

Bandstrukturen I: LCAO-Ansatz

Der Festkörper als Riesenmolekül

Vorlesung *Anorganische Strukturchemie*, WS 23/24



11.2023, C. Röhr

0-dimensionaler Fall: Atome und Moleküle (Wdh. PC-II/III)

Atomorbitale

Molekülorbitale

1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

k -Raum-Darstellung, Bandstruktur

Gitterinstabilitäten, PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit

3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiel: α -Po und Stabilität von P, As, Se

Zusammenfassung und Literatur

Literatur

0-dimensionaler Fall: Atome und Moleküle (Wdh. PC-II/III)

Atomorbitale

Molekülorbitale

1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

k -Raum-Darstellung, Bandstruktur

Gitterinstabilitäten, PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit

3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiel: α -Po und Stabilität von P, As, Se

Zusammenfassung und Literatur

Literatur

H-Atom

- ▶ BORN-OPPENHEIMER-Näherung
- ▶ ein (!) Elektron im (zeitunabhängigen) Potential eines H-Atomkerns
- ▶ Eigenwertproblem der Energie (SCHRÖDINGER-Gleichung)

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

- ▶ zwei Anteile: kinetische und potentielle Energie des Elektrons

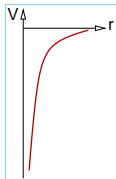
$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2}_{E_{\text{kin}}} + \underbrace{U}_{E_{\text{pot}}}$$

- ▶ mit $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}m_e v^2$ und $p = m_e v \mapsto E_{\text{kin}} = \frac{p^2}{2m_e}$ (klassisch)
- ▶ bzw. mit $\hat{p} = i\hbar\frac{\delta}{\delta x} \mapsto$

$$E_{\text{kin}} = -\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2 \quad \text{mit} \quad \nabla^2 = \frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2}$$

- ▶ und $E_{\text{pot}} = U$ für das Elektron im COULOMB-Potential des Atomkerns der Kernladungszahl Z : (COULOMB-Anziehung)

$$U = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



Atomorbitale: Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung (PC-II)

► **Eigenenergien** E_n

$$E_n \sim \frac{-Z^2}{2n^2}$$

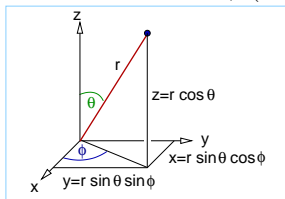
- d.h. die Eigenenergien hängen nur von der Hauptquantenzahl n ab (s- und p-Zustände entartet)

► **Eigenfunktionen** ψ_{n,l,m_l}

- kompliziert
- abhängig von den drei weiteren Quantenzahlen n , l und m_l
- physikalische Bedeutung: $\psi^2 \propto$ Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons
- \Downarrow

H-Atomorbitale: Eigenfunktionen

- ▶ Veranschaulichung? \mapsto 4-dimensionale Darstellung $\psi = f(x, y, z)$ unmöglich!
- ▶ Transformation von ψ (kartesisch: x, y, z) \Rightarrow Polarkoordinaten (r, θ, ϕ)



- $x = r \sin \theta \cos \phi$
- $y = r \sin \theta \sin \phi$
- $z = r \cos \theta$

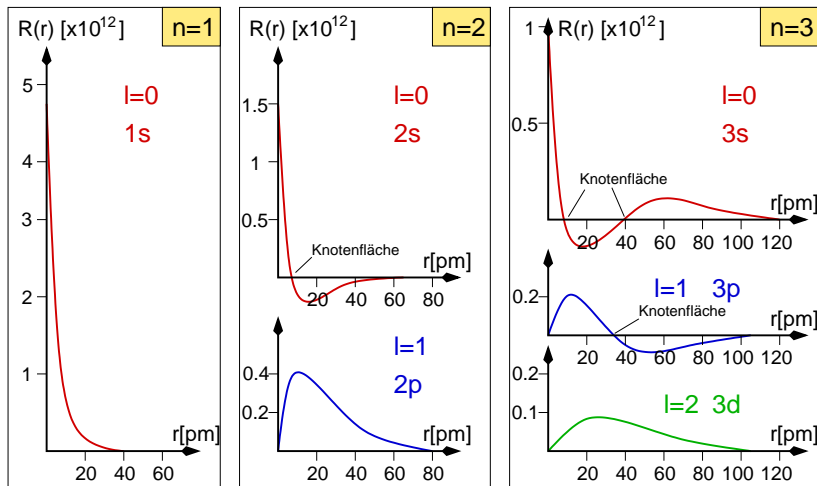
- ▶ \mapsto Separation in Radius- und winkelabhängige Anteile:

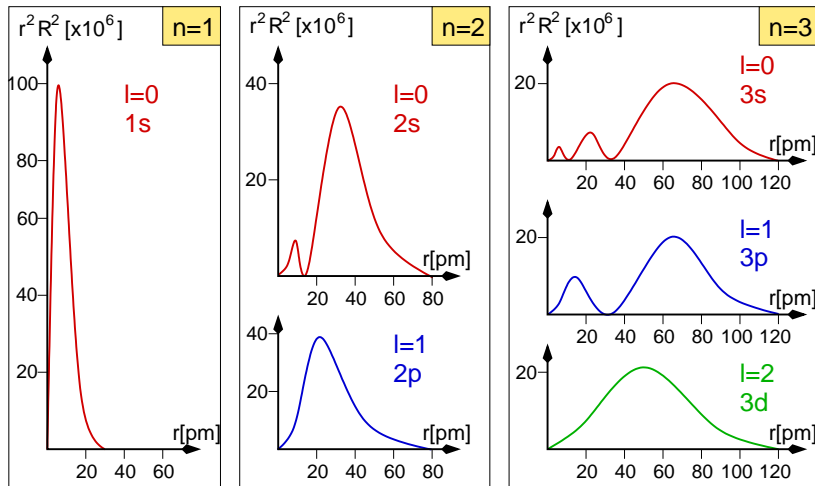
$$\psi_{n,l,m_l} = N R_{n,l}(r) \chi_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

- ▶ anschaulich: Rücktransformation $\chi_{l,m_l}(\theta, \phi) \implies \chi_{l,m_l}\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right)$
 \mapsto **mathematisch** \Downarrow

H-Atomorbitale: Eigenenergien und -funktionen

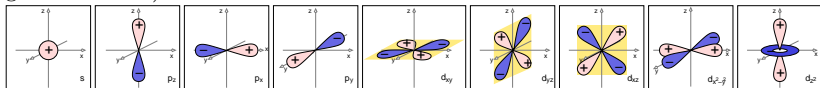
Quantenzahlen	Orbital (chem.)	Eigenwert	normierte Radialfunktion	normierte Winkelfunktion in sphärischen Koord.	normierte Winkelfunktion in kartesischen Koord.
$n \ l \ m_l$		E_n	$R_{n,l}(r)$	$\chi_{l,m_l}(\theta, \phi)$	$\chi_{l,m_l}(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r})$
1 0 0	1s	E_1	$\frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2 0 0	2s	$E_2 = \frac{E_1}{4}$	$\frac{1}{2\sqrt{2a_0^3}} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2 1 0	$2p_z$	$E_2 = \frac{E_1}{4}$	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{z}{r}$
2 1 1	$2p_x$	$E_2 = \frac{E_1}{4}$	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \phi$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{x}{r}$
2 1 -1	$2p_y$	$E_2 = \frac{E_1}{4}$	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \sin \phi$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{y}{r}$
3 0 0	3s	$E_3 = \frac{E_1}{9}$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
3 1 0	$3p_z$	$E_3 = \frac{E_1}{9}$... s. bei 2p
3 2 -1	$3d_{xy}$	$E_3 = \frac{E_1}{9}$		$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2}$
3 2 1	$3d_{xz}$	$E_3 = \frac{E_1}{9}$		$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xz}{r^2}$
3 2 0	$3d_{yz}$	$E_3 = \frac{E_1}{9}$		$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2}$
3 2 2	$3d_{z^2}$	$E_3 = \frac{E_1}{9}$		$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} 3 \cos^2 \theta - 1$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$
3 2 -2	$3d_{x^2 - y^2}$	$E_3 = \frac{E_1}{9}$		$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2}$

Radialfunktion $R_{n,l}(r)$ (graphisch)

Radiale Dichtefunktion $r^2 R_{n,l}^2(r)$ (graphisch)

Winkelabhängiger Teil $\chi_{l,m_l}(\theta, \phi)$ (Kugelflächenfunktionen)

- ▶ entscheidend für (kovalente) gerichtete chemische Bindung
- ▶ χ unabhängig von n , nur $f(l, m_l)$:
 - Atomorbitale (java-Applet, Falstad)
 - Seite mit einigen Orbitalen (auf ruby)
- ▶ vereinfachte graphische Darstellung (VZ von $\chi \oplus/\ominus$ farblich gekennzeichnet)



- s* ($l = 0$): $\chi = \text{const.}$
- kugelsymmetrisch, da keine Winkelabhängigkeit
 - Parität: g (inversionssymmetrisch)
- p* ($l = 1$): $\chi = f(\frac{x}{r})$ oder $f(\frac{y}{r})$ oder $f(\frac{z}{r}) \mapsto p_x, p_y, p_z$
- rotationssymmetrisch bzgl. kartesischer Koordinaten
 - orthogonal zueinander (keine WW untereinander)
 - Parität: u (bei $i = \bar{1}$ Umkehr des Vorzeichens von ψ)
- d* ($l = 2$): $\chi = f(\frac{xy}{r^2})$ usw. $\mapsto d_{xy}$ usw.
- unterschiedliche Formen
 - Parität: g (i-symmetrisch)

Nicht-H-Atome

- ▶ sehr viel komplizierter
- ▶ Problem: e^- - e^- -Wechselwirkung (Korrelation, Austausch)
- ▶ keine geschlossenen Lösungen
- ▶ div. Näherungen erforderlich

0-dimensionaler Fall: Atome und Moleküle (Wdh. PC-II/III)

Atomorbitale

Molekülorbitale

1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

k -Raum-Darstellung, Bandstruktur

Gitterinstabilitäten, PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit

3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiel: α -Po und Stabilität von P, As, Se

Zusammenfassung und Literatur

Literatur

Modell H_2^+

- ▶ Modell: H_2^+ (ein Elektron im Feld zweier Protonen)
- ▶ SCHRÖDINGER-Gleichung analog Atomproblem
- ▶ noch geschlossen lösbar
- ▶ Gleichungen für Eigenfunktionen ψ kompliziert
- ▶ **Lösungsansatz** (LCAO-Ansatz)
 - Zustände im Molekül (molekulare Wellenfunktion ψ)
 - aus Atomzuständen (atomare Wellenfunktionen ϕ) zusammengesetzt:

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 = \sum_{\text{Atome } i} c_i\phi_i$$

- ▶ Lösung = Suche nach passenden Koeffizienten c_i
- ▶ häufig 'lösbar' aus Symmetrieüberlegung \Downarrow

H_2^+ : Lösung durch Symmetriebetrachtung

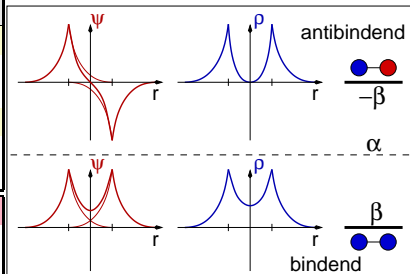
- ▶ für die Elektronendichte gilt:

$$\rho \sim \psi^2 = c_1^2 \phi_1^2 + c_2^2 \phi_2^2 + 2c_1 c_2 \phi_1 \phi_2$$

- ▶ Symmetrie $\mapsto \rho$ muss beim Vertauschen der AO 1 und 2 gleich bleiben
- ▶ nur möglich, wenn: $c_1 = \pm c_2$, d.h. nur zwei Lösungen (Bildung von SALCs)
 - bindend: $\psi_b \sim \phi_1 + \phi_2$ (für $c_1 = c_2$)
 - antibindend: $\psi_a \sim \phi_1 - \phi_2$ (für $c_1 = -c_2$)
- ▶ ψ 's mit Symmetrie (Charaktertafel der PG, hier $D_{\infty h}$) erhältlich:

	E ... $\infty \sigma_v$	i ... ∞C_2		
Σ_g^+	1 ... 1	1 ... 1		$x^2 + y^2, z^2$
Σ_g^-	1 ... -1	1 ... -1	R_z	
Π_g	2 ... 0	2 ... 0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Σ_u^+	1 ... 1	-1 ... -1	z	
Σ_u^-	1 ... -1	-1 ... 1		
Π_u	2 ... 0	-2 ... 0	(x, y)	

2 1s	2 ... 2	0	0	$\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$
2 p_z	2 ... 2	0	0	$\Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$
2 $p_{x,y}$	4 ... 0	0	0	$\Pi_g + \Pi_u$



H_2^+ : Eigenenergien I

Berechnung mit Kenntnis der Wellenfunktion

- ▶ Einsetzen von ψ in Schrödinger-Gleichung $\hat{H}\psi = E\psi$
- ▶ nach Multiplikation mit ψ^* und Integration über Raum $d\tau$

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \int \psi^* E \psi d\tau$$

- ▶ E als Konstante vorziehen und nach E auflösen
(!! Voraussetzung: E -unabhängige Eigenfunktionen!)

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

- ▶ Basis des Variationsverfahrens: Minimierung von E in Bezug auf die c_i s

H_2^+ : Eigenenergien II

Berechnung ohne Kenntnis der Wellenfunktion

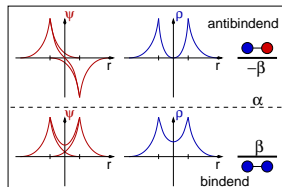
- ▶ bei LCAO nach HÜCKEL: HAMILTON-Operator kann zerlegt werden in
 - $H_{11} = H_{22} = \int \phi_1 \hat{H} \phi_1 d\tau = \alpha = E_0$ (COULOMB-Integral, $\langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle$)
 - $H_{12} = H_{21} = \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau = \beta$ (Austausch-Integral, $\langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle$)
- ▶ Säkulardeterminante (HÜCKEL-Determinante) muß verschwinden (sonst nur triviale Lösungen)

$$|H_{ij} - E\delta_{ij}| = 0$$

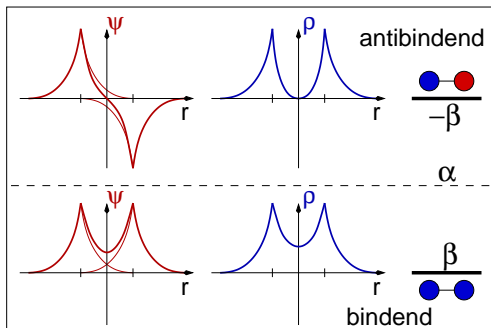
- ▶ damit folgt:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

- ▶ quadratische Gleichung mit den Lösungen
 - $E_b = \alpha + \beta$
 - $E_a = \alpha - \beta$



Chemische Bindung



- ▶ Bindung = positive Interferenz der Wellenfunktionen
- ▶ Quantifizierung: Überlappungsintegral $S = \int \phi_i \phi_j d\tau$
 - $S = \oplus$: positive Überlappung, bindend
 - $S = 0$: nicht-bindend
 - $S = \ominus$ negative Überlappung, antibindend

0-dimensionaler Fall: Atome und Moleküle (Wdh. PC-II/III)

Atomorbitale

Molekülorbitale

1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

k -Raum-Darstellung, Bandstruktur

Gitterinstabilitäten, PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit

3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiel: α -Po und Stabilität von P, As, Se

Zusammenfassung und Literatur

Literatur

0-dimensionaler Fall: Atome und Moleküle (Wdh. PC-II/III)

Atomorbitale

Molekülorbitale

1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

k -Raum-Darstellung, Bandstruktur

Gitterinstabilitäten, PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit

3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

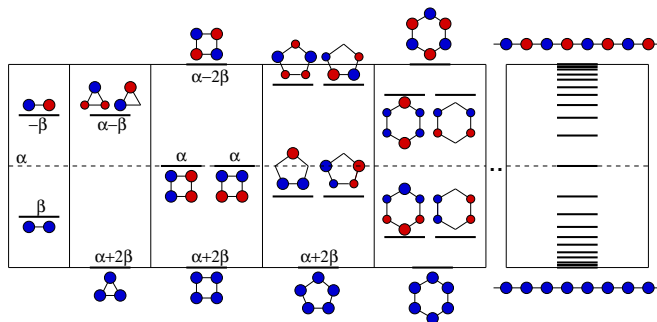
Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiel: α -Po und Stabilität von P, As, Se

Zusammenfassung und Literatur

Literatur

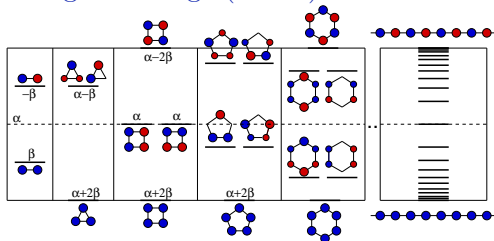
Ketten als unendlich große Ringe



► immer größere Ringe, z.B. von $1s$ -AO

- 1:2:1 für 4 $1s$
- 1:2:2:1 für 6 $1s$ (vgl. Benzol bei p_z)
- ...
- ∞ große Ringe

Ketten als unendlich große Ringe (Forts.)



- ▶ günstigster Zustand (voll bindend)
 - volle Symmetrie der Punktgruppe (Γ -Punkt)
 - energetisch 2β (2 Bindungen!) unter α
 - totale positive Überlappung der ϕ s aller AO
- ▶ ungünstigster Zustand (voll antibindend)
 - von AO zu AO wechselndes Vorzeichen von ϕ
 - energetisch 2β oberhalb von α
 - zwischen benachbarten AO immer antibindend
- ▶ dazwischen
 - ... immer mehr Zustände ... bis zu unendlich vielen (Kontinuum)
 - keine homogene Verteilung der Niveaus
(an den 'Rändern' höhere Niveau-Dichte)

0-dimensionaler Fall: Atome und Moleküle (Wdh. PC-II/III)

Atomorbitale

Molekülorbitale

1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

k -Raum-Darstellung, Bandstruktur

Gitterinstabilitäten, PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit

3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

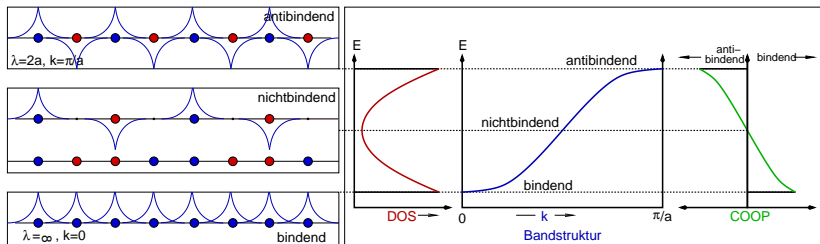
Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiel: α -Po und Stabilität von P, As, Se

Zusammenfassung und Literatur

Literatur

... übersetzt in die 'Sprache' der FK-Physik



DOS: Density of States

- im FK nicht jedes einzelne MO wichtig, da ∞ -viele
- DOS (Zustandsdichte): Zahl der Zustände im E -Bereich
 - ▶ bindend: DOS hoch
 - ▶ nichtbindend: DOS am niedrigsten
 - ▶ antibindend: DOS hoch

COOP: Crystal Orbital Overlap Population

- Dichte bindender/antibindender Zustände

LCAO-Beschreibung

► Voraussetzung

- translationssymmetrische Anordnung der Atomorbitale
- Gitterkonstante/Gittervektor: a (1-dimensional)
- a enthält die gesamte Symmetrie-Information (vgl. Lsg. bei H_2^+ !)

► Prinzip, Ziel

- Bildung der MOs als SALC von AO (analog Moleküle)

$$\psi = \sum_n c_n \phi_n$$

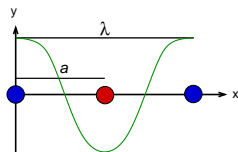
- ... wie bei Molekülen auch ...
- statt freier Wahl der $c_n \mapsto$ an Symmetrie (hier Translation) adaptiert !

► Lösung \mapsto BLOCH*-Funktionen

$$\psi_k = \sum_n \underbrace{e^{ikna}}_{c'_s} \phi_n$$

► ?? $\downarrow k$??

Ableitung und Erklärung



- ▶ cos-Funktion beschreibt den Vorzeichenwechsel (VZW):

$$y = \cos \frac{2\pi}{\lambda} x$$

- ▶ AO müssen nach Translation (Symmetrie!) aufeinander zu liegen kommen
- ▶ $\mapsto x$ muß ganzzahliges Vielfaches von a sein

$$x = na$$

damit:

$$y = \cos \frac{2\pi}{\lambda} na$$

- ▶ Wertebereich für λ :

$$\underbrace{2a}_{\text{max. VZW}} \leq \lambda \leq \underbrace{\infty}_{\text{kein VZW}}$$

Ableitung und Erklärung (Forts.)

- ▶ Wertebereich für λ :

$$\underbrace{2a}_{\text{max. VZW}} \leq \lambda \leq \underbrace{\infty}_{\text{kein VZW}}$$

- ▶ mit Wellenvektor k

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

- ▶ folgt: $y = \cos kna$

- ▶ oder allgemeiner: $y = e^{ikna}$

- ▶ Funktion, die den Verlauf der Koeffizienten c_n beschreibt (q.e.d.)

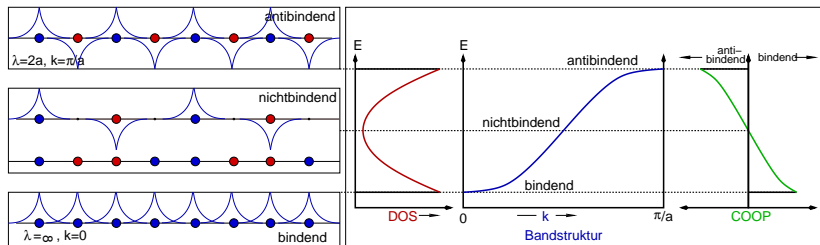
- ▶ für die Gesamtwellenfunktion:

$$\psi_k = \sum_n e^{ikna} \phi_n$$

- ▶ Wertebereich für k (aus dem von λ oben)

$$\underbrace{\frac{\pi}{a}}_{\text{max. VZW}} \geq k \geq \underbrace{0}_{\text{kein VZW}}$$

- ▶ erlaubter Bereich für $k = 1$. BRILLOUIN*-Zone (1. BZ) = reziproke Linie

Bedeutung von k 

- ▶ λ bzw. Wellenzahl ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$) beschreiben Vorzeichenwechsel
- ▶ Wertebereich für k (1. BZ)
 - bindend: $\lambda = \infty$; $k=0$ (Γ -Punkt, maximale Symmetrie)
 - antibindend: $\lambda = 2a$; $k = \frac{\pi}{a}$ ('BRILLOUIN-Zonen-Rand')
 - nichtbindend: $\lambda = 4a$
- ▶ direkt gekoppelt mit Impuls: $p = \hbar k$
- ▶ **Bandstruktur:** $E = f(k)$
- ▶ 1 Band = 1 s -AO/Elementarzelle = $2 e^-$ /EZ

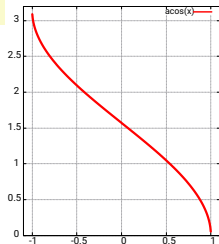
Konkretes Beispiel: 1s-Atomkette

- ▶ $\lambda = \infty$ bzw. $k = 0 \mapsto e^{ikna} = e^0 = 1$
 $\mapsto \psi_{k=0} = \sum_n \phi_n$ (alle AO gleiches Vorzeichen)
- ▶ $\lambda = 2a$ bzw. $k = \frac{\pi}{a} \mapsto e^{i\frac{\pi}{a}na} = e^{i\pi n} = (-1)^n$
 $\mapsto \psi_{k=\frac{\pi}{a}} = \sum_n (-1)^n \phi_n$ (benachbarte AO mit unterschiedlichem VZ)
- ▶ $E = f(k)$ (**Bandstruktur**, im HÜCKEL-Modell)
 - analog Moleküle: ψ in SCHRÖDINGER-Gleichung einsetzen
 - Lösung:

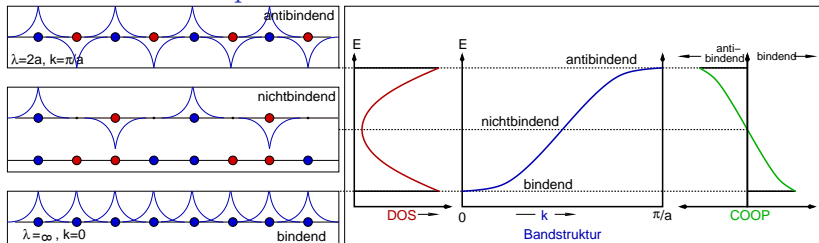
$$E_k = \alpha + 2\beta \cos ka$$

(mit: β : Austauschintegral; α : COULOMB-Integral)

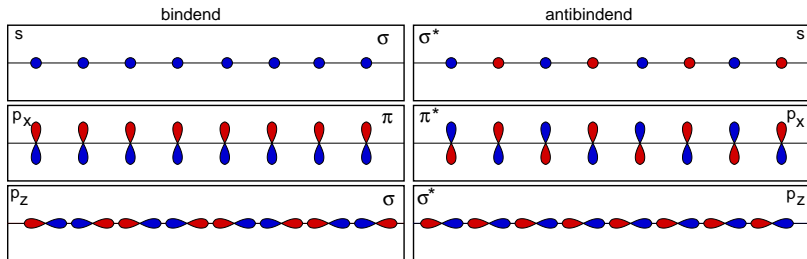
- damit: $k \sim \arccos(E)$
 - ▶ $k = 0 \mapsto E = \alpha + 2\beta$
 - ▶ $k = \frac{\pi}{a} \mapsto E = \alpha - 2\beta$



Bandverläufe und -dispersion

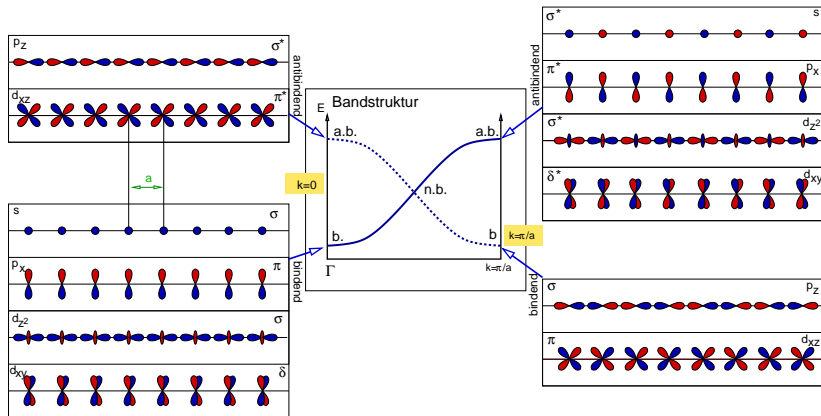


- ▶ maximale Steigung des Bandes bei $\frac{\pi}{2a}$
- ▶ **Bandverlauf** s-AO: von $k = 0$ ($\lambda = \infty$) nach $k = \frac{\pi}{a}$ ($\lambda = 2a$) steigend
- ▶ **Dispersion/Bandbreite** = $f(\text{Überlappung})$
(HÜCKEL: $E_k = \alpha + 2\beta \cos ka$)
 - größere WW zwischen AO
 - ▶ Austauschintegral β groß
 - ▶ DOS mit größerer E -Breite
 - ▶ Bänder mit größerer Dispersion
 - z.B. Variation von a :
 - ▶ a groß \mapsto $\cos ka$ klein \mapsto kleine Bandbreite
 - ▶ a klein \mapsto Dispersion/Bandbreite groß

Bandverläufe (s - und p -Bänder)

- ▶ Bandverlauf = f(Symmetrie der AO relativ zur Gesamtsymmetrie)
- ▶ Vergleich
 - s und p_x ohne VZW bindend ($\lambda = \infty, k = 0$)
 - $p_z \mapsto$ bindend bei maximalem VZW ($\lambda = 2a, k = \frac{\pi}{a}$)

Bandverläufe, allgemein



0-dimensionaler Fall: Atome und Moleküle (Wdh. PC-II/III)

Atomorbitale

Molekülorbitale

1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

k -Raum-Darstellung, Bandstruktur

Gitterinstabilitäten, PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit

3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiel: α -Po und Stabilität von P, As, Se

Zusammenfassung und Literatur

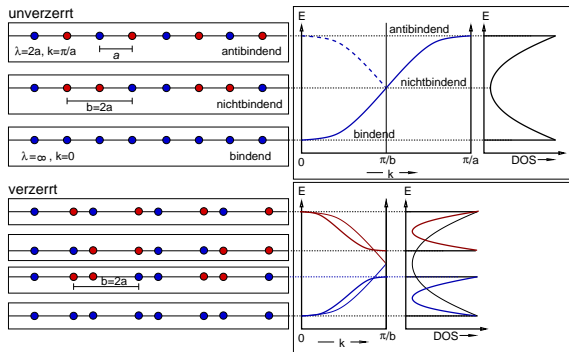
Literatur

PEIERLS-Verzerrung

für H-Atom-Kette sofort ersichtlich

- ▶ bei Halbbesetzung des $1s$ -Bandes
- ▶ \mapsto Verzerrung der Kette zu H_2 -Molekülen energetisch bevorzugt
- ▶ **PEIERLS*-Verzerrung**
 - Gitterinstabilitäten bei partieller Besetzung bestimmter Bänder
 - 'JAHN-TELLER-Effekt' des Festkörpers
- ▶ Problem: durch Verzerrung Änderung der Translationseinheit (EZ)

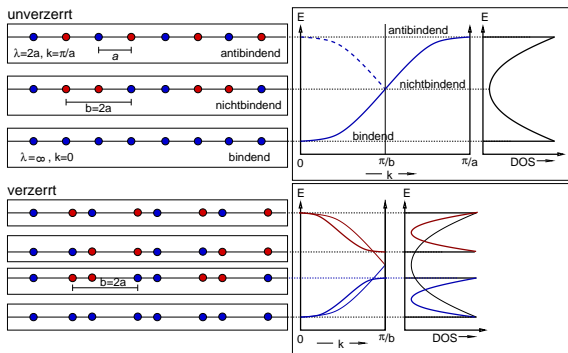
Falten von Bändern



► unverzerrt (oben)

- Bandstruktur in k , einfache Gitterkonstante a
- Beschreibung mit doppelter Gitterkonstante ($b = 2a$)
- doppelt so viele AO in der EZ \mapsto doppelte Zahl von Bändern
- $E - k$ -Plot: da $b = 2a \mapsto k$ nur bis $\frac{\pi}{b} = \frac{\pi}{2a}$
- entspricht 'Zurückfalten' des Bandes $\mapsto 2$ Bänder
- Zellvergrößerung = Verkleinerung der BZ

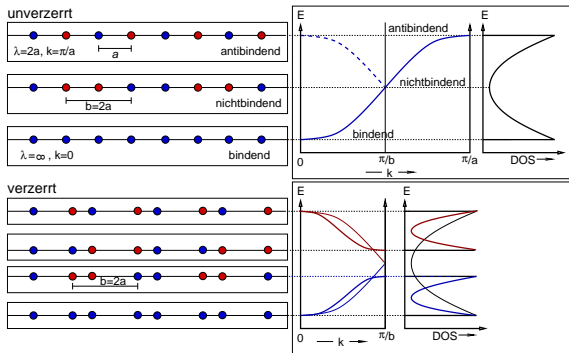
Falten von Bändern



► unten (verzerrt)

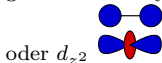
- verzerrte 1s H-Kette
- Beschreibung nur in $b (= 2a)$ möglich (2 Bänder, 2 AO/EZ)
- bei halber Besetzung des Bandes:
 - ↳ günstige/ungünstige VZ-Verteilung
 - ↳ Bandlücke
- 2 neue Bänder:

Falten von Bändern



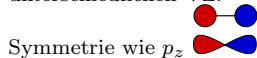
► **unteres Band** (H_2 , σ -bindend)

- von Γ steigend
- MO aus zwei $1s$ AO mit gleichem VZ: Symmetrie wie s



► **oberes Band** (H_2 , σ -antibindend)

- von Γ fallend
- MO aus zwei $1s$ AO mit unterschiedlichen VZ:



PEIERLS-Verzerrung: Zusammenfassung

- ▶ Gitterinstabilitäten durch unvollständige Besetzung bestimmter Bänder
- ▶ Öffnung einer Bandlücke durch Strukturverzerrung
- ▶ Beschreibung in vergrößerter EZ \mapsto Falten von Bändern

0-dimensionaler Fall: Atome und Moleküle (Wdh. PC-II/III)

Atomorbitale

Molekülorbitale

1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

k -Raum-Darstellung, Bandstruktur

Gitterinstabilitäten, PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit

3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiel: α -Po und Stabilität von P, As, Se

Zusammenfassung und Literatur

Literatur

0-dimensionaler Fall: Atome und Moleküle (Wdh. PC-II/III)

Atomorbitale

Molekülorbitale

1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

k -Raum-Darstellung, Bandstruktur

Gitterinstabilitäten, PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit

3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiel: α -Po und Stabilität von P, As, Se

Zusammenfassung und Literatur

Literatur

2-dimensionaler Fall

- ▶ Annäherung an 'echte' Festkörper = 3-Dimensionen
- ▶ analog zur H-Atome Kette \mapsto quadratisches Netz aus H-Atomen
- ▶ jeweils aus s - und p -Orbitalen
- ▶ wie bei H-Atom-Kette:
 - Überlegungen im Realraum (Energien, BLOCH-Funktionen)
 - $k \mapsto$ Vektor im 2-Dimensionalen \mapsto Flächendarstellungen ($k_{x,y}$)
 - Bänder sind Flächen in k
 - WIGNER-SEITZ-Zellen = 1. BZ = erlaubte Bereiche für k
 - E_F in $k \mapsto$ FERMI-Linie
- ▶ einfachstes Modell: Squarium
- ▶ reale Struktur: Graphit

0-dimensionaler Fall: Atome und Moleküle (Wdh. PC-II/III)

Atomorbitale

Molekülorbitale

1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

k -Raum-Darstellung, Bandstruktur

Gitterinstabilitäten, PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit

3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

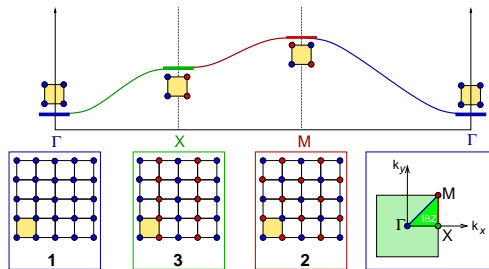
Beispiel: α -Po und Stabilität von P, As, Se

Zusammenfassung und Literatur

Literatur

s-AO im quadratischen Gitter, Realraum

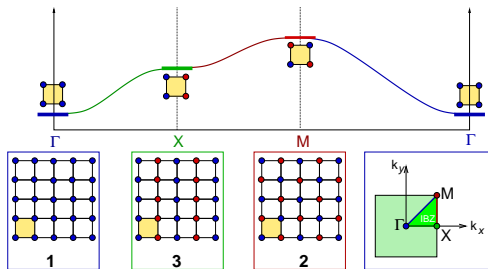
- ▶ Struktur $a = b$
- ▶ EZ enthält $4/4 = 1$ AO \mapsto 1 Band/AO



- ▶ Energien/Bandverläufe (anschaulich)
 1. am günstigsten: alle ϕ mit gleichem VZ (maximal bindend, Bandunterkante)
 2. ungünstigster Zustand: in alle Richtungen wechselnde VZ (maximal antibindend, Bandoberkante)
 3. weitere ausgezeichnete Zustände:
 - ▶ in 1. Richtung alle VZ gleich, in 2. Richtung stets wechselnd
 - ▶ im quadratischen Gitter E -entartet, bei Vertauschung von x und y

s-AO im quadratischen Gitter, k -Raum

- ▶ BLOCH-Funktion beschreibt VZW
- ▶ k ist Vektor mit den Komponenten $k_x = \frac{2\pi}{\lambda_x}$ und $k_y = \frac{2\pi}{\lambda_y}$



- ▶ für die drei Spezialfälle (Punkte)

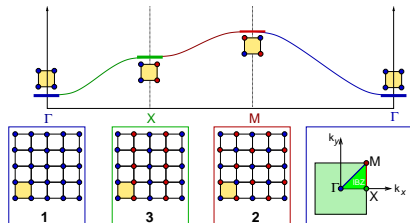
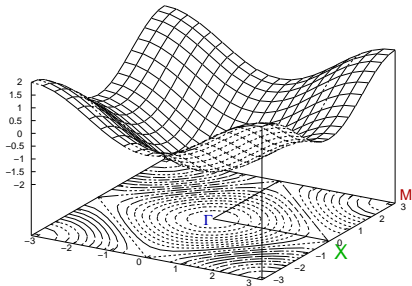
Γ : $\lambda_x = \lambda_y = \infty \mapsto k_x = k_y = 0$
= Nullpunkt der k -Fläche

M : $\lambda_x = \lambda_y = 2a = 2b \mapsto k_x = k_y = \frac{\pi}{a} = \frac{\pi}{b}$
 k_x und k_y maximal

X : $k_x = \frac{\pi}{a}$ und $k_y = 0$

Bandstruktur

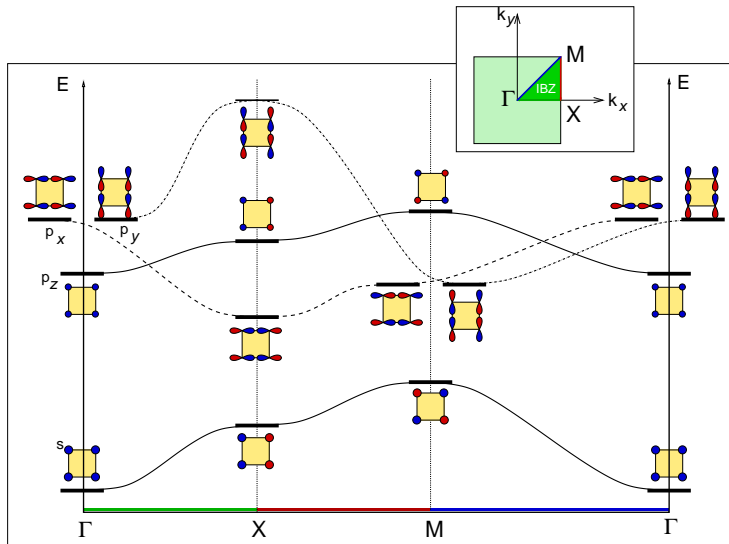
- ▶ E -Fläche zwischen $k = (0,0)$ und $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b})$ (BZ)
- ▶ analog HÜCKEL für 1s der Kette:
 $f(x, y) = -(\cos(x) + \cos(y))$ (zwischen $-\pi$ und $+\pi$ in x, y)



Bandstruktur entlang eines k -Pfads

komplette Bandstruktur

- ▶ k -Fläche: Symmetrie des reziproken Raums (PG + i = Lauesymmetrie)
- ▶ irreduzibler Teil der BZ (IBZ)

Squarium: s - und p -Bänder

0-dimensionaler Fall: Atome und Moleküle (Wdh. PC-II/III)

Atomorbitale

Molekülorbitale

1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

k -Raum-Darstellung, Bandstruktur

Gitterinstabilitäten, PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit

3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

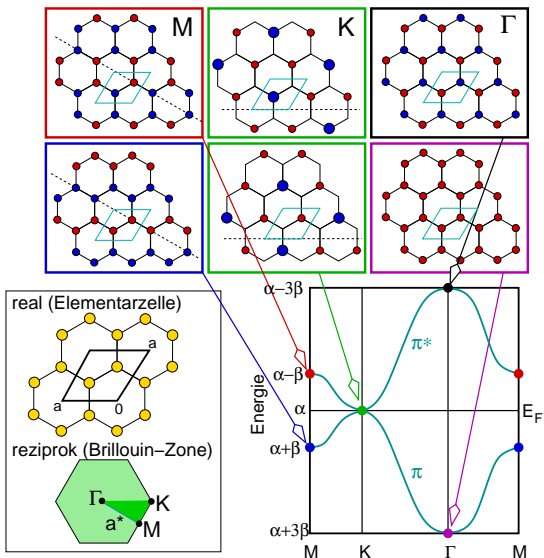
Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiel: α -Po und Stabilität von P, As, Se

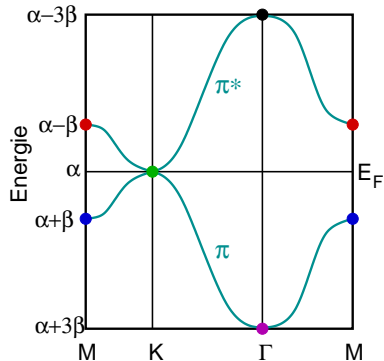
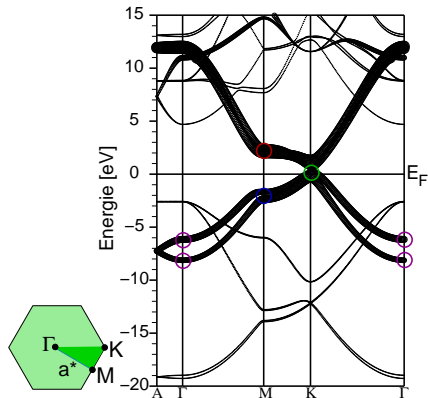
Zusammenfassung und Literatur

Literatur

Graphit (p -AO \perp zur Schicht)



Graphit



0-dimensionaler Fall: Atome und Moleküle (Wdh. PC-II/III)

Atomorbitale

Molekülorbitale

1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

k -Raum-Darstellung, Bandstruktur

Gitterinstabilitäten, PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit

3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiel: α -Po und Stabilität von P, As, Se

Zusammenfassung und Literatur

Literatur

0-dimensionaler Fall: Atome und Moleküle (Wdh. PC-II/III)

Atomorbitale

Molekülorbitale

1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

k -Raum-Darstellung, Bandstruktur

Gitterinstabilitäten, PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit

3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiel: α -Po und Stabilität von P, As, Se

Zusammenfassung und Literatur

Literatur

3-dimensionaler Fall

- ▶ reale Festkörper
- ▶ $k \mapsto$ Vektor in 3D
- ▶ \mapsto Plot $E \sim k_{x,y,z}$ unmöglich
- ▶ \mapsto Projektionen entlang ausgezeichneter Richtungen ('Spaghetti'-Plots)
- ▶ BRILLOUIN-Zone (WIGNER-SEITZ-Zelle, erlaubte Bereiche für k) ist dreidimensionaler Körper
- ▶ E_F in $k \mapsto$ FERMI-Fläche
- ▶ einfachstes Modell: Cubium
- ▶ reale Struktur: α -Po \mapsto As, Sb, Se (PEIERLS-verzerrt)

0-dimensionaler Fall: Atome und Moleküle (Wdh. PC-II/III)

Atomorbitale

Molekülorbitale

1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

k -Raum-Darstellung, Bandstruktur

Gitterinstabilitäten, PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit

3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiel: α -Po und Stabilität von P, As, Se

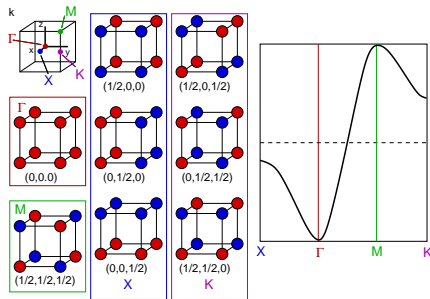
Zusammenfassung und Literatur

Literatur

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

- ▶ Struktur: α -Po-Typ, Cubium, kubisch primitives Gitter
- ▶ 1 AO/EZ \mapsto 1 Band/Orbital des Atoms
- ▶ BZ = Würfel
- ▶ spezielle Punkte im k -Raum:
 - Γ : = Ursprung (Zonenzentrum)
 - X : $(0, 0, \frac{1}{2}) \frac{2\pi}{a}$
(d.h. maximaler VZW entlang einer der Achsen)
 - K : $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \frac{2\pi}{a}$
(d.h. max. VZW entlang einer Flächendiagonalen)
 - M : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \frac{2\pi}{a}$
(d.h. max. VZW entlang Raumdiagonalen)

LCAO von s-AO



Γ : alle VZ gleich \mapsto günstigster Fall: $6 \times$ bindende Nachbarn

M : maximaler VZW entlang $[111]$

\mapsto damit auch maximaler VZW in x , y und z

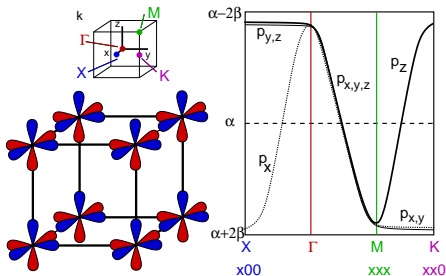
\mapsto ungünstigster Fall: $6 \times$ antibindend

X : nur in eine Richtung (X) maximale VZW

\mapsto bindende WW in die beiden anderen Richtungen

\mapsto energetisch noch günstig: $4 \times$ b., $2 \times$ a.b.

K : in 2 Richtungen max. VZW \mapsto insgesamt antibindend: $2 \times$ b., $4 \times$ a.b.

LCAO von p -AO

▶ ohne π -WW !

▶ spezielle Punkte und Pfade im k -Raum:

Γ : alle mit gleichem VZ \mapsto nur a.b. WW

$\Gamma \Rightarrow X$: \mapsto in x mehr VZW

$\mapsto p_x$ Bänder fallen von Γ nach X

$\mapsto p_y$ und p_z bleiben gleich (VZ egal, da keine WW)

$\Gamma \Rightarrow M$: (xxx) : \mapsto in alle Richtungen mehr VZW \mapsto alle Bänder fallen

M : für alle p -AO bindende WW

$M \Rightarrow K$: $(xx0)$: \mapsto in z wieder weniger VZW

$\mapsto p_z$ steigt energetisch; $\mapsto p_x$ und p_y bleiben gleich

0-dimensionaler Fall: Atome und Moleküle (Wdh. PC-II/III)

Atomorbitale

Molekülorbitale

1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

k -Raum-Darstellung, Bandstruktur

Gitterinstabilitäten, PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit

3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

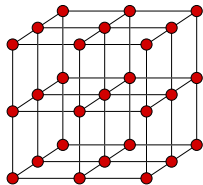
Beispiel: α -Po und Stabilität von P, As, Se

Zusammenfassung und Literatur

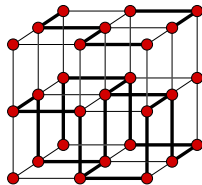
Literatur

Beispiel: α -Po und Stabilität von P, As, Se

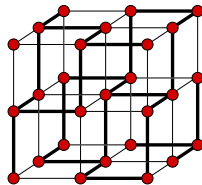
- ▶ Strukturstabilisierung analog H-1s-Kette im 1D
 - PEIERLS-Verzerrung, Bildung von H_2 , Zellvergrößerung
 - Entartung bei Halbbesetzung des Bandes aufgehoben ('Falten' des Bandes)
 - Bandlücke
 - E -Gewinn für System
- ▶ analog in 3D ausgehend von α -Po \mapsto Verzerrungsvarianten
 - s^2p^3 : P_{schwarz} und As_{grau} (CN 3+3)



Po
NaCl



P(schwarz)
SnSe

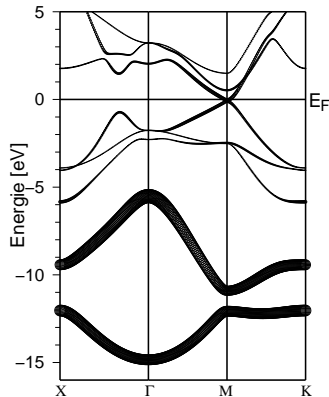
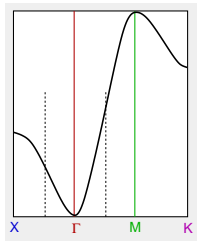
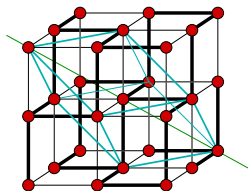


As(grau)
SnS

- s^2p^4 : Se (CN 2+4)
- insgesamt 36 Möglichkeiten der Strukturverzerrung

Arsen

- ▶ e^- -Konfiguration: s^2p^3
- ▶ 2 Atome/EZ \mapsto gefaltete Bänder
- ▶ 2 s -Bänder voll besetzt = nichtbindend
- ▶ p jeweils mit 1 e^- besetzt \mapsto 3 Bänder unter E_F
- ▶ Verzerrung entlang xxx
- ▶ (Pseudo)Bandlücke (vgl. H_2), dadurch energetisch günstigere besetzte Zustände



FP-LAPW-Rechnung, 1000 k -Punkte,
PBE-GGA, Wien2k, As- s FAT-bands

0-dimensionaler Fall: Atome und Moleküle (Wdh. PC-II/III)

Atomorbitale

Molekülorbitale

1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

k -Raum-Darstellung, Bandstruktur

Gitterinstabilitäten, PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit

3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiel: α -Po und Stabilität von P, As, Se

Zusammenfassung und Literatur

Literatur

Zusammenfassung

- ▶ Wdh. AO, MOs mit LCAO (Symmetrie nützlich)
- ▶ Translation \mapsto Bildung von BLOCH-Summen $\mapsto k$ -Abhängigkeit von ψ
- ▶ Bandstruktur, DOS, COOP (mit HÜCKEL-Parametern quantifizierbar)
- ▶ Topologie der Bänder \Leftrightarrow Symmetrie der AO und von deren WW
- ▶ PEIERLS-Verzerrung erfordert Zellvergrößerung \mapsto 'Zurückfalten' der Bänder
- ▶ 1D - 2D - 3D: k -Pfade, Bandverläufe nach Symmetrie der AO
- ▶ As, Se etc. Strukturen aus α -Po, elektronisch bedingte Strukturverzerrung

Literatur

- ▶ R. Hoffmann: Begegnung von Chemie und Physik im Festkörper
Angewandte Chemie **99**, 871 (1987).
- ▶ R. Hoffmann: Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in
Extended Structures, Wiley VCH.