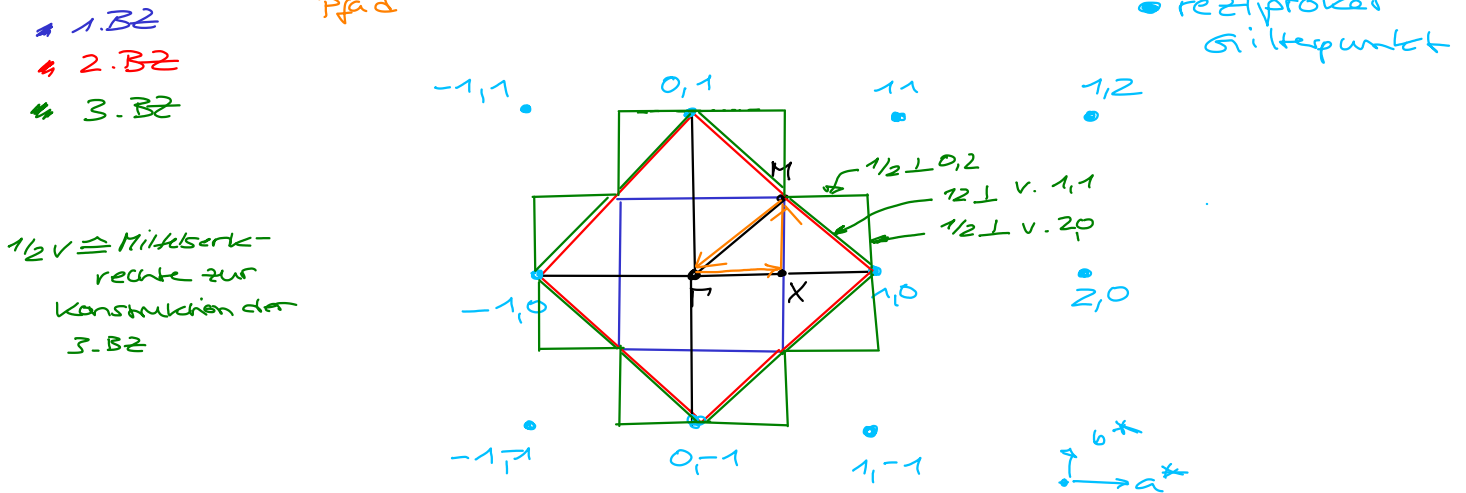


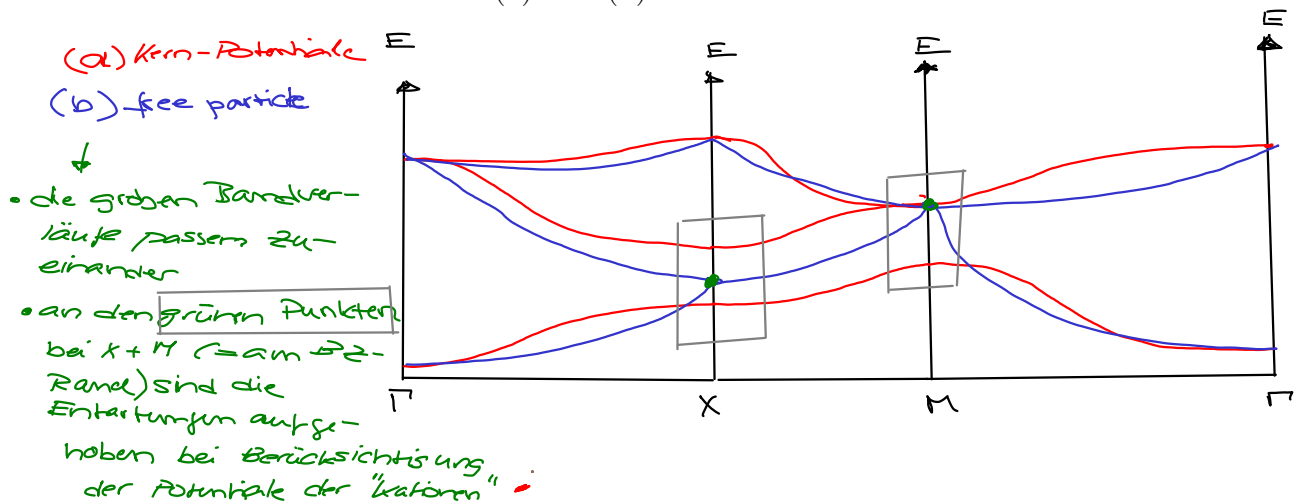
Vorlesung *Anorganische Strukturchemie (AC-V)*

❶ Das 2D-Modellsystem **Squarium** kann man mit dem Programm *qm2dcrystal* (s. Web-Seite) selber 'erforschen' (s. dazu auch das kleine Video).

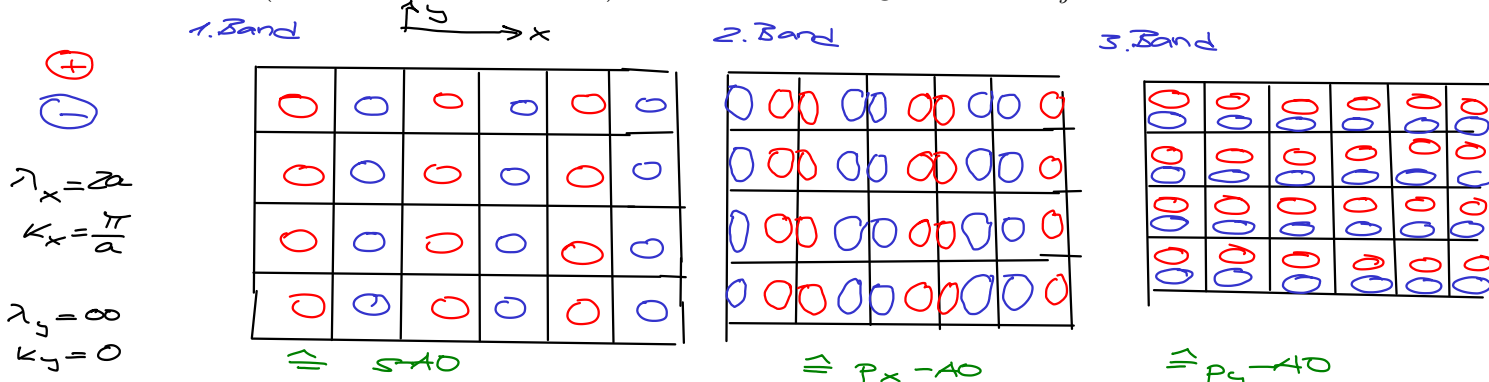
(a) Skizzieren Sie die reziproke Fläche im erweiterten Zonenschema und markieren Sie die ersten 3 Brillouin-Zonen, die reziproken Gitterpunkte sowie den Pfad $\Gamma-X-M-\Gamma$ in der 1. BZ.



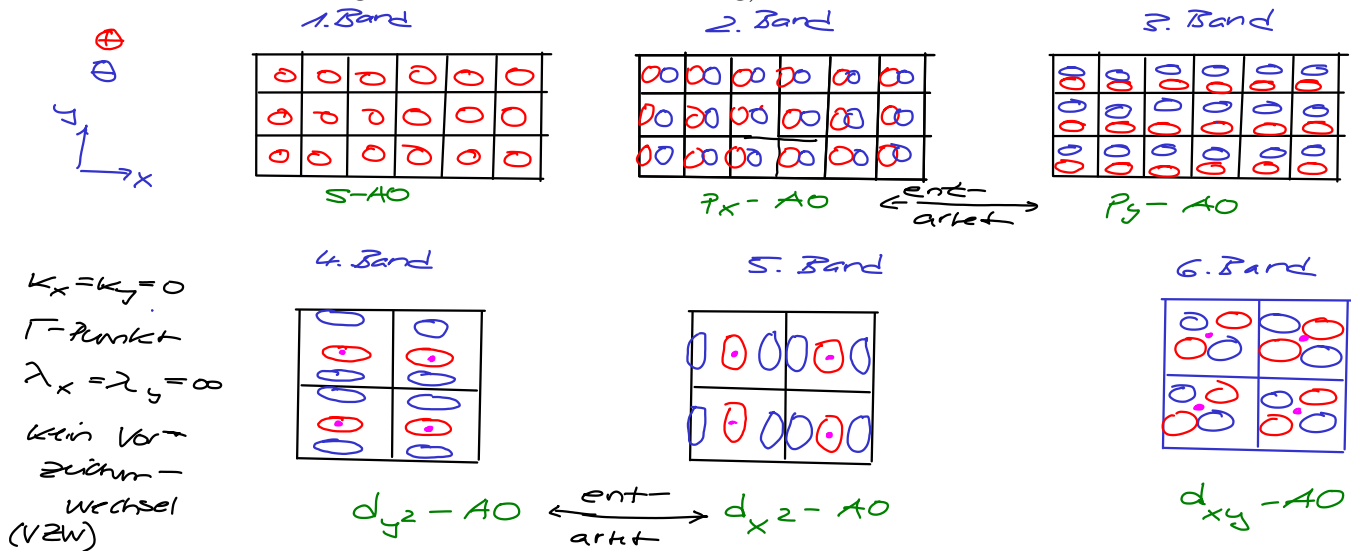
(b) Plotten Sie mit dem genannten Programm die Bandstruktur für (a) 'potential rectangular wells' und (b) 'free particle' und übertragen Sie die untersten drei Bänder in einen 'Spaghetti-Plot' (dem o.g. Pfad folgend). Wie lassen sich die Unterschiede von (a) und (b) erklären?



(c) Zeichnen Sie für diese drei Bänder (mit Einstellung 'potential rectangular wells') den Verlauf der Vorzeichen der PW in der Nähe des Punktes X im Realraum (z.B. 4x6 Elementarzellen). Welche Wellenlängen λ_x und λ_y haben die PW?



(d) Skizzieren Sie analog die Vorzeichenverläufe für die untersten sechs Bänder am Γ -Punkt. Welchen Atom-Orbitale entsprechend – bzgl. Vorzeichenwechsel und Symmetrie – diese sechs Bänder? (! Das Atom liegt hier in der Mitte der Zelle! Vergleich mit der LCAO-Lösung).



(e) Wie begründen sich Verlauf und Entartung für diese sechs Bänder, wenn man von Γ nach X läuft? Betrachten Sie dazu die Orbitale aus (d) bezüglich σ - und π -Bindungen.

- Band 1: σ -bindende WW zwischen s-AO wird immer mehr $\sigma^* \Rightarrow$ Band steigt
- 2: σ^* (antibindende) " " p_x -AO " " " $\sigma \Rightarrow$ Band fällt
- 3: π -bindende " " p_y -AO " " " $\pi^* \Rightarrow$ Band steigt (schwächer wg. π)
- 4: Band bleibt fast gleich, da nur π -WW zwischen d-AO!
- 5: σ -bindende WW zwischen $d_{x^2-y^2}$ -AO wird immer mehr $\sigma^* \Rightarrow$ Band steigt stark (e)
- 6: π^* (antibindende) WW zwischen d_{xy} -AO geht in π -bindend über \Rightarrow Band fällt von $\Gamma \rightarrow X$

2 Vom Element **Calcium** wissen wir aus den vergangenen Übungen, dass es polymorph ist. Wie läßt sich die Polymorphie gerade bei diesem Element begründen?

Ca hat 2 Valenzelektronen / Atom. Jede BZ entspricht $2e^-$ / Atom, d.h. die Fermikugel hat die gleiche Größenordnung wie die 1. BZ. Damit kreuzt die Fermifläche die BZ-Bänder, die für die 3 Strukturtypen unterschiedliche Formen haben.