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

Quantenchemische Rechenmethoden: Grundlagen und Anwendungen

http://ruby-chemie.de/Vorlesung/Seminare/m+k_bs_I.pdf

http://ruby-chemie.de/Vorlesung/m+k_theorie.html

Caroline Röhr

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg

Sommersemester 2026

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: α-Po, P, As, Se (s.a. IV)
5. Zusammenfassung

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, 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: α-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: α-Po, P, As, Se (s.a. IV)
5. Zusammenfassung

H-Atom

- 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

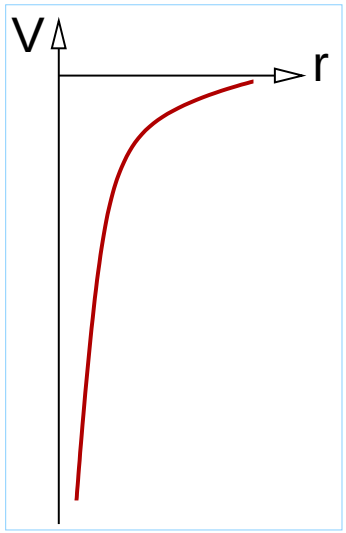
$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2}_{\hat{T}(E_{\text{kin}})} + \underbrace{\hat{V}}_{\hat{V}(E_{\text{pot}})}$$

- 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

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



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

Atomorbitale: Lösungen für das H-Atom

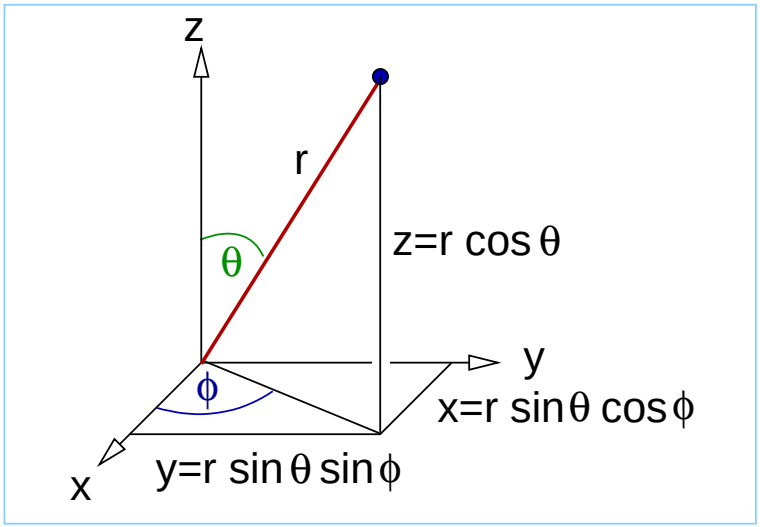
- Eigenenergien E_n

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

  - d.h. die Eigenenergien hängen nur von der Hauptquantenzahl n ab (s- und p-Zustände entartet)
- Eigenfunktionen ψ_{n,l,m_l}
  - ψ_{n,l,m_l} kompliziert und abhängig von den Quantenzahlen n, l und m_l
  - physikalische Bedeutung: $\psi^2 \propto$ Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des e^-
  - $\Downarrow$

H-Atomorbitale: Eigenfunktionen

- Transformation von ψ: kartesisch $(x, y, z) \Longrightarrow$ Polarkoordinaten (r, θ, ϕ)



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

- 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	normierter Radialanteil	normierte Winkelfunktion	
						sphärische Koord.	kartes. Koord.
n	l	m_l		E_n	$R_{n,l}(\lvert\vec{r}\rvert)$	$Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$	$Y_{l,m_l}(\frac{x}{r},\frac{y}{r},\frac{z}{r})$
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	$2p_z$	$E_2=\frac{E_1}{4}$	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}}\frac{r}{a_0}e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cos\theta$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\frac{z}{r}$
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	$3d_{x^2-y^2}$	$E_3=\frac{E_1}{9}$		$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin^2\theta\cos 2\phi$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{x^2-y^2}{r^2}$

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 = 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.:

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

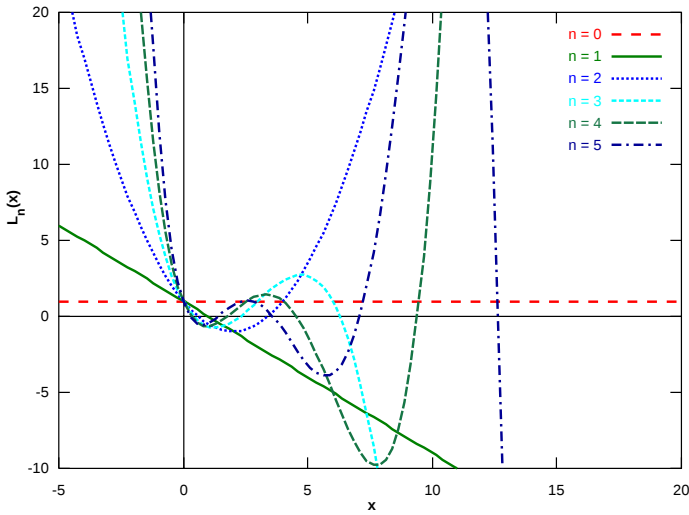
- z. B. für H-Atom ($a_0 = 52.9$ pm $= 1$ Bohr, s. Tab.)
  - $1s$-Orbital: $R_{1,0}(|\vec{r}|) = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$
  - $2s$-Orbital: $R_{2,0}(|\vec{r}|) = \frac{1}{2\sqrt{2a_0^3}} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-\frac{r}{2a_0}}$
  - $2p_y$-Orbital: $R_{2,1}(|\vec{r}|) = \frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$
- allgemein (s. H-Atomlösung bei ThK)

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

- exakt ziemlich fies (Laguerre-Polynome $\mathfrak{L}$)

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

(κ = charakteristische Länge; D_{nl}: Normierungsfaktor)

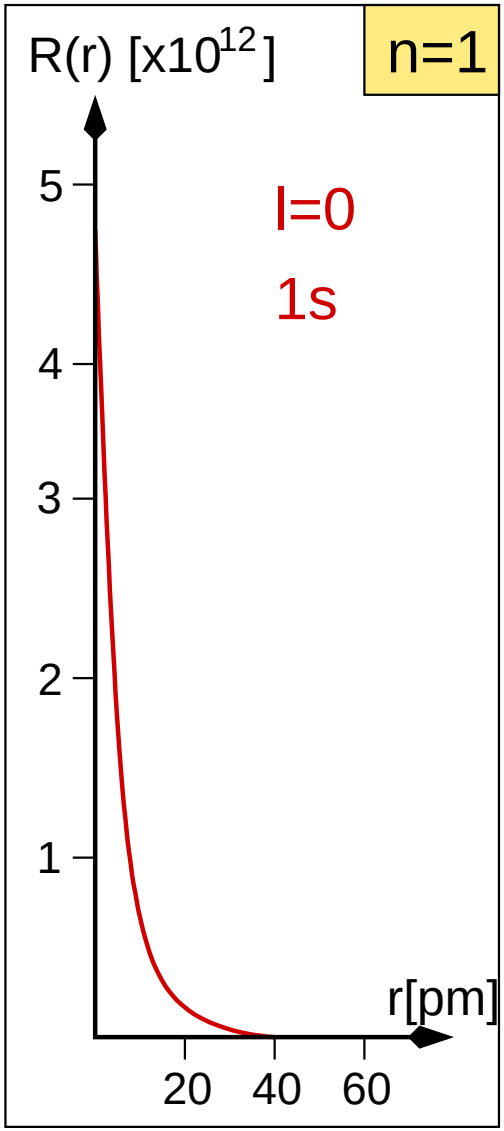


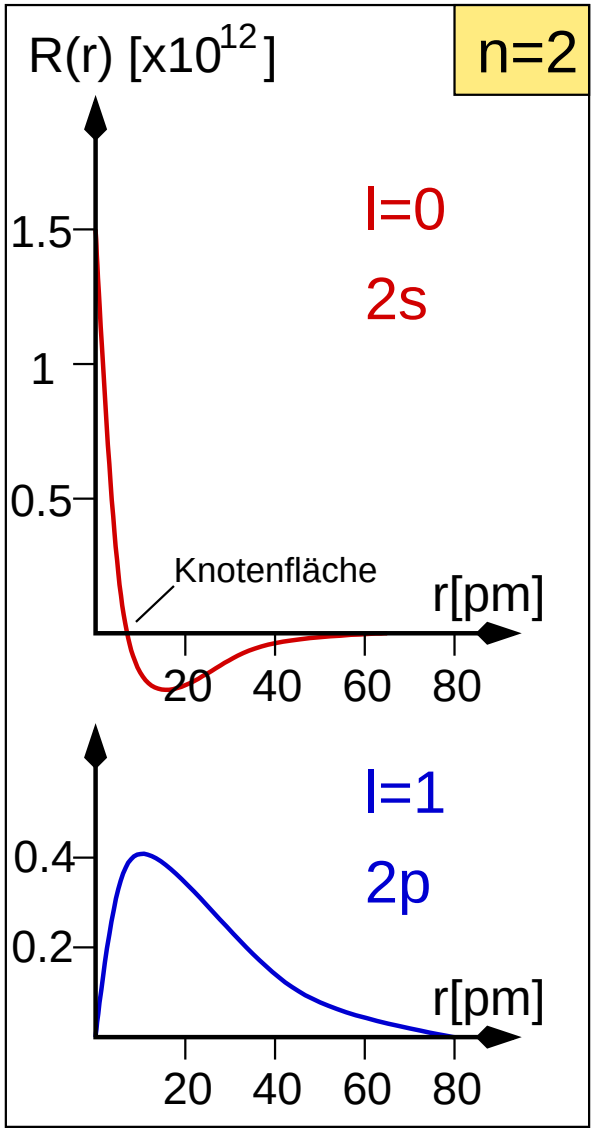
die ersten 6 Laguerre-Polynome

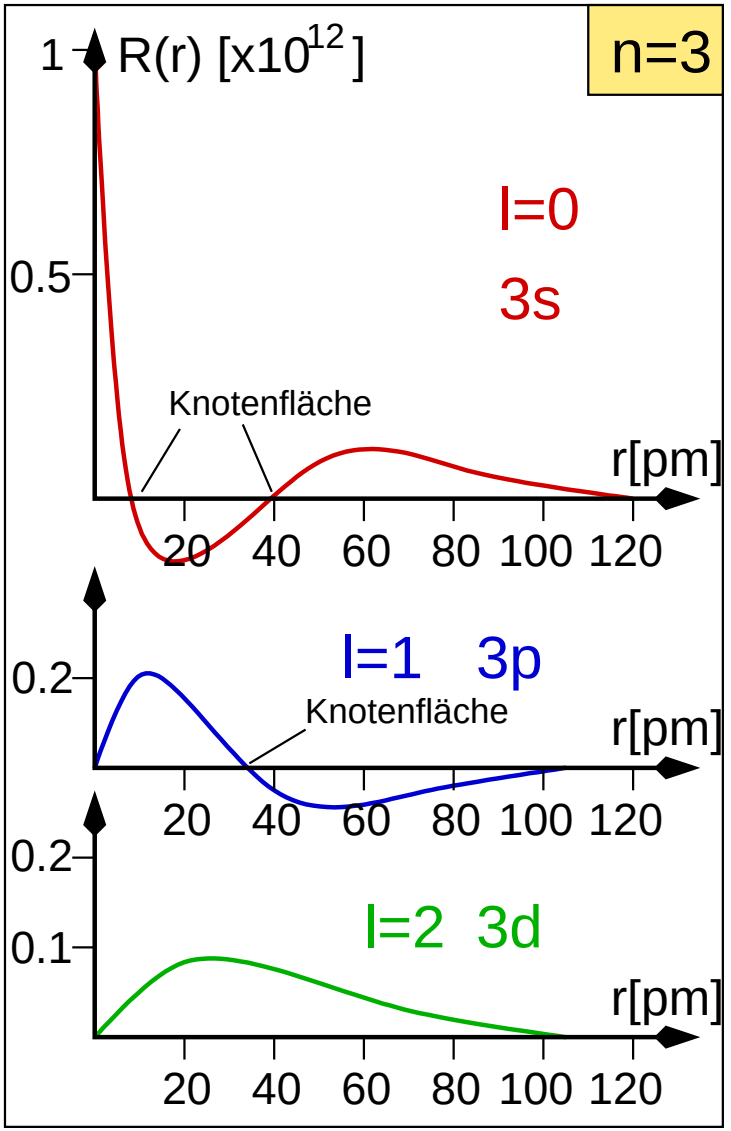
Edmond Laguerre

(1843-1886)

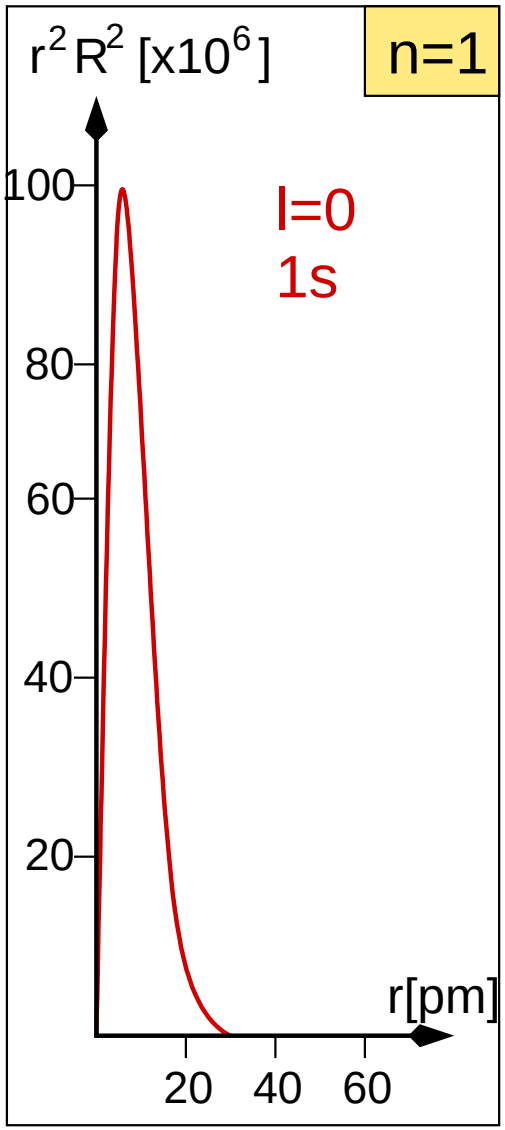
Radialfunktion $R_{n,l}(r)$ (graphisch)

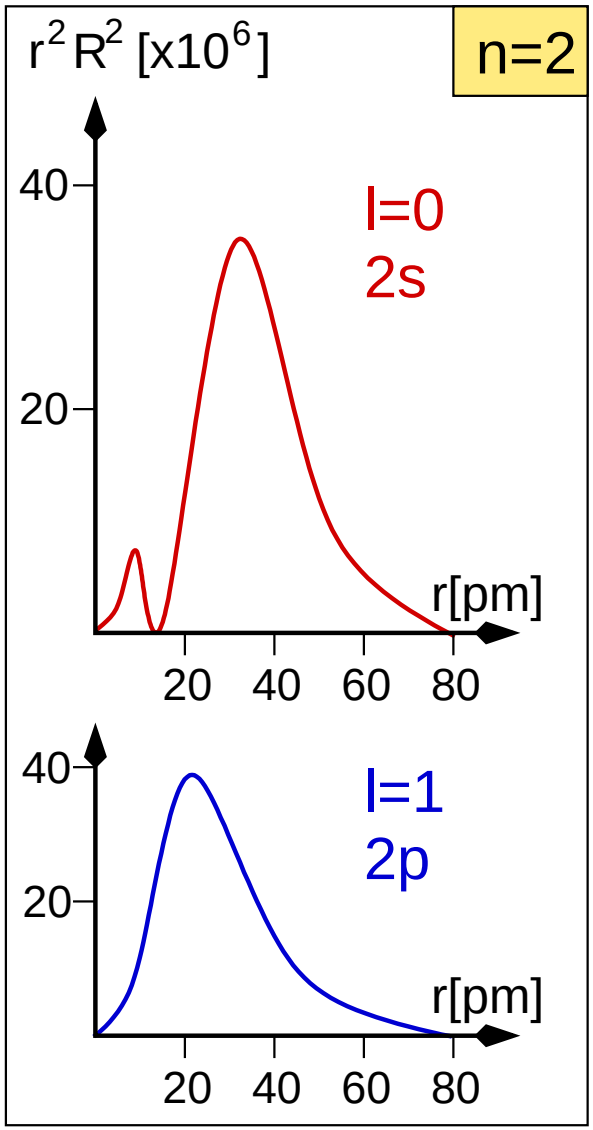


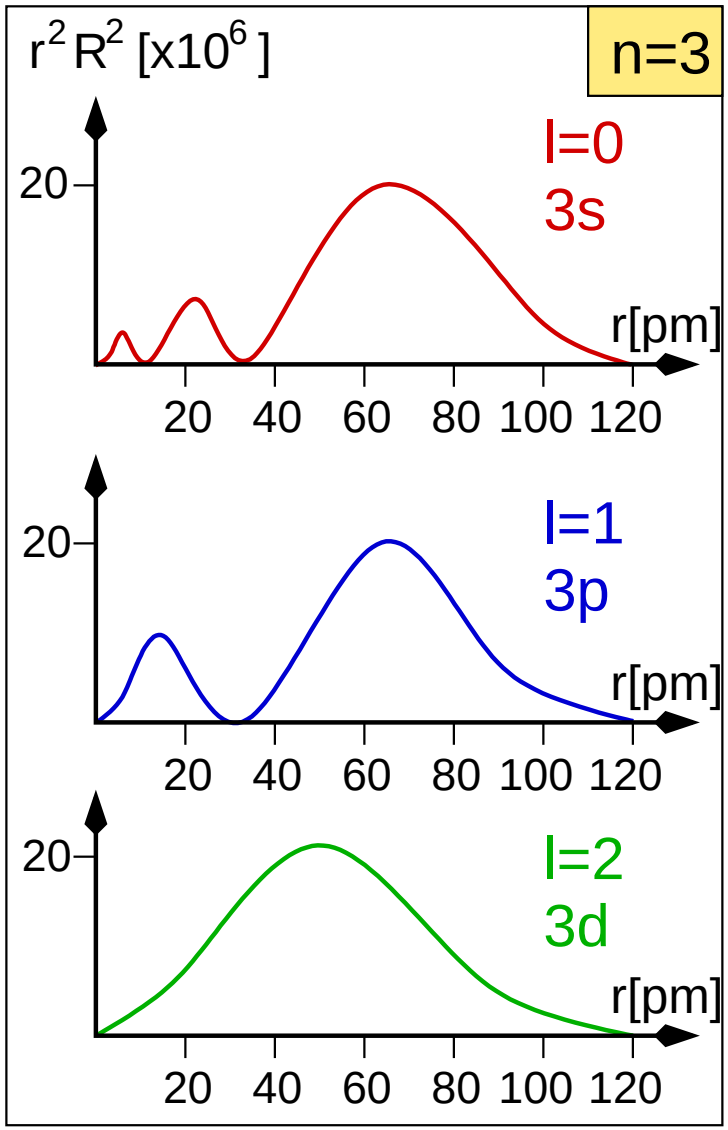




Radiale Dichten $r^2 R^2_{n,l}(r)$ (graphisch)







komplette Einelektronen-Wellenfunktionen $\mapsto$ Basissätze

- 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/
  - eigene Seite mit einigen 'Orbitalen'
- Näherungen/Ansätze für Moleküle (Basissätze)
  - mit STOs:

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

  - mit GTOs:

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

  - Parameter A und α jeweils im Basissatz enthalten
- Näherungen/Ansätze für Festkörper (s. III)
  - atomare Basis für APW:

$$\psi^{\mathrm{APW}}_{l,m_l}(\vec{r'}) = A_{l,m_l}u_l(\vec{r'})Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$$

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

Nicht-H-Atome

- 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: α-Po, P, As, Se (s.a. IV)
5. Zusammenfassung

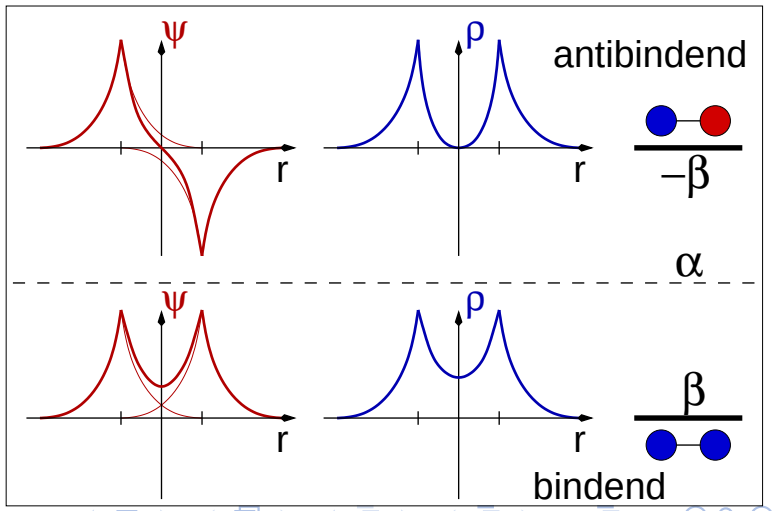
Modell H_2^+: 'Lösung' durch LCAO mit Symmetriebetrachtung (Wdh.)

- ein e^- im Potential zweier Protonen
- noch geschlossen lösbar, aber Eigenfunktionen ψ 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 ρ 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 Σ_g^+)
  - antibindend: $\psi_a \sim \phi_1 - \phi_2$ (für $c_1 = -c_2$) (IR Σ_u^+)

IR/RR	E	...	$\infty\sigma_v$	i	...	∞C_2		
Σ_g^+	1	...	1	1	...	1		$x^2+y^2,\ z^2$
Σ_g^-	1	...	−1	1	...	-1	R_z	
Π_g	2	...	0	2	...	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Σ_u^+	1	...	1	−1	...	−1	z	
Σ_u^-	1	...	−1	−1	...	1		
Π_u	2	...	0	−2	...	0	(x, y)	
2 $1s$	2	...	2	0		0	$\mapsto \Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$	
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, Gruppen-/Darstellungs-Theorie (Wdh.)

LCAO: Wahl nicht-symmetrieangepaßter Koordinaten (ϕ's der Atome)

$\Downarrow$

Bestimmung der RR (Spuren der Transformationsmatrizen unter jeder SO)

$\Downarrow$

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

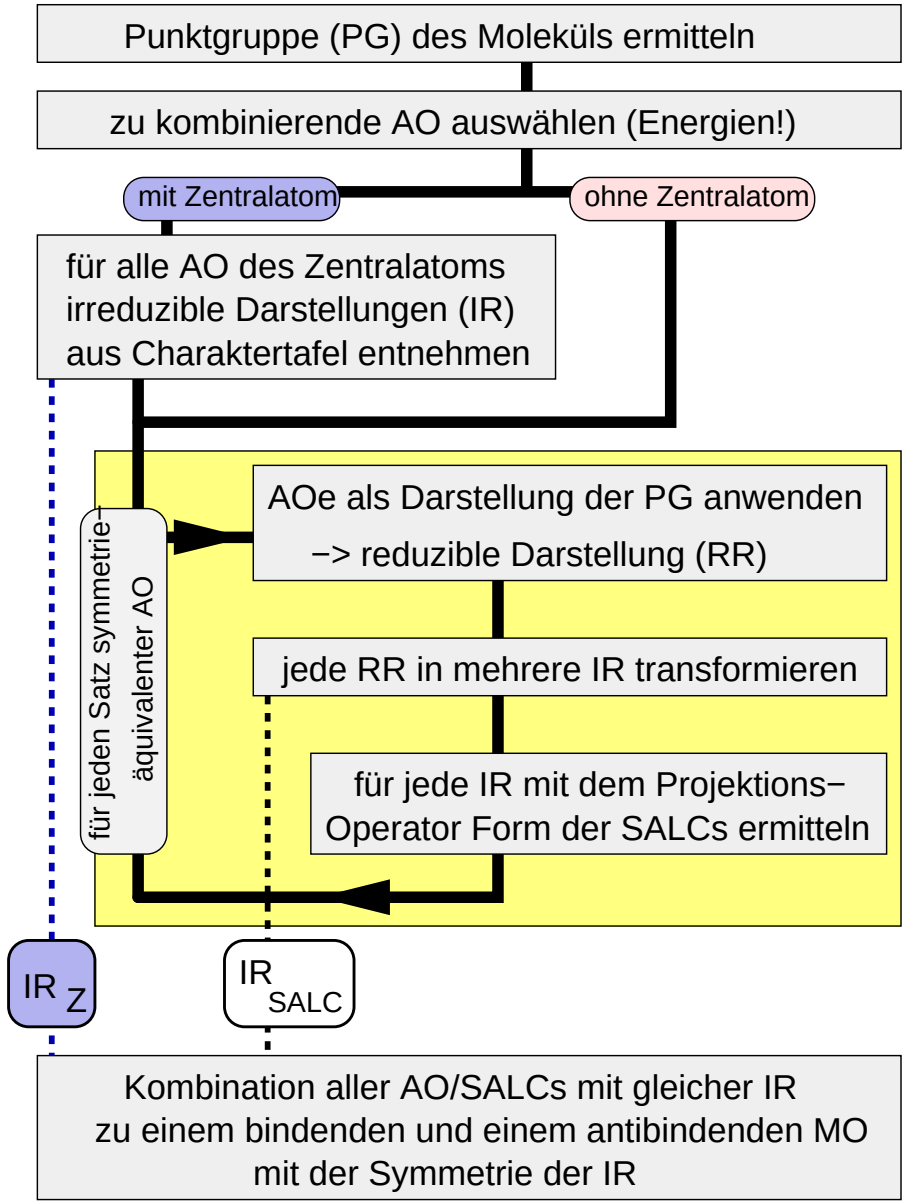
$\Downarrow$

mehrere IR (Kombinationen von ϕ's) mit elementarem Symmetrieverhalten (vgl. Charaktertafeln)

$\Downarrow$

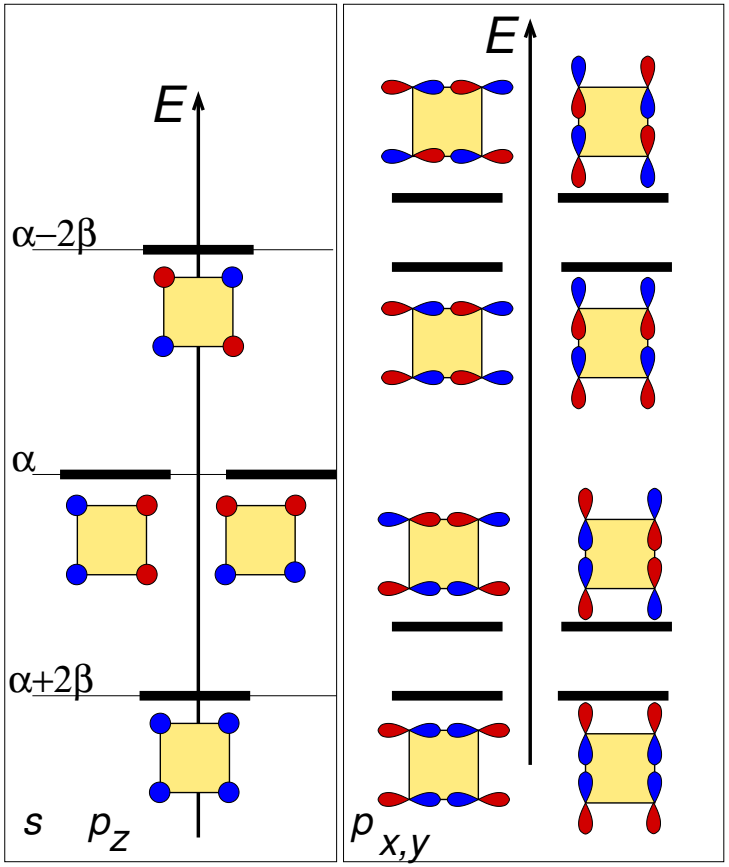
neue Koordinaten, orthogonal zueinander: $\int \phi_i \phi_j d\tau = 0$

$\mapsto$ Blockdiagonalisierung von $\boldsymbol{C}$



s.a. Seminar Punktgruppen und Darstellungstheorie (PDF von 2021)

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



IR/RR	E	C_4	C_2	C_2'	C_2''	i	S_4	σ_h	σ_v	σ_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	$2\ e_u + 2\ e_g$	

Hückel-Ansatz zur 'Berechnung' der Eigenenergien (Bsp. H_2) (Wdh.)

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', $< \phi_1^* | H | \phi_1 >$)
  - $H_{12} = H_{21} = \int \phi_1^* \hat{H} \phi_2 d\tau = \beta$ ('Austausch-Integral', $< \phi_1^* | H | \phi_2 >$)
- Säkulardeterminante (Hückel-Determinante) muß verschwinden

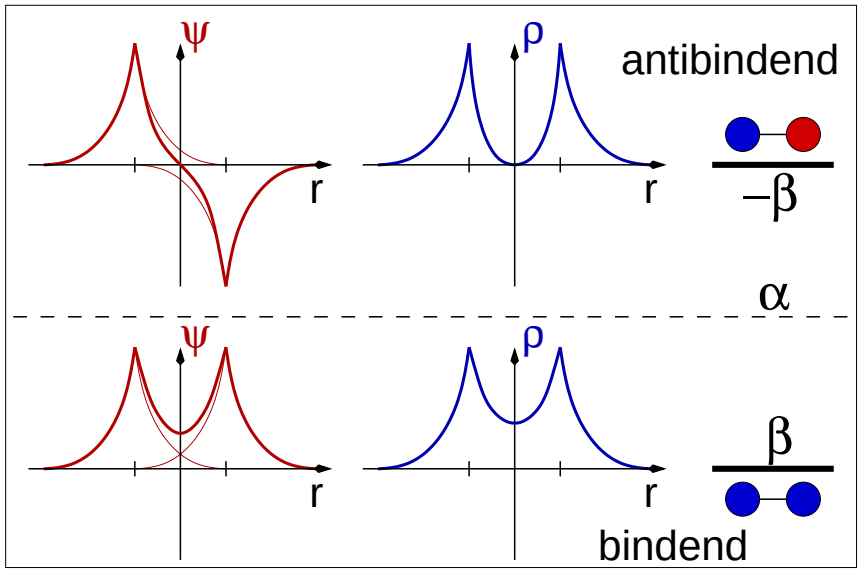
  (sonst nur triviale Lösungen)

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

- damit folgt:

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

- $\mapsto$ quadratische Gleichung mit den Lösungen
  - $E_b = \alpha + \beta$
  - $E_{ab} = \alpha - \beta$



LCAO-Ansatz

- allgemeiner Lösungsansatz (LCAO)
- Zustände im Molekül (ψ) aus Atomzuständen (atomare Wellenfunktionen ϕ) zusammengesetzt:

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

- in Vektor-Schreibweise:

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

- oder kurz, in Matrix-Schreibweise:

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

- Lösung = Suche nach passenden Koeffizienten c_{ij}
- $\mapsto$ Roothaan-Hall-Gleichung $\mapsto$

'Berechnung' nach dem Variationsverfahren

im Rahmen der LCAO-Näherung

- LCAO: Minimierung von E in Bezug auf die Koffizienten c_i
- Säkulargleichungen bzw. in Matrixschreibweise (Roothaan-Hall-Gleichung)

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

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

* implementiert in Libraries wie MKL (Intel), openBLAS, libGOTO etc.

Roothaan-Hall-Gleichung (Wdh. 1)

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

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

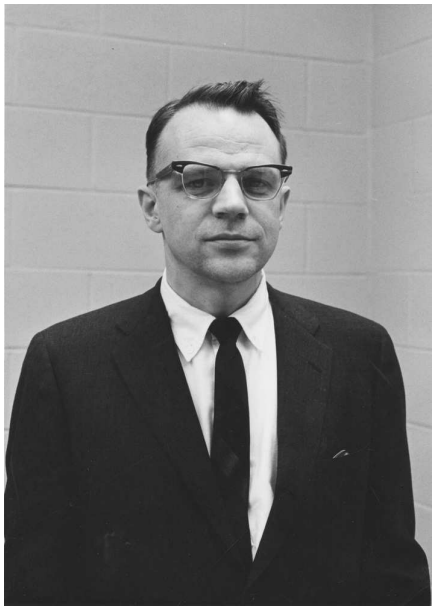
- Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung, z.B. beim HF-Verfahren: (mit $\hat{H}$=$\hat{h}_{\text{eff}}$ als HF-Einelektronenoperator)

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

- von links mit ϕ_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: $\boldsymbol{HC} = \epsilon \boldsymbol{SC}$



Clemens C. J. Roothaan[1]

29.8.1918-17.6.2019

[1] The University of Chicago, Photographic Archive

Roothaan-Hall-Gleichung (Wdh. 2)

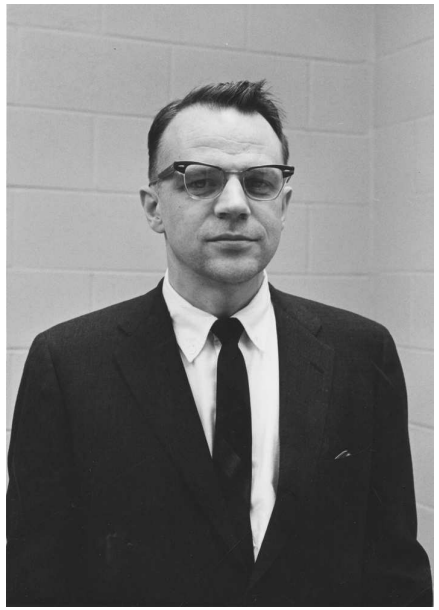
- von links mit ϕ_s^* multiplizieren und integrieren ergibt i Gleichungen

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

- Gleichungssystem in Matrixschreibweise:

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

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

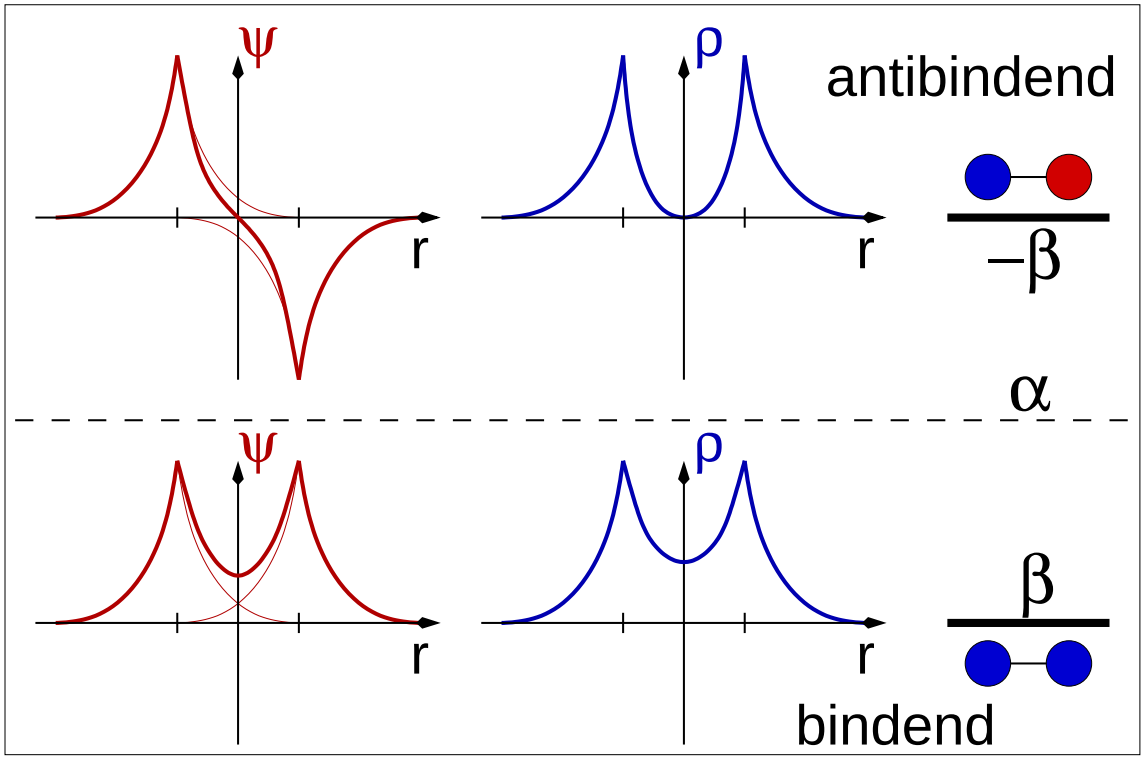


Clemens C. J. Roothaan[1]

29.8.1918-17.6.2019

[1] The University of Chicago, Photographic Archive

Chemische Bindung



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

'Berechnung' der Eigenenergien

bei Kenntnis der Wellenfunktion

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

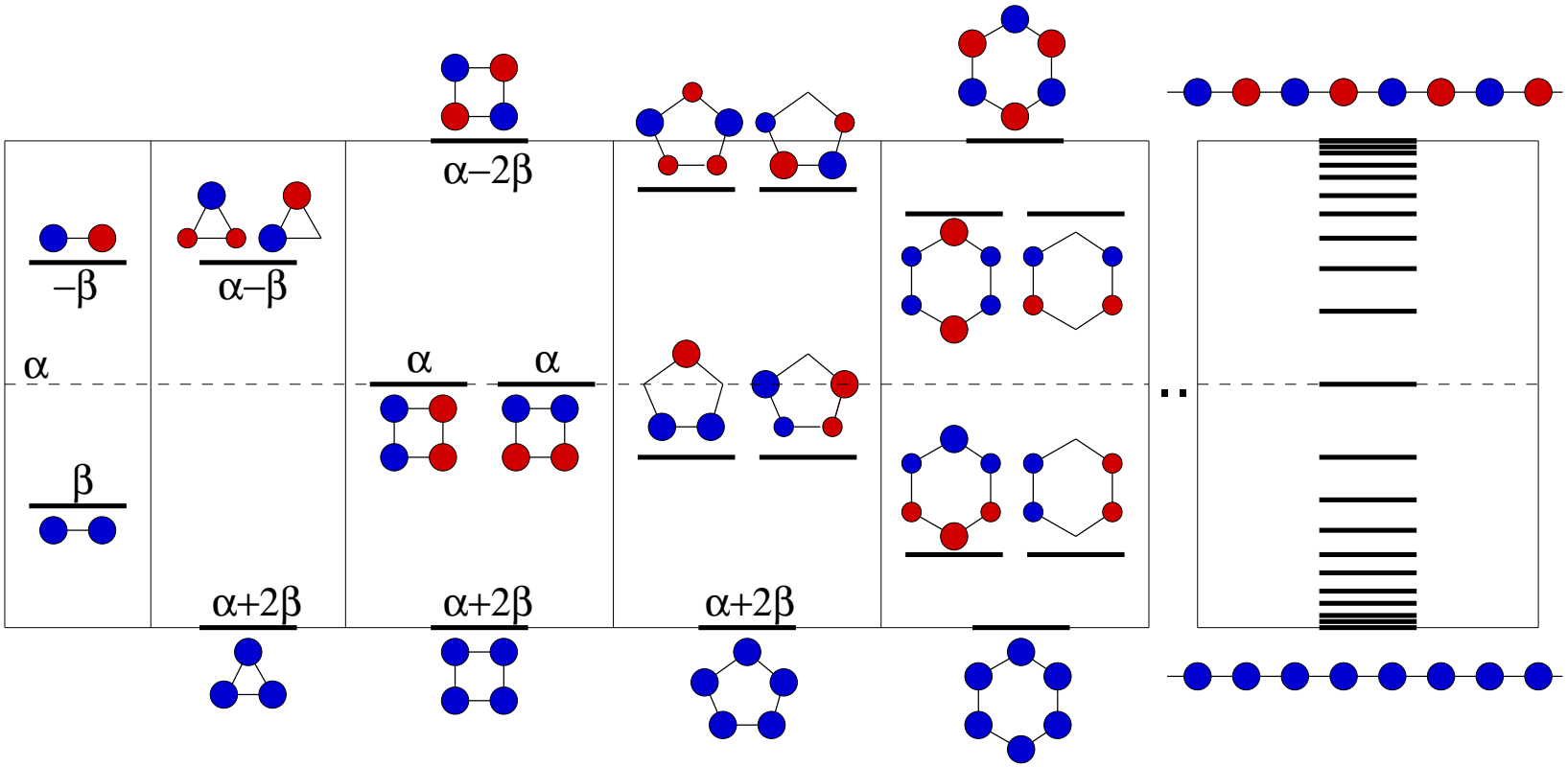
  (!! Voraussetzung: E-unabhängige Basisfunktionen!)

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

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: α-Po, P, As, Se (s.a. IV)
5. Zusammenfassung

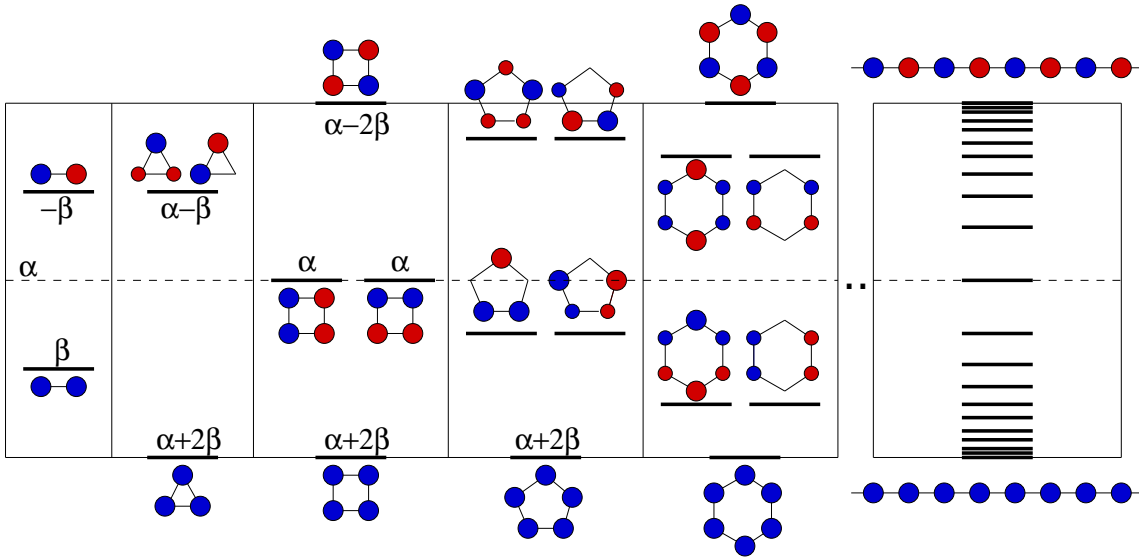
1. 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)
   - Atomorbitale
   - Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)
2. 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten
   - Realraumdarstellung
   - k-Raum-Darstellung, Bandstruktur
   - Peierls-Verzerrung, Falten von Bändern
3. 2-dimensionaler Fall: Ebene Netze
   - Grundsätzliches
   - Quadratische Netze (Squarium)
   - Graphit (Graphen) (s.a. IV)
4. 3-dimensionaler Fall
   - Grundsätzliches
   - Kubisch primitives Gitter (Cubium)
   - Beispiele: α-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)
  - ...
  - ∞ große Ringe

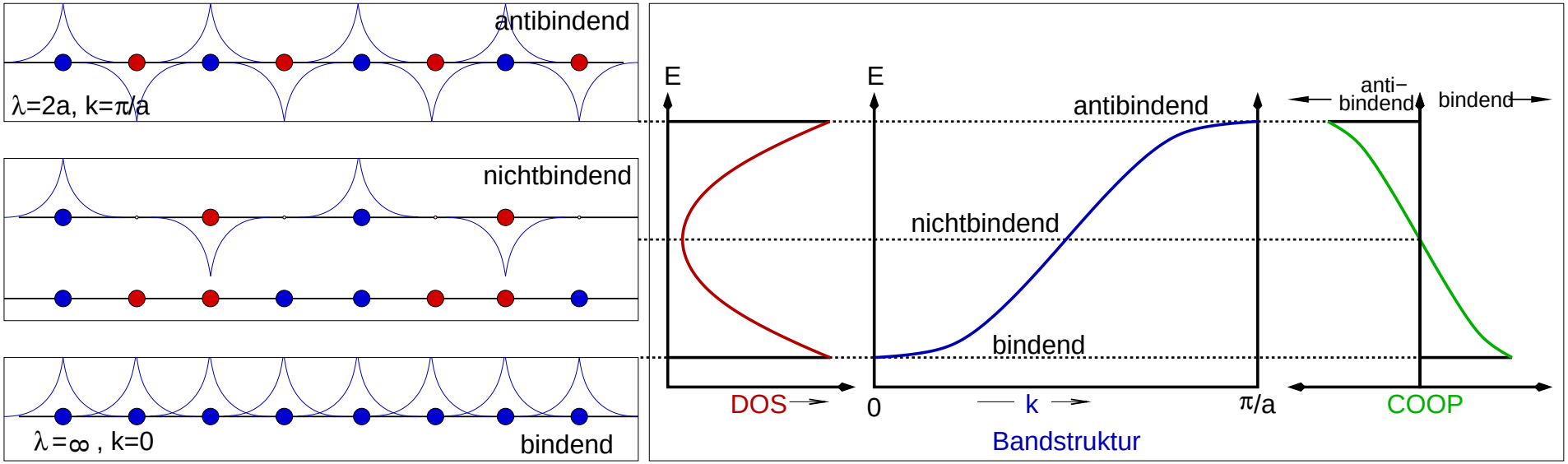
Ketten als unendlich große Ringe (Forts.)



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

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: α-Po, P, As, Se (s.a. IV)
5. Zusammenfassung

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



- DOS (Density of States, in [Zustände/(eV·Zelle)])
  - im FK nicht jedes einzelne MO wichtig, da ∞-viele
  - DOS (Zustandsdichte): Zahl der Zustände im E-Bereich
    - bindend: DOS hoch
    - nichtbindend: DOS am niedrigsten
    - antibindend: DOS hoch
- COOP (Crystal Orbital Overlap Population)

  Dichte bindender/antibindender Zustände

LCAO-Beschreibung

- Voraussetzung
  - translationssymmetrische Anordnung der Atomorbitale
  - Gitterkonstante/Gittervektor: a (1-dimensional)
  - a enthält die gesamte Symmetrie-Information (vgl. Lsg. bei H_2^+ !)
- Prinzip, Ziel
  - Bildung der MOs als SALC von AO (analog Moleküle)

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

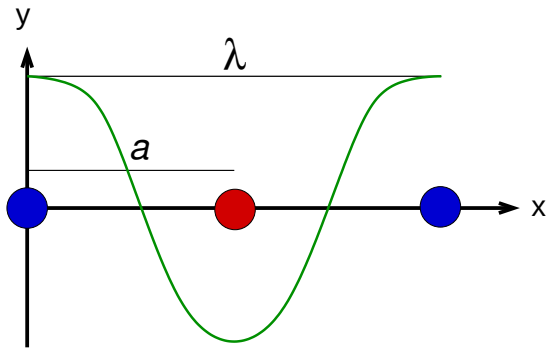
  - ... wie bei Molekülen auch ...
  - statt freier Wahl der $c_n \mapsto$ an Symmetrie (hier Translation) adaptiert !
- Lösung $\mapsto$ Bloch[1]-Funktionen

$$\psi_k = \sum_n \underbrace{e^{iknа}}_{c's} \phi_n$$

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

[1]: Felix Bloch (1905-1983)

Ableitung und Erklärung



- cos-Funktion beschreibt den Vorzeichenwechsel (VZW):

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

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

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

- Wertebereich für λ:

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

Ableitung und Erklärung (Forts.)

- Wertebereich für λ:

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

- mit Wellenvektor k

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

- folgt: $y = \cos knа$ oder allgemeiner: $y = e^{ikna}$
- Funktion, die den Verlauf der Koeffizienten c_n beschreibt (q.e.d.)
- für die Gesamtwellenfunktion:

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

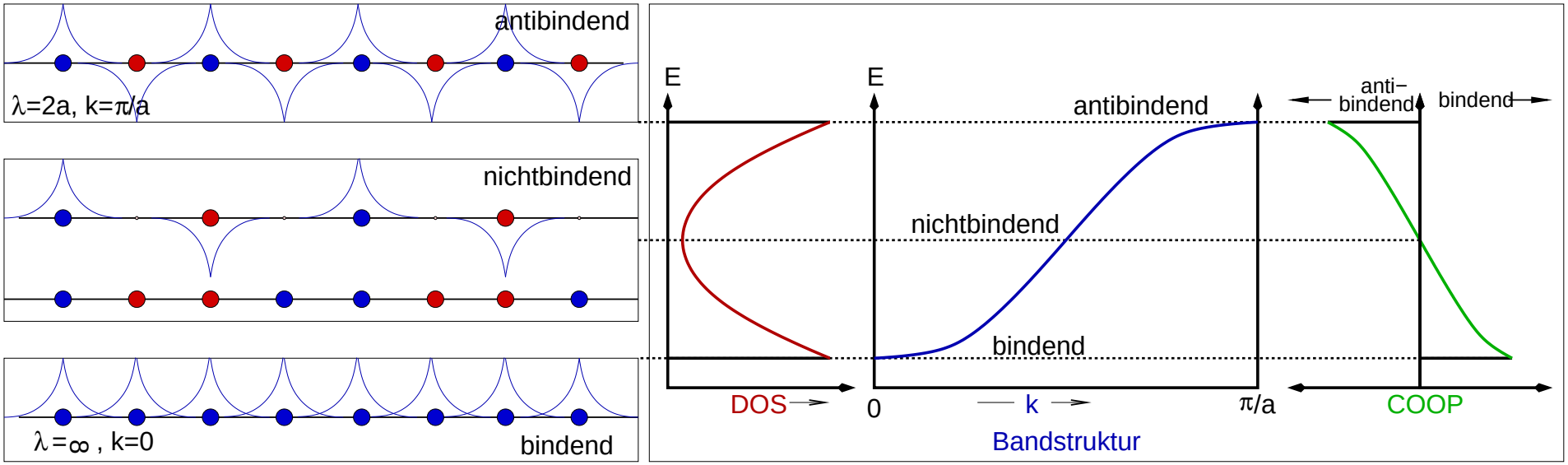
- Wertebereich für k (aus dem von λ oben)

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

- erlaubter Bereich für k = 1. Brillouin[1]-Zone (1. BZ) = reziproke Linie

[1]: Léon Nicolas Brillouin (1889-1969)

Bedeutung von k



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

Konkretes Beispiel: 1s-Atomkette

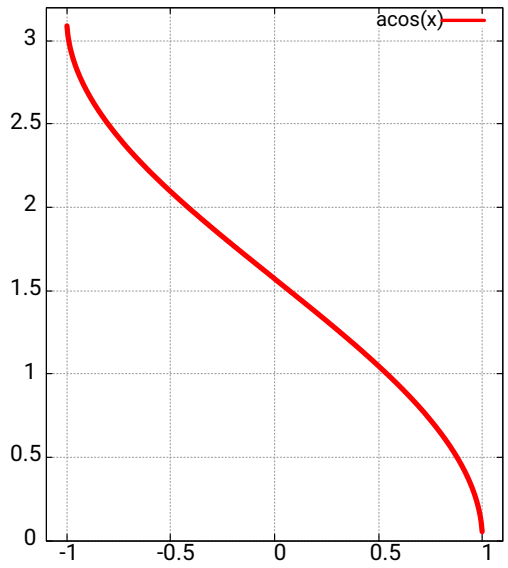
- $\lambda = \infty$ bzw. $k = 0 \mapsto e^{ikna} = e^0 = 1$

  $\mapsto \psi_{k=0} = \sum_n \phi_n$ (alle AO gleiches Vorzeichen)
- $\lambda = 2a$ bzw. $k = \frac{\pi}{a} \mapsto e^{i\frac{\pi}{a}na} = e^{i\pi n} = (-1)^n$

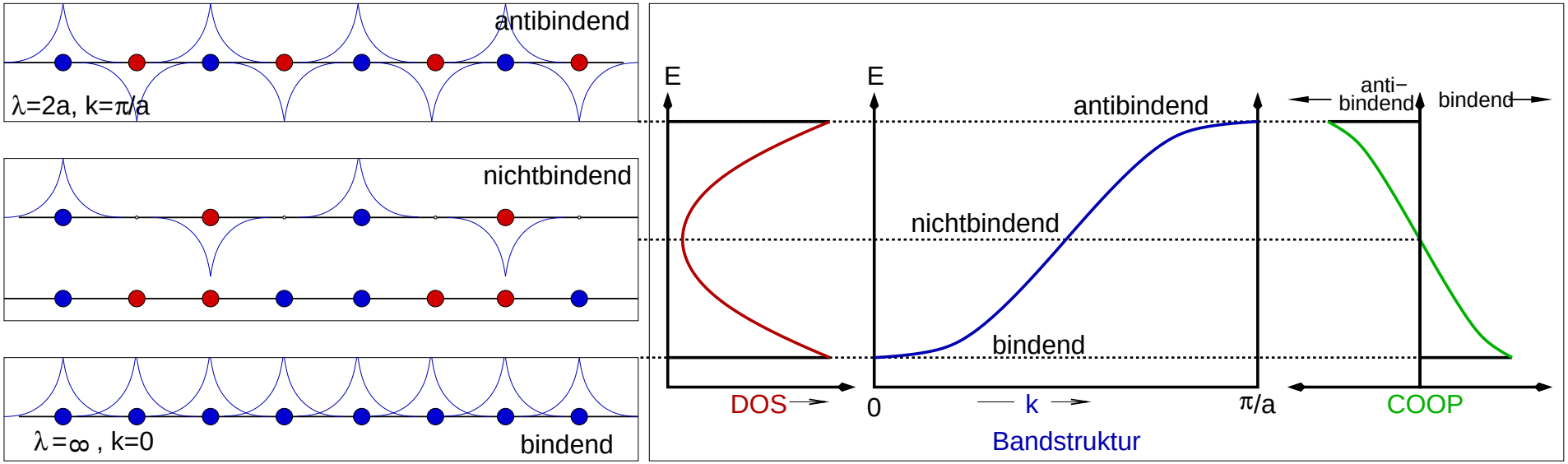
  $\mapsto \psi_{k=\frac{\pi}{a}} = \sum_n (-1)^n \phi_n$ (benachbarte AO mit unterschiedlichem VZ)
- E als $f(k)$ (Bandstruktur)
  - ψ in Schrödinger-Gleichung einsetzen (... längliche Rechnung ...)
  - 'Lösung' (nach Hückel):

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

    (mit: β: 'Austausch'integral; α: 'Coulomb'-Integral)
  - damit: $k \sim \arccos(E)$
    - $k = 0 \mapsto E = \alpha + 2\beta$
    - $k = \frac{\pi}{a} \mapsto E = \alpha - 2\beta$

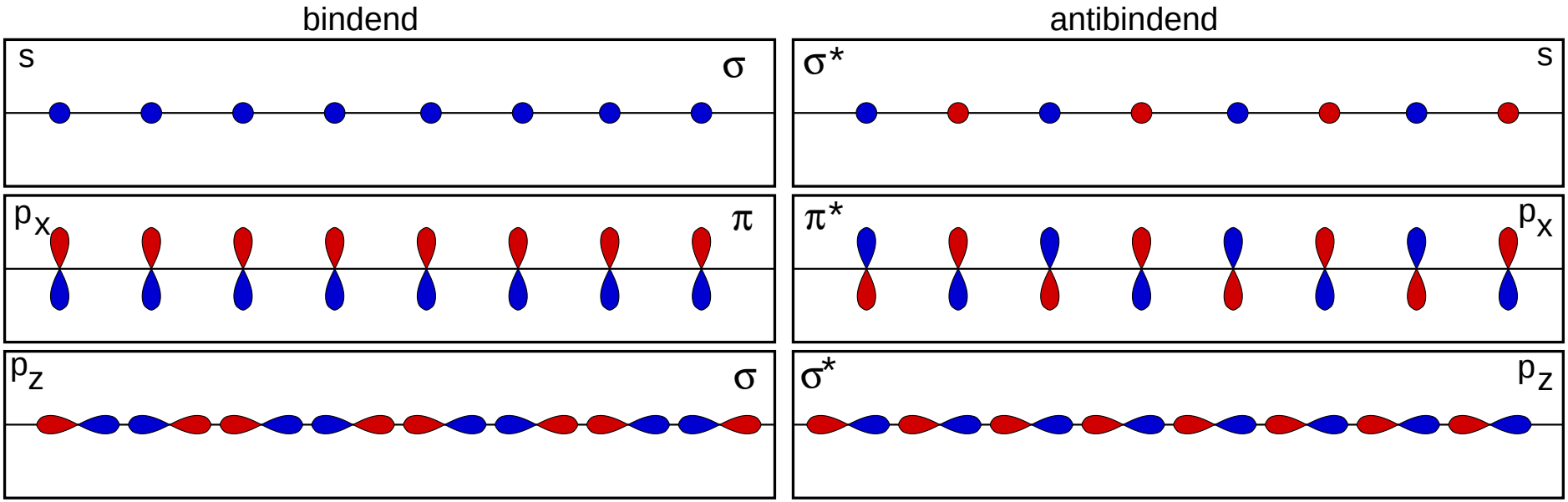


Bandverläufe und -dispersion



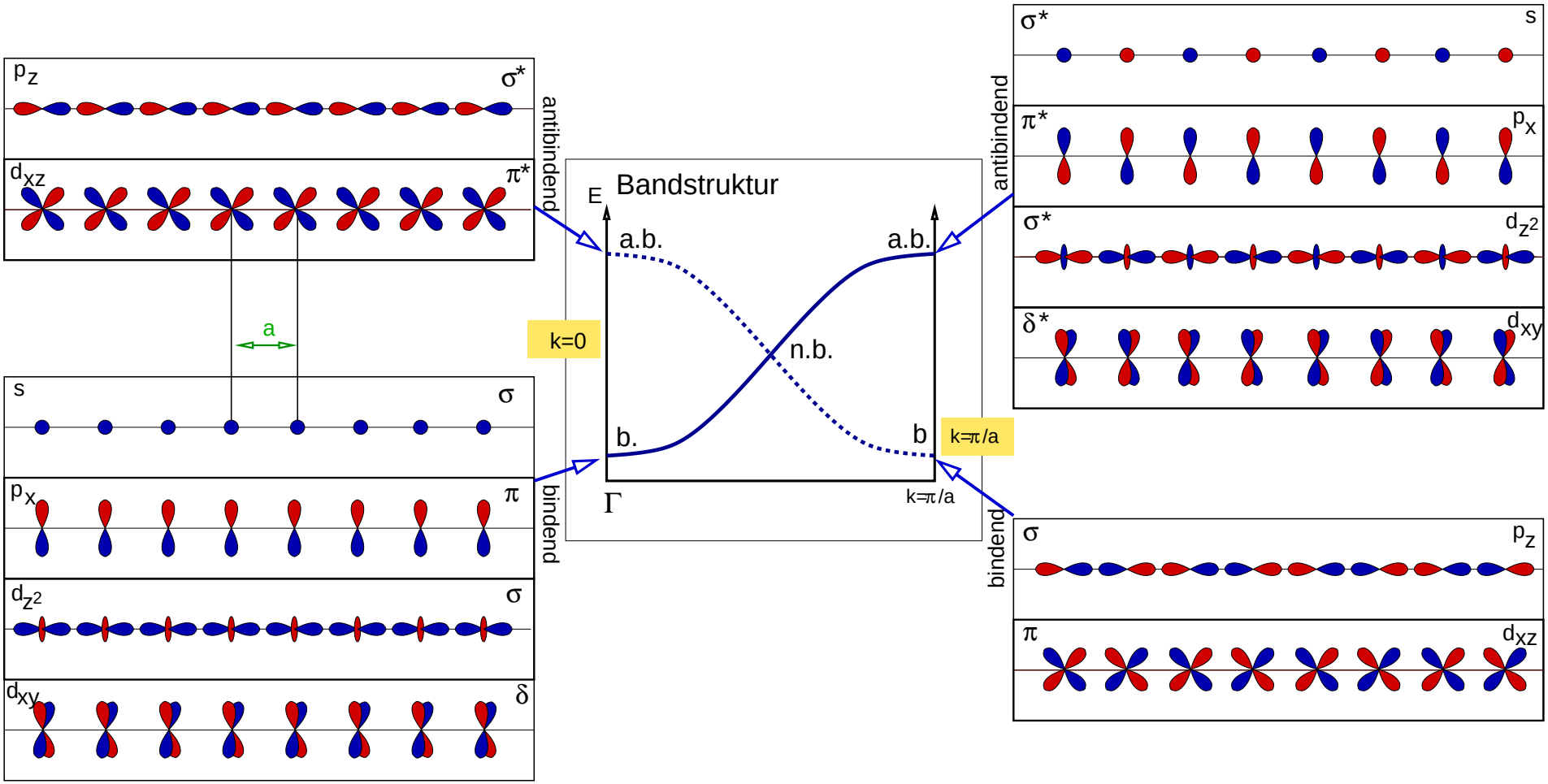
- maximale Steigung des Bandes bei $\frac{\pi}{2a}$
- Bandverlauf s-AO: Band steigt von $k = 0$ ($\lambda = \infty$) nach $k = \frac{\pi}{a}$ ($\lambda = 2a$)
- Dispersion/Bandbreite = f(Überlappung) (HÜCKEL: $E_k = \alpha + 2\beta \cos ka$)
  - Variation von β (WW zwischen AO)
    - 'Austauschintegral' β 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_x ohne VZW bindend ($\lambda = \infty$, $k = 0$)
  - $p_z \mapsto$ bindend bei maximalem VZW ($\lambda = 2a$, $k = \frac{\pi}{a}$)

Bandverläufe, allgemein



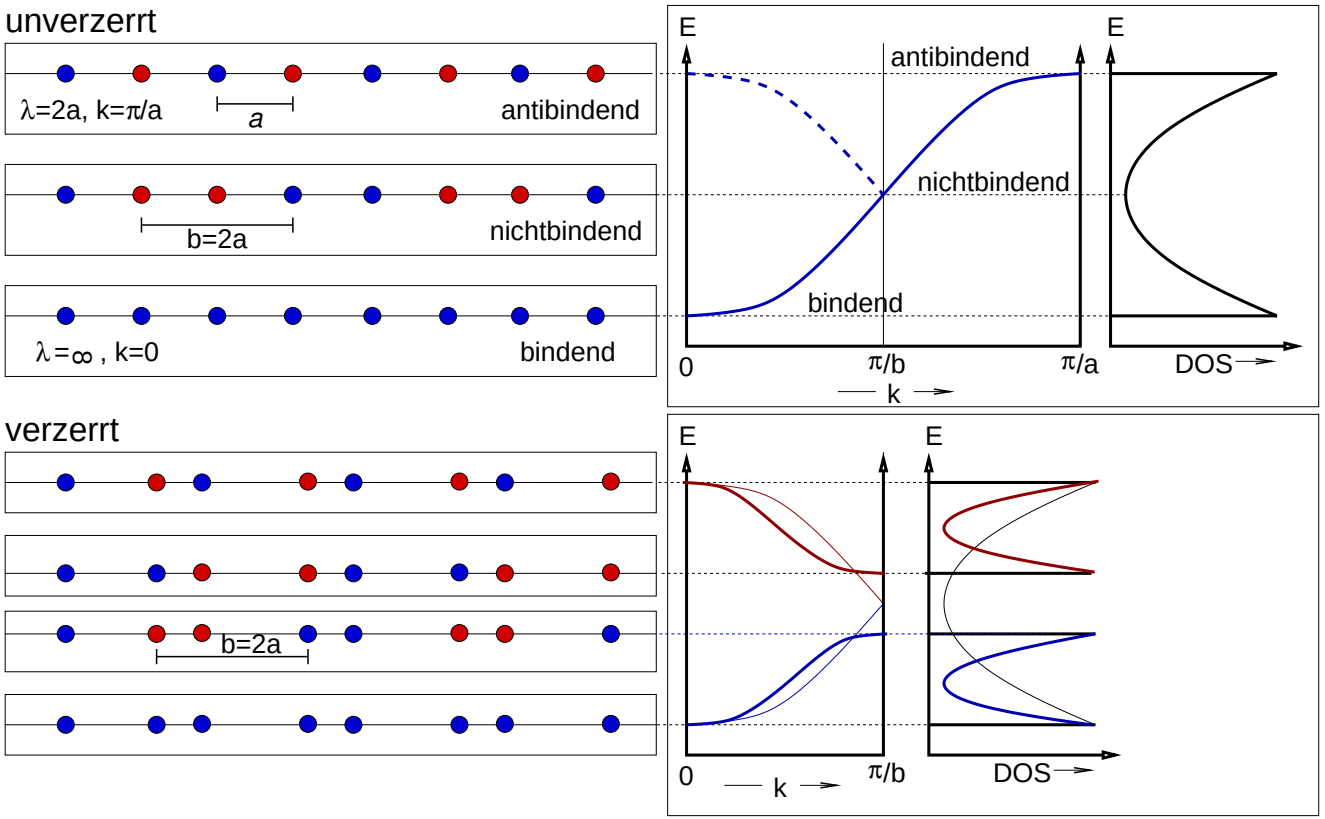
1. 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)
   - Atomorbitale
   - Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)
2. 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten
   - Realraumdarstellung
   - k-Raum-Darstellung, Bandstruktur
   - Peierls-Verzerrung, Falten von Bändern
3. 2-dimensionaler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

Peierls-Verzerrung

für H-Atom-Kette sofort ersichtlich

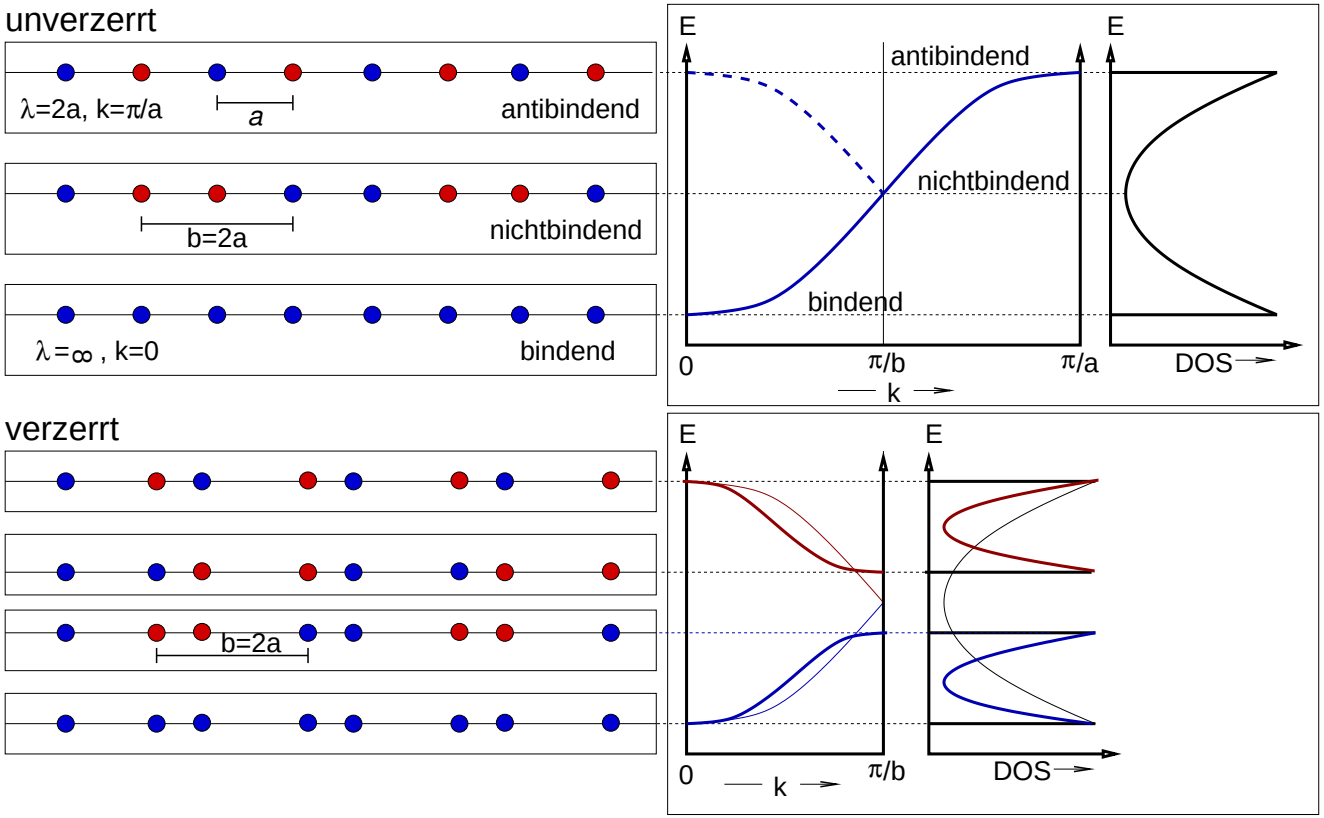
- bei Halbbesetzung des $1s$-Bandes
- $\mapsto$ Verzerrung der Kette zu H_2-Molekülen energetisch bevorzugt
- Peierls-Verzerrung
  - Gitterinstabilitäten bei partieller Besetzung bestimmter Bänder
  - 'Jahn-Teller-Effekt' des Festkörpers
- durch Verzerrung $\mapsto$ Änderung der Translationseinheit (EZ)

Falten von Bändern



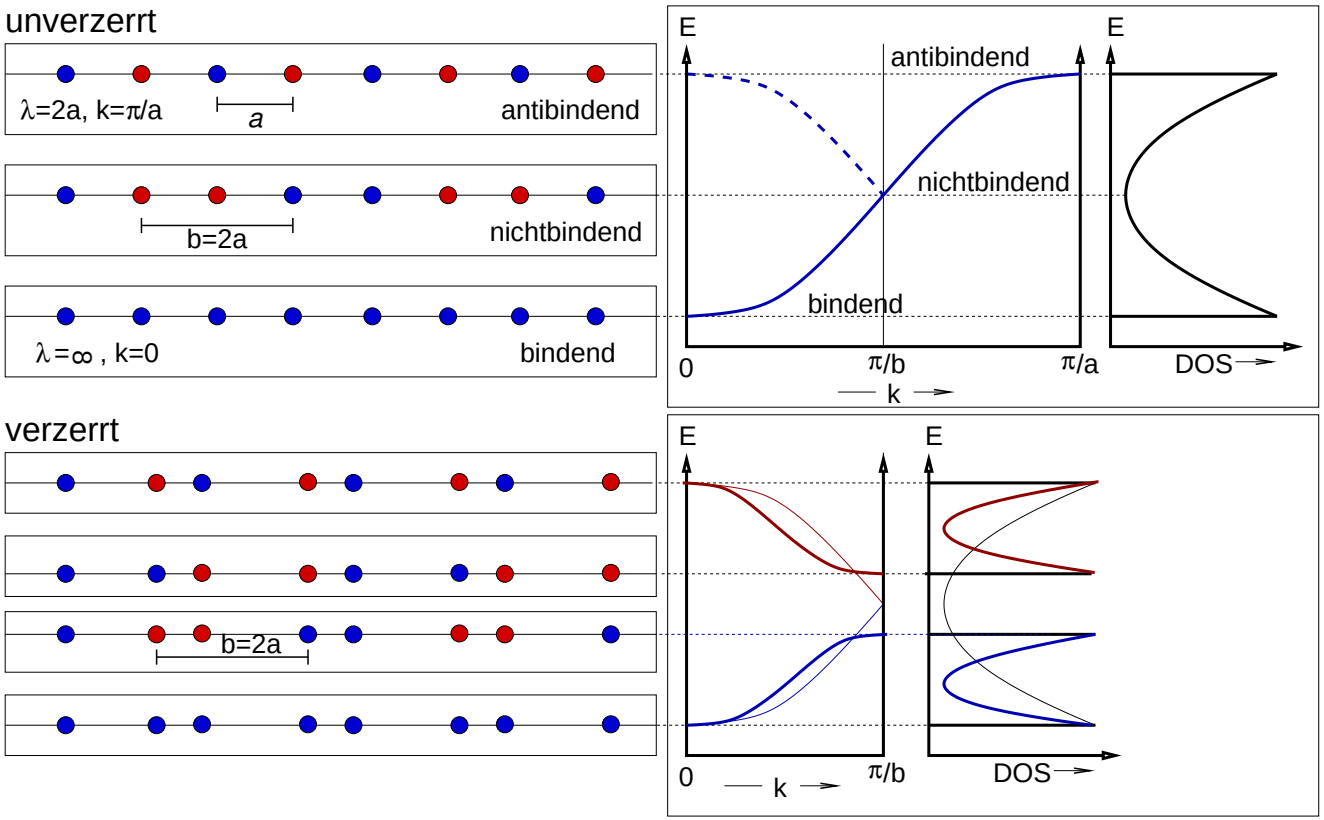
- unverzerrt (oben)
  - Bandstruktur in k, einfache Gitterkonstante a
  - Beschreibung mit doppelter Gitterkonstante ($b = 2a$)
  - doppelt soviele AO in der EZ $\mapsto$ doppelte Zahl von Bändern
  - E-k-Plot: da b=$2a$ $\mapsto$ k nur bis $\frac{\pi}{b} = \frac{\pi}{2a}$
  - entspricht 'Zurückfalten'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

Falten von Bändern



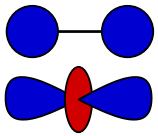
- verzerrt (unten)
  - verzerrte $1s$ H-Kette
  - Beschreibung nur in b $(= 2a)$ möglich (2 Bänder, 2 AO/EZ)
  - bei halber Besetzung des Bandes:
    $\mapsto$ günstige/ungünstige VZ-Verteilung $\mapsto$ Bandlücke
  - 2 neue Bänder:

Falten von Bändern

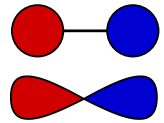


- <u>unteres Band</u> (H_2, σ-bindend)
  - von Γ steigend
  - MO aus 2 $1s$ mit gleichem VZ:

    Symmetrie wie s oder d_{z^2}



- <u>oberes Band</u> (H_2, σ-antibindend)
  - von Γ 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: α-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: α-Po, P, As, Se (s.a. IV)
5. Zusammenfassung

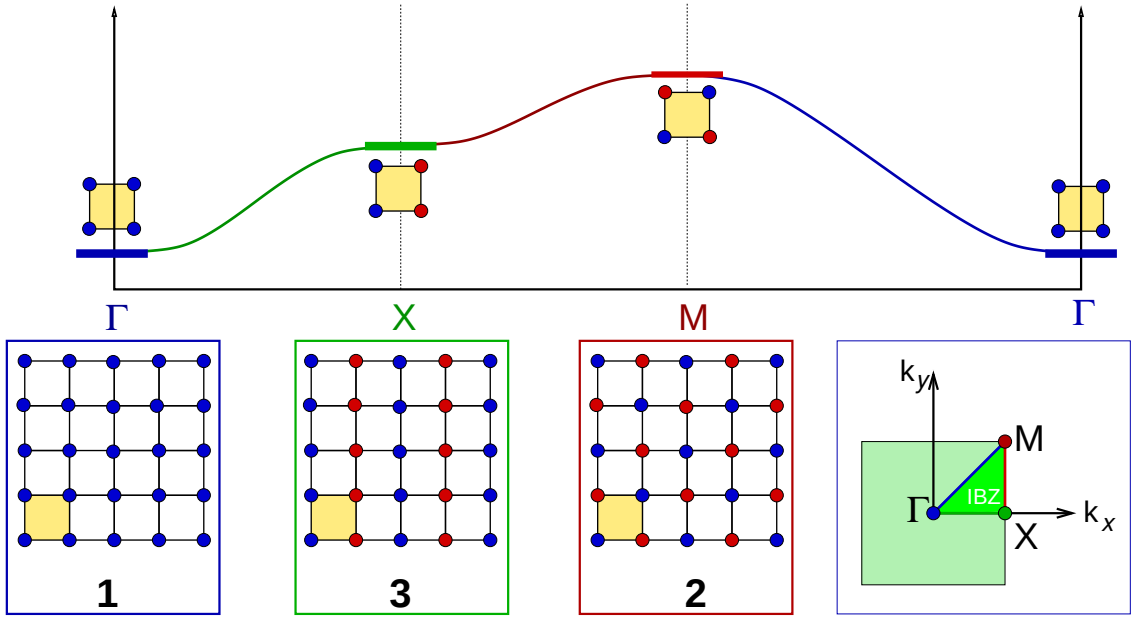
2-dimensionaler Fall

- 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: α-Po, P, As, Se (s.a. IV)
5. Zusammenfassung

s-AO im quadratischen Gitter, Realraum

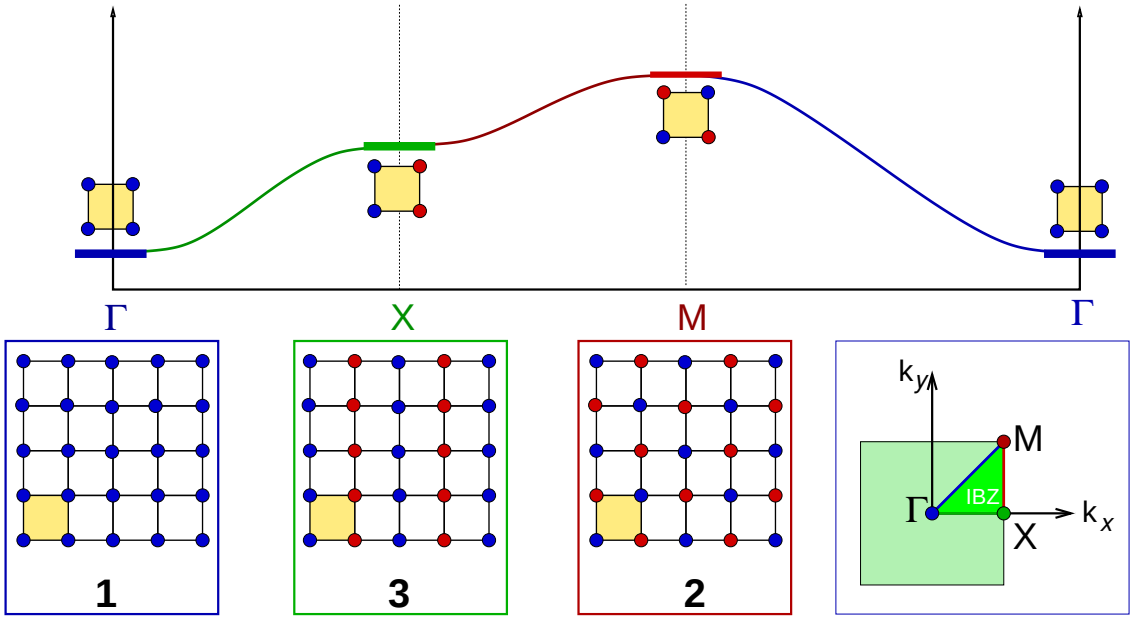
- Struktur $a = b$
- EZ enthält $4/4 = 1$ AO $\mapsto$ 1 Band/AO



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

s-AO im quadratischen Gitter, k-Raum

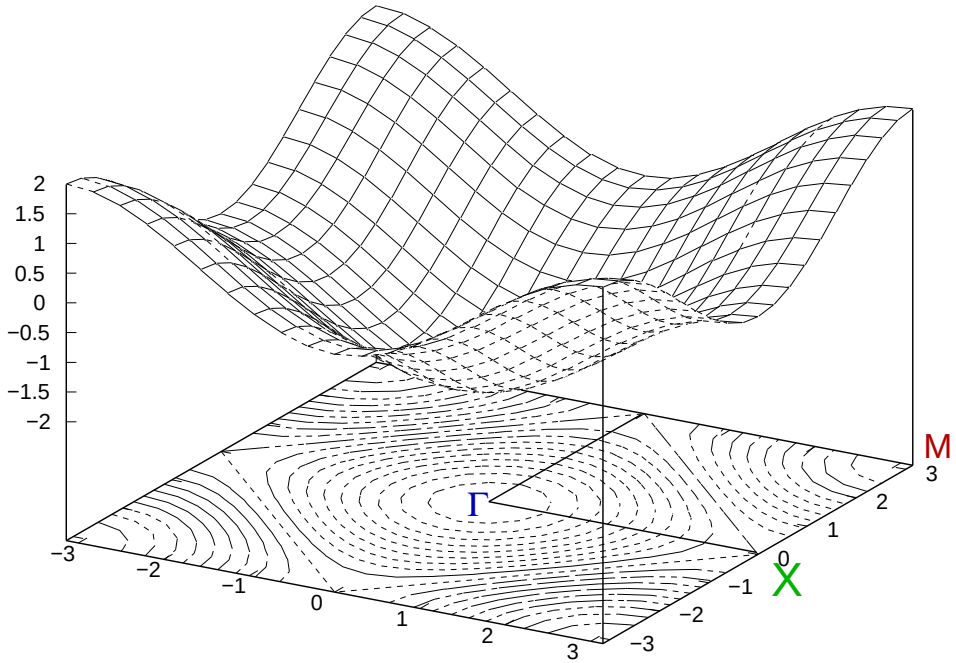
- Bloch-Funktion beschreibt VZW
- $\vec{k}$ ist Vektor mit den Komponenten $k_x = \frac{2\pi}{\lambda_x}$ und $k_y = \frac{2\pi}{\lambda_y}$



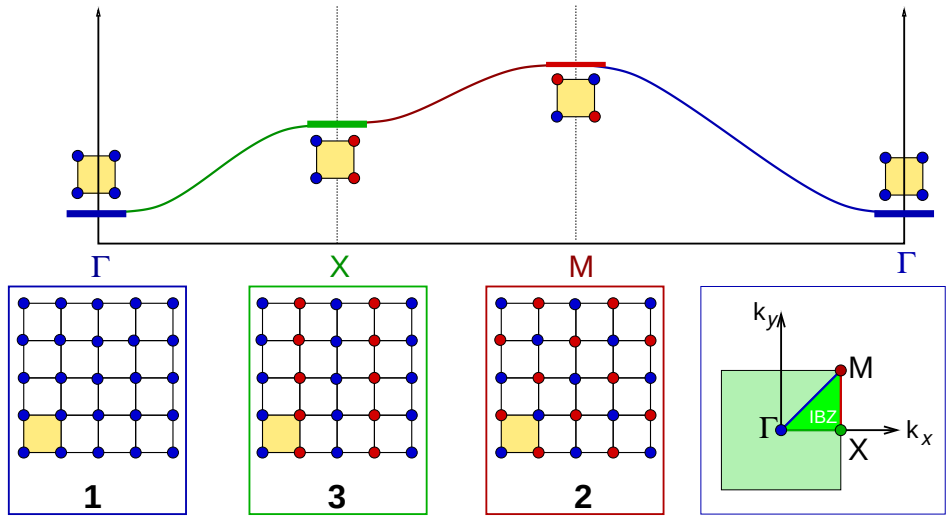
- für die drei Spezialfälle:
  1. $\lambda_x = \lambda_y = \infty \mapsto k_x = k_y = 0$
     = Nullpunkt der k-Fläche (Γ-Punkt)
  2. $\lambda_x = \lambda_y = 2a = 2b \mapsto k_x = k_y = \frac{\pi}{a} = \frac{\pi}{b}$
     k_x und k_y maximal (M-Punkt)
  3. $k_x = \frac{\pi}{a}$ und $k_y = 0$ (X-Punkt)

Bandstruktur

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



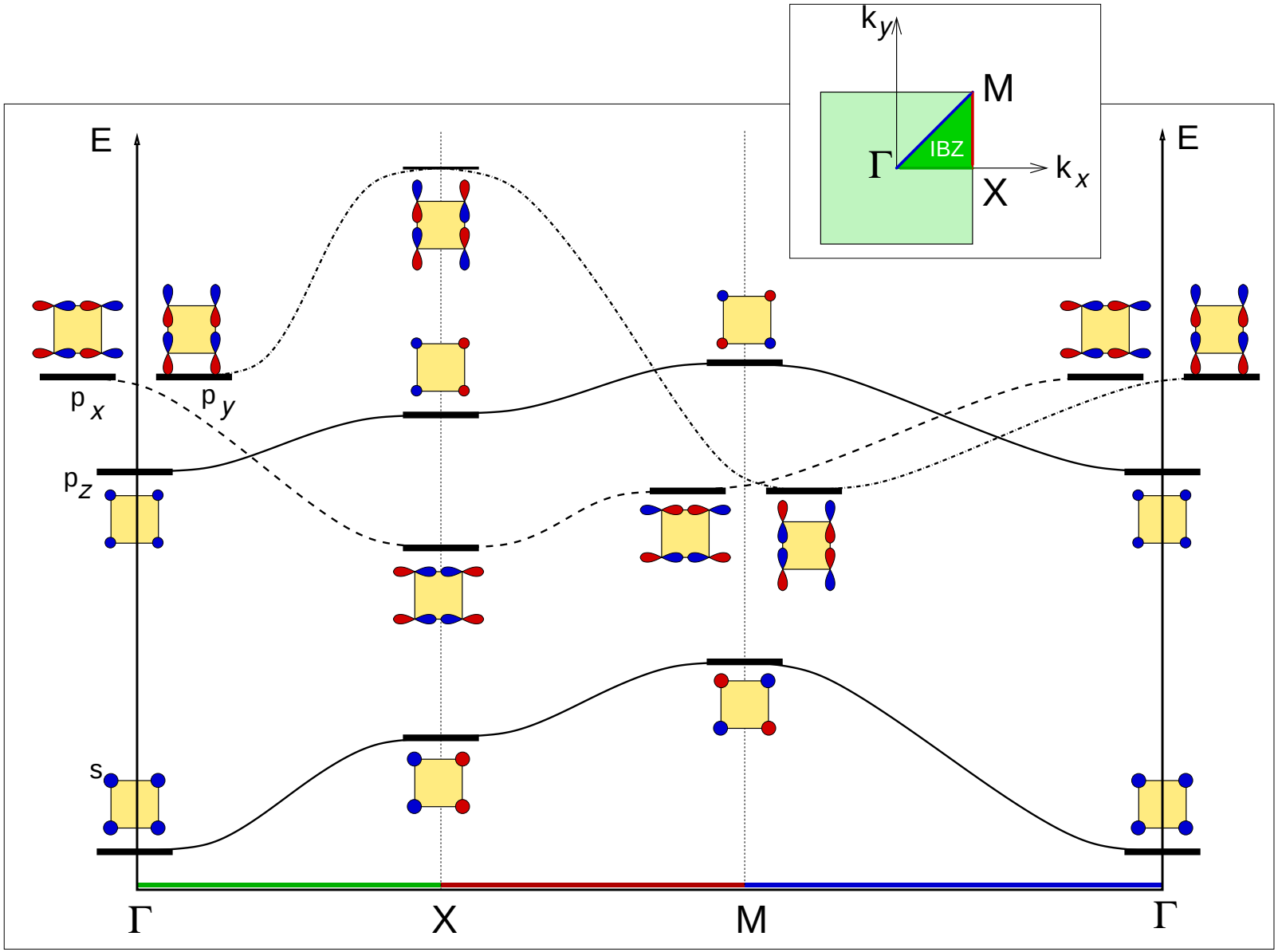
komplette Bandstruktur



Bandstruktur entlang eines k-Pfads

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

Squarium: s- und p-Bänder



Übung: Squarium: *d*-Bänder

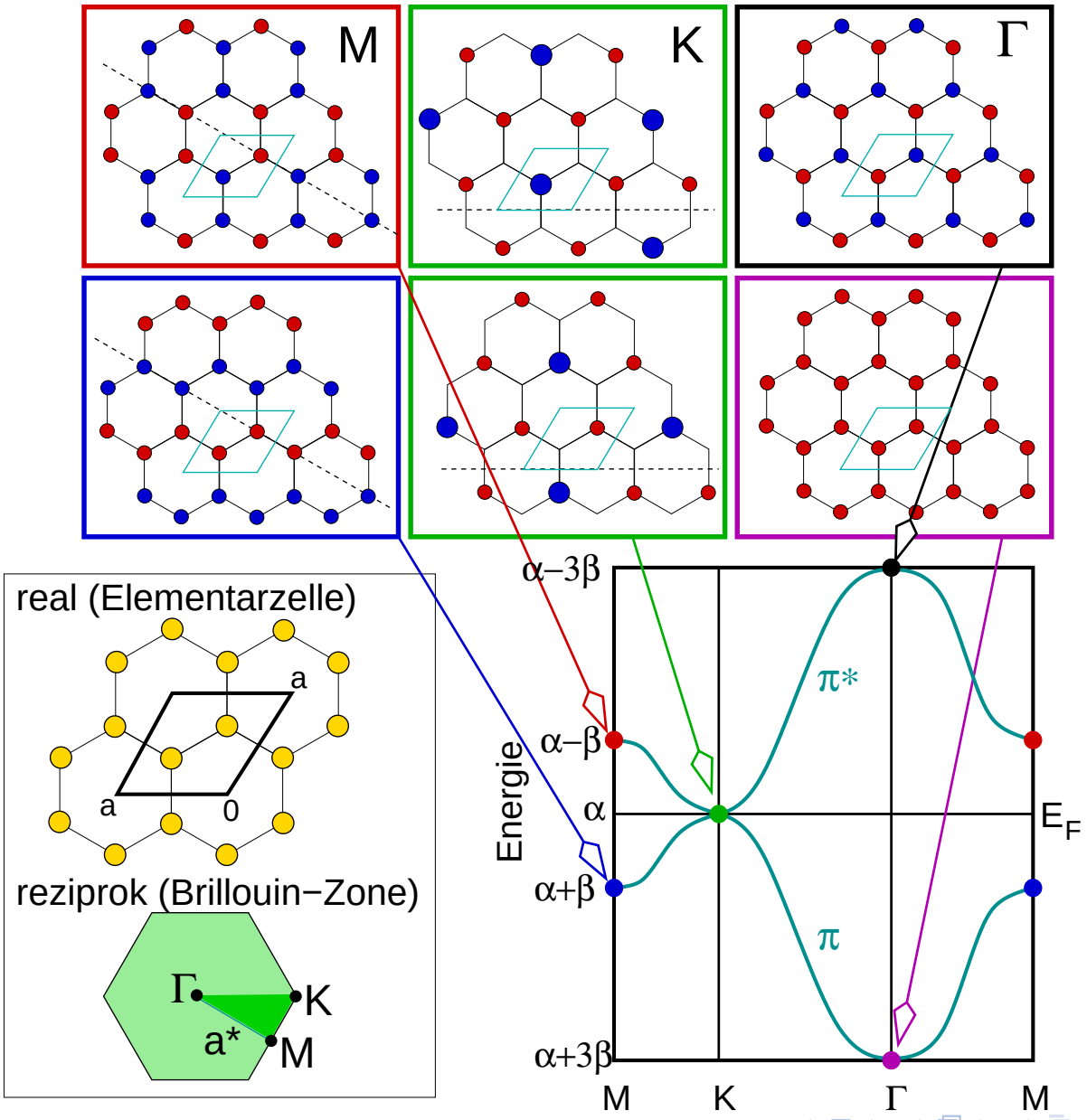
1. Zeichnen Sie die reale Struktur von Squarium und die reziproke k-Ebene mit den speziellen Punkten Γ, X und M.
2. Skizzieren Sie die Bandstruktur (Pfad Γ→X→M→Γ) der Bänder, die sich durch Linearkombination der d_{xy}- und der $d_{x^2-y^2}$-Atomorbitale ergeben (s. 3).
3. Begründen Sie den Bandverlauf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

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

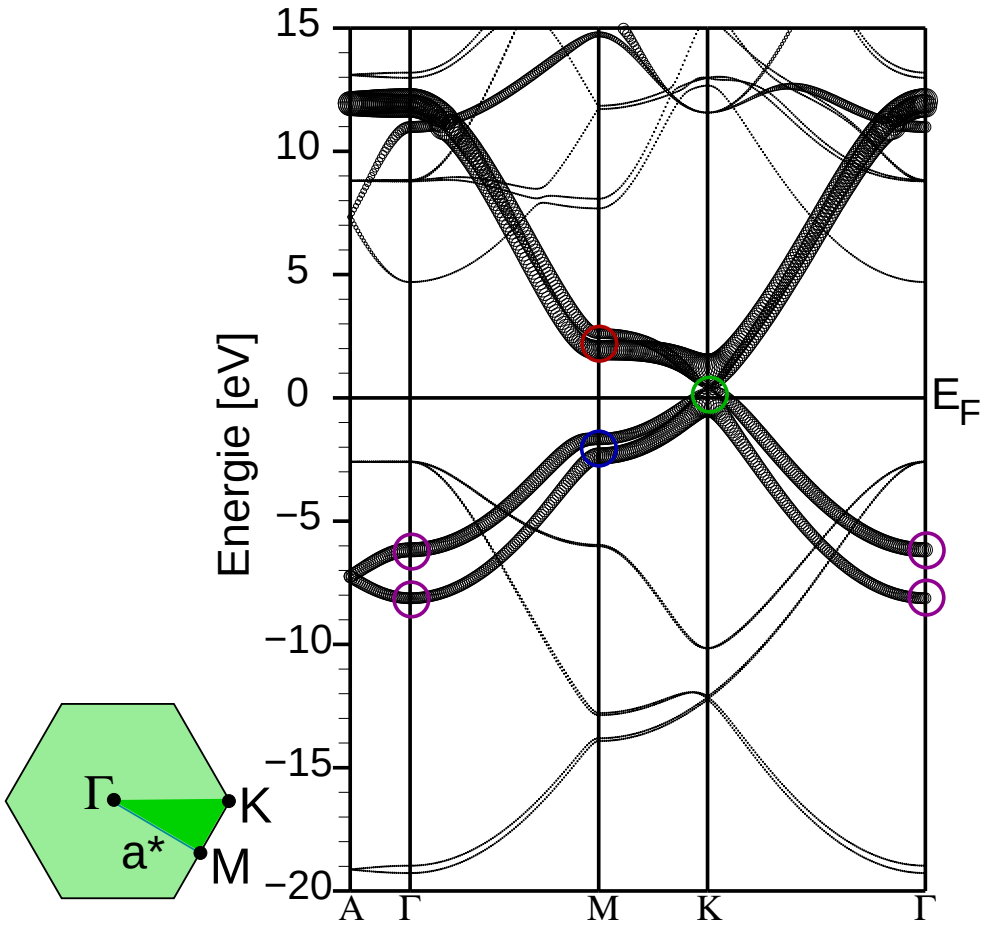
Übung: Squarium: d-Bänder

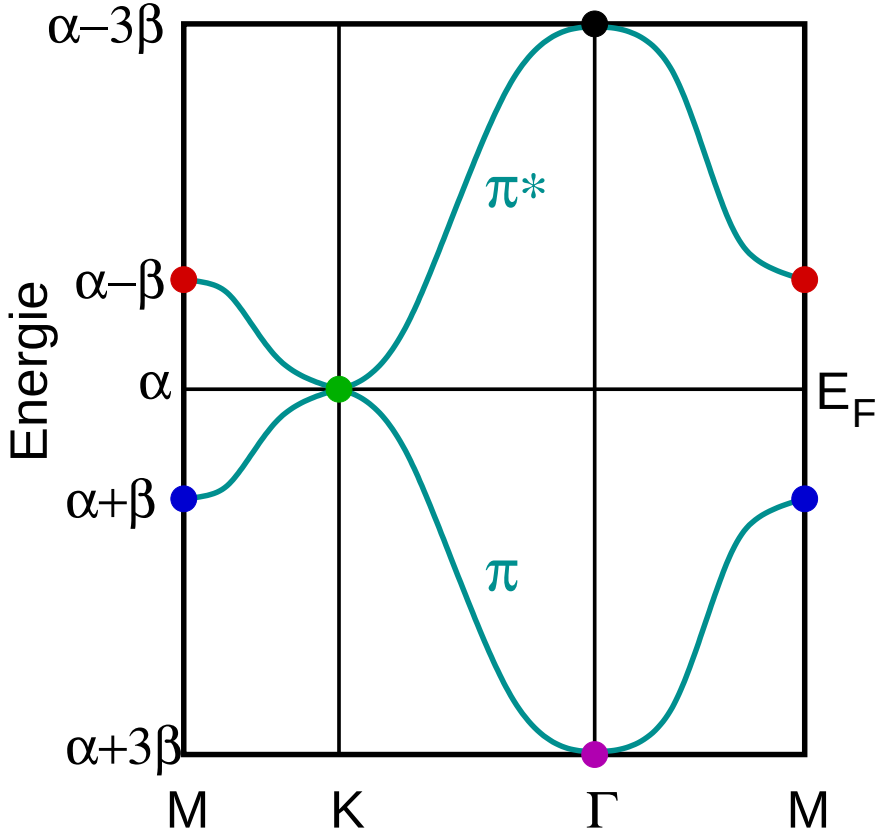
1. 0-dimensionaler Fall: Atome + Moleküle (Wdh.)
   - Atomorbitale
   - Molekülorbitale (LCAO und daraus folgende 'Lösungs'-Ansätze)
2. 1-dimensionaler Fall: Unendliche Ketten
   - Realraumdarstellung
   - k-Raum-Darstellung, Bandstruktur
   - Peierls-Verzerrung, Falten von Bändern
3. 2-dimensionaler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

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



Graphit (FP-LAPW-Rechnung)





FP-LAPW-Rechnung, 1000 k-Punkte, PBE-GGA, Wien2k, C(1)-p_z FAT-band

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: α-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: α-Po, P, As, Se (s.a. IV)
5. Zusammenfassung

3-dimensionaler Fall

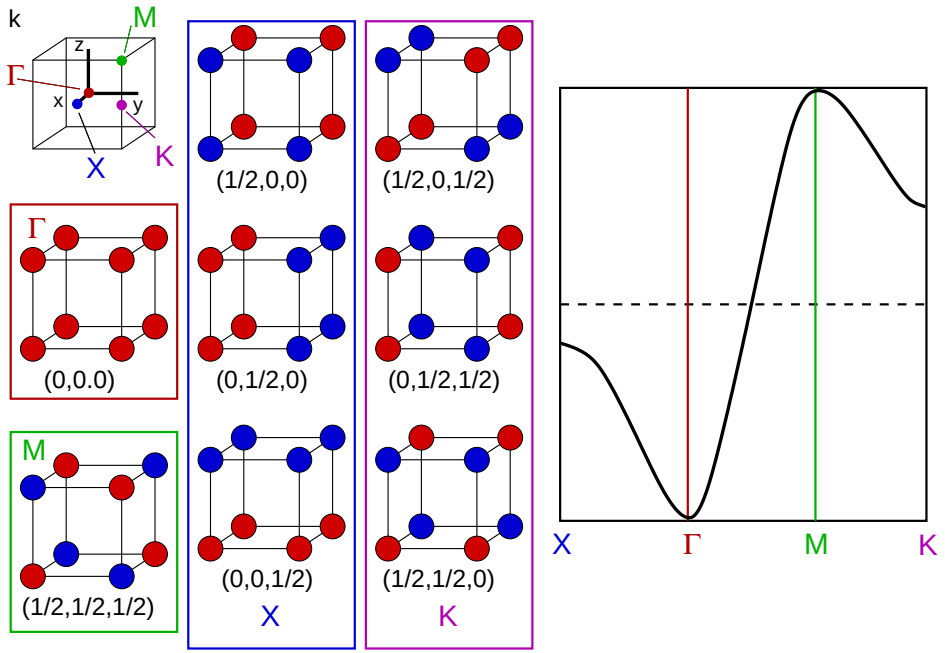
- reale Festkörper
- $\vec{k} \mapsto$ Vektor in 3D
- $\mapsto$ Plot $E \sim k_{x,y,z}$ unmöglich
- $\mapsto$ Projektionen entlang ausgezeichneter Richtungen ('Spaghetti'-Plots)
- Brillouin-Zone (Wigner-Seitz-Zelle, erlaubte Bereiche für k) ist dreidimensionaler Körper
- E_F in $\vec{k} \mapsto$ Fermi-Fläche
- einfachstes Modell: Cubium
- reale Struktur: α-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: α-Po, P, As, Se (s.a. IV)
5. Zusammenfassung

Kubisch primitives Gitter (Cubium)

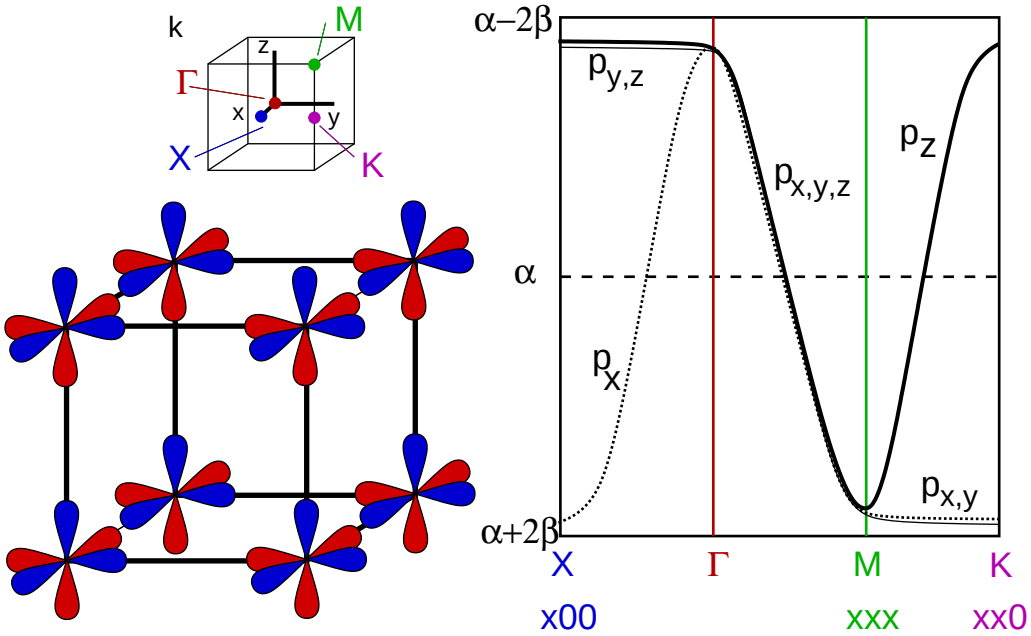
- Struktur: α-Po-Typ, Cubium, kubisch primitives Gitter
- 1 AO/EZ $\mapsto$ 1 Band/Orbital des Atoms
- BZ = Würfel
- Punkte im k-Raum:
  1. Γ = Ursprung (Zonenzentrum)
  2. X: $(0,0,\frac{1}{2})\frac{2\pi}{a}$
     (d.h. maximaler VZW entlang einer der Achsen)
  3. K: $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})\frac{2\pi}{a}$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

LCAO von s-AO



1. Γ: alle VZ gleich $\mapsto$ günstigster Fall: 6× bindende Nachbarn
2. M: maximaler VZW entlang [111]
   $\mapsto$ damit auch maximaler VZW in x, y und z
   $\mapsto$ ungünstigster Fall: 6× antibindend
3. X: nur in eine Richtung (X) maximale VZW
   $\mapsto$ bindende WW in die beiden anderen Richtungen
   $\mapsto$ energetisch noch günstig: 4× b., 2× a.b.
4. K: in 2 Richtungen max. VZW $\mapsto$ ingesamt antibindend: 2× b., 4× a.b.

LCAO von p-AO

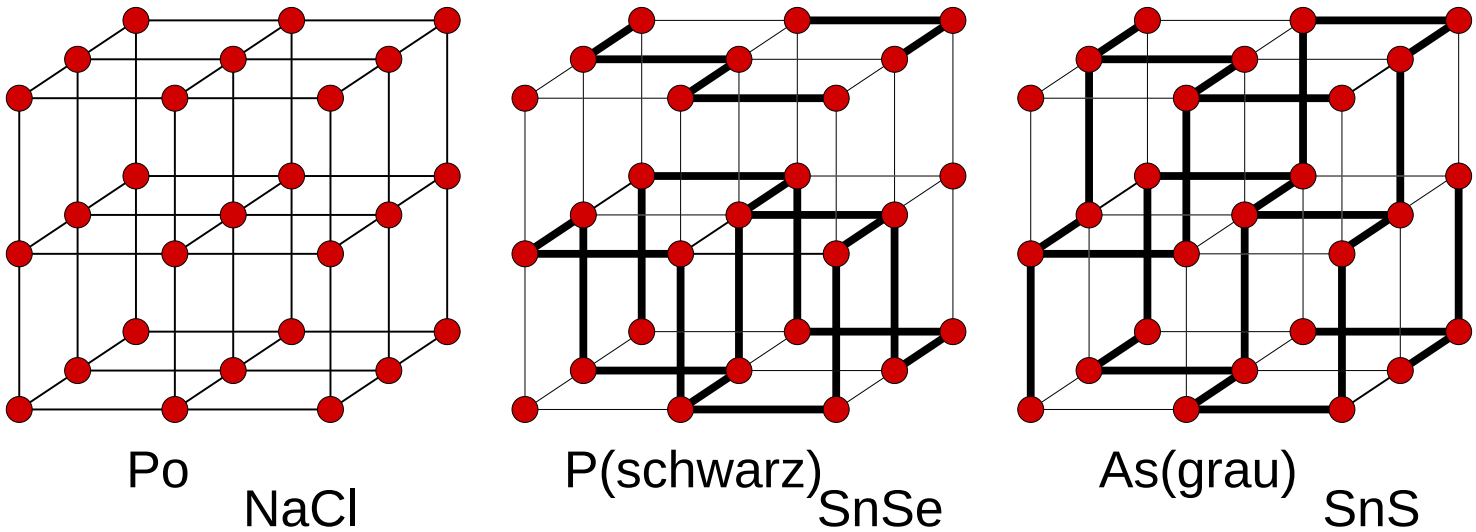


- ohne π-WW !
- spezielle Punkte und Pfade im k-Raum:
  - Γ: alle mit gleichem VZ $\mapsto$ nur a.b. WW
  - $\Gamma \Longrightarrow X$: $\mapsto$ in x mehr VZW
    $\mapsto$ p_x Bänder fallen von Γ nach X
    $\mapsto$ p_y und p_z bleiben gleich (VZ egal, da keine WW)
  - $\Gamma \Longrightarrow M$ ([111]): $\mapsto$ in alle Richtungen mehr VZW $\mapsto$ alle Bänder fallen
  - M: für alle p-AO bindende WW
  - $M \Longrightarrow K$ ($xx0$): $\mapsto$ 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: α-Po, P, As, Se (s.a. IV)
5. Zusammenfassung

Beispiele: α-Po, Stabilität von P, As, Se (s.a. IV)

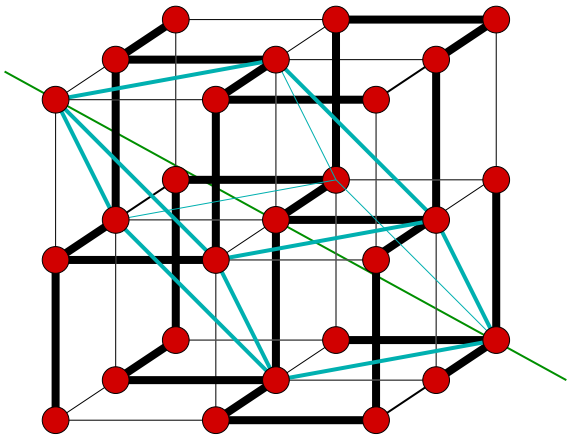
- Strukturstabilisierung analog H-1s-Kette im 1D
  - Peierls-Verzerrung, Bildung von H_2, Zellvergrösserung
  - Entartung bei Halbbesetzung des Bandes aufgehoben ('Falten' des Bandes)
  - Bandlücke
  - E-Gewinn für System
- analog in 3D ausgehend von α-Po $\mapsto$ Verzerrungsvarianten
  - s^2p^3: $P_{schwarz}$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

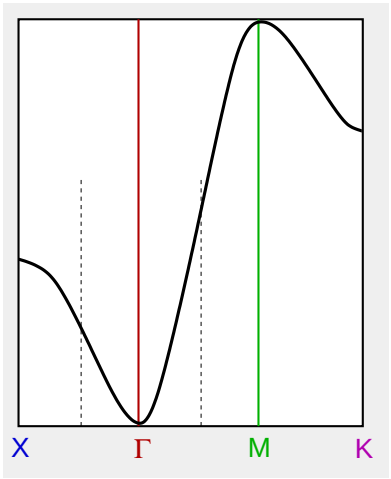


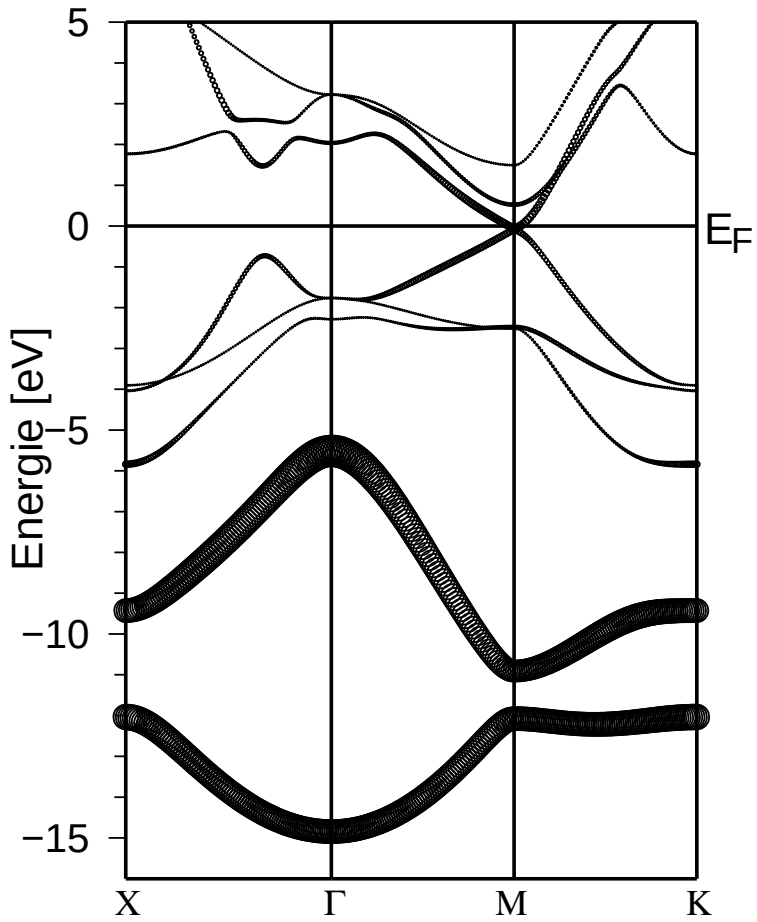
  - s^2p^4: Se (CN 2+4)
  - insgesamt 36 Möglichkeiten der Strukturverzerrung

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: α-Po, P, As, Se (s.a. IV)
5. Zusammenfassung

Zusammenfassung

- Wdh. AO, MOs mit LCAO (Symmetrie nützlich)
- Translation: Bildung von Bloch-Summen $\mapsto$ k-Abhängigkeit von ψ
- 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