

# Kapitel 2

## Struktur von Festkörpern

Bevor es einen Festkörper gibt, muss es zur Kristallbildung kommen. Bis auf einige sehr wenige Ausnahmen (Gläser, amorphe Substanzen) sind **alle** Festkörper Kristalle, wenn auch zumeist mikroskopisch kleine. Z.B. sind alle Metalle, mit denen wir es im Alltag zu tun haben, aus Kristalliten aufgebaut.

Die Kristallbildung setzt 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, ...).

Wir untersuchen hier nicht das Problem der Kristallisation, welche wir als gegeben voraussetzen. Vielmehr wenden wir uns den geometrischen Eigenschaften des idealen Kristalls zu.

### 2.1 Periodische Strukturen

#### Bravais Gitter

Das 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

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbf{Z} \quad (2.1)$$

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.

- Primitive Vektoren

Jeder Satz  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ , der das vollständige Bravais Gitter nach (b) *erzeugt* oder *aufspannt*, konstituiert sogenannte *primitive Vektoren* (Translationen). Bemerkungen: Sind  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  primitiv, so sind

$$\vec{a}_i = \sum_j m_{ij} \vec{a}_j, \quad (2.2)$$

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

- Translationsgruppe

Die Menge aller Translationen, unter denen ein Kristall invariant ist, bildet eine Vektorgruppe, die Translationsgruppe des Kristalls

- Koordinationszahl

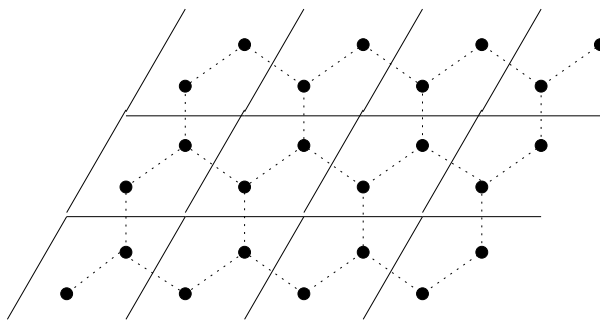
Die Koordinationszahl ist gleich der Anzahl der nächsten Nachbarn eines Bravais Gitters zu vorgegebenem Punkt.

### Elementarzelle

Das von den primitiven Gittervektoren aufgespannte Parallelepiped 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

$$V_{EZ} = |\det(\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3)|.$$

**Beispiel:** Liegt mit dem Bienenwabengitter ein Bravaisgitter vor?



Nein, aber ein Bravaisgitter mit zweiatomiger Basis:  $\vec{a}_1 = (1, 0)$  und  $\vec{a}_2 = (1, \sqrt{3})/2$ .

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.

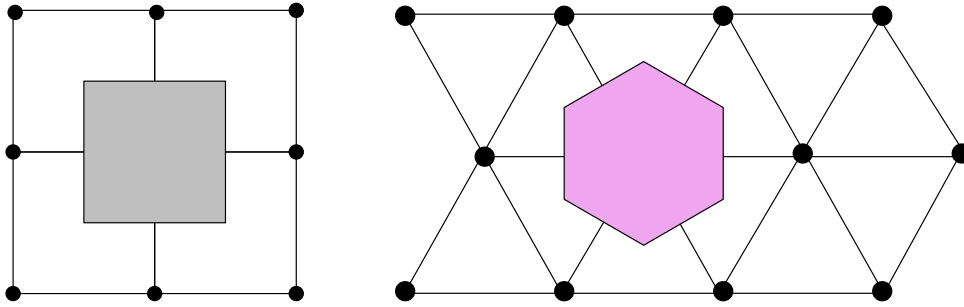
### Wigner-Seitz-Zelle

Es gibt eine ausgezeichnete Form der Elementarzelle (unabhängig von Basisvektoren), die *Wigner-Seitz-Zelle*. Als Mittelpunkt der Wigner-Seitz-Zelle 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. Dreiecksgitter), in drei Dimensionen von bis zu 7 Ebenenpaaren.

Ein Vorteil der Wigner-Seitz-Zelle ist, dass sie die der vollständigen Gittersymmetrie genügt.

**Beispiele:** Quadratgitter, Dreiecksgitter



## 2.2 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 reziproke Gitter besteht aus genau den Vektoren  $\vec{G}$ , für die

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1, \quad \text{mit } \vec{R} \text{ beliebig } \in \text{Bravais Gitter } R \quad (2.3)$$

Äquivalent hierzu ist die Forderung

$$\vec{G} \cdot \vec{a}_i = 2\pi p_i, \quad p_i \in \mathbf{Z} \quad (2.4)$$

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

Die letzte Beziehung ist zu

$$\vec{G} = \sum_i p_i \vec{b}_i \quad (2.5)$$

äquivalent, mit Vektoren

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_{EZ}} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3, \quad \vec{b}_i = \frac{\pi}{V_{EZ}} \varepsilon_{ijk} \vec{a}_j \times \vec{a}_k. \quad (2.6)$$

Beachte

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (2.7)$$

Offenbar ist das reziproke Gitter selbst ein Bravais Gitter. Das Reziproke des reziproken Gitters ist natürlich das Ausgangsgitter:  $R^{**} = R$ .

- Fall orthogonaler primitiver Vektoren  
Sind die Winkel zwischen den  $\vec{a}_i$  gleich  $90^\circ$  (orthorhombisch, tetragonal, kubisch), dann gilt

$$\vec{a}_i = a_i \vec{e}_i \quad \rightarrow \quad \vec{b}_i = \frac{2\pi}{a_i} \vec{e}_i.$$

- Gitterperiodische Funktionen  
Eine ortsabhängige physikalische Größe  $f(\vec{r})$ : heisst *gitterperiodisch* falls

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}), \quad \forall \vec{r} \quad (2.8)$$

gilt.

- Fourier-Transformation

Die Fourier-Transformation einer gitterperiodischen physikalischer Grösse ist durch

$$\boxed{\begin{aligned} f(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G} \in R^*} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \\ f_{\vec{G}} &= \frac{1}{V_{EZ}} \int_{EZ} d^3x f(\vec{x}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{x}} \end{aligned}} \quad (2.9)$$

gegeben, wobei das Integral über eine elementare Einheitszelle mit dem Volumen  $V_{EZ}$  geht. Denn es gilt

$$f(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{G} \in R^*} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \underbrace{e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}}}_{\equiv 1}$$

nach der Definition des reziproken Gitters und

$$\frac{1}{V_{EZ}} \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} - \vec{x})} = \delta(\vec{r} - \vec{x}). \quad (2.10)$$

Gl. (2.10) ist einfach die gewöhnliche Formel für eine Fouriertransformation einer Funktion  $f(\vec{x})$  welche auf einem endlichen Intervall definiert ist. Zur Erinnerung leiten wir Gl. (2.10) nochmals für den eindimensionale Fall her und diskretisieren,

$$r = \frac{a}{N} n, \quad G = \frac{2\pi}{a} g, \quad n, g = 0, \dots, N-1.$$

Dann gilt

$$\sum_G e^{iGr} = \sum_{g=0}^{N-1} e^{2\pi i g n / N} = \left\{ \begin{array}{l} N \quad (n=0) \\ 0 \quad (n=1, \dots, N-1) \end{array} \right\} = N\delta_{n,0} = a\delta(r),$$

denn der untere Fall in der geschweiften Klammer ist

$$\frac{1 - e^{2\pi i g n}}{1 - e^{2\pi i g n / N}} = 0.$$

### 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  $c(\vec{R})$  des Translationsoperators  $T_{\vec{R}}$  ( $\vec{R} \in \text{Gitter}$ )

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = c(\vec{R}) \cdot \psi(\vec{r}) \quad (2.11)$$

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

**Beachte:** da nur diskrete Translationen erlaubt sind, ist der Wellenvektor  $\vec{k}$  nur modulo Vektoren des reziproken Gitters bestimmt.

Impulserhaltung im Gitter gilt nur bis auf additive Beiträge  $\hbar\vec{G}$ , wobei  $\vec{G}$  ein reziproker Gittervektor ist, der sog. Gitterimpuls.

### Röntgen-, Neutronen-Beugung

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

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}, \quad (2.12)$$

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  $k'^2 = k^2$ ).

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

$$\langle \vec{k}' | U | \vec{k} \rangle = \int d^3r e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} U(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{G}} u_{\vec{G}} \int d^3r e^{i(\vec{k} + \vec{G} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} \quad (2.13)$$

$$= (2\pi)^3 \sum_{\vec{G}} u_{\vec{G}} \delta(\vec{k} + \vec{G} - \vec{k}') \quad (2.14)$$

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

### Bragg-Streuung

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.

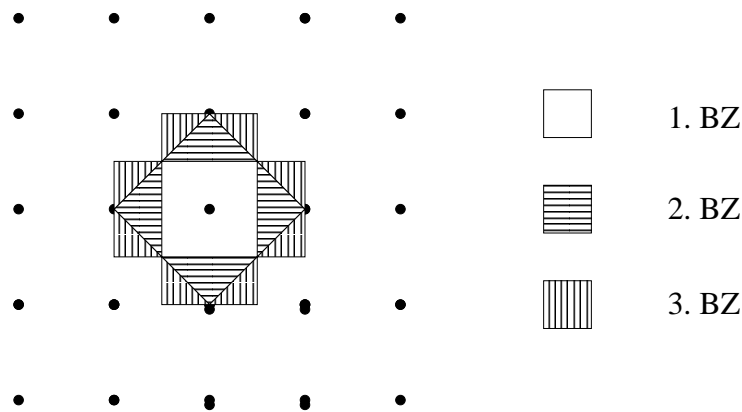
Zur Charakterisierung der Netzebenen und Herleitung der Bragg-Formulierung siehe die Übungen.

- Brillouin-Zonen

Wir definieren die 1. Brillouin-Zone eines Kristalls als die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Raumes. 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 nichtäquivalenten  $\vec{k}$ , die näher bei  $\vec{G} = 0$  liegen als die zu ihnen äquivalenten. Die 1. BZ ist also die Wigner-Seitz Zelle des reziproken Gitters.
2. **BZ** Gesamtheit aller nichtäquivalenten  $\vec{k}$  geringsten Abstandes von  $\vec{G} = 0$ , die nicht in der 1. BZ liegen.
3. **BZ** (etc.) analog.



- Volumen der Brillouin-Zonen

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

$$(a_1 a_2 a_3)^T (b_1 b_2 b_3) = 2\pi \mathbf{1} \quad \Rightarrow \quad \det(a_1 a_2 a_3) \cdot \det(b_1 b_2 b_3) = (2\pi)^3 .$$

## 2.3 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 werden hier nicht das vollständige Klassifikationsproblem sondern nur die grundlegenden Begriffe behandeln.

### 2.3.1 Punktgruppen

Punktgruppen sind durch die Symmetrieoperationen eines regulären starren Körpers definiert, welche einen Punkt invariant lassen. Punktgruppen werden in vielen Bereichen der Physik zur Klassifikation von Zuständen benötigt.

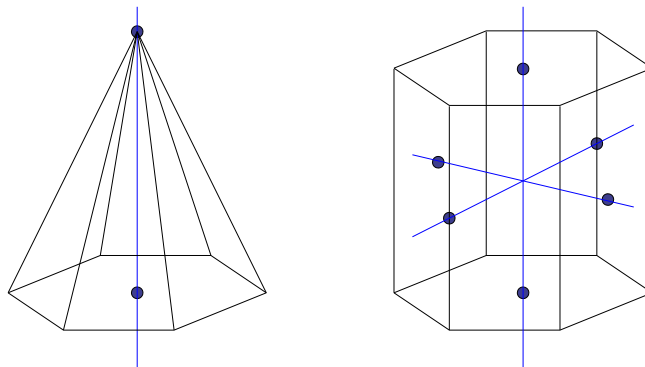
- Eigentlichen Punktgruppen  
Enthalten nur Drehachsen.
- Uneigentlichen Punktgruppen  
Sind Erweiterungen der eigentlichen Drehgruppen, enthalten zusätzlich auch Spiegelungen und Drehspiegelungen.

#### Eigentlichen Punktgruppen

Es gibt zwei unendliche Serien eigentlicher Punktgruppen  $C_n$  und  $D_n$  sowie die drei besonderen Punktgruppen  $T$ ,  $O$  und  $Y$ .

$C_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )

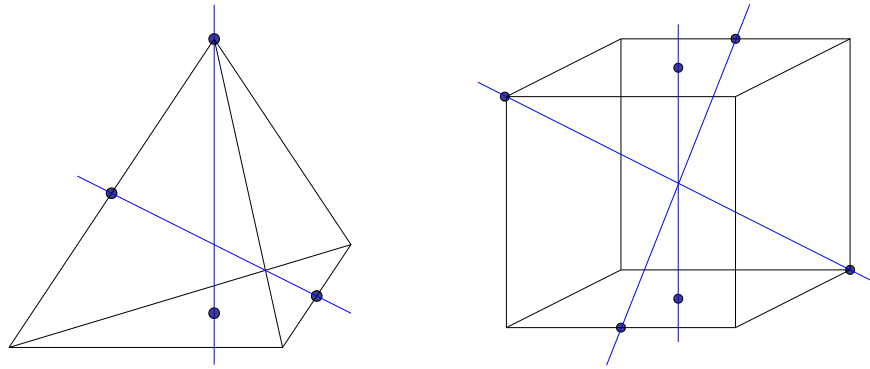
Dieses ist die Symmetriegruppe einer senkrechten Pyramide über einem regelmäßigen  $n$ -Eck und enthält genau eine  $n$ -zählige Drehachse und  $n$  Symmetrieelemente.



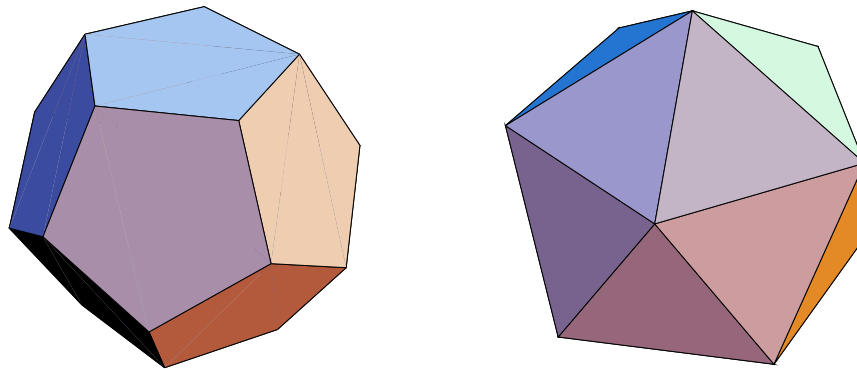
$D_n$  ( $n = 2, 3, 4, \dots$ )

Dieses ist die Symmetriegruppe eines senkrechten Prismas über einem regelmäßigen  $n$ -Eck. Enthält zusätzlich zu  $C_n$  zweizählig horizontale Drehachsen und insgesamt  $2n$  Symmetrieelemente.

$T$  Die Symmetriegruppe des regulären Tetraeders. Enthält drei 2-zählige und vier 4-zählige Drehachsen, insgesamt 12 Symmetrieelemente.



- O** Die Symmetriegruppe des regulären Oktaeders (Würfel). Enthält sechs 2-zählige, vier 3-zählige und drei 4-zählige Drehachsen, insgesamt 24 Symmetrieelemente.
- Y** Die Symmetriegruppe des regulären Ikosaeders und Dodekaeders. Enthält fünfzehn 2-zählige, zehn 3-zählige und sechs 5-zählige Drehachsen, insgesamt 60 Symmetrieelemente.



**Y** ist aufgrund der 5-zähligen Drehachsen für die regulären Kristallsysteme nicht relevant, wie wir noch weiter unten diskutieren werden, dafür jedoch für die sog. Quasikristalle.

### Uneigentlichen Punktgruppen

Wir wollen diese hier nicht in Vollständigkeit diskutieren und nur die Beziehungen zu den jeweiligen eigentlichen Punktgruppen erwähnen. Zu Beachten ist, da die meisten eigentlichen Punktgruppen unterschiedliche Erweiterungen durch zusätzliche Spiegelebene und Drehspiegelungen zulassen.

- Erweiterungen von  $C_n$ :  $S_{2n}$ ,  $C_{nh}$  und  $C_{nv}$ .
- Erweiterungen von  $D_n$ :  $D_{nh}$  und  $D_{nd}$ .
- Erweiterungen von  $T$ :  $T_d$  und  $T_h$ .
- Erweiterung von  $O$ :  $O_h$ .
- Erweiterung von  $Y$ :  $Y_h$ .



## 2.3.2 Kristallsysteme

### Symmetrien

Grundlegend für Kristalle ist die Betrachtung der starren Operationen (abstandstreue Abbildungen), die das Gitter in sich überführen: Translationen, Drehungen, Spiegelungen, Drehspiegelungen sowie die Inversion. Diese Operationen definieren die Raumgruppe, die Untergruppe, die einen ausgezeichneten Gitterpunkt festhält, ist die im Abschnitt 2.3.1 besprochene 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  $\phi$  der Drehwinkel ist (in kartesischen Koordinaten leicht einzusehen). Die Spur ist eine affine Größe, d.h. unabhängig vom Koordinatensystem. Im Koordinatensystem 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  $\phi = 0, \pi/3, \pi/2, 2\pi/3, \pi$ .

### Kristallsysteme

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.

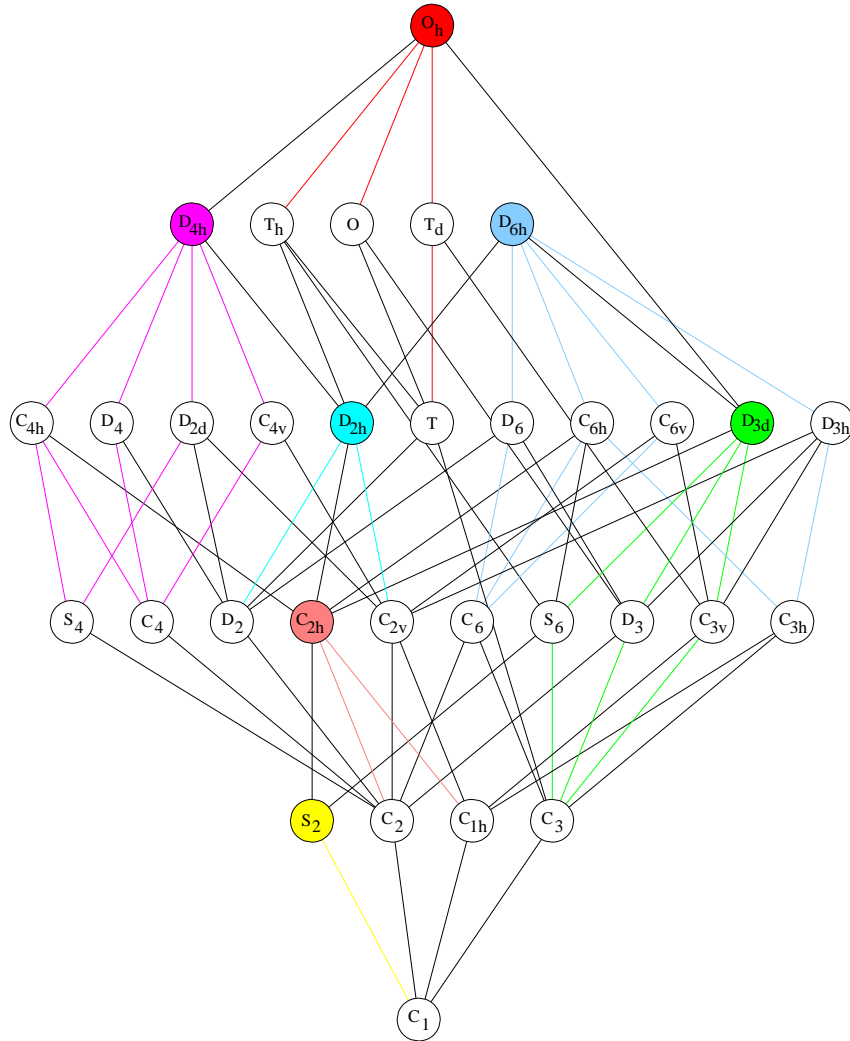
	Bravais Gitter (ohne Basis)	Kristall-Struktur (mit Basis)
Punkt-Gruppe	Kristallsysteme 7 (4)	Kristallklassen 32 (13)
Raum-Gruppe	Gittertypen/Bravaisklassen 14 (5)	Raumgruppen 230 (17)

Angegeben: Anzahl in 3d (2d). Zur Klassifikation der Kristallsysteme und Schoenflies-Notation siehe die Literatur.

Die 14 Raumgruppen eines Bravais-Gitters ohne Basis sind:

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)

Die 32 Punktgruppen von Kristall-Strukturen sind, zusammen mit ihren Gruppenbeziehungen:



### Reziproke Gitter

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

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.

### Von Neumann Theorem

Wir wenden uns den Implikationen der Kristallsymmetrien zu. Alle physikalischen Größen (Observablen) müssen unter allen Elementen der Kristallsymmetrien invariant bleiben (von Neumann). Betrachten wir z.B. die elektrische Leitfähigkeit, beschrieben durch einen Tensor  $\hat{\sigma}(\vec{q})$ :

$$j_i(\vec{q}) = \sum_j \sigma_{ij}(\vec{q}) E_j(\vec{q}), \quad (2.15)$$

wobei  $\vec{q}$  der Wellenvektor ist. Die normale Leitfähigkeit wird für  $\vec{q} = 0$  gemessen.  $\hat{\sigma}(\vec{q})$  hat

die Symmetrie der Raumgruppe, für  $\vec{q} = 0$  i.a. die der Punktgruppe des Kristalls.

$$D^{-1}\hat{\sigma}D = \hat{\sigma} \quad \text{bzw.} \quad [D, \hat{\sigma}] = 0 \quad (2.16)$$

Bei kubischer Symmetrie gilt

$$\hat{\sigma} = \sigma \cdot \hat{1} \quad (2.17)$$

### Beweis

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

- 180°-Drehungen

$$D_z = \begin{pmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{pmatrix} = D_z^{-1}$$

$$D_z^{-1} \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} D_z = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & -\sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & -\sigma_{23} \\ -\sigma_{31} & -\sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

und damit  $\sigma_{13} = \sigma_{23} = \sigma_{31} = \sigma_{32} = 0$ . Analog mit  $D_x$  und  $D_y$ :

$$\sigma_{ij} = 0 \quad \text{für } i \neq j. \quad (2.19)$$

Zwischenbilanz

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & & \\ & \sigma_{22} & \\ & & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

- 120°-Rotationen

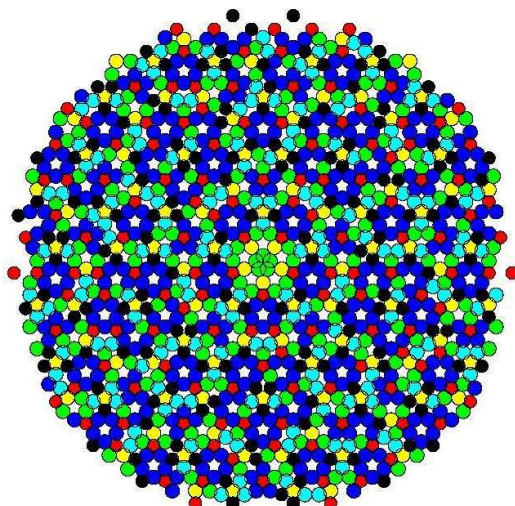
Die 120°-Rotation um Raumdiagonalen ergeben

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} \equiv \sigma .$$

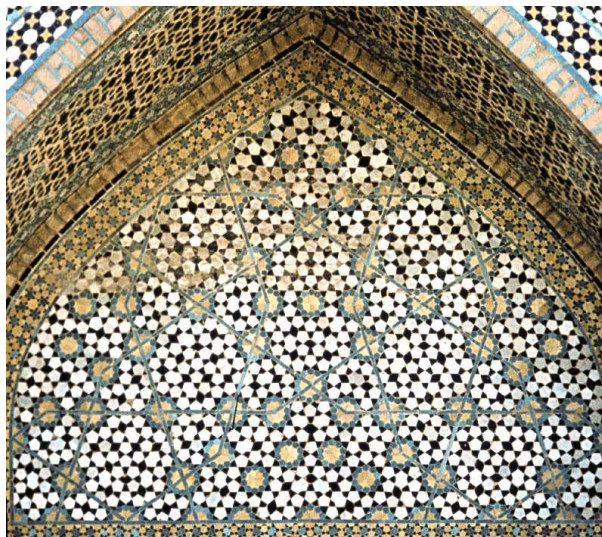
### Quasikristalle

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).

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.



Quasikristal-ähnliche Mosaikstrukturen wurden schon im 17ten Jahrhundert von islamischen Architekten verwendet, wie hier über der Eingangspforte des Darb-i Imam Schreins in Isfaha.



### 2.3.3 Darstellungstheorie

Die Eigenschaften der Punktgruppe bestimmen wesentlich die erlaubten Übergangsmatrixelemente sowie die Anisotropien von Responsefunktionen, d.h. der gemessenen physikalischen Eigenschaften. Die mathematische Grundlage für die Klassifizierung der entsprechenden Basisfunktionen ist durch die Darstellungstheorie gegeben.

#### Gruppe

Eine Menge  $G$  mit einer inneren zweistelligen Verknüpfung

$$\circ : \quad G \times G \rightarrow G$$

ist eine Gruppe wenn die Verknüpfung assoziative ist, das neutrale Element enthält und es zu jedem Gruppenelement ein inverses Element gibt:

- Assoziativität

$$(a \circ b) \circ c = a \circ (b \circ c), \quad \forall a, b, c \in G .$$

- Neutrales Element  $e \in G$

$$a \circ e = e \circ a = a .$$

- Inverses Element  $a^{-1} \in G$

$$a \circ a^{-1} = a^{-1} \circ a = e .$$

Eine Gruppe heißt *abelsch* oder *kommutativ* falls immer  $a \circ b = b \circ a$  gilt.

### Darstellung einer Gruppe

Eine Abbildung

$$\Gamma : \quad a \rightarrow \Gamma(a)$$

einer Gruppe in den Raum der (i.a. komplexen)  $n \times n$  Matrizen nennt man eine  $n$ -dimensionale Darstellung der Gruppe falls

$$\Gamma(a) \Gamma(b) = \Gamma(a \circ b), \quad \forall a, b \in G$$

gilt. Dabei ist  $\Gamma(a) \Gamma(b)$  die einfache Matrixmultiplikation.

Die *triviale Darstellung*

$$a \rightarrow \mathbf{1}, \quad \forall a \in G ,$$

wobei  $\mathbf{1}$  die  $n \times n$  Einheitsmatrix ist, existiert immer,

### Beispiel

Wir betrachten als Beispiel die Gruppe  $\{e, g_{120}, g_{240}\}$  der Drehungen um  $120^\circ$  mit eindimensionalen komplexen Darstellung

$$e \rightarrow 1, \quad g_{120} \rightarrow e^{i2\pi/3}, \quad g_{240} \rightarrow e^{i4\pi/3} .$$

Eine zweidimensionale reelle Darstellung wäre

$$e \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad g_{120} \rightarrow \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix}, \quad g_{240} \rightarrow \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} .$$

Man verifiziere, daß  $g_{120} \circ g_{240} = e$  gilt.

### Äquivalente Darstellungen

Eine *unitäre* Transformation  $U$ , auch *Ähnlichkeitstransformation* genannt,

$$\Gamma(a) \rightarrow \tilde{\Gamma}(a) = U^{-1} \Gamma(a) U \tag{2.21}$$

generiert aus einer gegebenen Darstellung eine äquivalente, denn

$$\tilde{\Gamma}(a) \tilde{\Gamma}(b) = U^{-1} \Gamma(a) U U^{-1} \Gamma(b) U = U^{-1} \Gamma(a) \Gamma(b) U = U^{-1} \Gamma(a \circ b) U = \tilde{\Gamma}(a \circ b) .$$

### Block-diagonale Darstellungen

Aus zwei  $n_1$  und  $n_2$ -dimensionalen Darstellungen  $\Gamma_1$  und  $\Gamma_2$  derselben Gruppe  $G$  lässt sich immer eine neue  $n_1 + n_2$  dimensionale Darstellung  $\Gamma_3$  gewinnen, mit

$$\Gamma_3(a) = \begin{bmatrix} \Gamma_1(a) & 0 \\ 0 & \Gamma_2(a) \end{bmatrix}, \quad \forall a \in G. \quad (2.22)$$

Darstellungen dieser Form heißen *block-diagonal*.

### Reduzible Darstellungen

Falls es zu einer gegebenen Darstellung  $\Gamma$  eine unitäre Transformation  $U$  existiert so dass die resultierende Darstellung block-diagonal ist, sei heißt  $\Gamma$  *reduzibel*.

Man beachte, dass Gl. (2.22) für alle Symmetrieelemente  $a$  gültig sein muss, für ein und die selbe unitäre Transformation  $U$ .

### Irreduzible Darstellungen

Reduzible Darstellungen sind offensichtlich nicht besonders interessant, da diese auf zwei oder mehr Darstellungen kleinerer Dimension zurückgeführt werden können. Darstellungen für welche dieses nicht möglich ist heißen *irreduzibel*.

### Äquivalenz-Klassen

Für diskrete Gruppen, d.h. mit Gruppen mit einer endlichen Anzahl von Gruppenelementen (der Gruppenordnung) gibt es nur endlich viele verschiedene irreduzible Darstellungen, die alle endlichdimensional sind,

$$(\#\text{irreduzible Darstellungen}) \equiv (\#\text{Äquivalenzklassen}) \equiv s. \quad (2.23)$$

### Charakter einer Darstellung

Die Menge

$$\alpha = \{ \text{Spur}[\Gamma(a)] \mid a \in G \}$$

nennt man den Charakter einer Darstellung. Die Spur einer Matrix ist invariant unter unitären Transformation und damit ist der Charakter eine Klassenfunktion, d.h. identisch für alle äquivalente Darstellungen.

### Skalarprodukt

Der Charakter spielt in der Darstellungstheorie eine zentrale Rolle, denn mit seiner Hilfe lässt sich für jede endlich dimensionale Gruppe das Skalarprodukt

$$\langle \alpha, \beta \rangle \equiv \frac{1}{|G|} \sum_{a \in G} \alpha^*(a) \beta(a)$$

zweier Charakter  $\alpha$  und  $\beta$  definieren, wobei  $|G|$  die Gruppenordnung ist und  $\alpha^*(a)$  der konjugiert-komplexe Wert von  $\alpha(a)$ .

### Orthogonalitätsrelation

Für zwei nicht-äquivalente irreduzibler Darstellungen  $\alpha$  und  $\beta$  gilt

$$\langle \alpha, \beta \rangle = 0.$$

Mit der Normierung  $\langle \alpha, \alpha \rangle = 1$  bilden die Charakter somit eine orthonormale Basis im Raum der Äquivalenzklassen.

### Charakter-Tabellen

Aufgrund der Orthogonalitätsrelation können die Charakter verwendet werden um irreduzible Darstellungen eindeutig zu klassifizieren. Damit spart man Platz, weil man für jedes Gruppenelement  $a \in G$  nicht die vollständig Matrix  $\Gamma(a)$  angeben muss, sondern nur die Spur  $\alpha(a) = \text{Spur}[\Gamma(a)]$ .

Mit Hilfe von *Charakter-Tabellen* lassen sich so alle irreduzibel Darstellungen einer endlichen Gruppe charakterisieren.

### Summenregel

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

$$\sum_{\nu=1}^s n_\nu^2 = |G| \quad (\text{Ordnung der Gruppe}) . \quad (2.24)$$

### Beispiel: kubische Symmetrie

Wir betrachten einen (3-dimensionalen) Kristall mit kubischer Symmetrie die durch die 4-zählige Rotationsachsen  $x-$  und  $y-$  erzeugt wird. Die Gruppe enthält 24 Elemente

- 1 mal **1**
- 6 mal Drehungen um  $\pi/2$  ( $x-, y-, z-$  Achsen)
- 8 mal Drehungen um  $2\pi/3$  (Raumdiagonalen)
- 3 mal Drehungen um  $\pi$  ( $x-, y-, z-$  Achsen)
- 6 mal Drehungen um  $\pi$  (Flächendiagonalen)

Die Summenregel

$$\sum_{\nu=1}^5 n_\nu^2 = 24$$

hat nur die ganzzahlige Lösung

$$n_1 = n_2 = 1, \quad n_3 = 2, \quad n_4 = n_5 = 3 .$$

Damit sind die Dimensionen der irreduziblen Darstellungen festgelegt.

### 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.

Hieraus folgt, daß im Kristall Zustände nach den Eigenschaften der diskreten Punktgruppen klassifiziert werden. Da der Hamilton-Operator mit der Punktgruppe des Kristalls vertauscht müssen die Entartung der Eigenfunktionen auch mit den Dimensionen der irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe verträglich sein.

Gleiche Energien treten in Unterräumen des Hilbert-Raumes auf, in denen irreduzible Darstellungen der Gruppe realisiert sind.

In einem kubischen Kristall wird es daher i.a. nur Entartungen der Ordnung 1, 2 oder 3 geben. Höhere Entartungen werden von der Symmetrie nicht erzwungen, können also nur zufällig aufgrund spezieller Parameterkonfigurationen auftreten.

### Literatur

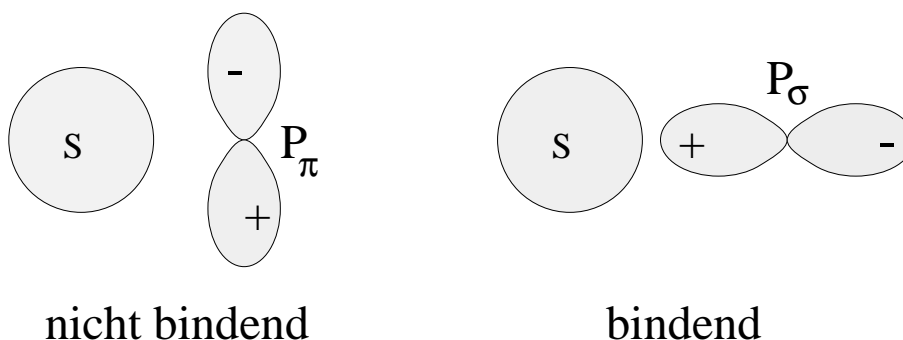
- J.J. Burckhardt, Die Bewegungsgruppen der Kristallographie
- van der Waerden: Algebra I + II

## 2.4 Chemische Bindung

Die Atome eines Kristalls können durch unterschiedliche Bindungstypen zusammengehalten werden. Der Übergang zwischen den verschiedenen Bindungstypen ist fließend, häufig kann man jedoch einen dominierenden Anteil ausmachen.

### Kovalente Bindung

Die kovalente Bindung entspricht der chemischen Bindung in Molekülen, nur dass sie für einen Festkörper translationsinvariant aufgebaut ist. Die atomaren Orbitale bilden dabei paarweise Hybridorbitale, welche bindende, nicht-bindend und anti-bindend sein können. Dabei spielen die Geometrie und die Vorzeichen der teilnehmenden atomaren Orbitale eine entscheidende Rolle. Durch die Hybridisierung der atomaren Orbitale wird Energie gewonnen, welche den Festkörper stabilisiert.

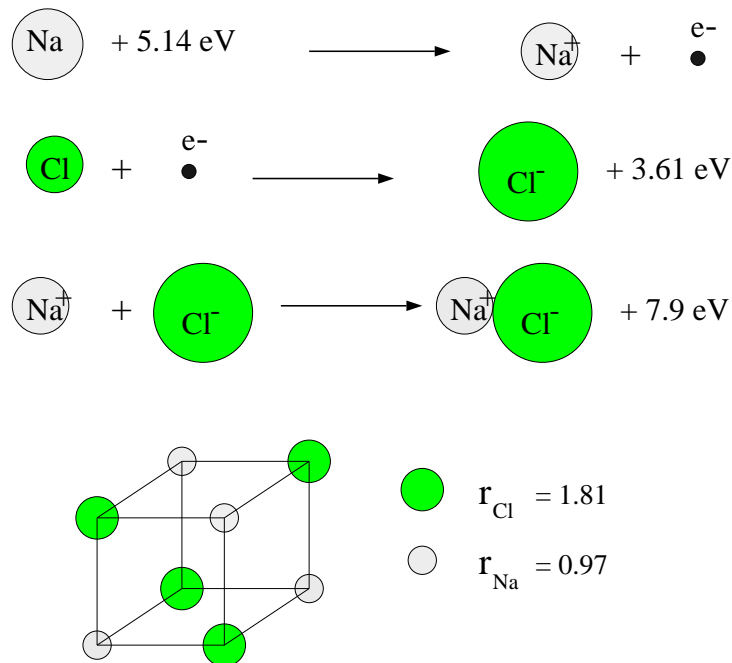


### Ionische Bindung

Die ionische Bindung ist typisch für Salze. Die Hybridorbitale sind fast vollständig auf einem der beiden Atome lokalisiert, welche dadurch geladen werden.

Für NaCl beträgt die Bindungsenergie  $(7.9 + 3.6 - 5.1) \text{ eV} = 6.4 \text{ eV}$  pro Molekül NaCl. Trotzdem löst sich Salz in Wasser. Das permanente Dipolmoment des Wassermoleküls  $\text{H}_2\text{O}$  führt zu einer Anlagerung von Wassermolekülen um die gelösten  $\text{Na}^+$  und die  $\text{Cl}^-$  Ionen, also zu einer Abschirmung der ionischen Ladungen. Diese Abschirmung führt zu einer Erniedrigung der Energie, so dass der gelöste Zustand energetisch günstiger ist.

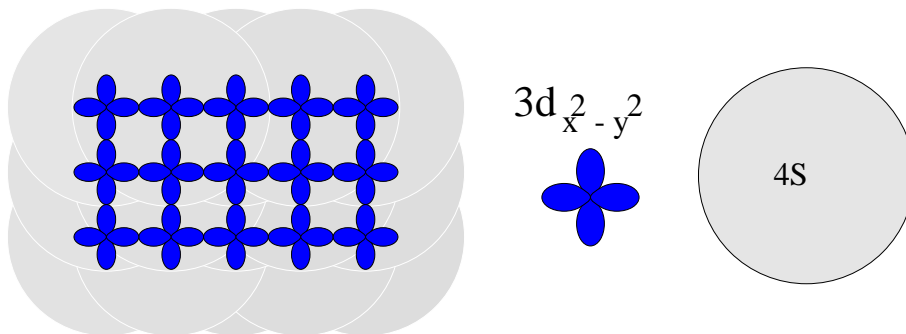




### Metallische Bindung

Die metallische Bindung kommt zustande, wenn ein Teil der Leitungselektronen, z.B. die 4s-Elektronen, delokalisiert sind. Dann kann man diese Elektronen nicht mehr den einzelnen Ionen (wie in ionischen Kristallen) oder einzelnen Bindungen (wie in kovalenten Kristallen) zuordnen, sie bilden den sog. Fermisee.

Allerdings gilt der Umkehrschluss nicht: Auch kovalente Kristalle können "metallisch" sein, also elektrischen Strom leiten, wenn die Bänder an der Fermikante nicht vollständig gefüllt sind.



### Van der Waals Bindung

In kondensierten Edelgasen bleiben die Atome aufgrund der abgeschlossenen Schale fast im gleichen Zustand wie in der gasförmigen Phase. Aufgrund der Polarisierbarkeit der einzelnen Atome entsteht eine schwache Bindung, die Van der Waals Bindung. Auch grössere kovalent gebundene strukturelle Elemente, wie z.B. eine Ebene mit abgeschlossenen kovalenten Bindungen (wie in den Hochtemperatur-Supraleitern) können Van-der-Waals-gebunden sein. Solche schichtweise aufgebauten Kristalle lassen sich leicht spalten (Spaltebenen), wie z.B. Glimmer.

Modellmässig können wir uns vorstellen, dass die Elektronen durch eine Federkraft an die Kerne gebunden sind. Quanten-Fluktuationen können nun zu wechselweise induzierten Dipolmomenten  $\mathbf{p}_1$  und  $\mathbf{p}_2$  führen. Das elektrische Feld des induzierten Dipols  $\mathbf{p}_1$  am Orte  $\mathbf{r} = r\mathbf{n}$  ist

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}) = \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{n}) - \mathbf{p}_1}{r^3}. \quad (2.25)$$

Diese Feld spührt das zweite Atom und induziert in diesem das Dipolmoment  $\mathbf{p}_2$ . Die Grösse von  $\mathbf{p}_2$  wird durch die Balance der elastischen Energie mit der elektrostatischen Energie  $-\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}_1(\mathbf{r})$  bestimmt. Der Energiegewinn  $W$  ist klein,

$$W = -\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{E}_2 \propto 1/r^6, \quad (2.26)$$

und nur für kleine Abstände  $r$  wirksam.

