

15.01.2026

A large, semi-transparent watermark graphic of a classical bust of a man's head and shoulders, rendered in a light grey-blue color, occupies the left side of the slide.

Festkörper- und Materialchemie

Jun.-Prof. Dr. Markus Suta

Anorganische Photoaktive Materialien
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf



www.photoaktivematerialien.hhu.de



markus.suta@hhu.de



[@markussuta.bsky.social](https://markussuta.bsky.social)

Klausurtermine:

1. Versuch

AC-M – Teil 1: **Mo, 23.02.2026** – HS 6C, 5L (08:00 Uhr – 11:30 Uhr)

AC-M – Teil 2: **Mo, 27.02.2026** – HS 6J (08:00 Uhr – 11:30 Uhr)

2. Versuch

AC-M: **Mo, 25.03.2026** – HS 6J (08:00 Uhr – 11:30 Uhr)

Updates auch im HIS-LSF verfolgen!

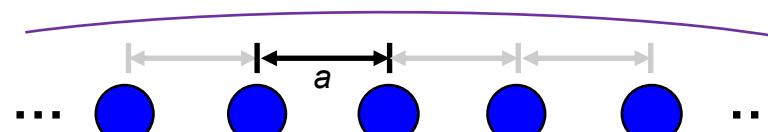
Heutiger Ablaufplan

Lernziel für heute:

- (Reale) Bandstrukturen in 2D und 3D

Wiederholung: Eine alternative Sicht auf Energiebänder

Betrachten wir jetzt mal folgende Analogie:



Vollständig bindend, keine Knoten, niedrige Energie E

$$\lambda \rightarrow \infty$$

$$k = 0$$

Wir definieren den Betrag des **Wellenvektors** k so:

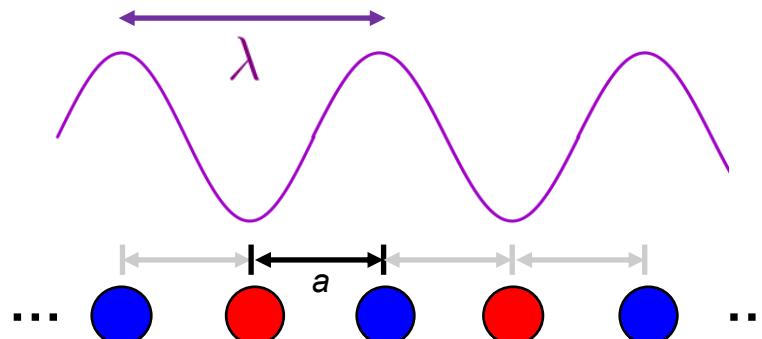
$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

vollständig **bindend**, **keine Knoten**, **niedrige** Energie E

k ist ein Maß für die Zahl der Knoten: Ist $k = 0$, keine Knoten, ist $k = \frac{\pi}{a}$, alternierendes Muster mit vielen Knoten!

$$\lambda = 2a$$

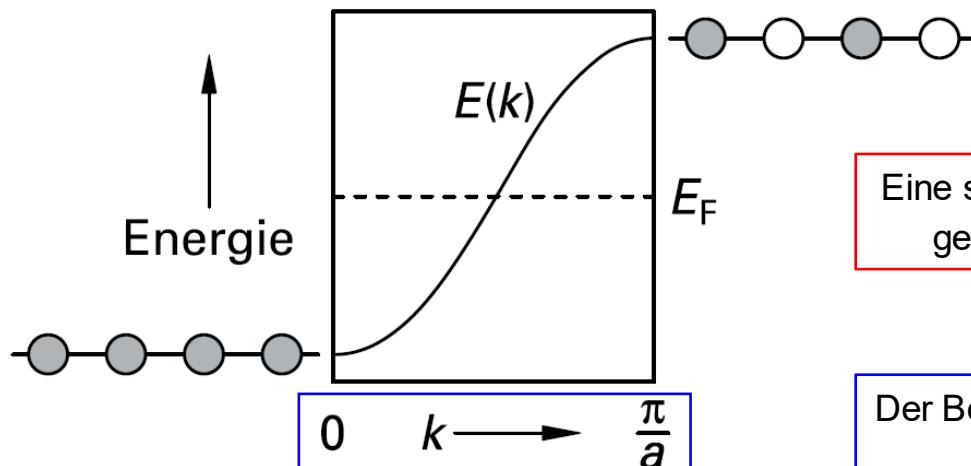
$$k = \frac{\pi}{a}$$



vollständig **antibindend**, **viele Knoten**, **hohe** Energie E

Wiederholung: Bandstruktur des 1s-Bands der H-Atome

Tragen wir also nun jede Energie einer möglichen Variante des 1s-Orbitalüberlapps der linearen H-Atomkette gegen unseren „Knotenzähler“ k auf, dann erhalten wir folgendes:

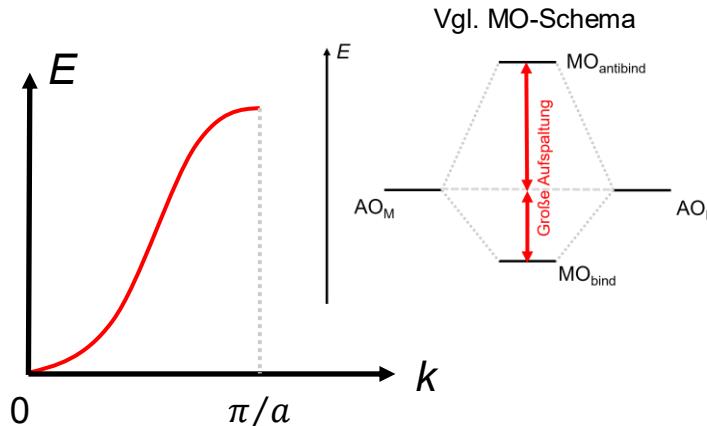


Eine solche Darstellung, bei der die Energie der Kette gegen k aufgetragen wird, heißt **Bandstruktur**.

Der Bereich in dem die Bandstruktur aufgetragen wird, heißt (1.) **Brillouin-Zone**.

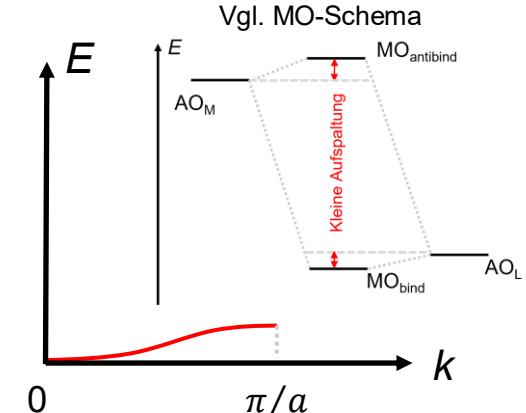
Info: Das sieht nur aus wie eine Kurve, tatsächlich sind es einfach $\sim N_A = 6 \cdot 10^{23}$ Punkte. Das ist ein quasi-kontinuierlicher Verlauf.

Wiederholung: Wie interpretieren wir Bandstrukturen?



Delokalisierte Elektronendichte im realen (Orts-)Raum
→ **steiles** Band im k -Raum

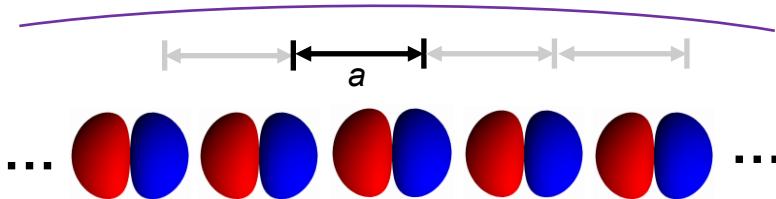
Typisch für **Metalle** und **Festkörper mit kovalentem Bindungsanteil**



Lokalisierte Elektronendichte im realen (Orts-)Raum
→ **flaches** Band im k -Raum

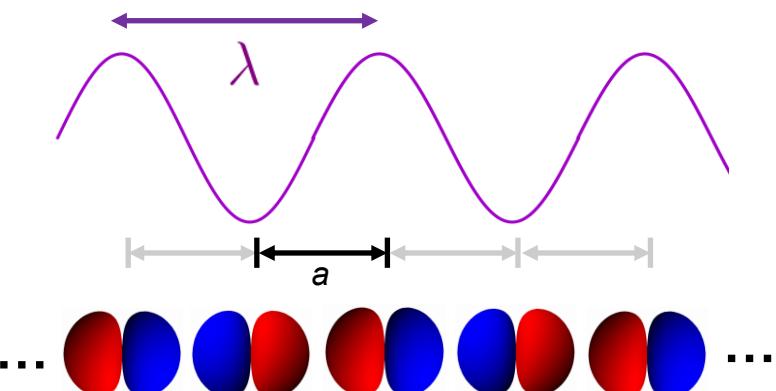
Typisch für **Halbleiter/Isolatoren** und **Festkörper mit ionischem Bindungsanteil**

Wiederholung: Der nächste Fall: p -Orbitale



$$\lambda \rightarrow \infty \\ k = 0$$

vollständig **antibindend**, viele **Knoten**, **hohe** Energie E

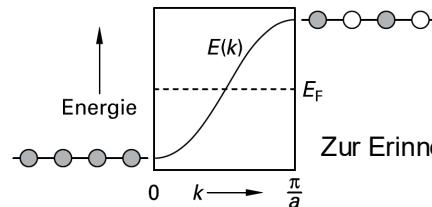
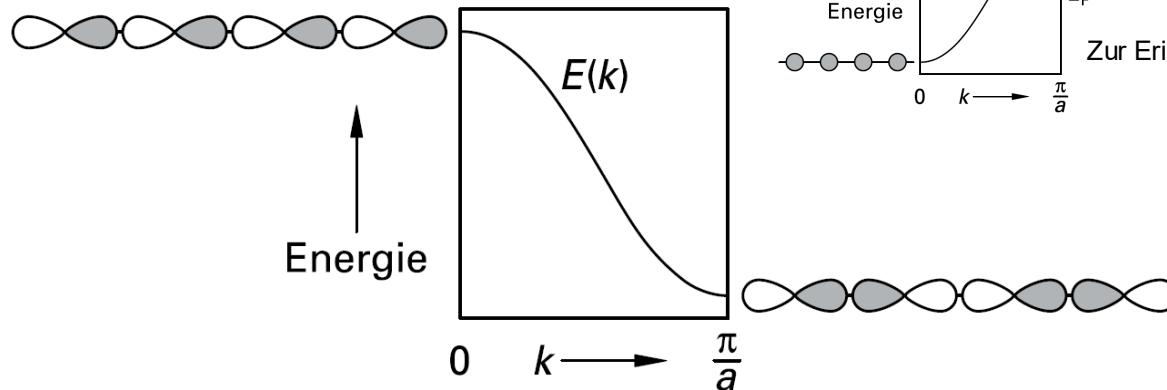


$$\lambda = 2a \\ k = \frac{\pi}{a}$$

vollständig **bindend**, **wenig** Knoten, **niedrige** Energie E

Wiederholung: Bandstruktur eines 2p-Bands

Tragen wir also nun jede Energie einer möglichen Variante des 2p-Orbitalüberlapps gegen den „Knotenzähler“ k auf, dann erhalten wir folgendes:

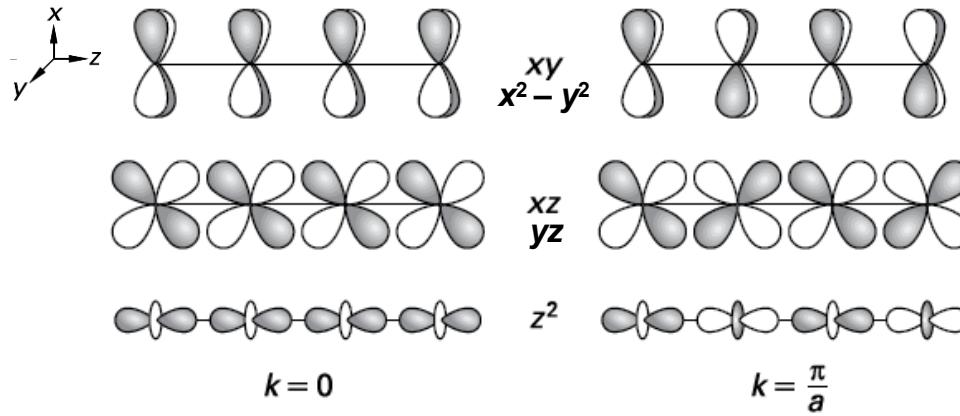


Zur Erinnerung: So sieht die Bandstruktur des 1s-Bands aus.

Info: Das sieht nur aus wie eine Kurve, tatsächlich sind es einfach $\sim N_A = 6 \cdot 10^{23}$ Punkte. Das ist ein quasi-kontinuierlicher Verlauf.

Die Bandstruktur eines **2p-Bands** läuft genau **umgekehrt** zu der eines **1s-Bands** in der **Brillouin-Zone!**

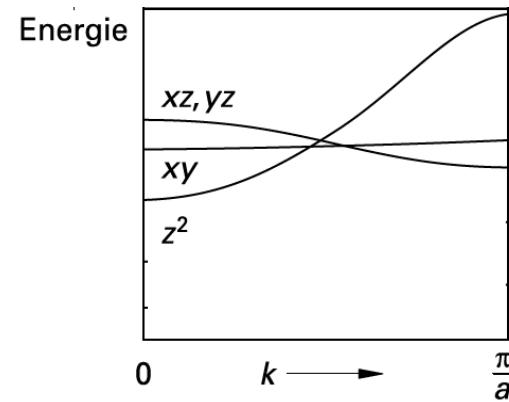
Wiederholung: Bandstruktur von d -Bändern



δ -artiger Überlapp → neu!
Flacher Verlauf

π -artiger Überlapp → sollte wie ein p -Band aussehen
„Mittelsteiler“ Verlauf, umgedreht

σ -artiger Überlapp → sollte wie ein s -Band aussehen
Steiler Verlauf



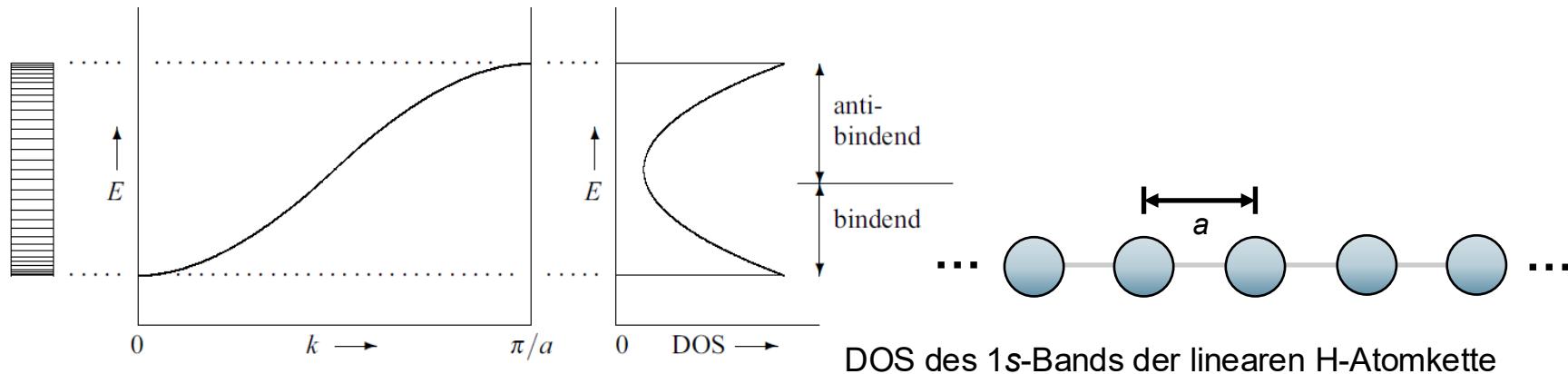
Versuchen Sie den Bandstrukturverlauf immer mit dem Orbitalüberlapp an den Zonengrenzen zu rationalisieren!

Wiederholung: Die Zustandsdichte (engl. density of states, DOS)

Bandstrukturen verraten viel, sind aber dennoch nicht direkt chemisch intuitiv. Wir denken eher in MO-Schemata.

Im Festkörper haben wir keine einzelnen molekularen Zustände mehr, sondern betrachten ja Bänder. Idee: Gibt es jedoch Zustände in einem bestimmten Energieintervall, die vornehmlich einer Sorte Orbital zuzuordnen sind?

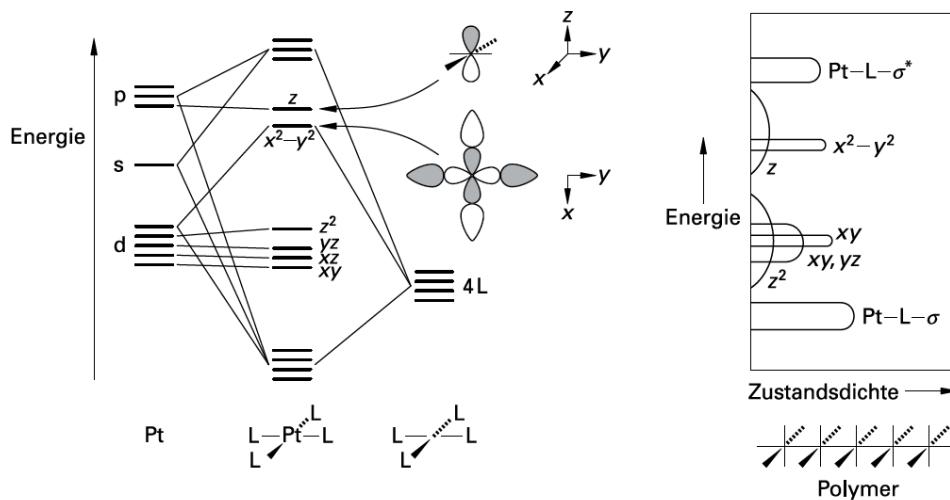
→ Konzept der **Zustandsdichte (DOS)**: $DOS(E) dE = \text{Zahl der Energieniveaus zwischen } E \text{ und } E + dE$



Die Verteilung der DOS korreliert mit der Steigung des Bands in der Bandstruktur:

Steile Bänder bewirken eine Verteilung der DOS über einen großen Energiebereich → **hohe Delokalisation!**

Flache Bänder bewirken eine Verteilung der DOS über einen kleinen Energiebereich → **hohe Lokalisation!**



Kurzum:

Breite, steile Bänder – breite DOS

Schmale, flache Bänder – schmale DOS

8. Einführung in Bandstrukturen und Zustandsdichten

Lehrbuchempfehlungen:

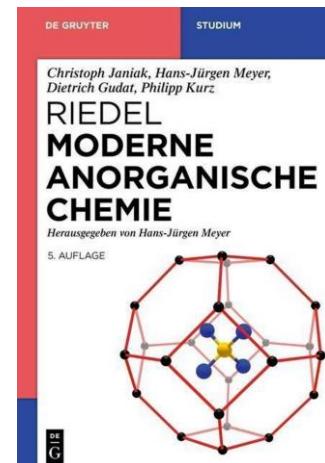
Die Begegnung von Chemie und Physik im Festkörper

Von Roald Hoffmann* *Angew. Chem.* 99 (1987) 871–906

<https://doi.org/10.1002/ange.19870990907>

Artikel im Uninetz oder per VPN-Client zugänglich

Beide Bücher als e-Books aus der ULB erhältlich



De Gruyter Verlag, Kapitel 2.6

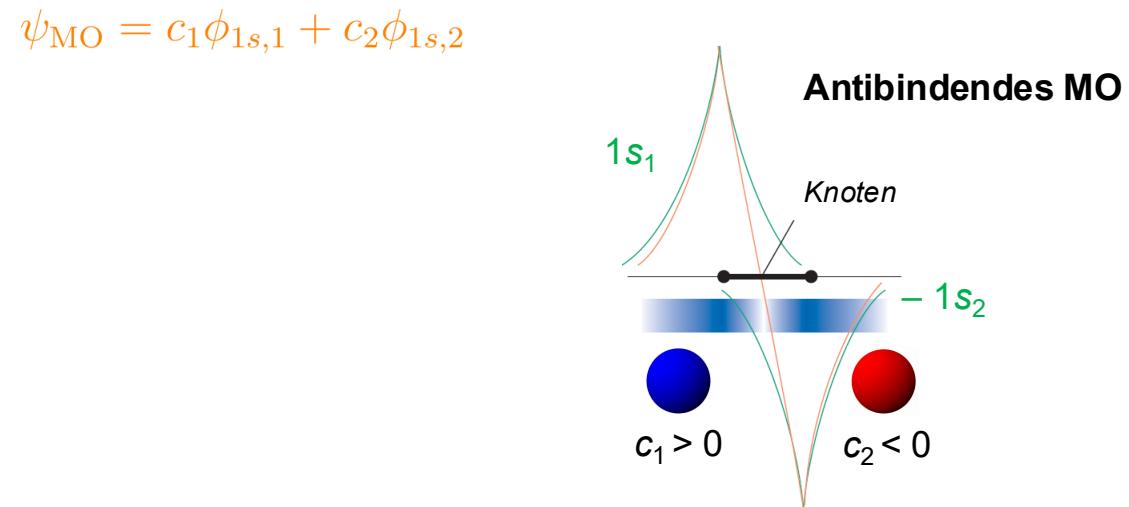
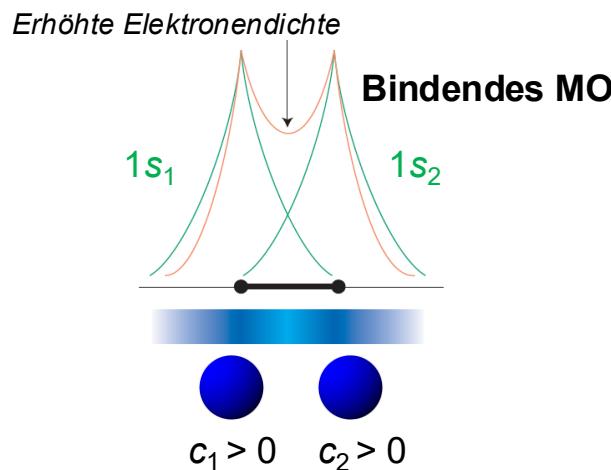


Vieweg & Teubner Verlag, Kapitel 10

Die gewichtete Zustandsdichte (engl. *crystal orbital overlap population* COOP)

Wir können die Analyse sogar dahingehend verfeinern, ob Teile der Bänder bindend oder antibindend sind.

Starten wir wieder beim zweiatomigen Molekül H₂. Zwei Arten von Molekülorbitalen (MOs):

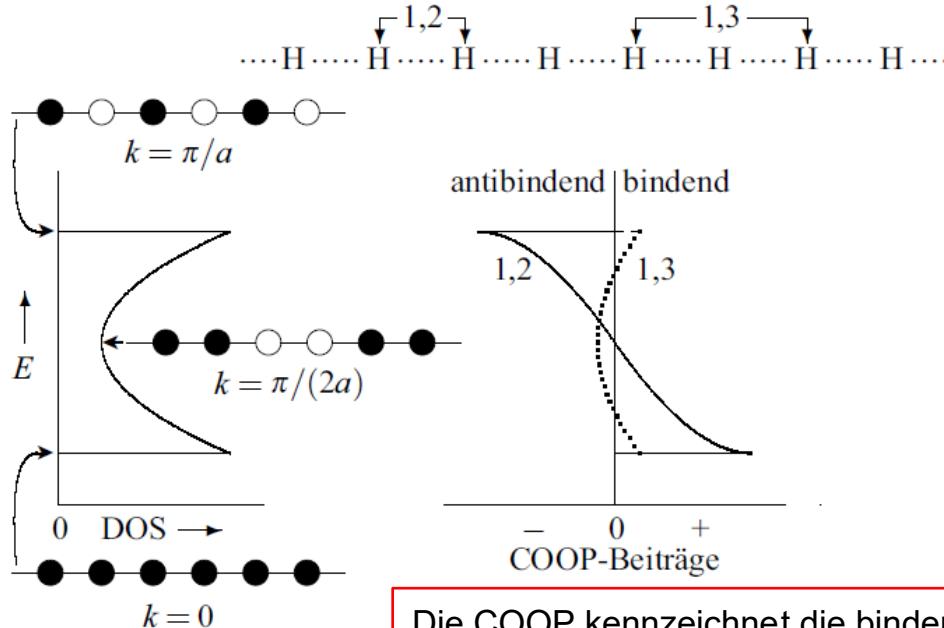


Überlappungspopulation $\propto c_1 c_2 > 0$

Überlappungspopulation $\propto c_1 c_2 < 0$

Die gewichtete Zustandsdichte (engl. *crystal orbital overlap population* COOP)

Diese Unterscheidung des Vorzeichens der Überlappungspopulation können wir in die DOS integrieren und erhalten so eine gewichtete DOS (**crystal orbital overlap population, COOP**):

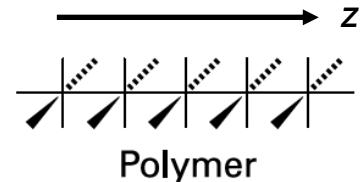


Für die COOP muss man zunächst die betrachtete Bindung spezifizieren...

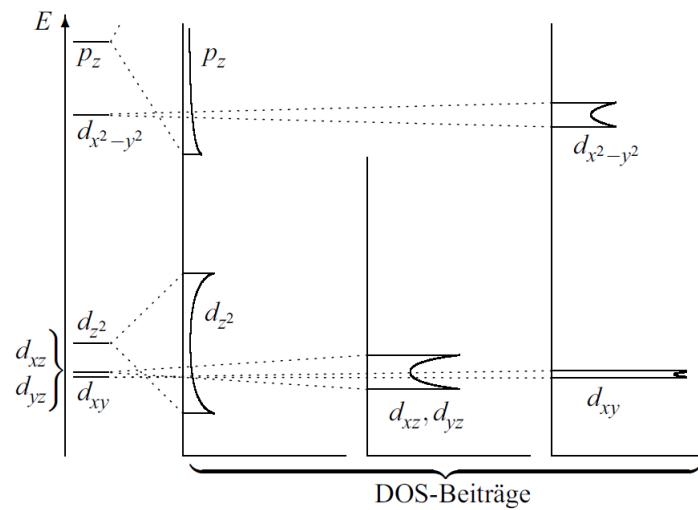
... kann aber dann auch eine gesamte COOP definieren.

Die COOP kennzeichnet die bindenden und antibindenden Beiträge an einer Bandstruktur!

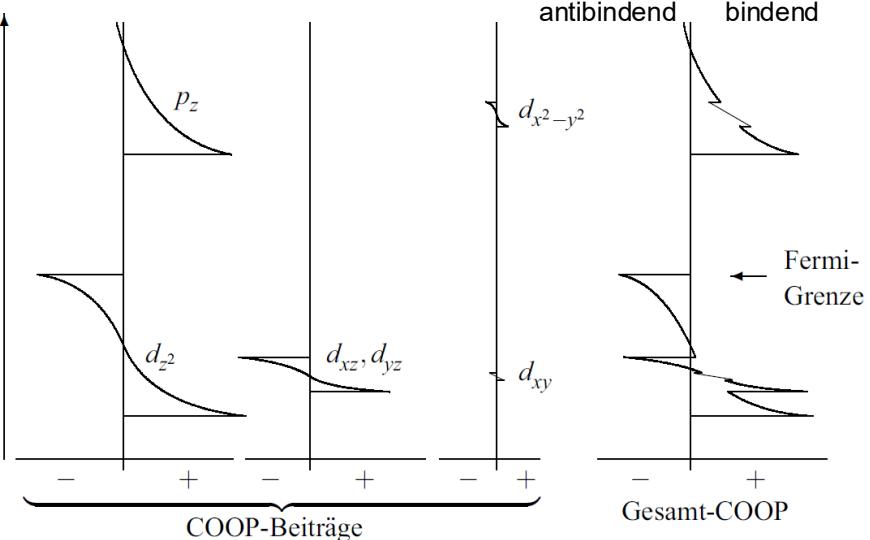
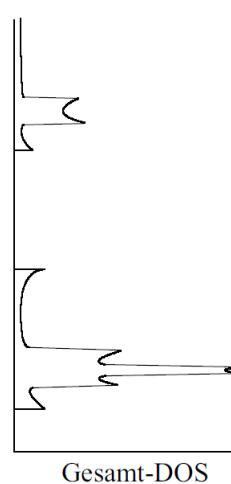
Die gewichtete Zustandsdichte (engl. *crystal orbital overlap population* COOP)



Polymer



Werden alle Bänder bis zum d_{z^2} -Band besetzt (d^8 -Konfiguration), sind also teils antibindende Zustände besetzt → geschwächte Pt-Pt-Bindung



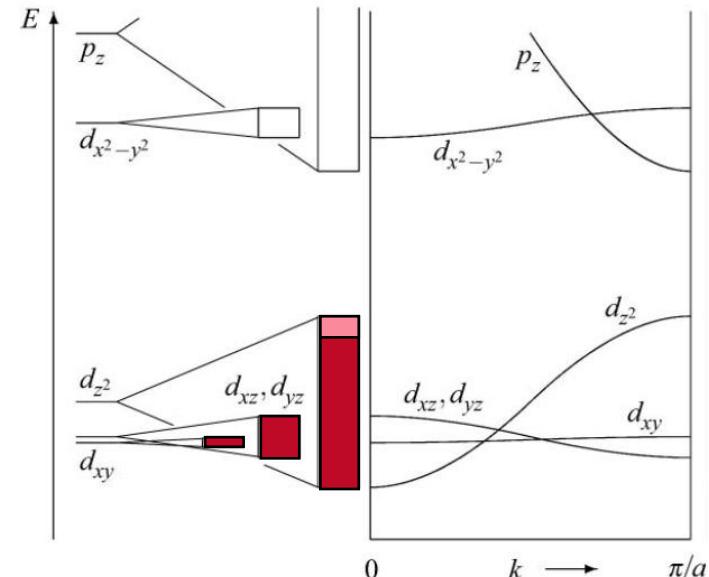
Eine etwas andere lineare Kette: $_{\infty}^1[\text{PtL}_4]^{2-}$ (L = Ligand)

Erwartungshaltung:

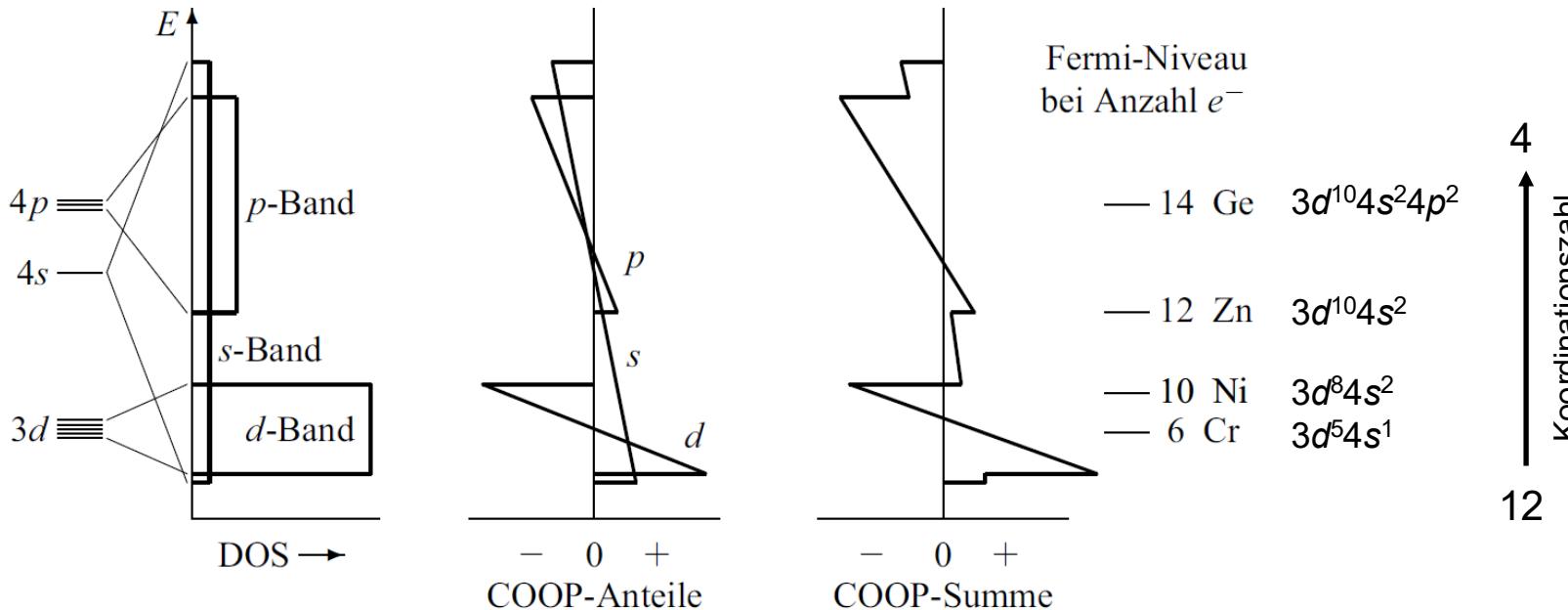
- Es sollte ziemlich einfach möglich sein die Verbindung ein **wenig zu oxidieren**
- Der **Pt-Pt-Bindungsabstand verringert sich dann**

Krogmannsches Salz:

- $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (wenig leitfähig, farblos): $a(\text{Pt-Pt}) \sim 330 \text{ pm}$
typischer Isolator
- $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3}$ (metallisch leitfähig, dunkel): $a(\text{Pt-Pt}) \sim 290 \text{ pm}$
typisches quasi-1D-Metall

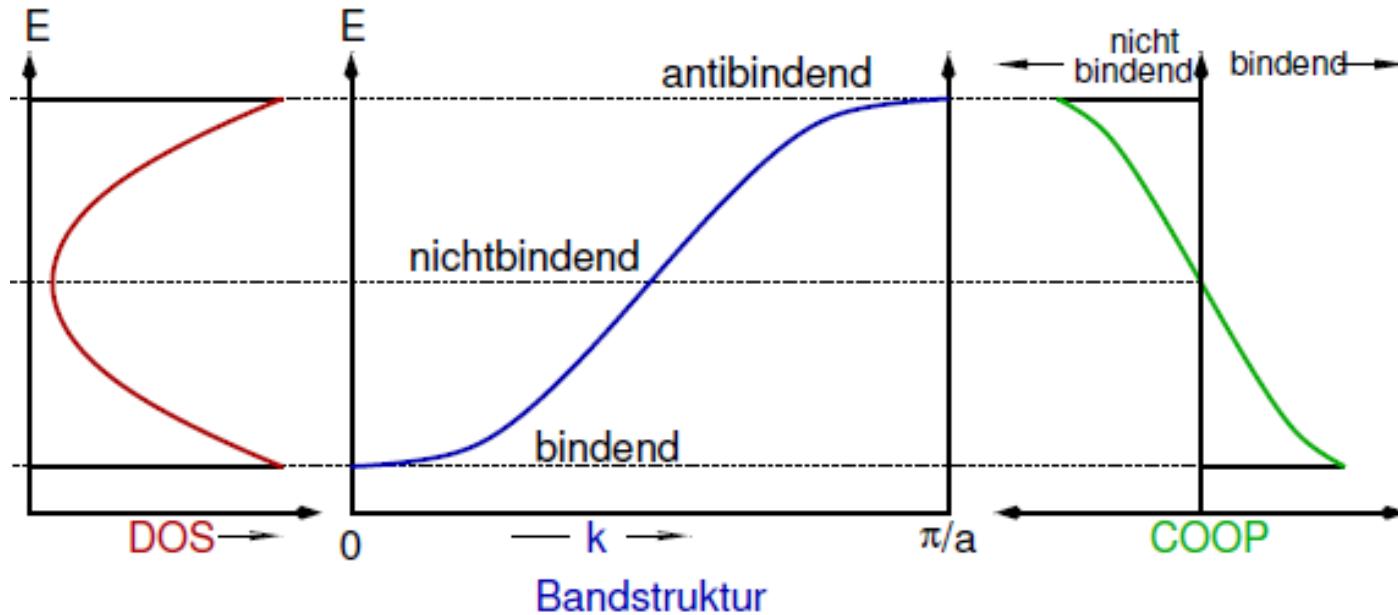


Warum ist Ge kein Metall?

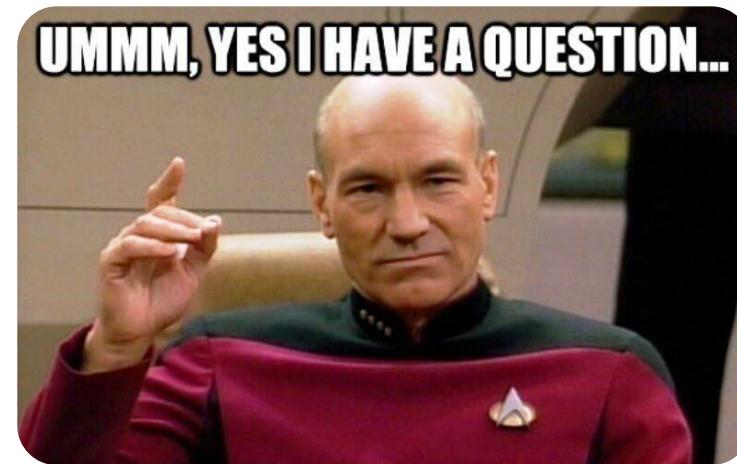


Bei mehr als 10 Elektronen hauptsächlich **antibindende Zustände** besetzt → metallische Bindung im Ge langsam instabil, Koordinationszahlen nehmen durch Destabilisierung ab!

Wo stehen wir jetzt?

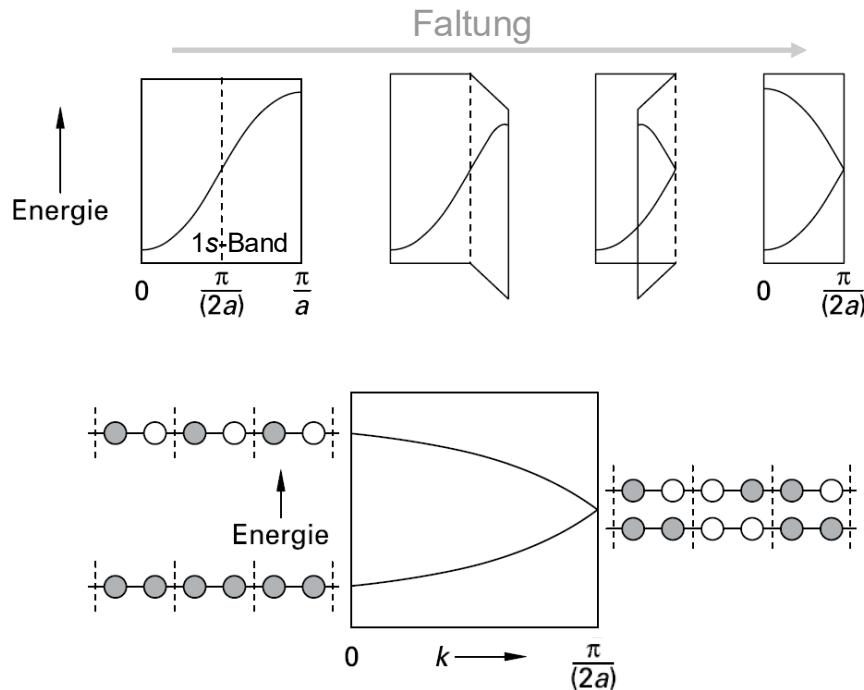


Exkurs: Die COHP und LOBSTER

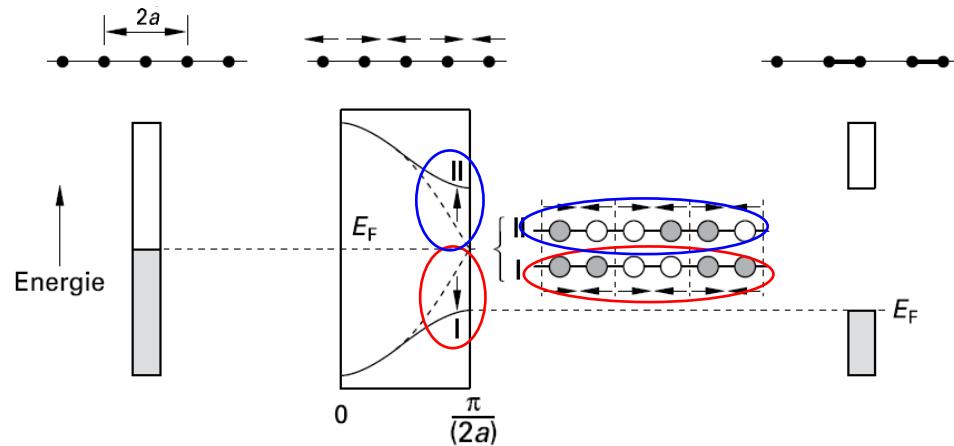


Fragen?

Instabilität von Metallen im 1D – Die Peierls-Verzerrung

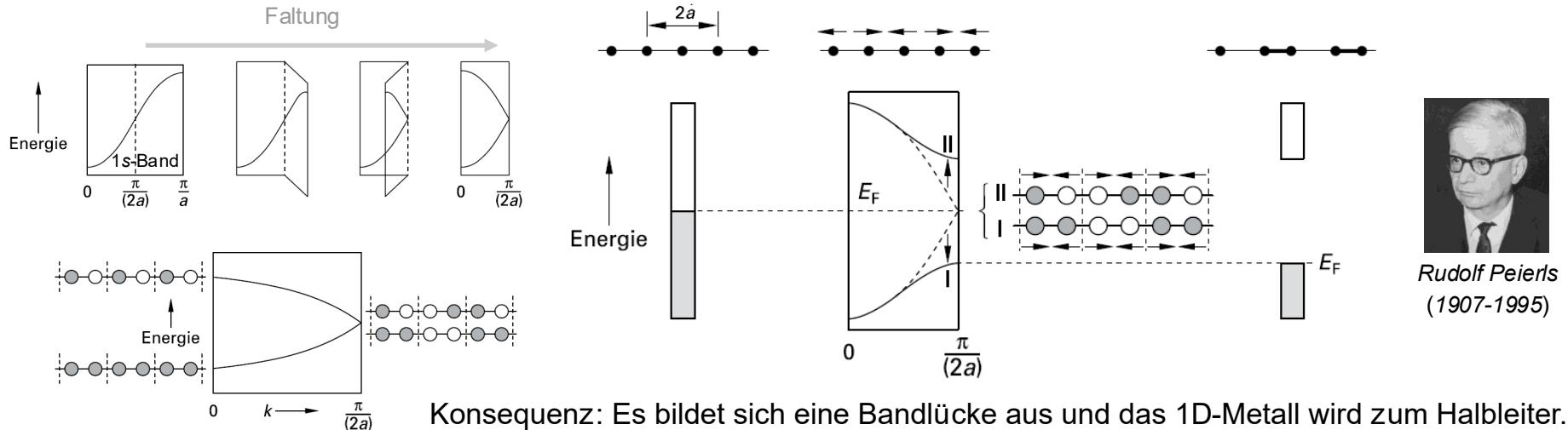


2. Diese Verzerrung bewirkt jedoch auch, dass dabei diese antibindende Wechselwirkung stärker wird



1. Zusätzlicher Energiegewinn durch „Ranrücken“ der jeweils benachbarten bindend wechselwirkenden Orbitale
→ Beweggrund für die Verzerrung!

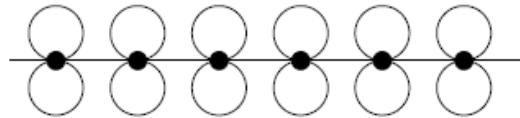
Instabilität von Metallen im 1D – Die Peierls-Verzerrung



Peierls-Verzerrung: Alle 1D-Metalle mit halbgefülltem Band sind instabil bzgl. einer Verzerrung, die jedoch einen Energiegewinn der Elektronen bewirkt. Dadurch geht das 1D-Metall in einen Halbleiter über.

Anmerkung: Das wird typischerweise bei tiefen Temperaturen beobachtet. Bei höheren Temperaturen können Schwingungen diesen Effekt kompensieren.

Beispiel einer Peierls-Verzerrung: Polyacetylen



1-dimensionale Kette aus $p_{x/y}$ -Orbitalen



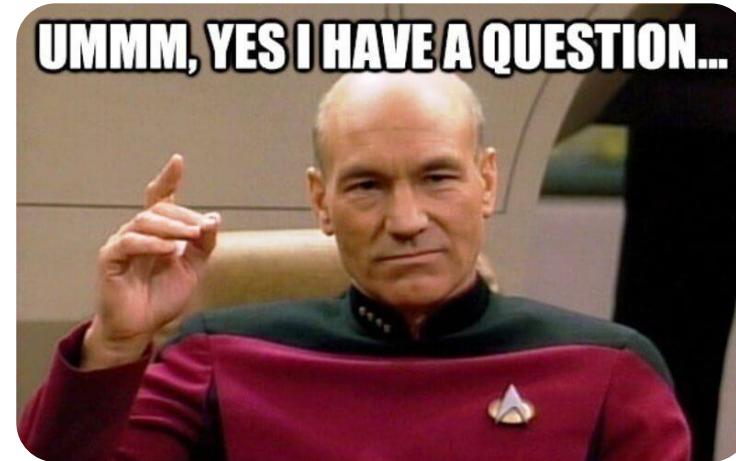
Delokalisierte Elektronendichte
→ Metallische Leitfähigkeit



Lokalisierte Elektronendichte → Halbleitende
bzw. isolierende Eigenschaften

Weitere Beispiele: Elementstrukturen des schwarzen Phosphors und grauen Arsen (→ Übung)

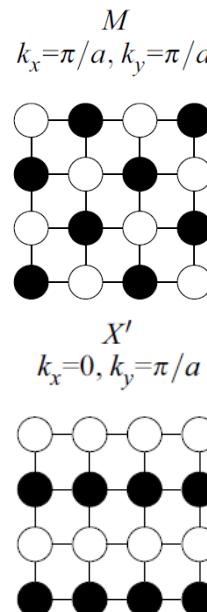
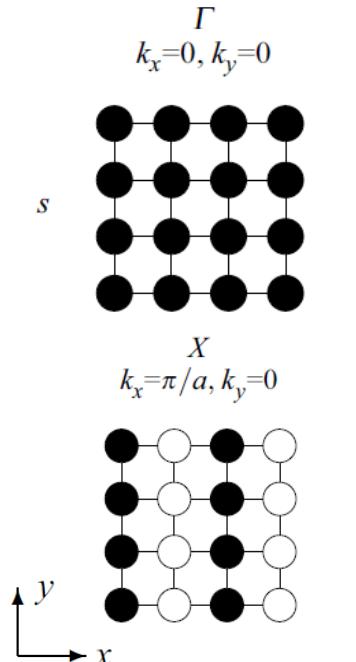
Merken Sie sich den Effekt der Peierls-Verzerrung bei halbgefüllten Bändern! Er ist sehr wichtig für das Verständnis so mancher Struktur und ihrer elektronischen Eigenschaften...



Fragen?

Von 1D auf 2D: Brillouin-Zonen und komplexere Bandstrukturen

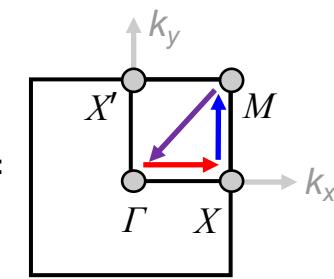
Nehmen wir uns jetzt zwei Dimensionen vor, d.h. wir betrachten ein quadratisches Gitter mit 1s-Orbitalen:



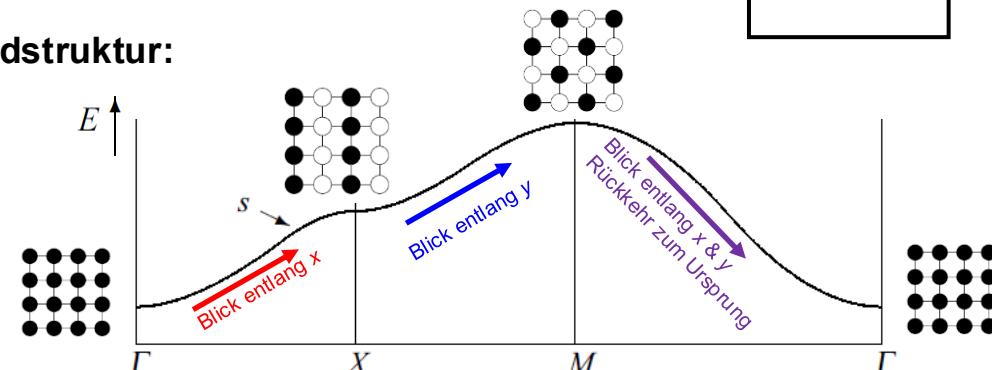
Je nach Werten für die „Knotenzähler“ k erhalten die entsprechenden Punkte der Brillouin-Zone jetzt besondere Abkürzungen.

Typisch ist immer Γ für $\mathbf{k} = (0,0)$!

2-dim. Brillouin-Zone:

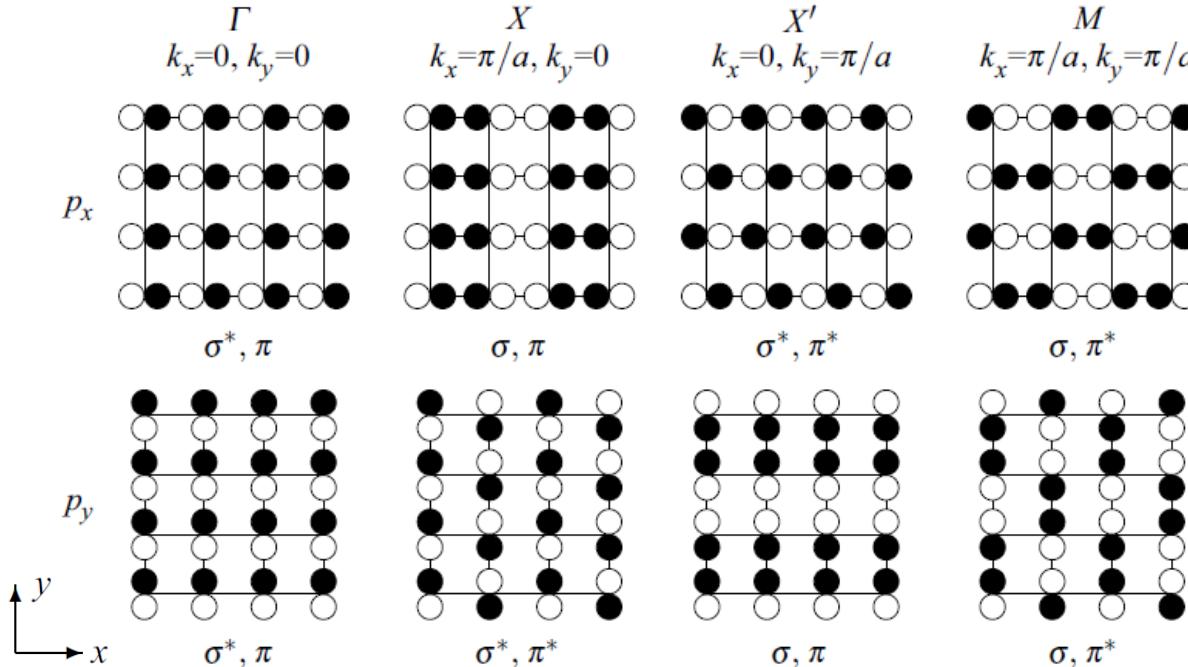


Bandstruktur:



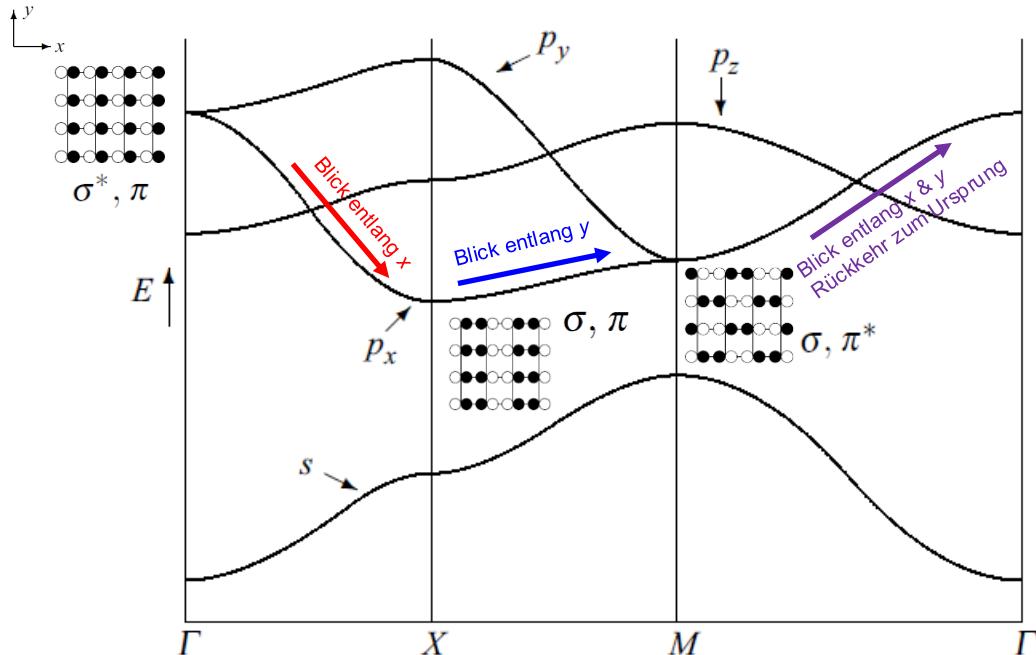
Von 1D auf 2D: Brillouin-Zonen und komplexere Bandstrukturen

Wenn wir jetzt noch die $2p$ -Orbitale an diesen Punkten betrachten ($2p_z$ verhält sich wie $1s$)...

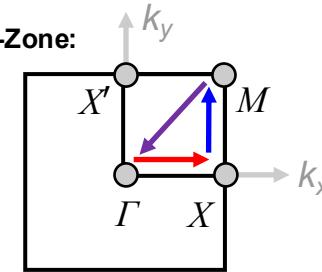


Von 1D auf 2D: Brillouin-Zonen und komplexere Bandstrukturen

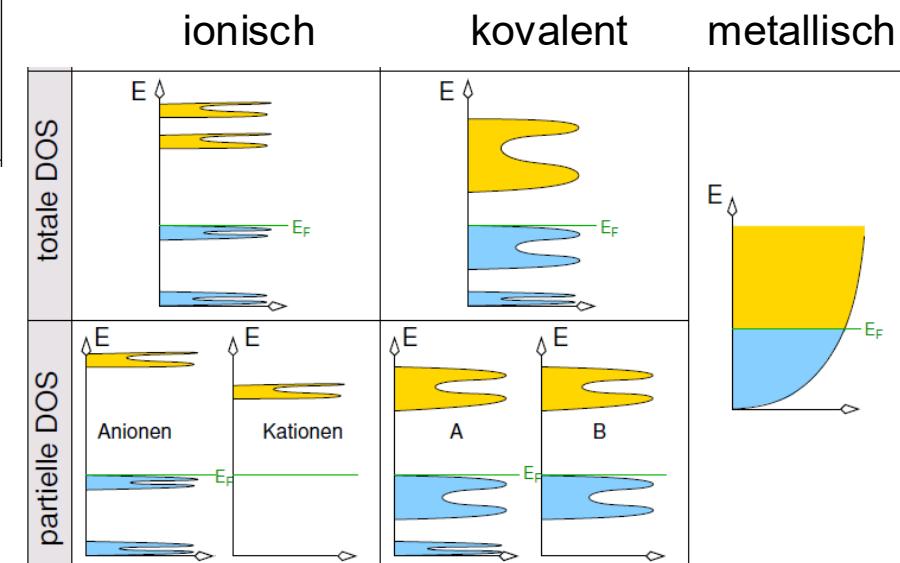
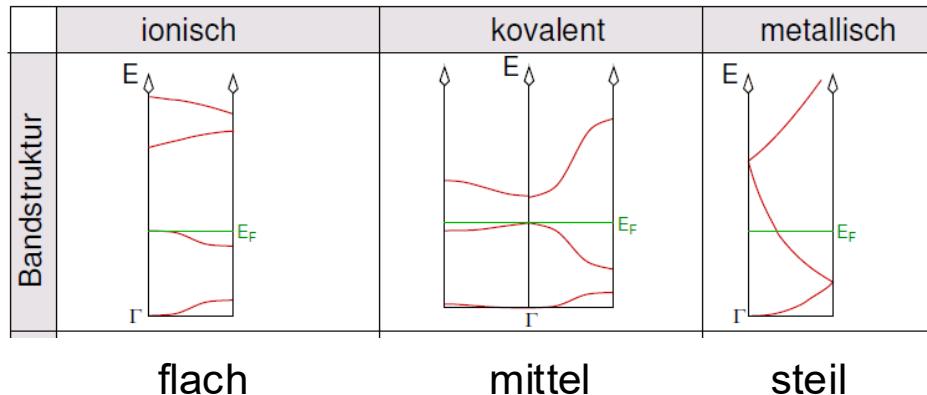
... dann erhalten wir so unsere erste komplexere Bandstruktur:



2-dim. Brillouin-Zone:

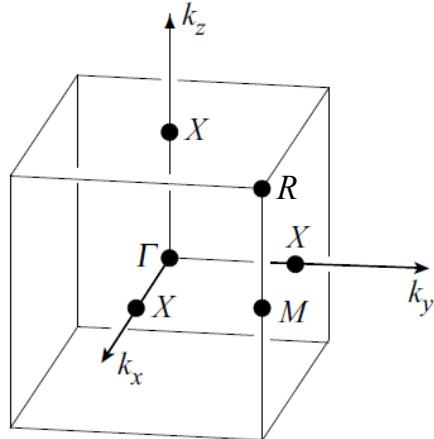


<https://www.alamy.de/> (Zugriff: 12.12.2022)



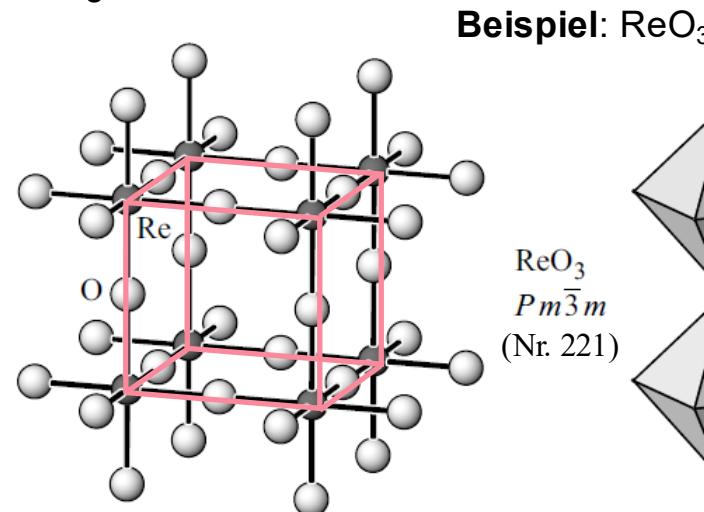
3D – jetzt wird's real!

Erste Brillouin-Zone für ein kubisch-primitives Kristallgitter



Wichtig: Für jedes 3D-Bravais-Gitter existiert eine eigens definierte erste Brillouin-Zone mit oftmals eigenen Bezeichnungen für die besonderen Punkte...

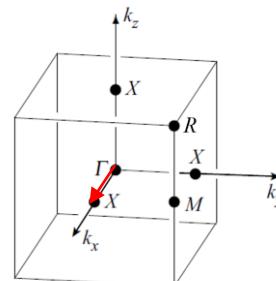
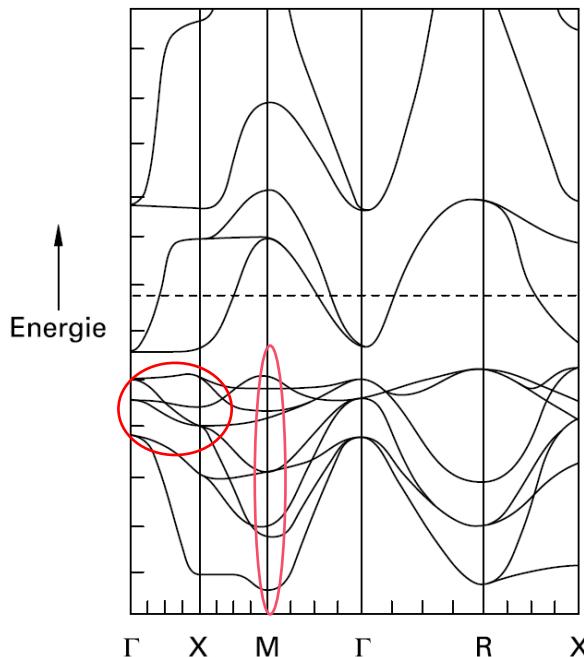
Frage: Wie viele verschiedene Bravais-Gitter existieren nochmal im 3D?



Zählen wir nochmal nach: $8 \times 1/8 (\text{Re}) + 12 \times 1/4 (\text{O}) = \text{Re}_1\text{O}_3$
 $Z = 1$ Formeleinheit, wie es für eine kubisch primitive Zelle sein sollte

Frage: Welche Oxidationsstufe und d -Elektronenzahl hat Re hier?

Beispiel: Bandstruktur von ReO_3



Frage: Welche Bänder sind das wohl?

Antwort: 2p-Bänder von O (achten Sie auf den Bandverlauf!)

Zählen wir mal nach:

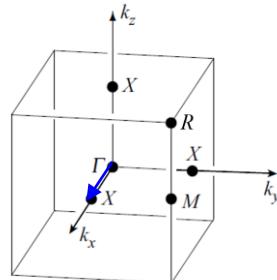
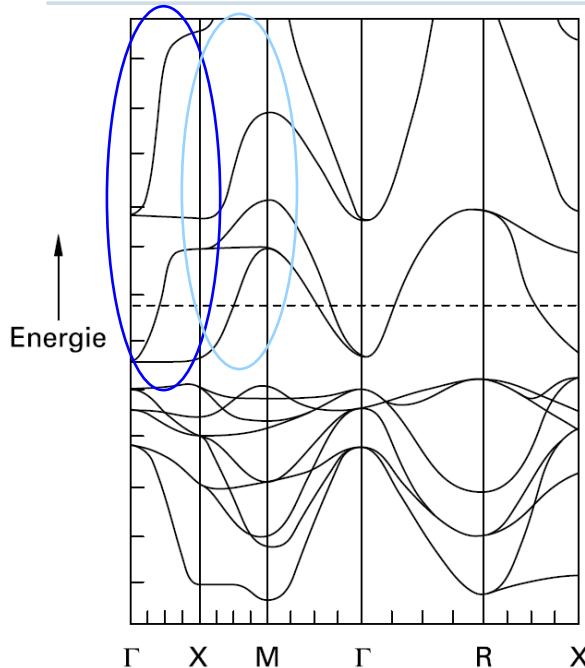
3 O pro prim. Zelle \times 3 2p-Orbitale = 9 \times 2p-Bänder

→ können insgesamt 9 \times 2 e⁻ = **18 e⁻** aufnehmen

→ 3 O \times 4 2p-Elektronen (2p⁴-Valenzkonfiguration) = **12 e⁻** (für 6 e⁻ noch Platz)

Zählen Sie **nie** am Γ -Punkt (0,0,0) die Bänder, am besten immer an allgemeineren Punkten wie M oder R . Am Γ -Punkt sind viele Bänder symmetriegerichtet energetisch entartet und fallen zusammen!

Beispiel: Bandstruktur von ReO₃



Frage: Welche Bänder sind das jetzt?

Antwort: 5d-Bänder von Re (achten Sie wieder auf den Bandverlauf!)

Zählen wir wieder nach:

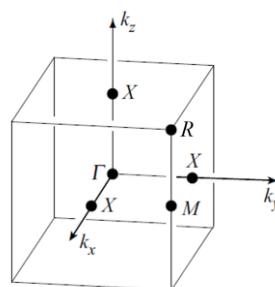
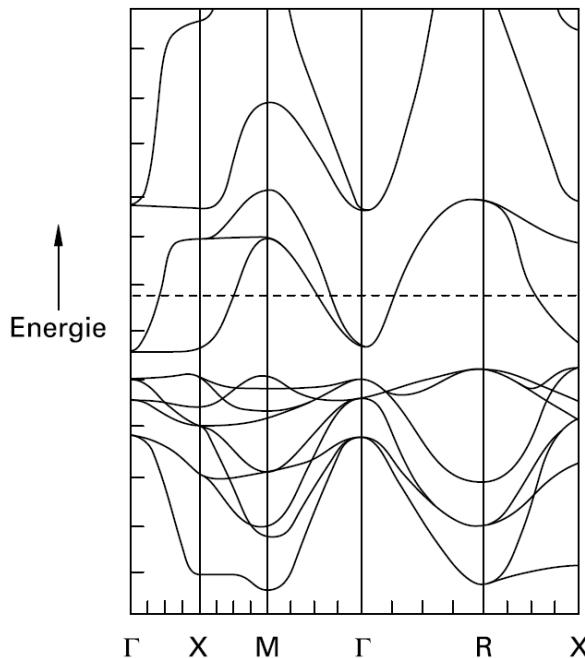
1 Re pro prim. Zelle \times 5 5d-Orbitale = 5 \times 5d-Bänder

→ können insgesamt 5 \times 2 Elektronen = **10 e⁻** aufnehmen

→ Re als 7. Gruppenelement: 7 Valenzelektronen

→ 6 e⁻ davon noch in die 2p-Bänder, 1 e⁻ dann in das niedrigste 5d-Band

Beispiel: Bandstruktur von ReO_3



Anmerkung: Es geht auch mit einer ionischen Zählweise!

3 O pro prim. Zelle \times 3 2p-Orbitale = 9 x 2p-Bänder

1 Re pro prim. Zelle \times 5 5d-Orbitale = 5 x 5d-Bänder

→ 2p-Bänder können insgesamt $9 \times 2 \text{ e}^- = 18 \text{ e}^-$ aufnehmen

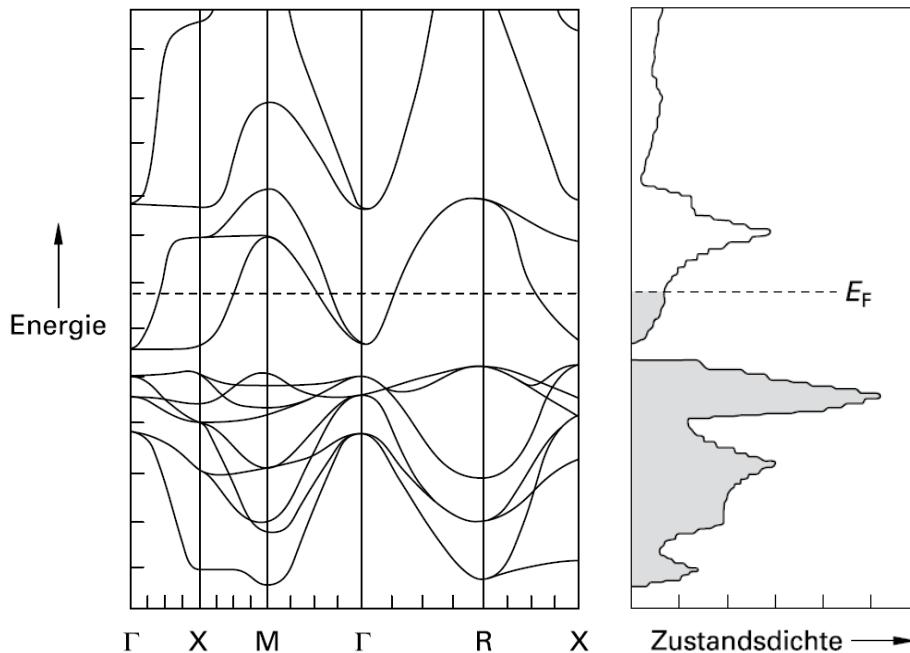
→ 3 O^{2-} \times 6 2p-Elektronen (2p⁶-Valenzkonfiguration) = **18 e⁻**

→ 5d-Bänder können insgesamt $5 \times 2 \text{ e}^- = 10 \text{ e}^-$ aufnehmen

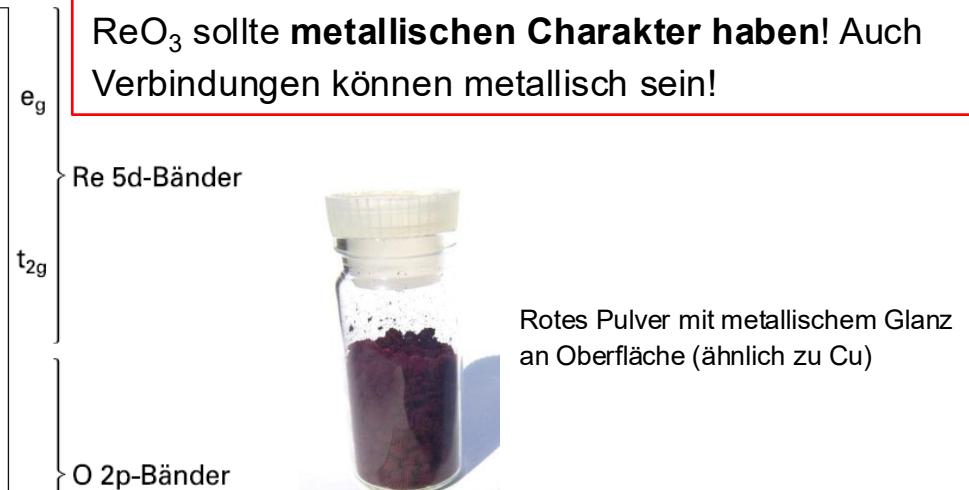
→ 1 Re(VI) \times 1 5d-Elektron (5d¹-Valenzelektronenkonfiguration) = **1 e⁻**

Beispiel: Bandstruktur von ReO_3

Also: Alle $2p$ -Bänder von O gefüllt, erstes $5d$ -Band von Re(VI) halbgefüllt!



ReO₃ sollte metallischen Charakter haben! Auch Verbindungen können metallisch sein!

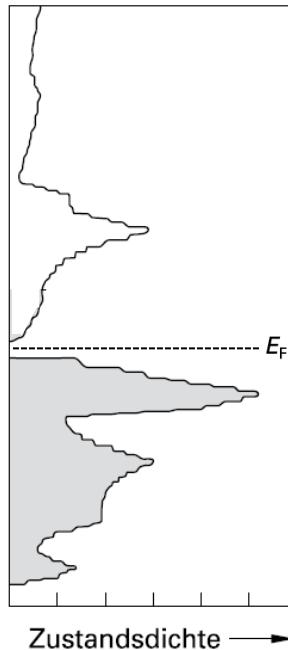


Rotes Pulver mit metallischem Glanz
an Oberfläche (ähnlich zu Cu)

Hohe **Leitfähigkeit** bei Raumtemperatur, die mit **wachsender Temperatur abnimmt!**

Was wäre mit WO_3 ?

Wenn wir WO_3 mit ähnlicher Struktur betrachten, so wäre bei W(VI) das 5d-Band nun leer:



Konsequenz: WO_3 sollte ein **Halbleiter** sein!



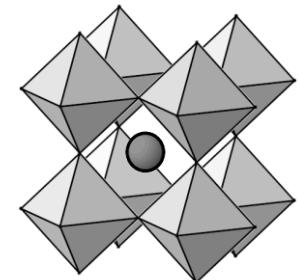
Zitronengelbes Pulver: Welche Farbe wird also absorbiert?

Anwendung als **Gelbpigment** und in der **Photokatalyse mit Sonnenlicht!**

Strukturtyp der Bronzen: **Perowskit**

Interkalation von Alkalimetallen wie Li oder Na (●) bewirkt wieder Dunkelfärbung und metallische Leitfähigkeit durch zusätzliches Elektron:

Wolframbronzen: A_xWO_3 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}; 0.3 < x < 0.9$) → „n-Dotierung“

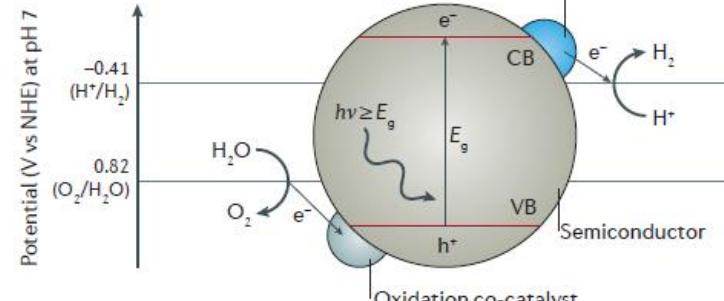
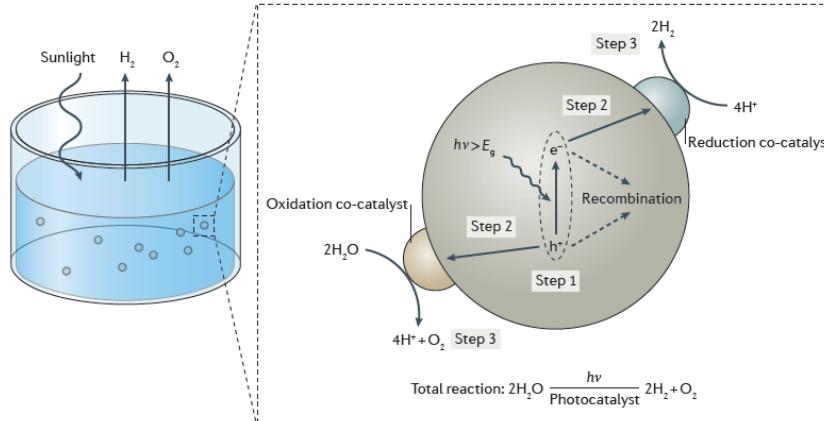
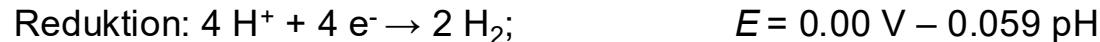


Exkurs: Photokatalytische Wasserspaltung

H_2O wird normalerweise nur unter sehr hohem Energieaufwand in H_2 und O_2 gespalten:



Einfache Idee: Nutzung von Sonnenlicht, um Ladungsträger für die Redoxreaktion zu generieren:



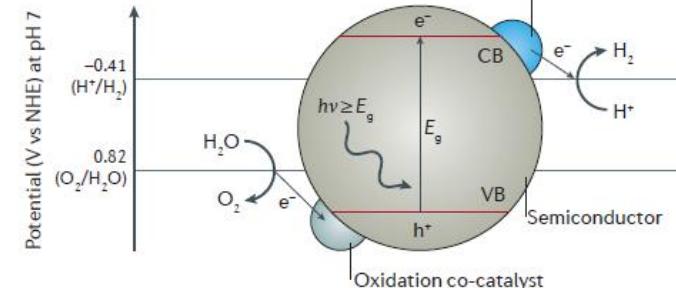
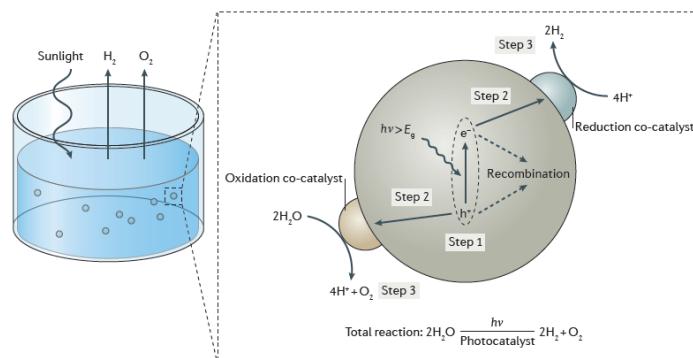
Exkurs: Photokatalytische Wasserspaltung

Ist also die Bandlücke $E_g > 1.23 \text{ eV}$ ($\lambda < 1000 \text{ nm}$), sollte es prinzipiell möglich sein Wasser mit Licht zu spalten! Das erfüllen **farbige Halbleiter** wie WO_3 , BiVO_4 etc.

Jedoch genauso wichtig:

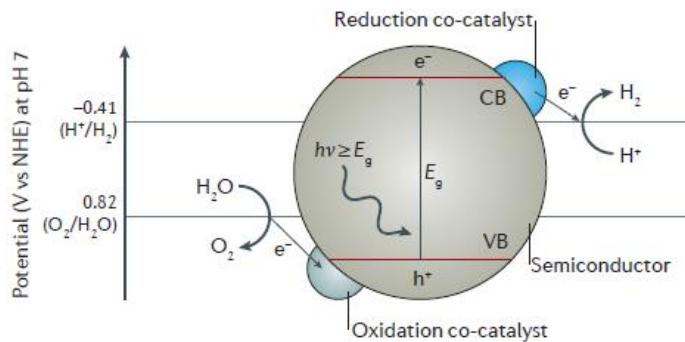
- **Maximum des Valenzbands** (also die Energie der Löcher h^+) muss $\geq +0.82 \text{ eV}$ sein, damit O_2 gebildet wird!
- **Minimum des Leitungsbands** (also die Energie der Elektronen e^-) muss bei $\leq -0.41 \text{ eV}$ sein, damit H_2 gebildet wird!

Eine einfache Variante einer leichten Verschiebung der Energien besteht in *n*- und *p*-Dotierung der Halbleiter!



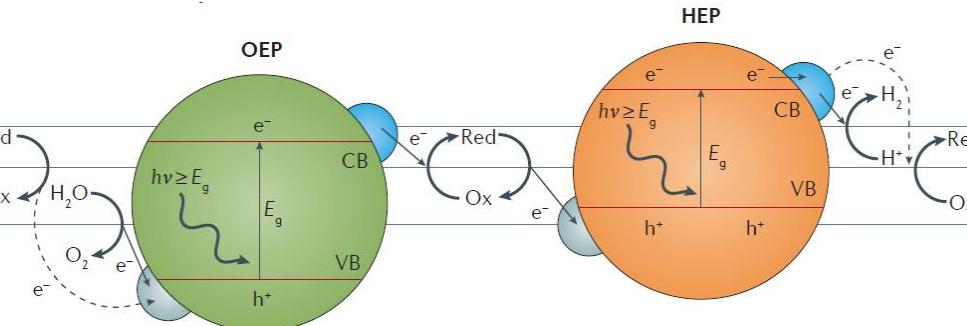
Exkurs: Photokatalytische Wasserspaltung

Einstufige Wasserspaltung (benötigt 4 Photonen)



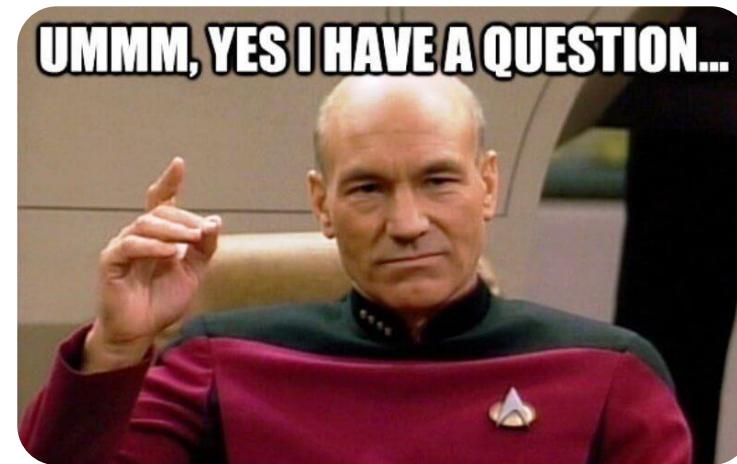
Zweistufige Wasserspaltung (benötigt 8 Photonen)

→ ähnelt der Photosynthese



Oxygen evolution photocatalyst (OEP) Hydrogen evolution photocatalyst (HEP)

Zweistufige Wasserspaltung erlaubt mehr Flexibilität im „Fine-Tuning“ der Bandenergien, aber erfordert auch mehr Lichtumsatz!



Fragen?