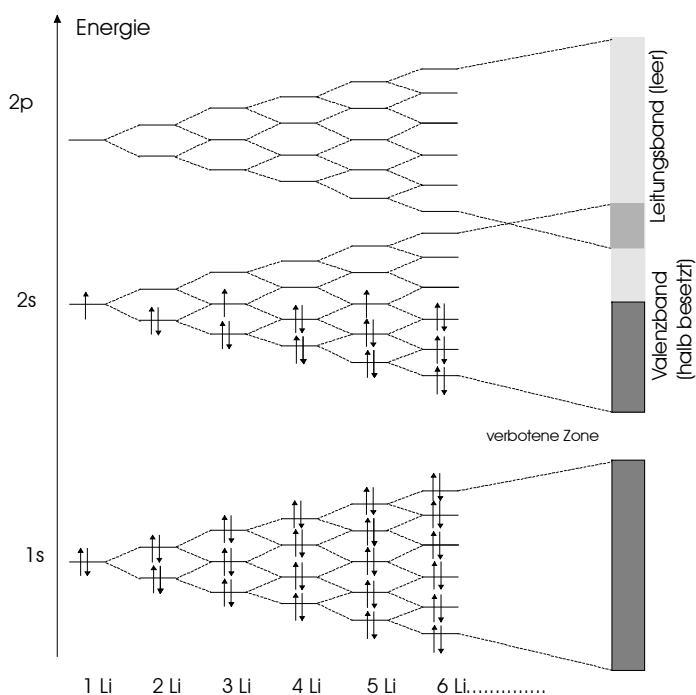


Kapitel 11: Metalle

Eine wichtige Erkenntnis aus Kapitel 10 ist, dass bei grossen Molekülen die Anzahl der Molekülorbitale gleich der Anzahl der Atomorbitale ist. Wichtig deshalb, weil bei sehr grossen Atomaggregationen die Atome nicht mehr gezählt, die MO nicht mehr einzeln konstruiert und aufgefüllt werden können. Wenn nun aber die Anzahl Atomorbitale und die Anzahl der zur Verfügung stehenden Elektronen bekannt ist, kann der Anteil der gefüllten MO bei sehr vielen MO abgeleitet werden. Bei β -Carotin haben wir 22 p-Orbitale und 22 zu verteilende Elektronen. Wir erwarten also 22 π -MO. Jedes MO kann 2 Elektronen enthalten, also sind die Hälfte aller π -MO mit Elektronen besetzt. Diese Erkenntnis soll nun an einem Lithium-Atomkristall angewendet werden. Der Einfachheit halber wird ein eindimensionaler Kristall konstruiert, also eine Kette von Lithium-Atomen in einer Reihe. Lithium besitzt die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^1$. Gemäss Grafik 8 werden nun zuerst aus den 1s-Atomorbitalen Molekülorbitale gebildet. Bei sehr vielen Atomen werden die Distanzen zwischen den einzelnen MO so klein, dass man von einem nahezu kontinuierlichen Energieband sprechen kann. Weil pro Li-Atom zwei 1s-Elektronen beigetragen werden, ist die Zahl der Elektronen doppelt so gross wie die Zahl der MO: das 1s-Energieband ist voll besetzt. Das ebenfalls zu konstruierende 2s-Energieband ist hingegen nur halbbesetzt, weil auch die 2s-Atomorbitale nur halb besetzt sind.



Durch die Höhe der Bänder kann, wenn die Atomorbitale energetisch nicht allzuweit auseinanderliegen, eine Überlappung der Bänder stattfinden. Bei Lithium ist dies die Überlappung zwischen dem 2s und dem 2p-Band. Die elektrische Leitfähigkeit des Metalles Lithium kann mit dem Bändermodell nun folgendermassen erklärt werden: Weil das 2s-Band nicht voll besetzt ist und die MO energetisch sehr nahe liegen, können die Elektronen fast ohne Energieaufwand in freie MO hüpfen und sich frei bewegen. Diese freien MO brauchen nicht MO aus dem 2s-Band zu sein, in der Überlappungszone können die Elektronen auch auf MO im 2p-Band ausweichen. Die elektrische Leitfähigkeit basiert also auf einer oder beiden der folgenden zwei Gründe:

1. Das Valenzband ist nicht ganz gefüllt, die Elektronen können mit geringem Energieaufwand in andere, freie MO wechseln.
2. Ein Leitungsband überschneidet sich mit dem Valenzband, so dass Elektronen einfach ins leere Leitungsband wechseln können.

Isolatoren hingegen sind Stoffe, welche

1. Ein gefülltes Valenzband besitzen und
2. eine grosse Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband haben.

Halbleiter wiederum sind folglich Stoffe, welche im Prinzip gefüllte Valenzbänder besitzen. Die Energielücke zwischen Valenzband und Leitungsband ist jedoch klein, so dass durch thermische Anregung oder durch Absorption von Lichtenergie wenige Elektronen den Sprung ins Leitungsband schaffen. Ihre Leitfähigkeit kann beeinflusst werden, indem man sie mit wenigen, Fremdatomen dotiert, die

1. weniger Valenzelektronen besitzen als die übrigen Atome. Dadurch sind nicht alle MO voll besetzt und ein Teil der Elektronen kann sich frei bewegen (p-Halbleiter, p von positive Löcher)
2. Mehr Valenzelektronen besitzen, so dass einige Elektronen im Leitungsband sind (n-Halbleiter, **n**egative Überschussladung).

Fragen zu Kapitel 11

1. Aus welchem der beiden Gründe ist Beryllium leitend?
2. Warum nimmt die Leitfähigkeit von Halbleitern mit höherer Temperatur zu? (Stichwort: Thermische Anregung der Elektronen).
3. Erklärt das Elektronengasmodell (L7) den metallischen Glanz?
4. Wie würde das MO-Schema eines sehr langen Polyens aussehen?
5. Wäre ein solches Polyen elektrisch leitend?
6. Lässt das Bändermodell Aussagen über den räumlichen Bau von Metallkristallen (Koordinationsverhältnisse) zu?

Antworten zu Kapitel 11

1. Aus dem zweiten Grund, denn seine Elektronenkonfiguration lautet $1s^2 2s^2$, damit sind beide s-Bänder voll. Die Leitfähigkeit kann also nur von der Überlappung des 2s-Bandes mit dem 2p-Band herrühren.
2. Überspringen Elektronen, durch Wärme angeregt, die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband, hinterlassen sie Elektronenlücken (nur teilweise besetzte Orbitale) im Valenzband, welche die Leitfähigkeit fördern.
3. Nein. Die Farbigkeit von Stoffen, um das handelt es sich eigentlich hier, ist nur quantenchemisch zu erklären. Stoffe sind farbig, wenn sie aus weissem Licht Lichtenergie aufnehmen können. Angeregt durch Lichtenergie springen Elektronen in höherliegende, nicht besetzte Molekülorbitale. Im ursprünglichen Lichtstrahl fehlt dann genau diejenige Wellenlänge, deren Energie das Elektron aufgenommen hat. Normalerweise hat Sonnenlicht gerade genügend Energie um ein Elektron vom HOMO ins LUMO zu befördern, alle anderen Sprünge benötigen zuviel Energie. In Metallen, wo sich ans HOMO praktisch kontinuierlich die unbesetzten MO anschliessen, sind viele verschiedene Sprünge energetisch möglich. Der Sprung vom HOMO ins LUMO braucht fast keine Energie, aber es sind auch Sprünge vom HOMO in höherliegende Orbitale möglich. Schlussendlich fehlen dem ursprünglichen Lichtstrahl alle Wellenlängen. Der Stoff wäre schwarz. Das besondere an Metallen ist nun aber, dass der grösste Teil der Lichtenergie auch wieder abgestrahlt wird, und zwar dann, wenn die Elektronen ihre ursprünglichen Positionen wieder einnehmen. Die Abstrahlung folgt dabei den optischen Reflexionsgesetzen, so dass das Metall spiegelt.
4. β -Carotin ist ein mittellanges Polyen. In Kapitel 10 wurde gezeigt, dass die Linearkombination der 2p-Orbitale zu 22 MO führt, wovon die ersten 11 mit je zwei Elektronen besetzt sind. Eine Verlängerung der Polyenkette würde zu folgendem MO-Schema führen: Das σ -Grundgerüst belässt man aus Überlappungen von sp^2 -Hybridorbitalen. Die Linearkombination aller p-Orbitale führt zu einem Energieband, das zur Hälfte mit Elektronen besetzt ist.
5. Die kleinen energetischen Abstände zwischen den MO im Valenzband würden eine Anregung bei Raumtemperatur zulassen, genau wie in Metallen. Dadurch wäre Leitfähigkeit innerhalb des Moleküls möglich, aber noch nicht von Molekül zu Molekül.
6. Nein, und das ist eine der grossen Schwächen dieses Modells. Schon bei einfachen organischen Molekülen erlaubte die LCAO-Methode keine Vorhersagen über deren Bau, hier sind solche bei den hohen Koordinationszahlen (um 12) erst recht nicht möglich.