

Kristalloptik und Wellenmechanik

Autor(en): **Wentzel, Gregor**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **6 (1933)**

Heft II

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110266>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Kristalloptik und Wellenmechanik

von Gregor Wentzel.

(6. II. 33.)

Einleitung.

Die EWALD-BORN'sche Theorie der Fortpflanzung des Lichtes in Kristallen, welche die klassische Theorie der Wechselwirkung von elektrischen Elementarteilchen mit dem elektromagnetischen Felde zur Grundlage hat und als Modell des Kristalls ein Raumgitter von harmonischen Oszillatoren verwendet, liefert bekanntlich eine sehr schöne und vollständige Beschreibung der Optik durchsichtiger Kristalle¹⁾. Es soll hier die Frage untersucht werden, in welchem Umfange man erwarten darf, dass eine quantentheoretische Behandlung kristalloptischer Probleme, unter Zugrundelegung wellenmechanisch begründeter Kristallmodelle, wieder auf die Formeln der Ewald-Born'schen Theorie führen wird.

Für die Dispersion des Lichtes in *verdünnten* Medien hat sich bekanntlich eine derartige Übereinstimmung der klassischen und quantentheoretischen Formeln ganz allgemein herausgestellt: wenn der Brechungsindex n so wenig von 1 abweicht, dass Terme der Ordnung $(n - 1)^2$ vernachlässigt werden können, so wird die quantenmechanische Dispersionsformel (von KRAMERS und HEISENBERG) genau gleichlautend mit einer klassischen Formel, die einem bestimmten Oszillatormodell entspricht, dessen Konstanten (Eigenfrequenzen und Oszillatorstärken) quantenmechanisch berechenbar sind (aus den Matrizen der Energie und des elektrischen Moments der Atome)²⁾. Man wird vermuten, dass Ähnliches innerhalb gewisser Grenzen auch für *dichte* Medien gilt, d. h. ohne die einschränkende Voraussetzung $|n - 1| \ll 1$, und es liegt nahe, diese Vermutung zunächst einmal für den Fall eines *unendlich ausgedehnten, idealen Kristalls* zu prüfen.

Die Antwort auf die hier gestellte Frage ist nicht von vornherein evident, wie die folgende Überlegung zeigen möge. Denken wir uns (für den Augenblick) den Brechungsindex einer Lichtwelle

¹⁾ Vgl. etwa die zusammenfassende Darstellung von M. BORN: Atomtheorie des festen Zustandes, Teubner 1923, Ziff. 20—24 und 41—44.

²⁾ Diese Übereinstimmung erstreckt sich auch auf den Einfluss der *Strahlungsdämpfung* (anomale Dispersion, Absorption und Resonanzstreuung).

nach Potenzen der Ladungen (e) der mitschwingenden Teilchen entwickelt, so folgen auf den Kramers-Heisenberg'schen Term, der mit e^2 geht, Terme mit e^4 , e^6 , ..., die man etwa Schritt für Schritt durch eine quantenmechanische Störungsrechnung ermitteln könnte¹⁾. Im Kramers-Heisenberg'schen Term treten als Resonanzfrequenzen nur die Absorptionsfrequenzen des Mediums im *Grundzustand* auf (d. h. die Energiedifferenzen je eines angeregten Zustandes gegen den Grundzustand); dagegen können in den höheren Termen (mit e^4 , ...), wie man aus dem allgemeinen Formalismus der Störungsrechnung unmittelbar sieht, *neue* Resonanzfrequenzen auftreten, die den Energiedifferenzen angeregter Zustände untereinander entsprechen. Wenn aber eine *klassische* Dispersionsformel gelten soll, so darf das nicht sein, denn der klassische Brechungsindex weist in allen Entwicklungsgliedern die gleichen Resonanzfrequenzen auf. Zur Bestätigung der oben ausgesprochenen Vermutung muss also unter anderm gezeigt werden, dass die Terme mit falschen Resonanznennern verschwinden. Dies wird sich nun für den unendlichen Kristall als zutreffend erweisen, und zwar ohne dass die Entwicklung nach Potenzen von e^2 explizit ausgeführt zu werden brauchte.

Der modellmässig konsequenten wellenmechanischen Behandlung schicken wir im § 1 eine *quantentheoretische Untersuchung des Ewald'schen Modells* voraus: wir denken uns ein Raumgitter aus harmonischen Oszillatoren²⁾ aufgebaut, welche elektromagnetisch gekoppelt sind, und untersuchen die freien Schwingungen dieses Modells auf Grund der Quantenmechanik. Das Ergebnis kann bei diesem Modell nicht zweifelhaft sein: da auch das Strahlungsfeld einem System von harmonischen Oszillatoren äquivalent ist, welche mit den materiellen Oszillatoren linear gekoppelt sind, muss hier die quantentheoretische Lösung der klassischen *quantitativ* entsprechen. Wenn wir im folgenden trotzdem einen Teil der betreffenden Rechnung vorführen, so geschieht es nur um die Stelle aufzuweisen, an der beim Übergang zu einem allgemeineren Modell eine Näherung einzusetzen hat. Diese Näherung besteht nämlich gerade im Fortlassen der Terme mit „falschen“ Resonanznennern (s. o.); ihr Sinn und ihre Berechtigung dürften

¹⁾ In der relativistischen Quantentheorie ist diese Entwicklung, wegen der bekannten Selbstenergie-Schwierigkeiten, nicht konsequent durchführbar; doch dürfte sie bei unrelativistischer Rechnung unbedenklich sein, da man in dieser Näherung die Selbstenergiekonstanten immer willkürfrei unterdrücken bzw. in die „Nullpunktsenergie“ aufnehmen kann.

²⁾ Dass wir mit linearen statt mit räumlichen (isotropen oder anisotropen) Oszillatoren rechnen, ist natürlich nur ein äusserlicher Unterschied.

durch den Vergleich mit dem Oszillator-Modell klarer zutage treten.

Die bezüglich ihrer optischen Eigenschaften bestuntersuchten Kristalle sind fast alle ausgeprägte Ionengitter, und soweit man durch die Analyse ihrer Röntgen-Interferenzbilder informiert ist, handelt es sich in der Regel um solche Ladungsverteilungen, in denen die Elektronenwolken der einzelnen Ionen relativ eng um gewisse Ladungsschwerpunkte konzentriert und durch fast leere Zwischenräume voneinander getrennt sind. Idealisiert man nun dieses Bild der Ladungsverteilung dahin, dass die Ladungswolken verschiedener Ionen überhaupt nicht mehr übereinander greifen, derart, dass jedes Elektron ständig einem und demselben Ion zugeordnet werden darf, so erhält man das Modell des „idealen Isolators“, welches wir der wellenmechanischen Untersuchung im § 2 zugrunde legen. Es zeigt sich, dass die ebenen Wellen, die sich in diesem Modell ausbilden können, genau dieselben sind wie in einem Ewald-Born'schen Modell; jedes Ion ist in dieser Hinsicht äquivalent einer Serie von linearen harmonischen Ersatz-Oszillatoren, deren Schwingungsrichtungen, Eigenfrequenzen und Oszillatorstärken sich wellenmechanisch bestimmen lassen. Falls aber ein Kristall schon beträchtlich von jenem Idealbild abweicht (etwa dadurch, dass die Dimensionen einzelner Elektronenbahnen mit den Gitterkonstanten vergleichbar werden), so scheint keine so einfache Möglichkeit mehr zu bestehen, ein Ersatzoszillator-Modell derart zu konstruieren, dass es die Optik dieses Kristalls in allen Feinheiten (z. B. einschliesslich der optischen Aktivität) zutreffend wiederzugeben vermöchte (s. den Schlussabsatz).

§ 1. Harmonische Oszillatoren.

In einem Kristallgitter, dessen Elementar-Parallelepipet („Zelle“) von den Vektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ aufgespannt wird, denken wir uns zunächst lauter gleichartige lineare harmonische Oszillatoren angeordnet (Masse = m , Eigenfrequenz = ω). Die Gitterpunkte

$$\mathbf{r}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$$

seien die Ruhelagen der Oszillatoren, und ihre Schwingungsrichtungen seien alle parallel. Indem wir die Elongation des l^{ten} Oszillators aus seiner Ruhelage, noch multipliziert mit $(m\omega)^{1/2}$, als generalisierte Koordinate q_l einführen, schreibt sich die Hamiltonfunktion der *ungekoppelten* Oszillatoren:

$$H^{\text{osz}} = \frac{\omega}{2} \sum_l (p_l^2 + q_l^2). \quad (1)$$

Die Gitterschwingungen sollen einer *Zyklizitätsbedingung* unterworfen werden: zwei Zellen, deren Indizes kongruent mod L sind, sollen sich gleich verhalten:

$$q_{l'} = q_l, \quad p_{l'} = p_l, \quad \text{wenn } l' \equiv l \pmod{L}. \quad (2)$$

Die Summe nach l (d. h. nach l_1, l_2, l_3) in (1) kann dann auf die Werte

$$-\frac{L}{2} < l_i \leq \frac{L}{2} \quad (3)$$

beschränkt werden. Den gesamten Periodizitätsbereich, der die Zellen (3) umfasst, nennen wir G .

Aus der Schrödingergleichung der ungekoppelten Oszillatoren:

$$(H^{\text{Osz}} - E) u = 0, \quad E = \hbar \omega \sum_l \left(n_l + \frac{1}{2} \right), \quad n_l = 0, 1, \dots, {}^1) \quad (4)$$

erhalten wir zunächst solche Eigenfunktionen $u(n_1 n_2 \dots)$, welche sich als Produkte der (reellen, normierten) Eigenfunktionen der einzelnen Oszillatoren darstellen:

$$u(n_1 n_2 \dots) = \prod_l u_{n_l}(q_l). \quad (5)$$

Wir wollen aber jeweils die zu einem bestimmten Eigenwert E (d. h. die zu einem festen Wert von $n = \sum_l n_l$) gehörigen Eigenfunktionen u einer *unitären Transformation* unterwerfen, welche einer Zusammensetzung der einzelnen Oszillatorschwingungen zu ebenen Wellen entspricht.

Der einzige nicht-entartete Zustand ist der Grundzustand ($n = \sum_l n_l = 0$). Der nächst höhere Energieeigenwert ($n = \sum_l n_l = 1$) ist bereits L^3 -fach entartet. Nennen wir diejenige Eigenfunktion $u(n_1 n_2 \dots)$, welche zu

$$n_l = 1, \quad \text{alle übrigen } n_k = 0,$$

gehört, abkürzungshalber u_l , so können wir folgendes lineare Aggregat aller u_l bilden:

$$U_h = L^{-3/2} \sum_l u_l \cdot e^{i(\mathbf{f}_h \mathbf{r}_l)}. \quad (6)$$

Dabei muss der Vektor $\mathbf{f}_h$, um der Zyklizitätsbedingung zu genügen, so gewählt werden, dass die Ersetzung von $\mathbf{r}_l$ durch $\mathbf{r}_l + L(\tau_1 \mathbf{a}_1 + \tau_2 \mathbf{a}_2 + \tau_3 \mathbf{a}_3)$ (wo $\tau_1, \tau_2, \tau_3 = \text{ganze Zahlen}$) nichts ändert, nämlich:

$$\mathbf{f}_h = L^{-1}(h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3), \quad (7)$$

¹⁾ $\hbar$ ist das PLANCK'sche Wirkungsquantum dividiert durch 2π .

wo $\mathbf{b}_i$ die (mit 2π multiplizierten) reziproken Vektoren des Gitters sind:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{[\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]}{(\mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3])}, \dots, \dots$$

Die Endpunkte der Vektoren $\mathbf{f}_h$ bilden ein „Gitter im $\mathbf{f}$ -Raume“; dabei sind zwei Vektoren, deren Indizes kongruent mod L sind, völlig äquivalent. Es gibt also gerade L^3 nicht-äquivalente Vektoren $\mathbf{f}_h$:

$$-\frac{L}{2} < h_i \leq \frac{L}{2} \quad (8)$$

(sie erfüllen eine Zelle des reziproken Gitters). Durch die lineare Transformation (6) werden also gerade L^3 neue Eigenfunktionen U_h konstruiert, und zwar sind die letzteren wieder orthogonal und normiert, wie auf Grund der „Interferenzformel“

$$\sum_l e^{i(\mathbf{f}_{h'} - \mathbf{f}_h \cdot \mathbf{r}_l)} = L^3 \cdot \delta_{hh'} \quad (9)$$

$$(\delta_{hh'} = 1, \text{ wenn } h_1' = h_1, h_2' = h_2, h_3' = h_3, \text{ sonst } 0)$$

unmittelbar zu ersehen ist.

Analog verfahren wir mit den Eigenfunktionen der doppelt angeregten Zustände ($n = \sum_l n_l = 2$). Sei $u_{ll'}$ die zu

$$n_l = n_{l'} = 1 \quad (l \neq l'), \text{ alle übrigen } n_k = 0,$$

gehörige, und u_{ll} die zu

$$n_l = 2, \text{ alle übrigen } n_k = 0$$

gehörige Eigenfunktion u , so bilden wir:

$$\left. \begin{aligned} U_{hh'} &= L^{-3} \left\{ \sum_{\substack{l \\ (l \neq l')}} \sum_{l'} u_{ll'} e^{i(\mathbf{f}_h \mathbf{r}_l + \mathbf{f}_{h'} \mathbf{r}_{l'})} + \sqrt{2} \sum_l u_{ll} e^{i(\mathbf{f}_h + \mathbf{f}_{h'} \cdot \mathbf{r}_l)} \right\} (h' \neq h) \\ U_{hh} &= \frac{1}{\sqrt{2}} L^{-3} \left\{ \sum_{\substack{l \\ (l \neq l')}} \sum_{l'} u_{ll'} e^{i(\mathbf{f}_h \cdot \mathbf{r}_l + \mathbf{r}_{l'})} + \sqrt{2} \sum_l u_{ll} e^{2i(\mathbf{f}_h \mathbf{r}_l)} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Durchlaufen $\mathbf{f}_h$ und $\mathbf{f}_{h'}$ unabhängig die Gitterpunkte (7) einer Zelle des reziproken Gitters (8), so erhält man wieder genau die richtige Anzahl von Eigenfunktionen $U_{hh'}$; denn $u_{ll'}$ und $u_{l'l}$ sind identische Funktionen, dasselbe gilt von $U_{hh'}$ und $U_{h'h}$, und es gibt demnach $L^3(L^3 - 1)/2$ unabhängige Funktionen $u_{ll'}$ mit $l \neq l'$ bzw. $U_{hh'}$ mit $h \neq h'$, dazu L^3 unabhängige u_{ll} bzw. U_{hh} , im ganzen $L^3(L^3 + 1)/2$. Die Funktionen (10) sind auch wieder orthogonal und normiert.

Für beliebige Energiequantenzahlen n verallgemeinert sich die obige unitäre Transformation wie folgt. Wir betrachten alle

Eigenfunktionen (der ungekoppelten Oszillatoren) $u(n_1 n_2 \dots)$, für welche $\sum_l n_l$ einen festen Wert n hat. Die Zahl n werde in irgendeiner Weise additiv in ganze, nicht negative Zahlen N_h zerlegt, welche den Vektoren $\mathbf{f}_h$ (7), (8) zugeordnet werden:

$$n = \sum_l n_l = \sum_h N_h. \quad (11)$$

Jeder derartigen Zerlegung ordnen wir dann eine Linearkombination aller zur Zahl n gehörigen Funktionen $u(n_1 n_2 \dots)$ zu, nämlich:

$$U(N_1 N_2 \dots) = L^{-\frac{3n}{2}} (N_1! N_2! \dots)^{-\frac{1}{2}} \cdot \sum_{\sum_l n_l = n} (n_1! n_2! \dots)^{-\frac{1}{2}} u(n_1 n_2 \dots) \sum_P e^{iP\varphi}; \quad (12)$$

dabei ist die Phase φ folgendermassen zu bilden:

$$\left. \begin{aligned} \varphi &= \underbrace{\mathbf{f}_1 \mathbf{r}_{l_1} + \mathbf{f}_1 \mathbf{r}_{l_2} + \dots + \mathbf{f}_1 \mathbf{r}_{l_{N_1}}}_{N_1\text{-mal}} + \underbrace{\mathbf{f}_2 \mathbf{r}_{l_1} + \dots + \mathbf{f}_2 \mathbf{r}_{l_{N_2}}}_{N_2\text{-mal}} + \dots \\ &= \underbrace{\mathbf{r}_1 \mathbf{f}_{h_1} + \mathbf{r}_1 \mathbf{f}_{h_2} + \dots + \mathbf{r}_1 \mathbf{f}_{h_{n_1}}}_{n_1\text{-mal}} + \underbrace{\mathbf{r}_2 \mathbf{f}_h + \dots + \mathbf{r}_2 \mathbf{f}_{h_{n_2}}}_{n_2\text{-mal}} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

(das heisst: in den n Summanden von φ kommt jedes $\mathbf{f}_h$ gerade N_h -mal vor und jedes $\mathbf{r}_l$ gerade n_l -mal); P bedeutet eine Permutation der n Objekte:

$$\underbrace{\mathbf{f}_1 \mathbf{f}_1 \dots \mathbf{f}_1}_{N_1\text{-mal}} \underbrace{\mathbf{f}_2 \dots \mathbf{f}_2}_{N_2\text{-mal}} \dots \dots \underbrace{\mathbf{f}_h \dots \mathbf{f}_h}_{N_h\text{-mal}} \dots$$

(oder auch eine Permutation der n Objekte:

$$\underbrace{\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_1}_{n_1\text{-mal}} \underbrace{\mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_2}_{n_2\text{-mal}} \dots \dots \underbrace{\mathbf{r}_l \dots \mathbf{r}_l}_{n_l\text{-mal}} \dots);$$

$P\varphi$ ist eine durch eine solche Permutation aus φ (13) gewonnene Phase, und das Zeichen $\sum_P$ bedeutet eine Summenbildung über alle $n!$ Permutationen P (ohne Rücksicht auf Gleichheit oder Verschiedenheit der permutierten Objekte; unter den zu summierenden Ausdrücken $e^{iP\varphi}$ befinden sich also jeweils $(N_1! N_2! \dots)$ bzw. $(n_1! n_2! \dots)$ einander gleiche). Die Anzahl der gemäss (12) herstellbaren Eigenfunktionen $U(N_1 N_2 \dots)$ ist die gleiche wie die der ursprünglichen Eigenfunktionen $u(n_1 n_2 \dots)$; denn die Möglichkeiten der Zerlegung von n in Summanden N_h und der Zuordnung der N_h zu den L^3 verschiedenen Gitterpunkten des $\mathbf{f}$ -Raumes entsprechen genau den Möglichkeiten der Zerlegung von n in Summanden n_l und der Zuordnung der n_l zu den L^3 ver-

schiedenen Gitterpunkten des $\mathbf{r}$ -Raumes. Schliesslich sind die Funktionen $U(N_1 N_2 \dots)$ auch wiederum orthogonal und normiert.

Wir berechnen nun die Matrizen q_l im Schema der Zahlen N_h , und zwar beispielshalber zunächst für die niedersten Fälle. Sehr einfach sind die Kombinationen des Grundzustandes ($n = 0$, Eigenfunktion $u = U$ ohne Index) mit den einfach angeregten Zuständen ($n = 1$, Eigenfunktionen U_h , definiert durch (6)); die betreffenden Matrixelemente von q_l sind von der Form:

$$\int dq U^* q_l U_h = L^{-3/2} \sum_{l'} e^{i(\mathbf{f}_h \mathbf{r}_{l'})} \int dq u^* q_l u_{l'} = L^{-3/2} \cdot e^{i(\mathbf{f}_h \mathbf{r}_l)} \cdot \sqrt{\frac{\hbar}{2}}$$

(da nämlich die Summenterme $l' \neq l$ Null geben und da

$$\int dq u^* q_l u_l = \sqrt{\hbar/2}$$

ist). Mit den Kombinationen der Zustände $n = 1$ und $n = 2$ verhält es sich wie folgt: Die Matrixelemente $\int dq U_h^* q_l U_{h'h''}$ (vgl. (6) und (10)) sind nur von Null verschieden, wenn entweder $h' = h$ oder $h'' = h$ ist; im letzteren Falle ist

$$\int dq U_h^* q_l U_{hh'} = \begin{cases} L^{-3/2} \cdot e^{i(\mathbf{f}_h \mathbf{r}_l)} \cdot \sqrt{\frac{\hbar}{2}}, & \text{wenn } h' \neq h, \\ L^{-3/2} \cdot e^{i(\mathbf{f}_h \mathbf{r}_l)} \cdot \sqrt{\frac{\hbar}{2}} \cdot \sqrt{2}, & \text{wenn } h' = h. \end{cases} \quad (14)$$

Allgemein lässt sich das Aussehen der Matrizen q_l im Schema der Zahlen N_h folgendermassen beschreiben. Wir definieren zunächst Matrizen $(Q_h + iP_h)$ bezüglich der Zahlen N_h , welche jeweils bezüglich aller übrigen Zahlen $N_{h'}$ ($h' \neq h$) Einheitsmatrizen sind, durch die Matrixtabelle:

Matrix $Q_h + iP_h$ (bzw. $Q_{sh} + iP_{sh}$):

	0	1	2	3	4		N-1	N	...
0	0	$\sqrt{2\hbar \cdot 1}$	0	0	0				
1	0	0	$\sqrt{2\hbar \cdot 2}$	0	0				
2	0	0	0	$\sqrt{2\hbar \cdot 3}$	0				
3	0	0	0	0	$\sqrt{2\hbar \cdot 4}$				
4	0	0	0	0	0				
...									
N-1							0	$\sqrt{2\hbar \cdot N}$	
N							0	0	
...									

Dabei sind Q_h (reell) und P_h (rein imaginär) als Hermitesche Matrizen zu denken; aus der Matrix $Q_h + iP_h$ erhält man also durch Vertauschung von Spalten und Zeilen die Matrix $Q_h - iP_h$. Die Matrizen

$$Q_h = \frac{1}{2} [(Q_h + iP_h) + (Q_h - iP_h)]$$

und

$$P_h = \frac{1}{2i} [(Q_h + iP_h) - (Q_h - iP_h)]$$

sind dann kanonisch konjugiert (sie erfüllen die Vertauschungsregeln). Aus den so definierten Matrizen setzt sich die Matrix q_l linear zusammen wie folgt:

$$\begin{aligned} q_l &= L^{-3/2} \cdot \frac{1}{2} \sum_h [(Q_h + iP_h) e^{i(\mathbf{f}_h \mathbf{r}_l)} + (Q_h - iP_h) e^{-i(\mathbf{f}_h \mathbf{r}_l)}] \\ &= L^{-3/2} \cdot \sum_h [Q_h \cos(\mathbf{f}_h \mathbf{r}_l) - P_h \sin(\mathbf{f}_h \mathbf{r}_l)]. \end{aligned} \quad (15)$$

Die zu q_l kanonisch konjugierte Matrix ist:

$$\begin{aligned} p_l &= L^{-3/2} \cdot \frac{1}{2i} \sum_h [(Q_h + iP_h) e^{i(\mathbf{f}_h \mathbf{r}_l)} - (Q_h - iP_h) e^{-i(\mathbf{f}_h \mathbf{r}_l)}] \\ &= L^{-3/2} \cdot \sum_h [Q_h \sin(\mathbf{f}_h \mathbf{r}_l) + P_h \cos(\mathbf{f}_h \mathbf{r}_l)]; \end{aligned} \quad (16)$$

in der Tat ist die Gültigkeit der Vertauschungsrelationen für die q_l und p_l auf Grund der Formel (9) leicht zu verifizieren. Die Formeln (15), (16) stellen diejenige kanonische Transformation dar, die auch in der klassischen Theorie dazu dient, die Schwingungen der einzelnen Oszillatoren zu ebenen Wellen zusammenzufassen.

Es sei hier bereits eine Bemerkung eingeschaltet, welche die spätere Verallgemeinerung des Gittermodells betrifft. Falls die Zahl L , welche die Grösse des Periodizitätsbereichs G bestimmt, sehr gross gegen 1 gewählt wird, und falls man sich auf die Betrachtung niederer Anregungsstufen beschränkt, nämlich solcher Zustände, deren Energiequantenzahl $n \ll L^3$ ist, so begeht man in sämtlichen obigen Formeln nur Fehler der Ordnung n/L^3 , wenn man in der Transformation (12) rechterhand diejenigen Summenglieder $(n_1 n_2 \dots)$ weglässt, für welche eine oder mehrere der Zahlen $n_i \geq 2$ sind. Am Beispiel der Eigenfunktionen $n = 2$ ist dies leicht zu sehen: unterdrücken wir rechterhand in (10) die einfachen Summen $\sum_l u_l e^{i \dots}$ (d. s. die Summenglieder mit

$n_l = 2$), so sind die Funktionen $U_{hh'}$ zwar nicht mehr exakt, aber doch noch näherungsweise (nämlich bis auf Fehler der Ordnung L^{-3}) orthogonal und normiert; auch der Umstand, dass sie nicht mehr linear unabhängig sind (L^3 sind von den übrigen $L^3(L^3-1)/2$ abhängig), schadet nichts, da die relative Anzahl der abhängigen Funktionen klein ist (nämlich wieder von der Ordnung L^{-3})¹⁾. Desgleichen bleiben die Matrixelemente (14) richtig bis auf Fehler der Ordnung L^{-3} . Entsprechendes sieht man nun aber leicht auch für höhere n ein, sofern nur $L^3 \gg n$ ist. Wenn wir also bestimmte Energieeigenwerte ins Auge fassen und bei festem n zur Grenze $L \rightarrow \infty$ übergehen, so gehen die Fehler, die man durch Weglassung der mehr als einfach angeregten Oszillatorzustände ($n_l \geq 2$) in (12) begeht, gegen Null. Damit wird aber offenbar der Oszillatorcharakter des Modells unwesentlich: ersetzt man die Funktionen $u(n_1 n_2 \dots)$ ($n_l = 0$ oder 1) durch andere (orthogonale und normierte) Funktionen, welche die gleiche Translationsgruppe haben, und transformiert man diese gemäss (12), so wird diese Transformation im Limes $L = \infty$ wieder unitär (s. § 2).

Die Verallgemeinerung der obigen Formeln für den Fall, dass mehrere Oszillatortypen vorhanden sind, macht keine Schwierigkeiten. Numerieren wir die Oszillatortypen durch einen Index s [Masse m_s , Eigenfrequenz ω_s , Ruhelagen $\mathbf{r}_{sl} = \mathbf{r}_{s0} + \mathbf{r}_l$ (s. (1)), Elongationen $(m_s \omega_s)^{-1/2} q_{sl}$ (in gewissen Schwingungsrichtungen $\mathbf{e}_s$)], so lautet jetzt die Hamiltonfunktion der ungekoppelten Oszillatoren:

$$H^{\text{Osz}} = \frac{1}{2} \sum_s \omega_s \sum_l (p_{sl}^2 + q_{sl}^2) \quad (17)$$

und die Energieeigenwerte und die Eigenfunktionen sind von der Form:

$$E = \hbar \sum_s \omega_s \sum_l (n_{sl} + \frac{1}{2}), \quad u = \prod_s u_s, \quad \text{wo} \quad u_s = \prod_l u_{n_{sl}}(q_{sl}). \quad (18)$$

Die zu einem Eigenwert E gehörigen Funktionen u sind gekennzeichnet durch gemeinsame Werte der Zahlen $n_s = \sum_l n_{sl}$. Die zu einem bestimmten Zahlwert n_s gehörenden Funktionen u_s setzen wir nun, gemäss der Transformation (12), linear zu neuen Funktionen (U_s) zusammen, und deren Produkte ($\prod_s U_s$) dienen uns dann als neue Eigenfunktionen aller Oszillatoren. Wir haben

¹⁾ Man könnte die überzähligen Funktionen $U_{hh'}$ dadurch ausschalten, dass man die Vektoren $\mathbf{k}_h, \mathbf{k}_{h'}$ anstatt über alle (L^3) nur über L^3-1 Gitterpunkte in der Zelle des reziproken Gitters laufen liesse.

also jetzt jede Zahl n_s in ganze, nicht negative Zahlen N_{sh} additiv zu zerlegen und diese Zahlen N_{sh} den Gitterpunkten h des $\mathfrak{k}$ -Raumes (7) zuzuordnen:

$$n_s = \sum_l n_{sl} = \sum_h N_{sh}. \quad (19)$$

Indem wir die Produktbildung über die Oszillatorsorten s ausgeführt denken, können wir die transformierten Eigenfunktionen $(\prod_s U_s)$ so schreiben:¹⁾

$$U(\{N_{sh}\}) = L^{-\frac{3}{2} \sum_s n_s} (\prod_s \prod_h N_{sh}!)^{-\frac{1}{2}} \cdot \sum_{\sum_l n_{sl} = n_s} (\prod_s \prod_l n_{sl}!)^{-\frac{1}{2}} u(\{n_{sl}\}) \prod_s \left(\sum_P e^{i P \varphi_s} \right) \quad (20)$$

wo:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_s &= \underbrace{\mathfrak{k}_1 \mathbf{r}_{s1_1} + \mathfrak{k}_1 \mathbf{r}_{s1_2} + \dots + \mathfrak{k}_2 \mathbf{r}_{s1} + \dots + \dots}_{N_{s1}\text{-mal}} + \underbrace{\dots}_{N_{s2}\text{-mal}} \\ &= \underbrace{\mathbf{r}_{s1} \mathfrak{k}_{h_1} + \mathbf{r}_{s1} \mathfrak{k}_{h_2} + \dots}_{n_{s1}\text{-mal}} + \underbrace{\mathbf{r}_{s2} \mathfrak{k}_h + \dots + \dots}_{n_{s2}\text{-mal}} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Ferner bilden wir für jedes Indexpaar s, h eine Matrix $Q_{sh} + iP_{sh}$, deren Matrixtabelle bezüglich der Zahl N_{sh} mit der oben (S. 95) angegebenen Tabelle (für $Q_h + iP_h$) übereinstimmt, und die bezüglich aller übrigen Zahlen $N_{s'h'}$ ($s' \neq s$ oder $h' \neq h$) Einheitsmatrix ist; $Q_{sh} - iP_{sh}$ ist die transponierte Matrix. Durch diese Matrizen drücken sich die Matrizen q_{sl} und p_{sl} linear aus:

$$q_{sl} = L^{-3/2} \cdot \frac{1}{2} \sum_h [(Q_{sh} + iP_{sh}) e^{i(\mathfrak{k}_h \mathbf{r}_{sl})} + (Q_{sh} - iP_{sh}) e^{-i(\mathfrak{k}_h \mathbf{r}_{sl})}] \quad (22)$$

$$p_{sl} = L^{-3/2} \cdot \frac{1}{2i} \sum_h [(Q_{sh} + iP_{sh}) e^{i(\mathfrak{k}_h \mathbf{r}_{sl})} - (Q_{sh} - iP_{sh}) e^{-i(\mathfrak{k}_h \mathbf{r}_{sl})}]. \quad (23)$$

Geht man bei festgehaltenen Zahlen n_s zur Grenze $L \rightarrow \infty$ über, so kann man in (20) rechterhand alle Summenglieder, für welche bezüglich irgendeiner Gitterzelle l

$$\sum_s n_{sl} \geq 2$$

ist, ohne Fehler unterdrücken; diejenigen Zustände, in denen irgendeine Zelle l mehr als einfach angeregt ist (in einem oder in mehreren Oszillatoren s), spielen also im Limes $L = \infty$ keine Rolle.

¹⁾ Die Schreibweise der Funktionsargumente $\{N_{sh}\}$ bzw. $\{n_{sl}\}$ soll andeuten: die Funktion U bzw. u hängt von der Gesamtheit der Parameter $N_{sh}(N_{11}, N_{12}, \dots)$ bzw. $n_{sl}(n_{11}, n_{12}, \dots)$ ab.

Nach diesen Vorbereitungen können wir dazu übergehen, die *Oszillatoren durch das elektromagnetische Feld zu koppeln*. Den Feldgrößen wird man natürlich die gleiche Zyklizitätsbedingung auferlegen wie dem Gitter, sodass in ihren Fourierzerlegungen ebenfalls nur Wellenzahlvektoren $\mathbf{k}$ der Art (7) vorkommen (wobei aber die Indizes h_i jetzt *nicht* auf den Bereich (8) zu beschränken sind). In bekannter Weise trennen wir das eigentliche „*Strahlungsfeld*“, das nur aus transversalen Lichtwellen besteht, ab und quantisieren nur dieses (im Sinne der Dirac'schen Theorie), während die durch das restliche Feld bewirkte Kopplung der Oszillatoren durch *elektrostatische Dipol-Wechselwirkungen* dargestellt werden soll, deren Anteil an der Hamiltonfunktion von der Form ist:

$$H^{\text{Pol}} = \frac{1}{2} \sum_{s,l} \sum_{s',l'} \alpha_{sl, s'l'} q_{sl} q_{s'l'}. \quad (24)$$

Bezeichnen wir die Schwingungsrichtung der s^{ten} Oszillatorsorte durch einen Einheitsvektor $\mathbf{e}_s$, und nennen wir ihre „Oszillatorstärke“:

$$\frac{e_s^2}{m_s} = f_s,$$

so ist das elektrische Dipolmoment eines Oszillators (s, l) gleich $\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{e}_s (m_s \omega_s)^{-1/2} q_{sl} = \mathbf{e}_s \cdot (f_s / \omega_s)^{1/2} q_{sl}$. In (24) ist jetzt unter $\alpha_{sl, s'l'} q_{sl} q_{s'l'}$ zu verstehen die potentielle Energie des Dipols (s, l) im Felde des Dipols (s', l') und der in allen anderen Periodizitätsbereichen zu (s', l') kongruent liegenden Dipole. Wenn also $\Psi(\mathbf{r})$ das Potential darstellt, das am Orte $\mathbf{r}$ hervorgerufen wird durch eine unendliche Schar von Einheitspolen, welche sich in den Eckpunkten des „Übergitters“ $\tau_1 \cdot L \mathbf{a}_1 + \tau_2 \cdot L \mathbf{a}_2 + \tau_3 \cdot L \mathbf{a}_3$ ($\tau_1 \tau_2 \tau_3 = \text{ganze Zahlen}$) befinden¹⁾, so werden die Koeffizienten α in (24):

$$\alpha_{sl, s'l'} = \left(\frac{f_s}{\omega_s} \frac{f_{s'}}{\omega_{s'}} \right)^{1/2} (\mathbf{e}_s \text{ grad}_s) (\mathbf{e}_{s'} \text{ grad}_{s'}) \Psi(\mathbf{r}_{sl} - \mathbf{r}_{s'l'}). \quad (25)$$

¹⁾ Damit die Reihe für Ψ konvergiert, überlagert man dem Übergitter zweckmässig noch eine homogene Raumlading von der Dichte

$$\frac{\Delta \Psi}{-4\pi} = - \frac{1}{L^3 (\mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3])}.$$

Die Funktion $\Psi(\mathbf{r})$ ist dann diejenige Lösung dieser Poisson-Gleichung, welche im Übergitter periodisch ist und im Nullpunkt unendlich wird wie $|\mathbf{r}|^{-1}$ (vgl. etwa M. BORN, l. c., S. 723 ff.). — Die unendlichen Selbstpotentiale der Punktladungen sollen im folgenden immer abgezogen sein, ohne dass dies besonders vermerkt ist.

Die *Hamiltonfunktion des Gesamtsystems* (Oszillatoren plus Feld) setzt sich dann folgendermassen zusammen:

$$H = H^{\text{Osz}} + H^{\text{Pol}} + H^{\text{Str}} + H' + H''. \quad (26)$$

H^{Osz} und H^{Pol} sind durch (17) und (24) erklärt; H^{Str} bedeutet die Hamiltonfunktion des Strahlungsfeldes im ladungsfreien Raum, deren nähere Beschreibung sich hier erübrigt; $H' + H''$ endlich stellt die Kopplung zwischen Oszillatoren und Strahlungsfeld dar: ist $\mathfrak{A}(\mathbf{r})$ das (quellenfreie) Vektorpotential der Lichtwellen am Orte $\mathbf{r}$, so lauten diese Kopplungsterme, unter Benutzung der obigen Bezeichnungen:

$$H' = - \sum_s (f_s \omega_s)^{1/2} \sum_l p_{sl} (\mathbf{e}_s \mathfrak{A}(\mathbf{r}_{sl})), \quad (27)$$

$$H'' = \frac{1}{2} \sum_s f_s \sum_l (\mathbf{e}_s \mathfrak{A}(\mathbf{r}_{sl}))^2. \quad (28)$$

Der Wert von $\mathfrak{A}$ ist hier jeweils am Ort der *Ruhelage* eines Oszillators genommen, in der Annahme, dass die Elongationen sehr klein gegen die Wellenlängen sind (Vernachlässigung der magnetischen Lorentz-Kraft).

Denken wir uns nun H (26) als Matrix dargestellt, und zwar bezüglich der Oszillator-Variablen im Schema der oben definierten Zahlen N_{sh} (mit Hilfe von (22), (23)), und bezüglich der Variablen des Strahlungsfeldes etwa im Schema der „Photonenzahlen“ der DIRAC'schen Strahlungstheorie, so führt die Frage nach dem Brechungsindex einer ebenen Welle auf das Hauptachsenproblem dieser Matrix H . Die kanonische Transformation (22), (23) bewirkt eine *Separation der Variablen*: eine Oszillatorwelle $\mathbf{k}_h$ ist nur mit solchen Strahlungskomponenten („Photonensorten“) gekoppelt, deren Wellenzahlvektoren $\mathbf{k}$ sich von $\pm \mathbf{k}_h$ um $\sigma_1 \mathbf{b}_1 + \sigma_2 \mathbf{b}_2 + \sigma_3 \mathbf{b}_3$ unterscheiden, wo $\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3$ ganze Zahlen sind¹⁾. Das Hauptachsenproblem reduziert sich damit auf ein solches, in dem nur noch *zwei* ebene Gitterwellen (mit $\mathbf{k}_h = + \mathbf{k}$ und $\mathbf{k}_h = - \mathbf{k}$) auftreten. Die Lösung dieses reduzierten Problems lässt sich, da es sich ja formal wiederum um ein System linear gekoppelter harmonischer Oszillatoren handelt, aus der Lösung des entsprechenden *klassischen* Problems (Hauptachsenproblem

¹⁾ Im Term H' verifiziert man dies unmittelbar, indem man p_{sl} aus (23) einsetzt und die Summation über die Gitterpunkte l mit Hilfe von (9) ausführt. Ebenso sieht man, dass durch H'' nur Lichtwellen der genannten Art miteinander gekoppelt werden. Für den Term H^{Pol} erhält man durch Einsetzen von (22) in (25) und (24) zunächst eine Doppelsumme nach h, h' , doch sind die Summenglieder mit $\mathbf{k}_h \neq \pm \mathbf{k}_{h'}$ Null, wie man durch Fourieranalyse der periodischen Funktion $\Psi(\mathbf{r}_{sl} - \mathbf{r}_{s'l'})$ in (25) (vgl. Anm. ¹⁾, S. 99) leicht beweist.

der quadratischen *Form* H) unmittelbar konstruieren: die Eigenwerte der Matrix H sind (von einer unendlichen „Nullpunktsenergie“ abgesehen) lineare ganzzahlige Aggregate der klassischen Normalschwingungsfrequenzen (ν_k) mal $\hbar$. Von diesen klassischen Frequenzen ν_k interessiert vor allem diejenige (ν_0), die im Limes verschwindender Strahlungskopplung ($f_s \rightarrow 0$) in $c/|\mathbf{k}|$ übergeht¹⁾; die Phasengeschwindigkeit der betreffenden ebenen Welle definiert nämlich den klassischen Brechungsindex:

$$\frac{\nu_0}{|\mathbf{k}|} = \frac{c}{n}.$$

Der quantentheoretische Sinn dieser Phasengeschwindigkeit erhellt daraus, dass die Matrix des Vektorpotentials $\mathfrak{A}$ der Lichtwellen, in demjenigen Schema, welches H diagonal macht, Matrixelemente der Form

$$\text{const} \cdot e^{\pm i(\mathbf{k}\mathbf{r}) \pm i\nu_0 t}$$

aufweist, wie ja überhaupt alle klassischen Formeln, wenn man sie als Matrixgleichungen auffasst, ihre Gültigkeit behalten müssen. Die vorstehende Definitionsgleichung des Brechungsindex n ist deshalb auch in der Quantentheorie sinnvoll; im Falle des Oszillatormodells führt sie trivialerweise auf die klassischen Dispersionsformeln.

§ 2. Idealer Isolator.

Der Kristall sei jetzt aus Kernen und Elektronen aufgebaut, deren statische Wechselwirkung Coulomb'scher Art ist. Dabei soll aber, wie in der Einleitung schon gesagt wurde, in diesem Abschnitt (§ 2) die einschränkende Annahme gemacht werden, dass der Kristall aus annähernd abgeschlossenen Einzelsystemen („Ionen“) zusammengesetzt ist, das soll heissen: die Schrödingerschen Ladungsdichten der zu einem Ion gehörigen Teilchen sollen so stark nach aussen abklingen, dass die Ladungswolken verschiedener Ionen nicht merklich übereinandergreifen²⁾. Ausserdem soll die lineare Ausdehnung der Ionen so klein gegen ihre Abstände sein, dass in den statischen Wechselwirkungen verschiedener Ionen höchstens noch die Dipolkräfte berücksichtigt zu werden brauchen.

¹⁾ Die übrigen ν_k gehen in dieser Grenze in ω_s oder in

$$c/|\mathbf{k} + \sigma_1 \mathbf{b}_1 + \sigma_2 \mathbf{b}_2 + \sigma_3 \mathbf{b}_3|$$

über. c bedeutet die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit.

²⁾ Dann kann man bekanntlich die Entartung, die durch die Möglichkeit des Elektronen-Austausches zwischen verschiedenen Ionen bedingt ist, ausser Acht lassen.

Wir betrachten zunächst die *Hamiltonfunktion der Materie* allein, wozu wir auch die potentielle Energie der statischen (Coulomb'schen) Wechselwirkung rechnen, die hier, der Zyklicitätsforderung entsprechend, die Form hat:

$$\frac{1}{2} \sum_k \sum_{k'} e_k e_{k'} \Psi(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'})$$

(die Potentialfunktion Ψ hat dieselbe Bedeutung wie in § 1, s. S. 99; die Summen nach k, k' sind über alle Elementarteilchen zu erstrecken, die im Periodizitätsbereich $G(3)$ liegen). Aus der Hamiltonfunktion der Materie spalten wir weiterhin solche Anteile ab, die in den Koordinaten der verschiedenen „Ionen“ *separiert* sind:

$$H^0 = \sum_J H_J. \quad (29)$$

Zu H_J rechnen wir, ausser der kinetischen und der inneren potentiellen Energie des Ions J^1), das Potential des Ions J im Felde eines Gitters von elektrischen Polen, die dadurch entstehen, dass man jedes andere Ion (J') durch seine resultierende Ladung im elektrischen Schwerpunkt²⁾ ($\bar{\mathbf{r}}_{k'} = \mathbf{r}_{J'}$) ersetzt:

$$H_J = \sum_{\substack{k \\ (\text{in } J)}} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k + \frac{1}{2} e_k \sum_{\substack{k' \\ (\text{in } J)}} e_{k'} \Psi(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}) + e_k \sum_{\substack{k' \\ (\text{ausserhalb } J)}} e_{k'} \Psi(\mathbf{r}_k - \bar{\mathbf{r}}_{k'}) \right\}. \quad (30)$$

Wir benutzen diese Operatoren H_J zur Konstruktion der Eigenwerte und Eigenfunktionen der Schrödingergleichungen:

$$(H_J - E_J) u_J = 0,$$

aus denen sich dann die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Gleichung

$$(H^0 - E_n) u_n = 0 \quad (31)$$

als Summen bzw. als Produkte zusammensetzen. Zur Vereinfachung denken wir uns die Eigenfunktionen u_n reell, sowie aufeinander orthogonal und normiert. Den tiefsten Eigenwert von H^0 nehmen wir als nicht-entartet an; er sei E , und die zugehörige Eigenfunktion sei $u = U$ (ohne Index). Die nächst höheren Eigenwerte (E_s) entsprechen Zuständen, in denen *ein* Ion angeregt ist; sie sind mindestens L^3 -fach entartet; die zugehörigen Eigenfunktionen nennen wir u_{sl} , wobei der Index l auf die Zelle verweist,

¹⁾ Dazu gesellt sich automatisch die statische Wechselwirkung der in verschiedenen Periodizitätsbereichen kongruent liegenden Ionen (mit

$$\mathbf{r}_{J'} - \mathbf{r}_J = L(\tau_1 \mathbf{a}_1 + \tau_2 \mathbf{a}_2 + \tau_3 \mathbf{a}_3)).$$

²⁾ Gemeint ist der Ladungsschwerpunkt des Ions im Grundzustand.

in welcher das angeregte Ion liegt, während der Index s die (einfach) angeregten Zustände aller Ionen einer Zelle irgendwie durchnumeriert¹⁾. Indem wir den Ladungsschwerpunkt ($\mathbf{r}_J$) desjenigen Ions, das im Zustand (s, l) angeregt ist, nunmehr mit $\mathbf{r}_{sl}$ bezeichnen ($\mathbf{r}_{sl} = \mathbf{r}_{s0} + \mathbf{r}_l$, vgl. (1)), bilden wir aus den Eigenfunktionen u_{sl} die folgenden linearen Aggregate:

$$U_{sh} = L^{-3/2} \sum_l u_{sl} \cdot e^{i(\mathbf{k}_h \mathbf{r}_{sl})}, \quad (32)$$

wo der Wellenzahlvektor $\mathbf{k}_h$ die Mannigfaltigkeit (7), (8) durchläuft; die L^3 neuen Funktionen U_{sh} sind wieder orthogonal und normiert. — Von den Zuständen, in denen *mehrere* Ionen angeregt sind, sollen vorerst nur diejenigen in Betracht gezogen werden, bei welchen *die angeregten Ionen in verschiedenen Zellen liegen*; es soll also jede einzelne Zelle höchstens einfach angeregt sein. Die betreffenden Eigenfunktionen unterscheiden wir wie folgt: einer Zelle l , die im Zustand s angeregt ist, ordnen wir die Quantenzahlen

$$n_{sl} = 1, \quad n_{s'l} = 0 \quad \text{für } s' \neq s$$

zu, während für unangeregte Zellen l *alle* $n_{sl} = 0$ gesetzt werden; die Angabe aller Quantenzahlen $\{n_{sl}\}$ ²⁾ kennzeichnet uns dann den Zustand des ganzen Kristalls, und wir können die zugehörige Eigenfunktion u_n (Produkt der u_J) demgemäss $u(\{n_{sl}\})$ schreiben. Der betreffende Eigenwert von H^0 lautet:

$$E(\{n_{sl}\}) = E + \hbar \sum_s \omega_s n_s, \quad n_s = \sum_l n_{sl}; \quad (33)$$

dabei sind die „Frequenzen“ ω_s durch die Energiedifferenzen der einfach angeregten Zustände gegen den Grundzustand definiert:

$$\omega_s = \frac{E_s - E}{\hbar}. \quad (34)$$

Schliesslich kombinieren wir die zum gleichen Eigenwert (33) gehörigen Eigenfunktionen $u(\{n_{sl}\})$ linear gemäss den Formeln (19), (20), (21), wobei aber jetzt definitionsgemäss nur Funktionen $u(\{n_{sl}\})$ mit $\sum_s n_{sl} \leq 1$ auftreten. Die so gebildeten Funktionen $U(\{N_{sh}\})$ sind zwar nicht *exakt* orthogonal und normiert; wohl aber sind sie es — nach den Ausführungen im § 1 (s. S. 97 und 98) — im Limes $L = \infty$, und wir werden sie sogar wie

¹⁾ Im kontinuierlichen Energiespektrum eines Ions ist s ein kontinuierlich variabler Parameter.

²⁾ S. Anm. ¹⁾, S. 98.

ein *vollständiges* Orthogonalsystem behandeln können, sofern wir den Grenzfall $L = \infty$ im Auge behalten. In dieser Grenze spielen nämlich die übrigen, bisher noch nicht betrachteten Gitterzustände, d. s. diejenigen, in denen mehrere Ionen in *einer* Zelle angeregt sind¹⁾, keine Rolle, weil ihre relative Anzahl — verglichen mit den Zuständen $\sum_s n_{sl} \leq 1$ von gleicher Energie — in der Grenze $L \rightarrow \infty$ gegen Null geht.

Für das Folgende benötigen wir noch die Darstellung des elektrischen Dipolmoments eines Ions als Matrix im Schema der Zahlen N_{sh} . Bedeutet $\mathbf{r}_k$ die (vektorielle) Elongation einer Punktladung vom Ladungsschwerpunkt des betreffenden (unangeregten) Ions ($\mathbf{r}_k = \mathbf{r}_k - \bar{\mathbf{r}}_k$) so schreiben wir das Dipolmoment des Ions J :

$$\mathbf{d}_J = \sum_{(\text{in } J)} e_k \mathbf{r}_k. \quad (35)$$

Betrachten wir zuerst die Kombinationen des Grundzustandes mit den einfach angeregten Zuständen, deren Eigenfunktionen durch (32) dargestellt sind, so kommen die betreffenden Matrixelemente offenbar auf die Form:

$$\int dq U^* \mathbf{d}_J U_{sh} = L^{-3/2} \sum_{\substack{s \\ (\text{zu } J)}} \mathbf{d}_s e^{i(\mathbf{r}_h \mathbf{r}_{sl})},$$

wo der Index s über die angeregten Zustände des Ions J läuft und l dessen Zelle angibt ($\mathbf{r}_{sl} = \mathbf{r}_J$); $\mathbf{d}_s$ ist das Matrixelement von $\mathbf{d}_J$ (35), das dem Übergang des Ions J aus seinem Grundzustand in den Zustand s entspricht:

$$\mathbf{d}_s = \int dq u \mathbf{d}_J u_{sl}; \quad (36)$$

dieses Matrixelement ist unabhängig von der Nummer l der Zelle, in der J liegt. — Für die höheren Kombinationen unterscheiden sich die Rechnungen nicht wesentlich von denjenigen, die im § 1 zur Formel (15) bzw. (22) führten. Wir können sogar die Formel (22) unmittelbar zur Darstellung der Matrix $\mathbf{d}_J$ im Schema $\{N_{sh}\}$ verwenden; es ergibt sich:

$$\mathbf{d}_J = \sqrt{\frac{2}{\hbar}} \cdot \sum_{\substack{s \\ (\text{zu } J)}} \mathbf{d}_s q_{sl}, \quad (37)$$

¹⁾ Man könnte sie den Oszillator-Zuständen

$$n_{s_1 l} = 1, n_{s_2 l} = 1, \dots, n_{s_g l} = 1, n_{sl} = 0 \text{ für } s \neq s_1, s_2, \dots, s_g$$

entsprechen lassen; doch würde dies eine unnötige Komplikation bedeuten. Man kann zwar *allen* Eigenwerten von H^0 (29) solche von H^{0sz} (17) zuordnen, aber nicht umgekehrt: die Oszillator-Zustände mit $n_{sl} \geq 2$ haben hier kein Gegenstück.

wo $\mathbf{d}_s$ die Bedeutung (36) hat und wo für q_{sl} die Matrix (22) einzusetzen ist; dabei ist l wieder die Zellennummer von J , und $Q_{sh} + iP_{sh}$ bedeutet wiederum die Matrix, deren Tabelle bezüglich der Zahl N_{sh} auf S. 95 angegeben ist und die bezüglich der übrigen Zahlen $N_{s'h'}$ ($s' \neq s$ oder $h' \neq h$) Einheitsmatrix ist, während $Q_{sh} - iP_{sh}$ die transponierte Matrix bedeutet. Die Formel (37) gilt umso genauer, je grösser L ist, und kann im Limes $L = \infty$ als streng gültig angesehen werden. Wesentlich ist an diesem Ergebnis der Umstand, dass in (37) nur die Vektoren $\mathbf{d}_s$ vorkommen, d. h. nur diejenigen Matrixelemente des elektrischen Moments, welche den Übergängen eines Ions aus seinem *Grundzustand* in irgendwelche angeregte Zustände entsprechen, während die Kombinationen der *angeregten* Zustände eines Ions *untereinander* sich in der Grenze $L = \infty$ nicht mehr äussern¹⁾. Alle vorkommenden Vektoren $\mathbf{d}_s$ sind also je einer Absorptionslinie des betreffenden Ions (im Gitterpotential) zugeordnet; führen wir noch in üblicher Weise die „Oszillatorstärken“ der Absorptionslinien ein durch die Definitionsgleichungen:

$$f_s = \frac{2}{\hbar} \omega_s |\mathbf{d}_s|^2 \quad (38)$$

(mit (34) und (36)), und bezeichnen wir den Einheitsvektor in Richtung $\mathbf{d}_s$ mit $\mathbf{e}_s$:

$$\mathbf{e}_s = \frac{\mathbf{d}_s}{|\mathbf{d}_s|}, \quad (39)$$

so können wir schliesslich an Stelle von (37) auch schreiben:

$$\mathbf{d}_J = \sum_s \left(\frac{f_s}{\omega_s} \right)^{1/2} \mathbf{e}_s q_{sl}. \quad (40)$$

(zu J)

Von der Hamiltonfunktion der Materie (s. o.) haben wir nun noch denjenigen Teil zu berücksichtigen, der nach der Abspaltung von H^0 (29), (30) übrig bleibt; dieser Rest entspricht offenbar Dipol- und höheren Multipolkräften zwischen verschiedenen Ionen:

$$\begin{aligned}
 H^{\text{Mat}} - H^0 &= \frac{1}{2} \sum_J \sum_{\substack{J' \\ (J \neq J')}} \\
 &\cdot \sum_k \sum_{\substack{k' \\ (\text{in } J) \text{ (in } J')}} e_k e_{k'} \{ \Psi(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}) - \Psi(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{J'}) - \Psi(\mathbf{r}_J - \mathbf{r}_{k'}) \}.
 \end{aligned}$$

¹⁾ Sie sind durch die „Auswahlregeln“ der Oszillatoren (s, h) verboten. Damit fallen im Limes $L \rightarrow \infty$ auch die in der Einleitung erwähnten „falschen Resonanznenner“ fort.

Hiervon berücksichtigen wir, gemäss der am Anfang dieses Paragraphen formulierten Voraussetzung, nur die *Dipolkräfte*:

$$H^{\text{Mat}} - H^0 \subseteq H^{\text{Pol}} = \text{const} \\ + \frac{1}{2} \sum_J \sum_{\substack{J' \\ (J \neq J')}} (\mathfrak{d}_J \text{grad}_J) (\mathfrak{d}_{J'} \text{grad}_{J'}) \Psi(\mathbf{r}_J - \mathbf{r}_{J'}). \quad (41)$$

Beachtet man nun (33) und (40), und vergleicht mit (18) und (24), (25), so ist evident, dass die *Hamiltonfunktion der Materie*

$$H^{\text{Mat}} = H^0 + H^{\text{Pol}} \quad (42)$$

als Matrix im Schema der Zahlen N_{sh} dargestellt, abgesehen von einer additiven Konstanten (Einheitsmatrix), *die gleiche Gestalt hat wie im Falle des Oszillatormodells* (§ 1)¹⁾, freilich nur im Limes $L = \infty$. Ein nebensächlicher Unterschied liegt lediglich darin, dass jetzt in H^{Pol} (24) in der Doppelsumme nach s, s' diejenigen Indexpaare s, s' wegfallen, in denen s und s' angeregten Zuständen *desselben* Ions entsprechen (Beschränkung auf $\mathbf{r}_{sl} \neq \mathbf{r}_{s'l'}$).

Die *Kopplung der Materie mit dem Strahlungsfelde* wird dargestellt durch die Operatoren:

$$H' = - \sum_k \frac{e_k}{m_k} \left(\mathfrak{A}(\mathbf{r}_k) \cdot \frac{\hbar}{i} \text{grad}_k \right), \quad (43)$$

$$H'' = \frac{1}{2} \sum_k \frac{e_k^2}{m_k} |\mathfrak{A}(\mathbf{r}_k)|^2. \quad (44)$$

Wir diskutieren zunächst den Fall, dass alle in Betracht kommenden *Lichtwellenlängen sehr gross gegen die linearen Dimensionen der Ionen* sind, so dass wir für jedes einzelne Ion nur die Operatoren der „*Dipolstrahlung*“ zu berücksichtigen brauchen; dies läuft bekanntlich darauf hinaus, dass man den Wert des Vektorpotentials $\mathfrak{A}$ in (43) und (44) jeweils am Ort des zugehörigen elektrischen Schwerpunktes (d. h. bei $\mathbf{r}_k = \mathbf{r}_J$ anstatt bei $\mathbf{r}_k + \mathbf{r}_k$) nehmen kann. Auf Grund der wohlbekannten Relation („*Summenregel für die Oszillatorstärken*“):

$$\sum_{\substack{k \\ (\text{in } J)}} \frac{e_k^2}{m_k} = \frac{2}{\hbar} \sum_{\substack{s \\ (\text{zu } J)}} \omega_s \frac{(\mathfrak{d}_s \mathbf{c})(\mathfrak{d}_s \mathbf{c}')}{(\mathbf{c} \mathbf{c}')} = \sum_{\substack{s \\ (\text{zu } J)}} f_s \frac{(\mathbf{e}_s \mathbf{c})(\mathbf{e}_s \mathbf{c}')}{(\mathbf{c} \mathbf{c}')} \quad (45)$$

(wo $\mathbf{c}$ und $\mathbf{c}'$ zwei beliebige konstante Vektoren sind) geht dann

¹⁾ Dort stand H^{Osz} an Stelle von H^0 .

H'' (44) unmittelbar in den Ausdruck (28) des § 1 über. Beachtet man ferner, dass der Operator

$$\left(\sum_{\substack{k \\ (\text{in } J)}} \frac{e_k^2}{m_k} \right)^{-1} \cdot \sum_{\substack{k \\ (\text{in } J)}} \frac{e_k}{m_k} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k}$$

zur x -Komponente von $\mathfrak{d}_J$ (35) bzw. (40) kanonisch konjugiert ist, so ist leicht zu sehen (ebenfalls auf Grund der Relation (45)), dass die Matrix

$$\left(\sum_{\substack{k \\ (\text{in } J)}} \frac{e_k}{m_k} \frac{\hbar}{i} \text{grad}_k \right) = \sum_{\substack{s \\ (\text{zu } J)}} (f_s \omega_s)^{1/2} \mathbf{e}_s p_{sl}$$

sein muss, wo p_{sl} die zu q_{sl} kanonisch konjugierte Matrix (23) bedeutet; damit geht aber auch H' (43) in den Ausdruck (27) des § 1 über.

Damit ist gezeigt, dass, bei Beschränkung auf *Dipolstrahlungs-Terme*, die *Hamiltonfunktion des Gesamtsystems*

$$H = H^{\text{Mat}} + H^{\text{Str}} + H' + H'', \quad (46)$$

im Schema der Zahlen N_{sh} (und der „Photonenzahlen“ des Strahlungsfeldes) dargestellt, im Limes $L = \infty$ mit der *Hamiltonfunktion eines „Ersatzoszillatoren“-Modells* (26) identisch wird: man braucht nur jedes „Ion“ durch eine Serie von harmonischen Oszillatoren am Ort des betreffenden Ladungsschwerpunktes zu ersetzen, und zwar benötigt man für jede Absorptionslinie des Ions (vom Grundzustande aus, bei aufgehobenen Entartungen) je einen linearen Oszillator, dessen Eigenfrequenz ω_s durch (34), dessen Schwingungsrichtung $\mathbf{e}_s$ durch (39) und dessen Oszillatorstärke $f_s = e_s^2/m_s$ durch (38) bestimmt ist¹⁾. Die Lösung des Eigenwertproblems von H (46) unterscheidet sich also nicht von der im § 1 skizzierten Lösung²⁾: man kann die Formeln der klassischen Theorie als Matrixgleichungen einfach übernehmen; insbesondere ergibt sich die *klassische Formel für den Brechungsindex*, mit den Materialkonstanten (34), (38) und (39).

Dieser Schluss wird aber offenbar hinfällig, wenn die Beschränkung auf die Dipolstrahlungsterme der einzelnen Ionen nicht mehr erlaubt ist (wie z. B. wenn die magnetische Lorentzkraft auf die bewegten Elektronen eine Rolle spielt). Nimmt man nämlich in den Kopplungs-Operatoren H' (43) und H'' (44) das

¹⁾ Dem kontinuierlichen Energiespektrum entspricht eine unendliche Schar von Oszillatoren mit infinitesimalen Oszillatorstärken.

²⁾ Abgesehen von dem oben erwähnten Umstand, dass die Ersatzoszillatoren eines und desselben Ions nicht miteinander statisch zu koppeln sind.

Vektorpotential $\mathfrak{A}$ ohne Vernachlässigung an den Orten $\mathbf{r}_k = \bar{\mathbf{r}}_k + \mathbf{r}_k$ (anstatt bei $\bar{\mathbf{r}}_k$), so treten die bekannten „retardierten“ Matrizen auf, die sich nicht mehr durch die Ersatzoszillator-Daten (34), (38), (39) allein darstellen lassen, sofern man nicht einschränkende Voraussetzungen bezüglich der Ionenmodelle machen will. Ausserdem ist dann die Kopplung zwischen materiellen und Strahlungsozillatoren nicht mehr linear. In diesem Falle ist also das klassische Bild für eine quantitative Beschreibung nicht mehr ohne weiteres brauchbar.

Was speziell die *optische Aktivität* (Drehung der Polarisations-ebene) anbelangt, so wird derjenige Teil des Effektes, den man schon bei Beschränkung auf die Dipolstrahlungsterme der Ionen erhält, bei hinreichend langwelligem Licht vollkommen der klassischen Oszillator-Theorie entsprechen müssen, und zwar wieder mit den Oszillator-Daten (34), (38) und (39); es ist dies derjenige Drehungseffekt, der durch die *asymmetrische Anordnung der Ionen im Gitter* hervorgerufen wird. Dagegen ist das Drehvermögen des *einzelnen Ions oder Moleküls*¹⁾ gerade durch die Matrixelemente der Quadrupolstrahlung des Moleküls bestimmt, also *nicht* aus dem gleichen Ersatzmodell berechenbar wie der Brechungsindex. Das Oszillatormodell ist zur korrespondenzmässigen Wiedergabe der Phasenbeziehungen eben nur für solche Teilchenpaare geeignet, die *verschiedenen* Ionen angehören, nicht aber für Teilchenpaare eines und desselben Ions.

Schlussbemerkungen.

Ein Teil der oben gewonnenen Aussagen wird zweifellos auch für solche Kristalle noch Gültigkeit beanspruchen dürfen, die von dem im § 2 behandelten Idealbild mehr oder minder stark abweichen. Nötigenfalls wird man dann unter den „Ionen“ grössere Einheiten verstehen müssen; falls Austauschkräfte und höhere als Dipolkräfte auch über die Grenzen der Zellen hinaus wirksam sind, wird man sogar zweckmässig den Kristall in (parallel-epipedische) Bereiche (I) aufteilen, die mehrere Zellen umfassen, diese nach Art der „Ionen“ in § 2 behandeln und schliesslich die Gitterperiodizität durch eine Mittelung wiederherstellen. Wenn es möglich ist, diese Bereiche I so gross zu wählen, dass die zwischen fremden Bereichen I noch vorhandenen Austausch- und Quadrupolkräfte nach Art von Oberflächenkräften vernachlässigbar sind, während I andererseits noch sehr klein gegen den Wellen-

³⁾ Vgl. M. BORN und P. JORDAN, *Elementare Quantenmechanik*, Springer 1930, § 47; L. ROSENFELD, *Zeitschr. f. Phys.* **52**, 161, 1928.

längen kubus bleibt, so wird sich für den Brechungsindex wieder eine klassische Formel ergeben.

Allerdings bedeutet dann die Beschränkung auf *Dipolstrahlungsterme* (der einzelnen Bereiche I) unter Umständen eine erheblich stärkere Vernachlässigung als im § 2. Wenn beispielsweise die Schrödinger'sche Ladungsdichte einzelner Elektronen sich über Gebiete von der Grössenordnung einer Gitterzelle erstreckt, so werden Längen von der Grössenordnung der Gitterkonstanten, bzw. die entsprechenden Phasendifferenzen, in den Dipolstrahlungstermen nicht zur Geltung kommen; infolgedessen werden aber die Orte der Ersatzoszillatoren entsprechend undefiniert, d. h. eine genauere Festlegung derselben in einer Gitterzelle würde nicht mehr sinnvoll sein, und damit entfällt offenbar die Möglichkeit, das *Drehvermögen* (auch den durch die Gitterstruktur bedingten Teileffekt) aus dem Oszillatormodell abzuleiten. Dagegen sind die *Brechungsindizes* (auch für doppelbrechende Kristalle) viel weniger empfindlich gegen Verrückungen der Oszillatoren in einer Zelle, und man darf daher wohl erwarten, dass die Erscheinungen der einfachen und Doppelbrechung in durchsichtigen Kristallen, auch wenn diese dem Bilde des „idealen Isolators“ nicht mehr sehr nahekommen, durch ein einfaches Oszillatormodell noch einigermaßen quantitativ wiedergegeben werden.

Physikalisches Institut der Universität Zürich
