

Übungsblatt 5

Abgabe bearbeiteter Übungszettel bis Freitag, 10. November, 12 Uhr!

Aufgabe 1: Wasserstoff-Molekül-Ion

Das einfachste Molekül besteht aus zwei Protonen und einem Elektron: Das einfach ionisierte Wasserstoff-Molekül H_2^+ .

- Formulieren Sie die elektronische Schrödinger-Gleichung für das H_2^+ Molekül in der adiabatischen Näherung, in welcher der Abstand R der Protonen als konstant angenommen wird! Warum ist diese Näherung möglich?
- Zeigen Sie für den H_2^+ Grundzustand, dass der Ansatz der LCAO-Näherung zu zwei verschiedenen Molekülorbitalen führt!
- Zeigen Sie durch explizites Lösen des LCAO-Ansatzes, dass nur eines der beiden Molekülorbitale einen bindenden Zustand beschreibt! Stellen Sie die entsprechenden Energieerwartungswerte qualitativ in einem Diagramm dar!

Aufgabe 2: Lennard-Jones-Potential

Der Verlauf der potentiellen Energie zweier ungeladener Atomkerne in einem Molekül als Funktion des Kernabstands r kann näherungsweise mittels des Lennard-Jones-Potentials beschrieben werden: $V(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$. Darin sind ε und σ molekulspezifische Konstanten.

- Berechnen Sie die Position des Minimums $r_{\min}(\sigma)$ und das Potential $V(r_{\min})$! Skizzieren Sie zudem den Potentialverlauf!
- Welche Wechselwirkung wird durch das Potential annähernd beschrieben? Aus welchen zwei Termen setzt sich das Potential zusammen und welche physikalische Bedeutung haben diese?
- Was ändert sich unter Variation der Parameter ε und σ ? Wovon sind diese beiden Parameter abhängig?

Aufgabe 3: Madelung-Konstante

Die Ionen eines Ionenkristalls ordnen sich so an, dass die anziehende Wechselwirkung zwischen unterschiedlich geladenen Ionen maximiert wird, während die abstoßende Wechselwirkung zwischen gleich geladenen Ionen minimiert wird. In Ionenkristallen werden nur etwa 1-2% der Bindungsenergie durch die van-der-Waals-Wechselwirkung verursacht, während der größere Teil von der elektrostatischen Energie aufgebracht wird.

Die Wechselwirkungsenergie, die auf das i -te Ion wirkt, ist gegeben durch: $E_i = \sum_j E_{ij}$, wobei für die Summation gilt $j \neq i$. E_{ij} wird durch das sogenannte Born-Mayer-Potential der

Form $\lambda \exp(-r_{ij}/\rho)$ und das Coulomb-Potential mit q^2/r -Abhängigkeit bestimmt: $E_{ij} \propto \lambda \exp(-r_{ij}/\rho) \pm q^2/r_{ij}$. Die Parameter λ und ρ geben die Stärke und Reichweite der abstoßenden Wechselwirkung an. Üblicherweise wird der Abstand r_{ij} zwischen den Atomen i und j über den Abstand R zwischen nächsten Nachbarn ausgedrückt: $r_{ij} = p_{ij}R$. Betrachtet man den repulsiven Anteil als kurzreichweitig und somit als zwischen nächsten Nachbarn wirkend, folgt für E_{ij} :

$$E_{ij} \propto \begin{cases} \lambda \exp(-R/\rho) - q^2/R, & \text{für nächste Nachbarn,} \\ \pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{q^2}{R}, & \text{sonst.} \end{cases}$$

Dabei ist die Madelung-Konstante gegeben über:

$$\alpha = \sum_j \frac{\pm}{p_{ij}}.$$

Sie ist von zentraler Bedeutung in der Theorie der Ionenkristalle. Damit ein Kristall stabil ist, muss $\alpha > 0$. Wird als Bezugsion ein Anion gewählt, so ergeben sich Pluszeichen für Kationen und Minuszeichen für Anionen. Die Madelung-Konstante für das i -te Ion lässt sich mit der Anzahl N_j an Ladungen des j -ten Ions in folgender Weise formulieren:

$$\alpha_i = \sum_j \frac{\pm N_j}{r_{ij}/R}.$$

- Berechnen Sie die Madelung-Konstante eines unendlich ausgedehnten, eindimensionalen Ionenkristalls!
- Berechnen Sie für Natriumchlorid die Madelung-Konstante!