

Festkörpertheorie

A. Klümper

Bergische Universität Wuppertal

Inhaltsverzeichnis

Festkörpertheorie

A. Klümper	1
1 Struktur von Festkörpern	5
1.1 Periodische Strukturen	5
1.2 Das reziproke Gitter	7
1.3 Kristallsymmetrien	11
2 Bandelekttronen	21
2.1 Ein-Elektron Näherung und periodisches Gitterpotential . . .	21
2.2 Geschwindigkeit und effektive Masse ($\vec{k}\vec{p}$ -Näherung)	25

Inhalt der theoretischen Festkörperphysik sind die *Struktur* und die *elementaren Anregungen* sowie diejenigen Eigenschaften fester Körper, die sich damit verstehen lassen. Diese Vorlesung wird die Betonung auf die *theoretischen Konzepte* legen, die eine Beschreibung von Festkörpern gestatten.

Es ist klar, daß Festkörper ebenso wie Atome und Moleküle nur im Rahmen einer *Quantentheorie* verstanden werden können. Insbesondere garantieren erst Quanteneffekte die *Stabilität der Materie*.

- endliche Grundzustandsenergie E_0 ,
- thermodynamische Stabilität $E_0 \simeq N$, nur wenn schwere Teilchen mit leichten Fermionen wechselwirken (Dyson, Lieb, Thirring)

Ferner erklärt die Quantentheorie die (chemische) Bindung.

Hin und wieder können manche Eigenschaften kondensierter Materie auch mit klassischer Mechanik und Statistik behandelt werden. Über die Legitimität solcher Zugänge wird man sich im einzelnen Gedanken machen müssen.

Zunächst befindet man sich in der Festkörperphysik wie in der Atomphysik, aber anders als in der Kernphysik, in der glücklichen Lage, den *Hamiltonoperator*, der die *Dynamik* und *Statistik* beschreibt, genau zu kennen. Jeder Festkörper besteht aus Elektronen der Masse m und der Ladung $-e$ sowie aus Kernen der Massen M_k und der Ladungen $Z_k e$. Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen ist rein *elektromagnetisch*. Der überwiegende Teil dieser Wechselwirkung ist die Coulomb-Wechselwirkung

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_k \frac{P_k^2}{2M_k} + e^2 \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + e^2 \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|} - e^2 \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|r_i - R_k|} \quad (0.1)$$

Andere Anteile (relativistischen Ursprungs) können gelegentlich für gewisse Details von Bedeutung sein [Spin-Bahn-Wechselwirkung, bei schweren Kernen Massenformel].

Die einzigen nichttrivialen Parameter, die sich durch eine Skalentransformation nicht beseitigen lassen, sind die Kernladungszahlen Z_k und die Massenverhältnisse m/M_k . Tatsächlich hängen die Massen M_k , von einer meist kleinen Isotopiebreite abgesehen, nur von Z_k ab. Es ist faszinierend, daß so wenige Parameter das ganze Spektrum der Erscheinungsformen von Festkörpern überstreichen. Der Einfluß der Z_k ist wie bei den Atomen bizarr. Aus den gleichen Gründen (Schaleneffekte) hängt nicht nur die Chemie, sondern auch die FK-Physik empfindlich von Z_k ab.

Aufbau der Vorlesung:

Kapitel I wendet sich dem ersten Problem, nämlich der *Kristallisation*, zu. Sicherlich setzt die Kristallbildung eine Lokalisierung der Kerne voraus, was für kleine Massenverhältnisse m/M_k gesichert scheint. Für $m \simeq M_k$ würde kondensierte Materie sehr wahrscheinlich keine feste räumliche Struktur annehmen. Eine *einheitliche Begründung* der Tendenz zur Kristallbildung ist *nicht bekannt*. Sie erfordert die Lösung der Schrödinger-Gleichung für $\sim 10^{23}$ wechselwirkende Teilchen, aus denen typischerweise makroskopische Objekte aufgebaut sind. Dies ist ein äußerst schwieriges Problem. Für “kleine” Systeme ($\sim 10^3$ Teilchen) sind Computersimulationen möglich (Molekulardynamik, ...).

Es gehen jedoch nicht alle Substanzen bei tiefen Temperaturen in einen kristallinen Zustand über. Ausnahmen sind

- He (Nullpunktschwankungen)
- Gläser (eingefrorene Unordnung)
- Quasikristalle

Kapitel II Bandelektronen

Kapitel III Gitterschwingungen

Kapitel IV Supraleitung

Kapitel V Dielektrische Formulierung des Elektronengases

Anhang Vielteilchentheorie (2. Quantisierung, Greensche Funktionen)

1 Struktur von Festkörpern

1.1 Periodische Strukturen

Aus den in der Einleitung genannten Gründen wollen wir uns nicht mit der eigentlichen Frage der Kristallbildung beschäftigen. Vielmehr wenden wir uns den geometrischen Eigenschaften des idealen Kristalls zu. Wir führen einige Begriffe ein:

Bravais-Gitter: bezeichnet das Periodizitätsgitter R an dessen Punkten Kopien von elementaren Bausteinen (bestehend aus Atomen, Molekülen, ...) angehängt sind. Dabei hat die Menge R folgende Eigenschaft ((a) und (b) sind äquivalent):

- (a) R ist eine (unendliche) Menge von diskreten Punkten, wobei Anordnungen und Orientierungen der Punkte gleich erscheinen, gleichgültig von welchem Punkt aus betrachtet.
- (b) R enthält genau die Punkte

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbf{Z} \quad (1.1)$$

und $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, sind linear unabhängige Vektoren.

Die Vektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ wie in (b) sind nicht eindeutig bestimmt. Jeder Satz $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, der das Bravais-Gitter nach (b) *erzeugt* oder *aufspannt*, konstituiert sogenannte **primitive Vektoren** (Translationen).

Bemerkung:

- die Menge aller Translationen, unter denen ein Kristall invariant ist, bildet eine Vektorgruppe, die Translationsgruppe des Kristalls,
- sind $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ primitiv, so sind

$$\vec{a}'_i = \sum_j m_{ij} \vec{a}_j, \quad (1.2)$$

primitiv genau dann, wenn $m_{ij} \in \mathbf{Z}$ und $\det(m_{ij}) = \pm 1$.

[“ \Rightarrow ”: aus “primitiv” folgt: m^{-1} ganzzahlig, sodann sind $\det(m)$ und $\det(m^{-1})$ ganzzahlig, es folgt $\det(m) = \pm 1$.

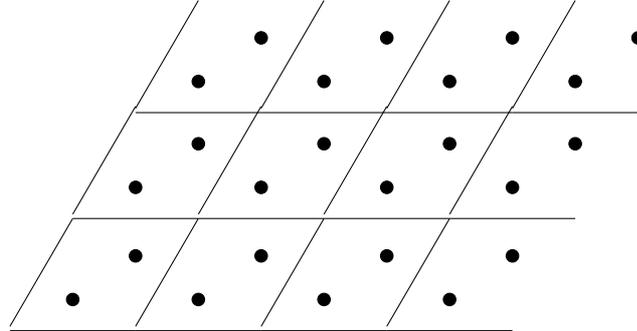
“ \Leftarrow ”: benutze zur Berechnung von m^{-1} die Cramersche Regel: mit $\det(m) = \pm 1$ folgt m^{-1} ist ganzzahlig.]

Das von den primitiven Gittervektoren aufgespannte Parallelepipid heißt **Elementarzelle** des Gitters. Ebenso wie primitive Gittervektoren nicht eindeutig bestimmt sind, so ist eine Elementarzelle nicht eindeutig. Das Volumen einer jeden Elementarzelle ist jedoch eindeutig gegeben durch

$$V = |\det(\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3)|. \quad (1.3)$$

wobei a_i der Spaltenvektor zu \vec{a}_i bzgl. eines kartesischen Koordinatensystems ist.

Beispiel: Liegt mit dem Bienenwabengitter ein Bravaisgitter vor?



Nein, aber ein Bravaisgitter mit zweiatomiger Basis!

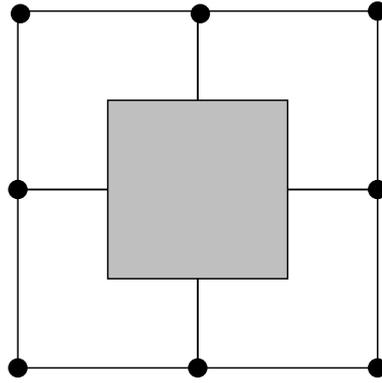
Wir wollen nun den Begriff der **Elementarzelle** weiterfassen und auch allgemeinere Geometrien als Parallelepipede zulassen. Einzige Bedingung ist: durch wiederholte Anwendungen von Gittertranslationen muß der gesamte Raum überlappungsfrei ausgefüllt werden.

Es gibt eine ausgezeichnete Form der Elementarzelle (unabhängig von Basisvektoren), die

Wigner-Seitz-Zelle

Als Mittelpunkt wählen wir einen Gitterpunkt (des Bravaisgitters). Zur Zelle gehören alle Punkte, die näher an dem Mittelpunkt liegen als an irgendeinem anderen. Offenbar kann die Zelle dadurch konstruiert werden, daß zur Verbindungslinie des Mittelpunktes zu jedem anderen Punkt die mittelsenkrechte Ebene konstruiert wird. Diese paarweise parallelen Ebenen schneiden die Wigner-Seitz-Zelle aus. Offenbar spielen nur die näheren Nachbarn bei dieser Konstruktion eine Rolle. In zwei Dimensionen erfolgt die Abgrenzung durch bis zu 3 Geradenpaare (s. Hexagonalgitter), in drei Dimensionen von bis zu 7 Ebenenpaaren.

Vorteile der Wigner-Seitz-Zelle: zeigt maximale Gittersymmetrie.

Beispiel: Quadratgitter, Hexagonalgitter

Weitere Einheitszellen: **nichtprimitive Einheitszelle**, sog. **konventionelle Einheitszelle**; Ausfüllen des Raumes durch Anhängen an Untergruppe des Bravais-Gitters. Das Volumen einer solchen Zelle ist ein Vielfaches des Elementarvolumens.

Koordinationszahl = Anzahl der nächsten Nachbarn eines Bravais-Gitters zu vorgegebenem Punkt.

1.2 Das reziproke Gitter

Zu einem vorgegebenen Bravais-Gitter R wollen wir das sog. reziproke Gitter R^* definieren. Verschiedene Anwendungen führen zu diesem Begriff, so z.B.

- Fouriertransformation von gitterperiodischen Funktionen
- Studium der “Überreste der Impulserhaltung” im diskreten Gitter (keine kontinuierliche Translationsinvarianz!)
- Beugung (Röntgen- etc.) an Kristallen

Definition: das zu R reziproke Gitter R^* besteht aus genau den Vektoren \vec{G} , für die

$$e^{i\vec{G}\vec{R}} = 1, \quad \text{mit } \vec{R} \text{ beliebig } \in \text{Bravais-Gitter } R \quad (1.4)$$

Äquivalent hierzu ist die Forderung

$$\vec{G}\vec{a}_i = 2\pi p_i, \quad p_i \in \mathbf{Z} \quad (1.5)$$

wobei $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ eine primitive Basis ist von R .

Die letzte Beziehung ist äquivalent zu

$$\vec{G} = \sum_i p_i \vec{b}_i, \quad (1.6)$$

mit Vektoren

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3, \quad (1.7)$$

und zyklisches Durchpermutieren für \vec{b}_2, \vec{b}_3 . Beachte

$$\vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (1.8)$$

Bemerkung: Offenbar ist das reziproke Gitter selbst ein Bravais-Gitter. Das reziproke des reziproken Gitters ist natürlich das Ausgangsgitter: $R^{**} = R$. Sind die Winkel zwischen den \vec{a}_i gleich 90° (orthorhombisch, tetragonal, kubisch), d.h. $\vec{a}_i = a_i \vec{e}_i$ dann gilt $\vec{b}_i = \frac{2\pi}{a_i} \vec{e}_i$.

$$(1.V)$$

Anwendungen

1) **Fouriertransformation** ortsabhängiger physikalischer Größen $f(\vec{r})$:

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}), \quad \text{gitterperiodisch.} \quad (1.9)$$

Fourierdarstellung:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G} \in R^*} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (1.10)$$

$$f_{\vec{G}} = \frac{1}{V} \int_V d^3r f(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} \quad (1.11)$$

2) Impulserhaltung

Wir wenden uns nun Erhaltungsgrößen zu, die für elektronische Prozesse oder für Streuexperimente gültig sind. Natürlich wird für das Gesamtsystem, d.h. Elektron+Gitter bzw. Photon/Neutron+Gitter, der Gesamtimpuls erhalten sein. Wir interessieren uns hier jedoch für das Teilsystem Elektron bzw. das einfallende Photon/Neutron. Für ein derartiges Teilsystem ist die kontinuierliche Translationssymmetrie gebrochen. Allerdings liegt noch eine diskrete Translationssymmetrie vor. Wir fragen zunächst nach den möglichen Eigenwerten des Translationsoperators $T_{\vec{R}}$ ($\vec{R} \in \text{Gitter}$)

$$\psi(\vec{r} - \vec{R}) = c(\vec{R}) \cdot \psi(\vec{r}) \quad (1.12)$$

Da R eine additive Gruppe ist, muß $c(\vec{R}_1 + \vec{R}_2) = c(\vec{R}_1) \cdot c(\vec{R}_2)$ und damit $c(\vec{R}) = e^{-i\vec{k}\vec{R}}$ für einen geeigneten Vektor \vec{k} sein (reell, da $T_{\vec{R}}$ unitär), s. Übungen.

Beachte: da nur diskrete Translationen erlaubt sind, ist der Wellenvektor \vec{k} nur modulo Vektoren des reziproken Gitters bestimmt. M.a.W.: Impulserhaltung im Gitter gilt i.a. nur bis auf additive Beiträge $\hbar\vec{G}$, wobei \vec{G} ein reziproker Gittervektor ist, der sog. Gitterimpuls.

3) Röntgen-, Neutronen-Beugung

Zur Strukturanalyse wird ein Kristall mit Photonen oder Neutronen bestrahlt. Das einfallende Teilchen wird durch eine ebene Welle $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ beschrieben. Nach der Wechselwirkung mit dem Kristall liegt ein Gemisch von ebenen Wellen der Form $e^{i\vec{k}'\vec{r}}$ vor, wobei

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}, \quad (1.13)$$

gilt. Ob jeder derartige Reflex zu beobachten ist und mit welcher Intensität, läßt sich natürlich nur unter Berücksichtigung des konkreten Wechselwirkungs-Potentials entscheiden. (Für elastische Streuung wissen wir natürlich a priori schon $\vec{k}'^2 = \vec{k}^2$).

Die Übergangswahrscheinlichkeit von $|\vec{k}\rangle$ in $|\vec{k}'\rangle$ ist in 1. Bornscher Näherung proportional zum Quadrat des Matrixelementes

$$\langle \vec{k}' | U | \vec{k} \rangle = \int d^3r e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}} U(r) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} u_{\vec{G}} \int d^3r e^{i(\vec{k}+\vec{G}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} \quad (1.14)$$

$$= (2\pi)^3 \sum_{\vec{G}} u_{\vec{G}} \delta^3(\vec{k} + \vec{G} - \vec{k}') \quad (1.15)$$

Streuexperimente liefern folglich nicht nur Information über das Kristallgitter, sondern auch über die Dichteverteilung der Kerne ($u_{\vec{G}}$), d.h. über die Kristallstruktur.

Wir haben hier die Laue-Formulierung der Beugung am Kristall kennengelernt. Zum Verständnis der (äquivalenten) Bragg-Formulierung benötigen wir den Begriff der Netzebenen.

Netzebenen

Hierunter verstehen wir bei vorgegebenem (Bravais-) Gitter jede Ebene, die mindestens drei nichtkollineare Gitterpunkte enthält. Damit enthält jede solche Ebene schon unendlich viele Punkte.

Kurzcharakterisierung **Familie von Netzebenen**: Menge von parallelen, äquidistanten Netzebenen, die zusammen alle Punkte des Bravais-Gitters enthalten. Jede Netzebene gehört zu einer solchen (von ihr aufgespannten) Familie. Der Abstand der Netzebenen wird weiter unten mit d bezeichnet (und ist familienabhängig).

Korrespondenz von Netzebenen und reziproken Gittervektoren

(a) Für jede Netzebenenfamilie gibt es einen reziproken Gittervektor ($\in R^*$), der orthogonal zu den Ebenen steht; der kürzeste derartige Vektor \vec{K} hat Länge $|\vec{K}| = 2\pi/d$.

(b) Für jeden reziproken Gittervektor ($\in R^*$) gibt es eine Familie von zu ihm orthogonalen Netzebenen, wobei Längen- und Abstands-Beziehung wie unter (a) gelten.

Beweis:

(a) Sei \vec{K} ein Vektor orthogonal zu den Netzebenen mit Länge $|\vec{K}| = 2\pi/d$. Die Netzebene durch den Ursprung wird durch $\vec{K} \cdot \vec{r} = 0$ beschrieben, die anderen durch $\vec{K} \cdot \vec{r} = n \cdot 2\pi$, mit beliebigem ganzzahligem n . Damit erfüllen alle Punkte von R die Gleichung $e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} = 1$, folglich ist $\vec{K} \in R^*$. Ferner: Es gibt

keinen kürzeren reziproken Vektor \vec{Q} in Richtung von \vec{K} , da sonst die Punkte \vec{r} des Bravais-Gitters $\vec{Q} \cdot \vec{r} = n \cdot 2\pi$ mit ganzzahligem n erfüllen müßten, was aber diejenigen mit $\vec{K} \cdot \vec{r} = 1 \cdot 2\pi$ nicht können.

(b) Sei $\vec{K} \in R^*$ und sei er der kürzeste Vektor in der durch ihn definierten Richtung. Betrachte die Gleichung

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1 \text{ bzw. } \vec{K} \cdot \vec{R} = n \cdot 2\pi \quad (1.16)$$

wobei n ganzzahlig ist. Diese Gleichung wird von allen Punkten des Bravais-Gitters erfüllt. Folglich liegen die Punkte auf Ebenen orthogonal zu \vec{K} mit Abstand $d = 2\pi/|\vec{K}|$.

Herleitung der **Bragg-Bedingung** für elastische Streuung am Gitter aus der Laue-Bedingung und Energieerhaltung

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} \quad \Rightarrow \quad 2\vec{k}\vec{G} + \vec{G}^2 = 0 \quad (1.17)$$

$$k'^2 = k^2 \quad (1.18)$$

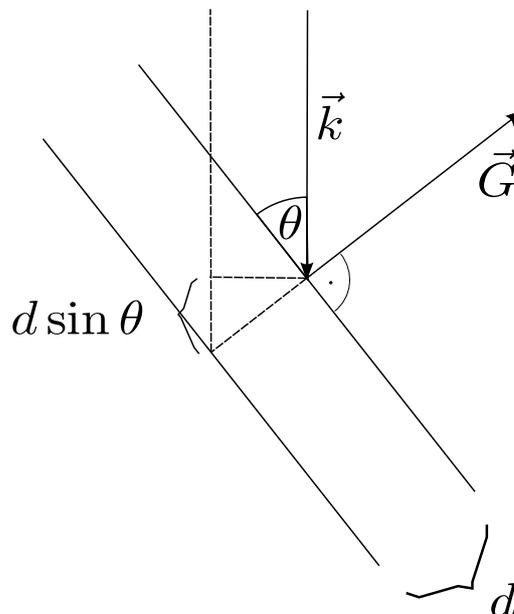
Ersetzen:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.19)$$

$$G = n \cdot \frac{2\pi}{d} \quad (1.20)$$

liefert (mit Winkel $\pi/2 + \theta$ zwischen \vec{k} und \vec{G})

$$-2k \sin \theta + G = 0 \quad \Leftrightarrow \quad 2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.21)$$



Experimentell:

1. Laue Methode: Einzelkristall, nicht-monochromatische Welle
2. Rotierender Einzelkristall, monochromatische Strahlen
3. Pulvermethode nach Debye-Scherrer

Miller-Indizes einer Netzebenenfamilie sind die Koeffizienten (h, k, l) des kürzesten reziproken Gittervektors \vec{K} wie oben bzgl. einer primitiven Basis $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ des Bravais-Gitters:

$$\vec{K} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3. \tag{1.22}$$

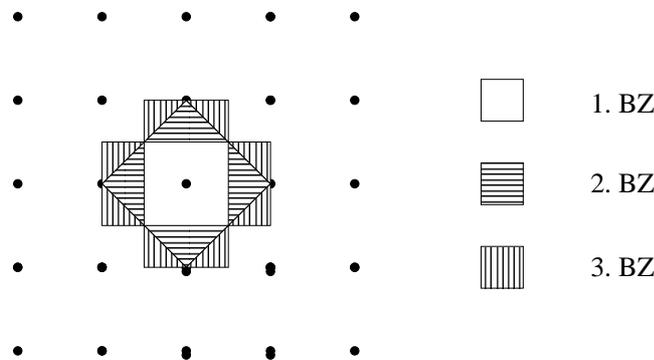
Beachte: Die Miller-Indizes hängen nicht nur von den Netzebenen, sondern auch der Wahl der primitiven Vektoren ab.

Wir definieren die **1. Brillouin-Zone** eines Kristalls als die Wigner-Seitz-Zelle zum *reziproken Gitter*. Genauer:

Punkte im reziproken Raum bezeichnen wir mit \vec{k} , Punkte \vec{k} und $\vec{k} + \vec{G}$ nennen wir äquivalent.

1. **BZ** Gesamtheit aller \vec{k} , die im Vergleich zu ihren äquivalenten Punkten den geringsten Abstand von $\vec{G} = 0$ haben
2. **BZ** Außerhalb der 1. BZ: Gesamtheit aller \vec{k} , die im Vergleich zu ihren äquivalenten Punkten den geringsten Abstand von $\vec{G} = 0$ haben
3. **BZ** Außerhalb der 1. und 2. BZ: Gesamtheit aller \vec{k} , die im Vergleich...
-
-
- (rekursiv weiter)

Beispiel:



Das Volumen der Brillouin-Zonen ist $(2\pi)^3/V$, denn:

$$(a_1 a_2 a_3)^T (b_1 b_2 b_3) = 2\pi \text{ Id} \quad \Rightarrow \quad \det(a_1 a_2 a_3) \cdot \det(b_1 b_2 b_3) = (2\pi)^3. \tag{1.23}$$

1.3 Kristallsymmetrien

Kondensierte Materie zeigt nicht nur das Bestreben, gitterperiodische Strukturen (Kristalle) anzunehmen, sondern auch die Tendenz zu weiteren Symmetrien, d.h. zu bestimmten Winkeln und Abständen der Gittervektoren. Aus verschiedenen Gründen ist es notwendig, alle möglichen Symmetrien von Kristallen zu kennen. Wir können uns dem Klassifikationsproblem hier nicht zuwenden. In der kurzen Zeit sollen jedoch Begriffe wie Kristallsystem, Gittertyp und Kristallklasse erläutert werden.

Grundlegend ist die Betrachtung der **starrten Operationen** (abstandstreue Abb.) die das Gitter in sich überführen: Translationen, Drehungen, Spiegelungen,... . Diese Operationen definieren die **Raumgruppe**, die Untergruppe, die einen ausgezeichneten Gitterpunkt festhält, ist die sog. **Punktgruppe**.

Wir überlegen uns zuerst, daß nur eingeschränkte Drehsymmetrien vorliegen, nämlich nur **2-, 3-, 4-, oder 6-zählige Drehachsen**:

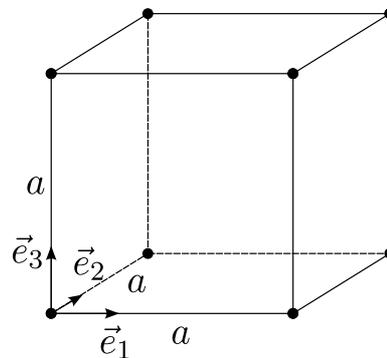
Die Spur einer Dreh-(Spiegelungs)-Matrix ist durch $2 \cos \phi \pm 1$ gegeben, wobei ϕ der Drehwinkel ist (in kartesischen Koordinaten leicht einzusehen). Die Spur ist eine affine Größe, d.h. unabhängig vom Koordinatensystem. Im K'system bzgl. einer primitiven Basis des Gitters hat die Drehung eine Matrix mit ganzzahligen Einträgen \rightarrow Spur ist ganzzahlig $\rightarrow 2 \cos \phi$ ganzzahlig, d.h. $2 \cos \phi = 2, 1, 0, -1, -2$ mit zugehörigem $\phi = 0, \pi/3, \pi/2, 2\pi/3, \pi$.

Einschub: Einfache Kristallstrukturen

Bevor wir uns systematischer mit Kristallsymmetrien befassen, wollen wir einige einfache, aber wichtige Strukturen behandeln, in die die meisten Festkörper kristallisieren.

a) **Kubisch-einfach** (simple cubic, sc, Bravais-Gitter, kaum verwirklicht)

primitive Vektoren $\vec{a}_i = a\vec{e}_i$
 Elementarvolumen $V = a^3$
 primitive reziproke Vektoren
 $\vec{b}_i = \frac{2\pi}{a}\vec{e}_i$

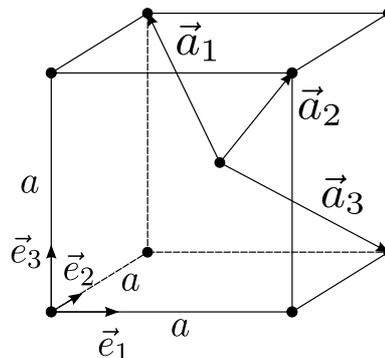


b) **Kubisch-raumzentriert**

(body centered cubic, bcc, Bravais-Gitter, viele Metalle)

primitive Vektoren
 $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\vec{e}_1 + \vec{e}_2 + \vec{e}_3)$
 $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(+\vec{e}_1 - \vec{e}_2 + \vec{e}_3)$
 $\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(+\vec{e}_1 + \vec{e}_2 - \vec{e}_3)$

Elementarvolumen $V = \frac{1}{2}a^3$



Zur Berechnung des Elementarvolumens:

In Elementarzelle: 1 Atom

Im Kubus: 1 Atom ("als Start") plus 1 Atom im Zentrum = 2 Atome

Es gibt

8 nächste Nachbarn bei $\frac{a}{2}(\pm\vec{e}_1 \pm \vec{e}_2 \pm \vec{e}_3)$

6 übernächste Nachbarn bei $\pm a\vec{e}_i$

Wigner-Seitz-Zelle

Mittelsenkrechte Ebenen zu den $8+6 = 14$ Nachbar-Verbindungslinien schneiden einen 14-Flächner aus.

Reziprokes Gitter, primitive Vektoren

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\vec{e}_2 + \vec{e}_3), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\vec{e}_1 + \vec{e}_3), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\vec{e}_1 + \vec{e}_2) \quad (1.24)$$

Dies ist ein kubisch-flächenzentriertes Gitter!

c) **Kubisch-flächenzentriert**

(face centered cubic, fcc, Bravais-Gitter, viele Festkörper spez. Metalle)

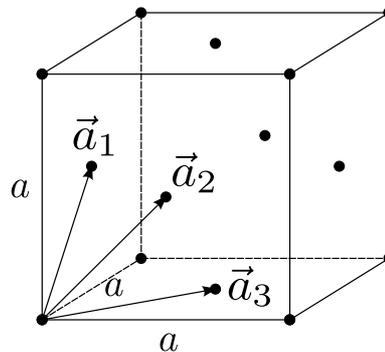
primitive Vektoren

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{e}_2 + \vec{e}_3)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{e}_3 + \vec{e}_1)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{e}_1 + \vec{e}_2)$$

Elementarvolumen $V = \frac{1}{4}a^3$



Zur Berechnung des Elementarvolumens:

In Elementarzelle: 1 Atom

Im Kubus: 1 Atom (“als Start”) plus 3 Atom auf Flächen = 4 Atome

Es gibt

12 nächste Nachbarn bei $\frac{a}{2}(\pm\vec{e}_1 \pm \vec{e}_2)$, $\frac{a}{2}(\pm\vec{e}_2 \pm \vec{e}_3)$, $\frac{a}{2}(\pm\vec{e}_3 \pm \vec{e}_1)$

Wigner-Seitz-Zelle

Mittelsenkrechte Ebenen zu den 12 Nächst-Nachbar-Verbindungslinien schneiden einen 16-Flächner aus.

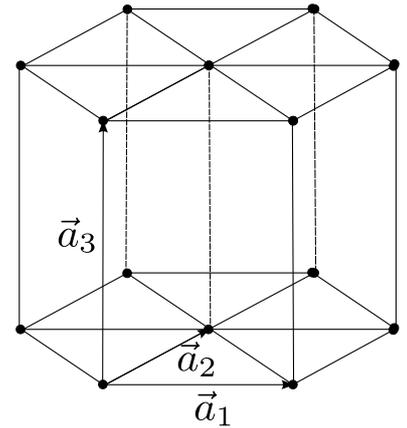
Bemerkung: fcc \longleftarrow reziprok \longrightarrow bcc

d) **Hexagonal** (Bravais-Gitter, kommt kaum vor)

primitive Vektoren

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= a\vec{e}_1 & \vec{b}_1 &= \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\vec{e}_1 - \frac{1}{2}\vec{e}_2 \right) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}\vec{e}_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{e}_2 & \vec{b}_2 &= \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}\vec{e}_2 \\ \vec{a}_3 &= c\vec{e}_3 & \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{c}\vec{e}_3 \end{aligned}$$

Elementarvolumen $V = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$



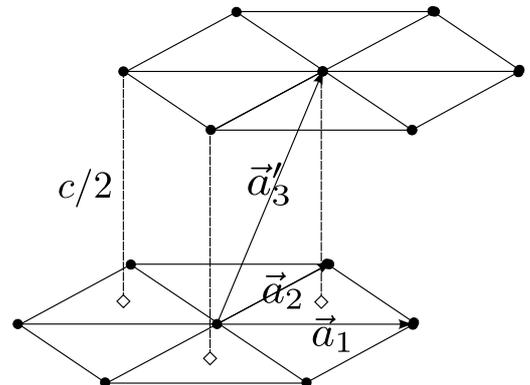
In Elementarzelle: 1 Atom

Bemerkung: hexagonal \leftarrow reziprok \rightarrow hexagonal

e) **Hexagonal-dichtgepackt** (hexagonal closed packed, hcp, kein Bravais-Gitter, sehr häufig Metalle)

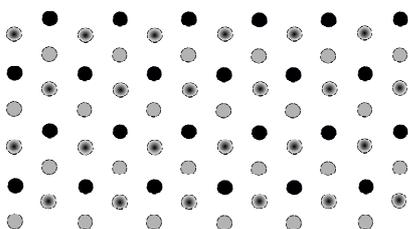
Entsteht aus 2 ineinandergesetzten hexagonalen Gittern, d.h. hexagonales Gitter mit 2-atomiger Basis

1. Atom bei 0
2. Atom bei $\frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) + \frac{c}{2}\vec{e}_3 =: \vec{a}'_3$
 $\vec{a}_1 = a\vec{e}_1, \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{e}_1 + \sqrt{3}\vec{e}_2)$



Wenn speziell $c = \sqrt{\frac{8}{3}}a \rightarrow$ hexagonal dichteste Kugelpackung.

Es gibt viele dichteste Kugelpackungen. In Zusammenhang mit dieser Vorlesung sind zwei Versionen relevant. Es handelt sich in beiden Fällen um Schichtungen von hexagonalen Gittern ähnlich wie oben zu sehen. In Projektion:



1. Lage bei
 2. Lage bei
 3. Lage bei
- \rightarrow hcp
 \rightarrow fcc

Das hcp-Gitter geht aus der Grundebene hervor, wenn diese für die nächste Ebene um \vec{a}'_3 verschoben wird, die übernächste Ebene geht aus der Grunde-

bene durch Verschieben um \vec{a}_3 hervor. Alles weitere erfolgt dann mit Periodizität. Dies liefert das hcp-Gitter, welches jedoch kein Bravaisgitter ist.

Alternativ kann man die jeweils nächste Ebene durch ausschließliches Verschieben um \vec{a}'_3 konstruieren. Dies liefert insbesondere ein Bravaisgitter. Da ferner $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}'_3$ gleich lang und paarweise gleiche Winkel (60°) einschließen, handelt es sich um das fcc-Gitter.

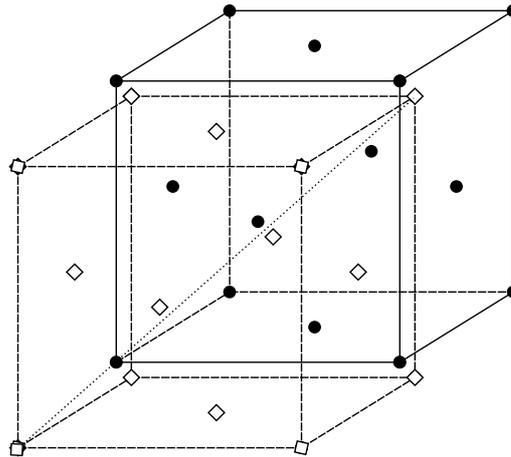
In allen Fällen wird der Raum zu $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74\%$ durch Kugeln ausgefüllt.

f) **Diamant-Struktur** (C, Si, Ge, Sn, ...)

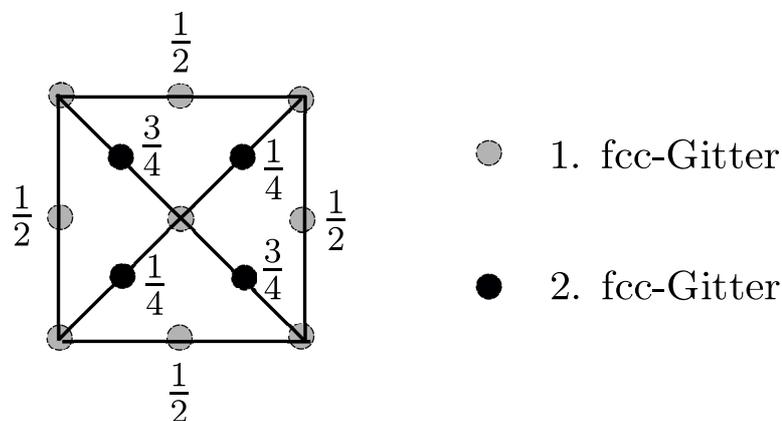
2 fcc-Gitter ineinandergestellt, verschoben um $1/4$ der Raumdiagonalen

d.h. fcc-Gitter mit Basis

1. Atom bei $(0, 0, 0)$
2. Atom bei $\frac{a}{4}(1, 1, 1)$



“Leeres” Gitter, da mit Kugeln nur 34% des Raumes ausgefüllt werden.
Projektion auf Würfelflächen:



Beispiel NaCl: fcc-Gitter mit Basis $NaCl$:

Na bei $(0, 0, 0)$, Cl bei $(1/2, 0, 0)$

Einzelatome auf sc-Gitter

Beispiel CsCl: sc-Gitter mit Basis $CsCl$:

Cs bei $(0, 0, 0)$, Cl bei $(1/2, 1/2, 1/2)$

Kubus aus Cs mit einem Cl in der Mitte, Einzelatome auf bcc-Gitter

Beispiel Zinkblendestruktur: fcc-Gitter mit Basis ZnS :

Zn bei $(0, 0, 0)$, S bei $(1/4, 1/4, 1/4)$

Einzelatome auf Diamant-Gitter

aber: Diamant hat Inversionssymmetrie, ZnS nicht.

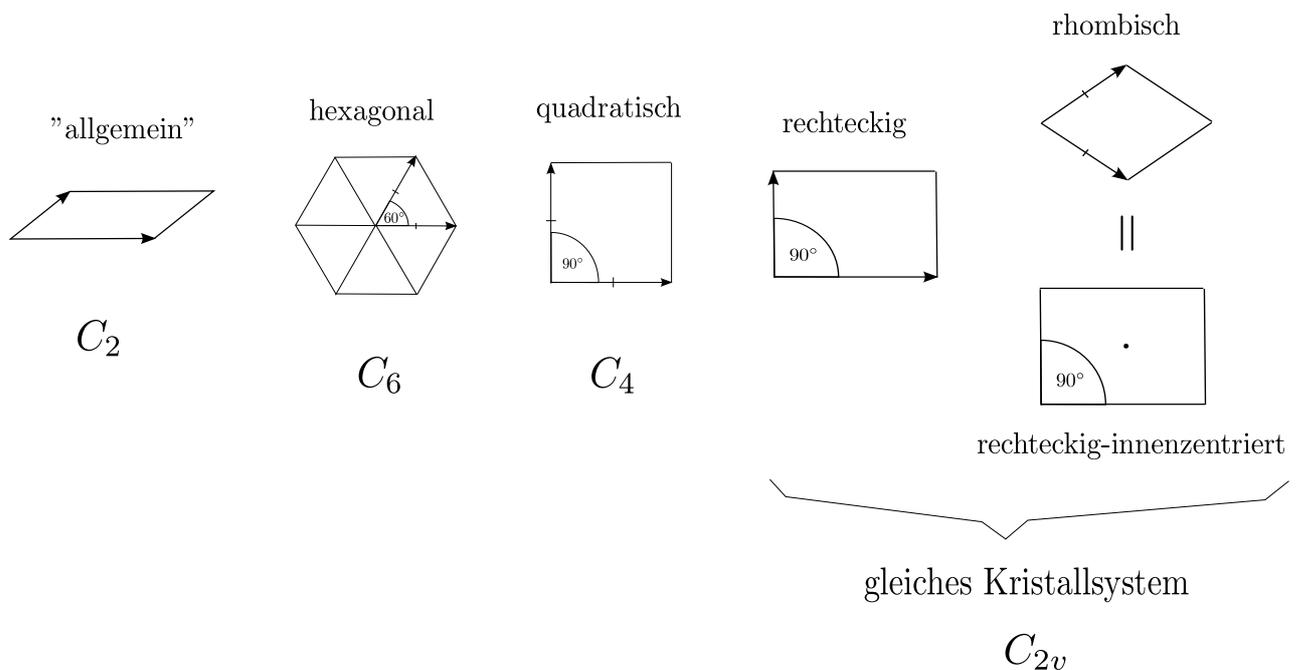
Allgemeine Behandlung

Je nachdem, ob man den vollständigen Kristall oder nur das Bravais-Gitter bzgl. der vollen Raumgruppe oder der eingeschränkten Punktgruppe untersucht, ergeben sich verschiedene Klassifikationen. So gibt es in Dimension = 3 insgesamt 7 verschiedene Punktgruppen für Bravais-Gitter, synonym der Begriff **Kristallsystem**, auch **Holoedrie**.

	Bravais-Gitter	Kristall-Struktur
Punkt-Gr.	Kristallsysteme 7 (4)	Kristallklassen 32 (13)
Raum-Gr.	Bravaisklassen/Gittertypen 14 (5)	Raumgruppen 230 (17)

angegeben: Anzahl in 3d (2d)

Die 5 Bravaisklassen und 4 Kristallsysteme in 2 Dimensionen



Zur Klassifikation der Kristallsysteme und insbesondere zu Beweisen siehe die Literatur.

Schoenflies-Notation:

C_n : n -fache Rotationsachse vorhanden

C_{nv} : n -fache Rotationsachse plus Spiegelebene(n), die die Rotationsachse enthält

C_{nh} : ähnlich, Spiegelebene senkrecht zur Rotationsachse

S_n : n -fache Rotations-Reflexions-Achse

(Rotieren kombiniert mit anschließendem Spiegeln)

D_n : n -fache Rotationsachse + 2-fache Rotationsachse senkrecht dazu

D_{nh} : D_n plus Spiegelebene senkrecht zur n -fachen Achse

D_{nd} : D_n plus Spiegelebene, die die n -fache Achse enthalten und die Winkel zwischen den 2-fachen Achsen halbieren

Die 14 Bravaisklassen und 7 Kristallsysteme in 3 Dimensionen

http://images2.wikia.nocookie.net/___cb20081229102753/physik/de/images/d/d9/Bravais.jpg

triklin (S_2) (1)

monoklin (C_{2h}) (2)

rhombisch bzw. orthogonal (D_{2h}) (4)

tetragonal oder quadratisch (D_{4h}) (2)

rhomboedrisch oder trigonal (D_{3d}) (1)

hexagonal (D_{6h}) (1)

kubisch oder regulär (O_h) (3)

Das *reziproke Gitter* gehört demselben Kristallsystem an wie das ursprüngliche. Eine analoge Aussage gilt natürlich nicht für Bravais-Klassen (siehe fcc \leftrightarrow bcc).

Achtung: es gibt Raumgruppen, die kombinierte Gleitspiegelungen oder Schraubungen als Symmetrielemente enthalten. Der Dreh-(Spiegelungs-) Anteil mag zur Punktgruppe gehören oder auch nicht. Man spricht in diesem Zusammenhang von einer symmorphen bzw. nichtsymmorphen Raumgruppe.

Anwendungen

Wir wenden uns den Implikationen der Kristallsymmetrien zu. Betrachten wir die **elektrische Leitfähigkeit**, beschrieben durch einen Tensor $\hat{\sigma}$:

$$j_i = \sum_j \sigma_{ij} E_j. \quad (1.25)$$

Man überlegt sich, daß $\hat{\sigma}$ die Symmetrie der Punktgruppe des Kristalls hat (evtl. größer für nichtsymmorphen Raumgruppen).

$$D^{-1} \hat{\sigma} D = \hat{\sigma} \quad \text{bzw.} \quad [D, \hat{\sigma}] = 0 \quad (1.26)$$

Bei kubischer Symmetrie gilt

$$\hat{\sigma} = \sigma \cdot \hat{1} \quad (1.27)$$

Beweis:

wir benutzen die Symmetrieelemente 180° -Drehungen um x -, y -, z - Achsen, sowie 120° -Drehungen um die Raumdiagonalen

1)

$$\begin{aligned} D &= \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} = D^{-1} \\ D^{-1} \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} D &= \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & -\sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & -\sigma_{23} \\ -\sigma_{31} & -\sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \sigma_{13} = \sigma_{23} = \sigma_{31} = \sigma_{32} = 0 & \end{aligned} \quad (1.28)$$

Analog :

$$\sigma_{ij} = 0 \text{ für } i \neq j. \quad (1.29)$$

Zwischenbilanz

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & & \\ & \sigma_{22} & \\ & & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (1.30)$$

2) 120° -Rotation um Raumdiagonale $\rightarrow \sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} =: \sigma$.

Als zweites Beispiel betrachten wir den **piezoelektrischen Tensor** \hat{c} , der die elektrische Polarisation P_k durch den Verzerrungstensor ϵ_{ij} liefert

$$P_k = \sum_{ij} c_{kij} \epsilon_{ij}. \quad (1.31)$$

Auch \hat{c} ist invariant bzgl. der Punktgruppe. Für alle Kristallklassen mit Inversionssymmetrie haben wir $\hat{c} = 0$ [Inversion: $P \rightarrow -P$, $\hat{\epsilon} \rightarrow +\epsilon \Rightarrow \hat{c} \rightarrow -\hat{c} = \hat{c}(!) \Rightarrow \hat{c} = 0$].

(2.V)

Multiplizitäten elektronischer Niveaus

Da im Kristall die (kontinuierliche) Isotropie verletzt ist, können elektronische Zustände nicht mehr nach Drehimpulsquantenzahlen klassifiziert werden. Auch treten allgemein Energieniveaus nicht mit Multiplizitäten $2J + 1$ auf, wobei $J = 0, 1/2, 1, \dots$ der Gesamtdrehimpuls ist und beliebig große Werte annehmen kann.

Wir müssen uns damit zufrieden geben, daß im Kristall Zustände nach Quantenzahlen der diskreten Punktgruppen klassifiziert werden. Mathematischer: gleiche Energien treten in Unterräumen des Hilbertraumes auf, in denen irreduzible Darstellungen der Gruppe realisiert sind. Für diskrete Gruppen gibt es nur endlich viele "verschiedene" irreduzible Darstellungen, die alle endlichdimensional sind. Genauer:

$$\# \text{ irreduzible Darstellungen} = \# \text{ Konjugationsklassen} =: s \quad (1.32)$$

wobei zwei Elemente g_1, g_2 zueinander konjugiert heißen, wenn es ein g gibt, so daß $g_1 = gg_2g^{-1}$.

Seien n_ν die Dimensionen der s verschiedenen irreduziblen Darstellungen ($\nu = 1, 2, \dots, s$), so gilt

$$\sum_{\nu=1}^s n_\nu^2 = \text{Ordnung der Gruppe} := \text{Anzahl der Elemente} \quad (1.33)$$

Beispiel: Wir betrachten einen Kristall mit kubischer Symmetrie (“ O ”), die durch die 4-zählige Rotationsachsen $x-$ und $y-$ erzeugt wird. Die Gruppe enthält 24 Elemente

1 mal id

6 mal Drehungen um $\pi/2$ ($x-, y-, z-$ Achsen)

8 mal Drehungen um $2\pi/3$ (Raumdiagonalen)

3 mal Drehungen um π ($x-, y-, z-$ Achsen)

6 mal Drehungen um π (Flächendiagonalen)

Die Gleichung $\sum_{\nu=1}^5 n_\nu^2 = 24$ hat nur die ganzzahlige Lösung $n_1 = n_2 = 1, n_3 = 2, n_4 = n_5 = 3 \rightarrow$ Entartung der Energieniveaus in Multiplizitäten 1, 2, 3.

Literatur:

- J.J. Burckhardt, Die Bewegungsgruppen der Kristallographie
- van der Waerden: Algebra (I) + II

Quasikristalle

Es gibt auch nichtgitterperiodische Strukturen, die “scharfe” Beugungsreflexe zeigen. (Gitterperiodische Anordnungen liefern exakte Deltazacken.) So zum Beispiel der Quasikristall (“Shechtmanit”) $Al_{86}Mn_{14}$, siehe D. Shechtman et al. Phys. Rev. Lett. 53, 1951 (1984)! Daß keine Gitterperiodizität vorliegt, sieht man an der Ikosaeder-Symmetrie des Beugungsmusters! (5-zählige Drehachsen für Gitter nicht erlaubt).

http://www.pro-physik.de/SpringboardWebApp/userfiles/prophy/image/Panorama/111005_sciback_2011-5.jpg

http://www.wissenschaft-online.de/spektrum/projekt/q17_2.gif

Erklärung: $Al..Mn..$ liegt in einer fast-periodischen Struktur vor mit einer 5-zähligen “fast-Drehachse”. (Langreichweitige Orientierungs- und Abstands-Ordnung).

Strukturen dieser Art können mathematisch konstruiert werden (Penrose-Gitter) durch Projektion aus höherdimensionalen Räumen. **Physikalisches**

Problem: Stabilitätsuntersuchungen.

Nun sind wir zum Ausgangsproblem dieses Kapitels zurückgekehrt und wollen es direkt schließen.

2 Bandelektronen

2.1 Ein-Elektron Näherung und periodisches Gitterpotential

Aus dem ursprünglichen Vielteilchenproblem wechselwirkender Atomkerne und Elektronen haben wir die Kerne als freibewegliche Objekte bereits eliminiert durch Positionierung auf einem (idealen) Gitter. Dabei haben wir uns durch empirische Beobachtungen leiten lassen, nach denen Festkörper Kristalle bilden. Wir werden in Kapitel III Anregungen des Gitters, d.h. Abweichungen von der idealen Kristall-Form (-Positionierung) behandeln.

Hier gehen wir von Elektronen vor dem Hintergrund eines Gitters aus positiven Atomkernen aus, das festgehalten wird. Der Hamiltonoperator, der die Dynamik beschreibt, besteht aus einem **Ein-Elektron-Anteil** (kinetische Energie, Coulomb-Wechselwirkung mit Atomkernen) und einem **Zwei-Elektron-Anteil** (Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander). Wir werden uns erst später mit echten Vielteilchen-Effekten beschäftigen. Zunächst sollen elektronische Eigenschaften der Festkörper behandelt werden, die sich auf ein Einteilchenproblem reduzieren lassen. Dies geschieht durch:

Ersetzen der auf ein (herausgegriffenes) Teilchen wirkenden Kräfte durch ein effektives (äußeres Potential).

Ein konzeptionell zufriedenstellendes Verfahren (wenn auch in der Praxis zu komplex) ist das **Hartree-Fock-Verfahren**:

Die Gesamtwellenfunktion (des Grundzustandes) wird als Slaterdeterminante aus Einteilchenwellenfunktionen ψ_i geschrieben

$$\Psi = \det ((\psi_i(r_j, s_j))_{ij}) \quad (2.1)$$

womit wir der Fermistatistik genüge tun. Sodann haben wir das Variationsproblem des minimalen Energieerwartungswertes zu lösen, d.h. die ψ_i so zu bestimmen, daß $\frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$ minimal ist. Dies führt auf einen Satz nichtlinearer, gekoppelter Integro-DGL für die Funktionen ψ_i (können orthogonal gewählt werden, verschieden ohnehin).

In ähnlicher Weise läßt sich die Thermodynamik behandeln. Hier geht man von einem vollständigen Satz orthogonaler Funktionen ψ_i aus, konstruiert die Einteilchen-Dichteoperatoren ρ_i und stellt den Gesamtdichteoperator ρ als Produkt $\prod_i \rho_i$ dar (alles in großkanonischer Gesamtheit). Nun ist zu minimieren die freie Energie

$$F[\rho] = \text{Sp}[\rho(H + T \ln \rho)] \quad (2.2)$$

auf der Menge der ψ_i in selbstkonsistenter Weise.

Wir wollen die Bestimmung von effektiven Wechselwirkungen auf später verschieben und zunächst die Eigenschaften von einzelnen Elektronen in einem effektiven Gitterpotential verstehen. Unter Mitnahme der Spin-Bahn-Kopplung ist der Hamilton-Operator gegeben durch

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) + \frac{1}{4m^2c^2} \left(\vec{\sigma} \times \vec{\nabla} V(r) \right) \cdot \vec{p} \quad (2.3)$$

wobei $\vec{\sigma}$ der Pauli-Spin-Vektor ist. Das Potential $V(r)$ ist gitterperiodisch

$$V(\vec{r} - \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (2.4)$$

Die Spin-Bahn-Kopplung ist häufig vernachlässigbar, bei den allgemeinen Betrachtungen nehmen wir sie mit, da sie nichts verkompliziert.

Bezeichnen wir mit $T_{\vec{R}}$ den Translationsoperator, der räumliche Verschiebungen um \vec{R} beschreibt, d.h.

$$(T_{\vec{R}}\psi)(\vec{r}) = \psi(\vec{r} - \vec{R}), \quad T_{\vec{R}} = e^{-i\vec{p}\vec{R}}, \quad (2.5)$$

so gilt

$$[H, T_{\vec{R}}] = 0 \quad \text{und} \quad [T_{\vec{R}}, T_{\vec{R}'}] \quad (2.6)$$

Daher haben H und alle $T_{\vec{R}}$ ein gemeinsames System von Eigenfunktionen.

Bloch-Theorem Alle Eigenfunktionen von $T_{\vec{R}}$ haben die Gestalt

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (\text{Blochfunktion}) \quad (2.7)$$

charakterisiert durch einen Wellenvektor \vec{k} und mit gitterperiodischem $u_{\vec{k}}(\vec{r})$.

Beachte: \vec{k} ist durch die Eigenwerte $e^{-i\vec{k}\vec{R}}$ der $T_{\vec{R}}$ -Operatoren bestimmt. Wir können ohne weitere Einschränkung in der Substanz der Betrachtung annehmen, daß \vec{k} in der 1. Brillouin-Zone liegt.

Mit obigem Ansatz gilt:

$$\vec{p}\psi_k = \vec{p} \left(e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \right) = e^{i\vec{k}\vec{r}} (\vec{p} + \vec{k}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.8)$$

Damit geht die Schrödingergleichung für $\psi(r)$ über in eine für $u(r)$

$$\left[\frac{(\vec{p} + \vec{k})^2}{2m} + V(r) + \frac{1}{4m^2c^2} \left(\vec{\sigma} \times \vec{\nabla} V(r) \right) \cdot (\vec{p} + \vec{k}) \right] u_{\vec{k}}(r) = E(k) u_{\vec{k}}(r) \quad (2.9)$$

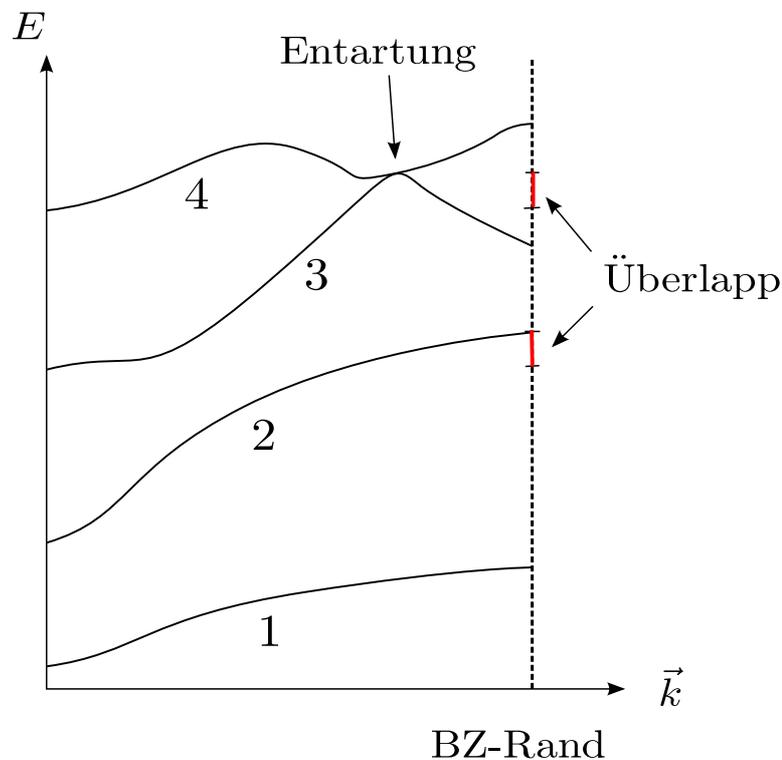
Diese Gleichung ist nur in einer Elementarzelle des Gitters (Parallel-Epiped bzw. Wigner-Seitz-Zelle) zu lösen, da $u_{\vec{k}}(r)$ gitterperiodisch ist. Wir erhalten

einen Satz $u_{\vec{k},n}(r)$ von Lösungen mit Energien $E_n(\vec{k})$, $n = 1, 2, 3, \dots$, $E_1(\vec{k}) \leq E_2(\vec{k}) \leq \dots$.

Man kann zeigen (und es entspricht der üblichen Situation der Quantenmechanik), daß für festes \vec{k} das Spektrum $E_n(\vec{k})$ diskret ist und jeder Eigenwert höchstens endlich entartet ist. Weiterhin ist das Spektrum stetig von \vec{k} abhängig, der Eigenwert $E_n(\vec{k})$ ist sogar beliebig häufig nach \vec{k} differenzierbar, sofern der Eigenwert bei \vec{k} nicht entartet ist. Alle Energien $E_n(\vec{k})$ für festes n und beliebiges \vec{k} aus der BZ ergeben ein Energieband. Es gibt unendlich viele Bänder.

Bänder können überlappen bzw. entartet sein.

- Bandüberlapp: gleiche Energie zu verschiedenen \vec{k} (Bänder 2 und 3)
- Bandentartung: gleiche Energie zu gleichem \vec{k} (Bänder 3 und 4)

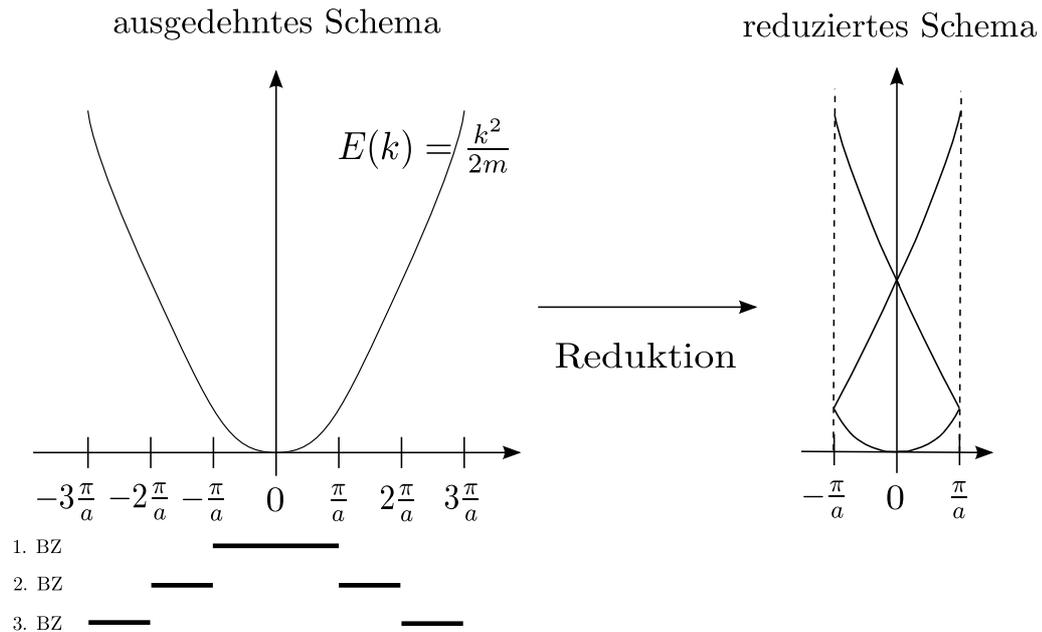


Im bisher betrachteten reduzierten Zonenschema, d.h. \vec{k} aus der 1. BZ, haben wir unendliche viele übereinander liegende Bänder. Oft betrachtet man auch das ausgedehnte Zonenschema:

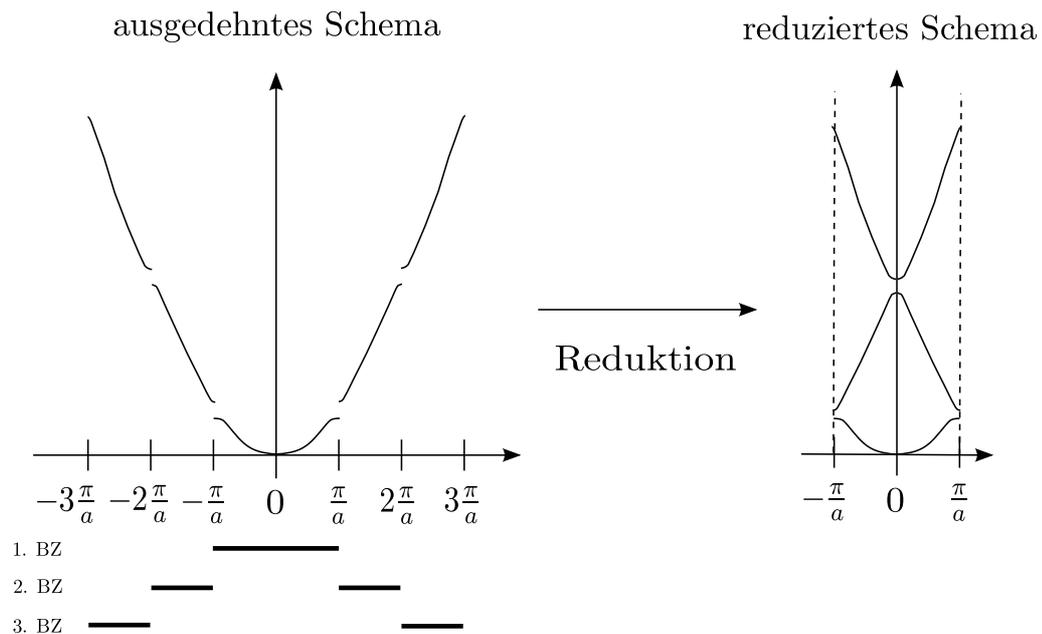
$$\begin{array}{l}
 E_1(\vec{k}) \text{ in 1. BZ} \\
 E_2(\vec{k}) \text{ in 2. BZ} \\
 \cdot \\
 \cdot \\
 E_n(\vec{k}) \text{ in } n. \text{ BZ}
 \end{array}$$

d.h. zu \vec{k} äquivalente Punkte werden mit den Werten $E_n(\vec{k})$ belegt.

Beispiel: freie Elektronen in 1-Dim. in einem leeren Gitter der Länge a :



Ein periodisches Potential erzeugt Lücken (“Gaps”) an den Zonen-Rändern:



Das Auftreten dieser Lücken läßt sich allgemein störungstheoretisch plausibel machen (Details später): es treten dann immer Lücken an Zonenrändern auf, wenn der \vec{G} -te Fourierkoeffizient des Potentials $V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}$ nicht verschwindet.

Schrödingergleichung in Fouriertransformation $\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \psi_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}}$:

$$\begin{aligned}
 0 &= \left[\left(-\frac{\nabla^2}{2m} - E \right) + V(\vec{r}) \right] \\
 &= \sum_{\vec{G}} \left[\left(\frac{(\vec{k} - \vec{G})^2}{2m} - E \right) \psi_{\vec{k}-\vec{G}} + \sum_{\vec{G}'} V_{\vec{G}'-\vec{G}} \psi_{\vec{k}-\vec{G}'} \right] e^{i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}} \quad (2.10)
 \end{aligned}$$

d.h. $V_{\vec{G}}$ verknüpft $\psi_{\vec{k}}$ mit $\psi_{\vec{k}-\vec{G}}$ und ist i.a. energetisch ein Effekt 2. Ordnung. Im Falle $E(\vec{k}-\vec{G}) = E(\vec{k}-\vec{G}')$, wobei $E(\vec{k}) = k^2/2m$, liefert entartete Störungstheorie Aufspaltungen, die linear in V sind.

2.2 Geschwindigkeit und effektive Masse ($\vec{k}\vec{p}$ -Näherung)

Wir fragen nun für ein beliebiges Blochelektron nach dem Erwartungswert der Geschwindigkeit

$$\vec{v} := \langle \psi_{\vec{k}} | \frac{\vec{p}}{m} | \psi_{\vec{k}} \rangle, \quad \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(r) \quad (2.11)$$

für $|u_{\vec{k}}\rangle$ schreiben wir kurz $|\vec{k}\rangle$ und erhalten

$$\vec{v} = \langle u_{\vec{k}} | \frac{\vec{p} + \vec{k}}{m} | u_{\vec{k}} \rangle = \langle \vec{k} | \frac{\vec{p} + \vec{k}}{m} | \vec{k} \rangle \quad (2.12)$$

Diese Größe wollen wir durch $E(\vec{k})$ (ohne explizite Kenntnis von $|\vec{k}\rangle$) ausdrücken:

$$\begin{aligned} E(\vec{k}) &= \langle \vec{k} | H_k | \vec{k} \rangle, \quad H_k = \frac{(\vec{p} + \vec{k})^2}{2m} + V, \quad \langle \vec{k} | \vec{k} \rangle = 1 \\ \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}} &= \underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial \vec{k}} \langle \vec{k} | \right) H_k | \vec{k} \rangle + \langle \vec{k} | H_k \left(\frac{\partial}{\partial \vec{k}} | \vec{k} \rangle \right)}_{E \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \langle \vec{k} | \vec{k} \rangle = 0} + \langle \vec{k} | \frac{\partial H_k}{\partial \vec{k}} | \vec{k} \rangle \\ &= \langle \vec{k} | \frac{\vec{p} + \vec{k}}{m} | \vec{k} \rangle = \vec{v} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Also folgt

$$\vec{v}(\vec{k}) = \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}} \quad (2.14)$$

Insbesondere: $\vec{v}(\vec{k})$ stetige Funktion von \vec{k}

$\vec{v}(\vec{k})$ = Erwartungswert der Geschwindigkeit entspricht der Gruppengeschwindigkeit des Blochelektrons

Den effektiven Massen-Tensor definieren wir durch die zweiten Ableitungen von $E(\vec{k})$

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij}(\vec{k}) \equiv \frac{\partial}{\partial k_i} \frac{\partial}{\partial k_j} E(\vec{k}) \quad (2.15)$$

Zur Berechnung der effektiven Masse bei $\vec{k} = 0$ geht man wie folgt vor:

$$\left[\frac{(\vec{p} + \vec{k})^2}{2m} + V \right] u_{\vec{k}n}(r) = E_n(\vec{k}) u_{\vec{k}n}(r)$$

$$\left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V + \frac{\vec{k}\vec{p}}{m} \right] u_{\vec{k}n}(r) = \left(E_n(\vec{k}) - \frac{\vec{k}^2}{2m} \right) u_{\vec{k}n}(r) \quad (2.16)$$

Die Störungstheorie 2. Ordnung nach H' ($\vec{k}\vec{p}$ -Störungstheorie) liefert

$$E_n(\vec{k}) - \frac{\vec{k}^2}{2m} = E_n(0) + \frac{\vec{k}}{m} \langle \vec{0}n | \vec{p} | \vec{0}n \rangle + \frac{1}{m^2} \sum_{n'(\neq n)} \frac{\langle \vec{0}n | \vec{k}\vec{p} | \vec{0}n' \rangle \langle \vec{0}n' | \vec{k}\vec{p} | \vec{0}n \rangle}{E_n(0) - E_{n'}(0)} \quad (2.17)$$

Folglich

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{n'(\neq n)} \frac{\text{Re}(\langle \vec{0}n | p_i | \vec{0}n' \rangle \langle \vec{0}n' | p_j | \vec{0}n \rangle)}{E_n(0) - E_{n'}(0)} \quad (2.18)$$

Meistens genügen nur wenige n' zur Berechnung von m_n^* . Im Falle von Inversionssymmetrie gilt $\langle \vec{p} \rangle = 0$, so daß in der Entwicklung

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \left(\frac{1}{2m^*} \right)_{ij} k_i k_j + O(k^4) \quad (2.19)$$

Terme ungerader Ordnung fehlen.

Bemerkung: Bei kubischer Symmetrie gilt $(1/m^*)_{ij} = 1/m^* \delta_{ij}$. Also $E_n(\vec{k}) = E_n(0) + k^2/2m^* + O(k^4)$. Für Alkalimetalle hat man *bcc*-Gitter

Metall	Li	Na	K	Rb	Cs
Band	2s	3s	4s	5s	6s
m^*/m	1.33	0.96	0.86	0.78	0.73

2.3 Zeitumkehr und Inversion

Wir behandeln zunächst die Bewegungs- oder Zeitumkehr-Invarianz T , die in einer Vorzeichenumkehr der dynamischen Variablen besteht: Impuls $\vec{p} \rightarrow -\vec{p}$ und Spin $\vec{\sigma} \rightarrow -\vec{\sigma}$ ($\vec{r} \rightarrow +\vec{r}$). In der Standarddarstellung (Paulimatrizen) wird die Operation durch komplexe Konjugation ($\vec{p} \rightarrow -\vec{p}$, $\sigma_y \rightarrow -\sigma_y$) und Spinrotation um Winkel π um die y -Achse ($\sigma_x, \sigma_z \rightarrow -\sigma_x, -\sigma_z$) erreicht:

$$T = -i\sigma_y K = \begin{pmatrix} & -1 \\ +1 & \end{pmatrix} K, \quad (K : \text{komplexe Konjugation}) \quad (2.20)$$

Also

$$T \begin{pmatrix} \psi(r, +) \\ \psi(r, -) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\psi^*(r, -) \\ \psi^*(r, +) \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

bzw.

$$(T\psi)(r, s) = -s\psi^*(r, -s) \quad (2.22)$$

Beachte:

$$\begin{aligned} T \text{ ist antilinear:} & \quad T(\lambda|\psi\rangle + \mu|\phi\rangle) = \lambda^*T|\psi\rangle + \mu^*T|\phi\rangle \\ T \text{ ist antiunitär:} & \quad \langle T\psi|T\phi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle^* \\ T^2 = -\text{id} \quad \text{bzw.} & \quad T^{-1} = -T \end{aligned} \quad (2.23)$$

Mit

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) + \frac{1}{4m^2c^2} \left(\vec{\sigma} \times \vec{\nabla}V(r) \right) \cdot \vec{p} \quad (2.24)$$

folgt

$$TH = HT \quad (\text{Zeitumkehrsymmetrie}) \quad (2.25)$$

Nur bei Auftauchen von Termen mit Produkt von ungerader Anzahl von dynamischen Variablen ist die T -Symmetrie gebrochen (Magnetfelder). T ist tatsächlich eher Bewegungsumkehr als Zeitumkehr.

Im allgemeinen sind die Eigenfunktionen von H von der Gestalt

$$\psi_{k\uparrow} = \begin{pmatrix} \psi_{k,+}^{(\uparrow)} \\ \psi_{k,-}^{(\uparrow)} \end{pmatrix}, \quad \text{und} \quad \psi_{k\downarrow} = \begin{pmatrix} \psi_{k,+}^{(\downarrow)} \\ \psi_{k,-}^{(\downarrow)} \end{pmatrix}, \quad (2.26)$$

[ohne Spin-Bahn-Kopplung nur obere bzw. untere Komponente \rightarrow Bezeichnung $\psi_{k\uparrow}$ bzw. $\psi_{k\downarrow}$; näheres zur Struktur folgt unten, keine direkte Beziehung der Komponenten von $\psi_{k\uparrow}$ und $\psi_{k\downarrow}$ zu gleichem k .]

Wegen $TH = HT$ sind $T\psi_{k\uparrow}$ und $\psi_{k\uparrow}$ energetisch entartet. Ferner: $T\psi_{k\uparrow}$ ist Blochfunktion zum Wellenvektor $-\vec{k}$:

Beweis: zunchst

$$T_{\vec{R}}\psi_{\vec{k}\uparrow} = e^{-i\vec{k}\vec{R}}\psi_{\vec{k}\uparrow} \quad \text{mit} \quad T_{\vec{R}} = e^{-i\vec{p}\vec{R}} \quad (2.27)$$

Anwenden von T :

$$TT_{\vec{R}} = Te^{-i\vec{p}\vec{R}}T^{-1}T = e^{iT\vec{p}T^{-1}\vec{R}}T = e^{-i\vec{p}\vec{R}}T = T_{\vec{R}}T \quad (2.28)$$

Damit folgt

$$T_{\vec{R}}(T\psi_{\vec{k}\uparrow}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}(T\psi_{\vec{k}\uparrow}) \quad (2.29)$$

Offenbar gilt

$$T\psi_{\vec{k}\uparrow} = \psi_{-\vec{k}\downarrow} \Rightarrow E_{\uparrow}(\vec{k}) = E_{\downarrow}(-\vec{k}) \quad (2.30)$$

$$(5.V)$$

Aus der Zeitumkehrinvarianz folgt, daß $\vec{k} \uparrow$ mit $-\vec{k} \downarrow$ entartet ist. Setze

$$E_1(k) = \begin{cases} E_{\uparrow}, & k \text{ im pos. Halbraum,} \\ E_{\downarrow}, & k \text{ im neg. Halbraum,} \end{cases} \quad (2.31)$$

und analog E_2 dann sind alle $E(k)$ -Funktionen symmetrisch $E(k) = E(-k)$. Dabei sind E_\uparrow und E_\downarrow bei $k = 0$ entartet.

Inversion: Der Kristall habe ein Inversionszentrum $V(r) = V(-r)$. Wirkung des Paritätsoperators $P: \vec{r} \rightarrow -\vec{r}, \vec{p} \rightarrow -\vec{p}, \vec{\sigma} \rightarrow +\vec{\sigma}$. Es folgt: $PH = HP$, also $P\psi_{\vec{k}\uparrow}$ und $\psi_{\vec{k}\uparrow}$ entartet $[(P\psi_{\vec{k}\uparrow})(r, s) = \psi_{\vec{k}\uparrow}(-r, s)]$.

$P\psi_{\vec{k}\uparrow}$ ist Blochfunktion zu $-\vec{k}$, denn

$$PT_{\vec{R}} = Pe^{-i\vec{p}\vec{R}}P^{-1}P = e^{-iP\vec{p}P^{-1}\vec{R}}P = e^{i\vec{p}\vec{R}}P = T_{-\vec{R}}P \quad (2.32)$$

Offenbar gilt:

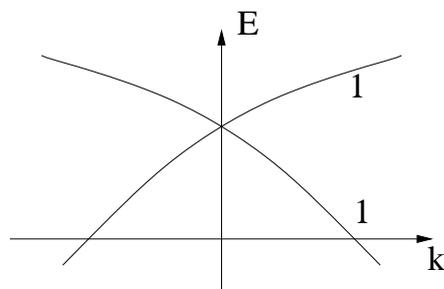
$$\begin{aligned} T_{-\vec{R}}(P\psi_{\vec{k}\uparrow}) &= e^{-i\vec{k}\vec{R}}P\psi_{\vec{k}\uparrow} \\ P\psi_{\vec{k}\uparrow} &= \psi_{-\vec{k}\uparrow} \Rightarrow E_\uparrow(\vec{k}) = E_\uparrow(-\vec{k}) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Mit Inversionssymmetrie und Zeitumkehr: alle Bänder sind

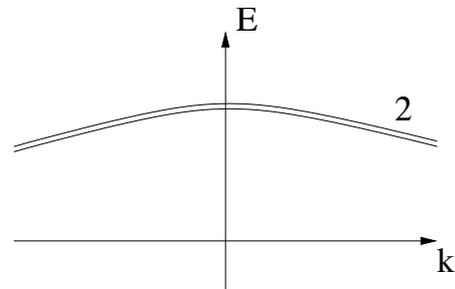
- spinentartet: $E_\uparrow(\vec{k}) = E_\downarrow(\vec{k})$
- symmetrisch: $E_\sigma(\vec{k}) = E_\sigma(-\vec{k})$

Bei vielen Kristallen hat man diese Situation und wir können in jedem Band jeden \vec{k} -Zustand doppelt besetzen.

Allgemein: 2 Möglichkeiten



ohne Inversionssymmetrie



mit Inversionssymmetrie

Index

- MgB_2 58
- Übergangsmetalle 35
- 1. Brillouin-Zone 10

- adiabatische Näherung 39
- akustischen 46
- avancierte 90
- Azbel-Kaner 27

- Bandelektronen 15
- BCS-Theorie 71
- Besetzungszahldarstellung 83
- Beugung 9
- Bewegungsgleichungen 95
- bilineare 72
- Blochfunktion 16
- Bogoliubov-Transformation 75
- Born-Oppenheimer-Näherung 38
- Bravais-Gitter 6

- Debye-Spektrum 48
- Debye-Temperatur 48
- Debye-Waller-Faktor 54
- Diagrammatische Störungsrechnung 77
- Diagrammatische Störungsrechnung und dielektrische Formulierung des Elektronengases 77
- Dulong-Petit-Gesetz 49

- effektive Potential 40
- Eichinvarianz 73
- Ein-Elektron Näherung und periodisches Gitterpotential 15
- Ein-Elektron-Anteil 15
- Einteilchen-Green-Funktionen 95
- elektrische Leitfähigkeit 12
- Elementarzelle 6, 7

- Enthalpie 63
- Experimenteller Befund, historische Anfänge 58

- Flußquantisierung 60
- Fouriertransformation 9
- freie Energie 63
- Frequenzdarstellung 91

- Ginzburg-Landau-Theorie 65
- Gitterschwingungen 38
- Graphische Darstellung 80

- harmonische Näherung 40
- Hartree-Fock 15
- Hoch- T_c -Supraleitung 58
- Holoedrie 11
- Hybridisierung 37
- Hybridisierungs-Term 36

- idealen Kristall 6
- Impulsdiskretisierung 22
- Impulserhaltung 9
- Inklusiv-Reaktionen 98
- Inversion 20

- kausale 90
- konventionelle Einheitszelle 8
- konventionellen Supraleiter 58
- Koordinationszahl 8
- Kramers-Kronig-Relationen 94
- Kristallsymmetrien 11
- Kristallsystem 11
- kritische Punkte 28
- Kritisches Feld 60

- Lücke 76
- Limes $T \rightarrow 0$ 49

- Limes $T \rightarrow \infty$ 49
- Linear Combination of Atomic Orbitals 30
- Lineare Kette mit 2 Atomen 41
- Lineare-Antwort-Theorie 88
- London 65
- longitudinale 51
- Meissner-Effekt 59
- Multiplizitäten 13
- Netzebenen 10
- Neutronen 97
- nichtprimitive Einheitszelle 8
- optische 46
- OPW-Methode 34
- Penrose-Gitter 14
- perfekter Diamagnetismus 59
- Periodische Strukturen 6
- piezoelektrischen Tensor 13
- Pinnen 71
- Pippard 65
- Planck-Verteilung 47
- primitive Vektoren 6
- Pseudo-Potential 35
- Punktgruppe 11
- Quasikristalle 14
- Raumgruppe 11
- Resonanz 36
- Responsefunktion 89
- retardierte 90
- reziproke Gitter 8
- Schwach gebundenes Elektron 33
- Shubnikov 71
- Spektralfunktion 93
- Stark gebundenes Elektron 30
- starr Operationen 11
- Streuexperimente 97
- Struktur von Festkörpern 6
- Supraleitung 58
- Suszeptibilität 89
- symmorph 12
- thermodynamische 91
- Tight-Binding-Approximation 30
- Translationen 6
- Unendlich-langlebige Ströme 60
- van-Hove-Singularitäten 28
- Vielteilchentheorie 83
- Wannier-Funktionen 22
- Wicksches Theorem 79, 80
- Wigner-Seitz-Zelle 7
- Zustandsdichte 47
- Zwei-Elektron-Anteil 15
- Zweite Quantisierung 83
- Zyklotronfrequenz 26
- Zyklotronmasse 26