

Aufgabe 7: Born-Oppenheimer-Näherung (6 Punkte)

Gegeben sei der Hamilton-Operator von zwei gekoppelten harmonischen Oszillatoren:

$$H(X, P; x, p) = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2m} + \frac{KX^2}{2} + \frac{k(X-x)^2}{2}. \quad (1)$$

a) Bestimmen Sie die exakten Eigenwerte von H . (2 Punkte)

b) Lösen Sie das Problem in Born-Oppenheimer-Näherung, indem Sie $T_A = P^2/(2M)$ als "atomare" kinetische Energie auffassen, zunächst vernachlässigen und das "elektronische" Problem mit dem Hamiltonian $p^2/(2m) + KX^2/2 + k(X-x)^2/2$ für festen "Parameter" X lösen (d.h. die Eigenwerte $E_n(X)$ bestimmen) und anschließend das atomare Problem $P^2/(2M) + E_n(X)$ lösen. (2 Punkte)

c) Vergleichen Sie die Näherungslösung aus b) mit der exakten Lösung aus a). Wann stimmen die beide überein? Wann funktioniert die Born-Oppenheimer-Näherung nicht? (2 Punkte)

Aufgabe 8: Kristallbindung (7 Punkte)

Betrachten Sie einen Kristall, der von gleichen Atomen auf den Gitterplätzen $\mathbf{r} = i\mathbf{a} + j\mathbf{b} + k\mathbf{c}$ besteht, wobei \mathbf{a} , \mathbf{b} , und \mathbf{c} primitive Basisvektoren sind. Die Wechselwirkungsenergie von zwei Atomen auf \mathbf{r} und \mathbf{r}' hängt nur von der Distanz ab, d.h. $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$. Die Kohäsionsenergie des Kristalls ist die Wechselwirkungsenergie eines von seinen Atomen (z.B. desjenigen auf der Stelle $\mathbf{r} = \mathbf{0}$) mit allen anderen Atomen. Sie kann als die Summe über alle Paarwechselwirkungsenergien dargestellt werden:

$$U = \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{0}} W(r), \quad r \equiv |\mathbf{r}|. \quad (2)$$

a) Diskutieren Sie, ob diese Formel für einen van-der-Waalschen Kristall (Edelgase bei tiefen Temperaturen) genau oder approximativ ist. (1 Punkt)

Als vernünftige Näherung zu der Summe (2) kann man über die Atome in der unmittelbaren Umgebung der Nullstelle summieren, und den Rest des Gitters als ein kontinuierliches Medium mit Dichte $1/V_0$ betrachten, wobei V_0 das Volumen der Einheitszelle ist. Dann wird die Kohäsionsenergie durch

$$U = \sum_{|\mathbf{r}| < R} W(r) + \frac{1}{V_0} \int_{|\mathbf{r}| > R} d\mathbf{r} W(r) \quad (3)$$

gegeben.

b) Nehmen Sie das folgende Wechselwirkungsgesetz:

$$W(r) = C/r^\nu, \quad (4)$$

wobei C und ν Konstanten sind. Wie groß soll der Exponent ν sein, damit die Kohäsionsenergie U endlich ist? Beantworten Sie diese Frage für ein drei-, zwei- und eindimensionales Gitter. (1 Punkt)

c) Jetzt betrachten Sie eine eindimensionale Kette mit den Atomen auf $x = na$ und Lennard-Jones-Wechselwirkung

$$W(x) = \epsilon \left[(\sigma/x)^{12} - 2(\sigma/x)^6 \right]. \quad (5)$$

Hierbei ist σ der Gleichgewichtsabstand zwischen zwei Atomen und ϵ die entsprechende Wechselwirkungsenergie. Um die Gitterkonstante und die Kohäsionsenergie dieses Systems zu evaluieren, werden Sie die Riemannsche Zeta-Funktion benötigen:

$$\zeta(\nu) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^\nu}. \quad (6)$$

Berechnen Sie $\zeta(6)$ und $\zeta(12)$ mit Hilfe der Näherung von Gl. (3), d.h.

$$\zeta(\nu) \simeq \sum_{n=1}^N \frac{1}{n^\nu} + \int_p^\infty \frac{dx}{x^\nu}, \quad (7)$$

wobei N vernünftig klein ist, sagen wir $N < 5$. Wie würden Sie die untere Integrationsgrenze p wählen? (Hinweis: Die Reihe (6) kann als Integral einer Stufenfunktion exakt dargestellt werden. Skizzieren Sie diese Stufenfunktion.) Überprüfen Sie die Genauigkeit der Näherung (7), indem Sie verschiedene Werte von N testen. Die exakten Ergebnisse sind $\zeta(6) = \frac{\pi^6}{945}$ und $\zeta(12) = \frac{691}{638512875}\pi^{12}$.

Berechnen Sie die Gleichgewichtsgitterkonstante a und die Kohäsionsenergie U der Kette. (2 Punkte)

d) Jetzt betrachten Sie einen eindimensionalen ionischen Kristall mit positiven Punktladungen $+q$ auf den geraden Stellen $x = 2na$ und negativen Punktladungen $-q$ auf den ungeraden Stellen $x = (2n+1)a$ (die Gitterkonstante ist also $2a$). Der Beitrag der elektrostatischen Wechselwirkung in der Kohäsionsenergie ist

$$U_e = \frac{q^2}{a} M, \quad M \equiv \sum_{n \neq 0} \frac{(-1)^{n-1}}{|n|}. \quad (8)$$

Berechnen Sie die Madelung-Konstante M . (1 Punkt)

e) Diskutieren Sie qualitativ, warum Salz in Wasser gut aufgelöst werden kann. Kann man Salz in Olivenöl auflösen? Warum? (2 Punkte)