

Física Atómica y Materia Condensada
Semestre 2020-1
Prof: Asaf Paris Mandoki
Ayud: Manuel Mendoza López



Tarea 5
Entrega: 14 noviembre 2019

Ejercicio 1 : Presupuesto energético para el enlace de NaCl **25 Puntos**

La energía de ionización de el átomo de sodio es 5.14 eV. La afinidad electrónica de un átomo de cloro es 3.62 eV. Cuando un átomo de sodio se enlaza con uno de cloro, la distancia entre ellos es de aproximadamente 0.236 nm. Suponiendo que la energía de cohesión proviene puramente de la fuerza de Coulomb, calcula la energía liberada cuando un átomo de sodio y uno de cloro se unen para formar NaCl. Compara tu resultado con el valor experimental de 4.26 eV y explica cualitativamente el signo del error obtenido.

Ejercicio 2 : Método variacional para orbitales moleculares **25 Puntos**

En clase usamos el método variacional para encontrar orbitales moleculares de el ion H_2^+ a partir de orbitales atómicos $|1\rangle$ y $|2\rangle$ centrados en cada uno de los núcleos. Durante el proceso usamos que, en este caso, el problema variacional se reduce a una ecuación de eigenvalores. En este ejercicio encontraremos esta relación.

- Considera una función de prueba $|\psi\rangle = \sum_n \phi_n |n\rangle$.
- Ahora considere el funcional variacional

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}.$$

- Muestre que al minimizar la energía respecto a cada uno de los ϕ_n obtenemos la ecuación de eigenvalores

$$\mathcal{H}\phi = E\phi,$$

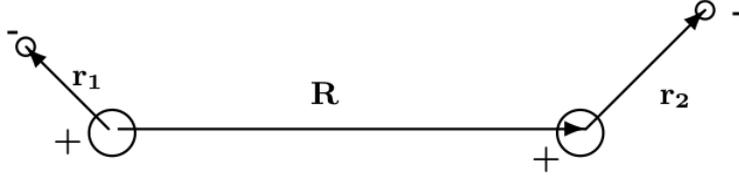
donde $\mathcal{H}_{mn} = \langle m | H | n \rangle$ y ϕ es el vector de los N coeficientes ϕ_n .

Nota 1: Recuerda que los coeficientes ϕ_n son complejos en general y una manera sencilla de encontrar un punto extremo es derivar respecto a ϕ_n^* y tratar a ϕ_n como una variable independiente.

Nota 2: no es necesario mostrar que el funcional variacional se minimiza. Es suficiente encontrar un punto crítico.

Ejercicio 3 : Fuerza de van der Waals **50 Puntos**

En clase discutimos que la fuerza de van der Waals entre dos átomos neutros considerando el siguiente esquema:



Así, cuando $R \gg r_1, r_2$ podemos usar la aproximación dipolar para la distribución de carga de cada átomo y escribir el Hamiltoniano como

$$H = H_0 + H_1,$$

donde

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_2|}$$

$$H_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2),$$

cuando usamos un sistema de coordenadas en el que \mathbf{R} es paralelo al eje Z .

En este problema buscamos acotar la magnitud de esta interacción. Si consideramos dos átomos de hidrógeno que para $R \rightarrow \infty$ se encuentran en su estado base, el estado del sistema compuesto está dado por

$$|n_1, l_1, m_1, n_2, l_2, m_2\rangle = |1, 0, 0, 1, 0, 0\rangle$$

De acuerdo a teoría de perturbaciones de segundo orden, el potencial de interacción está dado por

$$\Delta E(R) = \langle 1, 0, 0, 1, 0, 0 | H_1 | 1, 0, 0, 1, 0, 0 \rangle$$

$$+ \sum_{\substack{n'_1, l'_1, m'_1 \neq 1, 0, 0 \\ n'_2, l'_2, m'_2 \neq 1, 0, 0}} \frac{|\langle 1, 0, 0, 1, 0, 0 | H_1 | n'_1, l'_1, m'_1; n'_2, l'_2, m'_2 \rangle|^2}{E_{1,1} - E_{n'_1, n'_2}}$$

- Muestra que la corrección a primer orden se anula y por tanto la energía de interacción es proporcional a $1/R^6$.
- Demuestra que la fuerza es atractiva para este caso.
- Para acotar la magnitud de la interacción, muestra que si $n'_1 = 1$ o $n'_2 = 1$ el numerador se anula. Por lo tanto, la energía $E_{n'_1, n'_2}$ más pequeña que aparece en el denominador es $E_{2,2}$. Usa esto para encontrar una cota superior a la energía de interacción $|\Delta E(R)|$.
- Por otro lado, reemplazando $E_{n'_1, n'_2}$ con cero encuentra una cota inferior para $|\Delta E(R)|$.

e. Usa que

$$\sum_{\substack{n'_1, l'_1, m'_1 \neq 1, 0, 0 \\ n'_2, l'_2, m'_2 \neq 1, 0, 0}} |\langle 1, 0, 0; 1, 0, 0 | H_1 | n'_1, l'_1, m'_1; n'_2, l'_2, m'_2 \rangle|^2 =$$

$$\sum_{\substack{n'_1, l'_1, m'_1 \\ n'_2, l'_2, m'_2}} |\langle 1, 0, 0; 1, 0, 0 | H_1 | n'_1, l'_1, m'_1; n'_2, l'_2, m'_2 \rangle|^2$$

para mostrar que

$$\sum_{\substack{n'_1, l'_1, m'_1 \neq 1, 0, 0 \\ n'_2, l'_2, m'_2 \neq 1, 0, 0}} |\langle 1, 0, 0; 1, 0, 0 | H_1 | n'_1, l'_1, m'_1; n'_2, l'_2, m'_2 \rangle|^2 = \langle 1, 0, 0, 1, 0, 0 | H_1^2 | 1, 0, 0, 1, 0, 0 \rangle.$$

f. Usa el resultado anterior para mostrar que las cotas encontradas tienen la forma

$$\frac{6e^2 a_0^5}{4\pi\epsilon_0 R^6} \leq |\Delta E(R)| \leq \frac{8e^2 a_0^5}{4\pi\epsilon_0 R^6}.$$

Para esto puedes usar que $\langle 1, 0, 0 | x^2 | 1, 0, 0 \rangle = a_0^2$, con $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / me^2$ es el radio de Bohr.

Nota: recuerda que usamos la aproximación de Born–Oppenheimer donde tratamos a R como un parámetro escalar y no como operador.