}{8 \pi \bar{\epsilon} V}} \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{k}/k) q_{2\mathbf{k}} \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}, \\ \mathbf{P}(\mathbf{r}) &= \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2. \end{aligned} \quad (1.1)$$

In diesen Koordinaten schreibt sich der Hamilton-Operator unseres Systems Kristall plus Elektron, dessen Ortsvektor wir mit \mathbf{r}_e bezeichnen

$$\begin{aligned} H &= H_e + H_{\text{osz}} + H_W \\ &= H_e + \hbar \omega \sum_{\mathbf{k}, i=1,2} \left(q_i^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right) \\ &\quad + 4 \pi e \sqrt{\frac{\hbar \omega e}{8 \pi \bar{\epsilon} V}} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{1}{k} (q_{1\mathbf{k}} \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_e + q_{2\mathbf{k}} \sin \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_e). \end{aligned} \quad (1.2)$$

Der zweite Term ist der Hamilton-Operator der Normalschwingungen und der dritte beschreibt die Wechselwirkung H_W mit dem Elektron. Der Hamilton-Operator des Elektrons H_e enthält die kinetische Energie, in der das periodische Gitterpotential durch eine effektive Masse m berücksichtigt wird, und einen Potentialterm.

$$H_e = - (\hbar^2/2m) \Delta_e + V_e. \quad (1.3)$$

Im Falle des F -Zentrums beschreibt man den Einfluß der Lücke in \mathbf{r}_0 durch ein Coulomb-Potential²

$$V_e = -e^2/(\epsilon |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_0|) \quad (1.4)$$

in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ . Handelt es sich um einen ausgebreiteten Zustand wie das Polaron, wollen wir den Einfluß der Lücke außer Acht lassen und V_e gleich Null setzen.

Im Hamilton-Operator des Polarons kann man das Elektron wegen der Wechselwirkung mit den Normalschwingungen nicht mehr als freies Teilchen

⁴ H. WILLE u. F. WAHL, Z. Naturforsch. **21a**, 304 [1966].

⁵ H. STUMPF, Quantentheorie der Ionenrealkristalle, Springer, Berlin 1960.

⁶ M. WAGNER, Z. Naturforsch. **15a**, 889 [1959]; **16a**, 616, 983 [1960].

⁷ H. WILLE, Diplomarbeit, München 1964.

⁸ H. FRÖHLICH, in Polarons and Excitons, Scottish Universities' Summer School 1962, Edinburgh-London 1963.

⁹ G. R. ALLCOCK, in Polarons and Excitons, I. c. ⁸.

behandeln. Der Operator

$$\mathbf{K} = i\hbar \nabla_e + i\hbar \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \mathbf{k} \left(q_{2\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial q_{1\mathbf{k}}} - q_{1\mathbf{k}} \frac{\partial}{\partial q_{2\mathbf{k}}} \right) \quad (1.5)$$

vertauscht aber mit H und ist eine Konstante der Bewegung. Er läßt sich als Schwerpunktsimpuls des Elektrons und der Normalschwingungen interpretieren. Wenn wir die zu \mathbf{K} kanonisch konjugierte Variable \mathbf{R} einführen, wird sich die Polaronen-Wellenfunktion in der Gestalt

$$\Psi = \exp\{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}\} \psi_{\mathbf{K}} \quad (1.6)$$

schreiben lassen, wobei $\psi_{\mathbf{K}}$ im Kontinuum nicht mehr von \mathbf{R} , sondern nur noch von den restlichen Freiheitsgraden des Systems abhängt. Das ist eine Folge der Translationssymmetrie des Hamilton-Operators.

Die Behandlung des Polarons richtet sich nach der Stärke der Wechselwirkung zwischen Elektron und Phononen, die gewöhnlich durch die Kopplungskonstante $\bar{\alpha}$ angegeben wird⁸

$$\bar{\alpha} = (e^2/\epsilon \hbar) \sqrt{m/(2\hbar \omega)}. \quad (1.7)$$

Für KCl hat man $5,7 \sqrt{m/m_e}$ (m_e sei die freie Elektronenmasse), was einer mittelstarken Kopplung entspricht, die eigentlich nach der Methode von LEE, Low und PINES¹⁰ behandelt werden müßte. Wir geben der Theorie der starken Kopplung^{2,9} den Vorzug; denn darin führt man eine lokalisierte Elektronenwellenfunktion ein, die zur Berechnung von Matrixelementen mit den lokalen F-Zentrenzuständen

besonders geeignet ist, zumal noch eine starke Störung am Ort der Anregung vorliegt. Polaron und F-Zentrum lassen sich dabei sehr ähnlich darstellen.

§ 2. Die harmonische Approximation

Im Fall der starken Kopplung bedient man sich der Methode der adiabatischen Approximation¹¹, und zwar referieren wir in diesem Abschnitt den Gedankengang von ALLCOCK⁹. Man läßt zunächst aus H die kinetische Energie der Oszillatoren weg (1.2)

$$H_1 := H_e + \frac{1}{2} \hbar \omega \sum q_{i\mathbf{k}}^2 + H_W \quad (2.1)$$

und bestimmt für eine gegebene Konfiguration $\{q_{i\mathbf{k}}\}$ die Lösungen des Schrödinger-Problems für das Elektron

$$H_1 \psi(\mathbf{r}_e, q) = E(q) \psi(\mathbf{r}_e, q). \quad (2.2)$$

In ψ stehen die $q = \{q_{i\mathbf{k}}\}$ als Parameter, da es zu jeder Polarisation ein System von Eigenlösungen $\{\psi_n\}$ geben wird.

Dieses Verfahren denken wir uns durchgeführt, dann läßt sich die Gesamtwellenfunktion entwickeln in der Form

$$\Psi(t, q, \mathbf{r}_e) = \sum_n \psi_n(\mathbf{r}_e, q) \Phi_n(t, q). \quad (2.3)$$

Multiplizieren wir die vollständige Schrödinger-Gleichung $i\hbar \dot{\Psi} = H \Psi$ von links mit ψ_n^* und integrieren wir über \mathbf{r}_e unter Beachtung, daß ψ_n immer normiert ist, so erhalten wir das gekoppelte Gleichungssystem

$$\begin{aligned} & \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - E_n(q) + \frac{1}{2} \hbar \omega \sum \frac{\partial^2}{\partial q_{i\mathbf{k}}^2} - \frac{1}{2} \hbar \omega \sum \int \psi_n^* \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial q_{i\mathbf{k}}^2} d^3 \mathbf{r}_e \right] \Phi_n(t, q) \\ &= -\hbar \omega \sum_{m \neq n} \sum_{\mathbf{k}, i=1,2} \int \psi_n^* \left(\frac{\partial \psi_m}{\partial q_{i\mathbf{k}}} \frac{\partial}{\partial q_{i\mathbf{k}}} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi_m}{\partial q_{i\mathbf{k}}^2} \right) d^3 \mathbf{r}_e \Phi_m(t, q). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Der letzte Term der linken Seite wird als kleine Korrektur zum Energieeigenwert vernachlässigt.

Die adiabatische Approximation erhält man, wenn man die rechte Seite Null setzt. Damit gewinnt man die (zeitunabhängige) Schrödinger-Gleichung

$$\left[-\frac{1}{2} \hbar \omega \sum \frac{\partial^2}{\partial q_{i\mathbf{k}}^2} + E_n(q) \right] \varphi_{nl}(q) = E_{nl} \varphi_{nl}(q). \quad (2.5)$$

Übergänge zwischen verschiedenen Elektronenzuständen werden durch die rechte Seite von (2.4) bewirkt. Den Operator

$$H'(q) = \hbar \omega \sum \int \psi_n \left(\frac{\partial \psi_m}{\partial q_{i\mathbf{k}}} \frac{\partial}{\partial q_{i\mathbf{k}}} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi_m}{\partial q_{i\mathbf{k}}^2} \right) d^3 \mathbf{r}_e \quad (2.6)$$

¹⁰ T. D. LEE, F. LOW u. D. PINES, Phys. Rev. **90**, 297 [1953].

¹¹ M. BORN u. K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford 1954. — J. M. ZIMAN, Electrons and Phonons, Clarendon Press 1960. — l. c. ⁵.

können wir deshalb als Störoperator der strahlungslosen Übergänge auffassen. Mit ihm wollen wir die Übergangsmatrixelemente berechnen.

Die Elektronenfunktion ψ_n soll um einen gewissen Ort \mathbf{Y} im Kristall lokalisiert sein, der beim F-Zentrum die Lücke ist, beim Polaron aber beliebig. E_n wird bei einer bestimmten Konfiguration $q_{ik} = d_{ik}(\mathbf{Y})$ ein Minimum haben, das man durch Variation bestimmen kann. Entwickelt man $E_n(q)$ um diesen Punkt bis zur zweiten Ordnung, so erhält man wieder die Gleichung von harmonischen Oszillatoren.

$$\left[-\frac{1}{2} \hbar \omega \sum \frac{\partial^2}{\partial q_{ik}^2} + E_n(d_{ik}(\mathbf{Y})) + \frac{1}{2} \hbar \omega \sum_{ik,jl} M_{ik,jl} (q_{ik} - d_{ik}(\mathbf{Y})) (q_{jl} - d_{jl}(\mathbf{Y})) \right] \varphi_{nl}(q) = E_{nl} \varphi_{nl}. \quad (2.7)$$

Die potentielle Energie ist im Falle des F-Zentrums ein hochdimensionales Paraboloid in $\{q_{ik}\}$. Mit dem Übergang zu einem neuen Basissystem im q_{ik} -Raum läßt sie sich diagonalisieren und man bekommt wiederum eine Darstellung in Normalschwingungen.

Im Falle des Polarons muß man sich genauer mit $M_{ik,jl}$ befassen. Das Polaron hat an jedem \mathbf{Y} wegen der Translationssymmetrie die gleiche Polarisationsenergie $E(d_{ik}(\mathbf{Y}))$. Das Potential wird also im Raum der Normalschwingungen in einer dreidimensionalen Mannigfaltigkeit einen flachen Boden haben. Die Matrix $M_{ik,jl}$ kann bei gegebenem \mathbf{Y} durch Lösung des Säkularproblems auf Diagonalgestalt gebracht werden. Drei Eigenwerte sind dann Null, die wir M_1, M_2, M_3 nennen, während die übrigen positiv sein werden. Die zu jedem \mathbf{Y} gehörigen Normalkoordinaten, in denen M diagonal ist, bezeichnen wir mit ζ_n ($n=1, 2, \dots$). Die unitäre Transformation $q_{ik} \rightarrow \zeta_n$ läßt die kinetische Energie invariant und der Hamilton-Operator lautet in der Umgebung von \mathbf{Y}

$$H_{\text{osz}} = E(d_{ik}(\mathbf{Y})) - \frac{1}{2} \hbar \omega \sum_{\nu=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial \zeta_\nu^2} + \frac{1}{2} \hbar \omega \sum_{n>3} \left(M_n(\mathbf{Y}) \zeta_n^2 - \frac{\partial^2}{\partial \zeta_n^2} \right). \quad (2.8)$$

Die zu verschiedenen \mathbf{Y} gehörigen Systeme $\{\zeta_n\}$ unterscheiden sich im allgemeinen. Da das Elektron und damit \mathbf{Y} im Kristall weit verschoben werden kann, liegt es nahe, \mathbf{Y} als eigene dynamische Variable einzuführen und $\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3$ zu eliminieren. Im Sinne der adiabatischen Entkopplung wird man verlangen, daß sich die Elektronenfunktion stets im Zentrum des Potentialtopfs befindet, also $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = 0$ ist. Dieses spezielle \mathbf{Y} entspricht der Koordinate \mathbf{R} aus (1.6) und wir nennen es ebenfalls \mathbf{R} . Damit ist auch gesichert, daß die Entwicklung der potentiellen Energie bis zu quadratischen Gliedern vernünftig ist.

§ 3. Die Polaronenmasse

Der Hamilton-Operator soll für das Polaron in der neuen Koordinate \mathbf{R} dargestellt werden. Die potentielle Energie ändert sich nicht, wenn

$$\delta q_{ik} - d_{ik}(\mathbf{Y} + \delta \mathbf{Y}) = -d_{ik}(\mathbf{Y}) \quad (3.1)$$

ist. Daraus folgt für kleine Verschiebungen

$$\delta q_{ik} = -\frac{\partial d_{ik}(\mathbf{Y})}{\partial \mathbf{Y}} \cdot \delta \mathbf{Y}. \quad (3.2)$$

Durch die drei Komponenten des Gradienten sind drei Eigenvektoren $Z_{ik}^{(\nu)}(\mathbf{Y})$ ($\nu=1, 2, 3$) im q_{ik} -Raum definiert, die zum Eigenwert Null gehören.

$$Z_{ik}^{(\nu)}(\mathbf{Y}) = \sqrt{2/\mu} \frac{\partial d_{ik}(\mathbf{Y})}{\partial \mathbf{Y}_\nu}. \quad (3.3)$$

μ ist ein Normierungsfaktor, der nicht von \mathbf{Y} abhängt. (Die Nullpunktverschiebungen und μ werden im Anhang berechnet.) Diese drei Einheitsvektoren bestimmen die Transformation der Auslenkungen $q_{ik} - d_{ik}(\mathbf{Y})$ auf die neuen Koordinaten

$$\zeta_\nu = \sum_{ik} Z_{ik}^{(\nu)}(\mathbf{Y}) \cdot (q_{ik} - d_{ik}(\mathbf{Y})), \quad \nu=1, 2, 3. \quad (3.4)$$

Man führt \mathbf{R} ein dadurch, daß man $\zeta_\nu = 0$ setzt. Weil das Quadrat der gesamten Nullpunktverschiebung $\sum_{ik} d_{ik}^2(\mathbf{Y})$ nicht von \mathbf{Y} abhängen darf, gewinnen wir mit (3.3) die Eliminationsbedingung

$$\sum_{ik} q_{ik} Z_{ik}^{(\nu)}(\mathbf{R}) = 0. \quad (3.5)$$

Mit Hilfe dieser Beziehung läßt sich die kinetische Energie des Hamilton-Operators näherungsweise in \mathbf{R} und ζ_n ($n>3$) ausdrücken⁹. Eine erste Näherung erhält man aus (3.4) und (3.2), wenn man die Verschiebung des Potentialtopfs einmal in $\delta \zeta_\nu$ und zum anderen in $\delta \mathbf{R}$ um einen Ort \mathbf{Y}_0 angibt.

$$\begin{aligned} \delta \zeta_\nu &= \sum_{ik} Z_{ik}^{(\nu)}(\mathbf{Y}_0) \delta q_{ik} \\ &\approx \sum_{ik,\lambda} \sqrt{\mu/2} Z_{ik}^{(\nu)}(\mathbf{Y}_0) Z_{ik}^{(\lambda)}(\mathbf{Y}_0) \delta \mathbf{R}_\lambda \\ &= \sqrt{\mu/2} \zeta_0^{-1} \delta \mathbf{R}_\nu; \quad \zeta_0 = \sqrt{\hbar/2 m \omega}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Gemäß dieser Proportionalität gilt für die Ableitungen

$$\frac{1}{2} \hbar \omega \zeta_0^2 \frac{\partial^2}{\partial \zeta_v^2} = \frac{\hbar \omega \zeta_0^2}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_v^2} = \frac{\hbar^2}{2 m^*} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_v^2}. \quad (3.7)$$

Faßt man \mathbf{R} als Polaronenkoordinate auf, so läßt sich $m^* = 2 \omega \zeta_0 / \hbar$ als Polaronenmasse ansehen. Sie hat den Wert (vgl. Anhang)

$$m^*/m = \bar{\alpha}^4 \cdot 0,055; \quad (3.8)$$

m bedeutet wieder die effektive Bandmasse des Elektrons.

Eine für die vorliegende Betrachtung unwesentliche Näherung vereinfacht die Rechnung beträchtlich: Man setzt alle nicht verschwindenden M_n sowohl beim F-Zentrum als auch beim Polaron gleich eins⁶, d. h. die Frequenzen der optischen Schwingungen seien ungeändert. Damit haben wir den Hamilton-Operator des Polarons in seiner einfachsten Form

$$H_{osz} = E(d_{ik}) - \frac{\hbar^2}{2 m^*} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} + \frac{1}{2} \hbar \omega \sum_{n>3} \left(\zeta_n^2 - \frac{\partial^2}{\partial \zeta_n^2} \right). \quad (3.9)$$

Die Eigenfunktionen der zugehörigen Schrödinger-Gleichung sind tatsächlich von der in (1.6) geforderten Gestalt. Mit der Elektronenfunktion ψ_F ist die Gesamtwellenfunktion schließlich

$$\Psi = \psi_F(\mathbf{r}_e - \mathbf{R}) \exp\{i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}\} \prod_{n>3} \varphi_n(\zeta_n). \quad (3.10)$$

Die Methode der starken Kopplung läßt sich nur anwenden, wenn der Elektronenimpuls gegenüber dem Gesamtimpuls des Polarons (1.5) vernachlässigt werden kann, da ja die Elektronenfunktion die strenge Translationssymmetrie des Problems verletzt. Aus (3.8) ersieht man, daß m^* tatsächlich ein Vielfaches der effektiven Elektronenmasse beträgt¹².

§ 4. Das Elektronenproblem

Gitterstatistisch ergab sich die Elektronen-Schrödinger-Gleichung (2.2). Unsere Aufgabe ist, das Elektronenproblem gleichzeitig mit der Minimalisierung der Gitterenergie zu lösen, d. h. wir suchen diejenige Konfiguration $d_{ik}(\mathbf{Y})$ der q_{ik} , für die $E(q)$ in (2.2) am kleinsten ist. Zu diesem Zweck wenden wir das selbstkonsistente Verfahren von PEKAR² an und ge-

hen mit (1.1) in den Ortsraum über, um mit dem Polarisationsfeld selbst zu rechnen. Dann erhält man für eine beliebige Wellenfunktion ψ aus der Schrödinger-Gleichung

$$E(\mathbf{P}) = \int \psi^* H_e \psi d^3 \mathbf{r}_e + 2 \pi \bar{\epsilon} \int \mathbf{P}^2 d^3 \mathbf{r} - \int d^3 \mathbf{r} \mathbf{P} \cdot \int \psi^* \left(-\nabla_r \frac{e}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e|} \right) \psi d^3 \mathbf{r}_e. \quad (4.1)$$

Variation nach \mathbf{P} ergibt die Minimal-Polarisation \mathbf{P}_0

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_0 &= \frac{1}{4 \pi \bar{\epsilon}} \int \psi^* \left(-\nabla_r \frac{e}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e|} \right) \psi d^3 \mathbf{r}_e \\ &\equiv \sqrt{\frac{\hbar \omega}{8 \pi \bar{\epsilon} V}} \sum \frac{\mathbf{k}}{k} (-d_{1k} \sin \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + d_{2k} \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (4.2)$$

Die Energie ist damit

$$\begin{aligned} E = E(\mathbf{P}_0) &= \int \psi^* H_e \psi d^3 \mathbf{r}_e \\ &- \frac{1}{8 \pi \bar{\epsilon}} \int d^3 \mathbf{r} \int \psi^* \left(-\nabla_r \frac{e}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e|} \right) \psi d^3 \mathbf{r}_e. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Die Eigenfunktionen ψ_n und Eigenwerte E_n von H_1 bestimmen wir nach dem Schrödingerschen Variationsprinzip, und zwar minimalisieren wir E_n mit einparametrischen Testfunktionen. Dafür haben sich für F-Zentrum und Polaron Wasserstoff-Funktionen gut bewährt. Der angeregte Zustand des F-Zentrums wird als 2p-Funktion angesetzt

$$\psi_F(\mathbf{r}_e, q) = \frac{\alpha^{5/2}}{\sqrt{\pi}} r \cos \vartheta e^{-\alpha r}, \quad r = |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_0| \quad (4.4)$$

mit α als Variationsparameter. Nach WAGNER⁶ errechnet man aus (4.3) den Wert α_0 für $q_{ik} = d_{ik}$

$$\alpha_0 = \frac{m e^2}{\hbar^2} \left[\frac{1}{2 \bar{\epsilon}} + \frac{1}{5} \frac{1}{\bar{\epsilon}} \right]; \quad E_F = -\frac{\hbar^2}{2 m} \alpha_0^2. \quad (4.5)$$

Aus diesem Zustand erwarten wir Übergänge in Polaronenzustände. Betrachten wir den Störoperator für strahlungslose Übergänge (2.6): Da er nur auf die Koordinaten q_{ik} wirkt, die als Parameter in ψ stehen, verschwinden alle Matrixelemente mit Wellenfunktionen verschiedener Symmetrie in \mathbf{r}_e . Es ist daher nötig, für das Polaron einen 2p-Elektronenzustand anzusetzen

$$\psi_P = \frac{\sigma^{5/2}}{\sqrt{\pi}} r \cos \vartheta e^{-\sigma r}, \quad r = |\mathbf{r}_e - \mathbf{R}|. \quad (4.6)$$

Die Polarisation \mathbf{P}_0 unterscheidet sich von der des F-Zentrums, weil das Coulomb-Potential in H_e fehlt.

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}) &= \\ &- \frac{e}{4 \pi \bar{\epsilon}} \int |\psi_P(\mathbf{r}_e - \mathbf{R})|^2 \nabla \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e|} d^3 \mathbf{r}_e. \end{aligned} \quad (4.7)$$

¹² Die effektive Masse soll ungefähr der freien Elektronenmasse entsprechen.

In diesem Feld hat das Elektron die potentielle Energie

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) &= -e \int \mathbf{P}_0(\mathbf{r}'-\mathbf{R}) \cdot \frac{\mathbf{r}-\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} d^3\mathbf{r}' \\ &= -\frac{e^2}{\varepsilon} \int |\psi_P(\mathbf{r}'-\mathbf{R})|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Um die letzte Zeile zu erhalten, wurde ausgenutzt, daß $\Delta_{\mathbf{r}} 1/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| = 4\pi\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ ist. Auswertung der Integrale liefert:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) &= \\ &= -\frac{e^2}{2\varepsilon} \sigma [\tilde{I}(2\sigma r, 4) + 2(\sigma r)^{-1} I(2\sigma r, 5) \\ &+ \frac{1}{5} (3 \cos^2 \vartheta - 1) (15(\sigma r)^{-3} I(2\sigma r, 7) \\ &+ \frac{2}{3} (\sigma r)^2 \tilde{I}(2\sigma r, 2))]. \end{aligned} \quad (4.9)$$

$I(x, n)$ ist die unvollständige Γ -Funktion¹³ und $\tilde{I} = 1 - I$. Für große r nähert sich \mathcal{V} dem Coulomb-Potential: $\mathcal{V} \rightarrow -e^2/\varepsilon r$. Nahe dem Nullpunkt hat es den Wert

$$\mathcal{V}(r) = -(e^2/2\varepsilon) \sigma + O(r^2).$$

Wir erhalten σ mit (4.3); die elektronische Energie ist

$$\begin{aligned} E_P(\sigma) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_P^2 \Delta_e \psi_P d^3\mathbf{r}_e \\ &= -\frac{1}{8\pi\varepsilon} \int d^3\mathbf{r} \mathbf{P}^2(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \sigma^2 - \frac{1}{2} \cdot 0,395 (e^2/\varepsilon) \sigma. \end{aligned} \quad (4.10)$$

$E_P(\sigma)$ hat sein Minimum E_P bei

$$\sigma = 0,196 e^2 m/\hbar \varepsilon, E_P = -0,09 (m/m_e) \text{ eV}. \quad (4.11)$$

Die effektive Masse m des Elektrons ist nicht bekannt und so bleibt das Verhältnis m/m_e der effektiven zur freien Elektronenmasse als Parameter in der Rechnung. In Abb. 1 ist der Potentialtopf zusammen mit dem des 1s-Polarons eingezeichnet. Wegen der 2p-Symmetrie ist er nicht mehr isotrop, sondern hat auf der z -Achse zwei Minima. Mit diesen Ergebnissen ist gleichzeitig gezeigt, daß 2p-Polaronen energetisch möglich sind; allerdings dürften sie schon nach kurzer Zeit in den 1s-Grundzustand des Polarons übergehen.

Bei unserer Konzeption der einparametrischen Testfunktion können die Oszillatoren nur am Variations-

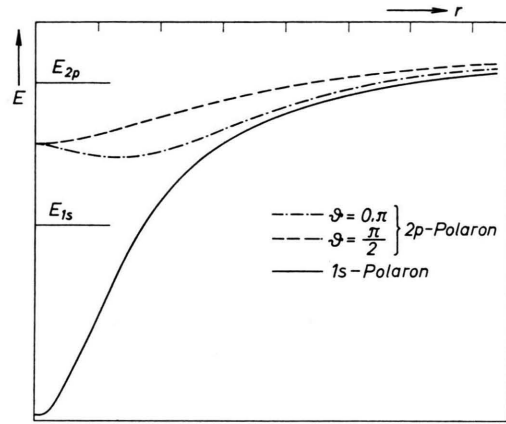


Abb. 1. Der Potentialtopf des 2p-Polarons im Vergleich zum 1s-Polaron (PEKAR²).

parameter ankoppeln. Ist die Änderung klein, so kann man entwickeln:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum \alpha_{ik} (q_{ik} - d_{ik}) + \dots \quad (4.12)$$

Entsprechendes gilt für σ . Man gewinnt α_{ik} und σ_{ik} , wenn man für eine vorgegebene Polarisation $d_{ik} + \delta q_{ik}$ minimalisiert. Durch die Ankopplung ist eine „Störschwingung“ mit einem Freiheitsgrad definiert. Der Hamilton-Operator der Normalschwingungen ist in der Näherung (3.9) gegen Drehungen im q_{ik} -Raum invariant, wenn man von den drei Translationsfreiheitsgraden des Polarons absieht, die aber hier nicht interferieren. Wir können daher mit Hilfe einer Linearkombination diese Störschwingung als neue Normalkoordinate einführen. Wollen wir Übergänge zwischen den beiden Zuständen F-Zentrum und Polaron ausrechnen, müssen wir ein gemeinsames Koordinatensystem für die Oszillatoren benutzen. Im allgemeinen sind die Störschwingungen, die sich auf verschiedene Zustände beziehen, nicht orthogonal. Man sucht sich daher eine orthogonale Basis im (zweidimensionalen) Raum der beiden Störschwingungen und benutzt diese so definierten Normalkordinaten für die Berechnung der Übergangselemente. Die Variationsparameter sind somit in erster Ordnung

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_0 + \beta_1^F q_1^F + \beta_2^F q_2^F, \\ \sigma &= \sigma_0 + \beta_1^P q_1^P + \beta_2^P q_2^P. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Die Oszillatoren haben lediglich einen verschobenen Ursprung

$$q_\nu^F = q_\nu^P + a_\nu^{FP}, \quad \nu = 1, 2, \quad (4.14)$$

der aus den verschiedenen Werten der d_{ik}^F und d_{ik}^P folgt. Diese hier wiedergegebene Methode stammt

¹³ W. I. PAGUROVA, Tablitzы nepolnoj gamma-funkcij, Moskau 1963.

Die Größen \mathcal{W}_{FP} und \mathcal{W}_{FS} gewinnen wir aus der Paulischen Master-equation. Es sei das quantenmechanische System vollständig durch die Zustände $|\alpha\rangle$ beschrieben, dann lautet sie ¹⁵

$$\dot{P}_{\alpha'}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha \neq \alpha'} \delta(E_{\alpha'} - E_{\alpha}) \cdot |\langle \alpha' | H' | \alpha \rangle|^2 (P_{\alpha}(t) - P_{\alpha'}(t)) \quad (5.5)$$

mit dem Störoperator H' . Die Delta-Funktion mit der Differenz der Energiewerte ist als Grenzwert einer Funktion mit der Halbwertsbreite $2\pi\hbar/\Delta t$ aufzufassen. Ein Maß für die kürzesten sinnvollen Zeitintervalle Δt liefert die Relaxationszeit der thermischen Schwingungen, die in der Größenordnung 10^{-10} sec liegt ⁵. Wir wollen über die Phonon-Phonon-Wechselwirkung nichts aussagen und für die Ausgangszustände immer thermisches Gleichgewicht voraussetzen, also Δt immer größer als 10^{-10} sec annehmen. Das entspricht einer Energieunschärfe $\Delta E \approx 10^{-17}$ erg, einem Tausendstel der Oszillatorquanten. Unsere Gleichung beschreibt daher den Zeitablauf des Systems für nicht zu kurze Zeitintervalle.

Die Anwendung der Delta-Funktion wird andererseits dadurch gerechtfertigt, daß die Polaronenzustände wegen der Translationsfreiheitsgrade ein ganzes Energieband ausfüllen. Die Schwierigkeiten, die sonst bei strahlungslosen Übergängen entstehen ⁵, treten also hier nicht auf.

Wir postulieren, daß die Besetzungswahrscheinlichkeiten der einzelnen Quantenzahlen unkorreliert seien

$$P_{\text{F-Zentrum}} = P_{\text{F}} \cdot P(l_1^{\text{F}}) \cdot \dots \cdot P(l_3^{\text{K}}) \\ \sum_l P_l = 1, \quad l = l_v^{\text{F}}, l_i^{\text{K}}. \quad (5.6)$$

Durch Einsetzen und Vergleich mit (5.1) lesen wir \mathcal{W}_{FP} in (5.5) ab

$$\mathcal{W}_{\text{FP}} = (2\pi/\hbar) \sum \delta(E_{\text{F-Zentr.}} - E_{\text{Polar.}}) \cdot |\langle P, l_v^{\text{P}}, \mathbf{K} | H' | F, l_v^{\text{F}}, l_i^{\text{K}} \rangle|^2 P(l^{\text{F}}) P(l^{\text{K}}) \\ P_l^{\text{F}} = P_{l_1^{\text{F}}} \cdot P_{l_2^{\text{F}}}, \quad P(l^{\text{K}}) = \prod_{i=1}^3 P(l_i^{\text{K}}). \quad (5.7)$$

Im thermischen Gleichgewicht haben P_l^{F} und P_l^{K} die Bose-Verteilung

$$P_l = (1 - \lambda) \lambda^l \quad \text{mit} \quad \lambda = \exp(-\hbar \omega / kT) \quad (5.8)$$

für einen Oszillator mit der Besetzungszahl l .

Auf die Berechnung von \mathcal{W}_{FS} wollen wir hier nicht näher eingehen. Wir können seine Größe z. B. dem Experiment entnehmen ¹⁶, das eine mittlere Lebensdauer von $1,5 \cdot 10^{-6}$ sec unabhängig von der Temperatur ergibt. Dieses Ergebnis läßt sich auch theoretisch bestätigen ¹⁷.

§ 6. Einführung einer Dichtefunktion

Die Translationskoordinaten des Polarons stehen im Argument der Elektronenfunktion (3.10). Das zu berechnende Matrixelement in (5.7) ist darum ein Integral über das Produkt von zwei Elektronenfunktionen, die an verschiedenen Orten zentriert sind, ein Zweizentrenintegral. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, setzen wir $\mathbf{Y} = 0$ in ψ_{P} , wenn wir die Lücke in den Ursprung legen. Das Zweizentrenintegral wird sich für kleine \mathbf{Y} nicht wesentlich ändern, da sich ψ_{F} und ψ_{P} über mehrere Gitterabstände ausbreiten, während die Oszillatorfunktion $|l^{\text{K}}\rangle$ so stark abfällt, daß größere \mathbf{Y} -Werte ohne Bedeutung sind.

Mit dieser Vereinfachung kann man in (5.7) das Matrixelement $|\langle \mathbf{K} | l^{\text{K}} \rangle|$ herausziehen und gesondert berechnen

$$\mathcal{W}_{\text{FP}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{l^{\text{F}}, l^{\text{K}}} |\langle P, l^{\text{P}} | H' | F, l^{\text{F}} \rangle|^2 P_l^{\text{F}} \varrho(\Delta E, T). \quad (6.1)$$

Dabei haben wir eine Dichtefunktion ϱ eingeführt

$$\varrho(\Delta E, T) = \sum_{l^{\text{K}}, \mathbf{K}} \delta(\Delta E / \hbar \omega) |\langle \mathbf{K} | l^{\text{K}} \rangle|^2 P_l^{\text{K}}. \quad (6.2)$$

Sie hängt außer von der Temperatur nur von der Energiedifferenz

$$\hbar \omega \Delta E = E_{\text{F}} - E_{\text{P}} + \hbar \omega (l_1^{\text{F}} + l_2^{\text{F}} - l_1^{\text{P}} - l_2^{\text{P}}) + \frac{3}{2} \hbar \omega \quad (6.3)$$

ab. Der letzte Term, die Nullpunktsenergie der drei Oszillatoren $|l^{\text{K}}\rangle$, erscheint explizit, weil die entstehenden Translationszustände keine Nullpunktsenergie haben.

Die Wellenfunktionen $|\mathbf{K}\rangle$ und $|l_i^{\text{K}}\rangle$ sind in den Normalkoordinaten

$$|K_v\rangle = \frac{\exp\{i K_v R_v\}}{\sqrt{V}} = \frac{\exp\{i \sqrt{2/\mu} K_v \zeta_v\}}{\sqrt{V}}, \quad (6.4)$$

$$|l_v^{\text{K}}\rangle \equiv |l_v\rangle = \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{H_{l_v}(\zeta_v/\zeta_0)}{\sqrt{2^{l_v} l_v!} \zeta_0} \exp\{-\zeta_v^2/(2\zeta_0^2)\}.$$

¹⁵ L. VAN HOVE, Master Equation and Approach to Equilibrium for Quantum Systems, in E. G. D. COHEN, Fundamental Problems in Statistical Mechanics, Amsterdam 1962.

¹⁶ G. SPINOLO u. W. B. FOWLER, Phys. Rev. **138**, A 661 [1965].

¹⁷ D. STOCKER, Diplomarbeit, München 1967.

H_{l_r} ist das hermitesche Polynom l_r -ter Ordnung. Damit ergibt sich das Matricelement

$$\langle l_r | K_r \rangle = \frac{1}{\pi^{1/4} \sqrt{V}} \frac{\sqrt{2} \pi i^{l_r} \zeta_0}{\sqrt{2}^{l_r} l_r! \zeta_0} \cdot H_{l_r}(\sqrt{2/\mu} K_r \zeta_0) \exp\{- (\sqrt{2/\mu} \zeta_0)^2 K_r^2/2\}. \quad (6.5)$$

Die Summe über die \mathbf{K} -Vektoren in (6.2) verwandeln wir in eine Integration. Um ein einfaches Integrationsgebiet zu bekommen, approximieren wir die erste Brillouin-Zone durch eine Kugel; ihr Radius K_0 ergibt sich aus der Gesamtzahl der möglichen

\mathbf{K} -Vektoren. Sie ist gleich der Anzahl der Elementarzellen N im Kristall mit dem Volumen V

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{K_0} d^3\mathbf{K} = N. \quad (6.6)$$

Da aber $V = N \cdot 2 L^3$ mit dem Volumen L^3 pro Ion, erhalten wir

$$K_0 = \sqrt[3]{3 \pi^2/L} = 0,989 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1} \quad (L = 3,14 \cdot 10^{-8} \text{ cm für KCl}). \quad (6.7)$$

Setzen wir die Matricelemente (6.5) in (6.2) ein, so ergibt sich für die Dichtefunktion

$$\varrho(\Delta E, T) = \frac{\zeta_0^3}{\pi^{3/2}} \sum \frac{2^{-l_1-l_2-l_3}}{l_1! l_2! l_3!} (1-\lambda)^3 \lambda^{l_1+l_2+l_3} \times \int_0^{K_0} d^3\mathbf{K} \delta\left(\frac{\hbar^2 K^2}{2m^*} - \hbar \omega(l_1+l_2+l_3) - \hbar \omega \Delta E\right) \prod_{v=1}^3 H_{l_v}^2(\sqrt{2/\mu} \zeta_0 K_v) \exp\{-(\zeta_0^2/\mu) \mathbf{K}^2\}. \quad (6.8)$$

Die Berechnung von ϱ führen wir gliedweise durch. Die Auswertung der einzelnen Summanden ist elementar aber umfangreich. Mit der Bezeichnung

$$\Delta E_0 = 2 \Delta E, \quad \Delta E_{j+1} = \Delta E_j + \hbar \omega \quad (6.9)$$

lautet die Dichtefunktion, die wir bis zur sechsten Ordnung in λ berechnet haben

$$\begin{aligned} \varrho(\Delta E, T) = & J(\Delta E_0) + \lambda 4 \Delta E_1 J(\Delta E_1) + \lambda^2 [3,2 \Delta E_2^2 - 2 \Delta E_2 + \frac{3}{2}] J(\Delta E_2) \\ & + \lambda^3 [1,26 \Delta E_3^3 - 4 \Delta E_3^2 + 10 \Delta E_3] J(\Delta E_3) \\ & + \lambda^4 [0,67 \Delta E_4^4 - 4 \Delta E_4^3 + 7,8 \Delta E_4^2 - 5 \Delta E_4 + 1,875] J(\Delta E_4) \\ & + \lambda^5 [0,266 \Delta E_5^5 - 2,665 \Delta E_5^4 + 13,087 \Delta E_5^3 - 14 \Delta E_5^2 + \frac{3}{4} \Delta E_5] J(\Delta E_5) \\ & + \lambda^6 [0,0889 \Delta E_6^6 - 1,3421 \Delta E_6^5 + 5,146 \Delta E_6^4 - 15,906 \Delta E_6^3 + 24,85 \Delta E_6^2 \\ & \quad - 9,25 \Delta E_6 + \frac{3}{16}] J(\Delta E_6); \\ J(\Delta E_j) = & \sqrt{2/\pi} (1-\lambda)^3 (0,055 \bar{\alpha}^4)^{3/2} (\sqrt{\Delta E_j} / (\hbar \omega)) e^{-\Delta E_j/2}, \quad j = 1, \dots, 6. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Für die hier betrachteten Temperaturen sind die Oszillatorzustände mit $l=6$ praktisch nicht mehr besetzt. Bei der Breite und Lage des Polaronenbandes, wie sie sich aus unserer Rechnung ergeben, schätzt man ab, daß die höheren Summanden nichts mehr beitragen. Das hat seinen Grund darin, daß die vom Kristall aufzubringende Energie ΔE_j immer um ein Oszillatorquant wächst (6.9).

§ 7. Die Übergangs-Matricelemente

In Formel (6.1) fehlt uns noch das Matricelement $\langle P, l^P | H' | F, l^F \rangle$. Der Störoperator für strahlungslose Übergänge (2.6) wirkt auf die in der Elektronenfunktion ankoppelnden Schwingungen und reduziert sich in den Normalkoordinaten auf die Glieder mit q_1 und q_2 .

$$\begin{aligned} \langle l^P P | H' | F l^F \rangle = & \hbar \omega \langle l^P | \left(\langle P | \frac{\partial}{\partial q_1} | F \rangle \frac{\partial}{\partial q_1} + \langle P | \frac{\partial}{\partial q_2} | F \rangle \frac{\partial}{\partial q_2} \right) | l^F \rangle \\ & + \frac{1}{2} \hbar \omega \langle l^P | \langle P | \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} | F \rangle | l^F \rangle. \end{aligned} \quad (7.1)$$

Zur Berechnung der sechs Konstanten $\beta_1^F, \beta_2^F, \beta_1^P, \beta_2^P, a_1^{PF}, a_2^{PF}$ benutzen wir die Formeln von WAGNER⁶

$$\begin{aligned} \beta_1^F = & -\frac{\varrho m}{\hbar^2} \frac{\partial \gamma^F}{\partial \alpha_0}; \quad \beta_2^F = -\frac{\varrho m}{\hbar^2} \frac{\gamma^F}{a_2} \frac{\partial a_1}{\partial \alpha_0}; \quad \beta_1^P = -\frac{\varrho m}{\hbar^2} \frac{\partial}{\partial \sigma_0} (a_1 \gamma^P); \quad \beta_2^P = -\frac{\varrho m}{\hbar^2} \frac{\partial}{\partial \sigma_0} (a_2 \gamma^P); \\ a_1^{PF} = & (\varrho / (M_r \omega^2)) (\gamma^P a_1 - \gamma^F); \quad a_2^{PF} = (2 \varrho e^2 / (M_r \omega^2)) \sqrt{2\pi} / (5 \sqrt{V_0}) a_2 \sqrt{\sigma}; \end{aligned} \quad (7.2)$$

in denen folgende Hilfsgrößen und Konstanten verwendet werden (für KCl): $V_0 = 2 \cdot (3,14)^3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ das Volumen der Elementarzelle, die reduzierte Ionenmasse $M_r = 31 \cdot 10^{-24} \text{ g}$, die optisch longitudinale Grenzfrequenz $\omega = 3,87 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ und eine Abschirmkonstante $\varrho = \sqrt{[(\epsilon - n^2)/(2\pi)] \cdot [M_r V_0 / (2e^2)]} \omega = 0,475$ sowie

$$\begin{aligned} \gamma^F &= 2e^2 \sqrt{2\pi/(5V_0)} \alpha_0^{1/2}; \quad \gamma^P = 2e^2 \sqrt{2\pi/(5V_0)} \sigma_0^{1/2}; \\ a_1 &= (\gamma^P \gamma^F)^{-1} \frac{e^4}{V_0} \int |\psi_F(\mathbf{r}')|^2 \frac{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|^3}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|^3} \int |\psi_P(\mathbf{r}'')|^2 \frac{|\mathbf{R} - \mathbf{r}''|^3}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}''|^3} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}'' d^3\mathbf{R} \\ &= \frac{5}{4} \sqrt{\alpha_0/\sigma_0} + (\alpha_0/\sigma_0)^{2,5} - (\alpha_0/\sigma_0)^{4,5} \left[\frac{4}{3} \left(\frac{\sigma}{\alpha + \sigma} \right)^7 + \frac{4}{3} \left(\frac{\sigma}{\alpha + \sigma} \right)^6 + \frac{3}{4} \left(\frac{\sigma}{\alpha + \sigma} \right)^5 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} \left(\frac{\sigma}{\alpha + \sigma} \right)^4 + 2 \left(\frac{\sigma}{\alpha + \sigma} \right)^3 + \left(\frac{\sigma}{\alpha + \sigma} \right)^2 \right], \\ a_2^2 &= 1 - a_1^2. \end{aligned}$$

Die Elektronen-Matrixelemente lassen sich leicht ausintegrieren

$$\langle P | \frac{\partial}{\partial q_\nu} | F \rangle = 80 \frac{\alpha^{3/2} \sigma^{5/2} (\sigma - \alpha)}{(\alpha + \sigma)^6} \beta_\nu^F, \quad \nu = 1, 2 \quad \langle P | \frac{\partial^2}{\partial q_\nu^2} | F \rangle = 40 \frac{\alpha^{1/2} \sigma^{5/2}}{(\alpha + \sigma)^6} (3\sigma^2 - 14\sigma\alpha + 7\alpha^2) \beta_\nu^{F2}. \quad (7.3)$$

Diese Ausdrücke sind als Funktionen der q_ν zu unhandlich. Da angenommen wird, daß die Auslenkungen klein sind, d. h. $\alpha_0 \gg \beta_\nu^F q_\nu^F$, $\sigma_0 \gg \beta_\nu^P q_\nu^P$, entwickeln wir in eine Taylor-Reihe und brechen nach dem linearen Glied ab.

$$\langle P | \frac{\partial}{\partial q_\nu} | F \rangle = c_{0\nu} + c_{1\nu} q_1^F + c_{2\nu} q_2^F, \quad \langle P | \frac{\partial^2}{\partial q_\nu^2} | F \rangle = d_{0\nu} + d_{1\nu} q_1^F + d_{2\nu} q_2^F. \quad (7.4)$$

Die $c_{\mu\nu}$ und $d_{\mu\nu}$ ($\nu = 1, 2$; $\mu = 0, 1, 2$) sind Konstanten, in welche die Variationsparameter α und σ mit ihren Werten an der Stelle $q_\nu^F = 0$ eingehen:

$$\begin{aligned} c_{0\nu} &= \langle P | \frac{\partial}{\partial q_\nu} | F \rangle |_{q_\nu^F=0}, \quad d_{0\nu} = \langle P | \frac{\partial^2}{\partial q_\nu^2} | F \rangle |_{q_\nu^F=0}, \\ c_{\mu\nu} &= c_{0\nu} \left[\left(\left(\frac{1,5}{\alpha} - \frac{6}{\alpha + \sigma} \right) (\sigma - \alpha) - 1 \right) \beta_\mu^F + \left(\left(\frac{2,5}{\alpha} - \frac{6}{\alpha + \sigma} \right) (\sigma - \alpha) + 1 \right) \beta_\mu^P \right] \beta_\nu^F |_{q_\nu^F=0}, \\ d_{\mu\nu} &= d_{0\nu} \left[\left(\frac{1}{2\alpha} - \frac{7}{\alpha + \sigma} \right) (7(\alpha - \sigma)^2 - 4\sigma^2) + 14(\alpha - \sigma) \right] \beta_\mu^F \\ &\quad + \left[\left(\frac{2,5}{\sigma} - \frac{7}{\alpha + \sigma} \right) (7(\alpha - \sigma)^2 - 4\sigma^2) + 6\sigma - 14\alpha \right] \beta_\mu^P |_{q_\nu^F=0}, \end{aligned} \quad (7.5)$$

$\mu, \nu = 1, 2$. Eine Abschätzung zeigt, daß diese Entwicklung bei nicht zu hohen Temperaturen vernünftig ist.

Aus den Rekursionsformeln für hermitesche Polynome folgt

$$\frac{\partial}{\partial q} | l \rangle = - (q/q_0^2) | l \rangle + (2l/q_0) | l-1 \rangle, \quad q_0 = \sqrt{\hbar/(M_r \omega)}. \quad (7.6)$$

Damit können wir das Übergangs-Matrixelement in den beiden Typen der bekannten Franck-Condon-Integrale¹⁸ ausdrücken.

$$\begin{aligned} \langle P l^P | H' | F l^F \rangle &= c_{01} (2 l_1^F/q_0) \langle l_1^P | l_1^F - 1 \rangle \langle l_2^P | l_2^F \rangle + c_{11} (2 l_1^F/q_0) \langle l_1^P | q_1 | l_1^F - 1 \rangle \langle l_2^P | l_2^F \rangle \\ &\quad + c_{21} (2 l_1^F/q_0) \langle l_1^P | l_1^F - 1 \rangle \langle l_2^P | q_2 | l_2^F \rangle - (c_{01}/q_0^2) \langle l_1^P | q_1 | l_1^F \rangle \langle l_2^P | l_2^F \rangle \\ &\quad + c_{02} (2 l_2^F/q_0) \langle l_1^P | l_1^F \rangle \langle l_2^P | l_2^F - 1 \rangle - c_{12} (2 l_2^F/q_0) \langle l_1^P | q_1 | l_1^F \rangle \langle l_2^P | l_2^F - 1 \rangle \\ &\quad + c_{22} (2 l_2^F/q_0) \langle l_1^P | l_1^F \rangle \langle l_2^P | q_2 | l_2^F - 1 \rangle - (c_{02}/q_0^2) \langle l_1^P | l_1^F \rangle \langle l_2^P | q_2 | l_2^F \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} (d_{01} + d_{02}) \langle l_1^P | l_1^F \rangle \langle l_2^P | l_2^F \rangle + \frac{1}{2} (d_{11} + d_{12}) \langle l_1^P | q_1 | l_1^F \rangle \langle l_2^P | l_2^F \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} (d_{21} + d_{22}) \langle l_1^P | l_1^F \rangle \langle l_2^P | q_2 | l_2^F \rangle. \end{aligned} \quad (7.7)$$

¹⁸ S. KOIDE, Z. Naturforsch. **15a**, 123 [1960].

Wegen ihrer großen Anzahl wurde die Aufsummation der Matrixelemente in (6.1) auf einer elektronischen Rechenmaschine ausgeführt, da es kein einfaches Summationsverfahren gibt. W_{FP} und damit die Quantenausbeute sind dann vollständig als Funktionen der Temperatur bekannt.

§ 8. Diskussion

Man kann nicht erwarten, daß die numerischen Ergebnisse unserer Theorie sich bei einem so einfachen Modell mit dem Experiment decken. Es steht aber noch ein unbekannter Parameter in W_{FP} , nämlich die effektive Masse des Elektrons. Diesen Parameter wollen wir benützen, um die Temperaturkurve der Quantenausbeute an die experimentelle anzupassen. Wenn sich für vernünftige Werte der effektiven Masse eine Kurve ergibt, die sich mit den Meßwerten verträgt, darf man annehmen, daß unsere Theorie ihre Berechtigung hat.

Die Temperaturkurve der Quantenausbeute ist in Abb. 3 dargestellt. Ein Punkt der Kurve, nämlich der Wert von η bei 130 °K, wurde an den Meßwert angepaßt. Man erhält dabei eine effektive Masse m , die gleich der Masse des freien Elektrons m_e ist, was vernünftig erscheint. Die Energiedifferenz zwischen

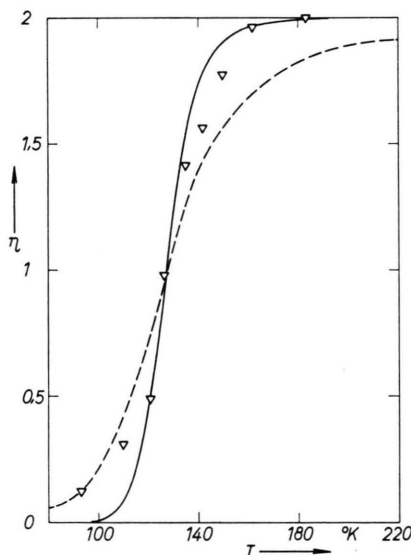


Abb. 3. Die Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Meßpunkte stammen von FEDDERS, HUNGER und LÜTY¹⁹, die ausgezogene Kurve wurde berechnet. Zum Vergleich die Kurve von WILLE und WAHL⁴ gestrichelt.

¹⁹ H. FEDDERS, M. HUNGER u. F. LÜTY, Phys. Chem. Solids **22**, 299 [1961].

²⁰ F. LÜTY, Halbleiterprobleme VI, 238 [1961].

dem 2p-Zustand und dem Polaronenband bestimmt sich zu 0,21 eV. Die Kurve ist etwas steiler als der Verlauf der Meßergebnisse und erreicht wie beim Experiment bei etwa 180 °K den Wert 2. Dagegen beschreibt sie für Temperaturen unter 115 °K die Messungen nur schlecht. Bei tiefen Temperaturen könnten allerdings andere Mechanismen überwiegen, z. B. der Tunneleffekt.

Die gestrichelte Kurve folgt aus der Theorie von WILLE und WAHL⁴, in der das Elektron durch elektromagnetische Wechselwirkung mit den transversalen Phononen ins Leitungsband gehoben wird. Die effektive Masse dient dort ebenfalls als freier Parameter. Man erhält bei der Anpassung einen Wert $m = 0,238 m_e$. In beiden Modellen sinkt die Übergangswahrscheinlichkeit rasch mit dem Anwachsen der effektiven Masse. Nimmt man an, daß die effektiven Massen der beiden Theorien gleichzusetzen sind, so wären die Prozesse nach Wille und Wahl in einer Theorie, die beide Modelle einschließt, nur eine kleine Korrektur.

Die Aufgabe der Theorien ist vor allem, den Temperaturverlauf der Quantenausbeute η oberhalb von 110° bis 120 °K zu erklären. Aus dem Bild der Kurven sieht man, daß das Polaronen-Modell sich sehr viel besser dem Experiment anpaßt. Da das Energieniveau des angeregten F-Zentrums im Grund aus der Steigung der Kurve ausgerechnet wird²⁰, liefert die Betrachtung der Energiedifferenzen keine neue Aussage mehr.

Das Polaronenmodell sollte zeigen, daß man Modelle für strahlungslose Prozesse entwickeln kann, welche den Übergang vom F- ins F'-Zentrum beschreiben. Eine vollständige Theorie müßte auch noch Übergänge ins Leitungsband und in den Polaronen-Grundzustand untersuchen. Dazu würde man über den Rahmen der Theorie von Wagner hinausgehen und andere Arten der Ankopplung der Gitterschwingungen an das Elektron einbeziehen. Man kann aber sagen, daß strahlungslose Prozesse sicher wesentlich zum Übergang des Elektrons in einen Bandzustand beitragen.

Anhang

Nullpunktsverschiebungen der Oszillatoren und Eigenvektoren beim angeregten Polaronenzustand

Es ist bequem, für die Normal- und Ortskoordinaten zu den Einheiten von ALLCOCK überzugehen, auf

dessen Arbeit wir uns stützen⁹.

$$q_{ik} = \frac{\bar{a}}{\sqrt{\hbar/(2m\omega)}} Q_{ik}; \quad \mathbf{Y}' = \frac{\bar{a}^{-1}}{\sqrt{\hbar/(2m\omega)}} \\ \mathbf{k} = \bar{a} \sqrt{\hbar/(2m\omega)} \mathbf{v},$$

$$\text{ebenso} \quad \mathbf{r}_e \rightarrow \mathbf{X}, \quad d_{ik}(\mathbf{Y}) \rightarrow d_{ik}(\mathbf{Y}'), \\ V = \bar{a}^{-1} \sqrt{\hbar/(2m\omega)}^3 S.$$

Im weiteren kommen die alten \mathbf{Y} nicht mehr vor und wir lassen die Striche fort. Aus Gl. (4.2) folgt die Nullpunktverschiebung der Normalkordinaten.

$$D_{iv} = \sqrt{\frac{8\pi}{S}} \frac{1}{v} \int |\psi_P(\mathbf{X}-\mathbf{Y})|^2 \sqrt{2} \begin{Bmatrix} \cos \mathbf{v} \cdot \mathbf{X} \\ \sin \mathbf{v} \cdot \mathbf{X} \end{Bmatrix} d^3 \mathbf{X}, \\ \psi_P = (\sigma^{1/2}/\sqrt{\pi}) |\mathbf{X}-\mathbf{Y}| \cos \vartheta \cdot \exp\{-\sigma |\mathbf{X}-\mathbf{Y}|\}.$$

Mit der Substitution $\mathbf{X}-\mathbf{Y}=\mathbf{r}$ erhält man unter Beachtung, daß die Integrale mit $\sin \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}$ verschwinden

$$D_{1v}(\mathbf{Y}) = -(4/\sqrt{\pi S}) (\sigma^5/v) \cos \mathbf{v} \cdot \mathbf{Y} \\ \cdot \int d^3 \mathbf{r} r^2 e^{-2\sigma r} \cos^2 \vartheta \cos \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}, \\ D_{2k}(\mathbf{Y}) = -(4/\sqrt{\pi S}) (\sigma^5/v) \sin \mathbf{v} \cdot \mathbf{Y} \\ \cdot \int d^3 \mathbf{r} r^2 e^{-2\sigma r} \cos^2 \vartheta \cos \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}.$$

Um die Winkelintegrationen auszuführen, geht man zu den Koordinaten r , ψ und φ über (vgl. Abb. 4):

$$\cos^2 \vartheta = \cos^2 \psi \cos^2 \chi + \sin^2 \psi \sin^2 \chi \cos^2 \varphi, \\ \mathbf{v} \cdot \mathbf{r} = v r \cos \psi.$$

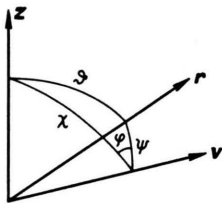


Abb. 4.

Man kann jetzt über ψ und φ integrieren und bekommt

$$D_{1v}(\mathbf{Y}) = -16 \sqrt{\pi/S} (\sigma^5/v) \cos \mathbf{v} \cdot \mathbf{Y} \\ \cdot \left[\frac{1}{v} \cos^2 \chi \int_0^\infty dr e^{-2\sigma r} r^3 \sin v r \right. \\ \left. + \frac{1}{v^2} (3 \cos^2 \chi - 1) \int_0^\infty dr e^{-2\sigma r} r^2 \sin v r \right. \\ \left. - \frac{1}{v^3} (3 \cos^2 \chi - 1) \int_0^\infty dr e^{-2\sigma r} r \sin v r \right].$$

Schließlich nach Auswertung der r -Integration

$$D_{1v}(\mathbf{Y}) = 2^8 \sqrt{\pi/S} (\sigma^6/v) \cos \mathbf{v} \cdot \mathbf{Y} \\ \cdot [6 v^2 ((2\sigma)^2 + v^2)^{-4} \cos^2 \chi + ((2\sigma)^2 + v^2)^{-3}].$$

Entsprechend D_{2v} . Man erkennt, daß die Verschiebungen nicht isotrop sind; denn $D_{iv}(\mathbf{Y})$ hängt von der Richtung von \mathbf{v} gegenüber \mathbf{z} ab. Die Eigenvektoren zum Eigenwert Null sind gemäß (3.3)

$$Z_{iv}^{(z)}(\mathbf{Y}) = \sqrt{2/\mu_z} D_{1v}(0) \mathbf{v}_z \begin{Bmatrix} -\sin \mathbf{v} \cdot \mathbf{Y} \\ \cos \mathbf{v} \cdot \mathbf{Y} \end{Bmatrix}; \\ Z_{iv}^{(x,y)}(\mathbf{Y}) = \sqrt{2/\mu_{x,y}} D_{1v}(0) \mathbf{v}_{x,y} \begin{Bmatrix} -\sin \mathbf{v} \cdot \mathbf{Y} \\ \cos \mathbf{v} \cdot \mathbf{Y} \end{Bmatrix}.$$

Man sieht, daß die verschiedenen Eigenvektoren $Z_{iv}^{(v)}(\mathbf{Y})$ orthogonal sind; denn die Summe

$$\sum_v \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}' = 0 \quad \text{für } v \neq v', \quad v, v' = x, y, z.$$

Auch erkennt man, daß die Normierungsfaktoren unabhängig von \mathbf{Y} sind, da z. B. in

$$\mu_z = 2 \sum_v \mathbf{v}_z^2 D_{1v}^2(0)$$

sich die Quadrate der Sinus und Kosinus zu Eins ergänzen. Die Summe über \mathbf{v} wandeln wir in eine Integration um.

$$\mu_z = (2^{16} \pi \sigma^{12} / (2\pi)^3) \times \\ \times \int d^3 \mathbf{v} \cos^2 \chi [36 v^4 ((2\sigma)^2 + v^2)^{-8} \cos^4 \chi \\ + 12 v^2 ((2\sigma)^2 + v^2)^{-7} \cos^2 \chi + ((2\sigma)^2 + v^2)^{-6}] \\ = 9,39 \sigma^3.$$

Analog berechnet man den „transversalen“ Normierungsfaktor, der für die \mathbf{x} - und \mathbf{y} -Richtung gleich ist.

$$\mu_{x,y} = 6,97 \sigma^3.$$

Die beiden Normierungsfaktoren unterscheiden sich nicht sehr und wir nehmen einen Mittelwert, damit die Matricelemente nicht zu kompliziert ausfallen:

$$\mu = (\frac{1}{3} \mu_z + \frac{2}{3} \mu_{x,y}) = 7,77 \sigma^3.$$

σ (4.11) hat in den Einheiten $\bar{a} \sqrt{\hbar/(2m\omega)}$ den Wert 0,19 und μ ist damit gleich 0,055. Wir verwenden in unserer Rechnung die Einheit $\zeta_0 = \sqrt{\hbar/(2m\omega)}$ für ζ und für die Ortskoordinaten das cgs-System. Das führt gemäß (3.6) zum Normierungsfaktor $\mu = 0,055 \bar{a}^4$.

Ich danke Herrn Dr. F. WAHL für die Betreuung der Arbeit. Herrn Prof. Dr. F. BOFF bin ich sehr verbunden, daß ich sie an seinem Lehrstuhl durchführen konnte. Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. MAIER-BÖTZEL und Herrn WILLE für viele anregende Diskussionen. Die numerischen Rechnungen konnten an der Rechenanlage TR 4 des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt werden.