

4. Übungsblatt: Lösungen

Verteilung 16. Oktober 2007
Besprechung 24./25. Oktober 2007

Aufgabe 1: Kovalente Bindung in einer Dimension

1. Wir teilen die x -Achse in die drei Bereiche I: $x < -d/2$, II: $-d/2 < x < d/2$ und III: $x > d/2$, wobei der Ursprung zwischen den beiden Kernen liegt. Die Wellenfunktionen in den drei Bereichen lauten (siehe Haken-Wolf, Teilchen im δ -Potential):

$$\begin{aligned}\psi_I &= A \exp(kx) \\ \psi_{II} &= B \exp(-kx) + C \exp(kx) \\ \psi_{III} &= D \exp(-kx),\end{aligned}$$

wobei $k = \sqrt{2m|E|/\hbar^2}$. Da wir uns für Bindungszustände interessieren, wählen wir $E < 0$. Aus Paritätsgründen gilt für den symmetrischen Zustand $D = A$ und $C = B$, wohingegen für den antisymmetrischen Zustand gilt: $D = -A$ und $C = -B$.

Für den symmetrischen Zustand lauten daher die Randbedingungen

$$\begin{aligned}A \exp(-kd/2) &= 2B \cosh(-kd/2) \\ -2Bk \sinh(kd/2) - Ak \exp(-kd/2) &= -\frac{2m}{\hbar^2} u_0 A \exp(-kd/2)\end{aligned}$$

Daraus gewinnt man die Bestimmungsgleichung für die Energie

$$\left(1 + \tanh \frac{kd}{2}\right) = \frac{2mu_0}{\hbar^2 k} = K \left(\frac{2}{kd}\right) = F \quad (1)$$

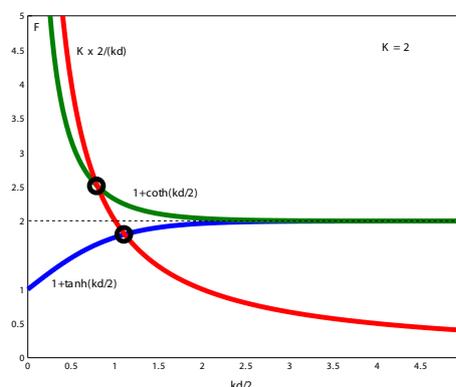
wobei in K die Potentialstärke u_0 einfließt. Für den antisymmetrischen Zustand lauten die Randbedingungen

$$\begin{aligned}A \exp(-kd/2) &= -2B \sinh(kd/2) \\ 2Bk \cosh(kd/2) - Ak \exp(-kd/2) &= -\frac{2m}{\hbar^2} u_0 A \exp(-kd/2)\end{aligned}$$

Daraus gewinnt man die Bestimmungsgleichung für die Energie des antibindenden Zustandes

$$\left(1 + \coth \frac{kd}{2}\right) = \frac{2mu_0}{\hbar^2 k} = K \left(\frac{2}{kd}\right) = F \quad (2)$$

Die Lösungen findet man z.B. graphisch indem wir F gegen $kd/2$ auftragen.



Interpretation: Hierfür müssen wir verstehen, wie die Grösse F mit der Energie des Elektrons zusammenhängt. Es gilt

$$\frac{2mu_0}{\hbar^2 k} = F \quad \Rightarrow \quad |E| = \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{u_0}{F}\right)^2$$

Für kleinere F , erhöht sich die Bindungsenergie $|E|$ (also $-|E|$ stärker negativ).

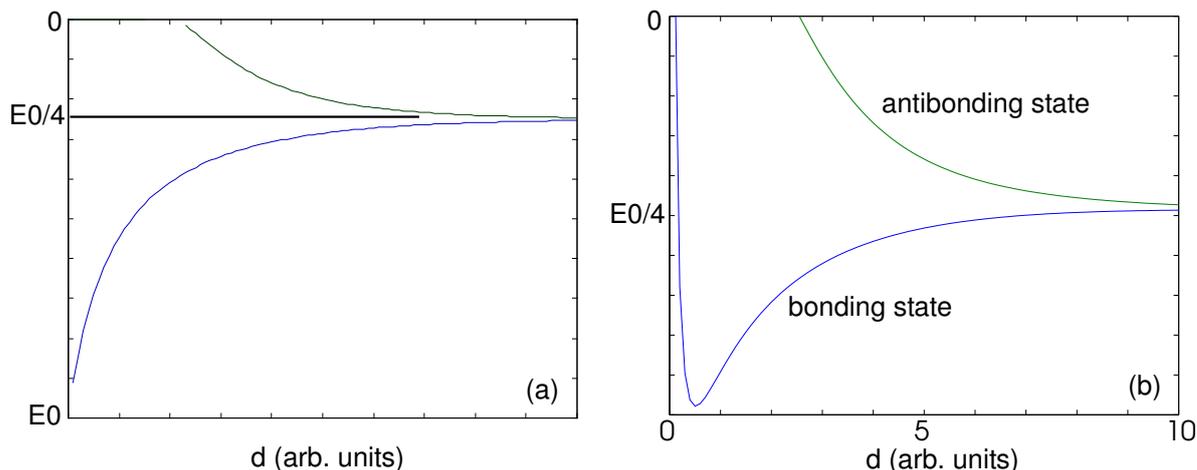
2. Für $d \rightarrow \infty$ gehen die beiden Gleichungen für die Energie über in

$$k = \frac{mu_0}{\hbar^2} \Rightarrow E_\infty = -\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{u_0}{2}\right)^2.$$

Für $d \rightarrow 0$ geht die Energie des symmetrischen Zustandes gegen

$$E_0^{(s)} = -\frac{2m}{\hbar^2} u_0^2.$$

Der vollständige Verlauf der Energien ist nachstehend in (a) abgebildet:



3. Die Gesamtenergie des Moleküls ergibt sich aus der Summe der Energie des Elektrons und der elektrostatischen Kern-Kern-Abstoßung. Letztere divergiert für $d \rightarrow 0$ und geht für $d \rightarrow \infty$ gegen 0. Für die Gesamtenergie ergibt sich daher ein Minimum beim Gleichgewichtsabstand d_0 , falls die Konstante γ klein genug ist. Die Gesamtenergie ist im Bild in (b) gezeigt.

Aufgabe 2: NaCl: Bindungsenergie und Kompressibilität

1. Aus der thermodynamischen Relation $dE/dV = -p$ folgt durch weiteres Ableiten $d^2E/dV^2 = -dp/dV$. Letzterer Ausdruck kann mit der Definition des Kompressionsmoduls zu $K = V d^2E/dV^2$ umgeformt werden. Ein Würfel nächster Nachbarn (siehe Musterlösung Serie 2) beinhaltet ein halbes NaCl-Molekül. Für das Volumen V des Kristalls erhält man also $V = 2Nr_0^3$. Mit der Formel für die Gesamtenergie $E(r)$ ergibt sich das Kompressionsmodul

$$K = \frac{1}{18Nr_0} \frac{d^2E}{dr_0^2} = \frac{Ae^2}{72\pi\epsilon_0 r_0^4} (n-1),$$

wobei $dV = 6Nr_0^2 dr_0$ verwendet wurde. Die Konstante B kann mit der Gleichgewichtsbedingung $dE/dr_0 = 0$ eliminiert werden. Nach n aufgelöst erhalten wir:

$$n = \frac{72\pi\epsilon_0 r_0^4 K}{Ae^2} + 1 \approx 7.8.$$

2. Für eine quantitative Aussage über die Bindungsenergie starten wir mit der Gesamtenergie des Kristalls und teilen diese durch die Anzahl Bindungen (benutze wieder die Gleichgewichtsbedingung)

$$\left| \frac{E(r_0)}{N} \right| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ae^2}{r} - \frac{B}{r^n} = \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \approx 7.82 eV.$$

In der Literatur wird die NaCl-Bindungsenergie typischerweise mit 7.95 eV angegeben.