

Bandstrukturen I: LCAO-Ansatz

(Der Festkörper als Riesenmolekül)

AFP-Seminar, CR

Bandstrukturen I: LCAO-Ansatz

- 1. 0-dimensionaler Fall: Atome und Moleküle \Leftarrow
 - ◇ 1.1. Atomorbitale \Leftarrow
 - ◇ 1.2. Molekülorbitale \Leftarrow
- 2. 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten
 - ◇ 2.1. Realraumdarstellung
 - ◇ 2.2. k-Raum-Darstellung, Bandstruktur
 - ◇ 2.3. Gitterinstabilitäten, Peierls-Verzerrung
- 3. 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze
 - ◇ 3.1. Quadratische Netze
 - ◇ 3.2. Graphit
- 4. 3-dimensionaler Fall
 - ◇ 4.1. Primitives kubisches Gitter (Cubium)
 - ◇ 4.2. Gitterinstabilitäten: Arsen und Phosphor

1.1. Atomorbitale: H-Atom

- Born-Oppenheimer-Näherung
- Modell: ein (!) Elektron im (zeitunabhängigen) Potential eines H-Atomkerns
- Eigenwertproblems der Energie (Schrödingergleichung)

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

- zwei Anteile: kinetische und potentielle Energie des Elektrons

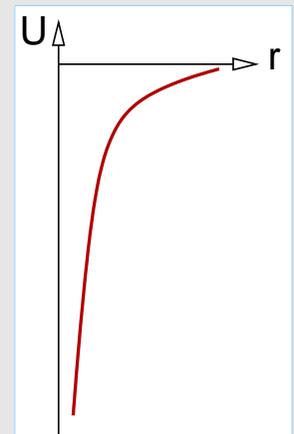
$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2}_{E_{kin}} + \underbrace{U}_{E_{pot}}$$

- mit der kinetischen Energie (klassisch: $E_{kin} = \frac{1}{2}m_e v^2$ und $p = m_e v \mapsto E_{kin} = \frac{p^2}{2m_e}$)

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

- und $E_{pot} = U$ für das Elektron im Coulomb-Potential des Atomkerns der Kernladungszahl Z: (Coulomb-Anziehung!)

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



1.1. Atomorbitale: Lösungen der Schrödinger-Gleichung

- Eigenenergien E_n

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

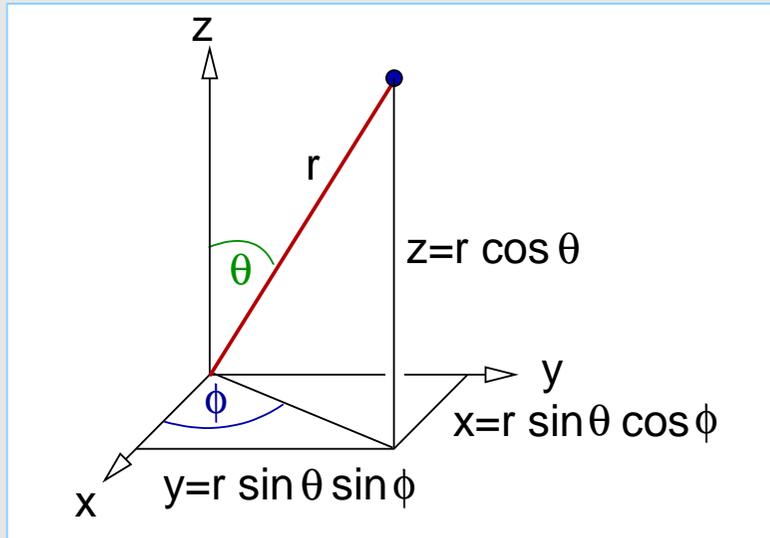
- ◇ d.h. die Eigenenergien hängen nur von der Hauptquantenzahl n ab (s- und p-Zustände haben gleiche Energien)

- Eigenfunktionen ψ_{n,l,m_l}

- ◇ ψ_{n,l,m_l} kompliziert und abhängig von den Quantenzahlen n , l und m_l
- ◇ physikalische Bedeutung: $\psi^2 =$ Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons

1.1. Atomorbitale: Eigenfunktionen (VL 1 unten)

- Zur Veranschaulichung (!! 4-dimensionale Darstellung $\psi=f(x,y,z)$ unmöglich !!)
- erlaubt die Transformation von ψ von kartesischen in Polarkoordinaten ($x,y,z \longrightarrow r, \theta, \phi$)



- ◇ $x = r \sin \theta \cos \phi$
 - ◇ $y = r \sin \theta \sin \phi$
 - ◇ $z = r \cos \theta$
- die Separation in Radius- und winkelabhängige Anteile:

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

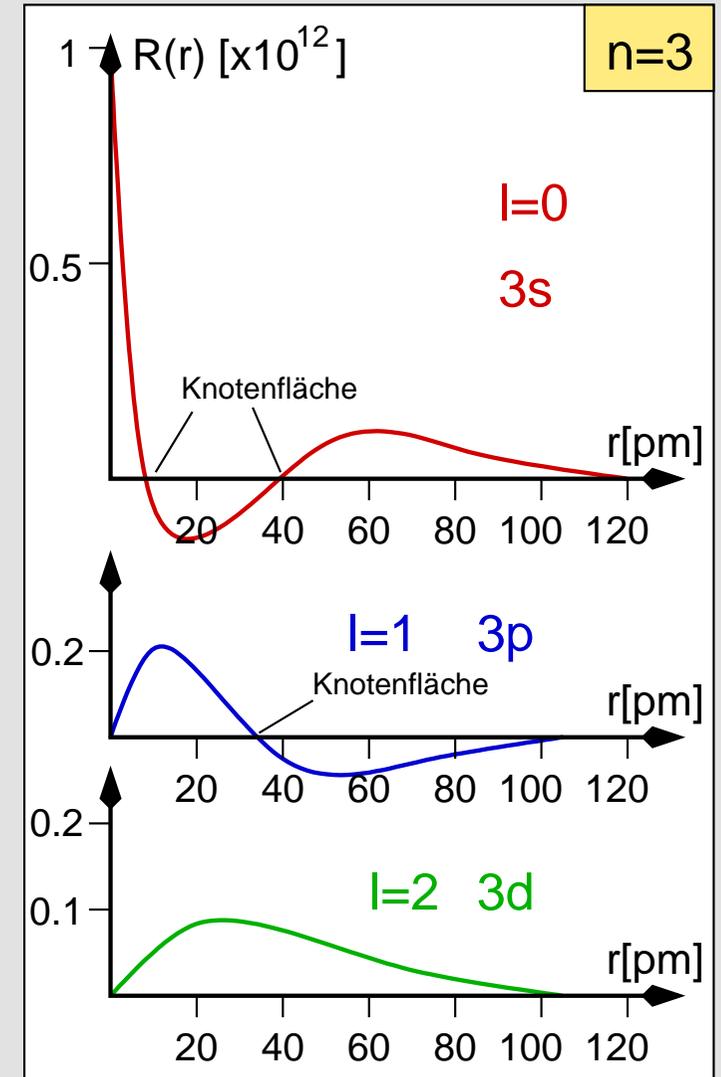
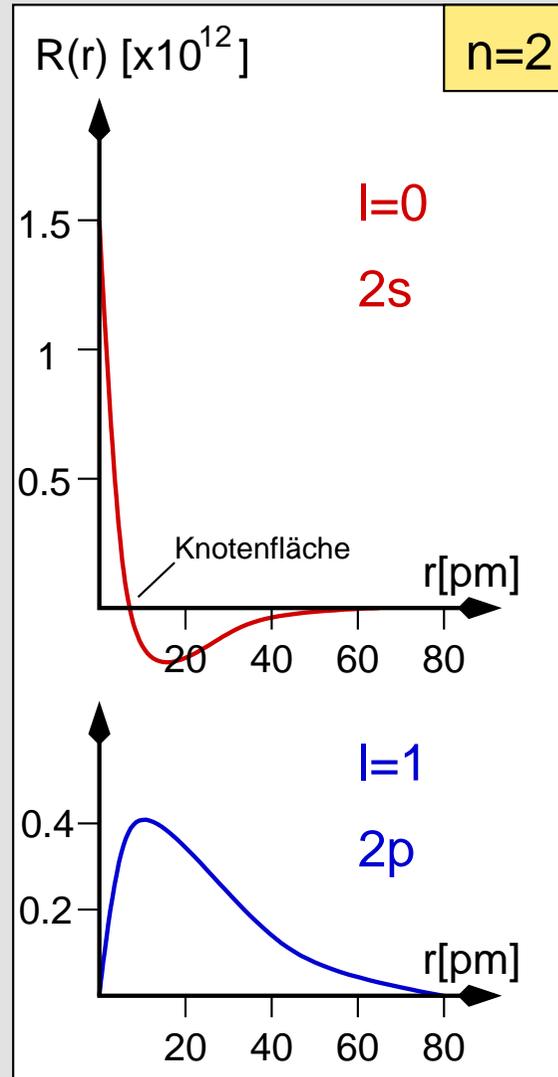
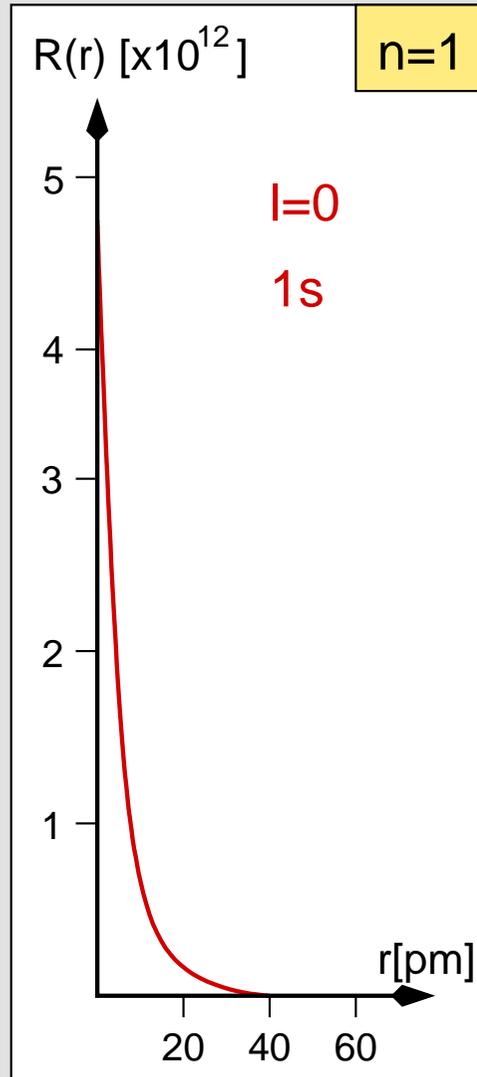
- anschaulich: Rücktransformation von $\chi_{l,m_l}(\theta, \phi)$ in $\chi_{l,m_l}\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right) \mapsto$ Formeln

1.1. Atomorbitale: Eigenenergien und -funktionen (VL 1 unten)

Quantenzahlen		Orbital	Eigenwert	norm. Radialfunktion	norm. Winkelfunktion		
n	l				sphär. Koord.	kart. Koord.	
n	l	m _l	E _n	R _{n,l} (r)	$\chi_{l,m_l}(\theta, \phi)$	$\chi_{l,m_l}\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right)$	
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 = $\frac{E_1}{4}$	$\frac{1}{2\sqrt{2a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
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 = $\frac{E_1}{9}$			
3	1	1	3p _x	E ₃ = $\frac{E_1}{9}$			siehe bei 2 p
3	1	-1	3p _y	E ₃ = $\frac{E_1}{9}$			siehe bei 2 p
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 _{z²}	E ₃ = $\frac{E_1}{9}$		$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} 3 \cos^2 \theta - 1$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$

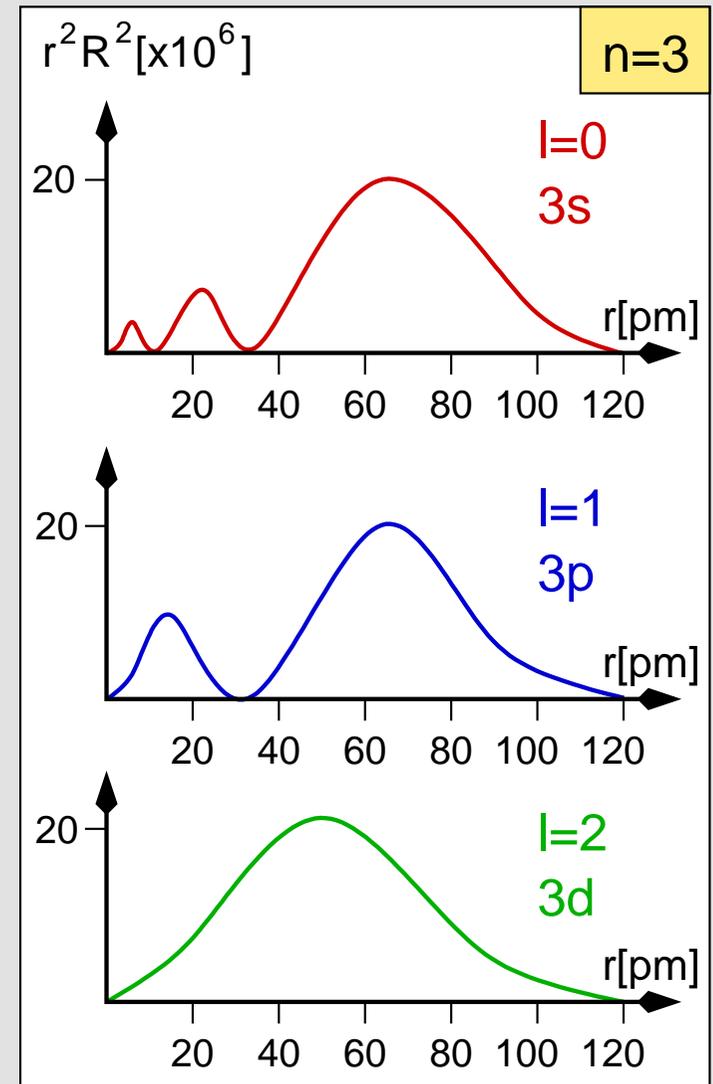
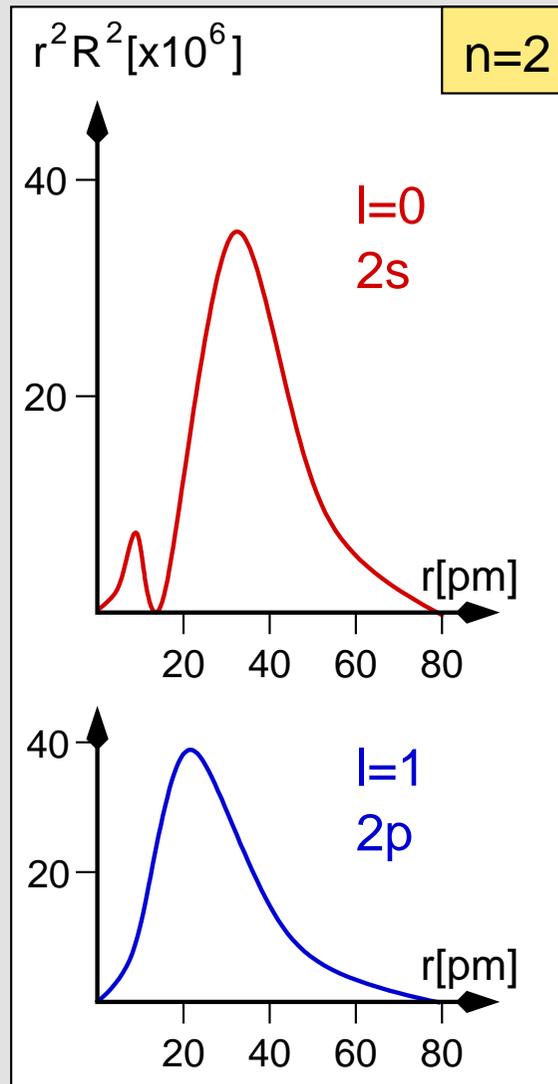
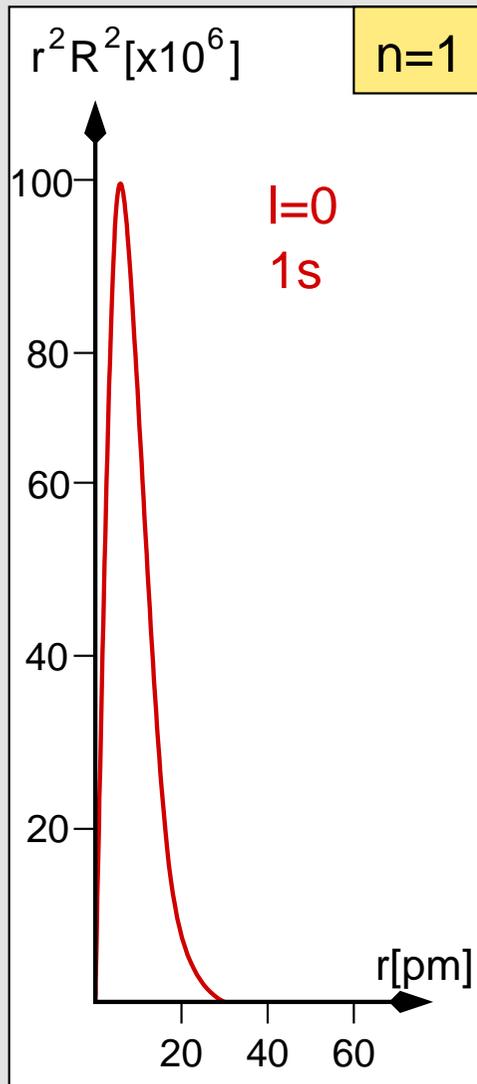
1.1. Atomorbitale: Radialfunktion $R_{n,l}(r)$ (graphisch) (VL 2 oben)

Radialfunktionen $R(r)$



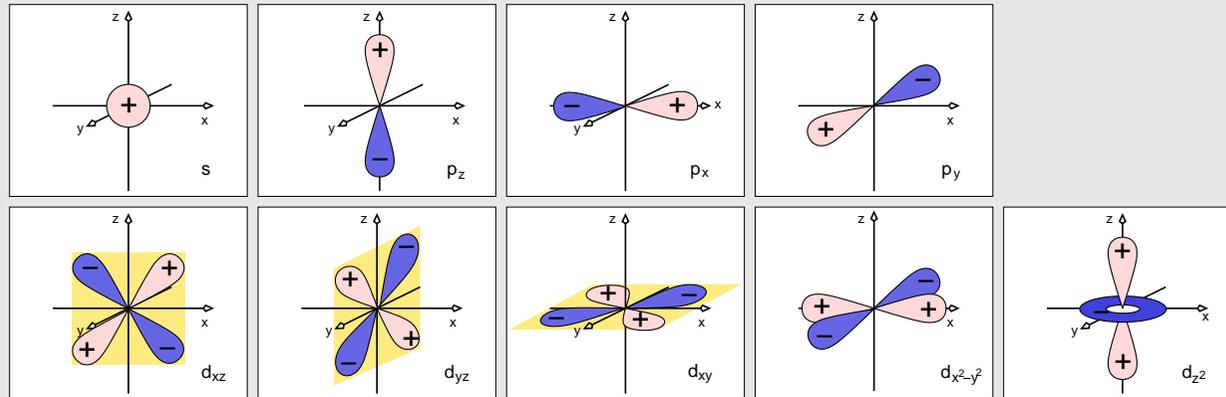
1.1.1. AO: Radiale Dichtefunktion $r^2 R_{n,l}^2(r)$ (graphisch) (VL 2 Mitte)

Radiale Dichtefunktion



1.1. Atomorbitale: Winkelabhängiger Teil $\chi_{l,m_l}(\theta, \phi)$ (VL 2 unten)

- entscheidend für (kovalente) chemische Bindung
- χ unabhängig von n , nur $f(l, m_l)$



- graphisch:
- Kennzeichnung (z.B. Schattierung) für $\chi +$ oder $-$
- **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
 - ◇ orthogonal zueinander (keine WW miteinander)
 - ◇ Parität: g (i-symmetrisch)

1.2. Molekülorbitale: Modell H_2^+

- Modell: H_2^+ (ein Elektron im Feld zweier Protonen)
- Schrödingergleichung analog Atomproblem
- noch geschlossen lösbar
- Gleichungen für Eigenfunktionen ψ kompliziert
- Lösungsansatz: Zustände im Molekül (molekulare Wellenfunktion ψ) aus Atomzuständen (atomaren 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 aus Symmetrieüberlegung bereits lösbar \Downarrow

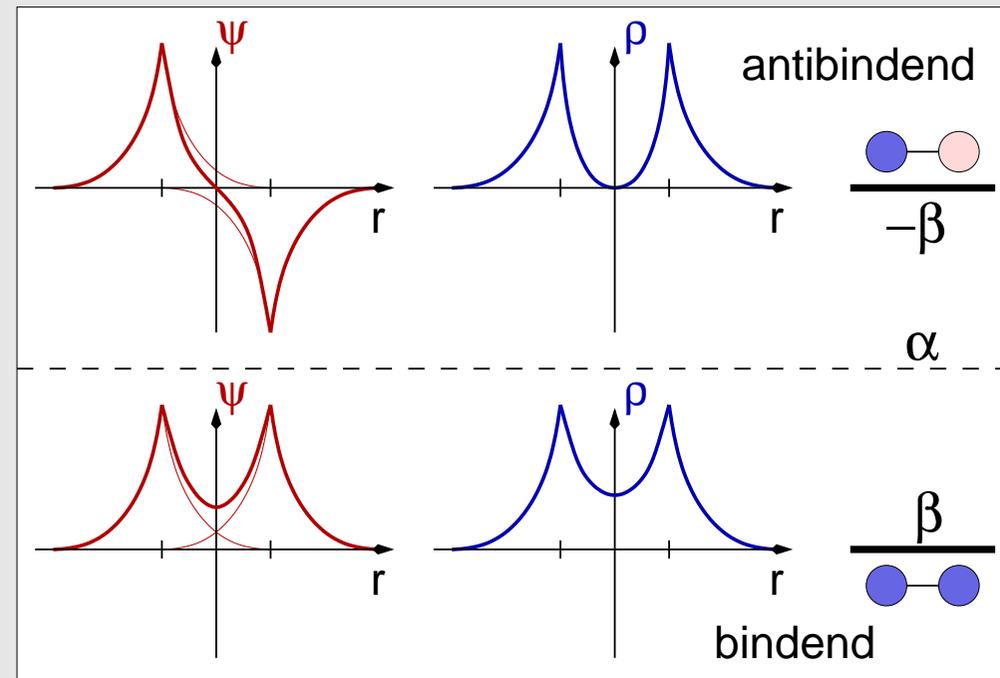
1.2. Molekülorbitale: H_2^+ Lösung durch Symmetriebetrachtung

- für die Elektronendichte gilt:

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

- aus Symmetriegründen muß beim Vertauschen der Atomorbitale 1 und 2 die Elektronendichte gleich bleiben
- nur möglich, wenn: $c_1 = \pm c_2$, d.h. nur zwei Lösungen möglich (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 $c_1 = -c_2$)
- d.h. ψ 's aus Symmetrieeinformationen erhältlich (PG, Charaktertafel, hier für $D_{\infty h}$)

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



1.2. Molekülorbitale: H_2^+ Eigenenergien

① 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!)

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

1.2. Molekülorbitale: H_2^+ Eigenenergien

② 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, auch $\langle \phi_1 | \mathbf{H} | \phi_1 \rangle$)
 - ◇ $H_{12} = H_{21} = \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau = \beta$ (Austausch-Integral, auch $\langle \phi_1 | \mathbf{H} | \phi_2 \rangle$)
- Säkular determinante (Hückel determinante) muß verschwinden (sonst nur triviale Lösungen)

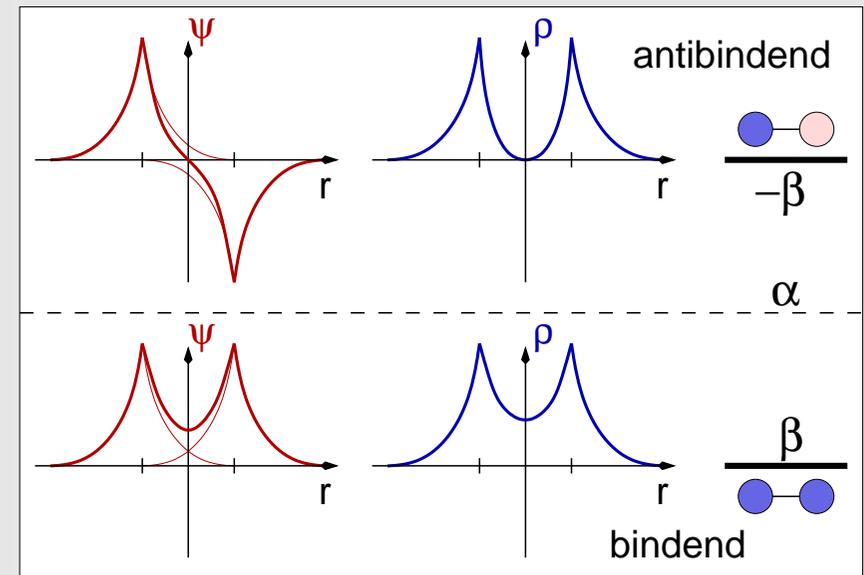
$$|H_{ij} - E\delta_{ij}| = 0$$

- damit folgt:

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

- Lösung: quadratische Gleichung mit den Lösungen

- ◇ $E_b = \alpha + \beta$
- ◇ $E_a = \alpha - \beta$



1.2. Molekülorbitale: 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

Bandstrukturen I: LCAO-Ansatz

- 1. 0-dimensionaler Fall: Atome und Moleküle ✓
 - ◇ 1.1. Atomorbitale ✓
 - ◇ 1.2. Molekülorbitale ✓
- 2. 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten
 - ◇ 2.1. Realraumdarstellung ⇐
 - ◇ 2.2. k-Raum-Darstellung, Bandstruktur ⇐
 - ◇ 2.3. Gitterinstabilitäten, Peierls-Verzerrung
- 3. 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze
 - ◇ 3.1. Quadratische Netze ⇐
 - ◇ 3.2. Graphit
- 4. 3-dimensionaler Fall
 - ◇ 4.1. Primitives kubisches Gitter (Cubium) ⇐
 - ◇ 4.2. Gitterinstabilitäten: Arsen und Phosphor