Física Atómica y Materia Condensada

Semestre 2019-1

Prof: Asaf Paris Mandoki

Tarea 5
Entrega: 22 noviembre 2018

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

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

- 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 $\mathcal{H}_{mn} = \langle m|\hat{H}|n\rangle$ 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 : Relación entre enlace covalente y iónico **50 Puntos**

En clase construimos el orbital molecular que ocupa el electrón del ion H_2^+. En este ejercicio encontrarás el orbital electrónico en una molécula formada por dos núcleos distintos.

Para esto considera el Hamiltoniano

$$\hat{H} = K + V_1 + V_2 + V_{12}$$

con

$$\begin{aligned} K &= \frac{p^2}{2m} \\ V_i &= \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \\ V_{12} &= \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} \end{aligned}$$

donde, de acuerdo con la aproximación de Born-Oppenheimer, consideramos las posiciones de los núcleos como parámetros fijos y no como operadores cuánticos. Imitando el desarrollo que hicimos anteriormente, podemos proponer una función de prueba variacional de la forma

$$|\psi\rangle = \alpha_1 |1\rangle + \alpha_2 |2\rangle \,,$$

con

$$\begin{aligned} (K + V_1)\,|1\rangle &= e_1\,|1\rangle \\ (K + V_2)\,|2\rangle &= e_2\,|2\rangle \,, \end{aligned}$$

donde, a diferencia de como hicimos en clase, ahora e_1 y e_2 no son necesariamente iguales.

Siguiendo la notación usada en clase (y en las notas) definimos

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= e_1 + \mathcal{J} \\ \epsilon_2 &= e_2 + \mathcal{J}. \end{aligned}$$

a. Encuentra el problema de eigenvalores que corresponde a usar el método variacional con la función de prueba propuesta.

b. Encuentra los eigenvalores y eigenvectores de la ecuación que encontraste en el inciso anterior.

c. Calcula la probabilidad de encontrar el electrón en el núcleo 1 y la probabilidad de encontrarlo en el núcleo 2.

d. Grafica las probabilidades obtenidas en el inciso anterior en función de $(\epsilon_2 - \epsilon_1)/2t$.

e. Usa tus resultados para explicar la relación entre los enlaces iónicos y los covalentes.

Nota 1: Al igual que como hicimos en clase, puedes suponer que $\langle 1|2\rangle = 0$.