

Asheroff / Mermin - Standard

Hanklinger - gut, nahe an Vorlesung

Ibach / Lüth - Populär

Kittel: Einführung - eher zum Nachschlagen

Bindungen (Bilder)

Bindungstypen: in der Natur häufig Mischformen

Bsp. $\text{Ge} \rightarrow \text{GaAs} \rightarrow \text{GaSe} \rightarrow \text{KCl}$

7.2 Kovalente Bindung

durch Überlapp der Wellenfkt. zwischen
nahesten Nachbarn.

\Rightarrow Wie erhält man eine Molekülwellenfkt.?

Näherungsverfahren

z.B. Variationsverfahren

SGL für Molekül $H\psi = E\psi$ ψ exakte Wg.

Erwartungswerte der Energie $E = \frac{\int \psi^* H \psi dx}{\int \psi^* \psi dx}$

Satz (ohne Bew) Sei $\psi' \neq \psi$ Näherungslösung,
dann gilt für Grundzustand

$$E \leq E'$$

1. Man "rate" gute Näherungen $\psi'(a, b, c, \dots)$

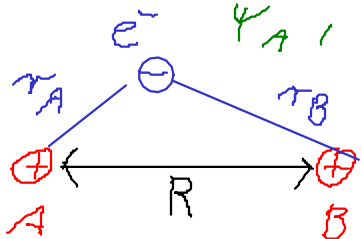
2. Man minimiere $E'(a, b, c, \dots)$ d.h. man
wähle a, b, c, \dots so, dass $\frac{\partial E'}{\partial a} = \frac{\partial E'}{\partial b} = \dots = 0$

Die versch. Methoden zur Berechnung von
Molekülorbitalen (MO) unterscheiden sich durch
die Wahl der ψ' .

a) LCAO - Methode (Lineare Kombination of Atomic Orbitals)

am Bsp. H_2^+ und H_2

Annahme $\psi' = c_A \psi_A + c_B \psi_B$
 ψ_A, ψ_B Eigenzustände der Atome A und B



Hamilton - Operator:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{zz'e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

(Es treten Terme auf $\int \psi_A^* H \psi_B dx = H_{AB}$)

* PDF *

$$\Rightarrow E_{\pm} \approx E_{\pm}' = \frac{H_{AA} \pm H_{BB}}{1 \pm S} \quad (S = \text{Überlapp})$$

mit $c_A = \pm c_B$ für gleiche Atome $A=B$

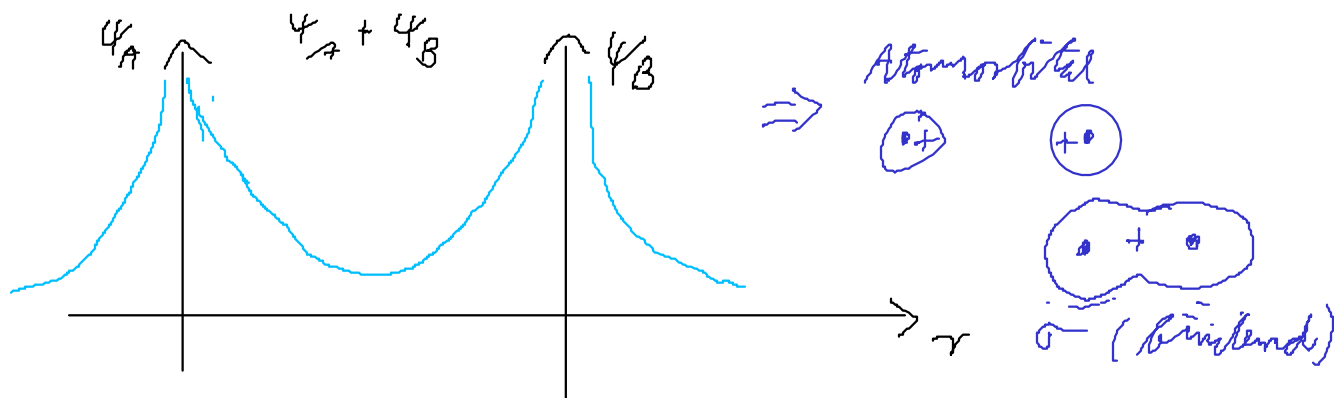
2 Lösungen

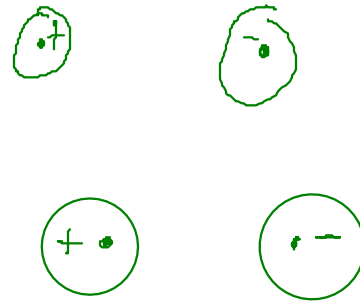
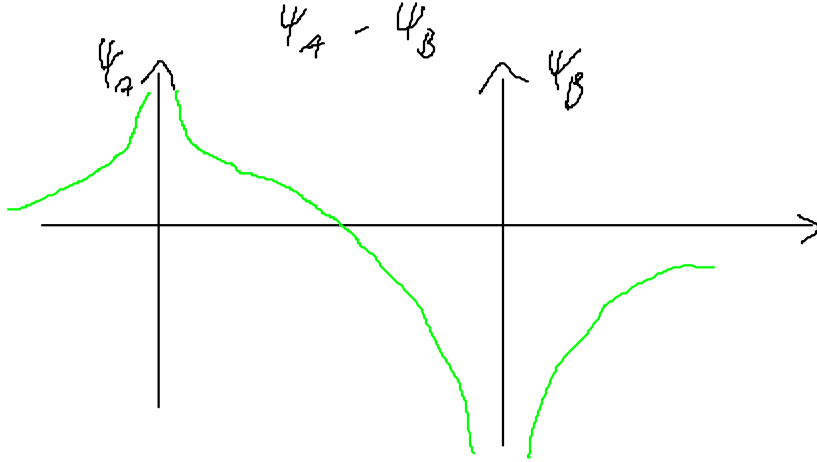
$E = E_-$ zugehör. Wellenfkt.

$$\psi_- \sim \psi_A - \psi_B \quad \text{antisymmetrisch}$$

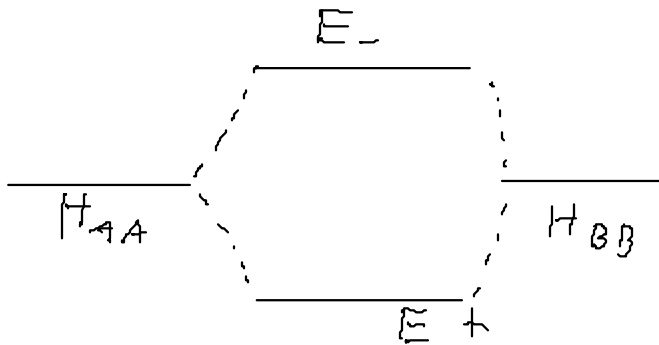
$$E = E_+$$

$$\psi_+ \sim \psi_A + \psi_B \quad \text{symmetrisch}$$

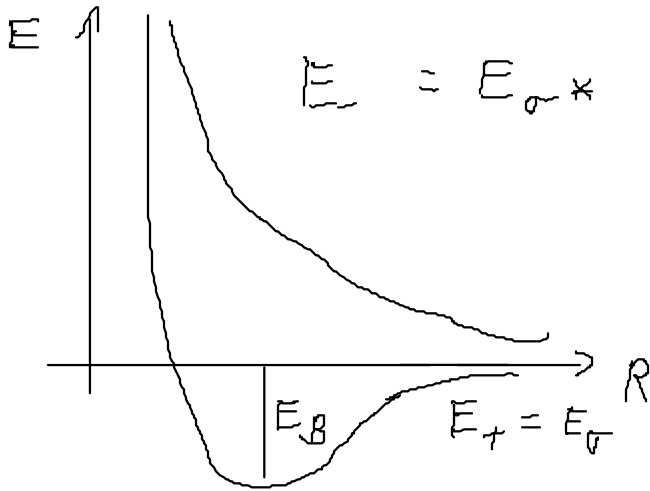




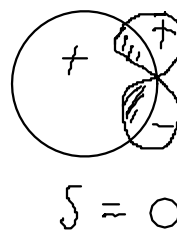
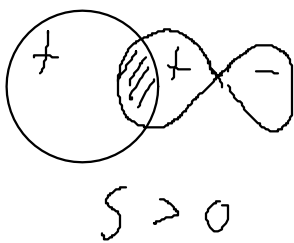
σ^* antibindend



Für verschiedene R (Kernabstände) E_{\pm} berechnen



Bedingung für kovalente Bindung:
 guter Überlapp der Atomorbitale
 Symmetrie der Orbitale



\Rightarrow kovalente Bindung ist gerichtet

H_2^+ und H_2 : in dieser Näherung haben beide gleiche MO, bei H_2 gehen beide e^- in den Grundzustand E_g

\Rightarrow Spineinstellung $\uparrow\downarrow$ $S=0$

Singulett

im antibindenden Zustand E_{g^*}

$\uparrow\uparrow$ $S=1$ Triplett

Bindungsenergie $E_B(H_2) = 4,72 \text{ eV}$

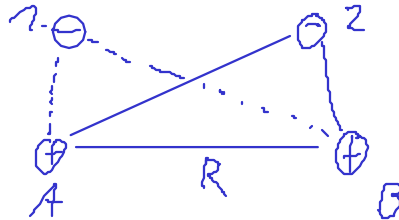
$< 2 E_B(H_2^+) = 5,3 \text{ eV}$

wegen Coulomb-WW zwischen den e^-

Dies ist in dieser Form der LCAO berücksichtigt

a) Valenzbindungsansatz (Heitler-London)

am Bsp. H_2



Ansatz für 2-El. Wellenfkt. $\Psi'(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$

$$\Psi_1 = \psi_A(\vec{r}_1) + \psi_B(\vec{r}_2)$$

$$\Psi_2 = \psi_A(\vec{r}_2) + \psi_B(\vec{r}_1)$$

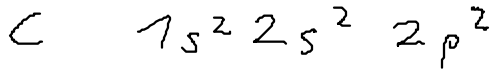
Ansatz $\Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = a \Psi_1 + b \Psi_2$

E' für diese Ψ' berechnen und minimieren.

(Wellenfkt. passend wählen - daher diese Methode)

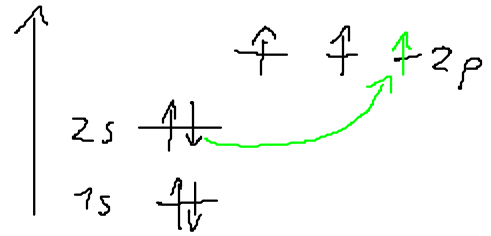
Bsp für kovalente Bindung

1. CH₄ - Molekül



im Grundzust. $2s^2 2p^2$ nur

2 Bindungen möglich

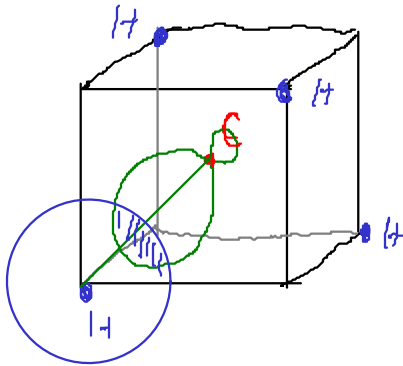


Bei 4wertigen C-Verbindungen

Promotion eines El. 4,2 eV notwendig

Anschließende Hybridisierung zu vier sp^3 -Orbitalen und Bindung bringt insgesamt Energiegewinn

sp^3 -Hybridorbitale zeigen auf 4 Eckpunkte eines Tetraeders



2. Diamantgitter

sp^3 -Hybridorbitale eines C-Atoms überlappen mit denen benachbarter C-Atome

Auch Si, Ge, α -Zn haben Diamantstruktur

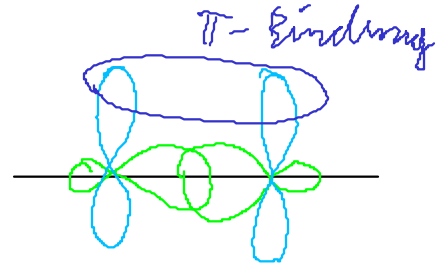
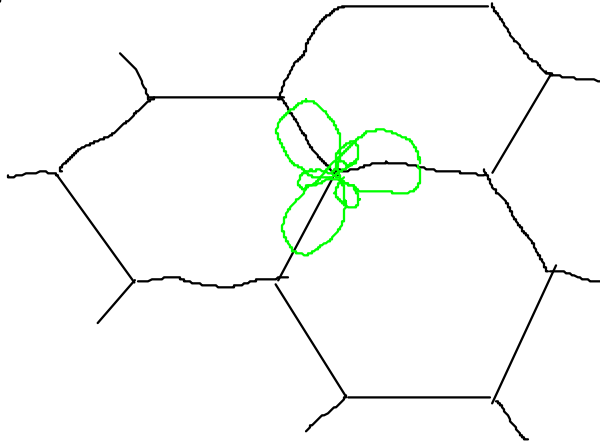
	Abstand (nächster Nachbar)	E_B (eV/Atom)
C	1,54 Å	7,3
Si	2,35	4,64
Ge	2,45	3,87
α -Zn	2,87	3,12

Auch niedrigere Hybridisierungsstufen sind möglich
z.B. sp^2 aus $2s$, $2p_x$, $2p_y$ Orbitalen

$2p_z$ übrig

↳ kann π -Bindung mit Benachbarten
C-Atome eingehen

z.B. Graphit (PDK)



oder Fullerene (C_{60}) [Kroto, Smalley, Curl]
Kohlenstoff-Nanoröhren (ein oder mehrwandig)
je nach Wickel-Richtung ("chiraler Winkel")
metallisch oder halbleitend

Schichtstrukturen

Festkörper aus	5. Gruppe	z.B. As	sp^2 -Hybr.
Kettenstrukturen	6. "	z.B. Se	sp -Hybr.