

# Bandstrukturen I: LCAO-Ansatz

## Der Festkörper als Riesenmolekül

Vorlesung *Anorganische Strukturchemie*, WS 24/25



11.2024, 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:  $\alpha$ -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:  $\alpha$ -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

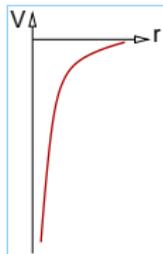
$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2}_{E_{\text{kin}}} + \underbrace{U}_{E_{\text{pot}}}$$

- ▶ 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**  $E_n$

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

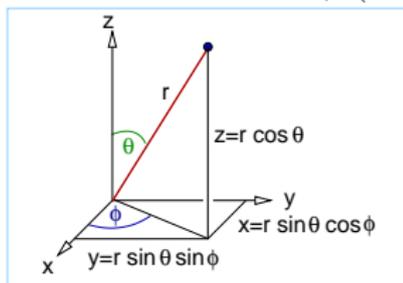
- d.h. die Eigenenergien hängen nur von der Hauptquantenzahl  $n$  ab (s- und p-Zustände entartet)

► **Eigenfunktionen**  $\psi_{n,l,m_l}$

- 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  $\psi$  (kartesisch:  $x, y, z$ )  $\Rightarrow$  Polarkoordinaten  $(r, \theta, \phi)$



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

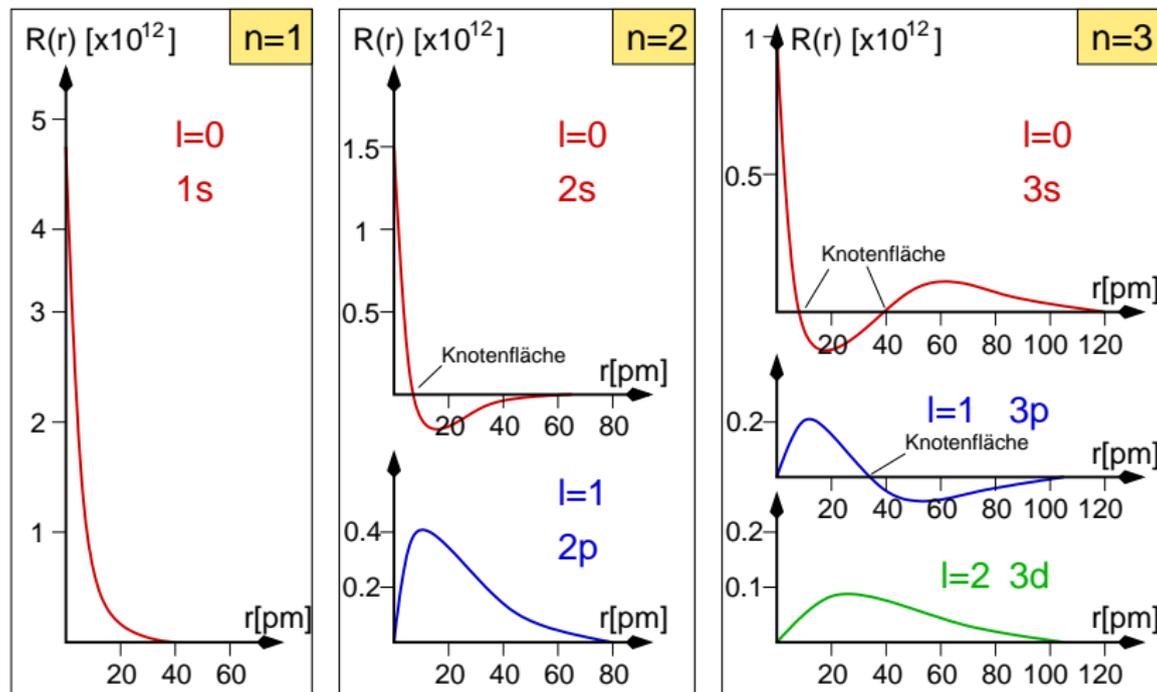
- ▶  $\mapsto$  Separation in Radius- und winkelabhängige Anteile:

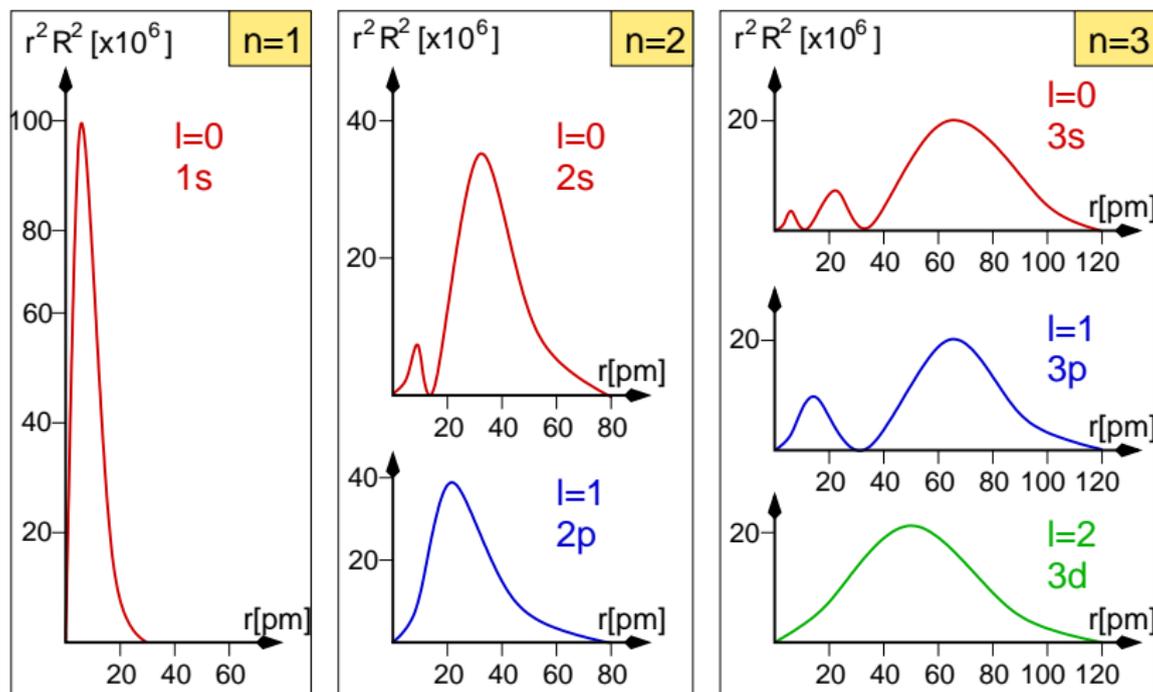
$$\psi_{n,l,m_l} = N R_{n,l}(r) \chi_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

- ▶ 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

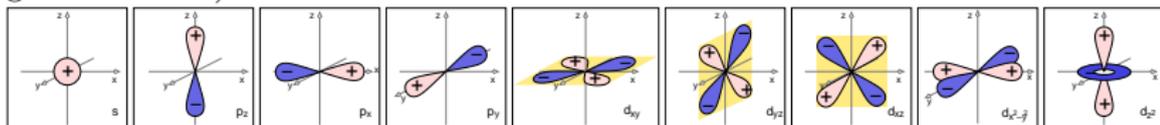
Quantenzahlen	Orbital (chem.)	Eigenwert	normierte Radialfunktion	normierte Winkelfunktion in sphärischen Koord.	normierte Winkelfunktion in kartesischen Koord.
$n \ l \ m_l$		$E_n$	$R_{n,l}(r)$	$\chi_{l,m_l}(\theta, \phi)$	$\chi_{l,m_l}(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r})$
1 0 0	1s	$E_1$	$\frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
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
- ▶  $\chi$  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  $\psi$ )
- 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:  $\alpha$ -Po und Stabilität von P, As, Se

## Zusammenfassung und Literatur

Literatur

## Modell $\text{H}_2^+$

- ▶ Modell:  $\text{H}_2^+$  (ein Elektron im Feld zweier Protonen)
- ▶ SCHRÖDINGER-Gleichung analog Atomproblem
- ▶ noch geschlossen lösbar
- ▶ Gleichungen für Eigenfunktionen  $\psi$  kompliziert
- ▶ **Lösungsansatz** (LCAO-Ansatz)
  - Zustände im Molekül (molekulare Wellenfunktion  $\psi$ )
  - aus Atomzuständen (atomare Wellenfunktionen  $\phi$ ) 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

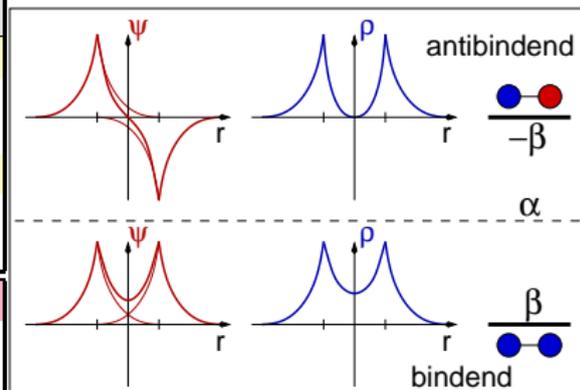
- ▶ für die Elektronendichte gilt:

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

- ▶ 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  $c_1 = -c_2$ )
- ▶  $\psi$ 's mit Symmetrie (Charaktertafel der PG, hier  $D_{\infty h}$ ) erhältlich:

	E ... $\infty \sigma_v$	i ... $\infty C_2$		
$\Sigma_g^+$	1 ... 1	1 ... 1		$x^2 + y^2, z^2$
$\Sigma_g^-$	1 ... -1	1 ... -1	$R_z$	
$\Pi_g$	2 ... 0	2 ... 0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$\Sigma_u^+$	1 ... 1	-1 ... -1	$z$	
$\Sigma_u^-$	1 ... -1	-1 ... 1		
$\Pi_u$	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  $\psi$  in Schrödinger-Gleichung  $\hat{H}\psi = E\psi$
- ▶ nach Multiplikation mit  $\psi^*$  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

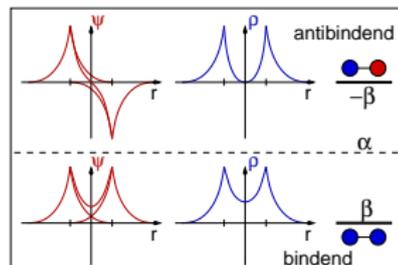
- ▶ bei LCAO nach HÜCKEL: HAMILTON-Operator kann zerlegt werden in
  - $H_{11} = H_{22} = \int \phi_1 \hat{H} \phi_1 d\tau = \alpha = E_0$  (COULOMB-Integral,  $\langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle$ )
  - $H_{12} = H_{21} = \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau = \beta$  (Austausch-Integral,  $\langle \phi_1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

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

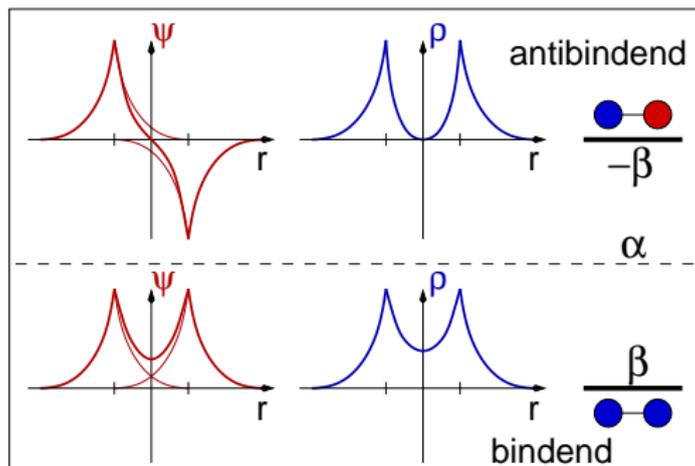
- ▶ damit folgt:

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

- ▶ 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:  $\alpha$ -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

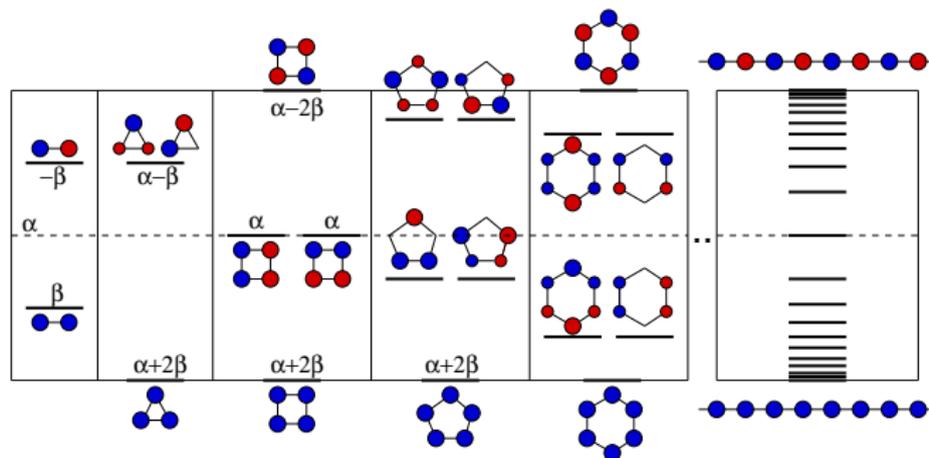
Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiel:  $\alpha$ -Po und Stabilität von P, As, Se

Zusammenfassung und Literatur

Literatur

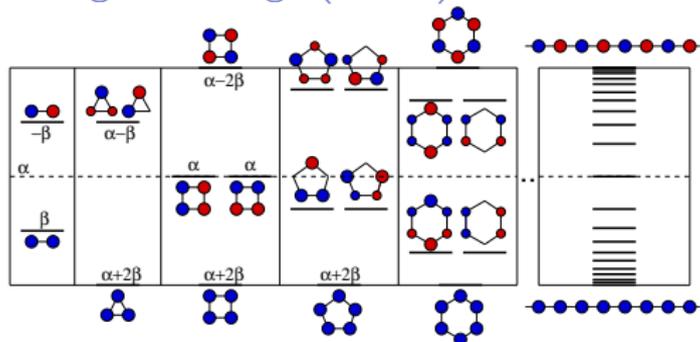
## Ketten als unendlich große Ringe



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

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

## Ketten als unendlich große Ringe (Forts.)



- ▶ günstigster Zustand (voll bindend)
  - volle Symmetrie der Punktgruppe ( $\Gamma$ -Punkt)
  - energetisch  $2\beta$  (2 Bindungen!) unter  $\alpha$
  - totale positive Überlappung der  $\phi$ s aller AO
- ▶ ungünstigster Zustand (voll antibindend)
  - von AO zu AO wechselndes Vorzeichen von  $\phi$
  - energetisch  $2\beta$  oberhalb von  $\alpha$
  - 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

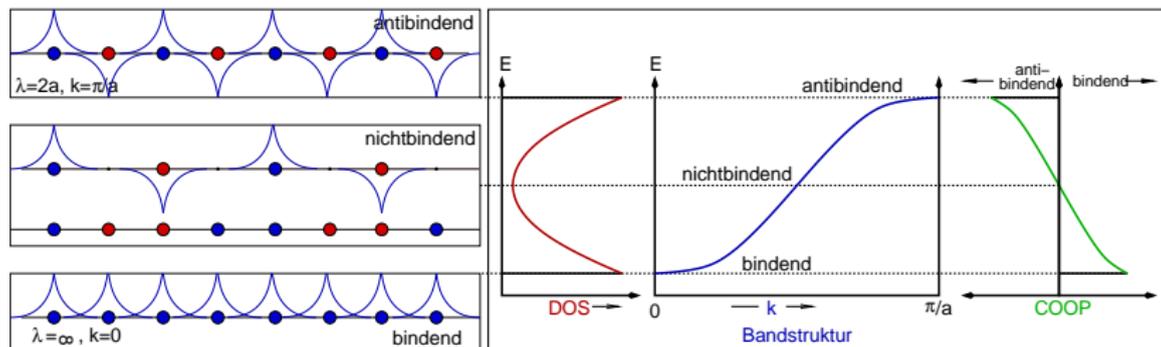
Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiel:  $\alpha$ -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  $\infty$ -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)

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

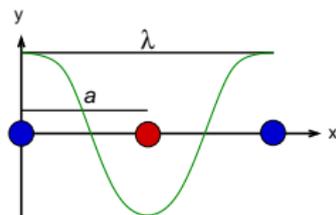
- ... wie bei Molekülen auch ...
- statt freier Wahl der  $c_n \mapsto$  an Symmetrie (hier Translation) adaptiert !

### ► 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  $\lambda$ :

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

## Ableitung und Erklärung (Forts.)

- ▶ Wertebereich für  $\lambda$ :

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

- ▶ 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.)

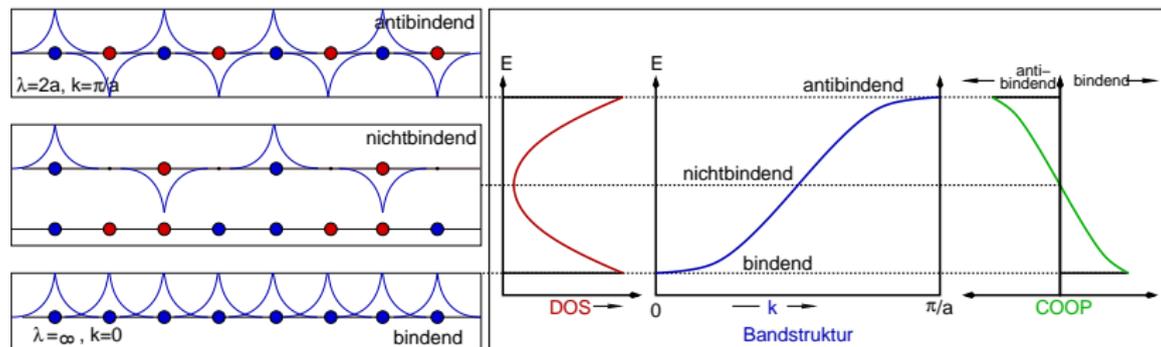
- ▶ für die Gesamtwellenfunktion:

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

- ▶ Wertebereich für  $k$  (aus dem von  $\lambda$  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  $k$ 

- ▶  $\lambda$  bzw. Wellenzahl ( $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ) beschreiben Vorzeichenwechsel
- ▶ Wertebereich für  $k$  (1. BZ)
  - bindend:  $\lambda = \infty$ ;  $k=0$  ( $\Gamma$ -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

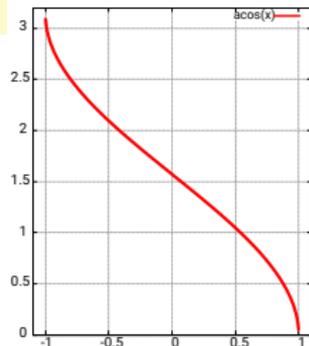
## Konkretes Beispiel: 1s-Atomkette

- ▶  $\lambda = \infty$  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:  $\psi$  in SCHRÖDINGER-Gleichung einsetzen
  - Lösung:

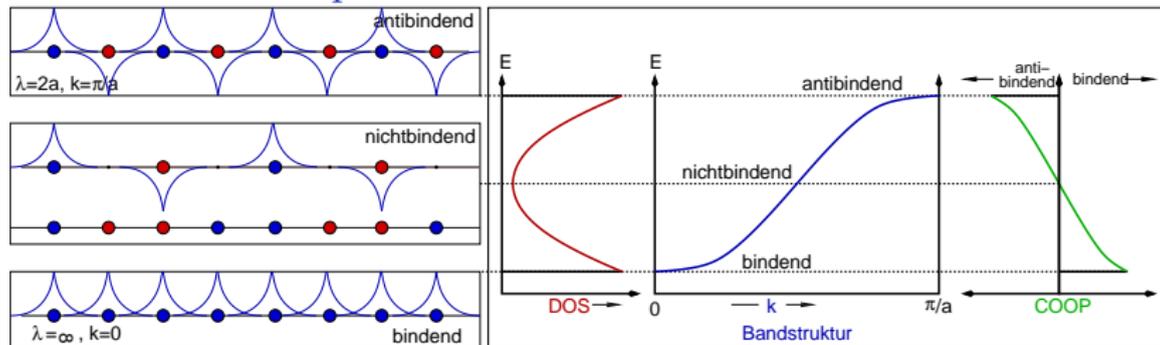
$$E_k = \alpha + 2\beta \cos ka$$

(mit:  $\beta$ : Austauschintegral;  $\alpha$ : COULOMB-Integral)

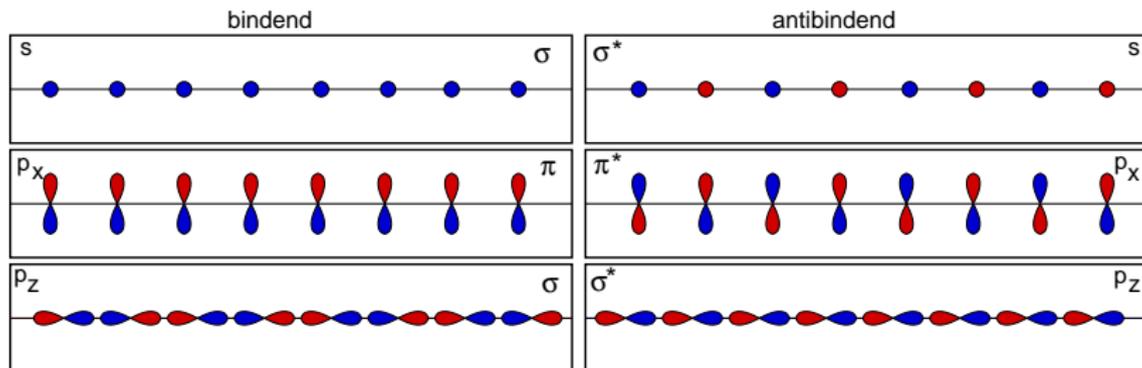
- damit:  $k \sim \arccos(E)$ 
  - ▶  $k = 0 \mapsto E = \alpha + 2\beta$
  - ▶  $k = \frac{\pi}{a} \mapsto E = \alpha - 2\beta$



## Bandverläufe und -dispersion

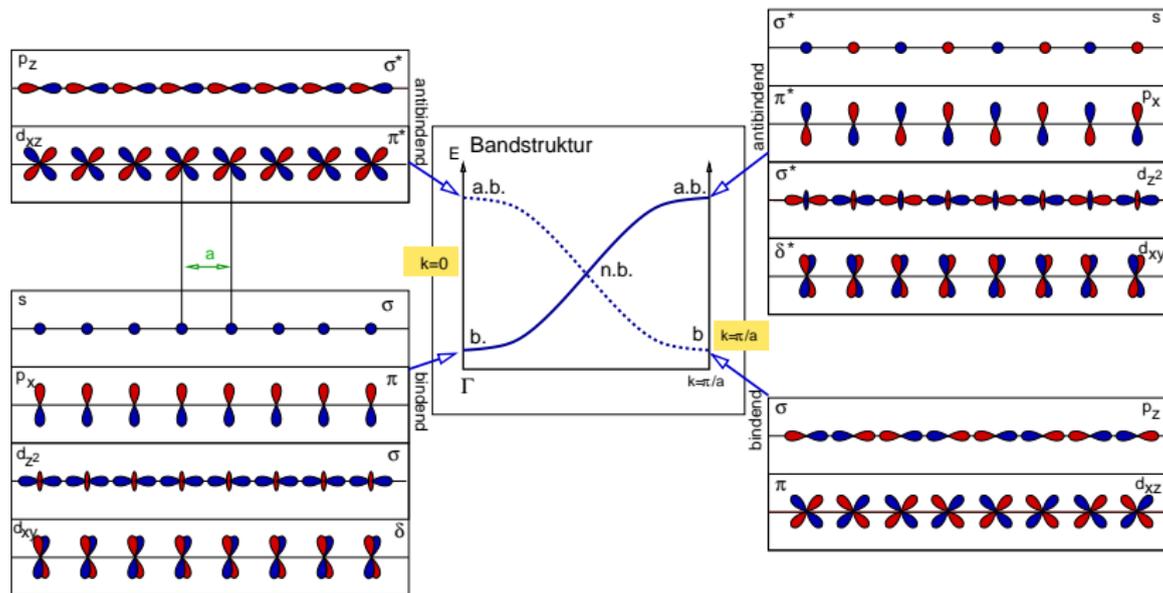


- ▶ maximale Steigung des Bandes bei  $\frac{\pi}{2a}$
- ▶ **Bandverlauf** s-AO: von  $k = 0$  ( $\lambda = \infty$ ) nach  $k = \frac{\pi}{a}$  ( $\lambda = 2a$ ) steigend
- ▶ **Dispersion/Bandbreite** =  $f(\text{Überlappung})$   
(HÜCKEL:  $E_k = \alpha + 2\beta \cos ka$ )
  - größere WW zwischen AO
    - ▶ Austauschintegral  $\beta$  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 =  $f(\text{Symmetrie der AO relativ zur Gesamtsymmetrie})$
- ▶ 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:  $\alpha$ -Po und Stabilität von P, As, Se

## Zusammenfassung und Literatur

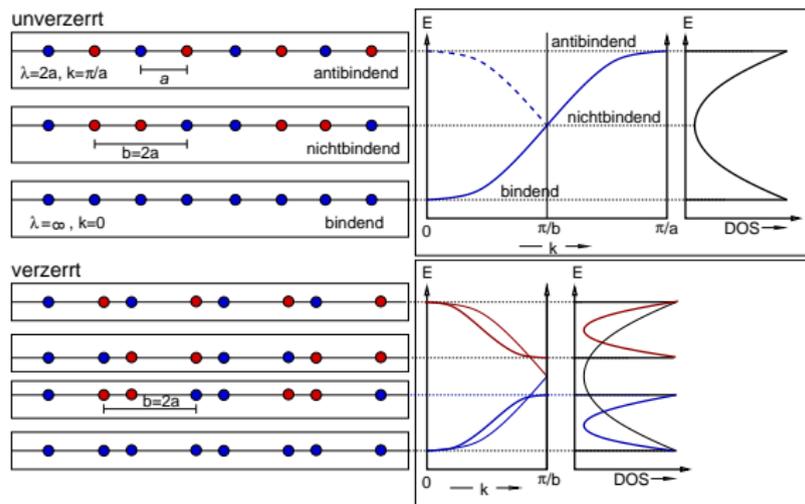
Literatur

## 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)

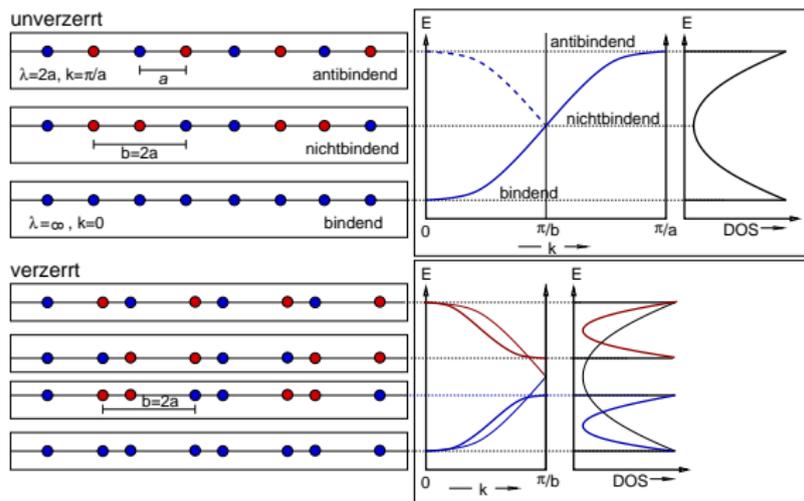
## Falten von Bändern



## ► 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

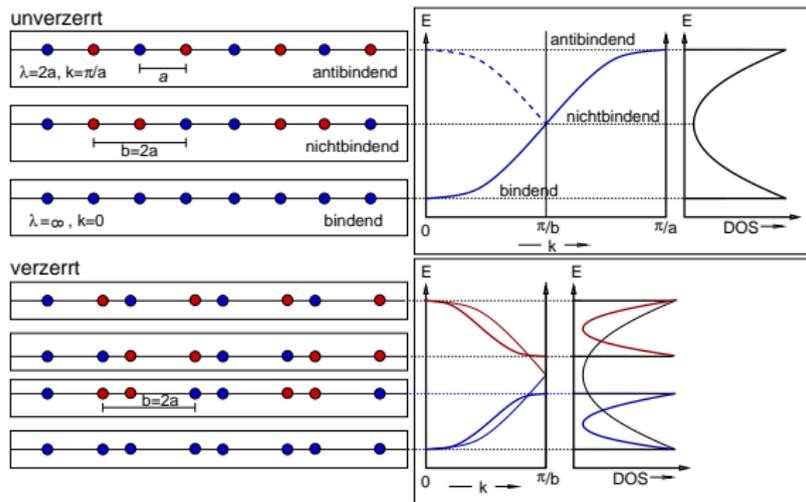
## Falten von Bändern



## ► unten (verzerrt)

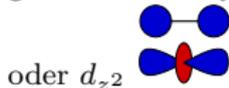
- verzerrte 1s H-Kette
- Beschreibung nur in  $b (= 2a)$  möglich (2 Bänder, 2 AO/EZ)
- bei halber Besetzung des Bandes:
  - ↳ günstige/ungünstige VZ-Verteilung
  - ↳ Bandlücke
- 2 neue Bänder:

## Falten von Bändern



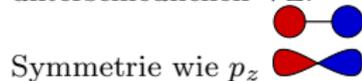
► **unteres Band** ( $H_2$ ,  $\sigma$ -bindend)

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



► **oberes Band** ( $H_2$ ,  $\sigma$ -antibindend)

- von  $\Gamma$  fallend
- MO aus zwei  $1s$  AO mit unterschiedlichen VZ: Symmetrie wie  $p_z$



## 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:  $\alpha$ -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:  $\alpha$ -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)

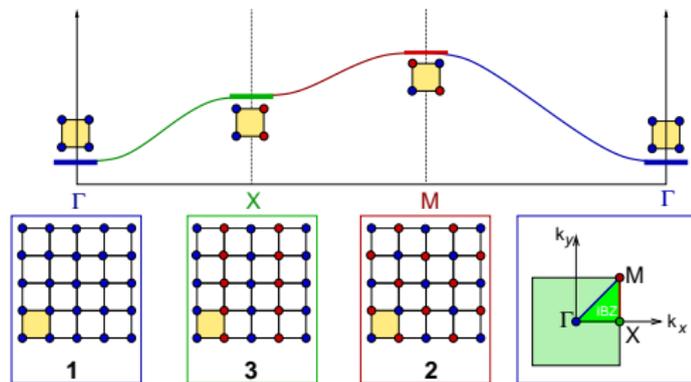
Beispiel:  $\alpha$ -Po und Stabilität von P, As, Se

## Zusammenfassung und Literatur

Literatur

## s-AO im quadratischen Gitter, Realraum

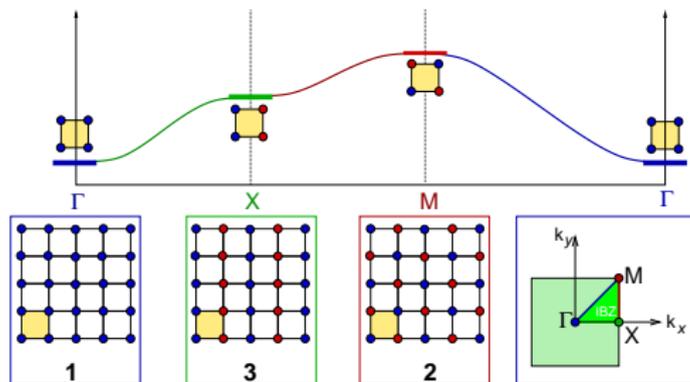
- ▶ Struktur  $a = b$
- ▶ EZ enthält  $4/4 = 1$  AO  $\mapsto$  1 Band/AO



- ▶ Energien/Bandverläufe (anschaulich)
  1. am günstigsten: alle  $\phi$  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)

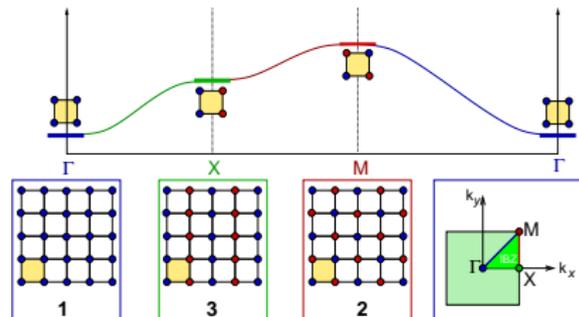
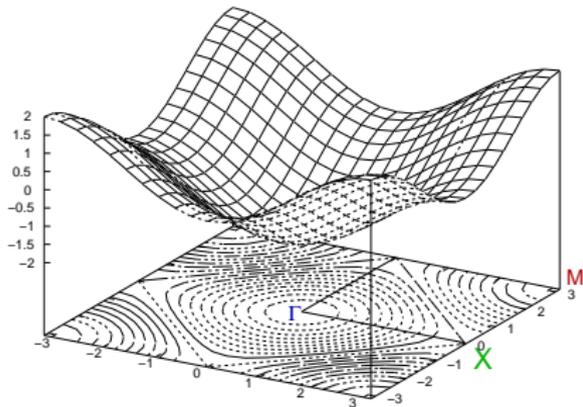
$\Gamma$ :  $\lambda_x = \lambda_y = \infty \mapsto k_x = k_y = 0$   
= Nullpunkt der  $k$ -Fläche

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

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

## Bandstruktur

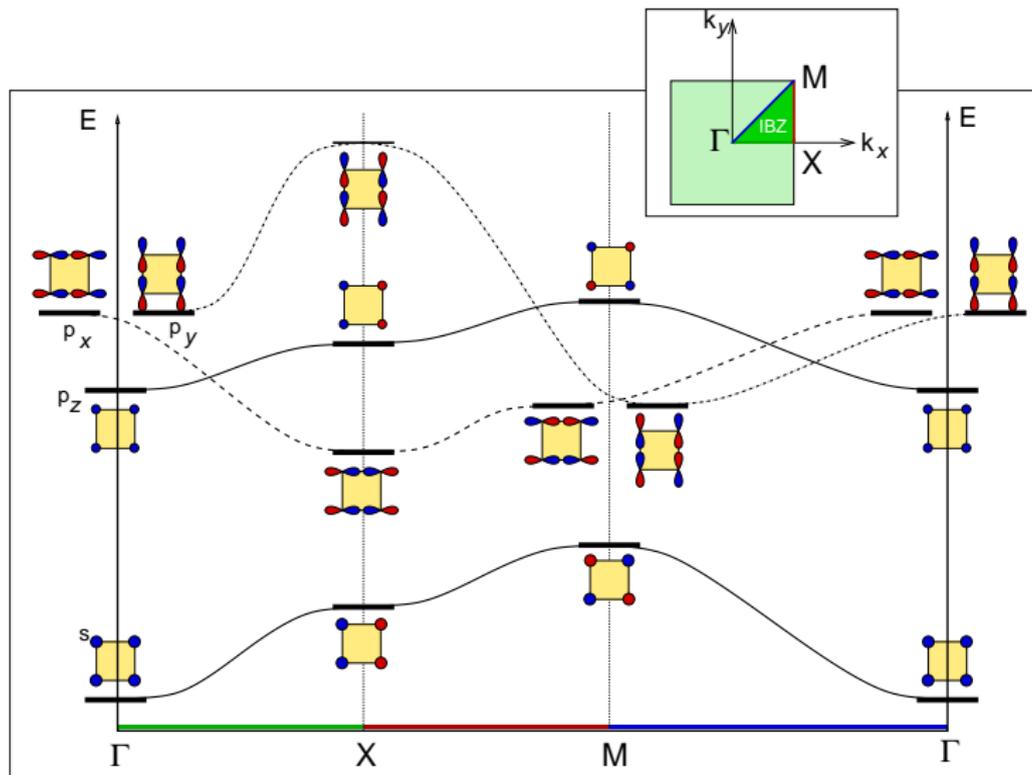
- ▶  $E$ -Fläche zwischen  $k = (0,0)$  und  $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b})$  (BZ)
- ▶ analog HÜCKEL für 1s der Kette:  
 $f(x, y) = -(\cos(x) + \cos(y))$  (zwischen  $-\pi$  und  $+\pi$  in  $x, y$ )



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)

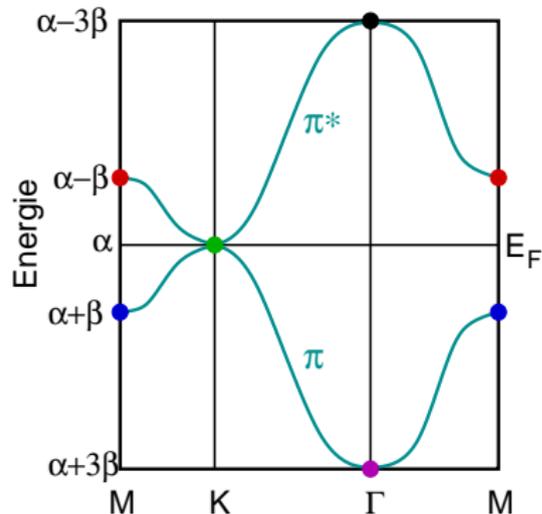
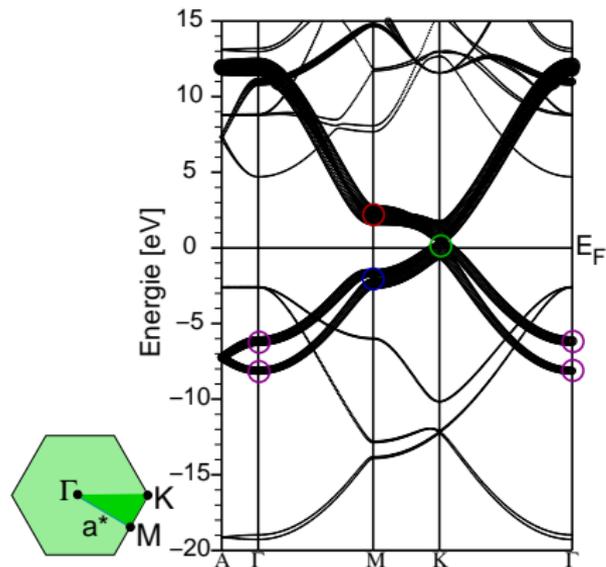
Beispiel:  $\alpha$ -Po und Stabilität von P, As, Se

## Zusammenfassung und Literatur

Literatur



## 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:  $\alpha$ -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:  $\alpha$ -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:  $\alpha$ -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:  $\alpha$ -Po und Stabilität von P, As, Se

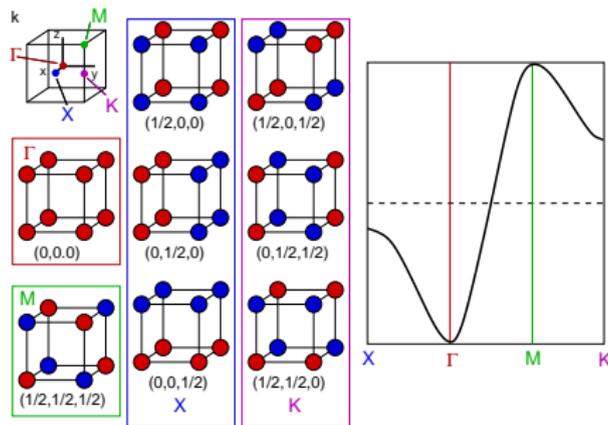
## Zusammenfassung und Literatur

Literatur

## Kubisch primitives Gitter (Cubium)

- ▶ Struktur:  $\alpha$ -Po-Typ, Cubium, kubisch primitives Gitter
- ▶ 1 AO/EZ  $\mapsto$  1 Band/Orbital des Atoms
- ▶ BZ = Würfel
- ▶ spezielle Punkte im  $k$ -Raum:
  - $\Gamma$ : = 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



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

$M$ : maximaler VZW entlang  $[111]$

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

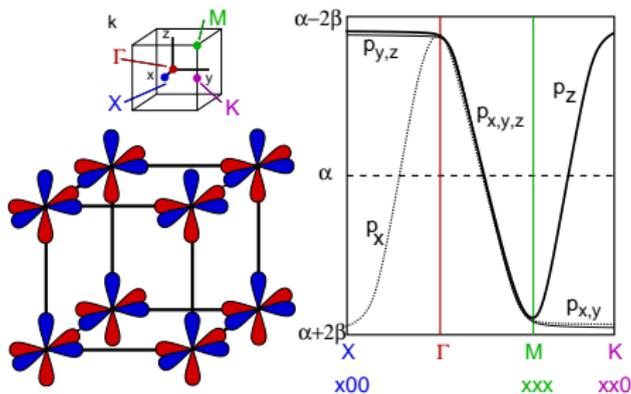
$\mapsto$  ungünstigster Fall:  $6 \times$  antibindend

$X$ : 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  $\pi$ -WW !

▶ spezielle Punkte und Pfade im  $k$ -Raum:

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

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

$\mapsto p_x$  Bänder fallen von  $\Gamma$  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)

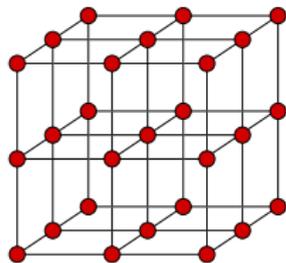
Beispiel:  $\alpha$ -Po und Stabilität von P, As, Se

## Zusammenfassung und Literatur

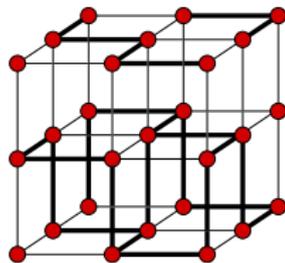
### Literatur

## Beispiel: $\alpha$ -Po und Stabilität von P, As, Se

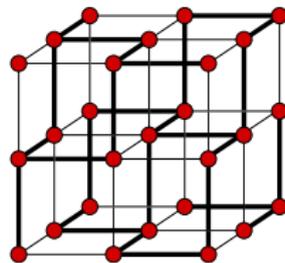
- ▶ Strukturstabilisierung analog H-1s-Kette im 1D
  - PEIERLS-Verzerrung, Bildung von  $H_2$ , Zellvergrößerung
  - Entartung bei Halbbesetzung des Bandes aufgehoben ('Falten' des Bandes)
  - Bandlücke
  - $E$ -Gewinn für System
- ▶ analog in 3D ausgehend von  $\alpha$ -Po  $\mapsto$  Verzerrungsvarianten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



Po  
NaCl



P(schwarz)  
SnSe

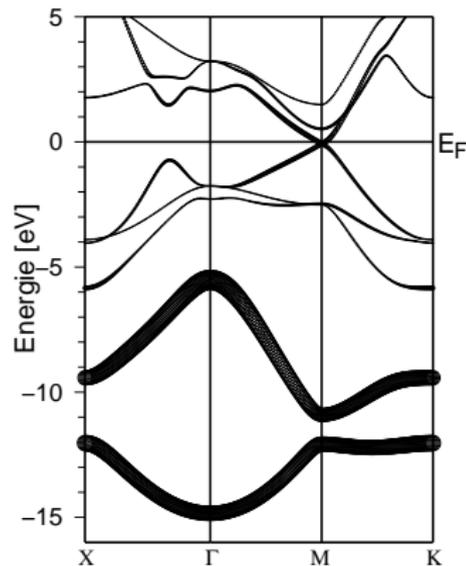
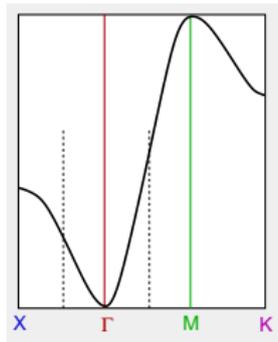
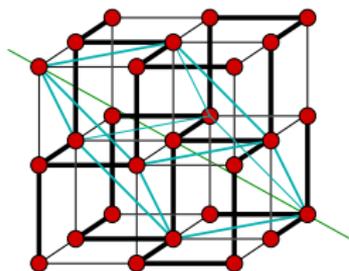


As(grau)  
SnS

- $s^2p^4$ : 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:  $\alpha$ -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  $\psi$
- ▶ 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  $\alpha$ -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.