Einführung in die Theoretische Festkörperphysik

WS 2019/20



Roser Valentí Institut für Theoretische Physik, Goethe-Universität Frankfurt

Quellen und Danksagung

Dieses Skript folgt in weiten Teilen dem Lehrbuch "Theoretische Festkörperphysik" von Gerd Czycholl. Einige Teile basieren auf dem Skript "Festkörpertheorie" von Claudius Gros, Universität Frankfurt. Auch das Skript "Theoretische Festkörperphysik I" von Erwin Müller-Hartmann hat stellenweise Verwendung gefunden. Schließlich ist auch die Literatur aus dem Abschnitt 1.2 in unterschiedlichem Maße eingeflossen. Herzlicher Dank geht an Harald Jeschke und Francesc Salvat-Pujol für deren Beitrag, die genannten Quellen in ihrer gegenwärtigen Form zusammenzuführen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung		
	1.1	Worum geht es?	1
	1.2	Literatur	
2	Str	uktur von Festkörpern	7
	2.1	Kristallisation von Festkörpern	7
	2.2	Kristallsystem, Kristallgitter und Kristallstruktur	
	2.3	Das reziproke Gitter	22
3	Sep	aration von Gitter- und Elektronendynamik	33
	3.1	Relative Größe der Beiträge zum Festkörperhamiltonoperator	33
	3.2	Adiabatische Näherung (Born-Oppenheimer-Näherung)	34
	3.3	Chemische Bindung	39
4	Git	terschwingungen	45
	4.1	Harmonische Näherung	45
	4.2	Schwingungen in periodischen Strukturen	48
	4.3	Periodische Randbedingungen	51
	4.4	Phononendispersionsrelationen	54
	4.5	Thermodynamik der Phononen	62
	4.6	Phononen-Zustandsdichte	69
	4.7	Streuung an Gitterschwingungen	73
5	Nic	ht wechselwirkende Elektronen im Festkörper	79
	5.1	Elektronen im periodischen Potential	80
	5.2	Fast freie Elektronen	86
	5.3	Tight-Binding-Modell	92
	5.4	Wannierfunktionen	96
	5.5	Geschwindigkeit und effektive Masse	99
	5.6	Elektronische Klassifikation von Festkörpern	102

	5.7	Elektronische Zustandsdichte und Fermifläche 106	
	5.8	Quantenstatistik und Thermodynamik für Festkörperelektronen 110)
	5.9	Statistik von Elektronen und Löchern in Halbleitern 116	
6	Elel	ktron-Elektron-Wechselwirkung 125	
	6.1	Besetzungszahldarstellung für Fermionen	
	6.2	Modelle für wechselwirkende Elektronen	
	6.3	Die Hartree-Fock-Näherung	

1. Einleitung

1.1 Worum geht es?

Inhalt der theoretischen Festkörperphysik ist es, die

- Struktur der Festkörper,
- die kondensierten Phasen sowie
- die elementaren Anregungen

zu verstehen und fortschrittliche Methoden zu ihrer Beschreibung zu entwickeln. Im Mittelpunkt stehen die elektronischen und thermodynamischen Eigenschaften von Festkörpern. In dieser Vorlesung wird die Betonung auf den theoretischen Konzepten liegen, welche eine Beschreibung von Festkörpern gestatten.

Es ist klar, dass Festkörper ebenso wie Atome und Moleküle nur im Rahmen der Quantentheorie verstanden werden können; diese ist für die Stabilität der Materie (endliche Grundzustandsenergie E_0 , thermodynamische Stabilität $E_0 \simeq N$) sowie für die (chemische) Bindung verantwortlich. Ein großer Unterschied zwischen Festkörper und Molekül liegt in der Zahl der Atome, die bei Molekülen von zwei bis hin zu Tausenden reicht, im makroskopischen Festkörper aber in der Größenordung von 10^{23} liegt. Da es sich beim Festkörper um ein System aus sehr vielen Atomen handelt, ist er ein Musterbeispiel für ein System, auf das Methoden der Statistischen Physik angewandt werden können. Damit stellen wir fest, dass Festörpertheorie nichts prinzipiell Neues ist, sondern eine Anwendung von Quantentheorie und statistischer Physik auf ein spezielles physikalisches Problem, d.h. einen speziellen Hamiltonoperator.

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

Hamilton-Operator

Zunächst befindet man sich in der Festkörperphysik wie in der Atomphysik, aber anders als in der Kernphysik, in der glücklichen Lage, den Hamilton-Operator, der die Dynamik und die Statistik beschreibt, genau zu kennen. Von den vier bekannten elementaren Wechselwirkungen (schwache Wechselwirkung, starke Wechselwirkung, elektromagnetische Wechselwirkung und Gravitation) spielt für die Festkörperphysik (wie für Atom- und Molekülphysik) nur eine einzige eine Rolle: die elektromagnetische Wechselwirkung. Für diese kennen wir das entscheidende Potential genau: das Coulombpotential. Jeder Festkörper besteht aus Elektronen der Masse m und der Ladung -e sowie aus Kernen der Massen M_k und der Ladungen $Z_k e$. Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen ist rein elektromagnetisch. Der überwiegende Teil dieser Wechselwirkung ist die Coulomb-Wechselwirkung.

$$H = \sum_{i} \frac{\vec{p}_{i}^{2}}{2m} + \sum_{k} \frac{\vec{P}_{k}^{2}}{2M_{k}} + e^{2} \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}|} + e^{2} \sum_{k < l} \frac{Z_{k}Z_{l}}{|\vec{R}_{k} - \vec{R}_{l}|} - e^{2} \sum_{i,k} \frac{Z_{k}}{|\vec{r}_{i} - \vec{R}_{k}|}$$

$$(1.1)$$

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

Die einzigen nichttrivialen Parameter, die sich durch eine Skalentransformation nicht beseitigen lassen, sind die Kernladungszahlen Z_k und die Massenverhältnisse m/M_k . Tatsächlich hängen die Massen M_k , von einer meist kleinen Isotopiebreite abgesehen, nur von Z_k ab. Es ist faszinierend, dass so wenige Parameter das ganze Spektrum der Erscheinungsformen von Festkörpern überstreichen. Der Einfluss der Z_k ist wie bei den Atomen (siehe Abb. 1.1) bizarr. Aus den gleichen Gründen (Schaleneffekte) hängt nicht nur die Chemie, sondern auch die FK-Physik empfindlich von Z_k ab.

Obwohl wir mit Gl. (1.1) den vollständigen Hamiltonoperator des Festkörpers vorliegen haben, ist das Problem der Festkörperphysik schwierig und nicht allgemein lösbar. Der Grund liegt in der großen Teilchenzahl, weshalb auch statistische Physik erforderlich ist. Diese ist aber nur dann einfach, wenn es sich um wechselwirkungsfreie Teilchen handelt (wie fast immer in der Vorlesung Thermodynamik und Statistische Physik). Die Teilchen,

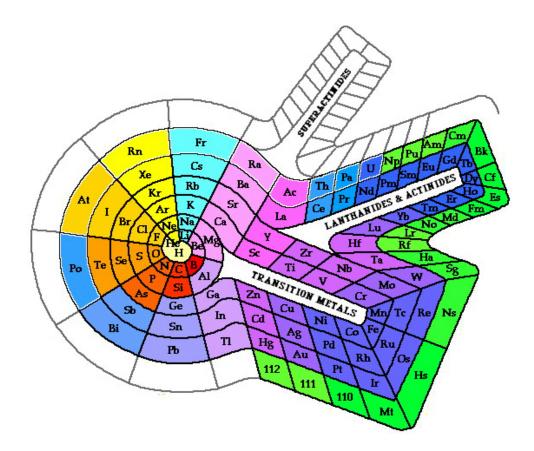


Abbildung 1.1: Spiraltabelle der Elemente (nach Theodor Benfey).

die den Festkörper bilden (Elektronen und Atomkerne) sind aber alles andere als wechselwirkungsfrei; sie wechselwirken über die langreichweitige Coulombwechselwirkung. Dadurch erscheint das Problem von 10^{23} wechselwirkenden Teilchen zunächst geradezu hoffnungslos.

Um hier weiterzukommen beschreitet man im wesentlichen zwei Wege. Zum einen werden neue Methoden und Näherungen im Rahmen der Quantentheorie entwickelt. Zum anderen sind Abstraktion und Modellbildung wichtig: Je nach Fragestellung werden nur Teilaspekte des allgemeinen Festkörper-Problems in Betracht gezogen, von denen man durch physikalische Überlegungen annimmt, dass sie die richtigen Beiträge zu einem Effekt oder Phänomen enthalten. Mathematisch bedeutet das, dass Vereinfachungen und Näherungen im allgemeinen Festkörper-Hamiltonoperator vorgenommen werden mit dem Ziel, einen geeigneten effektiven Hamiltonian zu erhalten, den man behandeln, vielleicht sogar lösen kann. Ein wichtiges Konzept ist dabei die Vereinfachung des Hamiltonoperators in der Weise, dass gewisse Elementaranregungen formal als wechselwirkungsfreie Quasiteilchen (mit Fermi- oder Bose-Charakter) dargestellt werden

können. Am Beispiel von Phononen ist die Vorgehensweise wie folgt: Man separiert Gitter- und Elektronenanteile im allgemeinen Hamiltonoperator und führt eine harmonische Näherung für den Gitteranteil durch, d.h. eine Entwicklung bis zur 2. Ordnung um die Gleichgewichtspositionen; man erhält einen effektiven Hamitonoperator, der gekoppelte harmonische Oszillatoren beschreibt; dieser kann durch Hauptachsentransformation diagonalisiert werden. Anschließend führt man Oszillator-Auf- und Absteigeoperatoren ein und erhält einen Hamiltonoperator für wechselwirkungsfreie (Quasi-)Bosonen, die Phononen heißen. Den Phononenhamiltonoperator kann man mit Quantenstatistik behandeln und verstehen. Weitere Beispiele für Quasiteilchenbeschreibungen sind: Magnonen zur Beschreibung von Spinwellen, Polaronen (zusammengesetzt aus Elektronen und Gitterpolarisation), Exzitonen (gebundene Elektron-Loch-Paare), Polaritonen, Plasmonen, usw. Im Konzept der wechselwirkungsfreien Elektronen werden auch die Elektronen zu fermionischen Quasiteilchen, wobei man die starken Wechselwirkungen in effektive Parameter eines wechselwirkungsfreien Einteilchenmodells steckt.

Phänomene

Die unzähligen Möglichkeiten, die Elemente des Periodensystems zu kombinieren, ist nur eine Erklärung für die Vielfalt der in der Festköperphysik vorkommenden Phänomene. Diese Reichhaltigkeit ist schon sehr erstaunlich und ist ein Teil der Gründe für die Bedeutung und der Faszination dieses Faches. Einige (wenige) Beispiele:

- Kristallisation
- Halbleiter: Transistoren, integrierte Schaltkreise.
- Halbleiter: Anderson Lokalisierung der Elektronen durch Unordnung.
- Supraleitung: Meissner Effekt, Josephson Effekt, magnetische Flussschläuche, Hoch-Temperatur-Supraleitung.
- Spektroskopie: Atomphysik, Kurzzeitspektroskopie, Nicht-lineare Optik (optische Schalter), Magnetooptik.
- Transport: elektrische und Wärme-Leitfähigkeit, Leitwertquantisierung in mesoskopischen Systemen.
- Quanten-Hall-Effekt: ganzzahlig (Unordnung) und fraktionell (Coulomb-Abstoßung), Quantisierung des magnetischen Flusses.

1.2 . LITERATUR 5

• Magnetismus: Anti- und Ferromagnete (Isolatoren/Metalle), Riesenmagnetowiderstand.

• Bose-Einstein Kondensation: ³He, ultrakalte Gase.

Es ist klar, dass in dieser Vorlesung nur die Grundlagen erarbeitet werden. Diese Grundlagen sollten jedoch im Prinzip ausreichen, um sich gegebenenfalls in weitere Gebiete der Festköperphysik einarbeiten zu können.

1.2 Literatur

- G. Czycholl, "Theoretische Festkörperphysik", Springer 2008.
- N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, "Solid State Physics", Holt-Aunders, 1976.
- U. Rössler, "Solid State Theory", Springer 2004.
- H. Ibach, H. Lüth, "Festkörperphysik", Springer 2002.
- P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, "Principles of condensed matter physics", Cambridge Univ. Press 1995.
- W. A. Harrison, "Solid State Theory", McGraw-Hill 1970.
- J. M. Ziman, "Principles of the Theory of Solids", Cambridge Univ. Press 1979.
- P. W. Anderson, "Basic Notions of Condensed Matter Physics" (reprint), Perseus Press, 1997.
- J. Callaway, "Quantum Theory of the Solid State", Part A+B, Academic Press 1974.
- C. Kittel, C. Y. Fong (Contributor), "Quantum Theory of Solids", 2nd Revised Edition John Wiley 1987.

2. Struktur von Festkörpern

2.1 Kristallisation von Festkörpern

Bevor es einen Festkörper gibt, muss es zur Kristallbildung kommen. Bis auf einige Ausnahmen (Gläser, amorphe Substanzen, Polymere, Zufallslegierungen) 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. Es ist eine Erfahrungstatsache, dass der kristalline Zustand der thermodynamisch stabilste ist. Bei vielen der genannten ungeordneten Systeme gibt es auch zumindest eine Nahordnung; allerdings ist, zum Beispiel durch plötzliches Erstarren aus der Schmelze, die Ausbildung der Fernordnung unterblieben. Beim Glaszustand handelt es sich in der Regel nicht um ein absolutes Minimum der potenziellen Energie, sondern um ein relatives Minimum, aus dem das System bei niedriger Temperatur wegen einer Potentialbarriere nicht heraus kann. Es ist also ein metastabiler und nicht der thermodynamisch stabilste Zustand.

In dieser Einführung ist eine Beschränkung auf den kristallinen Zustand sinnvoll, denn die Translationsvarianz erlaubt die Bestimmung vieler Eigenschaften von 10²³ Teilchen (z.B. Normalschwingungen von Kristallen), während andererseits ein Molekül mit 1000 Atomen schon Probleme bereiten würde.

Die Kristallbildung setzt eine Lokalisierung der Kerne voraus, was für kleine Massenverhältnisse \mathfrak{m}/M_k gesichert scheint. Für $\mathfrak{m} \simeq M_k$ 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.

Das Jahr 2014 wurde von der UNESCO zum internationalen Jahr der Kristallographie ernannt. Infolge dessen finden weltweit verschiedene Veranstaltungen, Workshops und Konferenzen statt, um die neusten Entwicklungen in diesem grundlegenden Teilgebiet der Festkörperphysik zu präsentieren¹. Die wissenschaftliche Zeitschrift Nature hat diesbezüglich einen besonderen Band gefertigt, der kostenlos unter http://www.nature.com/milestones/milecrystal zugänglich ist. Unter "milestones timeline" sind alle für die Entwicklung dieser Wissenschaft relevante Ereignisse auf einer Zeitachse aufgetragen, von 1912 bis zur Gegenwart. Eine große Auswahl der historisch wichtigsten Veröffentlichungen sind unter "Collection articles" und "NPG library" ebenfalls kostenlos erhältlich.

2.2 Kristallsystem, Kristallgitter und Kristallstruktur

Der ideale Kristall ist unendlich ausgedehnt, füllt also den gesamten Raum durch periodische Wiederholung desselben Motivs (oder Bauelements, d.h. gleiches Atom oder gleiche Atomgruppen). Periodizität bedeutet diskrete Translationsinvarianz. Man unterscheidet Kristall-System, Kristall-Gitter und Kristall-Struktur. Die Zahl der möglichen Kristall-Strukturen ist unendlich, zur Zeit sind etwa 400000 bekannt (eine enorme Vielfalt ist möglich durch binäre, ternäre, quaternäre usw. Verbindungen).

Ein **Kristall-Gitter** besteht aus Gitterpunkten im Raum, beschrieben durch Angabe des Ortsvektors zu diesen Punkten. In Dimension **d** sind die Gittervektoren als Linearkombination von **d** linear unabhängigen Basisvektoren darstellbar:

$$\vec{R}_{\vec{n}} = \sum_{i=1}^{d} n_i \vec{a}_i \quad \text{mit} \quad \vec{n} = (n_1, n_2, \dots, n_d), \ n_i \in \mathbb{Z}.$$
 (2.1)

Die Basisvektoren \vec{a}_j spannen die **Einheitszelle** auf (sie müssen linear unabhängig sein und müssen somit nicht unbedingt in rechtem Winkel zueinander stehen). Das Volumen des Einheitszelle ist

für
$$d = 2$$
 $V_{ez} = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|,$
für $d = 3$ $V_{ez} = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|.$ (2.2)

In anderer Schreibweise kann man das Volumen in d = 3 auch so berechnen:

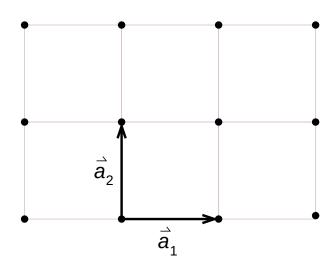
¹Nähere Informationen hierzu findet man unter http://iycr2014.org/

$$V = \left| \det(\vec{\mathbf{a}}_1 \vec{\mathbf{a}}_2 \vec{\mathbf{a}}_3) \right|. \tag{2.3}$$

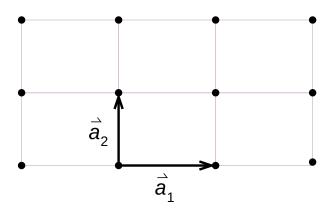
Die **primitive Einheitszelle** ist die kleinste Einheitszelle, mit der der Raum gefüllt werden kann. In $\mathbf{d}=2$ funktioniert das z.B. nicht mit gleichseitigen Fünfecken; es geht mit Quadraten, Rechtecken, Parallelogrammen und regelmäßigen Sechsecken. Man kann mathematisch beweisen, dass es für $\mathbf{d}=2$ und $\mathbf{d}=3$ nur Kristall-Gitter mit zwei-, drei-, vier- oder sechszähliger Drehsymmetrie (Rotationssymmetrie) geben kann. Eine Drehachse heißt \mathbf{n} -zählig, wenn das Gitter bei Rotation in Schritten von $2\pi/\mathbf{n}$ um diese Achse in sich übergeführt wird. Gemäß dieser Symmetrie unterscheidet man verschiedene **Kristallsysteme**.

Für d = 2 gibt es vier Kristallsysteme:

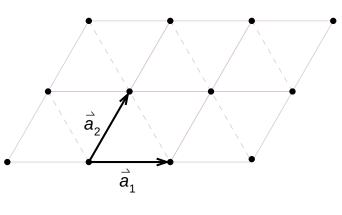
1) Das quadratische System $\operatorname{mit} \ \mathfrak{a}_1 = \mathfrak{a}_2, \ \alpha_1$ 90° . Die Einheitszelle besteht Quadraten, hat eine aus vierzählige Drehsymmetrie, Spiegelsymmetrie an zwei Achsen und Inversionssymmetrie (Punkt-Spiegelung am Inversionszentrum).

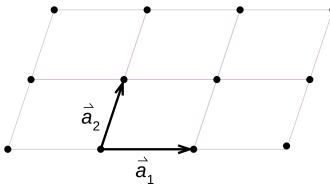


2) Das rechtwinklige System mit $a_1 \neq a_2$, $\alpha_1 = 90^{\circ}$. Die Einheitszelle besteht aus Rechtecken, und das Gitter hat Spiegelsymmetrie an zwei Achsen sowie Inversionssymmetrie.



- 3) Das hexagonale System (Dreiecksgitter) mit $a_1 = a_2$, $\alpha_1 = 60^{\circ}$. Die Einheitszellen sind Rauten, das Gitter hat eine sechszählige Drehsymmetrie, Spiegelsymmetrie bezüglich drei Achsen und Inversionssymmetrie.
- 4) Das schiefwinklige System mit $a_1 \neq a_2$, $\alpha_1 \neq 90^{\circ}$. Die Einheitszellen sind Parallelogramme, und es gibt nur die Inversionssymmetrie.





Zu jedem Kristall-System gehören eventuell mehrere **Kristall-Gitter** oder **Bravais-Gitter**.

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 mit einer Anordnung und Orientierung, die exakt genauso erscheint, unabhängig davon, von welchem Punkt aus man sie betrachtet.
- (b) R enthält genau die Punkte

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \qquad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$
 (2.4)

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

Die Vektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 wie in (b) sind nicht eindeutig bestimmt. Jeder Satz \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 , der das Bravais-Gitter nach (b) erzeugt oder aufspannt, konstituiert sogenannte **primitive Vektoren** (Translationen). Das von den primitiven Gittervektoren aufgespannte Parallelepiped heißt **Elementarzelle**

2.2. KRISTALLSYSTEM, KRISTALLGITTER UND KRISTALLSTRUKTUR11

des Gitters. Ebenso wie primitive Gittervektoren nicht eindeutig bestimmt sind, so ist eine Elementarzelle nicht eindeutig.

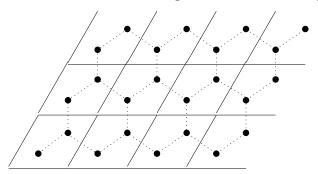
Bemerkungen

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

$$\vec{a}_i' = \sum_j m_{ij} \vec{a}_j , \qquad (2.5)$$

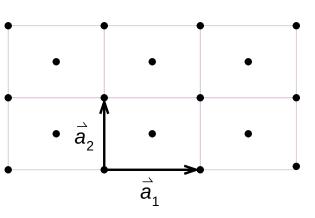
primitiv genau dann, wenn $\mathfrak{m}_{ij} \in \mathbb{Z}$ und $\det(\mathfrak{m}_{ij}) = \pm 1$. (Zum Beweis benutzt man die Kramer'sche Regel).

Beispiel: Liegt mit dem Bienenwabengitter ein Bravaisgitter vor?



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

In zwei Dimensionen gibt es nun neben dem einfachen rechtswinkligen Gitter auch noch das zentriertrechtwinklige Gitter, bei dem sich noch zusätzlich im Zentrum jedes Rechtecks ein Gitterpunkt befindet. Zwar erscheint es als spezielles Schiefwinkliges Gitter, aber weil es alle Symmetrieeigenschaften des rechtwinkligen Systems hat, wird es als eigenes Bravais-Gitter innerhalb des rechteckigen Kristallsystems aufgefasst.



Unterschied Kristallsystem / Bravaisgitter

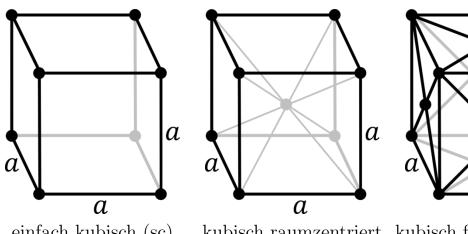
Eine beliebige Symmetrieoperation eines Bravaisgitters kann zusammengesetzt werden aus einer Translation $T_{\vec{R}}$ um einen Gittervektor \vec{R} und eine Symmetrieoperation, die mindestens einen Gitterpunkt unverändert lässt. Also hat die volle Symmetriegruppe des Bravaisgitters nur folgende Operationen:

- 1. Translationen um einen Gittervektor des Bravaisgitters
- 2. Operationen, die einen Punkt des Gitters invariant lassen
- 3. Operationen, die durch sukzessive Anwendung von Operationen des Typs 1. und 2. zusammengefasst werden können.

In einer allgemeinen Kristallstruktur können Symmetrieoperationen hinzukommen, die nicht zu 1. bis 3. gehören, und zwar Schraubenachsen und Gleitebenen.

Für d = 3 gibt es 7 Kristall-Systeme und 14 Bravais-Gitter:

1) Das **kubische** System mit einem Würfel als (konventioneller) Einheitszelle, d.h. $a_1 = a_2 = a_3 = a$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^{\circ}$ und drei zugehörigen Bravaisgittern.



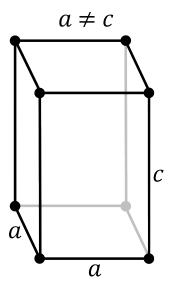
einfach kubisch (sc)

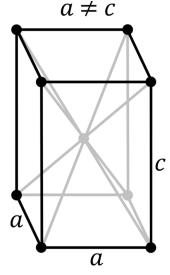
kubisch raumzentriert kubisch flächenzentriert (bcc) (fcc)

 \boldsymbol{a}

 \boldsymbol{a}

2) Das **tetragonale** System mit einem Quader mit quadratischer Grundfläche als Einheitszelle, d.h. $a_1 = a_2 \neq a_3$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$ und zwei Bravaisgittern.

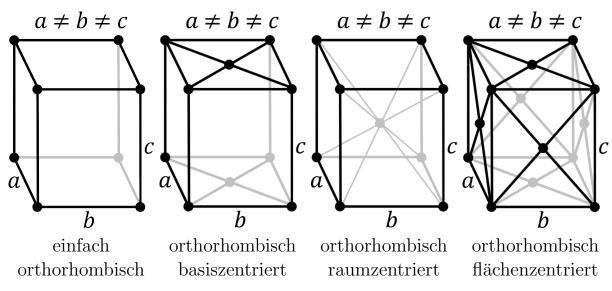




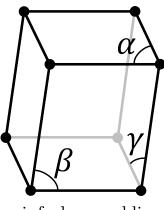
einfach tetragonal

tetragonal raumzentriert

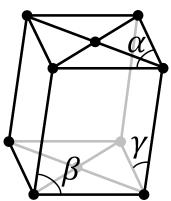
3) Das **orthorhombische** System mit einem beliebigen Quader als Einheitszelle, d.h. $a_1 \neq a_2 \neq a_3$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^{\circ}$ und vier Bravaisgittern.



Das monokline System mit einem Parallelepiped mit rechteckiger Grundfläche alsEinheitszelle: $a_1 \neq a_2 \neq a_3$, $\alpha_1 = \alpha_3 = 90^{\circ} \neq \alpha_2$ und zwei Bravaisgittern.

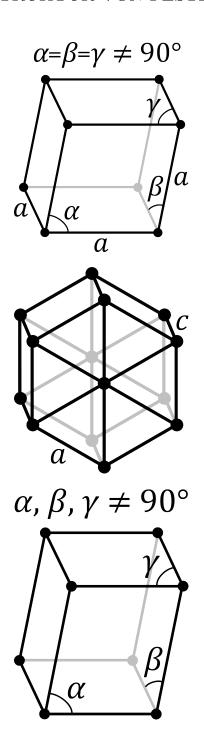


einfach monoklin



monoklin basiszentriert

- 5) Das **rhomboedrische** System mit einem Rhomboeder als Einheitszelle (die Seitenflächen sind gleichseitige Rauten) d.h. $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3, \alpha_1 = \alpha_2 =$ $\alpha_3 \neq 90^{\circ}$ und nur einen Bravaisgitter.
- 6) Das **hexagonale** System mit einem Parallelepiped aus gleichseitigen Rauten und 4 Rechtecken als Einheitszelle. d.h. $a_1 = a_2 \neq a_3$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 90^{\circ}$, $\alpha_3 = 120^{\circ}$ und nur einen Bravaisgitter.
- 7) Das **trikline** System mit beliebigem Parallelepiped als Einheitszelle, d.h. $a_1 \neq a_2 \neq a_3$, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \neq 90^{\circ}$ und nur einen Bravaisgitter.



Punktgruppe und Raumgruppe

Zusätzlich zur Translationsinvarianz haben die Gitter noch **Punktsymmetrien** d.h. es gibt bestimmte diskrete Operationen, die das Gitter unter Festhaltung eines Punktes (des Ursprungs) in sich überführen, z.B. Rotationen um bestimmte Achsen und diskrete Winkel, Spiegelungen an Ebenen, Inversion (d.h. Transformationen $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$). Diese Operationen bilden mathematisch eine Gruppe bezüglich ihrer Hintereinanderausführung, die sogenannte **Punktgruppe**. Die Gesamtheit aller

2.2. KRISTALLSYSTEM, KRISTALLGITTER UND KRISTALLSTRUKTUR15

Symmetrieoperationen des Gitters (d.h. Gitter-Translationen plus Punktgruppenoperationen einschließlich Kombinationen von beiden) bilden die sogenannte **Raumgruppe** (space group) des Gitters.

Je nachdem, ob man den vollständigen Kristall oder nur das Bravais-Gitter bezüglich der vollen Raumgruppe oder der eingeschränkten Punktgruppe untersucht, ergeben sich verschiedene Klassifikationen (angegeben ist jeweils die Zahl in drei Dimensionen, mit Zahl in zwei Dimensionen in Klammern):

	Bravais-Gitter	Kristall-Struktur	
	(mit kugel-	(mit Basis	
	symmetrischer Basis)	beliebiger Symmetrie)	
Punkt-Gruppe	Kristallsysteme	Kristallklassen	
	7 (4)	32 (13)	
Raum-Gruppe	Kristallgitter/Bravaisgitter	Raumgruppen	
	14 (5)	230 (17)	

Die 230 Raumgruppen sind in den International Tables for Crystallography, Volume A Space Group Symmetry, Herausgeber Th. Hahn, Springer 2005 aufgeführt und charakterisieren die Symmetrieeigenschaften der Kristalle vollständig. Für die Angabe einer Kristallstruktur genügt dann die Angabe des internationalen Raumgruppensymbols bzw. der Raumgruppennummer und der Wyckoffposition, d.h. der fraktionalen Koordinaten in der Zelle.

Es würde zu weit führen, die Punktgruppen in Detail zu besprechen. Als ein Beispiel betrachten wir die Punktgruppe für das kubische System. Die folgenden Operationen führen einen Würfel und damit auch ein kubisches Gitter in sich über: Drehungen um $90^{\circ} = \frac{2\pi}{4}$ um 3 vierzählige Achsen (durch die Seitenmitten des Würfels), Drehungen um $120^{\circ} = \frac{2\pi}{3}$ um 4 dreizählige Drehachsen (Raumdiagonalen) und Drehungen um $180^{\circ} = \pi$ um 6 zweizählige Achsen (um die Diagonalen durch zwei gegenüberliegende Kantenmitten), und diese 24 Operationen bilden gerade die sogenannte **Oktaedergruppe O**. Zusätzlich gibt es noch die Inversion (Punktspiegelung am Ursprung), sodaß die kubische Symmetriegruppe O_h (Oktaedergruppe plus Inversion) 48 Elemente enthählt.

Die Symmetriegruppen der Kristallsysteme in d=3 sind in Schoenflies-Notation:

 $\begin{array}{ccc} \mathrm{triklin} & S_2 \\ \mathrm{monoklin} & C_{2h} \\ \mathrm{orthorhombisch} & D_{2h} \\ \mathrm{tetragonal} & D_{4h} \\ \mathrm{rhomboedrisch} & D_{3d} \\ \mathrm{hexagonal} & D_{6h} \\ \mathrm{kubisch} & O_h \end{array}$

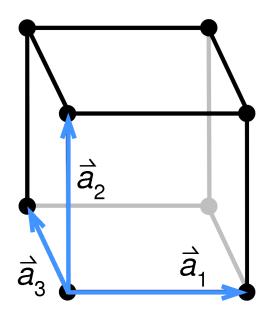
Dabei geben die Symbole die Klassifikation nach Drehachsen bzw. Hauptspiegelebenen an: S_j j-zählige Drehinversionsachse, C_j j-zählige Drehachse (j=2,3,4,6), h bedeutet eine Spiegelebene senkrecht zur j-zählige Drehachse, D_j j zweizählige Drehachsen senkrecht zu einer j-zähligen Hauptdrehachse, O vier drei- und drei vierzählige Drehachsen wie im Oktaeder.

Primitive Einheitszelle und Wigner-Seitz-Zelle

In einigen der Bravaisgitter existieren in der charakteristischen Einheitszelle noch zusätzliche Gitterpunkte, die zentriert sind entweder räumlich im Mittelpunkt der Zelle (raumzentriert) oder in den Mittelpunkten der 6 Oberflächen der Zelle (flächenzentriert) oder in den Mittelpunkten der beiden Grundflächen (basiszentriert). Die **primitive**, d.h. kleinstmögliche **Einheitszelle** oder **Elementarzelle** ist dann nicht mehr die für das System und seine Symmetrie charakteristische **konventionelle Einheitszelle**.

Am Beispiel der drei kubischen Gitter sind primitive und konventionelle Einheitszellen folgendermaßen:

1) Einfach-kubisches Gitter: Jeder Gitterpunkt hat 6 nächste Nachbargitterplätze (die Koordinationszahl, d.h. die Anzahl der nächsten Nachbarn eines Bravaisgitters zu einem vorgegebenen Punkt, ist 6). Die sinnvollste primitive Einheitszelle entspricht der konventionellen Einheitszelle und ist damit ein Würfel der Kantenlänge a. Aufgespannt wird die primitive Einheitszelle von Verbindungsvektoren zu nächsten Nachbar-Gitterpunkten; im kartesischen Koordinatensystem

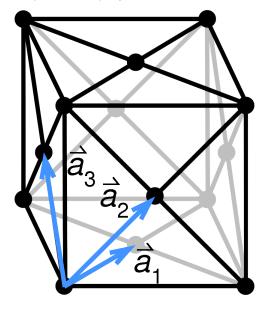


$$\vec{\mathfrak{a}}_1 = \mathfrak{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \ \vec{\mathfrak{a}}_2 = \mathfrak{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \ \vec{\mathfrak{a}}_3 = \mathfrak{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Das Volumen der primitiven Einheitszelle ist

$$V_{\text{pEZ}} = \left| \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \right| = \left| \det \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} \right| = a^3$$

2) Kubisch-flächenzentriertes Gitter: Eine mögliche primitive Einheitszelle wird wieder durch Verbindungsvektoren zu nächsten Nachbarn aufgespannt; zu jeden Gitterpunkt gibt es 12 nächste Nachbarn.



Mögliche \vec{a}_i sind:

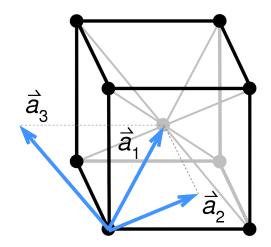
$$\vec{\mathbf{a}}_1 = \frac{\mathbf{a}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \ \vec{\mathbf{a}}_2 = \frac{\mathbf{a}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \ \vec{\mathbf{a}}_3 = \frac{\mathbf{a}}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Die Form der primitiven Einheitszelle ist rhomboedrisch. Volumen der primitiven Einheitszelle:

$$V_{pEZ} = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| = \frac{a^3}{8} \left| \det \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \right| = \frac{a^3}{4}$$

Die Tatsache, daß die primitive Einheitszelle nur $\frac{1}{4}$ des Volumens der konventionellen Einheitszelle (dem Würfel mit Kantenlänge $\mathfrak a$) hat, hängt damit zusammen, dass es effektiv 4 Gitterpunkte pro konventioneller Einheitszelle gibt; die acht Eckpunkte des Würfels gehören zu je acht, die sechs Flächenmittelpunkte zu je zwei konventionellen Einheitszellen; damit liegen $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ Gitterpunkte in jeder konventionellen Einheitszelle.

3) Kubisch-raumzentriertes Gitter: In diesem Gitter gibt es 8 nächste Nachbarn, und zwar die Eckpunkte des einen Gitterpunkt umgebenden Würfels mit Kantenlänge a. Wieder eignen sich Verbindungsvektoren zu nächsten Nachbarn zum aufspannen der primitiven Einheitszelle, z.B.



$$\vec{a}_{1} = \frac{\alpha}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \ \vec{a}_{2} = \frac{\alpha}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \ \vec{a}_{3} = \frac{\alpha}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$V_{pEZ} = |\vec{a}_{1} \cdot (\vec{a}_{2} \times \vec{a}_{3})| = \frac{\alpha^{3}}{8} \left| \det \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \right| = \frac{\alpha^{3}}{2}$$

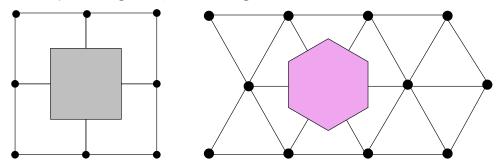
Das bedeutet wieder, dass es zwei Gitterpunkte pro Einheitszelle gibt, den zentralen Punkt und jeden Eckpunkt zu $\frac{1}{8}$.

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. Nur für einfach-kubische Gitter sind die Wigner-Seitz-Zellen wieder kubisch, im Allgemeinen ergeben sich kompliziertere Formen. Der Vorteil der Wigner-Seitz-Zelle liegt darin, dass sie maximale Gittersymmetrie zeigt.

Beispiele: Quadratgitter, Dreiecksgitter



Trotz ihrer verschiedenen Form ist das Volumen der Wigner-Seitz-Zelle gleich dem der primitiven Einheitszelle.

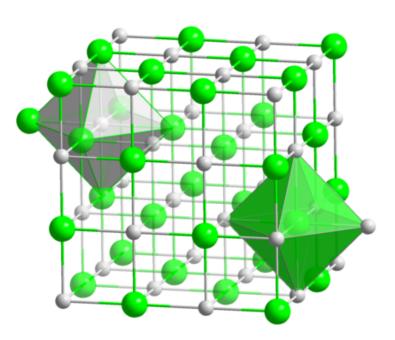
Kristall-Strukturen

Nach der Diskussion von Gittertypen und Elementarzellen fehlt jetzt noch die Anordnung der Atome in der Elementarzelle; diese zusätzliche Angabe ist erforderlich zur Festlegung der **Kristall-Struktur**. Neben dem Gittertyp müssen wir die sogenannte **Basis** angeben. Im allgemeinen gibt es in einer realen Kristall-Struktur mehrere Atome pro primitiver Einheitszelle. Die Angabe der Basis bedeutet die Angabe der Atompositionen innerhalb der Einheitszelle:

$$\vec{R}_{\vec{n}\mu} = \vec{R}_{\vec{n}} + \vec{R}_{\mu} \tag{2.6}$$

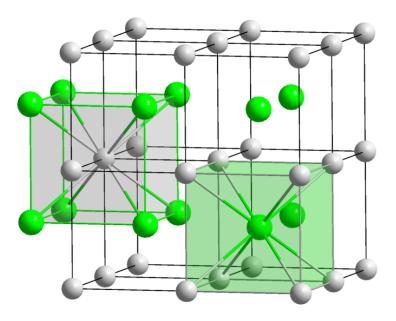
mit Gittervektor $\vec{R}_{\vec{n}}$ und Position des μ -ten Atoms der Basis \vec{R}_{μ} . Beispiele für wichtige Kristall-Strukturen sind:

1) Die Natriumchlorid-Struktur: Diese Kristallstruktur besteht kubischeinem aus flächenzentrierten Gitter mit einer zweiatomigen Basis; ein Atom (z.B. Na) am Punkt (0,0,0) und das andere Atom (z.B. Cl) bei $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (bezüglich konventionellen der Einheitszelle). Beispiele NaCl: außer AgBr, KCl, PbS



Quelle: wikipedia

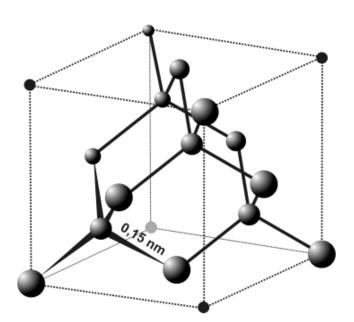
2) Die Cäsiumchlorid-Struktur: Diese Kristallstruktur besteht aus einem einfachkubischen Gitter mit einer zweiatomigen Basis; einem Atom (z.B. Cs) bei (0, 0, 0) und einem Atom (z.B. Cl) bei $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Beispiele außer CsCl: TlBr, CuZn, AgMg



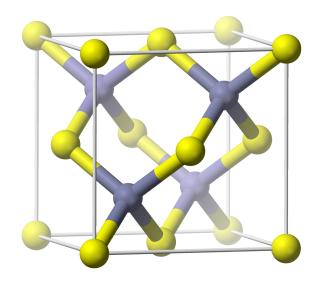
Quelle: wikipedia

2.2. KRISTALLSYSTEM, KRISTALLGITTER UND KRISTALLSTRUKTUR21

- 3) Diamantstruktur: Diese Struktur hat ein kubischflächenzentriertes Gitter und eine zweiatomige Basis aus identischen Atomen (Z.B. C) bei (0,0,0) und das andere Atom (z.B. Cl) bei $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ der konventio-(bezüglich nellen Einheitszelle). Jedes Atom hat 4 nächste und 12 übernächste Nachbarn; Nachbarn nächsten bilden Tetraeder. einen Beispiele außer C: Si, Ge
- 4) Zinkblendestruktur: Alles wie bei Diamant, nur unterscheiden sich die Atome der Basis, z.B. Zn bei (0,0,0) und S bei $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ Beispiele außer ZnS: GaAs, ZnSe, CdS.

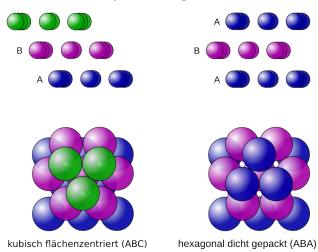


Quelle: wikipedia



Quelle: wikipedia

5) Die hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp): Diese Kristallstruktur besteht aus einem hexagonalen Gitter mit einer Basis aus zwei identischen Atomen bei (0,0,0) und $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2})$ bezüglich der Einheitszelle des hexagonalen Gitters. Beispiele: Mg, Zn, Cd



Quelle: wikipedia

2.3 Das reziproke Gitter

Zu einem vorgegebenen Bravais-Gitter R wollen wir das sogenannte **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 (es gibt keine kontinuierliche Translationsinvarianz!)
- Beugung (von Röntgenstrahlen, Neutronen usw.) an Kristallen

Definition

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

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1$$
, mit \vec{R} beliebig \in Bravais-Gitter R (2.7)

Äquivalent hierzu ist die Forderung

$$\vec{G} \cdot \vec{a}_i = 2\pi p_i , \qquad p_i \in \mathbb{Z}$$
 (2.8)

wobei \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 primitive Einheitsvektoren von R sind, d.h. Basisvektoren des **direkten Gitters**.

Die letzte Beziehung ist zu

$$\vec{G} = \sum_{i} p_{i} \vec{b}_{i} \tag{2.9}$$

äquivalent, mit Vektoren

$$\vec{b}_{i} = \frac{\pi}{V_{pEZ}} \, \varepsilon_{ijk} \, \vec{a}_{j} \times \vec{a}_{k} \quad \text{mit } V_{pEZ} = \left| \vec{a}_{1} \cdot (\vec{a}_{2} \times \vec{a}_{3}) \right|. \tag{2.10}$$

oder ausgeschrieben

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_{\text{pEZ}}} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_{\text{pEZ}}} \vec{a}_3 \times \vec{a}_1, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_{\text{pEZ}}} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2. \quad (2.11)$$

Für zweidimensionale Gitter gilt dieselbe Definition mit $\vec{\mathbf{a}}_3 = (0,0,1)^{\mathrm{T}}$. Die Basisvektoren von direktem und reziprokem Gitter erfüllen die Orthogonalitätsrelation

$$\vec{a}_{i} \cdot \vec{b}_{j} = 2\pi \delta_{ij} . \tag{2.12}$$

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

Sind die Winkel zwischen den \vec{a}_i gleich 90° (orthorhombisch, tetragonal, kubisch), d.h. $\vec{a}_i = a_i \vec{e}_i$, dann gilt einfach $\vec{b}_i = \frac{2\pi}{a_i} \vec{e}_i$.

Das Skalarprodukt eines beliebigen Gittervektors $R_{\overrightarrow{n}}$ mit einem beliebigen reziproken Gittervektor ist dann immer ein ganzzahliges Vielfaches von 2π :

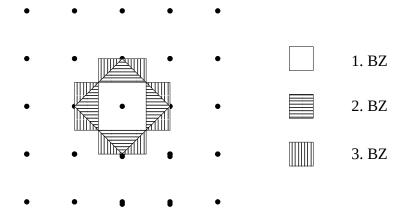
$$\vec{R}_{\vec{n}} \cdot \vec{G} = \sum_{i=1}^{3} n_i \vec{a_i} \sum_{j=1}^{3} p_j \vec{b_j} = 2\pi \sum_{i=1}^{3} n_i p_i.$$
 (2.13)

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 \bar{k} geringsten Abstandes von $\vec{\mathsf{G}}=0,$ die nicht in der 1. BZ liegen.
- 3. BZ (etc.) analog.



Das Volumen der Brillouin-Zonen ist $(2\pi)^3/V_{pEZ}$, denn:

$$(\vec{a}_1\vec{a}_2\vec{a}_3)^{\mathsf{T}}(\vec{b}_1\vec{b}_2\vec{b}_3) = 2\pi\mathbb{1} \quad \Rightarrow \quad \det(\vec{a}_1\vec{a}_2\vec{a}_3) \cdot \det(\vec{b}_1\vec{b}_2\vec{b}_3) = (2\pi)^3.$$

(2.14)

Netzebenen

Durch die reziproken Gittervektoren werden Familien von parallelen Gitterebenen (Netzebenen) eindeutig beschrieben. Jeder reziproke Gittervektor steht nämlich senkrecht auf einer Familie von Gitterebenen des direkten Bravaisgitters. Eine Gitterebene eines Bravaisgitters wird aufgespannt durch drei nichtkollineare (nicht auf einer Geraden liegende) Gitterpunkte. Eine Familie von Gitterebenen ist die Gesamtheit der zueinander parallelen Gitterebenen. Denn wir zeigen im folgenden, dass zu einer vorgegebenen Familie paralleler Gitterebenen

$$\vec{\mathsf{G}} = \frac{2\pi}{\mathsf{d}}\vec{\mathsf{n}} \tag{2.15}$$

einen reziproken Gittervektor beschreibt, wenn \vec{n} der Normaleneinheitsvektor auf der Familie von Gitterebenen und \vec{d} der Abstand benachbarter Gitterebenen ist. Dann gilt nämlich für zwei Gittervektoren \vec{R}_1 , \vec{R}_2 zu Gitterpunkten aus der gleichen Ebene:

$$\vec{\mathsf{G}} \cdot (\vec{\mathsf{R}}_1 - \vec{\mathsf{R}}_2) = 0, \tag{2.16}$$

da $\vec{n} \perp (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)$. Sind aber \vec{R}_1 , \vec{R}_2 Gittervektoren zu Punkten aus verschiedenen Ebenen der gleichen Familie, die den Abstand ld haben, dann gilt

$$\vec{\mathbf{n}} \cdot (\vec{\mathbf{R}}_1 - \vec{\mathbf{R}}_2) = \mathbf{Id} \tag{2.17}$$

(die Projektion von $(\vec{R}_1 - \vec{R}_2)$ auf \vec{n} hat die Länge ld), und damit (nach Erweitern durch $2\pi/d$)

$$\vec{\mathsf{G}} \cdot (\vec{\mathsf{R}}_1 - \vec{\mathsf{R}}_2) = 2\pi \mathsf{l} \tag{2.18}$$

Da auch der Ursprung in jeder Familie paralleler Gitterebenen enthalten ist, gilt somit für jeden Gittervektor \vec{R}

$$\vec{\mathsf{G}} \cdot \vec{\mathsf{R}} = 2\pi \mathsf{l} \tag{2.19}$$

mit ganzzahligen l, womit gezeigt ist, dass das \vec{G} aus Gl. (2.15) tatsächlich ein reziproker Gittervektor ist. Dies ist auch bereits der kürzeste reziproke Gittervektor mit dieser Eigenschaft, denn wenn es einen kürzeres \vec{G} in

derselben Richtung \vec{n} gäbe, dann ergäbe sich für \vec{R}_1 , \vec{R}_2 aus benachbarten Ebenen der Familie $|\vec{G} \cdot (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)| < 2\pi$, d.h. es gäbe Gittervektoren, für die das Skalarprodukt mit \vec{G} kein ganzzahliges Vielfaches von 2π ist, im Widerspruch zur Annahme, dass \vec{G} ein reziproker Gittervektor ist. Umgekehrt gibt es zu jedem reziproken Gittervektor \vec{G} eine Gitterebene und damit auch eine Familie von Gitterebenen, zu denen \vec{G} orthogonal ist, denn sei z.B.

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + n\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \tag{2.20}$$

mit ganzzahligen Tripel (hnl). Dann ist \vec{G} offenbar orthogonal z.B. zu den linear unabhängigen Gittervektoren

$$\vec{R}_1 = n\vec{a}_1 - h\vec{a}_2, \qquad \vec{R}_2 = l\vec{a}_1 - h\vec{a}_3. \tag{2.21}$$

Durch \vec{R}_1 , \vec{R}_2 wird dann eine Gitterebene aufgespannt und durch Verschieben in Endpunkte verschiedener Gittervektoren eine Familie paralleler Gitterebenen bestimmt, auf denen \vec{G} orthogonal ist. Somit bestimmen die reziproken Gittervektoren also eindeutig eine Familie von zueinander parallelen Ebenen des direkten Gitters. Es ist üblich, Gitterebenen durch Angabe der sogenannten **Millerschen Indizes** (nkl) zu klassifizieren; dies bedeutet gerade, dass $\vec{G} = n\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ der kürzeste zu den Gitterebenen orthogonale reziproke Gittervektor ist. Der Abstand benachbarter Gitterebenen ist dann

$$d = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}.$$
 (2.22)

Periodische Funktionen

Viele Größen oder Funktionen, die für kristalline Festkörper wichtig sind, wie zum Beispiel das Potential $V(\vec{r})$ und die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ haben die Translationsinvarianz des Gitters, d.h. sie erfüllen

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) \tag{2.23}$$

für jeden Gittervektor \vec{R} des Bravaisgitters R. Damit ist die Kenntnis der Funktion innerhalb einer einzigen Elementarzelle (oder innerhalb der Wigner-Seitz-Zelle) ausreichend, um sie schon auf dem ganzen Raum zu kennen. Solche Funktionen lassen sich bekanntlich als Fourierreihe darstellen:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$
 (2.24)

mit diskreten Fourierkoeffizienten

$$f_{\vec{G}} = \frac{1}{V_{pEZ}} \int_{pEZ} d^3 r f(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$
(2.25)

wobei V_{pEZ} das Volumen der primitiven Einheitszelle darstellt. Aus der Bedingung (2.23) folgt wegen

$$f(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} \stackrel{!}{=} f(\vec{r})$$

die Beziehung

$$e^{i\overrightarrow{GR}} = 1 \Rightarrow \overrightarrow{G} \cdot \overrightarrow{R} = 2\pi n, \quad n \in \mathbb{Z}$$
 (2.26)

für alle Gittervektoren \vec{R} ; also läuft die Summe (2.24) gerade über die reziproken Gittervektoren $\vec{G} \in R^*$. Das Funktionensystem $\left\{\frac{1}{\sqrt{V_{pEZ}}}e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}}\right\}$ bildet eine Basis auf dem Raum der quadratintegrablen Funktionen auf der Einheitszelle des realen Gitters, falls \vec{G} alle Punkte des reziproken Gitters R^* durchläuft; diese Basis ist periodisch bezüglich der Gittervektoren \vec{R} des realen Gitters. Es gelten folgende Orthonormalitätsrelationen:

$$\frac{1}{V_{\text{pEZ}}} \int_{\text{pEZ}} d^3 \mathbf{r} \, e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{r}} = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'}$$
 (2.27)

$$\sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = V_{pEZ} \sum_{\vec{R}} \delta(\vec{r} - \vec{R})$$
 (2.28)

Zum Beweis stellen wir \vec{r} , \vec{G} bezüglich der Basisvektoren der primitiven Einheitszellen von realem und reziprokem Gitter dar:

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^{3} x_i \vec{a}_i \quad \text{mit } 0 \leqslant x_i \leqslant 1 \text{ da } \vec{r} \in pEZ$$

$$\vec{G} = \sum_{j=1}^{3} h_j \vec{b}_j \quad \text{mit } h_j \in \mathbb{Z},$$
(2.29)

und damit

$$\vec{G} \cdot \vec{r} = \sum_{i,j=1}^{3} x_i h_j \vec{a}_i \vec{b}_j = \sum_{i,j=1}^{3} x_i h_j \delta_{ij} 2\pi = \sum_{j=1}^{3} 2\pi x_j h_j$$

und

$$\int_{\text{pEZ}} d^3 r \, f(\vec{r}) = V_{\text{pEZ}} \int_0^1 dx_1 \int_0^1 dx_2 \int_0^1 dx_3 f\Big(\sum_{i=1}^3 x_i \vec{a}_i\Big)$$

Bemerkung: Für diese Integralsubstitution in drei Dimensionen verwenden wir den **Transformationssatz**: Seien U, V offene Mengen auf \mathbb{R}^n und $\phi: U \to V, (\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_n) = \phi(u_1, u_2, \ldots, u_n)$ eine injektive differenzierbare Funktion mit stetigen partiellen Ableitungen mit Jakobimatrix $D\phi(u_1, u_2, \ldots, u_n) = \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial u_j}\right)$, die für alle $\vec{x} \in V$ ungleich null ist. Dann gilt für reellwertige stetige Funktionen f, die auf $\phi(U)$ definiert sind

$$\int_{\varphi(\mathbf{U})} d\vec{v} \, f(\vec{v}) = \int_{\mathbf{U}} d\vec{u} \, f(\varphi(\vec{u})) |\det(\mathbf{D}\varphi)(\vec{u})| \qquad (2.30)$$

Hier haben wir

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} \vec{\alpha}_1 \vec{\alpha}_2 \vec{\alpha}_3 \end{pmatrix}^\mathsf{T} \vec{x} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{21} & \alpha_{31} \\ \alpha_{12} & \alpha_{22} & \alpha_{32} \\ \alpha_{13} & \alpha_{23} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} x_1 & \alpha_{21} x_2 & \alpha_{31} x_3 \\ \alpha_{12} x_1 & \alpha_{22} x_2 & \alpha_{32} x_3 \\ \alpha_{13} x_1 & \alpha_{23} x_2 & \alpha_{33} x_3 \end{pmatrix}$$

Damit finden wir

$$\frac{1}{V_{pEZ}} \int_{pEZ} d^3 r \, e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = \prod_{j=1}^{3} \int_0^1 dx_j \, e^{i2\pi x_j h_j} = \begin{cases} 0 \text{ wenn } h_j \neq 0 \\ 1 \text{ wenn alle } h_j = 0 \end{cases}$$
(2.31)

d.h. die Beziehung (2.27). Außerdem gilt für eine beliebige (also nicht notwendig gitterperiodische) Funktion $f(\vec{r})$

$$\int d^3r f(\vec{r}) \sum_{\vec{G} \in \mathbb{R}_*} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{R} \in \mathbb{R}} \sum_{\vec{G}} \int_{\mathfrak{p} \in \mathbb{Z}} d^3r' f(\vec{R} + \vec{r}') e^{i\vec{G} \cdot (\vec{R} + \vec{r})}$$
(2.32)

wobei wir $\vec{r} = \vec{R} + \vec{r}'$ ersetzt haben und \vec{r}' nur noch über eine einzelne Einheitszelle $pEZ_{\vec{R}}$ bei \vec{R} läuft; damit wird das Integral aufgeteilt:

$$\int d^3 r = \sum_{\overrightarrow{R} \in R} \int_{\mathfrak{p} \mathsf{E} \mathsf{Z}_{\overrightarrow{R}}} d^3 r'$$

Wir führen jetzt mit $g^{\vec{R}}(\vec{r})$ diejenige gitterperiodische Funktion ein, die auf der Einheitszelle $pEZ_{\vec{R}}$ bei \vec{R} gerade mit der beliebigen Funktion $f(\vec{r})$ übereinstimmt; bei den $g^{\vec{R}}(\vec{r})$ handelt es sich also um periodische Fortsetzungen der auf die Einheitszelle bei \vec{R} eingeschränkte Funktion $f(\vec{R} + \vec{r}')$. Diese Funktion lässt sich dann gemäß Gl. (2.24) und (2.25) als Fourierreihe schreiben:

$$\int d^{3}r f(\vec{r}) \sum_{\vec{G} \in R*} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{G}} \int_{pEZ_{\vec{R}}} d^{3}r' g^{\vec{R}}(\vec{r}') e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = V_{pEZ} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{G}} g^{\vec{R}}_{-\vec{G}}$$

$$= V_{pEZ} \sum_{\vec{R}} g^{\vec{R}}(\vec{r} = 0) = V_{pEZ} \sum_{\vec{R}} f(\vec{R}) = \int d^{3}r f(\vec{r}) V_{pEZ} \sum_{\vec{R}} \delta(\vec{r} - \vec{R})$$

$$(2.33)$$

Wegen der Beliebigkeit von $f(\vec{r})$ ist damit Gleichung (2.28) bewiesen. Da das direkte Gitter wieder reziprokes Gitter des reziproken Gitters ist, können wir die Relationen (2.27) und (2.28) entsprechend für das reziproke Gitter formulieren:

$$\frac{V_{\text{pEZ}}}{(2\pi)^3} \int_{1.\,\text{BZ}} d^3k \, e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}+\vec{R}')} = \delta_{\vec{R},\vec{R}'} \tag{2.34}$$

$$\frac{\mathbf{V}_{\mathsf{pEZ}}}{(2\pi)^3} \sum_{\vec{\mathbf{R}'}} e^{i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{R}}} = \sum_{\vec{\mathbf{G}}} \delta(\vec{\mathbf{k}} - \vec{\mathbf{G}})$$
 (2.35)

Kristallstrukturanalyse mit Röntgenbeugung

Wenn freie Teilchen (z.B. Photonen), die als ebene Welle $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ beschrieben werden können, auf einen Kristall einfallen, werden sie an einem gitterperiodischen Potential, das $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ für alle Gittervektoren erfüllt, gestreut und gehen dabei in einen Zustand \vec{k}' über. Wie aus der Quantenmechanik bekannt muss für die Übergangswahrscheinlichkeit (z.B. in Bornscher Näherung, d.h. ohne Berücksichtigung von Mehrfachstreuung) das Matrixelement $\langle \vec{k}|V(\vec{r})|\vec{k}'\rangle$ bestimmt werden; nach Fermis Goldener Regel ist die Streuung proportional zum Quadrat dieses Matrixelements.

Es berechnet sich wie folgt:

$$\langle \vec{k} | V(\vec{r}) | \vec{k}' \rangle = \frac{1}{V} \int d^3 r \, e^{-i\vec{k}'\vec{r}} V(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} = \frac{1}{V} \int d^3 r \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i(\vec{k} + \vec{G} - \vec{k}')\vec{r}}$$

$$= \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \delta_{\vec{k}' - \vec{k}, \vec{G}}$$
(2.36)

wobei Gl. (2.24) verwendet wurde. Für die Streuung an Kristallen besteht daher die Auswahlregel

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} \tag{2.37}$$

mit einem reziproken Gittervektor \vec{G} . Der Wellenvektor von gestreutem und einfallendem Teilchen muss sich gerade um einen reziproken Gittervektor unterscheiden. Streumaxima werden also im Prinzip ein Bild des reziproken, nicht des direkten Gitters liefern. Speziell für elastische Streuung, d.h. $k^2 = k'^2$, führt dies zu der Bedingung

$$2\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{G}} + \mathbf{G}^2 = 0 \tag{2.38}$$

Nach Gleichung (2.22) ist der Betrag von reziproken Vektoren immer als $|\vec{G}| = \frac{2\pi n}{d}$ mit Abstand d paralleler Gitterebenen darstellbar, auf denen \vec{G} orthogonal steht. Der Photonenwellenvektor ist durch $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ gegeben, wenn λ die Wellenlänge des Lichtes ist. Dann folgt:

$$\frac{8\pi^{2}n}{d\lambda}\cos\alpha + \frac{4\pi^{2}n^{2}}{d^{2}} = 0 \quad \text{mit } \alpha = \checkmark(\vec{k}, \vec{G})$$

$$\sim -2d\cos\alpha = n\lambda$$

$$\sim 2d\sin\vartheta = n\lambda$$
(2.39)

wobei $-\cos\alpha \equiv -\cos(\frac{\pi}{2} - \vartheta) = \sin\vartheta$ verwendet wurde. Es ergibt sich also die **Braggsche Reflexionsbedingung**, wobei ϑ der Winkel zwischen einfallenden Strahl und Gitterebene ist, d.h. $\alpha = \frac{\pi}{2} + \vartheta$.

Die Form (2.36) des Matrixelements besagt auch, dass Streuexperimente nicht nur Aussagen über das Kristallgitter liefern (steckt in $\delta_{\vec{k}'-\vec{k},\vec{G}}$), sondern auch über die Dichteverteilung der Kerne ($V_{\vec{G}}$), d.h. über die Kristallstruktur.

Photonen, Neutronen und Elektronen

Aus der Braggschen Reflexionsbedingung ist klar, dass $\frac{n\lambda}{2d}$ < 1 sein muss, also λ < 2d, d.h. die Wellenlänge des gestreuten Teilchen muss kleiner als

der doppelte Netzebenenabstand sein. Die Materialien, die wir in der Regel betrachten, haben interatomare Abstände auf der Angströmskala und man kann sich dann überlegen, welche Energien die gestreuten Teilchen haben müssen und an welchen Potentialen sie streuen. Für Photonen gilt die Dispersionsrelation (Verknüpfung zwischen Energie und Wellenzahl $k = \frac{2\pi}{\lambda}$)

$$\varepsilon = \hbar \omega = \hbar ck = \frac{hc}{\lambda} \tag{2.40}$$

Für sichtbares Licht gilt $\varepsilon \sim 1$ eV, $\lambda = 0.4 - 0.7 \cdot 10^4$ Å, sodass damit Struktur auf der Mikrometerskala (1 µm = 10^{-6} m = 10^4 Å) untersucht werden kann². Zur Untersuchung von Struktur auf der Angströmskala werden Photonen mit Energie von $\varepsilon \sim 10^4$ eV benötigt, und die Streuung erfolgt an Variationen der dielektrischen Konstante, die durch Variationen der Elektronendichte verursacht werden. Ein weiterer Aspekt ist die Eindringtiefe der Strahlung oder Teilchen, die darüber entscheidet, ob im Wesentlichen die Oberfläche oder das Volumen eines Festkörpers zur Streuung beitragen. Röntgenstrahlung mit $\varepsilon \sim 10^4$ eV kann bis zu 1 mm in das Material eindringen³ und liefert daher Volumeninformation.

Elektronen mit Masse \mathfrak{m}_e haben die Dispersionsrelation

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e \lambda^2} \tag{2.41}$$

Eine Wellenlänge von $\lambda=1$ Å entspricht einer kinetischen Energie von $\epsilon\sim 100$ eV. die Elektronen streuen am elektrostatischen Potential, das oft groß ist. Daher tritt Mehrfachstreuung auf, es sei denn, die Proben sind sehr dünn ($\sim 1~\mu m$).

Neutronen mit Masse \mathfrak{m}_n haben eine ähnliche Dispersion

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} = \frac{\hbar^2}{2m_n \lambda^2} \tag{2.42}$$

aber wesentlich größere Masse, sodass sich für $\lambda=1$ Å die Energie $\varepsilon\sim 0.1$ eV gibt. Also haben thermische Neutronen ("auf Raumtemperatur") die richtige Energie, um Strukturen auf der Angströmskala zu untersuchen. Die Streuung erfolgt an Atomkernen oder an Elektronenspins (da auch die Neutronen einen Spin tragen). Typische Anregungen in Festkörpersystemen

²Gestreut wird das Licht an Variationen der dielektrischen Konstante bzw. des Brechungsindex.

³Siehe Figur unter http://en.wikipedia.org/wiki/Mean_free_path#Mean_free_path_in_radiography.

sind von der Größenordnung von Bruchteilen von Elektronvolt. Das ist viel weniger als die Energie von Röntgenstrahlen, aber von derselben Größenordnung wie die Energie von Neutronen. Da es schwierig ist, Änderungen von 0.1 eV in einem Photon von 10^4 eV aufzulösen, werden bei Röntgenstreuung alle gestreuten Photonen in einer gegebenen Richtung, unabhängig von ihrer Energie, gemessen; Röntgenstrahlen streuen also quasielastisch und messen den statischen Strukturfaktor $S(\vec{q})$. Bei Neutronen hingegen ist es leicht, Energieänderungen von 0.1 eV zu messen, und daher eignen sie sich gut, um dynamische Anregungen in Festkörpern zu untersuchen.