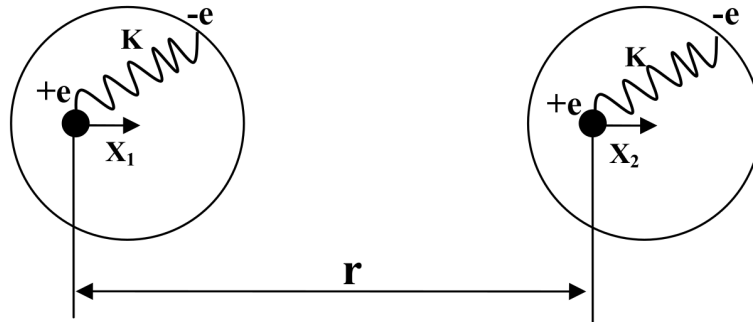


### Práctica 3: Energía de cohesión en cristales

#### 1. Interacción de Van der Waals

Considere el modelo simplificado para la interacción de dos átomos en un sólido de un gas inerte que se esquematiza en la Figura. Los carozos de carga positiva están rodeados de capas esféricamente simétricas de carga negativa. La interacción entre capa y carozo es armónica de constante  $K$ .



- Escribir el Hamiltoniano del sistema tomando la aproximación  $x_1, x_2 \ll r$ .
  - Diagonalizar el Hamiltoniano y obtener el nivel fundamental del sistema.
  - Demostrar que la corrección de menor orden a la energía, debida a la interacción entre los átomos, es inversamente proporcional a la sexta potencia de la separación entre estos.
- Calcular la energía total de una distribución lineal de átomos idénticos interactuando con un potencial de Lennard-Jones. Obtener la distancia de equilibrio.
  - Calcular la distancia de equilibrio entre primeros vecinos, la energía de cohesión, y el módulo de bulk de un cristal fcc cuyos átomos interactúan con un potencial de Lennard-Jones. Asignar valores a los parámetros del potencial según la siguiente tabla y comparar con resultados experimentales.

	Ne	Ar	Kr	Xe
$\epsilon$ ( $10^{-13}$ erg)	0.050	0.167	0.225	0.320
$\epsilon$ (eV)	0.0031	0.0104	0.0140	0.0200
$\sigma$ (Å)	2.74	3.40	3.65	3.98

Parámetros del potencial de Lennard-Jones para los gases nobles obtenidos a partir de mediciones en estado gaseoso. Fuente: N. Bernardes, *Phys. Rev.* **112**, 1534 (1958).

		Ne	Ar	Kr	Xe
$r_0$ (Å)	(Experimento)	3.13	3.75	3.99	4.33
$r_0 = 1.09\sigma$	(Teoría)	2.99	3.71	3.98	4.34
$u_0$ (eV/átomo)	(Experimento)	-0.02	-0.08	-0.11	-0.17
$u_0 = -8.6\epsilon$	(Teoría)	-0.027	-0.089	-0.120	-0.172
$B_0$ ( $10^{10}$ dinas/cm <sup>2</sup> )	(Experimento)	1.1	2.7	3.5	3.6
$B_0 = 75\epsilon/\sigma^3$	(Teoría)	1.81	3.18	3.46	3.81

Distancia a primeros vecinos  $r_0$ , energía de cohesión  $u_0$ , y módulo de bulk  $B_0$  a presión cero para sólidos de gases nobles. Fuente: M. L. Klein, G. K. Horton, y J. L. Feldman, *Phys. Rev.* **184**, 968 (1969); D. N. Batchelder, *et al.*, *Phys. Rev.* **162**, 767 (1967); E. R. Dobbs y G. O. Jones, *Rep. Prog. Phys.* **xx**, 516 (1957).

4. Usando el potencial de Lennard-Jones, calcular el cociente de las energías de cohesión del Ne en las estructuras bcc y fcc. ¿Cuál de las dos estructuras es más estable?

Las sumas de la red para las dos estructuras se extraen de la siguiente tabla:

$n$	cúbica simple	bcc	fcc
$\leq 3$	$\infty$	$\infty$	$\infty$
4	16.53	22.64	25.34
5	10.38	14.76	16.97
6	8.40	12.25	14.45
7	7.47	11.05	13.36
8	6.95	10.36	12.80
9	6.63	9.89	12.49
10	6.43	9.56	12.31
11	6.29	9.31	12.20
12	6.20	9.11	12.13
13	6.14	8.95	12.09
14	6.10	8.82	12.06
15	6.07	8.70	12.04
16	6.05	8.61	12.03
$n \geq 17$	$6 + 12(1/2)^{n/2}$	$8 + 6(3/4)^{n/2}$	$12 + 6(1/2)^{n/2}$

Sumas de red para las tres redes de Bravais cúbicas.

5. (a) Calcular analíticamente la constante de Madelung para una cadena lineal de iones con cargas  $\pm e$  alternadas.
- (b) Considere una línea de  $2N$  iones con cargas  $\pm q$  alternadas, y energía potencial repulsiva  $A/r^n$  entre vecinos próximos.
- i. Muestre que en la separación de equilibrio ( $r = r_0$ )

$$U(r_0) = -\frac{2Nq^2 \ln 2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

- ii. Suponga que el cristal es comprimido de modo que  $r_0 \rightarrow r_0(1 - \delta)$ . Muestre que el trabajo realizado en comprimir el cristal por unidad de longitud tiene como primer término  $C\delta^2/2$ , donde

$$C = (n - 1) \frac{q^2 \ln 2}{r_0^2}$$

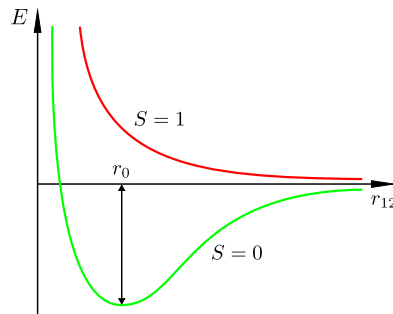
(Debe utilizar para esto la expresión completa para  $U(r)$ )

6. Suponer que las interacciones repulsivas entre primeros vecinos en el ClNa son de la forma  $Ae^{-r/\rho}$ , además de la interacción Coulombiana. Determinar  $A$  y  $\rho$  sabiendo que el módulo de bulk a bajas temperaturas del ClNa es  $B = 2.4 \times 10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup> y la constante de red es 5.64 Å. La constante de Madelung de la estructura es 1.7476.
7. Un material iónico está constituido por dos tipos de iones con cargas  $\pm e$  respectivamente. Si el potencial de interacción, entre primeros vecinos, es de la forma

$$U(r) = A/r^n$$

donde  $A = 50.35e^2\text{Å}^7$  y  $n = 8$ . Determinar qué estructura cristalina es más estable para este compuesto, una estructura tipo ClNa o ClCs.

8. *Un caso simple de "chemical bonding": la molécula de  $H_2^+$*



- (a) Calcular la energía del estado fundamental de la molécula de  $H_2^+$  utilizando la aproximación LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). Para ello escriba la función de onda de la forma

$$|\psi\rangle = C_1|1\rangle + C_2|2\rangle$$

donde  $|1\rangle$  y  $|2\rangle$  son los orbitales  $1s$  del estado fundamental de los átomos 1 y 2, respectivamente. Los elementos de matriz del Hamiltoniano  $H$  en esa base son:

$$\langle 1|H|1\rangle = \langle 2|H|2\rangle = \alpha$$

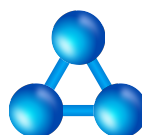
$$\langle 1|H|2\rangle = \langle 2|H|1\rangle = \beta$$

- (b) Determine el signo de  $\beta$  y en función de esto determine la energía y función de onda del estado fundamental de la molécula.

- (c) Suponiendo que la molécula se encuentra en el estado  $|\psi\rangle = |1\rangle$  en  $t = 0$ , calcular la probabilidad de que la molécula se encuentre en el estado  $|\psi\rangle = |2\rangle$  en un tiempo arbitrario  $t$ .
- (d) Interprete la Figura para la molécula de  $H_2$ . ¿Cómo haría para calcular estas curvas en la aproximación LCAO?
9. *Molécula triatómica en aproximación LCAO* Considere una molécula triatómica en las siguientes configuraciones:



Molécula lineal



Molécula triangular

- (a) Calcular los niveles de energía para las dos configuraciones utilizando la aproximación de LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). Para ello escriba la función de onda en la forma:

$$|\psi\rangle = c_1|1\rangle + c_2|2\rangle + c_3|3\rangle$$

donde  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$ , y  $|3\rangle$  son orbitales hidrogenoides tipo  $s$ . Los elementos de matriz en esa base son:

$$\langle i|H|i\rangle = \epsilon_0 \quad i = 1, 2, 3$$

$$\langle i|H|j\rangle = t < 0 \quad i, j \text{ son primeros vecinos}$$

$$\langle i|H|j\rangle = 0 \quad i, j \text{ no son primeros vecinos}$$

Los orbitales hidrogenoides están normalizados y el overlap entre ellos es despreciable, esto es  $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$ .

*Ayuda:* las raíces de una cúbica de la forma  $x^3 + a_2x + a_3 = 0$  cuyo discriminante es cero, que es el caso que usted obtuvo para la configuración triangular si hizo todo bien, son:

$$x_1 = -2 \left( \frac{a_3}{2} \right)^{1/3}$$

$$x_2 = x_3 = \left( \frac{a_3}{2} \right)^{1/3}$$

- (b) Si tres átomos de Na forman un cluster triatómico, ¿qué configuración es más estable en aproximación LCAO, la lineal o la triangular? Analice qué ocurre con la configuración de equilibrio cuando el cluster se ioniza incorporando un electrón adicional.
- (c) Calcular la función de onda correspondiente a cada nivel de energía para las dos configuraciones (lineal y triangular). Grafique en forma cualitativa las tres funciones de onda que obtuvo para la molécula lineal. Comparando con lo que conoce de la molécula diatómica, ¿cuál será el estado bonding? ¿y el anti-bonding? (Al restante se lo denomina non-bonding).