



UNIVERSITÄT ROSTOCK

Vorlesung

Anorganische Chemie V-A

Vom Molekül zum Material

Thema heute:

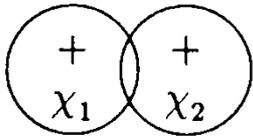
Elektronen in Festkörpern - Bandstrukturen



Rückblick: Elektronenstrukturen von Molekülen

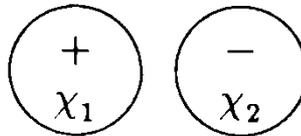
Molekülorbitale durch LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals!
Beispiel: Das H₂-Molekül:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\sqrt{2}(\chi_1 + \chi_2)$$



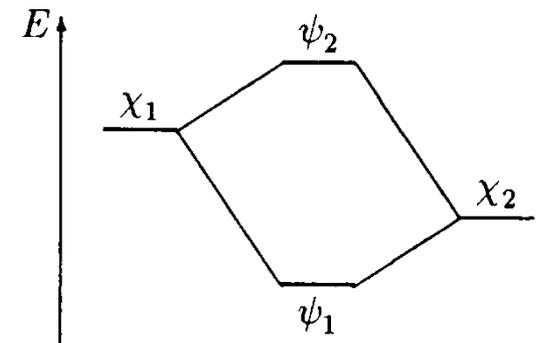
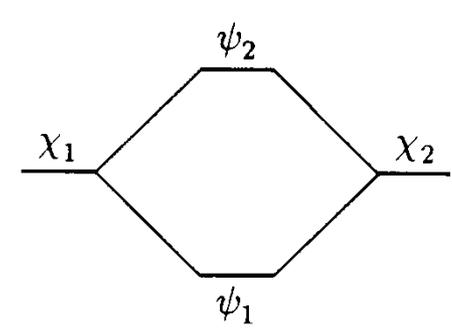
bindend

$$\psi_2 = \frac{1}{2}\sqrt{2}(\chi_1 - \chi_2)$$



antibindend

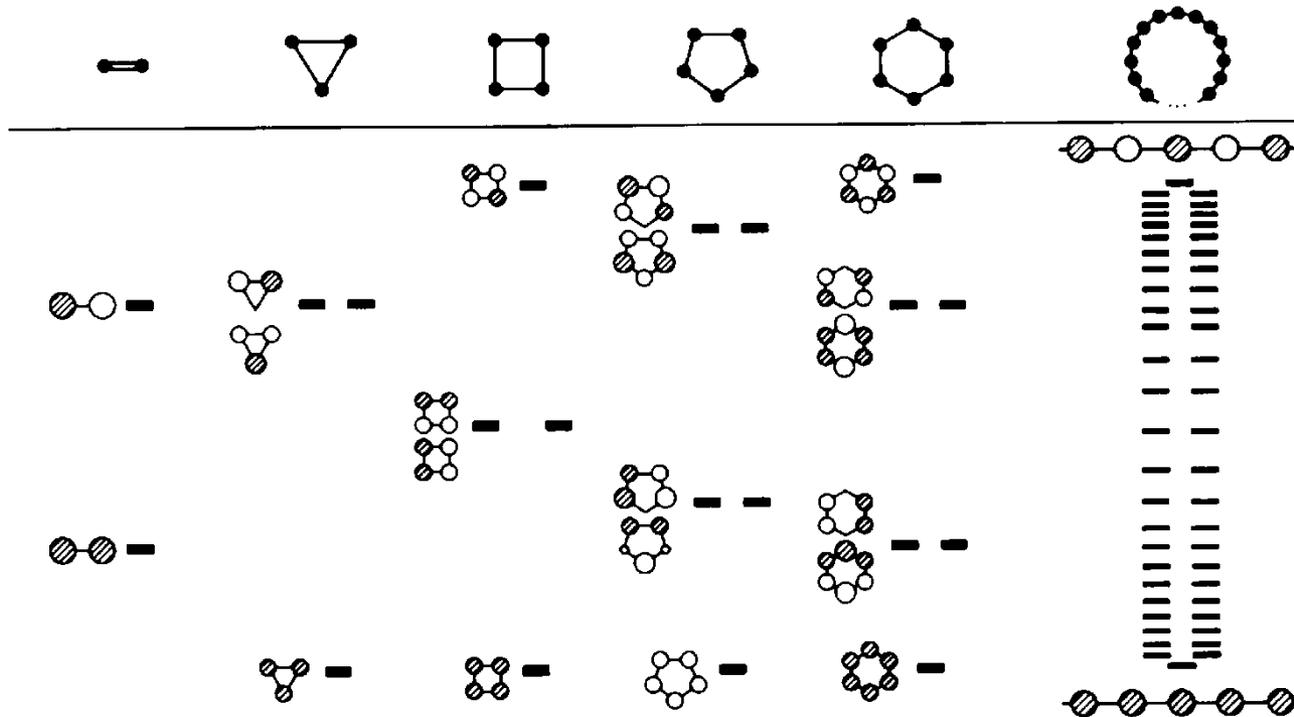
Energie





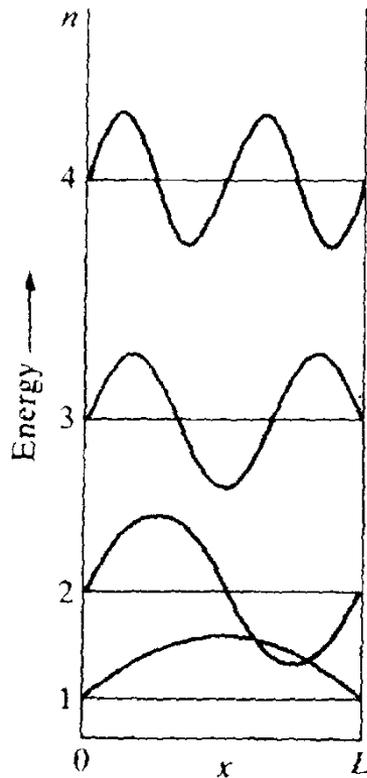
Festkörper := Gigantische, dreidimensionale Moleküle: LCAO-Ansatz

am Beispiel: Ringschluß von H-Atomen mit 1s-Orbitalen zu einem unendlichen Ring (bzw. unendlichen Kette):





Zur Einführung des *Wellenvektors* k betrachten wir ein Elektron (Wellenfunktion) im potentialfreien, eindimensionalen Kasten



$$p = mv \quad E = \frac{1}{2}mv^2$$

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad \lambda = \frac{2a}{n}$$

Kasten der Länge a mit Quantenzahl n :

$$E = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}$$

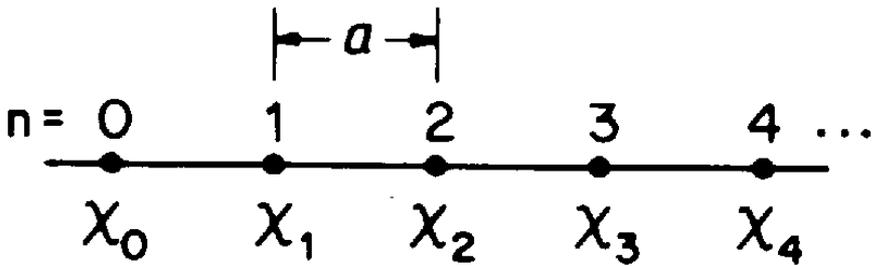
$$k = \pm \frac{2\pi}{a}n$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Wellenfunktionen : $\psi = e^{ikx} = \sin kx + i \cos kx$



Wellenfunktion unter dem Einfluß eines periodischen Potentials (Gitter): *Bloch-Funktionen*

$$\Psi_n(k, r + R) = \Psi_n(k, r) \cdot \exp(ikR)$$

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

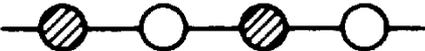
Wellenvektor k :

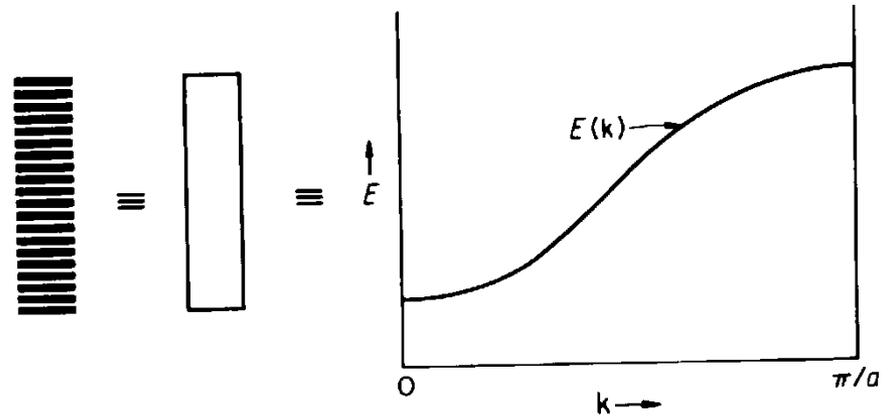
- proportional zu einem Impuls
- zählt Knoten in Wellenfunktionen
- spannt eindimensionalen Vektor in reziproken Raum auf (Einheit: reziproke Länge)



„Elektronische Bänder“

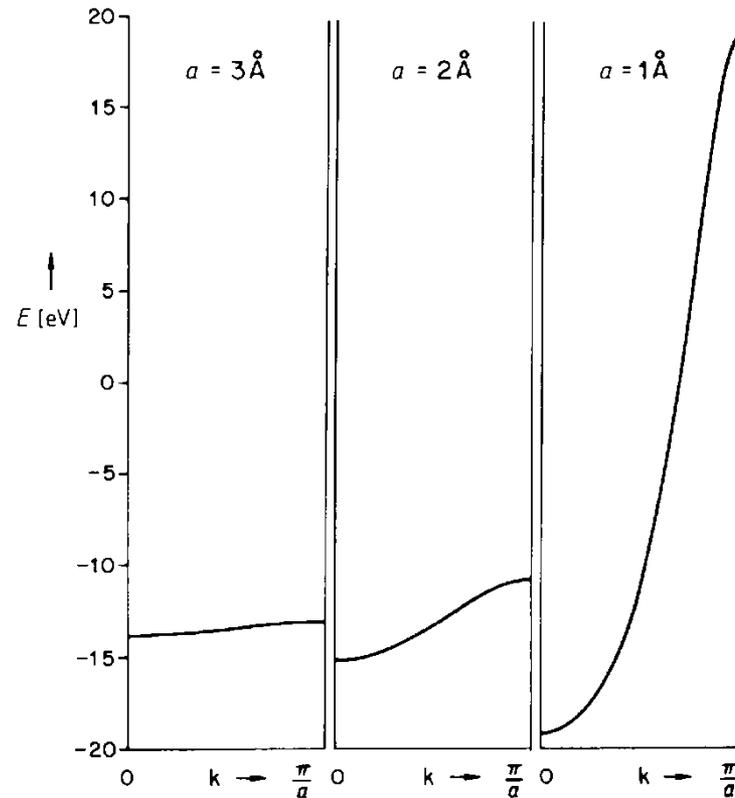
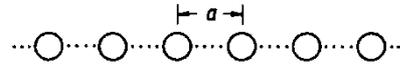
$$k = 0 \quad \psi_0 = \sum_n e^{i0n} \chi_n = \sum_n \chi_n$$
$$= \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots$$


$$k = \frac{\pi}{a} \quad \psi_{\frac{\pi}{a}} = \sum_n e^{i\pi n} \chi_n = \sum_n (-1)^n \chi_n$$
$$= \chi_0 - \chi_1 + \chi_2 - \chi_3 + \dots$$






Bandweite \Rightarrow Überlappung der Basisfunktionen





Bedeutung des Ausmaßes der Überlappung von Orbitalen: Bindungskräfte

z.B. Schmelzpunkte

Ag: 961 °C / Au: 1065 °C

Nb: 2467 °C / Ta: 3014 °C

„Überlappungsintegral“

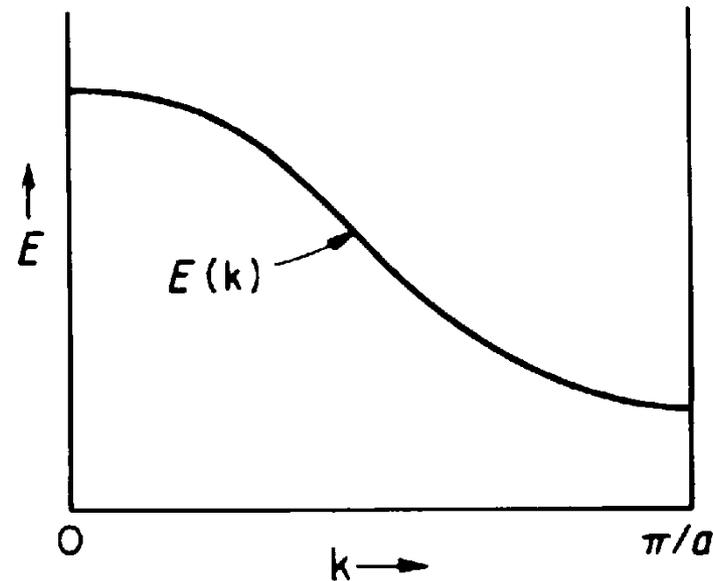


Bandverlauf (Topologie) am Beispiel der p_x -Orbitale einer eindimensionalen Atomkette

$$\psi_0 = \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots$$



$$\psi_{\frac{\pi}{a}} = \chi_0 - \chi_1 + \chi_2 - \chi_3 + \dots$$

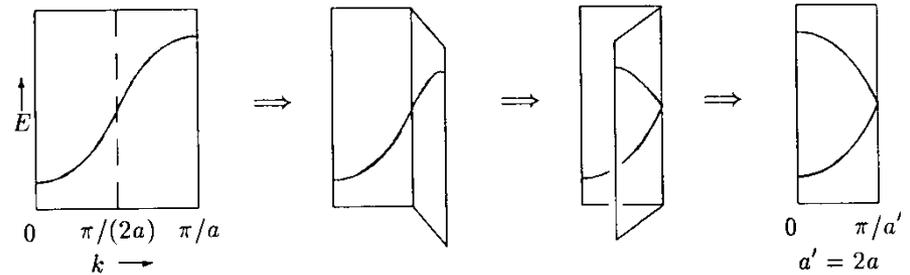
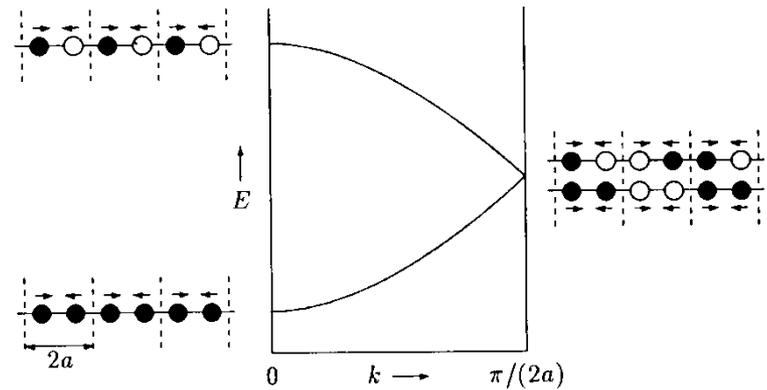
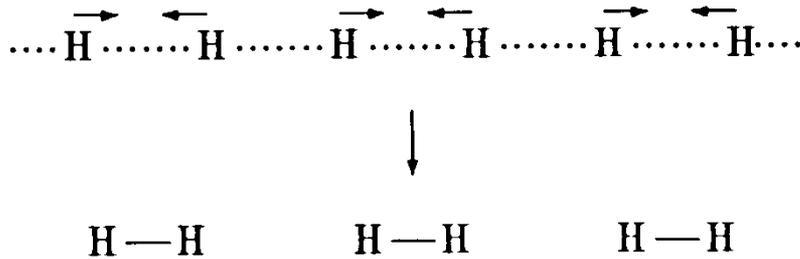


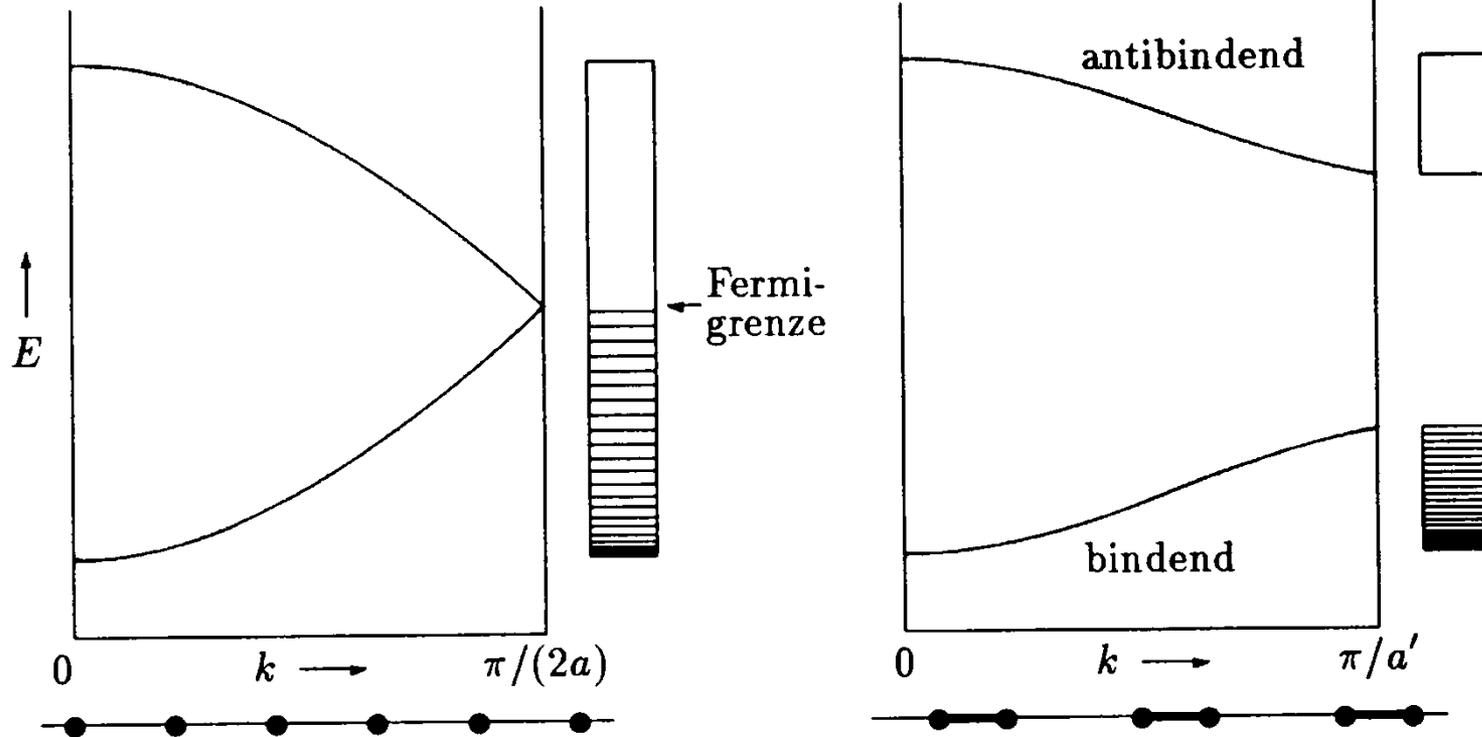
HOMO (in molekularen MO-Diagrammen) entspricht FERMI-Niveau in Bandstrukturen.



Peierls-Verzerrung \Leftrightarrow Jahn-Teller Verzerrung

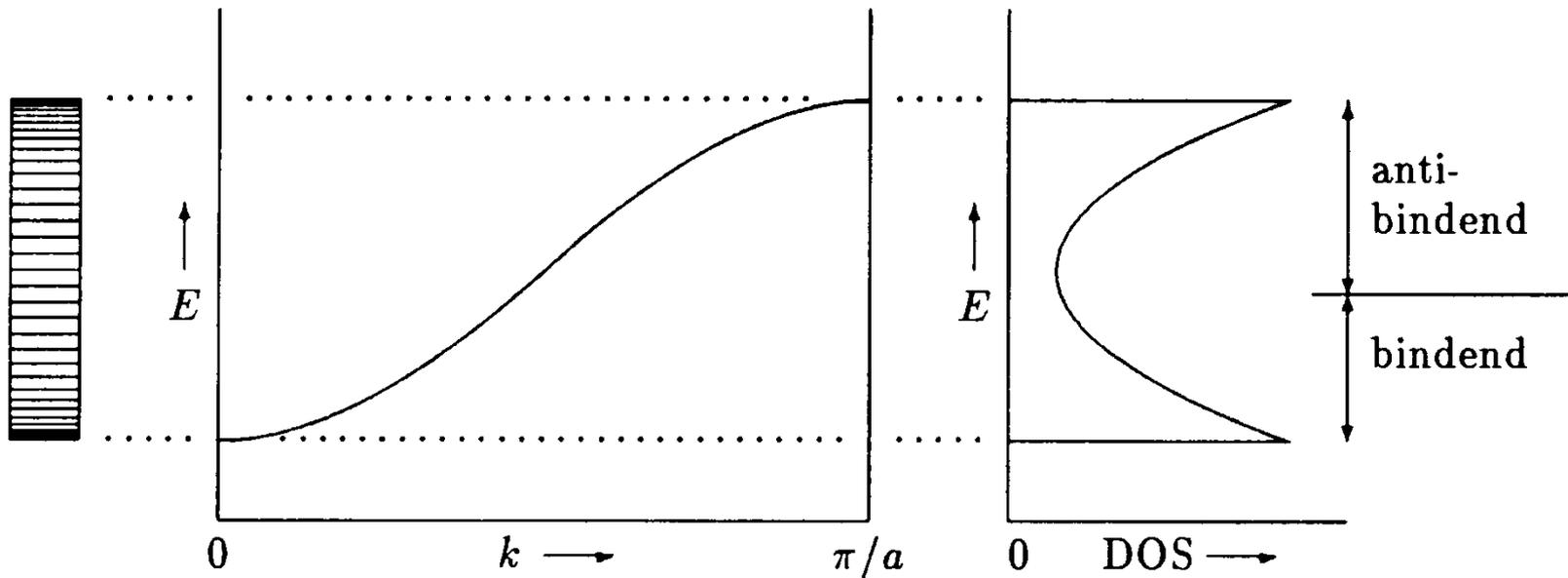
Kette aus Wasserstoffatomen wird zu H_2 -Molekülen zerfallen: Erweiterung der Translationsperiode um $a' = 2a \Rightarrow$ Faltung der Bänder.





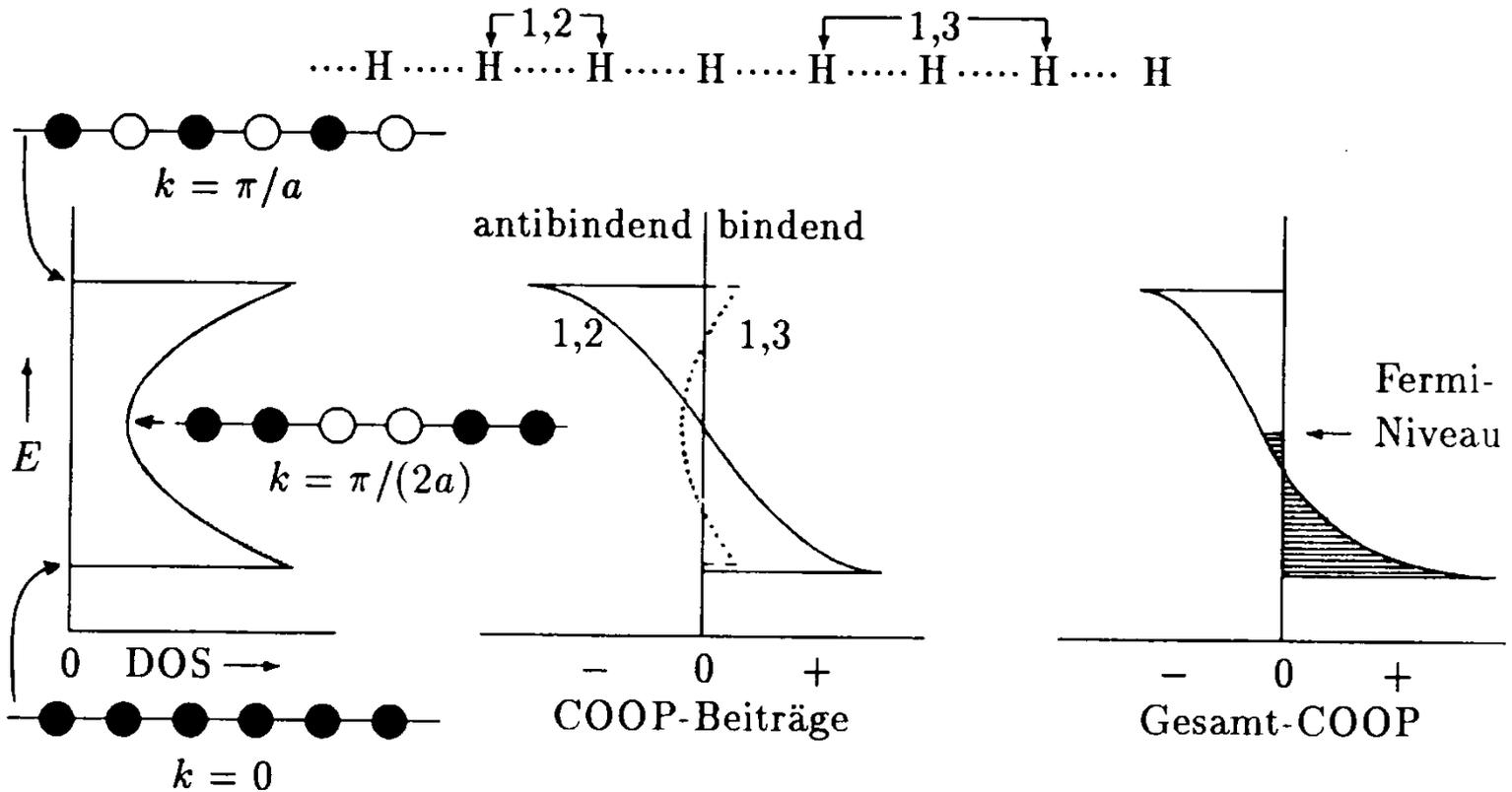


Zustandsdichte; Density of States (DOS); Entartung



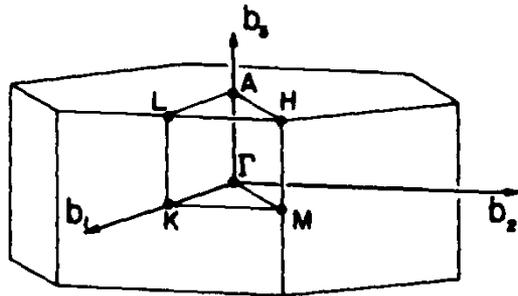


Kristall-Orbital-Überlappungspopulationen (COOP)

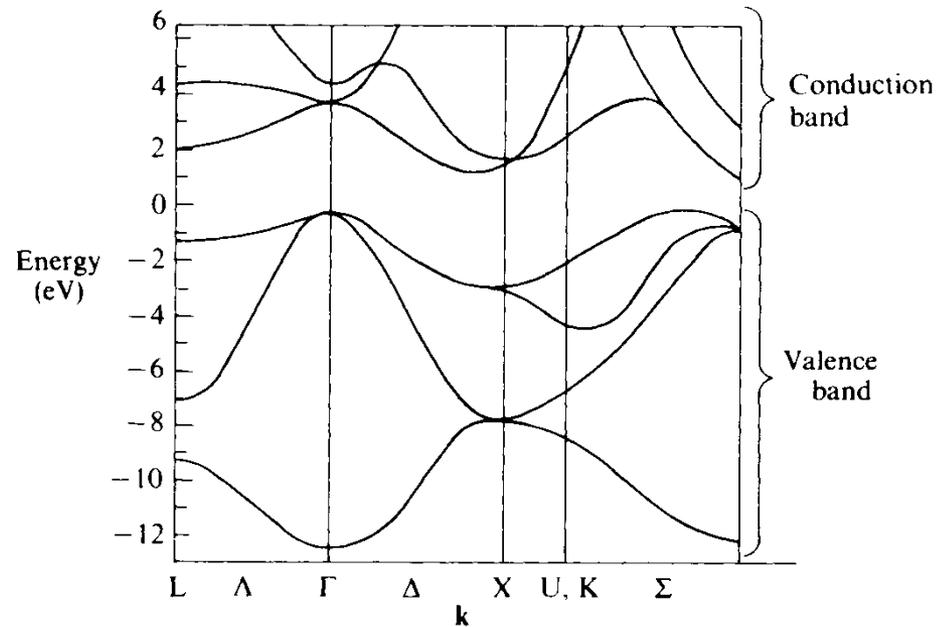




Bandstrukturen in mehr als einer Dimension: Brillouin Zone. Problem: $E(k_x, k_y, k_z)$

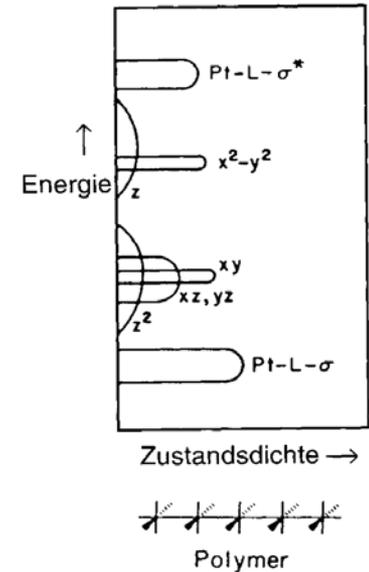
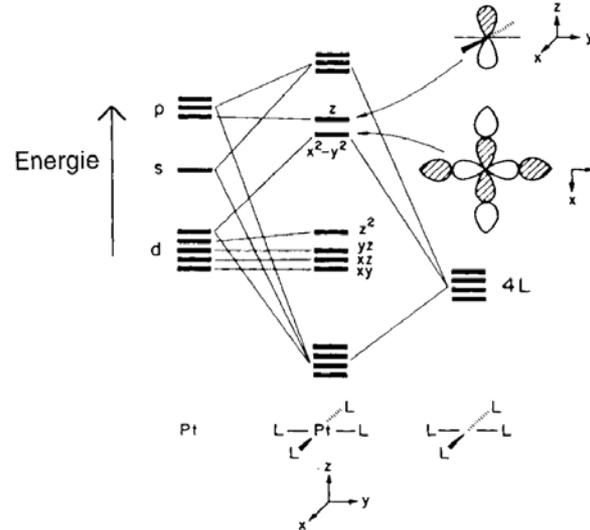
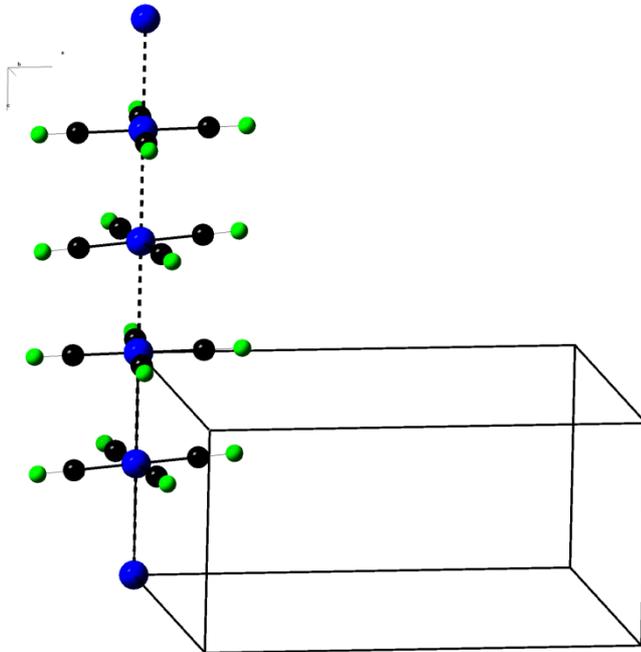


The Brillouin zone for a primitive hexagonal lattice.



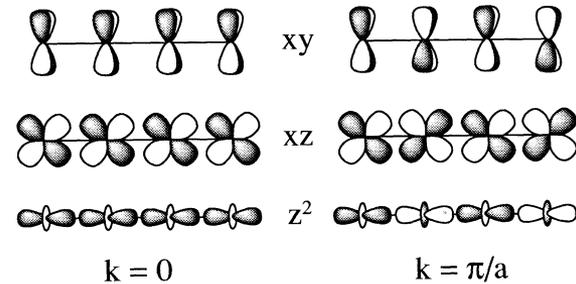
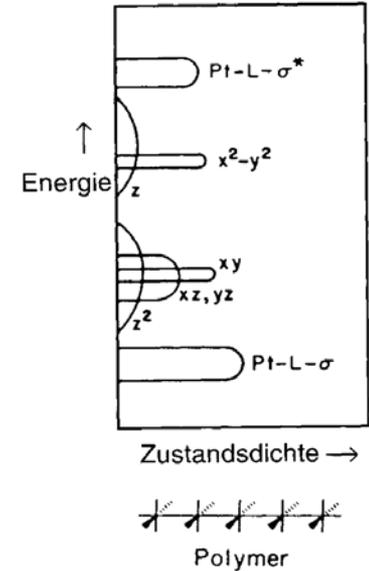
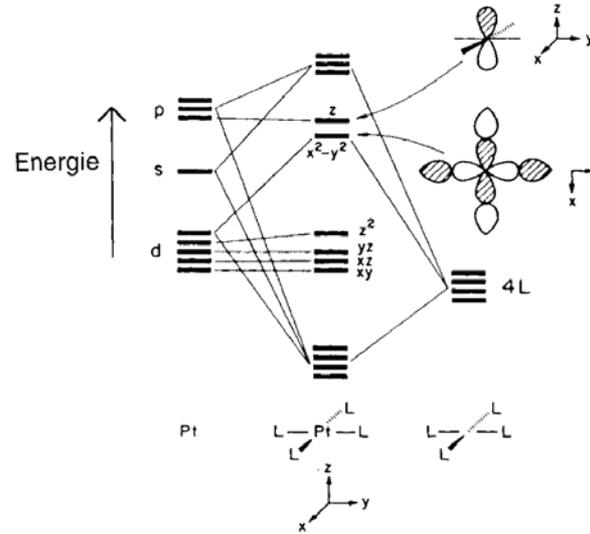
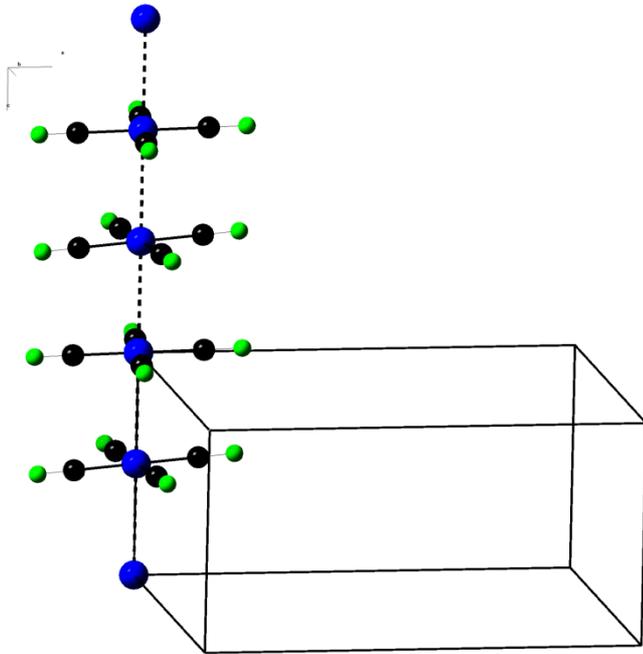


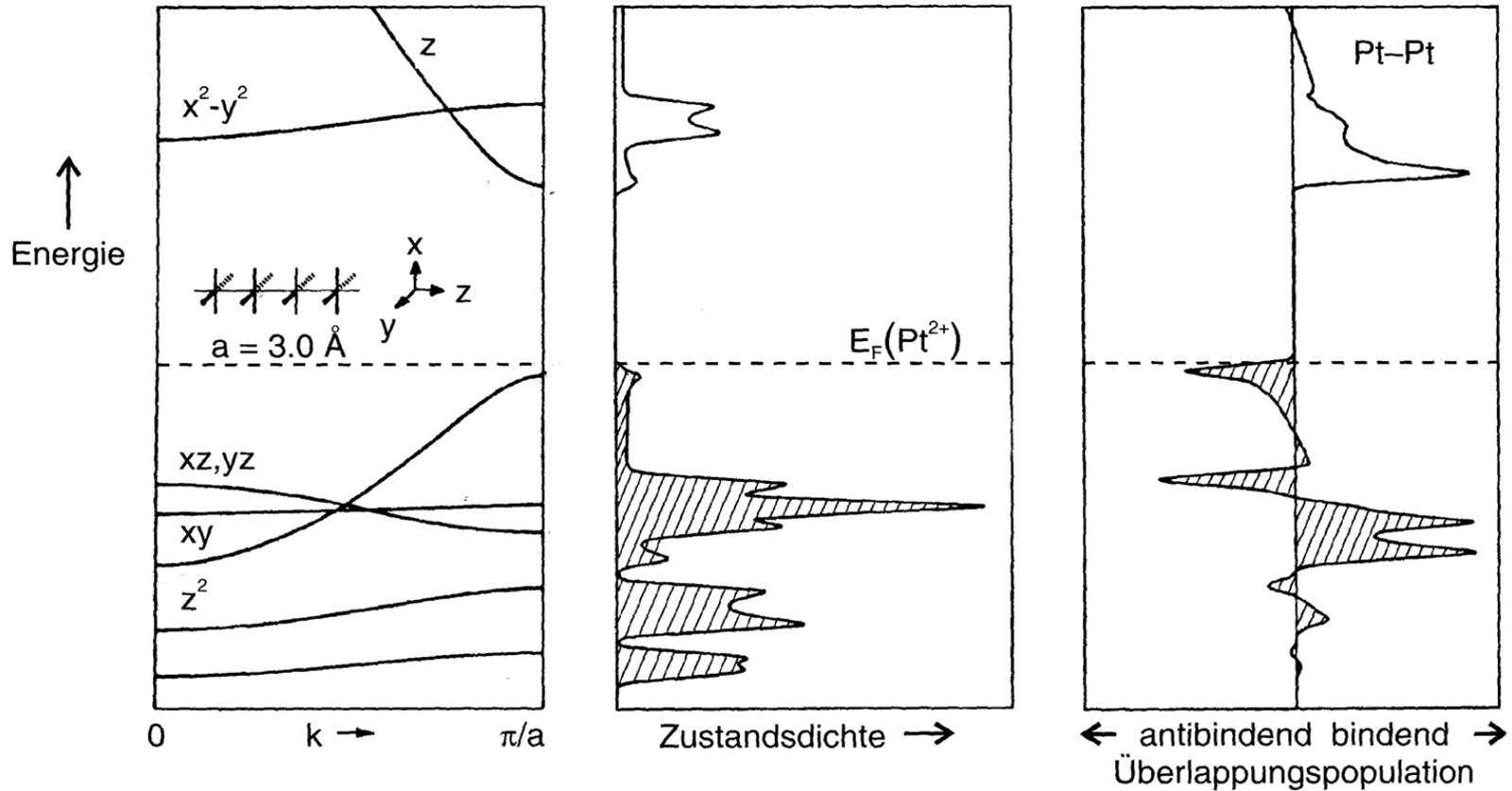
Beispiel: Bandstruktur von linearen Ketten von $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ in $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ sowie partiell oxidierte Derivate wie $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_{0.3}$



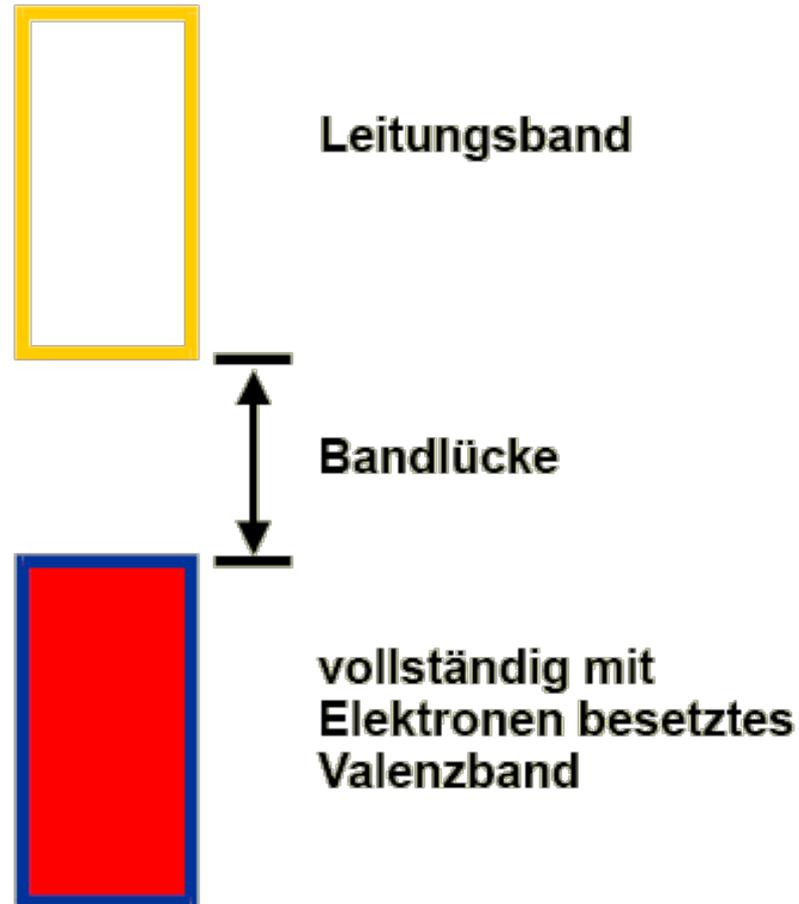


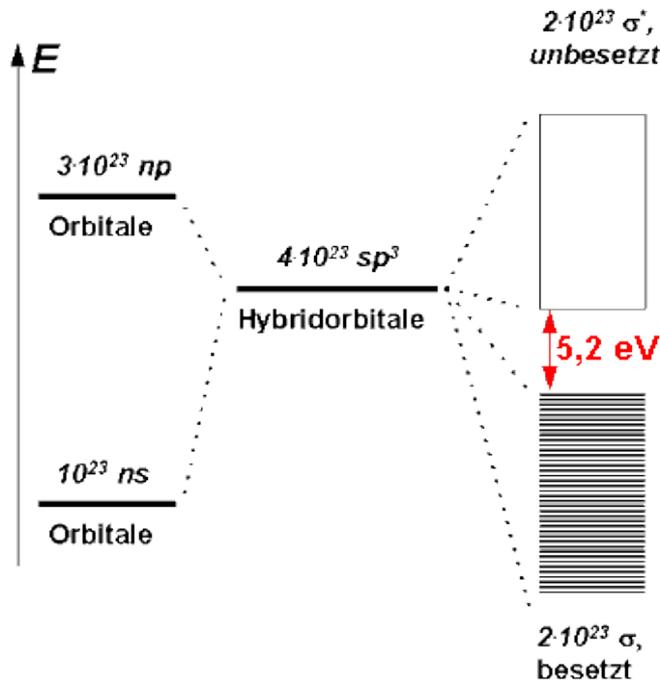
Beispiel: Bandstruktur von linearen Ketten von $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ in $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ sowie partiell pxidierte Derivate wie $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_{0.3}$



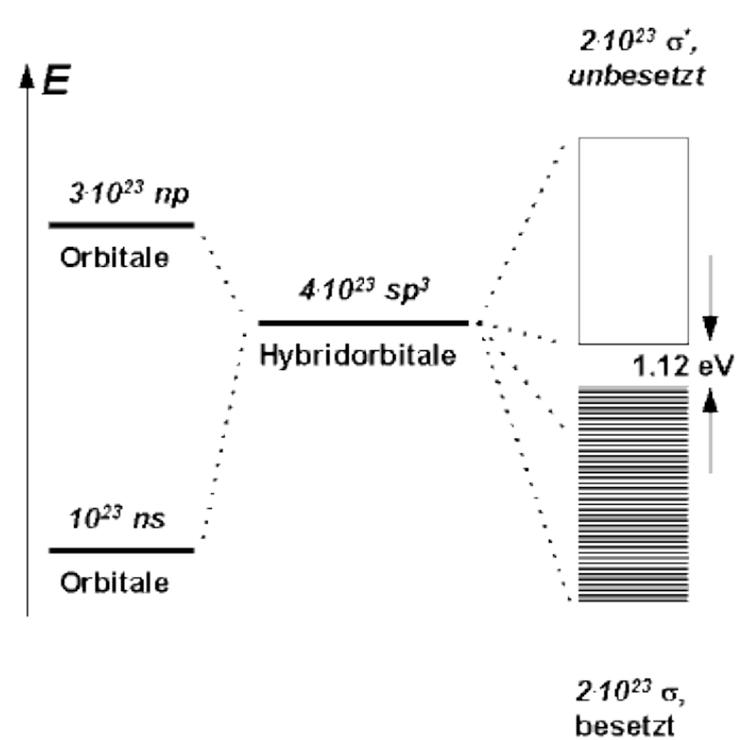


Elektrische Leitfähigkeit parallel zu Strängen in partiell oxidierten Derivaten wie $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_{0.3}$





Isolator
(Diamant)



Eigenhalbleiter
(Silicium)