

# Kapitel 1

## Symmetrieeigenschaften des idealen Kristalls

### 1.1 Das ideale Kristallgitter

In dieser Lehrveranstaltung werden ausschließlich *kristalline Festkörper* behandelt, also solche, deren *Bausteine* (Atome, Ionen, Moleküle, . . .) *räumlich periodisch* angeordnet sind. Dabei wird weiters angenommen, daß dieser Aufbau den gesamten Raum in idealer Weise und zur Gänze erfüllt. Einen solchen Aufbau nennt man Kristallaufbau oder das *Raumgitter*. Die Anordnung der Bauelemente ist im idealen Fall vollkommen regelmäßig und gehorcht Gesetzmäßigkeiten, welche für das betrachtete Raumgitter spezifisch sind. Es herrscht weiters *Nahordnung und Fernordnung* zum Unterschied von *amorphen Festkörpern* (Glas, Keramik, Kunststoffe, metallische Gläser, . . .), wo nur eine gewisse Nahordnung herrscht.

Es werden vorerst nur *ideale Kristalle* behandelt, also Kristalle ohne Kristalldefekte (wie etwa Leerstellen, Zwischengitteratome, Versetzungen, Korngrenzen, . . .). Auch werden vorerst keine *Oberflächeneffekte* behandelt, sondern nur *Ganzkörpereffekte* (Bulk-Effekte).

Ein Festkörper ist dabei ganz allgemein durch seine *Kristallstruktur* charakterisiert, womit die bereits erwähnte regelmäßige räumliche Anordnung seiner “Bausteine” (Atome, Ionen, Moleküle, Atomgruppen, . . .) zu verstehen ist. Ordnet man nun jedem Baustein einen Raumpunkt zu, so erhält man das *Raumgitter* des Kristalls (siehe Abb. 1.1).

Man kann nun, ausgehend von einem beliebigen Gitterpunkt, 3 nicht planare Vektoren  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  und  $\mathbf{a}_3$  definieren; diese drei *Basisvektoren* definieren ein Parallelepiped, genannt *Einheitszelle (unit cell)* des Kristalles. Eine dreidimensionale Aneinanderreihung solcher Einheitszellen erfüllt lückenlos den Raum. Wie Abb. 1.2 zeigt, gibt es in jedem Raumgitter viele Möglichkeiten der Definition einer Einheitszelle, wobei mit zunehmender Größe deren Aufbau komplizierter wird (weil sie immer mehr Gitterpunkte enthält). *Es ist daher zweckmäßig die Einheitszelle mit dem kleinstmöglichen Volumen auszuwählen.*

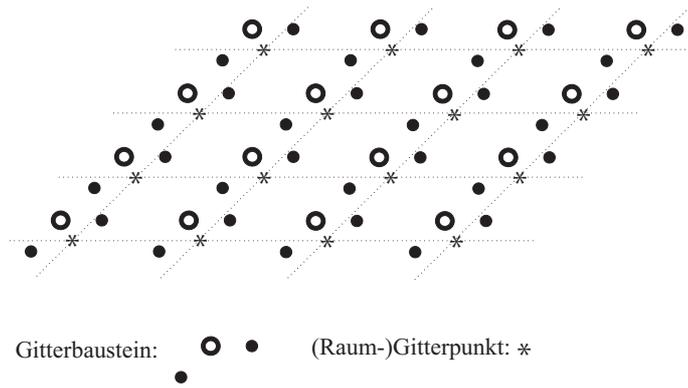


Abbildung 1.1: Skizze eines zweidimensionalen Raumgitters mit Gitterbausteinen.

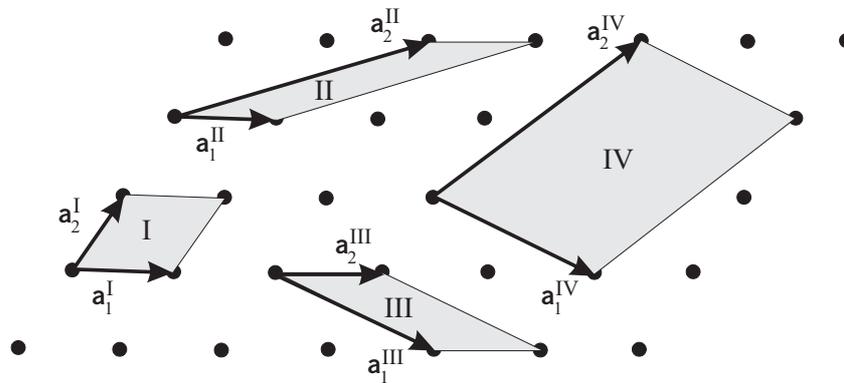


Abbildung 1.2: Beispiele für Einheitszellen im zweidimensionalen Gitter. Die Zellen I bis III sind alle primitiv und umfassen dieselbe (minimale) Fläche, die Zelle IV ist hingegen nicht-primitiv, enthält 5 Gitterpunkte und ist fünfmal so groß wie die primitiven Zellen.

Ist es möglich Einheitszellen zu definieren, welche nur einen Gitterpunkt enthalten<sup>1</sup>, so spricht man von einer *primitiven* Einheitszelle, und das entsprechende Gitter wird *Bravaisgitter*<sup>2</sup> genannt.

- In der Ebene gibt es 4 *Kristallsysteme* mit 5 Bravais-Gittern:

Schief	$S$	$\alpha \neq 60^\circ, \alpha \neq 90^\circ$	1
Rechteckig	$S$	$F$ $\alpha = 90^\circ$	$ \mathbf{a}_1  \neq  \mathbf{a}_2 $ 4
Hexagonal	$S$	$\alpha = 60^\circ$	$ \mathbf{a}_1  =  \mathbf{a}_2 $ 6
Quadratisch	$S$	$\alpha = 90^\circ$	$ \mathbf{a}_1  =  \mathbf{a}_2 $ 8,

wobei die letzte Spalte die Zahl der Elemente der *Punktgruppe* (s. S. 5) enthält.

<sup>1</sup>Beachten Sie, daß es gar nicht trivial ist festzustellen, wieviele Gitterpunkte zu einer Einheitszelle gehören: so gehört z.B. jeder Eckpunkt in Abb. 1.2 zu vier Einheitszellen!

<sup>2</sup>Auguste Bravais, franz. Naturforscher (1811-1863).

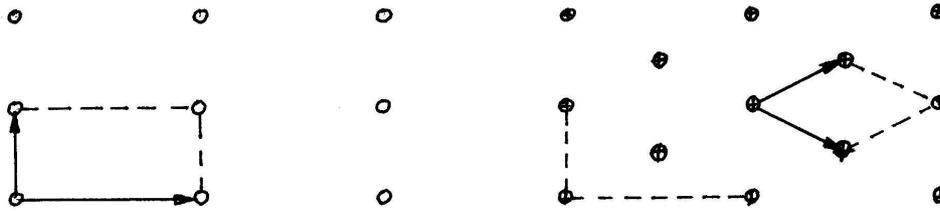


Abbildung 1.3: Zur Bedeutung von (links) *rechteckig-einfach* und (rechts) *rechteckig-flächenzentriert*.

Das rechteckige Gitter ist in dieser Tabelle mit zwei Bravaisgittern vertreten, welche die Symbole *S* für *simple (einfach)* und *F* für *flächenzentriert* haben. Wie das zu verstehen ist, verdeutlicht die Abb. 1.3.

Betrachten Sie zuerst die linke Zeichnung: die Gitterpunkte repräsentieren offensichtlich ein Rechteckgitter, und die einfachste Einheitszelle enthält 4 mal  $1/4 = 1$  Gitterpunkt. Es liegt also ein Bravaisgitter vor.

Die rechte Zeichnung zeigt eine kompliziertere Situation: im Mittelpunkt jeder rechteckigen Einheitszelle sitzt noch ein Gitterpunkt (deshalb der Name *flächenzentriert* für diesen Gittertyp), und man könnte annehmen, daß es sich hier um ein nicht-Bravaisgitter handelt. Dies ist aber nicht so: wie Sie leicht sehen, *kann man ohne weiteres zwei Basisvektoren finden, welche eine Bravais-gemäße Einheitszelle definieren!* Der Preis dafür ist lediglich, daß diese Vektoren nicht rechtwinkelig aufeinander stehen.

Diese Aussagen gelten auch für den dreidimensionalen Raum:

- Im 3D-Raum gibt es 7 Kristallsysteme mit 14 Bravais-Gittern  
Bravaisgitter im 3D-Raum:

Triklin	<i>S</i>			
Monoklin	<i>S</i>	<i>C</i>		
Hexagonal	<i>S</i>			
Trigonal	<i>S</i>			
Orthorhombisch	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>I</i>	<i>F</i>
Tetragonal	<i>S</i>	<i>I</i>		
Kubisch	<i>S</i>		<i>I</i>	<i>F</i>

Hier bedeutet zusätzlich *C* basis-flächenzentriert sowie *I* raumzentriert. Einen Überblick über diese Bravaisgitter bieten die Tabelle 1.1 und die Abb. 1.4.

## 1.2 Symmetrien und Gruppen

Da ein (idealer) Festkörper durch die dreidimensionale Aneinanderreihung identer Struktureinheiten im Raum aufgebaut ist, sind Translationen die einfachste Form der sog. *Deckungsoperationen*<sup>3</sup>. Eine solche Translation kann man mit Hilfe der Basisvektoren  $\mathbf{a}_i$  wie folgt beschreiben:

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i \quad n_i \in \mathbb{Z}_0. \quad (1.1)$$

Wir bezeichnen die Vektoren  $\mathbf{R}$  als die *primitiven Translationen des Gitters* (kurz: Gittervektoren) und alle Punkte, welche sich voneinander nur durch solche Vektoren  $\mathbf{R}$  voneinander unterscheiden, als *äquivalente Punkte*. Die Existenz solcher primitiver Translationen ist dabei für die kristalline Symmetrie typisch. Darüber hinaus werden aber je nach Grad der Symmetrie des untersuchten Kristallgitters noch zusätzliche Deckungsoperationen – wie *Drehungen, Spiegelungen, Gleitspiegelungen* und *Schraubversetzungen* – möglich sein.

Alle Operationen, welche einer Deckungsoperation des Kristallgitters entsprechen, faßt man in der *Raumgruppe*  $\mathcal{R}$  des Kristallgitters zusammen. Sie besteht aus Elementen  $\{\alpha \mid \mathbf{t}\}$ , wobei  $\alpha$  eine orthogonale (unitäre) Dreh- oder Drehspiegelmatrix darstellt<sup>4</sup> und  $\mathbf{t}$  jenen Vektor darstellt, um welchen der Raumpunkt nach der Drehung  $\alpha$  verschoben wird. Der transformierte Punkt  $\mathbf{r}'$  ist somit aus  $\mathbf{r}$  durch die Gleichung

$$\mathbf{r}' = \alpha \mathbf{r} + \mathbf{t} = \{\alpha \mid \mathbf{t}\} \mathbf{r} \quad (1.2)$$

bestimmt.

Daß die Deckungsoperationen  $\{\alpha \mid \mathbf{t}\}$  tatsächlich Elemente einer Gruppe sind, läßt sich dadurch zeigen, daß das Ergebnis der Multiplikation zweier Gruppenelemente wieder ein Element derselben Gruppe ist. Man berechnet

$$\{\alpha \mid \mathbf{a}\} \{\beta \mid \mathbf{b}\} \mathbf{r} = \dots = \underbrace{\{\alpha\beta \mid \alpha \cdot \mathbf{b} + \mathbf{a}\}}_{\in \mathcal{R}} \mathbf{r}, \quad (1.3)$$

wobei  $\alpha\beta$  wieder eine Dreh- oder Drehspiegelmatrix und  $\alpha \cdot \mathbf{b} + \mathbf{a}$  wieder ein Vektor ist.

Weiters enthält die Gruppe  $\mathcal{R}$  offensichtlich das Einselement (nichts geschieht, also  $\alpha =$  die Einheitsmatrix  $\varepsilon$  und  $\mathbf{t} = 0$ ), und zu jedem Element existiert auch ein inverses Element

$$\begin{aligned} \mathbf{r}' &= \alpha \cdot \mathbf{r} + \mathbf{t} \\ \alpha^{-1} \cdot \mathbf{r}' &= \mathbf{r} + \alpha^{-1} \cdot \mathbf{t} \\ \mathbf{r} &= \underbrace{\{\alpha^{-1} \mid -\alpha^{-1} \cdot \mathbf{t}\}}_{\in \mathcal{R}} \mathbf{r}', \end{aligned}$$

<sup>3</sup>Deckungsoperationen führen ein Kristallgitter in sich selber über.

<sup>4</sup>Orthogonal:  $\alpha \alpha^T = \epsilon$ , unitär:  $\alpha \alpha^\dagger = \epsilon$ .

da man nach einer Transformation  $\{\alpha | \mathbf{t}\}$  durch die zugehörige inverse Transformation auf den Ausgangspunkt zurückkehren muß. Wie bereits erwähnt, sind die Matrizen  $\alpha$  als Dreh- bzw. Drehspiegelmatrizen orthogonal (unitär), und die Inverse solcher Matrizen ist stets definiert.

Aus der Definition 1.2 folgt sofort, daß die primitiven Translationen ( $\alpha = \varepsilon$  und  $\mathbf{t} = \mathbf{R}$ ) eine Untergruppe der Raumgruppe bilden, nämlich die *Translationsgruppe*  $\Gamma$ .

Abschließend untersuchen wir nun Elemente der Form  $\{\alpha | 0\}$ , also reine Drehungen bzw. Drehspiegelungen. Die Multiplikation zweier solcher Elemente führt zum Ergebnis

$$\{\alpha | 0\}\{\beta | 0\}\mathbf{r} = \{\alpha\beta | 0\}\mathbf{r},$$

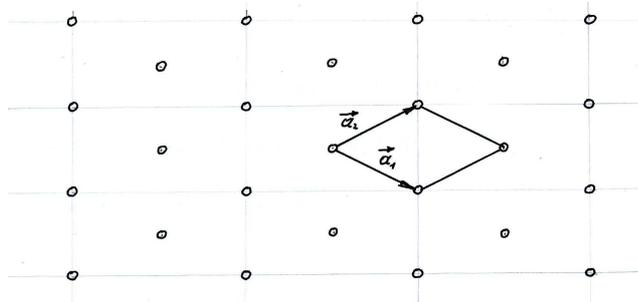
woraus folgt, daß die Elemente  $\{\alpha | 0\}$  ebenfalls eine eigene Gruppe bilden, nämlich die sog. *Punktgruppe*  $\mathcal{P}$ . Die Elemente von  $\mathcal{P}$  werden aber im allgemeinen nicht mehr Elemente der Raumgruppe sein.

- Zum Unterschied von der Translationsgruppe  $\Gamma$  ist die Punktgruppe  $\mathcal{P}$  im allgemeinen keine Untergruppe der Raumgruppe  $\mathcal{R}$ , sondern kann aus dieser „hinaustragen“.
- Nur im Falle der 14 Bravaisgitter gilt streng:

$$\mathcal{R} = \Gamma \cup \mathcal{P}.$$

Im folgenden soll nun an einem einfachen (2D) Beispiel demonstriert werden, daß die Frage *Bravais-Gitter ja oder nein* ? nicht nur von den geometrischen Positionen der Atome abhängt, aus denen der Kristall aufgebaut ist, sondern auch davon, ob alle diese Atome *identisch* sind:

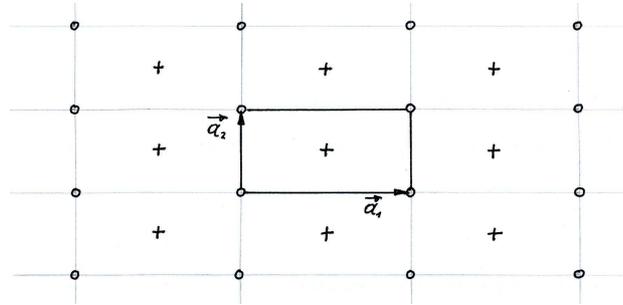
Betrachten wir dazu nochmals das bereits in Abb. 1.3 diskutierte *rechteckig-flächenzentrierte* Gitter, wo an jedem Gitterpunkt ein Atom derselben Sorte sitzt:



Die von den Vektoren  $\mathbf{a}_1$  und  $\mathbf{a}_2$  gebildete Einheitszelle enthält nur ein Atom: es liegt also ein Bravais-Gitter vor. Man sieht auch unmittelbar, daß jede

primitive Translation (z. B. entlang  $\mathbf{a}_1$  oder  $\mathbf{a}_2$ ) zu einer Deckung des Gitters mit sich selbst führt.

Nehmen wir nun an, daß dieselben Gitterpunkte von einem *zweiatomigen* System besetzt sind, nämlich von Atomen der Sorte A (Kreise) und Atomen der Sorte B (Pluszeichen):



Es ist klar, daß in diesem Fall die Bildung einer „rechteckig-flächenzentrierten“ Einheitszelle nicht möglich ist, denn die Verschiebung um die entsprechenden Basisvektoren ist keine Deckungsoperation: es würde nämlich das „Teilgitter“ (o) über das „Teilgitter“ (+) geschoben werden und umgekehrt.

Hier haben wir keine Chance mehr, eine Bravais'sche Einheitszelle zu bilden! Eine Einheitszelle, die uns hingegen sofort Deckungsoperationen garantiert, ist die oben eingezeichnete *rechteckig-einfache* Zelle: diese enthält aber 2 Atome, nämlich  $4 \times 1/4$  Atome der Sorte (o) und 1 Atom der Sorte (+).

Man sagt in einem solchen Fall: es liegt ein Kristallgitter „mit einer *Basis* von 2 (i.a.  $n$ ) Atomen vor“.

Diese Überlegungen führen zu einem für die praktische Arbeit ganz wichtigen Schluß: *abgesehen von der Tatsache, daß diese Einheitszelle mehr als ein Atom enthält (also eine Basis hat), hat sie dieselbe Translationsgruppe wie das entsprechende Bravaisgitter.* Dieser Zusammenhang wird (z.B.) bei Martin<sup>5</sup> in der folgenden einfachen Weise formuliert:

$$\text{Crystal structure} = \text{Bravais lattice} + \text{basis}$$

Welchen Einfluß hat eine Basis auf die Punktgruppe? Dieses Problem wird in einer simplen Abfolge von Bildern auf dem PDF-File *quadratgitter.pdf* demonstriert, welchen Sie der Website dieser LV. entnehmen können. Dort wird gezeigt, daß die aus 8 Elementen bestehende Punktgruppe *durch Einfügen eines Basisatoms* an der Position  $(-a/4 | -a/4)$  [ $a$  = Seitenlänge des Quadrates] auf die Hälfte der ursprünglichen Elemente reduziert wird.

Die daraus ableitbare *allgemeine* Aussage lautet:

<sup>5</sup>R.M. Martin, *Electronic Structure*, Cambridge University Press, Cambridge (2005).

*Die Punktgruppen-Elemente eines Gitters mit Basis rekrutieren sich aus der Menge der Punktgruppen-Elemente des entsprechenden Gitters ohne Basis (d.h., des entsprechenden Bravaisgitters); es kommt dabei aber zu einer zahlenmäßigen Reduktion der Zahl der Elemente.*

Dieses Faktum wird Ihnen klarer, wenn Sie die Tabelle 1.1 mit den 32 möglichen Kristallpunktgruppen betrachten: in der vorletzten Spalte dieser Tabelle finden Sie die entsprechenden Zahlen der jeweiligen Punktgruppenelemente. Die letzte Zeile zu jedem der 7 Kristallsysteme gibt nun die „höchstsymmetrische“ Realisierung dieses Systems an, d.h. die Zahl der Punktgruppenelemente des entsprechenden Bravais-Gitters (der entsprechenden Bravais-Gitter). Da manche Kristallsysteme mehr als eine Bravais-Realisierung haben (das monokline 2, das orthorhombische 4, das tetragonale 2 und das kubische 3), gibt es mehr Bravaisgitter (14) als Kristallsysteme (7).

Diese 14 Bravaisgitter sind in der Abb. 1.4 dargestellt.

Die Tabelle 1.1 illustriert auch die obige „Punktgruppen-Aussage“; beim (z.B.) *kubischen* Kristallsystem gibt es 3 Bravais-Realisierungen mit der Punktgruppe  $O_h$ , welche 48 Elemente besitzt (letzte Zeile). Alle darüberliegenden Zeilen beziehen sich auf *kubische Gitter mit Basis*, und dementsprechend ist die kubische Punktgruppe auf 24 oder gar 12 Elemente reduziert.

Es ist nicht die Intention dieser Vorlesung, die Tabelle 1.1 umfassend zu diskutieren. Es soll aber zumindest erwähnt werden, daß die Bravais-Realisierungen (also die höchst-symmetrischen jedes Systems) keineswegs immer die „von der Natur“ bevorzugten sein müssen: beim kubischen Kristallsystem ist es zwar so, daß die Bravais-Realisierungen (insbesondere kubisch-raumzentriert und kubisch-flächenzentriert) eine große Rolle spielen, aber die nicht-Bravais-Realisierung  $T_d$ , die sogenannte *Diamantstruktur*, ist ebenfalls sehr bedeutend: eine Reihe von elementaren Isolatoren (C-Diamant) und Halbleitern (Si, Ge) kristallisiert auf diese Weise<sup>6</sup>.

Noch interessanter ist es beim hexagonalen Kristallsystem: dort spielt die Bravais-Realisierung  $D_{6h}$  eine vergleichbar untergeordnete Rolle gegenüber der nicht-Bravais-Realisierung  $D_{3h}$ ; letztere wird in der Literatur als „dichteste Kugelpackung“ (*hexagonal closed packed hcp*) bezeichnet und kommt u.a. bei zahlreichen metallischen Festkörpern (Be, Mg, Ti, Y, ...) vor.

Die Diamantstruktur und die hcp-Struktur sind in der Abb. 1.5 dargestellt.

---

<sup>6</sup>Eine allgemeinere Form des Diamantgitters stellt das Zinksulfid-(ZnS)-Gitter dar, welches in der modernen Festkörperphysik eine bedeutende Rolle spielt, weil einige sehr wichtige binäre Halbleiter wie ZnS, GaAs, InAl, ZnSe, CdS in diesem Gitter kristallisieren.

Tabelle 1.1: Verzeichnis der 32 Punktgruppen

Kristall- system	Zellachsen und und Winkel	Gruppen			Zahl der Elemente	
		Schön- flies- Symbol	kurz			
Triklin	$a \neq b \neq c$	$C_1$	1	1		
	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$S_2$	$\bar{1}$	2		S
Monoklin	$a \neq b \neq c$	$C_{1h}$	$m$	2		
	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	$C_2$	2	2		
	$\beta \neq \alpha$	$C_{2h}$	$2/m$	4		SC
Orthorombisch	$a \neq b \neq c$	$C_{2v}$	$mm2$	4		
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$D_2$	222	4		
		$D_{2h}$	$mmm$	8		SCIF
Tetragonal	$a = b \neq c$	$C_4$	4	4		
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$S_4$	$\bar{4}$	4		
		$C_{4h}$	$4/m$	8		
		$D_{2d}$	$\bar{4}2m$	8		
		$C_{4v}$	$4mm$	8		
		$D_4$	422	8		
		$D_{4h}$	$4/mmm$	16		SI
Trigonal (rhombisch)	$a = b = c$	$C_3$	3	3		
	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$	$S_6$	$\bar{3}$	6		
	$\alpha \neq 90^\circ$	$C_{3v}$	$3m$	6		
		$D_3$	32	6		
		$D_{3d}$	$\bar{3}m$	12		S
Hexagonal	$a = b \neq c$	$C_6$	6	6		
	$\alpha = \beta = 90^\circ$	$C_{3h}$	$\bar{6}$	6		
	$\gamma = 120^\circ$	$C_{6h}$	$6/m$	12		
		$D_{3h}$	$\bar{6}m2$	12		(hcp)
		$C_{6v}$	$6mm$	12		
		$D_6$	622	12		
		$D_{6h}$	$6/mmm$	24		S
Kubisch	$a = b = c$	$T$	23	12		
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$T_h$	$m\bar{3}$	24		
		$T_d$	$\bar{4}3m$	24		(diamond)
		$O$	432	24		
		$O_h$	$m3m$	48		SIF

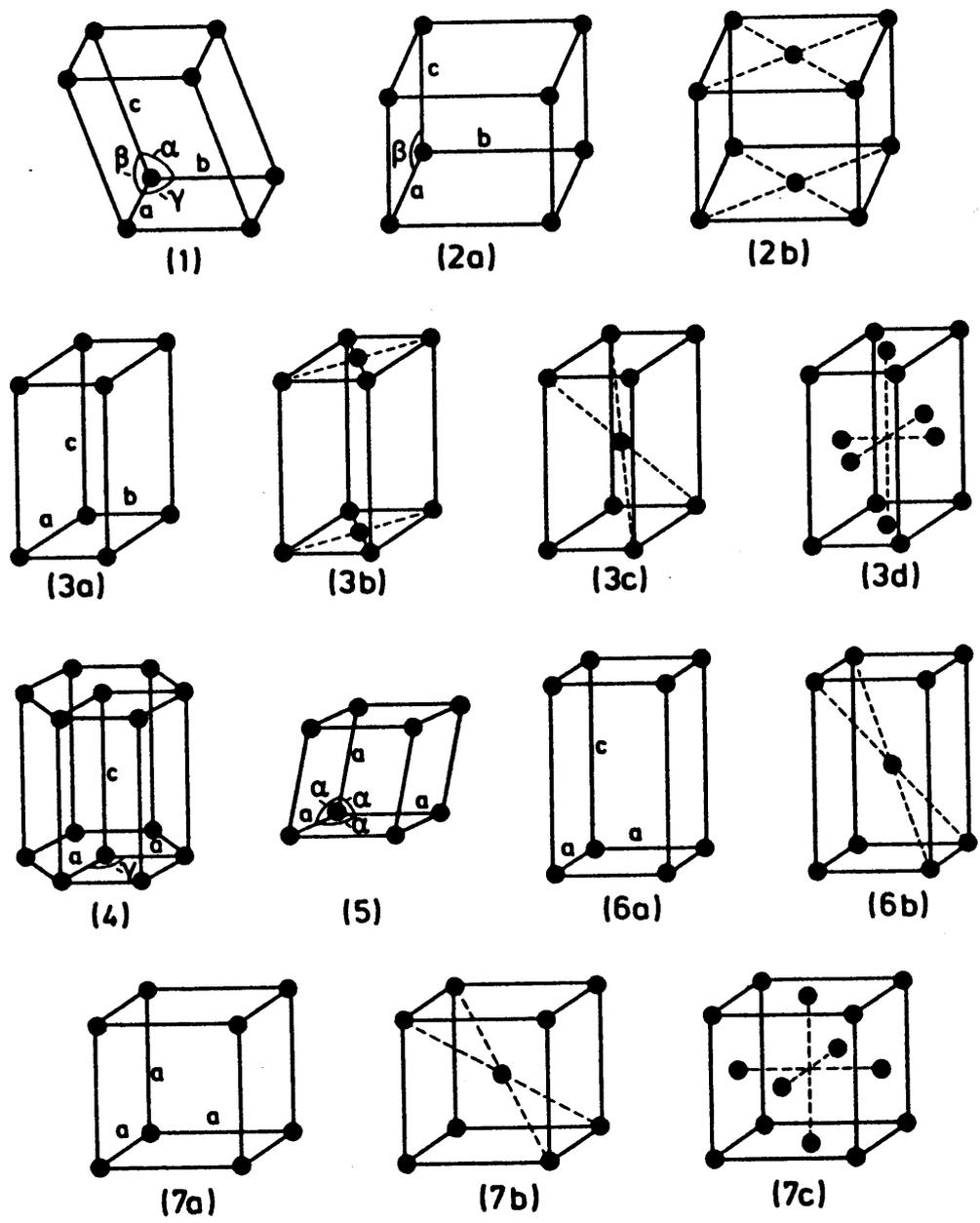


Abbildung 1.4: Die 14 Bravaisgitter: 1=triklin, 2=monoklin, 3=orthorhombisch, 4=hexagonal, 5=rhombisch, 6=tetragonal, 7=kubisch.

Quelle: K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner Studienbücher Physik, Stuttgart 1986, Seite 14.

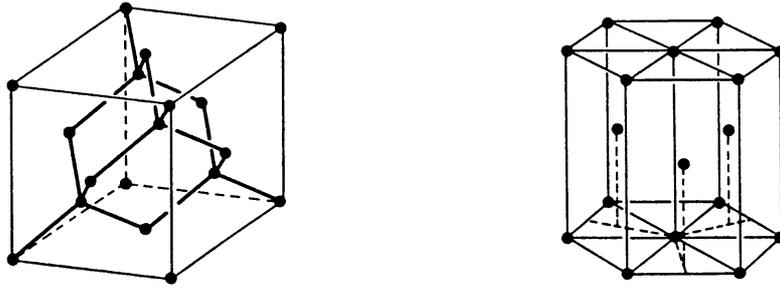


Abbildung 1.5: Diamantstruktur und hexagonal dichteste Kugelpackung.  
 Quelle: K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*,  
 Teubner Studienbücher Physik, Stuttgart 1986, Seite 16.

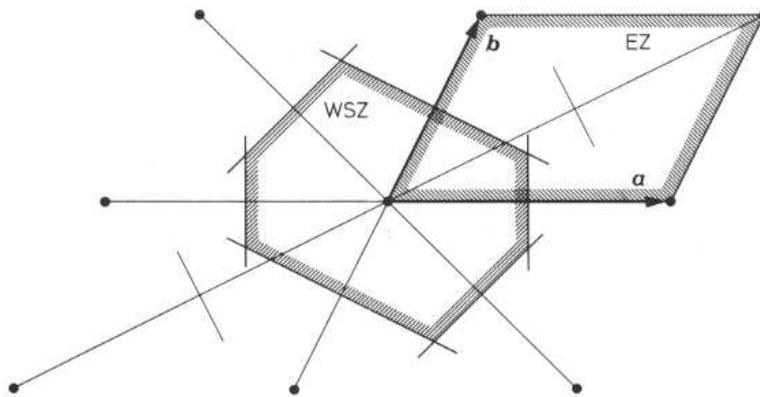


Abbildung 1.6: Wigner–Seitz–Zelle des ebenen, primitiven Gitters

### 1.3 Die Wigner–Seitz–Zelle – eine spezielle Einheitszelle

Wie bereits besprochen, wird eine Einheitszelle oftmals als Parallelepiped dargestellt, an dessen Eckpunkten Gitterionen sitzen. Dies hat den Nachteil, daß ein Gitterion stets mehreren Einheitszellen angehört. Zudem gibt es zumeist mehrere Möglichkeiten, entsprechend dieser Definition eine Einheitszelle zu bilden.

Eine *eindeutige* Möglichkeit, eine Einheitszelle zu definieren, folgt aus der Konstruktionsvorschrift von Wigner und Seitz. Eine solche *Wigner-Seitz-Zelle (WSZ)* ist als jener Bereich des Raumes definiert, welcher alle Punkte enthält, die dem Zentrum näher liegen als allen anderen Punkten des Gitters. (Siehe Abb. 1.6-1.8.) Als Zentrum einer solchen Zelle wird – im Falle des primitiven Gitters – ein Gitterion dienen, welches vollständig von der WSZ umgeben ist.

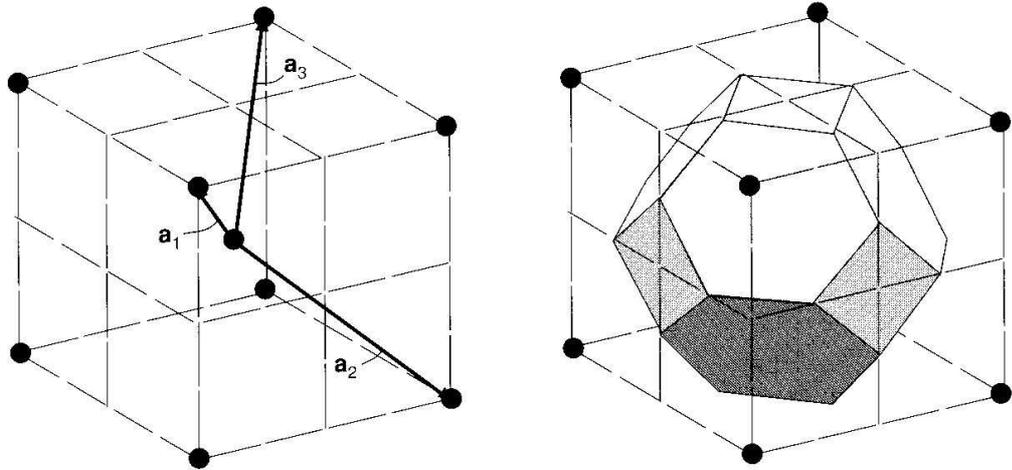


Abbildung 1.7: (Links) Basisvektoren und (rechts) Wigner-Seitz-Zelle eines kubisch-raumzentrierten Kristallgitters (aus: Martin, *Electronic Structure*, Cambridge Univ. Press. (2005), S. 76).

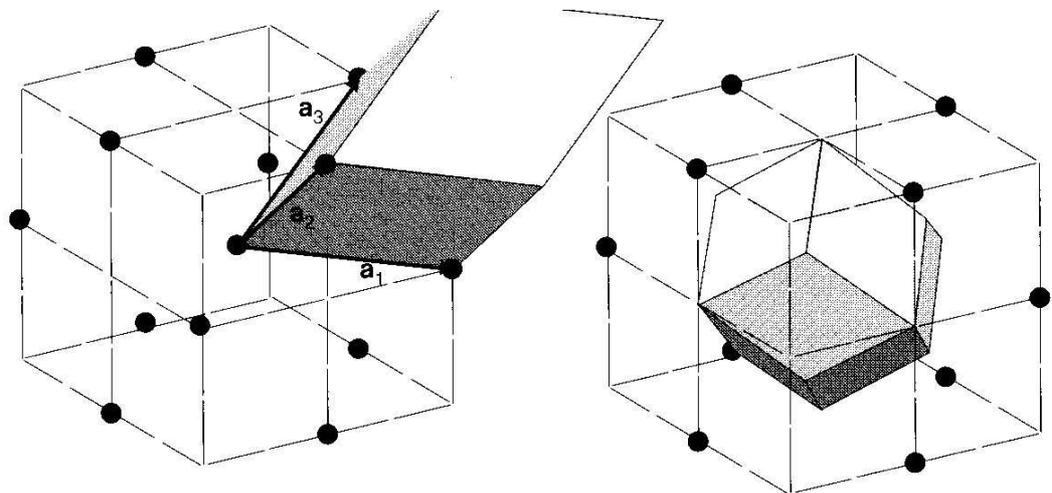


Abbildung 1.8: (Links) Basisvektoren bzw. Parallelepiped und (rechts) Wigner-Seitz-Zelle eines kubisch-flächenzentrierten Kristallgitters (aus: Martin, *Electronic Structure*, Cambridge Univ. Press. (2005), S. 76).

## 1.4 Das reziproke Gitter

Zum Punktgitter eines Kristalles kann man das entsprechende reziproke Gitter definieren. Es wird durch die Gesamtheit der Vektoren

$$\mathbf{K}_m = \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{b}_i \quad m_i \in \mathbb{Z}_0$$

gebildet. Die Basisvektoren  $\mathbf{b}_i$  des reziproken Gitters stehen mit den Basisvektoren des realen Gitters  $\mathbf{a}_j$  im Zusammenhang

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (1.4)$$

d.h., die beiden Vektorsysteme sind zueinander *orthogonal*.

Als Einheitszelle des reziproken Gitters verwendet man eine Wigner-Seitz-Zelle, welche den - frei wählbaren - Koordinatenursprung umschließt; dieser Bereich des reziproken Gitters wird die *erste Brillouin Zone (BZ)* genannt. Das Volumen einer Einheitszelle des reziproken Gitters lautet

$$V_{BZ} = \mathbf{b}_1 [\mathbf{b}_2 \mathbf{b}_3] = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0}, \quad (1.5)$$

wobei  $\Omega_0$  das Volumen der Einheitszelle des realen Kristalls ist. Entsprechend dem Ergebnis (1.4) steht ein Vektor  $\mathbf{b}_i$  senkrecht auf die beiden Vektoren  $\mathbf{a}_j$  und  $\mathbf{a}_k$  ( $i, j, k = 1, 2, 3$  und zyklisch vertauscht). Daraus folgt nach kurzer Rechnung

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{[\mathbf{a}_j \mathbf{a}_k]}{\Omega_0} \quad \mathbf{a}_i = 2\pi \frac{[\mathbf{b}_j \mathbf{b}_k]}{V_{BZ}}. \quad (1.6)$$

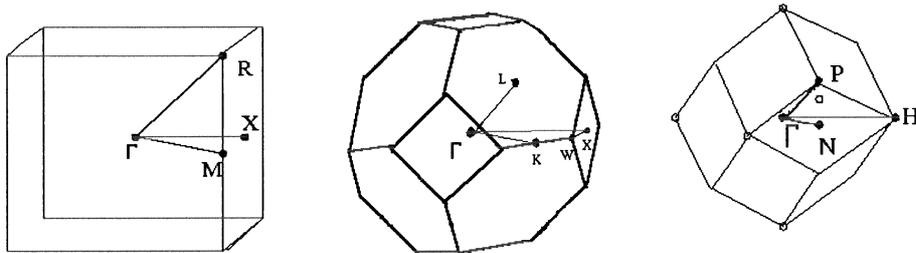


Abbildung 1.9: Die erste Brillouinzone für das kubisch-einfache, das kubisch-flächenzentrierte (fcc) und das kubisch-raumzentrierte (bcc) Gitter; eingezeichnet sind die speziellen Symmetriepunkte, zwischen denen man den Verlauf von elektronischen Energiebändern und Phononen-Dispersionen meist darstellt. Quelle: G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik*, Vieweg-Verlag Braunschweig, 2000, Seite 13.

Weitere Details über Einheitszellen von wichtigen Kristallgittern im realen und reziproken Raum finden Sie im Kap. 3 dieses Skriptums.

## 1.5 Periodische Randbedingungen

Im Rahmen der gruppentheoretischen Betrachtungen wurde bereits angedeutet, daß sich der Festkörper durch eine unendliche regelmäßige Wiederholung identischer Struktureinheiten im dreidimensionalen Raum aufbauen läßt. Eine solche Struktureinheit wird im allgemeinen Fall mehrere Atome oder mehrere Moleküle enthalten. Eine wesentliche Identitätsoperation in einem solchen System ist die der reinen Translation, wobei die Gesamtheit aller Punkte  $\mathbf{R}$ , welche durch solche Operationen aufgefunden werden können, das bereits bekannte Punktgitter ergeben. Die zugehörige Translationsgruppe  $\Gamma$  wird nun, entsprechend unserer Einführung, aus unendlich vielen Elementen bestehen, eine Eigenschaft, welche für die weiteren Untersuchungen nicht erwünscht ist.

Eine Möglichkeit, die Zahl der Elemente in  $\Gamma$  zu modifizieren, besteht in der Definition von *periodischen Randbedingungen*. Man definiert hiezu ein *Grundgebiet*, dessen Kanten parallel zu den Elementarvektoren  $\mathbf{a}_i$  definiert sind. Für die Ausdehnung des Grundgebietes gelte  $N\mathbf{a}_1$ ,  $N\mathbf{a}_2$  und  $N\mathbf{a}_3$  mit  $N \gg 1$ .

Jeder Gitterpunkt, welcher außerhalb dieses Grundgebietes liegt, wird dabei als identisch definiert mit einem entsprechenden Punkt innerhalb des Grundgebietes. Dadurch kann die Zahl der Elemente der Translationsgruppe von unendlich auf

$$G = N^3 \quad N, G \in \mathbb{N} \quad (1.7)$$

reduziert werden.

Nun soll für alle in der Theorie der Kristalle verwendeten Ortsfunktionen  $f(\mathbf{r})$  die Periodizitätsbedingung

$$f(\mathbf{r} + N\mathbf{a}_i) = f(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

gelten. Dadurch entstehen Periodizitätsvolumina, welche im oben angedeuteten Fall  $G$  Elementarzellen enthalten. Das Volumen dieses *Grundgebietes* ist  $\Omega = G\Omega_0$ , wobei  $\Omega_0$  das Volumen der Einheitszelle ist.

Wichtig: Die so definierten *periodischen Randbedingungen* gelten natürlich „automatisch“ für alle gitterperiodischen Ortsfunktionen; darüber hinaus sollen sie aber auch für nicht-gitterperiodische Funktionen erfüllt sein.

Der wichtigste Spezialfall einer solchen nicht-gitterperiodischen Funktion ist die *ebene Welle*,

$$f(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

für welche gemäß Glg. (1.8) die Bedingung

$$f(\mathbf{r} + N\mathbf{a}_i) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{iN\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i} \stackrel{!}{=} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

gilt. Die obige Gleichung ist nur erfüllt, wenn

$$e^{iN\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i} = 1 \quad \rightarrow \quad N(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) = 2\pi m_i. \quad (1.9)$$

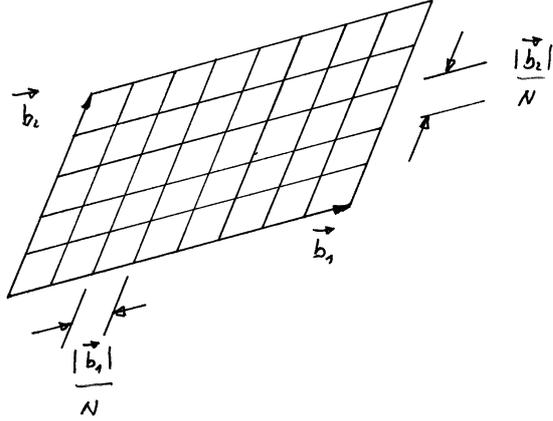


Abbildung 1.10: Einheitszelle im zweidimensionalen reziproken Gitter und Feingitterstruktur auf Grund der periodischen Randbedingungen.

Da die Vektoren  $\mathbf{k}$  Elemente des zum Ortsraum reziproken *Wellenzahlraums* sind, können diese als Linearkombinationen der im Abschnitt 1.4 eingeführten reziproken Basisvektoren  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  und  $\mathbf{b}_3$  angesehen werden:

$$\mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 \alpha_j \mathbf{b}_j \quad \text{mit} \quad \alpha_j \in \mathbb{R}. \quad (1.10)$$

Setzt man diesen Ansatz in die Bedingung (1.9) ein, ergibt sich wegen der Orthogonalität der Basisvektoren  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$

$$\sum_{j=1}^3 \alpha_j \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \alpha_i = \frac{2\pi m_i}{N},$$

und man erhält wegen  $\alpha_i = m_i/N$  das Ergebnis

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N} \mathbf{b}_i. \quad (1.11)$$

Als Folge der periodischen Randbedingungen können somit die Komponenten des Vektors  $\mathbf{k}$  nur bestimmte diskrete Werte annehmen, wobei die  $\mathbf{k}$  durch Basisvektoren des reziproken Gitters dargestellt werden. Es entsteht also im reziproken Raum neben der Gitterstruktur eine durch die künstlich eingeführten Randbedingungen hervorgerufene Feingitterstruktur. Wie aus der Abb. 1.10 hervorgeht, beansprucht jeder „erlaubte“ Vektor  $\mathbf{k}$  ein *Zellvolumen*

$$V_{\text{cell}} = \frac{\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)}{N^3} = \frac{V_{BZ}}{N^3} = \frac{(2\pi)^3}{N^3 \Omega_0} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}. \quad (1.12)$$

Aus dieser einfachen Rechnung resultieren 2 wichtige Ergebnisse:

- Die Inverse des Zellvolumens ergibt die *Zustandsdichte der Vektoren  $\mathbf{k}$  im reziproken Raum*

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3}, \quad (1.13)$$

- und das Verhältnis aus Volumen der Brillouinzone zum  $\mathbf{k}$ -Zellvolumen,

$$\frac{(2\pi)^3/\Omega_0}{(2\pi)^3/\Omega} = G \quad (1.14)$$

gibt die Zahl der diskreten  $\mathbf{k}$ -Punkte innerhalb bzw. auf der Brillouinzone.

## 1.6 Integrationsregeln

Die Kenntnis der Zustandsdichte (1.13) ermöglicht es, von einer Summation über die diskreten  $\mathbf{k}$ -Werte auf eine Integration im  $\mathbf{k}$ -Raum überzugehen:

$$\sum_{\mathbf{k}} \varphi(\mathbf{k}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d^3k \varphi(\mathbf{k}). \quad (1.15)$$

Den Ausgangspunkt wichtiger Integrationsregeln bildet die Tatsache, daß das Oberflächenintegral einer Funktion, die bezüglich des von dieser Oberfläche umschlossenen Volumens periodisch ist, verschwindet:

$$\int_{(\Omega)} d\mathbf{f} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 0.$$

Wendet man auf diese Gleichung den Gaußschen Satz an, so folgt weiter:

$$i\mathbf{k} \int_{(\Omega)} d^3r e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 0.$$

Daraus folgt folgendes wichtige Ergebnis:

$$\int_{(\Omega)} d^3r e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \left\{ \begin{array}{l} 0 \text{ für } \mathbf{k} \neq 0 \\ \Omega \text{ für } \mathbf{k} = 0, \text{ da } \int_{\Omega} d^3r = \Omega \end{array} \right\} = \Omega \delta_{\mathbf{k},0}. \quad (1.16)$$

Bezeichnen wir im folgenden mit  $\mathbf{R}$  einen Vektor primitiver Translationen im realen und mit  $\mathbf{K}$  einen solchen im reziproken Gitter, so ist die Funktion  $\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r})$  periodisch bezüglich der Einheitszelle  $\Omega_0$  im realen Raum und  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$  ist periodisch bezüglich der Einheitszelle des reziproken Raumes. Somit folgt weiters:

$$\int_{(\Omega_0)} d^3r e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = \Omega_0 \delta_{\mathbf{K},0}. \quad (1.17)$$

Integrieren wir hingegen über die 1. BZ, so erhalten wir

$$\int_{\text{BZ}} d^3k e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} \delta_{\mathbf{R},0}. \quad (1.18)$$

Wir setzen nun in (1.15) für  $\varphi(\mathbf{k}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$  und finden

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d^3k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} \delta_{\mathbf{R},0} = G \delta_{\mathbf{R},0}. \quad (1.19)$$

Bevor nun eine wichtige Anwendung der in diesem Kapitel formulierten Integrationsregeln diskutiert wird, soll noch die Aussage

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = G \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{K}} \quad (1.20)$$

bewiesen werden:

Daß Gleichung (1.20) für den Fall  $\mathbf{k} = \text{reziproker Gittervektor } \mathbf{K}_1$  (was auch den Fall  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  einschließt) stimmt, ist unmittelbar einsichtig, denn

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{K}_1\cdot\mathbf{R}} = G \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{K}_1,\mathbf{K}} = G$$

ist wegen  $\exp(i\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{R}) = 1$  erfüllt.

Für  $\mathbf{k} \neq \text{rez. Gittervektor}$  ergibt (1.20):

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 0.$$

Der Beweis hiezu läuft über (1.16):

$$\int_{(\Omega)} d^3r e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \cdot \underbrace{\int_{\Omega_0} d^3r e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}_{I} \stackrel{!}{=} 0,$$

wobei das Integral  $I$  im allgemeinen für  $\mathbf{k} \neq \mathbf{K}$  von Null verschieden ist!

### 1.6.1 Fourierentwicklung gitterperiodischer Funktionen

Wir beschäftigen uns nun mit der Fouriertransformation

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (1.21)$$

wobei die Summe über alle im Sinne der periodischen Randbedingungen erlaubten Vektoren  $\mathbf{k}$  geht. Die Fourierkoeffizienten  $F(\mathbf{k})$  ergeben sich aus der folgenden kurzen Rechnung

$$\int_{(\Omega)} d^3r e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}'} F(\mathbf{k}') \int_{(\Omega)} d^3r e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} = F(\mathbf{k}), \quad (1.22)$$

wobei die Auswertung des Ortsintegrals mittels der Glg. (1.16) erfolgte.

Als gitterperiodische Funktion erfüllt  $f(\mathbf{r})$  die Bedingung

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = f(\mathbf{r}),$$

wobei  $\mathbf{R}$  ein Gittervektor ist.

Da das Grundgebiet  $\Omega$  als so groß angenommen wird, daß eine Verschiebung des Koordinatenursprunges um einen Gittervektor keine Veränderung der physikalischen Situation mit sich bringt, muß im Falle einer Koordinatentransformation  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{R}$  von (1.22) gelten:

$$F(\mathbf{k}) = \int_{(\Omega)} d^3r' f(\mathbf{r}' - \mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}' - \mathbf{R})} \quad (1.23)$$

$$= e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \int_{(\Omega)} d^3r' f(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'}, \quad (1.24)$$

bzw.

$$F(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} F(\mathbf{k}). \quad (1.25)$$

Diese Bedingung ist stets erfüllt, wenn  $\mathbf{k}$  irgendein reziproker Gittervektor ist, denn im Falle  $\mathbf{k} = \mathbf{K}$  gilt  $\exp\{i\mathbf{K}\mathbf{R}\} = 1$ . Für  $\mathbf{k} \neq \mathbf{K}$  ist (1.25) nur für  $F(\mathbf{k}) = 0$  erfüllt.

Es gilt somit das wichtige Ergebnis:

Die Fourierkoeffizienten  $F(\mathbf{k})$  einer gitterperiodischen Funktion sind nur dann von Null verschieden, wenn  $\mathbf{k}$  irgendein reziproker Gittervektor ist. Man kann also eine gitterperiodische Funktion "nach den reziproken Gittervektoren Fourier-entwickeln":

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{K}} F(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}. \quad (1.26)$$

## 1.7 Quantenmechanische Beschreibung von Kristallen

Kristalline Festkörper bestehen aus Ionengittern und mehr oder minder delokalisierten Elektronen. Beide Teilchensorten sind Objekte der Quantenmechanik, sodaß unser Problem also in den „Zuständigkeitsbereich“ der Schrödingergleichung fällt. Zusätzlich liegt ein extremes *Vielteilchen-Problem* mit (grob)  $10^{23}$  Atomen und Elektronen pro Kubikzentimeter vor.

Der „zuständige“ Hamilton-Operator des vorliegenden Atom-Elektronen-Systems hat die Form

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \\ &- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{\neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \end{aligned} \quad (1.27)$$

wobei die Elektronen durch die Indizes in Kleinbuchstaben und die Atomkerne (mit Ladungszahl  $Z_I$  und Masse  $M_I$ ) durch die Indizes in Großbuchstaben charakterisiert sind.

Die Bedeutung der obigen Terme ist klar: Term (1) beschreibt die kinetische Energie der Elektronen, Term (2) die potentielle Energie der Elektron-Kern-Wechselwirkung, und Term(3) die potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Der vorletzte Term gilt der kinetischen Energie der Atomkerne, und der letzte Term beschreibt die potentielle Energie der Kerne untereinander.

Der einzige Term in Glg. (1.27), der im Sinne einer Störungsentwicklung als „klein“ eingestuft werden kann, ist der Term (4) wegen der inversen Kernmasse  $1/M_I$ . Läßt man diese Kernmasse gegen Unendlich gehen, verschwindet dieser Term. Diese *Born-Oppenheimer (BO) Approximation*, auch *adiabatische Approximation* genannt, stellt für zahlreiche Anwendungen eine exzellente Näherung dar. In der BO-Näherung reduziert sich der Hamilton-Operator (1.27) auf vier Terme, nämlich auf

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int} + E_G : \quad (1.28)$$

$\hat{T} + \hat{V}_{ext}$  beschreibt den *Einteilchen-Anteil* des Hamilton-Operators:

$$\hat{T} + \hat{V}_{ext} = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \equiv \sum_i \hat{O}^{(i)}, \quad (1.29)$$

und der Elektron-Elektron-Wechselwirkungsterm  $\hat{V}_{int}$  beschreibt den *Zweiteilchen-Anteil*

$$\hat{V}_{int} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \equiv \hat{O}^{(i,j)}. \quad (1.30)$$

Der Term  $E_G$  in Glg. (1.28) ist vom Standpunkt des Elektronenproblems ein konstanter Term, der quantenmechanisch uninteressant ist und im Folgenden weggelassen wird [er wird jedoch im Kapitel über das „Hartree-Fock-Verfahren“ wieder auftauchen!].

Unter Verwendung der in den Glg. (1.29) und (1.30) verwendeten Symbole  $\hat{O}^{(i)}$  und  $\hat{O}^{(i,j)}$  für Ein- und Zweiteilchen-Operatoren kann Glg. (1.28) so geschrieben werden:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{O}^{(i)} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \hat{O}^{(i,j)}. \quad (1.31)$$

In dieser Form wird der *Vielteilchen-Hamiltonian* am Beginn des Kapitels über die „Zweite Quantisierung“ verwendet.

Die stationäre Schrödingergleichung, welche die Eigenenergien  $E$  und die Eigenfunktionen  $\Psi$  des Vielelektronensystems beschreibt, hat die Form

$$\left\{ \sum_i^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = E \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N). \quad (1.32)$$

**Erinnern Sie sich nun an Ihre Quantenmechanik-Ausbildung:** Die Möglichkeit, eine solche  $N$ -Teilchen-Schrödingergleichung in  $N$  Einteilchengleichungen aufzuteilen (zu *separieren*), ist nur dann gegeben, wenn der Hamilton-Operator als Summe von Einteilchen-Operatoren auftritt, wobei jeder Summenterm ein bestimmtes Teilchen betrifft.

Dies ist aber wegen des in Glg. (1.30) vorkommenden Elektron-Elektron-Wechselwirkungsterms nicht gegeben. Daher ist eine Separation nur dann möglich, wenn man diesen Wechselwirkungsterm näherungsweise als Summe von Einteilchen-Operatoren anschreibt:

$$\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{\neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \approx \sum_i^N v_{int}(\mathbf{r}_i). \quad (1.33)$$

Setzt man diese Näherung in Glg. (1.32) ein, ergibt sich<sup>7</sup>

$$\sum_i^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + v_{int}(\mathbf{r}_i) \right] \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = E \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N). \quad (1.34)$$

Diese Gleichung ist vollständig in  $N$  (gleichartige) Einteilchen-Schrödingergleichungen separierbar, welche die Form

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \underbrace{\sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}}_{V(\mathbf{r})} + v_{int}(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}). \quad (1.35)$$

haben, wobei die beiden Potentialterme unter dem Namen „Kristallpotential“  $V(\mathbf{r})$  zusammengefaßt werden, wobei dieses Potential natürlich *gitterperiodisch* sein muß!

## 1.8 Symmetrioperationen der Raumgruppe

Den in Abschnitt 1.2 beschriebenen Deckungsoperationen  $\{\alpha | \mathbf{t}\}$  seien im Hilbertraum Operatoren  $\hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}}$  zugeordnet, welche wie folgt definiert sind:

$$\hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\{\alpha | \mathbf{t}\}\mathbf{r}), \quad (1.36)$$

wobei  $\psi(\mathbf{r})$  die Ortsdarstellung eines quantenmechanischen Zustandes ist.

In der Dirac-Notation kann die Wellenfunktion *in der Ortsdarstellung* in der Form

$$\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$$

<sup>7</sup>Hier bedeutet  $x_i$  sowohl die Orts- als auch die Spin-Koordinaten der Elektronen.

dargestellt werden, wobei die Dirac-Vektoren  $|\mathbf{r}\rangle$  das System der Ortszustände definieren. Es handelt sich dabei um eine *kontinuierliche* Vektorbasis mit der Orthogonalitätsfunktion

$$\langle \mathbf{r}' | \mathbf{r} \rangle = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$$

und der Vollständigkeitsrelation

$$\int d^r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| = \mathbf{1}.$$

Wir untersuchen nun die Wirkung eines Symmetrieoperators auf ein solches orthogonales Funktionensystem (Eigenfunktionensystem des Ortsoperators):

$$\hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} |\mathbf{r}\rangle = |\{\alpha | \mathbf{t}\}\mathbf{r}\rangle; \quad \langle \mathbf{r}' | \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}}^\dagger = \langle \{\alpha | \mathbf{t}\}\mathbf{r}' |$$

$$\langle \mathbf{r}' | \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}}^\dagger \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} |\mathbf{r}\rangle = \langle \{\alpha | \mathbf{t}\}\mathbf{r}' | \{\alpha | \mathbf{t}\}\mathbf{r}\rangle = \delta(\alpha\mathbf{r}' + \mathbf{t} - \alpha\mathbf{r} - \mathbf{t}) = \delta(\alpha[\mathbf{r}' - \mathbf{r}]).$$

Da es sich bei der Matrix  $\alpha$  um eine Dreh- bzw. Drehspiegelmatrix handelt, welche den Vektor  $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$  nur bzgl. seiner Richtung und nicht bzgl. seiner Länge verändert, gilt

$$\delta(\alpha[\mathbf{r}' - \mathbf{r}]) = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$$

und somit

$$\langle \mathbf{r}' | \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}}^\dagger \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} |\mathbf{r}\rangle = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}' | \mathbf{r} \rangle.$$

Aus diesem Ergebnis folgt unmittelbar

$$\hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}}^\dagger \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} = 1, \quad (1.37)$$

d.h., die Operatoren  $\hat{S}$  sind unitär.

Das quantenmechanische Problem, um dessen Lösung es im Folgenden geht, besteht nun darin, das Eigenwertproblem der *Einteilchen*-Schrödingergleichung (1.35) zu lösen:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}). \quad (1.38)$$

Wie Sie wissen, beginnt man die Lösung einer solchen Aufgabe in der Regel damit, daß man weitere Operatoren sucht, welche mit dem gegebenen Hamilton-Operator vertauschen. Im Folgenden wird nun untersucht, ob ein solches Verhalten für die Operatoren  $\hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}}$  zutrifft:

Was den kinetischen Term von  $\hat{H}$  betrifft, weiß man aus der Mathematik, daß der Laplace-Operator sowohl dreh- als auch translationsinvariant ist:

$$\left[ \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}}, -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right] = 0. \quad (1.39)$$

Für den gitterperiodischen Potentialterm von  $\hat{H}$  gilt

$$\hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = V(\alpha\mathbf{r} + \mathbf{t}) \psi(\alpha\mathbf{r} + \mathbf{t})$$

bzw.

$$V(\mathbf{r}) \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} \psi(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) \psi(\alpha\mathbf{r} + \mathbf{t}).$$

Aus den letzten beiden Gleichungen folgt wegen  $V(\alpha\mathbf{r} + \mathbf{t}) = V(\mathbf{r})$

$$\left[ \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}}, V(\mathbf{r}) \right] = 0,$$

und damit - zusammen mit Glg. (1.39) - auch das wichtige Ergebnis

$$\left[ \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}}, \hat{H} \right] = 0. \quad (1.40)$$

Untereinander sind die Raumgruppen-Operatoren keineswegs immer vertauschbar; im folgenden wird z.B. das Vertauschungsverhalten eines allgemeinen Raumgruppen-Operators  $\hat{S}_{\alpha|\mathbf{t}}$  mit dem *Translationsoperator*

$$\hat{S}_{\{\epsilon|\mathbf{R}\}} \equiv \hat{T}_{\mathbf{R}} \quad \epsilon = \text{Einheitsmatrix}$$

berechnet:

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\mathbf{R}} \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} \psi(\mathbf{r}) &= \hat{T}_{\mathbf{R}} \psi(\alpha\mathbf{r} + \mathbf{t}) \\ &= \psi(\alpha\mathbf{r} + \mathbf{t} + \mathbf{R}) \\ &= \psi(\alpha(\mathbf{r} + \alpha^{-1}\mathbf{R}) + \mathbf{t}) \\ &= \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} \psi(\mathbf{r} + \alpha^{-1}\mathbf{R}) \\ &= \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} \hat{T}_{\alpha^{-1}\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) \\ \hat{T}_{\mathbf{R}} \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} &= \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} \hat{T}_{\alpha^{-1}\mathbf{R}} \end{aligned} \quad (1.41)$$

Dieses Ergebnis wird in einem späteren Abschnitt verwendet.

Aus der Definition von  $\hat{T}_{\mathbf{R}}$  als Spezialfall des Operators  $\hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}}$  folgt aber auch, daß  $\hat{T}_{\mathbf{R}}$  mit dem Hamilton-Operator (1.38) vertauschbar ist:

$$\left[ \hat{T}_{\mathbf{R}}, \hat{H} \right] = 0. \quad (1.42)$$

Wegen dieser Vertauschbarkeit müssen beide Operatoren dasselbe System von Eigenfunktionen besitzen, und das Problem der Bestimmung der Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  kann - bis zu einem gewissen Grad - durch die Lösung des äquivalenten Problems der Bestimmung der Eigenfunktionen von  $\hat{T}_{\mathbf{R}}$  ersetzt werden.

## 1.9 Das Bloch'sche Theorem

*When I started to think about it, I felt that the main problem was to explain how the electrons could sneak by all the ions in a metal ...*

*By straight Fourier analysis I found to my delight that the wave differed from the plane wave of free electrons only by a periodic modulation.*

(F. Bloch 1936)



Felix Bloch (1905-1988)

Entsprechend den Ergebnissen des letzten Abschnitts besteht also der nächste Rechenschritt in der Lösung des Eigenwertproblems des Translationsoperators  $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ . Entsprechend Glg. (1.36) gilt

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad (1.43)$$

wobei  $\psi(\mathbf{r})$  irgendeine quantenmechanische Zustandsfunktion im gitterperiodischen Potential sein soll. Für die entsprechende Teilchendichte gilt dann die Bedingung:

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 \stackrel{!}{=} |\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2. \quad (1.44)$$

Daraus folgt, daß sich  $\psi(\mathbf{r})$  und  $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  nur durch einen Phasenfaktor voneinander unterscheiden können, also

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \alpha(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) \quad (1.45)$$

mit

$$|\alpha(\mathbf{R})|^2 = 1. \quad (1.46)$$

Es gelten dann weiters die Beziehungen

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R} + \mathbf{R}') &= \alpha(\mathbf{R} + \mathbf{R}')\psi(\mathbf{r}) \\ \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R} + \mathbf{R}') &= \alpha(\mathbf{R}')\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \\ &= \alpha(\mathbf{R})\alpha(\mathbf{R}')\psi(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

woraus unmittelbar

$$\alpha(\mathbf{R} + \mathbf{R}') = \alpha(\mathbf{R})\alpha(\mathbf{R}') \quad (1.47)$$

folgt. Die Bedingungen (1.46) und (1.47) sind durch den Ansatz

$$\alpha(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}, \quad \mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3), \quad k_i \in \mathbb{R}$$

erfüllbar, woraus die *Eigenwertgleichung für den Translationsoperator*

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r})$$

folgt. Die zugehörigen komplexwertigen Eigenwerte beinhalten die reellen Quantenzahlen  $\mathbf{k}$ , die natürlich bei den Eigenfunktionen als Index stehen müssen:

$$\psi(\mathbf{r}) \longrightarrow \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

bzw.

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.48)$$

Zwei Konsequenzen dieser Eigenwertgleichung sind sofort erkennbar:

- Der Operator  $\hat{T}_{\mathbf{R}}$  ist nicht selbst-adjungiert (hermitesch), sondern es gilt

$$\hat{T}_{\mathbf{R}}^\dagger = \hat{T}_{-\mathbf{R}}.$$

- Wegen  $\exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{K})\mathbf{R}\} = \exp\{i\mathbf{k}\mathbf{R}\}$  erhält man bereits alle Eigenwerte von  $\hat{T}_{\mathbf{R}}$ , wenn man  $\mathbf{k}$  auf die erste Brillouinzone einschränkt.

Es ist nun ohne Schwierigkeiten verifizierbar, daß die Bedingungen (1.44) und (1.48) durch den „Bloch’schen Ansatz“

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.49)$$

erfüllt werden können, wenn die eingeführten Funktionen  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  die folgende Eigenschaft haben<sup>8</sup>:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.50)$$

- Jede Eigenfunktion des Translationsoperators läßt sich als Produkt einer ebenen Welle und einer gitterperiodischen Funktion darstellen.  
→ *Bloch’sches Theorem.*
- Jede Eigenfunktion des Translationsoperators ist eine *gitter-modulierte ebene Welle.*

---

<sup>8</sup>Beweisen Sie in einer kleinen Rechnung, daß der Ansatz (1.50) die Eigenwertgleichung (1.48) nur dann erfüllt, wenn die Bedingung (1.50) zutrifft.

Für das Arbeiten mit Blochwellen ist es häufig nützlich, eine Fourier-Entwicklung dieser Wellenfunktion zu verwenden. Da die Modulationsfunktion  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  gitterperiodisch ist, kann sie (gemäß Abschnitt 2.2.1) nach den Vektoren des reziproken Gitters  $\mathbf{K}$  entwickelt werden, und man erhält

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{K}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{K}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} \quad (1.51)$$

mit  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{K})$  als den  $\mathbf{K}$ -ten Fourierkoeffizienten der Modulationsfunktion  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ .

Die „Bloch’sche Quantenzahl“ ist eine häufig mißverständene Größe. Sie hat die Dimension einer Wellenzahl, d.h.,  $\hbar\mathbf{k}$  hat alle Anzeichen eines Impulsvektors.

Dennoch ist der Vektor  $\hbar\mathbf{k}$  keine „Impuls-Quantenzahl“ der Blochwelle! Dies wäre nur dann möglich, wenn nicht nur der Kommutator  $[\hat{H}, \hat{T}_{\mathbf{R}}]$  verschwindet (was zutrifft), sondern auch der Kommutator  $[\hat{H}, \hat{\mathbf{P}}]$ , wobei

$$\hat{\mathbf{P}} \equiv -i\hbar\nabla$$

den Impulsoperator bedeutet: dies ist aber i.a. keineswegs der Fall:

- Eine Blochwelle ist ein Eigenzustand des Translationsoperators und des Hamiltonoperators, aber (i.a.) kein Eigenzustand des Impulsoperators.

Selbstverständlich kann man aber jederzeit den quantenmechanischen *Erwartungswert* des Impulsoperators zum Blochzustand  $|\mathbf{k}\rangle$  berechnen. Diese Rechnung unter Verwendung der Fourier-Entwicklung (1.51) macht keinerlei Schwierigkeiten und führt zum Ergebnis<sup>9</sup>

$$\langle \mathbf{P} \rangle_{\mathbf{k}} \equiv \langle \psi_{\mathbf{k}} | -i\hbar\nabla | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mathbf{K}} \hbar(\mathbf{k} + \mathbf{K}) |u_{\mathbf{k}}(\mathbf{K})|^2. \quad (1.52)$$

## 1.10 Die elektronische Bandstruktur

Mit der Installation von Blochwellen ist ein erster wichtiger Schritt zur Lösung der Schrödingergleichung

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \left( -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1.53)$$

getan. Wir kennen zwar noch nicht die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators, aber wir wissen immerhin bereits, daß die Lösungen die grundsätzliche Form (1.49) haben müssen.

---

<sup>9</sup>Genauer zum Thema „Translations-, Hamilton- und Impulsoperator“ finden Sie zum Downloaden unter dem Namen *Impulsoperator.pdf* auf der Website dieser LV.

Der nun folgende zweite Schritt ist sehr naheliegend: wir setzen den Bloch-Ansatz (1.49) in die Schrödingergleichung ein<sup>10</sup>:

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r})\right) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = E(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (1.54)$$

Unter Verwendung der Identität

$$\nabla^2 [u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}] \equiv e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} [(\nabla + i\mathbf{k})^2 u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})]$$

ergibt sich nach einiger Rechenarbeit das Resultat

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla + i\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r})\right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.55)$$

Gleichung (1.55) ist eine homogene Differentialgleichung, deren Eigenlösungen die Modulationsfunktionen  $u_{\mathbf{k}}$  sind. Man sieht hier aber, daß die Bloch'sche Quantenzahl  $\mathbf{k}$  nicht nur die Lösungen  $u$  charakterisiert, *sondern auch als Parameter im Differential-Operator vorkommt!*

Das bedeutet aber, daß für jeden Blochvektor  $\mathbf{k}$  nicht nur ein Energie-Eigenwert  $E(\mathbf{k})$  erhalten wird, sondern ein ganzes (diskretes) Energie-Spektrum: zur Unterscheidung dieser verschiedenen Energien (und den entsprechenden Eigenfunktionen) wird also eine weitere Quantenzahl benötigt:

$$E(\mathbf{k}) \rightarrow E_{\nu}(\mathbf{k}) \quad \text{bzw.} \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rightarrow u_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}).$$

Berechnet man nun für einen festgehaltenen Wert für die Quantenzahl  $\nu$  die Energie-Eigenwerte  $E_{\nu}(\mathbf{k})$  für alle  $\mathbf{k}$ -Vektoren entlang einer Richtung innerhalb der Brillouinzone, so erhält man eine - zumindest stückweise - stetige  $E$ - $\mathbf{k}$ -Kurve, die man ein Energieband nennt. Macht man diese Rechnung für eine Reihe von Werten für  $\nu$ , so entwickelt sich (s. Abb. 1.11) eine sogenannte *elektronische Bandstruktur*.

Nach diesen Erklärungen ist es plausibel, warum man die zweite Quantenzahl  $\nu$  einer Blochwelle ihren Bandindex nennt.  $\nu$  durchläuft die Folge der natürlichen Zahlen und ist so definiert, daß

$$E_{\nu}(\mathbf{k}) \leq E_{\nu+1}(\mathbf{k}).$$

Trifft das Gleichheitszeichen zu, so ist der betreffende Eigenwert entartet.

Die Abb. 1.11 zeigt auch schematisch, welche „Komplikationen“ es bei Energie-Bandstrukturen gibt:

Energiebänder überlappen sich, wenn, wie im Falle der Energie  $E'$  in Abb. 1.11 die Bänder 1 und 3, zum selben Eigenwert verschiedene Blochfunktionen

---

<sup>10</sup>Anmerkung: Im Folgenden wird die Abhängigkeit der Energie  $E$  vom Blochvektor  $\mathbf{k}$  in der Form  $E[\mathbf{k}]$  geschrieben. Da aber der Vektor  $\mathbf{k}$  auch eine Quantenzahl ist, ist auch die Schreibweise  $E_{\mathbf{k}}$  üblich. Seien Sie also nicht irritiert, wenn Ihnen in der Fachliteratur beide Schreibweisen begegnen.

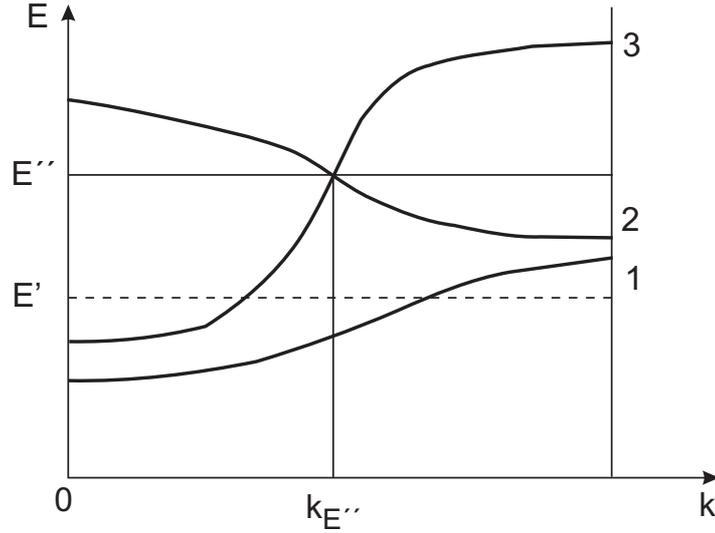


Abbildung 1.11: Beispiel für Energiebänder.

gehören (die  $\mathbf{k}$  sind unterschiedlich!). Die Energiebänder sind *entartet*, wenn, wie im Falle der Energie  $E''$ , die Bänder 2 und 3 für denselben Blochvektor auch dieselben Eigenenergien haben.

Zum Abschluß dieses Abschnittes soll noch kurz auf die *Normierung* der Blochfunktionen

$$\psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} u_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad \mathbf{k} \in 1. \text{ BZ.} \quad (1.56)$$

eingegangen werden:

Grundsätzlich ist die Sache klar: wenn die beiden Blochfunktionen  $\psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r})$  und  $\psi_{\mathbf{k}',\nu'}(\mathbf{r})$  Eigenfunktionen desselben Hamilton-Operators sind, gilt bzgl. des Grundgebietes  $\Omega$  die *Orthonormierungsbedingung*

$$\langle \psi_{\mathbf{k}',\nu'}(\mathbf{r}) | \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) \rangle_{\Omega} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\nu,\nu'}. \quad (1.57)$$

Setzt man die Blochfunktionen in diese Bedingung ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\mathbf{k}',\nu'}(\mathbf{r}) | \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) \rangle_{\Omega} &= \frac{1}{\Omega} \int_{(\Omega)} d^3r u_{\mathbf{k}',\nu'}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} \int_{(\Omega_0)} d^3r u_{\mathbf{k}',\nu'}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \\ &= \frac{G}{\Omega} \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{K},\mathbf{k}-\mathbf{k}'} \int_{(\Omega_0)} d^3r u_{\mathbf{k}',\nu'}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}. \end{aligned}$$

Wegen  $\mathbf{k}, \mathbf{k}' \in 1. \text{ BZ}$  gilt

$$\delta_{\mathbf{K},\mathbf{k}-\mathbf{k}'} = \delta_{\mathbf{K},0} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'},$$

und es folgt unmittelbar

$$\langle \psi_{\mathbf{k}',\nu'}(\mathbf{r}) | \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) \rangle_{\Omega} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{1}{\Omega_0} \int_{(\Omega_0)} d^3r u_{\mathbf{k}',\nu'}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}).$$

Für gleiche Blochvektoren  $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$  gilt demnach

$$\langle \psi_{\mathbf{k},\nu'}(\mathbf{r}) | \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) \rangle_{\Omega} = \frac{1}{\Omega_0} \int_{(\Omega_0)} d^3r u_{\mathbf{k},\nu'}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}), \quad (1.58)$$

woraus man durch Vergleich von Glg. (1.57) mit Glg. (1.58) sofort die für die praktische Rechenarbeit wichtige Beziehung

$$\frac{1}{\Omega_0} \int_{(\Omega_0)} d^3r u_{\mathbf{k},\nu}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k},\nu'}(\mathbf{r}) = \delta_{\nu,\nu'} \quad (1.59)$$

erhält.

## 1.11 Symmetrien der Bandstruktur

Wir untersuchen zunächst das Verhalten von Blochfunktionen bei primitiven Translationen im realen und reziproken Kristallgitter:

Die Reaktion einer Blochwelle  $\psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r})$  auf die Translation  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}$  ergibt sich unmittelbar aus der Eigenwertgleichung des Translationsoperators (1.48):

$$\psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}). \quad (1.60)$$

Um festzustellen, wie eine Blochfunktion auf eine primitive Translation im reziproken Gitter reagiert, beginnen wir wieder mit der Glg. (1.48):

$$\hat{T}_{\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}).$$

Ersetzt man in dieser Gleichung  $\mathbf{k}$  durch  $\mathbf{k} + \mathbf{K}$ , so ergibt sich

$$\hat{T}_{\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K},\nu}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K},\nu}(\mathbf{r}).$$

Da beide obigen Gleichungen denselben Eigenwert haben, folgt daraus, daß auch die entsprechenden Eigenfunktionen und Eigenenergien identisch sein müssen, was zu den folgenden Symmetrieeigenschaften führt:

$$\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K},\nu}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r})$$

bzw.

$$E_{\nu}(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = E_{\nu}(\mathbf{k}). \quad (1.61)$$

Eine weitere sehr wichtige Symmetrieeigenschaft der Blochzustände ist das sogenannte

Theorem von Kramer,

das auf der Invarianz der Blochfunktionen in bezug auf die Anwendung eines *Zeitumkehr-Operators* beruht<sup>11</sup>.

Eine sehr knappe Ableitung des Kramer'schen Theorems findet man z.B. in W. Jones and N.H. March, *Theoretical Solid State Physics 1*, Wiley-Interscience 1973, S. 23:

Ausgangspunkt ist die Glg. (1.55) in diesem Skriptum:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla + i\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Die dazu konjugiert-komplexe Gleichung lautet

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla - i\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}),$$

woraus sich durch die Vertauschung  $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla + i\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right] u_{-\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = E(-\mathbf{k}) u_{-\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$$

ergibt.

In dieser letzten Gleichung ist der Hamilton-Operator exakt gleich dem Operator in Glg. (1.55); dementsprechend müssen auch die Eigenwerte und Eigenfunktionen gleich sein, d.h., es muss gelten:

$$E_{\nu}(-\mathbf{k}) = E_{\nu}(\mathbf{k}) \tag{1.62}$$

und

$$u_{-\mathbf{k},\nu}^*(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}).$$

Nun gilt aber wegen des Bloch'schen Theorems

$$u_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r})$$

woraus sofort folgt:

$$\psi_{-\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k},\nu}^*(\mathbf{r}). \tag{1.63}$$

Zum Abschluß dieses Abschnittes soll noch eine weitere, für die konkreten Rechnungen unschätzbare Symmetrieeigenschaft der Blochenergien abgeleitet werden:

Wie bereits (Glg. 1.41) bekannt ist, gilt

$$\hat{T}_{\mathbf{R}} \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} = \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} \hat{T}_{\alpha^{-1}\mathbf{R}}$$

---

<sup>11</sup>H. A. Kramer, Proc. Amsterdam Acad. **33**, 959 (1930); M. J. Klein, Am. J. Phys. **20**, 65 (1952).

und damit

$$\begin{aligned}\hat{T}_{\mathbf{R}} \left[ \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) \right] &= \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} \hat{T}_{\alpha^{-1}\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) \\ &= \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} e^{i\mathbf{k}\cdot\alpha^{-1}\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}).\end{aligned}$$

Was nun das Argument der Exponentialfunktion betrifft, gilt für die orthogonalen bzw. unitären Drehmatrizen  $\alpha$  die Relation

$$\mathbf{k} \cdot \alpha^{-1}\mathbf{R} = \alpha\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}.$$

Damit ergibt sich weiter

$$\hat{T}_{\mathbf{R}} \left[ \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) \right] = e^{i\alpha\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}). \quad (1.64)$$

Ebenso gilt wegen der Eigenwertgleichung (1.48)

$$\hat{T}_{\mathbf{R}} \psi_{\alpha\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) = e^{i\alpha\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\alpha\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}).$$

Vergleicht man dies mit dem Ergebnis (1.64), so erhält man:

$$\psi_{\alpha\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) = \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}). \quad (1.65)$$

Welcher Energie entspricht nun dieser Zustand?

$$\begin{aligned}\langle \psi_{\alpha\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \psi_{\alpha\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) \rangle &= \langle \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) | \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}}^\dagger \hat{H} \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} | \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \langle \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) | \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}}^{-1} \hat{S}_{\{\alpha|\mathbf{t}\}} \hat{H} | \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \langle \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \psi_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{r}) \rangle,\end{aligned} \quad (1.66)$$

wobei in den obigen Gleichungen die Vertauschbarkeit der Operatoren  $\hat{S}$  und  $\hat{H}$  und die Unitarität von  $\hat{S}$  genutzt wurde.

Daraus folgt die *sehr wichtige* Symmetrieeigenschaft

$$E_\nu(\alpha\mathbf{k}) = E_\nu(\mathbf{k}). \quad (1.67)$$

Es gehören also alle Werte  $\mathbf{k}' = \alpha\mathbf{k}$  zur selben Energie;  $\alpha$  durchläuft dabei alle Drehanteile der Transformationen der Raumgruppe. Man bezeichnet alle diese Vektoren  $\mathbf{k}'$  als den *Stern von  $\mathbf{k}$* , welcher im allgemeinen so viele Zacken aufweist, als die Punktgruppe Elemente hat.

Noch eine Anmerkung: sehr viele Punktgruppen enthalten die Inversions-Operation  $(x|y|z) \rightarrow (-x|-y|-z)$ . Eine solche Inversion ergibt gemäß Glg. (1.64)

$$E_\nu(-\mathbf{k}) = E_\nu(\mathbf{k}),$$

also genau die Kramer'sche Relation (1.62).

Dazu ist zu betonen, daß das „Theorem von Kramer“ höherwertig ist als die Symmetrieeigenschaft (1.64): *das Kramer'sche Theorem gilt auch bei Gittern ohne Inversions-Symmetrie.*

Alle die hier diskutierten Symmetrien der Bandstruktur dienen letztlich dazu, den erforderlichen Rechenaufwand bei der Bestimmung der Bandstruktur stark zu reduzieren.