

Estructura de la Materia 2
Segundo Cuatrimestre 2020
Guía 2: Energía de cohesión

1. Usando los potenciales de Lennard-Jones con parámetros: $\epsilon = 0.0031 \text{ eV}$, $\sigma = 2.74 \text{ \AA}$.
- (a) Calcular la energía de cohesión para el Ne en las estructuras SC, BCC, FCC y HCP. Las correspondientes sumas de red son:

Red	A_{12}	A_6
SC	6.20	8.40
BCC	9.11418	12.2533
FCC	12.13188	14.45392
HCP	12.13229	14.45489

¿En qué estructura se espera encontrar al Ne? Comparar con la observada experimentalmente. Relacionar estos resultados con el número de primeros y segundos vecinos para cada estructura.

2. ¿El Sodio es metálico o iónico ?
Imaginar un cristal que para ligarse 'saca provecho' de la interacción coulombiana entre iones positivos y negativos del mismo átomo o molécula. Esto suele suceder con ciertas moléculas orgánicas, pero no con átomos simples. Para confirmar esto último, se propone evaluar la estabilidad de un sólido de este tipo (formado solamente por átomos de Na en una estructura del tipo CNa), respecto del Na metálico que se encuentra en la naturaleza. Para evaluar la energía de cohesión del Na iónico utilizar los siguientes datos:

- Suponer que la distancia entre primeros vecinos es la misma que la del sodio metálico (estructura BCC con parámetro de red $a = 4.225 \text{ \AA}$).
- La energía de ionización (EI) del Na es de 5.14 eV .

- La afinidad electrónica (AE) es de 0.55 eV.
- La constante de *Madelung* para la estructura del cloruro de sodio es $\alpha = 1.747565$.
¿Para que valores de m (el exponente de la interacción repulsiva) la estructura iónica es más estable?
(Usar también que la Energía de cohesión del Na metálico es 1.113 eV/átomo)

3. Considerar una cadena lineal de $2N$ iones, de carga alternada $\pm q$ y con un potencial repulsivo A/R^n entre primeros vecinos.
- a) Mostrar que a la separación de equilibrio entre primeros vecinos es :

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

- b) Si se comprime al cristal de forma tal que $R_o \rightarrow R_o(1 - \delta)$, mostrar que el trabajo realizado en comprimir al cristal tiene como parte principal el término $C\delta^2/2$, donde

$$C = \frac{2(n-1)Nq^2 \log(2)}{R_o}$$

4. En la mayoría de los cristales iónicos, el exponente n del potencial repulsivo es lo suficientemente grande como para que, en primera aproximación, se puedan describir los iones como esferas duras de radio r_+ y r_- .
En este modelo de 'ión rígido' la energía de la red queda determinada sólo por la energía de Madelung: $-\alpha e^2/r_o$, donde r_o es la distancia de equilibrio más corta entre iones distintos. Entre las estructuras del tipo XY los α correspondientes son 1.7627 para la estructura tipo CsCl, 1.7476 para la NaCl y 1.6381 para la ZnS. En base a esto parecería que la única estable sería la del tipo CsCl, sin embargo las otras estructuras existen!.
Graficando la energía de Madelung en función de la razón r_-/r_+ encuentre la solución a este problema, buscando la estructura estable en cada caso. Halle los valores límites entre cambio de estructuras.

5. Sea un cristal tipo panal de abejas:
 Suponer que el cristal está formado por átomos iguales con un potencial interatómico del tipo Lennard-Jones de parámetros $\epsilon = 2.25 \cdot 10^{-14}$ erg. y $\sigma = 3.65 \text{ \AA}$, de alcance hasta segundos vecinos. Calcular la distancia de equilibrio entre primeros vecinos. Calcular la energía total por átomo del cristal.
6. El módulo de bulk ($B = -V\partial P/\partial V$, donde P es la presión y V el volumen) para el NaCl es $B = 2.410^{11} \text{ dyn/cm}^2$. La distancia de equilibrio (a presión nula) entre los iones de Na y Cl es $d = 2.82 \text{ \AA}$. Asumiendo que la interacción entre los iones puede describirse mediante el potencial:

$$\Phi_{ij} = \frac{\pm e^2}{r_{ij}} + \frac{\gamma}{r_{ij}^n}$$

calcule γ y n (tome n entero).

7. Un modelo mecánico cuántico simple para la unión de van der Waals consiste en considerar 2 osciladores armónicos idénticos (dipolos oscilantes) separados una distancia R . Cada dipolo está formado por un par de cargas opuestas separadas por x_1 y x_2 respectivamente. Suponga que una fuerza restitutiva f actúa entre cada par de cargas.
- (a) Escriba el Hamiltoniano H_0 para los 2 osciladores sin tener en cuenta la interacción electrostática entre las cargas.
- (b) Determine la energía de interacción H_1 de las 4 cargas.
- (c) Suponiendo $|x_1| \ll R$, $|x_2| \ll R$ aproxime H_1 como $H_1 \approx \frac{-2e^2 x_1 x_2}{R^3}$
- (d) Muestre que la transformación a coordenadas normales
- $$x_s = \frac{1}{\sqrt{2}(x_1+x_2)}$$
- $$x_a = \frac{1}{\sqrt{2}(x_1-x_2)}$$
- desacopla la energía total $H = H_0 + H_1$ en una contribución simétrica y una antisimétrica.
- (e) Calcule las frecuencias ω_s y ω_a de los modos normales simétricos y antisimétricos. Evalúe las frecuencias ω_s y ω_a como una serie de Taylor en $\frac{2e^2}{fR^3}$ quedándose hasta segundo orden.

- (f) La energía del sistema de 2 osciladores interactuantes puede expresarse como $U = -\frac{1}{2}(\omega_s + \omega_a)$. Derive una expresión para la energía de osciladores aislados y muestre que cuando hay interacción mutua (bonding) la energía es menor por una cantidad c/R^6 .