Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 10 (1937)
Heft: V

Artikel: Über die durch Elektronenstrahlen in Kristallen angeregte Lichtemission
Autor: Bargmann, V.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-110749

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Über die durch Elektronenstrahlen in Kristallen angeregte Lichtemission

von **V. Bargmann.**

(11. V. 37.)

Zusammenfassung. Charakterisierung des benutzten Modells. — Diskussion der Interferenzbedingungen. — Rechnung für das unendliche Gitter. — Durchführung der Rechnung für kleine Kristallblöcke. — Einfluss der Temperaturbewegung. — Berücksichtigung der Wechselwirkung der Atome im Kristallgitter.

Es soll untersucht werden, wieweit die Atome eines Kristallgitters bei Anregung durch Elektronenstrahlen kohärentes Licht aussenden. Wir beschränken uns auf solche Fälle, in denen das optische Spektrum des Kristalls, soweit es für uns in Betracht kommt, nicht allzusehr vom Spektrum der betreffenden freien Atome abweicht[1]) und in denen es erlaubt ist, die Wechselwirkung der Atome miteinander als Störung zu behandeln. Sieht man von der Wechselwirkung ganz ab — mit einem so idealisierten Modell werden wir uns vorwiegend befassen —, so ergibt sich Kohärenz, und eine merkliche Lichtintensität ist nur dann zu beobachten, wenn die einfallenden Elektronenstrahlen in bestimmter Weise zum Kristallgitter orientiert sind. Eine notwendige Voraussetzung hierbei ist die, dass sich der Kristall nach der Lichtemission wieder im Grundzustand befindet. Ist z. B. die Lichtemission mit einer Ionisation verbunden, wie bei der Anregung der Röntgenspektren, so ergibt sich nämlich die Intensität der ausgesandten Strahlung durch *inkohärente* Addition über alle möglichen Endzustände, die den verschiedenen ionisierten Atomen entsprechen. Das gleiche gilt für den Fall, dass der Anregungsprozess zur Neutralisierung eines Ionenpaares im Kristall führt (z. B. bei den Alkalihalogeniden).

Die Temperaturbewegung der Atome im Gitter setzt die Lichtintensität in denjenigen Fällen herab, in denen die Richtungen der einfallenden Elektronen den Interferenzbedingungen genügen, und verursacht umgekehrt eine von Null verschiedene Intensität auch für die anderen Richtungen der primären Elektronen, in Analogie zum kontinuierlichen Untergrund auf den Beugungsbildern der Röntgenstrahlen. In qualitativ ähnlicher Weise wird

[1]) Vgl. hierzu die Bemerkung zu den Gleichungen (2a), (2b).

der Interferenzeffekt durch die Wechselwirkung der Atome im Gitter gestört, voraussichtlich am wenigsten bei Kristallen mit einer schmalen Absorptionslinie. Er wird daher nur an bestimmten Materialien (und bei tiefen Temperaturen) auftreten. Bei der grossen Mannigfaltigkeit der hier vorliegenden Möglichkeiten werden wir darüber nur mehr qualitative Aussagen machen können.

Da im folgenden nur in der ersten Bornschen Näherung gerechnet wird, können wir weitere Effekte, die ebenfalls die Kohärenz herabsetzen, nicht berücksichtigen, nämlich die Mehrfachstreuungen und die Bremsung der einfallenden Elektronen.

Charakterisierung des benutzten Modells.

1. Die Überlegungen werden in zwei Grenzfällen einfach, erstens, wenn die Zahl N der Atome so gross ist, dass man den Kristall durch ein *unendliches* Gitter ersetzen darf, zweitens bei einer verhältnismässig geringen Zahl der Atome des in Betracht kommenden Kristallblocks. (Näheres über die verschiedenen Gültigkeitsbereiche im 6. Abschnitt, (40) und (40a).)

Die Grundvektoren unseres Gitters bezeichnen wir mit $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$, das Volumen der von $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ gebildeten Zelle mit Δ. Das reziproke Gitter hat dann die Grundvektoren $\mathfrak{b}_1$, $\mathfrak{b}_2$, $\mathfrak{b}_3$, definiert durch

$$(\mathfrak{b}_i\, \mathfrak{a}_k) = 2\,\pi\, \delta_{ik}\,.$$

Die Punkte des Gitters sind $\mathfrak{r}_l = \sum_i l_i\, \mathfrak{a}_i$ (l_i ganz), die Punkte des reziproken Gitters entsprechend $\mathfrak{q}_r = \Sigma r_i\, \mathfrak{b}_i$ (r_i ganz).

Im Fall des unendlichen Gitters, den wir zunächst behandeln, führen wir in üblicher Weise eine Zyklizitätsbedingung ein, für ein Übergitter mit den Grundvektoren $L\mathfrak{a}_i$ und einer Zelle vom Volumen

$$G = L^3 \cdot \Delta = N \cdot \Delta, \tag{1}$$

in der auch die auftretenden Eigenfunktionen normiert sind. Es sei etwa das Gebiet $-L/2 \leqq l_i < L/2$ gewählt.

Der Einfachheit halber berücksichtigen wir nur ein Atom pro Zelle, was immer dann erlaubt ist, wenn man die Anregung und die Lichtemission in jeder Zelle einem wohlbestimmten Atom zuschreiben kann. Um der Temperaturbewegung Rechnung zu tragen, denken wir uns die Atomkerne nicht in den Gitterpunkten, sondern in den Punkten

$$\mathfrak{s}_l = \mathfrak{r}_l + \mathfrak{u}_l \tag{1a}$$

angeordnet. Die Elektronen des Atoms (l) mögen in bezug auf

dessen Kern die Koordinaten $\mathfrak{x}_{l\alpha}$ ($\alpha = 1, \ldots, z$) haben. Wie schon erwähnt, legen wir unserer Rechnung ein Modell zugrunde, in dem die Wechselwirkung der einzelnen Atome miteinander vernachlässigt ist, so dass die Eigenfunktionen des Kristalls Produkte von Funktionen der Einzelatome sind. Ist die Eigenfunktion des Atoms im Grundzustand (Energie E_0) $\varphi_0(\mathfrak{x}_\alpha)$, in dem angeregten Zustand, den wir im folgenden betrachten werden (Energie $E_1 = E_0 + \hbar\omega$), $\varphi_1(\mathfrak{x}_\alpha)$[1]), so ergibt sich

$$\Phi_0 = \prod_{(l)} \varphi_0(\mathfrak{x}_{l\alpha}) \tag{2a}$$

für den Grundzustand des Kristalls und

$$\Phi_{1m} = \varphi_1(\mathfrak{x}_{m\alpha}) \cdot \prod_{l \neq m} \varphi_0(\mathfrak{x}_{l\alpha}) \tag{2b}$$

für denjenigen Zustand, in dem das Atom (m) angeregt ist. Streng genommen brauchen die Funktionen φ_0 und φ_1 nicht mit den Eigenfunktionen des freien Atoms übereinzustimmen; worauf es ankommt, ist nur der Aufbau der Funktionen Φ_0 und Φ_{1m} aus denen der Einzelatome. Insofern wird also die Wechselwirkung der Atome in einer indirekten und schematisierten Weise berücksichtigt, als die Atome an die Gitterpunkte gebunden sind und die Funktionen φ_0, φ_1 von denen der freien Atome abweichen können.[2])

Das einfallende bzw. gestreute freie Elektron wird durch die Eigenfunktion

$$U_r = \frac{e^{i(\mathfrak{K}_r \mathfrak{R})}}{\sqrt{G}} \tag{3}$$

beschrieben, wobei wegen der Zyklizitätsbedingung $\mathfrak{K}_r = L^{-1}\mathfrak{q}_r$ sein muss. (Die zugehörige Energie ist $E(\mathfrak{K}_r) = \frac{\hbar^2}{2m_0}\mathfrak{K}_r^2$, wenn m_0 die Elektronenmasse bezeichnet.)

Die Wechselwirkungen Kristall-Elektron sowie Kristall-Strahlungsfeld sollen als Störungen behandelt werden. Daher ist ein stationärer Zustand des ungestörten Gesamtsystems gegeben durch den Zustand des Kristalls, den Zustand U_r des Elektrons und die Lichtquantenverteilung (Photonenzahlen) des Strahlungsfeldes.

Das Elektron erzeugt ein Potential $-eF(\mathfrak{y})$, wenn unter $\mathfrak{y}$ der Vektor vom Elektron zum Aufpunkt verstanden ist; die Funktion F ist im Übergitter periodisch, genügt der Laplaceschen

[1]) Für eine etwaige Entartung des angeregten Zustandes vgl. den 5. Abschnitt.

[2]) Vgl. hierzu die Arbeit von H. BETHE über „Termaufspaltung in Kristallen", Ann. d. Phys. (5) **3**, 133, 1929.

Gleichung und wird im Punkte $\mathfrak{y} = 0$ wie $1/|\mathfrak{y}|$ unendlich. Ihre Fourierreihe lautet[1])

$$F(\mathfrak{y}) = \frac{4\pi}{G} \sum_r{}' \frac{e^{i L^{-1}(\mathfrak{q}_r \mathfrak{y})}}{|L^{-1}\mathfrak{q}_r|^2} \quad (r \neq 0, 0, 0). \tag{4}$$

$\mathfrak{K}_0$ sei der Wellenvektor des einfallenden Elektrons. Für die Matrixelemente der Wechselwirkungsenergie finden wir dann, wenn durch dx die Integration über die Koordinaten der Elektronen eines Atoms, durch dX die Integration über die Koordinaten aller Elektronen des Kristallgitters angedeutet wird,

$$\frac{V^*_{mr}}{G} = e^2 \sum_\alpha \int U_0^* \Phi_0^* F(\mathfrak{R} - \mathfrak{s}_m - \mathfrak{x}_{m\alpha}) \cdot U_r \cdot \Phi_{1m}\, d\mathfrak{R}\, dX$$

$$= e^2 \cdot e^{i(\mathfrak{K}_0 - \mathfrak{K}_r, \mathfrak{s}_m)} \sum_\alpha \int \frac{1}{G} e^{i(\mathfrak{K}_r - \mathfrak{K}_0, \mathfrak{R} - \mathfrak{s}_m - \mathfrak{x}_{m\alpha})} F(\mathfrak{R} - \mathfrak{s}_m - \mathfrak{x}_{m\alpha})\, d\mathfrak{R}$$

$$\int \varphi_0^*(x) e^{i(\mathfrak{K}_r - \mathfrak{K}_0, \mathfrak{x}_\alpha)} \varphi_1(x)\, dx.$$

Das erste Integral liefert den Fourierkoeffizienten von $F(\mathfrak{y})$, und es wird daher nach (4)

$$\frac{V^*_{mr}}{G} = \frac{4\pi e^2}{G} \cdot \frac{e^{i(\mathfrak{K}_r - \mathfrak{K}_0, \mathfrak{s}_m)}}{|\mathfrak{K}_r - \mathfrak{K}_0|^2} \cdot \sum_\alpha \int \varphi_0^*(x)\, e^{i(\mathfrak{K}_r - \mathfrak{K}_0, \mathfrak{x}_\alpha)} \varphi_1(x)\, dx$$

$$= e^{i(\mathfrak{K}_r - \mathfrak{K}_0, \mathfrak{s}_m)} \frac{V^*(\mathfrak{K}_0 - \mathfrak{K}_r)}{G} = e^{i(\mathfrak{K}_r - \mathfrak{K}_0, \mathfrak{s}_m)} \frac{V^*_r}{G}, \tag{5}$$

wenn wir den von $\mathfrak{s}_m$ abhängigen Faktor abtrennen.

Das für die Lichtemission massgebende Matrixelement[2]) (Übergang $\Phi_{1m} \to \Phi_0$, Aussendung eines Lichtquants der Wellenzahl $\mathfrak{k}_\sigma$ und der Polarisation $\mathfrak{e}_\sigma$) ist[3])

$$\frac{W_{m\sigma}}{\sqrt{G}} = \frac{1}{\sqrt{G}} \left(\frac{h}{\nu_\sigma}\right)^{\frac{1}{2}} e^{i(\mathfrak{k}_\sigma \mathfrak{s}_m)} \frac{e}{m_0} \cdot i\hbar \sum_\alpha \int \varphi_1^*(x)\, e^{i(\mathfrak{k}_\sigma \mathfrak{x}_\alpha)} (\mathfrak{e}_\sigma \operatorname{grad}_\alpha)\, \varphi_0(x)\, dx$$

$$= \frac{1}{\sqrt{G}} (\mathfrak{e}_\sigma \mathfrak{W}_{m\sigma}) = \frac{1}{\sqrt{G}} e^{i(\mathfrak{k}_\sigma \mathfrak{s}_m)} (\mathfrak{e}_\sigma \mathfrak{W}_\sigma). \tag{6}$$

Hierbei ist

$$\mathfrak{W}_\sigma = \left(\frac{h}{\nu_\sigma}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{e}{i} \omega \cdot \sum_\alpha \mathfrak{x}_\alpha (1,0)\ ^{4)},$$

---

[1]) Vgl. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, S. 723. Leipzig und Berlin 1923.

[2]) Vgl. G. Wentzel, Handbuch d. Physik, Bd. XXIV/1, S. 743, Berlin 1933.

[3]) Durch den Index σ soll sowohl der Wellenvektor $\mathfrak{k}_\sigma$ als auch die Polarisationsrichtung $\mathfrak{e}_\sigma$ bestimmt sein.

[4]) Hier ist $\mathfrak{x}_\alpha(1,0) = \int \varphi_1^*(x)\, \mathfrak{x}_\alpha\, \varphi_0(x)\, dx$.

da man ja im optischen Gebiet die Exponentialfunktion im Integranden unterdrücken, d. h. sich auf die *Dipolstrahlung* beschränken darf.

Wir unterwerfen noch die Eigenfunktionen der angeregten Zustände der unitären Transformation

$$\Phi'_{1m} = \sum_n \Phi_{1n} U_{nm} \tag{7}$$

mit

$$U_{nm} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i(\mathfrak{r}_n \mathfrak{k}_m)}, \tag{7a}$$

wobei

$$\mathfrak{k}_m = \frac{1}{L} \sum_i m_i \mathfrak{b}_i \qquad \left(-\frac{L}{2} \leqq m_i < \frac{L}{2}\right).$$

Die entsprechend transformierten Matrixelemente sind:

$$A_{mr} = \sum_n V_{nr} U^*_{nm} \tag{7b}$$

$$B_{m\sigma} = \sum_n W_{n\sigma} U^*_{nm} = (\mathfrak{e}_\sigma \mathfrak{B}_{m\sigma}). \tag{7c}$$

Bei der Aufstellung der quantenmechanischen Differentialgleichungen berücksichtigten wir nur die Amplituden folgender Zustände: a — Kristall im Grundzustand, das einfallende Elektron im Zustand U_0, keine Strahlung; b_{mr} — Kristall im angeregten Zustand m, Elektron in U_r, keine Strahlung; $a_{r\sigma}$ — Kristall wieder im Grundzustand, Elektron in U_r, ein Lichtquant σ emittiert. Die Mehrfachstreuungen werden also ausser acht gelassen. Demnach ergibt sich[1]):

$$i\hbar \frac{da}{dt} = \sum_{m,r} \frac{A^*_{mr}}{G} e^{i(\tau_r - \omega)t} b_{mr} \tag{8a}$$

$$i\hbar \frac{db_{mr}}{dt} = \frac{A_{mr}}{G} e^{i(\omega - \tau_r)t} a + \sum_\sigma \frac{B_{m\sigma}}{\sqrt{G}} e^{i(\omega - \nu_\sigma)t} a_{r\sigma} \tag{8b}$$

$$i\hbar \frac{da_{r\sigma}}{dt} = \sum_m \frac{B^*_{m\sigma}}{\sqrt{G}} e^{i(\nu_\sigma - \omega)t} b_{mr}. \tag{8c}$$

Die Anfangsbedingungen sind

$$a(0) = 1; \qquad b_{mr}(0) = 0; \qquad a_{r\sigma}(0) = 0. \tag{8d}$$

---

[1]) Vgl. G. Wentzel, a. a. O. S. 735.

Mit $\hbar \tau_r$ bezeichnen wir die Differenz der Elektronenenergien $E(\mathfrak{K}_0) - E(\mathfrak{K}_r)$, also

$$\tau_r = \frac{\hbar}{2\, m_0} (\mathfrak{K}_0^2 - \mathfrak{K}_r^2) \,. \tag{8e}$$

Von der *Temperaturbewegung* sehen wir zunächst ab, setzen also überall $\mathfrak{u}_m = 0$, d. h. $\mathfrak{s}_m = \mathfrak{r}_m$. Dann folgt aus (5), (6) und (7)

$$A_{m\,r} = \sqrt{N} \cdot V_r \cdot \delta(\mathfrak{K}_0 - \mathfrak{K}_r - \mathfrak{k}_m) \tag{9a}$$

$$B_{m\sigma} = \sqrt{N} \cdot (\mathfrak{e}_\sigma \mathfrak{W}_\sigma) \cdot \delta(\mathfrak{k}_\sigma - \mathfrak{k}_m) \,. \tag{9b}$$

Hier bedeutet

$$\delta(\mathfrak{V}) \begin{cases} 1, \text{ wenn } \mathfrak{V} = \mathfrak{q} = \sum\limits_i m_i \mathfrak{b}_i \; (m_i \text{ ganz}) \\ 0 \text{ sonst.} \end{cases} \tag{10}$$

Ist $\mathfrak{q}$ ein nicht verschwindender Vektor des reziproken Gitters, so gilt für den Wellenvektor $\mathfrak{k}$ eines Lichtquants im optischen Gebiet

$$|\mathfrak{k}| : |\mathfrak{q}| \sim 1 : 1000 \,, \tag{11}$$

da sich $|\mathfrak{k}|$ zu $|\mathfrak{q}|$ umgekehrt verhält wie die Wellenlänge des emittierten Lichts zur Gitterkonstanten. Daher kann sich $\mathfrak{k}_\sigma$ von $\mathfrak{k}_m$ nicht um einen *von Null verschiedenen* Vektor $\mathfrak{q}$ des reziproken Gitters unterscheiden, und (9b) verschärft sich zu:

$$B_{m\,\sigma} = \begin{cases} \sqrt{N}\,(\mathfrak{e}_\sigma \mathfrak{W}_\sigma), \text{ wenn } \mathfrak{k}_\sigma = \mathfrak{k}_m \\ \qquad\qquad 0, \text{ wenn } \mathfrak{k}_\sigma \neq \mathfrak{k}_m \end{cases} \tag{9c}$$

Diskussion der Interferenzbedingungen.

2. In den Gleichungen (9) sind die *Interferenzbedingungen* enthalten, die wir zunächst diskutieren wollen. Bezeichnet man den Wellenvektor des emittierten Lichtquants mit $\mathfrak{k}$, denjenigen des gestreuten Elektrons mit $\mathfrak{K}$, so werden die Amplituden $a_{r\sigma}$ nur dann von Null verschieden sein, wird also nur dann Licht emittiert, wenn

$$\mathfrak{K}_0 = \mathfrak{K} + \mathfrak{k} + \mathfrak{q} \,. \tag{12}$$

Geht man durch Multiplikation mit $\hbar$ von den Wellenzahlvektoren zu den zugehörigen Impulsen über, so besagt (12), dass der Impuls $\hbar\mathfrak{q}$ vom Kristallgitter aufgenommen wird. Hinzu kommen noch die Frequenzbedingung[1])

$$c\,|\mathfrak{k}| = \omega \tag{13}$$

und die Energiebeziehung[2])

$$\mathfrak{K}_0^2 = \mathfrak{K}^2 + \eta^2 \,, \quad \left(\eta^2 = \frac{2\, m_0\, \omega}{\hbar}\right) \tag{14}$$

[1]) Vgl. (27b). [2]) Vgl. (27a).

wie sie sich bei der Auflösung der Differentialgleichungen (8) ergeben.

Die Gleichungen (12) bis (14) sind *nicht* erfüllbar, wenn $\mathfrak{q}$ verschwindet. (Streng gilt dies, sobald für die Elektronenenergien die relativistischen Ausdrücke $E = c\sqrt{m^2c^2 + (\hbar\mathfrak{K})^2}$ eingeführt werden.) Bekanntlich beruht hierauf die Tatsache, dass das freie Elektron Licht weder emittieren noch absorbieren kann[1]).

Den Vektor $\mathfrak{q}$ halten wir im folgenden fest, d. h. wir diskutieren die durch ein vorgegebenes $\mathfrak{q}$ definierten Erscheinungen. Auf Grund der Beziehung (11) kann in den meisten Fällen $\mathfrak{k}$ neben den Vektoren $\mathfrak{K}_0$, $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{q}$ vernachlässigt werden, so dass sich aus (12) ergibt

$$\mathfrak{K}_0 \sim \mathfrak{K} + \mathfrak{q}\,. \tag{15}$$

Der hierdurch begangene Fehler ist in (16a) abgeschätzt. Aus (12) folgt

$$|\mathfrak{K}| - |\mathfrak{k}| \leqq |\mathfrak{K}_0 - \mathfrak{q}| \leqq |\mathfrak{K}| + |\mathfrak{k}|$$

Quadriert man diese Ungleichung und setzt

$$(\mathfrak{K}_0\mathfrak{q}) = |\mathfrak{K}_0| \cdot |\mathfrak{q}| \cdot \cos\vartheta,$$

so wird wegen (14)

$$\mathfrak{q}^2+\eta^2-\mathfrak{k}^2-2|\mathfrak{k}|\,|\mathfrak{K}| \leqq 2\,|\mathfrak{K}_0| \cdot |\mathfrak{q}| \cos\vartheta \leqq \mathfrak{q}^2+\eta^2-\mathfrak{k}^2+2|\mathfrak{k}|\,|\mathfrak{K}| \tag{16}$$

d. h. die erlaubten Werte von $\cos\vartheta$ unterscheiden sich um höchstens

$$\delta = 2\,\frac{|\mathfrak{k}|}{|\mathfrak{q}|}\,\frac{|\mathfrak{K}|}{|\mathfrak{K}_0|} < \frac{2\,|\mathfrak{k}|}{|\mathfrak{q}|} \sim 10^{-3} \text{ bis } 10^{-2}. \tag{16a}$$

Mit ausreichender Genauigkeit wird daher

$$\cos\vartheta = \frac{\mathfrak{q}^2 + \eta^2}{2\,|\mathfrak{K}_0| \cdot |\mathfrak{q}|}, \tag{17}$$

entsprechend (14) und (15).

Durch die Interferenzbedingungen wird also ein Kegel von möglichen Richtungen der einfallenden Elektronen ausgesondert, der den Vektor $\mathfrak{q}$ des reziproken Gitters zur Achse hat. Ebenso erfüllen die Richtungen der gestreuten Elektronen einen Kegel mit derselben Achse.

Im Gegensatz zum Winkel ϑ, der zwischen den engen Grenzen (16) eingeschlossen ist, wird der Bereich, den der Winkel φ zwischen der Richtung des emittierten Lichtes und dem Vektor $\mathfrak{q}$ ein-

[1]) Vgl. G. Wentzel, a. a. O. S. 769.

nehmen kann, durch (12) bis (14) wegen der Kleinheit des Verhältnisses $|\mathfrak{k}| : |\mathfrak{q}|$ sehr viel weniger eingeschränkt, wie unmittelbar aus den Figuren 1 und 2 hervorgeht, die den Extremwerten von ϑ ($\mathfrak{K}$ parallel $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{K}$ antiparallel zu $\mathfrak{k}$) entsprechen; weiterhin ist wegen der Wechselwirkung der Atome des Kristalls der Wert von η nicht völlig scharf, sondern erfüllt ein bestimmtes Intervall (vgl. 46), so dass trotz der Interferenzbedingungen alle Richtungen des emittierten Lichtes erlaubt sind, sofern nicht schon wegen der Form der durch die *Einzelatome* bestimmten Grössen V_r und $\mathfrak{W}_\sigma$ die Lichtintensität für gewisse Emissionsrichtungen verschwindet (vgl. z. B. 33a).

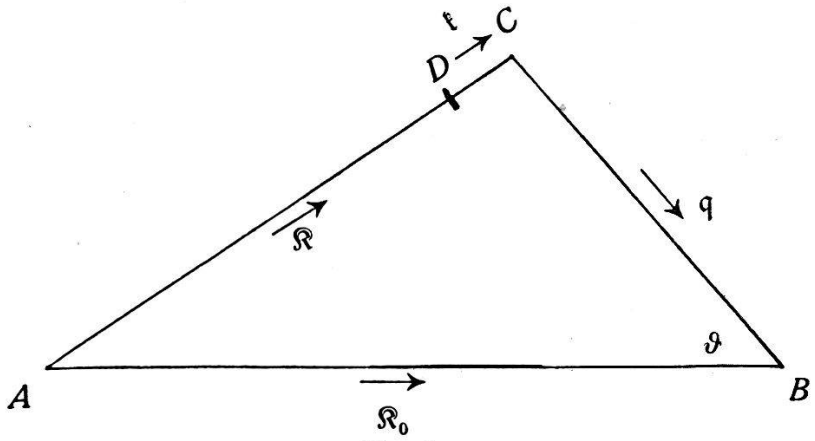

Fig. 1.
$\mathfrak{K}$ parallel $\mathfrak{k}$ $\quad \mathfrak{K} = \overrightarrow{AD} \quad \mathfrak{k} = \overrightarrow{DC}$.

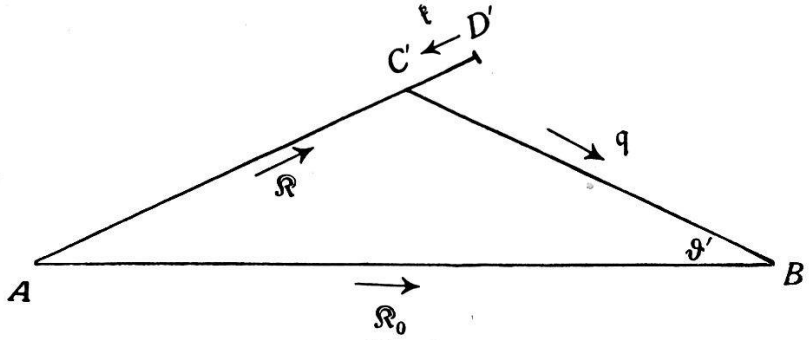

Fig. 2.
$\mathfrak{K}$ antiparallel zu $\mathfrak{k}$ $\quad \mathfrak{K} = \overrightarrow{AD'} \quad \mathfrak{k} = \overrightarrow{D'C'}$.

Wegen $|\cos\vartheta| \leqq 1$ folgt aus (17) noch

$$|\mathfrak{K}_0| \geqq \frac{\mathfrak{q}^2 + \eta^2}{2|\mathfrak{q}|} = \frac{(|\mathfrak{q}| - \eta)^2}{2|\mathfrak{q}|} + \eta\,,$$

d. h. der Impuls $\hbar|\mathfrak{K}_0|$ des einfallenden Elektrons muss den für die Anregung des einzelnen Atoms erforderlichen Impuls $\hbar\eta$ um mindestens $\frac{\hbar}{2|\mathfrak{q}|}(|\mathfrak{q}| - \eta)^2$ übersteigen.

Auflösung der Differentialgleichungen (8).

3. Nach (9) verschwinden die meisten Matrixelemente A und B; infolgedessen brauchen in den Gleichungen (8) die entsprechenden Amplituden a und b nicht berücksichtigt zu werden. Wir untersuchen wieder die durch ein festes $\mathfrak{q}$ definierten Erscheinungen und setzen zur Vereinfachung der Schreibweise

$$b_r = b_{m(r),r} \quad \text{mit} \quad \mathfrak{k}_{m(r)} = \mathfrak{K}_0 - \mathfrak{K}_r - \mathfrak{q} \tag{18a}$$

$$a_r^p = a_{r,m(r)}^p \quad (\text{Polarisationsrichtung } \mathfrak{e}_p) \tag{18b}$$

Dann wird

$$i\hbar \frac{da}{dt} = \frac{1}{\Delta\sqrt{N}} \sum_r V_r^* e^{i(\tau_r - \omega)t} b_r \tag{19a}$$

$$i\hbar \frac{db_r}{dt} = \frac{1}{\Delta\sqrt{N}} \cdot V_r e^{i(\omega-\tau_r)t} a + \frac{1}{\sqrt{\Delta}} e^{i(\omega-\nu_{m(r)})t} \sum_{p=1}^{2} (\mathfrak{e}_p \mathfrak{W}_{m(r)}) a_r^p \tag{19b}$$

$$i\hbar \frac{da_r^p}{dt} = \frac{1}{\sqrt{\Delta}} (\mathfrak{e}_p \mathfrak{W}_{m(r)}^*) e^{i(\nu_{m(r)} - \omega)t} b_r. \tag{19c}$$

Alle übrigen Amplituden sind wegen der Anfangsbedingungen (8d) beständig gleich Null.

Nach der Weisskopf-Wignerschen Methode[1]) lösen wir die Gleichungen (19) durch den Ansatz:

$$a = e^{-\mu t}. \tag{20a}$$

Durch (19b) und (19c) sowie die Anfangsbedingungen (8d) sind dann die Funktionen b_r und a_r^p eindeutig bestimmt, und zwar ergibt sich:

$$b_r = \frac{V_r}{\hbar\Delta\sqrt{N}} \frac{e^{-i(\varrho_r - i\mu)t}}{2\sigma_r} \left\{ (\sigma_r - \xi_r) \frac{e^{-i(\sigma_r + \xi_r - \varrho_r + i\mu)t} - 1}{\sigma_r + \xi_r - \varrho_r + i\mu} - (\sigma_r + \xi_r) \frac{e^{i(\sigma_r - \xi_r + \varrho_r - i\mu)t} - 1}{\sigma_r - \xi_r + \varrho_r - i\mu} \right\} \tag{20b}$$

$$a_r^p = \frac{V_r \cdot (\mathfrak{e}_p \mathfrak{W}_{m(r)}^*)}{\hbar^2 \cdot \Delta^{3/2} \cdot \sqrt{N}} \cdot \frac{e^{-i(\varrho_r - 2\xi_r - i\mu)t}}{2\sigma_r} \left\{ \frac{e^{-i(\sigma_r + \xi_r - \varrho_r + i\mu)t} - 1}{\sigma_r + \xi_r - \varrho_r + i\mu} + \frac{e^{i(\sigma_r - \xi_r + \varrho_r - i\mu)t} - 1}{\sigma_r - \xi_r + \varrho_r - i\mu} \right\}, \tag{20c}$$

[1]) V. Weisskopf und E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **63**, 54, 1930. Vgl. auch G. Wentzel, a. a. O. S. 752.

wobei gesetzt wird

$$\varrho_r = \tau_r - \omega; \qquad \xi_r = \tfrac{1}{2}(\nu_{m(r)} - \omega) \tag{21a}$$

$$\sigma_r = \sqrt{s_r^2 + \xi_r^2} \tag{21b}$$

Hier ist

$$s_r^2 = \frac{1}{\hbar^2 \Delta} \sum_{p=1}^{2} |(\mathfrak{e}_p \mathfrak{W}_{m(r)})|^2 = \frac{1}{\hbar^2 \Delta} |[\mathfrak{n} \mathfrak{W}_{m(r)}]|^2, \tag{21c}$$

wenn $\mathfrak{n}$ die Richtung des Wellenvektors $\mathfrak{k}_{m(r)}$ bezeichnet.

Zur Rechtfertigung des Ansatzes (20a) bleibt noch nachzuweisen, dass durch die Ausdrücke (20) auch die Gleichung (19a) befriedigt wird. Hierzu ersetzen wir nach dem Schema

$$\sum_{\sigma} \ldots \longrightarrow \frac{G}{(2\pi c)^3} \int \ldots \; \nu^2 \, d\nu \, d\Omega \tag{22}$$

die Summe in (19a) durch das entsprechende Integral. Bei der Integration über die Resonanzstelle variiert der Ausdruck ϱ nur sehr langsam gegenüber ξ und σ und kann daher als konstant betrachtet werden. Die Resonanzstellen $\bar{\xi}$ der Nenner sind gegeben durch

$$\bar{\sigma} + \bar{\xi} - \varrho = 0; \quad \bar{\sigma} - \bar{\xi} + \varrho = 0. \tag{23}$$

Daher wird

$$\bar{\xi} = \frac{\varrho^2 - s^2}{2\varrho} \tag{24}$$

und

$$\bar{\xi} - \varrho = -\frac{\varrho^2 + s^2}{2\varrho} = \mp \bar{\sigma},$$

je nachdem, ob $\varrho > 0$ oder $\varrho < 0$[1]). Da μ klein ist (vgl. (26)), genügt die Diskussion für $\varrho \gg \mu$. (Für die Intensität des emittierten Lichtes, auf die es uns in erster Linie ankommt, spielen ohnedies die kleinen Werte von ϱ keine Rolle (vgl. 27b).) Dann ist in (20b) jeweils nur ein Summand zu berücksichtigen, und zwar für $\varrho > 0$ der erste, für $\varrho < 0$ der zweite. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit können wir uns mit der Untersuchung des Falles $\varrho > 0$ begnügen.

Um das Integral nach Gleichung (A5)[2]) auszuwerten, setzen wir

$$\varphi = \xi + \sigma - \varrho,$$

---

[1]) Die Variation von s_r^2 kann vernachlässigt werden.

[2]) Die Hinweise (A1), (A2) usw. beziehen sich auf den mathematischen Anhang am Schluss der Arbeit.

also

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = 1 + \frac{\xi}{\sigma}, \qquad \frac{d^2\varphi}{d\xi^2} = \frac{s^2}{\sigma^3}.$$

Nach (24) erhält man für die Resonanzstelle

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = \frac{2\,\varrho^2}{\varrho^2 + s^2}; \qquad \frac{d^2\varphi}{d\xi^2} = \frac{8\,s^2\,\varrho^3}{(\varrho^2 + s^2)^3}, \tag{24a}$$

und die Forderung

$$\left|\mu\,\frac{d^2\varphi}{d\xi^2}\right| \ll \left|\frac{d\varphi}{d\xi}\right|^2 \qquad (\xi = \bar{\xi})$$

führt daher auf die Bedingung

$$\mu \ll \varrho\left(1 + \frac{\varrho^2}{s^2}\right).$$

Demnach ist (A5) sicher anwendbar, solange

$$\varrho \gg \mu. \tag{25}$$

In diesem Fall kann auch wirklich, wie oben behauptet, der zweite Summand der Klammer in (20b) vernachlässigt werden; denn $\sigma - \xi + \varrho$ ist stets grösser als ϱ, also erst recht wesentlich grösser als μ. Aus (19a) folgt nun

$$-i\hbar\mu\,e^{-\mu t} = \frac{e^{-\mu t}}{(2\pi c)^3\hbar\Delta}\int d\Omega\int\frac{|V|^2}{\sigma}\cdot(\sigma - \xi)\cdot\nu^2\,\frac{e^{-i(\varphi + i\mu)t} - 1}{\varphi + i\mu}\,d\xi.$$

Werden die langsam veränderlichen Funktionen durch ihre Werte an der Resonanzstelle $\bar{\xi}$ ersetzt, so ergibt sich

$$\mu = \frac{|V(\mathfrak{q})|^2}{\hbar^2\Delta}\cdot\frac{\nu_0^2}{2\pi c^3}\cdot\frac{\overline{s^2}}{\varrho^2}. \tag{26}$$

Hier ist, nach (21c),

$$\overline{s^2} = \frac{1}{4\pi}\int s^2\,d\Omega = \frac{2}{3}\,\frac{|\mathfrak{W}_\omega|^2}{\hbar^2\Delta}.$$

Mit ausreichender Genauigkeit gilt in (26) $\nu_0^2 = \omega^2$ (vgl. 27b).

Die Bedingung (25) kann deshalb erfüllt werden, weil

$$\frac{|V(\mathfrak{q})|^2}{\hbar^2\Delta}\,\frac{\omega^2}{2\pi c^3} \ll \sqrt{\overline{s^2}},$$

wie sich durch eine einfache Abschätzung ergibt. Hiermit sind daher die Gleichungen (19) gelöst.

*

Die Intensität des emittierten Lichts.

4. Die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Lichtquants mit der Polarisationsrichtung $\mathfrak{e}_p$ in den Raumwinkel $d\Omega$ ist gegeben durch

$$dJ = \sum_{\mathfrak{k}_r \text{ in } d\Omega} |a_r^p|^2 .$$

Wie im vorigen Abschnitt braucht man (für $\varrho > 0$) nur den ersten Ausdruck der Klammer in (20c) zu berücksichtigen. Gemäss (23) wird dann

$$dJ = d\Omega \frac{|V(\mathfrak{q})|^2}{(2\pi c)^3} \cdot \frac{(\mathfrak{e}_p \mathfrak{W}_\omega)^2}{\Delta^2 \hbar^4} \cdot \frac{\omega^2 e^{-2\mu t}}{2|\bar{\sigma}|^2 \cdot \left|\frac{d\varphi}{d\xi}\right|} \cdot \int \left| \frac{e^{-i(\varphi + i\mu)t} - 1}{\varphi + i\mu} \right|^2 d\varphi .$$

Hieraus folgt nach (A3), wenn die Ausdrücke (24) und (24a) eingesetzt werden,

$$dJ = \frac{1 - e^{-2\mu t}}{2\mu} d\Omega \cdot \frac{|V(\mathfrak{q})|^2 |(\mathfrak{e}_p \mathfrak{W}_\omega)|^2}{4\pi^2 c^3 \Delta^2 \hbar^4} \frac{\omega^2}{\varrho^2 + s^2} . \tag{27}$$

Da wir Mehrfachstreuungen der Elektronen nicht berücksichtigen, gelten die Gleichungen (8) bzw. (19) nur für Zeiten $t \ll 1/\mu$. Infolgedessen kann der erste Bruch in (27) durch t ersetzt werden. Der Eigenfunktion (3) des einfallenden Elektrons entspricht der Strom $\frac{|\hbar \mathfrak{K}_0|}{m_0 G}$. Bezieht man die Wahrscheinlichkeit dJ auf den Strom 1 und dividiert noch durch t, so erhält man den *differentiellen Wirkungsquerschnitt*

$$dQ = d\Omega \cdot \frac{N \cdot |V(\mathfrak{q})|^2 |(\mathfrak{e}_p \mathfrak{W}_\omega)|^2}{4\pi^2 c^3 \Delta \hbar^5 |\mathfrak{K}_0|} \frac{m_0 \omega^2}{\varrho^2 + s^2} . \tag{27a}$$

Wegen des Resonanznenners führt dieser Ausdruck nach (22) auf die Energiebeziehung (14); denn für das Maximum des Resonanznenners, also für $\varrho = 0$, ist nach (8e), (12) und (21a)

$$\mathfrak{K}_0^2 = (\mathfrak{K}_0 - \mathfrak{q} - \mathfrak{k})^2 + \frac{2 m_0 \omega}{\hbar} .$$

Da $|\mathfrak{k}| \cong \omega/c$, kann man hier $\mathfrak{k}$ vernachlässigen und schreiben:

$$\mathfrak{K}_0^2 = (\mathfrak{K}_0 - \mathfrak{q})^2 + \frac{2 m_0 \omega}{\hbar} .$$

Um die Linienform des ausgestrahlten Lichts zu finden, empfiehlt es sich, nicht von einer monochromatischen Elektronen-

welle auszugehen, sondern eine Impulsverteilung anzunehmen, der in der Skala der ϱ nach (21) eine Verteilung

$$f(\varrho)\, d\varrho$$

entsprechen möge. Bei vorgegebenem $\mathfrak{K}_0$ ist nach (18b) jedem $\mathfrak{k}_m$ eindeutig ein Vektor $\mathfrak{K}_r$ zugeordnet, und zwar so, dass zu *verschiedenen* Vektoren $\mathfrak{K}_0$ auch *verschiedene* nicht verschwindende Amplituden a_{rm} gehören. Daher addieren sich einfach die Intensitäten, und die Verteilung $f(\varrho)$ führt auf eine Gesamtwahrscheinlichkeit

$$dJ = d\Omega \cdot D \cdot \int \frac{f(\varrho)\, d\varrho}{\varrho^2 + s^2},$$

wenn alle von ϱ unabhängigen Faktoren in D zusammengefasst werden. Ordnen wir jedem Wert von ϱ den Ausdruck ξ zu, der aus $\varrho_1 = \xi + \sqrt{\xi^2 + s^2}$ bzw. $\varrho_2 = \xi - \sqrt{\xi^2 + s^2}$ folgt (Gleichung 24), so erhalten wir als ein ungefähres Mass der auf das Intervall $d\xi$ entfallenden Intensität

$$D \cdot \left[\frac{f(\varrho_1)}{\varrho_1^2+s^2}\left|\frac{d\varrho_1}{d\xi}\right| + \frac{f(\varrho_2)}{\varrho_2^2+s^2}\left|\frac{d\varrho_2}{d\xi}\right|\right] d\xi = \frac{D}{2}\left[f(\varrho_1) + f(\varrho_2)\right]\frac{d\xi}{\xi^2 + s^2}.$$

Folglich ist für eine genügend langsam veränderliche Verteilungsfunktion $f(\varrho)$ die Linienform durch

$$\frac{1}{(\nu - \omega)^2 + 4s^2} \tag{27b}$$

gegeben. Damit ist auch gezeigt, dass die Vernachlässigung der kleinsten Werte von ϱ berechtigt ist. (Vgl. die Bemerkungen zur Gleichung 24.)

Da sowohl die Lineardimensionen der Atome als auch die Gitterkonstante klein gegenüber der Wellenlänge λ des emittierten Lichtes sind, ist $\sqrt{s^2}$ erheblich grösser als die Breite der Emissionslinie des freien Atoms,

$$\gamma_0 = \frac{\omega^2}{3\pi\hbar^2 c^3}\,|\mathfrak{W}^2|\ ^{1)}$$

Aus (6) und (21c) folgt nämlich

$$\frac{\gamma_0^2}{4\,\overline{s^2}} = \frac{\omega^4 \Delta}{24\pi^2\hbar^2 c^6}\,|\mathfrak{W}^2| = \frac{8\pi^4}{3}\cdot\frac{e^2}{\hbar c}\cdot\frac{|\mathfrak{x}^2|\cdot\Delta}{\lambda^5}. \tag{28}$$

Die Linienbreite ist nur durch die Koppelung des Kristalls mit dem Strahlungsfeld bestimmt, während die Koppelung des

[1]) Vgl. G. Wentzel, a. a. O. S. 753.

Kristalls mit den Elektronen nichts zu ihr beiträgt. Es ist bemerkenswert, dass die Linienbreite $2\sqrt{s^2}$ nicht, wie für das freie Atom oder auch für kleine Kristallblöcke (vgl. (37b)), zur *zweiten* Potenz, sondern zur *ersten* Potenz der Elektronenladung proportional ist. Der Grund dafür, dass die Strahlungskoppelung im Fall des unendlichen Gitters sich ganz anders verhält als im Fall des freien Atoms, liegt darin, dass wegen der Interferenzbedingungen der Zustand b nur *ein* Lichtquant emittieren kann.

Entartung des angeregten Zustands.

5. Um die Formeln nicht zu komplizieren, haben wir bisher eine *Entartung* des angeregten Zustands des Einzelatoms nicht berücksichtigt. Wie aber Bethe (a. a. O. §§ 4, 5) gezeigt hat, wird die Entartung der atomaren Energieniveaus in vielen Fällen im Kristallgitter nicht aufgehoben. Sei E_0 ein S-Term, E_1 ein P-Term. E_1 bleibt dann im kubischen Gitter entartet, spaltet im hexagonalen und tetragonalen in nur *zwei* Terme auf, und erst in Gittern höherer Symmetrie wird die Entartung im allgemeinen völlig aufgehoben.

Es sind also f angeregte Zustände φ_{1j} $(j = 1, \ldots, f)$ des Einzelatoms, $f \cdot N$ Zustände Φ_{1jm} des Kristalls in Rechnung zu setzen. Dementsprechend wird nach (5)

$$V_{jmr} = e^{i(\mathfrak{K}_0 - \mathfrak{K}_r, \mathfrak{s}_m)} V_{jr} \tag{29a}$$

und nach (6)

$$W_{jm\sigma} = e^{i(\mathfrak{k}_\sigma \mathfrak{s}_m)} (\mathfrak{e}_\sigma \mathfrak{W}_{j\sigma}) . \tag{29b}$$

Mittels der unitären Transformation (7) führen wir wieder die Grössen A_{jmr} und $B_{jm\sigma}$ ein, und es bleiben in den Gleichungen nur die Amplituden a_{jr}^p und b_{jr} stehen, die den Grössen (18) entsprechen[1]). Mit den Abkürzungen (21) erhalten wir dann:

$$i\hbar \frac{da}{dt} = \frac{1}{\Delta\sqrt{N}} \sum_{jr} V_{jr}^* e^{i\varrho_r t} b_{jr} \tag{30a}$$

$$i\hbar \frac{db_{jr}}{dt} = \frac{1}{\Delta\sqrt{N}} V_{jr} e^{-i\varrho_r t} a + \frac{e^{-2i\xi_r t}}{\sqrt{\Delta}} \sum_{p=1}^{2} W_{jr}^p a_r^p \tag{30b}$$

$$i\hbar \frac{da_r^p}{dt} = \frac{e^{2i\xi_r t}}{\sqrt{\Delta}} \sum_{j=1}^{f} W_{jr}^{p*} b_{jr}, \tag{30c}$$

wobei

$$W_{jr}^p = (\mathfrak{e}_p \mathfrak{W}_{jm(r)}) .$$

[1]) Wir setzen hier wieder $\mathfrak{s}_m = \mathfrak{r}_m$ voraus!

Setzt man $a = e^{-\mu t}$, so sind durch (30b), (30c) und die Anfangsbedingungen $a_r^p(0) = 0$, $b_{jr}(0) = 0$ die Amplituden a und b eindeutig bestimmt. Zu ihrer Berechnung unterwirft man sie, für ein festes r, zweckmässigerweise den unitären Transformationen

$$b'_{jr} = \sum_{k=1}^{f} T_{jk}\, b_{kr}; \qquad a'^p_r = \sum_{q=1}^{2} S_{pq}\, a_r^q,$$

entsprechend

$$V'_{jr} = \sum_{k=1}^{f} T_{jk}\, V_{kr}; \qquad W'^p_{jr} = \sum_{k=1}^{f} \sum_{q=1}^{2} T_{jk}\, W^q_{kr}\, S^*_{pq},$$

die so gewählt sind, dass W'^p_{jr} auf die *Diagonalform* gebracht wird, also nur die beiden Elemente

$$W'^1_{1r} = w_{1r}, \quad W'^2_{2r} = w_{2r} \tag{31}$$

nicht verschwinden (vgl. 32). Die Transformationen T und S sind leicht zu ermitteln; denn durch T wird die Matrix

$$\beta_{jk} = \sum_{q=1}^{2} W^q_{jr}\, W^{q*}_{kr} = [\mathfrak{n}\, \mathfrak{W}_{jm}] \cdot [\mathfrak{n}\, \mathfrak{W}^*_{km}], \quad \left(\mathfrak{n} = \frac{\mathfrak{k}_m}{|\mathfrak{k}_m|}\right) \tag{31a}$$

durch S die Matrix

$$\alpha_{pq} = \sum_j W^{p*}_{jr}\, W^q_{jr} \tag{31b}$$

auf Hauptachsen gebracht. Da beide Matrizen, α und β, nur zwei von Null verschiedene Eigenwerte haben, nämlich

$$\left.\begin{matrix} w_{1r}^2 \\ w_{2r}^2 \end{matrix}\right\} = \tfrac{1}{2}\left(\alpha_{11} + \alpha_{22} \pm \sqrt{(\alpha_{11} - \alpha_{22})^2 + 4\,|\alpha_{12}|^2}\right), \tag{32}$$

bleiben zur Bestimmung von T und S nur noch lineare Gleichungen aufzulösen. Für die Amplituden a' und b' ergibt sich dann, in genauer Analogie zu den Ausdrücken (20),

$$b'_{jr} = \frac{V'_{jr}}{\hbar\, \Delta \sqrt{N}} \cdot \frac{e^{-i(\varrho_r - i\mu)t}}{2\,\sigma_{jr}} \left\{ (\sigma_{jr} - \xi_r)\, \frac{e^{-i(\sigma_{jr} + \xi_r - \varrho_r + i\mu)t} - 1}{\sigma_{jr} + \xi_r - \varrho_r + i\mu} - (\sigma_{jr} + \xi_r)\, \frac{e^{i(\sigma_{jr} - \xi_r + \varrho_r - i\mu)t} - 1}{\sigma_{jr} - \xi_r + \varrho_r - i\mu} \right\} \tag{32a}$$

$$(j = 1, 2)$$

$$b'_{kr} = \frac{V'_{kr}}{\hbar\, \Delta \sqrt{N}}\, \frac{e^{-i(\varrho_r - i\mu)t} - 1}{\varrho_r - i\mu} \qquad (k \geqq 3) \tag{32b}$$

$$a'^p_r = \frac{s_{pr}\, V'_{pr}}{\hbar^2\, \Delta^{3/2} \sqrt{N}}\, \frac{e^{-i(\varrho_r - 2\xi_r - i\mu)t}}{2\,\sigma_{pr}} \left\{ \frac{e^{-i(\sigma_{pr} + \xi_r - \varrho_r + i\mu)t} - 1}{\sigma_{pr} + \xi_r - \varrho_r + i\mu} + \frac{e^{i(\sigma_{pr} - \xi_r + \varrho_r - i\mu)t} - 1}{\sigma_{pr} - \xi_r + \varrho_r - i\mu} \right\} \tag{32c}$$

mit den Abkürzungen

$$s_{jr} = \frac{w_{jr}}{\hbar\sqrt{\Delta}}; \qquad \sigma_{jr} = \sqrt{s_{jr}^2 + \xi_r^2} \qquad (j = 1, 2).$$

Der *Wirkungsquerschnitt* für die Emission von Lichtquanten der Polarisation p ist (vgl. 27a)

$$dQ^{(p)} = \frac{N \cdot |V_p(\mathfrak{q})|^2 \cdot |w_p|^2}{4\pi^2 c^3 \cdot \Delta \cdot \hbar^5 |\mathfrak{K}_0|} \cdot \frac{m_0 \omega^2}{\varrho^2 + s_p^2}. \tag{33}$$

Ein einfaches Beispiel liefert ein P-Term, dessen Entartung in einem kubischen Kristall erhalten bleibt. Die Eigenfunktionen φ_{1j} mögen drei aufeinander senkrechten Richtungen $\mathfrak{e}_j$ entsprechen, die im übrigen beliebig gewählt werden können. Dann wird $\mathfrak{W}_{jm} = g_\nu \cdot \mathfrak{e}_j$, mit einer geeignet gewählten skalaren Funktion g_ν, also

$$W_{jr}^p = (\mathfrak{e}_p \mathfrak{W}_{jm(r)}) = g_\nu \cdot (\mathfrak{e}_j \mathfrak{e}_p),$$

und beide Eigenwerte w_1^2, w_2^2 sind gleich $|g|^2$. Die den Transformationen T und S entsprechende Wahl der Eigenfunktionen führt darauf, $\mathfrak{e}_3$ mit der Richtung $\mathfrak{n}$ des emittierten Lichts, $\mathfrak{e}_1$ und $\mathfrak{e}_2$ mit den beiden Polarisationsrichtungen gleichzusetzen. Aus Symmetriegründen ergibt sich noch

$$V_j(\mathfrak{q}) = \left(\mathfrak{e}_j \frac{\mathfrak{q}}{|\mathfrak{q}|}\right) \cdot f(|\mathfrak{q}|) = \cos(\mathfrak{e}_j, \mathfrak{q}) \cdot f(|\mathfrak{q}|),$$

so dass nach (33) der Wirkungsquerschnitt $dQ^{(p)}$ zu

$$|\cos(\mathfrak{e}_p, \mathfrak{q}) \cdot f(|\mathfrak{q}|) \cdot g_\omega|^2$$

und der Wirkungsquerschnitt $dQ = dQ^{(1)} + dQ^{(2)}$ für die Emission eines Lichtquants beliebiger Polarisation zu

$$|\sin(\mathfrak{n}, \mathfrak{q}) \cdot f(|\mathfrak{q}|) \cdot g_\omega|^2 \tag{33a}$$

proportional ist. In der Richtung des Vektors $\mathfrak{q}$ wird also kein Licht ausgestrahlt.

Durchführung der Rechnung für kleine Kristallblöcke.

6. Ist der betrachtete Kristallblock hinreichend klein, so darf man ihn nicht mehr durch ein unendlich ausgedehntes Gitter ersetzen. Statt dessen denken wir uns N Atome in den Punkten $\mathfrak{s}_m$ angeordnet, wobei die Zahl N ein für allemal fest bleibt. Daneben soll eine Zyklizitätsbedingung für ein Übergitter mit der Zelle $G = N_0 \cdot \Delta$ gelten, wie es in der Strahlungstheorie üblich

ist[1]), so dass man die physikalisch sinnvollen Ergebnisse durch den Grenzübergang $N_0 \to \infty$ erhält. Die Gleichungen (1) bis (8) bleiben dann ungeändert bestehen. Zur Vereinfachung der Rechnung nehmen wir weiter an, dass man in (6) die Faktoren $e^{i(\mathfrak{k}\,\mathfrak{s}_m)}$ unterdrücken darf, dass also $N^{\frac{1}{3}}\pi \cdot d/\lambda$[2]) eine kleine Zahl ist, wenn d einen mittleren Wert für die Gitterkonstante bezeichnet. Unter dieser Voraussetzung verschwinden nämlich alle Matrixelemente $B_{m\sigma}$ ausser[3])

$$B_{0\sigma} = \sqrt{N} \cdot (\mathfrak{e}_\sigma \mathfrak{W}_\sigma), \tag{34}$$

und wir erhalten aus (8):

$$i\hbar \frac{da}{dt} = \sum_{mr} \frac{A^*_{mr}}{G} e^{i(\tau_r - \omega)t} b_{mr} \tag{35a}$$

$$i\hbar \frac{d\,b_{0r}}{dt} = \frac{A_{0r}}{G} e^{i(\omega - \tau_r)t} a + \sqrt{N} \sum_\sigma \frac{(\mathfrak{e}_\sigma \mathfrak{W}_\sigma)}{\sqrt{G}} e^{i(\omega - \nu_\sigma)t} a_{r\sigma} \tag{35b}$$

$$i\hbar \frac{d\,a_{r\sigma}}{dt} = \sqrt{N} \frac{(\mathfrak{e}_\sigma \mathfrak{W}^*_\sigma)}{\sqrt{G}} e^{i(\nu_\sigma - \omega)t} b_{0r} \tag{35c}$$

$$i\hbar \frac{d\,b_{mr}}{dt} = \frac{A_{mr}}{G} e^{i(\omega - \tau_r)t} a \qquad (m \neq 0). \tag{35d}$$

Diese Gleichungen lösen wir nach der von WEISSKOPF[4]) zur Behandlung der Resonanzfluoreszenz entwickelten Methode, setzen also zunächst

$$a = e^{-\mu t}, \tag{36a}$$

$$b_{0r} = \beta_{0r}\left(e^{-\gamma t} - e^{-[\mu + i(\tau_r - \omega)]t}\right). \tag{36b}$$

Hieraus folgt

$$a_{r\sigma} = \frac{\sqrt{N}(\mathfrak{e}_\sigma \mathfrak{W}^*_\sigma)}{i\hbar\sqrt{G}} \beta_{0r} \left\{\frac{1 - e^{-[\gamma + i(\omega - \nu_\sigma)]t}}{\gamma + i(\omega - \nu_\sigma)} - \frac{1 - e^{-[\mu + i(\tau_r - \nu_\sigma)]t}}{\mu + i(\tau_r - \nu_\sigma)}\right\}, \tag{36c}$$

also nach (35b)

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\,b_{0r}}{dt} &= i\hbar\,\beta_{0r}\left\{[\mu + i(\tau_r - \omega)]\,e^{-[\mu + i(\tau_r - \omega)]t} - \gamma\, e^{-\gamma t}\right\} \\ &= \frac{A_{0r}}{G} e^{-[\mu + i(\tau_r - \omega)]t} \\ &\quad + \frac{N\,\beta_{0r}}{i\hbar G} \sum_\sigma |(\mathfrak{e}_\sigma \mathfrak{W}_\sigma)|^2 \left\{\frac{e^{i(\omega - \nu_\sigma)t} - e^{-\gamma t}}{\gamma + i(\omega - \nu_\sigma)} - \frac{e^{i(\omega - \nu_\sigma)t} - e^{-[\mu + i(\tau_r - \omega)]t}}{\mu + i(\tau_r - \nu_\sigma)}\right\} \end{aligned}$$

---

[1]) Vgl. G. WENTZEL, a. a. O. S. 740.

[2]) λ bezeichnet die Wellenlänge des emittierten Lichts.

[3]) Der Index 0 an den Grössen B und b bringt zum Ausdruck, dass der nach (7) zugehörige Vektor $\mathfrak{k}_m$ verschwindet.

[4]) V. WEISSKOPF, Ann. d. Phys. (5) **9**, 23, 1931. Vgl. auch G. WENTZEL, a. a. O. Ziff. 21.

Für die Summe über σ erhält man aus (23) und (A2) den Ausdruck

$$\frac{\beta_{0r}}{i\hbar}\frac{N}{2\pi c^3}\left\{\omega^2 K(\omega)\, e^{-\gamma t} - \tau_r^2 K(\tau_r)\, e^{-[\mu + i(\tau_r - \omega)]t}\right\}$$

mit

$$K(\nu) = \frac{1}{4\pi}\int \sum_{\mathfrak{e}_\nu} |(\mathfrak{e}_\nu \mathfrak{W}_\nu)|^2\, d\Omega = \tfrac{2}{3}\,|\mathfrak{W}_\nu^2|\,.$$

Daher ist

$$\beta_{0r} = \frac{A_{0r}}{iG\hbar[(\mu - \delta_r) + i(\tau_r - \omega)]}\,; \qquad \delta_r = N\frac{\tau_r^2 K(\tau_r)}{2\pi\hbar^2 c^3} \tag{37a}$$

und

$$\gamma = N\frac{\omega^2 K(\omega)}{2\pi\hbar^2 c^3} = N\gamma_0\,^{1)}. \tag{37b}$$

Für $m \neq 0$ findet man aus (35d)

$$b_{mr} = \frac{A_{mr}}{iG\hbar}\,\frac{1 - e^{-[\mu + i(\tau_r - \omega)]t}}{\mu + i(\tau_r - \omega)}\,. \tag{37c}$$

Setzt man die für die Amplituden b gefundenen Werte in (35a) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{da}{dt} &= -i\hbar\mu e^{-\mu t} \\ &= \frac{-ie^{-\mu t}}{\hbar G^2}\left\{\sum_r |A_{0r}|^2\,\frac{e^{[\mu - \gamma + i(\tau_r - \omega)]t} - 1}{\mu - \delta_r + i(\tau_r - \omega)}\right. \\ &\qquad \left. + \sum_r \sum_{m \neq 0} |A_{mr}|^2\,\frac{e^{[\mu + i(\tau_r - \omega)]t} - 1}{\mu + i(\tau_r - \omega)}\right\}. \end{aligned} \tag{38}$$

Nach dem Schema

$$\sum_r \ldots \longrightarrow \frac{G}{(2\pi)^3}\int \ldots |\mathfrak{K}|^2\, d|\mathfrak{K}|\, d\Omega \tag{39}$$

erhalten wir daher, wegen

$$\frac{d\tau}{d|\mathfrak{K}|} = \frac{\hbar}{m_0}|\mathfrak{K}| = \frac{\hbar}{m_0}\sqrt{\mathfrak{K}_0^2 - \frac{2 m_0 \tau_r}{\hbar}}\,, \tag{39a}$$

$$\mu = \frac{m_0\sqrt{\mathfrak{K}_0^2 - \eta^2}}{2\pi^2\hbar^3 G}\sum_m \frac{1}{4\pi}\int |A_{m\omega}|^2\, d\Omega\,. \tag{39b}$$

(Bei der Integration wurde δ_r durch den Wert γ an der Resonanzstelle $\tau = \omega$ ersetzt.)

---

[1]) Auch in diesem Fall, wie im Fall des unendlichen Gitters, ist die Linienbreite nur durch die Wechselwirkung Kristall-Strahlungsfeld verursacht.

Der Ausdruck für μ verschwindet, wenn man zur Grenze $G \to \infty$ übergeht, weil die Dichte der einfallenden Elektronen $1/G$ ist. Dagegen bleibt der für uns wesentliche Wirkungsquerschnitt, der ja dem Strom 1 entspricht, *endlich.*[1])

Der Gültigkeitsbereich der vorstehenden Lösung ergibt sich daraus, dass wir in (38) $|A_{0r}|^2$ als *langsam* veränderliche Funktion betrachtet und bei der Integration durch ihren Wert an der Resonanzstelle ersetzt haben. Das ist zulässig, wenn $|A_{0r}|^2$ in der Umgebung der Resonanzstelle $\tau = \omega$ innerhalb des Bereichs $|\Delta\tau| \leqq \delta_r$ bzw. $|\Delta\tau| \leqq \gamma$ wenig variiert. Nun kann sich der in $|A|^2$ enthaltene Faktor

$$\left|\sum_m e^{i(\mathfrak{K}_r - \mathfrak{K}_0, \mathfrak{s}_m)}\right|^2$$

stark ändern, sobald $N^{1/3}|\Delta\mathfrak{K}|d$ von der Grössenordnung π wird oder $\Delta\tau$ von der Grössenordnung $\frac{\hbar|\mathfrak{K}|\pi}{m_0 d N^{1/3}}$ (nach 39a). Folglich bleibt unsere Lösung sicher richtig, solange dieses $\Delta\tau$ gross gegen γ ist oder, wegen (37b),

$$N^{4/3} \ll \frac{\hbar|\mathfrak{K}|\pi}{m_0 d \gamma_0}. \tag{40}$$

Nun ist γ_0 ungefähr gleich $\alpha^3 \cdot \omega$[2]) (α die Feinstrukturkonstante) und $|\mathfrak{K}|$ von der Grössenordnung $2\pi/d$. Daher kann man auch schreiben

$$N^{4/3} \ll \frac{h}{m_0 c} \cdot \frac{\lambda}{2d^2} \cdot \frac{1}{\alpha^3}.$$

Die Linienbreite des emittierten Lichts wird eine monotone Funktion der Zahl N sein, die für *kleine* N gleich $N \cdot \gamma_0$ ist und für *grosse* N den konstanten Wert $2\sqrt{s^2}$ annimmt. Es wird also erlaubt sein, den Kristall durch ein *unendliches* Gitter zu ersetzen, sobald

$$N \gg \frac{\sqrt{4s^2}}{\gamma_0}. \tag{40a}$$

(Vgl. hierzu die Abschätzung 28.)

Um die Wahrscheinlichkeit dafür zu erhalten, dass das Elektron in den Raumwinkel $d\Omega_1$ gestreut, das Lichtquant (mit der Polarisationsrichtung $\mathfrak{e}_\sigma$) in den Winkel $d\Omega_2$ emittiert wird, hat man die Summe $\sum_{r\sigma} |a_{r\sigma}|^2$ zu bilden ($\mathfrak{K}_r$ in $d\Omega_1$, $\mathfrak{k}_\sigma$ in $d\Omega_2$) bzw.

[1]) Vgl. (41a).

[2]) Vgl. V. Weisskopf, a. a. O. S. 36.

die entsprechenden Integrationen auszuführen. Nach (36c) und (37a) wird

$$\sum |a_{r\sigma}|^2 = \frac{N}{G^3 \hbar^4} \sum_{r\sigma} \left| \frac{(\mathfrak{e}_\sigma \mathfrak{W}_\sigma^*) A_{0r}}{\mu - \delta_r + i(\omega - \tau_r)} \right.$$
$$\left. \left\{ \frac{1 - e^{-[\gamma + i(\omega - \nu_\sigma)]t}}{\gamma + i(\omega - \nu_\sigma)} - \frac{1 - e^{-[\mu + i(\tau_r - \nu_\sigma)]t}}{\mu + i(\tau_r - \nu_\sigma)} \right\} \right|^2.$$

Die Integration nach ν liefert zunächst, mit Benutzung von (A3),

$$\sum_{r\sigma} |a_{r\sigma}|^2 = d\Omega_2 \frac{N\omega^2}{G^2 \hbar^4 (2\pi c)^3} \sum_r \left| \frac{(\mathfrak{e}_\omega \mathfrak{W}_\omega^*) A_{0r}}{\mu - \delta_r + i(\omega - \tau_r)} \right|^2 \cdot T_r,$$

wobei

$$T_r = \pi \left\{ \frac{1 - e^{-2\gamma t}}{\gamma} + \frac{1 - e^{-2\mu t}}{\mu} \right\}$$
$$+ 2\pi i \left\{ \frac{1 - e^{-i[\tau_r - \omega - i(\gamma + \mu)]t}}{\tau_r - \omega - i(\gamma + \mu)} - \frac{1 - e^{i[\tau_r - \omega + i(\gamma + \mu)]t}}{\tau_r - \omega + i(\gamma + \mu)} \right\}.$$

Integriert man endlich noch über $|\mathfrak{K}|$, so findet man

$$\sum |a_{r\sigma}|^2 = \frac{d\Omega_1 \cdot d\Omega_2}{G}$$
$$\cdot \frac{N m_0 \omega^2 \sqrt{\mathfrak{K}_0^2 - \eta^2}}{(2\pi)^4 c^3 \hbar^5} \frac{|(\mathfrak{e}_\omega \mathfrak{W}_\omega^*) A_{0\omega}|^2}{2(\gamma - \mu)} \left\{ \frac{1 - e^{-2\mu t}}{2\mu} - \frac{1 - e^{-2\gamma t}}{2\gamma} \right\}. \tag{41}$$

Bei Beschränkung auf solche Zeiten, die der Ungleichung $\mu t \ll 1 \ll \gamma t$ genügen, reduziert sich der letzte Klammerausdruck auf t, und der *Wirkungsquerschnitt* wird daher, wenn noch für $A_{0\omega}$ und γ ihre Werte eingesetzt werden,

$$dQ = d\Omega_1 \cdot d\Omega_2 \cdot \frac{3 m_0^2 \sqrt{\mathfrak{K}_0^2 - \eta^2}}{32 \pi^2 \hbar^4 |\mathfrak{K}_0|} \frac{|(\mathfrak{e}_\omega \mathfrak{W}_\omega)|^2}{|\mathfrak{W}_\omega^2|}$$
$$\cdot |V(\mathfrak{K}_0 - \mathfrak{K}_r)|^2 \cdot \left| \sum_m e^{i(\mathfrak{s}_m, \mathfrak{K}_0 - \mathfrak{K}_r)} \right|^2. \tag{41a}$$

Fragt man nur nach der Intensität des emittierten Lichts, so ist noch über $d\Omega_1$ zu integrieren.

Sehen wir wieder von der Temperaturbewegung ab, setzen also $\mathfrak{s}_m = \mathfrak{r}_m$, so ergeben sich bekanntlich scharfe Maxima der Intensität für $\mathfrak{K}_0 - \mathfrak{K}_r = \mathfrak{q}$, und wir gelangen, genau wie bei der Diskussion des unendlichen Gitters, zu den Interferenzbedingungen (13) bis (15), die somit in allen Fällen gelten werden. Die Aus-

drücke für den Wirkungsquerschnitt lauten in den beiden Grenzfällen verschieden; im allgemeinen wird man eine Intensität erhalten, die sich durch eine gewisse Interpolation zwischen diesen beiden Werten ergibt.

(Im Fall einer Entartung des angeregten Zustands lassen sich die Überlegungen des 5. Abschnitts ungeändert übertragen.)

Der Einfluss der Temperaturbewegung.

7. In (41) lässt sich der Einfluss der Temperaturbewegung ohne weiteres berücksichtigen. Um den beobachtbaren Wert des Wirkungsquerschnitts zu erhalten, haben wir noch über alle Lagen $\mathfrak{s}_m$ zu mitteln, so dass das Quadrat der letzten Summe durch den Ausdruck

$$\overline{\left|\sum_m e^{i(\mathfrak{s}_m, \mathfrak{K}_0 - \mathfrak{K}_r)}\right|^2} \tag{42}$$

ersetzt wird, der auch der Debye-Wallerschen Theorie[1]) über den Einfluss der Temperaturbewegung auf die *Interferenzen der Röntgenstrahlen* zugrunde liegt. Die Ergebnisse dieser Theorie können daher auf unseren Fall übertragen werden: Die Temperaturbewegung setzt also die Intensität in den Interferenzpunkten herab und bewirkt das Auftreten einer endlichen Lichtintensität auch für die durch die Interferenzbedingungen ausgeschlossenen Einfallsrichtungen der Primärelektronen. Für eine erste Abschätzung genügt die Annahme, dass die einzelnen Atome *unabhängig* voneinander um ihre Ruhelagen harmonische Schwingungen ausführen (als gleichartige Oszillatoren mit den Eigenfrequenzen ν_i und den Schwingungsrichtungen $\mathfrak{e}_i$). Allgemein ist dann für die Temperatur T

$$\overline{e^{i(\mathfrak{g}, \mathfrak{u}_l - \mathfrak{u}_m)}} = \left\{\begin{matrix} 1 \text{ für } l = m \\ [R(\mathfrak{g})]^2 \text{ für } l \neq m \end{matrix}\right\} = R^2 + \delta_{lm}(1 - R^2)$$

mit

$$R = \exp\left\{-\sum_{i=1}^{3} \frac{\hbar(\mathfrak{g}\mathfrak{e}_i)^2}{4M\nu_i} \mathfrak{Ctg}\, \frac{\hbar\nu_i}{2kT}\right\},$$

wenn M die Masse der Atome (bzw. Atomkerne) bezeichnet[2]), folglich

$$\overline{\left|\sum_l e^{i(\mathfrak{g}\mathfrak{s}_l)}\right|^2} = \sum_{lm} e^{i(\mathfrak{g}, \mathfrak{r}_l - \mathfrak{r}_m)}\, \overline{e^{i(\mathfrak{g}, \mathfrak{u}_l - \mathfrak{u}_m)}}$$
$$= R^2 \left|\sum_l e^{i(\mathfrak{g}\mathfrak{r}_l)}\right|^2 + N(1 - R^2). \tag{42a}$$

---

[1]) P. Debye, Ann. d. Phys. (4) **43**, 49, 1913. I. Waller, Diss. Upsala 1925.
[2]) Vgl. H. Ott, Ann. d. Phys. (5) **23**, 169, 1935.

Will man den Einfluss der Temperaturbewegung auf das *unendliche Gitter* im Anschluss an die Gleichungen (19) behandeln, so zeigt es sich, dass der Temperatureffekt nicht mehr als kleine Störung anzusehen ist; denn es müssen alle Amplituden b_{mr} und $a_{r\sigma}$ berücksichtigt werden. Die Matrixelemente können nach (42a) abgeschätzt werden:

$$\overline{|A_{mr}|^2} = \overline{\left|\sum_l e^{i(\mathfrak{K}_0-\mathfrak{K}_r-\mathfrak{k}_m,\,\mathfrak{r}_l)}\, e^{i(\mathfrak{K}_0-\mathfrak{K}_r,\,\mathfrak{u}_l)}\right|^2} \frac{|V_r|^2}{N}$$
$$= |V_r|^2 \{R^2 N \delta(\mathfrak{K}_0 - \mathfrak{K}_r - \mathfrak{k}_m) + (1 - R^2)\}.$$

Demnach sind diejenigen Matrixelemente A_{mr}, die den Bedingungen (18a) nicht entsprechen, von der Grössenordnung $1/\sqrt{N}$ gegenüber den auch bei fehlender Temperaturbewegung nicht verschwindenden. Wegen der Kleinheit der Lichtvektoren $\mathfrak{k}_\sigma$ kann in $B_{m\sigma}$ die Temperaturbewegung vernachlässigt werden, so dass (9c) bestehen bleibt. Folglich werden auch die Amplituden $a_{r\sigma}$ und b_{mr}, die für $\mathfrak{u}_l = 0$ verschwinden, gegenüber a_r und b_r um den Faktor $1/\sqrt{N}$ verkleinert sein, ihr Quadrat also um den Faktor $1/N$. Da aber ihre Mannigfaltigkeit gegenüber derjenigen der Amplituden a_r um den Faktor N grösser ist, wird die auf die $a_{r\sigma}$ entfallende Lichtintensität von der gleichen Grössenordnung sein wie die von den a_r allein herrührende, d. h. die Intensität wird in den Interferenzpunkten keine scharfen Maxima mehr aufweisen, und zwar wegen der Nullpunktschwingungen auch nicht bei tiefen Temperaturen.

Die für den Prozess in Wirklichkeit massgebenden Kristallblöcke werden Erscheinungen hervorrufen, die zwischen den hier behandelten Grenzfällen liegen. Danach wird der Temperatureffekt qualitativ den geschilderten Charakter haben, jedoch die Interferenzen vermutlich stärker stören, als der Debye-Wallerschen Theorie entspricht.

Berücksichtigung der Wechselwirkung der Atome im Kristallgitter.

8. In seiner Arbeit[1]) über die Absorptionsspektren fester Körper, der wir uns im folgenden eng anschliessen, diskutiert Peierls den Einfluss der Wechselwirkung der Atome im Kristallgitter auf die Eigenfunktionen und Eigenwerte des Kristalls. Diese Wechselwirkung wird als Störung behandelt, was dann zulässig ist, wenn der von Peierls mit $\varkappa$ bezeichnete Störungsparameter der Relation

$$\varkappa \ll 1 \tag{43}$$

[1]) R. Peierls, Ann. d. Phys. (5) **13**, 905, 1932.

genügt. Die Bedingungen, unter denen das der Fall ist, lassen sich nur schwierig übersehen. Am ehesten wird man es für einatomige Gitter und bei tiefen Temperaturen erwarten. Es lässt sich aber noch weiter sagen, dass die Kristalle mit $\varkappa \ll 1$ „Streuer" sind, die die empfangene Anregungsenergie in Form von Licht wieder abgeben, im Gegensatz zu „Absorbern", die die Anregungsenergie vorwiegend in die Wärmeenergie der Gitterschwingungen verwandeln. Bei der Behandlung des uns interessierenden Prozesses werden wir uns also aus zwei Gründen auf die Bedingung (43) stützen, erstens, um sicher zu sein, dass nicht die durch die Elektronenstrahlen auf den Kristall übertragene Energie in Wärme verwandelt wird, und zweitens, um in erster Näherung die bisherigen Überlegungen verwenden zu können.

Die Eigenfunktionen, von denen Peierls ausgeht, entstehen aus den Funktionen (2a) und (2b), indem man den Elektronenaustausch berücksichtigt und geeignet symmetrisierte Linearkombinationen wählt — wir nennen sie Ψ_{1m} —, wie es in der Heitler-Londonschen Theorie der homöopolaren Bindung geschieht, weiter aber die Kernkoordinaten, die bei uns nur als Parameter auftreten, explizit in die Funktionen einführt.

Die Wechselwirkung zweier Atome aufeinander hängt von ihren Kernkoordinaten ab bzw. von deren Abweichungen von den Ruhelagen $(\mathfrak{u}_n)$. Entwickelt man nach diesen Abweichungen, die bei tiefen Temperaturen klein sind, so erhält man die Wechselwirkung *nullter* Ordnung, wenn alle $\mathfrak{u}_n = 0$ gesetzt werden. In diesem Fall lässt sich die Form der Eigenfunktionen bestimmen, und zwar erhält man für die angeregten Zustände die Ausdrücke

$$X(u) \cdot \sum_m e^{i(\mathfrak{p}\,\mathfrak{r}_m)}\,\Psi_{1m}, \tag{44}$$

die nach (7) den Funktionen Φ'_{1m} entsprechen. Hier ist $\mathfrak{p}$ ein Vektor der Form $L^{-1}\mathfrak{q}$; $X(u)$ ist eine Funktion der Kernkoordinaten allein, und zwar ein Produkt der zu den einzelnen freien Schwingungen des Gitters gehörigen Eigenfunktionen. Der (44) entsprechende Energiewert ist

$$E_1 + \sum_s \hbar\,\nu_s(N_s + \tfrac{1}{2}) + f(\mathfrak{p}) \tag{45}$$

(s numeriert die Gitterschwingungen.) Man erkennt, dass die für unseren Prozess massgebenden Matrixelemente nur dann von Null verschieden sind, wenn $\mathfrak{k}_\sigma = \mathfrak{p}$ und $\mathfrak{K}_0 - \mathfrak{K} = \mathfrak{p} + \mathfrak{q}$ gilt. Die Interferenzbedingung (12) ist also erfüllt. Weiter folgt nach (4)

aus der Form der Wechselwirkungsenergie, dass nicht gleichzeitig eine Elektronen- und eine Kerneigenfunktion angeregt werden kann. Daher ergibt sich statt der Gleichung (14)

$$\mathfrak{K}_0{}^2 = \mathfrak{K}^2 + \eta'^2 , \tag{46}$$

wobei aber η' nur wenig von η abweicht. Da nämlich $\mathfrak{k}_\sigma$ gegenüber einem Vektor des reziproken Gitters sehr klein ist, wird sich $f(\mathfrak{k}_\sigma)$ von $f(0)$ nicht wesentlich unterscheiden. In dieser nullten Näherung bleiben also unsere bisherigen Ergebnisse bestehen.

Berücksichtigt man die Grössen $\mathfrak{u}_n$ in erster Näherung, so kommt zu dem scharfen Energiewert E_1 ein kontinuierliches Band hinzu, so dass die *Energiebeziehung* (46) verwaschen wird. Dadurch ändert sich jedoch der Charakter der Erscheinungen nicht entscheidend: Statt des festen Winkels ϑ (17) erhält man einen entsprechenden *Winkelbereich.* Viel wesentlicher ist es, dass die *Interferenzbedingung* nicht mehr erhalten bleibt. Die gestörten Eigenfunktionen sind nämlich Linearkombinationen von solchen der Form (44) mit *verschiedenen* $\mathfrak{p}$. Ein Lichtquant der Wellenzahl $\mathfrak{k}_\sigma$ kann nur dann aus einem Zustand emittiert werden, wenn er die ungestörte Eigenfunktion mit $\mathfrak{p}' = \mathfrak{k}_\sigma$ enthält, und dieser Zustand kann durch das Elektron nur angeregt werden, wenn unter den ihn aufbauenden ungestörten Eigenfunktionen eine solche vorhanden ist, deren Wellenvektor $\mathfrak{p}''$ der Relation $\mathfrak{K}_0 - \mathfrak{K} = \mathfrak{p}'' + \mathfrak{q}$ genügt ($\mathfrak{K}$ der Wellenvektor des gestreuten Elektrons), wobei aber jetzt $\mathfrak{p}'$ mit $\mathfrak{p}''$ nicht übereinzustimmen braucht.

Diejenigen Matrixelemente, die auf Prozesse führen, welche den Interferenzbedingungen (12) widersprechen, werden mit einem Faktor $\varkappa$ behaftet sein, die zugehörigen Intensitäten also mit einem Faktor $\varkappa^2$. Hierdurch ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Intensität der durch die Interferenzbedingungen ausgeschlossenen Prozesse mit der Struktur des Absorptionsspektrums. Wie nämlich Peierls zeigt, besteht in dieser Näherung das Absorptionsspektrum des Kristalls aus der Hauptlinie und einem (daran anschliessenden oder auch zu beiden Seiten der Linie gelegenen) kontinuierlichen „Spektrum erster Ordnung", dessen Gesamtintensität um einen Faktor von der Ordnung $\varkappa$ kleiner ist als die Intensität der Hauptlinie. Je kleiner nun $\varkappa$, je *schärfer* also die Absorptionslinie ist, umso *weniger* werden auch die in der vorliegenden Arbeit behandelten Interferenzerscheinungen gestört sein. Eine analoge Beziehung ergibt sich für die höheren Näherungen, bei denen jeweils ein Faktor $\varkappa$ hinzukommt.

Mathematischer Anhang.

Alle in unseren Rechnungen auftretenden Integrale können auf die folgenden zurückgeführt werden, deren Werte sich in bekannter Weise durch komplexe Integration und Residuenbildung ergeben.

$w = u + iv$, $w_1 = u_1 + iv_1, \ldots$, seien komplexe Zahlen mit nicht verschwindendem Imaginärteil; a sei eine reelle Zahl.

Dann ist

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{iaξ}}{ξ - w}\,dξ = c\cdot e^{iaw} \qquad (a \neq 0) \tag{A1}$$

wobei

$$c = \tfrac{1}{2}(\operatorname{sgn} a + \operatorname{sgn} v)\,^{1)}. \tag{A2}$$

Für $a = 0$ findet man

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dξ}{ξ - w} = \frac{1}{2\pi i}\lim_{A\to\infty}\int_{-A}^{+A}\frac{dξ}{ξ - w} = \tfrac{1}{2}\operatorname{sgn} v\,, \tag{A1a}$$

so dass in diesem Fall die Gleichung (A1) richtig bleibt.

Nach (A1) und (A1a) wird

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{ia(ξ-w)}-1}{ξ - w}\,dξ$$

$$= \frac{1}{2\pi i}\lim_{A\to\infty}\int_{-A}^{+A}\frac{e^{ia(ξ-w)}-1}{ξ - w}\,dξ = \tfrac{1}{2}\operatorname{sgn} a\,. \tag{A1b}$$

Die folgenden Beziehungen gelten ohne Unterschied für alle reellen a, wobei übrigens die betreffenden Integrale auch im Punkte $a = 0$ stetig von a abhängen (die Zahlen c_i sind nach (A2) definiert):

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{iaξ}\,dξ}{(ξ - w_1)\cdot(ξ - w_2)} = \frac{c_1 e^{iaw_1} - c_2 e^{iaw_2}}{w_1 - w_2} \tag{A3}$$

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{iaξ}\,dξ}{(ξ - w_1)(ξ - w_2)(ξ - w_3)} = \frac{c_1 e^{iaw_1}}{(w_1 - w_2)(w_1 - w_3)}$$

$$+ \frac{c_2 e^{iaw_2}}{(w_2 - w_1)(w_2 - w_3)} + \frac{c_3 e^{iaw_3}}{(w_3 - w_1)(w_3 - w_2)} \tag{A4}$$

---

1) $\operatorname{sgn} y = \begin{cases} 1 & \text{für } y > 0 \\ 0 & \text{„} \quad y = 0 \\ -1 & \text{„} \quad y < 0 \end{cases}$

Ist $\varphi(x)$ eine reelle Funktion, die für x_0 verschwindet, und μ eine reelle positive Zahl, so kann man das Integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i a \varphi}}{\varphi - i \mu} d x = \int \frac{e^{i a \varphi}}{\varphi - i \mu} \frac{d x}{d \varphi} d \varphi$$

mit ausreichender Genauigkeit ersetzen durch

$$\left(\frac{d x}{d \varphi}\right)_{x=x_0} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i a \xi}}{\xi - i \mu} d \xi , \tag{A5}$$

wenn innerhalb des Gebiets $|\varphi| \leqq \mu$ der Ausdruck $\frac{d x}{d \varphi}$ wenig variiert, also für $\varphi = 0$ die Ungleichung

$$\left| \mu \frac{d}{d \varphi} \left(\frac{d x}{d \varphi}\right) \right| \ll \left| \frac{d x}{d \varphi} \right|$$

oder, da $\frac{d x}{d \varphi} = 1 : \frac{d \varphi}{d x}$ und $\frac{d^2 x}{d \varphi^2} = - \frac{d^2 \varphi}{d x^2} : \left(\frac{d \varphi}{d x}\right)^3$,

$$\left| \mu \frac{d^2 \varphi}{d x^2} \right| \ll \left| \frac{d \varphi}{d x} \right|^2 \quad (x = x_0) \tag{A6}$$

erfüllt ist.

Entsprechendes gilt für die übrigen Integrale, wobei die Bedingung (A6) erhalten bleibt.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Prof. Wentzel für die Anregung zu dieser Arbeit und für die ständige Unterstützung bei ihrer Ausführung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.