

Theoretische Festkörperphysik I

E. Müller–Hartmann

WS 2005/06

Die elektronische Version dieser Vorlesung ist nicht ganz vollständig. Bisher sind nur die ersten 15 Kapitel, das Kapitel 20 und 3 Anhänge verfügbar. Das vollständige handschriftliche Manuskript ist in der Physikbibliothek erhältlich. Diese Vorlesung wurde in den Wintersemestern 1975/76, 1976/77, 1980/81, 1986/87, 1991/92, 1993/94, 1996/97, 1998/99, 2000/01, 2002/03 und 2005/06 angeboten.

Hinweise auf Tippfehler und andere Unzulänglichkeiten sind willkommen (per email an: mh@thp.uni-koeln.de).

Literatur:

Es gibt ein Lehrbuch, das weitgehend nach dem Konzept dieser Vorlesung aufgebaut ist:

- G. Czycholl: “Theoretische Festkörperphysik”, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden 2000

Als nützlichstes Lehrbuch, das anders als diese Vorlesung aufgebaut ist und in dem viel Information zur Festkörperphysik gesammelt ist, wird empfohlen

- N.W. Ashcroft und N.D. Mermin: “Solid State Physics”, Holt, Rinehart and Winston, New York 1976

Als weitere Quellen werden folgende Bücher besonders empfohlen

- J.M. Ziman: “Prinzipien der Festkörperphysik”, Verlag Harry Deutsch, Zürich 1975
- W. Harrison: “Solid State Theory”, McGraw–Hill, New York 1970 (auch als Taschenbuch erhältlich)
- C. Kittel: “Quantum Theory of Solids”, John Wiley, New York 1963

Vorwort

Ziel der Vorlesung “**Theoretische Festkörperphysik I**” ist eine Einführung in die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung der **Struktur** und der **elementaren Anregungen** fester Körper. Die Betonung wird dabei auf den **theoretischen Konzepten** liegen, die für die Beschreibung fester Körper verwendet werden. Dies beinhaltet gleichzeitig eine Einführung in die Sprache, mit der sich Festkörperphysiker unterhalten. Deshalb sollte diese Vorlesung, die als Wahlpflichtvorlesung zur Spezialisierung in theoretischer Festkörperphysik angeboten wird, auch für diejenigen Studierenden nützlich sein, die sich in experimenteller Festkörperphysik spezialisieren wollen.

Vorausgesetzt werden Grundkenntnisse in Quantenmechanik und in statistischer Physik. Deshalb empfiehlt sich diese Vorlesung bei regulärem Studienablauf für das siebte Fachsemester.

Inhaltsverzeichnis

I. Struktur von Festkörpern	4
1. Adiabatische Näherung	4
2. Periodische Strukturen	8
3. Kristallsymmetrien	15
4. Einfache Kristallstrukturen	28
5. Bindung der Kristalle	33
II. Gitterschwingungen	43
6. Die Born–Oppenheimer–Entwicklung	43
7. Phononen	48
8. Thermodynamik der Gitterschwingungen	64
9. Streuung an Gitterschwingungen	72
10. Elektrodynamik optischer Phononen	85
11. Anharmonische Korrekturen	91
III. Elektronen	96
12. Ein–Elektronen–Näherung	96
13. Elektronen in periodischen Potentialen	106
14. Thermodynamik der Elektronen im Festkörper	126
15. Dynamik von Bandelektronen	138
16. Bandberechnung	x
17. Elektronische Anregungen	x
18. Elektrodynamik mit Kristallelektronen	x
IV. Gestörte Kristalle	x
19. Fehler der kristallinen Ordnung	x
20. Die Boltzmann-Gleichung	157
V. Anhänge	i
A. Ewaldsumme	i
B. Dipolmoment einer Elementarzelle	vii
C. Zweite Quantisierung	ix

I. Struktur von Festkörpern

1. Adiabatische Näherung

Es ist klar, daß Festkörper wie Atome, Moleküle und andere Formen kondensierter Materie wie Flüssigkeiten nur im Rahmen einer **Quantentheorie** verstanden werden können. Das schließt nicht aus, daß manche Eigenschaften kondensierter Materie mit der klassischen Mechanik bzw. Statistik qualitativ oder sogar quantitativ beschreibbar sind. Da bekanntlich jedoch selbst die Stabilität der Materie erst durch Quanteneffekte bewirkt wird, ist die Quantentheorie notwendiger Ausgangspunkt einer umfassenden Theorie der Festkörper. Man wird sich gegebenenfalls klarmachen, warum manchmal klassische Überlegungen ausreichen.

Wie in der Atomphysik und anders als etwa in der Kernphysik ist man in der Festkörperphysik in der zunächst glücklichen Lage, den **Hamiltonoperator**, der die Dynamik und die Statistik des Systems bestimmt, genau zu kennen. Jeder Festkörper besteht aus Elektronen der Masse m und der Ladung $-e$ sowie aus Kernen der Massen M_k und der Ladungen $Z_k e$. Die Wechselwirkung zwischen diesen Teilchen ist rein elektromagnetisch. Der weit überwiegende Anteil dieser Wechselwirkung ist die Coulombwechselwirkung; andere Anteile - etwa die Spinbahnwechselwirkung - müssen gelegentlich für eine quantitative Beschreibung hinzugefügt werden. Wenn wir der Einfachheit halber solche relativistischen Korrekturen ignorieren, lautet der Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \sum_k \frac{\mathbf{P}_k^2}{2M_k} + \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + e^2 \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + e^2 \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} - e^2 \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}. \quad (1.1)$$

Dabei werden Orte und Impulse der Elektronen durch kleine Buchstaben \mathbf{r} , \mathbf{p} , die der Kerne durch große Buchstaben \mathbf{R} , \mathbf{P} gekennzeichnet.

Um den Einfluß der verschiedenen auftretenden Naturkonstanten \hbar , e , m , M überblicken zu können, gehen wir zu **atomaren Einheiten** über. Wir messen alle Längen in Bohrschen Radien $a_0 = \hbar^2/m e^2 = 0,529 \cdot 10^{-8}$ cm und alle Energien in Einheiten von $2\text{Ry} = m e^4/\hbar^2 = 0,436 \cdot 10^{-10}$ erg = 27,2 eV, ersetzen damit \mathbf{r} durch $a_0 \mathbf{r}$, \mathbf{R} durch $a_0 \mathbf{R}$ und \mathcal{H} durch $2\text{Ry} \cdot \mathcal{H}$ und erhalten

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_k \frac{m}{M_k} \Delta_k - \frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}. \quad (1.2)$$

Die einzigen Parameter, die sich durch Skalentransformation nicht eliminieren lassen und von denen die Eigenschaften der Materie nicht-trivial abhängen, sind also die Kernladungszahlen Z_k und die Massenverhältnisse m/M_k . Es ist faszinierend, daß so wenige Parameter ausreichen, um das ganze Spektrum der Erscheinungsformen fester Körper zu überstreichen.

Der Einfluß der Z_k auf die Festkörpereigenschaften ist wie bei den Atomen bizarr (wenn auch periodisch), aus den gleichen Gründen wie dort: wegen der Schalenefekte hängt nicht nur die Chemie, sondern auch die Festkörperphysik empfindlich

von den Kernladungszahlen ab. Wir werden darauf bei der späteren Diskussion der elektronischen Eigenschaften zurückkommen.

Der Einfluß der Massenverhältnisse m/M_k auf die Festkörpereigenschaften ist insofern viel einfacher zu verstehen, als der genaue Wert der Massenverhältnisse keinen qualitativen Einfluß hat. Wichtig ist nur, daß die Massenverhältnisse sehr kleine Zahlen sind, typische Werte liegen zwischen $1/2000$ und $1/500000$. Man sieht sofort, daß sich die **Massenverhältnisse** als **Entwicklungsparameter** anbieten, deren Kleinheit wesentliche Konsequenzen für die Eigenschaften von Festkörpern (wie auch von Molekülen) haben und zu einer Vereinfachung der Theorie führen sollte.

Man wird daher den Hamiltonoperator \mathcal{H} in einen ungestörten adiabatischen Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_a = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{k<l} \frac{Z_k Z_l}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \quad (1.3)$$

und die kinetische Energie der Kerne als Störung

$$\mathcal{T} = -\frac{1}{2} \sum_k \frac{m}{M_k} \Delta_k \quad (1.4)$$

aufspalten, so daß

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_a + \mathcal{T} \quad (1.5)$$

gilt.

Unter völliger Vernachlässigung der kinetischen Energie der Kerne stellen wir zunächst - in nullter Ordnung bezüglich der Störung \mathcal{T} - fest, daß die Kernorte \mathbf{R}_k Erhaltungsgrößen des ungestörten Hamiltonoperators \mathcal{H}_a sind und daher in \mathcal{H}_a als feste Parameter angesehen werden können: $\mathcal{H}_a = \mathcal{H}_a(\{\mathbf{R}_k\})$. Dies gewährt uns zwei interessante grundlegende Einsichten. Es erklärt erstens, warum Materie (bei tiefen Temperaturen) eine **räumliche Struktur** hat, d.h. warum die Kerne in Festkörpern und Molekülen im Grundzustand feste Relativpositionen einnehmen, und gibt uns zweitens eine im Prinzip einfache Vorschrift an die Hand, wie die Struktur bestimmt werden kann. Wir halten fest: **Materie hat Struktur wegen der Kleinheit der Massenverhältnisse von Elektronen zu Kernen.**

Die offensichtliche Vorschrift zur Bestimmung der Struktur (in nullter Ordnung bezüglich m/M) lautet folgendermaßen:

(1) Bestimme die Grundzustandsenergie von \mathcal{H}_a bei vorgegebenen Kernorten:

$$\begin{aligned} E_a(\{\mathbf{R}_k\}) &= \min_{\psi} \langle \psi | \mathcal{H}_a(\{\mathbf{R}_k\}) | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle \\ &= \langle \psi_0(\{\mathbf{R}_k\}) | \mathcal{H}_a(\{\mathbf{R}_k\}) | \psi_0(\{\mathbf{R}_k\}) \rangle / \langle \psi_0(\{\mathbf{R}_k\}) | \psi_0(\{\mathbf{R}_k\}) \rangle. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Dies ist natürlich der schwierige Teil des Problems, weil es die Bestimmung der Grundzustandswellenfunktion ψ_0 des durch \mathcal{H}_a beschriebenen **inhomogenen**

Elektronengases erfordert. Dies wird uns später noch beschäftigen müssen (siehe dazu Kapitel 16).

- (2) Bestimme das absolute Minimum der Energie durch Variation der Kernlagen:

$$E_0 = \min_{\{\mathbf{R}_k\}} E_a(\{\mathbf{R}_k\}) = E_a(\{\mathbf{R}_k^0\}). \quad (1.7)$$

Die dadurch erhaltene Kernkonfiguration $\{\mathbf{R}_k^0\}$ beschreibt die Gleichgewichtsstruktur des Systems.

Unter der kinetischen Energie der Kerne \mathcal{T} sind die Kernpositionen nicht mehr erhalten. Wir wollen jetzt analysieren, wie sich der Einfluß der kleinen Störung \mathcal{T} für Systeme bemerkbar macht, die sich in der Nähe der Gleichgewichtskonfiguration $\{\mathbf{R}_k^0\}$ befinden. Wir beginnen mit einer einfachen klassischen Überlegung, indem wir die Beschleunigungen vergleichen, die auf Elektronen und Kerne wirken. Wegen des Reaktionsprinzips sind die Kräfte, die Elektronen und Kerne aufeinander ausüben, entgegengesetzt gleich und wir können die qualitative Beziehung $M\ddot{\mathbf{R}} \sim m\ddot{\mathbf{r}}$ aufstellen. Dies sagt uns, daß die schweren Kerne sich viel langsamer als die leichten Elektronen bewegen. Aus dieser Einsicht ergibt sich die Idee der **adiabatischen Näherung**: Die schnellen Elektronen passen sich der langsamen Bewegung der Kerne zu jedem Zeitpunkt adiabatisch so an, daß sie (in guter Näherung) immer in dem aus (1.6) bekannten Grundzustand $|\psi_0(\{\mathbf{R}_k\})\rangle$ bleiben. Daraus folgt eine beträchtliche Vereinfachung der Beschreibung, weil die **Bewegungen der Elektronen und der Kerne entkoppelt** werden.

Bei Auslenkung aus seiner Ruhelage \mathbf{R}^0 erfährt ein Kern eine harmonische rücktreibende Kraft, die in atomaren Einheiten durch die klassische Bewegungsgleichung $\frac{M}{m}\ddot{\mathbf{R}} \propto -(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)$ beschrieben wird. Daher skalieren die Frequenzen ω der Kernbewegung mit dem Massenverhältnis wie

$$\omega \propto \sqrt{m/M}. \quad (1.8)$$

Um darüber hinaus eine Aussage über die Größe der quantenmechanisch bedingten Auslenkungen machen zu können, müssen wir jetzt zur Quantenmechanik übergehen. Bei der Quantenmechanik des harmonischen Oszillators haben wir gelernt, daß die Nullpunktsenergie sich zu gleichen Teilen aus einem kinetischen Anteil $\langle \frac{m}{2M} \mathbf{P}^2 \rangle$ und einem potentiellen Anteil $\langle \frac{1}{2} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^2 \rangle$ zusammensetzt und daß beide Anteile proportional zur Frequenz sind. Daraus lesen wir das folgende Skalierungsverhalten für die quantenmechanischen **Nullpunktsschwankungen** ab:

$$\Delta R \propto (m/M)^{1/4}, \quad (1.9)$$

$$P \propto (m/M)^{-1/4}, \quad (1.10)$$

$$\dot{R} \propto (m/M)^{3/4}. \quad (1.11)$$

Wir haben damit das **Skalierungsverhalten** der quantenmechanischen Nullpunktsbewegung der Kerne in dem Entwicklungsparameter m/M gewonnen. Man beachte besonders, daß die Ortsunschärfe der Kerne nur proportional zur vierten

Wurzel aus m/M klein ist. Dies macht vielleicht verständlich, warum die Quantenfluktuationen in besonderen Fällen die Ausbildung einer räumlichen Struktur verhindern können. Tatsächlich existieren zwei Systeme, die (unter nicht zu hohen Drücken) bis zu beliebig tiefen Temperaturen flüssig bleiben: die beiden Quantenflüssigkeiten ${}^3\text{He}$ und ${}^4\text{He}$.

Auf der Grundlage der obigen Analyse werden wir im Kapitel 6 eine systematische Entwicklung nach dem Störoperator \mathcal{T} besprechen. Es wird nicht überraschen, daß als Entwicklungsparameter nicht das winzige Massenverhältnis m/M , sondern die viel weniger kleine Zahl

$$\kappa = (m/M)^{1/4} \quad (1.12)$$

erscheinen wird.

Anhang: Umrechnung von Einheiten

In der Festkörperphysik benutzt man oft für Energien die Einheit **Kelvin**. Wir geben im folgenden die Umrechnungsfaktoren zu anderen Einheiten an.

Nach der Formel $E = k_B T$ werden Energien in Kelvin umgerechnet. Dabei entspricht die Energie $1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$ einer Temperatur von 11604 K.

Faustregel: 1 eV entspricht ungefähr 10^4 K.

In der optischen Spektroskopie wird die Wellenzahl eines Photons mit der reziproken Wellenlänge $1/\lambda$ identifiziert. (Man beachte jedoch, daß es in der theoretischen Physik üblich ist, die Wellenzahl k als $2\pi/\lambda$ zu definieren.) Ein Photon der Wellenzahl $1/\lambda = 1 \text{ cm}^{-1}$ hat die Energie $E = hc/\lambda = 1,2398 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$, die einer Temperatur von 1,4388 K entspricht. **Faustregel:** 1 cm^{-1} entspricht ungefähr 1 K.

Auch magnetische Energien werden oft in Kelvin ausgedrückt. Die Zeemanaufspaltung der Energie eines Elektrons in einem Magnetfeld H aufgrund seines magnetischen Spinnmoments beträgt $\Delta E = 2\mu_B H$. Für ein Feld von $H = 1 \text{ Tesla}$ gilt $\Delta E = 1,8561 \cdot 10^{-16} \text{ erg}$. Diese Energie entspricht nach obiger Umrechnung einer Temperatur von 1,3443 K. **Faustregel:** 1 Tesla entspricht ungefähr 1 K.

2. Periodische Strukturen

Nachdem wir eingesehen haben, warum Materie im allgemeinen räumliche Struktur entwickelt, stellt sich als nächstes die Frage, weshalb Materie im allgemeinen im Gleichgewicht kristallisiert. Diese Frage ist offenbar viel schwieriger zu beantworten und es ist keine allgemeine Antwort bekannt.

Die Beobachtung stellt jedenfalls die starke Tendenz zur **Kristallisation**, d.h. zu einer periodischen Anordnung der Atome, auf sicheren Boden. Es gibt zwar auch nichtkristalline Festkörper, wie etwa Gläser oder Kautschuke, aber bei diesen ist nach unserem Verständnis die Kristallisation nur durch die Art der Herstellung verhindert worden, sie befinden sich dadurch in einem Zustand, den man als metastabil betrachten kann.

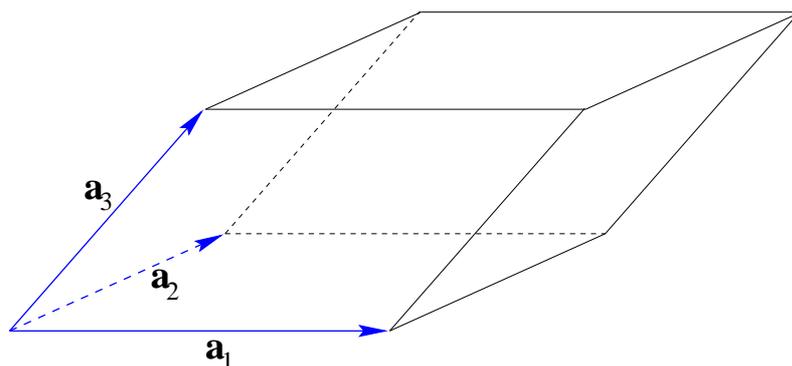
Unter einem **idealen Kristall** wollen wir einen Festkörper verstehen, dessen mikroskopische atomare Struktur räumlich periodisch ist. Dabei sollen drei linear unabhängige **Periodizitätsvektoren** existieren. Periodizitätsvektoren sind Verschiebungen (Translationen), unter denen der Kristall invariant ist. Dies impliziert u.a. eine Periodizität der Kernlagen und der Elektronendichte, gegebenenfalls auch der Spindichte der Elektronen. Ein realer Kristall unterscheidet sich von einem idealen durch seine endliche Ausdehnung und durch strukturelle Fehler verschiedenster Art.

Die Menge aller Translationen $\mathcal{T} = \{\mathbf{l}\}$, unter denen ein Kristall invariant ist, bildet eine Vektorgruppe, da mit \mathbf{l} auch $-\mathbf{l}$ und mit $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2$ auch $\mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2$ in \mathcal{T} sind. Diese Vektorgruppe heißt die **Translationsgruppe** des Kristalls. Da außer $\mathbf{l} = 0$ alle Vektoren in \mathcal{T} eine positive Mindestlänge haben, nennt man \mathcal{T} auch eine **diskrete dreidimensionale Vektorgruppe**.

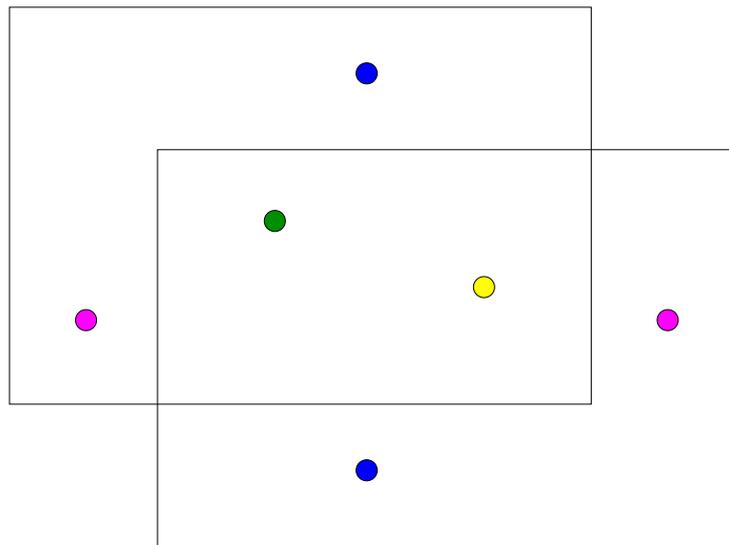
Die Struktur der diskreten dreidimensionalen Vektorgruppen \mathcal{T} wird durch folgende Eigenschaft geklärt, die wir hier ohne Beweis zitieren (einen Beweis findet man z.B. auf Seite 25 des Lehrbuchs “Anwendungen der Gruppentheorie in der Physik” von G.J. Ljubarski):

Zu jeder diskreten dreidimensionalen Translationsgruppe \mathcal{T} existiert eine Basis $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ von **primitiven Translationen**, so daß

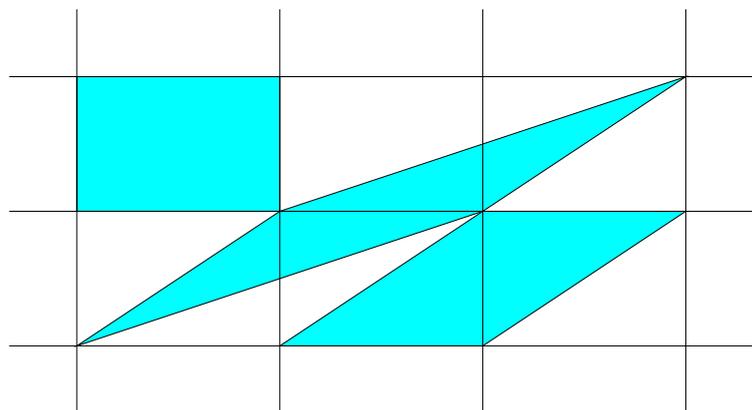
$$\mathcal{T} = \{\mathbf{l} \mid \mathbf{l} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3; l_i \text{ ganze Zahlen}\}. \quad (2.1)$$



Die Spitzen der Translationen bilden also ein dreidimensionales Punktgitter. Die drei primitiven Translationen spannen wie oben gezeigt ein Parallelepiped auf, das man eine **Elementarzelle** des Gitters nennt. Überlagern wir einem Kristall sein Translationsgitter - die Wahl des Ursprungs ist dabei beliebig -, so zerfällt der Kristall in lauter äquivalente Elementarzellen, von denen jede zur vollständigen Beschreibung der Struktur ausreicht. Dies ist hier an einem zweidimensionalen Beispiel verdeutlicht, in dem die Punkte Atomlagen anzeigen sollen:



Es ist zu betonen, daß die Wahl der Basis primitiver Translationen und damit auch die Form der Elementarzelle nicht eindeutig ist. Die folgende Abbildung zeigt drei der unendlich vielen Formen für die Elementarzelle eines zweidimensionalen Gitters:



Sind die Vektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 eine Basis primitiver Translationen, dann bilden die Vektoren

$$\mathbf{a}'_i = \sum_j m_{ij} \mathbf{a}_j, \quad (M = (m_{ij}) \text{ ganze Zahlen}) \quad (2.2)$$

ebenfalls eine Basis genau dann, wenn

$$|\det(m_{ij})| = 1. \quad (2.3)$$

Um dies einzusehen, betrachten wir das Volumen der Elementarzellen, das unabhängig von der Wahl der Basis sein sollte. Wir bilden aus den kartesischen Komponenten der Basisvektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ die Matrix

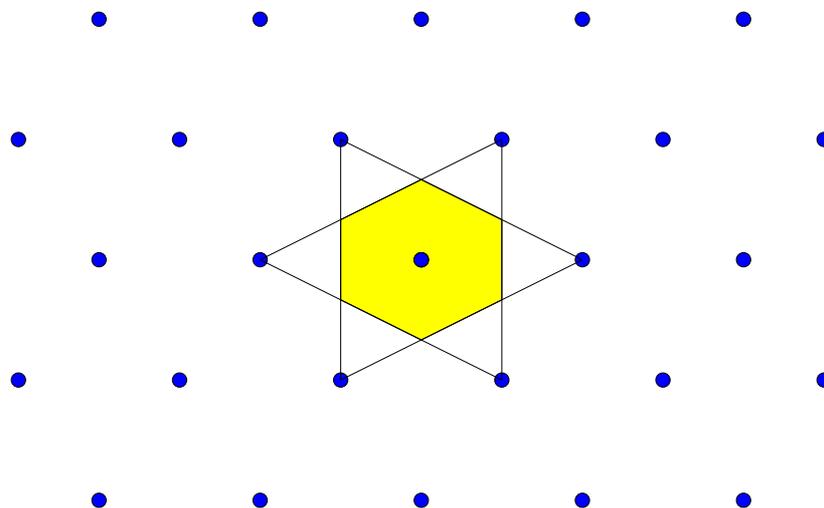
$$A = \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

Damit schreibt sich das Elementarzellenvolumen als

$$V_e = |(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3| = |\det A|. \quad (2.5)$$

Gleichung (2.2) lautet nun in Matrixform $A' = MA$. Daraus folgt mit dem Determinantenmultiplikationssatz die Bedingung (2.3).

Durch die von einer Basis primitiver Translationen aufgespannte Elementarzelle wird der Raum in lauter gleichwertige Bezirke aufgeteilt. Wie wir gerade gesehen haben, unterliegt die Form dieser Zellen einer großen Willkür. Es gibt eine alternative willkürfreie Aufteilungsvorschrift, die auf die sehr nützliche **Wigner–Seitz–Zelle** führt. Als Mittelpunkt einer Wigner–Seitz–Zelle wählt man einen Gitterpunkt aus und ordnet der Zelle alle Raumpunkte zu, die dem ausgewählten Gitterpunkt näher als allen anderen Gitterpunkten sind. Offenbar kann man eine Wigner–Seitz–Zelle dadurch konstruieren, daß man zu allen Verbindungsstrecken zwischen ihrem Mittelpunkt und allen anderen Gitterpunkten die mittelsenkrechte Ebene errichtet. Diese paarweise parallelen Ebenen schneiden dann die Wigner–Seitz–Zelle aus, wobei nur endlich viele zu den näheren Nachbarn gehörige Ebenen eine Rolle spielen. Es zeigt sich, daß die Wigner–Seitz–Zellen in zwei Dimensionen von bis zu drei Geradenpaaren begrenzt werden, wie das folgende Beispiel demonstriert, während in drei Dimensionen bis zu sieben Ebenenpaare benötigt werden. Wir werden später einige wichtige Wigner–Seitz–Zellen in drei Dimensionen näher kennenlernen.



Bei der Untersuchung von Gittern wird man zwangsläufig auf den Begriff des **reziproken Gitters** geführt. Er taucht sowohl bei physikalischen Fragestellungen (z.B. bei der Röntgenbeugung an Kristallen) wie auch bei rein mathematischen Überlegungen (in der Darstellungstheorie der diskreten Vektorgruppen) auf. Wir werden auf die Bedeutung des reziproken Gitters für die Beugung an der gitterperiodischen Elektronendichte am Ende dieses Kapitels eingehen. Hier wollen wir von der Frage ausgehen, wie man gitterperiodische Funktionen darstellt. Sei $f(\mathbf{r})$ irgendeine physikalische Eigenschaft eines idealen Kristalls, die gitterperiodisch ist; d.h. für alle $\mathbf{l} \in \mathcal{T}$ gilt

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = f(\mathbf{r}). \quad (2.6)$$

Man erinnert sich sofort daran, daß solche Funktionen mit Vorteil als Fourierreihen dargestellt werden:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} f_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.7)$$

Für die Fourierkoeffizienten $f_{\mathbf{g}}$ gilt die Umkehrgleichung

$$f_{\mathbf{g}} = \frac{1}{V_e} \int_{EZ} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r}. \quad (2.8)$$

In der Fourierreihe ist die Summation über alle Wellenvektoren \mathbf{g} zu erstrecken, für die für alle $\mathbf{l} \in \mathcal{T}$ die Bedingung

$$e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{l}} = 1 \quad (2.9)$$

gilt. Die Beschränkung auf solche Wellenvektoren \mathbf{g} garantiert, daß die ebenen Wellen $e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}}$ gitterperiodisch sind, während der Einschluß aller solcher \mathbf{g} die Vollständigkeit des Funktionensystems $\{e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}}\}$ auf der Elementarzelle sicherstellt. Man sieht sofort, daß statt der unendlich vielen Bedingungen (2.9) die drei Bedingungen

$$e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{a}_j} = 1 \quad (j = 1, 2, 3) \quad (2.10)$$

ausreichen. Offenbar bildet die Menge der Lösungen \mathbf{g} von (2.9) bzw. (2.10) ebenfalls eine diskrete Vektorgruppe, die wir \mathcal{T}^* nennen und die das reziproke Gitter aufspannt. Eine Basis \mathbf{a}_1^* , \mathbf{a}_2^* , \mathbf{a}_3^* von \mathcal{T}^* wird durch die Gleichungen

$$\mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.11)$$

festgelegt. Die Lösung dieses Gleichungssystems lautet

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{2\pi}{V_e} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3, \quad \mathbf{a}_2^* = \frac{2\pi}{V_e} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1, \quad \mathbf{a}_3^* = \frac{2\pi}{V_e} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2. \quad (2.12)$$

Wir haben damit zu jedem Gitter \mathcal{T} ein reziprokes Gitter \mathcal{T}^* konstruiert. Das Volumen der Elementarzelle des reziproken Gitters \mathcal{T}^* ist durch die Beziehung

$$V_e^* \cdot V_e = (2\pi)^3 \quad (2.13)$$

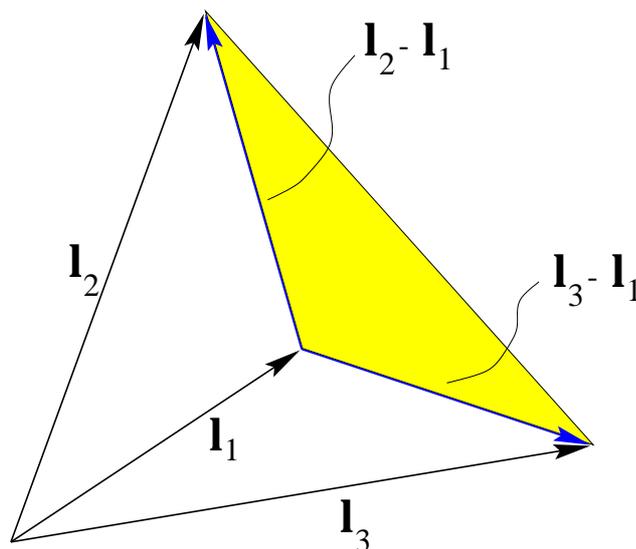
gegeben. Man versteht diese Beziehung sofort, wenn man (2.11) unter Benutzung der Notation (2.4) und der Einheitmatrix I als Matrixgleichung $A^{*t}A = 2\pi I$ auffaßt und die Determinante bildet.

Aufgrund der Symmetrie der Bestimmungsgleichungen (2.11) ist klar, daß das zu \mathcal{T}^* reziproke Gitter identisch mit dem ursprünglichen Gitter ist:

$$\mathcal{T}^{**} = \mathcal{T}. \quad (2.14)$$

Die Gitter im Ortsraum und im Wellenvektorraum sind einander also paarweise reziprok zugeordnet.

Die Vektoren des reziproken Gitters \mathcal{T}^* haben eine einfache geometrische Beziehung zu den **Netzebenen** des ursprünglichen Gitters \mathcal{T} . Eine Netzebene wird durch je drei nicht kollineare - d.h. nicht auf einer Geraden liegende - Gitterpunkte festgelegt, wie in der folgenden Abbildung verdeutlicht.



In jeder Netzebene liegen unendlich viele Punkte des Gitters, nämlich ein zweidimensionales Teilgitter: Bestimmen die Endpunkte der Gittervektoren $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \mathbf{l}_3$ eine Netzebene, so liegen die beiden Differenzvektoren $\mathbf{l}_2 - \mathbf{l}_1$ und $\mathbf{l}_3 - \mathbf{l}_1$ in dieser Ebene und spannen ein zweidimensionales Teilgitter auf.

Zu jeder Netzebene gibt es unendlich viele parallele Netzebenen.

Die Beziehung zwischen Netzebenen und Wellenvektoren des reziproken Gitters ist eine Beziehung zwischen den Normalenvektoren der Netzebenen und den reziproken Gittervektoren. Zunächst sieht man sofort anhand (2.12), daß zu jeder Netzebene der Normalenvektor $\mathbf{g} = \frac{2\pi}{V_c}(\mathbf{l}_2 - \mathbf{l}_1) \times (\mathbf{l}_3 - \mathbf{l}_1)$ ein reziproker Gittervektor ist. Umgekehrt gibt es auch zu jedem reziproken Gittervektor $\mathbf{g} (\neq 0)$ Netzebenen, zu denen er normal ist. Um dies einzusehen, verwenden wir die Darstellungen $\mathbf{g} = g_1 \mathbf{a}_1^* + g_2 \mathbf{a}_2^* + g_3 \mathbf{a}_3^*$ und $\mathbf{l} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$. Die lineare Gleichung $\frac{1}{2\pi} \mathbf{g} \cdot \mathbf{l} = g_1 l_1 + g_2 l_2 + g_3 l_3 = 0$ hat dann offenbar zwei linear unabhängige Lösungen $\{l_i\}_1$ und $\{l_i\}_2$, die ganzzahlig gewählt werden können und zwei eine Netzebene aufspannende Gittervektoren \mathbf{l}_1 und \mathbf{l}_2 definieren.

Die Wellenvektoren $\mathbf{g} \neq 0$ des reziproken Gitters und die Normalen zu Netzebenen sind einander also vollständig zugeordnet. Außerdem gibt es eine einfache Beziehung zwischen dem Abstand d zweier benachbarter paralleler Netzebenen und der Länge des kürzesten dazu normalen Vektors $\mathbf{g} \neq 0$ des reziproken Gitters. Sie lautet

$$d \cdot g = 2\pi. \quad (2.15)$$

Wir geben hier nur einige Hinweise zum Beweis dieser für das folgende wichtigen Relation. Man muß zeigen, daß jeder kürzeste Wellenvektor $\mathbf{g} = g_1 \mathbf{a}_1^* + g_2 \mathbf{a}_2^* + g_3 \mathbf{a}_3^*$ einer vorgegebenen Richtung (d.h. g_1, g_2, g_3 sind teilerfremd) zu einer primitiven Basis $(\mathbf{g}, \mathbf{g}', \mathbf{g}'')$ ergänzt werden kann (d.h. $(\mathbf{g} \times \mathbf{g}') \mathbf{g}'' = V_e^*$). Dann zeigt sich, daß der primitive Gittervektor $\mathbf{a} = \frac{2\pi}{V_e^*} \mathbf{g}' \times \mathbf{g}''$ benachbarte Netzebenen verbindet, die senkrecht zu \mathbf{g} stehen, und es gilt $\mathbf{a} \cdot \mathbf{g} = 2\pi$.

Zum Abschluß dieses Kapitels wollen wir die Bedeutung des reziproken Gitters und der Fourierreihe (2.7) für die **Strukturanalyse** von Kristallen mittels Röntgen- oder Neutronenbeugung erläutern. Ein Photon oder Neutron mit dem Wellenvektor \mathbf{k} , dessen Zustand wir durch die ebene Welle $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ beschreiben, werde an einem von den Kernen oder den Elektronen herrührenden gitterperiodischen Potential $f(\mathbf{r})$ in ein Teilchen mit dem Wellenvektor \mathbf{k}' gestreut. Zur Berechnung des Streuquerschnitts braucht man das Übergangsmatrixelement

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' | f | \mathbf{k} \rangle &= \int d^3 \mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{g}} f_{\mathbf{g}} \int d^3 \mathbf{r} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{g} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} \\ &= (2\pi)^3 \sum_{\mathbf{g}} f_{\mathbf{g}} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{g} - \mathbf{k}'). \end{aligned} \quad (2.16)$$

In Bornscher Näherung ist der Streuquerschnitt proportional zum Absolutquadrat dieses Matrixelements. Wir lesen aus (2.16) die **Auswahlregel**

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g} \quad (2.17)$$

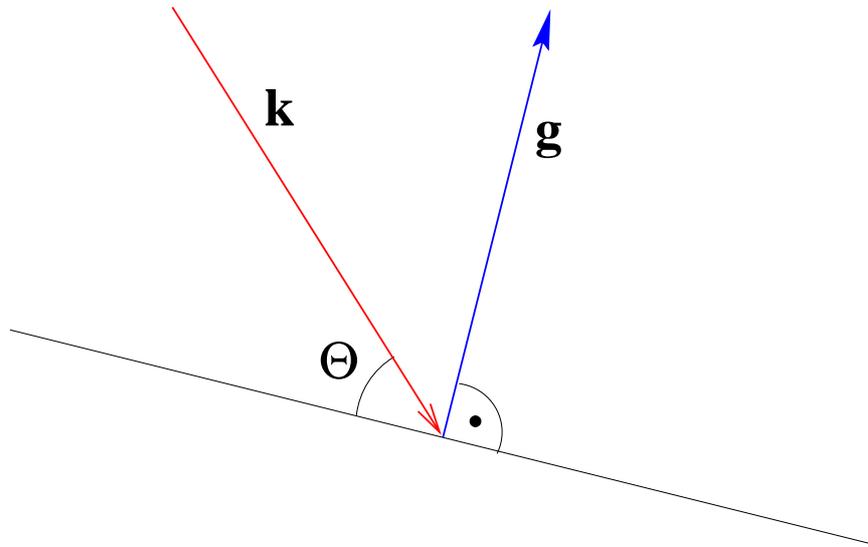
ab, die uns sagt, daß der Wellenvektor des gestreuten Teilchens sich nur um die diskreten Wellenvektoren des reziproken Gitters ändern kann. Durch Messung von mindestens drei Braggreflexen kann man das reziproke und damit auch das räumliche Gitter eines Kristalls bestimmen. Darüber hinaus liefert die Messung der Intensitäten der Braggreflexe Information über die Fourierkoeffizienten $f_{\mathbf{g}}$ der Dichte $f(\mathbf{r})$. Da nur die Absolutquadrate $|f_{\mathbf{g}}|^2$ aus der Messung des Streuquerschnitts abzulesen sind, hat man allerdings keine vollständige Information zur Bestimmung der Dichte aus (2.7) (Man spricht hier vom **Phasenproblem** der Strukturanalyse).

Die Auswahlregel (2.17) ist äquivalent zu der **Braggbedingung**, die man aus Interferenzüberlegungen über die Streuung an Netzebenen erhält. Um dies zu sehen, bilden wir unter Beachtung der Erhaltung der Energie des streuenden Teilchens, $|\mathbf{k}'|^2 = |\mathbf{k}|^2$, die Absolutquadrate der Vektoren in der Auswahlregel. Es folgt

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{g} + g^2 = 0. \quad (2.18)$$

Wenn der Wellenvektor \mathbf{k} des einfallenden Teilchens mit der Netzebene den Winkel Θ einschließt, gilt $\mathbf{k} \cdot \mathbf{g} = -kg \sin \Theta$ und wir erhalten mit der Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ und $g = 2\pi n/d$ (siehe (2.15)) die bekannte Form der Braggbedingung

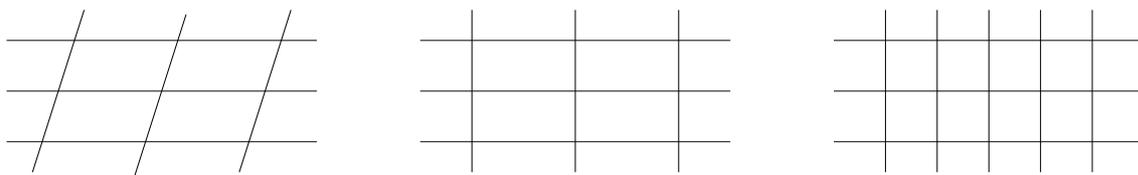
$$2d \sin \Theta = n\lambda. \quad (2.19)$$



3. Kristallsymmetrien

Nachdem wir im vorigen Kapitel die Translationssymmetrie von Kristallen diskutiert haben, werden wir uns nunmehr den Invarianzen unter allgemeinen Bewegungen zuwenden. Festkörper haben nämlich das Bestreben, zusätzlich zu den Translationssymmetrien weitere Bewegungsinvarianzen zu haben. Dies wirkt sich so aus, daß die Winkel zwischen den Gittervektoren oft ganz bestimmte Werte annehmen und die Längen der Gittervektoren in bestimmten rationalen Verhältnissen zueinander stehen. Die Kristallographie hat zur Beschreibung dieser Invarianzen eine Reihe von **Klassifikationsbegriffen** entwickelt, die wir in diesem Kapitel kurz besprechen wollen.

Die Drehungen und Drehspiegelungen (= uneigentliche Drehungen), die ein Gitter \mathcal{T} invariant lassen, bilden ebenfalls eine Gruppe, die **Symmetriegruppe** oder **Holoedrie** des Gitters. Man beachte, daß wir hier noch nicht von den Invarianzen eines Kristalls, sondern von den Invarianzen eines (leeren) Punktgitters sprechen. Nach ihrer Holoedrie teilt man die Kristalle in **Kristallsysteme** ein.



Wir verdeutlichen den Begriff der Symmetriegruppe zunächst anhand des zweidimensionalen Falles. Die Symmetriegruppe enthält für alle Gitter die Inversion, weil mit $\mathbf{1} \in \mathcal{T}$ auch immer $-\mathbf{1} \in \mathcal{T}$. Die Symmetriegruppe des linken Gitters in der obenstehenden Abbildung enthält neben der Identität nur die Inversion (, die in zwei Dimensionen die Drehung um π , also eine eigentliche Drehung ist). Dies ist die kleinste Holoedrie in zwei Dimensionen. Die Symmetriegruppe des mittleren Gitters enthält aufgrund der Rechtwinkligkeit zusätzlich zwei Spiegelungen an den Rechteckkanten und damit insgesamt vier Symmetrieelemente. Die Symmetriegruppe des rechten Quadratgitters schließlich enthält auch noch zwei Drehungen um $\pi/2$ und $3\pi/2$ sowie zwei weitere Spiegelungen an den Diagonalen und damit insgesamt acht Elemente. Diese drei Symmetriegruppen stehen in einfachen Untergruppenbeziehungen zueinander. Die vierte Symmetriegruppe für zweidimensionale Gitter ist schließlich die Symmetriegruppe des Dreiecksgitters, die von einer Drehung um $\pi/3$ und Spiegelungen an zwei zueinander orthogonalen Richtungen aufgespannt wird und zwölf Elemente enthält.

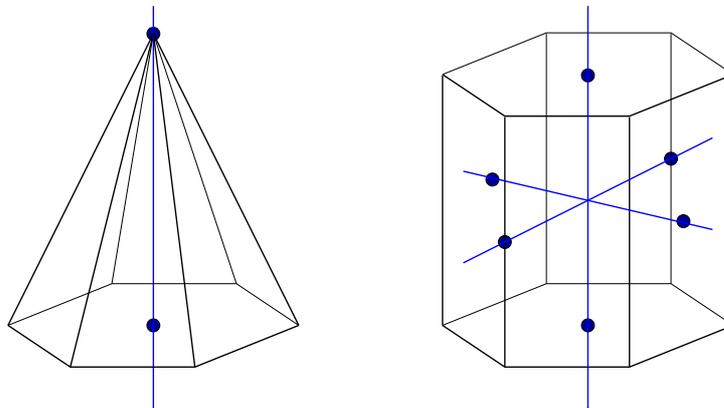
Die Analyse der möglichen Symmetriegruppen von dreidimensionalen Gittern ist viel aufwändiger als die obige in zwei Dimensionen. Zum Verständnis der Symmetrien in drei Dimensionen ist es nützlich, die endlichen Untergruppen der dreidimensionalen Drehgruppe $O(3)$, die man **Punktgruppen** nennt, zu überblicken. Wir werden im folgenden alle Punktgruppen kurz aufzählen und erläutern.

Wir werden sagen, eine Punktgruppe enthalte eine n -zählige Drehachse $C_{\mathbf{k}}(n)$ (auch Drehachse n -ter Ordnung genannt), wenn sie eine Drehung um den Winkel

$2\pi/n$ (und damit natürlich alle Potenzen dieser Drehung) um eine Achse mit der Richtung \mathbf{k} enthält. Die Identität, die in jeder Gruppe enthalten ist, darf nur einmal gezählt werden. Daher erzeugt jede Drehachse $C_{\mathbf{k}}(n)$ genau $n - 1$ verschiedene Drehungen (um die Winkel $2\pi k/n$ mit $1 \leq k \leq n - 1$). Unter den uneigentlichen Drehungen unterscheiden wir Spiegelungen und Drehspiegelungen. Spiegelungen werden durch eine Spiegelebene $\sigma_{\mathbf{k}}$ senkrecht zur Normalenrichtung \mathbf{k} gekennzeichnet, Drehspiegelungen $S_{\mathbf{k}}(2n)$ durch die Drehachse in Richtung \mathbf{k} mit Drehwinkel $2\pi/2n = \pi/n$ und die zu \mathbf{k} senkrechte Spiegelebene. Da gerade Potenzen einer Drehspiegelung eigentliche Drehungen sind, ergeben nur ungerade Potenzen Drehspiegelungen. Außerdem ist die $(2n + 1)$ -te Potenz einer Drehspiegelung $S_{\mathbf{k}}(4n + 2)$ die Inversion $S_{\mathbf{k}}(2)$, die auch nur einmal gezählt werden darf. Daher tragen Drehspiegelungen $S_{\mathbf{k}}(4n)$ und $S_{\mathbf{k}}(4n + 2)$ je genau n uneigentliche Elemente zur Gruppe bei (ohne Zählung der Inversion).

Wir zählen zunächst die **eigentlichen Punktgruppen** auf, die nur Drehachsen enthalten. Es gibt zwei unendliche Serien eigentlicher Punktgruppen \mathbf{C}_n ($n = 1, 2, 3, \dots$) und \mathbf{D}_n ($n = 2, 3, 4, \dots$) sowie drei besondere Punktgruppen \mathbf{T} , \mathbf{O} und \mathbf{Y} :

\mathbf{C}_n ($n = 1, 2, 3, \dots$) ist die Symmetriegruppe einer senkrechten Pyramide über einem regelmäßigen n -Eck und enthält genau eine n -zählige Drehachse. Sie besteht aus n Elementen. Die folgende Abbildung zeigt links eine Pyramide mit der Symmetrie \mathbf{C}_6 .

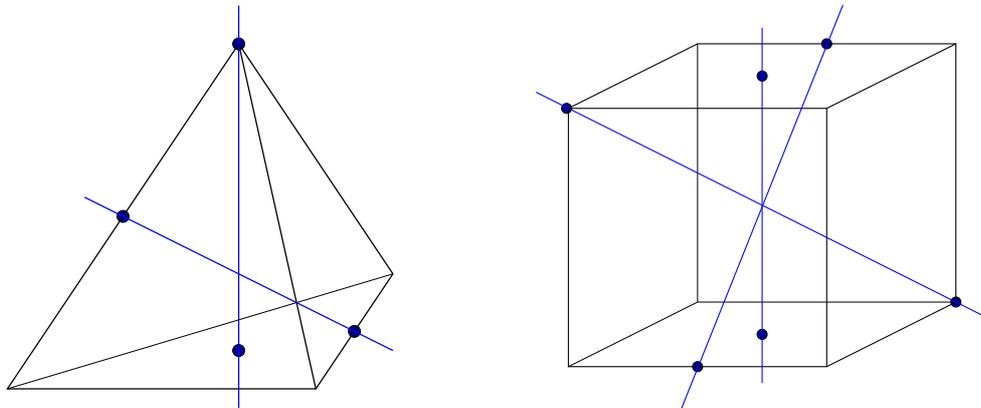


\mathbf{D}_n ($n = 2, 3, 4, \dots$) ist die Symmetriegruppe eines senkrechten Prismas (die obige Abbildung zeigt \mathbf{D}_6) über einem regelmäßigen n -Eck und enthält zusätzlich zu einer n -zähligen Drehachse $C_{\mathbf{k}}(n)$ n zweizählige Drehachsen senkrecht zu \mathbf{k} , von denen zwei oben gezeigt werden. Sie besteht aus $2n$ Elementen.

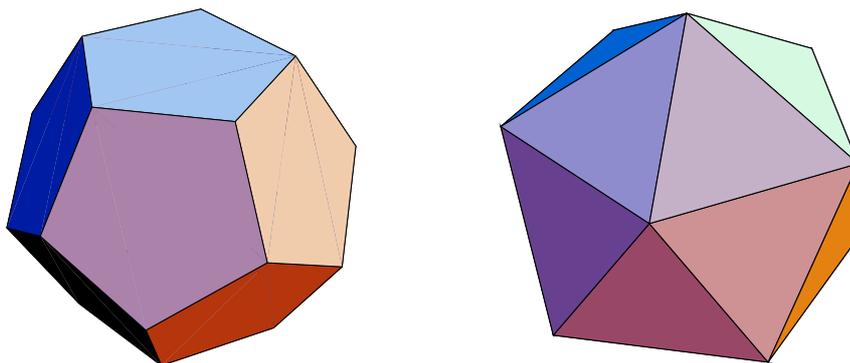
\mathbf{T} ist die Symmetriegruppe des regulären Tetraeders, die **Tetraedergruppe**. Sie enthält drei 2-zählige und vier 3-zählige Drehachsen und besteht daher aus 12 Elementen. (Die Abbildung auf der nächsten Seite zeigt links eine 2-zählige und eine 3-zählige Drehachse.)

\mathbf{O} ist die Symmetriegruppe des Würfels und des regulären Oktaeders, die **Oktaedergruppe**. Sie enthält sechs 2-zählige, vier 3-zählige und drei 4-

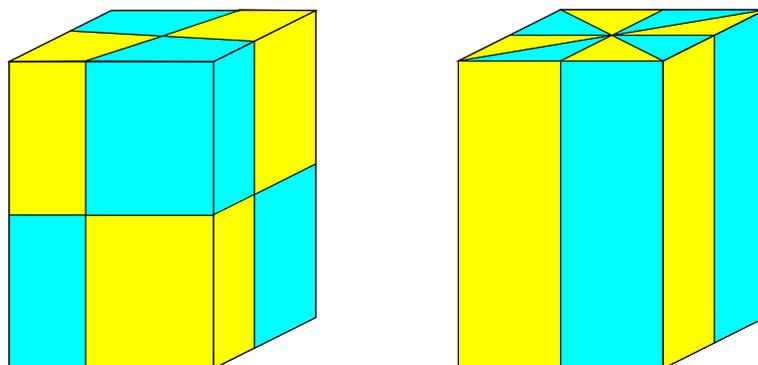
zählige Drehachsen und besteht daher aus 24 Elementen. (Die folgende Abbildung zeigt rechts je eine dieser Drehachsen.)



Y ist die Symmetriegruppe des regulären Ikosaeders und Dodekaeders, die **Ikosaedergruppe**. Sie enthält fünfzehn 2-zählige, zehn 3-zählige und sechs 5-zählige Drehachsen und besteht somit aus 60 Elementen.



Nun folgt eine Liste der uneigentlichen Punktgruppen, die auch Spiegelungen oder Drehspiegelungen enthalten. Es gibt fünf unendliche Serien S_{2n} ($n = 1, 2, 3, \dots$), C_{nh} ($n = 1, 2, 3, \dots$), C_{nv} ($n = 2, 3, 4, \dots$), D_{nh} ($n = 2, 3, 4, \dots$) und D_{nd} ($n = 2, 3, 4, \dots$) sowie die vier exzeptionellen uneigentlichen Punktgruppen T_d , T_h , O_h und Y_h :

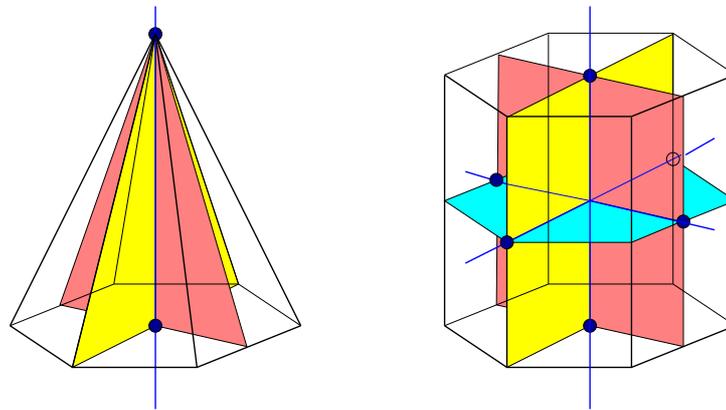


S_{2n} ($n = 1, 2, 3, \dots$) besteht aus den Potenzen einer Drehspiegelung $S_k(2n)$ und enthält somit $2n$ Elemente. Die geraden Potenzen bilden die Untergruppe

C_n . Auf der letzten Seite links unten ist ein angefärbtes quadratisches Prisma der Symmetrie S_4 gezeigt.

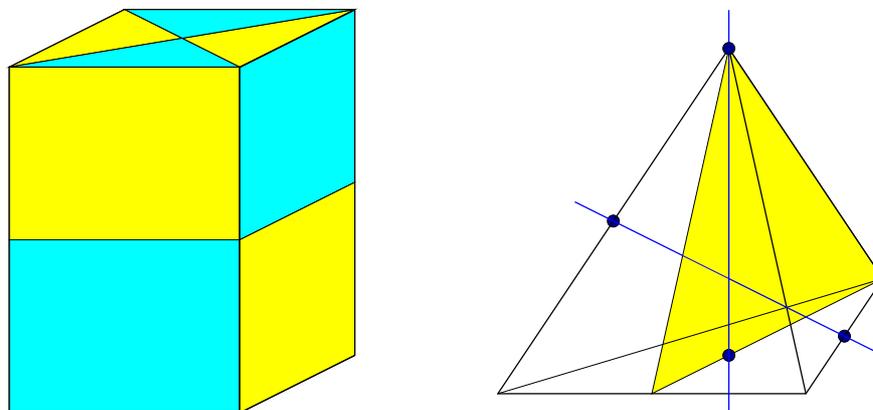
C_{nh} ($n = 1, 2, 3, \dots$) ist ebenfalls eine Erweiterung der eigentlichen Punktgruppe C_n , hier um die Spiegelung an der zur Drehachse \mathbf{k} senkrechten Ebene $\sigma_{\mathbf{k}}$. Sie enthält daher alle Drehungen und Drehspiegelungen an \mathbf{k} um Vielfache des Winkels $2\pi/n$ und damit $2n$ Elemente. Auf der letzten Seite ist unten rechts ein angefärbtes Prisma der Symmetrie C_{4h} gezeigt.

C_{nv} ($n = 2, 3, 4, \dots$) ist die uneigentliche Erweiterung der Symmetriegruppe C_n der n -seitigen Pyramide. Sie besitzt neben der n -zähligen Drehachse n diese Drehachse enthaltende Spiegelebenen. Die Zahl der Elemente ist $2n$. Die folgende Abbildung zeigt links zwei der Spiegelebenen der Pyramide der Symmetrie C_{6v} .



D_{nh} ($n = 2, 3, 4, \dots$) ist die uneigentliche Erweiterung der Symmetriegruppe D_n des n -seitigen Prismas. Sie besitzt neben den Drehachsen Spiegelebenen und Drehspiegelachsen und hat $4n$ Elemente. Die obige rechte Figur zeigt drei der Spiegelebenen der Gruppe D_{6h} .

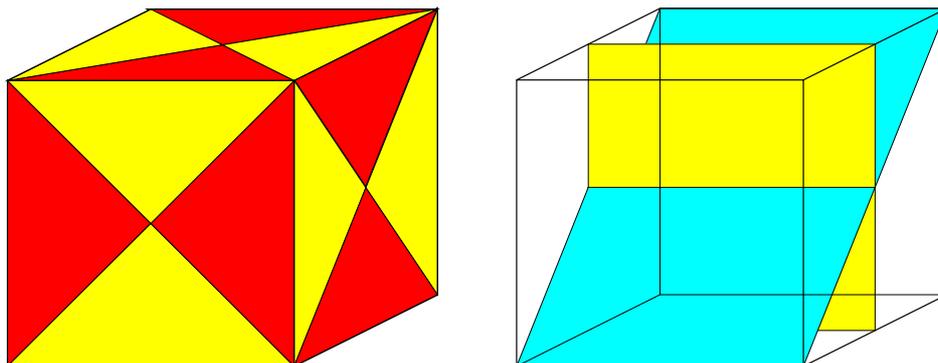
D_{nd} ($n = 2, 3, 4, \dots$) ist die Erweiterung der eigentlichen Punktgruppe D_n um eine mit der n -zähligen Drehachse zusammenfallende Drehspiegelachse $S_{\mathbf{k}}(2n)$. Sie enthält $4n$ Elemente. Das folgende angefärbte Prisma verdeutlicht die Symmetriegruppe D_{2d} .



T_d ist die uneigentliche Symmetriegruppe des regulären Tetraeders. Sie enthält neben den Drehungen der Gruppe T sechs Spiegelebenen und drei 4-zählige

Drehspiegelachsen, von denen je eine in der obigen Figur rechts gezeigt ist. Die Gruppe \mathbf{T}_d enthält die Inversion nicht und hat 24 Elemente.

\mathbf{T}_h entsteht aus der eigentlichen Punktgruppe \mathbf{T} durch Hinzufügung der Inversion. Sie enthält ebenfalls 24 Elemente. Der unten links gezeigte angefarbte Würfel hat die Symmetrie \mathbf{T}_h .



\mathbf{O}_h entsteht aus der eigentlichen Punktgruppe \mathbf{O} durch Hinzufügung der Inversion. Sie enthält neun Spiegelebenen, von denen zwei in der obigen rechten Figur gezeigt sind, sowie drei 4-zählige und vier 6-zählige Drehspiegelachsen. Die Zahl der Elemente ist 48.

\mathbf{Y}_h entsteht aus der eigentlichen Punktgruppe \mathbf{Y} durch Hinzufügung der Inversion. Sie hat 120 Elemente.

Damit ist die Aufzählung der Punktgruppen abgeschlossen. Wir werden sehen, daß insgesamt 32 dieser Punktgruppen eine Rolle in der Kristallographie spielen.

Die Bestimmung der möglichen Symmetriegruppen der dreidimensionalen Gitter \mathcal{T} wird durch die Feststellung erleichtert, daß solche Gitter nur 2-, 3-, 4- oder 6-zählige Drehachsen haben können. Davon überzeugt man sich durch folgende einfache Überlegung: Wir betrachten eine Drehachse $C_{\mathbf{k}}(n)$ des Gitters \mathcal{T} . Es gibt Gittervektoren, die senkrecht zu \mathbf{k} stehen; ist nämlich \mathbf{l} ein Gittervektor, der nicht parallel zu \mathbf{k} ist, dann steht der Gittervektor $C_{\mathbf{k}}(n)\mathbf{l} - \mathbf{l} \neq 0$ senkrecht zu \mathbf{k} . Betrachten wir jetzt einen kürzesten Gittervektor \mathbf{e} senkrecht zu \mathbf{k} . Dann muß der Gittervektor

$$\mathbf{l}(\mathbf{e}) \doteq C_{\mathbf{k}}(n)\mathbf{e} + C_{\mathbf{k}}^{-1}(n)\mathbf{e} = 2 \cos(2\pi/n)\mathbf{e} = m\mathbf{e}, \quad (3.1)$$

parallel zu \mathbf{e} ist, ein ganzzahliges Vielfaches $m\mathbf{e}$ von \mathbf{e} sein, wobei er aber höchstens doppelt so lang wie \mathbf{e} sein kann:

$$-2 \leq m = 2 \cos(2\pi/n) \leq 2. \quad (3.2)$$

Hier entspricht der Fall $m = 2$ dem Drehwinkel 0, die anderen vier Fälle ergeben die vier oben genannten 2-, 3-, 4- oder 6-zähligen Drehachsen.

Ein weiterer hilfreicher Sachverhalt ist der folgende: Wenn ein Gitter \mathcal{T} für $n > 2$ invariant unter \mathbf{C}_n ist, dann ist es auch invariant unter \mathbf{C}_{nv} . Der Beweis dafür ist etwas länger und soll hier nicht wiedergegeben werden.

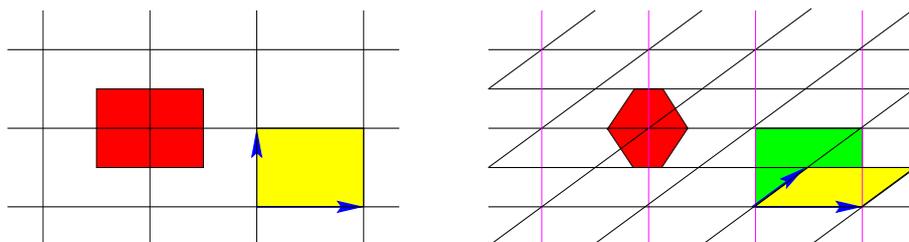
Die möglichen Symmetriegruppen von Gittern sind also durch folgende drei Eigenschaften eingeschränkt:

1. Sie enthalten die Inversion.
2. Sie enthalten keine Drehachsen fünfter, siebter oder höherer Ordnung.
3. Mit jeder Drehachse dritter, vierter oder sechster Ordnung enthalten sie auch eine Spiegelebene durch diese Achse.

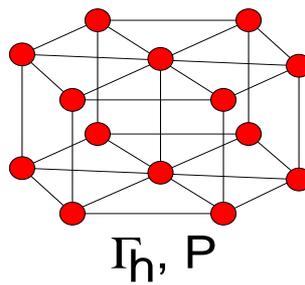
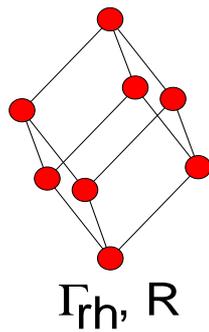
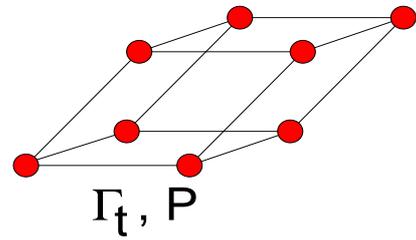
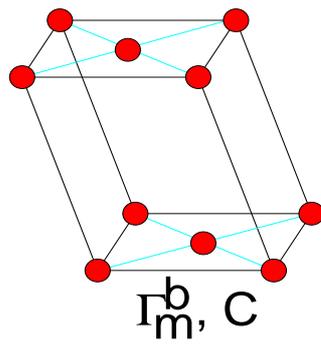
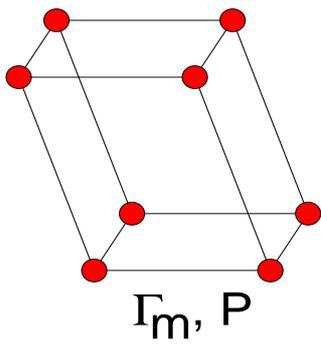
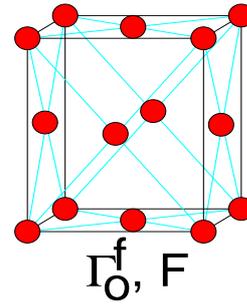
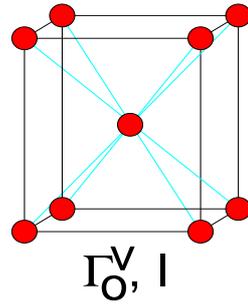
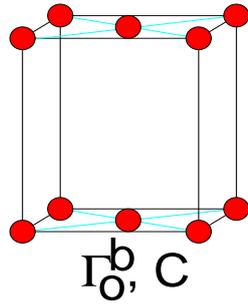
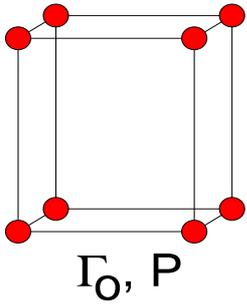
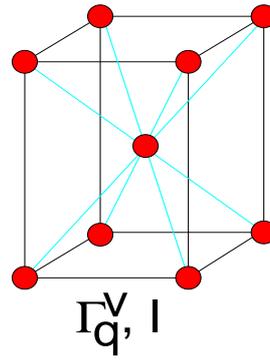
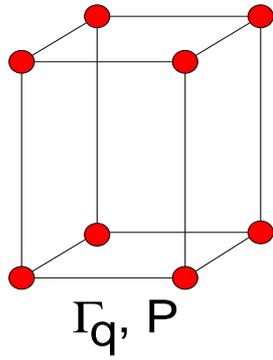
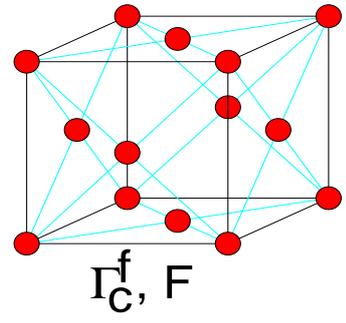
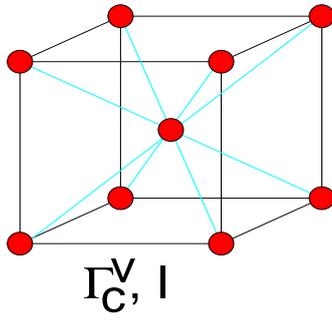
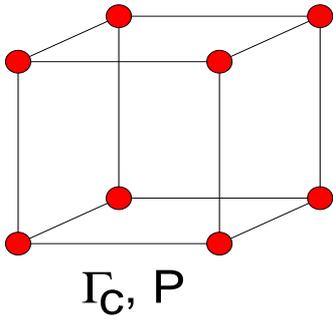
Wenn man die obige Liste der Punktgruppen nach diesen Kriterien durchforstet, findet man genau sieben Symmetriegruppen (Holoedrien), die die folgenden sieben Kristallsysteme definieren:

- S_2 das trikline System
- C_{2h} das monokline System
- D_{2h} das orthorhombische oder orthogonale System
- D_{4h} das tetragonale oder quadratische System
- D_{3d} das rhomboedrische oder trigonale System
- D_{6h} das hexagonale System
- O_h das kubische oder reguläre System.

Wir gehen nunmehr der Frage nach, welche Typen von Gittern zu den gefundenen Kristallsystemen gehören. Es stellt sich heraus, daß es zu einem Kristallsystem mehrere **Gittertypen** geben kann, die ohne Verletzung der Symmetrie nicht stetig ineinander deformiert werden können. Dies sei zunächst anhand eines zweidimensionalen Beispiels demonstriert. Wir betrachten die Symmetriegruppe des Rechtecksgitters, die neben der Identität und der Inversion die Spiegelungen an zwei zueinander senkrechten Geraden enthält. Das links gezeigte Rechtecksgitter mit den beiden blauen primitiven Basisvektoren, der gelben Elementarzelle und der roten Wigner–Seitz–Zelle besitzt offenbar diese Symmetrie. Das rechts gezeigte Gitter, dessen blaue Basisvektoren die Bedingung $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = a_1^2/2$ erfüllen, besitzt jedoch die gleiche Symmetrie. Es entsteht aus dem Rechtecksgitter durch Zentrierung, d.h. durch Hinzufügen von Gitterpunkten im Zentrum der Rechtecke. Die dadurch entstehende Elementarzelle ist wieder gelb markiert. In grün ist eine doppelte Elementarzelle gezeigt, die die Symmetrie besser reflektiert. Die farbigen vertikalen Linien sind ebenfalls zur Betonung der Rechtecksymmetrie eingezeichnet. Die rote Wigner–Seitz–Zelle dieses Gittertyps hat eine andere Form als die des einfachen Rechtecksgitters.

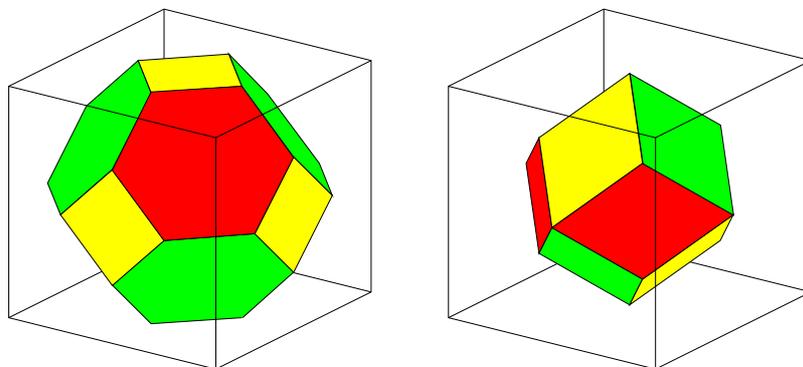


Die sieben Kristallsysteme dreidimensionaler Gitter werden durch 14 **Gittertypen** oder **Bravaisklassen** realisiert. Neben den 7 **einfachen Gittern** gibt es



verschiedene Arten von **zentrierten Gittern**, nämlich je ein orthogonal, tetragonal und kubisch **raum- oder innenzentriertes**, je ein orthogonal und kubisch (allseitig) **flächenzentriertes** und je ein monoklin und orthogonal **basiszentriertes** (einseitig flächenzentriertes) Gitter. Die Abbildung auf der letzten Seite zeigt die 14 Gittertypen. In der ersten Reihe sind die drei kubischen Bravaisgitter, das einfach kubische (sc = simple cubic genannt), das kubisch raumzentrierte (bcc = body centered cubic) und das kubisch flächenzentrierte (fcc = face centered cubic) gezeigt. Die zweite Reihe zeigt das tetragonal einfache und raumzentrierte, die dritte das orthogonal einfache, basiszentrierte, raumzentrierte und flächenzentrierte, die vierte Reihe das monoklin einfache und basiszentrierte sowie das triklin und schließlich die fünfte Reihe das trigonale und das hexagonale Bravaisgitter. Zur Verdeutlichung der Symmetrie wurden hierbei oft **konventionelle Elementarzellen** gezeigt, deren Volumina ein Vielfaches der Elementarzelle einnehmen. Für basis- und raumzentrierte Gitter hat die konventionelle Zelle das doppelte Volumen, für flächenzentrierte Zellen das vierfache Volumen der Elementarzelle. Beim hexagonalen Gitter ist eine dreifache Zelle gezeigt. Die das Symbol Γ benutzenden Bezeichnungen folgen der Notation nach Schoenflies, die großen lateinischen Buchstaben entsprechen der internationalen Notation.

Der Nutzen der **Wigner-Seitz-Zelle** wird hier besonders deutlich, weil sie immer die Symmetrie des Gitters besitzt. Die Wigner-Seitz-Zelle des einfach kubischen Gitters ist ein Würfel. Die Wigner-Seitz-Zelle des kubisch raumzentrierten Gitters wird von 14 Flächen begrenzt und ist in der untenstehenden Abbildung links zu sehen. Die roten und grünen Mittelsenkrechten zu den Würfeckpunkten begrenzen ein reguläres Oktaeder, dem durch die gelben Mittelsenkrechten zu den zweiten Gitternachbarn die Spitzen abgeschnitten werden. Rechts in der folgenden Abbildung ist die Wigner-Seitz-Zelle des kubisch flächenzentrierten Gitters abgebildet, ein Rhombendodekaeder, das von den Mittelsenkrechten zu den 12 nächsten Nachbarn in diesem Gitter begrenzt wird. Diese beiden Wigner-Seitz-Zellen sind für viele kubische Kristalle von großer praktischer Bedeutung.



Das zu einem Gitter \mathcal{T} reziproke Gitter \mathcal{T}^* hat dieselbe Symmetrie wie das Gitter \mathcal{T} . Dies erkennt man sofort aus den Gleichungen (2.12) für die Basisvektoren. Ebenso leicht kann man einsehen, daß für einfache und basiszentrierte Gitter die reziproken Gitter zur selben Bravaisklasse gehören. Die zu raumzentrierten

Gittern reziproken sind jedoch flächenzentriert und die zu flächenzentrierten sind raumzentriert.

Die bisherigen Klassifikationsbegriffe bezogen sich ausschließlich auf die Gitter. Wir wollen uns jetzt der Beschreibung der Symmetrie der Kristalle selbst zuwenden. Zur Beschreibung der **Struktur eines Kristalls** reicht es meistens aus, die Lage der Kerne in einer Elementarzelle anzugeben. (Bemerkung: In den meisten Fällen hat die **elektronische Struktur** dieselbe Symmetrie wie die durch die Kernlagen gegebene. Eine wichtige Ausnahme bilden z.B. Antiferromagnete, bei denen die Spindichte der Elektronen eine geringere Symmetrie hat.) Falls jede Elementarzelle nur einen Kern enthält (das kommt natürlich nur bei chemischen Elementen vor), nennt man die Kristallstruktur ein **Bravaisgitter**. Im anderen Fall spricht man von einem **Gitter mit Basis**, wobei die Basis ein Satz von Vektoren ist, die von einem Kern auf die anderen Kerne in einer Elementarzelle zeigen.

Zur Klassifikation der Kristallstrukturen benutzt man die Bewegungsgruppen, die die Struktur invariant lassen, die sogenannten **Raumgruppen**. Eine Bewegung wird durch eine lineare Abbildung

$$B(\mathbf{r}) = \mathbf{D}\mathbf{r} + \mathbf{t} \quad (3.3)$$

beschrieben, wo \mathbf{D} eine (eigentliche oder uneigentliche) Drehmatrix ist und \mathbf{t} ein Verschiebungsvektor. Das Ergebnis von Drehung plus Translation ist im allgemeinen nicht leicht zu veranschaulichen. Es ist jedoch möglich, durch geeignete Wahl des Koordinatenursprungs bei jeder vorgegebenen Bewegung den Translationsvektor \mathbf{t} so zu verändern, daß die Bewegung einem der folgenden vier Typen entspricht:

- Reine **Translation**, falls \mathbf{D} die Einheitsmatrix ist.
- **Schraubung**, d.h. eine eigentliche Drehung (um einen nicht verschwindenden Winkel) zusammen mit einer Translation in Richtung der Drehachse. Im Spezialfall verschwindender Translation ist die Schraubung eine pure eigentliche Drehung.
- **Drehspiegelung**, d.h. Drehung um eine Achse (um einen nicht verschwindenden Winkel) und nachfolgende Spiegelung an einer zur Drehachse senkrechten Ebene. Hierbei ist keine Translation im Spiel.
- **Gleitspiegelung**, d.h. Spiegelung zusammen mit einer Translation um einen in der Spiegelebene liegenden Vektor.

Nach der im Jahre 1891 von Schoenflies und Fedorov abgeschlossenen vollständigen Klassifikation der Kristallsymmetrien unterscheidet man **230 verschiedene Raumgruppen**. Die Drehanteile \mathbf{D} aller Elemente der Form (3.3) einer Raumgruppe bilden eine Punktgruppe, nach der man die Raumgruppen in **Kristallklassen** einteilt. Die Punktgruppe muß eine Untergruppe der Holoedrie des Kristallgitters sein. Die sieben oben aufgezählten Holoedrien haben zusammen genau 32 Untergruppen. Daher gibt es **32 verschiedene Kristallklassen**. Die zu einer Kristallklasse P gehörigen Raumgruppen werden nach Schoenflies durch

einen oberen Index n in der Form P^n durchnummeriert. Die internationale Notation verwendet für die Punktgruppen eine symbolische Darstellung mittels Symmetrieelementen und kombiniert für die Raumgruppen den Gittertyp mit den Punktgruppensymbolen (siehe: International Tables for X-Ray Crystallography).

Die 32 kristallographischen Punktgruppen (siehe dazu G.F. Koster: “Properties of the 32 Point Groups”) sind zusammen mit ihren Untergruppenbeziehungen (Verbindungslinien) in der Abbildung auf der letzten Seite gezeigt. Dabei sind die 7 Holoedrien farbig markiert. Eine Kristallklasse wird dem Kristallsystem geringster Symmetrie zugerechnet, in dessen Holoedrie seine Punktgruppe enthalten ist. In der Abbildung sind alle Kristallklassen mit ihrem Kristallsystem durch gefärbte Linien verbunden.

Man beachte, daß die Punktgruppe zu einer Raumgruppe nicht notwendig deren Untergruppe sein muß. Wie oben schon bemerkt wurde, hängt die Translation \mathbf{t} , die zu einer Bewegung (3.3) gehört, von der Wahl des Koordinatenursprungs ab. Für 73 Raumgruppen ist es möglich, den Ursprung so zu legen, daß alle Drehanteile \mathbf{D} in der Raumgruppe mit verschwindender Translation $\mathbf{t} = \mathbf{0}$ vorkommen. Diese Raumgruppen nennt man **symmorph**. Für sie stammen alle vorkommenden Translationen aus der Translationsgruppe \mathcal{T} . Bei den nichtsymmorphen Raumgruppen gehören zu gewissen Punktgruppenelementen \mathbf{D} sogenannte **nicht-primitive Translationen**, die Bruchteile von Gittervektoren sind. Von den 36 Raumgruppen des kubischen Kristallsystems sind 23 symmorph und 13 nichtsymmorph.

Bemerkung zum Phänomen der Quasikristalle: Im Jahre 1984 wurden bei abgeschreckten $Al - Mn$ -Legierungen erstmals Laue-Diagramme mit scharfen Braggreflexen fünfzähliger Symmetrie beobachtet. Die Schärfe der Reflexe schien auf große Kristallite hinzuweisen; fünfzählige Symmetrie kann jedoch für Gitter mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Diese Beobachtung hat deshalb zunächst große Verwirrung hervorgerufen. Aufgelöst wird das Paradoxon durch die Einsicht, daß scharfe Braggreflexe nicht nur durch diskrete Translationsgitter hervorgerufen werden können, sondern auch durch diskrete Untermengen von Punktmengen, die durch nichtdiskrete dreidimensionale Vektorgruppen erzeugt werden. Solche Untermengen können durch geeignete Projektion von scheibenförmigen Ausschnitten aus höherdimensionalen Translationsgittern erzeugt werden. Die Quasikristalle haben daher keine Translationssymmetrie \mathcal{T} , sondern sind nichtperiodische Anordnungen von Atomen, die jedoch eine **Richtungsfernordnung** haben, bei der bestimmte charakteristische Verbindungsvektoren zwischen Atomen unendlich oft vorkommen.

Zum Abschluß dieses Kapitels werden wir die Konsequenzen der Kristallsymmetrie für makroskopische Eigenschaften von Kristallen diskutieren. Symmetrien erlauben gewisse allgemeingültige Aussagen über physikalische Eigenschaften von Kristallen. Wir werden dabei insbesondere die Nützlichkeit des Begriffs der Kristallklassen begreifen.

Als erstes Beispiel betrachten wir die elektrische Leitfähigkeit eines Kristalls. Sie

wird im allgemeinen durch den **Leitfähigkeitstensor** $\hat{\sigma}$ beschrieben, mit dem

$$J_i = \sum_j \sigma_{ij} E_j \quad (3.4)$$

gilt. Man kann zeigen, daß der Leitfähigkeitstensor die Symmetrie der Punktgruppe des Kristalls besitzt. Dies ist für symmorph Kristalle offensichtlich, weil jede Punktgruppenoperation angewendet auf den Kristall die gesamte Versuchsanordnung in sich überführt. Die für nichtsymmorph Kristalle auftretende nicht-primitive Translation ändert aber an diesem Resultat nichts, weil eine Translation in dem homogenen elektrischen Feld für die Messung der makroskopischen (homogenen) Stromdichte irrelevant ist. Wir können daher allgemein schließen, daß in jedem Falle, d.h. auch für nichtsymmorph Kristalle, tensorielle makroskopische Kristalleigenschaften immer die Symmetrie der Punktgruppe haben.

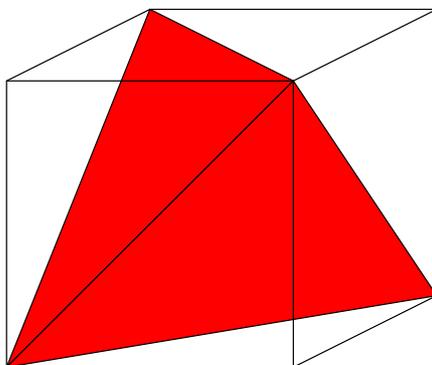
Für den hier zunächst betrachteten Leitfähigkeitstensor bedeutet das, daß für jedes Element \hat{D} aus der Punktgruppe \mathcal{P}

$$\hat{D}^{-1} \hat{\sigma} \hat{D} = \hat{\sigma} \quad \text{oder} \quad [\hat{D}, \hat{\sigma}] = 0 \quad (3.5)$$

gilt. Die Zahl der unabhängigen Elemente des Leitfähigkeitstensors, die ohne jegliche Symmetrien bis zu 9 sein kann, kann durch die Symmetrie erheblich eingeschränkt werden. Für kubische Kristalle insbesondere kann man folgern, daß sie immer eine völlig isotrope Leitfähigkeit besitzen, so daß gilt

$$\hat{\sigma} = \sigma \cdot \hat{1}. \quad (3.6)$$

Wir werden dies nun für die kleinste Punktgruppe des kubischen Systems, die Tetraedergruppe \mathbf{T} , zeigen, die eine Untergruppe der anderen vier kubischen Punktgruppen ist. Wir legen dazu das kartesische Koordinatensystem so, daß die zweizähligen Drehachsen des Tetraeders die Koordinatenachsen sind, wie in der folgenden Figur durch Einschreibung in einen Würfel verdeutlicht.



Die Tetraedergruppe wird dann durch die zweizähligen Drehachsen in Richtung der Würfelkanten und durch die dreizähligen Drehachsen in Richtung der Würfeldiagonalen aufgespannt. Durch die zweizähligen Drehungen können wir

die Vorzeichen eines beliebigen Paares von Komponenten umkehren, z.B. $x \rightarrow -x, y \rightarrow -y$. Dies würde eine Vorzeichenumkehr für alle nichtdiagonalen Elemente von $\hat{\sigma}$ bewirken, z.B. $\sigma_{x,z} \rightarrow -\sigma_{x,z}$; solche Elemente müssen daher verschwinden. Die dreizähligen Drehungen vertauschen die kartesischen Komponenten zyklisch, woraus die Gleichheit der Diagonalelemente von $\hat{\sigma}$ folgt. Insgesamt ergibt sich daraus die Eigenschaft (3.6).

Als zweites Beispiel betrachten wir den **piezoelektrischen Tensor** eines Kristalls. Er beschreibt die elektrische Polarisation \mathbf{P} , die durch eine Verzerrung eines Kristalls hervorgerufen wird. Da die Verzerrungen durch den Verzerrungstensor ϵ_{jk} beschrieben werden, muß der piezoelektrische Tensor \hat{c} ein Tensor dritter Stufe sein und es gilt

$$P_i = \sum_{jk} c_{ijk} \epsilon_{jk}. \quad (3.7)$$

Der Verzerrungstensor ist symmetrisch, $\epsilon_{jk} = \epsilon_{kj}$, und hat daher 6 unabhängige Komponenten. Daher hat der piezoelektrische Tensor im allgemeinen 18 unabhängige Komponenten und wir können die Symmetrie

$$c_{ijk} = c_{ikj} \quad (3.8)$$

annehmen. Falls die Punktgruppe eines Kristalls die Inversion enthält, die die Vorzeichen aller drei kartesischen Komponenten umkehrt, folgt $c_{ijk} = -c_{ijk} = 0$. Solche Kristalle können niemals piezoelektrisch sein.

Für kubische Kristalle untersuchen wir wieder die Implikationen der Kristallklasse \mathbf{T} . Hinsichtlich der Komponenten ijk unterscheiden wir hierzu drei Fälle:

1. $i = j = k$: Mit einer zweizähligen Drehung, die das Vorzeichen dieser Komponente umkehrt, folgt $c_{iii} = -c_{iii} = 0$.
2. Genau zwei gleiche Indizes: Mit einer zweizähligen Drehung um die Achse der gleichen Indizes wird das Vorzeichen des dritten Index umgekehrt und die Komponenten $c_{kii} = c_{iki} = c_{iik} = 0$ ($i \neq k$) müssen verschwinden.
3. Alle Indizes verschieden: Hier vertauscht die dreizählige Drehung die Indizes zyklisch und zusammen mit der Symmetrieeigenschaft (3.8) müssen alle 6 Komponenten dieser Art gleich sein.

Wir haben damit gezeigt, daß die piezoelektrischen Eigenschaften von Kristallen aus der Klasse \mathbf{T} durch einen einzigen Parameter gekennzeichnet sind:

$$c_{ijk} = \begin{cases} c & (i \neq j \neq k \neq i) \\ 0 & (\text{sonst}). \end{cases} \quad (3.9)$$

Für Kristalle der Klasse \mathbf{T}_d gilt dasselbe Ergebnis. Die vierzählige Achse der Klasse \mathbf{O} kann benutzt werden, um $c_{ijk} = -c_{ikj}$ zu zeigen. Hierzu verwendet man die Drehung, die j in k und k in $-j$ überführt. Daher sind auch Kristalle der Klasse \mathbf{O} niemals piezoelektrisch.

Damit wollen wir die expliziten Anwendungen beschließen. Der interessierte Leser kann sich durch die Bestimmung der Zahl der unabhängigen Komponenten des elastischen Tensors (vierter Stufe) kubischer Kristalle üben.

4. Einfache Kristallstrukturen

In diesem Kapitel wollen wir einige einfache, häufig vorkommende Kristallstrukturen vorstellen.

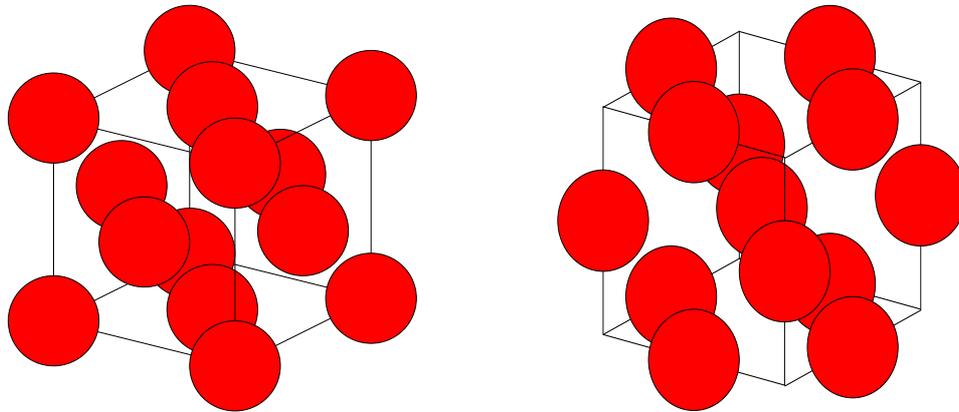
Die einfachsten Strukturen sind solche ohne Basis, die natürlich nur für chemische Elemente vorkommen können. Es zeigt sich, daß die Mehrzahl der Elemente in wenigen einfachen Strukturen kristallisieren, wie in dem folgenden Periodensystem gezeigt.

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Cs	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md			Lw

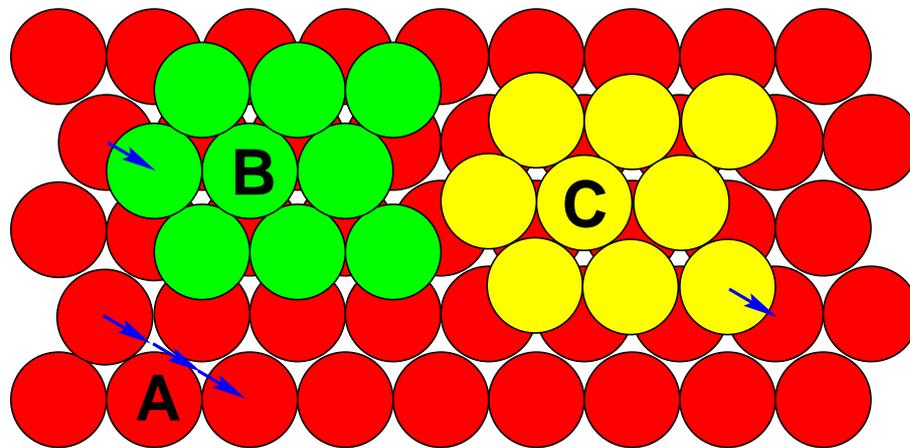
	bcc		fcc		hcp		dhcp		Diamant
---	-----	---	-----	---	-----	---	------	---	---------

Wir werden in diesem Kapitel acht einfache Strukturen aufzählen.

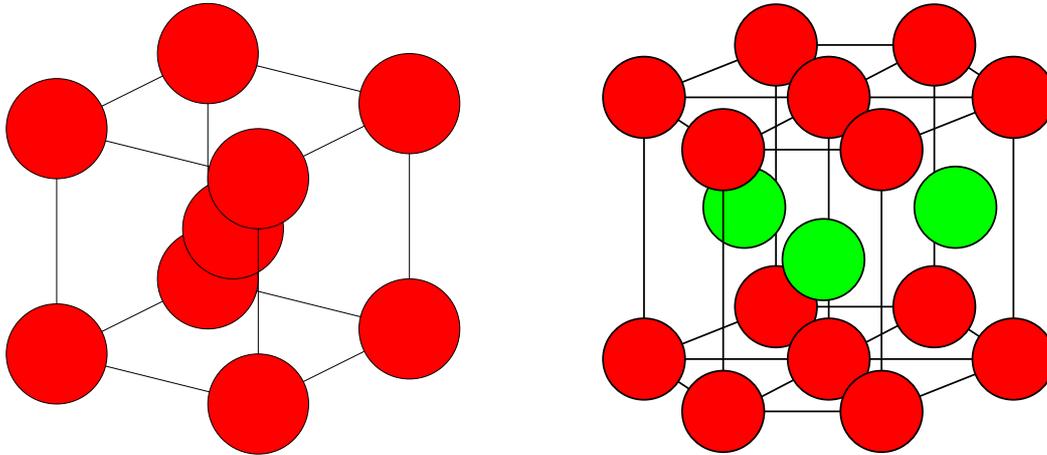
1. **Die fcc-Struktur** (Raumgruppe O_h^5 bzw. $Fm\bar{3}m$): Die Atome bilden ein kubisch flächenzentriertes Bravaisgitter, wie auf der nächsten Seite oben links gezeigt. Wenn man den Radius der Atome soweit vergrößert, daß sie einander berühren, erhält man eine **dichte Kugelpackung**. Es ist nicht möglich, Kugeln in drei Dimensionen dichter zu packen. Die dichte Kugelpackung ist besser zu erkennen, wenn man die würfelförmige konventionelle Elementarzelle um eine halbe Kantenlänge verschiebt, so daß die Atome im Zentrum der Zelle und auf den 12 Kantenmitten liegen, wie auf der nächsten Seite oben rechts gezeigt. Man erkennt jetzt leicht, daß jedes Atom in der fcc-Struktur 12 nächste Nachbarn besitzt. Außerdem sieht man, daß die Atome in Ebenen senkrecht zu den Würfel diagonalen in Form eines Dreiecksgitters dicht gepackt



sind. Diese Dreiecksgitterebenen sind dann so aufeinandergelegt, daß ein Atom der nächsten Ebene jeweils über dem Zentrum eines Dreiecks von Atomen liegt und mit diesem ein reguläres Tetraeder bildet. Wie die untenstehende Abbildung zeigt, gibt es zwei Möglichkeiten, die Ebenen aufeinanderzulegen. Auf eine Ebene der Position A kann eine Ebene der Position B oder C folgen. Die *fcc*-Struktur entsteht, wenn man die drei Positionen zyklisch wiederholt, z.B. indem man die Ebenen in der Reihenfolge ABCABC... stapelt (d.h. die nächste Ebene wird jeweils um einen blauen Vektor verschoben). Offenbar können durch andere Stapelfolgen andersartige dichte Kugelpackungen erzeugt werden. Darauf werden wir bei den folgenden Strukturen zurückkommen.

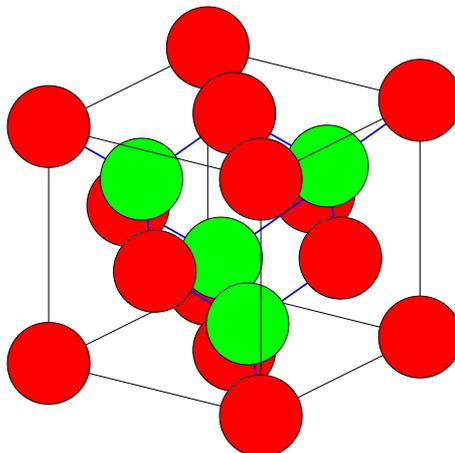


2. **Die *bcc*-Struktur** (Raumgruppe O_h^9 , $Im3m$): In dieser Struktur bilden die Atome ein kubisch raumzentriertes Bravaisgitter, wie auf der nächsten Seite oben links gezeigt. Jedes Atom hat 8 nächste Nachbarn in dieser Struktur, die weniger dicht gepackt ist als die *fcc*-Struktur.
3. **Die *hcp*-Struktur** (Raumgruppe D_{6h}^4 , $P6_3/mmc$, nichtsymmorph): Dies ist eine hexagonal dicht gepackte Struktur (*hcp* = hexagonal close-packed), die Dreiecksgitterebenen in der Stapelfolge ABABAB... packt. Es handelt sich hier um eine Struktur mit zwei Atomen pro Elementarzelle, die auf der folgenden Seite oben rechts gezeigt ist. Die roten Atome markieren drei Elementarzellen des hexagonalen Bravaisgitters. In jeder Elementarzelle liegt außer einem rot markierten Atom in Position A ein grün markiertes in Position B. Die Raumgruppe dieser Struktur legt das Verhältnis zwischen der



Seitenlänge a des Basissechsecks und der Prismenhöhe c nicht fest. Falls die Struktur jedoch eine dichte Kugelpackung sein soll, muß c gleich der doppelten Höhe des regulären Tetraeders mit der Kantenlänge a sein, d.h. $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1,633$. Bei Kristallen mit *hcp*-Struktur weicht der Wert des c/a -Verhältnisses meist nur wenig von diesem idealen Wert ab. Die Raumgruppe ist nichtsymmorph. (Sie enthält eine Schraubung mit nichtprimitiver Translation.)

4. **Die *dhcp*-Struktur** (Raumgruppe \mathbf{D}_{6h}^4 , $\mathbf{P6}_3/\mathbf{mmc}$): Diese hexagonale Struktur (*dhcp* = double hexagonal close-packed) mit derselben Raumgruppe wie die *hcp*-Struktur ist durch die Stapelfolge ABACABAC... gekennzeichnet. Gegenüber der *hcp*-Struktur ist die Elementarzelle in c -Richtung verdoppelt und enthält hier vier Atome. Bei idealem c/a -Verhältnis ist auch diese Struktur dicht gepackt.
5. **Die Diamantstruktur** (Raumgruppe \mathbf{O}_h^7 , $\mathbf{Fd3m}$): Die Diamantstruktur besteht aus einem kubisch flächenzentrierten Gitter (rot markierte Atome) mit Basis (grün markierte Atome). Gezeigt ist unten die konventionelle vierfache Elementarzelle der Kantenlänge a . Der Basisvektor $(a/4, a/4, a/4)$ verschiebt das grün markierte Gitter um ein Viertel der Würfeldiagonale. Daher liegt jedes Atom im Zentrum eines von seinen vier nächsten Nachbarn gebildeten regulären Tetraeders. In dieser löchrigen Struktur sind die Atome sehr locker gepackt. Obwohl die Struktur um jedes Atom nur die tetraedrische Symmetrie

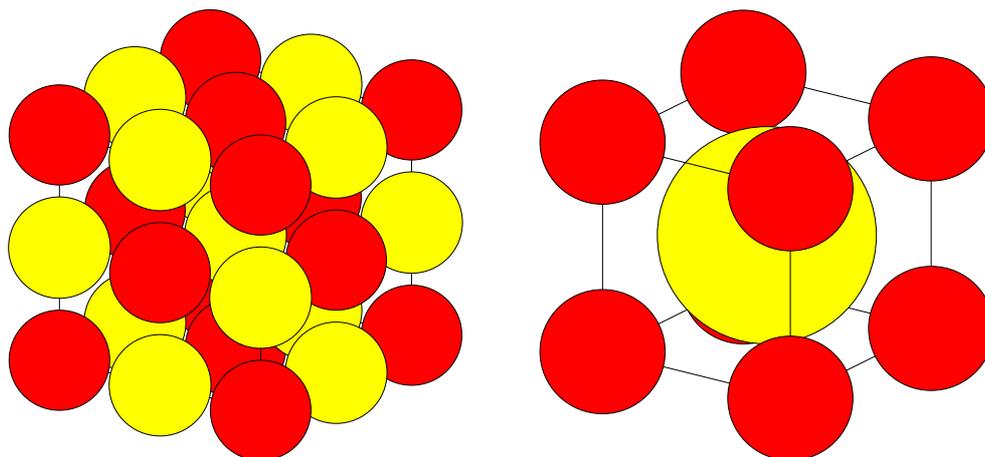


besitzt, gehört diese Struktur zur Kristallklasse O_h . Die Inversion ist tatsächlich ein Symmetrieelement dieser Struktur, wenn man sie um die Mitte der Verbindungslinie zwischen zwei benachbarten Atomen ausführt. Dies zeigt, daß die Raumgruppe der Diamantstruktur nichtsymmorph ist. Wenn der Ursprung ins Zentrum eines Atoms gelegt wird, sind die Elemente der Tetraedergruppe T_d in der Raumgruppe enthalten, die Inversion jedoch nur, wenn sie um eine nichtprimitive Translation (einen der Vektoren $(\pm a/4, \pm a/4, \pm a/4)$) ergänzt wird.

Das auf der Seite 28 gezeigte Periodensystem kennzeichnet die Elemente, die in einer der oben vorgestellten Strukturen kristallisieren. Die Häufigkeit der Strukturen *fcc* und *hcp* kann man so deuten, daß die Atome aufgrund einer isotropen Anziehung dichte Kugelpackungen einnehmen möchten. Offenbar wird die dichte Packung aber bei metallischer Bindung - siehe hierzu besonders die Alkalimetalle - nicht immer angestrebt. Die Diamantstruktur, in der die Atome sehr locker gepackt sind, weist klar auf die Bedeutung gerichteter kovalenter Bindungen hin. Wir werden diese Bindungstypen im nächsten Kapitel diskutieren.

Im folgenden werden wir drei weitere Strukturen vorstellen, in denen eine Vielzahl von zweikomponentigen Verbindungen kristallisieren.

6. **Die Kochsalzstruktur** (Raumgruppe O_h^5 , $Fm\bar{3}m$): Hier liegen die Anionen und die Kationen auf je einem *fcc*-Gitter, die um den Basisvektor $(a/2, a/2, a/2)$ gegeneinander verschoben sind. Wie unten links gezeigt ist, ist dadurch jedes Ion von sechs Ionen der anderen Sorte umgeben. (Wenn die Anionen und die Kationen identische Objekte wären, hätten wir eine einfach kubische Bravaisstruktur.)



7. **Die CsCl-Struktur** (Raumgruppe O_h^1 , $Pm\bar{3}m$): Hier liegen die Anionen und die Kationen auf je einem einfach kubischen Gitter, die um den Basisvektor $(a/2, a/2, a/2)$ gegeneinander verschoben sind. Hier ist jedes Ion von acht Ionen der anderen Sorte umgeben, wie in der obigen rechten Abbildung zu sehen ist. (Wenn die Anionen und die Kationen hier identische Objekte wären, hätten wir eine kubisch raumzentrierte Bravaisstruktur.)

8. **Die Zinkblendestruktur** (Raumgruppe \mathbf{T}_d^2 , $\mathbf{F}\bar{4}3\mathbf{m}$, symmorph): Sie hat ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit derselben Basis wie die Diamantstruktur, nur enthält die Elementarzelle hier nicht zwei identische Atome, sondern je ein Anion und ein Kation. Die Struktur entspricht der Abbildung auf Seite 30, wenn man die roten Atome mit den *Zn*-Ionen und die grünen Atome mit den *S*-Ionen identifiziert. Anders als bei der Diamantstruktur ist die Inversion hier kein Symmetrieelement und daher gehört diese Struktur zur Kristallklasse \mathbf{T}_d .

5. Bindung der Kristalle

In diesem Kapitel wollen wir uns einen ersten elementaren Einblick in die Bindung der Kristalle verschaffen. Man unterscheidet eine Reihe verschiedener Arten von Bindung, insbesondere die van der Waals-Bindung, die ionische Bindung, die kovalente Bindung und die metallische Bindung. Diese Bindungstypen sind idealisierte Grenzfälle, von denen in realen Kristallen oft mehrere zusammenwirken.

a) Die van der Waals-Bindung:

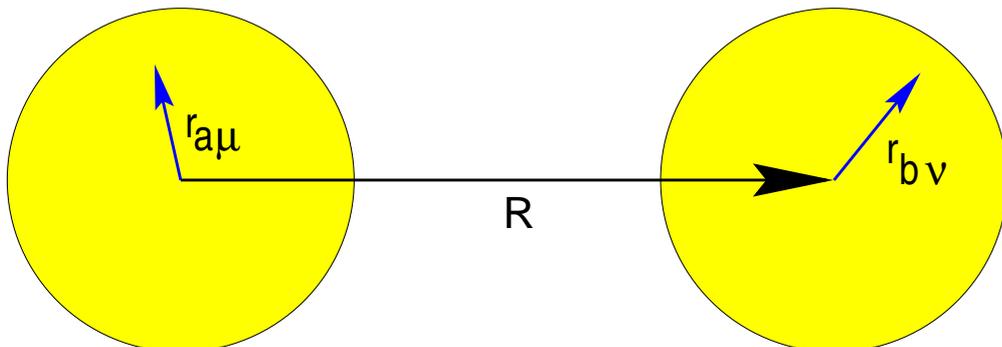
Edelgase bilden die am einfachsten zu verstehenden Kristalle. Das liegt daran, daß die Edelgasatome aufgrund ihrer gefüllten Elektronenschalen sehr starre, schwer zu deformierende kugelsymmetrische Atome sind. Sie können als elementare Bausteine betrachtet werden, die einer effektiven Paarwechselwirkung unterliegen. Die effektive Wechselwirkung hat zwei wesentliche Ursachen, die man qualitativ leicht verstehen kann. Quantitativ kann man die Parameter der im folgenden erläuterten Wechselwirkung z.B. aus den Virialkoeffizienten in der Gasphase experimentell bestimmen, ohne irgendwelche Festkörpereigenschaften ins Spiel zu bringen.

Die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen in großem Abstand R ist durch die attraktive **van der Waals-Wechselwirkung**

$$U(R) \sim -C/R^6 \quad (R \rightarrow \infty) \quad (5.1)$$

gegeben. Diese effektive Wechselwirkung hat ihre Ursache in der Coulombwechselwirkung zwischen den geladenen Konstituenten der Atome und rührt daher, daß in einem Atom durch die Anwesenheit eines anderen ein **elektrisches Dipolmoment induziert** wird. Wir wollen die van der Waals-Anziehung im folgenden kurz mittels einer einfachen quantenmechanischen Störungsrechnung ableiten.

Wir betrachten dazu zwei (der Einfachheit halber) identische Atome a und b mit je Z Elektronen im Abstand R , der groß gegen den Atomradius sein soll. Die Lagen der Elektronen bezeichnen wir mittels der Vektoren $\mathbf{r}_{a\mu}$ und $\mathbf{r}_{b\nu}$, wie in der folgenden Abbildung gezeigt.



Der Operator der Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen setzt sich aus den Coulombwechselwirkungen zwischen den Ladungen der beiden Atome zusammen

und lautet in atomaren Einheiten

$$V = \frac{Z^2}{R} - Z \sum_{\mu=1}^Z \left(\frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_{a\mu}|} + \frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{b\mu}|} \right) + \sum_{\mu,\nu=1}^Z \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_{a\mu} + \mathbf{r}_{b\nu}|}. \quad (5.2)$$

Für Abstände R , die groß gegen die Atomradien r sind, brauchen wir die Multipolentwicklung

$$\frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} = \frac{1}{R} + \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}}{R^3} + \frac{3(\mathbf{R} \cdot \mathbf{r})^2 - r^2 R^2}{2R^5} + O(R^{-4}), \quad (5.3)$$

die eingesetzt in den Wechselwirkungsoperator (5.2) die folgende Entwicklung ergibt:

$$V = \frac{-1}{R^3} [3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}_a)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}_b) - \mathbf{p}_a \cdot \mathbf{p}_b] + O(R^{-4}). \quad (5.4)$$

Hier ist $\mathbf{n} = \mathbf{R}/R$ der Einheitsvektor in Richtung der Verbindungsachse und

$$\mathbf{p}_a = \sum_{\mu} \mathbf{r}_{a\mu}, \quad \mathbf{p}_b = \sum_{\nu} \mathbf{r}_{b\nu} \quad (5.5)$$

sind die Operatoren des Dipolmoments der Atome a und b . Der führende Beitrag V_{dd} der Ordnung $1/R^3$ in (5.4) beschreibt die Dipol–Dipol–Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen. Er stammt aus dem Quadrupolterm der Multipolentwicklung (5.3).

Im Grundzustand $|0\rangle$ tragen die Edelgasatome kein Dipolmoment. Deshalb gilt für beide Atome $\langle 0|\mathbf{p}|0\rangle = 0$ und der Erwartungswert von V_{dd} im Grundzustand $|0,0\rangle = |0\rangle_a|0\rangle_b$ des Gesamtsystems verschwindet:

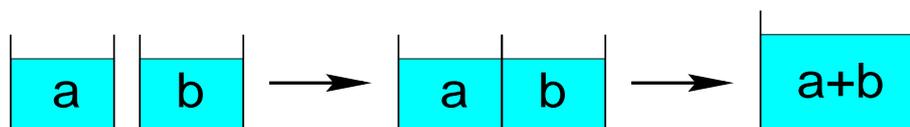
$$\langle 0,0|V_{dd}|0,0\rangle = 0. \quad (5.6)$$

(Wegen der Kugelsymmetrie der Ladungsverteilung gilt ein analoges Ergebnis für alle Terme höherer Ordnung in der Entwicklung (5.4), so daß der Grundzustandserwartungswert in keiner endlichen Ordnung $1/R^n$ einen Beitrag ergibt.) Die van der Waals–Wechselwirkung resultiert aus der Störungsrechnung zweiter Ordnung nach V_{dd} und lautet

$$U(R) = \frac{-1}{R^6} \sum_{m,n} \frac{|\langle m,n|3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}_a)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}_b) - \mathbf{p}_a \cdot \mathbf{p}_b|0,0\rangle|^2}{\Delta E_m + \Delta E_n}. \quad (5.7)$$

Damit haben wir die quantenmechanische Herkunft der attraktiven Wechselwirkung (5.1) zwischen zwei Edelgasatomen verstanden und einen expliziten Ausdruck für die Stärke C dieser Wechselwirkung erhalten. Der erhaltene Ausdruck für C kann auf die (dynamische) **Polarisierbarkeit** der Atome zurückgeführt werden.

Bei kleinen Abständen stoßen Atome einander ab. Diese sogenannte **Pauli-abstoßung** ist eine unmittelbare Konsequenz der quantenmechanischen Austauschsymmetrie der elektronischen Zustände und resultiert in erster Linie aus der **Erhöhung der kinetischen Energie aufgrund des Pauliverbots**. Die Berechnung der Pauliabstoßung ist nicht so einfach, zumal auch sie sich aus einem delikaten Kompromiß zwischen kinetischer und potentieller Energie ergibt. Wenn wir diese Komplikation einmal ignorieren, können wir im Gedankenexperiment wie im folgenden verdeutlicht zwei Potentialtöpfe betrachten, die bei einer vorgegebenen Dichte bis zur Fermienergie mit Elektronen (türkis) gefüllt sind. Die Gesamtenergie steigt an, wenn man die Elektronen in einen gemeinsamen Topf füllt, dessen Volumen kleiner als die Summe der beiden Einzelvolumina ist.



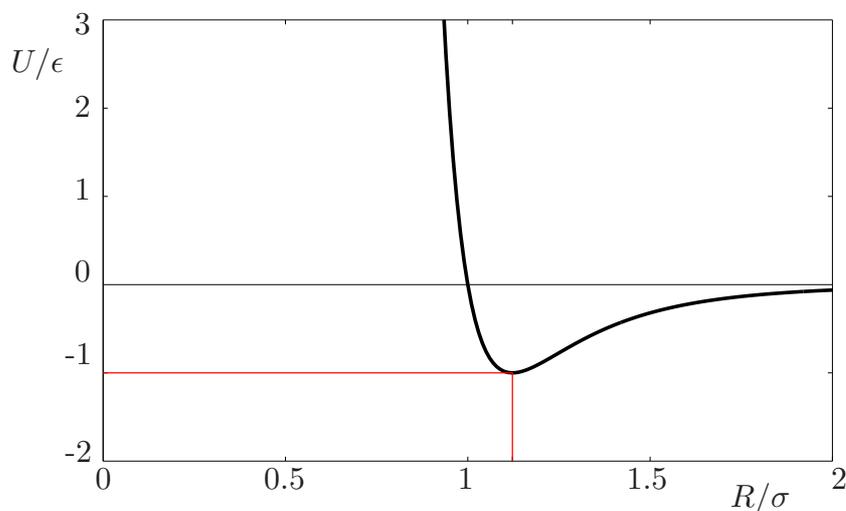
Die Pauliabstoßung ergibt ein bei kurzen Atomabständen steil ansteigendes Potential, auf dessen genaue Abstandsabhängigkeit es nicht so sehr ankommt. Aus Gründen der Bequemlichkeit wird es oft als

$$U(R) \sim B/R^{12} \quad (R \rightarrow 0) \quad (5.8)$$

angenommen, so daß das Gesamtpotential zwischen zwei Atomen ein sogenanntes **6-12-** oder **Lenard-Jones-Potential** wird, das in der üblichen Parametrisierung als

$$U(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (5.9)$$

geschrieben wird. Die Parameter ϵ und σ sind so gewählt, daß das Potential bei



$R = \sigma$ das Vorzeichen wechselt und daß es am Minimum bei $R = 2^{1/6}\sigma \approx 1,122\sigma$ den Wert $-\epsilon$ hat.

Für die potentielle Energie eines Kristalls mit N Atomen, die paarweise einer Lenard–Jones–Wechselwirkung unterliegen, erhalten wir nun

$$U_{pot} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(R_{ij}) = \frac{N}{2} \sum_{j(\neq i)} U(R_{ij}). \quad (5.10)$$

Hier wurde in der rechten Formel angenommen, daß alle N Atome i den gleichen Beitrag liefern. Damit sind Oberflächeneffekte vernachlässigt worden, die aber keinen extensiven Beitrag ergeben. Außerdem wurde die Äquivalenz aller Atompositionen in der Elementarzelle vorausgesetzt. Diese Annahme stimmt für die *fcc*- und für die *hcp*-Struktur, die wir hier betrachten wollen. (Für andere Strukturen wie die *dhcp*-Struktur wäre eine Mittelung über die Atome i in einer Elementarzelle vorzunehmen.)

Wenn R der Abstand nächster Nachbarn in der dichten Kugelpackung ist, die wir betrachten, schreiben wir die Abstände zu allen Nachbarn als $R_{ij} = R \cdot p_{ij}$. Die Zahlen p_{ij} sind dann gleich 1 für die nächsten Nachbarn und hängen nur noch von der Struktur ab. Zur Berechnung der Gittersummen in (5.10) mit dem aus Potenzen bestehenden Potential (5.9) braucht man offenbar nur Gittersummen der Art

$$C_n = \sum_{j(\neq i)} p_{ij}^{-n} \quad (5.11)$$

zu kennen. Mit solchen Gittersummen schreibt sich die potentielle Energie nunmehr sehr einfach als

$$U_{pot}(R) = 2N\epsilon \left[\frac{C_{12}}{(R/\sigma)^{12}} - \frac{C_6}{(R/\sigma)^6} \right]. \quad (5.12)$$

Aus dieser Gleichung können wir jetzt nach der Vorschrift (1.7) den **Gleichgewichtsabstand** R_0 durch Minimierung bestimmen und erhalten die Relation

$$(R_0/\sigma)^6 = 2 \frac{C_{12}}{C_6}. \quad (5.13)$$

Da wegen $p_{ij} \geq 1$ die Ungleichung $C_{12} < C_6$ gilt, finden wir einen Gleichgewichtsabstand unterhalb des Minimums des Paarpotentials (5.9). Dies geht auf den Druck zurück, den die der van der Waals–Anziehung unterliegenden weiteren Nachbarn auf die nächsten ausüben.

Mit dem Gleichgewichtsabstand (5.13) finden wir für die **Bindungsenergie** des Kristalls den Wert

$$U_{pot}(R_0) = -N\epsilon \frac{C_6^2}{2C_{12}}. \quad (5.14)$$

Mit diesem Ergebnis können wir jetzt die Frage nach der Struktur aufwerfen, die die tiefste Bindungsenergie besitzt. Offensichtlich braucht man nur Strukturen in Betracht zu ziehen, bei denen die Atome so dicht wie möglich gepackt sind. Es

stellt sich heraus, daß verschiedene dichte Kugelpackungen sich nur sehr wenig in der Bindungsenergie unterscheiden. Die Berechnung der Gittersummen C_6 und C_{12} ergibt

$$C_6 = \begin{cases} 14,4539 & (\text{fcc}) \\ 14,4549 & (\text{hcp}) \end{cases}, \quad C_{12} = \begin{cases} 12,1319 & (\text{fcc}) \\ 12,1323 & (\text{hcp}) \end{cases}. \quad (5.15)$$

Beide Gittersummen haben für die *hcp*-Struktur den größeren Wert. Da der Unterschied zwischen *hcp* und *fcc* aber bei C_6 größer als bei C_{12} ist und da C_6 in die Bindungsenergie quadratisch eingeht, kann nur die *hcp*-Struktur den Wettbewerb gewinnen. Die Rechnung ergibt

$$U_{\text{pot}}(R_0) = -N\epsilon \begin{cases} 8,61016 & (\text{fcc}) \\ 8,61107 & (\text{hcp}) \end{cases}. \quad (5.16)$$

Die (um etwa 10^{-4}) bessere Bindung in der *hcp*-Struktur hängt nicht von der genauen Form des Paarpotentials ab. Wie man der Information im Periodensystem auf Seite 28 entnimmt, entspricht dieses Ergebnis nicht der beobachteten *fcc*-Struktur der Edalgaskristalle. Es stellt sich daher die Frage, ob **Quantenkorrekturen** in der Lage wären, die *fcc*-Struktur zu stabilisieren. Wir wollen deshalb jetzt die Größenordnung der Quantenkorrekturen zur Bindungsenergie durch eine einfache Betrachtung abschätzen.

Dazu modellieren wir die Quantenfluktuationen eines Kerns durch den Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators (in atomaren Einheiten)

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \frac{m}{M} P^2 + \frac{\alpha}{2} R^2. \quad (5.17)$$

Hierbei schätzen wir die Federkonstante α grob durch die **Kohäsionsenergie** (= Bindungsenergie pro Atom) ab. Die Nullpunktsenergie dieses harmonischen Oszillators ist

$$\langle \mathcal{H} \rangle_0 = \sqrt{\frac{m}{M}} \alpha. \quad (5.18)$$

[Eine schnelle Herleitung dieser Formel erfolgt mit Hilfe der Unschärferelation $\langle R^2 \rangle \langle P^2 \rangle = 1$ und des Virialsatzes $\frac{m}{M} \langle P^2 \rangle = \alpha \langle R^2 \rangle$.] In der folgenden Tabelle sind die Kohäsionsenergien der Edalgaskristalle in atomaren Einheiten, die Massenverhältnisse sowie die (5.18) entsprechenden Nullpunktsenergien in Einheiten der Kohäsionsenergie zusammengestellt.

	Xe	Kr	Ar	Ne	NaCl
α [2Ry]	0,0063	0,0043	0,0029	0,0007	0,29
$M/m \cdot 10^{-4}$	24	15	7,3	3,7	5
$\langle \mathcal{H} \rangle_0 / \alpha$	0,026	0,04	0,07	0,19	0,008

Von den schweren zu den leichten Edelgasen nimmt die Bedeutung der Nullpunktsenergie zu; sie schwächt die Bindung (in dieser sehr qualitativen Abschätzung) um

2,6% beim *Xe* und um 19% beim *Ne*. Angesichts dieser Zahlen ist es gar nicht so verwunderlich, daß die Quantenfluktuationen beim *He* die Kristallisierung (unter Normaldruck) verhindern. Wie man sieht, hat die Abnahme der Massen für das Anwachsen der Quantenfluktuationen die gleiche Bedeutung wie die Abnahme der Kohäsionsenergie.

Anhand der obigen Abschätzung der Größenordnung der Quanteneffekte erscheint es durchaus möglich, daß die *fcc*-Struktur durch Quantenkorrekturen stabilisiert wird. Eine um 1% geringere Nullpunktsenergie bei der *fcc*-Struktur würde schon ausreichen.

Wir wollen jetzt den Gleichgewichtsatomabstand R_0 mit den experimentellen Werten vergleichen. Aus unserer Gleichung (5.13) folgt mit (5.15) der theoretische Wert

$$R_0 = 1,09 \sigma. \quad (5.19)$$

Die experimentellen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

	Xe	Kr	Ar	Ne
R_0/σ	1,09	1,10	1,11	1,14

Die Übereinstimmung bei den schweren Edelgasen ist sehr befriedigend, die Abweichung bei den leichten wird durch Quantenfluktuationen erklärt, wobei die Asymmetrie des interatomaren Potentials um sein Minimum eine Erhöhung des Gleichgewichtsabstands durch die Nullpunktsschwankungen schon nahelegt.

Zum Abschluß wollen wir noch den **Kompressionsmodul** der Edelgaskristalle berechnen. Er ist durch die Formel

$$B = -V \frac{dp}{dV} = V \frac{d^2U}{dV^2} \quad (5.20)$$

definiert, wo V das Volumen des Kristalls ist. Eine einfache geometrische Überlegung ergibt für dichte Kugelpackungen die Beziehung $V = NR^3/\sqrt{2}$, mit der wir (5.12) in

$$U_{pot}(V) = 2N\epsilon \left[\frac{C_{12}}{(\sqrt{2}V/N\sigma)^4} - \frac{C_6}{(\sqrt{2}V/N\sigma)^2} \right] \quad (5.21)$$

umwandeln können. Mit dem Gleichgewichtsvolumen $V_0 = N\sigma^3 \sqrt{C_{12}/C_6}$ bei verschwindendem Druck erhalten wir schließlich

$$B_0 = \frac{4\epsilon}{\sigma^3} \cdot \frac{C_6^{5/2}}{C_{12}^{3/2}} = 75,2 \frac{\epsilon}{\sigma^3}. \quad (5.22)$$

Der Vergleich dieses Ergebnisses mit den experimentellen Werten erlaubt eine kritische Analyse des verwendeten Modells, weil der Kompressionsmodul empfindlicher von den Modellparametern abhängt als der Gleichgewichtsabstand und die Kohäsionsenergie.

b) Die ionische Bindung:

Die ionische Bindung ist durch die Modellvorstellung gegeben, daß starre Ionen sich ähnlich wie die Edelgasatome zu einer kristallinen Struktur zusammenfügen. Die durch die Coulombwechselwirkung zwischen den Ionen dominierte Bindung ist sehr viel stärker als die van der Waals-Bindung. Dieses Modell beschreibt insbesondere die Alkali-Halogenide in sehr guter Näherung. Die Alk^{+} - und Hal^{-} -Ionen haben Edelgaskonfiguration und sind daher ebenfalls kugelsymmetrisch und schwer polarisierbar. Wir machen für die Wechselwirkung zwischen den Ionen i und j mit Abstand R den Ansatz

$$U_{ij}(R) = u(R) + \frac{q_i q_j}{R}. \quad (5.23)$$

Hier steht neben der langreichweitigen Coulombwechselwirkung ein Potential $u(R)$, das die Pauliabstoßung und die van der Waals-Anziehung der Ionen enthält. Dabei ist die Berücksichtigung der Pauliabstoßung von essentieller Bedeutung, weil nur sie den Kollaps des Kristalls verhindert. Wir werden dagegen die van der Waals-Anziehung hier nicht in Betracht ziehen, weil sie viel schwächer als die Coulombanziehung ist. Wegen der kurzen Reichweite der Pauliabstoßung erscheint es außerdem sinnvoll, ihre Wirkung ganz auf einander unmittelbar berührende Ionen zu beschränken. Mit diesen Annahmen erhalten wir in Analogie zu (5.12) für die potentielle Energie eines Kristalls von N Molekülen aus q -fach geladenen Ionen $X^{+q}Y^{-q}$

$$U_{pot}(R) = N \left(zu(R) - \alpha \frac{q^2}{R} \right). \quad (5.24)$$

Hier ist R wieder der Abstand nächster Nachbarn, z die Anzahl der ein Ion berührenden Ionen und

$$\alpha = - \sum_{j(\neq i)} \frac{\text{sign}(q_i q_j)}{p_{ij}} \quad (5.25)$$

eine (5.11) analoge Gittersumme für das Coulombpotential, die sogenannte **Madelung-Konstante**, die nur von der Struktur des Kristalls abhängt. (Wie auf Seite 36 haben wir $R_{ij} = R \cdot p_{ij}$ gesetzt.) Die Berechnung der Madelung-Konstanten ist wegen der sehr schlechten Konvergenz der Gittersummen nicht trivial und gelingt am besten mittels der sogenannten **Ewald-Summation** (siehe dazu Anhang A). Die Werte der Madelung-Konstanten für drei wichtige Strukturen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

	NaCl	CsCl	ZnS
α	1,7476	1,7627	1,6381
V/NR^3	2	$8/3\sqrt{3}$	$16/3\sqrt{3}$
z	6	8	4

Die angegebenen Werte sind trotz der sehr verschiedenen Strukturen einander erstaunlich nahe.

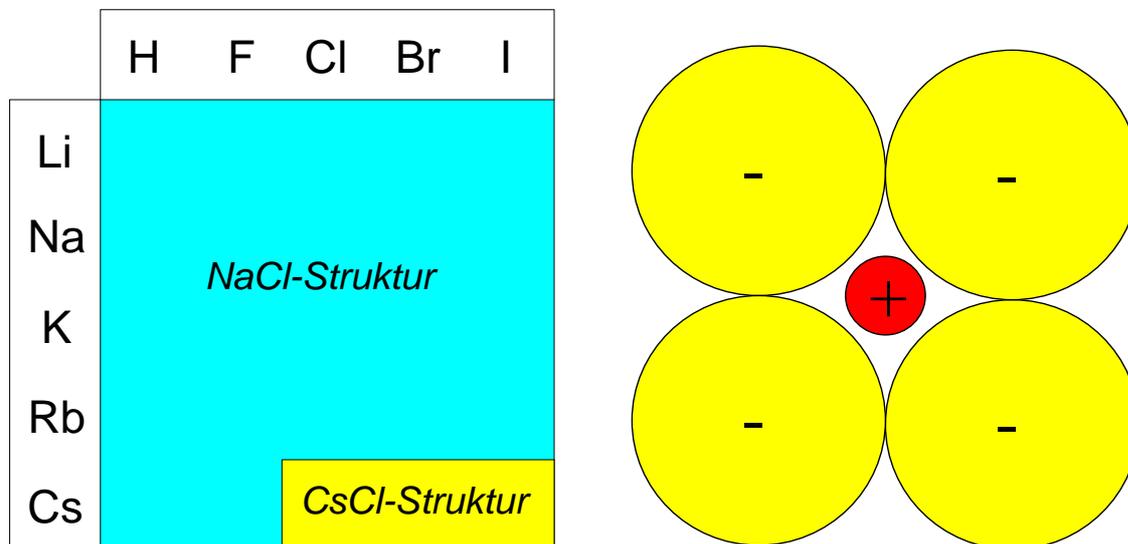
Der Gleichgewichtsabstand $R = R_0$ bei verschwindendem Druck bestimmt sich aus der Gleichung

$$zu'(R_0) + \alpha \frac{q^2}{R_0^2} = 0. \quad (5.26)$$

Für den Kompressionsmodul bei verschwindendem Druck brauchen wir wieder die Beziehung zwischen Kristallvolumen V und Ionenabstand R , für die wir die Konstanten $c = V/NR^3$ definieren, die wir in der letzten Tabelle schon aufgeführt haben. Wegen $(dU/dR)|_{R_0} = 0$ gilt $B = V(d^2U/dR^2) \cdot (dR/dV)^2|_{R_0}$ oder

$$B = \left(zu''(R_0) - 2\alpha \frac{q^2}{R_0^3} \right) \frac{1}{9cR_0}. \quad (5.27)$$

Offenbar läßt sich aus dem Gitterabstand R_0 die Kraft $u'(R_0)$, aus dem Modul B die zweite Ableitung $u''(R_0)$ und aus der Kohäsionsenergie das Potential $u(R_0)$ bestimmen. Es stellt sich heraus, daß ein Exponentialansatz $u(R) = \lambda e^{-R/\sigma}$ in der Lage ist, alle drei Größen mit einer typischen Abfalllänge von $\sigma \approx 0,1R_0$ zu beschreiben. Da der Pauliterm in der Gleichgewichtsbedingung (5.26) gleich dem Coulombterm ist, macht er deshalb in der Bindungsenergie (5.24) etwa 10% des Coulombterms aus, während er im Modul (5.27) etwa 10-mal größer als der Coulombterm ist und diesen stark dominiert.



Von Seiten der Coulombenergie würde die *CsCl*-Struktur bevorzugt, weil die Madelung-Konstante für diese Struktur den größten Wert hat. Der 1%-ige Vorteil gegenüber der *NaCl*-Struktur kann aber durch den 10%-igen Pauliterm ausgeglichen werden, der proportional zur Koordinationszahl z ist. Die aus (5.26) folgende Abhängigkeit des Gleichgewichtsabstands R_0 von z bewirkt zwar auch eine indirekte Abhängigkeit der Bindungsenergie von z , die aber im Gleichgewicht wegen $dU/dR = 0$ nicht vorhanden ist, und es gilt $dU_{pot}/dz = \partial U/\partial z = Nu(R_0) > 0$. Tatsächlich begünstigt die kleinere Koordinationszahl $z = 6$ die *NaCl*-Struktur gegenüber der *CsCl*-Struktur mit $z = 8$. Wie die oben links stehende Tabelle

zeigt, gibt dieser Gesichtspunkt bei der Mehrzahl der Alkalihalogenide den Ausschlag. Um das Auftreten der $CsCl$ -Struktur überhaupt zu verstehen, muß man sich die Radien der Ionen vor Augen führen. Wenn nämlich der Radius des Kations zu klein ist ($R_+ < (\sqrt{3} - 1)R_-$ für die $CsCl$ -Struktur), wirkt die Pauliabstoßung nicht zwischen Kationen und Anionen, sondern zwischen Anionen allein. Für z muß man dann die Zahl der zweiten Nachbarn einsetzen, die für die $CsCl$ -Struktur durch $z = 6$ gegeben ist. Diese Situation ist oben rechts (in einem zweidimensionalen Kristall) dargestellt.

In der Tabelle auf Seite 37 ist die Kohäsionsenergie für $NaCl$ angefügt, die zeigt, um wie viel die ionische Bindung stärker als die van der Waals-Bindung ist. Gleichzeitig erkennt man die untergeordnete Bedeutung von Quantenkorrekturen für Ionenkristalle.

c) Die kovalente Bindung:

Wenn man Atome zu Kristallen zusammenfügt, wird sich immer auch die elektronische Wellenfunktion adjustieren. Der dadurch entstehende Beitrag zur Bindung heißt **kovalent** und man spricht von kovalent gebundenen Systemen, wenn dieser Beitrag überwiegt.

Prominente Beispiele für kovalente Bindung bilden die Kristalle mit **Diamantstruktur** (C , Si , Ge). Die Löchrigkeit dieser Struktur läßt erkennen, daß dichte Packung hier nicht angestrebt wird. Wegen der Gleichwertigkeit aller Atome ist auch kein ionischer Beitrag zur Bindung zu erwarten. Die kovalente Bindung wird dadurch erreicht, daß ein Teil der Elektronenladung sich von den Atomen auf die Verbindungslinie zwischen nächsten Nachbarn verschiebt und so zu einem **Gewinn an potentieller (wie auch kinetischer) Energie** führt. Das einfachste Beispiel für diese Art von Bindung liefert die aus der elementaren Quantenmechanik bekannte Heitler-London-Näherung für das Wasserstoffmolekül. Charakteristisch für die kovalente Bindung ist die räumliche Ausrichtung der Bindungsladungen, die im Falle der Diamantstruktur für die tetraedrische Koordination der Atome verantwortlich ist. Offensichtlich erfordert die quantitative Erfassung der kovalenten Bindung eine vollständige Berechnung der Elektronenstruktur. Deshalb konnten wir sie hier nur kurz qualitativ beschreiben.

Bei vielen Kristallen liegt eine Bindung vor, die sowohl ionische als auch kovalente Anteile hat. Ein besonders lehrreiches Beispiel dafür bieten die folgenden Verbindungsklassen mit zunehmender Valenz der Partner: Alkali-Halogenide (als 1-7-Verbindungen), Erdalkali-Chalkogenide (als 2-6-Verbindungen), 3-5-Verbindungen (mit den wichtigen Halbleitern $GaAs$ und $InSb$) und schließlich die Elemente mit Diamantstruktur (die 4-4-Verbindungen C , Si und Ge). Die 1-7-Verbindungen sind wie oben besprochen überwiegend ionisch gebunden. Bei den 2-6-Verbindungen ist das zweite Elektron nicht mehr so stark an das Schwefelion gebunden und bewirkt einen kovalenten Bindungsanteil. Wenn dieser Anteil groß genug ist, kann ein Übergang von der ionisch dominierten $NaCl$ -Struktur zu der kovalent dominierten ZnS -Struktur stattfinden. Die Tabelle auf der nächsten Seite zeigt, wie dieser Übergang in den Sulfiden erfolgt. Bei den 3-5-Verbindungen

ist der kovalente Charakter bereits so stark, daß sie die *ZnS*-Struktur haben. Bei den 4-4-Verbindungen gibt es schließlich keinen Grund mehr für einen ionischen Anteil der Bindung.

MgS CaS SrS BaS	ZnS CdS HgS
<i>NaCl-Struktur</i>	<i>ZnS-Struktur</i>

d) Die metallische Bindung:

Die Bindung der Metalle kommt ebenfalls dadurch zustande, daß die Valenzelektronen nicht an ein Atom gebunden sind. Im Unterschied zur kovalenten Bindung gibt es hier aber keinen Nachbarn, der zur Aufnahme eines abgegebenen Valenzelektrons neigt. Es entstehen daher keine gerichteten Bindungen, sondern die Valenzelektronen breiten sich frei nach allen Richtungen aus und werden zu **Leitungselektronen**. Wir werden im Kapitel 16 aufgrund einer einfachen Überlegung einsehen, daß die metallische Bindung hauptsächlich auf eine **Reduktion der kinetischen Energie** der Elektronen zurückzuführen ist. Quantitativ kann die metallische Bindung ebenfalls nur mittels einer vollen Berechnung der Elektronenstruktur erfaßt werden.

II. Gitterschwingungen

6. Die Born–Oppenheimer–Entwicklung

Mit diesem Kapitel werden wir an die qualitativen Vorbetrachtungen zur adiabatischen Näherung im Kapitel 1 anschließen, indem wir eine formale Entwicklung nach Potenzen des in Gleichung (1.12) definierten Parameters κ durchführen, die uns eine Beschreibung der Bewegung der Kerne liefern wird. Ausgangspunkt der Entwicklung ist die adiabatische Bewegung der Elektronen, die durch den Hamiltonoperator \mathcal{H}_a in (1.3) beschrieben wird. Zur Vereinfachung der Notation fassen wir alle N Elektronenkoordinaten $\{\mathbf{r}_i\}$ in dem hochdimensionalen Vektor \mathbf{r} und alle N Kernkoordinaten $\{\mathbf{R}_k\}$ analog in dem Symbol \mathbf{R} zusammen. Dann lautet das Eigenwertproblem der adiabatischen Bewegung der Elektronen

$$\mathcal{H}_a(\mathbf{R})\varphi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \epsilon_n(\mathbf{R})\varphi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (6.1)$$

Hier sind die Kernorte \mathbf{R} als beliebig vorzugebende Parameter zu verstehen, von denen der Hamiltonoperator \mathcal{H}_a , die Eigenwerte ϵ_n und die elektronischen Eigenfunktionen $\varphi_n(\mathbf{r})$ abhängen. Auf die Lösung dieses Eigenwertproblems werden wir im Abschnitt III zurückkommen. Hier nehmen wir an, wir hätten dieses Problem gelöst. Eingedenk der Diskussion im Kapitel 1 liefert uns das Minimum der Grundzustandsenergie $\epsilon_0(\mathbf{R})$ bei $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0$ die Struktur des Systems bei tiefen Temperaturen. (Siehe jedoch die Diskussion der Edeltgaskristalle auf Seite 36f.)

Gesucht werden die Eigenfunktionen $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ des vollen Hamiltonoperators $\mathcal{H} = \mathcal{H}_a + \mathcal{T}$ (1.5). Wenn wir diese Eigenfunktionen ebenfalls als elektronische Wellenfunktionen interpretieren, die von \mathbf{R} parametrisch abhängen, können wir aufgrund der Vollständigkeit der Eigenbasis φ_n mit eindeutig bestimmten Darstellungskoeffizienten ψ_n den Ansatz

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \psi_m(\mathbf{R})\varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (6.2)$$

machen. Die Koeffizienten $\psi_m(\mathbf{R})$ werden die Bedeutung von Wellenfunktionen für die Kernbewegung haben. Wir gehen dann wie in der Störungstheorie üblich mit diesem Ansatz in die Schrödingergleichung

$$(\mathcal{H} - E)\Psi = (\mathcal{H} - E) \sum_m \psi_m(\mathbf{R})\varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = 0. \quad (6.3)$$

Indem wir diese Gleichung mit allen Eigenfunktionen φ_n skalar multiplizieren, gewinnen wir ein Gleichungssystem für die Kernwellenfunktionen. Zur Durchführung dieser Rechnung beachten wir die folgenden beiden Beziehungen. Wegen (6.1) gilt

$$\mathcal{H}\Psi = \sum_m (\mathcal{T} + \epsilon_m(\mathbf{R})) \varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})\psi_m(\mathbf{R}) \quad (6.4)$$

und mit (1.4) erhalten wir durch Vertauschen von \mathcal{T} mit φ_m die Gleichung

$$\begin{aligned} \mathcal{T}\varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) &= \varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})\mathcal{T} \\ &+ \sum_k \frac{m}{2M_k} [2(\mathbf{P}_k\varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})) \cdot \mathbf{P}_k + (\mathbf{P}_k^2\varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}))]. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Diese Gleichung ist als Operatorgleichung zu interpretieren, in der \mathcal{T} und das nicht in Klammern stehende \mathbf{P}_k nach rechts als Operatoren wirken. Unter Einsatz von (6.4) und (6.5) erhält die Schrödingergleichung für die Kernwellenfunktionen die Gestalt

$$[\mathcal{T} + \epsilon_n(\mathbf{R}) - E] \psi_n(\mathbf{R}) + \sum_m C_{nm}(\mathbf{R}, \mathbf{P}) \psi_m(\mathbf{R}) = 0. \quad (6.6)$$

Hierbei haben wir die Abkürzungen

$$C_{nm}(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = \sum_k \frac{m}{M_k} (\mathbf{A}_{nm}^k(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{P}_k + B_{nm}^k(\mathbf{R})) \quad (6.7)$$

mit

$$\mathbf{A}_{nm}^k(\mathbf{R}) = \int \varphi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \mathbf{P}_k \varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} \quad (6.8)$$

und

$$B_{nm}^k(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \int \varphi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \mathbf{P}_k^2 \varphi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^{3N} \mathbf{r} \quad (6.9)$$

verwendet.

Im folgenden werden wir die Entwicklung der Gleichungen (6.6) bis (6.9) für die Kernwellenfunktionen nach dem in (1.12) definierten Entwicklungsparameter κ diskutieren. Im Kapitel 1 hatten wir uns schon klargemacht, daß die Quantenmechanik der Kerne Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage \mathbf{R}_0 von der Größenordnung κ bewirkt. Wir werden daher jetzt den Ansatz

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 + \kappa \boldsymbol{\rho} \quad (6.10)$$

machen, der die Auslenkungen durch einen Vektor von Variablen $\boldsymbol{\rho}$ von der Größenordnung eins mißt. Die zu $\boldsymbol{\rho}$ kanonisch konjugierten Impulse sind dann

$$\boldsymbol{\pi} = \kappa \mathbf{P}, \quad (6.11)$$

so daß zwischen $\boldsymbol{\rho}$ und $\boldsymbol{\pi}$ die kanonischen Vertauschungsrelationen (weiterhin in atomaren Einheiten)

$$[\rho_k^\alpha, \pi_l^\beta] = i \delta_{kl} \delta_{\alpha\beta} \quad (6.12)$$

gelten, wobei der untere Index das Atom und der obere Index die kartesische Komponente bezeichnet.

Die kinetische Energie der Kerne schreibt sich in den neuen Impulsen als

$$\mathcal{T} = \sum_k \frac{m}{2M_k} \mathbf{P}_k^2 = \frac{\kappa^2}{2} \sum_k \frac{M}{M_k} \pi_k^2, \quad (6.13)$$

wodurch sich wie früher schon diskutiert ihre Größenordnung κ^2 manifestiert. Da wir hier zunächst den elektronischen Grundzustand des Systems betrachten, wird uns vornehmlich der tiefste Eigenwert $\epsilon_0(\mathbf{R})$ interessieren. Die Bindungsenergie für $M \rightarrow \infty$, d.h. für $\kappa = 0$, ist durch $\epsilon_0(\mathbf{R}_0)$ gegeben. Da sie das Minimum der Funktion $\epsilon_0(\mathbf{R})$ markiert, beginnt deren Taylorentwicklung nach Potenzen von $\boldsymbol{\rho}$ mit quadratischen Termen und wir schreiben

$$\epsilon_0(\mathbf{R}) = \epsilon_0(\mathbf{R}_0) + \frac{\kappa^2}{2} \sum_{kl\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(k, l) \rho_k^\alpha \rho_l^\beta + O(\kappa^3). \quad (6.14)$$

Die Funktionen \mathbf{A} und B aus (6.8) und (6.9) sind rein elektronische Größen und daher völlig unabhängig von κ . Damit überblicken wir leicht die κ -Abhängigkeit der Funktionen C in (6.7):

$$C_{nm} = O(\kappa^3). \quad (6.15)$$

Sie sind proportional κ^3 , weil der Faktor m/M_k von der Ordnung κ^4 ist und der Operator \mathbf{P}_k den \mathbf{A} -Term um κ^{-1} verstärkt. In führender Ordnung können wir folglich die C -Terme in der Schrödingergleichung (6.6) ignorieren und erhalten mit dem Energieeigenwert

$$\omega \doteq E - \epsilon_0(\mathbf{R}_0) \quad (6.16)$$

die **harmonische Näherung** für die Schrödingergleichung der Kernbewegung

$$\frac{\kappa^2}{2} \left[\sum_k \frac{M}{M_k} \pi_k^2 + \sum_{kl\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(k, l) \rho_k^\alpha \rho_l^\beta \right] \psi_0(\boldsymbol{\rho}) = \omega \psi_0(\boldsymbol{\rho}). \quad (6.17)$$

Sie liefert uns die Wellenfunktion der Kernbewegung $\psi_0(\boldsymbol{\rho})$ in nullter und die Eigenwerte ω in zweiter Ordnung in κ . Sie beschreibt ein System gekoppelter quantenmechanischer harmonischer Oszillatoren, das wir im nächsten Kapitel studieren werden. Die anderen Kernwellenfunktionen ψ_n mit $n \neq 0$ im Ansatz (6.2) verschwinden in dieser Näherung und die Wellenfunktion des Gesamtsystems wird durch den Produktansatz

$$\Psi = \psi_0(\boldsymbol{\rho}) \varphi_0(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (6.18)$$

beschrieben, der Ausdruck der **adiabatischen Näherung** ist: Wie schon früher diskutiert befindet sich das System der Elektronen für jede Kernkonfiguration in seinem elektronischen Grundzustand.

Jede Verbesserung der harmonischen Näherung sollte aus Stabilitätsgründen in Schritten von κ^2 erfolgen. Die Fortführung der Taylorentwicklung (6.14) bis zu ungeraden Ordnungen ist nämlich nach unten unbeschränkt. Daher muß die nächste Korrektur eine Entwicklung bis zur Ordnung κ^4 bzw. $\boldsymbol{\rho}^4$ verwenden. Um eine systematische Entwicklung zu erzielen, müssen wir gleichzeitig die durch die Koeffizienten C erzeugten Korrekturen beachten. Hierbei sind der Term für $m = n = 0$ und die Terme für $m \neq 0$ getrennt zu diskutieren.

Durch den Koeffizienten C_{00} wird der Wellenfunktion ψ_0 keine der anderen Kernwellenfunktionen ψ_m beigemischt. Außerdem verschwindet unter ziemlich allgemeinen Voraussetzungen \mathbf{A}_{00}^k . Wenn der elektronische Grundzustand nämlich eindeutig ist, kann die Wellenfunktion φ_0 reell gewählt werden. Dann gilt aber wegen der Normierung der Wellenfunktion

$$\mathbf{A}_{00}^k = \int \varphi_0 \mathbf{P}_k \varphi_0 d^{3N} \mathbf{r} = \frac{1}{2} \mathbf{P}_k \int \varphi_0^2 d^{3N} \mathbf{r} = \frac{1}{2} \mathbf{P}_k \cdot 1 = 0. \quad (6.19)$$

Es bleibt damit nur der Beitrag von B_{00}^k , der die Energie um einen Term der Ordnung κ^4 korrigiert.

Durch die Koeffizienten C_{0m} mit $m \neq 0$ werden jedoch die anderen Kernwellenfunktionen ψ_m als **nichtadiabatische Korrekturen** beigemischt. Um sie zu bestimmen, müssen wir die Schrödingergleichung (6.6) für $n \neq 0$ betrachten. Falls alle angeregten elektronischen Zustände um eine positive Mindestenergie oberhalb des Grundzustands liegen, d.h. falls das elektronische System eine **Energielücke** besitzt, können der Operator \mathcal{T} und die Energie ω gegenüber den elektronischen Anregungsenergien $\epsilon_n - \epsilon_0$ vernachlässigt werden. Daher erhalten wir in führender Ordnung für die nichtadiabatischen Korrekturen mit (6.15) das Ergebnis

$$\psi_n = \frac{1}{\epsilon_n - \epsilon_0} C_{n0} \psi_0 = O(\kappa^3). \quad (6.20)$$

Indem wir diese Korrekturen in die Schrödingergleichung (6.6) für $n = 0$ einsetzen, schätzen wir den Einfluß der nichtadiabatischen Korrekturen in dieser Gleichung durch

$$\sum_{m(\neq 0)} \frac{1}{\epsilon_m - \epsilon_0} C_{0m} C_{m0} \psi_0 = O(\kappa^6) \quad (6.21)$$

ab. Die Energie der Kernbewegung wird also erst in sechster Ordnung durch nichtadiabatische Korrekturen beeinflusst. Daher können wir im Rahmen der adiabatischen Näherung mit einer Gesamtwellenfunktion vom Typ (6.18) über die harmonische Näherung hinaus **anharmonische Korrekturen** bis zur vierten Ordnung in κ beschreiben. Die zugehörige Schrödingergleichung der Kernbewegung lautet

$$\left[\mathcal{T} + \epsilon_0(\mathbf{R}) - \epsilon_0(\mathbf{R}_0) + \sum_k \frac{m}{M_k} B_{00}^k(\mathbf{R}_0) - \omega \right] \psi_0(\boldsymbol{\rho}) = 0. \quad (6.22)$$

Wenn hier für $\epsilon_0(\mathbf{R})$ die Taylorreihe bis zur vierten Ordnung eingesetzt wird, beschreibt diese Gleichung die Kernbewegung einschließlich anharmonischer Korrekturen zur harmonischen Näherung (6.17) systematisch bis zur Ordnung κ^4 . Wir betonen nochmals, daß wir uns bis zu dieser Ordnung vollständig im Rahmen einer **adiabatischen Beschreibung der Kerndynamik** bewegen. Es wäre jedoch nicht systematisch im Sinne einer Störungsentwicklung nach dem Parameter κ , ohne Berücksichtigung der nichtadiabatischen Korrekturen (6.21) anharmonische Terme bis zur sechsten Ordnung mitzunehmen.

Die oben vorgestellte Analyse der **Born–Oppenheimer–Entwicklung** fußte auf der wesentlichen Annahme einer Energielücke im Spektrum des elektronischen Systems. Diese Annahme ist erfüllt für Atome, Moleküle und für Festkörper, deren elektronische Anregungen eine Lücke besitzen, d.h. für Isolatoren und Halbleiter. (Das gilt streng genommen nur, sofern sie unmagnetisch sind; denn die Anregungen magnetisch geordneter Systeme sind meist ebenfalls lückenlos.) Für metallische Festkörper ist diese Voraussetzung allerdings nicht erfüllt und daher gilt die **Born–Oppenheimer–Entwicklung für Metalle** nicht in der oben diskutierten Form. Da Metalle elektronische Anregungen beliebig kleiner Energie besitzen, kann die Abschätzung (6.20) für die nichtadiabatischen Korrekturen nicht richtig sein. Eine sorgfältige Analyse der Schrödingergleichung (6.6) für $n \neq 0$ ergibt, daß der Energienenner $\Delta\epsilon$ in (6.20) bei Metallen von der Ordnung κ^2 ist. Damit folgt für Metalle anstelle von (6.20) die Abschätzung

$$\psi_n = \frac{1}{\Delta\epsilon_n} C_{n0} \psi_0 = O(\kappa), \quad (6.23)$$

die zumindest garantiert, daß nichtadiabatische Korrekturen auch für Metalle klein sind und damit eine systematische Entwicklung nach Potenzen von κ auch für Metalle möglich ist.

Das hier benutzte Ergebnis $\Delta\epsilon_n = O(\kappa^2)$ beruht auf folgender Überlegung. Eine elektronische Anregung in einem Metall kann zwar beliebig kleine Energie tragen, sie trägt jedoch gleichzeitig einen (Quasi–)Impuls. Da der Quasiimpuls des Gesamtsystems erhalten ist, muß die elektronische Anregung von einer Bewegung der Kerne begleitet sein, die den Impuls der elektronischen Anregung kompensiert (**Rckstoeffekt**). Die durch die **Impulserhaltung** erzwungene Kernbewegung ist nun aber mit einer Rückstoßenergie der Größenordnung κ^2 verbunden. Daher ergibt der Operator auf der linken Seite von (6.6) trotz des verschwindend kleinen elektronischen Beitrags insgesamt eine Energie proportional zu κ^2 und das erklärt (6.23). Die Abschätzung (6.21) kann damit durch

$$\sum_{m(\neq 0)} \frac{1}{\Delta\epsilon_m} C_{0m} C_{m0} \psi_0 = O(\kappa^4) \quad (6.24)$$

ersetzt werden. Hierzu muß man nur sicherstellen, daß die m –Summe, die für Kristalle als ein Impulsintegral zu interpretieren ist, konvergiert. Gleichung (6.24) sagt uns, daß für Metalle die anharmonischen Effekte vierter Ordnung nicht im Rahmen der adiabatischen Näherung beschrieben werden können. Man muß vielmehr elektronische Anregungen in eine Beschreibung solcher Effekte einbeziehen. Dies geschieht durch Betrachtung der sogenannten **Elektron–Phonon–Wechselwirkung**.

Eine vollständige Analyse der Grundlagen für die Born–Oppenheimer–Entwicklung bei Metallen wurde 1958 erstmals von A.B. Migdal erzielt und ist in der Literatur unter dem Begriff **Migdal–Theorem** bekannt.

7. Phononen

Die harmonische Näherung beschreibt mittels der Gleichung (6.17) die elementaren Anregungen eines Kristallgitters. Wir werden in diesem Kapitel diese Anregungen berechnen. [Referenzen: Born und Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (1954, 1962); Maradudin, Montroll, Weiss und Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, *Solid State Physics*, Supplement 3 (1971)]

Zunächst sei noch einmal auf die Bedeutung der Parameter $\Phi_{\alpha\beta}(k, l)$ in (6.17) hingewiesen. Der Koeffizient $\Phi_{\alpha\beta}(k, l)$ ist wegen $\partial\epsilon_0/\partial(\kappa\rho_k^\alpha) = \sum_{l\beta} \Phi_{\alpha\beta}(k, l)(\kappa\rho_l^\beta)$ die α -Komponente der **Federkonstante** der Kraft, die der Kern k spürt, wenn der Kern l in β -Richtung verschoben wird. Wir betonen nochmals, daß eine Berechnung dieser Kraftkonstanten die vollständige adiabatische Anpassung der Elektronen an die momentane Lage der Kerne einschließen muß. Tiefe abgeschlossene Schalen werden sich (nahezu) starr mit ihren Kernen mitbewegen. Daher spricht man meist nicht von einer Bewegung der Kerne, sondern der Ionen des Kristalls. Bei Ionenkristallen bewegen sich alle Elektronen annähernd starr mit den Kernen. Dieses **Modell starrer Ionen** haben wir im Kapitel 5 zur Berechnung der Bindung in Ionenkristallen diskutiert und man kann in geradliniger Verallgemeinerung der dortigen Betrachtung ohne weitere Anpassung von Parametern die Kraftkonstanten in Ionenkristallen im Rahmen des Modells starrer Ionen berechnen. In kovalent oder metallisch gebundenen Kristallen muß man dagegen mit einer nicht so trivialen Umverteilung der Valenz- und Leitungselektronen rechnen, die die Kraftkonstanten wesentlich mitbestimmt. Daher ist für solche Systeme eine volle Berechnung der Elektronenstruktur zur Bestimmung der Energie (6.14) erforderlich, wobei es offenbar für die Bestimmung der harmonischen Federkonstanten genügt, ein oder zwei Kerne auszulenken.

Die Berechnung der durch (6.17) beschriebenen elementaren Anregungen wird in völliger Analogie zur **klassischen Mechanik gekoppelter harmonischer Oszillatoren** durch Diagonalisierung der quadratischen Formen in (6.17) erreicht. Man kann die Bewegung des Systems dann durch Normalschwingungen beschreiben. Die Analogie zur klassischen Mechanik ist vollkommen, weil die **lineare Transformation der Koordinaten**, die man zur Diagonalisierung vornimmt, sowohl im Sinne der klassischen wie der Quantenmechanik **kanonisch** ist. Die quantisierten Normalschwingungen nennt man auch **Phononen**.

Indem wir die Koordinaten ρ und Impulse π unter Bewahrung der kanonischen Vertauschungsrelationen (6.12) geeignet umskalieren, schreiben wir den Hamiltonoperator in (6.17) zunächst in der Form

$$\mathcal{H}_{ph} = \frac{\kappa^2}{2} \sum_{k\alpha} \left(\sqrt{\frac{M}{M_k}} \pi_k^\alpha \right)^2 + \frac{\kappa^2}{2} \sum_{kl\alpha\beta} \left(\sqrt{\frac{M_k}{M}} \rho_k^\alpha \right) B(k\alpha, l\beta) \left(\sqrt{\frac{M_l}{M}} \rho_l^\beta \right). \quad (7.1)$$

Hierbei ist durch die Umskalierung der Federkonstanten die **dynamische Matrix**

$$B(k\alpha, l\beta) = \sqrt{\frac{M^2}{M_k M_l}} \Phi_{\alpha\beta}(k, l) \quad (7.2)$$

entstanden. Durch die Umskalierung haben wir erreicht, daß die kinetische Energie in den neuen Impulsen $\sqrt{M/M_k} \pi_k^\alpha$, für die wir kein neues Symbol einführen, die Einheitsform ist. Man kann nun durch eine orthogonale Transformation der Koordinaten die dynamische Matrix B diagonalisieren, ohne die Diagonalität der kinetischen Energie wieder zu zerstören. Da wir später Gründe haben werden, **komplexe Normalkoordinaten** einzuführen, wollen wir für die Diagonalisierung von B unitäre Transformationen C ($C^\dagger = C^{-1}$) zulassen und schreiben

$$C^\dagger B C = d, \quad (7.3)$$

wobei d eine Diagonalmatrix mit Diagonalelementen d_m sein soll. Mit dieser Transformation haben wir die Normalkoordinaten

$$q_n = \sum_{k\alpha} C^*(k\alpha, n) \sqrt{\frac{M_k}{M}} \rho_k^\alpha \quad (7.4)$$

mit den dazu kanonisch konjugierten Impulsen

$$p_n = \sum_{k\alpha} C(k\alpha, n) \sqrt{\frac{M}{M_k}} \pi_k^\alpha \quad (7.5)$$

und den kanonischen Vertauschungsrelationen

$$[q_m, p_n] = i\delta_{mn}, \quad [q_m, q_n] = [p_m, p_n] = 0 \quad (7.6)$$

gewonnen. Der Hamiltonoperator (7.1) der Phononen hat in diesen Variablen Diagonalgestalt,

$$\mathcal{H}_{ph} = \frac{\kappa^2}{2} \sum_m (p_m^\dagger p_m + d_m q_m^\dagger q_m). \quad (7.7)$$

Im Falle reell orthogonaler Transformationsmatrizen C sind die Normalkoordinaten und -impulse hermitesch, d.h. es gilt $q_n^\dagger \equiv q_n$ und $p_n^\dagger \equiv p_n$. Dann beschreibt Gleichung (7.7) ein System entkoppelter harmonischer Oszillatoren mit den Eigenfrequenzen

$$\omega_m = \kappa^2 \sqrt{d_m} \quad (7.8)$$

und den Eigenwerten

$$E = \sum_m \omega_m (n_m + \frac{1}{2}) \quad (n_m = 0, 1, 2, \dots) \quad (7.9)$$

in Besetzungszahldarstellung. Die Bedeutung von q_n^\dagger und p_n^\dagger bei komplexer Transformation werden wir später diskutieren.

Bis zu diesem Punkte galten alle Überlegungen dieses Kapitels nicht nur für Kristalle, sondern auch für **Moleküle** und für ungeordnete Festkörper. Wir weisen an dieser Stelle darauf hin, daß nicht alle $3N$ Freiheitsgrade eines freien Moleküls mit N Atomen inneren Schwingungen entsprechen. Ein Molekül hat s Freiheitsgrade der starren Bewegung, die offenbar keine rücktreibenden Kräfte erzeugen und daher verschwindende Eigenfrequenzen $\omega = 0$ haben. Die Zahl der inneren Schwingungsmoden ist daher nur $f = 3N - s$. Die Zahl der Freiheitsgrade starrer Bewegung ist wie von der Mechanik starrer Körper bekannt im allgemeinen $s = 6$, für lineare Moleküle jedoch nur $s = 5$, weil die Rotation um die Molekülachse wegen des verschwindenden Trägheitsmoments entfällt und durch eine innere Schwingung ersetzt wird.

Für große Systeme ($N \gg 1$) erfordert die Diagonalisierung der dynamischen Matrix (7.3) einen beträchtlichen numerischen Aufwand. Dieser Aufwand kann durch Ausnutzung von Symmetrien des Systems reduziert werden. Wir werden im folgenden zeigen, daß die **Translationssymmetrie des Kristalls** zu einer erheblichen Reduzierung des Diagonalisierungsaufwands genutzt werden kann.

Zunächst müssen wir den Index k , der die Atome des Kristalls abzählt, spezifizieren. Wir bezeichnen die Gitterzelle durch ihren Translationsvektor \mathbf{l} und nummerieren die Atome in jeder Zelle in gleicher Weise durch einen Index λ durch ($\lambda = 1, \dots, r$ für r Atome pro Elementarzelle). Damit wird $k = (\mathbf{l}, \lambda)$ und (\mathbf{l}, λ) und (\mathbf{m}, λ) bezeichnen äquivalente Atome in verschiedenen Elementarzellen. Da im periodischen Kristall die Kraftkonstanten nur von der Relativlage der Atome abhängen, ist die dynamische Matrix (7.2) invariant unter Gittertranslationen, d.h. für beliebige Translationsvektoren $\mathbf{n} \in \mathcal{T}$ gilt

$$\begin{aligned} B(\mathbf{l}, \lambda, \alpha; \mathbf{m}, \mu, \beta) &= B(\mathbf{l} - \mathbf{n}, \lambda, \alpha; \mathbf{m} - \mathbf{n}, \mu, \beta) \\ &= B(\mathbf{l} - \mathbf{m}, \lambda, \alpha; 0, \mu, \beta). \end{aligned} \quad (7.10)$$

Die Translationsinvarianz der dynamischen Matrix erlaubt es, ihre Diagonalisierung mittels Fouriertransformation erheblich zu vereinfachen. Da diese Aussage mit einem Sachverhalt verbunden ist, der weitreichende Bedeutung für die Theorie der Kristalle hat, wollen wir hier etwas weiter ausholen und das **Bloch'sche Theorem** vorstellen. Wir werden dabei eine quantenmechanische Sprechweise verwenden.

Wir nehmen an, ein hermitescher Operator \mathcal{H} sei auf einem Hilbertraum von Zuständen $|x\rangle$ gegeben. Es sei weiterhin möglich, die Zustände $|x\rangle$ Translationen $\mathbf{l} \in \mathcal{T}$ zu unterwerfen, d.h. es gebe zu jedem $\mathbf{l} \in \mathcal{T}$ einen unitären Operator $T_{\mathbf{l}}$, so daß $T_{\mathbf{l}}|x\rangle$ der verschobene Zustand ist. (Man sagt dann: die Operatoren $T_{\mathbf{l}}$ bilden eine lineare Darstellung der diskreten Translationsgruppe \mathcal{T} auf dem Hilbertraum.) Dies impliziert wegen $T_{\mathbf{l}}T_{\mathbf{m}} = T_{\mathbf{l}+\mathbf{m}} = T_{\mathbf{m}}T_{\mathbf{l}}$ die paarweise Vertauschung der Translationsoperatoren $T_{\mathbf{l}}$. Es werde nun weiter angenommen, daß der Operator \mathcal{H} invariant unter allen Translationen aus \mathcal{T} ist, d.h. für alle $\mathbf{l} \in \mathcal{T}$ gelte

$$[\mathcal{H}, T_{\mathbf{l}}] = 0. \quad (7.11)$$

Ein aus der Quantenmechanik bekannter Satz sagt uns dann, daß wir die Eigenzustände von \mathcal{H} als gleichzeitige Eigenzustände aller $T_{\mathbf{l}}$ wählen können. Die Eigenwerte der Translationsoperatoren können dann als Quantenzahlen zur Charakterisierung der Eigenzustände von \mathcal{H} benutzt werden. Wir brauchen daher die simultanen Eigenzustände aller Translationsoperatoren $T_{\mathbf{l}}$. Nun ist ein Zustand $|x\rangle$ Eigenzustand aller $T_{\mathbf{l}}$ genau dann, wenn er Eigenzustand für drei primitive Translationen \mathbf{a}_j ($j = 1, 2, 3$) ist. Da die Translationsoperatoren unitär sind, müssen also Eigenwertgleichungen

$$T_{\mathbf{a}_j}|x\rangle = e^{-2\pi i k_j}|x\rangle \quad (7.12)$$

gelten, wobei die Eigenwerte durch drei Zahlen k_j parametrisiert wurden, die mod 1 eindeutig sind. Für beliebige Translationen $\mathbf{l} = \sum_{j=1}^3 l_j \mathbf{a}_j \in \mathcal{T}$ folgt damit

$$T_{\mathbf{l}}|x\rangle = e^{-2\pi i \sum_{j=1}^3 l_j k_j}|x\rangle. \quad (7.13)$$

Diese Eigenwerte kann man nun mittels Gleichung (2.11) elegant durch den Vektor \mathbf{l} ausdrücken. Bilden wir nämlich den Vektor $\mathbf{k} = \sum_j k_j \mathbf{a}_j^*$, so erhalten wir

$$T_{\mathbf{l}}|\mathbf{k}\rangle = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}}|\mathbf{k}\rangle, \quad (7.14)$$

wenn wir den Eigenzustand durch den Vektor \mathbf{k} der Quantenzahlen kennzeichnen. Es gibt also zu jedem simultanen Eigenzustand der $T_{\mathbf{l}}$ einen Punkt \mathbf{k} im reziproken Gitterraum, der die Eigenwerte nach Gleichung (7.14) bestimmt. Der Vektor \mathbf{k} ist nur bis auf einen Vektor \mathbf{g} des reziproken Gitters \mathcal{T}^* festgelegt. Daher genügt es, alle Punkte \mathbf{k} in einer Elementarzelle im Raum des reziproken Gitters zur Klassifikation zu benutzen. Die Konvention besteht darin, \mathbf{k} aus der **Wigner–Seitz–Zelle um den Ursprung des reziproken Gitters** \mathcal{T}^* zu wählen. Diese Zelle nennt man die (erste) **Brillouinzone** des Gitters \mathcal{T} .

Wir haben damit gelernt, daß die Eigenzustände des Operators \mathcal{H} derart gewählt werden können, daß sie durch die Quantenzahlen \mathbf{k} klassifiziert werden und die **Blocheigenschaft** (7.14) besitzen. Wenn wir andere Quantenzahlen in einem Index j zusammenfassen, haben wir die Eigenwertgleichung

$$\mathcal{H}|\mathbf{k}j\rangle = E_{\mathbf{k}j}|\mathbf{k}j\rangle. \quad (7.15)$$

Dies ist die Aussage des **Blochschen Theorems**.

Für Systeme, die invariant unter beliebigen Translationen sind, kennen wir die **Impulserhaltung**, aufgrund derer beliebige Wellenvektoren ($\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$) als Quantenzahlen möglich sind. Das Blochsche Theorem verallgemeinert diesen Sachverhalt auf Systeme, die invariant unter diskreten Translationsgruppen sind. Der Impuls ist hier nur modulo $\hbar\mathbf{g}$ ($\mathbf{g} \in \mathcal{T}^*$) erhalten. Man bezeichnet diesen Impuls modulo reziprokem Gittervektor auch als **Quasi–Impuls**.

Bei der Anwendung des Blochschen Theorems auf die Gitterschwingungen spielt die dynamische Matrix B die Rolle des Operators \mathcal{H} . Der Hilbertraum wird von Vektoren c gebildet, deren Komponenten

$$c(\mathbf{m}, \mu, \beta) = \sqrt{\frac{M_\mu}{M}} \rho_{\mathbf{m}\mu}^\beta \quad (7.16)$$

die in Gleichung (7.1) auftretenden Auslenkungen sind. Eine Translation um den Vektor \mathbf{l} erzeugt aus dem Zustandvektor c den Vektor $T_{\mathbf{l}}c$ mit den Komponenten

$$[T_{\mathbf{l}}c](\mathbf{m}, \mu, \beta) = c(\mathbf{m} - \mathbf{l}, \mu, \beta). \quad (7.17)$$

Gleichung (7.10) drückt die Invarianz von B unter diesen Translationen aus. Damit sind die Voraussetzungen des Blochschen Theorems erfüllt. Die Blocheigenschaft (7.14) impliziert nunmehr die Beziehung $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{m} - \mathbf{l}, \mu, \beta) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}}c_{\mathbf{k}}(\mathbf{m}, \mu, \beta)$ für die Komponenten eines Eigenvektors $c_{\mathbf{k}}$. Unter Einführung der **Polarisationsvektoren** $e_{\mathbf{k}}(\mu, \beta) \doteq c_{\mathbf{k}}(0, \mu, \beta)$ bedeutet dies schließlich

$$c_{\mathbf{k}}(\mathbf{l}, \mu, \beta) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}}e_{\mathbf{k}}(\mu, \beta). \quad (7.18)$$

Wir können daher Eigenvektoren der dynamischen Matrix B in der Form (7.18) ansetzen, d.h. die Translationsinvarianz legt die \mathbf{l} -Abhängigkeit der Eigenvektoren völlig fest. Dies erleichtert die Diagonalisierung der dynamischen Matrix erheblich, weil in der Eigenwertgleichung $Bc_{\mathbf{k}} = d \cdot c_{\mathbf{k}}$ die \mathbf{l} -Summation explizit ausgeführt werden kann. Wir werden dadurch auf die **fouriertransformierte dynamische Matrix**

$$D_{\mathbf{k}}(\lambda, \alpha; \mu, \beta) = \sum_{\mathbf{m}} B(\mathbf{l}, \lambda, \alpha; \mathbf{m}, \mu, \beta)e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{m}-\mathbf{l})} \quad (7.19)$$

und deren Eigenwertgleichung

$$\sum_{\mu, \beta} D_{\mathbf{k}}(\lambda, \alpha; \mu, \beta)e_{\mathbf{k}j}(\mu, \beta) = d_{\mathbf{k}j}e_{\mathbf{k}j}(\lambda, \alpha) \quad (7.20)$$

geführt, wobei der Index j die verschiedenen Moden zum Wellenvektor \mathbf{k} abzählt.

Die Dimensionen der Eigenwertprobleme (7.3) und (7.20) vergleichen sich wie folgt. Ein System mit N Elementarzellen und r Atomen pro Elementarzelle hat $3rN$ Freiheitsgrade. Daher müßte man in (7.3) eine dynamische Matrix der Dimension $3rN$ diagonalisieren, wobei der numerische Aufwand mit der dritten Potenz $(3rN)^3$ der Dimension anwächst. Die Dimension des Eigenwertproblems (7.20) ist dagegen mit $3r$ unabhängig von der Zahl der Elementarzellen. Für diese Reduktion der Dimension zahlt man den Preis, das Eigenwertproblem (7.20) für alle Wellenvektoren \mathbf{k} in der Brillouinzone lösen zu müssen. Wegen der stetigen Abhängigkeit (7.19) der dynamischen Matrix D von \mathbf{k} genügt es jedoch, (7.20) für ein endliches Netz von Wellenvektoren zu lösen, dessen Größe nur von der angestrebten Genauigkeit der Interpolation abhängt.

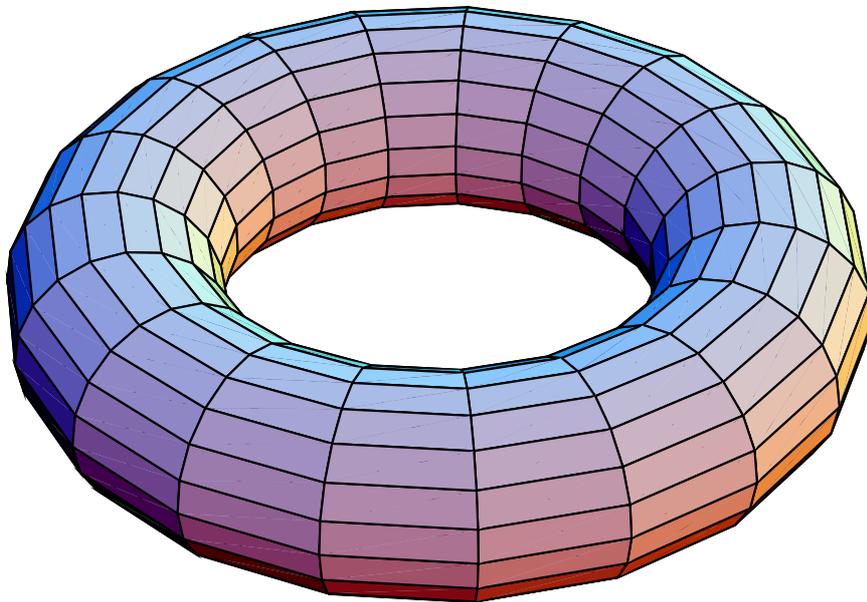
Die dynamische Matrix B ist nach (7.2) und (6.14) reell symmetrisch. Daher ist ihre Fouriertransformierte D nach (7.19) hermitesch,

$$D_{\mathbf{k}}(\mu, \beta; \lambda, \alpha) = D_{\mathbf{k}}^*(\lambda, \alpha; \mu, \beta), \quad (7.21)$$

und die $3r$ Polarisationsvektoren $\mathbf{e}_{\mathbf{k}j}$ ($j = 1, \dots, 3r$) können orthonormiert gewählt werden. Sie erfüllen dann die Orthonormierungsbeziehungen

$$\sum_{\lambda, \alpha} e_{\mathbf{k}i}^*(\lambda, \alpha)e_{\mathbf{k}j}(\lambda, \alpha) = \delta_{ij}. \quad (7.22)$$

Um Normalkoordinaten (7.4) angeben zu können, muß man die unitäre Matrix C (siehe (7.3)) aus den normierten Eigenvektoren c (siehe (7.16)) zusammensetzen. Nun sind die Eigenvektoren (7.18) aber nicht normierbar, weil ein unendliches Gitter angenommen wurde. Verbunden damit ist die Schwierigkeit, die Eigenzustände abzuzählen. Wir haben \mathbf{k} -Kontinua von Zuständen in der Brillouinzone erhalten, sollten für einen endlichen Kristall mit N Elementarzellen jedoch auf insgesamt genau $3rN$ Zustände kommen. Wenn wir einfach einen endlichen Kristall betrachten, verlieren wir die Translationsinvarianz, die die Anwendung des Blochschen Theorems erlaubte. Tatsächlich sind die Eigenmoden in einem endlichen Kristall bekanntlich stehende Wellen, während das Blochsche Theorem laufende Wellen lieferte. Diese Problematik wurde von **Born und von Karman** durch den Vorschlag aufgelöst, **periodische (oder zyklische) Randbedingungen** zu betrachten. Da die Volumeneigenschaften eines Kristalls nicht von den Randbedingungen abhängen sollten, erscheint diese Wahl völlig legitim. Periodische Randbedingungen erhält man, indem man einen Bereich von z.B. $N = L \times L \times L$ Elementarzellen aus einem unendlichen Kristall herausgreift und fordert, daß die L -te Zelle in jeder Richtung in demselben Zustand wie die nullte ist. Man kann diese Identifizierung auch realisieren, indem man sich den herausgegriffenen Bereich eines Kristalls auf einen (dreidimensionalen) Torus aufgezogen vorstellt. Das folgende Bild zeigt ein endliches zweidimensionales Gitter auf einem Torus, das trotz seiner Endlichkeit seine Periodizität nicht eingebüßt hat.



Für unser Problem bedeutet die Identifizierung, daß der Eigenvektor $c_{\mathbf{k}}$ die Bedingungen $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{1} + L\mathbf{a}_j, \lambda, \alpha) = c_{\mathbf{k}}(\mathbf{1}, \lambda, \alpha)$ ($j = 1, 2, 3$) erfüllt, und es gelten wegen (7.18) die **Quantisierungsbedingungen**

$$e^{iL\mathbf{k}\mathbf{a}_j} = 1 \quad (j = 1, 2, 3). \quad (7.23)$$

Diese Gleichungen erlauben genau $L^3 = N$ inäquivalente Lösungen $\mathbf{k} = \sum_j k_j \mathbf{a}_j^*$ mit $Lk_j = 1, 2, \dots, L$ bzw. dazu äquivalente Punkte in der Brillouinzone. Die

erlaubten Wellenvektoren überziehen den \mathbf{k} -Raum mit einem äquidistanten Netz von Punkten, das für große L beliebig dicht wird. Summen der Art $\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k})$, die sich über dieses Punktnetz erstrecken, können für $N \rightarrow \infty$ als Zwischensummen für Integrale aufgefaßt werden. Die Dichte der Punkte ist durch $N/V_e^* = NV_e/(2\pi)^3 = V/(2\pi)^3$ (siehe (2.13)) gegeben. Daher können wir die Merkgeln

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \rightarrow \frac{1}{V_e^*} \int_{BZ} d^3\mathbf{k} f(\mathbf{k}) \quad (7.24)$$

oder

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d^3\mathbf{k} f(\mathbf{k}) \quad (7.25)$$

formulieren.

Nunmehr können wir die Eigenvektoren c normieren und als Spalten der unitären Matrix C verwenden. Wir erhalten

$$C(\mathbf{l}, \lambda, \alpha; \mathbf{k}, j) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} e_{\mathbf{k}j}(\lambda, \alpha). \quad (7.26)$$

Die so gebildete Matrix C ist wegen (7.22) und wegen der aufgrund der Quantisierungsbedingungen (7.23) erfüllten Identität

$$\sum_{\{l_j\}_0^{L-1}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \sum_j l_j \mathbf{a}_j} = \prod_{j=1}^3 \frac{e^{2\pi i(k_j - k'_j)L} - 1}{e^{2\pi i(k_j - k'_j)} - 1} = L^3 \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \quad (7.27)$$

unitär. Wir halten für die spätere Verwendung die kanonische Transformation der Koordinaten auf Normalkoordinaten, die sich jetzt für Kristalle anstelle der allgemeinen Gleichungen (7.4) und (7.5) ergeben, noch einmal fest:

$$q_{\mathbf{k}j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{l}\lambda\alpha} \sqrt{\frac{M_\lambda}{M}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}} e_{\mathbf{k}j}^*(\lambda, \alpha) \rho_{\mathbf{l}\lambda}^\alpha \quad (7.28)$$

und

$$p_{\mathbf{k}j} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{l}\lambda\alpha} \sqrt{\frac{M}{M_\lambda}} e^{+i\mathbf{k}\mathbf{l}} e_{\mathbf{k}j}(\lambda, \alpha) \pi_{\mathbf{l}\lambda}^\alpha. \quad (7.29)$$

Die Vertauschungsrelationen für die Normalkoordinaten lauten

$$[q_{\mathbf{k}j}, p_{\mathbf{k}'j'}] = i\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{jj'}, \quad [q_{\mathbf{k}j}, q_{\mathbf{k}'j'}] = [p_{\mathbf{k}j}, p_{\mathbf{k}'j'}] = 0 \quad (7.30)$$

in perfekter Analogie zu (7.6). Der Phononhamiltonoperator (7.7) hat dementsprechend die Gestalt

$$\mathcal{H}_{ph} = \frac{\kappa^2}{2} \sum_{\mathbf{k}j} (p_{\mathbf{k}j}^\dagger p_{\mathbf{k}j} + d_{\mathbf{k}j} q_{\mathbf{k}j}^\dagger q_{\mathbf{k}j}). \quad (7.31)$$

Die adjungierten Operatoren $q_{\mathbf{k}j}^\dagger$ und $p_{\mathbf{k}j}^\dagger$ stehen in enger Beziehung zu den Normalkoordinaten $q_{\mathbf{k}j}$ und $p_{\mathbf{k}j}$. Um diese Beziehung zu verstehen, lesen wir zunächst aus (7.19) die offensichtliche Relation

$$D_{\mathbf{k}}^*(\lambda, \alpha; \mu, \beta) = D_{-\mathbf{k}}(\lambda, \alpha; \mu, \beta) \quad (7.32)$$

ab. Indem wir nun in der Eigenwertgleichung (7.20) \mathbf{k} durch $-\mathbf{k}$ ersetzen und sie komplex konjugieren, erhalten wir

$$\sum_{\mu, \beta} D_{\mathbf{k}}(\lambda, \alpha; \mu, \beta) e_{-\mathbf{k}j}^*(\mu, \beta) = d_{-\mathbf{k}j} e_{-\mathbf{k}j}^*(\lambda, \alpha). \quad (7.33)$$

Physikalisch ist diese Eigenwertgleichung als die relativ zu (7.19) zeitumgekehrte Gleichung zu interpretieren. Gleichung (7.32) ist Ausdruck der **Zeitumkehrinvarianz** unseres Systems. Wir können aus dieser Gleichung zweierlei erschließen:

1. Jeder Eigenwert $d_{-\mathbf{k}j}$ von $D_{-\mathbf{k}}$ ist mit der gleichen Vielfachheit wie $d_{\mathbf{k}j}$ auch Eigenwert von $D_{\mathbf{k}}$. Wenn wir die Eigenwerte der Größe nach sortieren, gilt damit für die Eigenfrequenzen der Phononen (siehe (7.8))

$$\omega_j(-\mathbf{k}) = \omega_j(\mathbf{k}). \quad (7.34)$$

2. Die Eigenvektoren $\mathbf{e}_{-\mathbf{k}j}^*$ zu einem Eigenwert $d = d_{-\mathbf{k}j} = d_{\mathbf{k}j}$ bei vorgegebenem \mathbf{k} spannen denselben Eigenraum auf wie die Vektoren $\mathbf{e}_{\mathbf{k}j}$. Daher kann man sie so wählen, daß die Konvention

$$\mathbf{e}_{-\mathbf{k}j}^* = \mathbf{e}_{\mathbf{k}j} \quad (7.35)$$

gilt.

Falls wir der Konvention (7.35) folgen, lesen wir aus (7.28,29) sofort die Beziehungen

$$q_{\mathbf{k}j}^\dagger = q_{-\mathbf{k}j}, \quad p_{\mathbf{k}j}^\dagger = p_{-\mathbf{k}j} \quad (7.36)$$

ab, die uns sagen, daß die adjungierten Operatoren die Normalkoordinaten der zeitumgekehrten Eigenmoden sind. Wir können daher den Hamiltonoperator (7.31) auch in der Form

$$\mathcal{H}_{ph} = \frac{\kappa^2}{2} \sum_{\mathbf{k}j} (p_{-\mathbf{k}j} p_{\mathbf{k}j} + d_{\mathbf{k}j} q_{-\mathbf{k}j} q_{\mathbf{k}j}) \quad (7.37)$$

schreiben. Man beachte, daß dieser Hamiltonoperator für alle Wellenvektoren \mathbf{k} in der Brillouinzone, die nicht äquivalent zu $-\mathbf{k}$ sind, Systeme zweier gekoppelter Oszillatoren $\mathbf{k}j$ und $-\mathbf{k}j$ beschreibt. Die algebraische Diagonalisierung des Phononhamiltonoperators gelingt trotzdem sehr ähnlich wie bei einfachen Oszillatoren durch Einführung folgender Phononerzeuger und -vernichter:

$$b_{\mathbf{k}j}^\dagger = \sqrt{\frac{\sqrt{d_{\mathbf{k}j}}}{2}} q_{\mathbf{k}j} - \frac{i}{\sqrt{2\sqrt{d_{\mathbf{k}j}}}} p_{\mathbf{k}j}, \quad (7.38)$$

$$b_{\mathbf{k}j} = \sqrt{\frac{\sqrt{d_{\mathbf{k}j}}}{2}} q_{-\mathbf{k}j} + \frac{i}{\sqrt{2\sqrt{d_{\mathbf{k}j}}}} p_{-\mathbf{k}j}. \quad (7.39)$$

Diese Gleichungen lassen den Quasiimpuls \mathbf{k} erkennen, den die Operatoren $q_{\mathbf{k}j}$, $p_{\mathbf{k}j}$ und der Erzeuger $b_{\mathbf{k}j}^\dagger$ tragen. Der Vernichter $b_{\mathbf{k}j}$ trägt demgegenüber den Quasiimpuls $-\mathbf{k}$. Der Hamiltonoperator (7.37) trägt, wie es aufgrund seiner Translationsinvarianz sein sollte, den Quasiimpuls $\mathbf{0}$. Wir notieren mit

$$q_{\mathbf{k}j} = (b_{\mathbf{k}j}^\dagger + b_{-\mathbf{k}j})/\sqrt{2\sqrt{d_{\mathbf{k}j}}}, \quad p_{\mathbf{k}j} = i(b_{\mathbf{k}j}^\dagger - b_{-\mathbf{k}j})\sqrt{\sqrt{d_{\mathbf{k}j}}/2} \quad (7.40)$$

auch die Umkehrung der Gleichungen (7.38,39). Die Phononerzeuger und -vernichter erfüllen die üblichen Vertauschungsrelationen für Bosonen

$$[b_{\mathbf{k}i}, b_{\mathbf{m}j}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{m}}\delta_{ij}, \quad [b_{\mathbf{k}i}, b_{\mathbf{m}j}] = [b_{\mathbf{k}i}^\dagger, b_{\mathbf{m}j}^\dagger] = 0 \quad (7.41)$$

und der Hamiltonoperator erhält mit (7.8) die übliche Diagonalgestalt

$$\mathcal{H}_{ph} = \sum_{\mathbf{k}j} \omega_j(\mathbf{k}) (b_{\mathbf{k}j}^\dagger b_{\mathbf{k}j} + \frac{1}{2}). \quad (7.42)$$

Der Grundzustand des Phononhamiltonoperators ist das Phononvakuum $|0\rangle$, das durch die Bedingungen

$$b_{\mathbf{k}j}|0\rangle = 0 \quad (7.43)$$

definiert ist. Seine Energie ist durch

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}j} \omega_j(\mathbf{k}) \quad (7.44)$$

gegeben. Mit dieser Formel haben wir in harmonischer Näherung einen quantitativen Ausdruck für die Nullpunktsenergie gefunden, um die die klassische Bindungsenergie aufgrund der Quantenfluktuationen reduziert wird (siehe die qualitative Diskussion dieses Effekts in Kapitel 5).

Eine Basis von Zuständen erhält man, indem man mittels der Phononerzeuger $b_{\mathbf{k}j}^\dagger$ Phononen $n_{\mathbf{k}j}$ -fach erzeugt. Die durch die Besetzungszahlen $\{n_{\mathbf{k}j}\}$ ($n_{\mathbf{k}j} = 0, 1, 2, \dots$) charakterisierte normierte Basis ist

$$|\{n_{\mathbf{k}j}\}\rangle = \prod_{\mathbf{k}j} \left(\frac{1}{\sqrt{n_{\mathbf{k}j}!}} (b_{\mathbf{k}j}^\dagger)^{n_{\mathbf{k}j}} \right) |0\rangle. \quad (7.45)$$

Diese Zustände sind Eigenzustände von \mathcal{H}_{ph} mit der Energie

$$E = \sum_{\mathbf{k}j} \omega_j(\mathbf{k}) (n_{\mathbf{k}j} + \frac{1}{2}) \quad (7.46)$$

(siehe (7.9)), d.h. $b_{\mathbf{k}j}^\dagger b_{\mathbf{k}j}$ ist der Besetzungszahloperator für das Phonon $\mathbf{k}j$.

Die Funktionen $\omega = \omega_j(\mathbf{k})$ sind die **Dispersionsrelationen** für die Phononenenergien oder -frequenzen. Aus der Definition der dynamischen Matrix (7.19), deren Matrixelemente stetig vom Wellenvektor \mathbf{k} abhängen, folgt die Stetigkeit von $\omega_j(\mathbf{k})$ in Abhängigkeit von \mathbf{k} , wenn man die Frequenzen der Größe nach numeriert. Man nennt diese stetigen Funktionen auch **Phononenzweige**.

Drei der $3r$ Phononenzweige haben immer die Eigenschaft $\omega_j(\mathbf{k}) \rightarrow 0$ für $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$. Dies folgt, weil starre Verschiebungen des Kristalls keine rücktreibenden Kräfte hervorrufen. In Formeln gilt $\sum_{\mathbf{m}\mu} \Phi(\mathbf{l}, \lambda, \alpha; \mathbf{m}, \mu, \beta) \rho_{\mathbf{m}\mu}^\beta = 0$ für $\rho_{\mathbf{m}\mu}^\beta = \rho^\beta$, d.h.

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{m}\mu} \Phi(\mathbf{l}, \lambda, \alpha; \mathbf{m}, \mu, \beta) &= \sqrt{\frac{M_\lambda}{M}} \sum_{\mathbf{m}\mu} B(\mathbf{l}, \lambda, \alpha; \mathbf{m}, \mu, \beta) \sqrt{\frac{M_\mu}{M}} \\ &= \sqrt{\frac{M_\lambda}{M}} \sum_{\mu} D_{\mathbf{k}=\mathbf{0}}(\lambda, \alpha; \mu, \beta) \sqrt{\frac{M_\mu}{M}} = 0. \end{aligned} \quad (7.47)$$

Die Eigenwertgleichung (7.20) wird daher für $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ durch die Polarisationsvektoren

$$e_{\mathbf{0}j}^a(\mu, \beta) = \sqrt{M_\mu/M} s_j(\beta), \quad (7.48)$$

die starren Verschiebungen entsprechen, mit drei beliebigen linear unabhängigen $s_j(\beta)$ und dem Eigenwert $d_{\mathbf{0}j} = 0$ gelöst. Wenn wir $M = \sum_{\mu} M_\mu$ und die \mathbf{s}_j als Einheitsvektoren wählen, sind die Polarisationsvektoren $\mathbf{e}_{\mathbf{0}j}^a$ auf 1 normiert.

Man nennt diese Phononenzweige **akustisch**, weil sie für kleine Wellenvektoren den Schallwellen entsprechen. Alle anderen Phononenzweige nennt man **optisch**. Um das Verhalten der akustischen Phononen bei kleinen Wellenvektoren zu verstehen, muß man das Eigenwertproblem (7.20) in eine Störungsreihe nach Potenzen von \mathbf{k} entwickeln. Dabei ist die Differenz $D_{\mathbf{k}} - D_{\mathbf{0}}$ als Störung zu betrachten, die durch Entwickeln der Exponentialfunktion in (7.19) selbst eine Potenzreihe in \mathbf{k} wird. Man stellt fest, daß für die Matrixelemente der Störung mit den ungestörten Zuständen (7.48)

$$\langle \mathbf{e}_{\mathbf{0}i}^a | D_{\mathbf{k}} - D_{\mathbf{0}} | \mathbf{e}_{\mathbf{0}j}^a \rangle = O(k^2) \quad (7.49)$$

gilt. Der lineare Term in \mathbf{k} verschwindet hier, weil wegen (7.47)

$$\sum_{\mathbf{m}\lambda\mu} i\mathbf{k}(\mathbf{m} - \mathbf{l})\Phi(\mathbf{l}, \lambda, \alpha; \mathbf{m}, \mu, \beta) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}\lambda\mu} i\mathbf{k}(\mathbf{m} - \mathbf{l})\Phi(\mathbf{l}, \lambda, \alpha; \mathbf{m}, \mu, \beta) = \mathbf{0}. \quad (7.50)$$

Um die Störungsentwicklung in führender Ordnung k^2 durchzuführen, muß man neben der Auswertung der Matrixelemente (7.49) eine Störungsrechnung zweiter Ordnung durchführen, die von der in \mathbf{k} linearen Beimischung der optischen Phononen bei $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ zu den ungestörten akustischen Zuständen (7.48) herrührt. Insgesamt erhalten wir so für die Eigenwerte der dynamischen Matrix $d_{\mathbf{k}j}^a \propto k^2$ oder mit (7.8) die lineare Phonondispersion

$$\omega_j^a(\mathbf{k}) \sim c_j(\hat{\mathbf{k}}) k \quad (\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}). \quad (7.51)$$

Hierbei hängen die **Schallgeschwindigkeiten** c_j von der Richtung des Einheitsvektors $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/k$ ab. Die Schallgeschwindigkeiten stehen in enger Beziehung zu den **elastischen Konstanten** des Kristalls.

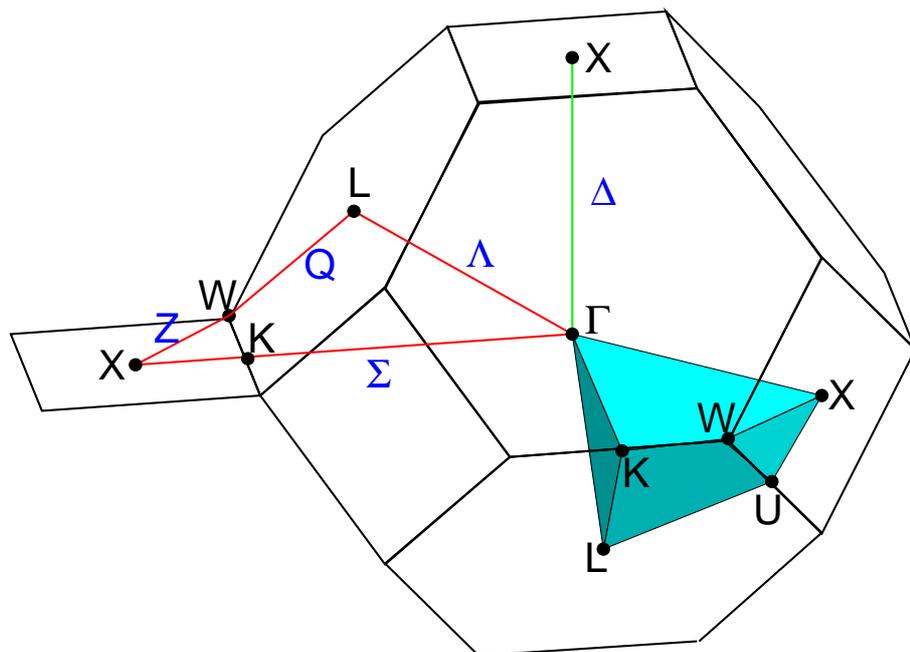
Ohne Beweis bemerken wir an dieser Stelle, daß die Dispersionsrelationen die **volle Symmetrie der Punktgruppe** des Kristalls besitzen, d.h. für jede Operation D aus der Punktgruppe des Kristalls gilt (auch für nichtsymmorphe Kristalle)

$$\omega_j(D\mathbf{k}) = \omega_j(\mathbf{k}). \quad (7.52)$$

Dieser Sachverhalt gilt in gleicher Weise für die elektronische Bandstruktur und wir werden den entsprechenden Beweis für diesen Fall in Kapitel 13 vorstellen.

Man beachte die zusätzliche Symmetrie (7.34), die ungeachtet einer möglichen Inversionssymmetrie aufgrund der Zeitumkehrinvarianz immer gültig ist. Daher gilt die Symmetriebeziehung (7.52) für alle $D \in \mathcal{P}^*$, wobei \mathcal{P}^* die um die Inversion gegebenenfalls erweiterte Punktgruppe ist. Für kubische Kristalle gilt z.B. $O^* = T_d^* = O_h^* = O_h$ und $T^* = T_h^* = T_h$, so daß die Phononenzweige immer die Symmetrie T_h bzw. O_h haben. Es genügt, die Phononenzweige in einem Teilbereich der Brillouinzone zu kennen, der durch die Punktgruppe T_h bzw. O_h auf die gesamte Brillouinzone abgebildet wird. Dieser Teilbereich hat ein um den Faktor eins durch Gruppenordnung **reduziertes Teilvolumen**, macht also für O_h nur 1/48 des Volumens der Brillouinzone aus.

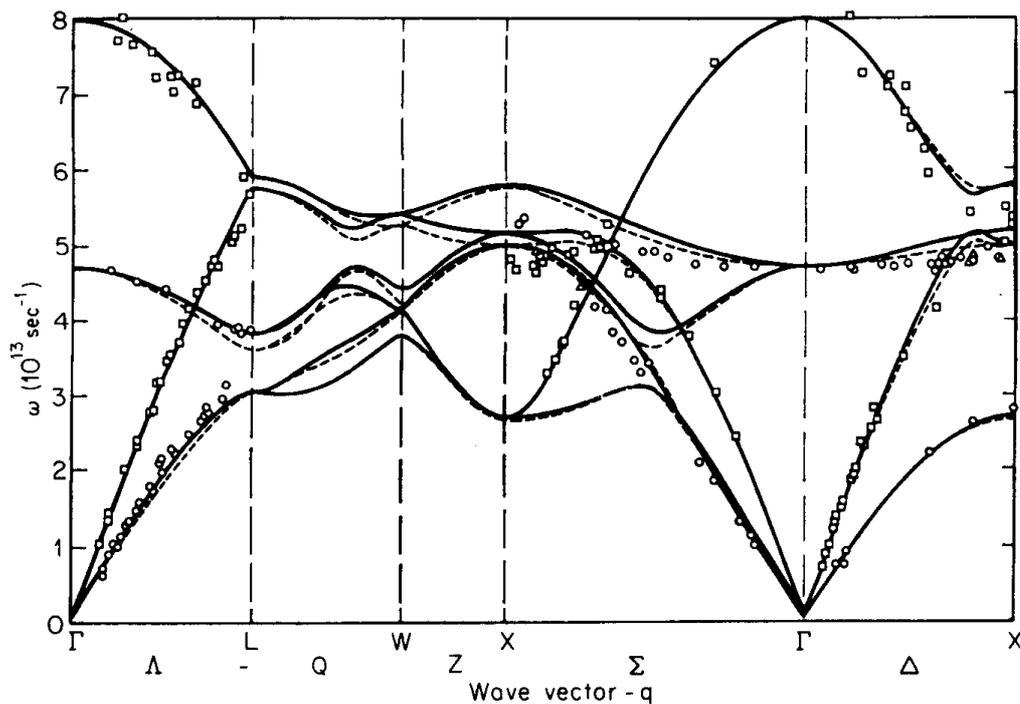
Für Kristalle vom kubisch flächenzentrierten Gittertyp ist die Brillouinzone - die Wigner-Seitz-Zelle des kubisch raumzentrierten Gitters - in der folgenden Abbildung dargestellt. Farblich eingezeichnet sind auch das reduzierte 1/48-Teilvolumen

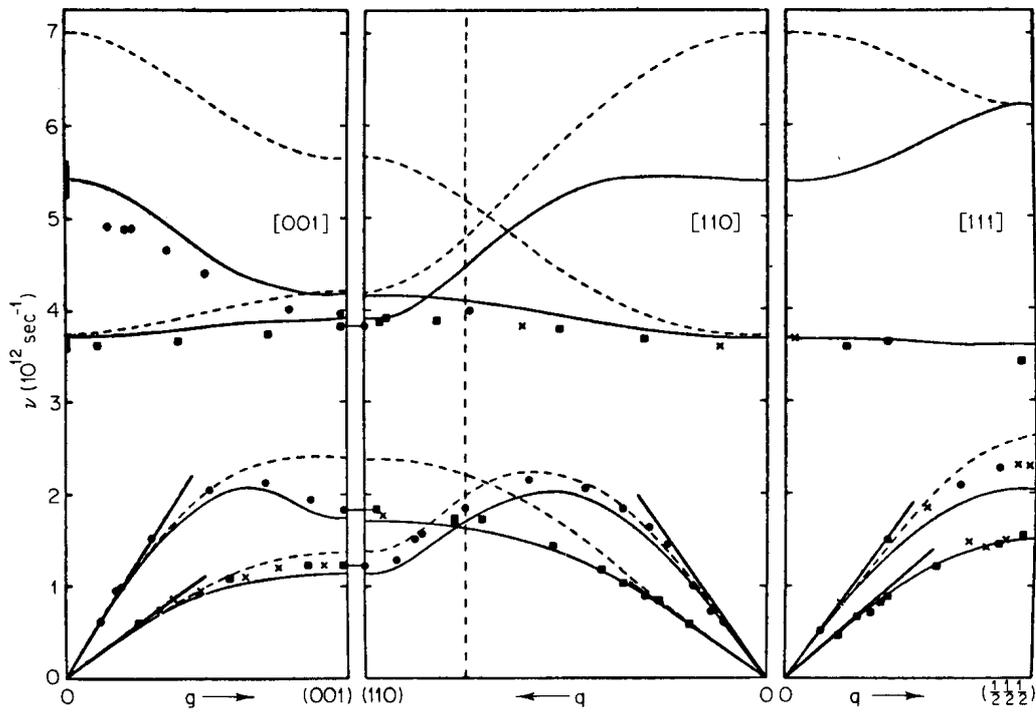


bei Punktsymmetrie O_h der Phononenzweige sowie die Bezeichnungen für besondere Punkte in der Brillouinzone. Das Zentrum heißt Γ , der Mittelpunkt der

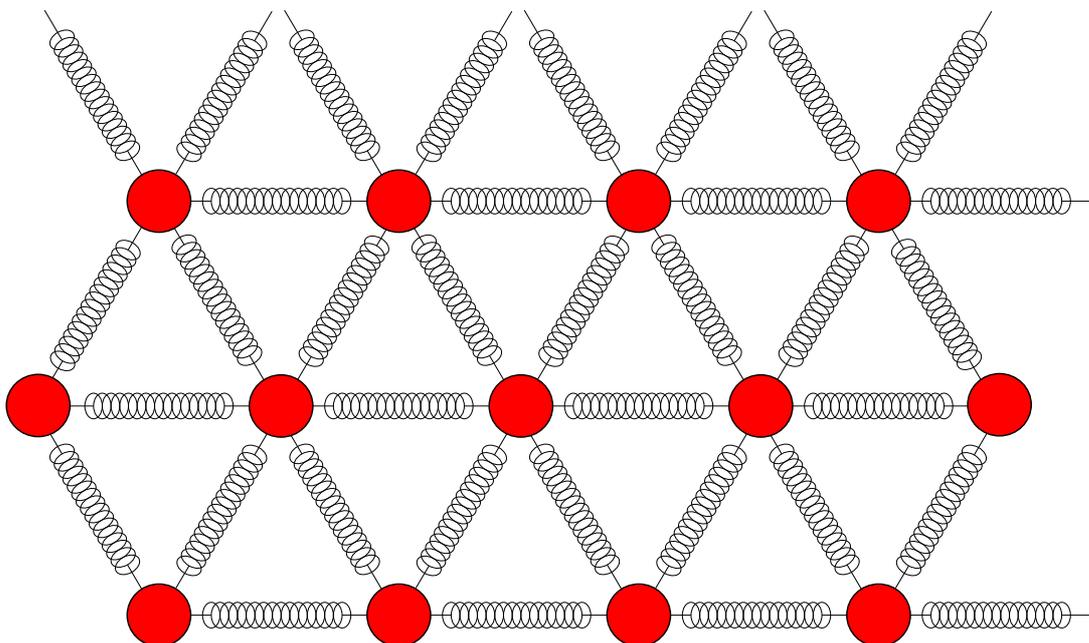
Randsechsecke L , der Mittelpunkt der Randquadrate X , die Randeckpunkte W , die gemeinsamen Kantenmitten zweier Randsechsecke K und die Kantenmitten der Randquadrate U . Auch gewisse Verbindungslinien zwischen diesen Punkten haben standardisierte Namen ($[\Gamma, L] = \Lambda$, $[L, W] = Q$, $[W, X] = Z$, $[X, U \equiv K, \Gamma] = \Sigma$, $[\Gamma, X] = \Delta$). Hierzu sollte man sich klarmachen, daß die Punkte K und U hinsichtlich der Phononenergien äquivalent sind. Man versteht das erst, wenn man - wie in der Abbildung angedeutet - benachbarte Brillouinzonen einbezieht: Die gemeinsame Kante zweier Randsechsecke ist gleichzeitig eine Randquadratkante der angrenzenden Wigner-Seitz-Zellen.

Zur graphischen Darstellung der Dispersionsrelationen ist es üblich, die Phononenergien längs des Weges $\Gamma - L - W - X - U \equiv K - \Gamma - X$ zu zeigen. Dies entspricht den rot und grün markierten Wegen in der Brillouinzone auf der vorigen Seite. Die nachfolgende Abbildung zeigt eine dementsprechende Darstellung der Phononenzweige des Ionenkristalls NaF . Die Linien geben dabei das Ergebnis einer theoretischen Berechnung wieder, während die Punkte Meßdaten darstellen. In der Umgebung des Γ -Punktes erkennt man einen **longitudinalen akustischen** Zweig mit der größeren und zwei entartete **transversal akustische** Zweige mit der kleineren Schallgeschwindigkeit. Außerdem gibt es einen **longitudinal optischen** mit der höheren und zwei entartete **transversal optische** Zweige mit der tieferen Frequenz. Alle diese Zweige sind in der Nähe des Randes der Brillouinzone in komplexer Weise miteinander vermischt. (Die Abbildung ist aus der folgenden Veröffentlichung entnommen: A.M. Karo und J.R. Hardy, Phys. Rev. **181**, 1272 (1969).)





Die obige Abbildung zeigt eine entsprechende Darstellung der Phononenzweige für NaJ . Hier sind die akustischen Phononen von den optischen energetisch deutlich getrennt, weil die akustischen durch die Bewegung der viel schwereren Jodionen dominiert werden und die optischen durch die Bewegung der leichteren Natriumionen. (Die Abbildung ist aus der folgenden Veröffentlichung entnommen: A.D.B. Woods et al., Phys. Rev. **119**, 980 (1960).)



Explizit analytisch lösbar sind Phononmodelle, deren dynamische Matrix die Dimension 2 hat. Dies umfaßt eindimensionale Ketten mit bis zu zwei Atomen pro Elementarzelle sowie zweidimensionale Bravaisstrukturen. Als Beispiel skizzieren wir hier ein zweidimensionales Dreiecksgitter von Atomen mit harmonischen Kopplungen nächster Nachbarn, die in der Abbildung auf der letzten Seite bildhaft durch Federn dargestellt sind. Ein derartiges Modell sollte Systeme aus Atomen mit Pauliabstoßung und kurzreichweitigem anziehenden Potential gut beschreiben. Wenn wir den Atomabstand gleich 1 setzen, bilden die Vektoren $\mathbf{l}_1 = (1, 0)$ und $\mathbf{l}_2 = (1/2, \sqrt{3}/2)$ eine Basis primitiver Translationen. Wir führen zusätzlich den Vektor $\mathbf{l}_3 = \mathbf{l}_1 - \mathbf{l}_2 = (1/2, -\sqrt{3}/2)$ ein. Wenn $x_{m,n}$ und $y_{m,n}$ die kartesischen Komponenten der Auslenkungen des Atoms (m, n) an der Stelle $m\mathbf{l}_1 + n\mathbf{l}_2$ aus der Gleichgewichtslage sind, lautet die potentielle Energie

$$V = \frac{1}{2} \sum_{m,n} \left[(x_{m,n} - x_{m+1,n})^2 + \frac{1}{4} (x_{m,n} + \sqrt{3} y_{m,n} - x_{m,n+1} - \sqrt{3} y_{m,n+1})^2 + \frac{1}{4} (x_{m,n} - \sqrt{3} y_{m,n} - x_{m+1,n-1} + \sqrt{3} y_{m+1,n-1})^2 \right]. \quad (7.53)$$

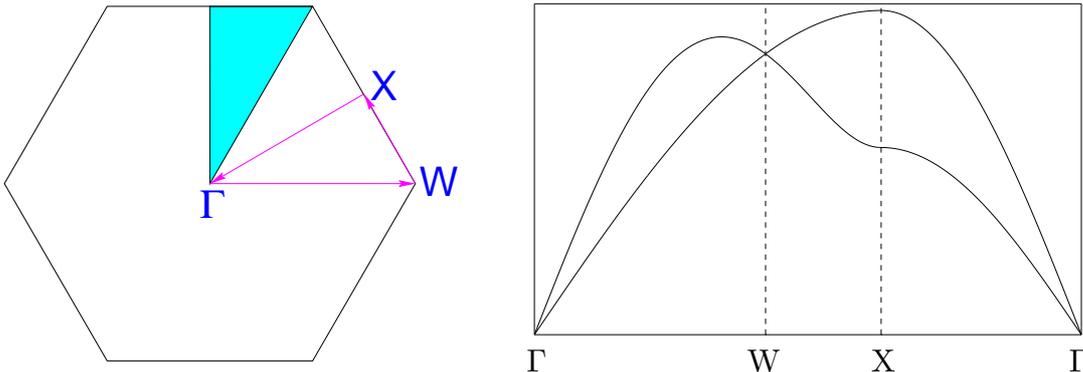
Mit der abkürzenden Notation $c_i = \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_i)$ ergibt sich daraus die fouriertransformierte dynamische Matrix

$$D_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} 3 - 2c_1 - \frac{1}{2}c_2 - \frac{1}{2}c_3 & \frac{\sqrt{3}}{2}c_3 - \frac{\sqrt{3}}{2}c_2 \\ \frac{\sqrt{3}}{2}c_3 - \frac{\sqrt{3}}{2}c_2 & 3 - \frac{3}{2}c_2 - \frac{3}{2}c_3 \end{pmatrix} \quad (7.54)$$

mit den Eigenwerten

$$d_{\mathbf{k}\pm} = 3 - c_1 - c_2 - c_3 \pm \sqrt{(c_1 + c_2 + c_3)^2 - 3(c_1c_2 + c_2c_3 + c_3c_1)}. \quad (7.55)$$

Die zu \mathbf{l}_1 und \mathbf{l}_2 reziproken Gittervektoren (Lösungen von (2.11)) sind $\mathbf{g}_1 = (2\pi, -2\pi/\sqrt{3})$ und $\mathbf{g}_2 = (0, 4\pi/\sqrt{3})$. Daher besteht die Brillouinzone aus dem unten links gezeigten Sechseck mit dem Eckpunkt $W = (4\pi/3, 0)$ und dem Kantennittelpunkt $X = (\pi, \pi/\sqrt{3})$. Farblich ist der reduzierte Teilbereich der Brillouinzone markiert, der aus Symmetriegründen zur Darstellung der Phononenzweige ausreicht. Rechts sind die beiden Zweige längs des geschlossenen Weges $\Gamma - W - X - \Gamma$ dargestellt.



Da auf den Wegen $\Gamma - W [(0,0) - (4\pi/3,0)]$ und $\Gamma - X - W [(0,0) - (0,2\pi/\sqrt{3}) - (2\pi/3,2\pi/\sqrt{3})]$ die Koeffizienten c_2 und c_3 in $D_{\mathbf{k}}$ übereinstimmen, verschwinden die Nichtdiagonalelemente dort und man kann die Polarisationsvektoren sofort ablesen: $\mathbf{e}_x = (1,0)$ und $\mathbf{e}_y = (0,1)$. Daher gibt es auf den Wegen $\Gamma - W$ und $\Gamma - X$ jeweils ein strikt longitudinales Phonon (d.h. \mathbf{e} parallel \mathbf{k}) und ein strikt transversales Phonon (\mathbf{e} senkrecht \mathbf{k}). Die Schallgeschwindigkeit des longitudinalen Phonons ist um den Faktor $\sqrt{3}$ höher als die des transversalen. Dieses Ergebnis erhält man am einfachsten, wenn man die dynamische Matrix um den Γ -Punkt entwickelt,

$$D_{\mathbf{k}}^{(2)} = \begin{pmatrix} \frac{9}{8}k_x^2 + \frac{3}{8}k_y^2 & \frac{3}{4}k_xk_y \\ \frac{3}{4}k_xk_y & \frac{3}{8}k_x^2 + \frac{9}{8}k_y^2 \end{pmatrix}, \quad (7.56)$$

und sich von folgenden Identitäten überzeugt: $D_{\mathbf{k}}^{(2)}\mathbf{k} = \frac{9}{8}k^2\mathbf{k}$ und $D_{\mathbf{k}}^{(2)}\mathbf{e} = \frac{3}{8}k^2\mathbf{e}$ mit $\mathbf{e} = (-k_y, k_x) \perp \mathbf{k}$. Mit (7.8) und unter Vernachlässigung des Faktors κ - wir haben hier ja die Federkonstante gleich 1 gesetzt und sind an der absoluten Größe der Phononenergien nicht interessiert - folgt für die Phononfrequenzen bei langen Wellenlängen

$$\omega_l \sim \frac{3}{2\sqrt{2}} k + O(k^3), \quad \omega_t \sim \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} k + O(k^3) \quad (\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}). \quad (7.57)$$

Die Schallgeschwindigkeit ist offenbar isotrop und die Phononen sind für lange Wellenlängen zu jeder \mathbf{k} -Richtung rein longitudinal und rein transversal. Es ist aber auch aus der obigen Bemerkung ersichtlich, daß auf dem Wege $X - W [(0,2\pi/\sqrt{3}) - (2\pi/3,2\pi/\sqrt{3})]$, auf dem der Wellenvektor aus der y -Richtung herausdreht, die Polarisationsvektoren weiterhin in x - und y -Richtung zeigen, so daß die Phononen dort nicht mehr longitudinal und transversal sind. Im entarteten W -Punkt ändert sich die Polarisation deshalb auf dem Wege $\Gamma - W - X$ unstetig.

Die Übertragung des obigen Modells auf das für die Edeltgaskristalle relevante *fcc*-Gitter ist nicht schwierig. Wir wählen aus den 12 Gittervektoren, die nächste Nachbarn verbinden, 6 Vektoren \mathbf{l}_i ($i = 1, \dots, 6$) aus, die paarweise nichtkollinear sind (z.B. $\mathbf{l}_1 = \frac{1}{2}(0,1,1)$ etc.). Mit den Auslenkungen $\mathbf{r}_{\mathbf{n}}$ lautet die potentielle Energie dann

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} 2 \sum_{i=1}^6 \left((\mathbf{r}_{\mathbf{n}} - \mathbf{r}_{\mathbf{n}+\mathbf{l}_i}) \cdot \mathbf{l}_i \right)^2 \quad (7.58)$$

und die dynamische Matrix ist

$$D_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} 4 - c_2 - c_3 - c_5 - c_6 & c_6 - c_3 & c_5 - c_2 \\ c_6 - c_3 & 4 - c_1 - c_3 - c_4 - c_6 & c_4 - c_1 \\ c_5 - c_2 & c_4 - c_1 & 4 - c_1 - c_2 - c_4 - c_5 \end{pmatrix}, \quad (7.59)$$

wobei wieder die Abkürzungen $c_i = \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_i)$ verwendet wurden. Die Entwicklung um den Γ -Punkt ergibt hier

$$D_{\mathbf{k}} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} k_x^2 + k^2 & 2k_xk_y & 2k_xk_z \\ 2k_xk_y & k_y^2 + k^2 & 2k_yk_z \\ 2k_xk_z & 2k_yk_z & k_z^2 + k^2 \end{pmatrix}. \quad (7.60)$$

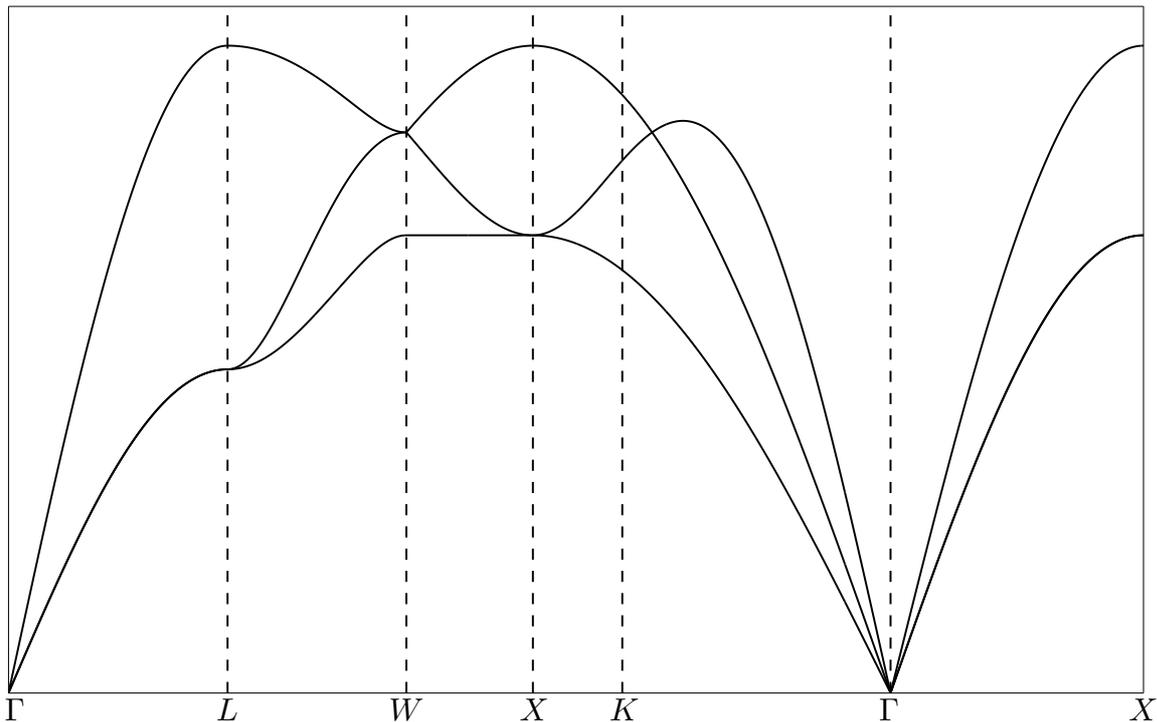
Anhand dieser Matrix kann man leicht erkennen, daß die Schallgeschwindigkeiten hier nicht mehr isotrop sind. Für Richtungen hoher Symmetrie findet man wieder rein longitudinale und rein transversale Phononen. Die Schallgeschwindigkeiten des longitudinalen Phonons ergeben sich in solchen Richtungen zu

$$c_l = \frac{1}{2} \begin{cases} \sqrt{2} & (100) \\ \sqrt{5/2} & (110) \\ \sqrt{8/3} & (111) \end{cases} . \quad (7.61)$$

Die beiden transversalen Phononen sind in den Richtungen (100) und (111) entartet, jedoch nicht in der Richtung (110). Ihre Schallgeschwindigkeiten ergeben sich zu

$$c_t = \frac{1}{2} \begin{cases} 1 & (100) \\ 1 \text{ bzw. } \sqrt{1/2} & (110) \\ \sqrt{2/3} & (111) \end{cases} . \quad (7.62)$$

Die Phononenzweige sind in der nachfolgenden Abbildung in der für *fcc*-Gitter üblichen Darstellung gezeigt.



8. Thermodynamik der Gitterschwingungen

Nachdem wir die Phononen im Rahmen der harmonischen Näherung als elementare Anregungen von Kristallen bestimmt haben, wollen wir in diesem Kapitel deren Beitrag zu den thermodynamischen Eigenschaften der Kristalle bei endlichen Temperaturen $T = 1/\beta$ betrachten. (Die Boltzmannkonstante k_B wird gleich 1 gesetzt, so daß Temperaturen ebenfalls in atomaren Einheiten gemessen werden.) Bei nicht zu hohen Temperaturen bilden die Phononen ein durch den Hamiltonoperator (7.42) beschriebenes nahezu **ideales Gas aus Bosonen**, deren Zahl nicht erhalten ist. Aus der statistischen Physik wissen wir, daß die mittlere Besetzungszahl des Phonons $\mathbf{k}j$ dann durch

$$\bar{n}_{\mathbf{k}j} = \langle b_{\mathbf{k}j}^\dagger b_{\mathbf{k}j} \rangle_{\mathcal{H}_{ph}} = \frac{1}{e^{\beta\omega_j(\mathbf{k})} - 1} \quad (8.1)$$

gegeben ist. Für die mittlere Energie der Phononen erhalten wir damit den Ausdruck

$$E = \langle \mathcal{H}_{ph} \rangle_{\mathcal{H}_{ph}} = \sum_{\mathbf{k}j} \omega_j(\mathbf{k}) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\omega_j(\mathbf{k})} - 1} \right). \quad (8.2)$$

Daraus ergibt sich die spezifische Wärme $C_V = \partial E / \partial T$ oder

$$C_V = \sum_{\mathbf{k}j} (\beta\omega_j(\mathbf{k}))^2 \frac{e^{\beta\omega_j(\mathbf{k})}}{(e^{\beta\omega_j(\mathbf{k})} - 1)^2} = \sum_{\mathbf{k}j} (\beta\omega_j(\mathbf{k}))^2 \bar{n}_{\mathbf{k}j} (1 + \bar{n}_{\mathbf{k}j}) \quad (8.3)$$

als die experimentell unmittelbar interessante Größe. Unter Benutzung von (7.25) können wir auch zum thermodynamischen Limes übergehen und erhalten

$$C_V/V = \int_{BZ} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_j \left(\frac{\omega_j(\mathbf{k})}{2T} / \sinh\left(\frac{\omega_j(\mathbf{k})}{2T}\right) \right)^2. \quad (8.4)$$

Da die Statistik der Bosonen nur durch die Energien $\omega_j(\mathbf{k})$ bestimmt ist und folglich der Integrand in (8.4) nicht explizit von den Quantenzahlen $\mathbf{k}j$ abhängt, braucht man zur Auswertung nicht die genaue Dispersion der Phononen, sondern nur den Bruchteil der Moden $g(\omega)d\omega$ im Frequenzintervall $d\omega$, d.h. die **spektrale Dichte oder Zustandsdichte** der Phononen. Sei $n(\omega)$ der Bruchteil der Phononen, deren Energie zwischen 0 und ω liegt:

$$n(\omega) = \frac{1}{3rN} \sum_{\mathbf{k}j} \Theta(\omega - \omega_j(\mathbf{k})) = \frac{1}{3r} \sum_j \int_{BZ} \frac{d^3\mathbf{k}}{V_e^*} \Theta(\omega - \omega_j(\mathbf{k})). \quad (8.5)$$

Die spektrale Dichte der Phononen ist dann durch

$$g(\omega) = n'(\omega) = \frac{1}{3r} \sum_j \int_{BZ} \frac{d^3\mathbf{k}}{V_e^*} \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{k})) = \langle \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{k})) \rangle_{\mathbf{k}j} \quad (8.6)$$

gegeben. Sie ist wegen $n(\infty) = n(\omega_{\max}) = 1$ normiert:

$$\int_0^\infty g(\omega) d\omega = 1. \quad (8.7)$$

Indem man nun in (8.4) den Faktor $1 = \int_0^\infty \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{k})) d\omega$ einfügt und die Integrationen vertauscht, erhält man für die spezifische Wärme pro Freiheitsgrad

$$C_V/3rN = \int_0^\infty d\omega g(\omega) \left(\frac{\omega}{2T} / \sinh\left(\frac{\omega}{2T}\right) \right)^2. \quad (8.8)$$

Energie, Entropie und freie Energie kann man bei Bedarf in analoger Weise durch die Zustandsdichte ausdrücken.

Im folgenden wollen wir typische Eigenschaften spektraler Dichten genauer analysieren. Es erweist sich dabei als nützlich, die Dichte $G(\omega^2)$ des quadrierten Spektrums $\omega_j^2(\mathbf{k})$ zu betrachten. Damit kann das Verhalten der Dichten bei $\omega = 0$, wo $\omega_j^2(\mathbf{k})$ analytisch von \mathbf{k} abhängt, $\omega_j(\mathbf{k})$ jedoch nicht, in die allgemeine Betrachtung einbezogen werden. Wegen $G(\omega^2)d(\omega^2) = g(\omega)d\omega$ gilt

$$g(\omega) = 2\omega G(\omega^2) \quad (8.9)$$

und

$$G(x) = \frac{1}{3r} \sum_j \int_{BZ} \frac{d^3\mathbf{k}}{V_e^*} \delta(x - \omega_j^2(\mathbf{k})) = \langle \delta(x - \omega_j^2(\mathbf{k})) \rangle_{\mathbf{k}j} \quad (8.10)$$

kann leicht auf $g(\omega)$ umgerechnet werden.

Die δ -Funktion in (8.10) kann benutzt werden, um die dreidimensionale \mathbf{k} -Integration in ein Flächenintegral umzuwandeln. Dazu betrachten wir die Fläche S_{xj} im \mathbf{k} -Raum, die durch die Bedingung $x = \omega_j^2(\mathbf{k})$ festgelegt ist. Führt man als Koordinaten zwei Flächenkoordinaten in S_{xj} und eine flächenorthogonale Koordinate k_\perp ein, so geht wegen $|\nabla_{\mathbf{k}}\omega_j^2(\mathbf{k})|dk_\perp = d\omega_j^2$ das Differential $d^3\mathbf{k}$ in $d^2S_{xj}dk_\perp = d^2S_{xj}d\omega_j^2/|\nabla_{\mathbf{k}}\omega_j^2(\mathbf{k})|$ über. Nunmehr kann man mittels der δ -Funktion die ω_j^2 -Integration beseitigen und erhält

$$G(x) = \frac{1}{3rV_e^*} \sum_j \iint \frac{d^2S_{xj}}{|\nabla_{\mathbf{k}}\omega_j^2(\mathbf{k})|}. \quad (8.11)$$

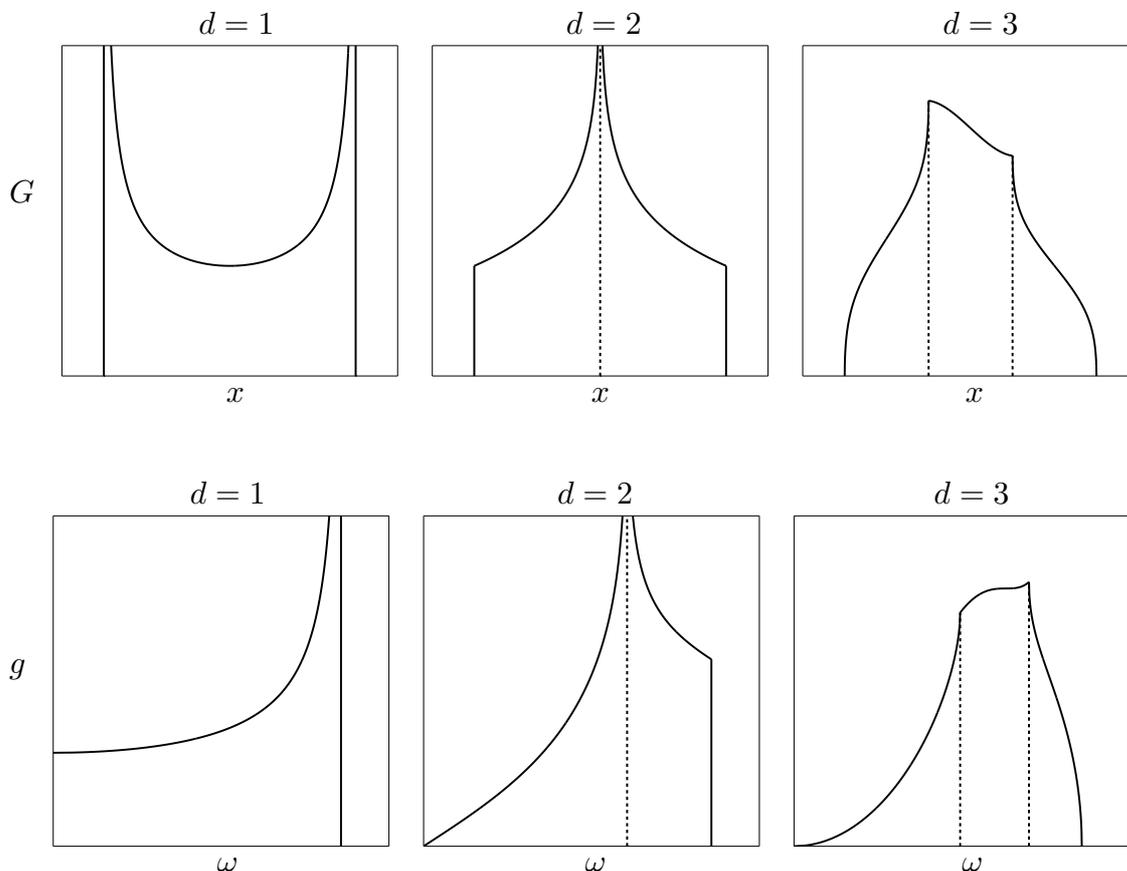
Die spektrale Dichte läßt besonders markantes Verhalten erwarten, wenn Stellen mit $\nabla_{\mathbf{k}}\omega_j^2(\mathbf{k}) = 0$ ins Spiel kommen. Solche Stellen nennt man auch **gewöhnliche kritische Punkte** des Spektrums. Die Dichte $G(x)$ ist an solchen Stellen keine glatte Funktion der Variablen x und zeigt sogenannte **van Hove-Singularitäten**.

Für die folgende Diskussion verallgemeinern wir die Analyse auf Systeme der beliebigen Dimension d . Wir nehmen an, $\omega_j^2(\mathbf{k})$ sei um einen kritischen Punkt entwickelbar (**analytischer kritischer Punkt**): $\omega^2(\mathbf{k}) = \omega_c^2 + \sum_{\alpha=1}^d c_\alpha k_\alpha^2 + \dots$

Hier haben wir den kritischen Punkt nach $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ verschoben und die quadratische Form der Taylorreihe auf Hauptachsen transformiert. Je nach den Vorzeichen der Koeffizienten c_α kann bei $x = \omega_c^2$ ein Minimum, ein Sattelpunkt oder ein Maximum liegen. Im Fall von Minima oder Maxima sind die Flächen konstanter Energie in der Nähe des kritischen Punktes Ellipsoide im d -dimensionalen \mathbf{k} -Raum, deren Achsen bei Annäherung an den kritischen Punkt proportional zu $|x - \omega_c^2|^{1/2}$ klein werden. Die Oberfläche der Ellipsoide ist folglich proportional zu $|x - \omega_c^2|^{(d-1)/2}$ und wegen $\nabla_{\mathbf{k}}\omega^2(\mathbf{k}) = \{2c_\alpha k_\alpha\}_{\alpha=1}^d$ ergibt sich mit $|\nabla_{\mathbf{k}}\omega^2(\mathbf{k})| \propto |x - \omega_c^2|^{1/2}$

$$G(x) \propto |x - \omega_c^2|^{d/2-1}. \quad (8.12)$$

Bei Sattelpunkten kommt man zu ähnlichen Resultaten, wobei das Potenzgesetz (8.12) in geraden Dimensionen durch einen logarithmischen Faktor $\log|x - \omega_c^2|$ zu ergänzen ist. Die nachfolgende Abbildung zeigt typische spektrale Dichten (8.10) für Dimensionen $d = 1, 2, 3$. Deren Struktur wird stark durch die van Hove-Singularitäten geprägt. Für $d = 1$ erkennt man die nach (8.12) wie $G(x) \propto |x - \omega_c^2|^{-1/2}$ divergente spektrale Dichte am Minimum und Maximum des Spektrums. Für $d = 2$ sind die Unstetigkeiten der spektralen Dichte am Minimum und Maximum sowie die logarithmische Divergenz am Sattelpunkt charakteristisch. In $d = 3$ findet man van Hove-Singularitäten vom Typ $G(x) \propto |x - \omega_c^2|^{1/2}$ in der gezeigten Form, wobei zwei Typen von Sattelpunkten auftreten.



Mittels Gleichung (8.9) kann man die Dichte $G(x)$ des quadrierten Spektrums in die spektrale Dichte $g(\omega)$ umrechnen. Dabei ändert sich für $\omega_c > 0$ nichts am Verhalten der singulären Beiträge und es gilt

$$g(\omega) \propto |\omega - \omega_c|^{d/2-1} \quad (\omega_c > 0). \quad (8.13)$$

Für $\omega_c = 0$ erhalten wir aus (8.12) und (8.9) jedoch

$$g(\omega) \propto \omega^{d-1}. \quad (8.14)$$

Dieses Ergebnis ist relevant für das Minimum des Spektrums der akustischen Phononen. Wegen $\omega \propto k$ (siehe (7.51)) und damit $d^d k \propto \omega^{d-1} d\omega$ bestätigt man (8.14) leicht nochmals direkt. Die untere Abbildung auf der letzten Seite zeigt die aus der obigen umgerechneten spektralen Dichten im Falle akustischer Phononen, d.h. für $\omega_{\min} = 0$.

Nach dieser Diskussion der typischen Eigenschaften spektraler Dichten kehren wir zur Thermodynamik zurück, indem wir an Gleichung (8.8) anknüpfen. Wir werden das Verhalten der spezifischen Wärme zunächst anhand einer **Hochtemper-
aturentwicklung** studieren. Dazu schreiben wir die innere Energie (8.2) der Phononen analog zu (8.8) in der Form

$$E/3rN = T \int_0^{\omega_m} d\omega g(\omega) \frac{\omega}{T} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\omega/T} - 1} \right). \quad (8.15)$$

Hier betonen wir durch die Einführung der Maximalfrequenz ω_m die endliche obere Integrationsgrenze. Für hohe Temperaturen wird die Variable $\omega/T \leq \omega_m/T$ klein und wir benötigen die Taylorentwicklung der Funktion

$$x \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \right) = \frac{x}{2} \operatorname{ctgh} \frac{x}{2} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} B_{2n} \frac{x^{2n}}{(2n)!} \quad (|x| < 2\pi). \quad (8.16)$$

Die Taylorkoeffizienten sind durch die Bernoullischen Zahlen B_{2n} ausgedrückt, die aus $B_0 = 1$ und der Beziehung $\sum_{k=0}^n \binom{n+1}{k} B_k = 0$ ($n \geq 1$) rekursiv gewonnen werden können. Es gilt $B_2 = 1/6$, $B_4 = -1/30$, $B_6 = 1/42$. Für die innere Energie pro Freiheitsgrad erhalten wir somit die Hochtemperaturentwicklung

$$E/3rN = T + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{2n}}{(2n)!} \frac{\langle \omega^{2n} \rangle}{T^{2n-1}}, \quad (8.17)$$

wobei

$$\langle \omega^{2n} \rangle = \int_0^{\omega_m} d\omega g(\omega) \omega^{2n} \quad (8.18)$$

die geraden **Momente** der spektralen Dichte der Phononen sind. Daraus folgt für die Hochtemperaturentwicklung der spezifischen Wärme die Formel (Thirring 1913)

$$C_V/3rN = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} (2n-1) \frac{B_{2n}}{(2n)!} \frac{\langle \omega^{2n} \rangle}{T^{2n}} \quad (T > \omega_m/2\pi). \quad (8.19)$$

Aus diesem Resultat lesen wir ab, daß für hohe Temperaturen $T \gg \omega_m$ das aus der klassischen Statistik bekannte **Dulong–Petitsche Gesetz** gilt. Wie kommt es hier in der quantenmechanischen Behandlung zustande? Die mittlere Besetzungszahl eines Phonons der Energie ω ist für Temperaturen $T \gg \omega$ durch $n_\omega = 1/(e^{\omega/T} - 1) \sim T/\omega$ gegeben und daher ist die zugehörige mittlere Energie $n_\omega \cdot \omega \sim T$, derselbe Wert, der auch klassisch pro Freiheitsgrad aus dem Gleichverteilungs- und Virialsatz für harmonische Oszillatoren folgt. Die Gültigkeit des Dulong–Petitschen Gesetzes sagt uns, daß die Thermodynamik der Gitterbewegung bei hohen Temperaturen allein durch die Zahl der Freiheitsgrade bestimmt ist und daß es auf die säuberliche Statistik der Phononen nicht ankommt.

Explizit beginnt die Hochtemperaturentwicklung wie

$$C_V/3rN = 1 - \frac{\langle \omega^2 \rangle}{12T^2} + \frac{\langle \omega^4 \rangle}{240T^4} - \dots \quad (8.20)$$

Wegen $\langle \omega^{2n} \rangle < \omega_m^{2n}$ sind die Abweichungen vom Dulong–Petit–Gesetz bei $T = \omega_m$ noch recht klein. Wir merken ohne detaillierte Herleitung an, daß man zur Berechnung der geraden Momente der spektralen Dichte die dynamische Matrix nicht diagonalisieren muß. Man kann vielmehr die folgende Spurformel verwenden:

$$\langle \omega^{2n} \rangle = \kappa^{4n} \text{Sp}(B^n)/3rN. \quad (8.21)$$

Bei tiefen Temperaturen tragen nur die Phononen mit Energien $\omega \leq T$ wesentlich zum Temperaturanstieg der inneren Energie bei. Zu einer asymptotischen Entwicklung gelangt man, indem man in Gleichung (8.15) die Integrationsvariable $x = \omega/T$ substituiert und die Entwicklung der spektralen Dichte bei kleinen Frequenzen benutzt. In Erweiterung der Analyse der akustischen Phononen bei kleinen Wellenvektoren (7.51) findet man

$$\omega_j^2(\mathbf{k}) = C(\hat{\mathbf{k}})k^2 + D(\hat{\mathbf{k}})k^4 + \dots, \quad (8.22)$$

woraus man für dreidimensionale Systeme die asymptotische Entwicklung

$$g(\omega) = a_2\omega^2 + a_4\omega^4 + \dots \quad (8.23)$$

herleiten kann. Wenn man diese Entwicklung in (8.15) einsetzt, wird man auf Integrale

$$I_n \doteq \int_0^\infty \frac{x^n dx}{e^x - 1} = n! \zeta(n+1), \quad I_3 = \frac{\pi^4}{15}, \quad I_5 = \frac{8\pi^6}{63} \quad (8.24)$$

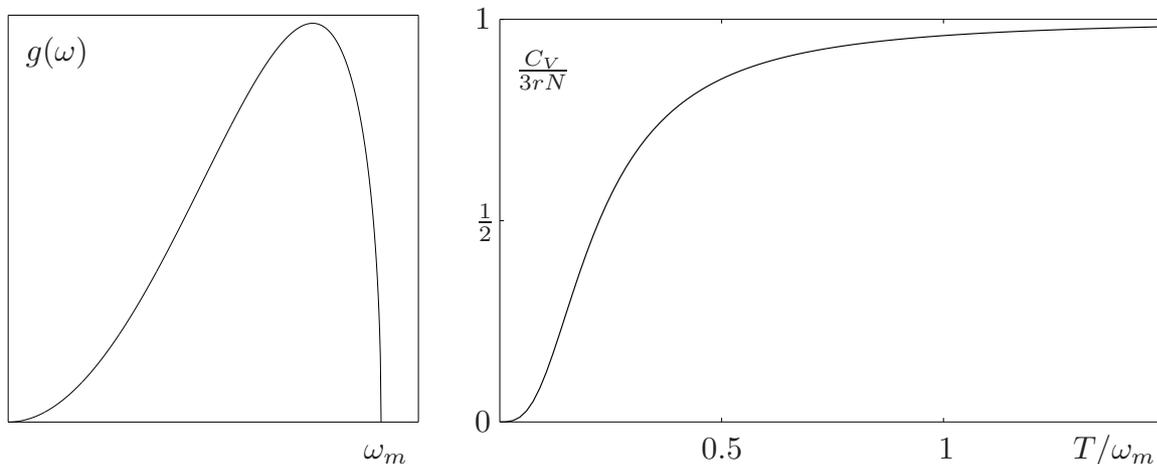
geführt ($\zeta(n)$ ist die Riemannsche Zetafunktion). Für die spezifische Wärme folgt damit die **Tieftemperaturentwicklung**

$$C_V/3rN = \frac{4\pi^4}{15} a_2 T^3 + \frac{16\pi^6}{21} a_4 T^5 + \dots \quad (8.25)$$

Man beachte, daß die Beiträge proportional zu Potenzen der Temperatur ausschließlich von akustischen Phononen stammen. Optische Phononen mit der unteren Grenzfrequenz ω_{\min} tragen nur wie $e^{-\omega_{\min}/T}$ bei. Wir bemerken, daß der

führende Beitrag $\propto T^3$ in (8.25) genau dem **Stefan–Boltzmann–Gesetz** für die Hohlraumstrahlung entspricht, das für alle Temperaturen gilt, weil die Dispersion der Photonen strikt linear ist. Die Korrekturen $\propto T^5$ in der spezifischen Wärme der akustischen Phononen resultieren aus den in Gleichung (8.22) sichtbaren Abweichungen von der linearen Dispersion. Wegen Gleichung (8.14) gilt für den Tieftemperaturbeitrag akustischer Phononen in einem d -dimensionalen System $C_V \propto T^d$.

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme der Phononen ist insgesamt sehr unspektakulär und spiegelt die Struktur der spektralen Dichte nur sehr pauschal wider. Die nachfolgende Abbildung zeigt eine willkürlich gewählte, aber qualitativ typische spektrale Dichte $g(\omega)$ und die dazu gehörige spezifische Wärme pro Freiheitsgrad.



Im Prinzip kann man aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme auf die exakte spektrale Dichte der Phononen zurückschließen. Es würde dazu sogar die exakte Kenntnis der spezifischen Wärme für Temperaturen $T > \omega_x$ oberhalb einer beliebig gewählten Frequenz ω_x genügen. Aus der Taylorentwicklung (8.19) kann man nämlich (im Prinzip) alle geraden Momente der spektralen Dichte gewinnen. Man kennt dann alle Momente der Funktion $f(\omega) \doteq g(|\omega|)$ und dadurch ist nach einem Theorem der mathematischen Statistik die Funktion $f(\omega)$ eindeutig bestimmt. (Siehe: W. Feller, “An Introduction to Probability Theory and Its Applications”, Band II, Abschnitt VII.3, Seiten 224 ff.) Im praktischen Sinne ist man jedoch weit davon entfernt, eine solche Rekonstruktion der spektralen Dichte aus der spezifischen Wärme durchführen zu können, weil man nur ganz wenige Momente mit ausreichender Genauigkeit bestimmen kann. Das beschriebene **Umkehrproblem** ist sehr **schlecht konditioniert**.

Es ist deshalb üblich, die spezifische Wärme des Gitters unter Benutzung zweier einfacher Ansätze mittels weniger Parameter zu beschreiben. Diese Ansätze verwenden ein **Debye–Spektrum** und ein **Einstein–Spektrum**.

Das Debye–Spektrum simuliert auf einfachste Weise den Beitrag der akustischen Phononen. Man nimmt an, daß alle drei akustischen Zweige durch eine gemein-

same strikt lineare Dispersion

$$\omega_j = c|\mathbf{k}| \quad (j = 1, 2, 3) \quad (8.26)$$

gegeben seien. Außerdem erstreckt man diese Dispersion über eine **Debye–Kugel** im \mathbf{k} –Raum mit dem **Debye–Radius** k_D anstelle einer Brillouinzone. Damit die Zahl der Zustände in der Debye–Kugel gleich der Zahl der Elementarzellen ist, muß nach (7.24) das Volumen der Debye–Kugel gleich dem Volumen der Brillouinzone sein: $4\pi k_D^3/3 \doteq V_e^*$. Diese Bedingung legt den Debye–Radius auf den Wert

$$k_D = \left(\frac{3V_e^*}{4\pi}\right)^{1/3} = \left(\frac{6\pi^2}{V_e}\right)^{1/3} \quad (8.27)$$

fest. Zur **Debye–Wellenzahl** k_D gehört die **Debye–Energie** oder **Debye–Frequenz**

$$\omega_D = c k_D. \quad (8.28)$$

Den akustischen Anteil $g_D(\omega)$ zu der nach (8.7) normierten spektralen Dichte kann man nun aus (8.6) bestimmen. Folgende einfache Betrachtung liefert diesen Anteil jedoch am schnellsten: Wir wissen, daß für ein lineares Spektrum (8.26) die Zustandsdichte proportional zum Quadrat der Energie ist, $g_D(\omega) = \alpha\omega^2$. Wegen der Normierung $\int_0^{\omega_D} g_D(\omega)d\omega \doteq 1/r$ folgt $\alpha = 3/r\omega_D^3$ und die Debye–Zustandsdichte ist

$$g_D(\omega) = \frac{3\omega^2}{r\omega_D^3}. \quad (8.29)$$

Der dementsprechende Debye–Beitrag zur spezifischen Wärme lautet

$$C_V^{(D)}/3rN = \frac{3}{r}(T/\omega_D)^3 \int_0^{\omega_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (8.30)$$

Er hat die Hochtemperaturentwicklung

$$C_V^{(D)}/3rN = \frac{1}{r} \left(1 - \frac{\omega_D^2}{20T^2} + \frac{\omega_D^4}{560T^4} - \dots\right) \quad (8.31)$$

und das Tieftemperaturverhalten

$$C_V^{(D)}/3rN = \frac{4\pi^4}{5}(T/\omega_D)^3 + O\left(\frac{\omega_D}{T}e^{-\omega_D/T}\right). \quad (8.32)$$

Wegen der strikt linearen Dispersion im Debye–Modell fehlen der Debyeschen spezifischen Wärme die Potenzkorrekturen ($\sim T^5$) zum Stefan–Boltzmann–Verhalten.

Der Beitrag der optischen Phononen zur spezifischen Wärme wird oft durch ein **Einstein–Spektrum** approximiert, bei dem man die Dispersion völlig vernachlässigt:

$$\omega_j(\mathbf{k}) = \omega_E \quad (j = 4, \dots, 3r). \quad (8.33)$$

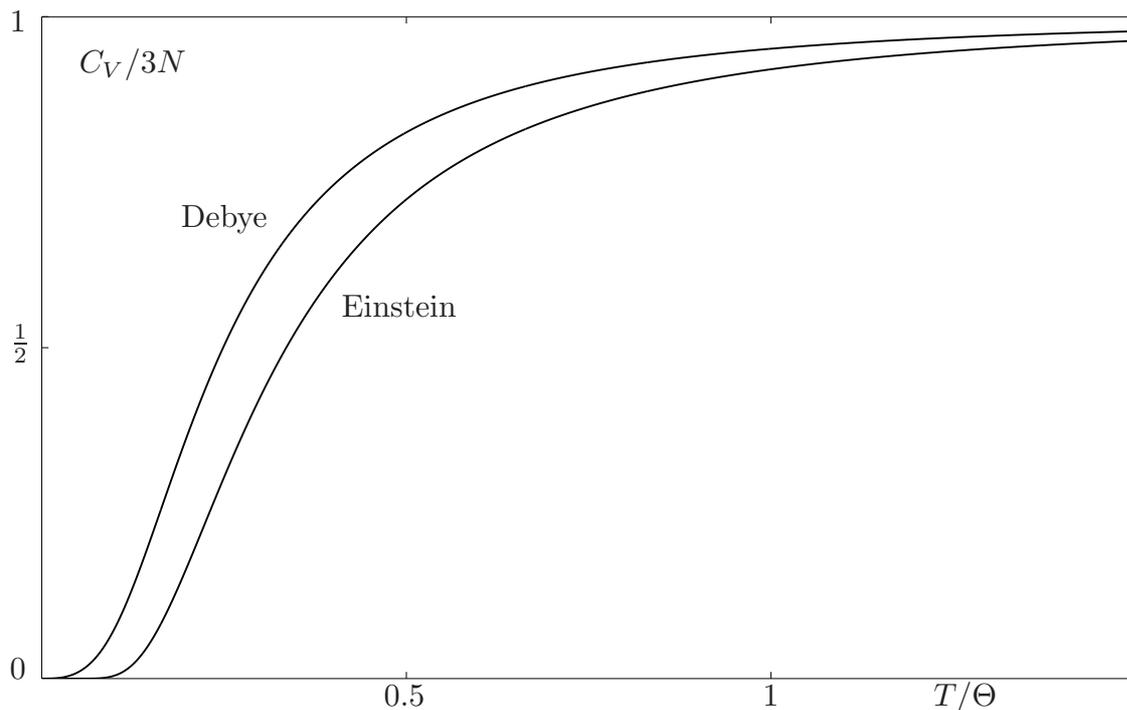
Ein solches Verhalten ergäbe sich, wenn jedes Atom unabhängig von den anderen seine Schwingung bei derselben **Einstein-Frequenz** ω_E ausführte. Die dazu gehörige spektrale Dichte ist

$$g_E(\omega) = \frac{r-1}{r} \delta(\omega - \omega_E) \quad (8.34)$$

und die spezifische Wärme im Einstein-Modell ergibt sich zu

$$C_V^{(E)}/3rN = \frac{r-1}{r} \frac{(\omega_E/T)^2 e^{\omega_E/T}}{(e^{\omega_E/T} - 1)^2}. \quad (8.35)$$

Die nachfolgende Abbildung zeigt die beiden spezifischen Wärmen im Debye- und im Einstein-Modell pro Elementarzelle und für $r = 2$. (Für $r = 2$ haben beide spezifische Wärmen denselben Hochtemperaturwert.) Die Energieskala Θ ist dabei mit ω_D bzw. mit ω_E zu identifizieren.



9. Streuung an Gitterschwingungen

[Referenz: M. Marshall und S.W. Lovesey, “Theory of Thermal Neutron Scattering”, Oxford, At the Clarendon Press (1971)]

Wie wir im letzten Kapitel gesehen haben, sind Details im Spektrum der Phononen in der spezifischen Wärme des Gitters nicht zu erkennen. Über die Phonondispersion lernt man außerdem aus den thermodynamischen Eigenschaften grundsätzlich nichts. Um sie experimentell zu bestimmen, braucht man empfindliche **spektroskopische Methoden**.

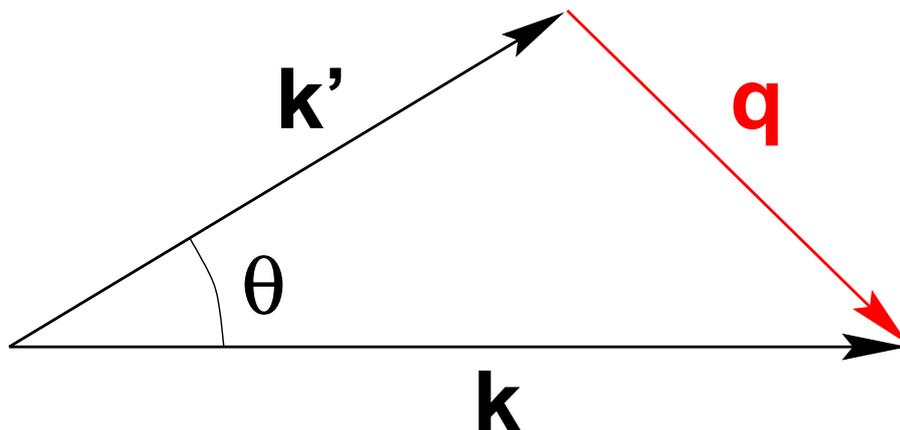
Die ideale Methode zur Bestimmung der Phonondispersion ist die **inelastische Neutronenstreuung**. Hierbei wird ein mit dem Impuls \mathbf{k} einlaufendes Neutron den Kristall mit dem Impuls \mathbf{k}' verlassen, wobei ein Phonon mit dem Wellenvektor (Quasi-Impuls) $\pm\mathbf{q}$ emittiert bzw. absorbiert wurde. Es gilt dann

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{q} \quad (9.1)$$

und

$$k^2/2M_n = k'^2/2M_n \pm \omega_j(\pm\mathbf{q}). \quad (9.2)$$

Hierbei gilt das obere/untere Vorzeichen für den Fall der Emission/Absorption und M_n ist die Masse des Neutrons. Aus der Messung des Streuwinkels θ und des Energieverlustes des Neutrons werden der Wellenvektor \mathbf{k}' und daraus Impuls \mathbf{q} und Energie $\omega_j(\mathbf{q})$ des Phonons bestimmt.



Warum benutzt man nun gerade die Neutronenstreuung zur Spektroskopie der Phononen? Neutronen sind aus zwei Gründen für diesen Zweck die idealen Werkzeuge: (1) sie wechselwirken (im Gegensatz zu geladenen Teilchen) nur schwach mit Materie, (2) sie besitzen (im Gegensatz zu Photonen) eine günstige Energie-Impuls-Beziehung. Wegen der **Schwäche der Wechselwirkung** findet mit großer Wahrscheinlichkeit eine Einfachstreuung statt, die man leicht in Bornscher Näherung analysieren kann. Wegen der **vorteilhaften Energie-Impuls-Beziehung** erlauben Neutronen die gleichzeitige präzise Bestimmung des Energie- und des Impulsübertrags an den Kristall. Ein Neutron mit einer Wellenlänge von

1\AA (d.h. einer Wellenzahl von $2\pi\text{\AA}^{-1}$) hat eine Energie von $0,082\text{eV}$ oder von 950K (1eV entspricht einer Temperatur von 11600K). Daher hat die kinetische Energie eines Neutrons die Größenordnung typischer Phononenenergien, wenn seine Wellenzahl von der Größenordnung eines Brillouinzone durchmessers ist.

Ein Photon der gleichen Wellenzahl hat eine um etwa 5 Größenordnungen (Neutronenmasse/(Elektronenmasse·Feinstrukturkonstante)) höhere Energie. Die Messung der Änderung dieser Energie um eine Phononenenergie erfordert eine beträchtliche Energieauflösung, die allerdings an modernen Synchrotronstrahlungsquellen erreicht wird. Solche Quellen stellen daher in zunehmendem Maße bei vielen Untersuchungen eine Alternative zur Neutronenstreuung dar.

Die Streuung der Neutronen erfolgt vornehmlich aufgrund ihrer **starken Wechselwirkung** mit den Kernen. (Es sei bemerkt, daß Neutronen auch **elektromagnetisch** mit den Elektronen wechselwirken, und zwar aufgrund ihres magnetischen Moments über die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung wird zur experimentellen Bestimmung magnetischer Eigenschaften von Festkörpern genutzt.) Weil die Neutronen niedrige Energie haben, führt die starke Wechselwirkung im allgemeinen zu einer reinen s -Wellen-Streuung, die man durch eine **Streulänge** a kennzeichnen kann. Wenn wir uns auf die Streuung an Kristallen mit Bravaisstruktur beschränken, können wir das Streupotential in der Form

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}} \frac{2\pi\hbar^2}{M_n} a_1 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{l}}) \quad (9.3)$$

schreiben, wo $\mathbf{R}_{\mathbf{l}}$ den Ort des Kerns \mathbf{l} und \mathbf{r} den Ort des Neutrons bezeichnet.

Wir werden die Streuung in **erster Bornscher Näherung** berechnen. Dabei soll das Neutron vom Zustand $|\mathbf{k}\rangle$ in den Zustand $|\mathbf{k}'\rangle$ übergehen, der Kristall vom Zustand $|i\rangle$ in den Zustand $|f\rangle$. Den **Impulsübertrag an den Kristall** bezeichnen wir wie in (9.1) mit $\mathbf{q} \doteq \mathbf{k} - \mathbf{k}'$. Für die Streuamplitude erhalten wir dann den Ausdruck

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{M_n}{2\pi\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = -\frac{M_n}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = -\sum_{\mathbf{l}} a_1 e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{\mathbf{l}}}. \quad (9.4)$$

Daraus folgt für den **doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt** (differenziert nach Raumwinkel Ω und Energie ω) die Formel

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k'}{k} \sum_i p_i \sum_f |\langle f | \sum_{\mathbf{l}} a_1 e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{\mathbf{l}}} | i \rangle|^2 \delta(\omega + E_i - E_f). \quad (9.5)$$

Hier wurde das Absolutquadrat der Streuamplitude (9.4) unter Beachtung der Energieerhaltung über alle Endzustände f des Kristalls summiert. Mit E_i bzw. E_f wird die Energie des Kristalls im Anfangszustand i und Endzustand f bezeichnet und der **Energieübertrag an den Kristall** ist

$$\omega = \frac{k^2}{2M_n} - \frac{k'^2}{2M_n}. \quad (9.6)$$

Die Anfangszustände i des Kristalls im thermischen Gleichgewicht sind mit der Wahrscheinlichkeit

$$p_i = e^{-\beta E_i} / \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (9.7)$$

realisiert. Der Faktor k'/k gewichtet die aus- und einlaufenden Ströme im Falle eines inelastischen Prozesses in korrekter Weise.

Mittels einer geschickten Umformung werden wir im folgenden den Ausdruck (9.5) für den Wirkungsquerschnitt in die Fouriertransformierte einer Korrelationsfunktion umwandeln. Dazu machen wir von der Identität

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixt} dt \quad (9.8)$$

Gebrauch. Außerdem benutzen wir bezüglich des Gitter-Hamiltonoperators \mathcal{H}_G , der die Eigenzustände $|i\rangle$ bzw. $|f\rangle$ und die Eigenwerte E_i bzw. E_f hat, das Heisenbergbild mittels der Operatoren

$$\mathbf{R}_1(t) = e^{it\mathcal{H}_G} \mathbf{R}_1 e^{-it\mathcal{H}_G}. \quad (9.9)$$

Es gilt dann die Identität

$$\sum_i p_i \sum_f \langle i | e^{itE_i} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_1} e^{-itE_f} | f \rangle \langle f | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_m} | i \rangle = \langle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_1(t)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_m} \rangle_{\mathcal{H}_G}, \quad (9.10)$$

wenn $\langle \dots \rangle_{\mathcal{H}_G}$ den thermischen Mittelwert bezüglich \mathcal{H}_G bezeichnet. Wenn wir die Auslenkungen der Kerne aus ihrer Gleichgewichtslage wieder wie in (6.10) darstellen,

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{l} + \kappa \boldsymbol{\rho}_1, \quad (9.11)$$

erhalten wir für den Wirkungsquerschnitt den Ausdruck

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k'}{k} \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{m}} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{l}-\mathbf{m})} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} S_{\mathbf{l}\mathbf{m}}(\mathbf{q}, t) \quad (9.12)$$

mit der Korrelationsfunktion

$$S_{\mathbf{l}\mathbf{m}}(\mathbf{q}, t) \doteq \langle e^{-i\kappa\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}_1(t)} e^{i\kappa\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}_m} \rangle_{\mathcal{H}_G}. \quad (9.13)$$

Wir haben bisher den Streulängen a_1 ihren Index belassen, der anzeigt, an welchem Kern die Streuung erfolgt. Dies geschah mit Bedacht, weil selbst für chemisch reine Systeme die Streulänge aus zwei Ursachen variieren kann. Sie hängt (1) vom Isotop und (2) von der relativen Orientierung von Kern- und Neutronenspin ab. An jedem Gitterplatz kann daher a_1 mit gewissen Wahrscheinlichkeiten verschiedene Werte annehmen. Wir haben hier eine Situation, die durch eine sogenannte **Konfigurationsmittelung** behandelt werden kann. Anstatt den Wirkungsquerschnitt für eine der unübersehbar vielen Konfigurationen $\{a_1\}$ zu berechnen, mittelt man

ihn mit der zugehörigen Wahrscheinlichkeitsverteilung über alle Konfigurationen. Die Rechtfertigung für dieses Vorgehen besteht darin, daß im thermodynamischen Limes fast alle Konfigurationen denselben Wirkungsquerschnitt ergeben. Man nennt Größen mit dieser Eigenschaft **selbstmittelnd**.

Ein Weg, die Selbstmittelung einer Größe einzusehen, besteht darin, sich das makroskopische System in viele immer noch makroskopische Teilsysteme aufgeteilt vorzustellen. Man muß dann zeigen, daß die betrachtete physikalische Größe für das Gesamtsystem (bei geeigneter Normierung) gleich dem Mittelwert der Größen für die Teilsysteme ist. Da die Teile verschiedene Konfigurationen besitzen, hat man mit diesem Mittelwert eine Konfigurationsmittelung vorgenommen. Der Nachweis der Selbstmittelung ist ein wichtiges Problem der **statistischen Physik ungeordneter Systeme**.

Zum Zwecke der Konfigurationsmittelung schreiben wir (9.12) kompakt in der Form

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} a_{\mathbf{l}} a_{\mathbf{m}} h(\mathbf{l}, \mathbf{m}). \quad (9.14)$$

Wir nehmen an, daß die Streulängen $a_{\mathbf{l}}$ an verschiedenen Gitterplätzen voneinander statistisch unabhängig sind. Es ist dann nur zu beachten, daß in der Doppelsumme in (9.14) Terme mit $\mathbf{l} \neq \mathbf{m}$ und Terme mit $\mathbf{l} = \mathbf{m}$ vorkommen. Indem wir die Konfigurationsmittelung durch $\langle \dots \rangle$ kennzeichnen, erhalten wir

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right\rangle &= \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}}^{\mathbf{l} \neq \mathbf{m}} \langle a \rangle^2 h(\mathbf{l}, \mathbf{m}) + \sum_{\mathbf{l}} \langle a^2 \rangle h(\mathbf{l}, \mathbf{l}) \\ &= \langle a \rangle^2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} h(\mathbf{l}, \mathbf{m}) + (\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2) \sum_{\mathbf{l}} h(\mathbf{l}, \mathbf{l}) \\ &= \frac{d^2\sigma_{\text{koh}}}{d\Omega d\omega} + \frac{d^2\sigma_{\text{inkoh}}}{d\Omega d\omega}. \end{aligned} \quad (9.15)$$

In dem ersten Term, der von zwei unabhängigen Koordinaten abhängt, interferieren offenbar die Streuwellen von verschiedenen Kernen. Er heißt der **kohärente Streuquerschnitt**. Im zweiten Term werden die Streuintensitäten von verschiedenen Kernen addiert. Er stellt den **inkohärenten Streuquerschnitt** dar. Beide Anteile enthalten verschiedenartige interessante Information über das Gitter und seine Dynamik.

Der kohärente Streuquerschnitt ist proportional zum Quadrat der mittleren Streulänge $\langle a \rangle^2$, während der inkohärente Streuquerschnitt proportional zum Schwankungsquadrat $(\Delta a)^2 = \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2$ der Streulänge ist. Deshalb gibt es nur dann keine inkohärente Streuung, wenn das System (1) isopenrein ist und (2) nur Kerne mit dem Kernspin 0 enthält. Manche Kerne erzeugen allein aufgrund ihres Kernspins starke inkohärente Streuung. Der (leichte) Wasserstoff ist ein bemerkenswertes Beispiel dafür. Das Proton hat den Spin 1/2 und bildet mit dem Spin des Neutrons einen Gesamtkernspin von $I = 0$ oder $I = 1$. Die

zugehörigen Streulängen $a_0 = -4,74 \cdot 10^{-14}\text{m}$ und $a_1 = 1,08 \cdot 10^{-14}\text{m}$ sind nicht nur sehr verschieden, sondern haben sogar verschiedene Vorzeichen. Dies führt zu einer kleinen mittleren Streulänge, die wegen des dreimal häufigeren Gesamtspins 1 durch $\langle a \rangle = \frac{1}{4}a_0 + \frac{3}{4}a_1 = -0,375 \cdot 10^{-14}\text{m}$ gegeben ist. Die Unschärfe der Streulänge $\Delta a = 2,52 \cdot 10^{-14}\text{m}$ ist im Vergleich dazu viel größer und wir erhalten für das Verhältnis der Intensitäten von inkohärenter zu kohärenter Streuung $(\Delta a)^2 / \langle a \rangle^2 = 45,1$.

Im folgenden werden wir die Korrelationsfunktion (9.13) in harmonischer Näherung auswerten, d.h. wir werden als Gitter-Hamiltonoperator \mathcal{H}_G den harmonischen Phononen-Hamiltonoperator \mathcal{H}_{ph} in (7.42) wählen. Um die Auswertung vornehmen zu können, brauchen wir ein Reihe von Formeln, die wir zunächst bereitstellen werden.

Die erste Formel ist unter dem Namen **Baker-Hausdorff-Formel** bekannt. Unter der Voraussetzung, daß der Kommutator $C = [A, B]$ der beiden Operatoren A und B mit diesen beiden Operatoren vertauscht, gilt die Identität

$$e^A e^B = e^{A+B} e^{C/2}. \quad (9.16)$$

Sie ist eine Verallgemeinerung der Funktionalgleichung der Exponentialfunktion auf gewisse Operatoren und gilt z.B., wenn A und B Linearkombinationen von Phononenerzeugern und -vernichtern sind. Zum Beweis verwenden wir die Differentiationsmethode, mit der wir zunächst die Hilfsformel

$$e^{-\alpha B} A = (A + \alpha C) e^{-\alpha B} \quad (9.17)$$

ableiten: Die Operatorfunktion $f(\alpha) \doteq e^{-\alpha B} A e^{\alpha B}$ hat offensichtlich die Eigenschaften $f(0) = A$ und $f'(\alpha) = C$. Sie implizieren $f(\alpha) = A + \alpha C$ und damit (9.17). Betrachten wir nun die Operatorfunktion $g(\alpha) \doteq e^{\alpha(A+B)} e^{-\alpha B} e^{-\alpha A}$, so gilt $g(0) = 1$ und mit (9.17) $g'(\alpha) = e^{\alpha(A+B)} (A e^{-\alpha B} - e^{-\alpha B} A) e^{-\alpha A} = -\alpha C \cdot g(\alpha)$. Da C mit $g(\alpha)$ vertauscht, lautet die Lösung dieses Anfangswertproblems $g(\alpha) = e^{-\alpha^2 C/2}$, woraus für $\alpha = 1$ die Baker-Hausdorff-Formel (9.16) folgt.

Als zweite Formel brauchen wir eine **Kumulantenformel** für das harmonische Modell. Der Begriff **Kumulantenentwicklung** hängt mit der folgenden allgemeinen und in der statistischen Physik wichtigen Fragestellung zusammen: Man möchte den Logarithmus des Mittelwertes einer Exponentialfunktion $\ln \langle e^{\alpha X} \rangle$ in eine Reihe nach Potenzen der Variablen α entwickeln. Der Entwicklungskoeffizient X_n heißt die n -te Kumulante und es gilt dann

$$\langle e^{\alpha X} \rangle = e^{\sum_{n=1}^{\infty} \alpha^n X_n}. \quad (9.18)$$

In unserem Fall geht es um das folgende spezielle Kumulantenproblem: Der Operator $L \doteq xb + yb^\dagger$ sei linear im Erzeuger b^\dagger und Vernichter b eines harmonischen Oszillators mit dem Hamiltonoperator $\mathcal{H} = \epsilon b^\dagger b$. Es gilt dann die Identität

$$\langle e^L \rangle = e^{\langle L^2 \rangle / 2}, \quad (9.19)$$

wobei $\langle \dots \rangle$ den thermischen Mittelwert mit \mathcal{H} beschreibt. Gleichung (9.19) sagt aus, daß im vorliegenden Fall die zweite Kumulante gleich $\langle L^2 \rangle / 2$ ist und daß alle anderen Kumulanten verschwinden. Der Beweis von (9.19) gelingt folgendermaßen:

- (1) Durch Anwendung der Baker–Hausdorff–Formel erhalten wir wegen $[b, b^\dagger] = 1$ die Relation $\langle e^L \rangle = \langle e^{xb} e^{yb^\dagger} \rangle e^{-xy/2}$.
- (2) Die Operatorfunktion $h(x) \doteq \langle e^{xb} e^{yb^\dagger} \rangle$ hat die Eigenschaften $h(0) = 1$, weil $\langle (b^\dagger)^n \rangle = 0$ für $n \geq 1$, und $h'(x) = \langle b e^{xb} e^{yb^\dagger} \rangle$.
- (3) Die Operatorfunktion $k(\alpha) \doteq e^{-\alpha b^\dagger} b e^{\alpha b^\dagger} b$ hat die Eigenschaften $k(0) = b$ und $k'(\alpha) = k(\alpha)$, woraus $k(\alpha) = b e^\alpha$ oder die Hilfsformel

$$e^{-\alpha b^\dagger} b = e^\alpha b e^{-\alpha b^\dagger} \quad (9.20)$$

folgt.

- (4) Wir tauschen nun im obigen Ausdruck für $h'(x)$ den linken Operator b unter Anwendung der Gleichungen (9.20) und (9.17) einmal zyklisch links herum durch die Spur und erhalten dadurch die Identität $h'(x) \doteq \text{Sp}(e^{-\beta \mathcal{H}} b e^{xb} e^{yb^\dagger}) / \text{Sp}(e^{-\beta \mathcal{H}}) = e^{\beta \epsilon} (h'(x) - y h(x))$.
- (5) Die erhaltene Differentialgleichung $h'(x) = \frac{y e^{\beta \epsilon}}{e^{\beta \epsilon} - 1} h(x)$ hat mit der Anfangsbedingung $h(0) = 1$ aus (2) die Lösung $h(x) = \exp[\frac{xy e^{\beta \epsilon}}{e^{\beta \epsilon} - 1}]$, woraus mit (1) $\langle e^L \rangle = \exp[\frac{xy}{2} \frac{e^{\beta \epsilon} + 1}{e^{\beta \epsilon} - 1}]$ folgt.
- (6) Damit haben wir aber (9.19) bewiesen, weil $\langle L^2 \rangle = \langle (xb + yb^\dagger)^2 \rangle = xy \langle b b^\dagger + b^\dagger b \rangle = xy(1 + 2\langle b^\dagger b \rangle) = xy \frac{e^{\beta \epsilon} + 1}{e^{\beta \epsilon} - 1} = xy \text{ctgh} \frac{\beta \epsilon}{2}$.

Die Kumulantenformel (9.19) gilt in gleicher Weise für mehrere harmonische Oszillatoren, d.h. wenn L Linearkombination von beliebigen bosonischen Erzeugern und Vernichtern ist und wenn \mathcal{H} ein beliebiger harmonischer Hamiltonoperator ist. Dies ist offensichtlich, weil der Mittelwert $\langle e^L \rangle$ in die Mittelwerte für die einzelnen Oszillatoren faktorisiert und weil der Mittelwert $\langle L^2 \rangle$ in die Summe der Mittelwerte für die einzelnen Oszillatoren zerfällt.

Hinweisen wollen wir hier auch auf das klassische Analogon der Kumulantenformel (9.19). Wir betrachten dazu Mittelwerte $\langle f(x) \rangle \doteq \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) w(x)$, die mit der Gaußverteilung $w(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}$ mit den Eigenschaften $\int_{-\infty}^{\infty} dx w(x) = 1$ und $\langle x^2 \rangle = 1$ gebildet sind. Man zeigt dann sofort: $\langle e^{\alpha x} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2 + \alpha x} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}(x-\alpha)^2 + \alpha^2/2} = e^{\alpha^2/2} = e^{\langle (\alpha x)^2 \rangle / 2}$.

Bevor wir die gewonnenen Formeln auf die Auswertung des Streuquerschnitts anwenden, wollen wir sie benutzen, um die **quantenmechanische Unschärfe** sowie die **thermische Schwankung** der Kernlagen zu berechnen. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die α -Komponente des Kernortes \mathbf{R}_1 ist durch die Funktion

$$p(x) = \langle \delta(x - \kappa \rho_1^\alpha) \rangle \quad (9.21)$$

gegeben. Die Fouriertransformierte oder **charakteristische Funktion** dieser Verteilung

$$f(s) = \int_{-\infty}^{\infty} p(x) e^{ixs} dx = \langle e^{i\kappa s \rho_1^\alpha} \rangle \quad (9.22)$$

ist ein Mittelwert vom Typ (9.19). Deshalb gilt in harmonischer Näherung

$$f(s) = e^{-\kappa^2 s^2 \langle (\rho_1^\alpha)^2 \rangle / 2}. \quad (9.21)$$

Mit der charakteristischen Funktion ist auch die Verteilung $p(x)$ **gaußisch** und wir erhalten durch Fourierrücktransformation

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\kappa^2 \langle (\rho_1^\alpha)^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\kappa^2 \langle (\rho_1^\alpha)^2 \rangle}\right). \quad (9.24)$$

Zur Berechnung der Mittelwerte $\langle (\rho_1^\alpha)^2 \rangle$ (sowie später der Korrelationsfunktion $S_{\text{Im}}(\mathbf{q}, t)$ in (9.13)) müssen wir nunmehr die Auslenkungen ρ_1^α durch Phononenoperatoren ausdrücken. Dies gelingt unter Benutzung von (7.40) mittels der Umkehrung der unitären Transformation (7.28) (hier für den speziellen Fall einer Bravaisstruktur) und wir erhalten unter Beachtung von (7.8)

$$\rho_1^\alpha(t) = \frac{\kappa}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}j} e^{i\mathbf{k}l} e_{\mathbf{k}j}(\alpha) \left(b_{\mathbf{k}j}^\dagger e^{it\omega_j(\mathbf{k})} + b_{-\mathbf{k}j} e^{-it\omega_j(\mathbf{k})} \right) / \sqrt{2\omega_j(\mathbf{k})}. \quad (9.25)$$

Für spätere Verwendung haben wir hier den Operator der Auslenkung im Heisenbergbild angegeben. Die Zeitabhängigkeit ergibt sich dabei leicht unter Benutzung der Hilfsformel (9.20). Man beachte, daß die Auslenkung wie definiert unabhängig vom Parameter κ ist, weil der Vorfaktor κ in (9.25) sich gegen einen entsprechenden Faktor im Nenner $\sqrt{2\omega_j(\mathbf{k})}$ weghebt.

Weil der Operator ρ_1^α hermitesch ist, erhält man durch Adjungieren der rechten Seite von (9.25) die Darstellung

$$(\rho_1^\alpha)^\dagger = \rho_1^\alpha = \frac{\kappa}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}'j'} e^{-i\mathbf{k}'l} e_{\mathbf{k}'j'}^*(\alpha) \left(b_{\mathbf{k}'j'} + b_{-\mathbf{k}'j'}^\dagger \right) / \sqrt{2\omega_{j'}(\mathbf{k}')}. \quad (9.26)$$

Es empfiehlt sich, diesen Ausdruck zusätzlich zu (9.25) bei der Berechnung der **Schwankungsquadrate** $\langle (\rho_1^\alpha)^2 \rangle = \langle \rho_1^\alpha (\rho_1^\alpha)^\dagger \rangle$ zu verwenden. Es treten dann Mittelwerte der Form $\langle (b_{\mathbf{k}j}^\dagger + b_{-\mathbf{k}j})(b_{\mathbf{k}'j'} + b_{-\mathbf{k}'j'}^\dagger) \rangle = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{j,j'} (2\bar{n}_{\mathbf{k}j} + 1)$ auf und man erhält

$$\langle (\rho_1^\alpha)^2 \rangle = \frac{\kappa^2}{N} \sum_{\mathbf{k}j} e_{\mathbf{k}j}(\alpha) e_{\mathbf{k}j}^*(\alpha) \frac{\text{ctgh} \frac{\beta\omega_j(\mathbf{k})}{2}}{2\omega_j(\mathbf{k})}. \quad (9.27)$$

Da zur Auswertung dieses Ergebnisses die Polarisationsvektoren bekannt sein müßten, summieren wir jetzt noch über die kartesische Komponente α und erhalten schließlich unter Beachtung der Normierung (7.22) und der Definition der Zustandsdichte (8.6) für das Schwankungsquadrat des Auslenkungsbetrages

$$\langle (\rho_1)^2 \rangle \doteq \langle \rho^2 \rangle = \frac{3\kappa^2}{2} \int_0^{\omega_m} \frac{g(\omega)}{\omega} \text{ctgh} \frac{\beta\omega}{2} d\omega. \quad (9.28)$$

Diese Formel beschreibt in harmonischer Näherung für positive Temperaturen ($\beta < \infty$) die thermischen und für verschwindende Temperatur ($\beta = \infty$, $\text{ctgh} \frac{\beta\omega}{2} \equiv 1$) die quantenmechanischen Fluktuationen der Auslenkungen.

Anhand der Formel (9.28) können wir eine qualitativ interessante Feststellung machen, wenn wir sie auf ein- und zweidimensionale Systeme anwenden. Mittels (8.14) finden wir nämlich für positive Temperaturen ($\beta < \infty$) das Verhalten $\frac{g(\omega)}{\omega} \text{ctgh} \frac{\beta\omega}{2} \propto \omega^{d-3}$ ($\omega \rightarrow 0$). Daraus folgt sofort, daß für alle positiven Temperaturen in den Dimensionen 1 und 2 $\langle \rho^2 \rangle = \infty$ gilt. Am absoluten Nullpunkt ($\beta = \infty$) gilt außerdem $\frac{g(\omega)}{\omega} \text{ctgh} \frac{\beta\omega}{2} \propto \omega^{d-2}$ ($\omega \rightarrow 0$), so daß in Dimension 1 das Schwankungsquadrat sogar bei $T = 0$ unendlich ist. In allen Fällen sind es die niederfrequenten, d.h. die langwelligen akustischen Phononen, die für das Divergieren des Schwankungsquadrats verantwortlich sind. Die unendliche Unschärfe der Kernorte muß so interpretiert werden, daß sie die kristalline Fernordnung zerstört. Wir haben also gerade gelernt, daß es in einer eindimensionalen Welt aufgrund der **Quantenfluktuationen** keine Kristalle geben kann und daß in einer zweidimensionalen Welt ihre Ordnung durch beliebig schwache **thermische Fluktuationen** zerstört wird und sie deshalb bei $T = 0$ schmelzen.

Nach Lindemann kann man auf die Idee kommen, die **Schmelztemperatur** T_s realer dreidimensionaler Kristalle durch das Kriterium abzuschätzen, daß bei $T = T_s$ die Schwankung $\Delta R = \kappa \sqrt{\langle \rho^2 \rangle}$ gleich einem gewissen Bruchteil x_s der Gitterkonstante a sein soll. Um dieses Kriterium anzuwenden, brauchen wir die Hochtemperaturentwicklung des Schwankungsquadrats (9.28). Diese erhalten wir wie in Kapitel 8 mittels der Taylorreihe (8.16). Sie lautet

$$\langle \rho^2 \rangle = 3\kappa^2 T (\langle \omega^{-2} \rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{2n}}{(2n)!} \frac{\langle \omega^{2n-2} \rangle}{T^{2n}}) = 3\kappa^2 T (\langle \omega^{-2} \rangle + \frac{1}{12T^2} - \dots). \quad (9.29)$$

Die Abschätzung der Schmelztemperatur ergibt sich jetzt aus der Bedingung $\kappa^2 \langle \rho^2 \rangle_{T_s} = 3\kappa^4 T_s \cdot \langle \omega^{-2} \rangle \doteq x_s^2 a^2$. Daraus folgt die **Lindemannsche Schmelzformel**

$$T_s = x_s^2 \frac{a^2}{3\kappa^4 \langle \omega^{-2} \rangle}. \quad (9.30)$$

Man beachte, daß wir uns bei Auslenkungen $\Delta R = x_s a$ nicht mehr im strikten Gültigkeitsbereich der harmonischen Näherung befinden, für die die Skalierung $\Delta R = O(\kappa)$ gelten sollte, die für Temperaturen $T = O(\kappa^2)$ gilt. Die Schmelztemperatur (9.30) ist unabhängig von der Kernmasse und ergibt sich auch direkt aus einer klassisch-mechanischen Behandlung der Gitterschwingungen.

Die Lindemannsche Schmelzformel hat sich empirisch bewährt, indem sie mit Werten $0,2 < x_s < 0,25$ die Schmelztemperaturen einer Vielzahl von Systemen zu parametrisieren gestattet.

Bei tiefen Temperaturen formen wir (9.28) in

$$\langle \rho^2 \rangle = \frac{3\kappa^2}{2} \left(\langle \omega^{-1} \rangle + \int_0^{\omega_m/T} g(Tx) (\text{ctgh} \frac{x}{2} - 1) \frac{dx}{x} \right)$$

um und erhalten für dreidimensionale Kristalle mit (8.23) in Analogie zu (8.25) die Tieftemperaturentwicklung

$$\langle \rho^2 \rangle = \frac{3\kappa^2}{2} \left(\langle \omega^{-1} \rangle + \frac{\pi^2}{3} a_2 T^2 + \frac{2\pi^4}{15} a_4 T^4 + \dots \right) \quad (T \rightarrow 0), \quad (9.31)$$

die insbesondere die Nullpunktsschwankung explizit zeigt.

Zum Abschluß der obigen Diskussion der Schwankungsquadrate sei hier eine Bemerkung zur thermischen Ausdehnung angefügt. Wir werden dabei die Abschätzung $|\langle \rho_1 \cdot \rho_m \rangle| \leq \langle \rho^2 \rangle$ brauchen, die wegen $\langle \rho_1^2 \rangle = \langle \rho_m^2 \rangle = \langle \rho^2 \rangle$ aus $\langle (\rho_1 \pm \rho_m)^2 \rangle \geq 0$ folgt. Zur Beurteilung der thermischen Ausdehnung schätzen wir die Abweichung der Auslenkungsdifferenz $\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_m$ von der klassischen Gleichgewichtslage $\mathbf{l} - \mathbf{m}$ wie folgt ab:

$$\langle ((\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_m) - (\mathbf{l} - \mathbf{m}))^2 \rangle = \langle \kappa^2 (\rho_1 - \rho_m)^2 \rangle \leq 4\kappa^2 \langle \rho^2 \rangle. \quad (9.32)$$

Daß diese Abweichung (für endliche $\langle \rho^2 \rangle$) unabhängig vom Abstand der Gitterpunkte \mathbf{l} und \mathbf{m} ist, sagt uns zweierlei:

- (1) Die Gitterkonstante ist trotz der quantenmechanischen und thermischen Schwankungen wohldefiniert.
- (2) Sie ist in harmonischer Näherung unabhängig von der Temperatur.

Die thermische Ausdehnung ist daher ein rein anharmonischer Effekt.

Wir kommen jetzt auf die Auswertung der Korrelationsfunktion (9.13) in harmonischer Näherung $\mathcal{H}_G = \mathcal{H}_{ph}$ zurück. Da die Exponenten $A \doteq -i\kappa \mathbf{q} \cdot \rho_1(t)$ und $B \doteq i\kappa \mathbf{q} \cdot \rho_m$ linear in Phononenoperatoren sind, können wir die Baker–Hausdorff–Formel (9.16) und die Kumulantenformel (9.19) anwenden und erhalten so

$$\begin{aligned} \langle e^A e^B \rangle_{\mathcal{H}_{ph}} &= \langle e^{A+B+(AB-BA)/2} \rangle_{\mathcal{H}_{ph}} = e^{\frac{1}{2} \langle (A+B)^2 \rangle + \frac{1}{2} \langle AB-BA \rangle} \\ &= e^{\langle A^2 \rangle / 2 + \langle B^2 \rangle / 2 + \langle AB \rangle}. \end{aligned}$$

Wegen $\langle A^2 \rangle = \langle B^2 \rangle = -\kappa^2 \langle (\mathbf{q} \cdot \rho)^2 \rangle \doteq -2W$ erhalten wir damit für die Korrelationsfunktion den Ausdruck

$$S_{1,m}(\mathbf{q}, t) = e^{-2W} e^{\kappa^2 P_{1m}(\mathbf{q}, t)}. \quad (9.33)$$

Hierbei wurde der **Debye–Waller–Faktor** als

$$e^{-2W} \doteq e^{-\kappa^2 \langle (\mathbf{q} \cdot \rho_1)^2 \rangle} \quad (9.34)$$

definiert und die **Paarkorrelationsfunktion**

$$P_{1m}(\mathbf{q}, t) \doteq \langle (\mathbf{q} \cdot \rho_1(t)) (\mathbf{q} \cdot \rho_m) \rangle \quad (9.35)$$

eingeführt.

Durch die obige Auswertung haben wir die Korrelationsfunktion S auf einfache Paarkorrelationen zurückgeführt. Der Debye–Waller–Faktor erfordert die Berechnung der Korrelationsfunktion $\langle \rho_1^\alpha \rho_1^\beta \rangle$, die sich leicht in Verallgemeinerung unseres obigen Ergebnisses (9.27) berechnen läßt. Speziell bei mindestens tetraedrischer Symmetrie um den Gitterpunkt \mathbf{l} ist der Mittelwert $\langle \rho_1^\alpha \rho_1^\beta \rangle$ als Tensor isotrop, wie wir aus der Herleitung der Gleichung (3.6) wissen, und es gilt

$$\langle \rho_1^\alpha \rho_1^\beta \rangle_{\text{kubisch}} = \delta_{\alpha\beta} \cdot \langle \rho^2 \rangle / 3. \quad (9.36)$$

In diesem Falle können wir den Debye–Waller–Faktor durch das Schwankungsquadrat (9.28) ausdrücken und erhalten

$$2W|_{\text{kubisch}} = \kappa^2 q^2 \langle \rho^2 \rangle / 3. \quad (9.37)$$

Wir wollen nun zunächst den elastischen Anteil des Streuquerschnitts betrachten, der sich nach Gleichung (9.12) aus der Fouriertransformierten der Korrelationsfunktion $S(t)$ bei $\omega = 0$ errechnet. Dazu müssen wir das Verhalten von $S(t)$ bei unendlichen Zeiten kennen, das durch die Asymptotik

$$S_{\mathbf{l}\mathbf{m}}(\mathbf{q}, t) \rightarrow e^{-2W} \quad (t \rightarrow \pm\infty) \quad (9.38)$$

gekennzeichnet ist. Diese Asymptotik gilt, weil die Paarkorrelationsfunktion $P(t)$ für große Zeiten zerfällt:

$$P_{\mathbf{l}\mathbf{m}}(\mathbf{q}, t) \rightarrow 0 \quad (t \rightarrow \pm\infty). \quad (9.39)$$

Letzteres ist eine sehr allgemein gültige Eigenschaft der Korrelation von Größen, die um den Wert 0 fluktuieren. Allgemeiner gilt, daß bei großem Zeitabstand die Korrelation zwischen zwei Größen verloren geht, so daß sich die Asymptotik

$$\langle A(t)B(t') \rangle_{\mathcal{H}} \rightarrow \langle A \rangle_{\mathcal{H}} \langle B \rangle_{\mathcal{H}} \quad (|t - t'| \rightarrow \infty) \quad (9.40)$$

ergibt. Für die Gültigkeit dieses Zerfalls der Korrelation bei großem Zeitabstand sind zwei Voraussetzungen zu erfüllen: (1) Das System muß unendlich viele Freiheitsgrade haben, d.h. der Zerfall erfolgt nur im thermodynamischen Limes; (2) Keine der Observablen A und B darf eine Erhaltungsgröße des Hamiltonoperators \mathcal{H} sein.

Mit (9.38) erhalten wir nunmehr für den elastischen Anteil des Streuquerschnitts folgendes Ergebnis, das wir nach (9.15) in den kohärenten und den inkohärenten Beitrag aufteilen:

$$\left. \frac{d^2 \sigma_{\text{koh}}}{d\Omega d\omega} \right|_{\text{elastisch}} = \langle a \rangle^2 N \Delta(\mathbf{q}) e^{-2W} \delta(\omega), \quad (9.41)$$

$$\left. \frac{d^2 \sigma_{\text{inkoh}}}{d\Omega d\omega} \right|_{\text{elastisch}} = (\Delta a)^2 N e^{-2W} \delta(\omega). \quad (9.42)$$

Dabei ist wegen $k' = k$ der Impulsübertrag q durch den Streuwinkel θ als $q = 2k \sin(\theta/2)$ festgelegt und der Debye–Waller–Faktor ist durch

$$e^{-2W} = e^{-\frac{4k^2}{3}\kappa^2\langle\rho^2\rangle\sin^2(\theta/2)} \quad (9.43)$$

gegeben.

Aus (9.41) und (9.42) lesen wir die physikalische Bedeutung des Debye–Waller–Faktors ab: Er mißt die Wahrscheinlichkeit, mit der die Streuung strikt elastisch erfolgt, d.h. mit der die Neutronen rückstoßfrei am Kristall gestreut werden. Daß diese Wahrscheinlichkeit nicht verschwindet, ist tatsächlich keineswegs selbstverständlich. Wir erkennen anhand von (9.34) und (9.43) den Zusammenhang dieser Frage mit der Endlichkeit des Schwankungsquadrats der Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage. Der Debye–Waller–Faktor hat eine ähnliche Bedeutung für den **Möbbauser–Effekt**, bei dem er die Wahrscheinlichkeit für die rückstoßfreie Emission eines γ -Quants angibt. Im übrigen ist die Streuung an einem Kristall endlicher Größe natürlich nicht streng rückstoßfrei, sondern ist mit einer Rückstoßenergie der Größenordnung $q^2/2M$ verbunden, wenn M die Gesamtmasse des Kristalls angibt. Diese Rückstoßenergie ist allerdings für makroskopische Kristalle winzig klein.

Der inkohärente elastische Streuquerschnitt hängt nach (9.42) und (9.43) stetig vom Streuwinkel ab. Die inkohärente Streuung erzeugt daher einen in allen Richtungen beobachtbaren **diffusen Hintergrund**. Der kohärente elastische Streuquerschnitt wird dagegen maßgeblich durch die **Lauesche Interferenzfunktion**

$$\Delta(\mathbf{q}) \doteq \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{l}-\mathbf{m})} = \sum_{\mathbf{l}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{l}} \quad (9.44)$$

bestimmt. Sie ist offenbar periodisch im reziproken Gitter, d.h. für alle $\mathbf{g} \in \mathcal{T}^*$ gilt $\Delta(\mathbf{q} + \mathbf{g}) = \Delta(\mathbf{q})$. Außerdem gilt für beliebige Funktionen $f(\mathbf{q})$ in der Brillouinzone mit konvergenter Fourierreihe $f(\mathbf{q}) = \sum f_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{l}}$ und Fourierkoeffizienten $f_{\mathbf{l}} = \frac{1}{V_e^*} \int_{BZ} f(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{l}} d^3\mathbf{q}$ die Gleichung $\frac{1}{V_e^*} \int_{BZ} f(\mathbf{q}) \Delta(\mathbf{q}) d^3\mathbf{q} = \sum_{\mathbf{l}} f_{\mathbf{l}} = f(0)$. Insgesamt bedeutet dies

$$\Delta(\mathbf{q}) = V_e^* \sum_{\mathbf{g} \in \mathcal{T}^*} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{g}). \quad (9.45)$$

Die Lauesche Interferenzfunktion beinhaltet daher die **Bragg–Bedingung** für die kohärente elastische Streuung. Elastische Neutronenstreuung ergänzt die Möglichkeiten der Strukturanalyse von Kristallen durch Röntgenbeugung dadurch, daß sie auch leichte Elemente nachweisen kann.

Zum Abschluß unserer Analyse wenden wir uns den inelastischen Beiträgen zum Streuquerschnitt zu. Sie sind proportional zu $S(t) - S(\infty) = e^{\kappa^2 P(t)} - 1$. Hier bietet sich eine Entwicklung nach Potenzen von κ^2 an, die wegen $P = O(q^2 \langle \rho^2 \rangle)$ für genügend tiefe Temperaturen $T \leq \omega_D$ und nicht allzu große Impulsüberträge

q gerechtfertigt ist. Den Debye–Waller–Faktor (9.34) sollte man dabei in analoger Weise entwickeln. Es zeigt sich, daß der Beitrag proportional zu P^n einfach zu interpretieren ist: Er entspricht Prozessen, bei denen n Phononen bei der Streuung emittiert oder absorbiert werden.

Für **1–Phonon–Prozesse** erhalten wir daher die Formeln

$$\frac{d^2\sigma_{\text{koh}}}{d\Omega d\omega}\Big|_{1\text{-Phonon}} = \frac{k'}{k}\langle a \rangle^2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} e^{-i\mathbf{q}(1-\mathbf{m})} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \kappa^2 P_{\mathbf{l}\mathbf{m}}(\mathbf{q}, t), \quad (9.46)$$

$$\frac{d^2\sigma_{\text{inkoh}}}{d\Omega d\omega}\Big|_{1\text{-Phonon}} = \frac{k'}{k}(\Delta a)^2 N \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \kappa^2 P_{\mathbf{ll}}(\mathbf{q}, t). \quad (9.47)$$

Zur weiteren Auswertung haben wir die Paarkorrelationsfunktion (9.35) zu berechnen und finden unter Benutzung von (9.25)

$$P_{\mathbf{l}\mathbf{m}}(\mathbf{q}, t) = \sum_{\alpha\beta} q_{\alpha} q_{\beta} \frac{\kappa^2}{N} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{j}} e^{i\mathbf{p}(1-\mathbf{m})} e_{\mathbf{p}\mathbf{j}}(\alpha) e_{\mathbf{p}\mathbf{j}}^*(\beta) (\bar{n}_{\mathbf{p}\mathbf{j}} e^{it\omega_j(\mathbf{p})} + (1 + \bar{n}_{\mathbf{p}\mathbf{j}}) e^{-it\omega_j(\mathbf{p})}) / 2\omega_j(\mathbf{p}). \quad (9.48)$$

Damit ergeben sich die Streuquerschnitte für die 1–Phonon–Streuung zu

$$\frac{d^2\sigma_{\text{koh}}}{d\Omega d\omega}\Big|_{1\text{-Phonon}} = \frac{k'}{k}\langle a \rangle^2 \sum_{\mathbf{p}\mathbf{j}} \kappa^4 \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{p}) \frac{|\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{p}\mathbf{j}}|^2}{2\omega_j(\mathbf{p})} (\bar{n}_{-\mathbf{p}\mathbf{j}} \delta(\omega + \omega_j(-\mathbf{p})) + (1 + \bar{n}_{\mathbf{p}\mathbf{j}}) \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{p}))) \quad (9.49)$$

$$\frac{d^2\sigma_{\text{inkoh}}}{d\Omega d\omega}\Big|_{1\text{-Phonon}} = \frac{k'}{k}(\Delta a)^2 \left| \frac{1}{1 - e^{-\beta\omega}} \right| \sum_{\mathbf{p}\mathbf{j}} \kappa^4 |\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{p}\mathbf{j}}|^2 \delta(\omega^2 - \omega_j^2(\mathbf{p})). \quad (9.50)$$

In der kohärenten 1–Phonon–Streuung (9.49) erkennt man einen Beitrag, der für positive Energieüberträge $\omega > 0$ von der Emission eines Phonons mit Impuls $\mathbf{p} = \mathbf{q}(\text{mod } \mathbf{g})$ und Energie $\omega_j(\mathbf{p}) = \omega$ herrührt. Wie bei der Wechselwirkung von Photonen mit Materie kann man hier offenbar einen Beitrag der **spontanen Emission** ($\propto 1$) und einen Beitrag der **stimulierten Emission** ($\propto \bar{n}_{\mathbf{p}\mathbf{j}}$) unterscheiden. Außerdem erkennt man, daß auch negative Energieüberträge $\omega < 0$ möglich sind, bei denen ein Phonon mit Impuls $\mathbf{p} = -\mathbf{q}(\text{mod } \mathbf{g})$ und Energie $\omega_j(\mathbf{p}) = -\omega$ vom Neutron **absorbiert** wird. Letzteres kann natürlich nur geschehen, wenn Phononen thermisch angeregt sind, weshalb der Querschnitt für diesen Prozess proportional zu $\bar{n}_{\mathbf{p}\mathbf{j}}$ ist. Die Impulserhaltung gilt hierbei in der Form $\mathbf{p} = \pm\mathbf{q} + \mathbf{g}$, weil zusammen mit der Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons eine Braggreflexion stattfinden kann. Wir sehen also, daß man aus der Messung der inelastischen kohärenten Neutronenstreuung die Dispersion der Phononen gewinnen kann. Dabei stören die Mehrphononenprozesse nicht ernsthaft, weil sie um einen Faktor κ^2 schwächer sind und weil sie bei vorgegebenem Impulsübertrag nicht mit scharfen Energieüberträgen verbunden sind, sondern mit breiten Energiekontinua, die wie die inkohärente Streuung einen kontinuierlichen Hintergrund bilden.

Da uns bei der inkohärenten Streuung die Unterscheidung zwischen Emission und Absorption eines Phonons nicht interessiert, haben wir in (9.50) die beiden Terme zusammengefaßt. Das gelingt, wenn man beachtet, daß für

$$\begin{aligned}\omega = -\omega_j(\mathbf{k}) < 0 : \bar{n}_{\mathbf{k}j} &= \frac{1}{e^{-\beta\omega} - 1} > 0 \\ \omega = \omega_j(\mathbf{k}) > 0 : 1 + \bar{n}_{\mathbf{k}j} &= \frac{e^{\beta\omega}}{e^{\beta\omega} - 1} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\omega}} > 0.\end{aligned}$$

Eine weitere Vereinfachung ergibt sich für kubische Kristalle. Wegen der Symmetrie (7.52) der Phononenzweige mittelt die \mathbf{p} -Summe in (9.50) die quadratische Form $|\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{p}j}|^2$ über kubisch äquivalente \mathbf{p} -Punkte. Durch den in Kapitel 13 nachzuholenden Beweis der Punktsymmetrie (7.52) werden wir lernen, daß die Polarisationsvektoren $\mathbf{e}_{\mathbf{p}j}$ sich unter einer Punkttransformation D aus der Punktgruppe \mathcal{P} wie

$$\mathbf{e}_{(D\mathbf{p})j} = D(\mathbf{e}_{\mathbf{p}j}) \quad (9.51)$$

transformieren. Daraus folgt sofort die Invarianz des über die Punktgruppe gemittelten Tensors

$$v_{\alpha\beta} \doteq \frac{1}{o(\mathcal{P})} \sum_{D \in \mathcal{P}} e_{(D\mathbf{p})j}(\alpha) e_{(D\mathbf{p})j}^*(\beta) \quad (9.52)$$

unter der Punktgruppe ($o(\mathcal{P})$ ist die Zahl der Elemente der Punktgruppe). Für kubische Punktgruppen ist daher $v_{\alpha\beta}$ nach (3.6) proportional zum Einheitstensor. Mit der Normierung der Polarisationsvektoren (7.22) gilt außerdem $\sum_{\alpha} v_{\alpha\alpha} = 1$ und damit folgt insgesamt

$$v_{\alpha\beta}|_{\text{kubisch}} = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}. \quad (9.53)$$

Dies erlaubt für kubische Kristalle die Elimination der Polarisationsvektoren aus der Formel (9.50) und wir erhalten unter Benutzung von (8.10) und (8.9)

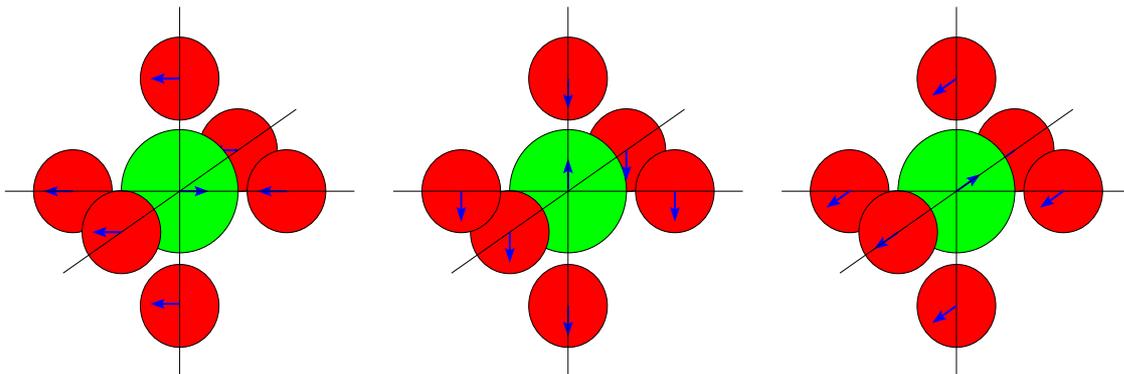
$$\frac{d^2\sigma_{\text{inkoh}}}{d\Omega d\omega}|_{1\text{-Phonon}} = \frac{k'}{k} (\Delta a)^2 \frac{N}{2} \frac{1/\omega}{1 - e^{-\beta\omega}} \kappa^4 q^2 \cdot g(|\omega|). \quad (9.54)$$

Für kubische Kristalle (mit Bravaisstruktur) kann man also aus der inkohärenten inelastischen Neutronenstreuung direkt die Zustandsdichte der Phononen gewinnen. Hierbei ist man allerdings stärker als bei der kohärenten Streuung auf die Unterdrückung der Mehrphononenbeiträge durch den kleinen Faktor κ^2 angewiesen.

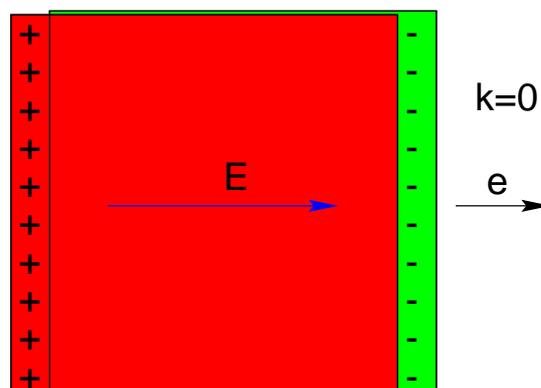
10. Elektrodynamik optischer Phononen

In diesem Kapitel werden wir einen Ionenkristall mit zwei Ionen pro Elementarzelle betrachten. Als Beispiele können wir uns die Alkalihalogenide vorstellen. Es gibt eine Reihe von wichtigen Erscheinungen und Begriffen im Zusammenhang mit optischen Phononen, die wir anhand dieser einfachen Systeme diskutieren wollen.

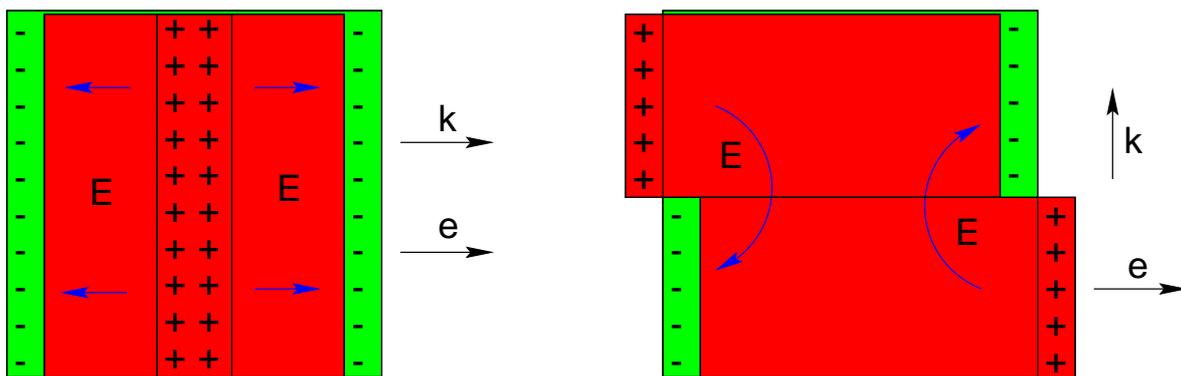
Zunächst stellen wir einige qualitative Überlegungen an. Wir wollen uns die beim NaF beobachtete **Aufspaltung zwischen LO - und TO -Phononen** bei $\mathbf{k} \rightarrow 0$ (siehe Kapitel 7) klarmachen. Diese Aufspaltung ist auf den ersten Blick deshalb überraschend, weil bei $\mathbf{k} = 0$ die drei optischen Normalschwingungen aus Symmetriegründen entartet sein müssen. Diese Normalschwingungen bei $\mathbf{k} = 0$ kann man leicht erraten: Die beiden Teilgitter aus Na^{+-} bzw. F^{-} -Ionen schwingen starr in $[1, 0, 0]$ -, $[0, 1, 0]$ - und $[0, 0, 1]$ -Richtung gegeneinander, wie in der folgenden Figur dargestellt.



Das Paradoxon löst sich dadurch auf, daß man bei optischen Phononen sorgfältig zwischen dem Grenzwert $\mathbf{k} \rightarrow 0$ und dem Punkt $\mathbf{k} = 0$ unterscheiden muß. Um dies zu verstehen, schauen wir uns langwellige LO - und TO -Phononen an. Wir betrachten zunächst den Fall $\mathbf{k} = 0$, der in der folgenden Figur gezeigt ist. Eine Verschiebung der beiden geladenen Teilgitter gegeneinander führt zu einer Oberflächenladung und damit zu einem makroskopischen elektrischen Feld \mathbf{E} , das bestrebt ist, die Verschiebung rückgängig zu machen. Dieses Feld verstärkt die Kraftkonstanten und führt dadurch zu einer Erhöhung der Frequenzen der optischen Phononen bei $\mathbf{k} = 0$.



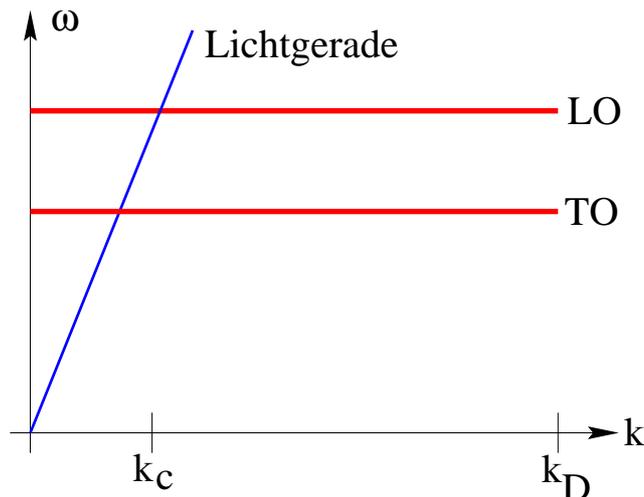
Die nächste Figur demonstriert, daß für $\mathbf{k} \neq 0$ das makroskopische elektrische Feld bei LO -Phononen bestehen bleibt, weil das elektrische Feld zwischen den Oberflächenladungen nicht von deren Abstand abhängt, während es bei TO -Phononen verschwindet, sobald $k \cdot L \gg 1$ ($L =$ Länge des Kristalls), indem es sich innerhalb einer Oberfläche kurzschließt.



Damit haben wir die allgemeingültige Erscheinung verstanden, daß in Ionenkristallen (aber nicht im Diamant)

$$\omega_{LO}(\mathbf{k}) > \omega_{TO}(\mathbf{k}) \quad (\mathbf{k} \rightarrow 0). \quad (10.1)$$

Da die langwelligen optischen Phononen makroskopische elektrische Felder erzeugen können, ist eine enge Beziehung zwischen ihnen und elektromagnetischen Wellen der entsprechenden Frequenzen zu erwarten. In der folgenden Figur zeichnen wir die Dispersionsrelation für Licht im Vakuum (die Lichtgerade bzw. der Lichtkegel) in das schematische Diagramm für die Phononendispersion ein.



Wir schätzen die Größe der Wellenzahl k_c für Licht der Energie $\hbar\omega_{\text{Phonon}}$ im Vergleich zur Debye-Wellenzahl k_D , d.h. im Vergleich zur Größe der Brillouinzone, ab: Mit $\hbar\omega_c = \hbar ck_c$ und $\hbar\omega_c \approx \hbar\omega_{\text{Phonon}} \approx \sqrt{m/M} \cdot e^2/k_D^{-1}$ folgt

$$\frac{k_c}{k_D} \approx \sqrt{\frac{m}{M}} \cdot \frac{e^2}{\hbar c} \approx 10^{-4}, \quad (10.2)$$

wobei das Massenverhältnis von Elektronen- zu Kernmasse und die Feinstrukturkonstante je einen Faktor von etwa 1/100 beitragen. Der Scheitelwinkel des Lichtkegels in der Brillouinzone ist also sehr klein. Man beachte jedoch, daß für makroskopische Kristalle ($L \approx 10^8 \text{ \AA}$) bei einer Wellenzahlendiskretisierung von $\Delta k/k_D = 1/Lk_D \approx 10^{-8}$ das Wellenzahlenintervall $[0, k_c]$ etwa 10^4 Moden enthält, so daß die Diskretisierung der Moden auf der Wellenlängenskala k_c keine Rolle spielt. Weil k_c aber so klein gegen k_D ist, kann man bei der Diskussion der Wechselwirkung zwischen Licht und Phononen die Dispersion der Phononen ganz vernachlässigen. Daher bietet sich eine **phänomenologische Beschreibung** dieser Wechselwirkung an, die auf eine detaillierte Erfassung der atomaren Längenskala verzichtet. Es wird im folgenden darauf ankommen, die Retardierung des elektromagnetischen Feldes zu berücksichtigen, die wir bei der elektrostatischen Betrachtung am Anfang dieses Kapitels ignoriert haben. Die Vernachlässigung dieser Retardierung ist nur für $k \gg k_c$ gerechtfertigt, da nur für solche Wellenzahlen die Phononen viel langsamer schwingen als das Licht.

Unsere Aufgabe besteht darin, den gegenseitigen Einfluß der schwingenden Ionen und des schwingenden elektromagnetischen Feldes aufeinander zu beschreiben. Im langwelligen Grenzfall (“**Kontinuumstheorie**”) beschreiben wir die Ionen durch ein Vektorfeld $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$, das die lokale Relativbewegung der positiven gegen die negativen Ionen charakterisiert und das wir mit der durch diese Bewegung erzeugten Dipoldichte identifizieren wollen. Die durch \mathbf{u} erzeugte elektrische Polarisation \mathbf{P} führt zu einem elektrischen Feld \mathbf{E} . Das Feld \mathbf{E} wirkt, wie schon besprochen, wie eine zusätzliche Kraft auf die Relativbewegung \mathbf{u} und polarisiert außerdem die Ionen, indem es die Elektronenhüllen gegen die Kerne verschiebt, wodurch ein zusätzlicher Beitrag zur Polarisation \mathbf{P} entsteht. Dieser Sachverhalt wird phänomenologisch durch die folgenden beiden Gleichungen ausgedrückt: die Bewegungsgleichung für \mathbf{u}

$$\ddot{\mathbf{u}} = -\omega_0^2 \mathbf{u} + \alpha \mathbf{E} \quad (10.3)$$

mit den phänomenologischen Parametern ω_0 und α und die Bilanzgleichung für die Polarisation

$$\mathbf{P} = \mathbf{u} + \gamma \mathbf{E} \quad (10.4)$$

mit dem phänomenologischen Parameter γ . Wir suchen nach Lösungen mit Wellencharakter, benutzen also im folgenden den Ansatz $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$ und $\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$. Die Lösung der beiden obigen Gleichungen wird uns eine Formel für die dielektrische Funktion $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ geben. Da unser Oszillator wie oben besprochen keine Dispersion hat, taucht der Wellenvektor \mathbf{k} in den Gleichungen nicht auf und laut Definition der dielektrischen Funktion gilt

$$\mathbf{P} = \frac{\epsilon(\omega) - 1}{4\pi} \mathbf{E}. \quad (10.5)$$

Mit den Ansätzen wird (10.3) zu $(\omega_0^2 - \omega^2)\mathbf{u} = \alpha \mathbf{E}$. Wenn wir dies und (10.5) benutzen, um in (10.4) \mathbf{u} und \mathbf{P} zu eliminieren, erhalten wir

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{4\pi} = \gamma + \frac{\alpha}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (10.6)$$

Nunmehr wollen wir die Bedeutung der phänomenologischen Konstanten eruieren, um sie durch Parameter mit größerer physikalischer Transparenz zu ersetzen. Den Parameter ω_0 werden wir beibehalten, weil er einfach die Frequenz der langwelligen transversalen optischen Phononen für Wellenzahlen k mit $k_D \gg k \gg k_c$ angibt, für die die Ankopplung an das elektromagnetische Feld vernachlässigt werden kann. Für $\omega = 0$ erhalten wir mit der statischen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_0 \doteq \epsilon(0)$ die Beziehung $(\epsilon_0 - 1)/4\pi = \gamma + \alpha/\omega_0^2$. Für $\omega \rightarrow \infty$ wird mit $\epsilon_\infty \doteq \epsilon(\infty)$: $(\epsilon_\infty - 1)/4\pi = \gamma$, wodurch zum Ausdruck kommt, daß für Frequenzen $\omega \gg \omega_0$ die optischen Phononen dem Feld nicht mehr folgen können. Mit diesen beiden Beziehungen können wir die Konstanten $\gamma = (\epsilon_\infty - 1)/4\pi$ und $\alpha = \omega_0^2 \cdot (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/4\pi$ durch die Parameter ϵ_0 und ϵ_∞ ersetzen, die einfache Bedeutung haben. Der Grenzfall $\omega \rightarrow \infty$ ist im übrigen als $\omega \gg \omega_0$ zu interpretieren. Wenn ω in die Größenordnung elektronischer Anregungsenergien ω_{el} kommt, wächst $\epsilon(\omega)$ natürlich wieder an. Da ω_{el} aber zwei Größenordnungen größer als ω_0 ist, ist der Hochfrequenzlimes ϵ_∞ sehr gut definiert. Wir erhalten jetzt für die dielektrische Funktion die einfache Beziehung

$$\epsilon(\omega) = \frac{\omega_0^2 \epsilon_0 - \omega^2 \epsilon_\infty}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (10.7)$$

Die dielektrische Funktion (10.7) beschreibt den Einfluß der Materie auf die elektromagnetischen Felder. Jetzt müssen wir noch die Maxwellgleichungen lösen. Da keine äußeren Ladungen oder Ströme vorhanden sind, lauten diese für den obigen Wellenansatz (ergänzt durch den Ansatz $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$ für das magnetische Feld):

$$\mathbf{k} \times \mathbf{B} = -\frac{\omega}{c} \epsilon(\omega) \mathbf{E}, \quad \mathbf{k} \times \mathbf{E} = \frac{\omega}{c} \mathbf{B} \quad (10.8)$$

und

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{B} = 0, \quad \epsilon(\omega) \mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0. \quad (10.9)$$

Nach (10.9) sind die Felder immer transversal (d.h. \mathbf{E} und \mathbf{B} stehen senkrecht auf \mathbf{k}), außer wenn $\epsilon(\omega) = 0$. Wenn letztere Bedingung erfüllt ist, ist ein longitudinales \mathbf{E} -Feld möglich, wenn gleichzeitig das Magnetfeld \mathbf{B} verschwindet. Diese Lösung beschreibt das vorher diskutierte longitudinal optische Phonon. Dessen Frequenz ω_l erfüllt die Bedingung

$$\omega_l^2 = \omega_0^2 \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}. \quad (10.10)$$

Wir haben damit die **Lyddane–Sachs–Teller–Relation** gefunden, die die Aufspaltung zwischen LO - und TO -Phononen quantitativ mit dem Verhältnis von statischer und Hochfrequenz–Dielektrizitätskonstante in Verbindung bringt. Die Ungleichung $\omega_l > \omega_0$ gilt wegen $\epsilon_0 > \epsilon_\infty$ immer. Letztere Ungleichung ist deshalb für Ionenkristalle allgemein gültig, weil bei kleinen Frequenzen die Untergitterpolarisation zu der der Ionen hinzukommt und bei großen Frequenzen ausfällt.

Die LST–Relation (10.10) ist ein typisches Ergebnis einer phänomenologischen Theorie. Sie wurde oben mühelos erhalten, verknüpft aber nur verschiedene

physikalische Größen miteinander, ohne diese Größen zu berechnen. Eine detaillierte mikroskopische Theorie würde diese Größen auf Kraftkonstanten und Ionenpolarisierbarkeiten zurückführen und schließlich (10.10) bestätigen, wäre aber ungleich aufwändiger als die phänomenologische Herleitung.

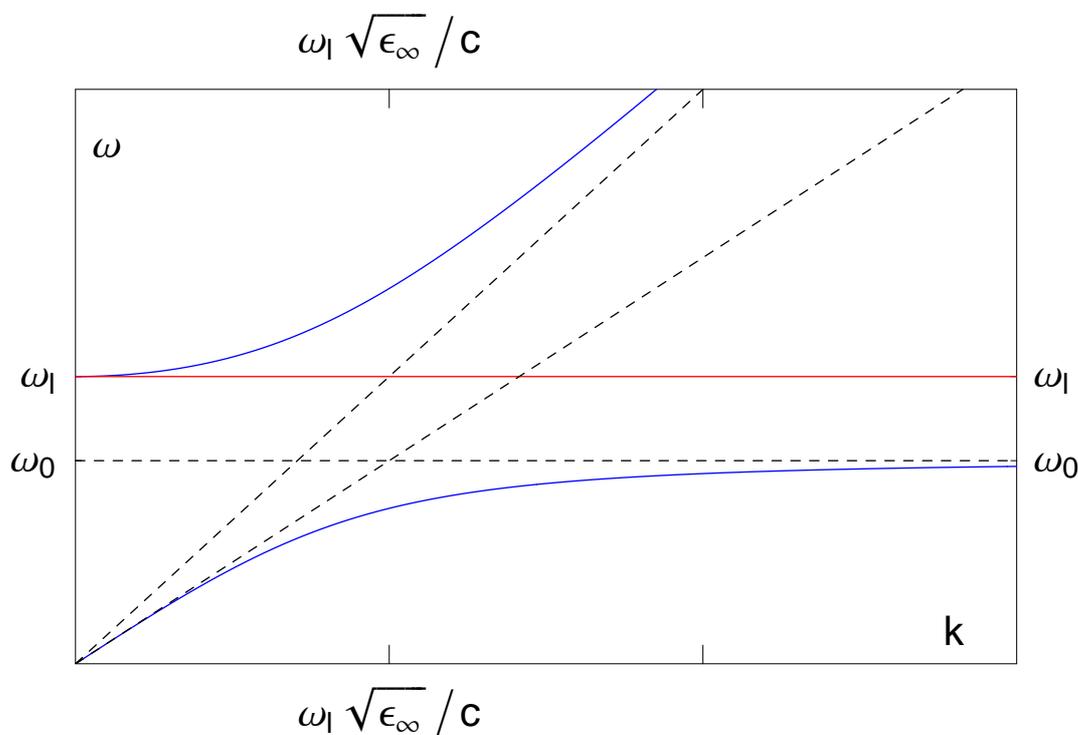
Für $\omega \neq \omega_l$, d.h. für $\epsilon \neq 0$, sind nur transversale Lösungen der Maxwellgleichungen (10.9) möglich. Aus den Gleichungen (10.8) folgt dann $\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}) \equiv -k^2 \mathbf{E} = -\epsilon(\omega) \mathbf{E} \cdot (\omega/c)^2$ oder die bekannte Dispersionsrelation für transversale elektromagnetische Wellen

$$\omega = ck/n \quad \text{mit dem Brechungsindex} \quad n = \sqrt{\epsilon(\omega)}. \quad (10.11)$$

Mit der dielektrischen Funktion (10.7) stellt dies eine implizite biquadratische Gleichung für die Frequenz ω dar. Deren Lösung ergibt schließlich die beiden Moden

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\omega_l^2 + \frac{c^2 k^2}{\epsilon_{\infty}} \right) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\omega_l^2 - \frac{c^2 k^2}{\epsilon_{\infty}} \right)^2 + 4c^2 k^2 \omega_l^2 \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 \epsilon_{\infty}}}}. \quad (10.12)$$

Wenn man Frequenzen in Einheiten von ω_l und Wellenzahlen in Einheiten von $\omega_l \sqrt{\epsilon_{\infty}}/c$ mißt, hängen diese Moden nur noch vom Verhältnis $\epsilon_0/\epsilon_{\infty}$ ab. In der folgenden Figur sind die Dispersionsrelationen für den Fall $\epsilon_0/\epsilon_{\infty} = 2$ dargestellt.



Neben dem auf der gezeigten Wellenzahlenskala der Größenordnung $k_c \doteq \omega_l \sqrt{\epsilon_{\infty}}/c$ dispersionslosen *LO*-Phonon bei der Frequenz ω_l sind die beiden transversalen

Moden (10.12) dargestellt, die aus einer Hybridisierung des Photons und des TO -Phonons entstanden sind. Die untere transversale Mode verhält sich asymptotisch wie

$$\omega_- = \begin{cases} \frac{ck}{\sqrt{\epsilon_0}} + O(k^2) & (k \rightarrow 0) \\ \omega_0 + O(k^{-2}) & (k \rightarrow \infty). \end{cases} \quad (10.13)$$

Sie ist für $k \ll k_c$ ein Photon mit der Gruppengeschwindigkeit $v_- = c/\sqrt{\epsilon_0}$ und geht mit wachsender Wellenzahl kontinuierlich in ein TO -Phonon über, das bei Wellenzahlen $k \gg k_c$ die Frequenz ω_0 hat. Die obere transversale Mode hat das asymptotische Verhalten

$$\omega_+ = \begin{cases} \omega_l \left[1 + \frac{c^2 k^2}{2\omega_l^2} \cdot \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 \epsilon_\infty} + O(k^4) \right] & (k \rightarrow 0) \\ \frac{ck}{\sqrt{\epsilon_\infty}} + O(k^{-1}) & (k \rightarrow \infty). \end{cases} \quad (10.14)$$

Sie ist für $k \gg k_c$ identisch mit einem Photon der Gruppengeschwindigkeit $v_+ = c/\sqrt{\epsilon_\infty}$. Für kleinere Wellenzahlen wird dieser Mode kontinuierlich das TO -Phonon beigemischt. Ihre Frequenz bleibt aufgrund dieser Mischung (“Niveauabstoßung”) immer oberhalb ω_l , so daß im Frequenzspektrum zwischen ω_0 und ω_l eine Lücke entsteht. Im Frequenzbereich dieser Lücke ist die dielektrische Funktion (10.7) negativ. Der damit verbundene rein imaginäre Brechungsindex (10.11) erlaubt keine propagierenden transversalen Moden im Kristall. Ein Photon in diesem Frequenzbereich, das in den Kristall eindringen möchte, wird **totalreflektiert**.

Das TO -Phonon und das Photon gehen also in dem Bereich, in dem ihre Dispersionsrelationen einander kreuzen, eine enge Wechselbeziehung miteinander ein. Die dadurch entstehende hybridisierte Mode nennt man **Polariton**.

11. Anharmonische Korrekturen

In den Kapiteln 7 bis 10 haben wir Phononen ausschließlich in harmonischer Näherung behandelt. Anharmonische Effekte im Sinne von Gleichung (6.22) können im allgemeinen bei nicht zu hohen Temperaturen mittels Störungsrechnung nach Potenzen des Entwicklungsparameters κ (1.12) berücksichtigt werden, weil die Phononen sich dann wie ein verdünntes Gas verhalten. Von besonderem Interesse sind natürlich solche Effekte, die im Rahmen der harmonischen Näherung grundsätzlich nicht auftreten. In diesem Kapitel werden wir kurz auf einige dieser Effekte eingehen. In seltenen Fällen sind die anharmonischen Effekte so groß, daß sie nicht durch Störungstheorie erfaßt werden können. Ein Beispiel für solche **Quantenkristalle** ist das (unter Druck) feste ${}^4\text{He}$.

Wir benutzen eine verkürzte Notation, indem wir zur Indizierung nur den Gittervektor \mathbf{l} verwenden, d.h. wir ignorieren die Indizes α für die kartesischen Koordinaten und λ für das Atom in der Elementarzelle. Die anharmonische Korrektur dritter Ordnung zum Hamiltonoperator der Phononen hat dann die Form

$$\mathcal{H}_3 = \kappa^3 \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{m}, \mathbf{n}} A_3(\mathbf{l}, \mathbf{m}, \mathbf{n}) \rho_{\mathbf{l}} \rho_{\mathbf{m}} \rho_{\mathbf{n}}. \quad (11.1)$$

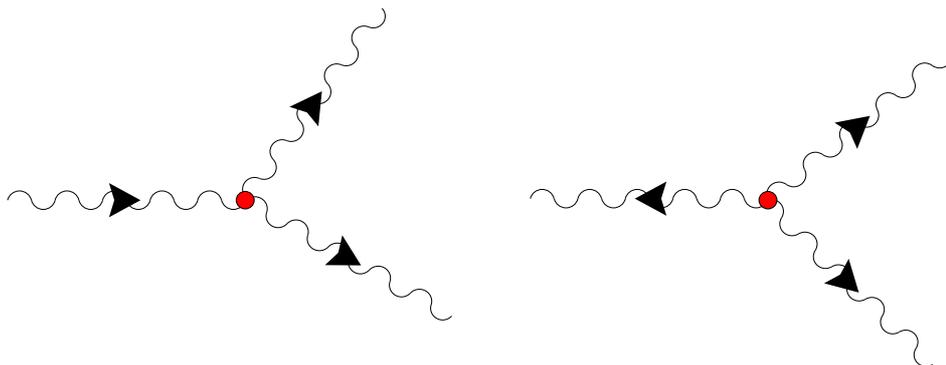
Die Amplitude A_3 besitzt in Analogie zur dynamischen Matrix (7.10) die Translationsinvarianz

$$A_3(\mathbf{l}, \mathbf{m}, \mathbf{n}) = A_3(\mathbf{l} - \mathbf{n}, \mathbf{m} - \mathbf{n}, 0). \quad (11.2)$$

Wenn man die Auslenkungen ρ mittels (7.28) durch Normalkoordinaten und diese mittels (7.40) durch Phononenoperatoren ersetzt, bewirkt die Translationssymmetrie (11.2) eine Erhaltung des Quasiimpulses und man erhält mit der Fouriertransformierten $A_3(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ von (11.2)

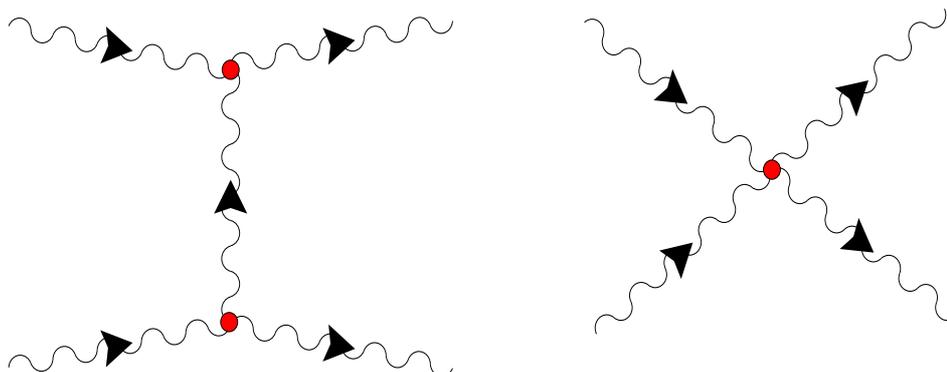
$$\mathcal{H}_3 = \kappa^3 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} \dots A_3(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (b_{-\mathbf{k}}^\dagger + b_{\mathbf{k}}) (b_{-\mathbf{k}'}^\dagger + b_{\mathbf{k}'}) (b_{-\mathbf{k}''}^\dagger + b_{\mathbf{k}''}) \cdot \Delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}''). \quad (11.3)$$

Der Hamiltonoperator (11.3) beschreibt vier Typen von Prozessen, bei denen die Zahl der Phononen nicht erhalten ist, nämlich die Erzeugung ($b^\dagger b^\dagger b^\dagger$) bzw. Vernichtung (bbb) von jeweils drei Phononen und die Aufspaltung eines Phonons in zwei Phononen ($b^\dagger b^\dagger b$) bzw. die Vereinigung zweier Phononen zu einem einzigen ($b^\dagger bb$). Diese Prozesse werden in der folgenden Figur durch **Feynman-Diagramme** in suggestiver Weise veranschaulicht.



Man zeichnet dazu für den Operator \mathcal{H}_3 einen Vertex (roter Kreis) und für jeden Phononerzeuger (–vernichter) eine Wellenlinie mit auslaufendem (einlaufendem) Pfeil. Das linke Diagramm stellt damit die Aufspaltung eines Phonons in zwei Phononen dar, das rechte Diagramm die Erzeugung dreier Phononen. Die beiden anderen in \mathcal{H}_3 enthaltenen Prozesse entstehen durch Umkehr der Pfeilrichtungen.

Der anharmonische Term vierter Ordnung \mathcal{H}_4 beschreibt in analoger Weise Prozesse, bei denen vier Phononen erzeugt werden ($b^\dagger b^\dagger b^\dagger b^\dagger$), ein Phonon in drei Phononen aufspaltet ($b^\dagger b^\dagger b^\dagger b$), die Umkehrung dieser beiden Prozesse ($bbbb$ und $b^\dagger bbb$) sowie die Streuung zweier Phononen aneinander ($b^\dagger b^\dagger bb$). Das Feynmandiagramm für einen solchen Streuprozess ist in der folgenden Figur rechts dargestellt. Links zeigt diese Figur einen Prozess zweiter Ordnung in \mathcal{H}_3 , der ebenfalls zu einer Phonon–Phonon–Streuung führt und der bei der systematischen Störungsentwicklung nach Potenzen von κ in derselben Ordnung beiträgt wie der rechts gezeigte Prozess.



Die thermische Ausdehnung ist ein Phänomen, das nach (9.32) in harmonischer Näherung nicht zu verstehen ist. Wir wollen im folgenden anhand eines sehr schematischen Modells verständlich machen, in welcher Ordnung in κ dieses anharmonische Phänomen in Erscheinung tritt. Unser Modell enthält nur eine Phononmode und ist durch den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3, \quad \mathcal{H}_2 = \kappa^2 B b^\dagger b, \quad \mathcal{H}_3 = \kappa^3 A (b^\dagger + b)^3 \quad (11.4)$$

gegeben. Die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage soll durch den Operator

$$\Delta a \doteq \kappa \rho = \kappa C (b^\dagger + b) \quad (11.5)$$

gemessen werden. Der thermische Mittelwert der Auslenkung

$$\langle \Delta a \rangle = \frac{\text{Sp}(\Delta a e^{-\beta \mathcal{H}})}{\text{Sp} e^{-\beta \mathcal{H}}} \quad (11.6)$$

verschwindet bei Abwesenheit des anharmonischen Terms \mathcal{H}_3 , weil \mathcal{H}_2 die Zahl der Phononen erhält (oder: weil das harmonische Potential gerade in ρ ist). Die Entwicklung von (11.6) in erster Ordnung in \mathcal{H}_3 ergibt

$$\langle \Delta a \rangle^{(1)} = - \int_0^\beta d\tau \text{Sp}(\Delta a e^{-\tau \mathcal{H}_2} \mathcal{H}_3 e^{-(\beta-\tau) \mathcal{H}_2}) / \text{Sp} e^{-\beta \mathcal{H}_2}. \quad (11.7)$$

Mit den Identitäten

$$\begin{aligned} \int_0^\beta d\tau e^{\tau\mathcal{H}_2} \Delta a e^{-\tau\mathcal{H}_2} &= \kappa C \int_0^\beta d\tau (b^\dagger e^{\tau\kappa^2 B} + b e^{-\tau\kappa^2 B}) \\ &= \frac{\kappa C}{\kappa^2 B} (b^\dagger (e^{\beta\kappa^2 B} - 1) + b(1 - e^{-\beta\kappa^2 B})) \end{aligned} \quad (11.8)$$

$$\begin{aligned} \langle b^\dagger \mathcal{H}_3 \rangle_{\mathcal{H}_2} &= \frac{\text{Sp}(b^\dagger \mathcal{H}_3 e^{-\beta\mathcal{H}_2})}{\text{Spe}^{-\beta\mathcal{H}_2}} = \kappa^3 A \langle b^\dagger (b^\dagger b b + b b^\dagger b + b b b^\dagger) \rangle_{\mathcal{H}_2}, \\ &= 3\kappa^3 A \bar{n} (1 + 2\bar{n}) \end{aligned} \quad (11.9)$$

und

$$\begin{aligned} \langle b \mathcal{H}_3 \rangle_{\mathcal{H}_2} &= \frac{\text{Sp}(b \mathcal{H}_3 e^{-\beta\mathcal{H}_2})}{\text{Spe}^{-\beta\mathcal{H}_2}} = \kappa^3 A \langle b (b^\dagger b^\dagger b + b^\dagger b b^\dagger + b b^\dagger b^\dagger) \rangle_{\mathcal{H}_2}, \\ &= 3\kappa^3 A (1 + \bar{n})(1 + 2\bar{n}) \end{aligned} \quad (11.10)$$

wobei

$$\bar{n} = \langle b^\dagger b \rangle_{\mathcal{H}_2} = \frac{1}{e^{\beta\kappa^2 B} - 1} \quad (11.11)$$

die mittlere Besetzungszahl des Phonons ist, erhält man schließlich für den Mittelwert (11.7) das Ergebnis

$$\langle \Delta a \rangle^{(1)} = -\frac{6\kappa^2 AC}{B} (1 + 2\bar{n}). \quad (11.12)$$

Wir lernen aus diesem Ergebnis, daß die anharmonisch bedingte Auslenkung proportional zu $\kappa^2 = \sqrt{m/M}$ ist. Hierbei kann man anhand der Gleichungen (11.4,5) und des Vorfaktors $\kappa^2 AC/B = (\kappa^3 A)(\kappa C)/(\kappa^2 B)$ das Zustandekommen der zweiten Potenz von κ leicht verstehen.

Gleichung (11.12) impliziert, daß auch im Grundzustand, bei $\bar{n} = 0$, eine anharmonisch bedingte Änderung der Gitterkonstante vorliegt. Dies ist nicht verwunderlich, weil der Grundzustand des anharmonischen Hamiltonoperators \mathcal{H} nicht das Phononvakuum ist (oder: weil die Nullpunktsschwankungen des Phonons die Asymmetrie des anharmonischen Potentials spüren). Für eine einfache quantitative Abschätzung dieses Effektes würden wir nach (11.12) den Ansatz

$$\left\langle \frac{\Delta a}{a} \right\rangle = \alpha \sqrt{\frac{m}{M}} \quad (11.13)$$

machen, wobei wir für den dimensionslosen Vorfaktor α einen Wert der Größenordnung 1 erwarten würden. Dieser Ansatz kann mit Hilfe des folgenden experimentellen Resultats überprüft werden. Es gibt eine Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten a von zwei isotoopenreinen Diamanten aus ^{12}C und ^{13}C mit dem Ergebnis

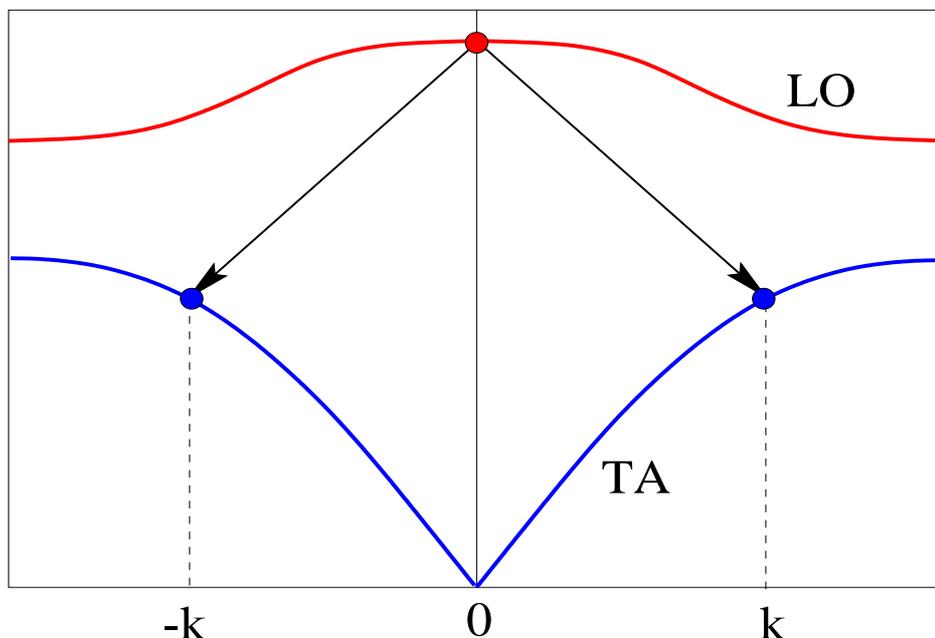
$$\frac{a_{12\text{C}} - a_{13\text{C}}}{a} = \left\langle \frac{\Delta a}{a} \right\rangle_{12\text{C}} - \left\langle \frac{\Delta a}{a} \right\rangle_{13\text{C}} = 1,5 \cdot 10^{-4}. \quad (11.14)$$

Mit $M_{12C}/m = 21874$ und $M_{13C}/m = 23697$ erhalten wir für den Vorfaktor in (11.13) den Wert $\alpha_{\text{Diamant}} = 0,57$. Wir sehen also, daß man durch den einfachen Ansatz (11.13) die Größenordnung der anharmonischen Korrekturen zu Gitterkonstanten sehr gut abschätzen kann, und erhalten für ^{12}C

$$\left\langle \frac{\Delta a}{a} \right\rangle_{^{12}\text{C}} = \alpha_{\text{Diamant}} \sqrt{\frac{m}{M_{12C}}} = 0,0038. \quad (11.15)$$

Der Koeffizient der thermischen Ausdehnung folgt aus (11.12) durch Ableitung der mittleren Phononbesetzungszahl nach der Temperatur. Für realistische Ergebnisse braucht man hier allerdings ein genaueres Modell, das alle Phononen einschließt. In Gleichung (11.12) ist dann auf der rechten Seite ein geeigneter Mittelwert über alle Phononen zu bilden.

Als zweites Beispiel für einen anharmonischen Effekt betrachten wir den Zerfall eines longitudinal optischen Phonons in zwei akustische Phononen, der dem LO -Phonon eine endliche Lebensdauer verleiht. Das LO -Phonon im Zentrum der Brillouinzone, das durch den Operator $b_{0,LO}^\dagger$ erzeugt wird, kann in ein beliebiges Paar von z.B. transversal akustischen Phononen $b_{\mathbf{k},TA}^\dagger$ und $b_{-\mathbf{k},TA}^\dagger$ zerfallen, wenn deren Energie halb so groß wie die Energie des LO -Phonons ist. Dieser Prozess, der in der folgenden Figur veranschaulicht ist, wird durch anharmonische Terme der Gestalt $\mathcal{H}_3 \propto \kappa^3 b_{\mathbf{k},TA}^\dagger b_{-\mathbf{k},TA}^\dagger b_{0,LO}$ ermöglicht.



Die durch den Zerfall bewirkte Lebensdauererweiterung ergibt sich nach der Goldenen Regel zu

$$\Gamma_{LO} \propto \sum_{\mathbf{k}} |\langle \mathbf{k}, -\mathbf{k}, \text{TA} | \mathcal{H}_3 | 0, \text{LO} \rangle|^2 \delta(\omega_{LO}(0) - 2\omega_{TA}(\mathbf{k})) \propto \kappa^4, \quad (11.16)$$

wobei die δ -Funktion ein κ^{-2} beiträgt, weil die Phononenfrequenzen von der Ordnung κ^2 sind. Ein dimensionsloser Ansatz für die Verbreiterung lautet daher

$$\frac{\Gamma_{\text{LO}}}{\omega_{\text{LO}}} = \gamma \cdot \sqrt{\frac{m}{M}} \quad (11.17)$$

und wir erwarten wieder, daß der dimensionslose Vorfaktor γ von der Größenordnung 1 ist.

Zur Überprüfung dieses Ansatzes ziehen wir experimentelle Ergebnisse für die Ge -Isotope ^{70}Ge und ^{76}Ge heran. Bei einer Frequenz von $\omega_{\text{LO}} = 310 \text{ cm}^{-1}$ für ^{70}Ge und $\omega_{\text{LO}} = 298 \text{ cm}^{-1}$ für ^{76}Ge (gemessen in Einheiten der Wellenzahl des optischen Übergangs, siehe den Anhang zu Kapitel 1) wurden Lebensdauerbreiterungen von

$$\Gamma_{\text{LO}} = \begin{cases} 0,90 \text{ cm}^{-1} & (^{70}Ge) \\ 0,84 \text{ cm}^{-1} & (^{76}Ge) \end{cases} \quad (11.18)$$

beobachtet. Mit den Massenverhältnissen $M_{^{70}Ge}/m = 127500$ und $M_{^{76}Ge}/m = 138400$ ist dies mit (11.17) verträglich, weil $\gamma_{^{70}Ge} = 1,037$ und $\gamma_{^{76}Ge} = 1,049$ im Rahmen der Meßgenauigkeit der Daten (11.18) sehr gut übereinstimmen. Es ist als ein Zufall zu betrachten, daß der Proportionalitätsfaktor $\gamma_{Ge} = 1,04$ in (11.17) so dicht bei 1 liegt. In jedem Falle erlaubt (11.17) eine gute Abschätzung der Größenordnung der Lebensdauerbreiterung relativ zur Frequenz.

Referenz zu den obigen experimentellen Daten: Physikalische Blätter **52**, 1116 (1996).

III. Elektronen

12. Ein-Elektronen-Näherung

Wir wenden uns jetzt der Theorie der Elektronen im Festkörper zu, die wesentlich diffiziler und vielschichtiger ist als die Theorie der Phononen. Das konkrete Problem besteht darin, die Physik des Hamiltonoperators (siehe (1.3) und (6.1))

$$\mathcal{H}_a = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_k \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} \quad (12.1)$$

zu beherrschen. Im Rahmen der adiabatischen Näherung sind hier die Kernpositionen \mathbf{R}_k als fest zu betrachten. Es ist von Interesse, die Kerne auf einem Kristallgitter anzuordnen und – zur Berechnung der Phononen – einige von ihnen ein wenig aus diesen Positionen auszulenken. Die Schwierigkeit des Problems besteht darin, daß \mathcal{H}_a keinen offensichtlichen Entwicklungsparameter enthält. Der erste Summand in (12.1) ist ein **Ein-Elektronen-Operator**, eine (symmetrische) Summe von Operatoren, die sich nur auf jeweils ein Elektron beziehen. Ein-Elektronen-Operatoren für ein N -Teilchen-System haben die allgemeine Gestalt

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{n=1}^N h(n) \equiv \sum_{n=1}^N h(\mathbf{r}_n, \mathbf{p}_n, \boldsymbol{\sigma}_n). \quad (12.2)$$

Dabei bildet der Satz von Operatoren $(\mathbf{r}_n, \mathbf{p}_n, \boldsymbol{\sigma}_n)$ eine Basis für die Operatoralgebra des Teilchens n .

Der zweite Summand in (12.1) beschreibt die Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Er besteht aus einer Summe von Operatoren, die sich auf jeweils zwei Elektronen beziehen. Solche **Zwei-Elektronen-Operatoren** haben die allgemeine Gestalt

$$\mathcal{H}_2 = \frac{1}{2} \sum'_{m,n=1}^N u(m;n) \equiv \frac{1}{2} \sum'_{m,n=1}^N u(\mathbf{r}_m, \mathbf{p}_m, \boldsymbol{\sigma}_m; \mathbf{r}_n, \mathbf{p}_n, \boldsymbol{\sigma}_n), \quad (12.3)$$

wo der Strich an der Summe den Ausschluß der Terme mit $m = n$ kennzeichnet und $u(m;n) = u(n;m)$ eine symmetrische Funktion in den beiden Teilchen ist. Der dritte Summand in (12.1) ist eine triviale konstante Verschiebung des Energienullpunktes. Wir sollten allerdings beachten, daß diese Verschiebung (bei vorgegebener Dichte) überextensiv ist: Wegen

$$\sum_{k < l} \frac{1}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} \sim \int_V d^3 R \int_V d^3 R' \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \sim V^{5/3} \quad (12.4)$$

wächst sie stärker als die Größe des Systems an. Sie wird natürlich kompensiert durch die Coulombanziehung zwischen Elektronen und Kernen und die Coulombabstoßung zwischen den Elektronen; denn jede Elementarzelle ist ladungsneutral, so daß die gesamte Coulombenergie keine überextensiven Summen wie in

(12.4) enthält. Man kann tatsächlich die Elementarzellen jeder neutralen periodischen Ladungsanordnung (durch geeignete Wahl ihres Ursprungs) so wählen, daß das Dipolmoment jeder Elementarzelle verschwindet (siehe dazu den Anhang B). Damit werden die langreichweitigen Coulombsummen durch die Wechselwirkung der Quadrupolmomente der Elementarzellen bestimmt. Wenn wir den konstanten letzten Term in (12.1) \mathcal{H}_0 nennen, setzt sich der Hamiltonoperator \mathcal{H}_a aus den drei Anteilen

$$\mathcal{H}_a = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \quad (12.5)$$

zusammen.

Die entscheidende Erschwerung des Elektronenproblems (12.5) rührt von der Wechselwirkung zwischen den Elektronen her. Ohne sie würde der Hamiltonoperator \mathcal{H}_a in lauter vertauschende Anteile zerfallen, die sich jeweils nur auf ein einziges Elektron beziehen. Damit würde es ausreichen, eine Schrödingergleichung für nur ein Elektron zu lösen und die Eigenfunktionen von \mathcal{H}_a wären Slaterdeterminanten $\det(\psi(\mathbf{r}_i, s_i))$ aus den Einteilchenwellenfunktionen. Man könnte meinen, daß für $Z_k \gg 1$ die Wechselwirkung zwischen den Elektronen als eine kleine Störung im Vergleich zu der mit den Kernen aufgefaßt werden kann. Dies ist deshalb nicht richtig, weil die Zahl der Elektronen pro Kern ja gleich Z_k ist. Tatsächlich kann der Zustand der Elektronen in den inneren Schalen der Atome für $Z_k \gg 1$ relativ einfach berechnet werden, aber die äußeren Elektronen verspüren nur das durch die inneren Elektronen abgeschirmte Coulombpotential der Kerne, gegen das die Wechselwirkung zwischen ihnen keinesfalls klein ist. Die äußeren Elektronen sind aber gerade diejenigen, die für die Struktur und die Eigenschaften des Festkörpers besonders bedeutsam sind.

Die entscheidende praktische und begriffliche Komplikation besteht darin, daß die Elektronen **dynamisch korreliert** sind. Mit dieser Ausdrucksweise beschreibt man den Umstand, daß die Bewegung eines Elektrons aufgrund der Wechselwirkung mit den anderen Elektronen vom jeweiligen Zustand der anderen Elektronen abhängt. Eine erhebliche Vereinfachung wird erreicht, wenn man solche dynamischen Korrelationen vernachlässigen kann. Dies wird im Rahmen der sogenannten **Ein-Elektronen-Näherung (Independent particle approximation)** getan. Dabei wird die Wechselwirkung zwischen den Elektronen in \mathcal{H}_a nicht weggelassen, sondern durch einen geeigneten Ein-Elektronen-Operator ersetzt. Durch dieses Vorgehen kann man hoffen, einen wesentlichen Teil der Auswirkungen der Wechselwirkung zwischen den Elektronen zu erfassen. Grundsätzlich ist die Ein-Elektronen-Näherung jedoch eine unkontrollierte Näherung, über deren Güte man keine allgemeingültigen Aussagen machen kann.

In der Ein-Elektronen-Näherung werden also die Dynamik und die Statistik der Elektronen durch einen **effektiven Einteilchen-Hamiltonoperator** der Gestalt

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \sum_{n=1}^N h_{\text{eff}}(n) \quad (12.6)$$

beschrieben. Es kann dabei von Interesse sein, nicht nur **lokale, spinunabhängige** Operatoren

$$h_{\text{eff}} = \frac{p^2}{2m} + v(\mathbf{r}) \quad (12.7)$$

zu betrachten, sondern auch **nichtlokale** Operatoren, deren Anwendung auf eine Wellenfunktion ψ durch

$$h_{\text{nl}} \psi|_{\mathbf{r}} = \int d^3r' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \quad (12.8)$$

gegeben ist, oder auch **spinabhängige** Operatoren wie eine Spin–Bahn–Kopplung

$$h_{\text{SB}} = (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla v(r)) \cdot \mathbf{p} \quad (12.9)$$

oder **magnetische** Zeemanterme der Gestalt

$$h_m = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}(\mathbf{r}). \quad (12.10)$$

Wenn ein vollständiges System ψ_α von Eigenfunktionen von h_{eff} mit

$$h_{\text{eff}} \psi_\alpha = \epsilon_\alpha \psi_\alpha, \quad (12.11)$$

gefunden ist, dann bilden die **Slaterdeterminanten**

$$\Psi = \det(\psi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_i, s_i))|_{(i,j=1,\dots,N)} \quad (12.12)$$

eine Basis der Eigenfunktionen des N -Teilchen–Hamiltonoperators \mathcal{H}_{eff} . Speziell ist der Grundzustand von \mathcal{H}_{eff} durch die Slaterdeterminante aus den N energetisch tiefsten Eielektronenzuständen gegeben.

Ziel der folgenden Rechnung wird sein, den Erwartungswert eines Operators der Form (12.5) für einen Zustand der Form (12.12) zu berechnen. Wir werden bei dieser Rechnung die Diracschreibweise verwenden. Die Orthonormiertheit des vollständigen Systems von Einteilchenzuständen $|\alpha_n\rangle$ beschreiben wir dann durch die Gleichung

$$\langle \alpha_k | \alpha_l \rangle = \delta_{kl}. \quad (12.13)$$

Aus diesem System bilden wir die Basis von N -Teilchen–Slaterdeterminanten

$$|\psi\rangle = |\alpha_1, \dots, \alpha_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} (-1)^{\chi_P} \prod_{n=1}^N |P(\alpha_n)\rangle_n. \quad (12.14)$$

Der Zustand (12.14) ist normiert, wenn die Indizes α_n paarweise verschieden sind. P bezeichnet eine Permutation der Indizes mit dem Charakter χ_P und $|P(\alpha_n)\rangle_n$ ist ein Einteilchenzustand, in dem sich das Teilchen n im Zustand $P(\alpha_n)$ befindet. Wir

üben den Umgang mit solchen Slaterdeterminanten, indem wir die Normierung des Zustandes (12.14) überprüfen. Tatsächlich gilt

$$\begin{aligned}\langle \alpha_1, \dots, \alpha_N | \alpha_1, \dots, \alpha_N \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{P, P'} (-1)^{\chi_P + \chi_{P'}} \prod_{n=1}^N \langle P(\alpha_n) | P'(\alpha_n) \rangle_n \\ &= \frac{1}{N!} \sum_P \prod_{n=1}^N \langle P(\alpha_n) | P(\alpha_n) \rangle_n = 1.\end{aligned}\quad (12.15)$$

Hierbei ergibt sich das erste Gleichheitszeichen der zweiten Zeile, weil wegen der paarweisen Verschiedenheit der α_n und der Gültigkeit von (12.13) nur Terme mit $P = P'$ beitragen.

Wir berechnen zuerst den Erwartungswert eines Einteilchen-Operators (12.2) mit einem N -Teilchen-Zustand (12.14):

$$\begin{aligned}\langle \psi | \mathcal{H}_1 | \psi \rangle &= \sum_{n=1}^N \frac{1}{N!} \sum_{P, P'} (-1)^{\chi_P + \chi_{P'}} \prod_{\substack{m=1 \\ (m \neq n)}}^N \langle P(\alpha_m) | P'(\alpha_m) \rangle_m \\ &\quad \times \langle P(\alpha_n) | h(n) | P'(\alpha_n) \rangle_n \\ &= \sum_{n=1}^N \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \langle \alpha_k | h(n) | \alpha_k \rangle_n = \sum_{k=1}^N \langle \alpha_k | h(1) | \alpha_k \rangle_1.\end{aligned}\quad (12.16)$$

Die Vereinfachung in der dritten Zeile entsteht dadurch, daß das Produkt in der ersten Zeile nur dann nicht verschwindet, wenn für alle $m \neq n$ die Gleichheit $P(\alpha_m) = P'(\alpha_m)$ gilt. Dann muß aber auch $P(\alpha_n) = P'(\alpha_n)$ gelten und es gibt nur Beiträge für $P = P'$. Bei festem $P(\alpha_n) = \alpha_k$ liefern dann die Permutationen der anderen α_m $(N-1)!$ identische Beiträge. Der N -Teilchen-Erwartungswert eines Einteilchen-Operators \mathcal{H}_1 mit einer Slaterdeterminante reduziert sich also auf eine Summe der N Einteilchenerwartungswerte des Operators h über alle besetzten Einteilchenzustände.

Die Berechnung eines entsprechenden Erwartungswertes eines Zweiteilchenoperators (12.3) gestaltet sich nur unwesentlich komplizierter. Wir erhalten

$$\begin{aligned}\langle \psi | \mathcal{H}_2 | \psi \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{m, n=1 \\ (m \neq n)}}^N \frac{1}{N!} \sum_{P, P'} (-1)^{\chi_P + \chi_{P'}} \prod_{\substack{k=1 \\ (m \neq k \neq n)}}^N \langle P(\alpha_k) | P'(\alpha_k) \rangle_k \\ &\quad \times \langle P(\alpha_n) | \langle P(\alpha_m) | u(m; n) | P'(\alpha_m) \rangle_m | P'(\alpha_n) \rangle_n \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{m, n=1 \\ (m \neq n)}}^N \frac{1}{N(N-1)} \sum_{\substack{k, l=1 \\ (k \neq l)}}^N \left(\langle \alpha_l | \langle \alpha_k | u(m; n) | \alpha_k \rangle_m | \alpha_l \rangle_n \right. \\ &\quad \left. - \langle \alpha_k | \langle \alpha_l | u(m; n) | \alpha_k \rangle_m | \alpha_l \rangle_n \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{k, l=1 \\ (k \neq l)}}^N \left(\langle \alpha_l | \langle \alpha_k | u(1; 2) | \alpha_k \rangle_1 | \alpha_l \rangle_2 \right. \\ &\quad \left. - \langle \alpha_k | \langle \alpha_l | u(1; 2) | \alpha_k \rangle_1 | \alpha_l \rangle_2 \right).\end{aligned}\quad (12.17)$$

Hier mußte $P(\alpha_k) = P'(\alpha_k)$ für alle $k \neq m, n$ gelten. Dies hat nicht notwendig $P = P'$ zur Folge, sondern es kann auch $P = P' \cdot T_{mn}$ gelten, wenn T_{mn} die Transposition von m und n ist. Die Summe über die Permutationen liefert jetzt für jedes feste Paar $(P(\alpha_m), P(\alpha_n)) = (\alpha_k, \alpha_l)$ zwei Beiträge und jeden davon $(N - 2)!$ mal. Wir haben damit den N -Teilchen-Erwartungswert eines Zweiteilchenoperators \mathcal{H}_2 auf eine Summe über Zweiteilchen-Matrixelemente des Operators u zurückgeführt. Das erste Matrixelement, das sich aus den Termen mit $P = P'$ ergibt, ist ein Erwartungswert des Operators u und hat die physikalische Bedeutung einer **Wechselwirkungsenergie**. Von ihm wird das zweite Matrixelement subtrahiert, das von den Termen mit $P = P' \cdot T_{mn}$ herrührt, bei denen die beiden Teilchen vertauscht sind, und das man als **Austausch-Matrixelement** bezeichnet. Es hat seinen Ursprung in der Antisymmetrie der Wellenfunktion unter Teilchenvertauschung und ergänzt die Wechselwirkungsenergie durch eine **Austauschenergie**.

Der Erwartungswert des Hamiltonoperators (12.5) mit dem Zustand (12.14)

$$E_a(\alpha_1, \dots, \alpha_N) \doteq \langle \psi | \mathcal{H}_a | \psi \rangle = \mathcal{H}_0 + \langle \psi | \mathcal{H}_1 | \psi \rangle + \langle \psi | \mathcal{H}_2 | \psi \rangle \quad (12.18)$$

ist nach (12.16,17) ein Polynom vierten Grades in den Einteilchenwellenfunktionen $|\alpha_n\rangle$.

Wir kommen jetzt auf das Konzept der zu Anfang dieses Kapitels erwähnten **Einteilchen-Näherung** zurück. Das Prinzip der **Hartree-Fock-Näherung** besteht darin, von allen Slaterdeterminanten (12.14) diejenige als die beste Einteilchen-Approximation des Grundzustandes von \mathcal{H}_a zu betrachten, die die Energie (12.18) minimiert. Da die Minimierung unter den Nebenbedingungen (12.13) für die Einteilchenzustände zu erfolgen hat, muß man unter Einführung von Lagrangeparametern λ_{kl} das Funktional

$$\Phi(\alpha_1, \dots, \alpha_N) \doteq E_a(\alpha_1, \dots, \alpha_N) - \sum_{k,l=1}^N \lambda_{lk} (\langle \alpha_k | \alpha_l \rangle - \delta_{kl}) \quad (12.19)$$

minimieren. Durch Variation dieses Funktionals nach $\langle \alpha_n |$ ($n = 1, \dots, N$) erhalten wir die Bedingungsgleichungen

$$\begin{aligned} h_{\text{HF}} |\alpha_n\rangle_1 &\doteq h(1) |\alpha_n\rangle_1 + \sum_{\substack{l=1 \\ (l \neq n)}}^N ({}_2 \langle \alpha_l | u(1; 2) | \alpha_l \rangle_2 |\alpha_n\rangle_1 \\ &\quad - {}_2 \langle \alpha_l | u(1; 2) | \alpha_n \rangle_2 |\alpha_l\rangle_1) = \sum_{l=1}^N \lambda_{ln} |\alpha_l\rangle_1. \end{aligned} \quad (12.20)$$

Mit (12.20) haben wir den besten effektiven Einteilchen-Hamiltonoperator, den **Hartree-Fock-Operator** h_{HF} , definiert. Seine Wirkung auf einen Einteilchenzustand $|\alpha_n\rangle$ kann aus (12.20) abgelesen werden. Der Operator h_{HF} setzt sich

aus dem Einteilchenoperator h aus \mathcal{H}_1 und einem aus \mathcal{H}_2 stammenden Anteil zusammen. Der letztere Anteil hängt von dem Satz von Einteilchenzuständen $|\alpha_n\rangle$ ab, die wir aus den Variationsgleichungen (12.20) erst bestimmen wollen. Er enthält als ersten Summanden einen lokalen Operator, der die mittlere potentielle Energie darstellt, den das Teilchen n aufgrund der Wechselwirkung mit den $N - 1$ anderen Teilchen verspürt und der der **Hartree-Anteil** des Hartree-Fock-Operators genannt wird. Der zweite Anteil ist jedoch ein nichtlokaler Operator, wie wir ihn in (12.8) definiert haben. Ihn nennt man den **Austauschanteil** des Hartree-Fock-Operators. Die Einschränkung $l \neq n$ in der l -Summation könnte auch weggelassen werden, weil Hartree- und Austauschanteil sich für $l = n$ kompensieren. Diese Einschränkung haben wir eingeführt, damit der Hartree-Anteil keine **Selbstwechselwirkung** enthält. Der Vorfaktor $\frac{1}{2}$ in (12.17) taucht in (12.20) nicht auf, weil bei der Variation nach $\langle \alpha_n |$ zweimal der gleiche Beitrag aus den Termen mit $k = n$ und $l = n$ entsteht.

Die N Einteilchenzustände $|\alpha_n\rangle$ spannen einen Vektorraum U_N von Einteilchenzuständen auf. Man zeigt leicht, daß der N -Teilchenzustand (12.14) sowie auch der Hartree-Fock-Operator (12.20) nicht von der Wahl der Basis $|\alpha_n\rangle$, sondern nur vom Vektorraum U_N abhängt. Wir betrachten dazu eine unitäre Transformation

$$|\alpha_k\rangle = \sum_{l=1}^N u_{kl} |\beta_l\rangle \quad (12.21)$$

auf eine andere Basis $|\beta_l\rangle$ des Raumes U_N . Mit Hilfe des Determinantenmultiplikationssatzes erhalten wir die Invarianz des N -Teilchenzustandes (bis auf einen Phasenfaktor)

$$\det(|\alpha_j\rangle_i)_{(i,j=1,\dots,N)} = \det u \cdot \det(|\beta_j\rangle_i)_{(i,j=1,\dots,N)} \quad (12.22)$$

sowie die Invarianz von h_{HF} wegen

$$\sum_{l=1}^N i \langle \alpha_l | X | \alpha_l \rangle_j = \sum_{m,n} i \langle \beta_m | X | \underbrace{\sum_{l=1}^N u_{lm}^* u_{ln}}_{=\delta_{mn}} | \beta_n \rangle_j = \sum_{m=1}^N i \langle \beta_m | X | \beta_m \rangle_j \quad (12.23)$$

(X ist ein beliebiger Operator).

Nehmen wir nunmehr an, wir hätten eine Lösung der Variationsgleichungen (12.20) gefunden. Man kann sich dann die Matrix

$$\langle \alpha_k | h_{\text{HF}} | \alpha_l \rangle = \lambda_{kl} \quad (12.24)$$

im Vektorraum U_N diagonalisiert denken und mit ihren Eigenwerten ϵ_k und Eigenzuständen $|\beta_k\rangle$ erhalten wir anstelle von (12.20) das Gleichungssystem

$$h_{\text{HF}} |\beta_k\rangle = \epsilon_k |\beta_k\rangle \quad (k = 1, \dots, N). \quad (12.25)$$

Der Hartree–Fock–Operator h_{HF} kann nach unserer obigen Überlegung genau so gut mittels seiner Eigenbasis $|\beta_k\rangle$ gebildet werden. Daher sagt uns das Gleichungssystem (12.25), daß wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit die Lagrangeparameter λ_{kl} durch die Werte $\epsilon_k \cdot \delta_{kl}$ ersetzen können.

Die Gleichungen (12.25) nennt man **Hartree–Fock–Gleichungen**. Ihre Lösung besteht in der Bestimmung der N tiefsten Eigenwerte ϵ_n ($n = 1, \dots, N$) und der zugehörigen Eigenzustände $|\beta_n\rangle$ des Einteilchen–Hamiltonoperators h_{HF} . Dieser Operator wirkt nach (12.20) und (12.23) auf einen beliebigen Zustand $|\alpha\rangle$ wie

$$h_{\text{HF}}|\alpha\rangle_1 \doteq h(1)|\alpha\rangle_1 + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq n}}^N ({}_2\langle\beta_l|u(1;2)|\beta_l\rangle_2|\alpha\rangle_1 - {}_2\langle\beta_l|u(1;2)|\alpha\rangle_2|\beta_l\rangle_1) \quad (12.26)$$

und hängt daher selbst von den Eigenzuständen $|\beta_n\rangle$ ab. Man muß deshalb dafür sorgen, daß die Eigenzustände konsistent mit dem Hartree–Fock–Operator sind. Dieses **Selbstkonsistenzproblem** wird im allgemeinen iterativ gelöst:

- (1) Man wählt zu Beginn N geeignete Einteilchenzustände $|\beta_n\rangle$.
- (2) Man bildet mit den Zuständen $|\beta_n\rangle$ den Operator h_{HF} nach (12.26).
- (3) Man sucht die N tiefsten Eigenwerte von h_{HF} und deren Eigenzustände $|\beta_n\rangle$ nach (12.25).
- (4) Man wiederholt die Schritte (2) und (3), bis Konsistenz erreicht ist.

Das oben beschriebene Vorgehen setzt unausgesprochen voraus, daß man die tiefste Energie (12.18) erreicht, indem man die N tiefsten Eigenwerte des Eigenwertproblems (12.25) auswählt. Diese Annahme ist nicht uneingeschränkt richtig. Aus den obigen Gleichungen folgt nämlich die Identität

$$\text{Sp}_{U_N} h_{\text{HF}} = \sum_{n=1}^N \lambda_{nn} = \sum_{n=1}^N \epsilon_n = \langle\psi|\mathcal{H}_1|\psi\rangle + 2\langle\psi|\mathcal{H}_2|\psi\rangle, \quad (12.27)$$

die uns zeigt, daß die Summe über die Eigenwerte die Wechselwirkungsenergie doppelt zählt. Daher ist die Hartree–Fock–Energie nicht einfach durch die Summe über die Eigenwerte des Hartree–Fock–Operators bestimmt, sondern es gelten die Beziehungen

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}} &= \min_{\{\alpha_n\}} E(\{\alpha_n\}) = \mathcal{H}_0 + \langle\psi|\mathcal{H}_1|\psi\rangle + \langle\psi|\mathcal{H}_2|\psi\rangle \\ &= \mathcal{H}_0 + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \epsilon_n + \frac{1}{2} \langle\psi|\mathcal{H}_1|\psi\rangle = \mathcal{H}_0 + \sum_{n=1}^N \epsilon_n - \langle\psi|\mathcal{H}_2|\psi\rangle. \end{aligned} \quad (12.28)$$

Für den konkreten Fall des adiabatischen Hamiltonoperators (12.1) formulieren wir jetzt die Hartree–Fock–Gleichungen in der Standarddarstellung, in der wir die

Einteilchenwellenfunktionen mit $\psi_\alpha(\mathbf{r}, s)$ bezeichnen, wo $s = \pm\frac{1}{2}$ die Spinquantenzahl ist. Wir erhalten

$$\begin{aligned}
& - \left(\frac{1}{2} \Delta + \sum_k \frac{Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} \right) \psi_\alpha(\mathbf{r}, s) + \int d^3r' \sum_{s'} \frac{\sum_\beta |\psi_\beta(\mathbf{r}', s')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_\alpha(\mathbf{r}, s) \\
& - \int d^3r' \sum_{s'} \frac{\sum_\beta \psi_\beta^*(\mathbf{r}', s') \psi_\beta(\mathbf{r}, s)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_\alpha(\mathbf{r}', s') = \epsilon_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}, s).
\end{aligned} \tag{12.29}$$

Wir haben hier in den β -Summen die Einschränkung $\beta \neq \alpha$ weggelassen. Wie schon vorher bemerkt, wird die dadurch in den Hartree-Term eingeschlossene Selbstwechselwirkung durch den Austauschterm kompensiert. Mit der Ladungsdichte der N Elektronen

$$\rho(\mathbf{r}') = \sum_{s'} \sum_\beta |\psi_\beta(\mathbf{r}', s')|^2 \tag{12.30}$$

hat der Hartree-Operator

$$v_C(\mathbf{r}) = \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \tag{12.31}$$

die Bedeutung des durch die Elektronen erzeugten Coulombpotentials.

Die im Zusammenhang mit den Gleichungen (12.27,28) angesprochene Problematik bei der Bestimmung des Hartree-Fock-Grundzustandes kann durch eine **Verallgemeinerung der Hartree-Fock-Näherung auf endliche Temperaturen** vermieden werden. Da die großkanonischen Gesamtheit die Auswertung aller Formeln meist erheblich vereinfacht, werden wir gleichzeitig zu dieser Gesamtheit übergehen. Gleichgewichtszustände eines Systems mit dem Hamiltonoperator \mathcal{H}_a werden in dieser Gesamtheit durch die großkanonische Dichtematrix

$$\rho_{\mathcal{H}_a} = \frac{e^{-\beta(\mathcal{H}_a - \mu N)}}{\text{Sp } e^{-\beta(\mathcal{H}_a - \mu N)}} \tag{12.32}$$

mit der reziproken Temperatur β und dem chemischen Potential μ beschrieben. Als Variationsprinzip zur Charakterisierung dieser Dichtematrix bietet sich das aus der statistischen Physik wohlbekannte **Variationsprinzip der großkanonischen freien Energie** an. Es besagt, daß das Funktional

$$F[\rho] \doteq \text{Sp} \left[\rho(\mathcal{H}_a - \mu N + \frac{1}{\beta} \ln \rho) \right] \equiv \langle \mathcal{H}_a - \mu N + \frac{1}{\beta} \ln \rho \rangle_\rho \tag{12.33}$$

für die Dichtematrix (12.32) ihr absolutes Minimum annimmt.

Der Zustand eines unkorrelierten N -Teilchensystems mit dem effektiven Hamiltonoperator (12.6) wird bei endlichen Temperaturen durch die großkanonische Dichtematrix

$$\rho_{\mathcal{H}_{\text{eff}}} = \frac{e^{-\beta(\mathcal{H}_{\text{eff}} - \mu N)}}{\text{Sp } e^{-\beta(\mathcal{H}_{\text{eff}} - \mu N)}} \tag{12.34}$$

beschrieben. Die **Hartree–Fock–Näherung bei endlichen Temperaturen** sucht nicht unter allen, sondern nur unter den Einteilchen–Dichtematrizen (12.34) diejenige, die das Funktional (12.33) minimiert. Das zu minimierende Funktional lautet dann

$$F[\mathcal{H}_{\text{eff}}] = -\frac{1}{\beta} \ln \text{Sp} e^{-\beta(\mathcal{H}_{\text{eff}} - \mu N)} + \langle \mathcal{H}_a - \mathcal{H}_{\text{eff}} \rangle_{\mathcal{H}_{\text{eff}}}. \quad (12.35)$$

Die explizite Formulierung dieses Naherungskonzeptes gelingt am besten unter Benutzung der **zweiten Quantisierung**, die wir im Anhang C kurz einführen. Wir parametrisieren die Hamiltonoperatoren in zweiter Quantisierung in einer fest vorgegebenen orthonormierten Einteilchenbasis durch

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \sum_{\alpha, \beta} x_{\alpha\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} \quad (12.36)$$

und

$$\mathcal{H}_a = \mathcal{H}_0 + \sum_{\alpha, \beta} h_{\alpha\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} u_{\alpha\gamma; \beta\delta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\gamma}^{\dagger} c_{\delta} c_{\beta}. \quad (12.37)$$

Hier kann man ohne Beschränkung der Allgemeinheit die Antisymmetrieeigenschaft

$$u_{\alpha\gamma; \beta\delta} = -u_{\gamma\alpha; \beta\delta} = -u_{\alpha\gamma; \delta\beta} = u_{\gamma\alpha; \delta\beta} \quad (12.38)$$

annehmen, weil gerade Anteile der Matrixelemente (C.13) wegen des Antikommutierens (C.8) der Erzeuger und Vernichter nicht beitragen würden. Die Zweiteilchenmatrixelemente in (12.37) stehen daher zu denen in (C.13) in der Beziehung

$$u_{\alpha\gamma; \beta\delta} = \frac{1}{4} (2 \langle \gamma | {}_1 \langle \alpha | u(1; 2) | \beta \rangle {}_1 | \delta \rangle {}_2 - 2 \langle \alpha | {}_1 \langle \gamma | u(1; 2) | \beta \rangle {}_1 | \delta \rangle {}_2 - 2 \langle \gamma | {}_1 \langle \alpha | u(1; 2) | \delta \rangle {}_1 | \beta \rangle {}_2 + 2 \langle \alpha | {}_1 \langle \gamma | u(1; 2) | \delta \rangle {}_1 | \beta \rangle {}_2). \quad (12.39)$$

Zur Bestimmung des Minimums müssen wir die Ableitungen des Funktionals (12.35) nach den Matrixelementen $x_{\mu\nu}$ von \mathcal{H}_{eff} bilden. Ohne Mühe berechnen wir zunächst die Ableitung

$$\frac{\partial F_{\text{eff}}}{\partial x_{\mu\nu}} \equiv \frac{\partial (-\frac{1}{\beta} \ln \text{Sp} e^{-\beta(\mathcal{H}_{\text{eff}} - \mu N)})}{\partial x_{\mu\nu}} = \langle \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{eff}}}{\partial x_{\mu\nu}} \rangle_{\mathcal{H}_{\text{eff}}} = \langle c_{\mu}^{\dagger} c_{\nu} \rangle_{\mathcal{H}_{\text{eff}}}. \quad (12.40)$$

Die Ableitung

$$\frac{\partial \langle \mathcal{H}_{\text{eff}} \rangle_{\mathcal{H}_{\text{eff}}}}{\partial x_{\mu\nu}} = \langle c_{\mu}^{\dagger} c_{\nu} \rangle_{\mathcal{H}_{\text{eff}}} + \sum_{\alpha, \beta} x_{\alpha\beta} \frac{\partial \langle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} \rangle_{\mathcal{H}_{\text{eff}}}}{\partial x_{\mu\nu}} \quad (12.41)$$

besteht aus zwei Termen, von denen der erste sich bei der Differentiation von (12.35) gegen (12.40) weghebt. Damit verbleibt die Berechnung der Ableitung des Mittelwertes $\langle \mathcal{H}_a \rangle_{\mathcal{H}_{\text{eff}}}$, die nach Anwendung eines sehr wichtigen Theorems der

Vielteilchenphysik, des **Wickschen Theorems**, gelingt. Ohne auf den Beweis dieses Theorems hier näher einzugehen (siehe z.B. die Vorlesung “Einführung in die Vielteilchenphysik”, E. Müller–Hartmann, Wintersemester 1972/73), zitieren wir die aus dem Wickschen Theorem folgende Identität

$$\langle c_\alpha^\dagger c_\gamma^\dagger c_\delta c_\beta \rangle_{\mathcal{H}_{\text{eff}}} = \langle c_\alpha^\dagger c_\beta \rangle_{\mathcal{H}_{\text{eff}}} \langle c_\gamma^\dagger c_\delta \rangle_{\mathcal{H}_{\text{eff}}} - \langle c_\alpha^\dagger c_\delta \rangle_{\mathcal{H}_{\text{eff}}} \langle c_\gamma^\dagger c_\beta \rangle_{\mathcal{H}_{\text{eff}}}. \quad (12.42)$$

Unter der Annahme der Symmetrieeigenschaft (12.38) vereinfacht sich damit der Mittelwert von \mathcal{H}_a zu

$$\langle \mathcal{H}_a \rangle_{\mathcal{H}_{\text{eff}}} = \mathcal{H}_0 + \sum_{\alpha, \beta} h_{\alpha\beta} \langle c_\alpha^\dagger c_\beta \rangle_{\mathcal{H}_{\text{eff}}} + \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} u_{\alpha\gamma; \beta\delta} \langle c_\alpha^\dagger c_\beta \rangle_{\mathcal{H}_{\text{eff}}} \langle c_\gamma^\dagger c_\delta \rangle_{\mathcal{H}_{\text{eff}}}. \quad (12.43)$$

Insgesamt erhalten wir jetzt das Ergebnis

$$\frac{\partial F[\mathcal{H}_{\text{eff}}]}{\partial x_{\mu\nu}} = \sum_{\alpha, \beta} [h_{\alpha\beta} + 2 \sum_{\gamma, \delta} u_{\alpha\gamma; \beta\delta} \langle c_\gamma^\dagger c_\delta \rangle_{\mathcal{H}_{\text{eff}}} - x_{\alpha\beta}] \frac{\partial \langle c_\alpha^\dagger c_\beta \rangle_{\mathcal{H}_{\text{eff}}}}{x_{\mu\nu}}, \quad (12.44)$$

wobei die Symmetrie (12.38) noch einmal genutzt wurde, um die beiden nach Differentiation des letzten Summanden in (12.43) entstandenen Terme zusammenzufassen.

Hinreichend für das Verschwinden aller Ableitungen (12.44) ist offenbar die Erfüllung des Gleichungssystems

$$x_{\alpha\beta} = h_{\alpha\beta} + 2 \sum_{\gamma, \delta} u_{\alpha\gamma; \beta\delta} \langle c_\gamma^\dagger c_\delta \rangle_{\mathcal{H}_{\text{eff}}}. \quad (12.45)$$

Man kann zeigen, daß (12.45) auch notwendige Bedingung zur Minimalisierung des Funktionals (12.35) ist.

Das Gleichungssystem (12.45) stellt ein alternative Form der **Hartree–Fock–Gleichungen** dar, hier für endliche Temperaturen abgeleitet. Während die Hartree–Fock–Gleichungen (12.26) die Eigenfunktionen und Eigenwerte des effektiven Hamiltonoperators bestimmten, bestimmen die Gleichungen (12.45) dessen Matrixelemente in einer beliebig vorgegebenen Einteilchenbasis. Die Gleichungen (12.45) stellen auch ein Selbstkonsistenzproblem, weil der Mittelwert auf der rechten Seite von den zu bestimmenden Matrixelementen abhängt.

13. Elektronen in periodischen Potentialen

Voll selbstkonsistente Hartree–Fock–Berechnungen für Atome, auch für schwere Atome, und für nicht zu große Moleküle sind unter Benutzung von Computern gut durchführbar. Für Festkörper ist der Rechenaufwand allerdings recht beträchtlich. Es ist allerdings auch gar nicht unbedingt wünschenswert, eine exakte Hartree–Fock–Näherung für Festkörper zu erreichen, da diese gewisse Nachteile haben kann, auf die wir noch später eingehen werden. Das Kriterium minimaler freier Energie impliziert leider nicht optimale Eigenschaften der Hartree–Fock–Lösung in jeder Hinsicht. Wir werden daher die Frage nach der selbstkonsistenten Bestimmung eines effektiven Eielektronenpotentials jetzt in den Hintergrund treten lassen. Wir wollen uns auf den Fall konzentrieren, daß die Kernpositionen \mathbf{R}_k Gleichgewichtslagen in einer Kristallstruktur sind, und im folgenden annehmen, wir hätten in solch einem Fall irgendein Potential vorgegeben, das die Symmetrie der Kristallstruktur respektiert. Sei

$$h_{\text{eff}} = -\frac{1}{2}\Delta + v(\mathbf{r}) \quad (13.1)$$

der effektive Einteilchen–Hamiltonoperator. Aus Gründen besserer Anschaulichkeit werden wir die folgenden Betrachtungen für ein lokales Potential durchführen. Die Formulierung entsprechender Betrachtungen für nichtlokale Potentiale ist offensichtlich. Der effektive Hamiltonoperator h_{eff} muß die **Raumgruppensymmetrie** der Kristallstruktur besitzen. Da die kinetische Energie $-\frac{1}{2}\Delta$ unter beliebigen Bewegungen invariant ist, gilt diese Symmetrieforderung für das effektive Potential $v(\mathbf{r})$. Damit gilt insbesondere für alle Translationen $\mathbf{l} \in \mathcal{T}$ des Kristallgitters die **Translationsinvarianz**

$$v(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = v(\mathbf{r}). \quad (13.2)$$

Wenn wir der Translation um den Gittervektor \mathbf{l} den Translationsoperator $T_{\mathbf{l}}$ zuordnen, dessen Wirkung auf einen Einteilchenzustand durch

$$T_{\mathbf{l}} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \quad (13.3)$$

beschrieben wird, dann kann man die Invarianz (13.2) auch durch die Vertauschungsrelation

$$[h_{\text{eff}}, T_{\mathbf{l}}] = 0 \quad (13.4)$$

ausdrücken. Wir sehen, daß damit die Voraussetzungen des **Blochschens Theorems** (siehe Seite 50) gegeben sind. Wir können danach die Eigenzustände des effektiven Hamiltonoperators h_{eff} nach den Wellenvektoren \mathbf{k} aus der ersten Brillouinzone des Kristalls klassifizieren. Die dementsprechenden Eigenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}j}$ mit der Eigenwertgleichung

$$h_{\text{eff}} \psi_{\mathbf{k}j} = E_j(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}j} \quad (13.5)$$

und der Periodizitätseigenschaft

$$T_{\mathbf{l}} \psi_{\mathbf{k}j} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} \psi_{\mathbf{k}j} \quad \text{oder} \quad \psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r} - \mathbf{l}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} \psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) \quad (13.6)$$

heißen **Blochfunktionen**. Der Index j faßt alle verbleibenden Quantenzahlen zusammen.

Um die Blochfunktionen abzählen zu können, wird man wie bei den Phononen **periodische Randbedingungen** annehmen (siehe Seite 53). Für ein Rhomboeder V_N aus $N = L^3$ Elementarzellen fordert man dann die Randbedingungen $\psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r} - L\mathbf{a}_i) = \psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r})$ oder mit (13.6)

$$e^{i\mathbf{k}\cdot L\mathbf{a}_i} = 1. \quad (13.7)$$

Dies liefert wieder N inäquivalente Wellenvektoren $\mathbf{k} = \sum_j k_j \mathbf{a}_j^*$ in der **Brillouinzone**, die wegen $\mathbf{k} \cdot L\mathbf{a}_i \equiv 2\pi k_i L = 2\pi n_i$ mit ganzen Zahlen n_i durch $k_i L = 1, \dots, L(\text{mod } L)$ gegeben sind.

Die so diskretisierten Blochfunktionen denken wir uns normiert innerhalb des Rhomboeders V_N , so daß

$$\int_{V_N} d^3r \sum_s \psi_{\mathbf{k}j}^*(\mathbf{r}, s) \psi_{\mathbf{k}'j'}(\mathbf{r}, s) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{jj'} \quad (13.8)$$

gilt. Wir definieren nun zu den Blochfunktionen die **Blochfaktoren** $u_{\mathbf{k}j}$ durch die Gleichung

$$\psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_N}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}). \quad (13.9)$$

Offenbar sind wegen der Blocheigenschaft (13.6) die Blochfaktoren gitterperiodisch und es gilt

$$u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) \quad (13.10)$$

für alle Translationen $\mathbf{l} \in \mathcal{T}$. Die Blochfaktoren entsprechen den Polarisationsvektoren $\mathbf{e}_{\mathbf{k}j}$ der Phononen (siehe (7.18)). Die Normierung der Blochfaktoren ist so gewählt, daß sie den quadratischen Mittelwert 1 haben. Es gilt nämlich

$$\int_{V_e} u_{\mathbf{k}j}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}j'}(\mathbf{r}) d^3r = \frac{1}{N} \int_{V_N} u_{\mathbf{k}j}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}j'}(\mathbf{r}) d^3r = \frac{V_N}{N} \int_{V_N} \psi_{\mathbf{k}j}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}j'}(\mathbf{r}) d^3r = V_e \delta_{jj'}$$

und daher

$$\frac{1}{V_e} \int_{V_e} u_{\mathbf{k}j}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}j'}(\mathbf{r}) d^3r = \delta_{jj'}. \quad (13.11)$$

Im nächsten Schritt rechnen wir die Eigenwertgleichung (13.5) auf die Blochfaktoren um. Mit (13.9) erhalten wir so die Eigenwertgleichung

$$h_{\text{eff}}(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}j} = E_j(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}j} \quad (13.12)$$

mit dem neuen \mathbf{k} -abhängigen effektiven Hamiltonoperator

$$h_{\text{eff}}(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} h_{\text{eff}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (13.13)$$

Der Operator $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ bewirkt eine Translation im Impulsraum um den Wellenvektor \mathbf{k} ; denn es gilt

$$e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} (-i\nabla) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \mathbf{p} + \mathbf{k}. \quad (13.14)$$

(In unseren atomaren Einheiten entfällt der Faktor \hbar .) Der Operator v der lokalen potentiellen Energie in (13.1) vertauscht mit dem Operator der Impulstranslation, $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} v(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = v(\mathbf{r})$. Nichtlokale Potentiale erwerben jedoch eine Abhängigkeit von \mathbf{k} wegen

$$e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \int v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'} u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}') d^3r' = \int v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}') d^3r'. \quad (13.15)$$

Da wir in diesem Kapitel keine nichtlokalen Potentiale betrachten wollen, erhalten wir das Ergebnis

$$h_{\text{eff}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}(\mathbf{p} + \mathbf{k})^2 + v(\mathbf{r}). \quad (13.16)$$

Der transformierte, \mathbf{k} -abhängige effektive Hamiltonoperator (13.16) entspricht der fourier-transformierten dynamischen Matrix $D_{\mathbf{k}}$ bei den Phononen.

Die Eigenwertgleichung (13.12) ist – für alle \mathbf{k} – nur noch in einer Elementarzelle des Kristalls zu lösen, und zwar nach (13.10) mit periodischen Randbedingungen für den Blochfaktor $u_{\mathbf{k}j}$. Man lernt in der Quantenmechanik, daß das Spektrum für festes \mathbf{k} diskret ist, wobei jeder Eigenwert höchstens endliche Entartung hat. Daraus ergibt sich das folgende Bild: Ordnet man die Eigenwerte für festes \mathbf{k} der Größe nach,

$$E_1(\mathbf{k}) \leq E_2(\mathbf{k}) \leq \dots, \quad (13.17)$$

so sind die Funktionen $E_j(\mathbf{k})$ stetige, bis auf Entartungspunkte beliebig oft differenzierbare und periodische Funktionen von \mathbf{k} in der Brillouinzone. **Das Spektrum eines Elektrons im periodischen Potential besteht aus Energiebändern.**

Im Unterschied zu den Phononen gibt es hier allerdings unendlich viele Bänder. Denn die Eigenfunktionen des effektiven Hamiltonoperators (13.16) bilden eine Basis des Hilbertraums aller quadratintegrablen Funktionen in der Elementarzelle. Die Vollständigkeit des Systems von Blochfaktoren wird wegen der Normierung (13.11) durch die Gleichung

$$\sum_j u_{\mathbf{k}j}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}') = V_e \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (13.18)$$

ausgedrückt.

Wir wollen nun untersuchen, wie sich **Kristallsymmetrien** in Energiebändern widerspiegeln. Ein zur Gleichung (7.52) für die Phononenspektren analoges

Ergebnis, das wir dort ohne Beweis zitiert hatten, werden wir hier im Falle der Elektronenspektren beweisen. Sei also $B = (D, \mathbf{a})$ ein Element der Raumgruppe des Kristalls, das die Bewegung $\mathbf{r}' = D\mathbf{r} + \mathbf{a}$ beschreibt. Die Drehung oder Drehspiegelung D ist dann ein Element der Punktgruppe des Kristalls. Das Einelektronenpotential v ist wie der Kristall invariant unter der Bewegung B . Angewandt auf die Wellenfunktionen erzeugt die Bewegung B einen unitären Operator \hat{B} (analog zum Translationsoperator $T_{\mathbf{l}}$) im Hilbertraum der Einteilchenzustände ψ :

$$\hat{B}\psi(\mathbf{r}) = \psi(B^{-1}\mathbf{r}) = \psi(D^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{a})). \quad (13.19)$$

Mit diesem Operator läßt sich die Invarianz des effektiven Potentials v durch die Vertauschungsrelation

$$[h_{\text{eff}}, \hat{B}] = 0 \quad (13.20)$$

ausdrücken. Wir werden im folgenden noch die wegen $\hat{B}T_{\mathbf{l}}\mathbf{r} = D(\mathbf{r} + \mathbf{l}) + \mathbf{a} = T_{D\mathbf{l}}\hat{B}\mathbf{r}$ einsichtige Operatorrelation

$$\hat{B}T_{\mathbf{l}} = T_{D\mathbf{l}}\hat{B} \quad (13.20)$$

brauchen. Sei nun $\psi_{\mathbf{k}j}$ eine Blochfunktion mit den Eigenschaften

$$h_{\text{eff}}\psi_{\mathbf{k}j} = E_j(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}j} \quad \text{und} \quad T_{\mathbf{l}}\psi_{\mathbf{k}j} = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}}\psi_{\mathbf{k}j}. \quad (13.21)$$

Dann gelten für die der Bewegung B unterworfenen Wellenfunktion $\hat{B}\psi_{\mathbf{k}j}$ die Gleichungen

$$h_{\text{eff}}(\hat{B}\psi_{\mathbf{k}j}) = \hat{B}(h_{\text{eff}}\psi_{\mathbf{k}j}) = E_j(\mathbf{k})(\hat{B}\psi_{\mathbf{k}j}) \quad (13.22)$$

und

$$T_{D\mathbf{l}}(\hat{B}\psi_{\mathbf{k}j}) = \hat{B}(T_{\mathbf{l}}\psi_{\mathbf{k}j}) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}}(\hat{B}\psi_{\mathbf{k}j}) = e^{-i(D\mathbf{k})(D\mathbf{l})}(\hat{B}\psi_{\mathbf{k}j}). \quad (13.23)$$

Daher ist die Wellenfunktion $\hat{B}\psi_{\mathbf{k}j}$ eine Blochfunktion zum Wellenvektor $D\mathbf{k}$ mit der gleichen Energie $E_j(\mathbf{k})$ wie die ursprüngliche Wellenfunktion $\psi_{\mathbf{k}j}$. Aufgrund der Konvention (13.17) können wir daraus für die Energiebänder auf die Symmetrie

$$E_j(D\mathbf{k}) = E_j(\mathbf{k}) \quad (13.24)$$

schließen. Dies gilt für jedes Element der Punktgruppe des Kristalls, auch für nichtsymmorphe Raumgruppen. **Die Energiebänder haben die Symmetrie der Punktgruppe des Kristalls.**

Diese Punktgruppensymmetrie wird in jedem Falle durch die **Inversionssymmetrie** ergänzt, auch wenn die Inversion nicht Element der Punktgruppe ist. In Analogie zur Symmetrie (7.34) der Phononenspektren folgt die Inversionssymmetrie der elektronischen Bänder aus der **Zeitumkehrinvarianz** des effektiven Hamiltonoperators.

Die Operation der Bewegungsumkehr T bei Elektronen besteht in einer Vorzeichenumkehr der dynamischen Variablen Impuls, $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$, und Spin, $\sigma \rightarrow -\sigma$.

In der Standarddarstellung (Orts–Pauli–Darstellung) wird diese Operation durch komplexe Konjugation ($\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$, $\sigma_y \rightarrow -\sigma_y$) und Spinrotation um den Winkel π um die y -Achse ($\sigma_x \rightarrow -\sigma_x$, $\sigma_z \rightarrow -\sigma_z$) erreicht. Der effektive Hamiltonoperator h_{eff} ist zeitumkehrinvariant,

$$[h_{\text{eff}}, \hat{T}] = 0, \quad (13.25)$$

falls er spinunabhängig ist, aber auch, wenn er ein Spin–Bahn–Potential (12.9) enthält. Dabei ist der (“antiunitäre”, siehe dazu etwa Messiah) Operator \hat{T} durch

$$\hat{T} \psi(\mathbf{r}, s) = \psi^*(\mathbf{r}, -s) \quad (13.26)$$

definiert. Bewegungen sind mit der Zeitumkehr vertauschbar. Insbesondere gilt also für die Translationen

$$\hat{T} \cdot T_{\mathbf{l}} = T_{\mathbf{l}} \cdot \hat{T}. \quad (13.27)$$

Damit schließen wir analog zum obigen Vorgehen, daß für eine Blochfunktion mit den Eigenschaften (13.21) wegen (13.25)

$$h_{\text{eff}}(\hat{T}\psi_{\mathbf{k}j}) = \hat{T}(h_{\text{eff}}\psi_{\mathbf{k}j}) = E_j(\mathbf{k})(\hat{T}\psi_{\mathbf{k}j}) \quad (13.28)$$

und wegen (13.27)

$$T_{\mathbf{l}}(\hat{T}\psi_{\mathbf{k}j}) = \hat{T}(T_{\mathbf{l}}\psi_{\mathbf{k}j}) = \hat{T}(e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}}\psi_{\mathbf{k}j}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}(\hat{T}\psi_{\mathbf{k}j}) = e^{-i(-\mathbf{k})\mathbf{l}}(\hat{T}\psi_{\mathbf{k}j}) \quad (13.29)$$

folgt. Daher ist $\hat{T}\psi_{\mathbf{k}j}$ eine Blochfunktion zur Energie $E_j(\mathbf{k})$ und zum Wellenvektor $-\mathbf{k}$ und es gilt die Inversionssymmetrie

$$E_j(-\mathbf{k}) = E_j(\mathbf{k}). \quad (13.30)$$

Die Bänder haben also in jedem Falle – wie auch die Phononendispersionen – die um die Inversion erweiterte Punktgruppensymmetrie.

Wir wollen nun einige Aspekte der \mathbf{k} -Abhängigkeit in Bändern genauer diskutieren. Für lokale Kristallpotentiale wie in (13.16) ist die einzige nichttriviale \mathbf{k} -Abhängigkeit des effektiven Hamiltonoperators $h_{\text{eff}}(\mathbf{k})$ durch den Term $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ gegeben. Die lokale \mathbf{k} -Abhängigkeit des Spektrum in der Brillouinzone kann man durch die sogenannte **$\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Störungstheorie** untersuchen. Wir wollen hier diese Störungsentwicklung bis zur zweiten Ordnung diskutieren.

Zur Vorbereitung der Rechnung drücken wir die Matrixelemente des Impulsoperators \mathbf{p} zwischen Blochzuständen $\psi_{\mathbf{k}j}$, $\psi_{\mathbf{k}j'}$ durch Blochfaktoren aus. Wir erhalten

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{jj'}^{(\mathbf{k})} &\doteq \langle \psi_{\mathbf{k}j} | \mathbf{p} | \psi_{\mathbf{k}j'} \rangle = \int_{V_N} \psi_{\mathbf{k}j}^*(\mathbf{r}) \mathbf{p} \psi_{\mathbf{k}j'}(\mathbf{r}) d^3r \\ &= \frac{1}{V_N} \int_{V_N} d^3r u_{\mathbf{k}j}^*(\mathbf{r}) \underbrace{e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}_{=\mathbf{p}+\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}j'}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{V_e} \int_{V_e} d^3r u_{\mathbf{k}j}^*(\mathbf{r}) (\mathbf{p} + \mathbf{k}) u_{\mathbf{k}j'}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (13.31)$$

Unser Ziel wird nun sein, die Energie $E_j(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa})$ bis zur zweiten Ordnung in $\boldsymbol{\kappa}$ zu entwickeln. Die Methode besteht wie in der quantenmechanischen Störungstheorie üblich darin, den Hamiltonoperator $h_{\text{eff}}(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa})$ in der Basis $u_{\mathbf{k}j}$ ($j = 1, 2, \dots$) (siehe dazu (13.18)) darzustellen. Wegen

$$h_{\text{eff}}(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}) = h_{\text{eff}}(\mathbf{k}) + \boldsymbol{\kappa} \cdot (\mathbf{p} + \mathbf{k}) + \frac{1}{2}\boldsymbol{\kappa}^2 \quad (13.32)$$

ist dies ganz leicht durchzuführen. Wir erhalten unter Benutzung von (13.12) und (13.31)

$$h_{jj'}^{(\mathbf{k})}(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}) \doteq \frac{1}{V_e} \langle u_{\mathbf{k}j} | h_{\text{eff}}(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}) | u_{\mathbf{k}j'} \rangle = (E_j(\mathbf{k}) + \frac{1}{2}\boldsymbol{\kappa}^2) \delta_{jj'} + \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{p}_{jj'}^{(\mathbf{k})}. \quad (13.33)$$

Falls nun $E_j(\mathbf{k})$ mit keiner der anderen Energien $E_{j'}(\mathbf{k})$ ($j \neq j'$) entartet ist, können wir sofort anhand der bekannten Regeln der nichtentarteten Störungsrechnung das folgende Resultat angeben:

$$E_j(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}) = E_j(\mathbf{k}) + \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{p}_{jj}^{(\mathbf{k})} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\kappa}^2 + \sum_{j'(\neq j)} \frac{|\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{p}_{jj'}^{(\mathbf{k})}|^2}{E_j(\mathbf{k}) - E_{j'}(\mathbf{k})} + O(\boldsymbol{\kappa}^3). \quad (13.34)$$

Aus dem Term erster Ordnung in $\boldsymbol{\kappa}$ entnehmen wir die Beziehung

$$\nabla_{\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k}) = \mathbf{p}_{jj}^{(\mathbf{k})}. \quad (13.35)$$

Diese Beziehung hat große formale Ähnlichkeit mit der Relation $\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = \mathbf{p}$ für freie Elektronen. (Mit Naturkonstanten gilt für freie Elektronen $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$, $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$ und damit $\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = \hbar \mathbf{p} / m$.) Die Blochfunktion $\psi_{\mathbf{k}j}$ ist im Gegensatz zu der ebenen Welle $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ keine Eigenfunktion zum Impulsoperator \mathbf{p} . Trotzdem erhalten wir mit (13.35) dieselbe Beziehung wie bei freien Elektronen, wenn wir dort den Eigenwert \mathbf{p} durch den Erwartungswert $\langle \mathbf{p} \rangle_{\mathbf{k}j} = \mathbf{p}_{jj}^{(\mathbf{k})}$ ersetzen.

Die physikalische Bedeutung der Gleichung (13.35) erhellt sich aus der Interpretation des Gradienten $\nabla_{\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k})$ als **Gruppengeschwindigkeit**. Wir betrachten dazu ein Wellenpaket

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int d^3\boldsymbol{\kappa} \psi_{\mathbf{k}+\boldsymbol{\kappa}j}(\mathbf{r}) e^{-iE_j(\mathbf{k}+\boldsymbol{\kappa})t} a(\boldsymbol{\kappa}), \quad (13.36)$$

das aus Blochfunktionen in einer kleinen Umgebung des Wellenvektors \mathbf{k} aus dem Band j zusammengesetzt ist. (Die Amplitudenfunktion $a(\boldsymbol{\kappa})$ sei also auf eine kleine Umgebung der Größe q des Punktes $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{0}$ konzentriert.) Wir drücken dieses Wellenpaket durch die gitterperiodischen Blochfaktoren $u_{\mathbf{k}+\boldsymbol{\kappa}j}(\mathbf{r})$ aus und benutzen die Näherungsformeln $u_{\mathbf{k}+\boldsymbol{\kappa}j} = u_{\mathbf{k}j} + O(\boldsymbol{\kappa})$ (in \mathbf{r} gleichmäßig gültig) und

$E_j(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}) = E_j(\mathbf{k}) + \boldsymbol{\kappa} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k}) + O(\kappa^2)$. Damit erhalten wir für die zeitliche Entwicklung des Wellenpaketes

$$\begin{aligned} \sqrt{V_N} \psi(\mathbf{r}, t) &= \int d^3 \kappa a(\boldsymbol{\kappa}) u_{\mathbf{k}+\boldsymbol{\kappa}j}(\mathbf{r}) e^{i[(\mathbf{k}+\boldsymbol{\kappa})\mathbf{r} - E_j(\mathbf{k}+\boldsymbol{\kappa})t]} \\ &= e^{i[\mathbf{k}\mathbf{r} - E_j(\mathbf{k})t]} u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) \int d^3 \kappa a(\boldsymbol{\kappa}) e^{i\boldsymbol{\kappa}[\mathbf{r} - \nabla_{\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k})t]} + O(q). \end{aligned} \quad (13.37)$$

Hier beschreibt die Fouriertransformierte der Amplitudenfunktion $a(\boldsymbol{\kappa})$ in der zweiten Zeile eine gleichförmige Bewegung des Wellenpaketes mit der Gruppengeschwindigkeit $\nabla_{\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k})$. Unsere Gleichung (13.35) sagt also aus, daß der mittlere Impuls $\mathbf{p}_{jj}^{(\mathbf{k})}$ eines Blochelektrons uns die Gruppengeschwindigkeit der Blochelektronen des Bandes j an der betreffenden Stelle in der Brillouinzone liefert.

Aus den Termen zweiter Ordnung in der Taylorentwicklung (13.34) entnehmen wir die Beziehung

$$\frac{\partial^2 E_j(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \sum_{j'(\neq j)} \frac{p_{\alpha jj'}^{(\mathbf{k})} p_{\beta j' j}^{(\mathbf{k})} + p_{\beta jj'}^{(\mathbf{k})} p_{\alpha j' j}^{(\mathbf{k})}}{E_j(\mathbf{k}) - E_{j'}(\mathbf{k})}. \quad (13.38)$$

Für freie Elektronen gilt die analoge Beziehung $\partial^2 E(\mathbf{k})/\partial k_\alpha \partial k_\beta = \hbar^2 \delta_{\alpha\beta}/m$ (mit Naturkonstanten). Für die parabelförmige Dispersion freier Elektronen ist diese zweite Ableitung natürlich isotrop und unabhängig von \mathbf{k} und gibt uns Aufschluß über die Elektronenmasse m . Man wird daher die Gleichung (13.38) so interpretieren, daß sie einen **Tensor der effektiven Masse** $m^*(\mathbf{k})$ der Kristallelektronen definiert. Unter Einschluß von Naturkonstanten sind die Elemente des inversen Tensors der effektiven Masse durch

$$\left(\frac{1}{m^*(\mathbf{k})}\right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{m} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m^2} \sum_{j'(\neq j)} \frac{p_{\alpha jj'}^{(\mathbf{k})} p_{\beta j' j}^{(\mathbf{k})} + p_{\beta jj'}^{(\mathbf{k})} p_{\alpha j' j}^{(\mathbf{k})}}{E_j(\mathbf{k}) - E_{j'}(\mathbf{k})} \quad (13.39)$$

gegeben. Wir merken uns, daß die effektive Masse von Kristallelektronen im allgemeinen vom Wellenvektor \mathbf{k} abhängt und nicht isotrop sein muß. Die oben eingeführten Größen Gruppengeschwindigkeit und effektive Masse sind wichtige Parameter zur **lokalen Charakterisierung eines Bandes**.

Um zu einem detaillierteren qualitativen Verständnis von Bändern zu kommen, werden wir jetzt die beiden Grenzfälle nahezu freier und stark gebundener Elektronen im periodischen Potential diskutieren.

Zur Vorbereitung der Untersuchung des Grenzfalles **nahezu freier Elektronen** betrachten wir zunächst die Bandstruktur völlig freier Elektronen. Die Eigenfunktionen zu $h_{\text{eff}} = p^2/2$ mit Blocheigenschaft (13.6) sind die ebenen Wellen $\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}}$, wobei \mathbf{k}' ein uneingeschränkter Wellenvektor ist. Für die Klassifikation der Bänder im Kristall ist allerdings ein Wellenvektor \mathbf{k} aus der Brillouinzone BZ des betreffenden Kristallgitters zu verwenden. Da es zu jedem Wellenvektor

\mathbf{k}' eine eindeutige Zerlegung $\mathbf{k}' = \mathbf{g} + \mathbf{k}$ in einen Wellenvektor $\mathbf{k} \in \text{BZ}$ und einen Wellenvektor $\mathbf{g} \in \mathcal{T}^*$ gibt, sind die Blochfunktionen für freie Elektronen durch

$$\psi_{\mathbf{kg}}^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_N}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\mathbf{r}} \quad (13.40)$$

gegeben. Hier liegt der Wellenvektor \mathbf{k} in der Brillouinzone und der Bandindex $j = \mathbf{g}$ ist ein Wellenvektor aus dem reziproken Gitter. Die zugehörigen Blochfaktoren

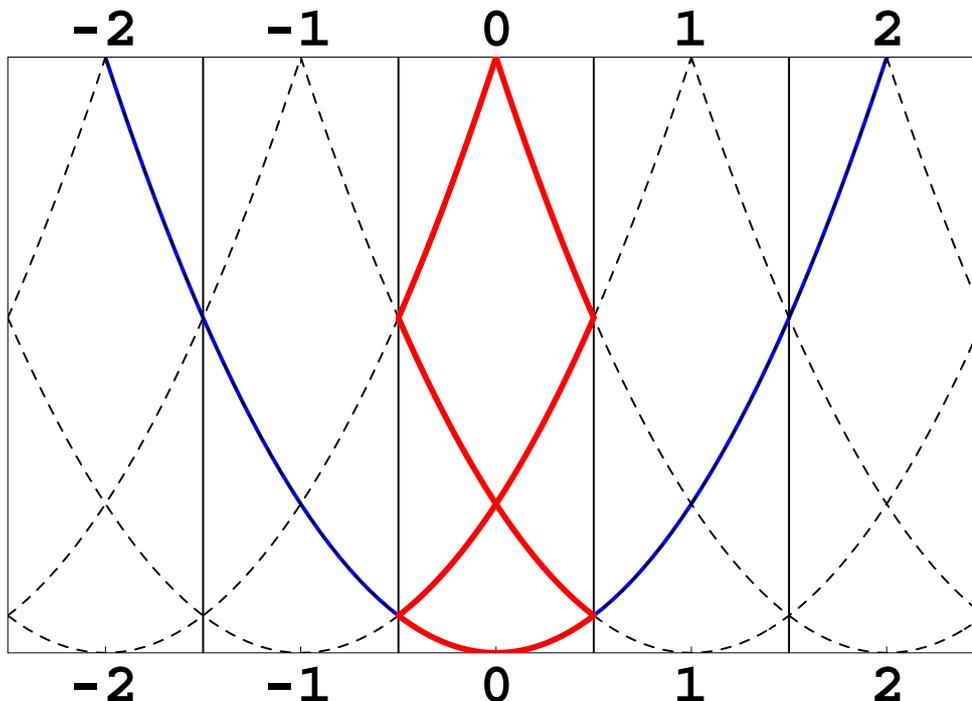
$$u_{\mathbf{kg}}^0(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{g}}^0(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} \quad (13.41)$$

haben die besondere Eigenschaft, vom Wellenvektor \mathbf{k} unabhängig zu sein. Die dementsprechenden Energiebänder sind

$$E_{\mathbf{g}}^0(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{g})^2. \quad (13.42)$$

Es wird nützlich sein, sich an dieser Stelle die Bänderschemata freier Elektronen vor Augen zu führen. Wir beginnen mit einer Modellstudie für **eindimensionale Kristalle**. Wenn wir alle Wellenzahlen in Einheiten von $2\pi/a$ mit der Gitterkonstanten a messen, besteht das reziproke Gitter aus allen ganzzahligen Punkten $g = n$ und die Brillouinzone ist durch das halboffene Intervall $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ gegeben. Durch Zusammenfalten der blauen Parabel $E(k') = k'^2/2$ in die Brillouinzone entstehen die roten Bänder $E_n(k) = \frac{1}{2}(k + n)^2$.

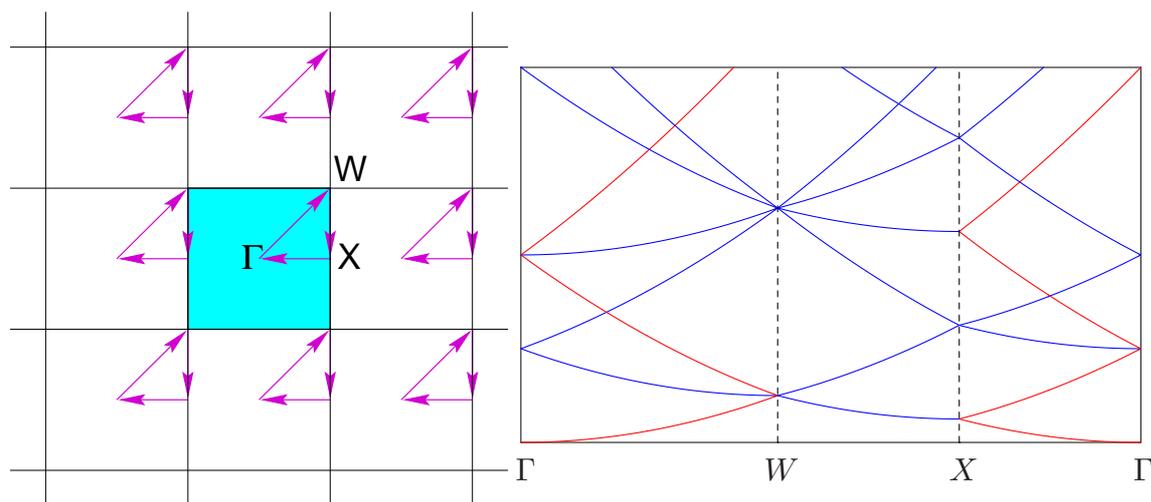
Reduziertes Zonenschema $d = 1$



Die einfache Parabel für freie Elektronen im **ausgedehnten Zonenschema** wird durch das Zusammenfalten zu einer Kette von unendlich vielen Bändern im **reduzierten Zonenschema**.

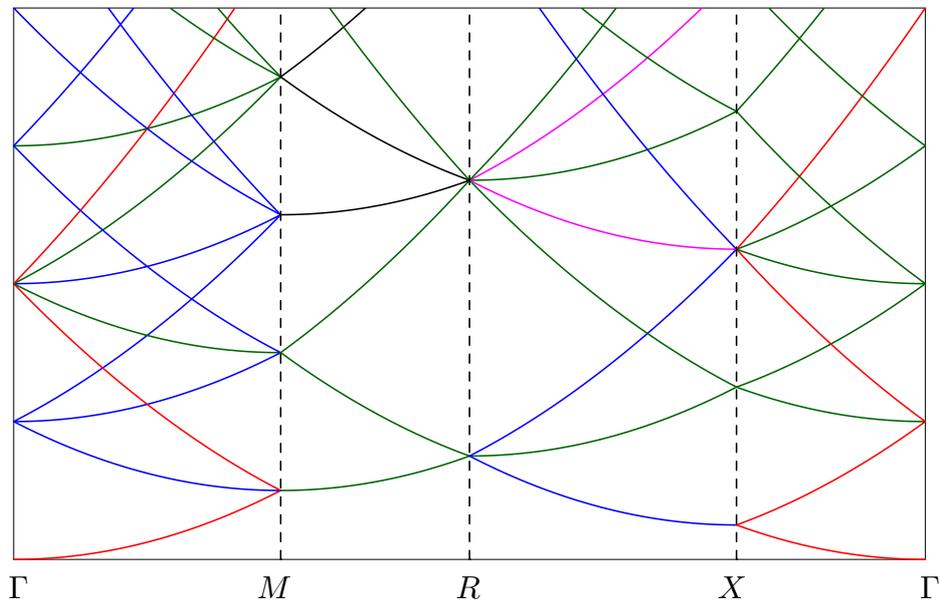
Der Fall der Dimension $d = 1$ ist qualitativ einfacher als höherdimensionale Fälle, weil die Eigenwertgleichung (13.5) für $d = 1$ eine **gewöhnliche Differentialgleichung** zweiter Ordnung ist, die für jede Energie höchstens zwei linear unabhängige Lösungen haben kann. Wegen der Inversionssymmetrie (13.30) findet man für alle Lösungen mit Wellenzahlen k im offenen Intervall $0 < k < 1/2$ eine zweite zeitgespiegelte linear unabhängige Lösung der Wellenzahl $-k$, die im selben Band liegt. Verschiedene Bänder können daher in eindimensionalen Systemen niemals energetisch überlappen. Berühren können sie sich allenfalls im Zentrum $k = 0$ und am Rand $k = \pm 1/2$ ($k = \pm 1/2$ sind äquivalente Punkte der Brillouinzone!). Die dort für freie Elektronen vorhandene zweifache Entartung der Energieeigenwerte wird, wie wir später sehen werden, durch das periodische Potential im allgemeinen aufgehoben.

Für mehrdimensionale Systeme ist die Eigenwertgleichung (13.5) eine **partielle Differentialgleichung**, die beliebig hohe **Entartungen** erlaubt, wie man am Beispiel der mit dem Bahndrehimpuls verknüpften Entartung von Elektronen im Zentralpotential lernt. Als zweites Übungsbeispiel betrachten wir jetzt die Klassifikation der freien Bänder für ein **Quadratgitter** in zwei Dimensionen. Das Bild unten links zeigt die quadratische Brillouinzone mit dem Zentrum Γ , dem Eckpunkt W und der Kantenmitte X zusammen mit den neun angrenzenden äquivalenten Zonen. Das durch das Zusammenfallen dieser Zonen in die türkise Brillouinzone entstehende Bänderschema ist rechts anhand des gebräuchlichen Pfades $\Gamma \rightarrow W \rightarrow X \rightarrow \Gamma$ dargestellt. Dabei sind nicht entartete Energien in Rot und zweifach entartete in Blau gezeichnet. Es entsteht ein erstaunlich verwickeltes Bänderschema.

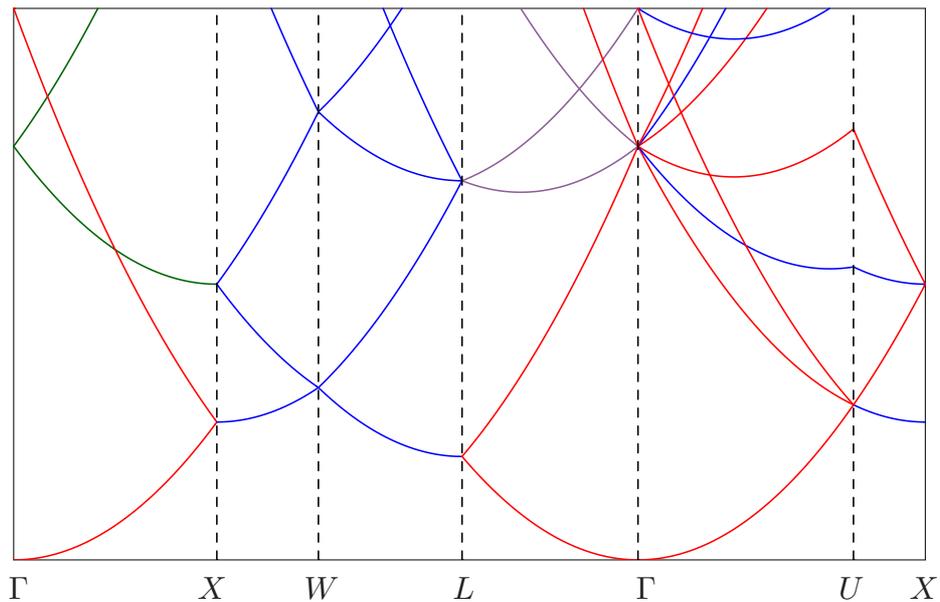


Als ein dreidimensionales Beispiel betrachten wir zunächst das **einfach kubische Gitter**, dessen Brillouinzone ein Würfel ist. Der Mittelpunkt der Brillouinzone wird wie immer mit Γ bezeichnet. Als besondere Punkte am Rand der Brillouinzone bezeichnet man die Kantenmitten mit $M = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, die Ecken mit $R = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und die Flächenmitten mit $X = (0, 0, \frac{1}{2})$. Die folgende Figur zeigt das Bänderschema freier Elektronen für dieses Gitter anhand eines geschlossenen Pfades $\Gamma \rightarrow M \rightarrow R \rightarrow X \rightarrow \Gamma$. Hier und in der darauf folgenden Figur sind

die nicht entarteten Energien wieder in Rot dargestellt, die zweifach entarteten in Blau, die dreifach entarteten in Violett, die vierfach entarteten in Grün, die sechsfach entarteten in Magenta und die achtfach entarteten in Schwarz.



Besonders relevant für Anwendungen ist das **kubisch flächenzentrierte Gitter**, dessen Brillouinzone auf Seite 58 gezeigt ist. Dort findet man auch die Benennung wichtiger Punkte der kubisch flächenzentrierten Brillouinzone. In den hier benutzten Einheiten $2\pi/a$, wo a die Gitterkonstante der (vierfachen) konventionellen Elementarzelle ist, haben diese Punkte die Koordinaten: $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (1, 0, 0)$, $W = (1, \frac{1}{2}, 0)$, $L = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und $U = (1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.



Entartung freier Elektronenbänder $E_{\mathbf{g}_1}^0(\mathbf{k}) = E_{\mathbf{g}_2}^0(\mathbf{k})$ ergibt sich an Punkten \mathbf{k} , die die Ebenengleichung

$$(2\mathbf{k} + \mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2)(\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2) = 0 \quad (13.43)$$

erfüllen. Diese Ebene muß aber nicht gemeinsame Punkte mit der Brillouinzone haben. Entartung kann daher in einzelnen Punkten, auf geraden Linien oder auf ebenen Flächenstücken am Rand der Brillouinzone auftreten oder auf ebenen Flächenstücken im Inneren der Brillouinzone.

Ausgehend von der besprochenen Klassifikation freier Elektronenbänder wenden wir uns jetzt der Behandlung **nahezu freier Elektronen** in schwachen periodischen Potentialen zu. Dazu stellen wir den effektiven Hamiltonoperator $h_{\text{eff}}(\mathbf{k})$ in der durch die Vektoren des reziproken Gitters klassifizierten Basis (13.41) freier Blochfaktoren dar. Wir erhalten dann die Darstellung

$$h_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}(\mathbf{k}) \doteq \frac{1}{V_e} \langle e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} | h_{\text{eff}}(\mathbf{k}) | e^{i\mathbf{g}'\mathbf{r}} \rangle = \underbrace{\frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{g})^2}_{=E_{\mathbf{g}}^0(\mathbf{k})} \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} + v_{\mathbf{g}-\mathbf{g}'}, \quad (13.44)$$

wobei

$$v_{\mathbf{g}-\mathbf{g}'} = \frac{1}{V_e} \int_{V_e} d^3r v(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{g}-\mathbf{g}')\mathbf{r}} \quad (13.45)$$

ein Fourierkoeffizient des periodischen Potentials v ist.

Falls die Energie $E_{\mathbf{g}}^0(\mathbf{k})$ mit keiner der Energien $E_{\mathbf{g}'}^0(\mathbf{k})$ ($\mathbf{g}' \neq \mathbf{g}$) entartet ist, können wir nach den Regeln der **nichtentarteten Störungsrechnung** sofort die Störungsreihe für die Bandenergie bis zur zweiten Ordnung angeben:

$$E_{\mathbf{g}}(\mathbf{k}) = E_{\mathbf{g}}^0(\mathbf{k}) + v_0 + \sum_{\mathbf{g}'(\neq\mathbf{g})} \frac{|v_{\mathbf{g}-\mathbf{g}'}|^2}{E_{\mathbf{g}}^0(\mathbf{k}) - E_{\mathbf{g}'}^0(\mathbf{k})} + O(v^3). \quad (13.46)$$

Abgesehen von der gleichmäßigen Verschiebung aller Bänder um das mittlere Potential v_0 werden die Bänder überall dort, wo sie nicht entartet sind, um Energien von der Größenordnung $v^2/\Delta E$ verschoben, wenn ΔE die Abstände zu den anderen Bändern bezeichnet. Diese störungstheoretische Beschreibung ist zutreffend, solange für die Verhältnisse $v/\Delta E$ die Abschätzung $|v/\Delta E| \ll 1$ gilt. Für den zugehörigen gestörten (nichtnormierten) Blochfaktor finden wir die Gleichung

$$u_{\mathbf{k}\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{g}}^0(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{g}'(\neq\mathbf{g})} \frac{v_{\mathbf{g}'-\mathbf{g}}}{E_{\mathbf{g}}^0(\mathbf{k}) - E_{\mathbf{g}'}^0(\mathbf{k})} u_{\mathbf{g}'}^0(\mathbf{r}) + O(v^2), \quad (13.47)$$

die dem ungestörten Blochfaktor $u_{\mathbf{g}}^0(\mathbf{r})$ mit kleinen Amplituden $v/\Delta E$ die Blochfaktoren $u_{\mathbf{g}'}^0(\mathbf{r})$ energetisch benachbarter Bänder beimischt.

An Stellen mit Bandentartung ($\Delta E = 0$) und in deren Umgebung kann die obige Störungsentwicklung natürlich nicht richtig sein. Im Falle einer n -fachen Entartung $E_{\mathbf{g}_i}^0(\mathbf{k}) = E^0(\mathbf{k})$ ($i = 1, \dots, n$) hat man nach den Regeln der **entarteten Störungsrechnung** die Eigenwerte der $(n \times n)$ -Matrix $\{h_{\mathbf{g}_i\mathbf{g}_j}(\mathbf{k})\}_{(i,j=1,\dots,n)}$ zu bestimmen, um die Verschiebungen $\delta E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}) - E^0(\mathbf{k})$ des Eigenwertes $E^0(\mathbf{k})$ in niedrigster Ordnung in v zu berechnen. Aus der Eigenwertbedingung

$$\det(h_{\mathbf{g}_i\mathbf{g}_j}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}) \delta_{ij}) = \det(v_{\mathbf{g}_i-\mathbf{g}_j} - \delta E(\mathbf{k}) \delta_{ij}) = 0 \quad (13.48)$$

ersieht man leicht, daß die Aufspaltung der Entartung

$$\delta E(\mathbf{k}) = O(v^1) \quad (13.49)$$

von erster Ordnung im Störpotential ist.

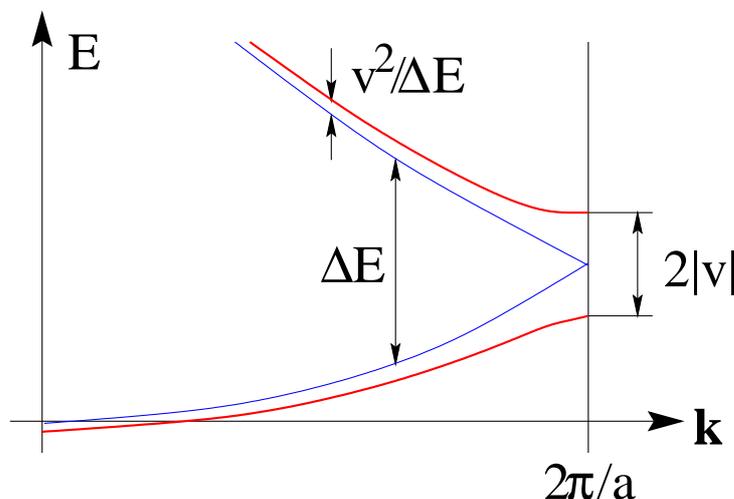
Den Übergang von einer nichtentarteten in eine entartete Situation bei kontinuierlicher Variation des Wellenvektors \mathbf{k} kann man anhand einfacher Formeln explizit leicht im Falle zweifacher Entartung studieren. Die Säkulargleichung (13.48) für eine zweidimensionale Matrix aus Matrixelementen (13.44) hat nämlich die Lösungen

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}(E_{\mathbf{g}_1}^0(\mathbf{k}) + E_{\mathbf{g}_2}^0(\mathbf{k})) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_{\mathbf{g}_1}^0(\mathbf{k}) - E_{\mathbf{g}_2}^0(\mathbf{k}))^2 + 4|v_{\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2}|^2}. \quad (13.50)$$

Wie in der folgenden Figur gezeigt sind die beiden Bänder an der Entartungsstelle wie

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = E^0(\mathbf{k}) \pm |v_{\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2}| \quad (13.51)$$

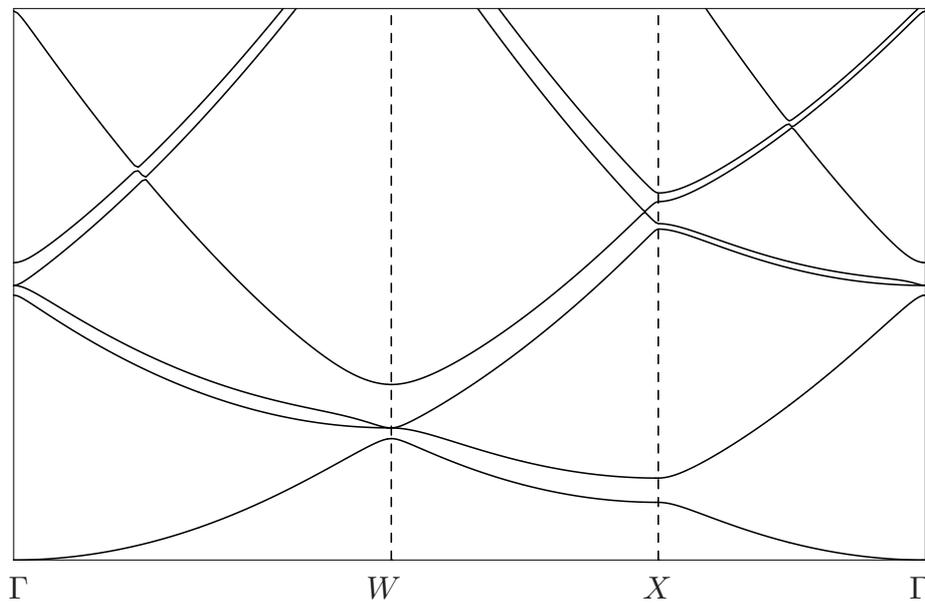
linear in der Stärke des periodischen Potentials aufgespalten. In größerem Abstand von der Entartungsstelle ist die Niveauabstoßung jedoch quadratisch in v .



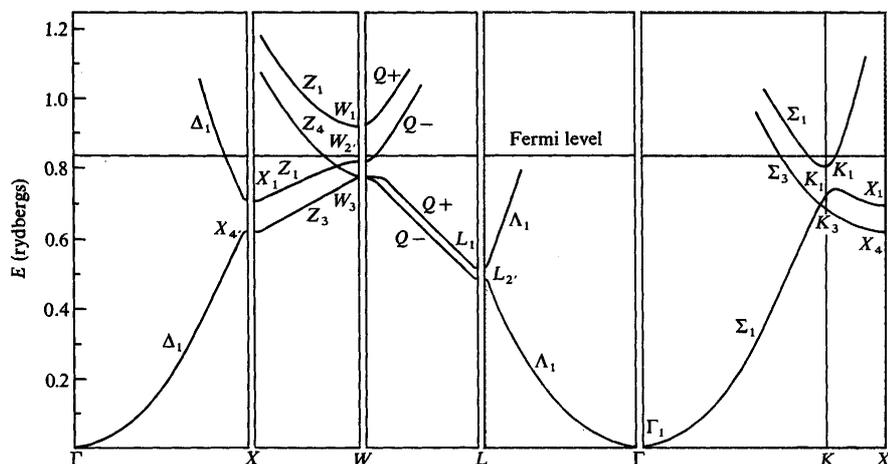
Nicht alle Entartungen werden durch das Gitterpotential notwendig aufgehoben, da das Potential nicht nur periodisch ist, sondern darüber hinaus die Symmetrie der Raumgruppe besitzt. Mittels gruppentheoretischer Methoden kann man allgemeine Aussagen über die **symmetriebedingten Entartungen** machen, die an gewissen Punkten oder auf gewissen Linien oder Flächen in der Brillouinzone bestehen bleiben. Wir werden hier auf solche Methoden nicht eingehen. Eine Standardreferenz für derartige Fragen ist das Buch von H. Jones, "The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals" (North Holland 1975).

Als ein Beispiel für die Wirkung eines schwachen periodischen Potentials zeigen wir in der folgenden Figur ein Bänderschema für ein Quadratgitter, das aus dem auf Seite 114 gezeigten Schema freier Elektronen anhand der Wirkung der drei

Fourierkoeffizienten $v_{(1,0)} = 0,05$, $v_{(1,1)} = 0,03$ und $v_{(2,0)} = 0,01$ entstanden ist. Für die Ergebnisse wurde die (9×9) -Matrix der in der linken Figur auf Seite 114 gezeigten neun Bänder diagonalisiert. Das unterste Band ist nirgendwo mit den höheren Bändern entartet. Die Spektralbereiche des ersten und des zweiten Bandes überlappen jedoch, weil die Energie des Maximums des ersten Bandes bei W oberhalb der Energie des Minimums des zweiten Bandes bei X liegt. Man spricht in diesem Fall von **Bandüberlappung**. Die Entartungen des dritten und vierten Bandes im Γ -Punkt und des zweiten und dritten Bandes im W -Punkt sind symmetriebedingt.



Die nächste Figur zeigt das Bänderschema von **Aluminium**. (Die Abbildung ist aus der folgenden Veröffentlichung entnommen: B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1797 (1961).) Ein Vergleich mit dem unteren Teil des Schemas der fcc -Struktur für freie Bänder in der unteren Figur auf Seite 115 läßt erkennen, daß die Bänder von Aluminium nahezu frei aussehen. Dies rührt allerdings nicht von einem schwachen periodischen Potential her, sondern geht auf ein **schwaches Pseudopotential** zurück (siehe Kapitel 16).



handeln. Die n Orbitale auf jedem Atom seien nach der Gleichung

$$\int_{\mathbf{R}_3} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) d^3r = \delta_{ij} \quad (i, j = 1, \dots, n) \quad (13.52)$$

orthonormiert.

Indem wir aus diesen Orbitalen die Funktionen

$$\psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \quad (13.53)$$

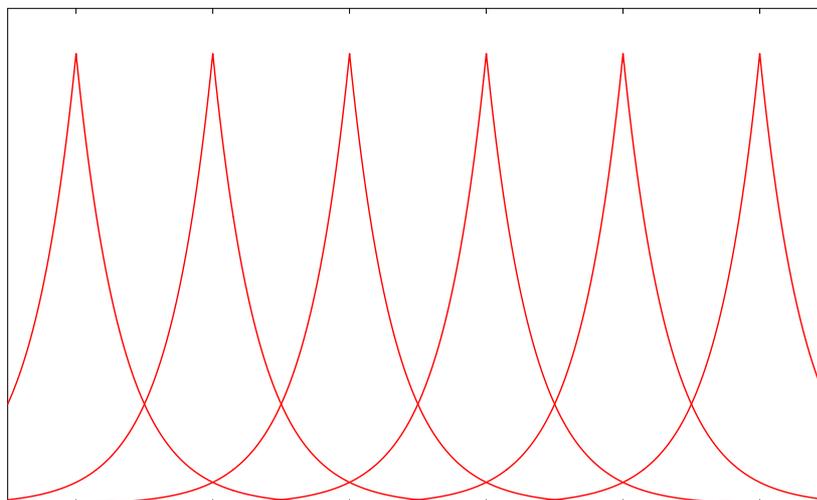
bilden, verschaffen wir uns einen Satz von n Funktionen, die nach Konstruktion offensichtlich die Blocheigenschaft (13.6) besitzen. Wie in der folgenden Figur am Beispiel von $1s$ -Orbitalen angedeutet, sind die Atomorbitale auf verschiedenen Atomen im Gitter jedoch nicht orthogonal aufeinander. Die Abweichung von der Orthogonalität wird durch die **Überlappintegrale**

$$I_{ij}(\mathbf{l}) \doteq \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{l}) d^3r \quad (I_{ij}(\mathbf{0}) = \delta_{ij}) \quad (13.54)$$

für $\mathbf{l} \neq \mathbf{0}$ gemessen. Wir erwarten, daß die atomaren Orbitale ein guter Ausgangspunkt für die Beschreibung der Bänder sind, wenn ihr Überlapp klein ist ($|I_{ij}(\mathbf{l})| \ll 1$ für $\mathbf{l} \neq \mathbf{0}$). Im folgenden werden wir die Fourierreihe der Überlappintegrale

$$S_{ij}(\mathbf{k}) \doteq \sum_{\mathbf{l}} I_{ij}(\mathbf{l}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} \quad (13.55)$$

benötigen, die wir anhand der nächsten Gleichung mit der **Gramschen Matrix** der Blochzustände $\psi_{\mathbf{k}j}$ identifizieren werden.



Wegen des Überlapps der Atomorbitale sind die Blochfunktionen (13.53) nämlich nicht orthonormiert, sondern haben die Skalarprodukte

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{\mathbf{k}'i} | \psi_{\mathbf{k}j} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{l}'} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{l} - \mathbf{k}'\mathbf{l}')} I_{ij}(\mathbf{l} - \mathbf{l}') \\
&\stackrel{(\mathbf{l}=\mathbf{l}'+\mathbf{l}'')}{=} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{l}'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{l}'} \sum_{\mathbf{l}''} I_{ij}(\mathbf{l}'') e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}''} \\
&\stackrel{(N \rightarrow \infty)}{=} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \cdot S_{ij}(\mathbf{k}).
\end{aligned} \tag{13.56}$$

Natürlich sind die obigen Blochfunktionen $\psi_{\mathbf{k}j}$ keine Eigenfunktionen des Hamiltonoperators h_{eff} . Darin besteht eben die Näherung. Die genäherten Eigenfunktionen sind vielmehr in dem von den Blochfunktionen $\psi_{\mathbf{k}j}$ ($j = 1, \dots, n$) aufgespannten Vektorraum U_n zu suchen. Im Geiste des **Ritzschen Variationsverfahrens** wird man (zu jedem \mathbf{k}) den energetisch tiefsten Zustand aus U_n , dann den tiefsten dazu orthogonalen Zustand usw. aufsuchen. Dies ist gleichbedeutend damit, den Operator $P_n h_{\text{eff}} P_n$ zu diagonalisieren, wo P_n der Projektor auf den Unterraum U_n ist. Um diese Diagonalisierung durchzuführen, bildet man zunächst die Matrixelemente

$$A_{ij}(\mathbf{l}) \doteq \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) h_{\text{eff}} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{l}) d^3r \tag{13.57}$$

des effektiven Hamiltonoperators mit den atomaren Orbitalen. Die Matrixdarstellung des Operators $P_n h_{\text{eff}} P_n$ ergibt sich damit als

$$\begin{aligned}
h_{ij}(\mathbf{k}) \doteq \langle \psi_{\mathbf{k}i} | h_{\text{eff}} | \psi_{\mathbf{k}j} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{l}'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{l} - \mathbf{l}')} A_{ij}(\mathbf{l} - \mathbf{l}') \\
&\stackrel{(N \rightarrow \infty)}{=} \sum_{\mathbf{l}} A_{ij}(\mathbf{l}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}.
\end{aligned} \tag{13.58}$$

Die Eigenfunktionen

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_j \psi_{\mathbf{k}j} c_j \tag{13.59}$$

von $P_n h_{\text{eff}} P_n$ ergeben sich dann aus dem **verallgemeinerten Eigenwertproblem**

$$\sum_j h_{ij}(\mathbf{k}) c_j = E(\mathbf{k}) \sum_j S_{ij}(\mathbf{k}) c_j. \tag{13.60}$$

Man gelangt hier zu einem verallgemeinerten Eigenwertproblem, weil die Basis, in der der Hamiltonoperator dargestellt wird, nicht orthonormiert ist. In vielen Darstellungen der tight-binding-Methode wird dieser Umstand ignoriert. Es ist aber im Sinne einer systematischen Methodik nicht gerechtfertigt, die Überlappintegrale $I_{ij}(\mathbf{l})$ ($\mathbf{l} \neq \mathbf{0}$) zu vernachlässigen und gleichzeitig die Matrixelemente $A_{ij}(\mathbf{l})$ ($\mathbf{l} \neq \mathbf{0}$) mitzunehmen.

Die Energiebänder des verallgemeinerten Eigenwertproblems ergeben sich als Lösungen der verallgemeinerten Säkulargleichung

$$\det(h_{ij}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}) S_{ij}(\mathbf{k}))_{(i,j=1,\dots,n)} = 0. \quad (13.61)$$

Das verallgemeinerte Eigenwertproblem (13.60) kann auf ein gewöhnliches Eigenwertproblem zurückgeführt werden. Da die Gramsche Matrix $S_{ij}(\mathbf{k})$ hermitesch und positiv definit ist, wenn die Blochzustände $\psi_{\mathbf{k}j}$ linear unabhängig sind, kann man die Eigenvektoren c_j in (13.60) mittels der Wurzel aus $S_{ij}(\mathbf{k})$ auf neue Eigenvektoren abbilden. Die Lösungen der Säkulargleichung (13.61) erweisen sich dann als die n reellen Eigenwerte der hermiteschen Matrix

$$(\tilde{h}_{ij}) \doteq (S_{ij})^{-1/2} \cdot (h_{ij}) \cdot (S_{ij})^{-1/2}. \quad (13.62)$$

Eine Vereinfachung des Eigenwertproblems entsteht dann, wenn die Überlappintegrale $I_{ij}(\mathbf{l})$ für $\mathbf{l} \neq \mathbf{0}$ klein gegen 1 sind. Man kann dann nach diesen kleinen Überlappintegralen entwickeln und meist auch die \mathbf{l} -Summen in (13.55) und (13.58) auf nächste Nachbarn beschränken. In erster Ordnung in den kleinen Überlappintegralen gilt

$$(S_{ij})^{-1/2} = \delta_{ij} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l} \neq \mathbf{0}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} I_{ij}(\mathbf{l}) \quad (13.63)$$

und damit

$$\tilde{h}_{ij} = A_{ij}(\mathbf{0}) + \sum_{\mathbf{l} \neq \mathbf{0}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} \left[A_{ij}(\mathbf{l}) - \frac{1}{2} \sum_{m=1}^n (I_{im}(\mathbf{l}) A_{mj}(\mathbf{0}) + A_{im}(\mathbf{0}) I_{mj}(\mathbf{l})) \right]. \quad (13.64)$$

Dabei wurde berücksichtigt, daß mit den $I_{ij}(\mathbf{l})$ auch die $A_{ij}(\mathbf{l})$ für $\mathbf{l} \neq \mathbf{0}$ klein werden. Wie schon oben erwähnt wäre die Vernachlässigung der $I_{ij}(\mathbf{l})$ für $\mathbf{l} \neq \mathbf{0}$ in (13.64) nicht systematisch, weil die $A_{ij}(\mathbf{l})$ für $\mathbf{l} \neq \mathbf{0}$ gegenüber den $A_{ij}(\mathbf{0})$ so klein sind wie die $I_{ij}(\mathbf{l})$ gegenüber den $I_{ij}(\mathbf{0}) = \delta_{ij}$. Deshalb sind $A(\mathbf{l})$ und $A(\mathbf{0})\mathbf{I}(\mathbf{l})$ von der gleichen Größenordnung.

Als ein einfachstes Beispiel betrachten wir ein Band, das aus einem atomaren s -Orbital $\varphi(r)$ ($n = 1$) in einem fcc -Gitter durch Überlapp mit den 12 nächsten Nachbarn entsteht. Neben der Energie $A(\mathbf{0})$ brauchen wir die Integrale $A(\mathbf{l})$ und $I(\mathbf{l})$, die hier für alle 12 Nachbarn identisch sind, weil $\varphi(r)$ kugelsymmetrisch und h_{eff} O_h -symmetrisch ist. Mit den 12 Translationen zu den nächsten Nachbarn $\mathbf{l} = \frac{a}{2}(0, \pm 1, \pm 1), \frac{a}{2}(\pm 1, 0, \pm 1), \frac{a}{2}(\pm 1, \pm 1, 0)$ erhalten wir den Strukturfaktor

$$f(\mathbf{k}) \doteq \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} = 4 \left(\cos \frac{ak_y}{2} \cos \frac{ak_z}{2} + \cos \frac{ak_z}{2} \cos \frac{ak_x}{2} + \cos \frac{ak_x}{2} \cos \frac{ak_y}{2} \right). \quad (13.65)$$

Unter Verwendung der Energie (\mathbf{l} ist eine der äquivalenten Translationen zu den nächsten Nachbarn)

$$B \doteq A(\mathbf{l}) - A(\mathbf{0})I(\mathbf{l}) \quad (13.66)$$

bekommt damit das s -Band die Dispersion

$$E(\mathbf{k}) = A(\mathbf{0}) + Bf(\mathbf{k}). \quad (13.67)$$

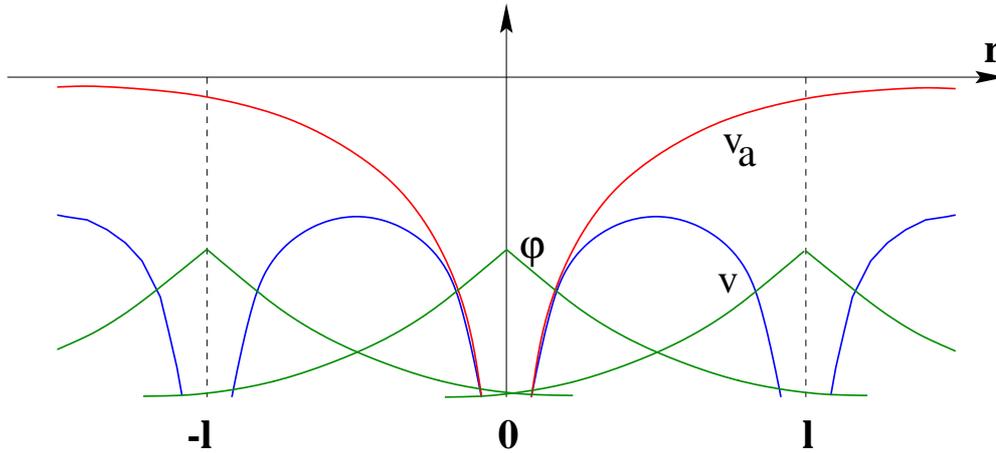
Einsicht in das Vorzeichen des Bandbreitparameters B erhält man, indem man den effektiven Hamiltonoperator aufspaltet in einen atomaren Hamiltonoperator am Gitterplatz $\mathbf{0}$

$$h_a = \frac{1}{2}p^2 + v_a \quad \text{mit} \quad h_a\varphi = E_a\varphi, \quad (13.68)$$

zu dem das atomare Orbital φ Eigenzustand ist, und eine Potentialkorrektur $v - v_a$, so daß

$$h_{\text{eff}} = h_a + (v - v_a) \quad (13.69)$$

gilt. Wenn wir den Potentialnullpunkt des Kristallpotentials v so legen, daß es sich tief im Atom $\mathbf{0}$ an das Atompotential v_a anschmiegt, dann ist das Differenzpotential $v - v_a$ außerhalb des Atoms $\mathbf{0}$ **negativ**. Die Verhältnisse sind in der folgenden Figur dargestellt.



Wir erhalten nunmehr (für beliebige Gittervektoren \mathbf{l})

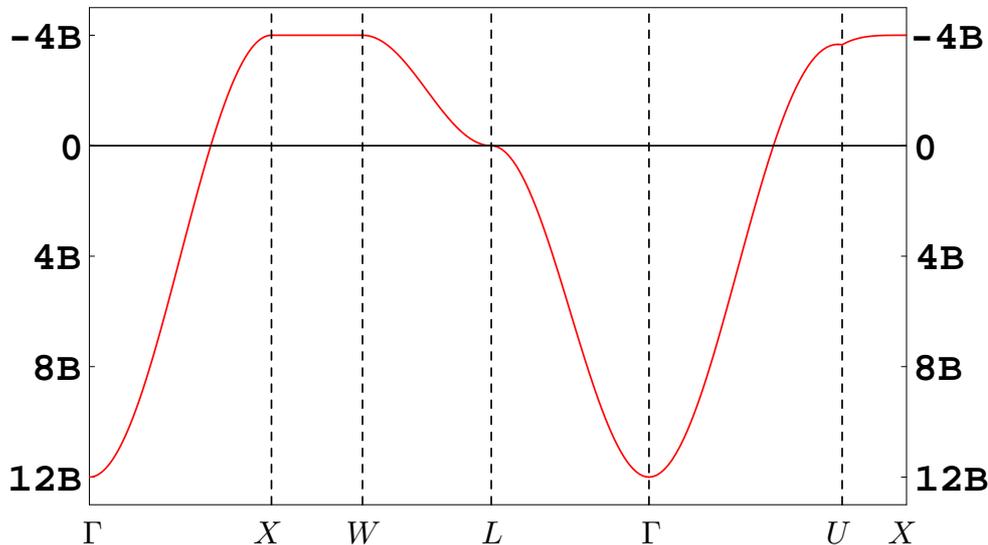
$$A(\mathbf{l}) = E_a I(\mathbf{l}) + \int d^3r \varphi^*(\mathbf{r})(v(\mathbf{r}) - v_a(\mathbf{r}))\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{l}) = E_a I(\mathbf{l}) + C(\mathbf{l}). \quad (13.70)$$

Hier definiert die letzte Gleichung die Energien $C(\mathbf{l})$, mit denen sich der Bandbreitparameter (13.66) als

$$B = C(\mathbf{l}) - C(\mathbf{0})I(\mathbf{l}) \quad (\mathbf{l} \text{ nächster Nachbar von } \mathbf{0}) \quad (13.71)$$

schreibt. Hier mußte die Energie E_a herausfallen, da die Bandbreite nicht von der Wahl des Energienullpunktes abhängen kann. Wenn wir, wie in der obigen Figur dargestellt, für das s -Orbital $\varphi > 0$ annehmen, sind die Energien $C(\mathbf{l})$ negativ. Unter Vernachlässigung des Überlapps $I(\mathbf{l})$ für $\mathbf{l} \neq \mathbf{0}$ würde man sofort auf $B < 0$ schließen können. Der zweite Term in (13.71) erschwert diese Abschätzung erheblich und führt offenbar in jedem Fall zu einer Reduktion der abgeschätzten

Bandbreite. Es zeigt sich jedoch, daß im allgemeinen der erste Term in (13.71) dominiert und damit das negative Vorzeichen von B bestimmt.



Die der Gleichung (13.67) entsprechende Bandstruktur ist unter Berücksichtigung von $B < 0$ in der obigen Figur dargestellt. Die Bandbreite des tight-binding-Bandes ist $16B$. Man erkennt eine konstante maximale Bandenergie $4|B|$ auf den Linien $X - W$ am Rand der Brillouinzone, die zu einer divergierenden Zustandsdichte an der oberen Bandkante führt, weil die Bandenergie um den Punkt W ein quartisches Maximum besitzt. In der Umgebung des Zentrums Γ der Brillouinzone gilt die Entwicklung

$$E(\mathbf{k}) = A(\mathbf{0}) - B a^2 k^2 + O(k^4). \quad (13.72)$$

Daher ist die **effektive Masse** dieses tight-binding-Bandes isotrop und hat den Wert

$$m^*(\Gamma) = \frac{1}{-2 a^2 B}. \quad (13.73)$$

Offenbar hat diese Masse überhaupt keine direkte Beziehung zur Masse m_e freier Elektronen und kann sehr viel größer als m_e sein.

Für eine Berechnung der Valenzbänder von Diamant in tight-binding-Näherung muß man neben dem $2s$ -Orbital die drei $2p$ -Orbitale

$$\varphi_{2p,(x,y,z)}(\mathbf{r}) = (x, y, z) \cdot u_{2p}(r) \quad (13.74)$$

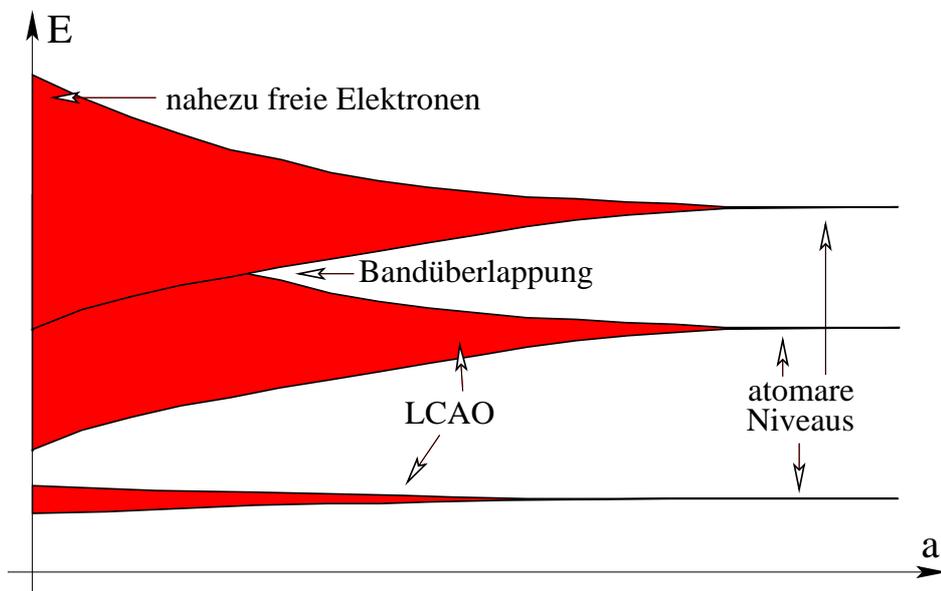
berücksichtigen, wobei u_{2p} eine gemeinsame Radialwellenfunktion ist. Die Zahl der hierbei auftretenden unabhängigen Überlapp- (I) und Potentialmatrixelemente (A) läßt sich durch Ausnutzung der lokaler Symmetrie sehr einschränken.

Die d -Bänder im Kupfer (siehe die Bandstruktur auf Seite 119) kann man aus den fünf $3d$ -Orbitalen

$$\varphi_{3d,i}(\mathbf{r}) = (xy, yz, zx, x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2) \cdot u_{3d}(r) \quad (i = 1, \dots, 5) \quad (13.75)$$

konstruieren.

Den Übergang zwischen den verschiedenen in diesem Kapitel besprochenen Regimen kann man mittels eines einfachen Gedankenexperiments veranschaulichen. Man denkt sich die Atome in einem Kristallgitter angeordnet und läßt die Gitterkonstante a kontinuierlich von großen Werten, bei denen die einzelnen Atome völlig isoliert voneinander sind, auf kleine Werte schrumpfen. Dabei werden die scharfen atomaren Niveaus zunächst zu Bändern aufgeweitet, die man in der LCAO-Näherung beschreiben kann. Bei weiterer Reduktion des Gitterabstands beginnen die Bänder zu überlappen und man nähert sich schließlich dem Regime, in dem die Elektronen nahezu frei sind, weil die kinetische Energie über die potentielle Energie dominiert. Die qualitative Abhängigkeit des Spektrums der Einteilchenenergien vom Gitterabstand a ist in der folgenden Figur dargestellt.

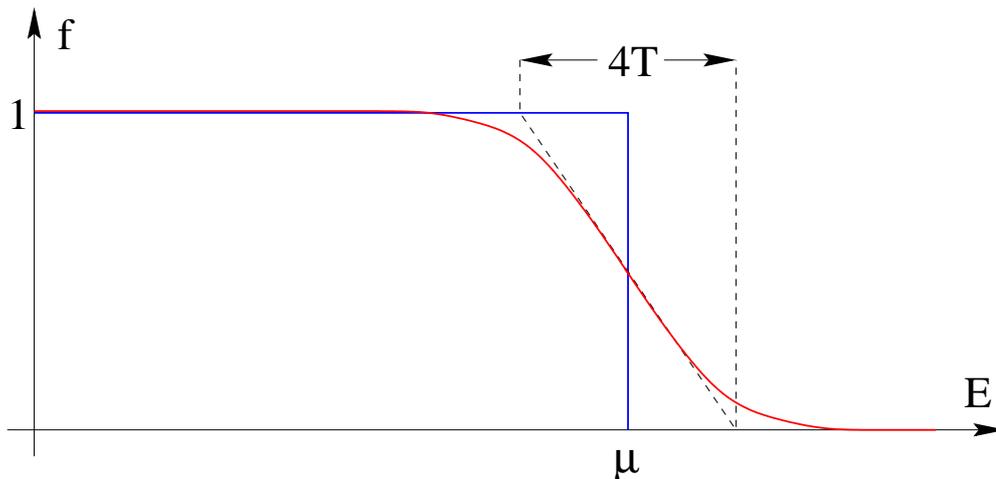


14. Thermodynamik der Elektronen im Festkörper

Nachdem wir die wesentlichen Eigenschaften der Eielektronenzustände in einem Kristall diskutiert haben, wollen wir jetzt die aus ihnen aufgebauten **Vielelektronenzustände** betrachten. Wie wir wissen, werden diese im Geiste der Eielektronennäherung als **Slaterdeterminanten** aus den Einteilchenzuständen gebildet. Die Elektronen werden im Rahmen der Eielektronennäherung als ein **ideales Fermigas** aufgefaßt. Bei einer großkanonischen Beschreibung des thermischen Gleichgewichts wird jeder Einteilchenzustand der Energie E mit der durch die **Fermifunktion**

$$f(E - \mu) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/T} + 1} \quad (14.1)$$

gegebenen Wahrscheinlichkeit besetzt. Hier ist T die absolute Temperatur – in unseren atomaren Einheiten entfällt die Boltzmannkonstante und Temperaturen werden in Rydberg gemessen – und μ das **chemische Potential**, das durch die vorgegebene mittlere Gesamtzahl der Elektronen bestimmt wird, die durch die Forderung der **Ladungsneutralität** festgelegt ist.



Ähnlich wie bei den Phononen geht auch in die Thermodynamik der Elektronen nicht die detaillierte Bandstruktur, sondern nur die **Zustandsdichte** der Einteilchenzustände ein. Sie ist im thermodynamische Limes durch

$$N(E) = \sum_j N_j(E), \quad N_j(E) = \frac{1}{V_e^*} \int_{BZ} d^3k \delta(E - E_j(\mathbf{k})) \quad (14.2)$$

gegeben. Da die Zahl der Bänder hier anders als die der Phononenzweige unbeschränkt ist, haben wir hier die Zustandsdichte jedes Bandes auf 1 normiert:

$$\int_{-\infty}^{\infty} N_j(E) dE = 1. \quad (14.3)$$

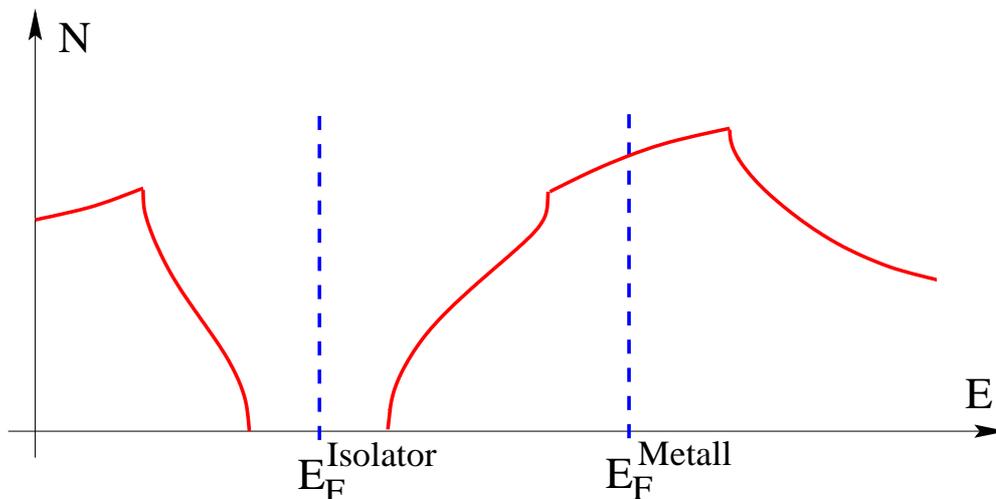
(Bei den Phononen hatten wir die Zustandsdichte aller $3r$ Zweige zusammen auf 1 normiert.)

Mittels der Zustandsdichte lautet die Gleichung zur Bestimmung des chemischen Potentials

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} f(E - \mu) N(E) dE \quad (= \int_{-\infty}^{E_F} N(E) dE), \quad (14.4)$$

wobei n die temperaturunabhängige Zahl der Elektronen pro Elementarzelle ist. Obschon hier die untere Grenze des Spektrums nach $-\infty$ gelegt wurde, kann man von den stark gebundenen Elektronen in tiefen gefüllten Bändern absehen. Denn für sie gilt für alle relevanten Temperaturen $f(E - \mu) = 1$, so daß sie in n und in $N(E)$ weggelassen werden können. Mit dieser Konvention hat n die Bedeutung einer **Dichte der Valenzelektronen** und $N(E)$ die einer **Zustandsdichte der Valenzbänder**.

Im hier diskutierten **Bänderbild** gibt es für die Natur des elektronischen Grundzustandes eines Kristalls nunmehr zwei grundsätzlich verschiedene Alternativen. Das chemische Potential $\mu(T = 0) = E_F$, auch **Fermienergie** genannt, kann entweder in einen Bereich positiver Zustandsdichte $N(E_F) > 0$ fallen oder in eine Lücke zwischen den Bändern, $N(E_F) = 0$.



Der entscheidende Unterschied zwischen beiden Fällen besteht in der Natur des Spektrums der elektronischen Anregungen. Im ersten Fall gibt es elektronische Anregungen mit beliebig kleiner Energie, während man im zweiten Fall eine endliche Energie von der Breite der Lücke zwischen den Bändern für die tiefste Anregung benötigt. Insbesondere kann man – der Grundzustand ist wegen (13.30) stromlos – im ersten Fall mit beliebig kleinem Energieaufwand einen stromtragenden Zustand erzeugen, im zweiten Fall braucht man dazu pro Elektron mindestens eine Energie von der Breite der Lücke. Man hat es also im ersten Fall mit einem **Metall** zu tun, im zweiten Fall mit einem **Nichtleiter**. Bei kleiner positiver Zustandsdichte an der Fermienergie spricht man von einem **Halbmetall**, bei genügend kleiner Bandlücke von einem **Halbleiter**. Wir kommen so zu einer **Klassifikation von Festkörpern nach ihren elektronischen Eigenschaften**.

Es entsteht jetzt die Frage, bei welchen Kristallen die Fermienergie in einer

Bandlücke liegt und bei welchen nicht. Zur Klärung dieser Frage sind zwei Gesichtspunkte von Bedeutung:

- a) Die Zahl der Punkte in der Brillouinzone ist gleich der Zahl der Elementarzellen, d.h. ein Band nimmt insgesamt **genau ein Elektron pro Elementarzelle** auf.
- b) Jedes Band ist aufgrund der Spinquantenzahl **zweifach entartet**. Dies ist unbedingt bei der j -Summation in Gleichung (14.2) zu berücksichtigen. (Die Spinentartung kann durch die Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben werden, siehe z.B. den Halbleiter Germanium. Entscheidend ist in jedem Falle, daß man die Bänder korrekt abzählt.)

Unter Beachtung dieser beiden Punkte können wir jetzt z.B. die elektronischen Eigenschaften der Elemente verstehen. Die **Alkalimetalle** und die **Edelmetalle** mit einem Valenzelektron pro Elementarzelle besitzen ein nahezu freies, wegen des Spins zweifach entartetes s -Band, das genau halb gefüllt ist und mit Sicherheit ein metallisches Verhalten ergibt. Ähnliches gilt für die **trivalenten Elemente**, bei denen die stark überlappenden drei p -Bänder, die insgesamt sechs Elektronen aufnehmen können, nur eines enthalten – zwei Elektronen füllen das s -Band –, so daß die Fermienergie notwendig innerhalb der p -Bänder liegt.

Die Tendenz der Elemente mit ungerader Valenz, gute Metalle zu bilden, setzt sich allerdings in der 5. und 7. Gruppe nicht fort. Die steigende Fähigkeit zur Bildung **kovalenter Bindung** mit wachsender Zahl der Valenzelektronen bewirkt, daß hier die Elementarzelle zwei Atome enthält. Die zehn bzw. vierzehn Elektronen pro Elementarzelle haben dann die Möglichkeit, Bänder ganz zu füllen, falls diese nicht im Bereich der Fermienergie überlappen. Offenbar – dies ist eine generelle Erscheinung im gesamten Periodensystem – wächst die Bandüberlappung mit der Schwere der Elemente und die Bandlücken wachsen mit ihrer Leichte. So ist z.B. Wismut (Bismut) ein Halbmetall und Stickstoff (N_2 : **Molekülkristall**) ein Nichtleiter. Auch Wasserstoff ist nicht etwa ein Alkalimetall, sondern bildet wie Stickstoff einen Molekülkristall H_2 .

Zu den Elementen mit gerader Valenz ist folgendes zu sagen. Die Erdalkalien sind aufgrund des Überlapps der s - und p -Valenzbänder Metalle. In der vierten Gruppe erzwingt die kovalente Bindung bei den leichten Elementen eine Diamantstruktur mit zwei Atomen pro Elementarzelle und die acht Valenzelektronen pro Elementarzelle füllen gerade die **kovalent bindenden** s - und p -Bänder und es entsteht eine Bandlücke zu den **antibindenden** s - und p -Bändern. Beim Blei dagegen reicht der kovalente Charakter nicht aus und es bildet eine Bravaisstruktur mit Bandüberlapp und ist deshalb metallisch.

Aus dem **Bänderbild** folgt die eine unzweifelhafte Aussage:

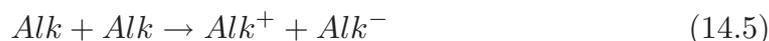
Alle Kristalle mit einer ungeraden Zahl von Elektronen pro Elementarzelle müssen Metalle sein.

Systeme, die diese Regel verletzen, weisen auf die **Grenzen der Gültigkeit des Bänderbildes** hin. Ein aktuelles Gegenbeispiel für die obige Regel bildet

die Verbindung La_2CuO_4 , eine Muttersubstanz der Hochtemperatursupraleiter. Wenn man von einer kleinen strukturellen Verzerrung und einer antiferromagnetischen Fernordnung absieht, die bei tiefen Temperaturen auftreten, enthält diese Verbindung eine Formeleinheit pro Elementarzelle. Wegen der Ordnungszahl 29 des Kupferatoms ist daher die Zahl der Elektronen pro Elementarzelle ungerade und die Verbindung müßte metallisch sein. Sie ist jedoch ein Isolator mit einer ziemlich großen Lücke für Ladungsanregungen.

Das Versagen des Bänderbildes bei dieser Verbindung beruht auf **starken elektronischen Korrelationen**, die durch die Einelektronennäherung ignoriert werden und für die falsche Prognose im Bänderbild verantwortlich sind. Das Prinzip dieses Effektes wurde von **Neville Mott** durch ein einfaches Gedankenexperiment erhellt und man nennt solche Systeme daher auch **Mott-Isolatoren**.

Nach Mott stellen wir uns vor, wir könnten Alkaliatome auf ein bcc-Gitter mit beliebig manipulierbarer Gitterkonstante setzen. Bei der normalen Gitterkonstante sagt das Bänderbild korrekt voraus, daß dieser Kristall metallisch ist. Für sehr große Gitterkonstanten sind die Atome jedoch völlig isoliert voneinander. Für eine Ladungsverschiebung muß man dann ein Elektron von einem Alkaliatom auf ein anderes transferieren. Dieser Prozess



kostet eine recht große positive Energie, die die Ladungslücke des Kristalls kennzeichnet, und das System ist daher ein Isolator. Mott hat aus dieser Überlegung geschlossen, daß bei Verkleinerung der Gitterkonstanten ein Phasenübergang von einem isolierenden zu einem metallischen Verhalten stattfinden muß. Man nennt diesen Phasenübergang danach einen **Mott-Übergang**.

Offenbar kann die Fermienergie bei der Temperatur $T = 0$ für Isolatoren irgendwo in der Bandlücke liegen. Bei Metallen ist dagegen nicht nur die Fermienergie eindeutig festgelegt, sondern durch die Gleichungen

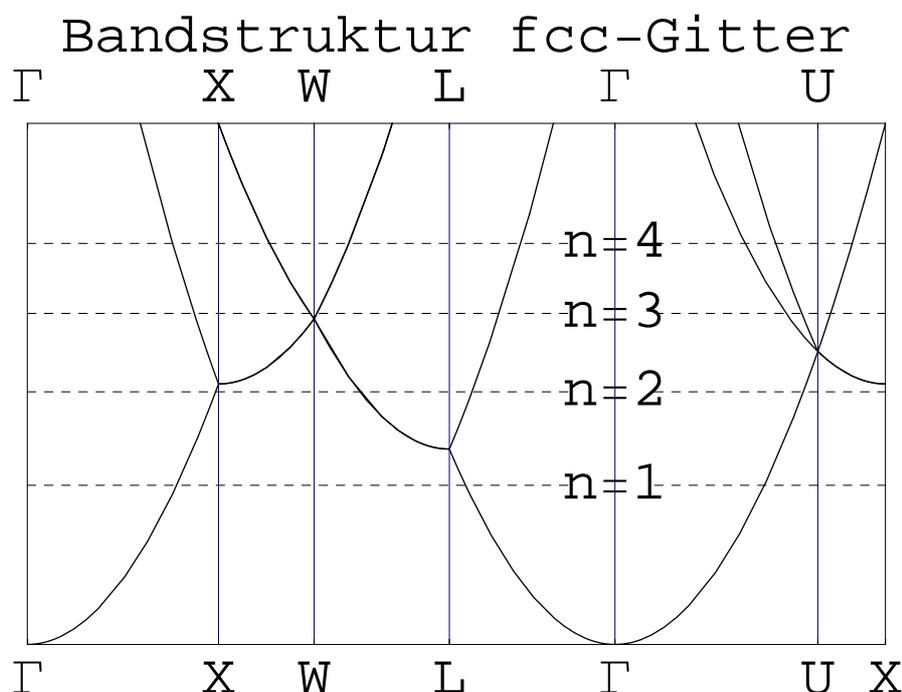
$$E_j(\mathbf{k}) = E_F \quad (14.6)$$

wird jedem teilweise gefüllten Band eine Fläche von Zuständen in der Brillouinzone, deren Energie an der Fermienergie liegt, eine **Fermifläche**, zugeordnet. Der gefüllte Teil der Brillouinzone, dessen Oberfläche die Fermifläche bildet, heißt auch **Fermikörper**. Die Gestalt der Fermifläche spielt für viele Eigenschaften eines Metalls eine wesentliche Rolle.

Fermiflächen haben oft sehr komplizierte Gestalten. Das Zustandkommen solcher Gestalten kann man sich leicht anhand der im letzten Kapitel ausführlich diskutierten Bandstruktur freier Elektronen verdeutlichen. Wir zeigen das in der Vorlesung zunächst mittels freier Elektronen auf einem Quadratgitter und danach auf einem fcc-Gitter. Letztere Betrachtung erklärt wesentliche Züge der Fermiflächen der Metalle Cu, Ca, Al und Pb.

In der folgenden Figur zeigen wir noch einmal die Bandstruktur freier Elektronen auf dem fcc-Gitter aus Kapitel 13. Eingezeichnet sind hier zusätzlich die Fermienergien für $n = 1, 2, 3$ und 4 Elektronen pro Elementarzelle. Diese Fermienergien berechnet man hier leicht im Rahmen des ausgedehnten Zonenschemas, in dem die Fermifläche eine Kugel ist. Die Dichte der Elektronen ist $\rho = 4n/a^3$, wenn a die Gitterkonstante der (vierfachen) konventionellen Elementarzelle ist. Mittels der Regel (7.25) können wir die Dichte mit dem Volumen der Fermikugel in Beziehung setzen und erhalten so unter Berücksichtigung der zweifachen Spin-entartung

$$\rho = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3, \quad k_F = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3n}{2\pi}\right)^{1/3}, \quad E_F = \frac{k_F^2}{2} = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \left(\frac{3n}{4\sqrt{2}\pi}\right)^{2/3}. \quad (14.7)$$



Wir kommen jetzt auf die Berechnung der Thermodynamik der Elektronen im Bänderbild zurück. Aus der Diskussion um Gleichung (12.28) wissen wir, daß für die Berechnung der inneren Energie die Bandstruktur nicht ausreicht, weil eine Doppelzählung der Wechselwirkungsenergien zu vermeiden ist. Da die Entropie jedoch ein Funktional der Dichtematrix alleine ist, können wir für sie die für ideale Fermigase bekannte Formel verwenden und erhalten so

$$S = \sum_{\mathbf{k}j} \left[\ln(1 + e^{-\beta(E_j(\mathbf{k}) - \mu)}) + \frac{\beta(E_j(\mathbf{k}) - \mu)}{1 + e^{-\beta(E_j(\mathbf{k}) - \mu)}} \right]. \quad (14.8)$$

Hier kann man die Summe durch ein Integral über die Zustandsdichte (14.2) ersetzen, weil die Summanden nicht explizit vom Wellenvektor \mathbf{k} abhängen. Für die

Entropie pro Elementarzelle s erhält man damit die Formel

$$s = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\ln(1 + e^{-\beta(E-\mu)}) + \frac{\beta(E-\mu)}{1 + e^{-\beta(E-\mu)}} \right] N(E) dE. \quad (14.9)$$

Durch Differentiation nach der Temperatur leiten wir aus der Entropie s die spezifische Wärme $c = T ds/dT$ pro Elementarzelle ab. Wir benutzen dazu die Identität

$$\frac{d}{dx} \left[\ln(1 + e^{-x}) + \frac{x}{1 + e^{-x}} \right] = -\frac{x e^x}{(e^x + 1)^2} = x \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{e^x + 1} \right), \quad (14.10)$$

aus der mittels der Kettenregel die Identität

$$\frac{d}{dT} \left[\ln(1 + e^{-\beta(E-\mu)}) + \frac{\beta(E-\mu)}{1 + e^{-\beta(E-\mu)}} \right] = \beta(E-\mu) \frac{df(E-\mu)}{dT} \quad (14.11)$$

folgt. Für die spezifische Wärme erhalten wir damit die Formel

$$c = \int_{-\infty}^{\infty} (E-\mu) \frac{df(E-\mu)}{dT} N(E) dE = \int_{-\infty}^{\infty} E \frac{df(E-\mu)}{dT} N(E) dE. \quad (14.12)$$

In dieser Formel ist eine eventuelle Temperaturabhängigkeit der Bandstruktur nicht berücksichtigt. Der Term proportional zu μ konnte wegen $dn/dT = 0$ (siehe (14.4)) weggelassen werden. Man beachte aber, daß wegen

$$\frac{df(E-\mu)}{dT} = \left(-\frac{df}{dE} \right) \left[\frac{E-\mu}{T} + \frac{d\mu}{dT} \right] \quad (14.13)$$

in (14.12) auch die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials μ eine Rolle spielt.

Aus (14.12) können wir nun schließlich auch die innere Energie u pro Elementarzelle ablesen. Wegen $c = du/dT$ erhalten wir nämlich sofort

$$u = \Delta u + \int_{-\infty}^{\infty} E f(E-\mu) N(E) dE. \quad (14.14)$$

Hier ist Δu die aus (12.28) ersichtliche Korrektur, die die Doppelzählung der Wechselwirkungsenergie im Grundzustand vermeidet. Bis auf diesen temperaturunabhängigen Term ergibt sich daher die innere Energie aus der Summe der Energien aller besetzten Einteilchenzustände.

Wir werden im folgenden die sehr voneinander verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften von Metallen und Nichtleitern im Grenzfall tiefer Temperaturen diskutieren. Wir beginnen mit den Metallen, bei denen die Zustandsdichte $N(E_F)$ bei der Fermienergie positiv ist. Nach **Arnold Sommerfeld** ist das folgende Verfahren benannt, mit dem man eine **Tieftemperaturentwicklung** von Integralen der Form

$$I(T) = \int_{-\infty}^{\infty} g(E) f(E-\mu) dE \quad (14.15)$$

(siehe die Gleichungen (14.4) und (14.14)) erzielt. Hier kann $g(E)$ eine Funktion sein, die für $E \rightarrow -\infty$ hinreichend schnell verschwindet und für $E \rightarrow \infty$ nicht oder schwächer als exponentiell anwächst. Unter Benutzung der Stammfunktion

$$G(E) = \int_{-\infty}^E g(E') dE' \quad (14.16)$$

führen wir zunächst eine partielle Integration durch und erhalten

$$I(T) = \underbrace{G(E) f(E - \mu)|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} + \int_{-\infty}^{\infty} G(E) \left(-\frac{df(E - \mu)}{dE}\right) dE. \quad (14.17)$$

Die **Sommerfeldentwicklung** beruht nunmehr auf der Beobachtung, daß die Ableitung der Fermifunktion $-df(E - \mu)/dE$ bei tiefen Temperaturen eine bei der Energie $E = \mu$ zentrierte Darstellung der δ -Funktion ist. Man erreicht daher durch die Substitution $E = \mu + T \cdot x$ eine entwickelbare Form des Integrals, sofern $G(E)$ um $E = \mu$ entwickelbar ist. Wir erhalten dann die asymptotische Reihe

$$I(T) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\mu + T \cdot x) \frac{dx}{4\cosh^2 \frac{x}{2}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{T^n}{n!} G^{(n)}(\mu) \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^n dx}{4\cosh^2 \frac{x}{2}}}_{=I_n}. \quad (14.18)$$

Die Integrale I_n verschwinden für ungerade n und haben für die ersten geraden n die Werte

$$I_0 = 1, \quad I_2 = \frac{\pi^2}{3}, \quad I_4 = \frac{7\pi^4}{15}. \quad (14.19)$$

Damit finden wir die Tieftemperaturentwicklung

$$I(T) = G(\mu) + \frac{\pi^2}{6} g'(\mu) \cdot T^2 + \frac{7\pi^4}{360} g'''(\mu) \cdot T^4 + \dots \quad (14.20)$$

Wir wenden diese Entwicklungsformel zunächst auf die Teilchenzahlbilanz (14.4) an, wobei wir $g(E) = N(E)$ setzen. Indem wir mit der Gleichung (14.4) die Differenz $n(T) - n(0) = 0$ bilden, erhalten wir

$$0 = \int_{E_F}^{\mu} N(E) dE + \frac{\pi^2}{6} N'(\mu) \cdot T^2 + \dots \approx (\mu - E_F) N(E_F) + \frac{\pi^2}{6} N'(E_F) \cdot T^2 + \dots \quad (14.21)$$

und schließlich

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{6} T^2 \left. \frac{d \ln N(E)}{dE} \right|_{E=E_F} + \dots \quad (14.22)$$

Qualitativ kann man dieses Ergebnis leicht einsehen, weil angesichts der Symmetrie der abschmelzenden Fermifunktion um μ herum eine Asymmetrie der Zustandsdichte eine entsprechende Verschiebung des chemischen Potentials zur Fixierung der Teilchendichte erforderlich macht.

Die Sommerfeldentwicklung der Gleichung (14.14) für die innere Energie ergibt mit $g(E) = EN(E)$

$$\begin{aligned}
u &= \Delta u + \int_{-\infty}^{\mu} E N(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (\mu N(\mu))' \cdot T^2 + \dots \\
&= u_0 + \int_{E_F}^{\mu} E N(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (\mu N'(\mu) + N(\mu)) \cdot T^2 + \dots \\
&= u_0 + (\mu - E_F) E_F N(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (E_F N'(E_F) + N(E_F)) \cdot T^2 + \dots \\
&= u_0 + \frac{\pi^2}{6} N(E_F) \cdot T^2 + \dots
\end{aligned} \tag{14.23}$$

Bei dieser Rechnung ergab sich zuletzt eine aus (14.21) folgende Kompensation, die die Verschiebung des chemischen Potentials eliminierte und zu einem wiederum qualitativ leicht verständlichen Endergebnis führte: Der Anstieg der inneren Energie mit der Temperatur rührt daher, daß beim Abschmelzen des Fermieisblocks ein Bruchteil $T N(E_F)$ der Elektronen ihre Energie um einen Betrag von etwa T erhöhen.

Die aus (14.23) folgende spezifische Wärme hat bei tiefen Temperaturen das bekannte **lineare Verhalten**

$$c = \frac{\pi^2}{3} N(E_F) \cdot T + \dots \tag{14.24}$$

Da die obigen Entwicklungen nach Potenzen von $T N(E_F) \approx T/E_F \ll 1$ fortschreiten, spielen höhere Terme der Entwicklung im allgemeinen keine Rolle.

Als nächstes werden wir die Tieftemperaturentwicklung für Nichtleiter diskutieren. In diesem Falle ist es sinnvoll, die Zustandsdichte in die der Valenzbänder und die der Leitungsbänder aufzuspalten:

$$N(E) = N_v(E) + N_l(E). \tag{14.25}$$

Wegen der Grundzustandbedingung

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} N_v(E) dE \tag{14.26}$$

kann man dann die Bilanzgleichung (14.4) in die Form

$$n_v \equiv \int_{-\infty}^{\infty} (1 - f(E - \mu)) N_v(E) dE = \int_{-\infty}^{\infty} f(E - \mu) N_l(E) dE \equiv n_l \tag{14.27}$$

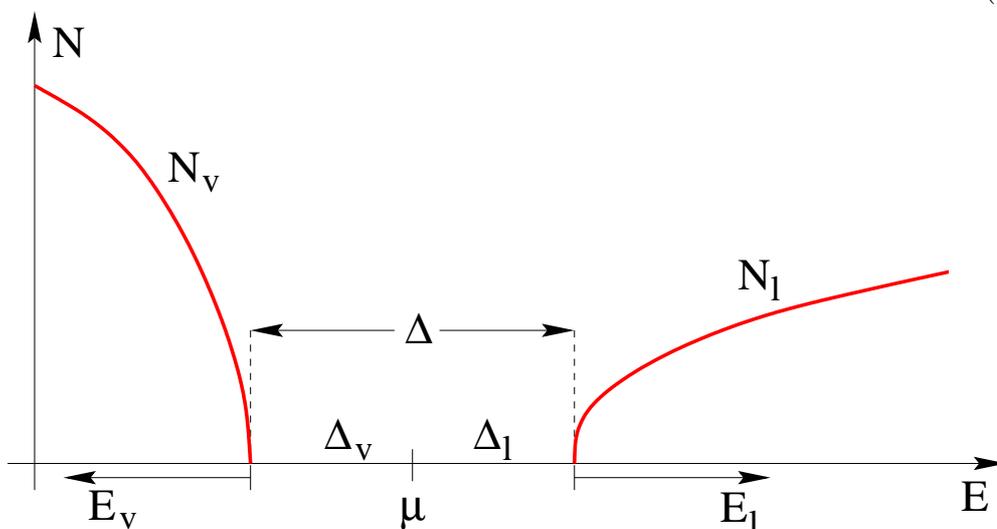
bringen, nach der die Dichte der Löcher im Valenzband n_v gleich der Dichte der Teilchen im Leitungsband n_l ist. Für beide Integrale in (14.27) führen wir neue Integrationsvariable ein, die in der folgenden Figur anschaulich definiert sind. Wir

ersetzen $E - \mu$ im Valenzbandintegral durch $-\Delta_v - E_v$ und im Leitungsbandintegral durch $\Delta_l + E_l$. Aufgrund der Identität

$$1 - f(E - \mu) = f(\mu - E) \quad (14.28)$$

bringen wir damit die Gleichung (14.27) in die Form

$$n_v = \int_0^\infty f(\Delta_v + E_v) N_v(\mu - \Delta_v - E_v) dE_v = \int_0^\infty f(\Delta_l + E_l) N_l(\mu + \Delta_l + E_l) dE_l = n_l. \quad (14.29)$$



Für Temperaturen $T \ll \Delta_{v/l}$ können wir nun die Fermiverteilungen wegen $E_{v/l} > 0$ durch **Boltzmannverteilungen** ersetzen:

$$f(\Delta + E) = e^{-(\Delta+E)/T} + O(e^{-2(\Delta+E)/T}). \quad (14.30)$$

Anhand der Substitution $E_{v/l} = T \cdot x$ in den Integralen von (14.29) erkennt man, daß die dominierenden Beiträge zu den Integralen von den Bandkanten herrühren. Die Zustandsdichten in der Nähe der Bandkanten verhalten sich wie

$$\begin{aligned} N_v(\mu - \Delta_v - E_v) &= \tilde{c}_v \sqrt{E_v} (1 + O(E_v)), \\ N_l(\mu + \Delta_l + E_l) &= \tilde{c}_l \sqrt{E_l} (1 + O(E_l)). \end{aligned} \quad (14.31)$$

Damit ergibt die Auswertung der Integrale

$$\begin{aligned} n_{v/l} &= \tilde{c}_{v/l} \cdot e^{-\Delta_{v/l}/T} \cdot \int_0^\infty e^{-E/T} \sqrt{E} dE \cdot (1 + O(T/\Delta)) \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \tilde{c}_{v/l} T^{3/2} e^{-\Delta_{v/l}/T} \cdot (1 + O(T/\Delta)). \end{aligned} \quad (14.32)$$

Die Aufspaltung der Lücke Δ in $\Delta_v + \Delta_l$ hängt von der Lage des chemischen Potentials ab. Durch Bilden des geometrischen Mittels

$$n_v = n_l = \sqrt{n_v n_l} = \frac{1}{2} \sqrt{\pi \tilde{c}_v \tilde{c}_l} T^{3/2} e^{-\Delta/2T} \cdot (1 + O(T/\Delta)) \quad (14.33)$$

wird diese Abhängigkeit eliminiert. Eine Beziehung zur Bestimmung des chemischen Potentials erhält man schließlich aus der Gleichung

$$n_v/n_l = 1 = \frac{\tilde{c}_v}{\tilde{c}_l} e^{(\Delta_l - \Delta_v)/T} \cdot (1 + O(T/\Delta)), \quad (14.34)$$

die mit $\Delta = \Delta_v + \Delta_l$ auf

$$\Delta_{v/l} = \frac{\Delta}{2} \pm \frac{T}{2} \ln \frac{\tilde{c}_v}{\tilde{c}_l} + O(T^2/\Delta) \quad (14.35)$$

führt. Im Grenzfall $T \rightarrow 0$ liegt also das chemische Potential genau in der Mitte der Lücke und seine Temperaturdrift ist linear in T . Es ist klar, daß die Lage des chemischen Potentials bei Halbleitern sehr empfindlich auf Dotierung reagiert.

Die Koeffizienten $\tilde{c}_{v/l}$ hängen von den effektiven Massen der Bänder im Valenzbandmaximum bzw. Leitungsbandminimum ab. Wenn ein Band in Hauptachsenkoordinaten die asymptotische Form

$$E(\mathbf{k}) \sim \sum_{\nu=1}^3 \frac{k_\nu^2}{2m_\nu^*} \quad (14.36)$$

hat, erhält man aus der Formel (14.2) für seine Zustandsdichte nach Herausskalierung der effektiven Massen aus dem Integral ohne Mühe das Ergebnis

$$N(E) = \frac{1}{V_e^*} \int d^3k \delta(E - E(\mathbf{k})) \sim \tilde{c} \cdot \sqrt{|E|} \quad \text{mit} \quad \tilde{c} = \frac{4\pi}{V_e^*} \sqrt{2|m_1^*m_2^*m_3^*|}. \quad (14.37)$$

Da diese Formel für ein einzelnes Band gilt, muß man bei den $\tilde{c}_{v/l}$ in Gleichung (14.33) noch die Bandentartungen (insbesondere aufgrund des Spins) berücksichtigen.

Die Zahl der Elektronen und Löcher, die unter anderem auch ein wesentlicher Aspekt für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ist, wird nach Gleichung (14.33) in erster Linie durch den Faktor $e^{-\Delta/2T}$ bestimmt. Die extreme Parameterempfindlichkeit dieses Faktors soll durch das folgende Zahlenbeispiel verdeutlicht werden. Bei Raumtemperatur, $T = 300$ K, finden wir für zwei Nichtleiter mit um einen Faktor 6 verschiedenen Lücken folgende Zahlen:

$$\Delta = \begin{cases} \frac{1}{2} \text{ eV} \approx 6000 \text{ K} \\ 3 \text{ eV} \approx 36000 \text{ K} \end{cases} : \quad e^{-\Delta/2T} = \begin{cases} e^{-10} \approx 10^{-4} \\ e^{-60} \approx 10^{-24} \end{cases}. \quad (14.38)$$

Im ersten Fall befinden sich im Mittel von 10^{24} Elektronen etwa 10^{20} im Leitungsband, im zweiten Fall nur ein einziges. Der erste Fall wäre typisch für einen Halbleiter, der zweite wäre ein hervorragender Isolator.

Zur Berechnung der spezifischen Wärme gehen wir von der Gleichung (14.14) für die innere Energie aus, die wir hier in der Form

$$\begin{aligned} u &= u_0 + \int_{-\infty}^{\infty} E [(f(E - \mu) - 1) N_v(E) + f(E - \mu) N_l(E)] dE \\ &= u_0 + \int_{-\infty}^{\infty} (E - \mu) [(f(E - \mu) - 1) N_v(E) + f(E - \mu) N_l(E)] dE \end{aligned} \quad (14.39)$$

verwenden. Hier haben wir wegen (14.27) den Faktor E durch $E - \mu$ ersetzen können. Unter nochmaliger Benutzung der Identität (14.28) und derselben Integrationsvariablen wie in (14.29) gelangen wir zu dem Ausdruck

$$\begin{aligned} u &= u_0 + \int_0^{\infty} (\Delta_v + E_v) f(\Delta_v + E_v) N_v(\mu - \Delta_v - E_v) dE_v \\ &\quad + \int_0^{\infty} (\Delta_l + E_l) f(\Delta_l + E_l) N_l(\mu + \Delta_l + E_l) dE_l \\ &= u_0 + (\Delta_v \cdot n_v + \Delta_l \cdot n_l) \cdot (1 + O(T/\Delta)) = u_0 + \Delta \cdot n_{v/l} \cdot (1 + O(T/\Delta)). \end{aligned} \quad (14.40)$$

Dies ist wieder ein sehr anschauliches Ergebnis, weil bei der Temperatur T im Mittel $n_v = n_l$ Elektronen pro Elementarzelle um die Energie Δ angehoben werden.

Bei der Berechnung der spezifischen Wärme kommt der führende Beitrag von der Differentiation der Exponentialfunktion und man erhält

$$c = \frac{\Delta^2}{2T^2} n_{v/l} \cdot (1 + O(T/\Delta)) = \frac{1}{4} \sqrt{\pi \tilde{c}_v \tilde{c}_l} \frac{\Delta^2}{\sqrt{T}} e^{-\Delta/2T} \cdot (1 + O(T/\Delta)). \quad (14.41)$$

Ein Vergleich der phononischen und elektronischen spezifischen Wärmen zeigt, daß in Nichtleitern bei tiefen Temperaturen die Debyesche spezifische Wärme $c \propto (T/\Theta_D)^3$ die Oberhand gewinnt, während in Metallen die lineare elektronische spezifische Wärme für Temperaturen unterhalb $T^* \propto \Theta_D \sqrt{N_F \Theta_D}$ dominiert.

Wir weisen ausdrücklich auf das Auftreten der halben Lücke $\Delta/2$ in der Exponentialfunktion hin, die die Dichte der Anregungen (14.33) bestimmt. Dies geht in der großkanonischen Behandlung darauf zurück, daß die Anregungen nach der Fermistatistik vom chemischen Potential aus zu messen sind, das bei tiefen Temperaturen genau in der Mitte der Lücke liegt. Da es in der kanonischen Gesamtheit kein chemisches Potential gibt, stellt sich die Frage, wie die spezifische Wärme (14.41) im Rahmen einer kanonischen Behandlung zustandekommen kann. Wir werden im folgenden eine **kanonische Berechnung der freien Energie eines verdünnten Teilchen–Loch–Plasmas** vorstellen.

In der kanonischen Gesamtheit müssen wir die Zahl der Elektronen strikt festhalten und es gibt kein chemisches Potential μ . Wir nutzen die Energie μ in der Figur nach Gleichung (14.29), die völlig beliebig gewählt werden kann, hier als Energienullpunkt. Dann erhöht sich die Energie durch Hinzufügen eines Teilchens um $\Delta_l + E_l$ und durch Hinzufügen eines Loches um $\Delta_v + E_v$. Die Erhaltung der

Elektronenzahl bedeutet, daß alle Anregungen genau so viele Teilchen wie Löcher enthalten müssen. Ein angeregter Zustand mit n Teilchen–Loch–Paaren hat dann die Energie

$$E = \sum_{\nu=1}^n (\Delta_l + E_l(\mathbf{p}_\nu) + \Delta_v + E_v(\mathbf{q}_\nu)). \quad (14.42)$$

Bei der Berechnung der sich daraus ergebenden kanonischen Zustandssumme ist zu beachten, daß jede Konfiguration von Teilchen–Loch–Paaren $\{\mathbf{p}_\nu\}_1^n, \{\mathbf{q}_\nu\}_1^n$ nur einmal zu zählen ist. Dies können wir berücksichtigen, indem wir nach der unabhängigen Summation über alle \mathbf{p}_ν und \mathbf{q}_ν durch $(n!)^2$ dividieren. Wir erhalten somit die kanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n!)^2} \sum_{\{\mathbf{p}_\nu\}, \{\mathbf{q}_\nu\}} e^{-\beta(\Delta_l + E_l(\mathbf{p}_\nu) + \Delta_v + E_v(\mathbf{q}_\nu))} \\ &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n!)^2} \underbrace{\left[\sum_{\mathbf{p}, \mathbf{q}} e^{-\beta(\Delta_l + E_l(\mathbf{p}) + \Delta_v + E_v(\mathbf{q}))} \right]^n}_{=z_v \cdot z_l}. \end{aligned} \quad (14.43)$$

Hier haben wir die Zustandssummen

$$z_{v/l} = \sum_{\mathbf{p}} e^{-\beta(\Delta_{v/l} + E_{v/l}(\mathbf{p}))} \quad (14.44)$$

eines Loches und eines Teilchens als Hilfsgrößen eingeführt. Nach der Stirlingformel können wir $(n!)^2$ für große n durch $(2n)!/2^{2n}$ ersetzen. Der Fehler, den wir dabei für kleine n machen, ist thermodynamisch irrelevant. Wir erhalten daher weiter

$$Z = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} [2\sqrt{z_v z_l}]^{2n} = \cosh(2\sqrt{z_v z_l}) \sim e^{2\sqrt{z_v z_l}}. \quad (14.45)$$

Die freie Energie

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \sim -\frac{1}{\beta} 2\sqrt{z_v z_l} \quad (14.46)$$

ist daher durch das **geometrische Mittel** der Zustandssummen z_v und z_l gegeben. Dies erklärt im Rahmen der kanonischen Rechnung das Auftreten der halben Lücke. Die Zustandssummen berechnen sich nämlich zu (N ist die Zahl der Elementarzellen)

$$z_{v/l} = e^{-\beta\Delta_{v/l}} \cdot N \cdot \int_0^{\infty} \underbrace{N_{v/l}(E)}_{\sim \tilde{c}_{v/l} \sqrt{E}} e^{-\beta E} dE \sim e^{-\beta\Delta_{v/l}} N \frac{\sqrt{\pi}}{2} \tilde{c}_{v/l} \cdot T^{3/2}. \quad (14.47)$$

Damit wird die freie Energie pro Elementarzelle schließlich

$$f = -\sqrt{\pi \tilde{c}_v \tilde{c}_l} T^{5/2} e^{-\Delta/2T} \quad (14.48)$$

und die spezifische Wärme

$$c = -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} = \frac{1}{4} \sqrt{\pi \tilde{c}_v \tilde{c}_l} \frac{\Delta^2}{\sqrt{T}} e^{-\Delta/2T} \cdot (1 + O(T/\Delta)) \quad (14.49)$$

reproduziert genau das Ergebnis (14.41).

15. Dynamik von Bandelekttronen

Bei Anwesenheit eines äußeren elektromagnetischen Feldes, beschrieben durch ein Skalarpotential $\Phi(\mathbf{r})$ und ein Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, haben wir anstatt des effektiven Hamiltonoperators (13.1) den Hamiltonoperator

$$h_{\text{eff}}(\Phi, \mathbf{A}) = \frac{1}{2}(\mathbf{p} + \mathbf{A}(\mathbf{r}))^2 + v(\mathbf{r}) - \Phi(\mathbf{r}) \quad (15.1)$$

zu betrachten. (Wir haben hier in atomaren Einheiten das Vorzeichen der Elektronenladung berücksichtigt.) Im allgemeinen Fall haben wir es dann mit einem völlig neuen Problem zu tun, insbesondere, weil Φ und \mathbf{A} **nicht gitterperiodisch** sind. Bei genügend schwachen Feldern $\mathbf{E} = -\text{grad } \Phi - \dot{\mathbf{A}}$ und $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$ sollte man allerdings meinen, daß man deren Einfluß durch Störungsrechnung behandeln kann. Ein elektrisches Feld von 10^4 V/cm entspricht einem Potentialgefälle von $10^{-4} \text{ eV}/\text{\AA}$ und stellt folglich eine äußerst schwache Störung des Kristallpotentials $v(\mathbf{r})$ dar, das von der Größenordnung $eE_0 = \text{Rydberg}/\text{\AA}$ ist. Ähnlich schätzt man die Größenordnung typischer magnetischer Störungen ab: Mit dem Bohrschen Radius $a_0 = \hbar^2/mc^2$ und dem magnetischen Flußquant $\Phi_0 = hc/e$ schreiben sich die Änderung des Vektorpotentials über eine Gitterzelle als etwa $A \approx a_0 B$ und ein typischer Impuls als $p \approx \hbar/a_0$ und daher erhalten wir das Verhältnis

$$\frac{\frac{e}{c}A}{p} \approx \frac{ea_0 B}{c\hbar/a_0} = \frac{B}{B_0} \quad \text{mit} \quad B_0 = \frac{\Phi_0}{2\pi a_0^2} = \frac{m^2 e^3 c}{\hbar^3} = 2,35 \cdot 10^9 \text{ Gauß}. \quad (15.2)$$

Die üblichen irdischen Magnetfelder sind also ebenfalls sehr kleine Störungen.

Leider genügt diese einfache Überlegung nicht, weil für kleine Felder die Potentiale nicht global klein bleiben. Für homogene Felder, auf die wir uns hier beschränken wollen, wählen wir die Potentiale als

$$\Phi(\mathbf{r}) = -\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}, \quad \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}. \quad (15.3)$$

Zwar kann man durch geeignete Eichung die Potentiale an jeder gewünschten Stelle zum Verschwinden bringen, aber an einer weit entfernten Stelle werden sie dann groß. Trotz dieser Schwierigkeit ist es möglich, die Kleinheit der Felder auszunutzen und eine Theorie zu formulieren, die sich wesentlich auf die ungestörten Bänder stützt: die Theorie des **halbklassischen effektiven Peierls-Hamiltonoperators**.

Da die Störungen lokal klein sind, ist es wünschenswert, den effektiven Hamiltonoperator (13.1) in einer Basis von räumlich gut lokalisierten Funktionen darzustellen. Diese Funktionen sollen gleichzeitig eng mit den Bändern zusammenhängen. Die Blochfunktionen erfüllen diese Bedingung nicht, da sie räumlich extrem ausgedehnt sind. Man sollte daher versuchen, die Blochfunktionen durch lokalisierte Funktionen darzustellen. Eine solche, allerdings approximative,

Darstellung hatten wir im Rahmen der LCAO–Methode in Gleichung (13.53) kennengelernt. In Anlehnung an diese Gleichung machen wir für die Blochfunktionen daher den Ansatz

$$\psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} a_j(\mathbf{r} - \mathbf{l}). \quad (15.4)$$

Funktionen a_j mit dieser Eigenschaft können wir tatsächlich leicht aus den Blochfunktionen konstruieren:

$$a_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}). \quad (15.5)$$

Wegen der Blocheigenschaft (13.6) folgt hieraus sofort

$$a_j(\mathbf{r} - \mathbf{l}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}} \psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) \quad (15.6)$$

und eine Umkehr der Fouriertransformation (15.6) ergibt sogleich (15.4).

Die Funktionen a_j haben aufgrund ihrer Definition (15.5) erfreuliche Orthonormierungseigenschaften:

$$\begin{aligned} \int a_{j'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}') a_j(\mathbf{r} - \mathbf{l}) d^3r &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{l} - \mathbf{k}'\mathbf{l}')} \int \psi_{\mathbf{k}'j'}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) d^3r \\ &= \delta_{jj'} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{l} - \mathbf{l}')} = \delta_{jj'} \delta_{\mathbf{l}\mathbf{l}'}. \end{aligned} \quad (15.7)$$

Die einzige offene Frage ist, ob die Funktionen a_j lokalisiert sind. Tatsächlich steckt in der Definition (15.5) eine recht große Willkür, weil die Blochfunktionen nur bis auf einen beliebigen \mathbf{k} –abhängigen Phasenfaktor eindeutig definiert sind. Bei vorgegebenen Blochfunktionen könnte man anstelle von (15.5) mit einer beliebigen Phasenfunktion $\alpha(\mathbf{k})$ die Funktionen

$$a_j^{(\alpha)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} e^{i\alpha(\mathbf{k})} \psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) \quad (15.8)$$

betrachtet haben. Man erkennt, daß die Frage der Lokalisierung eng mit der Phasenwahl der Blochfunktionen zusammenhängen muß. Für ein einzelnes isoliertes Band (ohne Bandentartung mit anderen Bändern) kann man die Phasen der Blochfunktionen so wählen, daß die Blochfunktionen in \mathbf{k} analytisch und periodisch im reziproken Gitter sind. Dies reicht nach bekannten Sätzen der Fourieranalysis aus für eine exponentielle Lokalisierung der Funktionen (15.5). Für mehrere zusammenhängende Bänder sind ähnliche starke Aussagen nicht bekannt, aber man weiß, daß man durch geeignete Phasenwahl auch dann eine für unsere Zwecke ausreichend gute Lokalisierung erzielen kann. Geeignet lokalisierte Funktionen (15.5) nennt man **Wannierfunktionen**.

Wir werden im folgenden annehmen, daß wir für das Band j mit der Dispersion $E_j(\mathbf{k})$ eine Wannierfunktion $a_j(\mathbf{r})$ kennen. Wir definieren die Fourierkoeffizienten der im reziproken Gitter periodischen Banddispersion als

$$E_{j\mathbf{l}} \doteq \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}}, \quad (15.9)$$

so daß umgekehrt

$$E_j(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{l}} E_{j\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}} \quad (15.10)$$

gilt. Die Anwendung des ungestörten effektiven Hamiltonoperators (13.1) auf die Wannierfunktion in der Elementarzelle \mathbf{l} ergibt

$$\begin{aligned} h_{\text{eff}} a_j(\mathbf{r} - \mathbf{l}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}} E_j(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{l}'} a_j(\mathbf{r} - \mathbf{l}') \sum_{\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{l} - \mathbf{l}')} \\ &= \sum_{\mathbf{l}'} E_{j\mathbf{l} - \mathbf{l}'} a_j(\mathbf{r} - \mathbf{l}'). \end{aligned} \quad (15.11)$$

Damit haben wir den ungestörten Hamiltonoperator h_{eff} in der Wannierbasis dargestellt.

Nunmehr wenden wir uns der Aufgabe zu, die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i \dot{\psi}(\mathbf{r}, t) = h_{\text{eff}}(\Phi, \mathbf{A}) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (15.12)$$

mit dem gestörten Hamiltonoperator zu lösen. Da die Wannierfunktionen $a_j(\mathbf{r} - \mathbf{l})$ ($j = 1, 2, \dots; \mathbf{l} \in \mathcal{T}$) wie die Blochfunktionen $\psi_{\mathbf{k}j}$ ($j = 1, 2, \dots; \mathbf{k} \in BZ$) ein vollständiges Funktionensystem bilden, kann man die Wellenfunktion ψ nach ihnen entwickeln. Es wird sich allerdings als vorteilhaft erweisen, anstelle der Wannierfunktionen (15.5) die **gleichgeichteten Wannierfunktionen**

$$a_{j\mathbf{l}}(\mathbf{r}) \doteq a_j(\mathbf{r} - \mathbf{l}) e^{-i\mathbf{r}\mathbf{A}(\mathbf{l})} \quad (15.13)$$

als Basis zu verwenden. Wegen der Lokalisierung der Wannierfunktionen und der Abschätzung (15.2) sollte der ortsabhängige Phasenfaktor in (15.13) über die räumliche Ausdehnung der Wannierfunktion nahezu konstant sein. Daher sollten die gleichgeichteten Wannierfunktionen eine gleichwertige, nahezu orthonormierte Basis darstellen. Wir überprüfen die Skalarprodukte

$$\begin{aligned} \int a_{j'\mathbf{l}'}^*(\mathbf{r}) a_{j\mathbf{l}}(\mathbf{r}) d^3r &= e^{-i[\mathbf{A}(\mathbf{l}) - \mathbf{A}(\mathbf{l}')]} \int a_{j'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}') a_j(\mathbf{r} - \mathbf{l}) e^{-i[\mathbf{A}(\mathbf{l}) - \mathbf{A}(\mathbf{l}')](\mathbf{r} - \mathbf{l})} d^3r \\ &= \delta_{jj'} \delta_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} + e^{-i[\mathbf{A}(\mathbf{l}) - \mathbf{A}(\mathbf{l}')]} \\ &\quad \cdot \int a_{j'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}') a_j(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \{ e^{-i[\mathbf{A}(\mathbf{l}) - \mathbf{A}(\mathbf{l}')](\mathbf{r} - \mathbf{l})} - 1 \} d^3r. \end{aligned} \quad (15.14)$$

Da im letzten Integral wegen der Lokalisierung der Wannierfunktionen die Integrationsvariable \mathbf{r} auf eine gewisse Umgebung von \mathbf{l} und von \mathbf{l}' beschränkt bleibt, darf auch $\mathbf{l} - \mathbf{l}'$ nicht zu groß sein, die geschweifte Klammer ist klein von der Ordnung B/B_0 (siehe (15.2)) und wir erhalten die Abschätzung

$$\int a_{j'\mathbf{l}'}^*(\mathbf{r}) a_{j\mathbf{l}}(\mathbf{r}) d^3r = \delta_{jj'} \delta_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} + O(B/B_0). \quad (15.15)$$

Wir setzen jetzt unsere Wellenfunktion als

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{l}j} \varphi_j(\mathbf{l}, t) a_{j\mathbf{l}}(\mathbf{r}) \quad (15.16)$$

an. Mit den Matrixelementen

$$h_{j'\mathbf{l}j}(\mathbf{l}', \mathbf{l}) \doteq \int a_{j'\mathbf{l}'}^*(\mathbf{r}) h_{\text{eff}}(\Phi, \mathbf{A}) a_{j\mathbf{l}}(\mathbf{r}), \quad (15.17)$$

die den gestörten Hamiltonoperator in der gleichgerichteten Basis darstellen, lautet dann die Schrödingergleichung (15.12) für die Amplitudenfunktionen φ

$$i \dot{\varphi}_{j'}(\mathbf{l}', t) = \sum_{\mathbf{l}j} h_{j'\mathbf{l}j}(\mathbf{l}', \mathbf{l}) \varphi_j(\mathbf{l}, t) + O(B/B_0). \quad (15.18)$$

Es bleibt die Berechnung der Matrixelemente (15.17). Unter Beachtung der Vertauschungsrelation

$$(\mathbf{p} + \mathbf{A}(\mathbf{r})) e^{-i\mathbf{r}\mathbf{A}(\mathbf{l})} = e^{-i\mathbf{r}\mathbf{A}(\mathbf{l})} (\mathbf{p} + \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \mathbf{A}(\mathbf{l})) \quad (15.19)$$

schreiben sie sich wie

$$h_{j'\mathbf{l}j}(\mathbf{l}', \mathbf{l}) = e^{i\mathbf{l}'[\mathbf{A}(\mathbf{l}') - \mathbf{A}(\mathbf{l})]} \int a_{j'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}') e^{i(\mathbf{r} - \mathbf{l}')[\mathbf{A}(\mathbf{l}') - \mathbf{A}(\mathbf{l})]} \left[\frac{1}{2} (\mathbf{p} + \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \mathbf{A}(\mathbf{l}))^2 + v(\mathbf{r}) - \Phi(\mathbf{l}) - (\Phi(\mathbf{r}) - \Phi(\mathbf{l})) \right] a_j(\mathbf{r} - \mathbf{l}) d^3r. \quad (15.20)$$

Die Lokalisierung der Wannierfunktionen kann hier ausgenutzt werden, um im Integranden abzuschätzen, daß $\Phi(\mathbf{r}) - \Phi(\mathbf{l})$, $\mathbf{A}(\mathbf{r}) - \mathbf{A}(\mathbf{l})$ und die Abweichung der Exponentialfunktion von 1 vernachlässigbar klein sind. Man erhält damit

$$\begin{aligned} h_{j'\mathbf{l}j}(\mathbf{l}', \mathbf{l}) &= \delta_{jj'} h_j(\mathbf{l}', \mathbf{l}) \cdot (1 + O(B/B_0) + O(E/E_0)), \\ h_j(\mathbf{l}', \mathbf{l}) &= [E_{j\mathbf{l}-\mathbf{l}'} \cdot e^{i\mathbf{l}'[\mathbf{A}(\mathbf{l}') - \mathbf{A}(\mathbf{l})]} - \Phi(\mathbf{l}) \delta_{\mathbf{l}\mathbf{l}'}]. \end{aligned} \quad (15.21)$$

Die Korrekturen $O(B/B_0)$ und $O(E/E_0)$ hier und in Gleichung (15.15) sind nicht nur klein, sondern sie besitzen auch die volle Translationssymmetrie des Gitters, hängen also nur von $\mathbf{l} - \mathbf{l}'$ ab. Indem wir sie vernachlässigen, gelangen wir zu einer Beschreibung der Dynamik, bei der die Energiebänder, hier repräsentiert durch

die Fourierkoeffizienten $E_{j\mathbf{l}-\mathbf{l}'}$, und die Potentiale der äußeren Felder in einfachster Weise zusammenwirken. Ein wichtiger Aspekt dieser Beschreibung besteht darin, daß die Bewegung sich vollständig innerhalb eines Bandes abspielt, d.h. es gibt keine Übergänge in andere Bänder.

Man kann die Schrödingergleichung (15.18) mit (15.21) für die diskreten Amplituden $\varphi_j(\mathbf{l})$ in eine wesentlich intuitivere Form bringen, indem man sie mit der Bewegungsgleichung für kontinuierliche Wellenfunktionen $\varphi_j(\mathbf{R})$ in Verbindung bringt. Wir halten dazu zunächst die folgenden beiden Identitäten fest. Wegen (15.3) gilt

$$(\mathbf{l} - \mathbf{l}') \cdot \mathbf{A}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} \cdot (\mathbf{A}(\mathbf{l}') - \mathbf{A}(\mathbf{l})). \quad (15.22)$$

Außerdem gilt mit einem beliebigen festen Vektor \mathbf{a}

$$\nabla_{\mathbf{R}}(\mathbf{aA}(\mathbf{R})) = \nabla_{\mathbf{R}}(\mathbf{R}(\mathbf{a} \times \mathbf{B})/2) = \frac{1}{2}\mathbf{a} \times \mathbf{B} \Rightarrow (\mathbf{a}\nabla_{\mathbf{R}})(\mathbf{aA}(\mathbf{R})) = 0 \quad (15.23)$$

und daher vertauschen die beiden skalaren Operatoren $(\mathbf{a}\nabla_{\mathbf{R}})$ und $(\mathbf{aA}(\mathbf{R}))$:

$$\left[(\mathbf{a}\nabla_{\mathbf{R}}), (\mathbf{aA}(\mathbf{R})) \right] = 0. \quad (15.24)$$

Schließlich erinnern wir uns an die Definition des Translationsoperators, nach der

$$e^{i(\mathbf{l}-\mathbf{l}')(-i\nabla_{\mathbf{R}})} \varphi(\mathbf{R}) = \varphi(\mathbf{R} + \mathbf{l} - \mathbf{l}') \quad (15.25)$$

gilt (Taylorscher Satz).

Wir betrachten jetzt den Operator $E_j(-i\nabla_{\mathbf{R}} + \mathbf{A}(\mathbf{R}))$, der aus der Banddispersion $E_j(\mathbf{k})$ durch Ersetzung des Wellenvektors \mathbf{k} durch den Differentialoperator $-i\nabla_{\mathbf{R}} + \mathbf{A}(\mathbf{r})$ entsteht. Dieser auf den ersten Blick möglicherweise rätselhaft erscheinende Operatorfunktion kann man mittels der Fourierreihe (15.10) zwanglos eine wohldefinierte Bedeutung geben. Es folgt nämlich

$$\begin{aligned} E_j(-i\nabla_{\mathbf{R}} + \mathbf{A}(\mathbf{R})) \varphi(\mathbf{R}) &= \sum_{\mathbf{l}} E_{j\mathbf{l}-\mathbf{l}'} e^{i(\mathbf{l}-\mathbf{l}')(-i\nabla_{\mathbf{R}} + \mathbf{A}(\mathbf{R}))} \varphi(\mathbf{R}) \\ &= \sum_{\mathbf{l}} E_{j\mathbf{l}-\mathbf{l}'} e^{i\mathbf{R}(\mathbf{A}(\mathbf{l}') - \mathbf{A}(\mathbf{l}))} \varphi(\mathbf{R} + \mathbf{l} - \mathbf{l}'). \end{aligned} \quad (15.26)$$

Hier wurden für die Herleitung der zweiten Zeile die Gleichungen (15.22), (15.24) und (15.25) benutzt.

Zu jedem Band j definieren wir nun den **halbklassischen effektiven Hamiltonoperator** \hat{h}_j durch

$$\hat{h}_j \doteq E_j(-i\nabla_{\mathbf{R}} + \mathbf{A}(\mathbf{R})) - \Phi(\mathbf{R}) \quad (15.27)$$

und betrachten die zugehörige zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i \dot{\varphi}_j(\mathbf{R}, t) = \hat{h}_j \varphi_j(\mathbf{R}, t). \quad (15.28)$$

Jede Lösung dieser Bewegungsgleichung, eingeschränkt auf die Gitterpunkte $\mathbf{R} = \mathbf{l}'$, erzeugt auch eine Lösung der Bewegungsgleichung (15.18) mit der Hamiltonmatrix (15.21). Denn die Spezifizierung von (15.26) auf $\mathbf{R} = \mathbf{l}'$ ergibt

$$[E_j(-i\nabla_{\mathbf{R}} + \mathbf{A}(\mathbf{R})) - \Phi(\mathbf{R})] \varphi(\mathbf{R})|_{\mathbf{R}=\mathbf{l}'} = \sum_{\mathbf{l}} h_j(\mathbf{l}', \mathbf{l}) \varphi_j(\mathbf{l}). \quad (15.29)$$

Im effektiven Hamiltonoperator (15.27) hat das gitterperiodische Potential $v(\mathbf{r})$ die Wirkung, die kinetische Energie der freien Elektronen durch die Dispersionsfunktion des Bandes zu ersetzen. Man sollte sich daran erinnern, daß die zugehörige Wellenfunktion φ nach (15.16) die Bedeutung einer **Einhüllenden oder Amplitudenfunktion** der Wellenfunktion ψ hat.

Wir wollen jetzt Lösungen der Bewegungsgleichung (15.27,28) untersuchen. Der **quasiklassische Charakter** dieser Bewegungsgleichung zeigt sich am klarsten, wenn man das **Heisenbergbild** benutzt. Wir denken uns also die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion $\varphi_j(\mathbf{R}, t) = U_j(t) \varphi_j(\mathbf{R}, 0)$ durch einen Zeitentwicklungsoperator $U_j(t)$ gegeben, der der Bewegungsgleichung $i\dot{U}_j = \hat{h}_j U_j$ mit der Lösung $U_j(t) = e^{-it\hat{h}_j}$ genügt. Eine Observable A hat im Heisenbergbild die Zeitabhängigkeit $A(t) = U_j^*(t) A U_j(t)$, die durch die Bewegungsgleichung $i\dot{A} = [A, \hat{h}_j]$ bestimmt ist.

Die beiden fundamentalen Observablen in unserem Problem, aus denen der Hamiltonoperator (15.27) sich aufbaut, sind die Ortsvariable \mathbf{R} , deren Komponenten miteinander vertauschen,

$$[R_\alpha, R_\beta] = 0, \quad (15.30)$$

und die Impulsvariable

$$\mathbf{k} \doteq -i\nabla_{\mathbf{R}} + \mathbf{A}(\mathbf{R}). \quad (15.31)$$

Die Komponenten dieser beiden vektoriiellen Observablen genügen offenbar den kanonischen Vertauschungsrelationen

$$[R_\alpha, k_\beta] = i\delta_{\alpha\beta}. \quad (15.32)$$

Allerdings ist \mathbf{k} nicht der gewohnte kanonisch konjugierte Impuls zur Ortsvariablen \mathbf{R} , sondern der **eichinvariante Impuls**. Dessen Komponenten vertauschen nicht untereinander, sondern gehorchen den Vertauschungsrelationen

$$[k_\alpha, k_\beta] = -i([\partial_\alpha, A_\beta] + [A_\alpha, \partial_\beta]) = -i\epsilon_{\alpha\beta\gamma} B_\gamma. \quad (15.33)$$

Auf der Grundlage der obigen Vertauschungsrelationen sind die Bewegungsgleichungen für \mathbf{R} und \mathbf{k} nun leicht zu finden. Wegen (15.30) und (15.32) kann man \mathbf{R} auch durch $i\nabla_{\mathbf{k}}$ darstellen und erhält somit $[\mathbf{R}, \hat{h}_j] = i\nabla_{\mathbf{k}} \hat{h}_j = i\nabla_{\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k})$, also

$$\dot{\mathbf{R}} = \nabla_{\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k}), \quad (15.34)$$

so daß $\dot{\mathbf{R}}$ die Bedeutung der Gruppengeschwindigkeit hat (siehe (13.35)).

Weiterhin gilt

$$[k_\alpha, \hat{h}_j] = -i \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial E_j}{\partial k_\beta} B_\gamma + i \frac{\partial \Phi}{\partial R_\alpha} \quad (15.35)$$

und folglich

$$\dot{\mathbf{k}} = -\nabla_{\mathbf{k}} E_j \times \mathbf{B} - \mathbf{E}. \quad (15.36)$$

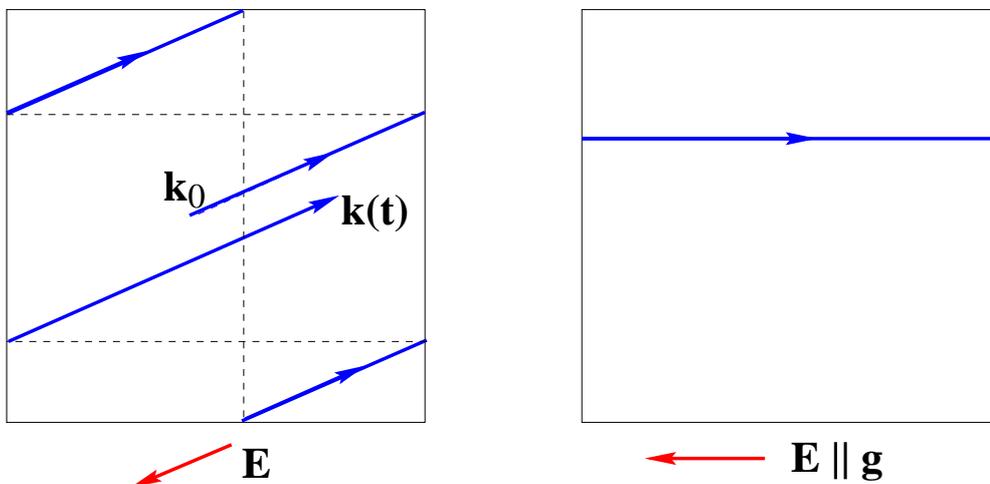
Der eichinvariante Impulsoperator \mathbf{k} gehorcht also der **klassischen Bewegungsgleichung**.

Als Anwendungen der erhaltenen Bewegungsgleichungen werden wir die Bewegung eines Kristallelektrons in einem homogenen elektrischen Feld und in einem homogenen magnetischen Feld betrachten. Wir erinnern uns daran, daß die kontinuierliche Variable \mathbf{R} für die diskreten Translationen \mathbf{l} steht und daher der eichinvariante Impuls \mathbf{k} als Quasiimpuls zu interpretieren ist.

Für ein **homogenes elektrisches Feld** \mathbf{E} ist die Bewegungsgleichung (15.36) leicht gelöst:

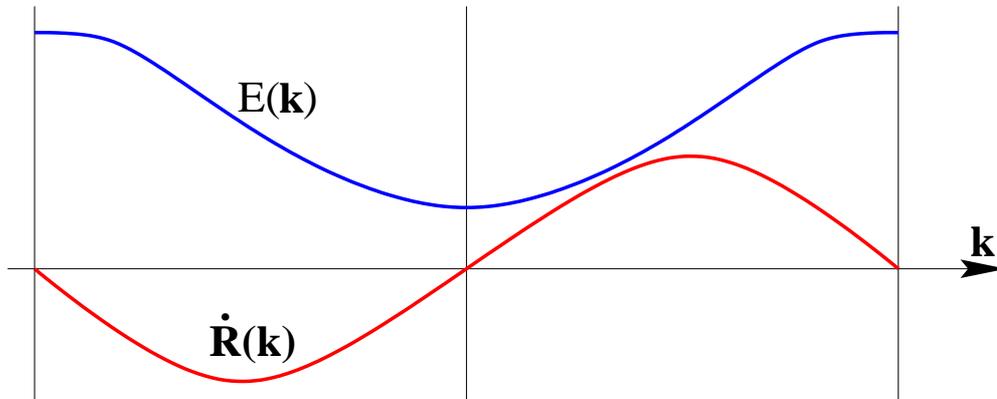
$$\dot{\mathbf{k}} = -\mathbf{E} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{k}(t) = \mathbf{k}_0 - \mathbf{E} \cdot t. \quad (15.37)$$

Wie bei freien Elektronen der Impuls, so variiert auch hier der **Quasiimpuls** linear mit der Zeit. Allerdings ist zu beachten, daß die zugehörige Bewegung keineswegs gleichförmig beschleunigt ist, weil hier die Geschwindigkeit nicht linear im Impuls ist. Das deutet sich auch dadurch an, daß man den Quasiimpuls auf die Brillouinzone einschränken kann. Wenn er den Rand der Brillouinzone erreicht, kann man die Bewegung von $\mathbf{k}(t)$ an dem entsprechenden, um einen Vektor \mathbf{g} des reziproken Gitters verschobenen Punkt auf der gegenüberliegenden Randfläche der Brillouinzone fortsetzen, wie in der folgenden Figur links gezeigt. Falls \mathbf{E} parallel zu einem $\mathbf{g} \in \mathcal{T}^*$ ist, erhält man so eine geschlossene periodische Bewegung in der Brillouinzone (Figur rechts).



Die Energie $E(\mathbf{k})$ des Elektrons, die ja periodisch im reziproken Gitter ist, ändert sich im Falle $\mathbf{E} \parallel \mathbf{g}$ mit oder ohne Faltung des Impulses in die Brillouinzone

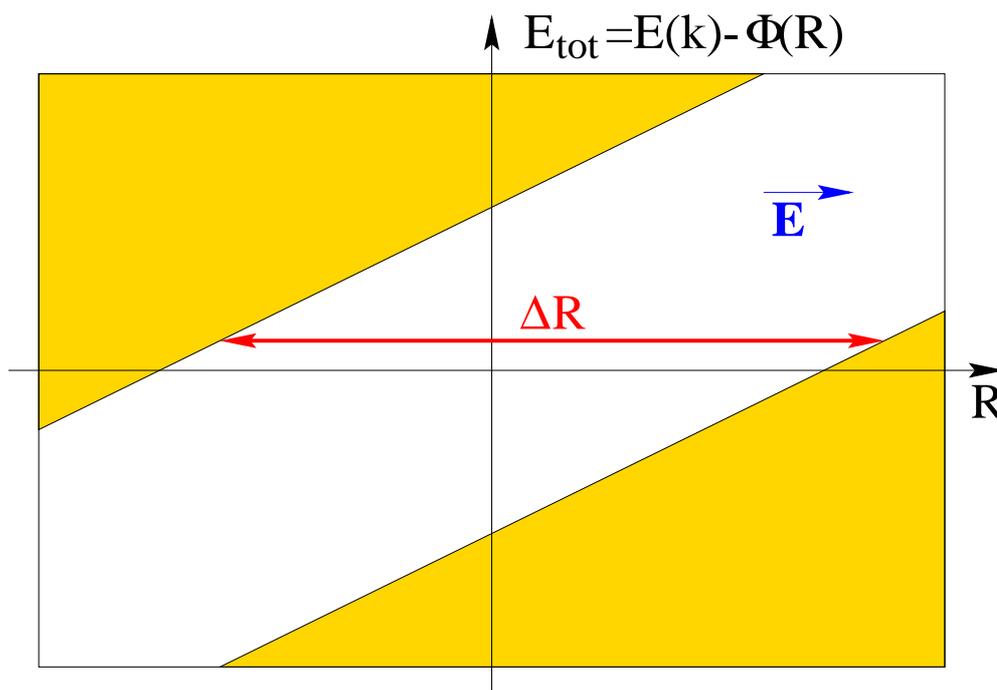
periodisch mit der Zeit, genau so wie die Geschwindigkeit $\dot{\mathbf{R}}$ des betreffenden Elektrons. Beide Größen sind in der folgenden Figur skizziert.



Das Elektron wird also aufgrund des Kristallpotentials nicht permanent in Richtung $-\mathbf{E}$ beschleunigt, sondern abwechselnd beschleunigt und verzögert. Den Anteil der räumlichen Bewegung in Richtung des elektrischen Feldes \mathbf{E} kann man wegen $dE(\mathbf{k}(t))/dt = \dot{\mathbf{R}} \cdot (-\mathbf{E})$ explizit angeben. Durch Integration dieser Beziehung nach der Zeit erhält man nämlich den Energiesatz

$$(\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}_0) \cdot \mathbf{E} = E(\mathbf{k}_0) - E(\mathbf{k}(t)). \quad (15.38)$$

Die Komponente der Auslenkung des Elektrons in Richtung des elektrischen Feldes ist also ebenfalls periodisch. Man macht sich leicht klar, daß eine nicht verschwindende Komponente von \mathbf{k}_0 senkrecht zum elektrischen Feld auch der Bewegung eine im Mittel gleichförmige, aber im allgemeinen periodisch modulierte Geschwindigkeitskomponente senkrecht zum elektrischen Feld überlagert.

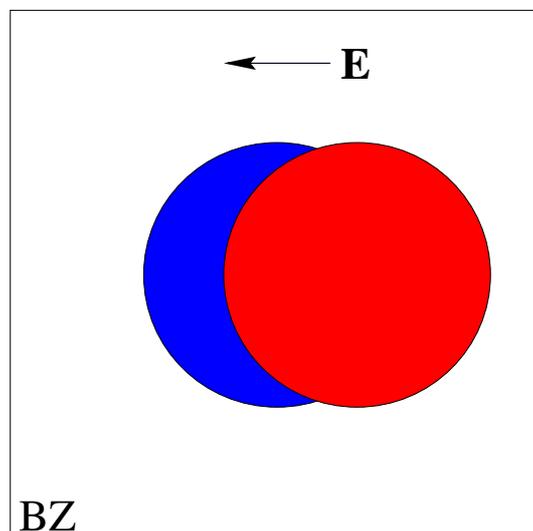


Die Gleichung (15.38) kann durch das vorstehende quasiklassische Bild veranschaulicht werden. Die zeitlich konstante Gesamtenergie des Elektrons setzt sich aus der Bandenergie $E(\mathbf{k})$ und der potentiellen Energie $\Phi(\mathbf{R})$ zusammen. Da die Bandenergie begrenzt ist, gibt es zu jeder Gesamtenergie $E_{\text{tot}} = E(\mathbf{k}) + \Phi(\mathbf{R})$ ein endliches Intervall $\Delta\mathbf{R}$ im Ortsraum (parallel zum elektrischen Feld), in dem das Elektron hin und her pendelt. Dabei gilt $\Delta R \cdot |\mathbf{E}| = W$, wo W die Bandbreite längs $\mathbf{k}(t)$ ist.

Das oben beschriebene Verhalten kann anschaulich auf eine **Braggreflexion** zurückgeführt werden. Während eine ebene Welle mit dem Impuls $\mathbf{k}(t)$ sich beschleunigt durch den Kristall bewegt, wird sie am gitterperiodischen Potential Bragg-reflektiert, wodurch ihr mit steigender Amplitude eine Welle mit Impuls $\mathbf{k}(t) - \mathbf{g}$ beigemischt wird. Diese Beimischung vermindert zunehmend den Anstieg der Geschwindigkeit, die schließlich sogar wieder abnimmt und ihr Vorzeichen wechselt.

Was bedeutet diese Bewegung eines einzelnen Elektrons nun für die zeitliche Entwicklung der Gesamtwellenfunktion der Kristallelektronen? Für ein volles Band, bei dem die Brillouinzone ganz gefüllt ist, ändert sich die Gesamtwellenfunktion offenbar gar nicht mit der Zeit. Denn alle Einteilchenzustände verschieben sich gleichförmig und damit bleibt das Band zu jedem Zeitpunkt ganz gefüllt. Insbesondere bleibt die Gesamtwellenfunktion zu jeder Zeit stromlos. Die Beschleunigung der Wellenvektoren der einzelnen Elektronen wird durch die Braggreflexion vollständig kompensiert.

Bei einem teilweise gefüllten Band wandert der Fermikörper aufgrund der gleichmäßigen Verschiebung (15.37) der Wellenvektoren aller Elektronen unverformt periodisch (für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{g}$) durch die Brillouinzone und es entstehen sehr starke Ströme. Ein Vielteilchenzustand, bei dem die Fermifläche nicht aus Einteilchenzuständen gleicher Energie gebildet wird, ist jedoch höchst instabil. Daher würde die Bewegung nur in völlig idealen Metallen in der beschriebenen Weise erfolgen und **kleinste Störungen** wie auch die Berücksichtigung von **Korrelationseffekten** verändern die Dynamik in jedem realen System erheblich.



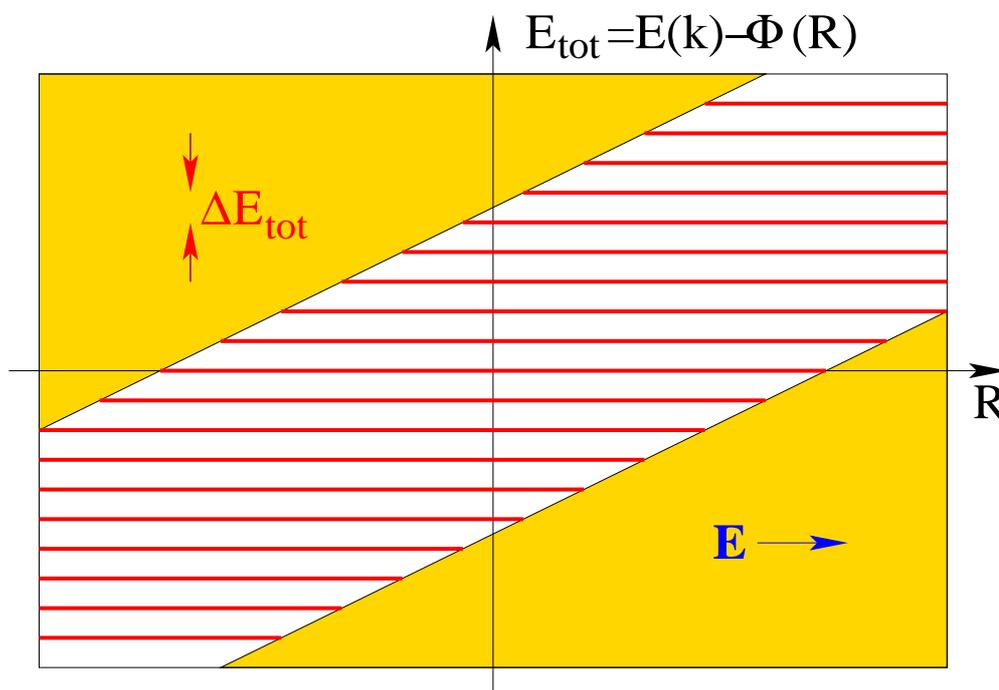
Die periodischen Bewegungen der Eielektronenzustände, die wir hier im Rahmen der halbklassischen Theorie erhalten haben, können wir leicht mittels des **Korrespondenzprinzips** quantisieren, um die Eigenwerte des Hamiltonoperators (15.1) im elektrischen Feld \mathbf{E} zu erhalten. Wenn $\mathbf{g} \neq \mathbf{0}$ der kürzeste Vektor im reziproken Gitter in Richtung des elektrischen Feldes \mathbf{E} ist, berechnet sich die Periode der Bewegung nach (15.37) zu $T = g/E$ und daher die Kreisfrequenz zu

$$\omega_{\mathbf{g}} = \frac{2\pi E}{g}. \quad (15.39)$$

Nach dem Korrespondenzprinzip nimmt daher die Gesamtenergie nur diskrete Werte an und bildet quantisierte Niveaus mit Energieabständen

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta(E(\mathbf{k}) + \mathbf{E} \cdot \mathbf{R}) = \omega_{\mathbf{g}}. \quad (15.40)$$

Der Abstand der Niveaus ist von der Ordnung Feldstärke mal Gitterabstand, also nach unserer Abschätzung am Anfang des Kapitels für erreichbare elektrische Felder sehr klein. Wegen des in der nachfolgenden Figur gezeigten Bildes der quantisierten Niveaus nennt man das Niveauschema auch eine **Stark-Leiter**.

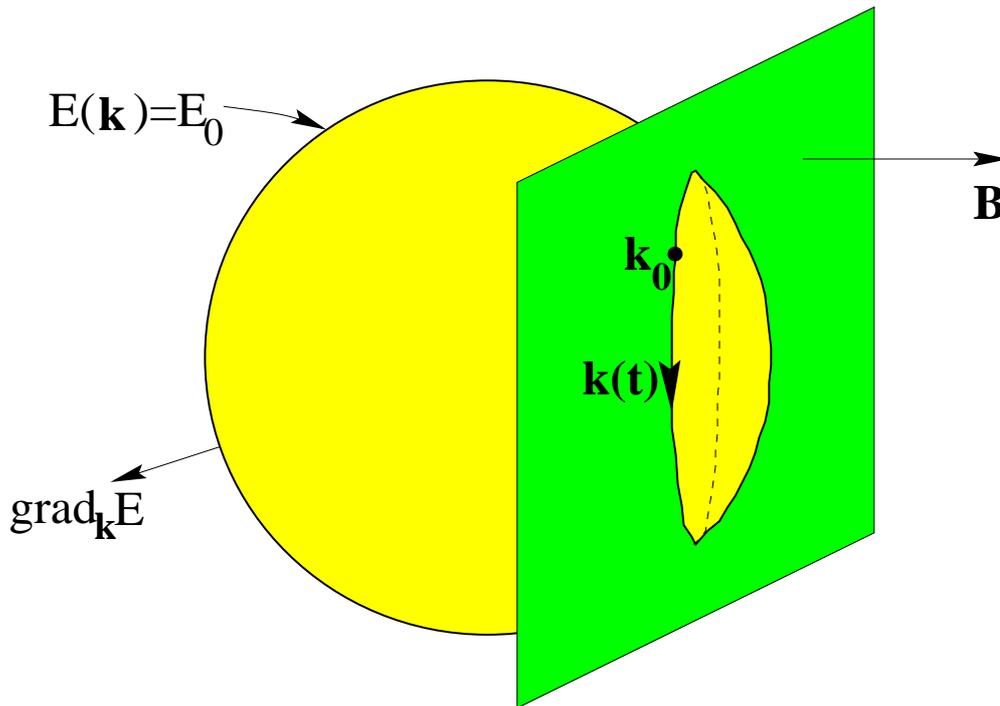


Als zweite Anwendung der quasiklassischen Bewegungsgleichungen (15.34,36) betrachten wir im folgenden den Fall eines homogenen Magnetfeldes. Die Bewegungsgleichung in einem **homogenen Magnetfeld**

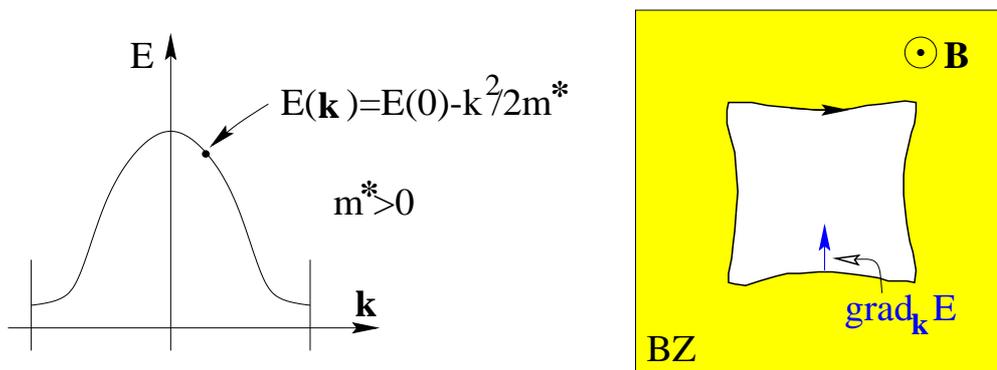
$$\dot{\mathbf{k}} = -\dot{\mathbf{R}} \times \mathbf{B} \quad (15.41)$$

sagt uns sofort, daß $\dot{\mathbf{k}}$ senkrecht auf dem Feld \mathbf{B} und auf der Gruppengeschwindigkeit $\nabla_{\mathbf{k}} E$ steht, so daß die Bewegung von \mathbf{k} in einer Fläche konstanter Energie

$E(\mathbf{k})$ erfolgt. Die Bahn in der Brillouinzone ist dann durch die $(E(\mathbf{k}) = E_0)$ -Fläche, den Anfangswert \mathbf{k}_0 und die Ebene senkrecht zum Magnetfeld \mathbf{B} , die \mathbf{k}_0 enthält, eindeutig bestimmt. Für nahezu freie Elektronen mit einer kugelförmigen Fermifläche ergibt sich eine kreisförmige Bewegung im Impulsraum (siehe die folgende Figur), wobei die Bewegung entgegen dem Urzeigersinn erfolgt, wenn man dem Magnetfeldvektor entgegenblickt.



Je nach Topologie der Fermifläche können allerdings auch qualitativ andersartige Bewegungen entstehen. Als ein Beispiel betrachten wir zunächst die Bewegung auf einer **Lochfläche**.

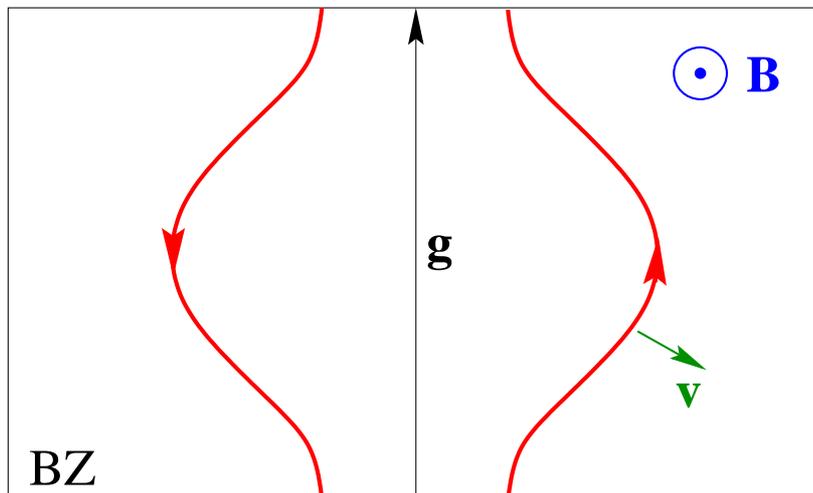


Bei einem Band, dessen Energie bei $\mathbf{k} = 0$ maximal ist, gilt in der Nähe des Maximums $E(\mathbf{k}) = E(0) - k^2/2m^*$ mit $m^* > 0$, wie in der obigen Figur links gezeigt. Die Bewegungsgleichungen lauten dann

$$\dot{\mathbf{k}} = -\mathbf{E} - \mathbf{v} \times \mathbf{B}, \quad \mathbf{v} = -\frac{\mathbf{k}}{m^*}. \quad (15.42)$$

Diese Elektronen verhalten sich wie Teilchen mit negativer Masse und umkreisen das Magnetfeld mit umgekehrtem Umlaufsinn. Die Lochfläche, die rechts in der letzten Figur gezeigt ist, ist im Grenzfall nahezu freier Elektronen stückweise aus Kreisbahnen freier Elektronen zusammengesetzt. Obwohl die Elektronen hier auf den Kreisbahnen entgegen dem Uhrzeigersinn kreisen, umlaufen sie die Lochfläche im Uhrzeigersinn, weil sie zwischendurch durch das periodische Potential auf eine andere Kreisbahn umgelenkt werden. Die Umkehrung des Umlaufsinn bei Lochflächen kann man daher ebenfalls auf eine Braggreflexion zurückführen.

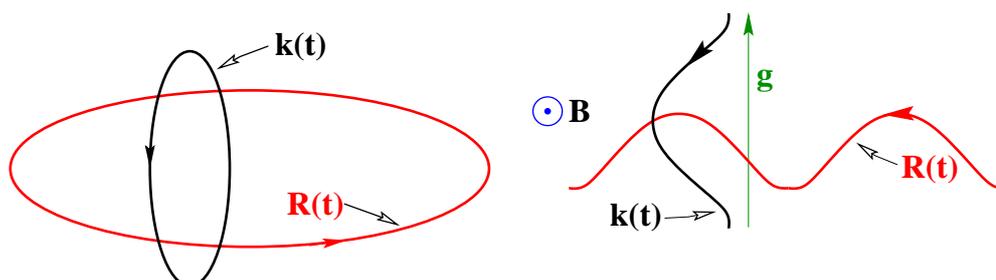
Ein anderes interessantes Beispiel bilden Energieflächen, die an den Rand der Brillouinzone reichen, wie z.B. die Fermifläche von Kupfer. Auf solchen Flächen können die Elektronen auf periodischen offenen Bahnen in der Brillouinzone laufen, wenn das Magnetfeld \mathbf{B} senkrecht auf einem Vektor \mathbf{g} des reziproken Gitters steht (siehe die folgende Figur). Auf der Fermifläche von Kupfer gibt es Teilchenbahnen, Lochbahnen und offene Bahnen.



Die Natur der Bahnen im Impulsraum spiegelt sich in der zugehörigen Ortsraum-bewegung wieder. Denn aus der Bewegungsgleichung (15.41) kann man die Komponente der Bewegung im Ortsraum senkrecht zum Magnetfeld ablesen. Es folgt nämlich nach einer Zeitintegration (Naturkonstanten (blau) in Klammern ergänzt)

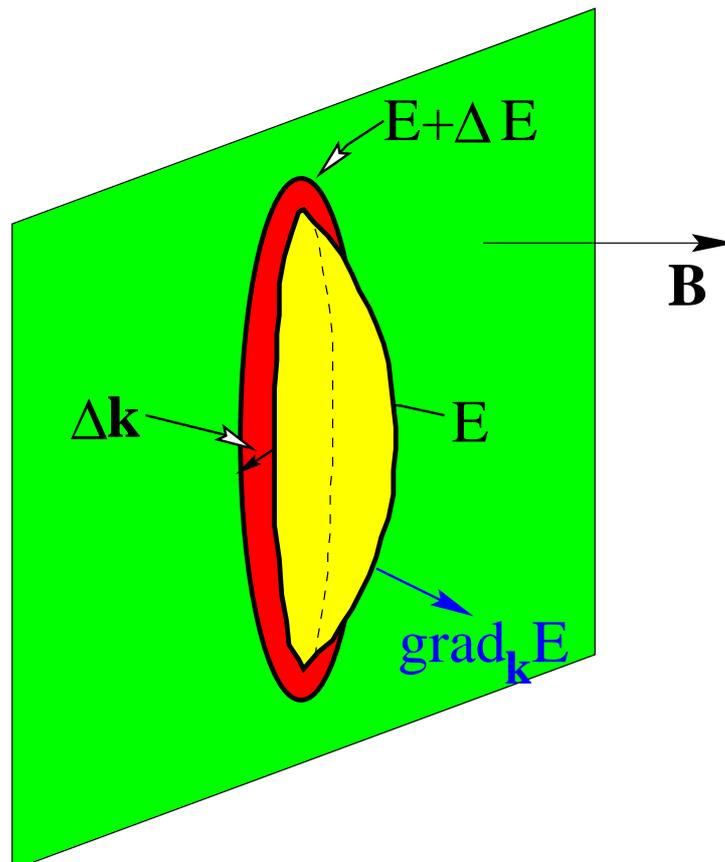
$$\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}_0 = -(\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}_0) \times \mathbf{B} \cdot \left(\frac{e}{\hbar c}\right). \quad (15.43)$$

Die Bahnen im Ortsraum haben also in ihrer Komponente senkrecht zum Magnetfeld dieselbe Gestalt wie diejenigen im Impulsraum, sind jedoch um 90° gegen diese verdreht und ihre Ausdehnung ist umgekehrt proportional zum Magnetfeld.



Die vorstehende Figur zeigt links die Verhältnisse für eine elliptische Teilchenbahn. Die Bahnen im Impuls- und im Ortsraum haben den gleichen Umlaufsinn. Für Löcherbahnen ergibt sich der umgekehrte Umlaufsinn. Rechts sind die Verhältnisse für eine offene Bahn im Impulsraum gezeigt. Hier ist die Bahn im Ortsraum ebenfalls offen und schreitet senkrecht zum Magnetfeld und zum reziproken Gittervektor voran. Auch dieser Effekt, der starke Auswirkungen auf die Transporteigenschaften im Magnetfeld hat, kann anhand einer Braggreflexion gedeutet werden. In allen Fällen kann der beschriebenen Bewegung im Ortsraum eine Komponente der Bewegung parallel zum Magnetfeld überlagert sein.

Im folgenden werden wir eine Formel für die **Umlaufzeit** T des Elektrons auf einer geschlossenen Bahn im Magnetfeld herleiten, die für viele Anwendungen wichtig ist. Dazu betrachten wir neben der Energiefläche zur Energie E , auf der die Bewegung liegen soll, die Energiefläche zu der ein wenig verschiedenen Energie $E + \Delta E$. Beide Flächen schneiden die Ebene senkrecht zum Magnetfeld, in der die Bewegung erfolgt, auf geschlossenen Kurven $\mathcal{K}(E)$ und $\mathcal{K}(E + \Delta E)$ wie in der folgenden Figur dargestellt.



Wir wollen die (rote) Fläche zwischen diesen beiden Kurven berechnen. Dazu betrachten wir zu jedem Punkt auf der Kurve $\mathcal{K}(E)$ den Vektor $\Delta \mathbf{k}$, der senkrecht zu $\mathcal{K}(E)$ und dem Magnetfeld steht und dessen Spitze auf der Kurve $\mathcal{K}(E + \Delta E)$ liegt. Die Richtung dieses Vektors ist dadurch bestimmt, daß er in der (grünen) Bewegungsebene liegt und senkrecht zur Beschleunigung $\dot{\mathbf{k}}$ steht. Seine Länge

wird nach der Kettenregel durch die Forderung $\nabla_{\mathbf{k}}E \cdot \Delta\mathbf{k} = \Delta E$ festgelegt. Unter Benutzung der Bewegungsgleichung (15.41) erhalten wir daher

$$\Delta\mathbf{k} \times \dot{\mathbf{k}} = -\Delta\mathbf{k} \times (\dot{\mathbf{R}} \times \mathbf{B}) = \mathbf{B}(\Delta\mathbf{k} \cdot \dot{\mathbf{R}}) = \mathbf{B} \cdot \Delta E. \quad (15.44)$$

Da $|\Delta\mathbf{k} \times (\dot{\mathbf{k}}\Delta t)|$ die Größe eines infinitesimalen Rechtecks der (roten) Fläche zwischen den beiden Bahnen mißt und die rechte Seite in (15.44) unabhängig von der Zeit ist, erhalten wir durch zeitliche Integration über einen Umlauf der Bahn die Gleichung

$$\Delta F = \mathbf{B} \cdot \Delta E \cdot T, \quad (15.45)$$

wenn ΔF die Größe der roten Fläche bezeichnet. Für die **Zyklotronfrequenz** (Kreisfrequenz) $\omega_c = 2\pi/T$ gilt daher im Grenzfall $\Delta E \rightarrow 0$

$$\omega_c = \frac{2\pi B}{dF/dE} \cdot \left(\frac{e}{c\hbar^2}\right), \quad (15.46)$$

wo wir in Klammern (blau) die Naturkonstanten in cgs-Einheiten ergänzt haben. Diese Formel ermöglicht die Berechnung der Zyklotronfrequenz aus der Dispersion eines Bandes. Für freie Elektronen mit der Energie $E(\mathbf{k}) = k^2/2m$ erhalten wir für die Fläche F bei vorgegebener Komponente k_B des Wellenvektors in Richtung des Magnetfeldes $F = \pi(k^2 - k_B^2) = \pi(2mE - k_B^2)$ und daher $dF/dE = 2\pi m$. Es gilt also für freie Elektronen $\omega_c = B/m$. Es ist üblich, in Anlehnung an diese Formel eine **Zyklotronmasse** m^* einzuführen, mit der die Zyklotronfrequenz sich als

$$\omega_c = \left(\frac{e}{c}\right) \cdot \frac{B}{m^*} \quad (15.47)$$

schreibt. Für die Zyklotronmasse gilt dann nach (15.46) die Gleichung

$$m^* = (\hbar^2) \cdot \frac{dF}{dE} / 2\pi. \quad (15.48)$$

Für ein beliebiges **sphärisches Band** $E(\mathbf{k}) = E_F + \hbar v_F(k - k_F) + O((k - k_F)^2)$ mit der Fermienergie E_F , der Fermiwellenzahl k_F und der Fermigeschwindigkeit v_F rechnen wir analog $F = \pi(k^2 - k_B^2) = \pi[k_F + (E - E_F)/\hbar v_F]^2 - \pi k_B^2 + O((E - E_F)^2)$, folglich $dF/dE|_{E_F} = 2\pi k_F/\hbar v_F$ und daher die allgemeinere Formel

$$m_c^* = \frac{\hbar k_F}{v_F} = \frac{p_F}{v_F}. \quad (15.49)$$

Schließlich wollen wir auch eine Formel für **anisotrope Bänder** angeben. Wenn die Energieflächen dreiachsige Ellipsoide sind, deren Halbachsen durch die drei effektiven Massen m_1 , m_2 und m_3 bestimmt sind, haben alle Schnittflächen mit Ebenen senkrecht zum Magnetfeld die Form von Ellipsen. Eine Berechnung der Flächen dieser Ellipsen ergibt

$$m_c^* = \sqrt{\frac{(B_1^2 + B_2^2 + B_3^2)m_1 m_2 m_3}{B_1^2 m_1 + B_2^2 m_2 + B_3^2 m_3}}, \quad (15.50)$$

wenn B_i die Komponente des Magnetfeldes in Richtung der i -ten Hauptachse des Bandellipsoids ist.

Wenn wir nunmehr die Wirkung der beschriebenen Bewegung der einzelnen Elektronen auf den Vielelektronenzustand eines Festkörpers betrachten, finden wir nur eine Vertauschung der Wellenvektoren innerhalb jeder gefüllten Energiefläche, insgesamt also keinerlei Änderung des Vielteilchenzustandes mit der Zeit. Im Rahmen der halbklassischen Beschreibung reagieren daher die Elektronen überhaupt nicht auf das äußere Magnetfeld. Dieses Ergebnis ist konsistent mit dem **van Leeuwen-schen Theorem**, nach dem es in Rahmen der klassischen statistischen Mechanik keinen Diamagnetismus gibt. **Diamagnetismus** ist ein Quantenphänomen.

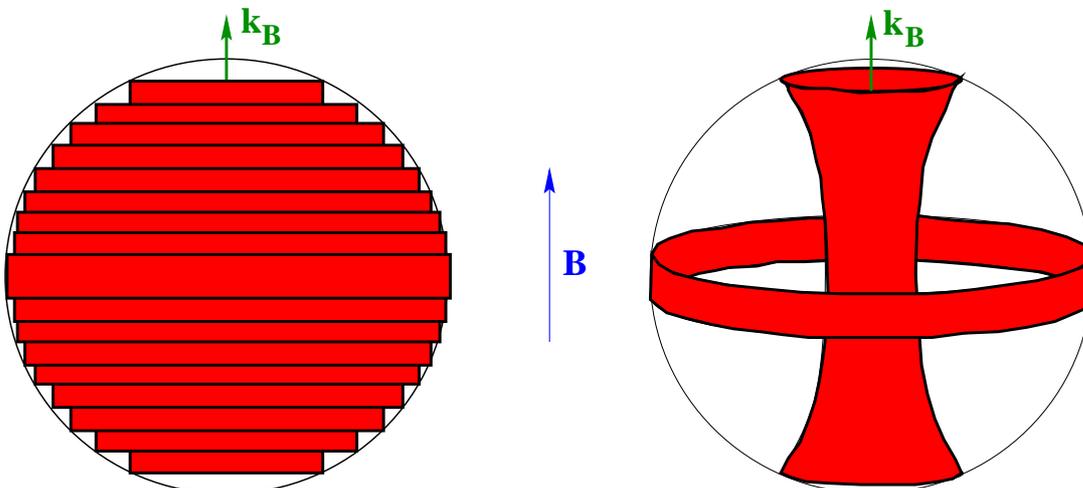
Mittels des Korrespondenzprinzips können wir auch hier periodische Bahnen approximativ quantisieren. Die Quantisierungsbedingung lautet $\Delta E = \hbar\omega_c = 2\pi B(\Delta E/\Delta F) \cdot (e/c\hbar)$. Hier kürzt sich das Energieinkrement heraus. Wenn wir die Flächen im Impulsraum des Eindeutigkeit halber im folgenden mit $F^{\mathbf{k}}$ bezeichnen, erhalten wir mit dem magnetischen Flußquant $\Phi_0 = hc/e$

$$\Delta F^{\mathbf{k}} = \frac{4\pi^2 B}{\Phi_0}. \quad (15.51)$$

Aufgrund dieser Bedingung zerfällt die Brillouinzone in zylindrische Flächen der Größe

$$F_n^{\mathbf{k}} = \frac{4\pi^2 B}{\Phi_0} (n + \gamma(k_B)) \quad (15.52)$$

mit der ganzzahligen Quantenzahl $n = 1, 2, \dots$. Die zu diesen Flächen gehörigen stationären Zustände heißen **Landauzustände**. Sie sind keine Eigenzustände zu den Komponenten des Wellenvektors \mathbf{k}_\perp senkrecht zu \mathbf{B} , sondern Linearkombinationen aller \mathbf{k}_\perp auf der Bahn. Die Energieeigenwerte der Landauzustände können durch die Quantenzahlen n und k_B charakterisiert werden: $E = E(n, k_B)$. In der folgenden Figur sind für ein isotropes Band links die innerhalb der Fermikugel liegenden, gefüllten Teile der Zylinderflächen gezeigt. Rechts ist das Magnetfeld so groß, daß nur noch Eigenzustände zu den Quantenzahlen $n = 1$ und $n = 2$ besetzt sind. Man spricht dann vom **Quantenlimes**.



Die Energien $E = E(n, k_B)$ sind hoch entartet. Das versteht man, wenn man bedenkt, daß alle Zustände im Fermikörper, die ohne Magnetfeld eine Fläche $\Delta F^{\mathbf{k}}$ füllten, durch das Magnetfeld auf eine Linie komprimiert werden. Zur Berechnung des **Entartungsgrades** $N(B)$ betrachten wir die Flächendichte der Punkte in der Brillouinzone, die in Analogie zur Volumendichte $V/(2\pi)^3$ (siehe (7.25)) durch $A/(2\pi)^2$ gegeben ist, wenn A die Fläche des Festkörpers in der Bewegungsebene senkrecht zum Magnetfeld ist. Daher enthält die Fläche $\Delta F^{\mathbf{k}}$

$$N(B) = \frac{A}{(2\pi)^2} \Delta F^{\mathbf{k}} = \frac{BA}{\Phi_0} = \frac{\Phi_A}{\Phi_0} \quad (15.53)$$

Zustände.

Interessant ist auch die Deutung dieses Entartungsgrades anhand der Bewegung auf Landaubahnen im Ortsraum. Aus der Gleichung (15.43) lesen wir ab, daß für das Flächenquant $\Delta F^{\mathbf{R}}$ der Landaubahnen im Ortsraum die Gleichung

$$B \cdot \Delta F^{\mathbf{R}} = \Delta F^{\mathbf{k}} \left(\frac{\hbar c}{e} \right)^2 / B = \Phi_0 \quad (15.54)$$

gilt. Der Entartungsgrad (15.53) gibt also an, wie viele Flächenquanten $\Delta F^{\mathbf{R}}$ in den Querschnitt des Systems senkrecht zum Magnetfeld passen.

Eine wichtige physikalische Konsequenz der Quantisierung der Zyklotronbahnen ist das Auftreten des **Landauschen Diamagnetismus**. Es zeigt sich, daß die diamagnetische Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes oszillierende Anteile enthält, deren Auftreten man als **de Haas–van Alphen–Effekt** bezeichnet. Diese Anteile haben ihren Ursprung im Aufblähen der Zylinderflächen mit wachsendem Magnetfeld. Wenn Q die maximale zum Magnetfeld senkrechte Querschnittsfläche der Fermifläche bezeichnet, wird die n -te Zylinderfläche nach (15.52) völlig entleert, wenn das Magnetfeld den Wert

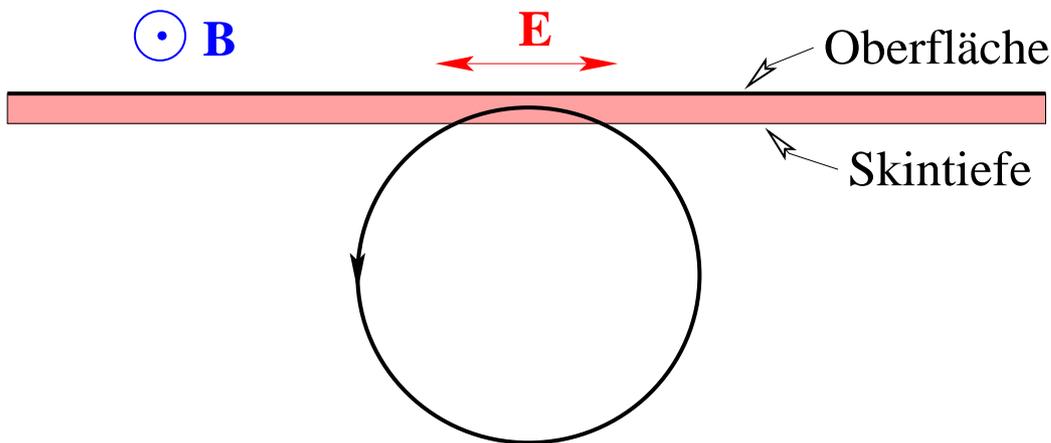
$$B_n = \frac{Q\Phi_0}{4\pi^2(n + \gamma)} \quad (15.55)$$

annimmt, wodurch die Magnetisierung (betragslich) abfällt. Der oszillierende Anteil der Magnetisierung ist folglich eine 1-periodische Funktion der Variablen $n = Q\Phi_0/4\pi^2 B$. Der de Haas–van Alphen–Effekt erlaubt daher die Identifizierung extremer Querschnitte durch die Fermifläche und stellt ein effizientes und präzises Verfahren zur Bestimmung von Fermiflächen dar.

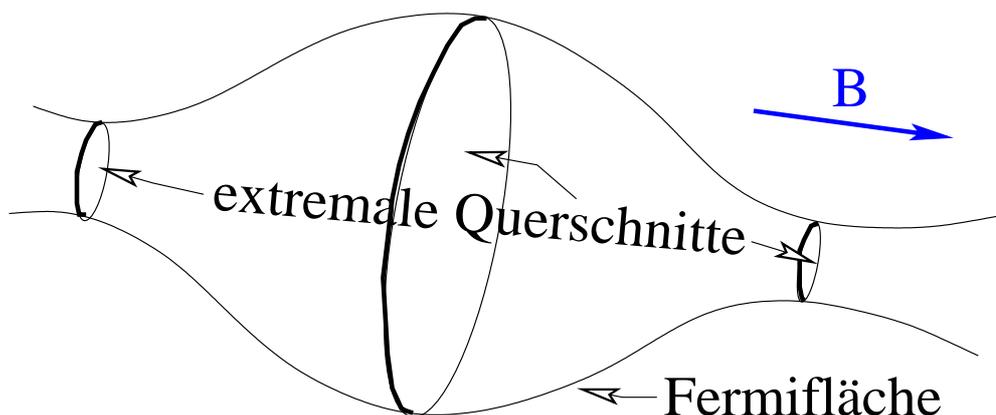
Die geschlossene Bahn eines Elektrons der Kreisfrequenz ω_c kann auch dadurch beobachtet werden, daß man das Elektron durch ein geeignetes elektrisches Feld derselben Frequenz beschleunigt. Diese Idee bildet die Grundlage für die **Zyklotron–Resonanz**. Elektromagnetische Strahlung der Frequenz ω , die parallel zum Magnetfeld und mit dem richtigen Umlaufsinn zirkular polarisiert eingestrahlt wird, wird von einem Elektron mit der Zyklotronfrequenz $\omega_c = \omega$ bevorzugt absorbiert. Im quantenmechanischen Bild erfolgt dabei ein Übergang von einem

Landauniveau n in das nächsthöhere $n + 1$. In (dotierten) Halbleitern kann man mittels der Zyklotron-Resonanz durch Bestimmung der Zyklotronfrequenzen für verschiedene Richtungen des Magnetfeldes und unter Benutzung von Gleichung (15.47) die effektiven Massen der Leitungs- und Valenzbänder bestimmen.

In Metallen ist die Zyklotron-Resonanz wegen der geringen Eindringtiefe des elektromagnetischen Feldes schwer zu beobachten. Hier führt eine geschickt gewählte Geometrie, bei der man von **Azbel-Kaner-Resonanz** spricht, zum Ziel. Man legt das Magnetfeld und das linear polarisierte elektrische Feld der Strahlung beide parallel zur Metalloberfläche und senkrecht zueinander. Metallelektronen sehen die Strahlung nur, wenn sie auf ihren geschlossenen Bahnen kurz in die Skinschicht an der Metalloberfläche eintauchen. Damit in der Eintauchphase die Elektronen immer in dieselbe Richtung beschleunigt werden, muß die Frequenz der Strahlung ein ganzzahliges Vielfaches der Zyklotronfrequenz sein, $\omega = n \cdot \omega_c$.

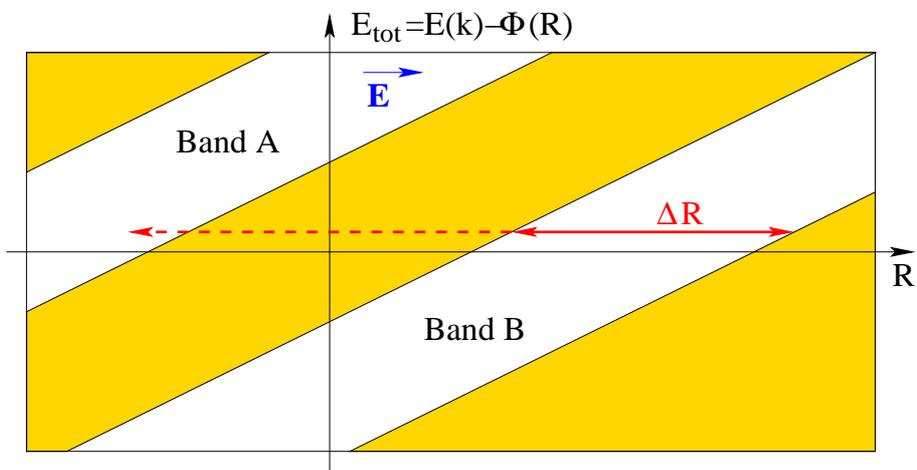


Bei Metallen hängt im allgemeinen die Zyklotronfrequenz von der zweiten Quantenzahl k_B ab. Man findet daher kontinuierliche Absorptionsspektren. Das Resonanzspektrum hat jedoch charakteristische Strukturen für Frequenzen, die extremalen Zyklotronfrequenzen entsprechen. Extremale ω_c finden sich aber bei extremalen Querschnitten durch die Fermifläche. Daher bestimmt die Azbel-Kaner-Resonanz in Metallen ebenfalls **extremale Fermiflächen-Querschnitte** (siehe die folgende Figur).

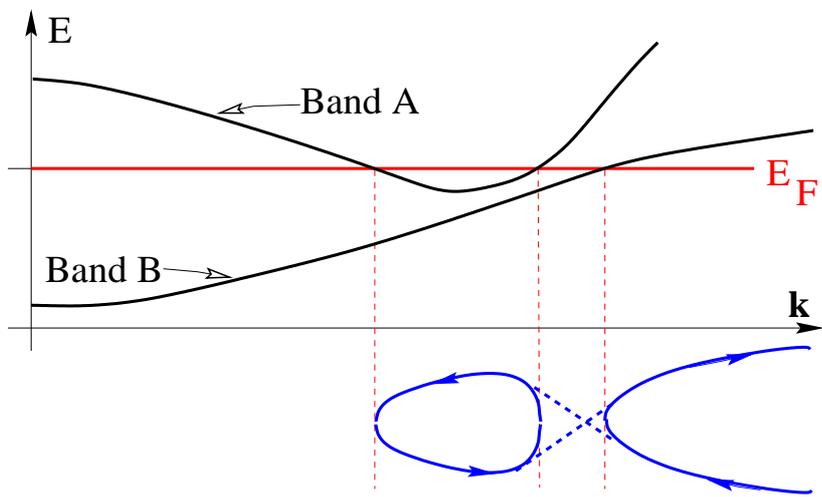


Wichtig für alle zuletzt besprochenen Effekte ist, daß die Elektronen auf den Zyklotronbahnen oft genug umlaufen können, bevor sie auf eine andere Bahn gestreut werden. Die durch Kristallfehler oder Wechselwirkung verursachte Stoßzeit τ muß daher die Bedingung $\omega_c\tau \gg 1$ erfüllen.

Der effektive Hamiltonoperator (15.27), auf dem die obige Analyse beruht, schließt jede Art von Übergängen zwischen Bändern aus. Solche Übergänge sollten aber bei genügend großen Feldern auftreten. Die Phänomene, die mit dem Übergang zwischen verschiedenen Bändern zusammenhängen, nennt man **elektrischen bzw. magnetischen Durchbruch**. Wie in der nachfolgenden Figur gezeigt, kann man den elektrischen Durchbruch als ein **Tunneln** durch die Bandlücke zwischen zwei Bändern interpretieren. Die für einen elektrischen Durchbruch erforderlichen Feldstärken können nur in Nichtleitern erreicht werden.



Magnetischer Durchbruch kann auftreten, wenn die Fermiflächen zweier Bänder in der Brillouinzone einander besonders nahe kommen. Beim magnetischen Durchbruch kann die halbklassische Näherung als **adiabatische** Näherung verstanden werden, bei der die Elektronen ihrer Bahn im Impulsraum adiabatisch folgen. Die wachsende Geschwindigkeit der Elektronen mit wachsendem Magnetfeld führt zu einer wachsenden Wahrscheinlichkeit für das nichtadiabatische Überwechseln in ein benachbartes anderes Band, wie in der folgenden Figur angedeutet.



20. Die Boltzmann-Gleichung

Wie wir im letzten Kapitel gesehen haben bewirken **Störungen** in realen Kristallen für viele physikalische Eigenschaften ein vom idealen Verhalten stark abweichendes Verhalten. Besonders empfindlich reagieren die Nichtgleichgewichtseigenschaften auf Störungen. Da **Transporterscheinungen** in idealen Kristallen oft unendlich groß sind, hängen sie ganz kritisch von Störungen ab. Wir haben deshalb die systematische Behandlung solcher Erscheinungen bis hierher zurückgestellt.

Für **lineare Transportphänomene** gibt es mit der **linearen Resonanztheorie (Stichwort: Kuboformel)** einen fundamentalen und allgemeingültigen Zugang. In dieser Theorie werden die linearen Transportkoeffizienten auf Korrelationsfunktionen der Stromdichte zurückgeführt, d.h. auf Gleichgewichtseigenschaften des Systems. Wir wollen eine solche Behandlung aber hier nicht diskutieren, weil sie technisch recht aufwendig ist. Wir wollen hier nur erwähnen, dass man dabei (z.B. bei Streuung an Fremdatomen) als wesentliche Methode die anhand der Neutronenstreuung in Kapitel 9 schon erläuterte **Konfigurationsmittelung** benutzt.

Ein technisch viel einfacherer, wenn auch nicht so umfassend verwendbarer Zugang zu linearen Transporterscheinungen ist durch die Methode der **kinetischen Gleichungen** gegeben. Dieser Zugang geht auf **Ludwig Boltzmann** zurück, der sie 1872 zur Beschreibung der Transporteigenschaften von verdünnten klassischen Gasen eingeführt hat. Wir schlagen hier diesen Weg auch deshalb ein, weil er zu einer sehr anschaulichen Beschreibung führt.

Zunächst haben wir uns die Voraussetzungen zu überlegen, unter denen es überhaupt möglich ist, eine kinetische Gleichung für die quantenmechanischen elementaren Anregungen eines Festkörpers aufzustellen. Wir werden uns in diesem Kapitel auf den Transport durch Elektronen beschränken. Der Transport durch Phononen oder andere Festkörperanregungen kann mit analogen Argumenten und einer analogen Vorgehensweise behandelt werden.

Die zentrale Größe, für die wir eine **Boltzmann-Gleichung** aufstellen wollen, ist die **Verteilungsfunktion** $f_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}, t)$. Mit dem Volumen V des betrachteten Systems ist $f_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}, t)/V$ die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, ein Elektron zur Zeit t am Ort \mathbf{r} im Zustand $\mathbf{k}j$ (pro Spinrichtung) zu finden. Damit ist also $\int_V f_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} = V n_{\mathbf{k}j}(t)$, wenn $n_{\mathbf{k}j}(t)$ die mittlere Besetzungszahl des Zustandes $\mathbf{k}j$ zur Zeit t ist. Das Konzept einer solchen Verteilungsfunktion macht allerdings nur Sinn, wenn die folgenden beiden wichtigen Voraussetzungen erfüllt sind.

Voraussetzung 1: Existenz von Quasiteilchen:

Das Bild unabhängiger Elektronen, das wir bisher unter dem Einfluss der Hartree–Fock–Näherung verwendet haben, muss im Hinblick auf den Transport von Elektronen trotz der real vorhandenen elektronischen Korrelationen in gewissem Sinne richtig sein. Zunächst ist klar, dass ein Elektron, das in ein Leitungsband gesetzt wird, aufgrund der Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen andere Elektronen anstößt und damit Teilchen–Loch–Paare erzeugt. Es zeigt sich jedoch, dass

für Elektronen in der Nähe der Fermienergie wegen des reduzierten verfügbaren Phasenraums beliebig langlebige Anregungszustände entstehen, in denen ein Elektron oder ein Loch von einer Wolke von Teilchen–Loch–Paaren umgeben ist. Diese Anregungen heißen **Quasiteilchen** und können durch dieselben Quantenzahlen wie die Elektronen und Löcher des idealen Fermigasess klassifiziert werden. Die hiermit kurz erläuterten Überlegungen begründen die **Landausche Fermiflüssigkeitstheorie**. Da für die Transporterscheinungen entarteter Fermisysteme in der Nähe des Gleichgewichts nur die Anregungen in der Nähe der Fermienergie relevant sind, ist eine Behandlung wie bei freien Elektronen gerechtfertigt. Die obige Verteilungsfunktion ist in Wirklichkeit daher eine Verteilungsfunktion für Quasiteilchen.

Voraussetzung 2: Große freie Weglänge $l \gg 1$ (d.h. $l \gg a_0$ in atomaren Einheiten):

Die simultane Spezifizierung von Ort \mathbf{r} und Impuls \mathbf{k} der Quasiteilchen muss mit der **Unschärferelation** verträglich sein. Wir denken uns dazu Wellenpakete gebildet mit den Breiten Δr im Ortsraum und Δk im Impulsraum, die die Unschärferelation $\Delta r \cdot \Delta k \geq 1/2$ erfüllen. Damit der Impuls des Wellenpaketes durch \mathbf{k} gut charakterisiert ist, muss die Ungleichung $\Delta k \ll k \approx k_F$ erfüllt sein. Damit man von einer Streuung solcher Wellenpakete sprechen kann, muss andererseits $\Delta r \ll l$ gelten. Diese beiden Bedingungen erfordern zusammen mit der Unschärferelation die Gültigkeit der Ungleichung $lk_F \gg 1$, d.h. eine große freie Weglänge. Umgekehrt lassen sich für $lk_F \gg 1$ die beiden genannten Bedingungen erfüllen, z.B. durch die folgende Wahl der beiden Unschärfen:

$$k_F \gg \frac{k}{\sqrt{lk_F}} = \Delta k \sim \frac{1}{\Delta r} = \frac{\sqrt{lk_F}}{l} \gg \frac{1}{l}. \quad (20.1)$$

Wir werden im folgenden annehmen, dass die beiden obigen Voraussetzungen erfüllt sind und damit das Konzept der Verteilungsfunktion $f_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}, t)$ sinnvoll ist.

Wenn man Phononen in die Behandlung der Nichtgleichgewichtseigenschaften einbeziehen will, muss man für die Phononen eine analoge Verteilungsfunktion $g_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}, t)$ einführen.

Aus der Verteilungsfunktion kann man leicht die interessanten physikalischen Größen berechnen, nämlich die **elektrische Stromdichte $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$** und die von den Elektronen getragene **Wärmestromdichte $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$** . Es gilt (siehe hierzu auch (7.25))

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) &= -2 \int_{\text{BZ}} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_j \mathbf{v}_j(\mathbf{k}) f_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}, t) \\ \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) &= 2 \int_{\text{BZ}} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_j \mathbf{v}_j(\mathbf{k}) (E_j(\mathbf{k}) - \mu) f_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (20.2)$$

Hierbei ist $\mathbf{v}_j(\mathbf{k}) = \nabla E_j(\mathbf{k})$ die **Gruppengeschwindigkeit der Quasiteilchen** im Band j . Volle Bänder ($f_{\mathbf{k}j} \equiv 1$) tragen wegen der Zeitumkehrinvarianz

$E_j(-\mathbf{k}) = E_j(\mathbf{k}) \rightarrow \mathbf{v}_j(-\mathbf{k}) = -\mathbf{v}_j(\mathbf{k})$ nicht zu den Strömen bei genauso wie die tiefliegenden Bereiche der Leitungsbänder, für die ebenfalls $f_{\mathbf{k}j} = 1$ gilt. Beiträge zu den Strömen rühren ausschließlich von einer möglichen Asymmetrie $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ der Verteilungsfunktion her, die nur in der Nähe der Fermienergie auftreten kann.

Mit dem Minuszeichen für das Vorzeichen der Elektronenladung und dem Faktor 2 für die Spinartung erklärt sich der Ausdruck für die elektrische Stromdichte von selbst. Den Ausdruck für die Wärmestromdichte kann man wie folgt begründen: Ein Wärmestrom ist definiert durch das Produkt aus absoluter Temperatur und Entropiestrom. Dieser Strom ist im Rahmen linearer Transportprozesse als eine kleine Störung des Gleichgewichts aufzufassen. Kleine Störungen betreffen die freie Energie F eines Systems, die ja im Gleichgewicht minimal ist, nur in zweiter Ordnung. Daher gilt bei einer infinitesimalen Wärmezufuhr $\Delta Q = T\Delta S$ die Abschätzung $\Delta F = \Delta E - T\Delta S - \mu\Delta N = O((\Delta S)^2)$ oder $\Delta Q = \Delta E - \mu\Delta N + O((\Delta S)^2)$, die die Zurückführung des Entropiestroms auf einen Energiestrom in der Formel für die Wärmestromdichte erklärt.

Wir wollen nunmehr eine **kinetische Gleichung**, die **Boltzmann-Gleichung**, für die zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion f aufstellen. Die Elektronen sollen sich unter dem Einfluss schwacher äußerer Felder (schwach im Sinne von Kapitel 15) in einem realen Kristall bewegen.

In einem idealen Kristall kennen wir die Bewegung der Elektronen unter solchen Umständen schon (siehe Kapitel 15). Sie kann im Rahmen der quasiklassischen Näherung beschrieben werden und der Bandindex j bleibt bei dieser Bewegung immer erhalten. Wir werden im folgenden oft auch die Notation $f_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ verwenden. Es gibt in idealen Kristallen zwei Ursachen für eine Änderung der Verteilung f_j an einem Punkt (\mathbf{r}, \mathbf{k}) des Phasenraums:

(1) **Diffusion**: Ein Elektron mit Impuls \mathbf{k} entfernt sich mit der Geschwindigkeit $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_j(\mathbf{k})$ von der momentanen Position \mathbf{r} .

(2) **Äußere Kräfte**: Der Impuls eines Elektrons am Ort \mathbf{r} ändert sich nach der Bewegungsgleichung $\dot{\mathbf{k}} = -\mathbf{E}(\mathbf{r}) - \mathbf{v}_j(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}(\mathbf{r})$. Hierbei sind \mathbf{E} und \mathbf{B} die totalen Felder (siehe hierzu die Diskussion in Kapitel 18).

In einem idealen Kristall trägt jedes Elektron bei der Bewegung im Phasenraum seine Wahrscheinlichkeit mit sich. Wie allgemein in der klassischen Mechanik erfolgt die Strömung im Phasenraum auch hier divergenzfrei. Es ist nämlich sowohl $\operatorname{div}_{\mathbf{r}} \dot{\mathbf{r}} = \operatorname{div}_{\mathbf{r}} \mathbf{v}_j(\mathbf{k}) = 0$ als auch $\operatorname{div}_{\mathbf{k}} \dot{\mathbf{k}} = -\operatorname{div}_{\mathbf{k}} (\mathbf{v}_j \times \mathbf{B}) = -\mathbf{B}(\mathbf{r}) \operatorname{rot}_{\mathbf{k}} \mathbf{v}_j(\mathbf{k}) = 0$, weil $\mathbf{v}_j(\mathbf{k}) = \nabla E_j(\mathbf{k})$. Wegen der Erhaltung des Phasenraumvolumens ist die Erhaltung der Wahrscheinlichkeit äquivalent zur Erhaltung der Wahrscheinlichkeitsdichte und es gilt die kinetische Gleichung

$$\frac{d f_j}{d t} = 0, \quad (20.3)$$

die einfach aussagt, dass in einem idealen Kristall ein im Phasenraum mitbewegter Beobachter eine konstante Verteilung an seinem Beobachtungspunkt sieht. Für

einen ortsfesten Beobachter im Phasenraum stellt sich die Kinetik daher anhand der Gleichung

$$\frac{\partial f_j}{\partial t} + \mathbf{v}_j \nabla_{\mathbf{r}} f_j - (\mathbf{E} + \mathbf{v}_j \times \mathbf{B}) \nabla_{\mathbf{k}} f_j = 0 \quad (20.4)$$

dar.

In einem gestörten Kristall gelten die obigen Gleichungen nicht mehr, weil ein weiterer Mechanismus die Verteilungsfunktion beeinflusst, nämlich die

(3) Streuung: Es gibt Streuprozesse, die ein an einem festen Ort \mathbf{r} befindliches Elektron von einem Zustand $\mathbf{k}'j'$ in den Zustand $\mathbf{k}j$ streuen und dadurch $f_{\mathbf{k}j}$ vergrößern, und umgekehrt Prozesse, die ein Elektron im Zustand $\mathbf{k}j$ in einen anderen Zustand $\mathbf{k}'j'$ streuen und damit $f_{\mathbf{k}j}$ verkleinern. Die Raten all dieser Prozesse, summiert über alle $\mathbf{k}'j'$, nennt man das **Stoßintegral** $I_{\mathbf{k}j}[f]$, das für die Änderung von $f_{\mathbf{k}j}$ aufgrund der Stöße verantwortlich ist. Die endgültige Boltzmann-Gleichung lautet dann

$$\frac{d f_{\mathbf{k}j}}{d t} = I_{\mathbf{k}j}[f] \quad (20.5)$$

aus dem Blickwinkel des mitbewegten Beobachters oder

$$\frac{\partial f_j}{\partial t} = -\mathbf{v}_j \nabla_{\mathbf{r}} f_j + (\mathbf{E} + \mathbf{v}_j \times \mathbf{B}) \nabla_{\mathbf{k}} f_j + I_{\mathbf{k}j}[f] \quad (20.6)$$

für den ortsfesten Beobachter.

In der Form (20.6) zeigt die Boltzmann-Gleichung deutlich die drei zusammenwirkenden und konkurrierenden Mechanismen, Diffusion, Wirkung äußerer Kräfte und Stöße, die für die Analyse des Nichtgleichgewichts wichtig sind. Phänomene, die man mit der Boltzmann-Gleichung behandeln kann, sind

(a) Relaxation: Man kann untersuchen, wie eine Verteilungsfunktion stationär wird, speziell, wie sie bei Abwesenheit äußerer Kräfte in ein Gleichgewicht $\partial f / \partial t = 0$ strebt;

(b) Transport: Man kann in Anwesenheit äußerer Kräfte stationäre Zustände mit $\partial f / \partial t = 0$ suchen, in denen stationäre Ströme fließen.

In Gleichung (20.6) beschreibt der zweite Term auf der rechten Seite die Wirkung der äußeren Kräfte auf die Impulsverteilung. Der Stoßterm (dritter Term auf der rechten Seite) wirkt ebenfalls auf die Impulsverteilung und begrenzt die Wirkung der äußeren Kräfte. Der Diffusionsterm (erster Term auf der rechten Seite) schließlich beeinflusst die räumliche Verteilung. Er ist insbesondere bei Anwesenheit von Temperaturgradienten wichtig, die in der Boltzmann-Gleichung ja nicht explizit auftreten und die, wie wir später sehen werden, durch Rand-, bzw. Anfangsbedingungen ins Spiel gebracht werden.

Die Form des Stoßintegrals hängt vom Streumechanismus ab. Für den wichtigen Fall der Streuung von Elektronen am Potential von **Fremdatomen** kann man man das Stoßintegral leicht angeben. Man geht aus von einer **Übergangsrate**

$W(\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j')$ für den Streuprozess $\mathbf{k}j \rightarrow \mathbf{k}'j'$. Wenn c_i die Dichte der Fremdatome ist und T_i die T-Matrix des Potentials der Fremdatome, stellt sich die Übergangsrate nach der goldenen Regel als

$$W(\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j') = 2\pi c_i |\langle \mathbf{k}j | T_i | \mathbf{k}'j' \rangle|^2 \delta(E_j(\mathbf{k}) - E_{j'}(\mathbf{k}')) \quad (20.7)$$

dar, wobei die Deltafunktion die Energieerhaltung beim Streuprozess ausdrückt. Man beachte, dass die Streuprozesse nicht nur die Erhaltung des Quasiimpulses \mathbf{k} , sondern auch die des Bandindex j verletzen. Für den anderen wichtigen Fall der **Streuung aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung** hängt die Übergangsrate W von der Verteilung $g_{\mathbf{k}j}$ der Phononen und damit auch von der Temperatur ab und die Energie der Elektronen ist nicht erhalten, da die Erzeugung bzw. Vernichtung eines Phonons sie erniedrigt bzw. erhöht.

Das Stoßintegral erhält man jetzt, indem man W mit den Wahrscheinlichkeiten f und $1 - f$ multipliziert, im Anfangszustand ein Elektron zu finden und im Endzustand ein Loch zu finden, und indem man über alle Prozesse summiert. Es ergibt sich so das Stoßintegral

$$I_{\mathbf{k}j}[f] = \int_{\text{BZ}} \frac{d^3\mathbf{k}'}{(2\pi)^2} \sum_{j'} \left[W(\mathbf{k}'j', \mathbf{k}j) f_{\mathbf{k}'j'} (1 - f_{\mathbf{k}j}) - W(\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j') f_{\mathbf{k}j} (1 - f_{\mathbf{k}'j'}) \right]. \quad (20.8)$$

Im allgemeinen ist die Boltzmann-Gleichung also eine recht komplexe nichtlineare Integrodifferentialgleichung. Um sie transparenter zu machen, spaltet man von der Verteilungsfunktion f eine Gleichgewichtsverteilung f^0 ab,

$$f = f^0 + h, \quad (20.9)$$

und betrachtet die kinetische Gleichung für die Abweichung h vom Gleichgewicht. Als f^0 wählt man eine geeignete **Verteilung des lokalen Gleichgewichts**

$$f_{\mathbf{k}j}^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\exp[\{E_j(\mathbf{k}) - \mu(T(\mathbf{r}))\}/T(\mathbf{r})] + 1}. \quad (20.10)$$

Sie ist im Impulsraum im Gleichgewicht und führt keine Ströme,

$$\mathbf{j}^0 = \mathbf{u}^0 = \mathbf{0}, \quad (20.11)$$

ist aber wegen der ortsabhängigen Temperatur $T(\mathbf{r})$ im Ortsraum nur lokal (d.h. unter Hinzufügen von Zwangsbedingungen) im Gleichgewicht und erlaubt es, **Temperaturgradienten** einzuführen. Dabei ist das chemische Potential μ lokal der Temperatur anzupassen und wird dadurch ebenfalls ortsabhängig.

Da f^0 im Impulsraum im Gleichgewicht ist, erwartet man, dass das Stoßintegral für $f = f^0$ verschwindet,

$$I[f^0] \equiv 0. \quad (20.12)$$

Das Stoßintegral mit unserer Übergangsrate (20.7) hat diese Eigenschaft, weil die Übergangsrate W symmetrisch ist, $W(\mathbf{k}'j', \mathbf{k}j) = W(\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j')$, und weil bei elastischer Streuung mit $E_{j'}(\mathbf{k}') = E_j(\mathbf{k})$ auch $f_{\mathbf{k}'j'}^0 = f_{\mathbf{k}j}^0$ gilt. Es gibt jedoch darüber hinaus eine weithin gültige Eigenschaft für Stoßintegrale, die von der speziellen Form (20.7) der Übergangsrate unabhängig ist. Diese Eigenschaft heißt **detailliertes Gleichgewicht** und besteht darin, dass der Integrand in eckigen Klammern in (20.8) für $f = f^0$ verschwindet, sodass für jedes Paar von Zuständen $\mathbf{k}j$ und $\mathbf{k}'j'$ die Streuraten, die den Zustand $\mathbf{k}j$ in den Zustand $\mathbf{k}'j'$ überführen, sich mit denjenigen, die $\mathbf{k}'j'$ in $\mathbf{k}j$ überführen, kompensieren. Dies bedeutet, dass die Übergangswahrscheinlichkeit

$$V(\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j') = W(\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j') f_{\mathbf{k}j}^0 (1 - f_{\mathbf{k}'j'}^0) \quad (20.13)$$

eine symmetrische Funktion mit der Eigenschaft

$$V(\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j') = V(\mathbf{k}'j', \mathbf{k}j) \quad (20.14)$$

ist. Diese Symmetrieeigenschaft ist wegen der Identität $1 - f^0 = f^0 \exp[(E - \mu)/T]$ gleichbedeutend mit

$$W(\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j') e^{E_{j'}(\mathbf{k}')/T} = W(\mathbf{k}'j', \mathbf{k}j) e^{E_j(\mathbf{k})/T}. \quad (20.15)$$

Wir wollen jetzt den Ansatz (20.9) mit (20.10) in die Boltzmann-Gleichung (20.6) mit (20.8) einsetzen. Die dabei auftretenden Ableitungen von f^0 lassen sich alle durch die bei tiefen Temperaturen δ -artige Funktion

$$-\frac{\partial f^0}{\partial E} = \frac{f^0(1 - f^0)}{T} \quad (20.16)$$

ausdrücken. Es gilt nämlich

$$\nabla_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}j}^0 = \mathbf{v}_j(\mathbf{k}) \frac{\partial f_{\mathbf{k}j}^0}{\partial E} \quad (20.17)$$

und

$$\nabla_{\mathbf{r}} f_{\mathbf{k}j}^0 = \frac{\partial f_{\mathbf{k}j}^0}{\partial T} \nabla_{\mathbf{r}} T = - \left[\frac{E - \mu}{T} + \frac{d\mu}{dT} \right] \frac{\partial f_{\mathbf{k}j}^0}{\partial E} \nabla_{\mathbf{r}} T. \quad (20.18)$$

Das Stoßintegral ergibt lineare und quadratische Terme (I^1 und I^2) in der Abweichung h vom lokalen Gleichgewicht. Der Term, der linear in h ist, lautet

$$I_{\mathbf{k}j}^1 = \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \sum_{j'} \left[W(\mathbf{k}'j', \mathbf{k}j) ((1 - f_{\mathbf{k}j}^0) h_{\mathbf{k}'j'} - f_{\mathbf{k}'j'}^0 h_{\mathbf{k}j}) \right. \\ \left. - W(\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j') ((1 - f_{\mathbf{k}'j'}^0) h_{\mathbf{k}j} - f_{\mathbf{k}j}^0 h_{\mathbf{k}'j'}) \right]. \quad (20.19)$$

Er erhält eine einfachere Gestalt, wenn man ihn durch die Funktion $\Phi_{\mathbf{k}j}$ ausdrückt, die durch

$$h_{\mathbf{k}j} = - \frac{\partial f_{\mathbf{k}j}^0}{\partial E} \Phi_{\mathbf{k}j} = \frac{f_{\mathbf{k}j}^0 (1 - f_{\mathbf{k}j}^0)}{T} \Phi_{\mathbf{k}j} \quad (20.20)$$

definiert ist. Man erhält damit unter Benutzung von (20.13)

$$I_{\mathbf{k}j}^1 = \frac{1}{T} \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \sum_{j'} \left[(V(\mathbf{k}'j', \mathbf{k}j)(1 - f_{\mathbf{k}'j'}^0) + V(\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j')f_{\mathbf{k}'j'}^0) \Phi_{\mathbf{k}'j'} \right. \\ \left. - (V(\mathbf{k}'j', \mathbf{k}j)f_{\mathbf{k}j}^0 + V(\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j')(1 - f_{\mathbf{k}j}^0)) \Phi_{\mathbf{k}j} \right] \quad (20.21)$$

und schließlich unter Benutzung des detaillierten Gleichgewichts (20.14) das einfache Ergebnis

$$I_{\mathbf{k}j}^1 = \frac{1}{T} \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \sum_{j'} (\Phi_{\mathbf{k}'j'} - \Phi_{\mathbf{k}j}) V(\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j'). \quad (20.22)$$

Wenn man schließlich noch beachtet, dass wegen $(\mathbf{v}_j \times \mathbf{B}) \nabla_{\mathbf{k}} f_j^0 \propto (\mathbf{v}_j \times \mathbf{B}) \mathbf{v}_j = 0$ das Magnetfeld \mathbf{B} nur an der Abweichung h angreift, erhält die Boltzmann-Gleichung die Gestalt

$$- \left[\mathbf{E}(\mathbf{r}) + \left(\frac{E_j(\mathbf{k}) - \mu}{T} + \frac{d\mu}{dT} \right) \nabla_{\mathbf{r}} T \right] \mathbf{v}_j(\mathbf{k}) \frac{\partial f_{\mathbf{k}j}^0}{\partial E} \\ + \frac{\partial h_{\mathbf{k}j}}{\partial t} + \mathbf{v}_j(\mathbf{k}) \nabla_{\mathbf{r}} h_{\mathbf{k}j} - (\mathbf{E} + \mathbf{v}_j(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}) \nabla_{\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}j} \\ = \frac{1}{T} \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \sum_{j'} (\Phi_{\mathbf{k}'j'} - \Phi_{\mathbf{k}j}) V(\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j') \\ + \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \sum_{j'} [W(\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j') - W(\mathbf{k}'j', \mathbf{k}j)] h_{\mathbf{k}j} h_{\mathbf{k}'j'}. \quad (20.23)$$

Die erste Zeile enthält die Wirkung der elektrischen Feldes und des Temperaturgradienten auf die Verteilung des lokalen Gleichgewichts, während alle anderen Terme proportional zu mindestens der ersten Potenz der Abweichung h sind. Wir wollen im folgenden stationäre Lösungen ($\partial h / \partial t = 0$) der Boltzmann-Gleichung (20.23) im Fall schwacher äußerer Kräfte (\mathbf{E} und $\nabla_{\mathbf{r}} T$) betrachten. Die Abweichung h ist dann proportional zu den äußeren Kräften und wir werden nur lineare Terme in den äußeren Kräften berücksichtigen, wodurch alle Terme in der zweiten und vierten Zeile von (20.23) wegfallen. Hierzu ist zu beachten, dass $\nabla_{\mathbf{r}} h_{\mathbf{k}j}$ quadratisch in der Abweichung vom Gleichgewicht ist, weil eine Ortsabhängigkeit von h durch den Temperaturgradienten bewirkt wird. Wenn wir das Magnetfeld nicht vollständig aus unserer Betrachtung eliminieren wollen, sollten wir den Magnetfeldterm $(\mathbf{v}_j(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}) \nabla_{\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}j}$ allerdings mitnehmen, indem wir \mathbf{B} nicht als kleine Störung betrachten. Der Beitrag der vierten Zeile verschwindet im übrigen im Fall der hier betrachteten elastischen Streuung sowieso. Die **linearisierte Boltzmann-Gleichung** für stationäre Lösungen lautet damit

$$- \left[\mathbf{E}(\mathbf{r}) + \left(\frac{E_j(\mathbf{k}) - \mu}{T} + \frac{d\mu}{dT} \right) \nabla_{\mathbf{r}} T \right] \frac{\partial f_{\mathbf{k}j}^0}{\partial E} \mathbf{v}_j(\mathbf{k}) \\ = \frac{1}{T} \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \sum_{j'} (\Phi_{\mathbf{k}'j'} - \Phi_{\mathbf{k}j}) V(\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j') + (\mathbf{v}_j(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}) \nabla_{\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}j}. \quad (20.24)$$

Diese Integralgleichung werden wir zunächst formal lösen. Wir dividieren sie durch den Faktor $\partial f_{\mathbf{k}j}^0/\partial E$ und beschreiben den Stoßterm durch den Integraloperator

$$L h = \frac{I^1[h]}{\partial f_{\mathbf{k}j}^0/\partial E} = \frac{1}{T} \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \sum_{j'} \frac{V(\mathbf{k}j, \mathbf{k}'j')}{\partial f_{\mathbf{k}j}^0/\partial E} \left(\frac{h_{\mathbf{k}j}}{\partial f_{\mathbf{k}j}^0/\partial E} - \frac{h_{\mathbf{k}'j'}}{\partial f_{\mathbf{k}'j'}^0/\partial E} \right). \quad (20.25)$$

Wenn wir auf dem linearen Raum der reellen Funktionen der Variablen $\mathbf{k}j$ das Skalarprodukt

$$\langle X|Y \rangle = \int_{\text{BZ}} \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} \sum_{j'} X_{\mathbf{k}j} Y_{\mathbf{k}j} \quad (20.26)$$

eingeführen, erweist sich der Operator L wegen des detaillierten Gleichgewichts (20.14) als hermitescher Operator.

Insgesamt schreiben wir die rechte Seite der linearisierten Boltzmann-Gleichung (20.24) als $L(\mathbf{B})h$, indem wir in den Operator

$$L(\mathbf{B}) = L + \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right)^{-1} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \nabla_{\mathbf{k}} \quad (20.27)$$

den Lorentzterm einschließen. Die Eigenschaften des Lorentzterms analysieren wir mittels der Identität (Produktregel)

$$\begin{aligned} X \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right)^{-1} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \nabla_{\mathbf{k}} Y &= -Y \left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right)^{-1} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \nabla_{\mathbf{k}} X \\ &+ \nabla_{\mathbf{k}} \left[\left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right)^{-1} X Y (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \right] - X Y \nabla_{\mathbf{k}} \left[\left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right)^{-1} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \right]. \end{aligned} \quad (20.28)$$

Hier verschwindet der letzte Term in der zweiten Zeile, weil mit der Stammfunktion $A(E) = \int (\partial f^0/\partial E)^{-1} dE = -2T(T \sinh(E - \mu) + E - \mu)$, auf deren genaue Form es im übrigen gar nicht ankommt, die Beziehung

$$\left(\frac{\partial f^0}{\partial E} \right)^{-1} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) = \nabla_{\mathbf{k}} A(E) \times \mathbf{B} = \nabla_{\mathbf{k}} \times (A(E)\mathbf{B}) \quad (20.29)$$

gilt, anhand derer sich dieser Term als $-XY \nabla_{\mathbf{k}} [\nabla_{\mathbf{k}} \times (A\mathbf{B})] = 0$ schreibt. Für Funktionen X, Y , die wie $E_j(\mathbf{k})$ periodisch im reziproken Gitter sind, verschwindet auch der erste Term in der zweiten Zeile von (20.28) nach Integration über die Brillouinzone. Daher stellt der Lorentzterm in (20.27) einen antihermiteschen Operator dar und der Stoßoperator mit Magnetfeld (20.27) hat die Eigenschaft

$$L^\dagger(\mathbf{B}) = L(-\mathbf{B}). \quad (20.30)$$

Auf der linken Seite von Gleichung (20.24) wird die Wirkung des elektrischen Feldes $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla_{\mathbf{r}}\varphi(\mathbf{r})$ durch den Term mit $(d\mu/dT)\nabla_{\mathbf{r}}T = \nabla_{\mathbf{r}}\mu$ ergänzt und die

linearisierte Boltzmann-Gleichung erhält durch Einführen des **elektrochemischen Potentials**

$$\varphi_c(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}) - \mu(\mathbf{r}), \quad (20.31)$$

dessen Differenzen man als elektrische Spannung misst, die Form

$$L(\mathbf{B})h = - \left[-\nabla_{\mathbf{r}}\varphi_c + \frac{E - \mu}{T} \nabla_{\mathbf{r}}T \right] \mathbf{v}_j(\mathbf{k}). \quad (20.32)$$

Diese Gleichung wird formal durch Inversion des Stoßoperators $L(\mathbf{B})$ gelöst. Mit der Lösung h können wir dann die Stromdichten (20.2) unter Beachtung von (20.11) als Skalarprodukte (wie in (20.26) definiert)

$$\mathbf{j} = -2\langle \mathbf{v} | h \rangle, \quad \mathbf{u} = 2\langle (E - \mu)\mathbf{v} | h \rangle \quad (20.33)$$

berechnen. Man erhält dabei vier **Transportkoeffizienten** L^{ij} , die, vorerst formal, die Gestalt

$$\mathbf{L}^{ij} = 2\langle (E - \mu)^i \mathbf{v} \circ L^{-1}(\mathbf{B}) (E - \mu)^j \mathbf{v} \rangle \quad (i, j = 0, 1) \quad (20.34)$$

haben. Hierbei zeigt das Symbol \circ an, dass man das dyadische Produkt der Geschwindigkeitsvektoren zu bilden hat, denn die Transportkoeffizienten sind Tensoren, die wir wie die Vektoren durch fette Buchstaben kennzeichnen. Das Gleichungssystem für die Stromdichten lautet damit

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \mathbf{L}^{00}(-\nabla_{\mathbf{r}}\varphi_c) + \mathbf{L}^{01} \frac{1}{T} \nabla_{\mathbf{r}}T \\ \mathbf{u} &= -\mathbf{L}^{10}(-\nabla_{\mathbf{r}}\varphi_c) - \mathbf{L}^{11} \frac{1}{T} \nabla_{\mathbf{r}}T. \end{aligned} \quad (20.35)$$

Die vier Transportkoeffizienten (20.33) sind nicht ganz unabhängig voneinander, weil aus den Hermitizitätseigenschaften (20.30) des Stoßoperators offenbar die Beziehung (\mathbf{L}^t bezeichnet die transponierte Matrix)

$$\mathbf{L}^{10}(\mathbf{B}) = [\mathbf{L}^{01}(-\mathbf{B})]^t \quad (20.36)$$

folgt. Diese Symmetriebeziehung wurde schon vor Boltzmann von **William Thomson (Lord Kelvin)** aus thermodynamischen Überlegungen hergeleitet und ist ein Beispiel für die sogenannten **Onsagerschen Symmetrierelationen**, für deren Aufstellung **Lars Onsager** 1939 den Nobelpreis für Chemie erhielt.

Den vier Transportkoeffizienten entsprechen vier **Transportphänomene**, von denen zwei wegen (20.36) nicht voneinander unabhängig sind. Für verschwindenden Temperaturgradienten erhalten wir aus (20.35) das **Ohmsche Gesetz** (**Georg Simon Ohm, Köln 1826**)

$$\mathbf{j} = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{E}, \quad \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{L}^{00}, \quad (20.37)$$

das die **elektrische Leitfähigkeit** $\boldsymbol{\sigma}$ auf \mathbf{L}^{00} zurückführt.

Die **Wärmeleitfähigkeit** κ wird bei verschwindendem elektrischen Strom $\mathbf{j} = \mathbf{0}$ gemessen. Ein Temperaturgradient erzeugt dabei einen Wärmestrom nicht nur direkt, sondern auch über ein Potentialgefälle $\nabla_{\mathbf{r}}\varphi_c = (\mathbf{L}^{00})^{-1}\mathbf{L}^{01}(\nabla_{\mathbf{r}}T)/T$, das die Wirkung von $\nabla_{\mathbf{r}}T$ auf \mathbf{j} kompensiert. Die Wärmestromdichte ist damit durch

$$\mathbf{u} = -\kappa \nabla_{\mathbf{r}}T, \quad \kappa = [\mathbf{L}^{11} - \mathbf{L}^{10}(\mathbf{L}^{00})^{-1}\mathbf{L}^{01}]/T \quad (20.38)$$

gegeben. Hierzu ist zu bemerken, dass in vielen Fällen der Term proportional zu \mathbf{L}^{11} im Ausdruck für κ deutlich überwiegt.

Mit der (differentiellen absoluten) **Thermokraft** \mathbf{S} misst man bei verschwindendem elektrischen Strom $\mathbf{j} = \mathbf{0}$ einen durch einen Temperaturgradienten erzeugten Potentialgradienten

$$-\nabla_{\mathbf{r}}\varphi_c = \mathbf{S} \nabla_{\mathbf{r}}T, \quad \mathbf{S} = -(\mathbf{L}^{00})^{-1}\mathbf{L}^{01}/T, \quad (20.39)$$

der in der praktischen Anwendung über den **Seebeck-Effekt** an Metallkontakten (**Th. J. Seebeck, 1821**) bestimmt wird.

Schließlich erzeugt ein elektrischer Strom bei verschwindendem Temperaturgefälle einen Wärmestrom

$$\mathbf{u} = -\mathbf{P} \mathbf{j}, \quad \mathbf{P} = -\mathbf{L}^{10}(\mathbf{L}^{00})^{-1}. \quad (20.40)$$

Der dabei auftretende **Peltier-Koeffizient** \mathbf{P} steht wegen der Symmetrierelation (20.36) in enger Beziehung zur Thermokraft (20.39). Für verschwindendes Magnetfeld ist nämlich der Transportkoeffizient \mathbf{L}^{00} (wie auch \mathbf{L}^{11} , $\boldsymbol{\sigma}$ und κ) wegen der Hermitizität (20.30) des Stoßoperators L ein symmetrischer Tensor (siehe die Formel (20.34)). Daher gilt für $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ die **Thomson-Beziehung**

$$\mathbf{P} = \mathbf{S}^t \cdot T. \quad (20.41)$$

Die **Inversion des Stoßoperators** ist im allgemeinen ein mathematisch schwieriges Problem. Um den elektronischen Transport genauer zu verstehen, betrachten wir jetzt einen einfachen, explizit lösbaren Fall. Wir nehmen dazu zunächst an, dass die Streuung wie in (20.7) formuliert elastisch ist. Es ist allerdings darauf hinzuweisen, dass für rein elastische Streuung der Stoßoperator nicht invertierbar ist. Elastische Streuung reicht nämlich zur völligen Relaxation nicht aus, weil eine energetisch nicht im Gleichgewicht befindliche Verteilung nie ins Gleichgewicht kommen kann. Daher annulliert der Stoßoperator alle Verteilungsfunktionen $f^0 = F(E)$, die reine Funktionen der Energie E sind (siehe Gleichung (20.8)). Die allgemeine Lösung h der Boltzmann-Gleichung (20.32) ergibt sich deshalb aus einer speziellen Lösung h_0 durch Addition einer beliebigen Funktion $F(E)$. Zum Glück ist diese Uneindeutigkeit jedoch physikalisch völlig ungefährlich, weil die Funktionen $F(E)$ keinen Beitrag zu den Strömen ergeben. Die Stromdichten sind also trotz der Nichtinvertierbarkeit des Stoßoperators eindeutig bestimmt. Daher stellt der Grenzfall der rein elastischen Streuung eine physikalisch unbedenkliche Idealisierung dar.

Als exakt lösbares Modell betrachten wir das sogenannte **isotrope Modell**, bei dem man ein einziges isotropes Band mit der Dispersion $E(\mathbf{k}) = E(|\mathbf{k}|)$ annimmt sowie eine isotrope elastische Streurate

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = w(\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}') \delta(E(k) - E(k')), \quad (20.42)$$

die nur vom Skalarprodukt der Impulse \mathbf{k} und \mathbf{k}' abhängt. Dabei brauchen diese Forderungen offenbar nur in der Nähe der Fermikante gestellt zu werden, sodass das isotrope Modell auf Alkalimetalle anwendbar sein sollte, wenn die Streuzentren nur genügend isotrop sind.

Wir werden zeigen, dass beim isotropen Modell (mit $\mathbf{B} = \mathbf{0}$) der Lösungsansatz

$$h_{\mathbf{k}} = \mathbf{a}(E(k)) \cdot \mathbf{k} \quad (20.43)$$

zum Ziel führt. Zunächst sehen wir, dass damit

$$I[h] = \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (h_{\mathbf{k}'} - h_{\mathbf{k}}) = \mathbf{a}(E(k)) \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \quad (20.44)$$

gilt. Wegen (20.42) ergibt das Integral einen Vektor in Richtung von \mathbf{k} . Indem man es mit dem Projektor $\mathbf{k} \circ \mathbf{k}/k^2$ multipliziert, erhält man eine Streurate

$$\frac{1}{\tau(E)} = \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \left(1 - \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}'}{k^2}\right), \quad (20.45)$$

mit der sich Stoßintegral und Stoßoperator zu

$$I[h] = -\frac{h_{\mathbf{k}}}{\tau(E)}, \quad L = -\frac{1}{\tau(E)} \left(\frac{\partial f^0}{\partial E}\right)^{-1} \quad (20.46)$$

vereinfachen. Die Relaxationszeit $\tau(E)$ bezeichnet man auch als **Transportstoßzeit**. In der Streurate $1/\tau$ werden Streuprozesse wegen des **Effektivitätsfaktors** $(1 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}'/k^2) = 1 - \cos(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ um so stärker berücksichtigt, je größer die Impulsänderung bei dem Streuprozess ist. Mit (20.46) wird die Inversion des Stoßoperators in der Boltzmann-Gleichung (20.32) durch Multiplikation mit der Stoßzeit τ und dem Faktor $-\partial f^0/\partial E$ erzielt und wir erhalten unter Beachtung von $\mathbf{v} = 2\mathbf{k} (dE/d(k^2)) = \mathbf{k}/m^*$ mit

$$\mathbf{a} = \frac{\tau(E)}{m^*} \left[-\nabla_{\mathbf{r}} \varphi_c + \frac{E - \mu}{T} \nabla_{\mathbf{r}} T \right] \frac{\partial f^0}{\partial E} \quad (20.47)$$

die Lösung

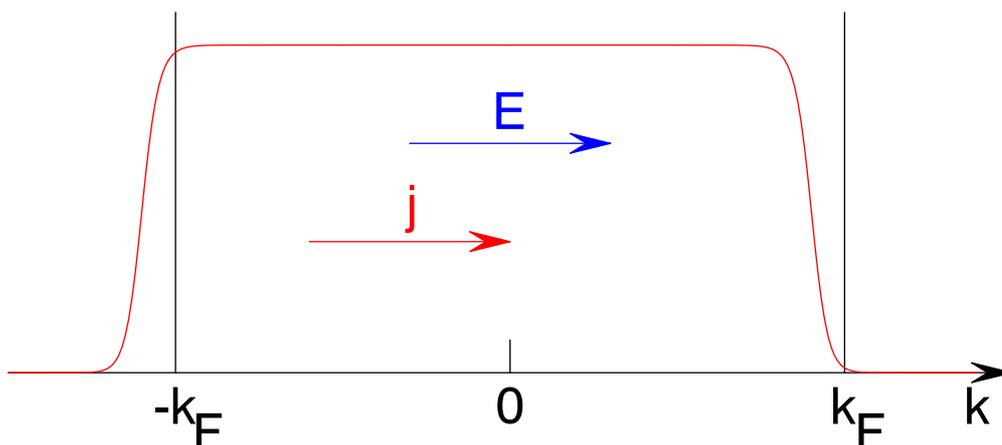
$$h_{\mathbf{k}} = \tau(E) \left[-\nabla_{\mathbf{r}} \varphi_c + \frac{E - \mu}{T} \nabla_{\mathbf{r}} T \right] \frac{\partial f^0}{\partial E} \mathbf{v}. \quad (20.48)$$

Diese Lösung hat tatsächlich die angenommene Gestalt, wodurch der Ansatz (20.43) sich bestätigt.

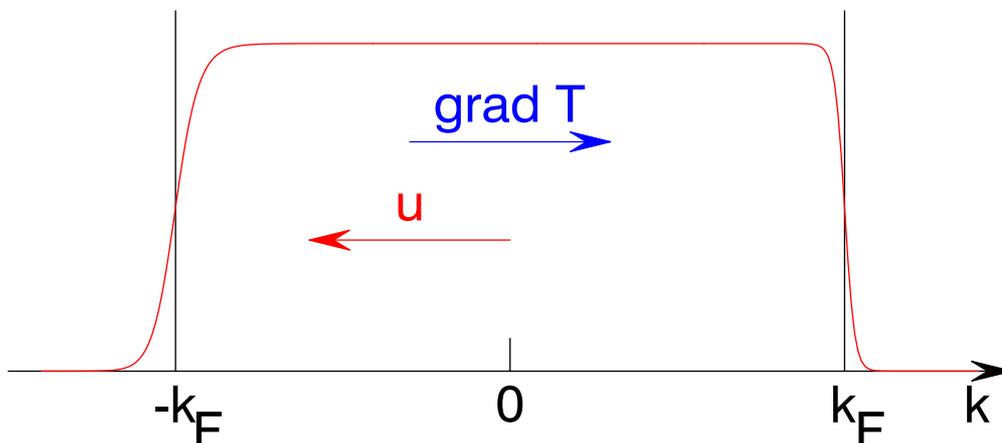
Die physikalische Bedeutung des Ergebnisses (20.48) wird besonders anschaulich, wenn man $h_{\mathbf{k}}$ in der Gleichung (20.9) als die führende Korrektur einer Taylorentwicklung der Verteilungsfunktion

$$f_{\mathbf{k}} = f^0 \left[\mathbf{k} + \tau(E) \left(-\nabla_{\mathbf{r}} \varphi_c + \frac{E - \mu}{T} \nabla_{\mathbf{r}} T \right) \right] \quad (20.49)$$

auffasst. Anhand von (20.49) erkennen wir, dass ein elektrisches Feld die Gleichgewichtsverteilung f^0 und damit die Fermikugel im \mathbf{k} -Raum um einen festen Vektor in dem elektrischen Feld entgegengesetzte Richtung verschiebt. Dies beinhaltet (angesichts der negativen Elektronenladung) einen elektrischen Strom in Richtung des elektrischen Feldes. In diesem stationären Zustand hält sich die Beschleunigung der Elektronen durch das elektrische Feld mit der Rückstreuung durch die Fremdatome auf die Rückseite der Fermikugel gerade die Waage.



Ein Temperaturgradient dagegen schmilzt wegen des Faktors $E - \mu$ die Fermikugel auf der Seite der tieferen Temperatur auf und kühlt sie auf der Seite der höheren Temperatur ab. Dies beinhaltet einen dem Temperaturgradienten entgegengesetzten Wärmestrom.



Die Transportkoeffizienten (20.34) ergeben sich beim isotropen Modell wegen (20.46) zu

$$\mathbf{L}^{ij} = 2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E}\right) \tau(E) (E - \mu)^{i+j} \mathbf{v} \circ \mathbf{v}. \quad (20.50)$$

Für das hier betrachtete isotrope Modell sind die Transportkoeffizienten ebenfalls isotrop, weil der Integrand in (20.50) bis auf den Faktor $\mathbf{v} \circ \mathbf{v}$ isotrop im \mathbf{k} -Raum ist. Er gilt dann $\mathbf{L}_{\alpha\beta}^{ij} = \frac{1}{3}(\text{Spur}\mathbf{L}) \delta_{\alpha\beta} = L^{ij} \delta_{\alpha\beta}$. Außerdem können wir die Integration über die Brillouinzone unter Benutzung der Zustandsdichte (pro Spinrichtung) $N(E)$ (siehe die Definition (14.2)) durch eine Energieintegration ersetzen und erhalten so

$$L^{ij} = \frac{2}{3V_e} \int dE N(E) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E}\right) \tau(E) (E - \mu)^{i+j} v(E)^2. \quad (20.51)$$

Diese Integrale haben schon die ideale Form, um bei tiefen Temperaturen eine Sommerfeldentwicklung durchzuführen. Unter Rückbesinnung auf die Gleichungen (14.16-20) liefert uns dies sofort das Ergebnis

$$L^{ij} = \frac{2}{3V_e} \left\{ [N(E)\tau(E)(E - \mu)^{i+j}v(E)^2]_{E=\mu} + \frac{\pi^2}{6} T^2 \frac{d^2}{dE^2} [N(E)\tau(E)(E - \mu)^{i+j}v(E)^2]_{E=\mu} + \dots \right\}. \quad (20.52)$$

Die elektrische Leitfähigkeit erhält daraus bei tiefen Temperaturen den führenden Term (aus der ersten Zeile)

$$\sigma = L^{00} = \frac{2}{3V_e} N_F v_F^2 \tau_F, \quad (20.53)$$

der durch die Zustandsdichte N_F an der Fermikante, die Fermigeschwindigkeit v_F und die Transportstoßzeit $\tau_F = \tau(E_F)$ bestimmt ist. Der dem entsprechende Widerstand $\rho = 1/\sigma$ wird gewöhnlich mit dem **Restwiderstand** identifiziert.

Für freie Elektronen stehen N_F , v_F , die Fermiwellenzahl k_F , die Elektronenmasse m und die Teilchendichte für beide Spinrichtungen n durch die Gleichungen

$$\frac{N_F}{V_e} = \frac{mk_F}{2\pi^2\hbar^2}, \quad \hbar k_F = mv_F, \quad n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (20.54)$$

in Beziehung zueinander. Diese Beziehungen erlauben die Umformung des Ergebnisses (20.53) in die Form - wir ergänzen den Faktor e^2 , der wegen der atomaren Einheiten in (20.53) nicht auftritt -

$$\sigma = e^2 \frac{n\tau}{m}, \quad (20.55)$$

die anhand des Faktors n suggerieren könnte, dass alle Elektronen zur Leitfähigkeit beitragen. Wir wissen, dass das nicht der Fall ist, und erkennen, dass die Dichte

n hier nur deshalb eingeht, weil sie den Radius der Fermikugel k_F bestimmt und weil $N_F v_F^2 \propto k_F^3 \propto n$ gilt. Die Formel (20.55) ergibt sich allerdings tatsächlich auch aus einer rein klassischen (d.h. nicht quantenmechanischen) Berechnung der Leitfähigkeit und ist daher ein altbekanntes Ergebnis der **Drudetheorie**.

Die anderen Transportkoeffizienten mit $i + j > 0$ erhalten keinen Beitrag aus der ersten Zeile von (20.52). So ergibt sich der führende, in der Temperatur lineare Beitrag für die Thermokraft (20.39) wegen $L^{01} \propto T^2$ zu

$$S = -\frac{\pi^2}{3} T \frac{d}{d\mu} \ln[N(\mu)v^2(\mu)\tau(\mu)]_{\mu=E_F}. \quad (20.56)$$

Das Vorzeichen und die Größe der Thermokraft hängen von der Teilchen–Loch–Asymmetrie des Produkts $N(\mu)v^2(\mu)\tau(\mu)$ bei der Fermienergie ab, die für Systeme mit Potentialstreuung (20.42) wohl meist durch die Asymmetrie der Zustandsdichte $N(\mu)$ dominiert wird. In Systemen mit magnetischen Verunreinigungen kann jedoch aufgrund des **Kondoeffekts** eine sehr große Asymmetrie der Stoßzeit $\tau(\mu)$ das Vorzeichen bestimmen und zu gigantischen Thermokräften bei tiefen Temperaturen führen.

Zur Wärmeleitfähigkeit κ trägt wegen $L^{11} \propto T^2$ und $L^{01} = L^{10} \propto T^2$ der erste Term in (20.38) linear in der Temperatur und der zweite Term proportional zu T^3 bei. Dabei lässt sich der führende Term durch die Leitfähigkeit (20.53) ausdrücken und man erhält das **Wiedemann–Franz–Gesetz**

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} T \cdot \sigma, \quad (20.57)$$

das den elektronischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit in universeller Weise mit der elektrischen Leitfähigkeit verknüpft. Für die Gültigkeit dieses Gesetzes ist allerdings essentiell, dass die Streumechanismen von elastischer Natur sind. Deshalb ist z.B. für Elektron–Phonon–Streuung das Wiedemann–Franz–Gesetz nicht erfüllt.

Wenn wir das isotrope Modell in Anwesenheit eines homogenen Magnetfeldes \mathbf{B} betrachten, erhalten die Leitfähigkeitstensoren antisymmetrische Anteile. Der Ansatz (20.43) für die Lösung der linearisierten Boltzmann-Gleichung (20.24) erzeugt mit dem Lorentzterm einen im Magnetfeld linearen additiven Term

$$(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \nabla_{\mathbf{k}} h_{\mathbf{k}} = (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) [\mathbf{a}(E) + (\mathbf{a}'(E) \cdot \mathbf{k}) \mathbf{v}] = (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \mathbf{a}(E). \quad (20.58)$$

Um diesen Term durch einen gleichartigen Term aus dem Stoßintegral zu kompensieren, muss man den Ansatz um einen geeigneten im Magnetfeld linearen Beitrag ergänzen und erhält den Ansatz

$$h_{\mathbf{k}} = \mathbf{a}(E(k)) \cdot (\mathbf{k} + \tau(E)(\mathbf{v} \times \mathbf{B})), \quad (20.59)$$

mit dem die Lösung der Boltzmann-Gleichung (20.32) bis zu linearen Termen im Magnetfeld durch (20.47) gegeben ist, d.h. die Lösung lautet explizit

$$h_{\mathbf{k}} = \tau(E) \left[-\nabla_{\mathbf{r}} \varphi_c + \frac{E - \mu}{T} \nabla_{\mathbf{r}} T \right] \frac{\partial f^0}{\partial E} \left(\mathbf{v} + \frac{\tau(E)}{m^*} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \right). \quad (20.60)$$

Wenn man diese Lösung in die Gleichung (20.33) für die Stromdichten einsetzt, kommt über das dyadische Produkt eine Matrix ins Spiel, deren in den Geschwindigkeitskomponenten gerade Anteile - nur solche Anteile tragen nach Integration zu den Transportkoeffizienten bei - in der folgenden Formel angegeben sind:

$$A = [\mathbf{v} \circ (\mathbf{v} \times \mathbf{B})]_{\text{gerade}} = \begin{pmatrix} 0 & -v_x^2 B_z & v_x^2 B_y \\ v_y^2 B_z & 0 & -v_y^2 B_x \\ -v_z^2 B_y & v_z^2 B_x & 0 \end{pmatrix}. \quad (20.61)$$

Die Transportkoeffizienten (20.51) werden damit anisotrop und es folgt die Beziehung

$$\mathbf{L}^{ij}(\mathbf{B}) = L^{ij} \left[\mathbf{1} + \frac{\tau}{m^*} \begin{pmatrix} 0 & -B_z & B_y \\ B_z & 0 & -B_x \\ -B_y & B_x & 0 \end{pmatrix} \right] \quad (20.62)$$

Die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit erhalten beide den Matrixfaktor aus (20.62). Wenn σ die isotrope Leitfähigkeit ohne Magnetfeld bezeichnet, genügt die elektrische Stromdichte dann der Formel

$$\mathbf{j} = \sigma \left(\mathbf{E} + \frac{\tau}{m^*} (\mathbf{B} \times \mathbf{E}) \right). \quad (20.63)$$

Der magnetfeldabhängige Term in dieser Gleichung impliziert den **Hall-Effekt**.

Für die Wärmeleitfähigkeit erhält man mit der isotropen Wärmeleitfähigkeit κ ohne Magnetfeld das analoge Resultat

$$\mathbf{u} = \kappa \left(\nabla_{\mathbf{r}} T + \frac{\tau}{m^*} (\mathbf{B} \times \nabla_{\mathbf{r}} T) \right), \quad (20.64)$$

das **thermomagnetische Effekte** beinhaltet.

In der Thermokraft (20.39) heben sich die Matrizen jedoch gegenseitig weg, weil \mathbf{L}^{00} und \mathbf{L}^{01} zur selben Matrix proportional sind. Die Thermokraft erhält also im isotropen Modell keinen linearen Magnetfeldeffekt.

V. Anhänge

A. Ewaldsummation

Wir betrachten **Coulombsummen** der Art

$$\alpha = \sum'_{\mathbf{l}, n} \frac{q_n}{|\mathbf{l} + \mathbf{a}_n - \mathbf{r}|}. \quad (\text{A.1})$$

Hier bezeichnet $\mathbf{l} \in \mathcal{T}$ **Gittervektoren** aus einem beliebigen Translationsgitter \mathcal{T} . Die Vektoren $\mathbf{a}_n (n = 1, \dots, k)$ sind die Vektoren einer **Basis** der Elementarzelle des Gitters, wobei der Koordinatenursprung so gewählt sein soll, daß $\mathbf{a}_1 = \mathbf{0}$ gilt. Die Summe \sum' läßt das Ion $\mathbf{l} = \mathbf{a}_1 = \mathbf{0}$ aus, das sein eigenes Potential nicht spürt. Der Vektor \mathbf{r} markiert einen Punkt auf diesem Ion. Die Ladungen q_n sollen die **Neutralitätsbedingung**

$$\sum_{n=1}^k q_n = 0 \quad (\text{A.2})$$

erfüllen.

Da Coulombsummen vom Typ (A.1) nicht absolut konvergent sind, erweist sich ihre Berechnung mittels naiver Summation als schwierig und nahezu unmöglich. Das im folgenden beschriebene effiziente Verfahren zur hochgenauen Berechnung solcher Summen geht auf **Ewald** zurück.

Das Ewaldverfahren nutzt eine Identität aus, die in der Mathematik unter dem Namen **Theta-Funktions-Transformation** bekannt ist. Mit einer Wellenzahl $\rho > 0$ und dem oben genannten Gitter \mathcal{T} betrachten wir die gitterperiodische Funktion

$$F(\mathbf{r}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{l} \in \mathcal{T}} e^{-|\mathbf{l} - \mathbf{r}|^2 \rho^2}. \quad (\text{A.3})$$

Sie kann als Fourierreihe

$$F(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g} \in \mathcal{T}^*} F_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} \quad (\text{A.4})$$

über das reziproke Gitter \mathcal{T}^* dargestellt werden, deren Koeffizienten $F_{\mathbf{g}}$ durch Integrale

$$F_{\mathbf{g}} = \frac{1}{V_e} \int_{V_e} F(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{g}\mathbf{r}} d^3r \quad (\text{A.5})$$

über eine Elementarzelle mit dem Volumen V_e gegeben sind. Diese Integrale lassen sich leicht explizit auswerten. Unter Benutzung des Gaußintegrals

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-(\rho x + ig/2\rho)^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{\rho} \quad (\text{A.6})$$

erhält man das Ergebnis

$$\begin{aligned}
F_{\mathbf{g}} &= \frac{2}{V_e \sqrt{\pi}} \int_{\mathbf{R}_3} e^{-r^2 \rho^2} e^{-i\mathbf{g}\mathbf{r}} d^3r \\
&= \frac{2}{V_e \sqrt{\pi}} \prod_{j=1}^3 \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx_j e^{-(\rho x_j + i g_j / 2\rho)^2} \cdot e^{-g_j^2 / 4\rho^2} \right] = \frac{2\pi}{V_e \rho^3} e^{-g^2 / 4\rho^2}.
\end{aligned} \tag{A.7}$$

Indem wir \mathbf{r} durch $\mathbf{r} - \mathbf{a}_n$ ersetzen, werden wir die sich aus (A.3,4,7) ergebende Identität in der Form

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{l} \in \mathcal{T}} e^{-|\mathbf{l} + \mathbf{a}_n - \mathbf{r}|^2 \rho^2} = \frac{2\pi}{V_e \rho^3} \sum_{\mathbf{g} \in \mathcal{T}^*} e^{-g^2 / 4\rho^2} \cdot e^{i\mathbf{g}(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n)} \tag{A.8}$$

verwenden. Man beachte, daß für große ρ die \mathbf{l} -Summe und für kleine ρ die \mathbf{g} -Summe gut konvergiert.

Die Coulombsumme (A.1) bringen wir nunmehr in die Form

$$\alpha = \sum_{\mathbf{l}, n} \frac{q_n}{|\mathbf{l} + \mathbf{a}_n - \mathbf{r}|} - \frac{q_1}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty d\rho \sum_{\mathbf{l}, n} q_n e^{-|\mathbf{l} + \mathbf{a}_n - \mathbf{r}|^2 \rho^2} - \frac{q_1}{r}. \tag{A.9}$$

Wir spalten die ρ -Integration an einer beliebigen Wellenzahl $\rho = G > 0$ auf. Große Gittervektoren \mathbf{l} tragen nur im Integral über die kleinen Wellenzahlen $0 < \rho < G$ in kritischer Weise bei. In diesem Integral ersetzen wir deshalb im Integranden mittels der Identität (A.8) die Gittersumme durch eine Summe über das reziproke Gitter und erhalten somit

$$\begin{aligned}
\alpha &= \int_0^G d\rho \sum_n q_n \frac{2\pi}{V_e \rho^3} \sum_{\mathbf{g} \in \mathcal{T}^*} e^{-g^2 / 4\rho^2 + i\mathbf{g}(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n)} \\
&\quad + \int_G^\infty d\rho \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{l}, n} q_n e^{-|\mathbf{l} + \mathbf{a}_n - \mathbf{r}|^2 \rho^2} - \frac{q_1}{r}.
\end{aligned} \tag{A.10}$$

Im ersten Term verschwindet wegen der Neutralitätsbedingung (A.2) der Beitrag für $\mathbf{g} = \mathbf{0}$. Die ρ -Integrale für $\mathbf{g} \neq \mathbf{0}$ können elementar berechnet werden. Nach Substitution der Integrationsvariablen durch die neue Variable $s = 1/4\rho^2$ ($8\rho d\rho = -ds/s^2$, $1/\rho^4 = 16s^2$) erhalten wir für den ersten Term

$$\sum_{n, \mathbf{g} \neq \mathbf{0}} q_n \frac{4\pi}{V_e} \int_{1/4G^2}^\infty ds e^{-g^2 s + i\mathbf{g}(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n)} = \sum_{n, \mathbf{g} \neq \mathbf{0}} q_n \frac{4\pi}{V_e g^2} e^{-g^2 / 4G^2} \cdot e^{i\mathbf{g}(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n)}. \tag{A.11}$$

Im zweiten Term in (A.10) kann das Integral durch die Fehlerfunktionen

$$\operatorname{erf}(z) \doteq \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt, \quad \operatorname{erfc}(z) \doteq \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-t^2} dt = 1 - \operatorname{erf}(z) \tag{A.12}$$

ausgedrückt werden und wir erhalten

$$\int_G^\infty d\rho \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{l}, n} q_n e^{-|\mathbf{l} + \mathbf{a}_n - \mathbf{r}|^2 \rho^2} = \sum_{\mathbf{l}, n} \frac{q_n}{|\mathbf{l} + \mathbf{a}_n - \mathbf{r}|} \operatorname{erfc}(G |\mathbf{l} + \mathbf{a}_n - \mathbf{r}|). \quad (\text{A.13})$$

Indem wir hier aus der Summe den Term mit $\mathbf{l} = \mathbf{0}$ und $n = 1$ abspalten, erhalten wir schließlich das Endergebnis

$$\begin{aligned} \alpha = & \sum_{\mathbf{g} \neq \mathbf{0}} \frac{4\pi}{V_e g^2} e^{-g^2/4G^2 + i\mathbf{g}\mathbf{r}} \sum_n q_n e^{-i\mathbf{g}\mathbf{a}_n} \\ & + \sum'_{\mathbf{l}, n} \frac{q_n}{|\mathbf{l} + \mathbf{a}_n - \mathbf{r}|} \operatorname{erfc}(G |\mathbf{l} + \mathbf{a}_n - \mathbf{r}|) - \frac{q_1}{r} \operatorname{erf}(Gr). \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

In (A.14) sind beide Summen aufgrund einer Gaußschen Abschneidung absolut konvergent. Obschon das Ergebnis nicht vom Wert der Abschneidewellenzahl G abhängt, wird man diesen Parameter in etwa so wählen, daß die Gittersumme und die Summe über das reziproke Gitter nach vergleichbar vielen Summanden abgebrochen werden können.

Bei vielen Anwendungen der Formel (A.14) ist man am Fall $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ oder am Grenzfall kleiner \mathbf{r} interessiert. Die dafür zu benutzende Taylorentwicklung des letzten Terms lautet

$$\frac{1}{r} \operatorname{erf}(Gr) = \frac{2G}{\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{(Gr)^2}{3} + \frac{(Gr)^4}{10} - \frac{(Gr)^6}{42} + \dots \right). \quad (\text{A.15})$$

Eine etwas andere Anwendung der Ewaldsummation erlaubt die effiziente Berechnung der Energie von **Wignerkristallen**. Das Modell des **homogenen Elektrogases**, bei dem Elektronen in einem räumlich homogenen neutralisierenden Hintergrund positiver Ladungsdichte ihrer Coulombabstoßung unterliegen, hat im Grenzfall geringer Teilchendichten nach **Eugen Wigner (1938)** einen kristallinen Grundzustand, dessen Energie durch die Coulombkräfte dominiert wird. Die Ladungsdichte dieses Modells lautet also in der Notation dieses Anhangs

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{k}{V_e} - \sum_{\mathbf{l}, n} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{a}_n), \quad (\text{A.16})$$

wo \mathbf{l} die Punkte eines beliebigen Translationsgitters \mathcal{T} bezeichnet, $n = 1, \dots, k$ den Satz von k Basisvektoren \mathbf{a}_n innerhalb einer Elementarzelle des Volumens V_e abzählt und die Elektronenladung in atomaren Einheiten den Wert -1 hat. Ein Testelektron verspürt aufgrund dieser Ladungsdichte ein Potential

$$\varphi_c(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}, n} \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{a}_n|} - \int_{V_e} \frac{d^3 r'}{V_e} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{a}_n - \mathbf{r}'|} \right). \quad (\text{A.17})$$

Bei vorgegebener Dichte k/V_e schreibt sich die Grundzustandsenergie e_0 pro Elektron dann mittel $\varphi_c(\mathbf{r})$ als

$$e_0 = \frac{1}{2k} \sum_{n=1}^k \left[\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{a}_n} \left(\varphi_c(\mathbf{r}) - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{a}_n|} \right) - \int_{V_e} \frac{d^3r}{V_e} \varphi_c(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) \right]. \quad (\text{A.18})$$

Hier enthält der erste Term die Abstoßung der Elektronen untereinander unter Vermeidung der Selbstwechselwirkung sowie die Hälfte der Anziehung zwischen den Elektronen und dem homogenen Hintergrund und der zweite Term die zweite Hälfte dieser Anziehung sowie die Abstoßung der Ladungen des Hintergrundes untereinander. Der Faktor $1/2$ vermeidet die Doppelzählung der Coulombpotentiale zwischen Paaren von Ladungen und die Mittelung über die Basisvektoren ist notwendig, wenn die verschiedenen Punkte innerhalb einer Elementarzelle kristallographisch nicht äquivalent sind. Wenn man anstelle von (A.17) ein verschobenes Potential $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_c(\mathbf{r}) - \langle \varphi_c \rangle_{V_e}$ einführt, dessen Mittelwert über die Elementarzelle verschwindet, trägt der zweite Term in (A.18) nicht zur Energie bei.

Das Potential $\varphi(\mathbf{r})$ lässt sich in der Form nicht effizient berechnen. Wir werden es daher im folgenden mittels der Ewaldsummation in eine Form bringen, die analog zu (A.14) bequem mit hoher Präzision ausgewertet werden kann. Dazu zerlegen wir die Ladungsdichte (A.16) unter Hinzuziehung von Gaußisch mit der Breite η verteilten Einheitsladungen, die an den Positionen der Elektronen zentriert sind, in die beiden neutralen gitterperiodischen Anteile

$$\begin{aligned} \rho_1(\mathbf{r}) &= \frac{k}{V_e} - \sum_{\mathbf{l}, n} \frac{1}{\eta^3 \pi^{3/2}} e^{-(\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{a}_n)^2 / \eta^2}, \\ \rho_2(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{l}, n} \left[\frac{1}{\eta^3 \pi^{3/2}} e^{-(\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{a}_n)^2 / \eta^2} - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{a}_n) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Um das von $\rho_1(\mathbf{r})$ erzeugte Potential als Summe im reziproken Gitter darzustellen, schreiben wir $\rho_1(\mathbf{r})$ als Fourierreihe

$$\rho_1(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g} \in \mathcal{T}^*} \rho_{1\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} \quad (\text{A.20})$$

mit den Fourierkoeffizienten

$$\begin{aligned} \rho_{1\mathbf{g}} &= \int_{V_e} \frac{d^3r}{V_e} \rho_1(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{g}\mathbf{r}} = \frac{k}{V_e} \delta_{\mathbf{g}, \mathbf{0}} - \sum_n \int_{\mathcal{R}_3} \frac{d^3r}{V_e} \frac{1}{\eta^3 \pi^{3/2}} e^{-(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n)^2 / \eta^2 - i\mathbf{g}\mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{V_e} \left[k \delta_{\mathbf{g}, \mathbf{0}} - e^{-\eta^2 g^2 / 4} \sum_n e^{-i\mathbf{g}\mathbf{a}_n} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Wegen der Ladungsneutralität gilt $\rho_{1\mathbf{0}} = 0$ und wir erhalten damit die Fourierreihe

$$\rho_1(\mathbf{r}) = \frac{-1}{V_e} \sum_{\mathbf{g} (\neq \mathbf{0})} e^{-\eta^2 g^2 / 4} \sum_n e^{i\mathbf{g}(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n)}. \quad (\text{A.21})$$

Ein von einem Testelektron gespürtes Potential dieser Ladungsdichte ist nach der Poissongleichung $\Delta\psi_1 = 4\pi\rho_1$ durch

$$\psi_1(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{V_e} \sum_{\mathbf{g}(\neq\mathbf{0})} \frac{1}{g^2} e^{-\eta^2 g^2/4} \sum_n e^{i\mathbf{g}(\mathbf{r}-\mathbf{a}_n)} \quad (\text{A.22})$$

gegeben und hat den Mittelwert $\langle\psi_1\rangle_{V_e} = 0$.

Zur Berechnung des Potentials der Ladungsdichte $\rho_2(\mathbf{r})$ benutzen wir für jeden Gaußschen Summanden die Lösung der Poissongleichung $(R^2\chi(R))' = 4\pi R^2\rho(R)$ für kugelsymmetrische Ladungsdichten $\rho(R)$:

$$\begin{aligned} \chi(R) &= -\frac{4\pi}{R} \int_0^R \rho(r) r^2 dr - 4\pi \int_R^\infty \rho(r) r dr \\ &= -\frac{4\pi}{R} \int_0^R dr \int_r^\infty \rho(r') r' dr'. \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

Mit der Errorfunktion (A.12) erhalten wir so sofort das Potential

$$\psi_2(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l},n} \frac{1 - \text{erf}(|\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{a}_n|/\eta)}{|\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{a}_n|}. \quad (\text{A.24})$$

Seinen Mittelwert berechnen wir durch Vertauschung zweier Integrationen zu

$$\begin{aligned} \int_{V_e} \frac{d^3r}{V_e} \psi_2(\mathbf{r}) &= \sum_n \int_{\mathcal{R}_3} \frac{d^3r}{V_e} \frac{\text{erfc}(r/\eta)}{r} = \frac{4\pi k\eta^2}{V_e} \int_0^\infty dx x \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \\ &= \frac{8\sqrt{\pi}k\eta^2}{V_e} \int_0^\infty dt e^{-t^2} \int_0^t x dx = \frac{\pi k\eta^2}{V_e}. \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Damit lautet die gesuchte Form des verschobenen Potentials (A.17)

$$\varphi(\mathbf{r}) = \psi_1(\mathbf{r}) + \psi_2(\mathbf{r}) - \frac{\pi k\eta^2}{V_e}. \quad (\text{A.26})$$

Zur Berechnung des Grenzwertes in (A.18) braucht man noch die Formel

$$\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{a}_n} \frac{-\text{erf}(|\mathbf{r} - \mathbf{a}_n|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{a}_n|} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}\eta} \quad (\text{A.27})$$

und erhält damit das Endergebnis

$$\begin{aligned} e_0 &= \sum_{\mathbf{g}(\neq\mathbf{0})} \frac{4\pi}{V_e g^2} e^{-\eta^2 g^2/4} \frac{1}{2k} \left| \sum_n e^{i\mathbf{g}\mathbf{a}_n} \right|^2 \\ &\quad + \frac{1}{2k} \sum_{\mathbf{l},m,n}^{\mathbf{a}_n - \mathbf{l} - \mathbf{a}_m \neq \mathbf{0}} \frac{\text{erfc}(|\mathbf{a}_n - \mathbf{l} - \mathbf{a}_m|/\eta)}{|\mathbf{a}_n - \mathbf{l} - \mathbf{a}_m|} - \frac{1}{\sqrt{\pi}\eta} - \frac{k\pi\eta^2}{2V_e}. \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Da diese Gleichung in atomaren Einheiten formuliert ist, beschreibt sie die Coulombenergie in Einheiten von $e^2/a_0 = 2 \text{ Ry}$, wenn der Abstand nächster Nachbarn d in Einheiten des Bohrschen Radius a_0 gemessen wird. Es ist üblich, die Energie des homogenen Elektronengases e_{HEG} in Ry anzugeben und seine Dichte durch den in Bohrschen Radien gemessenen mittleren Elektronenabstand r_s zu parametrisieren, wobei r_s durch

$$\frac{k}{V_e} = \left(\frac{4\pi}{3} r_s^3 \right)^{-1} \quad (\text{A.29})$$

definiert ist. Da e_0 nach (A.17,18) proportional zum mittleren Abstand d ist und V_e proportional zu d^3 , erhält man für e_{HEG} schließlich die Formel

$$e_{\text{HEG}} = \frac{2e_0(1)}{d} = \left(\frac{6V_e(1)}{\pi k} \right)^{1/3} \cdot \frac{e_0(1)}{r_s} = -\frac{\epsilon}{r_s}. \quad (\text{A.30})$$

Hier sind $V_e(1)$ und $e_0(1)$ als das Elementarzellenvolumen V_e und die Energie e_0 in (A.28) für $d = 1$ zu verstehen. Die Gleichung (A.28) erlaubt mühelos eine instantane hochpräzise Berechnung der Koeffizienten ϵ (siehe Tabelle (A.1)).

Ein Vergleich der verschiedenen Kristallstrukturen ergibt, dass die kubisch raumzentrierte Struktur im Grenzfall geringer Dichte die tiefste Coulombenergie hat. Die Werte für den Koeffizienten ϵ sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Für die hexagonalen Strukturen liegen die optimalen c/a -Verhältnisse nahe bei den Werten für die dichten Kugelpackungen.

Tabelle A.1

Struktur	Koeffizient ϵ	c/a -Verhältnis
bcc	1,791 858 511 363 531	—
fcc	1,791 747 230 390 217	—
dhcp	1,791 711 996 200 338	$2,001\ 629\ 46\sqrt{8/3}$
hcp	1,791 676 902 406 034	$1,001\ 620\ 50\sqrt{8/3}$

(A.30)

B. Dipolmoment einer Elementarzelle

In diesem Anhang werden wir zeigen, daß für jede gitterperiodische neutrale Ladungsanordnung eine Elementarzelle mit verschwindendem Dipolmoment gewählt werden kann.

Zu der vorgegebenen periodischen Ladungsanordnung wählen wir eine beliebige primitive Basis $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ des zugehörigen Translationsgitters \mathcal{T} . Das reziproke Gitter \mathcal{T}^* wird durch die in (2.11) gegebene reziproke Basis $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$ aufgespannt. Mit Koordinaten x_1, x_2, x_3 stellt sich dann der Ortsvektor als $\mathbf{r} = x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3$ dar. Die Vektoren des reziproken Gitters sind mit ganzen Zahlen n_i durch $\mathbf{g} = n_1\mathbf{a}_1^* + n_2\mathbf{a}_2^* + n_3\mathbf{a}_3^*$ gegeben.

Die vorgegebene periodische Ladungsdichte stellen wir nunmehr durch die Fourierreihe

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}(\neq\mathbf{0})} \rho_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{g}(\neq\mathbf{0})} \rho_{\mathbf{g}} e^{2\pi i(n_1x_1+n_2x_2+n_3x_3)} \quad (\text{B.1})$$

dar, wobei der Fourierkoeffizient $\rho_{\mathbf{0}}$ wegen der Ladungsneutralität verschwindet. Wir wählen zunächst eine Elementarzelle EZ als die Menge aller Punkte, für die die Koordinaten die Bedingung $|x_i| < \frac{1}{2}$ ($i = 1, 2, 3$) erfüllen. Wir werden dann zeigen, daß durch eine geeignete Verschiebung $\tilde{\mathbf{r}}$ von EZ eine Elementarzelle mit verschwindendem Dipolmoment gefunden werden kann.

Die kartesischen Komponenten des Dipolmoments von EZ sind proportional zu den Volumenintegralen

$$p_j \doteq \iiint_{-1/2}^{1/2} x_j \rho(\mathbf{r}) dx_1 dx_2 dx_3, \quad (\text{B.2})$$

die sich leicht mittels der Fourierreihe (B.1) auf die Integrale

$$\int_{-1/2}^{1/2} dx x e^{2\pi i n x} = \begin{cases} 0 & (n = 0) \\ \frac{(-1)^n}{2\pi i n} & (n \neq 0) \end{cases}, \quad \int_{-1/2}^{1/2} dx e^{2\pi i n x} = \delta_{n0} \quad (\text{B.3})$$

zurückführen lassen. Wir erhalten so die Formel

$$p_1 = \delta_{n_2 0} \delta_{n_3 0} \sum_{n_1(\neq 0)} \rho_{n_1 \mathbf{a}_1^*} \frac{(-1)^{n_1}}{2\pi i n_1} \quad (\text{B.4})$$

und durch zyklische Vertauschung der Indizes analoge Ausdrücke für p_2 und p_3 .

Die um den Vektor $\tilde{\mathbf{r}}$ verschobene Ladungsdichte hat die Fourierreihe

$$\rho(\mathbf{r} - \tilde{\mathbf{r}}) = \sum_{\mathbf{g}(\neq\mathbf{0})} (\rho_{\mathbf{g}} e^{-i\mathbf{g}\cdot\tilde{\mathbf{r}}}) e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}. \quad (\text{B.5})$$

Indem wir die modifizierten Fourierkoeffizienten aus (B.5) in (B.4) einsetzen, erhalten wir für das Dipolmoment der verschobenen Ladungsdichte die Komponenten

$$p_1(\tilde{x}_1) = \delta_{n_2 0} \delta_{n_3 0} \sum_{n_1 (\neq 0)} \rho_{n_1 \mathbf{a}_1^*} e^{-2\pi i n_1 \tilde{x}_1} \frac{(-1)^{n_1}}{2\pi i n_1}. \quad (\text{B.6})$$

Diese Komponenten sind natürlich reell. (Formal folgt das aus (B.6) wegen $\rho_{-\mathbf{g}} = \rho_{\mathbf{g}}^*$.) Die reelle Funktion $p_1(\tilde{x}_1)$ ist stetig, periodisch mit der Periode 1, und hat den Mittelwert 0 über ein Periodizitätsintervall. Deshalb muß sie eine Nullstelle haben. Damit ist gezeigt, daß für eine geeignete Verschiebung das Dipolmoment verschwindet.

Die obige Argumentation ist unvollständig für Ladungsdichten, die Punktladungen enthalten. Diese Punktladungen springen nämlich bei Verschiebung der Elementarzelle abrupt von einem Randpunkt zu einem gegenüberliegenden Randpunkt und eine Komponente $p_j(\tilde{x}_j)$ des Dipolmoments variiert an dieser Stelle unstetig. Mit einer beliebig kleinen Verschmierung der Punktladungen, etwa durch Ersetzung der δ -Funktion durch eine Gaußfunktion, erreicht man aber eine Beseitigung solcher Unstetigkeiten. Wir lernen aus dieser Betrachtung, daß man gegebenenfalls die Kernladungen, falls sie am Rande der Elementarzelle mit verschwindendem Dipolmoment liegen, in geeigneter Weise auf die gegenüberliegenden Randpunkte verteilen muß.

C. Zweite Quantisierung

Die zweite Quantisierung fußt auf Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, die dem betrachteten System ein Elektron hinzufügen oder entnehmen. Da diese Operatoren zwischen Zuständen mit verschiedenen (benachbarten) Teilchenzahlen wirken, legt man der zweiten Quantisierung den **Fockraum** \mathbf{F} zugrunde, der die direkte Summe der Hilberträume für alle Teilchenzahlen $N = 0, 1, 2, \dots$ ist. Man baut den Fockraum auf, indem man mit dem Zustand verschwindender Teilchenzahl beginnt, den man den **Vakuuzustand** $|0\rangle$ nennt. Jedem Einteilchenzustand $|\alpha\rangle$ aus einer orthonormierten Basis (12.13) ordnet man den **Erzeugungsoperator** c_α^\dagger zu, der dem System ein Teilchen im Zustand α hinzufügen soll. Die genaue Definition der (linearen) Erzeugungsoperatoren ergibt sich aus der Vorschrift, daß die in (12.14) definierte Slaterdeterminante (einschließlich des Normierungsfaktors $\sqrt{N!}$) durch folgendes Produkt aus dem Vakuum entsteht:

$$|\alpha_1, \dots, \alpha_N\rangle = c_{\alpha_1}^\dagger \cdots c_{\alpha_N}^\dagger |0\rangle. \quad (\text{C.1})$$

Hierbei ist sorgfältig auf die Reihenfolge der Erzeuger zu achten, weil eine Transposition zweier Einteilchenzustände ja das Vorzeichen der Determinante ändert. Aus dieser Bemerkung folgt sofort die Rechenregel

$$c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger = -c_\beta^\dagger c_\alpha^\dagger. \quad (\text{C.2})$$

Sie gilt wegen des Pauliverbots auch für den Fall $\alpha = \beta$.

Der **Vernichtungsoperator** c_α soll ein Teilchen im Zustand α beseitigen. Seine genaue Definition folgt aus den Vorschriften

$$\begin{aligned} c_\beta |\alpha_1, \dots, \alpha_N\rangle &= 0 & (\beta \notin (\alpha_1, \dots, \alpha_N)), \\ c_{\alpha_1} |\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\rangle &= |\alpha_2, \dots, \alpha_N\rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Die letztere Vorschrift impliziert wegen der Regel (C.2) die Gleichung

$$c_{\alpha_n} |\alpha_1, \dots, \alpha_N\rangle = (-1)^{n-1} |\alpha_1, \dots, \alpha_{n-1}, \alpha_{n+1}, \dots, \alpha_N\rangle, \quad (\text{C.4})$$

aus der man die zu (C.2) analoge Rechenregel

$$c_\alpha c_\beta = -c_\beta c_\alpha \quad (\text{C.5})$$

gewinnt, die wegen des Pauliverbots wieder auch für $\alpha = \beta$ gilt. Tatsächlich sind c_α und c_α^\dagger zueinander adjungierte Operatoren, wodurch die Regeln (C.2) und (C.5) einander bedingen. Für $\alpha \neq \beta$ erhalten wir wegen (C.4) schließlich auch die Regel

$$c_\alpha^\dagger c_\beta = -c_\beta c_\alpha^\dagger, \quad (\text{C.6})$$

die jedoch für $\alpha = \beta$ nicht gilt. Die Operatoren $c_\alpha^\dagger c_\alpha$ bzw. $c_\alpha c_\alpha^\dagger$ wirken nämlich wie ein Faktor 1 bzw. 0, wenn der Einteilchenzustand α besetzt ist, und umgekehrt wie 0 bzw. 1, wenn er unbesetzt ist. Daher gilt in jedem Falle die Regel

$$c_\alpha^\dagger c_\alpha + c_\alpha c_\alpha^\dagger = 1. \quad (\text{C.7})$$

Wir können nunmehr die erhaltenen Regeln zusammenfassen. Je zwei Erzeuger und je zwei Vernichter sowie Erzeuger und Vernichter aufeinander orthogonaler Einteilchenzustände **antikommutieren**. Die Regeln lauten zusammengefaßt

$$\begin{aligned} \{c_\alpha, c_\beta\} &\equiv c_\alpha c_\beta + c_\beta c_\alpha = 0 \\ \{c_\alpha^\dagger, c_\beta^\dagger\} &\equiv c_\alpha^\dagger c_\beta^\dagger + c_\beta^\dagger c_\alpha^\dagger = 0 \\ \{c_\alpha, c_\beta^\dagger\} &\equiv c_\alpha c_\beta^\dagger + c_\beta^\dagger c_\alpha = \delta_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

Hier haben wir mittels der geschweiften Klammern eine Kurzschreibweise für den **Antikommutator** zweier Operatoren eingeführt. Diese Regeln definieren vollständig die von den Elektronenerzeugern und -vernichtern aufgespannte Operatoralgebra. Sie sind allerdings symmetrisch unter Vertauschung von Erzeugern und Vernichtern. Daher müssen sie durch die Regel

$$c_\alpha |0\rangle = 0 \quad (\text{C.9})$$

ergänzt werden, den Vernichtern ihre spezifische Bedeutung gibt. Die Regeln (C.8) und (C.9) stellen das komplette Rüstzeug für den Umgang mit der zweiten Quantisierung dar.

Die Vorteile beim Übergang zur zweiten Quantisierung werden sichtbar, wenn man die gebräuchlichen quantenmechanischen Operatoren im Fockraum durch Erzeuger und Vernichter darstellt. Jeder lineare Operator ist vollständig charakterisiert durch die Angabe aller seiner Matrixelemente zwischen beliebigen Slaterdeterminanten (12.14) auf der Grundlage einer vorgegebenen orthonormierten Einteilchenbasis $\{\alpha_n\}$. Betrachten wir zunächst **Einteilchenoperatoren** (12.2). Anhand der Herleitung der Formel (12.16) überzeugt man sich leicht davon, daß deren Matrixelemente $\langle\varphi|\mathcal{H}_1|\psi\rangle$ zwischen zwei N -Teilchenzuständen (12.14) nur dann nicht verschwinden, wenn diese Zustände sich höchstens in einer Besetzung unterscheiden. In leichter Abwandlung von (12.16) erhält man dann z.B. für typische nichtdiagonale Matrixelemente mit $\alpha \perp \beta$

$$\langle\alpha, \alpha_2, \dots, \alpha_N|\mathcal{H}_1|\beta, \alpha_2, \dots, \alpha_N\rangle = \langle\alpha|h|\beta\rangle. \quad (\text{C.10})$$

Insgesamt ergibt sich aus (12.16) und (C.10) die sehr einfache (und von der Teilchenzahl N völlig unabhängige) Darstellung

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{\alpha, \beta} \langle\alpha|h|\beta\rangle c_\alpha^\dagger c_\beta \quad (\text{C.11})$$

für die Wirkung eines Einteilchenoperators (12.2) im Fockraum. Sie ist bilinear in den Erzeugern und Vernichtern. Die Summe erstreckt sich über alle Zustände in einem vollständigen orthonormierten System (12.13).

Für **Zweiteilchenoperatoren** (12.3) sagt uns die Herleitung (12.17), daß sie höchstens zwei Teilchen einer N -Teilchendeteminante in einen anderen Einteilchenzustand überführen können. In Analogie zu (12.17) erhalten wir z.B. für die vier paarweise verschiedenen Einteilchenzustände α , β , γ und δ

$$\begin{aligned} & \langle \alpha, \gamma, \alpha_3, \dots, \alpha_N | \mathcal{H}_2 | \beta, \delta, \alpha_3, \dots, \alpha_N \rangle \\ &= \frac{1}{2} ({}_2 \langle \gamma | {}_1 \langle \alpha | u(1; 2) | \beta \rangle_1 | \delta \rangle_2 - {}_2 \langle \alpha | {}_1 \langle \gamma | u(1; 2) | \beta \rangle_1 | \delta \rangle_2). \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Man findet so schließlich für Zweiteilchenoperatoren die in Erzeugern und Vernichtern biquadratische Fockraum-Darstellung

$$\mathcal{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \gamma, \delta, \beta} {}_2 \langle \gamma | {}_1 \langle \alpha | u(1; 2) | \beta \rangle_1 | \delta \rangle_2 c_\alpha^\dagger c_\gamma^\dagger c_\delta c_\beta. \quad (\text{C.13})$$

Auch hier ist über alle Einteilchenzustände α , β , γ und δ unabhängig zu summieren. Das negative Vorzeichen des Austausch-Matrixelements in (12.17) oder des zweiten Terms in (C.12) sowie die Abwesenheit von Doppelbesetzungen $\alpha = \gamma$ oder $\beta = \delta$ werden dabei wegen des Antikommutierens (C.8) der Erzeuger richtig berücksichtigt. Als eine Subtilität der Formel (C.13) sollte man sich merken, daß die beiden inneren Indizes des Operatorproduktes (hier γ und δ genannt) im Matrixelement des Operators u zu dem einen Teilchen (hier 2 genannt) gehören, die beiden äußeren (hier α und β genannt) zu dem anderen Teilchen (hier 1 genannt).