

Zur Theorie des F_A -Zentrums *

HANS WILLE

Sektion Physik der Universität München **

(Z. Naturforsch. 24 a, 64—85 [1969]; eingegangen am 18. September 1968)

Im Anschluß an verschiedene Arbeiten *** über das F -Zentrum wird ein Modell des verwandten F_A -Zentrums entworfen. Es geht von der Vorstellung aus, daß das Fremdion durch einen klassischen Polarisationsdipol beschrieben werden kann. Mit diesem Modell kann die Aufspaltung der Absorptionsbanden und der Dichroismus bei der Absorption quantitativ erklärt werden. Ebenfalls erhält man das Zusammenfallen der Emissionsbanden und eine qualitative Erklärung des leichten Dichroismus bei der Emission. Die Anpassung an das Experiment geschieht durch ein Yukawaähnliches Potential für die Lücke, das auf das F -Zentrum angewandt auch dort eine Anpassung erlaubt, die unmittelbare physikalische Bedeutung erhält. Durch Ankopplung des F_A -Zentrums an Störschwingungen des Gitters gelingt es, die Halbwertsbreiten der Banden und dadurch diese selbst in guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu berechnen.

Das F_A -Zentrum wurde in den letzten Jahren in zahlreichen Arbeiten experimentell untersucht. HÄRTEL und LÜTY¹ erkannten seine nahe Verwandtschaft mit dem F -Zentrum und führten die Bezeichnung F_A -Zentrum für das anfangs unter dem Namen A-Zentrum bekannte Störzentrum ein. Die Arbeiten von LÜTY et al.^{2,3} sind besonders hervorzuheben, weil sie erstmals ein konsequentes Modell entwickeln, das allen bisherigen experimentellen Ergebnissen gerecht wird. Wir wollen deshalb dieses Modell unserer Untersuchung zugrundelegen.

§ 1. Modell

Das F_A -Zentrum ist wie das F -Zentrum ein an einer Anionenlücke eines Ionenkristalls lokalisiertes Elektron. Im Gegensatz zum F -Zentrum, in dessen Nachbarschaft das Kristallgitter ungestört ist, ist beim F_A -Zentrum ein unmittelbar benachbartes Wirts-Kation durch ein Fremdkation ersetzt. Beim F -Zentrum sind daher vom Störzentrum aus alle Symmetrieeoperationen des kubischen Gitters — außer der Translation natürlich — weiterhin erfüllt. Seine Anregungszustände sind nach den kubischen Kristallachsen orientiert und energetisch entartet. Beim F_A -Zentrum ist die Symmetrie wesentlich gestört: Wegen des Fremdkations fallen

zwei vierzählige Drehachsen fort. Das bedeutet, daß dieses Störzentrum eine Vorzugsrichtung besitzt, die wir mit „Achse“ des F_A -Zentrums bezeichnen wollen. Seine Anregungszustände, die im Wesentlichen die Symmetrie einer $2p$ -Wasserstofffunktion besitzen, sind ebenfalls nach den kubischen Kristallachsen orientiert, jedoch sind nur noch die zur Achse senkrechten Zustände p_2 und p_3 entartet, während der in Zentrenachse liegende Zustand p_1 energetisch niedriger liegt. Optische Übergänge aus dem Grundzustand s — er besitzt im wesentlichen die Symmetrie einer $1s$ -Wasserstofffunktion — in die Zustände p_2 und p_3 führen zu der F -Zentren ähnlichen F_{A2} -Bande. Ebenso zwanglos läßt sich der Übergang $s-p_1$ der F_{A1} -Bande zuordnen. Diese Struktur führt zu einem dichroitischen Verhalten bei der Absorption. Sind z. B. alle Zentren in (100)-Richtung orientiert, so zeigt unpolarisiertes Licht aus dem Bereich der F_{A1} -Bande nach Durchgang durch den Kristall in (001)-Richtung einen Dipolanteil in (010)-Richtung. Denn nur der Lichtanteil, dessen \mathcal{E} -Vektor in (100)-Richtung liegt, kann absorbiert werden.

Bei der Emission wird eine Aufspaltung nicht beobachtet. Jedoch tritt auch hier ein geringer Dichroismus in Achsenrichtung auf, der von der Anregungsart unabhängig ist. Dies legt die Vorstellung nahe, daß das Elektron aus den Zuständen

* Als Dissertation der Universität München angenommen.
** Lehrstuhl Prof. Dr. F. BOPP.

*** H. STUMPF, Quantentheorie der Ionenrealmkristalle, Springer-Verlag Berlin 1961. M. WAGNER, Z. Naturforsch. 15a, 889 [1960]; 16a, 302 [1961]. H. WILLE u. F. WAHL, Z. Naturforsch. 21a, 303 [1966]. L. KERN-BAUSCH Z. Naturforsch. 21a, 798 [1966]. D. STOCKER, Z. Naturforsch. 23a, 1158 [1968]. H. GEMMEL, Diplomar-

beit München 1967. A. LÖFFLER Z. Naturforsch. 22a, 1771 [1967]. L. KERN-BAUSCH, Z. Naturforsch. 23a, 393 [1968].

¹ H. HÄRTEL u. F. LÜTY, Z. Phys. 177, 369 [1964].

² F. LÜTY, Z. Phys. 165, 17 [1961].

³ B. FRITZ, F. LÜTY u. G. RAUSCH, Phys. Stat. Sol. 11, 635 [1965].



p_1 , p_2 und p_3 zunächst in relaxierte Zustände p_{1r} , p_{2r} und p_{3r} übergeht, die energetisch sehr nahe benachbart sind. Der Dichroismus würde dadurch erklärt, daß p_{1r} energetisch geringfügig niedriger liegt als p_{2r} und p_{3r} , so daß p_{1r} im Mittel stärker besetzt wäre als die beiden anderen relaxierten Zustände. Der Übergang in den Grundzustand müßte über drei weitere Zwischenzustände s_1 , s_2 und s_3 ablaufen, wobei s_1 und s_2 bzw. s_3 denselben Energieabstand haben müssen wie p_{1r} und p_{2r} bzw. p_{3r} . Wir können unser Modell in folgendem Schema zusammenfassen:

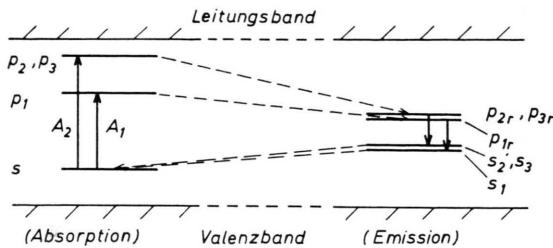


Abb. 1. Schematische Darstellung der Energieniveaus, wie wir sie erwarten müssen, um das Absorptions- und Emissionsverhalten des F_A -Zentrums qualitativ erklären zu können.

Dieses Modell, das das Absorptions- und Emissionsverhalten qualitativ erklärt, soll durch unsere Rechnung bestätigt werden. Darüberhinaus wird die Lage der einzelnen Banden quantitativ bestimmt.

§ 2. Ansatz

Wir gehen von der Schrödinger-Gleichung für den Gesamtkristall aus und führen in bekannter

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{\epsilon r} + V(r, \mathfrak{R}_i) + U(\mathfrak{R}_i) + V_1(r, \mathfrak{R}_i, r_1). \quad (2.2)$$

Dabei steht

$-\langle \hbar^2/2m \rangle \Delta$ für die kinetische Energie des Elektrons,

$-e^2/\epsilon r$ für das abgeschirmte Coulomb-Potential der Gitterlücke ⁷,

$V(r, \mathfrak{R}_i)$ für die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Gitter,

$U(\mathfrak{R}_i)$ für die Wechselwirkung der Gitterteilchen untereinander,

$V_1(r, \mathfrak{R}_i, r_1)$ für die zusätzliche Wechselwirkung des Elektrons bzw. des Gitters mit dem gegen ein Wirtskation ausgetauschten Fremd-Kation und

r, \mathfrak{R}_i, r_1 für die Koordinaten des Elektrons, des Gitters und des Fremd-Kations.

⁴ H. STUMPF, Quantentheorie der Ionenrealkristalle, Springer-Verlag Berlin 1961. — H. STUMPF u. M. WAGNER, Z. Naturforsch. **15a**, 30 [1960] und M. WAGNER, s. ⁵.

⁵ M. WAGNER, Z. Naturforsch. **15a**, 889 [1960]; M. WAGNER, Z. Naturforsch. **16a**, 302 [1961].

Weise⁴ die erste und die zweite adiabatische Näherung durch. Die erste adiabatische Näherung macht von der Tatsache Gebrauch, daß sich die Ionen wegen ihrer größeren Massen wesentlich langsamer bewegen als die Elektronen. Man kann deshalb durch einen Produktansatz für die Gesamtwellenfunktion das Gitterproblem von dem Elektronenproblem teilweise entkoppeln, wobei eine indirekte Abhängigkeit der Teilsysteme erhalten bleibt: das Elektronenpotential ist eine Funktion der Momentanlagen des Gitters, und in die Gittergleichung geht die Elektronenergie als Potential ein. Durch die zweite adiabatische Näherung entkoppelt man in analoger Weise das Störstellenelektron von allen anderen Elektronen. Hierbei wird angenommen, daß sich die Kristallelektronen erheblich schneller bewegen als das Störstellenelektron. Eine Abschätzung der mittleren Geschwindigkeiten der Elektronen zeigt, daß dies gerechtfertigt ist⁵.

Die Gittergleichung wurde schon in früheren Arbeiten⁶ erfolgreich behandelt. Diese Rechnungen am F -Zentrum behalten für das F_A -Zentrum ihre Gültigkeit. Die Vielelektronengleichung lassen wir hier ganz außer Betracht, da wir in unserer Untersuchung die Existenz von Kristallbändern als gegeben ansehen und über ihr Zustandekommen und ihre Struktur keine Aussagen machen wollen. Schließlich bleibt noch die Einelektronengleichung übrig:

$$H \psi_n(r, \mathfrak{R}_i) = E_n \psi_n(r, \mathfrak{R}_i). \quad (2.1)$$

Dabei ist die Elektronenwellenfunktion noch eine Funktion der jeweiligen Lage des Gitters \mathfrak{R}_i . Für den Hamilton-Operator können wir schreiben:

⁶ H. STUMPF, Z. Naturforsch. **12a**, 153 [1957]; H. STUMPF, Z. Naturforsch. **12a**, 465 [1957]; H. STUMPF u. M. WAGNER, Z. Naturforsch. **15a**, 30 [1960] sowie M. WAGNER⁵.

⁷ Die Abschirmung ist eigentlich eine Funktion von r : $\epsilon \equiv \epsilon(r)$. Dies soll in Paragraph 4 genauer untersucht werden. Vorläufig soll ϵ als Konstante behandelt werden.

Zur Beschreibung des Kristallgitters gibt es drei Möglichkeiten:

1. Das Gitter wird atomistisch beschrieben, wobei die Ionen entweder als geladene Gitterpunkte aufgefaßt werden, denen man eine klassische Abstoßungskraft zuschreibt, oder sie werden quantenmechanisch behandelt.

2. Man beschreibt die Umgebung der Störstelle atomistisch und schließt außerhalb einer Kugel ein Kontinuum an.

3. Der Kristall wird als polarisierbares Kontinuum behandelt, wie es FRÖHLICH⁸ und PEKAR⁹ erfolgreich eingeführt haben. Das Störstellenelektron spürt den Kristall nur als Polarisationswolke.

In dieser Reihenfolge kommen die drei Möglichkeiten der Wirklichkeit nahe.

Zu 1. Eine konsequente Durchführung des atomistischen Modells zumal in quantenmechanischer Behandlung der Ionen würde die exakte Lösung des Problems liefern. Hieran kann jedoch wegen des damit verbundenen Aufwands nicht gedacht werden.

Bei der atomistischen Berechnung hochsymmetrischer Probleme¹⁰ zeigte sich jedoch, daß im Fall einer stark an der Lücke konzentrierten Elektronendichte der Einfluß der weiter entfernt liegenden Ionen auf das Störstellenelektron rasch abnimmt, so daß der Gedanke, nur die unmittelbare Nachbarschaft der Störstelle atomistisch zu behandeln, naheliegt.

Zu 2. Wir betten die Störstelle in eine Kugel ein, in deren Innerem wir die Ionen atomistisch beschreiben, und schließen außen ein Kontinuum an. Aus ENDOR-Experimenten¹¹ wissen wir aber, daß der Anregungszustand des *F*-Zentrums relativ weit über das Gitter ausgebreitet ist, was natürlich für das *F_A*-Zentrum wegen seiner Ähnlichkeit mit dem *F*-Zentrum ebenso gelten muß. Das hat zur Folge, daß etwa die Forderung, die Kugel solle einen Kubus von vier Gitterabständen enthalten, eine Minimalforderung darstellt, die nicht sinnvoll unterschritten werden kann. Denn in dem Fall würde die Kugel mit Sicherheit die Elektronendichte so abschneiden, daß ein erheblicher Anteil in das Kontinuum fiele. Da aber der Anschluß des atomistischen Gitters an das Kontinuum nicht unkritisch ist, würde

ein solches Vorgehen dem Problem am wenigsten gerecht.

Bei einem hochsymmetrischen Zentrum wie etwa einem *F*-Zentrum, bei dem sich das Elektron im Grundzustand befindet, kann die Anzahl der explizit zu berücksichtigenden Freiheitsgrade radikal vermindert werden, wenn man die volle Symmetrie ausnutzt. In unserem Fall entfallen jedoch gegenüber dem *F*-Zentrum zwei vierzählige Drehachsen durch die asymmetrische Anordnung des Fremdions.

Wenden wir uns nun dem genannten Beispiel eines Kubus mit der Kantenlänge von vier Gitterabständen zu! Er enthält 125 Teilchen mit insgesamt 375 Freiheitsgraden. Denken wir an den Anregungszustand, der senkrecht zur Achse orientiert ist, so gelingt es durch Ausnutzung der verbleibenden Symmetrioperationen, das Problem auf 104 explizit zu berücksichtigende Freiheitsgrade zu reduzieren. Bedenken wir aber, daß wir zum Auffinden der Gleichgewichtslage des Teilchens (1) bei einer kleinen Auslenkung des Teilchens (2) ca. 5000 verschiedene Wechselwirkungsterme berechnen müßten, so sehen wir, daß der Aufwand schon bei diesem Modell, das so wenige Gitterteilchen in die atomistische Rechnung einbezieht, enorm ist. Die berechnete Größenordnung ist so überwältigend, daß es uns nicht stören soll, daß wir an Stelle einer Kugel einen Kubus diskutiert haben.

Ein solches Modell, das nur für wenige Gitterabstände atomistisch angesetzt wird, hat gegenüber dem rein kontinuumstheoretischen so wenige Vorteile, daß der damit verbundene erhebliche Mehraufwand nicht gerechtfertigt scheint. Daher haben wir uns entschlossen, das Kristallgitter als reines Kontinuum zu beschreiben.

Zu 3. Der Kristall wird durch die Polarisation repräsentiert, die wir formal durch die Dipoldichte $\mathfrak{P}(\mathbf{r}')$ ausdrücken. Diese Beschreibung wurde von PEKAR⁹ mit Erfolg verwendet, wobei das makroskopische Verhalten eines Dielektrikums als Vorbild diente. Bei der Beurteilung dieses Modells sollte berücksichtigt werden, daß wir Energieniveaus und Absorptions- und Emissionsbanden berechnen wollen, nicht aber solche Effekte, bei denen die quantenmechanische Wechselwirkung des Elektrons mit

⁸ H. FRÖHLICH, in *Polarons and Excitons*, Scottish Universities' Summer School 1962, Edinburgh-London 1963, S. 1.

⁹ S. I. PEKAR, *Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle*, Akademie-Verlag, Berlin 1954.

¹⁰ L. KERN-BAUSCH, *Z. Naturforsch.* **21a**, 798 [1966].

¹¹ H. PICK, in „*Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften*“ **38**, 1 [1965].

seinen Nachbarn eine Rolle spielt. Schon in der Wagnerschen Rechnung⁵ zeigte sich, daß ein solches kontinuumstheoretisches Vorgehen zwar nicht zu einer parameterfreien Theorie führt, jedoch sehr wohl zu quantitativen Aussagen, die in guter Übereinstimmung mit optischen Experimenten stehen.

Wir schreiben den Hamilton-Operator in folgender Form an:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{\epsilon r} + V(r) + U(\mathfrak{P}) + V_1(r, r_1). \quad (2.3)$$

Dabei bedeuten

$$V(r) = -e \int \mathfrak{P}(r') \frac{r - r'}{|r - r'|^3} d\tau' \quad (2.4)$$

das Wechselwirkungspotential mit dem Gitter¹²,

$$U(\mathfrak{P}) = \frac{2\pi}{c} \int [\mathfrak{P}(r')]^2 d\tau' \text{ mit } c = \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right] \quad (2.5)$$

die Polarisationsenergie — beide Ausdrücke haben wir von PEKAR⁹ übernommen —, $V_1(r, r_1)$ das Wechselwirkungspotential zwischen dem Fremdkation in r_1 und dem Elektron bzw. der Polarisierung $\mathfrak{P}(r')$.

Es erhebt sich nun die Frage, in welcher Weise dieses Fremdkation hier in die Rechnung eingeführt werden soll. Die Coulomb-Wechselwirkungen bleiben beim Austausch zweier Ionen gleicher Ladung

unverändert erhalten. Dagegen ändert sich die Dipolwechselwirkung und das Abstoßungspotential, da hieran die Elektronenhülle der Ionen wesentlichen Anteil hat. Da das Elektron relativ weit ausgebreitet ist, nehmen wir an, daß die Abstoßungskräfte wegen ihrer kurzen Reichweite keinen wesentlichen Beitrag zur Energie liefern. Wir lassen sie deshalb unberücksichtigt. Allein eine zusätzliche Dipolwechselwirkung wollen wir als charakteristisch für das Fremdion ansehen. In unserer Darstellung bedeutet das, daß die Umgebung von r_1 eine veränderte Polarisierbarkeit erhält. Das bewirkt hier eine zusätzliche Dipoldichte, die wir zu dem Punkt-dipol m_1 in r_1 zusammenfassen wollen. Dieser zusätzliche Polarisationsdipol, der hier allein das F_A-Zentrum vom F-Zentrum unterscheidet, wird von dem elektrischen Feld an der Stelle r_1 erzeugt. Wir nehmen an, daß das lineare Polarisationsgesetz

$$m_1 = \alpha \mathfrak{E}(r_1) \quad (2.6)$$

hinreichend gut gilt, wobei m_1 das Dipolmoment und α^{13} eine Polarisationskonstante ist. Zur Berechnung von $V_1(r, r_1)$ gehen wir vom elektrischen Feld des Elektrons und der Polarisierung aus:

$$\mathfrak{E}(r_1) = -\nabla_1 \int \mathfrak{P}(r') \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' - e \frac{r_1 - r}{|r_1 - r|^3}. \quad (2.7)$$

Die potentielle Energie eines Polarisationsdipols ergibt sich zu:

$$V_1(r, r_1) = -\frac{\alpha}{2} |\mathfrak{E}(r_1)|^2 = -\frac{\alpha}{2} \left[\nabla_1 \int \mathfrak{P}(r') \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' + e \frac{r_1 - r}{|r_1 - r|^3} \right]^2. \quad (2.8)$$

§ 3. Statisches Gleichgewicht

a) Die Polarisierung im Gleichgewicht mit dem Störzentrum

Die Elektronenwellenfunktionen $\psi_n(r, \mathfrak{P})$ hängen von den momentanen Lagen des Gitters ab, die durch die Polarisierung $\mathfrak{P}(r')$ charakterisiert werden. Dies ist eine Folge der adiabatischen Näherung. Wir wollen später Vergleichsfunktionen einführen, die wir durch Minimalisierung der Energie bezüglich der in sie eingehenden Funktionsparameter α_n dem Problem anpassen. Die Abhängigkeit von \mathfrak{P} geht dabei durch die α_n ein, die ihrerseits von \mathfrak{P} abhängen. Deshalb wollen wir die Wellenfunktion schon hier in der Form $\psi_n(r, \alpha_n)$ anschreiben.

Wir greifen nun auf unsere Einelektronengleichung (2.1) zurück und bilden mit unserem Hamilton-Operator (2.3) den Energieerwartungswert:

$$\begin{aligned} E_n = & -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_n^*(r, \alpha_n) \Delta \psi_n(r, \alpha_n) d\tau + \frac{2\pi}{c} \int [\mathfrak{P}(r')]^2 d\tau' \\ & - e \int |\psi_n(r, \alpha_n)|^2 \int \mathfrak{P}(r') \frac{r - r'}{|r - r'|^3} d\tau' d\tau - \frac{e^2}{\epsilon} \int \frac{|\psi_n(r, \alpha_n)|^2}{r} d\tau \\ & - \frac{\alpha}{2} \int |\psi_n(r, \alpha_n)|^2 \left[\nabla_1 \int \mathfrak{P}(r') \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' + e \frac{r_1 - r}{|r_1 - r|^3} \right]^2 d\tau. \end{aligned} \quad (3.1)$$

¹² Obwohl wir im Kontinuum rechnen, wollen wir das Wort Gitter synonym verwenden.

¹³ α ist ein Parameter dieser Theorie.

Zur Abkürzung führen wir den Vektor

$$\mathfrak{J}_n(r') \equiv e \int |\psi_n(r, \alpha_n)|^2 \frac{r - r'}{|r - r'|^3} d\tau \quad (3.2)$$

ein. Damit ergibt sich¹⁴

$$\begin{aligned} E_n = & -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_n^*(r, \alpha_n) \Delta \psi_n(r, \alpha_n) d\tau + \frac{2\pi}{c} \int [\mathfrak{P}(r')]^2 d\tau' \\ & - \int \mathfrak{J}_n(r') \cdot \mathfrak{P}(r') d\tau' - \frac{e^2}{\epsilon} \int \frac{|\psi_n(r, \alpha_n)|^2}{r} d\tau \\ & - \frac{\alpha}{2} \left[\left(\nabla_1 \int \mathfrak{P}(r') \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' \right)^2 - 2 \mathfrak{J}_n(r_1) \cdot \nabla_1 \int \mathfrak{P}(r') \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' + e^2 \int \frac{|\psi_n(r, \alpha_n)|^2}{|r - r_1|^4} d\tau \right]. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Die noch unbekannten Funktionen $\psi_n(r, \alpha_n)$ und $\mathfrak{P}(r')$ können durch unabhängige Variation von E_n nach $\psi_n(r, \alpha_n)$ und $\mathfrak{P}(r')$ bestimmt werden. Dieses Verfahren wird von PEKAR⁹ angegeben, und wir wollen nur die wichtigsten Gedanken referieren. Halten wir zunächst $\mathfrak{P}(r')$ fest, so haben wir das ganz normale Variationsproblem der Quantenmechanik vor uns, das es uns gestattet, die Wellenfunktion $\psi_n(r, \alpha_n)$ und die Energie E_n zu berechnen. In der adiabatischen Näherung geht nun, wie erwähnt, die Energie des Elektronenproblems als Potential in die Gittergleichung ein. E_n hängt nun noch von der — festgehaltenen — Polarisation $\mathfrak{P}(r')$ ab. Denken wir der Einfachheit halber an eine klassische Behandlung der Ionen, so erhalten wir das statische Gleichgewicht der Ionen, wenn wir die kinetische Energie gleich Null setzen und die potentielle Energie der Ionen und damit also E_n nach $\mathfrak{P}(r')$ variieren. Daraus bekommen wir $\mathfrak{P}_n(r')$ als Funktion von $\psi_n(r, \alpha_n)$, weshalb wir die Polarisation mit dem Index n versehen. Die Polarisation $\mathfrak{P}_n(r')$ ist charakteristisch für das Gleichgewicht des Gitters, wenn sich das Elektron im Zustand n befindet. Wir können diese Polarisation nun in die Elektronenergie E_n einsetzen, so daß E_n nur noch von $\psi_n(r, \alpha_n)$ abhängt. Durch Variation nach $\psi_n(r, \alpha_n)$ können wir die Elektronenzustände bestimmen, die sich mit dem statischen Gitter im Gleichgewicht befinden.

Durch unabhängige Variation der Energie E_n nach $\mathfrak{P}(r')$ und anschließend nach $\psi_n(r, \alpha_n)$ können wir also die Polarisation $\mathfrak{P}_n(r')$ des statischen Gleichgewichts und die Energierwartungswerte E_n und Wellenfunktionen $\psi_n(r, \alpha_n)$ bestimmen.

¹⁴ Das Integral $\int \frac{|\psi_n(r, \alpha_n)|^2}{|r - r_1|^4} d\tau$ divergiert in r_1 . Als Abschneideradius r_0 kann z. B. der Ionenradius gewählt werden.

¹⁵ Wir führen die Variation schrittweise durch, um (3.6) in dieser Form definieren zu können. Im Anhang III

Unser Problem erfordert zusätzlich eine schrittweise Durchführung der Variation nach $\mathfrak{P}(r')$. Zunächst setzen wir $\alpha = 0$ und erhalten dadurch das ungestörte F-Zentrum. Nun variieren wir E_n^F nach $\mathfrak{P}(r')$ bei festgehaltenem $\psi_n(r, \alpha_n)$ und bekommen für die Polarisation

$$\mathfrak{P}_F(r') = \frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(r'). \quad (3.4)$$

Der Index F soll andeuten, daß es sich hier um die Polarisation handelt, die durch das reine F-Zentrum ohne Zusatzdipol zustande kommt.

In dieses vorpolarisierte Gitter setzen wir nun unseren Zusatzdipol m_1 . Dadurch wird sich eine zusätzliche Polarisation $\mathfrak{P}_1(r')$ ergeben, so daß wir für die Gesamtpolarisation schreiben können:

$$\mathfrak{P}(r') = \mathfrak{P}_F(r') + \mathfrak{P}_1(r') = \frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}(r') + \mathfrak{P}_1(r'). \quad (3.5)$$

Dabei haben wir angenommen, daß sich die Polarisationen, die auf die verschiedenen Ursprünge Elektron und Dipol zurückgehen, superponieren lassen. Über die zusätzliche Polarisation wollen wir nun die Vereinbarung treffen, daß innerhalb einer Kugel mit dem Radius r_0 um r_1 die gesamte zusätzliche Dipoldichte auf den Punktdipol m_1 konzentriert ist, während $\mathfrak{P}_1(r')$ nur außerhalb dieser Kugel von Null verschieden ist:

$$\mathfrak{P}_1(r') = \begin{cases} \mathfrak{P}_1'(r') & \text{für } |r_1 - r'| > r_0, \\ 0 & \text{für } |r_1 - r'| \leq r_0. \end{cases} \quad (3.6)$$

Wir müssen dies verlangen, da sonst die Wechselwirkungsenergie zwischen m_1 und $\mathfrak{P}_1(r')$, die sich ja gegenseitig erzeugen, divergiert¹⁵. Um das statische

wird gezeigt, daß ein Abschneideradius eingeführt werden muß. Die Aufspaltung der Polarisation ist ein etwas umständliches Verfahren, das jedoch den Vorteil hat, daß in jedem Stadium der Rechnung der Übergang zum F-Zentrum leicht möglich ist. Es läßt sich aber zeigen, daß ein genereller Abschneideradius mathematisch äquivalent ist.

Gleichgewicht zu berechnen, setzen wir $\mathfrak{P}(\mathbf{r}')$ in Gl. (3.3) für den Energieerwartungswert ein und variieren nach $\mathfrak{P}_1(\mathbf{r}')$. Dabei wird die Vorpolarisation festgehalten. Es ist hier deshalb möglich die

Variation nach $\mathfrak{P}(\mathbf{r}')$ schrittweise durchzuführen, weil wir die Gültigkeit des Superpositionsprinzips für die beiden Polarisationsanteile vorausgesetzt haben.

Wir erhalten:

$$\delta_{\mathfrak{P}_1(\mathbf{r}')}\mathcal{E} = \int \left[\frac{4\pi}{c} \mathfrak{P}_1(\mathbf{r}') - \alpha \int \left(\mathfrak{P}_1(\mathbf{r}'') + \frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}'') \right) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''|^3} \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} \right. \\ \left. + \alpha \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} \right] \cdot \delta \mathfrak{P}_1(\mathbf{r}') d\tau' = 0. \quad (3.7)$$

Die Ableitung dieser Gleichung wird im Anhang I ausführlich behandelt. $\mathfrak{P}_1(\mathbf{r}')$ ist aus den genannten Gründen nur im Außenraum der Kugel von Null verschieden, deshalb kann auch nur im Außenraum variiert werden.

Da $\mathfrak{P}_1(\mathbf{r}')$ ein beliebiger Vektor ist, muß die eckige Klammer verschwinden. Daraus ergibt sich für $\mathfrak{P}_1(\mathbf{r}')$ die Integralgleichung¹⁶:

$$-\frac{4\pi}{c} \mathfrak{P}_1(\mathbf{r}') - \alpha \int \left(\mathfrak{P}_1(\mathbf{r}'') + \frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}'') \right) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''|^3} d\tau'' \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} + \alpha \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} = 0. \quad (3.8)$$

Als Lösung erhalten wir:

$$\mathfrak{P}_1(\mathbf{r}') = \begin{cases} B \cdot \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} & |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'| > r_0 \\ 0 & |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'| \leq r_0 \end{cases} \quad (3.9)$$

mit

$$B = -\frac{\alpha c}{4\pi} \frac{1-c}{1-c\alpha\beta} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{2}{3r_0^3}. \quad (3.10)$$

Dies setzen wir nun wieder in Gl. (3.3) für den Energieerwartungswert ein:

$$\mathcal{E}_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_n^*(\mathbf{r}, \alpha_n) \Delta \psi_n(\mathbf{r}, \alpha_n) d\tau - e^2 \int \frac{|\psi_n(\mathbf{r}, \alpha_n)|^2}{\epsilon r} d\tau \quad (3.11) \\ - \frac{\alpha}{2} e^2 \int \frac{|\psi_n(\mathbf{r}, \alpha_n)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^4} d\tau - \frac{c}{8\pi} \int [\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}')]^2 d\tau' - \left(\frac{\alpha}{2} + \frac{c}{2\pi} \cdot B(1-c) \right) \cdot e^2 [\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1)]^2.$$

Der Weg der umfangreichen Rechnung, die zu diesem Ergebnis führt, ist im Anhang II aufgezeigt.

Gegenüber dem F-Zentrum ist der Ausdruck

$$-\frac{\alpha}{2} e^2 \int \frac{|\psi_n(\mathbf{r}, \alpha_n)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^4} d\tau - \left(\frac{\alpha}{2} + \frac{c}{2\pi} \cdot B(1-c) \right) \cdot e^2 [\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1)]^2 \quad (3.12)$$

zur Energie hinzugekommen.

Nun muß nach $\psi_n(\mathbf{r}, \alpha_n)$ variiert werden. Wir führen für ψ_n Vergleichsfunktionen ein und wälzen die Variation nach ψ_n auf eine Variation nach den Funktionsparametern α_n ab.

b) Lösung der Einelektronengleichung

Die Lösungsfunktionen der Schrödinger-Gleichung können nach einem vollständigen System orthogonaler Funktionen entwickelt werden. Da wir vom F-Zentrum wissen, daß die Wasserstoffwellen-

funktionen gut genäherte Lösungen sind, wollen wir sie auch hier verwenden, wobei wir die Entwicklung mit der 2s-Funktion abbrechen:

$$\psi_n(\mathbf{r}, \alpha_n) \equiv \psi_n(\mathbf{r}, c_i^n, \alpha_i^n) = \sum_{i=1}^5 c_i^n \tilde{\psi}_i(\mathbf{r}, \alpha_i^n) \quad (3.14)$$

¹⁶ Zum Lösungsansatz s. Anhang III.

mit

$$\begin{aligned}\tilde{\psi}_1(\mathbf{r}, \alpha_1) &= \frac{\alpha_1^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha_1 r} \\ \tilde{\psi}_2(\mathbf{r}, \alpha_2) &= \frac{\alpha_2^{5/2}}{\sqrt{\pi}} \cdot r \cos \vartheta e^{-\alpha_2 r} \\ \tilde{\psi}_3(\mathbf{r}, \alpha_3) &= \frac{\alpha_3^{5/2}}{\sqrt{\pi}} \cdot r \sin \vartheta \cos \varphi e^{-\alpha_3 r} \\ \tilde{\psi}_4(\mathbf{r}, \alpha_4) &= \frac{\alpha_4^{5/2}}{\sqrt{\pi}} \cdot r \sin \vartheta \sin \varphi e^{-\alpha_4 r} \\ \tilde{\psi}_5(\mathbf{r}, \alpha_5) &= \frac{\alpha_5^{5/2}}{\sqrt{\pi}} \cdot C(1 - \alpha_{15} r) e^{-\alpha_5 r}.\end{aligned}\quad (3.15)$$

Wir haben $\psi_1(\mathbf{r}, \alpha_1)$ und $\psi_5(\mathbf{r}, \alpha_5)$ dadurch orthogonalisiert, daß wir

$$\alpha_{15} = (\alpha_1 + \alpha_5)/3$$

gesetzt haben. Der Faktor

$$C = [(\alpha_1^2 - \alpha_1 \alpha_5 + \alpha_5^2)/3]^{-1/2}$$

sorgt dafür, daß $\psi_5(\mathbf{r}, \alpha_5)$ normiert ist. Wir haben schon darauf hingewiesen, daß die Funktionsparameter α_i von den momentanen Auslenkungen des Gitters abhängen. Wir können sie aber um die statischen Gleichgewichtslagen entwickeln. Da die dynamischen Auslenkungen im Fall des statischen Gleichgewichts gleich Null zu setzen sind, erhalten wir

$$\alpha_i = \alpha_i^0.$$

Den Index 0 wollen wir im folgenden wieder fortlassen.

Wir wollen nun die Variation des Energieerwartungswertes E_n nach $\psi_n(\mathbf{r}, c_i, \alpha_i)$ durchführen. Wie schon angedeutet wälzen wir sie auf die Variation nach allen c_i und α_i ab. Einsetzen von $\psi_n(\mathbf{r}, c_i, \alpha_i)$ in E_n liefert:

$$E = \sum_{ik} H_{ik}^0 c_i c_k + \sum_{iklm} V_{iklm} c_i c_k c_l c_m \quad (3.16)$$

mit

$$H_{ik}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \tilde{\psi}_i^*(\mathbf{r}, \alpha_i) \tilde{\psi}_k(\mathbf{r}, \alpha_k) d\tau - \frac{e^2}{\epsilon} \int \frac{\tilde{\psi}_i^*(\mathbf{r}, \alpha_i) \tilde{\psi}_k(\mathbf{r}, \alpha_k)}{r} d\tau - \frac{e^2 \alpha}{2} \int \frac{\tilde{\psi}_i^*(\mathbf{r}, \alpha_i) \tilde{\psi}_k(\mathbf{r}, \alpha_k)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^4} d\tau \quad (3.17)$$

und

$$\begin{aligned}V_{iklm} &= -e^2 \frac{c}{8\pi} \iint \frac{\tilde{\psi}_i^*(\mathbf{r}, \alpha_i) \tilde{\psi}_k(\mathbf{r}, \alpha_k) \tilde{\psi}_l^*(\mathbf{r}', \alpha_l) \tilde{\psi}_m(\mathbf{r}', \alpha_m)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' \\ &\quad - \left(\frac{\alpha}{2} + \frac{c}{2\pi} B(1 - c) \right) \cdot e^2 \left[\int \frac{\tilde{\psi}_i^*(\mathbf{r}, \alpha_i) \tilde{\psi}_k(\mathbf{r}, \alpha_k)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^3} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) d\tau \right] \left[\int \frac{\tilde{\psi}_l^*(\mathbf{r}, \alpha_l) \tilde{\psi}_m(\mathbf{r}, \alpha_m)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^3} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) d\tau \right].\end{aligned}\quad (3.18)$$

Da die Ergebnisse auf einer elektronischen Rechenanlage berechnet werden, ist es zweckmäßig, die Variation nach α_i durch die direkte Bestimmung des Minimums zu ersetzen, da dies wesentlich geringeren Aufwand bedingt.

Die Variation der c_i führt auf ein nichtlineares Eigenwertproblem. Wir wollen nun zeigen, wie es auf ein Ritzsches Problem zurückgeführt werden kann. Die Nichtlinearität resultiert daraus, daß das Elektron sein eigenes Potential selbst erzeugt. Das entspricht einem *selfconsistent problem* wie bei Hartree-Fock. Wir können nun so vorgehen, daß wir zur Erzeugung des Potentials eine möglichst gut angepaßte Funktion verwenden, indem wir in (3.16) $c_l = c_l^0$ und $c_m = c_m^0$ mit geeigneten c_l^0 und c_m^0 setzen und die Summe über l und m ausführen. Wir definieren:

$$H_{ik}^1 = \sum_{lm} V_{iklm} c_l^0 c_m^0. \quad (3.19)$$

Setzen wir (3.19) in (3.16) ein, so erhalten wir:

$$E = \sum_{ik} H_{ik} c_i c_k \quad (3.20)$$

mit

$$H_{ik} = H_{ik}^0 + H_{ik}^1.$$

Führen wir noch die Nebenbedingung

$$\sum_{ik} \delta_{ik} c_i c_k = 1 \quad (3.21)$$

ein, so können wir das Ritzsche Verfahren anwenden. Aus den Lösungsvektoren suchen wir uns denjenigen, der am besten mit dem Vektor $\mathbf{c}^0 = \{c_l^0\}$ übereinstimmt, setzen ihn zur Berechnung des Potentials ein und wenden wieder das Ritzsche Verfahren an. Stimmt der alte Vektor \mathbf{c}^0 mit dem neuen Vektor \mathbf{c} überein, so haben wir eine selbstkonsistente Lösung gefunden.

Dieses Vorgehen liefert uns die relaxierten Elektronenzustände, d.h. die Zustände, mit denen sich das Gitter im Gleichgewicht befindet. Da das Gitter entsprechend den Voraussetzungen der adiabatischen Näherung wegen der großen Ionenmassen gegenüber dem Elektron als träge anzusehen ist, ist aber der direkte Übergang z.B. bei der

Absorption oder Emission zwischen den relaxierten Zuständen ausgeschlossen. Denn das wirksame Potential, das wesentlich vom Gitter beeinflußt wird, hat für diese Zustände eine andere Gestalt. Wir müssen also annehmen, daß das Gitter während des Elektronenübergangs ruht. Das bedeutet, daß sich

In unserem Modell wird die Lage des Gitters durch die Polarisation $\mathfrak{P}_n(r')$ beschrieben. Um die unrelaxierten Zustände zu berechnen, müssen wir die Polarisation des relaxierten Ausgangszustandes $\mathfrak{P}_{n'}(r')$ in Gl. (3.3) für den Energieerwartungswert einsetzen:

$$\begin{aligned} E_n = & -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_n^*(r, \alpha_n) \Delta \psi_n(r, \alpha_n) d\tau - \frac{e^2}{\epsilon} \int \frac{|\psi_n(r, \alpha_n)|^2}{r} d\tau \\ & - \frac{\alpha}{2} e^2 \int \frac{|\psi_n(r, \alpha_n)|^2}{|r - r_1|^4} d\tau + \frac{c}{2\pi} \int [\mathfrak{P}_{n'}(r')]^2 d\tau' - \int \mathfrak{J}_n(r') \cdot \mathfrak{P}_{n'}(r') d\tau' \\ & - \frac{\alpha}{2} \left[\int \mathfrak{P}_{n'}(r') \cdot \nabla_1 \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' \right]^2 + \alpha \mathfrak{J}_n(r_1) \int \mathfrak{P}_{n'}(r') \cdot \nabla_1 \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau'. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Der Index n bezieht sich auf den unrelaxierten Zustand.

Damit erhalten wir für die unrelaxierten Zustände ein lineares Eigenwertproblem, das wir direkt mit dem Ritzschen Verfahren lösen können.

Die Untersuchung der Gitterdynamik in § 5 zeigt, daß die Differenz zwischen den Energien des unrelaxierten Zustands und des zugehörigen relaxierten Ausgangszustands charakteristisch für die Lage des Maximums der Übergangsbande ist.

das Elektron auch nach dem Übergang noch in dem Gleichgewichtspotential des Ausgangszustands befindet. Erst in dem anschließenden Relaxationsprozeß begibt sich das Gitter in seine neue Gleichgewichtslage. Wir nennen die beschriebenen Zwischenzustände deshalb „unrelaxiert“.

grundeliegt, darstellt. Dagegen finden wir eine deutliche Abweichung des Funktionsparameters α_{p1} von α_{p2} . Die Funktionsparameter können als ein Maß für die Ausdehnung der Wellenfunktion angesehen werden. Es zeigt sich, daß die Anregungsfunktion, die in Achsenrichtung liegt, stärker an der Lücke konzentriert ist als die beiden anderen¹⁷.

Da das Rechnen mit dem vollen Ansatz für die Wellenfunktionen sehr viel Rechenzeit in Anspruch nimmt, haben wir auf die geringen Beimischungen zu den reinen Funktionen verzichtet und für den Grundzustand bzw. für die Anregungszustände reine 1s- bzw. 2p-Funktionen angesetzt.

Die Energien, die sich aus der Rechnung am Modellfall des KCl : Na F_A-Zentrums ergeben, liegen im Verhältnis zueinander genauso wie die experimentellen Ergebnisse. Insbesondere ergibt sich gute Übereinstimmung für das Verhältnis der Maxima der Absorptions- und Emissionsbanden. Auch die erwartete Aufspaltung der beiden Absorptionsbanden und das Zusammenfallen der beiden Emissionsbanden, die den beiden verschiedenen Anregungszuständen p₁ und p₂ bzw. p₃ zuzuordnen sind, ergibt sich richtig. Jedoch sind alle Energien um einen Faktor 2 zu klein. Dies entspricht der Erfahrung, die M. Wagner am F-Zentrum machte. WAGNER⁵ führte einen Anpassungsparameter in die Theorie ein: die effektive Masse. Diese Anpassung

§ 4. Numerische Auswertung der Gitterstatistik

a) Rechenverfahren und Anpassung

Wir haben zunächst das in § 3 beschriebene Iterationsverfahren verwendet, indem wir einen Satz von Koeffizienten c_i und einen Satz von Funktionsparametern α_i vorgaben. Um auszuschließen, daß durch ungeschickte Wahl der Anfangswerte ein Nebenminimum gefunden wird, wurden alle denkbaren Kombinationen durchgespielt. Die Größenordnung konnte den Rechnungen von WAGNER⁵ entnommen werden. Es zeigte sich, daß unabhängig von der Wahl der Anfangswerte die angesetzten Funktionen selbst in guter Näherung Lösungen sind. Wir erhielten z. B. für den Grundzustand eine 1s-Funktion mit einem Anteil von 1,5% 2p-Funktion ($c_{2p}/c_{1s} = 0,015$). Entsprechendes gilt für die Anregungsfunktionen. Dieses Ergebnis entspricht nicht unseren Erwartungen, da doch die asymmetrische Einlagerung eines Zusatzdipols auf einem Nachbarplatz der Lücke eine erhebliche Störung der Kugelsymmetrie, die den Wasserstofffunktionen zu-

¹⁷ Das Zerfallen der Lösungsfunktionen in „reine“ Wasserstofffunktionen, wobei die Entartung der Anregungszustände teilweise aufgehoben wird, erklärt vollständig den beobachteten Dichroismus bei der Absorption.

hat den Nachteil, daß sie physikalisch nicht recht erklärbar ist. Sie schied jedoch für das F_A-Zentrum ganz aus, da damit keine brauchbaren Ergebnisse erzielt wurden. Das liegt daran, daß die effektive Masse hier nicht als linearer Faktor in die Energie eingeht wie beim F-Zentrum.

Als naheliegender Anpassungsparameter bietet sich die Abschirmkonstante des Coulomb-Potentials an. Die Abschirmung soll der Tatsache Rechnung tragen, daß durch das Herausnehmen eines Ions die umliegenden Ionen aus ihren Ruhelagen ausgelenkt werden und die Ionenhüllen polarisiert werden. Dadurch wird das reine Coulomb-Potential abgeschwächt, das man der Lücke zuschreiben müßte, wenn die Ionen starr an ihre Plätze gebunden und die Ionenhüllen nicht polarisierbar wären. Als Abschirmkonstante verwendet man im allgemeinen die statische Dielektrizitätskonstante. Ändert man die Abschirmkonstante so, daß z. B. die Absorptionsenergie des A₂-Übergangs mit dem Experiment übereinstimmt, so liefert dies wiederum keine brauchbaren Ergebnisse für die anderen Energien.

Wir greifen deshalb auf ein Abschirmgesetz zurück, das HAKEN¹⁸ aus seiner Vierteilchentheorie des Exzitons herleitet. Es führt auf ein Yukawaähnliches Potential für die Lücke.

In weiter Entfernung von der Lücke ist die Abschirmung mit der statischen Dielektrizitätskonstanten sicher eine gute Näherung. Jedoch ist am Ort der Lücke ja gerade ein Ion entfernt worden, hier kann also die statische Abschirmung nicht vollständig zur Wirkung kommen. Dagegen wissen wir aus der Bändertheorie, daß die Valenzelektronen nicht streng an die Ionenrumpfe lokalisiert sind. Vielmehr sind sie über den Kristall verteilt. Wir müssen also annehmen, daß am Ort der Lücke die Abschirmung durch die Ionenhüllenelektronen voll wirksam ist. Legen wir den Nullpunkt in die Lücke, so muß die Abschirmung für $r = 0$ den Wert $\varepsilon = n^2$ haben. Nehmen wir nun an — in Anlehnung an die HAKENSche Theorie —, daß der Übergang von ε_∞ zu ε durch eine Exponentialfunktion gegeben wird, so erhält das Potential der Lücke die Gestalt:

$$\frac{1}{\varepsilon r} - \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{n^2} \right) \frac{e^{-\gamma r}}{r}, \quad (4.1)$$

wobei der Parameter γ ein Maß dafür ist, wie rasch die Abschirmung gegen $1/\varepsilon$ geht.

¹⁸ H. HAKEN, Fortschr. Physik 6, 271 [1958].

b) Auswertung nach dem Franck-Condon-Prinzip (s. hierzu Abb. 2)

Nach dem Franck-Condon-Prinzip stellt man die potentielle Energie U_n bzw. U'_n des Gitters zum Elektronenzustand n bzw. n' in harmonischer Näherung als Parabel im Konfigurationsraum der Normalkoordinaten $q^{(n)}$ bzw. $q^{(n')}$ dar. Hierauf werden wir im nächsten Paragraphen noch ausführlich eingehen. Wir nehmen jedoch die wichtigsten Eigenchaften dieser Darstellung hier vorweg. $q^{(n)}$ und $q^{(n')}$ sind die dynamischen Auslenkungen des Gitters und U_n bzw. U'_n wurde bis zum quadratischen Glied entwickelt, so daß die Scheitel der den Elektronenzuständen n bzw. n' zuzuordnenden Parabeln an den Stellen $q^{(n)} = 0$ bzw. $q^{(n')} = 0$ liegen. Sie

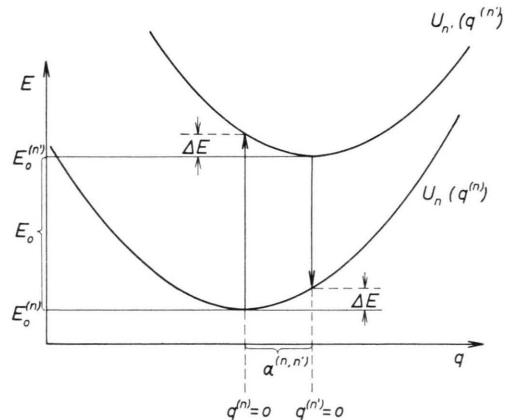


Abb. 2. Franck-Condon-Prinzip (schematisch). Die Energie des Elektrons und damit die potentielle Energie des Gitters wird im Konfigurationsraum der Normalkoordinaten als Parabel dargestellt. Elektronische Übergänge werden durch senkrechte Linien zwischen den Parabeln beschrieben.

sind um $a^{(nn')} = q^{(n)} - q^{(n')}$ gegeneinander verschoben. Da in der adiabatischen Näherung die Energie der Einelektronengleichung als Potential in die Gittergleichung eingeht, sind die Energien E_0^n und $E_0^{n'}$ der relaxierten Zustände bei statischer Behandlung des Gitters den Punkten $q^{(n)} = 0$ bzw. $q^{(n')} = 0$ zuzuordnen. In Folge der Voraussetzungen der adiabatischen Näherung bleibt das Gitter während eines elektronischen Übergangs in Ruhe, so daß solche Übergänge durch senkrechte Linien in diesem Bild dargestellt werden können. Im thermischen Gleichgewicht werden sich nun die Gitterschwingungen mit maximaler Wahrscheinlichkeit im Grundzustand befinden, so daß die Übergänge, die zum Maximum einer Bande gehören, in diesem Bild im Scheitel der Parabel des Ausgangszustands

ihren Anfang nehmen. Die Übergangslinie endet dann in der Flanke der Parabel des Endzustands. Bei einem Absorptionsprozeß ist also nicht nur die statische Energiedifferenz

$$E_0 = E_0^n - E_0^{n'} \quad (4.2)$$

aufzubringen, sondern zusätzlich noch die Energie ΔE , die für die Umlagerung des Gitters verbraucht wird. Es gilt:

$$E_{\max}^{(nn')} = E_0 + \Delta E \quad (4.3)$$

für die Absorption. Entsprechend wird bei der Emission nicht der volle Betrag von E_0 frei, sondern hiervon ist noch ΔE abzuziehen. Für die Emission gilt also:

$$E_{\max}^{(nn')} = E_0 - \Delta E. \quad (4.4)$$

Den Zustand des Systems, in dem sich das Elektron schon im Zustand n' befindet, das Gitter aber noch in der Gleichgewichtskonfiguration zum Zustand n verweilt, haben wir in Paragraph 3 als unrelaxiert bezeichnet:

$$E_{\text{unr}}^{(n')} = E_0^{n'} + \Delta E \quad (4.5)$$

und in umgekehrter Richtung:

$$E_{\text{unr}}^{(n)} = E_0^n + \Delta E. \quad (4.6)$$

Die zugehörigen Gitterschwingungen befinden sich nicht im thermischen Gleichgewicht, so daß die anschließende Relaxation als Herstellung des thermischen Gleichgewichts für die Gitterschwingungen zu verstehen ist.

Für das Maximum der Absorptions- bzw. Emissionsbande ergibt sich:

$$E_{\max}^{(nn')} = E_0 + \Delta E = E_{\text{unr}}^{(n')} - E_{\text{rel}}^{(n)} \text{ bzw.} \quad (4.7)$$

$$E_{\max}^{(nn')} = E_0 - \Delta E = E_{\text{rel}}^{(n')} - E_{\text{unr}}^{(n)}. \quad (4.8)$$

In Abb. 3 haben wir die mit dem Potential (4.1) berechneten Werte für die Lagen der Maxima der Absorptions- und Emissionsbanden und für die Energiedifferenz E_0 zwischen den relaxierten Anregungszuständen und dem Grundzustand in Abhängigkeit vom Anpassungsparameter γ aufgetragen. Zum Vergleich haben wir die entsprechenden Kurven für das F-Zentrum ausgerechnet und ebenfalls aufgetragen. Wir können den Parameter so wählen, daß das Maximum der Absorptionsbande des F-Zentrums den Wert 2,31 eV hat, wie er beim Experiment gefunden wird. Bemerkenswert ist, daß die Kurven für die A_1 - und A_2 -Emissionsenergien für kleine γ -Werte auseinanderlaufen,

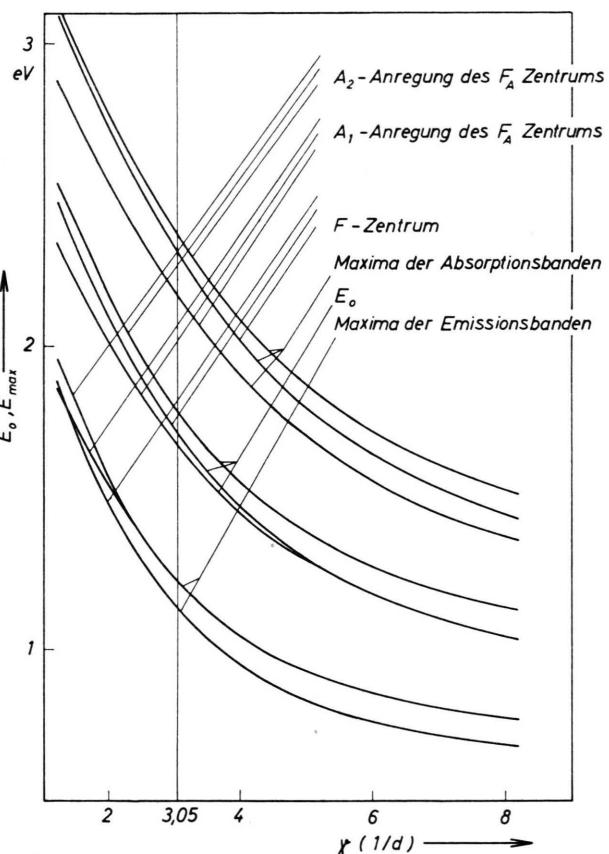


Abb. 3. Die Übergangsenergien in Abhängigkeit vom Anpassungsparameter γ (γ in $1/d$, d = kürzester Ionenabstand). Die eingezeichnete Anpassung von $\gamma = 3.05$ wurde den Rechnungen zugrundegelegt (für KCl:Na).

während sie für wachsendes γ vollständig zur Deckung kommen.

In Tab. 1 haben wir die sich mit der beschriebenen Anpassung ergebenen Ergebnisse und die entsprechenden gemessenen Werte zusammengestellt. Dabei wurden die Gl. (4.2), (4.7) und (4.8) benutzt. Zunächst haben wir $r_0 = 0.98 \cdot 10^{-8}$ cm (Ionenradius von Na^+) gewählt und α an das Maximum der A_1 -Absorptionsbande angepaßt. Dieses Ergebnis läßt sich durch Anpassung des Abschneideradius r_0 noch verbessern. Dabei wird die richtige Größe der Aufspaltung der Absorptionsbanden und das vollständige Zusammenfallen der Emissionsbanden erreicht. Diese Werte legen wir den folgenden Rechnungen zugrunde.

Die relaxierten Anregungszustände haben die Energiewerte:

$$E_{p1r} = -0.45 \text{ eV} \text{ und } E_{p2r} = E_{p3r} = -0.34 \text{ eV}.$$

System	r_0 (d)	α (d^3)	Absorption E_{\max} (eV)	Emission E_{\max} (eV)
1. F-Zentrum ber.			2,31	1,15
2. F-Zentrum gem.			2,31	1,24
3. F_A -Zentrum ber.	0,312	0,00831	2,32 2,12	1,22 1,17
4. F_A -Zentrum ber.	0,12	0,00745	2,36 2,16	1,22 1,22
5. F_A -Zentrum gem.			2,35 2,12	1,12

Tab. 1. Die berechneten und die gemessenen³ Werte für das Maximum der Absorptions- bzw. Emissionsbanden des F-Zentrums und des F_A -Zentrums sind hier zusammengestellt. α und r_0 sind auf den kürzesten Ionenabstand in KCl ($d = 3,14 \cdot 10^{-8}$ cm) als Einheit bezogen. Unter 3. wurde als Abschneideradius der Ionenradius von Na^+ gewählt. Diese Ergebnisse wurden durch freie Wahl von r_0 unter 4. verbessert.

Der Zustand p_{1r} liegt also um 0,11 eV tiefer als die Zustände p_{2r} und p_{3r} , wie es eingangs verlangt wurde, um den leichten Dichroismus bei der Emission durch die stärkere mittlere Besetzung des Zustands p_{1r} erklären zu können. Andererseits wissen wir aus dem Experiment, daß die Lebensdauer der angeregten Zustände bei $5 \cdot 10^{-7}$ sec liegt¹⁹, was im Vergleich mit der reziproken Frequenz der Gitterschwingungen ($\omega \approx 10^{13} \text{ sec}^{-1}$) eine sehr lange Zeit ist, in der sich über die Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den drei Anregungszuständen einstellen kann.

Unser Modell erfüllt also alle Forderungen, die wir in Paragraph 1 aufgestellt haben, um die experimentellen Ergebnisse befriedigend erklären zu können.

§ 5. Gitterdynamik

In diesem Paragraphen wollen wir die Rechnungen von STUMPF und WAGNER⁴ am F-Zentrum zugrundelegen. Wir wollen sie deshalb, so weit dies für das Folgende wichtig ist, kurz referieren.

Den Ausgangspunkt bildet die Gittergleichung in Schwerpunkts- und Relativkoordinaten²⁰:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{k=1}^{N/2} \frac{\partial^2}{\partial \xi_k^{(n)} \partial \xi_k^{(n)}} + \frac{1}{2} \sum_{jk}^{N/2} a_{jk}^{(n)} \xi_j^{(n)} \xi_k^{(n)} - \varepsilon_m^{(n)} \right] \varphi_m^{(n)}(\xi_k^{(n)}) = 0. \quad (5.1)$$

Dabei sind M die reduzierte Masse, $\xi_k^{(n)}$ die Schwerpunkts- bzw. die Relativkoordinaten, $a_{jk}^{(n)}$ die Kopplungskonstanten und $\varepsilon_m^{(n)}$ und $\varphi_m^{(n)}$ Energie und Wellenfunktion der Gitterschwingungen. Die Gitterbewegung ist über das Potential bzw. über die Kopplungskonstanten an den Störstellenelek-

tronenzustand n gekoppelt; dies wird durch den Index n angedeutet.

Wir benutzen im folgenden die durchindizierte Schreibweise. Nur gelegentlich benötigen wir dreidimensionale Vektoren, die wir durch Frakturschrift kennzeichnen. Der Index i bleibt den Elektronenkoordinaten vorbehalten.

Wir bezeichnen mit N die Anzahl der Freiheitsgrade des Gitters und nehmen an, daß in (5.1) die Schwerpunkts- und die Relativschwingungen schon näherungsweise entkoppelt sind. Wir brauchen dann nur noch die optischen Schwingungen zu betrachten, da nur sie an die Störstelle ankoppeln können.

Die Gittergleichung wird nun auf ein System von Einoszillatorenengleichungen transformiert. Das geschieht durch die Normalkoordinatentransformation

$$\xi_j^{(n)} = \sum_{k=1}^{N/2} \zeta_{jk}^{(n)} q_k^{(n)} \quad \text{und} \quad q_k^{(n)} = \sum_{j=1}^{N/2} \zeta_{jk}^{(n)} \xi_j^{(n)}, \quad (5.2)$$

wobei das orthonormierte Vektorsystem $\zeta_{jk}^{(n)}$ der Bedingung

$$\sum_j^{N/2} a_{ij}^{(n)} \zeta_{jk}^{(n)} = M \omega_k^{(n)^2} \zeta_{lk}^{(n)} \quad (5.3)$$

genügt.

Nehmen wir nun vollständige Entartung der Gitterschwingungen auch für verschiedene Elektronenzustände an, so ist:

$$\omega_k^{(n)} = \omega_k^{(n')} = \omega \quad \text{für alle } k \quad (5.4)$$

und

$$\zeta_{jk}^{(n)} = \zeta_{jk}^{(n')} = \zeta_{jk}.$$

²⁰ Die Schwerpunkts- bzw. Relativkoordinaten sind durch:

$$\xi_i = \frac{x_i M_+ + x_{i-1} M_-}{M_+ + M_-}, \quad \xi_i = x_i - x_{i-1}$$

definiert, wobei x_i die Koordinaten des Gitters im Ortsraum und M_+ und M_- die Massen der Ionen sind.

¹⁹ Hierzu s. 3.

Die Vektoren ζ_{jk} können als Basis in einem $N/2$ -dimensionalen Vektorraum dienen, wovon wir im folgenden Gebrauch machen wollen.

Für das Elektronenproblem definieren wir das dynamische Potential:

$$V_{\text{dyn}} = \varrho \cdot e \sum_k^{N/2} \xi_k^{(n)} \frac{x_k^{(n)} - x_i}{|\mathbf{r}_k^{(n)} - \mathbf{r}|^3} \quad (5.5)$$

für das F-Zentrum. $\xi_k^{(n)}$ ist die momentane Auslenkung des Gitters, ϱ ist ein Faktor, der durch die Zusammenfassung von Auslenkungs- und Polarisationsdipolen in $e \cdot \xi_k^{(n)}$ zustandekommt. $x_k^{(n)}$ und x_i sind die Gitter- bzw. Elektronenkoordinaten.

Wir führen nun den normierten Vektor $\eta_k^{(n)}$ ein:

$$\eta_k^{(n)} = e^2 \cdot j_n(x_k^{(n)}) \cdot [\gamma^{(n)}]^{-1} \quad (5.4)$$

mit $[\gamma^{(n)}]^2 = \sum_k^{N/2} e^4 [j_n(x_k^{(n)})]^2$. (5.5)

Die Vektoren $\eta_k^{(n)}$ und $\eta_k^{(n')}$ sind in einem $N/2$ -dimensionalen Raum definiert. Sie können daher als Linear-kombination der Basisvektoren ζ_{jk} dargestellt werden. Dadurch wird die Transformation der Mittelwerte des dynamischen Potentials auf Normalkoordinaten möglich. Da wir vollständige Entartung angenommen haben, können wir das Basissystem so drehen, daß

$$\eta_k^{(n)} = \zeta_{k1} \quad \text{und} \quad \eta_k^{(n')} = a_1 \zeta_{k1} + a_2 \zeta_{k2}, \quad a_1^2 + a_2^2 = 1 \quad (5.9)$$

wird, so daß wir genau zwei Gitterschwingungen an das Störzentrum anketten.

Bezeichnen wir mit $a_k^{(\infty)}$ die Verschiebung der Normalkoordinaten, die sich ergibt, wenn wir das Störstellen-Elektron vom Unendlichen in den Zustand n bringen, so beschreibt:

$$V_0 = \frac{1}{2} M \sum_k \omega_k^2 a_k^{(\infty)2} \quad (5.10)$$

die statische Wechselwirkungsenergie in der harmonischen Näherung. Für die $a_k^{(\infty)}$ bzw. $a_k^{(\infty)}$ erhält man die Gleichungen:

$$a_1^{(\infty)} = \frac{\varrho \gamma^{(n)}}{M \omega^2}, \quad a_k^{(\infty)} = 0, \quad k = 2, 3, \dots, N/2, \quad (5.11)$$

$$a_1^{(\infty)} = \frac{\varrho \gamma^{(n')}}{M \omega^2} \cdot a_1, \quad a_2^{(\infty)} = \frac{\varrho \gamma^{(n')}}{M \omega^2} \cdot a_2, \quad a_k^{(\infty)} = 0, \quad k = 3, \dots, N/2.$$

Wir führen nun die Normalkoordinatenverschiebung für den Übergang von n nach n' ein:

$$a_k^{(nn')} = a_k^{(\infty)} - a_k^{(\infty)}. \quad (5.12)$$

In die Formel für die Banden geht jedoch nur der Ausdruck $x \equiv \frac{1}{2} \frac{M \omega}{\hbar} \sum_k [a_k^{(nn')}]^2$ (5.13)

ein. Setzen wir hier (5.12) und (5.11) ein, so erhalten wir:

$$x = \frac{M \omega}{2 \hbar} [a_1^{(\infty)2} - 2 a_1^{(\infty)} a_1^{(\infty)} + a_1^{(\infty)2} + a_2^{(\infty)2}]. \quad (5.14)$$

Wir erhalten schließlich noch die Gleichung: $\hbar \omega x = \frac{2 \pi}{c} \int [\mathfrak{P}_n(\mathbf{r}') - \mathfrak{P}'_n(\mathbf{r}')]^2 d\tau'.$ (5.15)

Es zeigt sich, daß das Bandenmaximum in guter Näherung durch $E_{\max} = E_0^{n'} - E_0^n + \hbar \omega x$ gegeben wird, wobei $E_0^{n'}$ und E_0^n die Energien der relaxierten Zustände sind. (5.16)

Dabei ist $j_n(x_k)$ durch

$$j_n(x_k) \equiv \int |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \frac{x_k - x_i}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}|^3} d\tau \quad (5.6)$$

definiert. Wenn wir je drei zusammengehörige Komponenten zusammenfassen, erhalten wir den in (3.2) definierten Vektor:

$$\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_k) = \{j_n(x_k)\}. \quad (5.7)$$

Der Mittelwert von V_{dyn} erhält mit (5.4) die Gestalt:

$$\langle n | V_{\text{dyn}} | n \rangle = \varrho \gamma^{(n)} \sum_k^{N/2} \xi_k^{(n)} \eta_k^{(n)}$$

und entsprechend

$$\langle n' | V_{\text{dyn}} | n' \rangle = \varrho \gamma^{(n')} \sum_k^{N/2} \xi_k^{(n')} \eta_k^{(n')}. \quad (5.8)$$

Für die Halbwertsbreite läßt sich in guter Näherung die bekannte Formel²¹

$$\operatorname{arcoth}[H(T)/H(0)]^2 = \hbar \omega / 2 k T \quad (5.17)$$

sowie

$$H(T) = \hbar \omega [8 x \ln 2 \{1 + \exp(-\hbar \omega/k T)\} / \{1 - \exp(-\hbar \omega/k T)\}]^{1/2} \quad (5.18)$$

ableiten.

Soweit haben wir die WAGNERSche Rechnung und ihre Ergebnisse referiert.

Die Beziehung (5.17) kann man nun benutzen, um eine charakteristische Gitterschwingungsfrequenz ω_g zu bestimmen, indem man den gemessenen Wert von $H(T)$ in $\operatorname{arcoth}(H(T)/H(0))^2$ einsetzt und dies gegen $1/T$ aufträgt. Aus der Steigung der so erhaltenen Geraden kann dann ω_g berechnet werden. Von dieser Möglichkeit haben LÜTY et al.³ Gebrauch gemacht. Es zeigt sich, daß sich eine Gerade ergibt, die (5.17) sehr gut bestätigt. Die charakteristischen Gitterfrequenzen liegen jedoch deutlich unterhalb der optischen Grenzfrequenz ω , die bei WAGNER in (5.17) eingeht. Sie sind sogar für die Absorption und die Emission verschieden. Wir wollen deshalb das Wagnersche Modell so abändern, daß die Ergebnisse in der angegebenen Form erhalten bleiben — jedoch mit der Frequenz als freiem Parameter.

Deshalb lösen wir uns ganz von der Vorstellung, daß die Störstelle an das optisch longitudinale Spektrum des Idealgitters gekoppelt ist. Wir lassen zur Beschreibung der Gitterkopplung lokalisierte Störschwingungen zu, deren Frequenz erheblich von der optischen Grenzfrequenz abweicht. Es zeigt sich am Ende der Untersuchung, daß das Ergebnis in der gewünschten Form der Wagnerschen dynamischen Theorie entspricht, wobei nur die Frequenz ω durch eine Frequenz ω_g zweier angekoppelter Störschwingungen ersetzt ist. Mit drei Voraussetzungen sind wir in der Lage, die Dynamik in der genannten

Form abzuleiten:

1. Es existieren zwei entartete Störschwingungen.
2. Bei einem Übergang des Elektrons soll sich die Störfrequenz nicht ändern.

3. Das Störstellenelektron ist in diesem Modell ausschließlich an diese Störschwingungen gekoppelt.

Die Voraussetzungen 1. und 2. besagen nun, daß es für beide Zustände n und n' in der Menge der Basisvektoren $\zeta_{jk}^{(n)}$ und $\zeta_{jk}^{(n')}$ jeweils zwei den Störschwingungen zuzuordnende Vektoren gibt etwa $\zeta_{j_1}^{(n)}, \zeta_{j_2}^{(n)}$ und $\zeta_{j_1}^{(n')}, \zeta_{j_2}^{(n')}$, die so gedreht werden können, daß

$$\omega_1^{(n)} = \omega_2^{(n)} = \omega_1^{(n')} = \omega_2^{(n')} \equiv \omega_g \quad (5.19)$$

und

$$\zeta_{j_1}^{(n')} = \zeta_{j_1}^{(n)} \equiv \zeta_{j_1}, \quad \zeta_{j_2}^{(n')} = \zeta_{j_2}^{(n)} \equiv \zeta_{j_2} \quad (5.20)$$

gilt.

Zunächst wollen wir uns jetzt dem Elektronenproblem zuwenden. Bezeichnen wir mit H_{stat} den in (2.2) definierten Hamilton-Operator, der die Elektronenbewegung im statischen Gitter beschreibt, so wird der Hamilton-Operator des Störstellenelektrons im bewegten Gitter die Gestalt

$$H_{\text{dyn}} = H_{\text{stat}} + V_{\text{dyn}} \quad (5.21)$$

haben. Im Fall des F_A-Zentrums muß zu dem Ausdruck (5.5) für V_{dyn} noch ein Term hinzugefügt werden, der die indirekte Wechselwirkung des Elektrons über den starren Zusatzdipol mit dem bewegten Gitter beschreibt:

$$V_{\text{dyn}} = e \varrho \left[\sum_k^{N/2} \xi_k \frac{x_k - x_i}{|r_k - r|} + D \cdot \frac{r - r_1}{|r - r_1|^3} \cdot \nabla_1 \sum_k^{N/2} \xi_k \frac{x_j^1 - x_k}{|r_1 - r_k|^3} \right]^2. \quad (5.22)$$

D ist eine Konstante, die aus dem Vergleich mit der statischen Theorie bestimmt werden kann.

Auch hier können wir wieder die normierten Vektoren aus (5.4) einführen, die jetzt die Gestalt

$$\eta_k^{(n)} = e^2 [\gamma^{(n)}]^{-1} \left[j_n(x_k^{(n)}) + D \mathfrak{J}_n(r_1) \cdot \nabla_1 \frac{x_j^1 - x_k}{|r_1 - r_k|^3} \right] \quad (5.23)$$

mit

$$[\gamma^{(n)}]^2 = \sum_k^{N/2} e^4 \left[j_n(x_k^{(n)}) + D \mathfrak{J}_n(r_1) \cdot \nabla_1 \frac{x_j^1 - x_k}{|r_1 - r_k|^3} \right]^2$$

bekommen. Damit behält die Gl. (5.8) ihre Gültigkeit.

²¹ Siehe z. B. ³ und die dort angegebene Literatur.

Aus der Voraussetzung 3. folgt nun, daß sich $\eta_j^{(n)}$ und $\eta_j^{(n')}$ als Linearkombination von ζ_{jk} darstellen lassen. Wegen der vorausgesetzten Entartung kann durch Drehung der Vektoren ζ_{j1} und ζ_{j2} erreicht werden, daß gilt:

$$\eta_k^{(n)} = \zeta_{1k}, \quad a_1 = \sum_k \eta_k^{(n)} \eta_k^{(n')}, \quad \eta_k^{(n')} = a_1 \zeta_{k1} + a_2 \zeta_{k2}, \quad a_1^2 + a_2^2 = 1, \quad (5.24)$$

was formal den Gln. (5.9) entspricht. Damit haben wir die Voraussetzungen geschaffen, daß auch in unserem Modell die Gln. (5.10) bis (5.18) formal ihre Gültigkeit behalten.

Wir haben in (5.10) die statische Wechselwirkungsenergie in harmonischer Näherung angegeben. Sie muß mit dem Ausdruck, der sich dafür aus der statischen Theorie ergibt, identisch sein. Wir entnehmen ihn Gl. (3.3):

$$V_0 = \frac{2\pi}{c} \int [\mathfrak{P}_n(r')]^2 d\tau' - \frac{\alpha}{2} \left[\int \mathfrak{P}_n(r') \cdot \nabla_1 \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' \right]^2. \quad (5.25)$$

Setzen wir nun in (5.10) $a_k^{(n\infty)}$ und $a_k^{(n'\infty)}$ aus (5.11) ein, so erhalten wir durch Vergleich von (5.10) mit (5.25) die Konstanten ϱ und D (s. hierzu Anhang IV). Für ϱ ergibt sich der alte Wert⁵ und für D erhalten wir näherungsweise

$$D = -\alpha, \quad (5.26)$$

was der anschaulichen Erwartung entspricht. Wir gehen auf diese Konstanten nicht näher ein, weil sie für die Rechnung nicht benötigt werden.

Wir erhalten aus dem genannten Vergleich ferner:

$$[a_1^{(n\infty)}]^2 = \frac{2}{M \omega_g^2} \left\{ \frac{2\pi}{c} \int [\mathfrak{P}_n(r')]^2 d\tau' - \frac{\alpha}{2} \left[\int \mathfrak{P}_n(r') \nabla_1 \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' \right]^2 \right\} \quad (5.27)$$

und

$$[\alpha_1^{(n'\infty)}]^2 + [a_2^{(n'\infty)}]^2 = \frac{2}{M \omega_g^2} \left\{ \frac{2\pi}{c} \int [\mathfrak{P}_{n'}(r')]^2 d\tau' - \frac{\alpha}{2} \left[\int \mathfrak{P}_{n'}(r') \cdot \nabla_1 \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' \right]^2 \right\}. \quad (5.28)$$

Schließlich zeigen wir in Anhang IV, daß

$$2a_1^{(n\infty)} a_1^{(n'\infty)} = \frac{4}{M \omega_g^2} \left\{ \frac{2\pi}{c} \int \mathfrak{P}_n(r') \mathfrak{P}_{n'}(r') d\tau' - \frac{\alpha}{2} \left[\int \mathfrak{P}_n(r') \cdot \nabla_1 \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' \right] \left[\mathfrak{P}_{n'}(r') \cdot \nabla_1 \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' \right] \right\} \quad (5.29)$$

gilt. Einsetzen in (5.14) liefert:

$$\hbar \omega_g x = \frac{2\pi}{c} \left\{ \int [\mathfrak{P}_n(r') - \mathfrak{P}_{n'}(r')]^2 d\tau' - \frac{\alpha}{2} \left(\int \mathfrak{P}_n(r') \cdot \nabla_1 \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' - \int \mathfrak{P}_{n'}(r') \cdot \nabla_1 \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' \right)^2 \right\}, \quad (5.30)$$

wobei das erste Integral (5.15) entspricht.

Die Lage des Bandenmaximums wird durch (5.16) gegeben. Setzen wir die Werte für $E_0^{n'}$, E_0^n und x aus (3.11) und (5.30) ein, so erhalten wir, wie wir in Anhang IV zeigen:

$$E_{\max}^{nn'} = E_u^{n'} - E_0^n, \quad (5.31)$$

wobei $E_u^{n'}$ die Energie des unrelaxierten Zustands ist. Die Interpretation der Ergebnisse der statischen Rechnung ist damit gerechtfertigt.

§ 6. Ensemble-Mittelung

Mit der Gitterdynamik haben wir die Voraussetzungen geschaffen, um die Absorptions- und Emissionsphänomene erklären zu können. Jedoch sind alle Rechnungen auf den Einzelprozeß bezogen. Um die gemessenen Banden beschreiben zu können,

muß nun noch die Mittelung über alle diese Einzelprozesse folgen. Dieses Vorgehen wurde in aller Ausführlichkeit von STUMPF in seinem Buch „Quantentheorie der Ionenrealkristalle“⁴ beschrieben. Wir wollen nur die wichtigsten Einzelheiten aufzählen, die das Ergebnis plausibel machen sollen. Zunächst muß bei optischen Übergängen das Lichtquanten-

feld mit in Betracht gezogen werden. Bei einem Absorptionsprozeß z.B. muß ein von dem Strahlungsfeld abgegebenes Lichtquant vom System Elektron-Kristall aufgenommen werden. Dies geschieht nach dem Franck-Condon-Prinzip. Da die Besetzungswahrscheinlichkeit des Ausgangszustandes dieses Systems multiplikativ in die Übergangswahrscheinlichkeit eingeht, sind Übergänge aus dem Scheitel der Ausgangsparabel (s. Abb. 2) häufiger als solche aus den Flanken, was die Lage des Bandenmaximums erklärt. Denn die Bande kommt durch die Ensemble-Mittelung, d.h. Aufsummation der Übergangsmatrixelemente all dieser Einzelübergänge zustande, die auf jeweils dieselbe Übergangsenergie führen. Die Übergangsenergie drückt sich als Differenz der Summen der Oszillatorquantenzahlen von Ausgangs- und Endzustand multipliziert mit der Energie eines Oszillatorquants $\hbar\omega$ zuzüglich der statischen elektronischen Energiedifferenz E_0 aus.

$$E_{nn'} = E_0 + \hbar\omega \sum_i l_i^n - \sum_i l_i^{n'} \equiv E_0 + \hbar\omega\mu. \quad (6.1)$$

Wobei $E_{nn'}$ die Übergangsenergie, E_0 die statische elektronische Übergangsenergie und $l_i^n, l_i^{n'}$ die Oszillatorquantenzahlen bedeuten. Den Wert der Bande zu einer bestimmten Energie erhalten wir also durch Summation über die Quantenzahlen aller Einozillator-Matrixelemente — die Franck-Condon-Integrale — unter der Nebenbedingung $\mu = \text{const.}$ Diese Summe wurde von WAGNER exakt ausgeführt. Es ergibt sich:

$$\tau = \omega_\mu \cdot \exp \left[\frac{1+\lambda}{1-\lambda} x \right] \cdot \lambda^{\mu/2} \cdot I_\mu(z)$$

mit $z = \frac{2x\lambda^{1/2}}{1-\lambda}$, $\lambda = \exp(-\hbar\omega/kT)$

und

$$\omega_\mu = \frac{1}{\hbar} \cdot E_{nn'} \text{ aus (6.1)}, \quad (6.2)$$

k = Boltzmann-Konstante,

$I(z)$ ist dabei die modifizierte Bessel-Funktion. Wir haben alle für uns unwichtigen konstanten

Faktoren wie z.B. das elektronische Übergangsmatrixelement sowie Normierungsfaktoren fortgelassen, da wir das Bandenmaximum auf 1 normieren.

Aus (6.2) erhält man in guter Näherung die in (5.17) und (5.18) angegebenen Gleichungen für die Halbwertsbreite.

Für die Berechnung der Halbwertsbreiten und Banden entnehmen wir ω_g der Arbeit von FRITZ, LÜTY und RAUSCH³, wo ω_g nach (5.17) berechnet wird. Durch Einsetzen in (5.18) erhält man für die Halbwertsbreite die Ergebnisse, die wir in Tab. 2 zusammengestellt haben. Zum Vergleich sind auch die experimentellen Werte eingetragen. Man sieht, daß sich die Halbwertsbreiten für die Absorptionsbanden durchweg zu groß und für die Emissionsbanden durchweg zu klein ergeben. Das liegt daran, daß diese Theorie für Absorptions- und Emissions-Übergänge dieselbe Normalkoordinatenverschiebung ansetzt. Diese werden in der Größe x zusammengefaßt, die mit der Potenz 1/2 in die Formel (5.18) für die Halbwertsbreite eingeht. In Wirklichkeit müßte x für die Absorption kleiner und für die Emission größer sein als berechnet:

$$x_{\text{Abs}} < x < x_{\text{Em}}. \quad (6.3)$$

Wie nicht anders zu erwarten, liegt das berechnete x zwischen den wahren Werten x_{Abs} und x_{Em} . Man sieht aber, daß die mit diesem Modell berechneten Halbwertsbreiten wesentlich besser mit den gemessenen Werten übereinstimmen als die mit dem Wagnerschen Modell berechneten.

Mit der Formel (6.2) haben wir die Emissionskurven in Abb. 4 berechnet. Die mit dem Experiment vergleichbare Kurve ergibt sich aus einer gewichteten Summe dieser beiden Kurven, wobei die Gewichte der unterschiedlichen mittleren Häufigkeit der beiden Zentrenorientierungen Rechnung tragen müssen. Da die beiden Kurven jedoch praktisch zusammenfallen, wird diese Kurve im Wesentlichen aus dem Mittel der beiden gezeichneten Kurven bestehen. Jedenfalls fallen die Kurven-

	ber. ^a	$H(0)$ in (eV)						F ber. ^b	F gem. ^c
		F_{A1} ber. ^b	gem. ^c	ber. ^a	F_{A2} ber. ^b	gem. ^c	ber. ^a		
Absorption	0,18	0,27	0,11	0,20	0,29	0,19	0,20	0,28	0,16
Emission	0,22	0,27	0,27	0,25	0,29	0,27	0,24	0,28	0,25

Tab. 2. Halbwertsbreiten: ^a berechnet nach unserem Modell, ^b berechnet nach dem Modell von WAGNER⁵ und ^c gemessen, nach FRITZ, LÜTY und RAUSCH³.

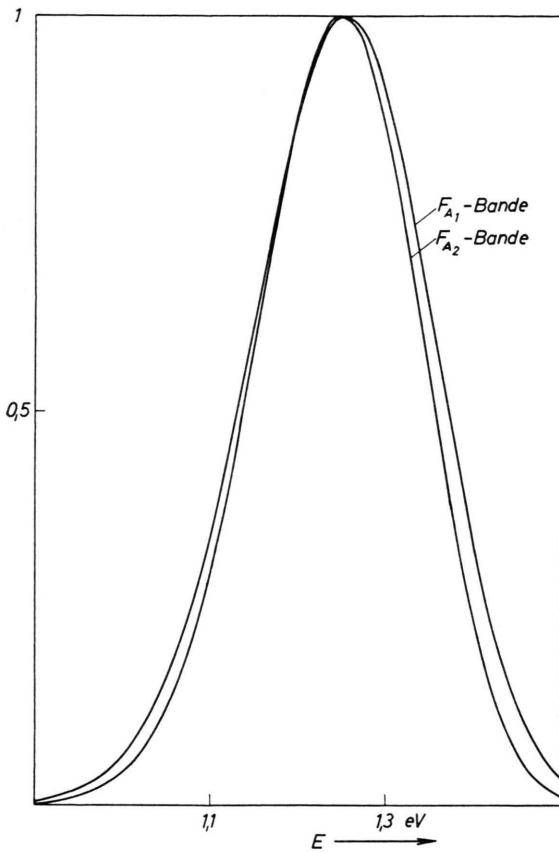


Abb. 4. Die Emissionsbanden des F_A -Zentrums bei $T = 0 \text{ }^{\circ}\text{K}$ für KCl:Na .

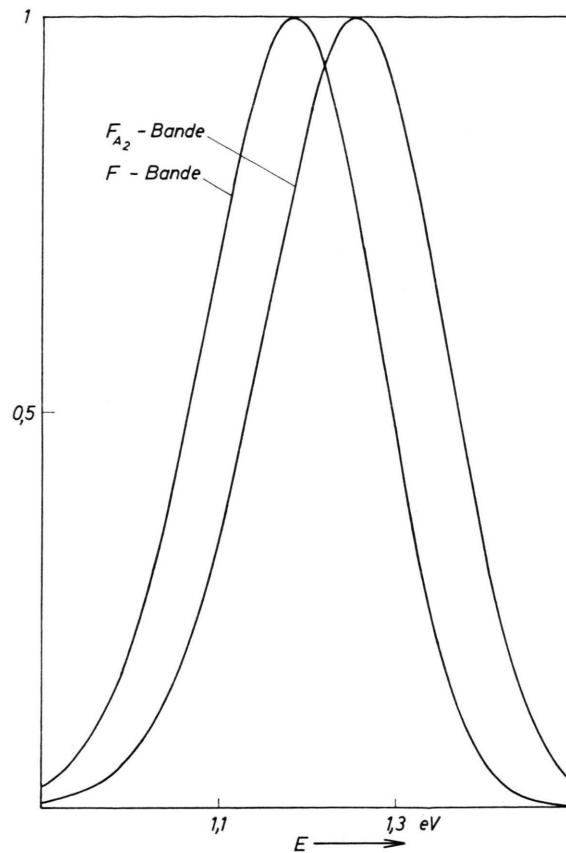


Abb. 5. Die Emissionsbanden des F -Zentrums und der A_2 -Anregung des F_A -Zentrums bei $T = 0 \text{ }^{\circ}\text{K}$ für KCl:Na .

maxima zusammen, so daß die Summenkurve nur ein Maximum besitzt und zwar bei $E_{\max} = 1,22 \text{ eV}$. Dies entspricht ganz der Tatsache, daß bei der Emission keine Aufspaltung beobachtet wird.

In Abb. 5 haben wir die Emissionsbande des F -Zentrums im Vergleich zur F_{A_2} -Emissionsbande aufgetragen. Es zeigt sich die Ähnlichkeit der Struktur dieser Banden. Jedoch ist die F -Bande im Gegensatz zum Experiment leicht nach niedrigeren Energien verschoben.

Abb. 6 zeigt die beiden Absorptionskurven des F_A -Zentrums. Die beiden Maxima zeigen eine Verschiebung von $0,2 \text{ eV}$ gegeneinander, was der gemessenen Aufspaltung von $0,23 \text{ eV}$ gut entspricht. Wie schon aus Tab. 2 hervorgeht, ist auch die Halbwertsbreite der F_{A_1} -Bande etwas kleiner als die der F_{A_2} -Bande.

Schließlich haben wir in Abb. 7 die F_{A_2} -Absorptionsbande im Vergleich zur F -Absorptionsbande dargestellt. Diese beiden Banden fallen nahezu

zusammen, was dem experimentellen Befund entspricht.

Die Ergebnisse der dynamischen Theorie entsprechen ganz den Aussagen, die wir aus der statischen Behandlung des Gitters gewonnen haben. Dies ist natürlich eine Folge der formalen Äquivalenz der Ausdrücke für die dynamischen und statischen Energieverschiebungen aufgrund der Umlagerung des Gitters nach einem Übergang.

Unser Modell ging davon aus, daß man das F_A -Zentrum durch Hinzufügen eines Zusatzdipols zum Potential des F -Zentrums hinreichend beschreiben kann. Wir konnten daraus die wesentlichen Merkmale des F_A -Zentrums, die Aufspaltung der Absorptionsbanden und das Zusammenfallen der Emissionsbanden, aber auch den Dichroismus bei Absorption und Emission erklären.

Darüberhinaus haben wir ein Potential der Lücke angegeben, daß dem Problem besser gerecht wird als ein mit einer Konstanten abgeschirmtes

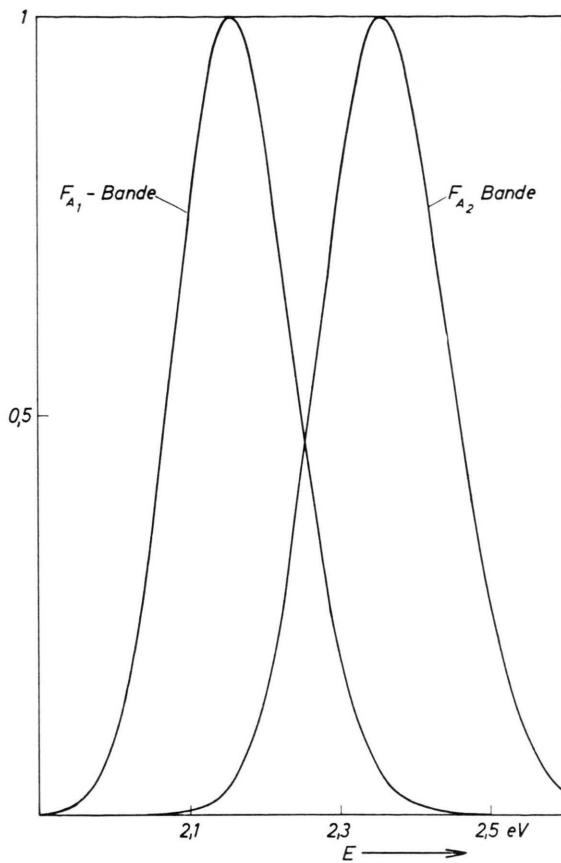


Abb. 6. Die Absorptionsbanden des F_A -Zentrums bei $T = 0^\circ\text{K}$ für KCl:Na .

Coulomb-Potential. Dadurch wurde auch die Anpassung des F -Zentrums an die experimentellen Ergebnisse physikalisch erklärbar.

In der dynamischen Rechnung gelang es schließlich, die von WAGNER für die optische Grenzfrequenz aufgestellte Theorie der Absorptions- und Emissionsbanden auf den Fall von Störschwingungen zu erweitern, womit die Halbwertsbreiten der Banden und damit diese selbst wesentlich verbessert werden konnten.

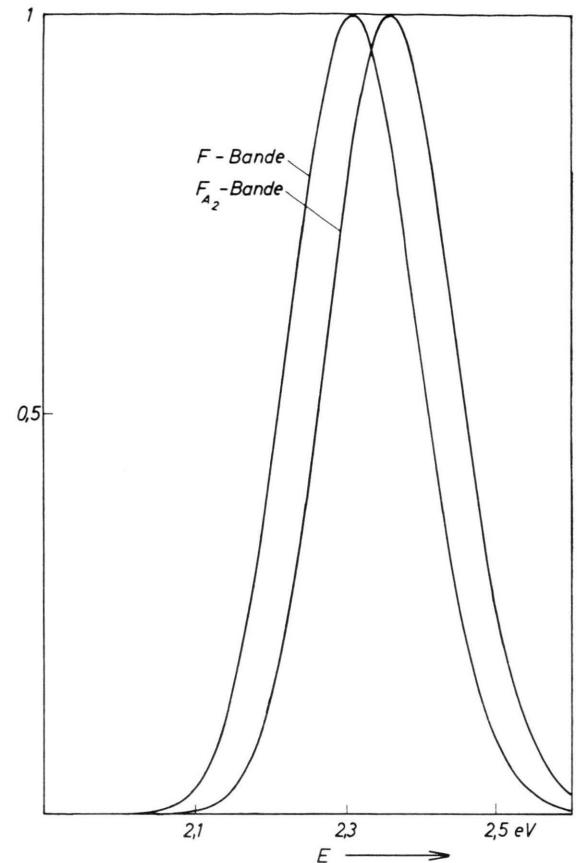


Abb. 7. Die Absorptionsbanden des F -Zentrums und der F_A2 -Anregung des F_A -Zentrums bei $T = 0^\circ\text{K}$ für KCl:Na .

Ich danke Herrn Professor Dr. H. STUMPF, unter dessen Anleitung diese Arbeit entstand, und Herrn Professor Dr. F. BOPP, an dessen Institut ich die Arbeit ausführen konnte. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. F. WAHL für die Anregung der Arbeit und viele hilfreiche Diskussionen. Meinen Kollegen, Frau L. KERN-BAUSCH, Herrn Dr. H. MAIER-BÖTZEL und Herrn D. STOCKER verdanke ich fruchtbare Kritik und viele wertvolle Gespräche. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für finanzielle Unterstützung und der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Bereitstellung von Rechenzeit zu Dank verpflichtet.

Anhang I

Wir gehen von Gl. (3.1) aus. Durch Ausmultiplizieren des letzten Gliedes erhalten wir:

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\alpha}{2} \int |\psi_n(r, \alpha_n)|^2 \left[\nabla_1 \int \mathfrak{P}(r') \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' + e \frac{r_1 - r}{|r_1 - r|^3} \right]^2 d\tau \\
 &= -\frac{\alpha}{2} \int |\psi_n(r, \alpha_n)|^2 \left[\left(\nabla_1 \int \mathfrak{P}(r') \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' \right)^2 \right. \\
 &\quad \left. + 2e \left(\nabla_1 \int \mathfrak{P}(r') \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' \right) \cdot \frac{r_1 - r}{|r_1 - r|^3} + e^2 \frac{(r_1 - r)(r_1 - r)}{|r_1 - r|^6} \right] d\tau \\
 &= -\frac{\alpha}{2} \left[\left(\nabla_1 \int \mathfrak{P}(r') \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' \right)^2 + 2e \int |\psi_n(r, \alpha_n)|^2 \frac{r_1 - r}{|r_1 - r|^3} d\tau \cdot \nabla_1 \int \mathfrak{P}(r') \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' \right. \\
 &\quad \left. + e^2 \int \frac{|\psi_n(r, \alpha_n)|^2}{|r - r_1|^4} d\tau \right]. \tag{I.1}
 \end{aligned}$$

Vertauschen wir noch in

$$- e \int |\psi_n(r, \alpha_n)|^2 \int \mathfrak{P}(r') \frac{r - r'}{|r - r'|^3} d\tau' d\tau \quad (\text{I.2})$$

die Integrationsreihenfolge, so erhalten wir die Gl. (3.3), wenn wir die Definition von $\mathfrak{J}_n(r')$ beachten.

In diese Gleichung setzen wir nun die Polarisation aus (3.5) ein und variieren nach $\mathfrak{P}_1(r')$:

$$\begin{aligned} \delta_{\mathfrak{P}_1(r')} E &= \delta_{\mathfrak{P}_1(r')} \left[\frac{2\pi}{c} \int \left(\frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(r') + \mathfrak{P}_1(r') \right)^2 d\tau' - \int \mathfrak{J}_n(r') \cdot \left(\frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(r') + \mathfrak{P}_1(r') \right) d\tau' \right. \\ &\quad \left. - \frac{\alpha}{2} \left[\left(\nabla_1 \int \left(\frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(r') + \mathfrak{P}_1(r') \right) \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' \right)^2 - 2 \mathfrak{J}_n(r_1) \cdot \nabla_1 \int \left(\frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(r') + \mathfrak{P}_1(r') \right) \cdot \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' \right] \right]. \end{aligned} \quad (\text{I.3})$$

Bedenken wir, daß

$$\nabla_1 \int \mathfrak{P}(r') \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' = \int \mathfrak{P}(r') \cdot \nabla_1 \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' \quad (\text{I.4})$$

gilt, da $\mathfrak{P}(r')$ bezüglich der Differentiation konstant ist, so können wir schreiben:

$$\begin{aligned} \delta_{\mathfrak{P}_1(r')} E &= \delta_{\mathfrak{P}_1(r')} \left[\frac{2\pi}{c} \int \left(\frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(r') + \mathfrak{P}_1(r') \right)^2 d\tau' \right. \\ &\quad \left. - \int \mathfrak{J}_n(r') \cdot \left(\frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(r') + \mathfrak{P}_1(r') \right) d\tau' - \frac{\alpha}{2} \left[\int \left\{ \left(\frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(r') + \mathfrak{P}_1(r') \right) \cdot \nabla_1 \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' \right\}^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - 2 \mathfrak{J}_n(r_1) \cdot \int \left(\frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(r') + \mathfrak{P}_1(r') \right) \cdot \nabla_1 \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' \right] \right]. \end{aligned} \quad (\text{I.5})$$

Ferner gilt:

$$\begin{aligned} \delta_{\mathfrak{P}_1(r')} f(\mathfrak{P}_1(r')) &= \text{grad}_{\mathfrak{P}_1(r')} f(\mathfrak{P}_1(r')) \cdot \delta \mathfrak{P}_1(r') \quad \text{und} \quad \delta_{\mathfrak{P}_1(r')} [\int \mathfrak{a}(\mathfrak{P}_1(r'), r') d\tau']^2 \\ &= \delta_{\mathfrak{P}_1(r')} [\int \mathfrak{a}(\mathfrak{P}_1(r'), r') d\tau' \cdot \int \mathfrak{a}(\mathfrak{P}_1(r'), r') d\tau'] \\ &= 2 [\int \mathfrak{a}(\mathfrak{P}_1(r'), r') d\tau' \cdot \int \delta \mathfrak{P}_1(r') \cdot \text{grad}_{\mathfrak{P}_1(r')} \mathfrak{a}(\mathfrak{P}_1(r'), r') d\tau'] \\ &= 2 \int \int \mathfrak{a}(\mathfrak{P}_1(r''), r'') \cdot [(\delta \mathfrak{P}_1(r') \cdot \text{grad}_{\mathfrak{P}_1(r')} \mathfrak{a})(\mathfrak{P}_1(r'), r')] d\tau'' d\tau'. \end{aligned} \quad (\text{I.6})$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \delta_{\mathfrak{P}_1(r')} E &= \frac{4\pi}{c} \int \left(\frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(r') + \mathfrak{P}_1(r') \right) \cdot \delta \mathfrak{P}_1(r') d\tau' - \int \mathfrak{J}_n(r') \cdot \delta \mathfrak{P}_1(r') d\tau' \\ &\quad - \frac{\alpha}{2} \left[2 \left\{ \int \left(\frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(r') + \mathfrak{P}_1(r') \right) \cdot \nabla_1 \frac{r_1 - r''}{|r_1 - r''|^3} d\tau'' \right\} \cdot \left\{ \int \delta \mathfrak{P}_1(r') \cdot \nabla_1 \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' \right\} \right. \\ &\quad \left. - 2 \mathfrak{J}_n(r_1) \cdot \int \delta \mathfrak{P}_1(r') \cdot \nabla_1 \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} d\tau' \right], \end{aligned} \quad (\text{I.7})$$

wenn wir die Variation unter dem Integral durchführen. Benutzen wir noch daß

$$\begin{aligned} \int \mathfrak{a} \cdot \left[(\delta \mathfrak{P}_1(r') \cdot \nabla_1) \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} \right] d\tau' &= \int \left[\frac{\mathfrak{a} \cdot \delta \mathfrak{P}_1(r')}{|r_1 - r'|^3} - 3 \frac{(\mathfrak{a} \cdot (r_1 - r')) \cdot (\delta \mathfrak{P}_1(r') \cdot (r_1 - r'))}{|r_1 - r'|^5} \right] d\tau' \\ &= \int \left[(\mathfrak{a} \cdot \nabla_1) \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} \right] \cdot \delta \mathfrak{P}_1(r') d\tau' \end{aligned} \quad (\text{I.8})$$

gilt, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} \delta_{\mathfrak{P}_1(r')} E &= \int \mathfrak{J}_n(r') \delta \mathfrak{P}_1(r') d\tau' + \frac{4\pi}{c} \int \mathfrak{P}_1(r') \delta \mathfrak{P}_1(r') d\tau' \\ &\quad - \int \mathfrak{J}_n(r') \delta \mathfrak{P}_1(r') d\tau' + \alpha \int \left(\mathfrak{J}_n(r_1) \cdot \nabla_1 \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} \right) \delta \mathfrak{P}_1(r') d\tau' \\ &\quad - \alpha \int \int \left\{ \left(\frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(r'') + \mathfrak{P}_1(r'') \right) \cdot \nabla_1 \frac{r_1 - r''}{|r_1 - r''|^3} d\tau'' \cdot \nabla_1 \frac{r_1 - r'}{|r_1 - r'|^3} \right\} \delta \mathfrak{P}_1(r') d\tau'. \end{aligned} \quad (\text{I.9})$$

Daraus ergibt sich (3.7).

Anhang II

Wir wollen zeigen, daß der Ansatz (3.9) mit der Konstanten B aus (3.10) die Integralgleichung (3.8) löst.
Wir führen zunächst die Integration

$$I = \int \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}'') \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''|^3} d\tau'' \quad (\text{II.1})$$

aus.

$$I = \iint \frac{|\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{x}_n)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|^3} (\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''|^3} d\tau'' d\tau = \nabla_1 \int d\tau |\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{x}_n)|^2 \int d\tau'' \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}''}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|^3} \cdot \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''|^3}.$$

Nun ist²²

$$\int d\tau'' \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''|^3} \cdot \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}''}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|^3} = \frac{1}{2} \int d\tau'' A'' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''| |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''|} = 4\pi \left[\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|} + \text{const} \right].$$

Damit wird

$$I = 4\pi \cdot \int \frac{|\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{x}_n)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^3} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) d\tau = 4\pi \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \quad (\text{II.2})$$

und wir erhalten die Integralgleichung in der Gestalt:

$$\mathfrak{P}_1(\mathbf{r}') = \alpha \frac{c}{4\pi} (c-1) \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} + \frac{\alpha c}{4\pi} \int \mathfrak{P}_1(\mathbf{r}'') \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''|^3} d\tau'' \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3}. \quad (\text{II.3})$$

Setzen wir $\mathfrak{P}_1(\mathbf{r}')$ aus (3.9) ein, so haben wir das Integral

$$\mathfrak{R} = \int_0^\infty \left(\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''|^3} \right) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''|^3} d\tau''$$

zu lösen. Das Integral ist über den ganzen Raum mit Ausnahme einer Kugel vom Radius r_0 um \mathbf{r}_1 zu nehmen. Wir erhalten durch Ausdifferenzieren:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2 \quad (\text{II.5})$$

mit

$$\mathfrak{R}_1 = \int_0^\infty \frac{\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''|^6} d\tau'' = \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \int_0^\infty \frac{d\tau''}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''|^6}$$

und

$$\mathfrak{R}_2 = 3 \int_0^\infty (\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'') \cdot \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''|^8} d\tau''.$$

Zur Berechnung von \mathfrak{R}_1 und \mathfrak{R}_2 führen wir die Nullpunktsverschiebung $\mathbf{r} = \mathbf{r}'' - \mathbf{r}_1$ durch.

$$\mathfrak{R}_1 = \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \int_{r_0}^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{r^2}{r^8} \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi = \frac{4\pi}{3r_0^3} \cdot \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1).$$

Nun wählen wir zusätzlich die $\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1)$ -Richtung — dies ist ja ein konstanter Vektor — als z -Achse.

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}_2 &= 3 \int |\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1)| \cdot r \cos \vartheta \cdot \mathbf{r} (\sin \vartheta \cos \varphi, \sin \vartheta \sin \varphi, \cos \vartheta) \frac{r^2}{r^8} \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi \\ &= |\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1)| \cdot (0, 0, 1) \frac{4\pi}{3r_0^3} = \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \cdot \frac{4\pi}{3r_0^3}. \end{aligned}$$

Es ergibt sich also:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2 = \frac{8\pi}{3r_0^3} \cdot \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1). \quad (\text{II.6})$$

²² H. RAMPACHER, Z. Naturforsch. **17a**, 1057 [1962].

Nun kann die Integralgleichung (II.3) verifiziert werden. Für die Konstante B erhalten wir die Bestimmungsgleichung:

$$B = \frac{\alpha c}{4\pi} (c - 1 + 4\pi\beta B) \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{2}{3r_0^3}, \quad (\text{II.7})$$

woraus sich (3.10) berechnen läßt.

Wir setzen nun (3.9) in (3.1) ein

$$\begin{aligned} E_n = & -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_n^*(\mathbf{r}, \alpha_n) \Delta \psi_n(\mathbf{r}, \alpha_n) d\tau + \frac{2\pi}{c} \int \left(\frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}') + B \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} \right)^2 d\tau' \\ & - \int \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}') \cdot \left(\frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}') + B \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} \right) d\tau' - \frac{e^2}{\epsilon} \int \frac{|\psi_n(\mathbf{r}, \alpha_n)|^2}{r} d\tau \\ & - \frac{\alpha}{2} \left[\left(\int \left(\frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}') + B \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} \right) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} d\tau' \right)^2 \right. \\ & \left. - 2 \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}') \int \left(\frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}') + B \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} \right) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} d\tau' + e^2 \int \frac{|\psi_n(\mathbf{r}, \alpha_n)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|^4} d\tau \right] \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

und wenden die Gln. (II.2) und (II.6) an:

$$\begin{aligned} E_n = & -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_n^*(\mathbf{r}, \alpha_n) \Delta \psi_n(\mathbf{r}, \alpha_n) d\tau - \frac{e^2}{\epsilon} \int \frac{|\psi_n(\mathbf{r}, \alpha_n)|^2}{r} d\tau \\ & - \frac{\alpha}{2} e^2 \int \frac{|\psi_n(\mathbf{r}, \alpha_n)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^4} d\tau + \frac{c}{8\pi} \int (\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}'))^2 d\tau' + 4\pi B [\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1)]^2 \\ & \cdot \frac{8\pi^2 \beta}{c} \cdot B^2 [\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1)]^2 - \frac{c}{4\pi} \int (\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}'))^2 d\tau' - 4\pi B [\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1)]^2 \\ & - \frac{\alpha}{2} [c \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) + 4\pi \beta B \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1)]^2 + \alpha c [\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1)]^2 + 4\pi \alpha B \beta [\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1)]^2. \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

Zusammenfassen der Koeffizienten führt auf Gl. (3.11).

Anhang III

Bei der Variation nach $\mathfrak{P}(\mathbf{r}')$ ergibt sich die Integralgleichung:

$$\mathfrak{P}(\mathbf{r}') - \frac{\alpha}{2\gamma} \int \mathfrak{P}(\mathbf{r}'') \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''|^3} d\tau'' \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} = \frac{1}{2\gamma} \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}') - \frac{\alpha}{2\gamma} \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} \equiv g(\mathbf{r}'). \quad (\text{III.1})$$

Zunächst führen wir die Differentiationen aus:

$$\mathfrak{P}(\mathbf{r}') - \frac{\alpha}{2\gamma} \int \left\{ \frac{\mathfrak{P}(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''|} - 3 \mathfrak{P}(\mathbf{r}'') \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'') \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}''|^5} \right\} \left\{ \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} - \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}') \frac{3(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^5} \right\} d\tau'' = g(\mathbf{r}'). \quad (\text{III.2})$$

Wir gehen nun zur Indexschreibweise über und setzen zur Vereinfachung $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}$. Wir können die Integralgleichung in die Form bringen:

$$P_i(\mathbf{r}') + \sum_{k=1}^3 \int \sum_{j=1}^3 P_j(\mathbf{r}'') B_{kj}(\mathbf{r}'') d\tau'' A_{ik}(\mathbf{r}') = g_i(\mathbf{r}') \quad (\text{III.3})$$

mit

$$B_{kj}(\mathbf{r}'') = \frac{\delta_{kj}}{\left(\sum_{m=1}^3 [x_m - x'_m]^2 \right)^{3/2}} - 3 \frac{x_j - x''_j}{\left(\sum_{m=1}^3 [x_m - x''_m]^2 \right)^{1/2}} (x_k - x''_k) \quad (\text{III.4})$$

und

$$A_{ik}(\mathbf{r}') = -\frac{\alpha}{2\gamma} \left[\frac{\delta_{ik}}{\left(\sum_{m=1}^3 [x_m - x'_m]^2 \right)^{3/2}} - 3 \frac{x_k - x'_k}{\left(\sum_{m=1}^3 [x_m - x'_m]^2 \right)^{1/2}} (x_i - x'_i) \right]. \quad (\text{III.5})$$

Daraus erkennt man, daß es sich um Integralgleichungen mit ausgearteten Kernen handelt. Wir setzen

$$\xi_k = \int \sum_{j=1}^3 P_j(\mathbf{r}'') B_{kj}(\mathbf{r}'') d\tau'' \quad (\text{III.6})$$

und erhalten das lineare Gleichungssystem $P_i(\mathbf{r}') + \sum_{k=1}^3 A_{ik}(\mathbf{r}') \xi_k = g_i(\mathbf{r}')$. (III.7)

Durch Einsetzen erhält man, wenn man die lineare Unabhängigkeit der Zeilen von A_{ik} berücksichtigt:

$$\xi_k + \sum_{l=1}^3 \xi_l c_{kl} = \gamma_k \quad (\text{III.8})$$

mit

$$c_{kl} = \int \sum_{j=1}^3 A_{jl}(\mathbf{r}'') B_{kj}(\mathbf{r}'') d\tau'' \quad (\text{III.9})$$

und

$$\gamma_k = \int \sum_{j=1}^3 g_j(\mathbf{r}'') B_{kj}(\mathbf{r}'') d\tau''. \quad (\text{III.10})$$

Da die Determinante

$$\det(\delta_{ik} - c_{ik}) \quad (\text{III.11})$$

nicht verschwindet, erhält man keine homogenen Lösungen und hat mit

$$P_i(\mathbf{r}') = - \sum_k A_{ik}(\mathbf{r}') \xi_k + g_i(\mathbf{r}') \quad (\text{III.12})$$

die allgemeine Lösung gefunden.

Setzen wir A_{ik} und g_i aus (III.5) bzw. (III.1) in (III.12) ein, so sehen wir, daß die Lösung die in (3.9) angegebene Struktur hat.

Die ganze Ableitung geschah unter der Voraussetzung, daß die Integralgleichung existiert. Setzen wir (III.12) jedoch ein, so sehen wir, daß das Integral in \mathbf{r} divergiert. Das bedeutet, daß wir einen Abschneideradius einführen müssen.

Anhang IV

1) Durch Gleichsetzen der Ausdrücke (5.10) und (5.25) ergibt sich:

$$\frac{1}{2} M \omega_g^2 [a_1^{(n\infty)}]^2 = \frac{1}{2} M \omega_g^2 \frac{\varrho^2}{M^2 \omega_g^4} [\gamma^{(n)}]^2 = \frac{2\pi}{c} \int [\mathfrak{P}_n(\mathbf{r}')]^2 d\tau' - \frac{\alpha}{2} \left\{ \int \mathfrak{P}_n(\mathbf{r}') \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} d\tau' \right\}^2. \quad (\text{IV.1})$$

Setzen wir $\gamma^{(n)}$ aus (5.23) ein und gehen von der Summe zum Integral über, so erhalten wir

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \frac{\varrho^2}{M \omega_g^2} \cdot \frac{e^4}{2\tau} \int \left[\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}') + D \cdot \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} \right]^2 d\tau' \\ &= e^2 \frac{2\pi}{c} \int \left[\frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}') + B \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} \right]^2 d\tau' \\ & \quad - \frac{\alpha e^2}{2} \left\{ \int \frac{c}{4\pi} \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}') + B \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} d\tau' \right\}^2. \end{aligned} \quad (\text{IV.2})$$

Durch Vergleich der Koeffizienten von $\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}')$ bzw. $\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1)$ ergibt sich:

$$\varrho = \sqrt{\frac{2\tau \cdot M \omega_g c}{4\pi \cdot e^2}} \quad (\text{IV.3})$$

und für D die Gleichung: $c \cdot D (2 + \beta D) = -\alpha - \frac{4\pi}{c} B (1 - c)$. (IV.4)

Setzen wir nach (3.10) $B = -\frac{\alpha c}{4\pi} \frac{1 - c}{1 - \alpha \beta c}$ (IV.5)

ein, so erhalten wir $D = -\frac{1}{\beta} \pm \frac{1}{\beta} \sqrt{1 - \frac{\alpha \beta}{c} \left(1 - \frac{(1 - c)^2}{1 - \alpha \beta c} \right)}$. (IV.6)

Die Werte von ϱ und D werden für die Rechnung nicht benötigt.

2. Wir wollen nun zeigen, daß (5.29) gilt:

$$\frac{M \omega_g^2}{2} \cdot 2 a_1^{(n\infty)} a_1^{(n'\infty)} = \frac{M \omega_g^2}{2} \cdot 2 \frac{\varrho^2}{M^2 \omega_g^4} \gamma^{(n)} \gamma^{(n')} \cdot a_1 \quad (\text{IV.7})$$

mit

$$a_1 = \frac{1}{\gamma^{(n)} \gamma^{(n')}} \frac{e^4}{2\tau} \int \left[\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}') + D \cdot \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} \right] \left[\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}') + D \cdot \mathfrak{J}_{n'}(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} \right] d\tau'. \quad (\text{IV.8})$$

Durch Einsetzen ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{M \omega_g^2}{2} \cdot 2a_1^{(n\infty)} a_1^{(n'\infty)} &= \frac{e^2 c}{4\pi} \cdot \left\{ \int \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}') \mathfrak{J}_{n'}(\mathbf{r}') d\tau' + (8\pi D + 8\pi\beta D^2) \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \mathfrak{J}_{n'}(\mathbf{r}_1) \right\} \\ &= 2e^2 \left\{ \frac{2\pi}{c} \int \frac{c^2}{8\pi^2} \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}') \mathfrak{J}_{n'}(\mathbf{r}') d\tau' - \left(\alpha + \frac{4\pi}{c} (1-c) B \right) \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) \mathfrak{J}_{n'}(\mathbf{r}_1) \right\} \\ &= \frac{4\pi}{c} \int \mathfrak{P}_n(\mathbf{r}') \mathfrak{P}_{n'}(\mathbf{r}') d\tau' - \alpha \left[\int \mathfrak{P}_n(\mathbf{r}') \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} d\tau' \right] \left[\int \mathfrak{P}_{n'}(\mathbf{r}') \cdot \nabla_1 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|^3} d\tau' \right], \end{aligned} \quad (\text{IV.9})$$

wobei (IV.4) berücksichtigt wurde.

3. Es bleibt noch zu zeigen, daß aus (5.16) Gl. (5.31) folgt. Wir erhalten durch Einsetzen:

$$\begin{aligned} E_{\max}^{(nn')} &= \left\langle n' \left| -\frac{\hbar^2}{2m} - \frac{e^2}{\varepsilon r} - \frac{\alpha e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^4} \right| n' \right\rangle - \left\langle n \left| -\frac{\hbar^2}{2m} - \frac{e^2}{\varepsilon r} - \frac{\alpha e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^4} \right| n \right\rangle \\ &\quad - \frac{ce^2}{8\pi} \left\{ \int [\mathfrak{J}_{n'}(\mathbf{r}')]^2 d\tau' - \int [\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}')]^2 d\tau' \right\} \\ &\quad + e^2 \left(\frac{\alpha}{2} + \frac{2\pi}{c} (1-c) B \right) \{ [\mathfrak{J}_{n'}(\mathbf{r}_1)]^2 - [\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1)]^2 \} \\ &\quad + \frac{e^2 c}{8\pi} \left\{ \int [\mathfrak{J}_{n'}(\mathbf{r}')]^2 d\tau' - 2 \int \mathfrak{J}_{n'}(\mathbf{r}') \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}') d\tau' + \int [\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}')]^2 d\tau' \right\} \\ &\quad - \left(\frac{\alpha}{2} + \frac{2\pi}{c} (1-c) B \right) \{ [\mathfrak{J}_{n'}(\mathbf{r}_1)]^2 - 2 \mathfrak{J}_{n'}(\mathbf{r}_1) \mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1) + [\mathfrak{J}_n(\mathbf{r}_1)]^2 \} = E_u^{n'} - E_0^n. \end{aligned} \quad (\text{IV.10})$$