

# Bandstrukturen I: Vom Molekül zum Festkörper (LCAO-Ansatz)

## Quantenchemische Rechenmethoden: Grundlagen und Anwendungen



[http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/m+k\\_bs\\_I.pdf](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Seminare/m+k_bs_I.pdf)

Caroline Röhr

Universität Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie

SS 2024

- ① 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)
  - Atomorbitale
  - Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)
- ② 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten
  - Realraumdarstellung
  - $k$ -Raum-Darstellung, Bandstruktur
  - PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern
- ③ 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze
  - Grundsätzliches
  - Quadratische Netze (Squarium)
  - Graphit (Graphen) (s.a. IV)
- ④ 3-dimensionaler Fall
  - Grundsätzliches
  - Kubisch primitives Gitter (Cubium)
  - Beispiele:  $\alpha$ -Po, P, As, Se (s.a. IV)
- ⑤ Zusammenfassung

- ▶ 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, VCH.

## ① 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)

Atomorbitale

Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)

## ② 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

$k$ -Raum-Darstellung, Bandstruktur

PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

## ③ 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit (Graphen) (s.a. IV)

## ④ 3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiele:  $\alpha$ -Po, P, As, Se (s.a. IV)

## ⑤ Zusammenfassung

## ① 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)

Atomorbitale

Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)

## ② 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

$k$ -Raum-Darstellung, Bandstruktur

PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

## ③ 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit (Graphen) (s.a. IV)

## ④ 3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiele:  $\alpha$ -Po, P, As, Se (s.a. IV)

## ⑤ Zusammenfassung

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

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

- ▶ zwei Anteile: kinetische und potentielle Energie des Elektrons

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

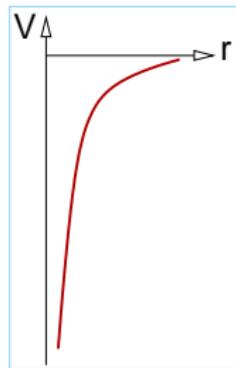
- ▶ mit  $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}m_e v^2$  und  $p = m_e v \mapsto E_{\text{kin}} = \frac{p^2}{2m_e}$  (klassisch)

- ▶ bzw. mit  $\hat{p} = -i\hbar\frac{\delta}{\delta x} \mapsto$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2 \xrightarrow[\text{Einheiten}^*]{\text{atomare}} = -\frac{1}{2}\nabla^2$$

- ▶  $E_{\text{pot}} = V_{\text{Coulomb}}$  für  $e^-$  im COULOMB-Potential eines Atomkerns der Kernladungszahl  $Z_N$

$$V(r) = -\frac{Z_N e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \xrightarrow[\text{Einheiten}]{\text{atomare}} = -\frac{1}{r}$$



---


$$\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1 \mapsto \text{Länge in Bohr (1 Bohr = 52.9 pm)}; E \text{ in HARTREE } \left(\frac{1}{2} \text{ Ha}\right) = 1 \text{ Ryd} = 13.6 \text{ eV}$$

▶ **Eigenenergien**  $E_n$

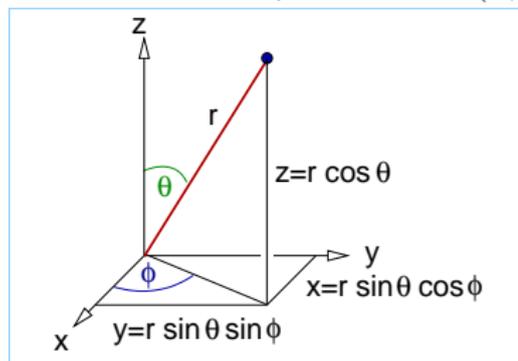
$$E_n \sim \frac{-Z^2}{2n^2}$$

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

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

- ▶  $\psi_{n,l,m_l}$  kompliziert und abhängig von den Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $m_l$
- ▶ physikalische Bedeutung:  $\psi^2 \propto$  Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des  $e^-$
- ▶  $\Downarrow$

- ▶ Transformation von  $\psi$ : kartesisch  $(x, y, z) \implies$  Polarkoordinaten  $(r, \theta, \phi)$



- ▶  $x = |\vec{r}| \sin \theta \cos \phi$

- ▶  $y = |\vec{r}| \sin \theta \sin \phi$

- ▶  $z = |\vec{r}| \cos \theta$

- ▶ BERNOULLI-Produktansatz: Separation in Radius- und winkelabhängige Anteile

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

- ▶ mit

- 1  $Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = Y_{l,m_l}(\hat{\vec{r}})$  (Kugelflächenfunktionen)
- 2  $R_{n,l}(|\vec{r}|)$  (Lösungen der radialen SCHRÖDINGER-Gleichung)

# H-Atomorbitale: Eigenenergien und -funktionen

Quantenzahlen			Orbital	Eigenwert $E_n$	normierter Radialanteil $R_{n,l}( \vec{r} )$	normierte Winkelfunktion	
$n$	$l$	$m_l$				sphärische Koord. $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$	kartes. Koord. $Y_{l,m_l}(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r})$
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 <sub>z</sub>	$E_2 = \frac{E_1}{4}$	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{z}{r}$
2	1	1	2p <sub>x</sub>	$E_2 = \frac{E_1}{4}$	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \phi$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{x}{r}$
2	1	-1	2p <sub>y</sub>	$E_2 = \frac{E_1}{4}$	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \sin \phi$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{y}{r}$
3	0	0	3s	$E_3 = \frac{E_1}{9}$		$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
3	1	0	3p <sub>z</sub>	$E_3 = \frac{E_1}{9}$			... s. bei 2p
3	2	-1	3d <sub>xy</sub>	$E_3 = \frac{E_1}{9}$		$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2}$
3	2	1	3d <sub>xz</sub>	$E_3 = \frac{E_1}{9}$		$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xz}{r^2}$
3	2	0	3d <sub>yz</sub>	$E_3 = \frac{E_1}{9}$		$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2}$
3	2	2	3d <sub>z<sup>2</sup></sub>	$E_3 = \frac{E_1}{9}$		$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} 3 \cos^2 \theta - 1$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$
3	2	-2	3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	$E_3 = \frac{E_1}{9}$		$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2}$

# Winkelabhängiger Teil $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ : Kugelflächenfunktionen

- ▶ Lösungen des LAPLACE-Operators in Kugelkoordinaten
- ▶  $\mapsto$  Kugelflächenfunktionen ('spherical harmonics')
- ▶  $Y$  unabhängig von  $n$ , nur  $f(l, m_l)$  (keine freien Parameter)
- ▶ transformieren wie eine IR
- ▶ graphische 'Darstellungen'
  - ▶ Werte von  $|Y(\theta, \phi)|$ , farbig auf Kugeloberfläche
  - ▶ oder als Punkte im Abstand  $|Y(\theta, \phi)|$  mit Phase als Farbcode
  - ▶ 'cubic harmonics':  $\pm m$ -LC, angepasst an kartesisches KS:  
<https://www.cond-mat.de/teaching/QM/JSim/spherharm.html> (WebGl)
- ▶ bekannte 'Orbitalformen':
  - $s$  ( $l = 0$ ):  $Y = \text{const.}$ 
    - kugelsymmetrisch (keine Winkelabhängigkeit)
    - Parität:  $g$  (inversionssymmetrisch)
  - $p$  ( $l = 1$ ):  $Y = f(\frac{x}{r})$  oder  $f(\frac{y}{r})$  oder  $f(\frac{z}{r})$ 
    - rotationssymmetrisch bzgl. kartesischer Koordinaten
    - orthogonal zueinander; Parität:  $u$  (bei  $i = \bar{1} \mapsto$  Umkehr des Vorzeichens von  $Y$ )
  - $d$  ( $l = 2$ ):  $Y = f(\frac{xy}{r^2})$  usw. (Form:  $\mapsto d_{xy}$  usw.)
    - Parität:  $g$

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

- ▶  $R_{n,l}(|\vec{r}'|)$ : Lösungen der radialen (1D, nur  $r$ -abhängigen) SCHRÖDINGER-Gl.:

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + V(r) - E \right] R_{n,l}(r) = 0 \text{ mit } V(r) = -\frac{1}{r}$$

- ▶ z. B. für H-Atom ( $a_0 = 52.9 \text{ pm} = 1 \text{ Bohr}$ , s. Tab.)

- ▶ 1s-Orbital:  $R_{1,0}(|\vec{r}'|) = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$

- ▶ 2s-Orbital:  $R_{2,0}(|\vec{r}'|) = \frac{1}{2\sqrt{2a_0^3}} \left( 2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$

- ▶  $2p_y$ -Orbital:  $R_{2,1}(|\vec{r}'|) = \frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$

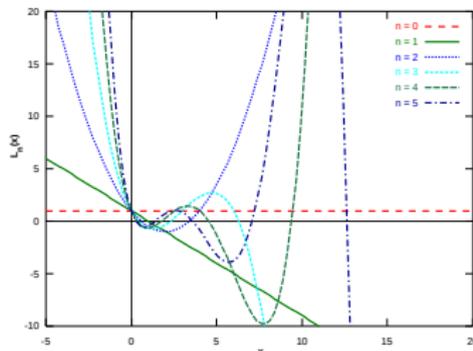
- ▶ allgemein (s. H-Atomlösung bei ThK)

$$R_{n,l}(r) \propto S_{nl} r^l e^{-\frac{r}{n}}$$

- ▶ exakt ziemlich fies (LAGUERRE-Polynome  $\mathcal{L}$ )

$$R_{n,l}(r) = D_{nl} (2\kappa r)^l e^{-\kappa r} \mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1}(2\kappa r)$$

( $\kappa$  = charakteristische Länge;  $D_{nl}$ : Normierungsfaktor)



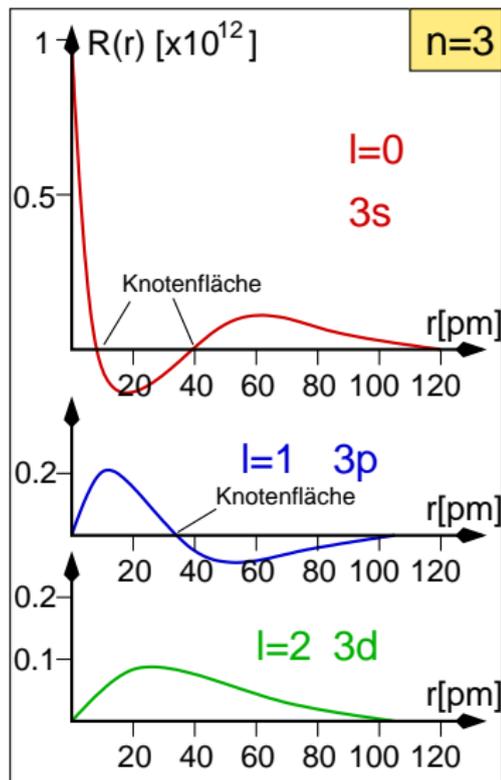
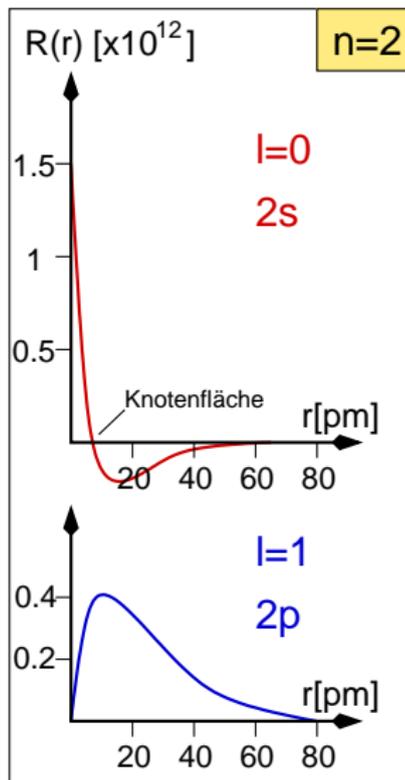
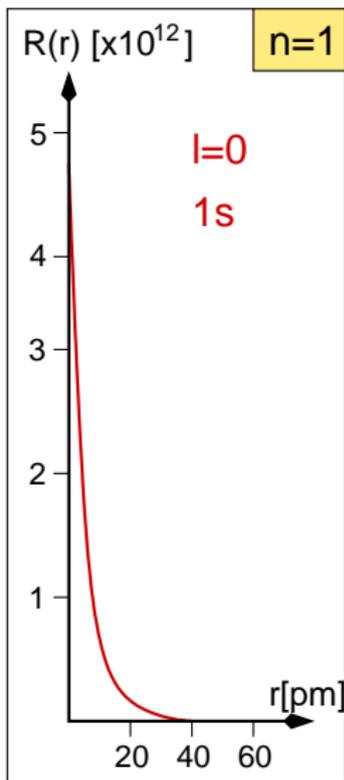
die ersten 6 LAGUERRE-Polynome



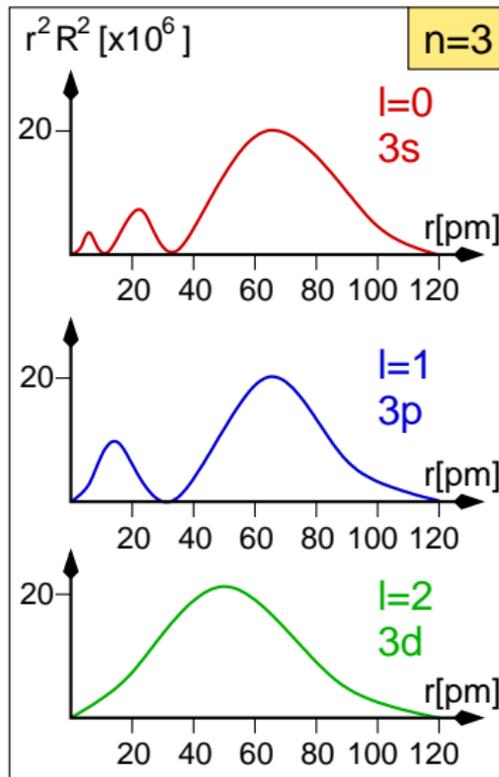
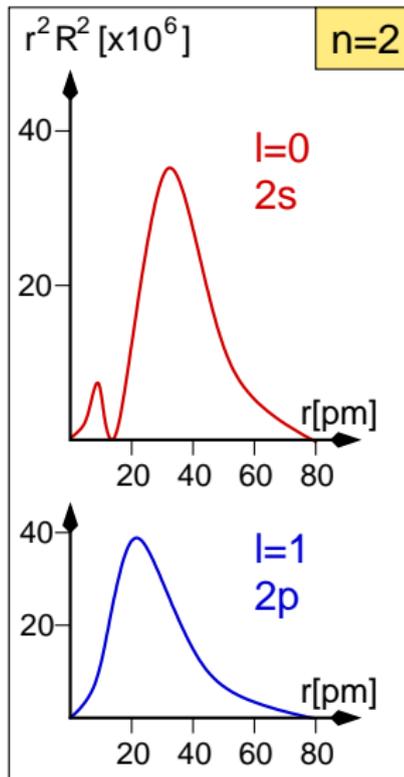
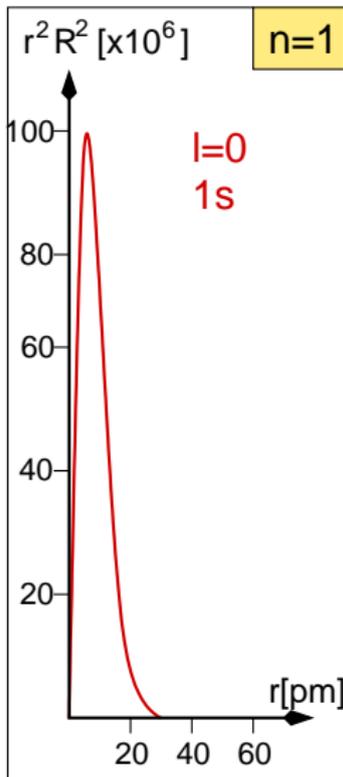
EDMOND LAGUERRE

(1843-1886)

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



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



- ▶ insgesamt (exakt!):

$$\psi_{n,l,m_l}(\vec{r}) = NR_{n,l}(|\vec{r}|)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

- ▶ als **Bildchen**:

- ▶ <http://www.falstad.com/qmatom/> bzw. lokale Kopie
- ▶ lokale Seite mit einigen 'Orbitalen'

- ▶ **Näherungen/Ansätze** für **Moleküle** (Basissätze)

- ▶ mit STOs:

$$\psi_{n,l,m_l}^{\text{STO}}(\vec{r}) = A_{n,l}r^l e^{-\alpha \frac{r}{n}} Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

- ▶ mit GTOs:

$$\psi_{i,j,k}^{\text{GTO}}(\vec{r}) = A_{i,j,k}r^l e^{-\alpha r^2} x^i y^j z^k \text{ mit } l = i + j + k$$

- ▶ Parameter  $A$  und  $\alpha$  jeweils im Basissatz enthalten

- ▶ **Näherungen/Ansätze** für **Festkörper** (s. III)

- ▶ atomare Basis für APW:

$$\psi_{l,m_l}^{\text{APW}}(\vec{r}) = A_{l,m_l}u_l(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

- ▶  $u_l(r)$ : Lösungen der radialen SG für freies Atom
- ▶ Parameter  $A_{l,m_l}$ : aus 'Augmentierung'

- ▶ keine geschlossenen Lösungen
- ▶ wegen  $e^-e^-$ -Wechselwirkung (HARTREE + Austausch + Korrelation usw.)
- ▶ Tool zum Selberrechnen für alle Atomsorten im PSE:  
<https://www.cond-mat.de/sims/multiplet/>

## ① 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)

Atomorbitale

Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)

## ② 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

$k$ -Raum-Darstellung, Bandstruktur

PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

## ③ 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit (Graphen) (s.a. IV)

## ④ 3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiele:  $\alpha$ -Po, P, As, Se (s.a. IV)

## ⑤ Zusammenfassung

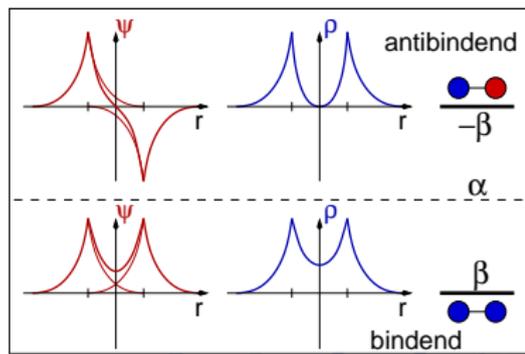
# Modell $H_2^+$ : 'Lösung' durch LCAO mit Symmetriebetrachtung (Wdh.)

- ▶ ein  $e^-$  im Potential zweier Protonen
- ▶ noch geschlossen lösbar, aber Eigenfunktionen  $\psi$  kompliziert
- ▶ mit LCAO-Ansatz ( $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$ ) gilt für die Elektronendichte:

$$\rho \sim \psi^2 = c_1^2\phi_1^2 + c_2^2\phi_2^2 + 2c_1c_2\phi_1\phi_2$$

- ▶ aus Symmetriegründen muß  $\rho$  beim Vertauschen  $\phi_1 \leftrightarrow \phi_2$  gleich bleiben
- ▶  $\mapsto$  2 Lösungen:  $c_1 = \pm c_2$
- ▶ SALCs/Ligandengruppenorbitalen
  - ▶ bindend:  $\psi_b \sim \phi_1 + \phi_2$  (für  $c_1 = c_2$ ) (IR  $\Sigma_g^+$ )
  - ▶ antibindend:  $\psi_a \sim \phi_1 - \phi_2$  (für  $c_1 = -c_2$ ) (IR  $\Sigma_u^+$ )

IR/RR	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	$\mapsto \Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$
2 $p_z$	2	...	2	0	...	0	$\mapsto \Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$
2 $p_{x,y}$	4	...	0	0	...	0	$\mapsto \Pi_g + \Pi_u$



LCAO: Wahl nicht-symmetrieangepaßter  
Koordinaten ( $\phi$ 's der Atome)



Bestimmung der RR  
(Spuren der Transformationsmatrizen unter  
jeder SO)



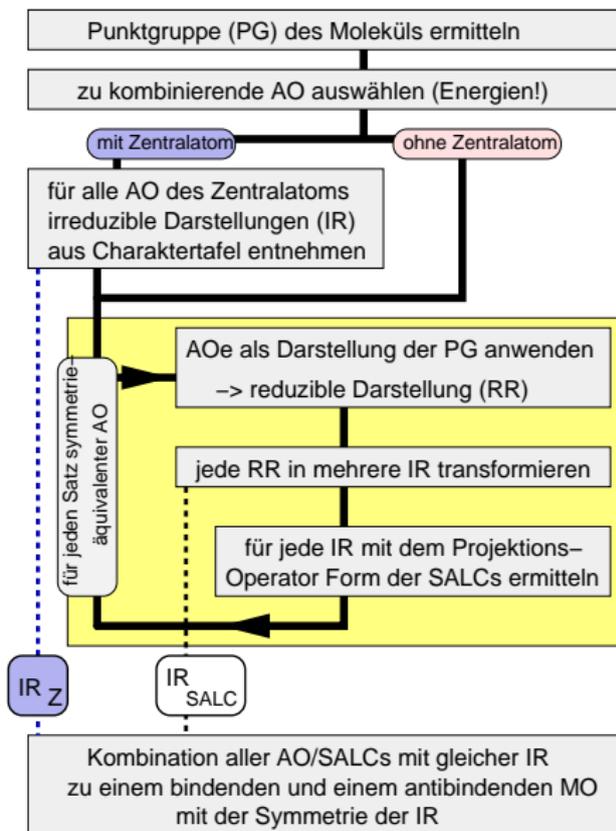
Ausreduzieren  $a_i = \frac{1}{h} \sum_S \chi(S) \chi_i(S)$



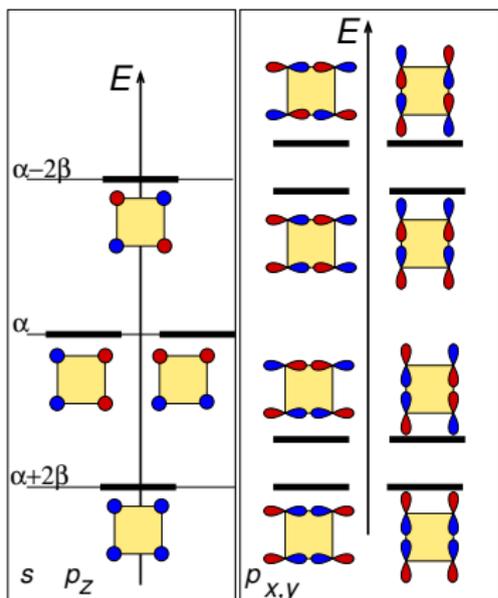
mehrere IR (Kombinationen von  $\phi$ 's)  
mit elementarem Symmetrieverhalten  
(vgl. Charaktertafeln)



neue Koordinaten, orthogonal  
zueinander:  $\int \phi_i \phi_j d\tau = 0$   
↳ Blockdiagonalisierung von  $C$



# Beispiel: $H_4$ als kleiner Ring (PG $D_{4h}$ )



IR/RR	E	$C_4$	$C_2$	$C_2'$	$C_2''$	$i$	$S_4$	$\sigma_h$	$\sigma_v$	$\sigma_d$		
$a_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$a_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$b_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$b_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		$xy$
$e_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$a_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
$a_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$	
$b_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
$b_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$e_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	$(x, y)$	
4 s	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0	$a_{1g} + b_{1g} + e_u$	
4 $p_z$	4	0	0	0	0	0	0	-4	0	-4	$a_{2u} + b_{2u} + e_g$	
8 $p_{x,y}$	8	0	-8	0	0	0	0	0	0	0	$2e_u + 2e_g$	

## ohne Kenntnis der Wellenfunktion

- ▶ Zerlegung des HAMILTON-Operators 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)

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

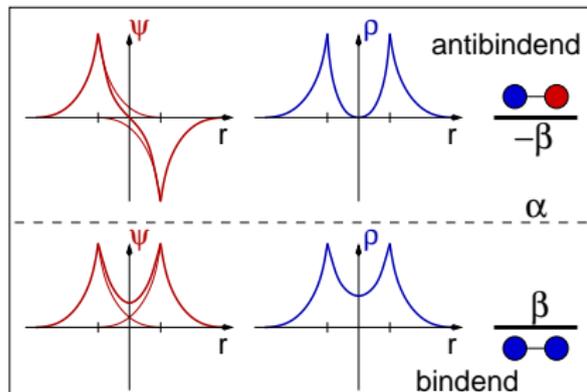
- ▶ damit folgt:

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

- ▶  $\mapsto$  quadratische Gleichung mit den Lösungen

- ▶  $E_b = \alpha + \beta$

- ▶  $E_{ab} = \alpha - \beta$



- ▶ allgemeiner **Lösungsansatz** (LCAO)
- ▶ Zustände im Molekül ( $\psi$ ) aus Atomzuständen (atomare Wellenfunktionen  $\phi$ ) zusammengesetzt:

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_i\phi_i = \sum_i c_i\phi_i$$

- ▶ in Vektor-Schreibweise:

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \dots \\ \psi_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1i} \\ \dots & c_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{i1} & \dots & \dots & c_{ii} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \dots \\ \phi_i \end{pmatrix}$$

- ▶ oder kurz, in Matrix-Schreibweise:

$$\vec{\psi} = \mathbf{C}\vec{\phi}$$

- ▶ Lösung = Suche nach passenden Koeffizienten  $c_{ij}$
- ▶  $\mapsto$  ROOTHAAN-HALL-Gleichung  $\mapsto$

## im Rahmen der LCAO-Näherung

- ▶ LCAO: Minimierung von  $E$  in Bezug auf die Koeffizienten  $c_i$
- ▶ Säkulargleichungen bzw. in Matrixschreibweise (ROOTHAAN-HALL-Gleichung)

$$HC = \epsilon SC$$

- ▶ mit
  - ▶  $H$ : Hamiltonian
  - ▶  $C$ : Koeffizientenmatrix
  - ▶  $\epsilon$ : Diagonalmatrix der  $E$ -Eigenwerte
  - ▶  $S$ : Überlappungsmatrix (mit Integralen  $\int \phi_s^* \phi_r d\tau$ )
- ▶ lineares Gleichungssystem  $\mapsto$  Lösung mit Standardmethoden der Numerischen Mathematik\*

- ▶ LCAO  $\mapsto$  jede der  $n$  Lösungen  $i$  ist eine Linearkombination aus  $n$  AO  $r$ :

$$\psi_i = \sum_{r=1}^n c_{ir} \phi_r$$

- ▶ Einsetzen in die SCHRÖDINGER-Gleichung, z.B. beim HF-Verfahren: (mit  $\hat{H} = \hat{h}_{\text{eff}}$  als HF-Einelektronenoperator)

$$\hat{H} \sum_{r=1}^n c_{ir} \phi_r = \epsilon_i \sum_{r=1}^n c_{ir} \phi_r$$

- ▶ von links mit  $\phi_s^*$  multiplizieren und integrieren ergibt  $i$  Gleichungen

$$\sum_{r=1}^n c_{ir} \int \phi_s^* \hat{H} \phi_r d\tau = \epsilon_i \sum_{r=1}^n c_{ir} \int \phi_s^* \phi_r d\tau$$

- ▶ Gleichungssystem in Matrixschreibweise:  $\mathbf{HC} = \epsilon \mathbf{SC}$



CLEMENS C. J. ROOTHAAN<sup>1</sup>

29.8.1918-17.6.2019

<sup>1</sup>The University of Chicago, Photographic Archive

- ▶ von links mit  $\phi_s^*$  multiplizieren und integrieren ergibt  $i$  Gleichungen

$$\sum_{r=1}^n c_{ir} \int \phi_s^* \hat{H} \phi_r d\tau = \epsilon_i \sum_{r=1}^n c_{ir} \int \phi_s^* \phi_r d\tau$$

- ▶ Gleichungssystem in Matrixschreibweise:

$$\mathbf{HC} = \epsilon \mathbf{SC}$$

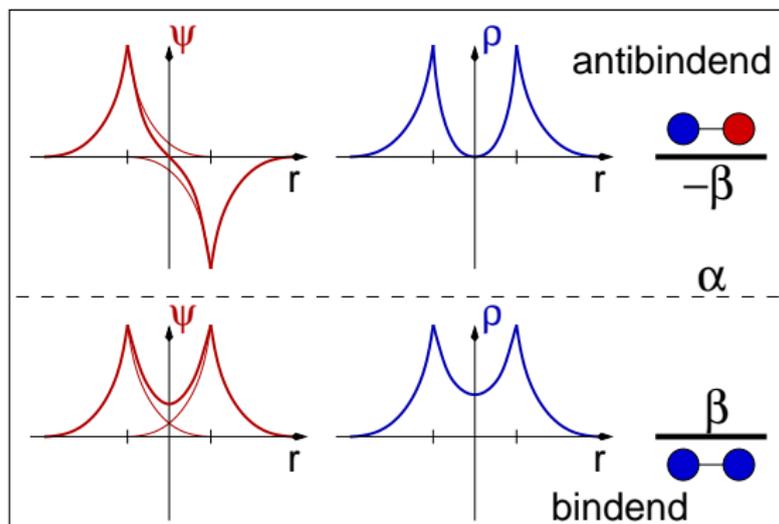
- ▶ mit
  - ▶  $\mathbf{H}$ : HF-Matrix, die wegen der  $e^-e^-$ -WW von  $c$  abhängt
  - ▶  $\mathbf{C}$ : Matrix der LCAO-Koeffizienten
  - ▶  $\epsilon$ : Diagonalmatrix der Energieeigenwerte
  - ▶  $\mathbf{S}$ : Überlappungsmatrix (mit Integralen  $\int \phi_s^* \phi_r d\tau$ )



CLEMENS C. J. ROOTHAAN<sup>1</sup>

29.8.1918-17.6.2019

<sup>1</sup>The University of Chicago, Photographic Archive



- ▶ Bindung = positive Interferenz der Wellenfunktionen
- ▶ Quantifizierung: Überlappungsintegral
 
$$S = \int \phi_i \phi_j d\tau = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = \langle 1 | 2 \rangle = \langle 2 | 1 \rangle$$
  - ▶  $S = \oplus$ : positive Überlappung, bindend
  - ▶  $S = 0$ : nicht-bindend
  - ▶  $S = \ominus$  negative Überlappung, antibindend

## bei Kenntnis der Wellenfunktion

- ▶ z.B. in allen iterativen SCF-Verfahren
- ▶ Einsetzen von  $\psi$  in SCHRÖDINGER-Gleichung  $\hat{H}\psi = E\psi$
- ▶ nach Multiplikation mit  $\psi^*$  und Integration über Raum

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

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

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

## ① 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)

Atomorbitale

Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)

## ② 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

$k$ -Raum-Darstellung, Bandstruktur

PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

## ③ 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit (Graphen) (s.a. IV)

## ④ 3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiele:  $\alpha$ -Po, P, As, Se (s.a. IV)

## ⑤ Zusammenfassung

## ① 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)

Atomorbitale

Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)

## ② 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

$k$ -Raum-Darstellung, Bandstruktur

PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

## ③ 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit (Graphen) (s.a. IV)

## ④ 3-dimensionaler Fall

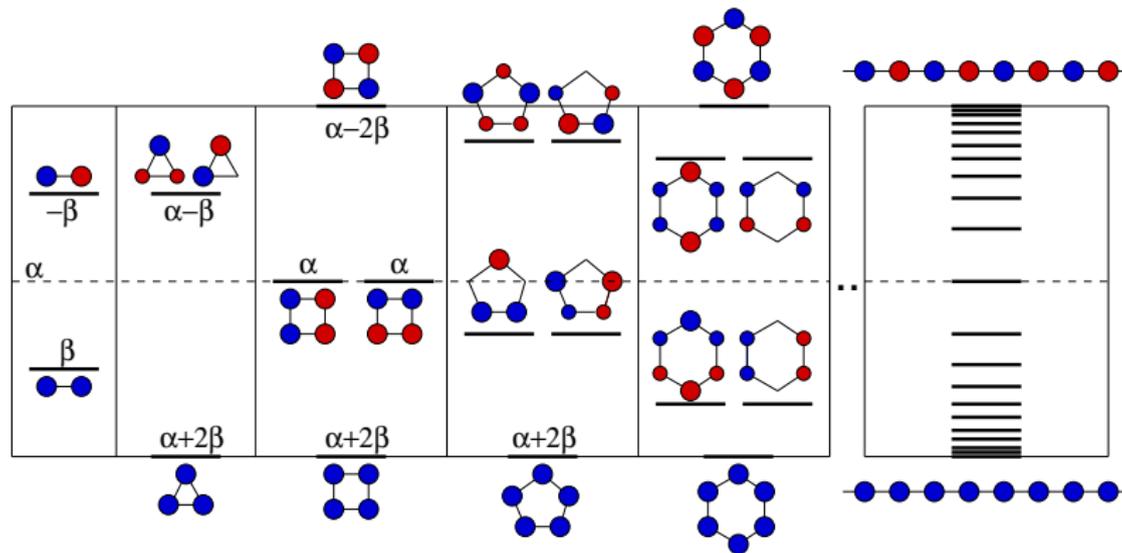
Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiele:  $\alpha$ -Po, P, As, Se (s.a. IV)

## ⑤ Zusammenfassung

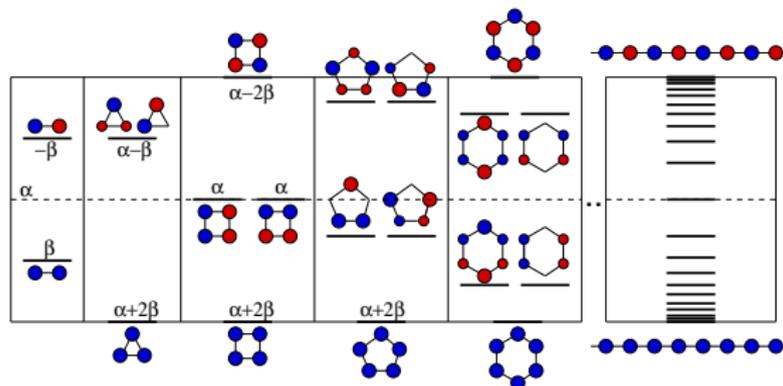
# Ketten als unendlich große Ringe



▶ 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, unten)
  - ▶ volle Symmetrie der Punktgruppe ( $\Gamma$ -Punkt)
  - ▶ energetisch  $2\beta$  (2 Bindungen/Atom !) unter  $\alpha$
  - ▶ komplett positive Überlappung der  $\phi$ s aller AO
- ▶ **ungünstigster Zustand** (voll antibindend, oben)
  - ▶ 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)

## ① 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)

Atomorbitale

Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)

## ② 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

$k$ -Raum-Darstellung, Bandstruktur

PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

## ③ 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit (Graphen) (s.a. IV)

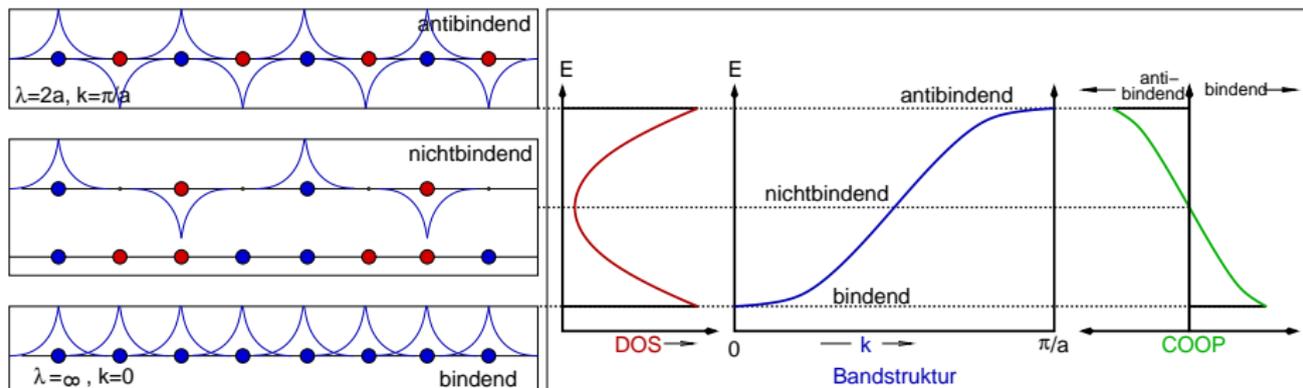
## ④ 3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiele:  $\alpha$ -Po, P, As, Se (s.a. IV)

## ⑤ Zusammenfassung



► **DOS** (Density of States, in [Zustände/(eV·Zelle)])

- 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

## ▶ 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 !

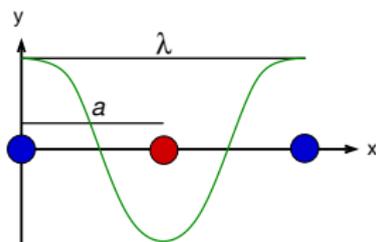
## ▶ Lösung $\mapsto$ BLOCH<sup>1</sup>-Funktionen

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

- ▶ BLOCH-Theorem (s. III)
- ▶ ??  $\Downarrow$  anschaulich ??  $k$  ??

---

<sup>1</sup>: FELIX BLOCH (1905-1983)



- ▶  $\cos$ -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  $\lambda$ :

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

- ▶ 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:

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

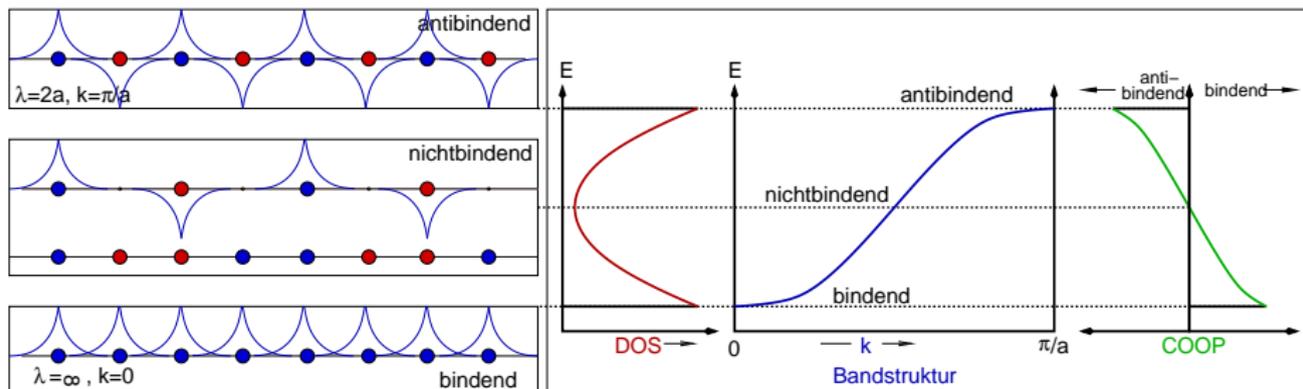
- ▶ Wertebereich für  $k$  (aus dem von  $\lambda$  oben)

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

- ▶ erlaubter Bereich für  $k = 1$ . BRILLOUIN<sup>1</sup>-Zone (1. BZ) = reziproke Linie

<sup>1</sup>: LÉON NICOLAS BRILLOUIN (1889-1969)

# 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:  $\lambda = 2a$ ;  $k = \frac{\pi}{a}$
  - ▶ nichtbindend:  $\lambda = 4a$
- ▶ **Bandstruktur:**  $E = f(k)$
- ▶ 1 Band = 1 s-AO/Elementarzelle =  $2 e^-$ /EZ

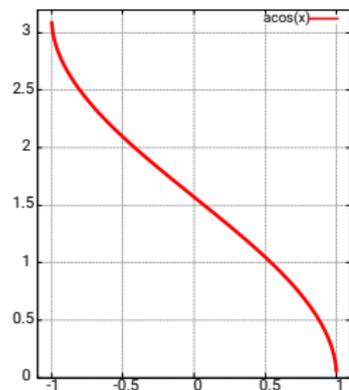
# Konkretes Beispiel: 1s-Atomkette

- ▶  $\lambda = \infty$  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)
- ▶  $E$  als  $f(k)$  (Bandstruktur)
  - ▶  $\psi$  in SCHRÖDINGER-Gleichung einsetzen (... längliche Rechnung ...)
  - ▶ 'Lösung' (nach HÜCKEL):

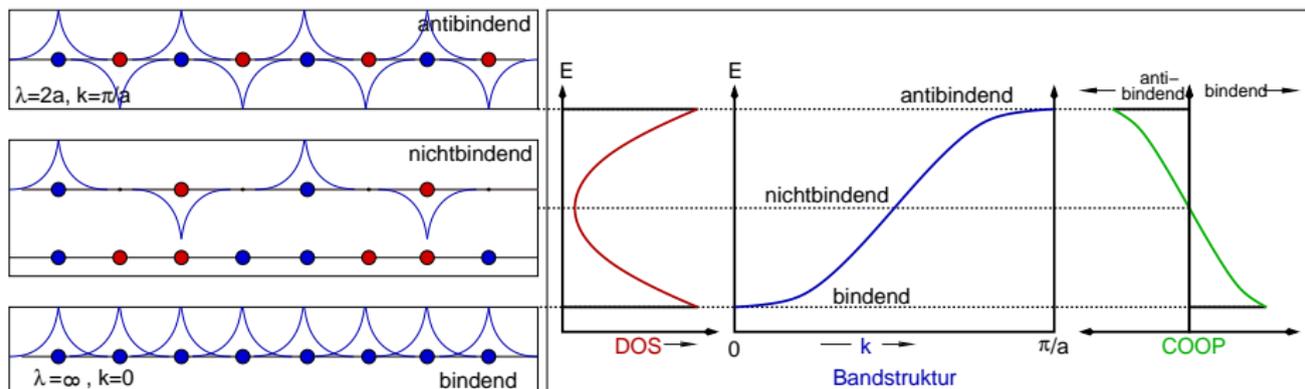
$$E_k = \alpha + 2\beta \cos ka$$

(mit:  $\beta$ : 'Austausch'integral;  $\alpha$ : 'COULOMB'-Integral)

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

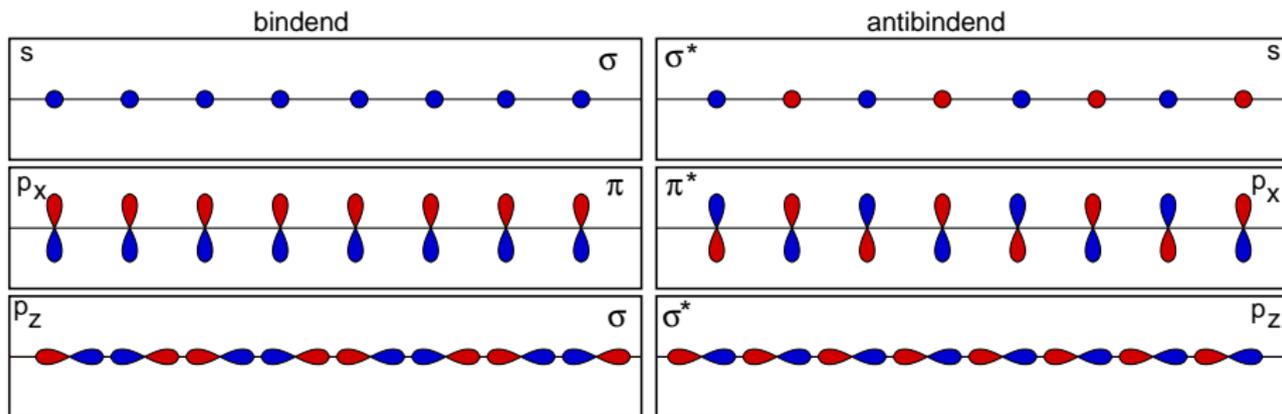


# Bandverläufe und -dispersion



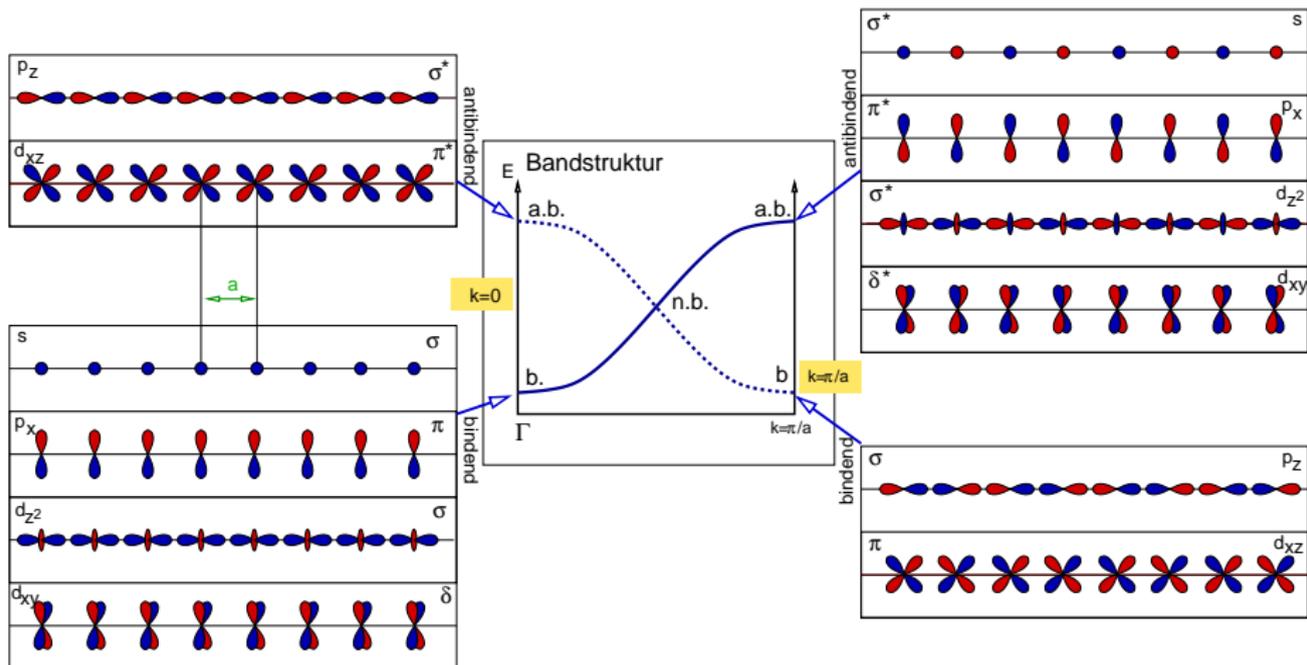
- ▶ maximale Steigung des Bandes bei  $\frac{\pi}{2a}$
- ▶ **Bandverlauf**  $s$ -AO: Band steigt von  $k = 0$  ( $\lambda = \infty$ ) nach  $k = \frac{\pi}{a}$  ( $\lambda = 2a$ )
- ▶ **Dispersion/Bandbreite** = f(Überlappung) (HÜCKEL:  $E_k = \alpha + 2\beta \cos ka$ )
  - ▶ Variation von  $\beta$  (WW zwischen AO)
    - 'Austauschintegral'  $\beta$  groß
    - DOS mit größerer  $E$ -Breite
    - Bänder mit größerer Dispersion
  - ▶ 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<sub>x</sub>* ohne VZW bindend ( $\lambda = \infty, k = 0$ )
  - ▶ *p<sub>z</sub>*  $\mapsto$  bindend bei maximalem VZW ( $\lambda = 2a, k = \frac{\pi}{a}$ )

# Bandverläufe, allgemein



## ① 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)

Atomorbitale

Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)

## ② 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

$k$ -Raum-Darstellung, Bandstruktur

PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

## ③ 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit (Graphen) (s.a. IV)

## ④ 3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

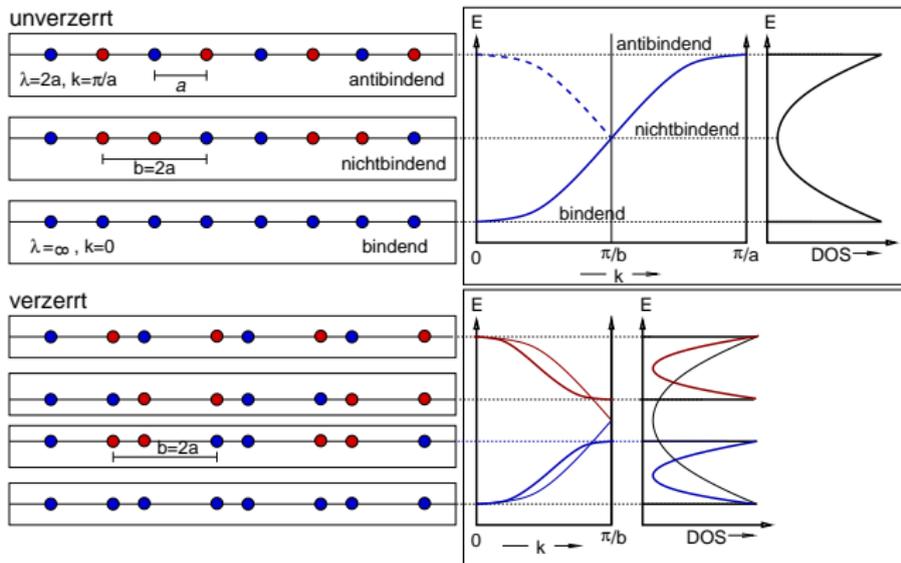
Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiele:  $\alpha$ -Po, P, As, Se (s.a. IV)

## ⑤ Zusammenfassung

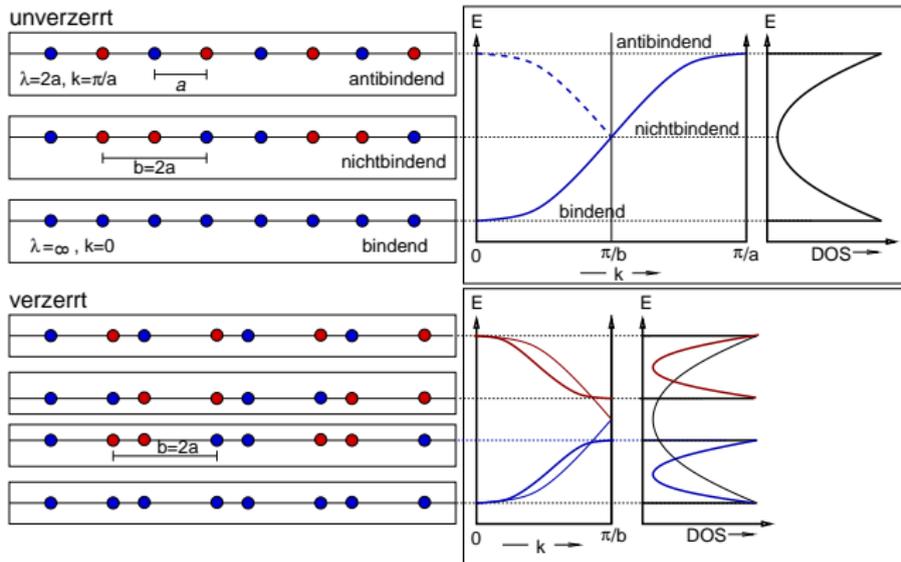
für H-Atom-Kette sofort ersichtlich

- ▶ 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
- ▶ durch Verzerrung  $\mapsto$  Änderung der Translationseinheit (EZ)



## ► unverzerrt (oben)

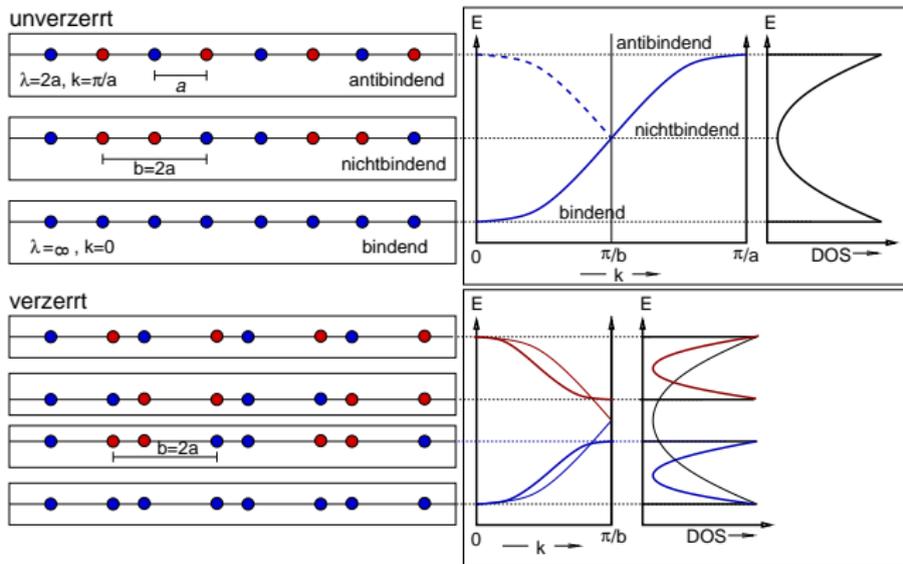
- Bandstruktur in  $k$ , einfache Gitterkonstante  $a$
- Beschreibung mit doppelter Gitterkonstante ( $b = 2a$ )
- doppelt soviele AO in der EZ  $\mapsto$  doppelte Zahl von Bändern
- $E$ - $k$ -Plot: da  $b=2a \mapsto k$  nur bis  $\frac{\pi}{b} = \frac{\pi}{2a}$
- entspricht 'Zurückfalten' des Bandes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



## ▶ verzerrt (unten)

- ▶ 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:

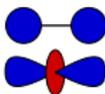
# Falten von Bändern



▶ unteres Band ( $H_2$ ,  $\sigma$ -bindend)

- ▶ von  $\Gamma$  steigend
- ▶ MO aus 2  $1s$  mit gleichem VZ:

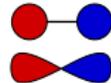
Symmetrie wie  $s$  oder  $d_{z^2}$



▶ oberes Band ( $H_2$ ,  $\sigma$ -antibindend)

- ▶ von  $\Gamma$  fallend
- ▶ MO aus 2  $1s$  mit unterschiedlichen

VZ: Symmetrie wie  $p_z$



## ① 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)

Atomorbitale

Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)

## ② 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

$k$ -Raum-Darstellung, Bandstruktur

PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

## ③ 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit (Graphen) (s.a. IV)

## ④ 3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiele:  $\alpha$ -Po, P, As, Se (s.a. IV)

## ⑤ Zusammenfassung

## ① 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)

Atomorbitale

Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)

## ② 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

$k$ -Raum-Darstellung, Bandstruktur

PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

## ③ 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit (Graphen) (s.a. IV)

## ④ 3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiele:  $\alpha$ -Po, P, As, Se (s.a. IV)

## ⑤ Zusammenfassung

- ▶ Annäherung an 'echte' Festkörper = 3D
- ▶ analog zur H-Atome Kette  $\mapsto$  Modellsystem: quadratisches Netz aus H-Atomen
- ▶ jeweils aus  $s$ - und  $p$ -Orbitalen
- ▶ wie bei H-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-Zelle = 1. BZ = erlaubte Bereiche für  $k$
  - ▶  $E_F$  in  $k \mapsto$  Fermi-Linie
- ▶ einfachstes Modell: Squarium
- ▶ reale Struktur: Graphit (Graphen)

## ① 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)

Atomorbitale

Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)

## ② 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

$k$ -Raum-Darstellung, Bandstruktur

PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

## ③ 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit (Graphen) (s.a. IV)

## ④ 3-dimensionaler Fall

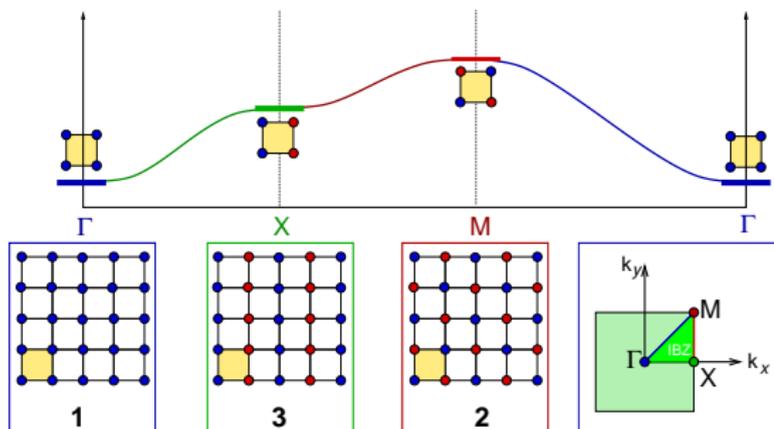
Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiele:  $\alpha$ -Po, P, As, Se (s.a. IV)

## ⑤ Zusammenfassung

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

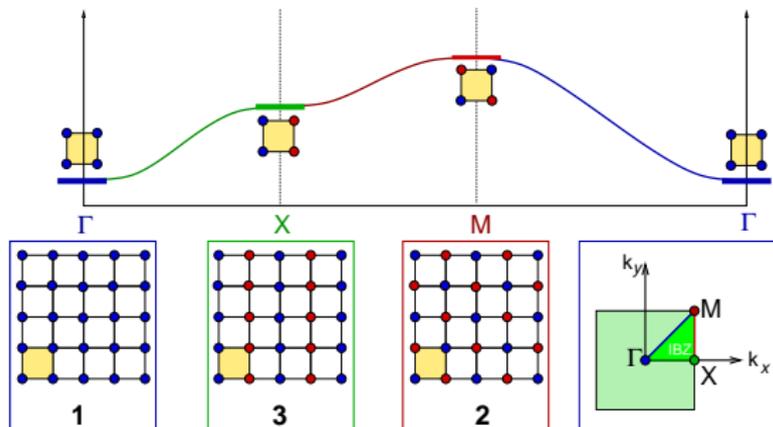


- ▶ Energien/Bandverläufe (anschaulich)

- 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  $y$

▶ BLOCH-Funktion beschreibt VZW

▶  $\vec{k}$  ist Vektor mit den Komponenten  $k_x = \frac{2\pi}{\lambda_x}$  und  $k_y = \frac{2\pi}{\lambda_y}$



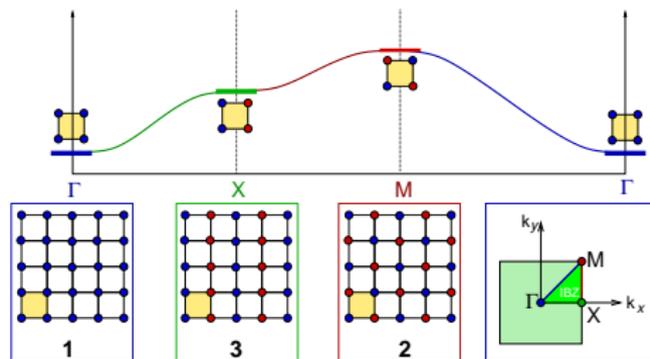
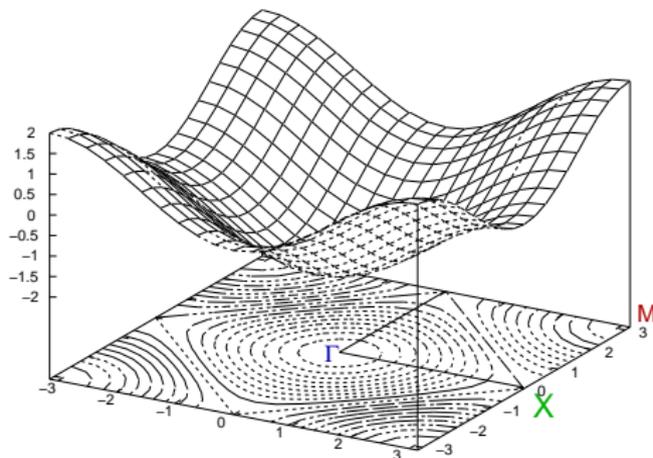
▶ für die drei Spezialfälle:

- ①  $\lambda_x = \lambda_y = \infty \mapsto k_x = k_y = 0$   
= Nullpunkt der  $k$ -Fläche ( $\Gamma$ -Punkt)
- ②  $\lambda_x = \lambda_y = 2a = 2b \mapsto k_x = k_y = \frac{\pi}{a} = \frac{\pi}{b}$   
 $k_x$  und  $k_y$  maximal (M-Punkt)
- ③  $k_x = \frac{\pi}{a}$  und  $k_y = 0$  (X-Punkt)

▶  $E$ -Fläche zwischen  $\vec{k} = (0,0)$  und  $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b})$  (BZ)

▶ analog HÜCKEL für 1s der Kette:

$$f(x, y) = -(\cos(x) + \cos(y)) \quad (\text{zwischen } -\pi \text{ und } +\pi \text{ in } x, y)$$



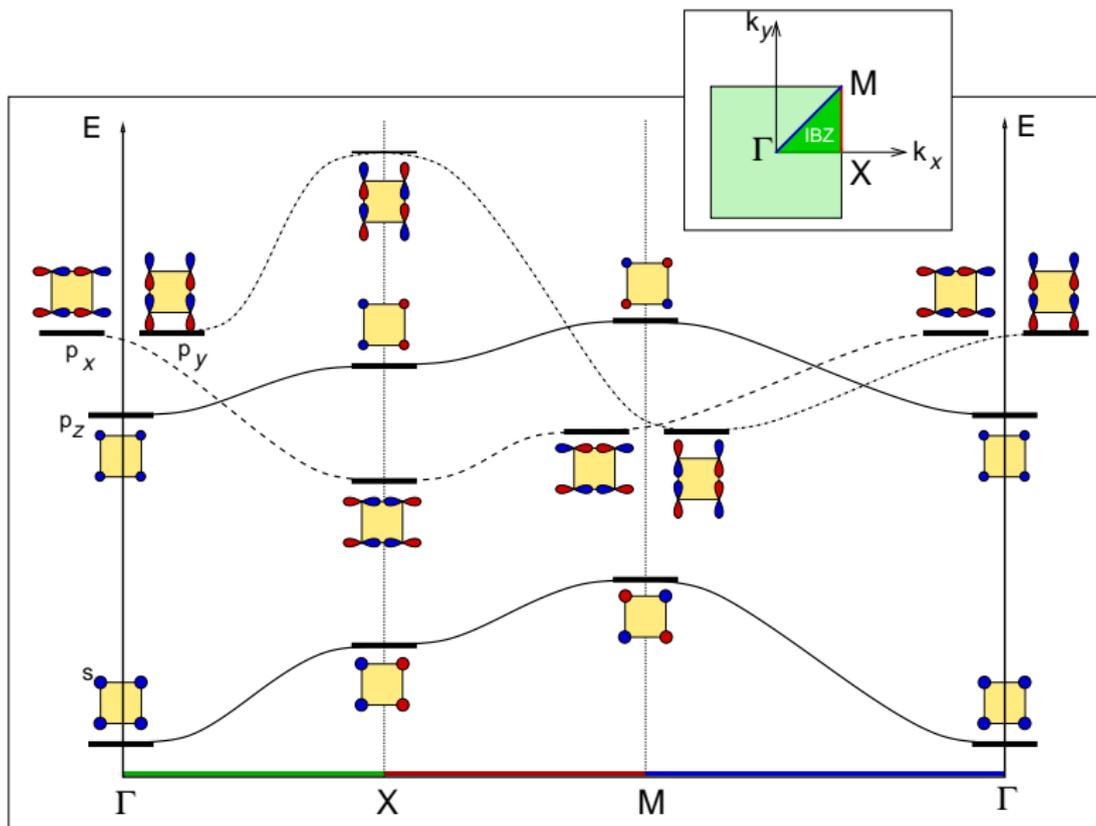
Bandstruktur entlang eines  $k$ -Pfad

komplette Bandstruktur

▶  $k$ -Fläche: Symmetrie des reziproken Raums (PG + i = Lauesymmetrie)

▶ irreduzibler Teil der BZ (IBZ)

# Squarium: $s$ - und $p$ -Bänder



# Übung: Squarium: $d$ -Bänder

- 1 Zeichnen Sie die reale Struktur von Squarium und die reziproke  $k$ -Ebene mit den speziellen Punkten  $\Gamma$ , X und M.
- 2 Skizzieren Sie die Bandstruktur (Pfad  $\Gamma \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow \Gamma$ ) der Bänder, die sich durch Linearkombination der  $d_{xy}$ - und der  $d_{x^2-y^2}$ -Atomorbitale ergeben (s. 3).
- 3 Begründen Sie den Bandverlauf anhand der 'Molekülorbitale', die zu den jeweiligen speziellen Punkten gehören. Welcher Bindungscharakter liegt jeweils vor?

AO	$\Gamma (0,0,0)$	X $(0,0,\frac{1}{2})$	M $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
$d_{xy}$			
$d_{x^2-y^2}$			

# Übung: Squarium: $d$ -Bänder



## ① 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)

Atomorbitale

Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)

## ② 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

$k$ -Raum-Darstellung, Bandstruktur

PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

## ③ 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit (Graphen) (s.a. IV)

## ④ 3-dimensionaler Fall

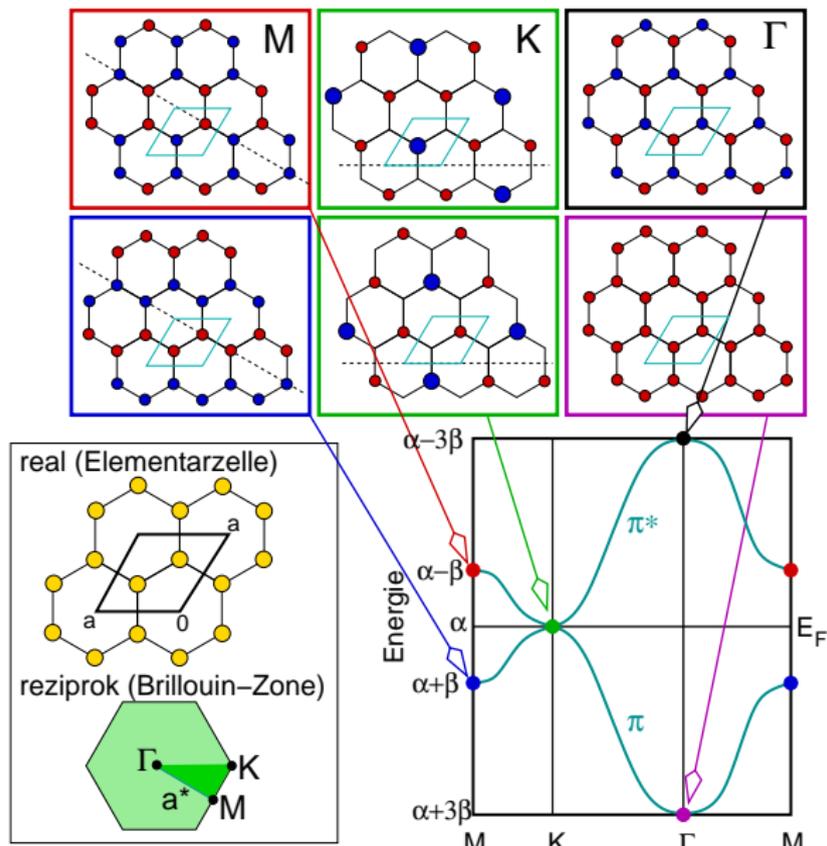
Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

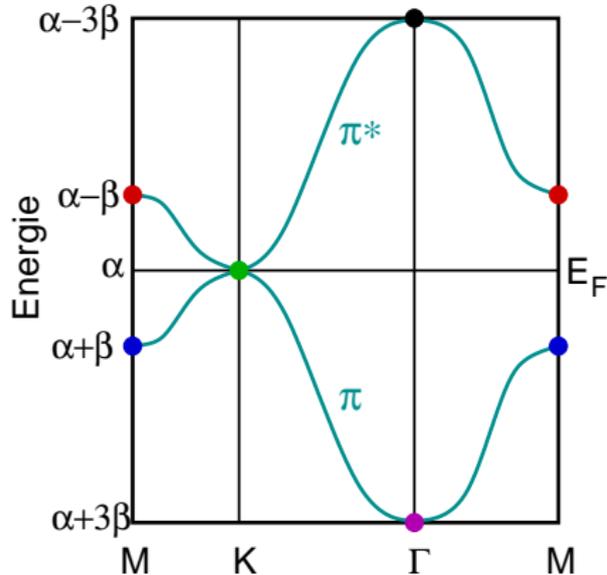
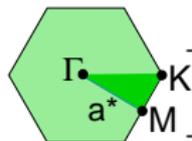
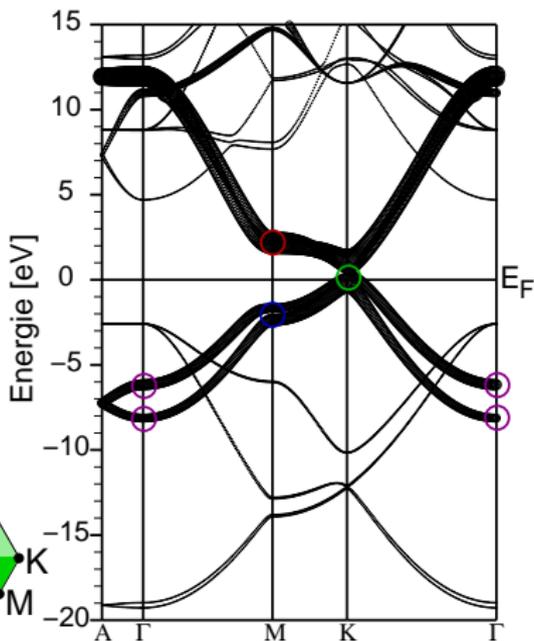
Beispiele:  $\alpha$ -Po, P, As, Se (s.a. IV)

## ⑤ Zusammenfassung

# Graphit (Graphen) (! nur $p_z$ -AO; s.a. IV)



# Graphit (FP-LAPW-Rechnung)



## ① 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)

Atomorbitale

Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)

## ② 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

$k$ -Raum-Darstellung, Bandstruktur

PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

## ③ 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit (Graphen) (s.a. IV)

## ④ 3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiele:  $\alpha$ -Po, P, As, Se (s.a. IV)

## ⑤ Zusammenfassung

## ① 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)

Atomorbitale

Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)

## ② 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

$k$ -Raum-Darstellung, Bandstruktur

PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

## ③ 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit (Graphen) (s.a. IV)

## ④ 3-dimensionaler Fall

Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

Beispiele:  $\alpha$ -Po, P, As, Se (s.a. IV)

## ⑤ Zusammenfassung

- ▶ reale Festkörper
- ▶  $\vec{k} \mapsto$  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  $\vec{k} \mapsto$  FERMI-Fläche
- ▶ einfachstes Modell: Cubium
- ▶ reale Struktur:  $\alpha$ -Po  $\mapsto$  As, Sb, Se (PEIERLS-verzerrt)

## ① 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)

Atomorbitale

Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)

## ② 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

$k$ -Raum-Darstellung, Bandstruktur

PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

## ③ 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit (Graphen) (s.a. IV)

## ④ 3-dimensionaler Fall

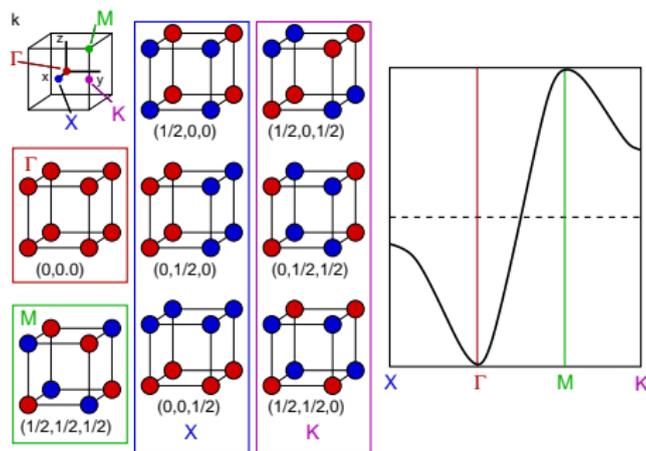
Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

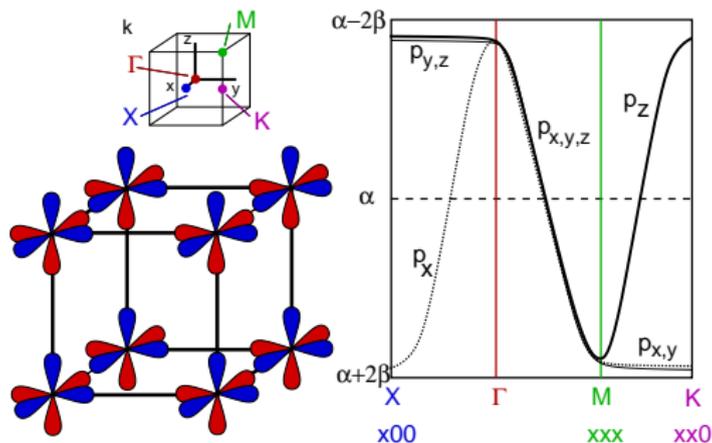
Beispiele:  $\alpha$ -Po, P, As, Se (s.a. IV)

## ⑤ Zusammenfassung

- ▶ Struktur:  $\alpha$ -Po-Typ, Cubium, kubisch primitives Gitter
- ▶ 1 AO/EZ  $\mapsto$  1 Band/Orbital des Atoms
- ▶ BZ = Würfel
- ▶ Punkte im  $k$ -Raum:
  - ①  $\Gamma$  = Ursprung (Zonenzentrum)
  - ②  $X$ :  $(0,0,\frac{1}{2})\frac{2\pi}{a}$   
(d.h. maximaler VZW entlang einer der Achsen)
  - ③  $K$ :  $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})\frac{2\pi}{a}$   
(d.h. max. VZW entlang einer Flächendiagonalen)
  - ④  $M$ :  $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})\frac{2\pi}{a}$   
(d.h. max. VZW entlang Raumdiagonalen)



- ①  $\Gamma$ : alle VZ gleich  $\mapsto$  günstigster Fall:  $6\times$  bindende Nachbarn
- ②  $M$ : maximaler VZW entlang  $[111]$   
 $\mapsto$  damit auch maximaler VZW in  $x$ ,  $y$  und  $z$   
 $\mapsto$  ungünstigster Fall:  $6\times$  antibindend
- ③  $X$ : 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.
- ④  $K$ : in 2 Richtungen max. VZW  $\mapsto$  insgesamt antibindend:  $2\times$  b.,  $4\times$  a.b.



- ▶ ohne  $\pi$ -WW !
- ▶ spezielle Punkte und Pfade im  $k$ -Raum:
  - ▶  $\Gamma$ : alle mit gleichem VZ  $\mapsto$  nur a.b. WW
  - ▶  $\Gamma \implies X$ :  $\mapsto$  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)
  - ▶  $\Gamma \implies M$  ( $[111]$ ):  $\mapsto$  in alle Richtungen mehr VZW  $\mapsto$  alle Bänder fallen
  - ▶  $M$ : für alle  $p$ -AO bindende WW
  - ▶  $M \implies K$  ( $xx0$ ):  $\mapsto$  in  $z$  wieder weniger VZW  
 $\mapsto p_z$  steigt energetisch;  $\mapsto p_x$  und  $p_y$  bleiben gleich

## ① 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)

Atomorbitale

Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)

## ② 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten

Realraumdarstellung

$k$ -Raum-Darstellung, Bandstruktur

PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern

## ③ 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze

Grundsätzliches

Quadratische Netze (Squarium)

Graphit (Graphen) (s.a. IV)

## ④ 3-dimensionaler Fall

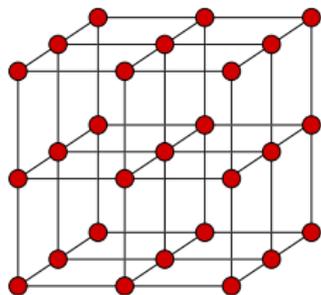
Grundsätzliches

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

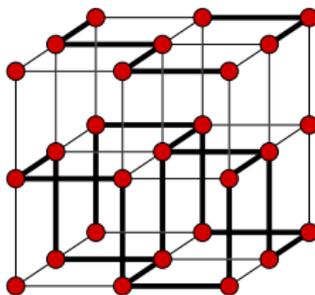
Beispiele:  $\alpha$ -Po, P, As, Se (s.a. IV)

## ⑤ Zusammenfassung

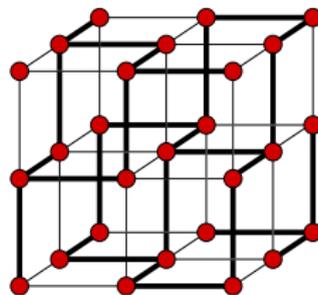
- ▶ Strukturstabilisierung analog H-1s-Kette im 1D
  - ▶ PEIERLS-Verzerrung, Bildung von  $H_2$ , Zellvergrößerung
  - ▶ Entartung bei Halbbesetzung des Bandes aufgehoben ('Falten' des Bandes)
  - ▶ Bandlücke
  - ▶  $E$ -Gewinn für System
- ▶ analog in 3D ausgehend von  $\alpha$ -Po  $\mapsto$  Verzerrungsvarianten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



Po  
NaCl



P(schwarz)  
SnSe

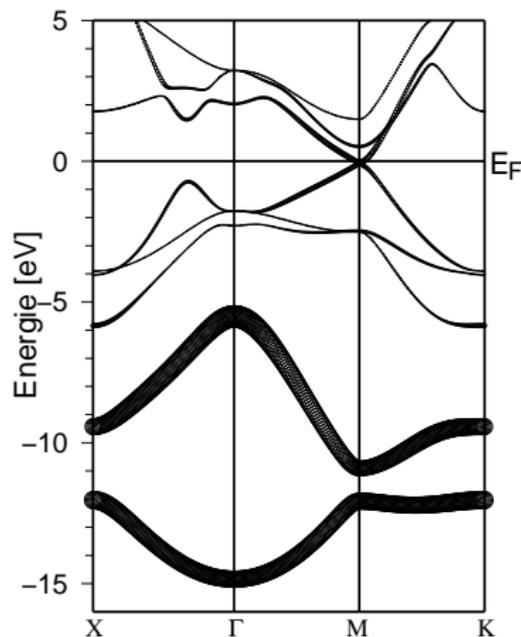
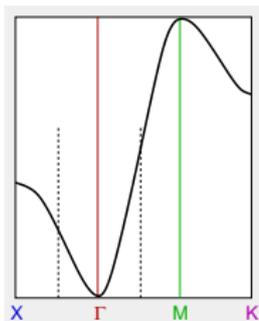
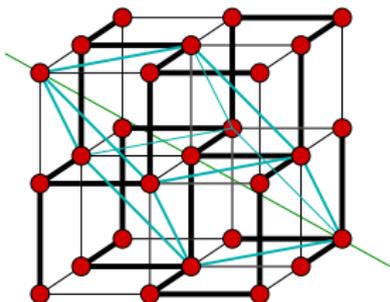


As(grau)  
SnS

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

# Beispiel: 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

- ① 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)
  - Atomorbitale
  - Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)
- ② 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten
  - Realraumdarstellung
  - $k$ -Raum-Darstellung, Bandstruktur
  - PEIERLS-Verzerrung, Falten von Bändern
- ③ 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze
  - Grundsätzliches
  - Quadratische Netze (Squarium)
  - Graphit (Graphen) (s.a. IV)
- ④ 3-dimensionaler Fall
  - Grundsätzliches
  - Kubisch primitives Gitter (Cubium)
  - Beispiele:  $\alpha$ -Po, P, As, Se (s.a. IV)
- ⑤ Zusammenfassung

- ▶ Wdh. AO, MOs mit LCAO (Symmetrie nützlich)
- ▶ Translation: Bildung von BLOCH-Summen  $\mapsto k$ -Abhängigkeit von  $\psi$
- ▶ Bandstruktur, DOS, COOP (mit einfachen HÜCKEL-Parametern quantifizierbar)
- ▶ Topologie der Bänder = Symmetrie der AO und von deren WW
- ▶ PEIERLS-Verzerrung erfordert Zellvergrößerung  $\mapsto$  'Zurückfalten' der Bänder
- ▶ 1D - 2D - 3D:  $k$ -Pfade