

Übungsblatt 1 zur Vorlesung 'Numerische Methoden der Physik' SS 2015

Madelung-Energie des NaCl-Kristalls

Fabian Schmidt und Marvin Schmitz

1. Mai 2015

Physikalische Beschreibung des Problems

Wir betrachten einen Kochsalz-Kristall bestehend aus Natrium- (Na) und Chlorid-Ionen (Cl). In einem NaCl-Kristallgitter sind Na⁺ und Cl⁻ Ionen aufgrund ihrer Ladung durch die Coulomb-Kraft gebunden. In dieser Arbeit wollen wir nun die Bindungsenergie V eines einzelnen Ions im Kristallgitter numerisch bestimmen.

Die Bindungsenergie V_{ij} zweier Ladungen e_i, e_j im Abstand r beträgt

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e_i e_j}{r_{ij}}.$$

In einem NaCl-Kristall sind die Ionen kubisch angeordnet, so dass der Abstand r_{ij} zweier Ionen i, j am Ort $i = (i_1, i_2, i_3)$ und $j = (j_1, j_2, j_3)$ gegeben ist durch

$$r_{i,j} = a \cdot \sqrt{(i_1 - j_1)^2 + (i_2 - j_2)^2 + (i_3 - j_3)^2},$$

mit der Gitterkonstanten a .

Wir betrachten nun im Folgenden das Ion am Ort $j = (0, 0, 0)$. Die Ladung der Kationen (Na⁺) und Anionen (Cl⁻) ist die positive/negative Elementarladung e . Da sich die Na⁺/Cl⁻-Ionen im Kristall jeweils abwechseln, folgt für die Bindungsenergie V_{ij} zwischen dem Ion am Ort j und einem weiteren Ion am Ort $i = (i, j, k)$:

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{a} \frac{(-1)^{i+j+k}}{\sqrt{i^2 + j^2 + k^2}}.$$

Die gesamte Bindungsenergie V eines einzelnen Ions erhalten wir nun durch Summation der Energien V_{ij} für alle Ionen eines Kristalls. Diese Energie ist die Madelungenergie. Die Madelung-Konstante ist definiert durch diese Summe, jedoch ohne die konstanten Vorfaktoren.

Modellierung des Problems

Ein NaCl-Kristall (kubisches Kristallgitter) bildet makroskopisch die Struktur eines Quaders aus (siehe Abbildung 1). Aus diesem Grund summieren wir über einen Würfel der Kantenlänge n , so dass i, j, k von $-n$ bis n laufen.

Um einen elektrisch neutralen Kristall zu erhalten, berücksichtigen wir, dass die Ionen auf dem äußersten Rand des Würfels nur Teilladungen besitzen. Diese betragen $1/8$ an den Ecken, $1/4$ an den Kanten und $1/2$ auf der Fläche.

Implementierung der Lösung

Wir berechnen mit einer Funktion `madelung2d(int n)` bzw. `madelung3(int n)` die Madelung-Konstante eines Würfels der Kantenlänge n . Dazu wird in drei verschachtelten Schleifen über die Koordinaten i, j, k iteriert. Innerhalb der Schleife wird unterschieden, ob sich das jeweilige Ion am Ort (i, j, k) auf dem Rand befindet oder nicht. Die Beiträge dieser Ionen werden dann mit den oben diskutierten Faktoren gewichtet.

Die Funktion `bindungsenergie(dim, d, var)` berechnet nun für einen NaCl-Kristall mit Gitterkonstante d die Madelungenergie mit einer Genauigkeit vom `var`. Ihr übergeben wir mit `dim` die Dimension (2/3), welche entscheidet, ob die Madelung-Konstante mit `madelung2d` oder `madelung3d` berechnet wird. Die Genauigkeit wird mittels einer `while`-Schleife und dem Parameter `var` bestimmt. Die gewünschte Genauigkeit ist

erreicht, wenn die Bindungsenergie in einem Kristall der Kantenlänge n geteilt durch die Energie in einem Kristall der Kantenlänge $n - 1$ kleiner eins ist.

Ist die Madelungkonstante hinreichend genau bestimmt, so wird sie mit den entsprechenden Vorfaktoren multipliziert und dieser Wert zurückgegeben. Die main-Funktion ruft nun zweimal `bindungsenergie()` auf, um die Madelung-Energie eines 2-/3-dimensionalen Kristalls zu berechnen und gibt den entsprechenden Wert auf der Konsole aus.

Um den Term $(-1)^n$ schneller zu berechnen, wurde die Funktion `powm1(n)` implementiert. Sie nutzt aus, dass man von n nur wissen muss, ob n gerade oder ungerade ist.

Ergebnis

Unser Programm ermittelt für einen 2D-Kristall und eine Genauigkeit von 10^{-5} die Madelungenergie zu

$$E_{2D} = 6.631798 \cdot 10^{-19} J$$

und für einen dreidimensionalen Kristall der Kantenlänge $n =$

$$E_{3D} = 7.193871E - 19 J.$$

Leider dauert die Berechnung für 3D sehr lange, wenn die gewünschte Genauigkeit größer als 10^{-2} ist.

Ausblick

Um die Berechnung zu optimieren, kann die Evcen-Methode eingesetzt werden. Dabei wird das mittlere Ion eines Würfels der Kantenlänge $2n + 1$ betrachtet. Nun iteriert man nicht mehr über alle anderen Ionen, sondern nur noch die Ionen eines Oktanten, d.h. die Anzahl der Schritte verringert sich um einen Faktor $1/8$. Dabei ist zu beachten, dass die Ionen auf den Achsenflächen nur mit einem entsprechenden Faktor $1/2, 1/4$ und $1/8$ einfließen dürfen, da auch hier der Kristall elektrisch neutral bleiben soll.