

Kapitel 1

Geordnete Festkörper

1.1 Grundlegende Definitionen

Wir wollen uns zunächst mit periodischen Strukturen befassen. Kristalle sind solche periodische Strukturen (vom Griechischen mit der Bedeutung *Eis*).

Beispiele:

1. *C*

- Diamant \rightarrow Diamantgitter

2. Alkalimetalle

- *NaCl*
- *Na₂B₄O₇ · 10H₂O*

3. Erdmetalle / Halbmetalle

- *GaAs*
- *Si*

Diesen Kristallen ist gemeinsam, dass sie eine *periodische Struktur* aufweisen. (Diese besteht jedoch nicht wie bei mathematischen Gittern in einer einfachen Translationsinvarianz von Punkten, sondern in einer bzgl. von Gruppen von Atomen bzw. bei molekularen Kristallen in Gruppen von Molekülen.) Weiter weisen sie *Symmetrien* auf, die im engen Zusammenhang mit optischer Aktivität bzw. anderen physikalischen Eigenschaften stehen.

Um uns die möglichen Symmetrien zu veranschaulichen, betrachten wir einen hexagonalen Ring. Eine Rotation um 60° (Konvention) um den *Punkt 0* führt zur Deckungsgleichheit mit der ursprünglichen Figur. Der hexagonale Ring hat eine sechsfache Rotationsachse senkrecht zur Ebene, die durch die Atome gebildet wird und die Achse geht durch den Punkt 0. So eine Rotation heißt *Punkt-Symmetrie-Operation* und der zugehörige Operator Punkt-Symmetrie-Operator. Neben der Rotation gibt es noch die *Inversion* und die *Spiegelung*. Die Punkt-Symmetrie-, die Inversions- und die Spiegelungsoperationen bilden die *Punktgruppe*.

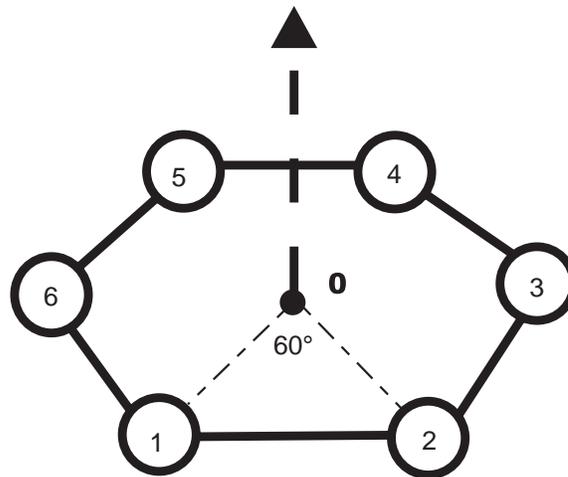


Abbildung 1.1: 6-fache Symmetrie

Ein *Kristall* ist eine periodische Struktur mit primitiven Translationsvektoren $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$, deren Elemente *Einheitszellen* (*Elementarzellen*) sind.

Enthält die Einheitszelle nur ein Atom, dann heißt das resultierende Gitter *Bravais-Gitter*. Es gibt bzgl. der Translationssymmetrie der primitiven Translationsvektoren bei symmetrischen Einheitszellen fünf (für $d=2$) und vierzehn (für $d=3$) Bravais-Gitter:

- $d=2$

Raumgitter	Anzahl der Bravais-Gitter
schief	1 (P)
hexagonal	1 (P)
rechteckig	2 (P,F)
quadratisch	1 (P)

- $d=3$

Raumgitter	Anzahl der Bravais-Gitter
triklin	1 (P)
monoklin	2 (P,C)
hexagonal	1 (P)
trigonal	1 (P)
orthorhombisch	4 (P,C,I,F)
tetragonal	2 (P,I)
kubisch	3 (P,I,F)

Und die Zentrierungsgruppen sind:

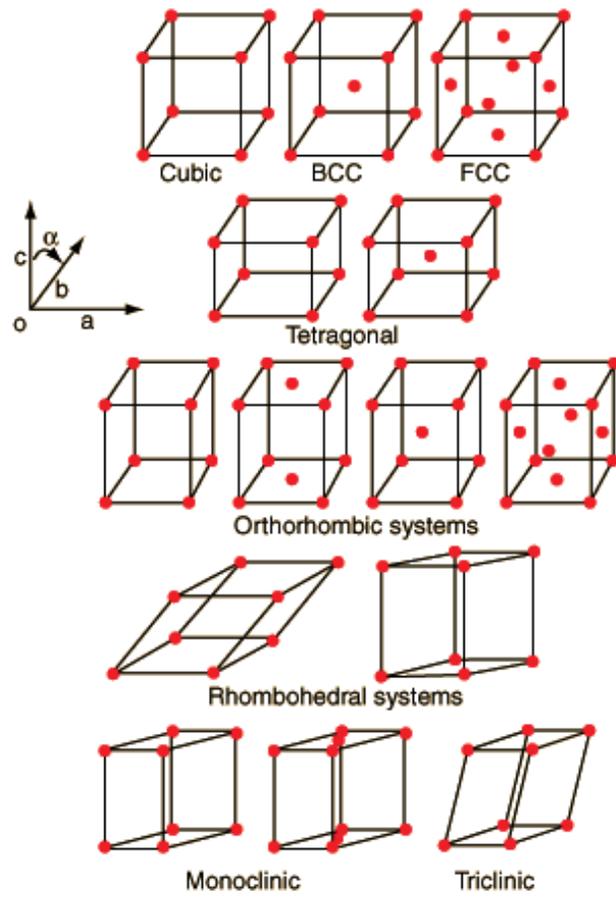


Abbildung 1.2: Die vierzehn Bravais-Gitter

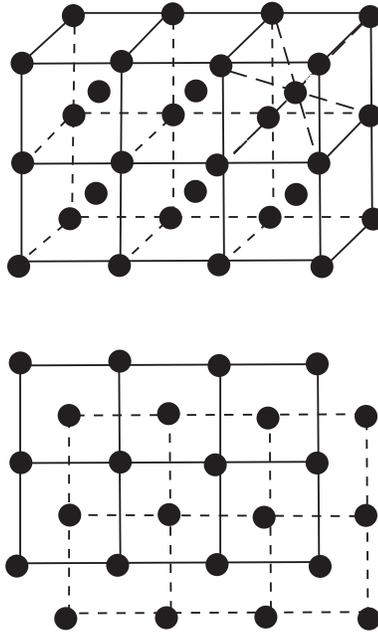


Abbildung 1.3: bcc-Gitter in 3D und 2D

- F flächenzentriert
- I innenzentriert
- C Basisfläche zentriert
- P primitiv (nur an den Ecken besetzt)

Ein Beispiel einer Kristallstruktur ist das *bcc-Gitter*, *kubisch raumzentriertes Bravais-Gitter* (bcc: body centered cubic; kubisch mit (I)). Dieses kann als zwei ineinander verschachtelte *einfach kubische Gitter* aufgefasst werden, oder als ein Gitter, das aus zwei Paaren von Punkten besteht. In der ersten Interpretation haben wir zwei Paare von *Einheitsvektoren* oder *primitiven Translationsvektoren*: $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ und $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$. Beide können zu neuen Einheitsvektoren $(\vec{a}'_1, \vec{a}'_2, \vec{a}'_3)$ zusammengefasst werden.

Das durch $(\vec{a}'_1, \vec{a}'_2, \vec{a}'_3)$ erzeugte Gitter nennt man die Einheitszelle. Die Einheitszelle ist nicht eindeutig definiert. Eine andere Möglichkeit, eine Einheitszelle zu definieren, ist die *Wigner-Seitz-Konstruktion* (*Voronoi-Konstruktion*).

Vorsicht: Die Symmetrie-Operationen bzgl. des Bravais-Gitters brauchen nicht dieselben wie die bzgl. des ursprünglichen Kristalls zu sein. **Aber:** Jede Symmetrie-Operation bzgl. des ursprünglichen Kristalls ist auch eine des Bravais-Gitters.

Seien $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ primitive Translationsvektoren. Mit $\vec{a}_{\underline{n}}$ bezeichnen wir einen Gitterpunkt:

$$\vec{a}_{\underline{n}} := n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad n_j \in \mathcal{N}_0.$$

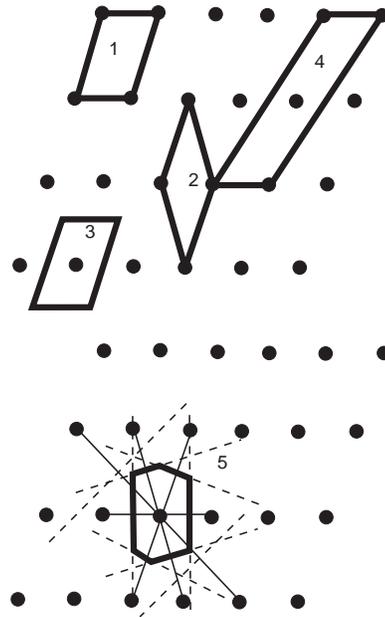


Abbildung 1.4: Verschiedene Konstruktionen (1 bis 4) und die Wigner-Seitz-Konstruktion (5) der Einheitszelle

Sei $V(r)$ ein Potential, dann ist

$$V(\vec{r} + \vec{a}_n) = V(\vec{r}).$$

Angenommen, dass die Translationsvektoren paarweise orthogonal sind und mit

$$\vec{a}_j = a_j \cdot \vec{e}_j$$

dargestellt werden können, wobei \vec{e}_j der Einheitsvektor der j-ten Achse der kartesischen Koordinate ist. Dann folgt:

$$\begin{aligned} V(\vec{r}) &= \sum_{\underline{l}} A_{\underline{l}} e^{i \left(\frac{2\pi l_1 r_1}{a_1} + \frac{2\pi l_2 r_2}{a_2} + \frac{2\pi l_3 r_3}{a_3} \right)} \\ &= \sum_{\underline{l}} A_{\underline{l}} e^{i \vec{b}_{\underline{l}} \cdot \vec{r}}, \quad \vec{b}_{\underline{l}} := 2\pi \left(\frac{l_1}{a_1}, \frac{l_2}{a_2}, \frac{l_3}{a_3} \right), \quad l_j = \mathcal{N}_0 \end{aligned}$$

$\vec{b}_{\underline{l}}$ heißt *reziproker Gittervektor*. Die Menge der Vektoren $\{\vec{b}_{\underline{l}}\}$ bildet das *reziproke Gitter*.

$$A_{\underline{l}} = \frac{1}{\text{Vol. Elementarzelle}} \int_{\text{Elementarzelle}} V(\vec{r}) e^{-i \vec{b}_{\underline{l}} \cdot \vec{r}} d^3 r$$

Bemerkung: Man überzeugt sich, dass ein fcc-(face centered cubic; kubisch mit (F), kubisch flächenzentriertes Bravais-Gitter) Gitter ein bcc-reziprokes Gitter und ein bcc-Gitter ein fcc-reziprokes Gitter hat.

Falls die primitiven Translationsvektoren nicht paarweise orthogonal sind, kann man dennoch ein reziprokes Gitter definieren. Wir benutzen die Eigenschaft:

$$e^{i\vec{b}_l(\vec{r}+\vec{a}_n)} = e^{-i\vec{b}_l \cdot \vec{r}}$$

Wähle:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &:= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_2 &:= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} \\ \vec{b}_3 &:= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}\end{aligned}$$

Es folgt:

$$\left. \begin{array}{l} \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = 2\pi \\ \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = 0 \end{array} \right\} \xrightarrow{i.a.} \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

Definiere: $\vec{b}_l := l_1 \vec{b}_1 + l_2 \vec{b}_2 + l_3 \vec{b}_3$, dann folgt die Behauptung.

Das reziproke Gitter genügt, um ein Potential mit derselben Symmetrie wie die des Kristalles zu beschreiben, jedoch benötigen wir für die Wellenfunktion der Elektronen bzw. der Phononen noch die \vec{k} -Vektoren.

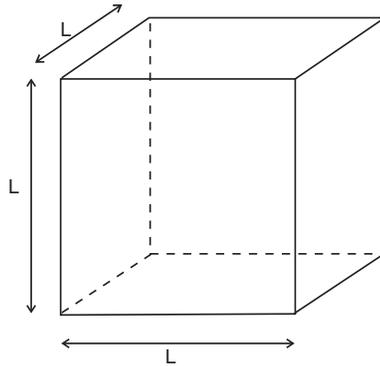


Abbildung 1.5: Kubische Box mit der Kantenlänge L

Für ein Teilchen in einer kubischen Box (Länge L) mit periodischer Randbedingung gilt, dass die Wellenfunktion im freien Fall die Form

$$e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3)$$

hat.

Die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters heißt *erste Brillouin-Zone*.

Übung: Zeichnen Sie die erste Brillouin-Zone eines fcc-Gitters.

Die Anzahl der \vec{k} -Vektoren in der ersten Brillouin-Zone ist gleich der Anzahl der Einheitszellen im Kristall.

1.2 Punkt- und Raumgruppe

In diesem Abschnitt werden folgende Themen behandelt:

- Klassifikation der Kristalle
- Entartung und Splitten
- Auswahlregeln und Beziehungen zwischen Matrixelementen
- Allgemeine Bandstruktureigenschaften

Definition von *Gruppe*: Eine Gruppe \mathcal{G} ist eine Menge von Operationen $\{A, B, C, \dots\}$ mit einer binären Verknüpfung “ \circ ” mit den Eigenschaften

(i) $A, B \in \mathcal{G} \implies A \circ B$

(ii) $A \circ (B \circ C) = (A \circ B) \circ C$

(iii) Es existiert $E \in \mathcal{G}$ mit $A \circ E = E \circ A$

(iv) Es existiert $A^{-1} \in \mathcal{G}$ mit $A \circ A^{-1} = A^{-1} \circ A = E$

Weitere Definitionen:

- (i) Ist \mathcal{G} kommutativ, also $A \circ B = B \circ A$, $A, B \in \mathcal{G}$, dann heißt \mathcal{G} *abelsch*
- (ii) Wenn \mathcal{G} endlich viele Elemente enthält, dann heißt die Anzahl der Elemente *Ordnung* der Gruppe.

Beispiel: Punktgruppe C_{3v} enthält Elemente

$$E, \quad 2 \cdot C_3, \quad 3 \cdot \sigma_v,$$

E : Identität

C_3 : dreifache Rotation um die vertikale Achse

σ_v : Reflexion in der vertikalen Ebene

Wir betrachten Operationen R , die Symmetrieoperationen eines Systems (eines Kristalls) sind. Wir betrachten zunächst Rotationen und zwar *vollständige Rotationen* und *unvollständige Rotationen* (Reflexion, Invertierung und Produkte von vollständigen Rotationen).

$$\vec{x} \xrightarrow{R} \vec{x}'$$

$$\vec{x}' = R\vec{x}$$

Sei $f(\vec{r})$ eine Funktion. Wir definieren nun eine Operation P_R , die die Kontur von f dreht:

$$P_R(f(\vec{r})) := f(R^{-1}(\vec{r}))$$

Es folgt:

$$P_R(P_S(f(\vec{r}))) \stackrel{\text{def}}{=} P_R(f(S^{-1}(\vec{r}))) = f(S^{-1}(R^{-1}(\vec{r}))) = f((RS)^{-1}(\vec{r})) = P_{RS}(f(\vec{r}))$$

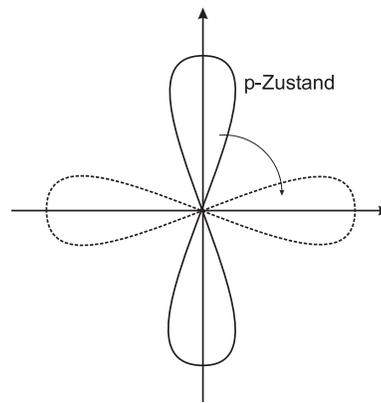


Abbildung 1.6:

Also

$$P_R P_S = P_{RS}$$

Die Abbildung $R \mapsto P_R$ ist ein *Homomorphismus*, sogar ein *Isomorphismus*.

Betrachten wir ein System mit der Hamiltonfunktion H und der Eigenfunktion ψ_n :

$$H\psi_n = E_n\psi_n$$

Wir rotieren das gesamte System mittels der Rotation R

$$H \longrightarrow H_R$$

$$\psi_n \longrightarrow P_R\psi_n$$

$$H_R P_R \psi_n = E_n P_R \psi_n(\vec{r}) = P_R(E_n \psi_n(\vec{r})) = P_R(H\psi_n)$$

Wenn R eine Symmetrieoperation ist, dann ist das rotierte System mit dem ursprünglichen gleich:

$$H_R = H \implies H P_R = P_R H$$

Dann sind auch $\psi_n(\vec{r})$ und $P_R\psi_n(\vec{r})$ beide Eigenzustände von H mit demselben Eigenwert E_n :

$$H P_R \psi_n(\vec{r}) = E_n P_R \psi_n$$

$$H \psi_n(\vec{k}) = E_n \psi_n$$

Mit anderen Worten: Wenn beide nicht Vielfache zueinander sind, dann haben wir eine Entartung aufgrund der Symmetrie des Systems.

Sei ψ_n Eigenfunktion von H mit dem Eigenwert E_n . Erzeugen wir alle Funktionen, die man aus ψ_n durch wiederholte Anwendung von R_R auf ψ_n erhalten kann:

$$\underbrace{P_R P_S P_W \cdots}_{\text{Symmetrie-Operationen}} \psi_n$$

Diese werden alle zum ursprünglichen ψ_n entartet sein. Sei $\{\psi_\nu^{(n)}\}$ die Menge der orthogonalen Funktionen, die den Raum der erzeugten Funktionen aufspannt. Dann ist

$$\begin{aligned} P_R \psi_\nu^{(n)} &= \sum_{\kappa} \psi_{\kappa}^{(n)} \Gamma_{\kappa\nu}^{(n)}(R) \\ \implies P_S P_R \psi_\nu^{(n)} &= \sum_{\kappa} P_S \psi_{\kappa}^{(n)} \\ &= \sum_{\kappa\lambda} \psi_{\lambda}^{(n)} \underbrace{\Gamma_{\lambda\kappa}^{(n)}(R) \Gamma_{\kappa\nu}^{(n)}(R)}_{\Gamma_{\lambda\nu}^{(n)}(SR)} \\ &= P_{SR} \psi_\nu^{(n)}. \end{aligned}$$

Also ist $R \rightarrow \Gamma(R)$ ein Homomorphismus und die Matrizen Γ sind Repräsentanten der Gruppe der Symmetrioperationen.

Falls Γ reduzierbar ist, kann man die ψ_ν 's in Mengen aufteilen, die durch die Symmetrioperationen nicht gemischt werden. Wenn $\Gamma^{(n)}$ irreduzierbar ist, dann muss die Menge $\{\psi_\nu^{(n)}\}$ entartet sein und der Grad der Entartung ist gleich $\dim \Gamma^{(n)}(R)$.

Wenn $\{\psi_\nu^{(n)}\}$ orthogonal sind, dann sind die $\Gamma^{(n)}$ unitär.

$$\begin{aligned} \delta_{\nu\mu} &= \langle \psi_\nu | \psi_\mu \rangle \\ &= \sum_{\lambda, \kappa} \langle \psi_\lambda \Gamma_{\lambda\nu}(R) | \psi_\kappa \Gamma_{\kappa\mu}(R) \rangle \\ &= \sum_{\lambda\kappa} \delta_{\lambda\kappa} \Gamma_{\lambda\nu}^*(R) \Gamma_{\kappa\mu}(R) \\ &= \sum_{\kappa} \Gamma_{\kappa\nu}^*(R) \Gamma_{\kappa\mu}(R) \\ &= (\Gamma^+(R) \Gamma(R))_{\nu\mu} \end{aligned}$$

Also:

- Alle durch Symmetrien hervorgerufenen Entartungen stehen in Bezug zur irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe.
- Die entarteten Wellenfunktionen transformieren sich untereinander wie die Matrizen der irreduziblen Darstellung, wenn man Symmetrioperationen anwendet.
- Die Entartung, die durch die Symmetrie hervorgerufen wird, ist durch die Dimensionalität der irreduziblen Darstellung gegeben.

Beispiel: Die Gruppe C_{3v} hat nur ein und zwei irreduzible Darstellungen. Daraus folgt: Es gibt nur nicht entartete und zweifach entartete Wellenfunktionen.

Wir betrachten nun Produktdarstellungen und Produktgruppen.

$$\begin{aligned} P_R(\psi_\kappa^{(m)} \psi_\nu^{(n)}) &= \sum_{\kappa'\nu'} \psi_{\kappa'}^{(m)} \Gamma_{\kappa\kappa'}^{(m)}(R) \psi_{\nu'}^{(n)} \Gamma_{\nu'\nu}^{(n)}(R) \\ &= \sum_{\kappa'\nu'} \psi_{\kappa'}^{(m)} \psi_{\kappa'}^{(m)} \psi_{\nu'}^{(n)} \underbrace{\Gamma_{\kappa\kappa'}^{(m)}(R) \Gamma_{\nu'\nu}^{(n)}(R)}_{=: \Gamma_{\kappa'\nu', \kappa\nu}^{(m,n)}(R)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\chi^{(m,n)}(R) &:= Tr = \sum_{\kappa\nu} \Gamma_{\kappa\nu,\kappa'\nu'}^{(m,n)}(R) \\ &\stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\kappa\nu} \Gamma_{\kappa\kappa}^{(m)}(R) \Gamma_{\nu\nu}^{(n)}(R) = \chi^{(m)}(R) \chi^{(n)}(R) \\ \Gamma^{(m,n)}(R) &= \sum_i a_i \Gamma^{(i)}(R)\end{aligned}$$

Angenommen $\mathcal{G} = \{E, A_1, A_2, \dots, A_n\}$ sei eine endliche Gruppe. Wir wollen Informationen über eine Gruppe erhalten, die eine höhere Symmetrie als \mathcal{G} besitzt. Die Gruppe besitzt einen Symmetrieoperator B , der mit allen A_i kommutativ ist.

Z.B. kann \mathcal{G} die Gruppe der eigentlichen Rotation und B sowie dessen Inversion sein.

$$\mathcal{G}' = \{E, A_1, \dots, A_n, B, BA_1, \dots, BA_n\}$$

\mathcal{G}' hat die zweifache Anzahl von Operatoren, d.h. sie hat auch die zweifache Anzahl von irreduziblen Darstellungen.

Kehren wir jetzt zu den Kristallen zurück. Der Kristall sieht nach einer Translation mit einem Vektor der Form

$$\vec{r}_{\vec{n}} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3,$$

wobei $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ die primitiven Gittervektoren sind, gleich aus. Die Menge der $\vec{r}_{\vec{n}}$ bietet das Bravais-Gitter. Die assoziierten Transformationen bilden eine Gruppe unter der Addition. Der Kristall kann auch Symmetrien aufweisen bzgl. einer Menge von eigentlichen und uneigentlichen Rotationen $\{R\}$. Diese Menge wird die *Punktgruppe* des Kristalls genannt. Allgemein können die Symmetrieoperationen eines Kristalls in der Form

$$\{R|\vec{t}\}$$

geschrieben werden, wobei R die Rotation und \vec{t} eine Translation ist:

$$\{R|\vec{t}\} \vec{x} =: \vec{x}' = R\vec{x} + \vec{t}$$

In einigen Fällen enthält eine Symmetriegruppe des Kristalls die Operation $\{R|\vec{\tau}\}$, wobei $\vec{\tau}$ keine Symmetrieoperation des Kristalls ist. Beispiel: *Hexagonales Gitter*, $\vec{\tau}$ ist keine Translation mit einem Vektor der Form $\vec{r}_{\vec{n}}$! In diesem Fall kommen zwei neue Typen von Operation vor:

Schraubachse Translation mit $\vec{\tau} = \vec{r}_{\vec{n}}$ + Rotation um die Translationsachse.

Gleitebene Translation $\vec{\tau} = \vec{r}_{\vec{n}}$ + Reflexion in der Ebene, in der ein Vektor liegt.

Solche Gruppen heißen *nicht-symmorphisch*.

Das Produkt zweier Symmetrieoperationen sieht wie folgt aus:

$$\{S|\vec{s}\} \{R|\vec{t}\} \vec{x} = \{S|\vec{s}\} (R\vec{x} + \vec{t}) = SR\vec{x} + S\vec{t} + \vec{s} = \{SR|S\vec{t} + \vec{s}\} \vec{x}$$

und das Inverse

$$\{R|\vec{t}\}^{-1} = \{R^{-1}| -R^{-1}\vec{t}\}$$

sowie die Identität

$$\{E|0\}$$

Definition:

- Die Menge aller Operationen $\{R|\vec{t}\}$, die den Kristall invariant lassen, heißt *Raumgruppe*.
- Die Menge aller $\{R\}$ heißt *Punktgruppe*, unabhängig davon, ob sie symmorphisch ist.

Bemerkung:

- Die Punktgruppe wird auch *Kristallklasse* genannt.
- Es gibt 230 verschiedene Raumgruppen. Davon sind 73 symmorphisch.
- Es gibt 32 Punktgruppen.

Beschreibung einiger Punktgruppen:

1. C_n Rotation um $2\pi/n$, diese Gruppen sind alle *abelsch* und *zyklisch*

- C_1 : triklinisch
- C_2 : monoklinisch
- C_3 :
- C_4 :
- C_6 : hexagonal

$$C_3 = \{E, C_3, C_3^2\}$$

2. C_{nv} n-fach Symmetrieachse + Reflexionsebenen, die die Rotationsachse enthält.

$n = 2, 3, 4, 6$ symbolisiert mit σ_v

3. C_{nh} n-fache Symmetrieachse + eine Reflexionsebene, die senkrecht zu dieser Symmetrieachse steht.

Die Operation hierzu wird symbolisiert mit σ_h

$n = 1, 2, 3, 4, 6$

4. S_n n-fache Rotations-Reflexionsachse. Die Gruppe wird durch das Element $C_n\sigma_h$ erzeugt.

$$S_n = \{E, C_n\sigma_h, (C_n\sigma_h)^2, \dots\}$$

5. D_n n-fache Rotation + 2 fache Rotationsachse senkrecht zur n-fachen.

$n = 2, 3, 4, 6$

6. D_{nd} Wie D_n + Reflexionsebenen und zwar n davon.

Symbol: σ_d , $n = 2, 3$

7. D_{nh} Wie D_n + Reflexionsebene senkrecht zur n-fachen Rotationsachse.

$n = 2, 3, 4, 6$

8. **T** 12 eigentliche Rotationen, die ein Tetraeder in sich überführen.

2 dreifache Rotationen um jede der vier Achsen

3 zweifache Rotationen um die x, y, z Achse

9. T_d Beinhaltet alle eigentlichen und uneigentlichen Rotationen, die ein Tetraeder in sich selbst überführen.

Zusätzlich zu T: 6 Reflexionen

Zusätzlich zu T: 3 S_4 Operationen

10. T_h Zusätzlich zu T eine Invertierung

11. **O** Eigentliche Rotationen, die einen Kubus oder ein Oktaeder in sich überführen.

12. O_h O + Invertierung

Sei \mathcal{G} die Gruppe der Translationen, die den Kristall invariant lassen. \mathcal{G} ist abelsch. Wir machen \mathcal{G} endlich, in dem wir periodische Randbedingungen einführen:

$$N\vec{a}_1 = 0, \quad N\vec{a}_2 = 0, \quad N\vec{a}_3 = 0$$

Sei nun a_1 ein primitiver Gittervektor und $\psi^{(n)}(\vec{r})$ ein Eigenzustand von H , der sich wie die irreduzible $\Gamma^{(n)}$ und deren Translationen transformiert.

Dann

$$P_{\vec{a}_1} \psi^{(n)}(\vec{r}) := \psi^{(n)}(\vec{r} - \vec{a}_1) = \Gamma^{(n)}(\vec{a}_1) \psi^{(n)}(\vec{r}).$$

$\Gamma^{(n)}$ ist eine eindimensionale Matrix \implies Zahl und unitär

$$\implies e^{i\theta},$$

da sonst die Normierung von $\psi^{(n)}$ nach einer Translation um \vec{a}_1 nicht erhalten bleibt.

$$P_{\vec{a}_1} P_{\vec{a}_1} \psi^{(n)}(\vec{r}) = \left(\Gamma^{(n)}(\vec{a}_1) \right)^2 \psi^{(n)}(\vec{r})$$

Per Induktion folgt

$$\psi^{(n)}(\vec{r} - m\vec{a}_1) = \left(\Gamma^{(n)}(\vec{a}_1) \right)^m \psi^{(n)}(\vec{r}) = e^{im\theta} \psi^{(n)}(\vec{r}).$$

Wenn also $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ die primitiven Gittervektoren sind, dann erzeugen wir die Gruppe \mathcal{G} . Wir wählen einen Vektor \vec{k}_1 , so dass

$$\vec{k}_1 \cdot \vec{a}_2 = \vec{k}_1 \cdot \vec{a}_3 = 0$$

und

$$\vec{k}_1 \cdot \vec{a}_1 = -\theta$$

sowie zyklisch für \vec{k}_2 und \vec{k}_3 bzgl. \vec{a}_2, \vec{a}_3 . Dann folgt:

$$\psi^{(n)}(\vec{r} - \vec{\rho}) = e^{-i\vec{k}\vec{\rho}}\psi^{(n)}(\vec{r}).$$

Bloch'scher Satz mit

$$\vec{\rho} = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$$

und

$$\vec{k} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3.$$

Betrachte nun

$$\frac{\psi^{(n)}(\vec{r} - \vec{\rho})}{e^{i\vec{k}(\vec{r} - \vec{\rho})}} = \psi^{(n)}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{\rho}} =: \varphi^{(n)}(\vec{r})$$

für alle Bravaisgitterpunkte.

Wir schreiben

$$\psi^{(n)}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}\varphi^{(n)}(\vec{r}),$$

wobei $\varphi^{(n)}(\vec{r}) = \varphi^{(n)}(\vec{r} - \vec{\rho})$ für jeden Bravais-Gittervektor $\vec{\rho}$, d.h. $\varphi^{(n)}(\vec{r})$ hat die Periodizität des Gitters.

Translationssymmetrie des Kristalls liefert den Bloch'schen Satz

Wir betrachten nun die Rotationen, Reflexionen und die Invertierungen (Punktgruppe).

$$\begin{aligned} P_R\psi_{\vec{k}_n}(\vec{r}) &= P_R e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}_n}(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} e^{i\vec{k}(R^{-1}\vec{r})} u_{\vec{k}_n}(R^{-1}\vec{r}) \\ \implies P_R\psi_{\vec{k}_n}(\vec{r}) &= e^{i(R\vec{k})\vec{r}} u_{\vec{k}_n}(R^{-1}\vec{r}) = e^{i\vec{k}'\vec{r}} u_{\vec{k}'_n}(\vec{r}) \\ u_{\vec{k}_n}(R^{-1}(\vec{r} - \vec{\rho})) &= u_{\vec{k}_n}(R^{-1}\vec{r} - R^{-1}\vec{\rho}) = u_{\vec{k}_n}(R^{-1}\vec{r}), \end{aligned}$$

da $\vec{\rho}$ und $R^{-1}\vec{\rho}$ die Bravais-Gittervektoren sind und $u_{\vec{k}_n}$ die Periodizität des Gitters.

Wenn es nur einen Blochzustand mit dem Wellenvektor \vec{k}' und dem gleichen Eigenwert wie $\psi_{\vec{k}_n}(\vec{r})$ gibt, dann

$$u'_{\vec{k}'_n}(\vec{r}) = u_{\vec{k}_n}(\vec{r}).$$

Was ist, wenn es mehrere Operationen in \mathcal{G} gibt, die \vec{k} nach \vec{k}' abbilden? Die Untergruppe der Punktgruppe, die den Vektor \vec{k} invariant lassen, heißt die *Gruppe des Vektors \vec{k}* (\mathcal{G} von \vec{k}). Die irreduzible Darstellung von \mathcal{G} von \vec{k} heißt die *kleine Darstellung*. Die Menge $\{u_{\vec{k}_n}\}$ bildet die Basisfunktion für die irreduzible Darstellung von \mathcal{G} von \vec{k} . Im Allgemeinen erzeugt die Hintereinanderausführung von Operationen aus \mathcal{G} auf \vec{k} eine Menge von \vec{k} Vektoren, die *Stern von \vec{k}* heißt.

1.3 Gitterschwingungen

Wir betrachten nun ein Gitter aus Kernen und Elektronen. Die Hamilton-Funktion besteht aus den folgenden Anteilen:

1. Kinetische Energie der Kerne.
2. Wechselwirkung zwischen den Kernen, deren Positionen durch $\{\vec{R}_i\}$ gegeben sind.
3. Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen.
4. Wechselwirkung zwischen Elektronen.
5. Kinetische Energie der Elektronen.

Angenommen, daß die Elektronen stets im Grundzustand seien. Dann hängen die Terme 2. bis 5. nur von den Positionen der Kernen $\{\vec{R}_i\}$ ab. (Für einen typischen Isolator benötigt man einige eV, um ein Elektron aus dem Grundzustand anzuregen; dagegen ist die typische Schwingungsenergie ≤ 50 meV.) Damit können wir annehmen, daß die Energie des Systems nur von $\{\vec{R}_i\}$ abhängt.

1.3.1 Isolatoren

Wir schreiben also für die Hamilton-Funktion:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= T_{Kern} + U(\{\vec{R}_i\}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{2M_i} + U(\{\vec{R}_i\}),\end{aligned}$$

wobei $U(\{\vec{R}_i\})$ die Wechselwirkung von den Termen 2. bis 5. umfaßt.

Wir starten zunächst mit einer klassischen Rechnung. Danach betrachten wir das Problem mit der Quantisierung.

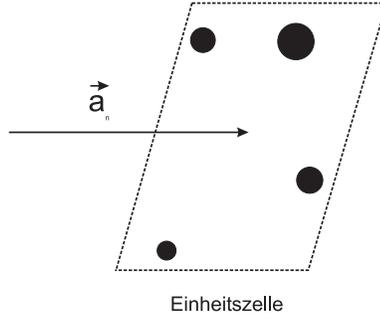


Abbildung 1.7: Einheitszelle und die Atome

Die Vektoren des Bravais-Gitters seien mit \vec{a}_n bezeichnet. Die Atome innerhalb der Einheitszelle haben den Index j . Sei \vec{u}_{jn} die Verschiebung des j -ten Atomes in der n -ten Zelle bzgl. des mittleren Werts vom Atom und

$$u_{jn}^\alpha := (\vec{u}_{jn})_\alpha.$$

Dann ist

$$\begin{aligned}U &= U_0 + \sum_{jn\alpha} \underbrace{\frac{\partial U}{\partial u_{jn}^\alpha}}_{=0} u_{jn}^\alpha + \sum_{jn\alpha j'n'\beta} A_{jn j'n'}^{\alpha\beta} u_{jn}^\alpha u_{j'n'}^\beta \\ &+ \sum_{jn\alpha j'n'\beta j''n''\gamma} u_{jn}^\alpha u_{j'n'}^\beta u_{j''n''}^\gamma + O(4)\end{aligned}$$

Typischerweise schmilzt ein Kristall, wenn die Verschiebung u_{jn}^α von der Ordnung von einigen Prozent der interatomaren Abstände wird. Damit können wir die Terme dritter und höherer Ordnung weglassen und verbleiben bei der *harmonischen Näherung*. Aus der Vertauschbarkeit der zweiten Ableitung von U ist es klar:

$$A_{jn j'n'}^{\alpha\beta} = A_{j'n' jn}^{\beta\alpha}.$$

Wegen der Periodizität des Gitters ist

$$A_{jn j'n'}^{\alpha\beta} = A_{jj'}^{\alpha\beta} (\vec{a}_n - \vec{a}'_n) = A_{j'j}^{\beta\alpha} (\vec{a}'_n - \vec{a}_n).$$

Damit ergibt sich die Bewegungsgleichung:

$$\begin{aligned} M_j \ddot{u}_{jn}^\alpha &= \text{Kraft auf das } i\text{-te Atom} \\ &= -\frac{\partial U}{\partial u_{jn}^\alpha} \\ &= -\sum_{j'n'\beta} A_{jj'}^{\alpha\beta} (\vec{a}_n - \vec{a}'_n) u_{j'n'}^\beta. \end{aligned}$$

Wir können den folgenden Ansatz verwenden:

$$u_{jn}^\alpha = e^{-i\omega t + i\vec{k}\vec{a}_n} V_j^\alpha,$$

wobei wir periodische Randbedingung annehmen. Damit folgt

$$\begin{aligned} -M_j \omega^2 V_j^\alpha &= -\sum_{j'n'\beta} A_{jj'}^{\alpha\beta} (\vec{a}_n - \vec{a}'_n) e^{-i\vec{k}(\vec{a}_n - \vec{a}'_n)} V_j'^\beta \\ &= -\sum_{j'\beta} G_{jj'}^{\alpha\beta}(\vec{k}) V_j'^\beta, \end{aligned}$$

wobei

$$G_{jj'}^{\alpha\beta}(\vec{k}) := \sum_{\vec{a}_n} A_{jj'}^{\alpha\beta}(\vec{a}_n) e^{i\vec{k}\vec{a}_n}.$$

$G_{jj'}^{\alpha\beta}(\vec{k})$ heißt *dynamische Matrix* des Kristalls.

Die V_j^α sind die Eigenvektoren der dynamischen Matrix.

Es gilt:

$$G_{jj'}^{\alpha\beta}(\vec{k} + \vec{b}_l) = \sum_{\vec{a}_n} A_{jj'}^{\alpha\beta}(\vec{a}_n) e^{i(\vec{k} + \vec{b}_l)\vec{a}_n} = G_{jj'}^{\alpha\beta}(\vec{k}),$$

wobei \vec{b}_l reziproke Gittervektoren und $\vec{b}_l \vec{a}_n = \delta_{nl}$ sind.

Daraus folgt:

$$\begin{cases} \omega^2(\vec{k} + \vec{b}_l) &= \omega^2 \\ V_j^\alpha(\vec{k} + \vec{b}_l) &= V_j^\alpha(\vec{k}) \end{cases}$$

Also: Wir brauchen uns lediglich nur auf die erste Brillouin Zone zu beschränken.

Als Beispiel betrachten wir nun eine *lineare Kette*, d.h.

1. nächste Nachbarn Wechselwirkung: $\frac{1}{2}\eta (u_n - u_{n-1})^2$
2. eindimensionale Bewegung
3. einheitliche Masse
4. einheitliche Federkonstante η