

Lista de Exercícios I

- Calcule a constante de Madelung, A , para uma cadeia linear iônica.
 - Calcule aproximadamente a constante de Madelung, A , para o NaCl (fcc), CsCl (bcc) e ZnS (hcp), considerando dos primeiros vizinhos mais próximos até os quintos vizinhos. Compare os valores e comente. Discuta a convergência.
- Calcule a posição $r = R_0$ para o ponto de equilíbrio entre os primeiros vizinhos de uma rede iônica com $2N$ átomos. Mostre que a energia total para essa rede é

$$E = -\frac{NAe^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

- Considere o potencial de Lennard-Jones para uma rede com N átomos,

$$U = \frac{1}{2}N(4\epsilon) \left[\sum_{i \neq j} \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R}\right)^{12} - \sum_{i \neq j} \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R}\right)^6 \right]$$

onde $p_{ij}R$ é a distância entre átomos nas posições i e j , o fator $1/2$ garante que o mesmo par não é contado duas vezes. Considere uma rede fcc onde $\sum_{i \neq j} p_{ij}^{-12} = 12,13188$ e $\sum_{i \neq j} p_{ij}^{-6} = 14,45392$. Calcule o valor de R_0/σ para a rede fcc. Compare com os valores experimentais dos cristais de gases nobres (os quais cristalizam-se em redes fcc devido a força de van-der-Waals):

	Ne	Ar	Kr	Xe
$\frac{R_0}{\sigma}$	1,14	1,11	1,10	1,09

e comente. Discuta o que poderia ser a origem da diferença de valores.

O He não forma um sólido. Discuta.

- Mostre que $U_{tot}(R_0) = -(2,15)(4\epsilon)$.

4. Considere uma molécula diatômica ionizada AB^+ (por simplicidade, considere que ambos os átomos são tipo hidrogênio, ou seja, apenas um elétron de valência, com todos os outros elétrons não participando da ligação). Utilize as seguintes expressões:

$$\begin{aligned}\bar{\epsilon} &= (\epsilon_s^{(1)} + \alpha^{(1)} + \epsilon_s^{(2)} + \alpha^{(2)})/2 \\ V_3 &= (\epsilon_s^{(1)} + \alpha^{(1)} - \epsilon_s^{(2)} - \alpha^{(2)})/2 \\ V_2 &= -\beta\end{aligned}$$

e despreze a superposição S .

(a) Calcule a energia e a função de onda dos estados ligantes e antiligantes.

(b) Defina a *polaridade* $\alpha_P = V_3/\sqrt{(V_2^2 + V_3^2)}$ e escreva a probabilidade de encontrar o elétron em cada átomo em função de α_P . (Definimos uma *covalência* α_C do material como sendo $\alpha_C = V_2/\sqrt{(V_2^2 + V_3^2)}$.) A Tabela (Tabela 8 do Kittel) abaixo exemplifica o caráter iônico dos materiais. Comente.

Crystal	Ionic Character
Si	0
SiC	0.18
Ge	0
GaAs	0.31
GaSb	0.26
AgCl	0.86
AgBr	0.85
AgI	0.77
LiF	0.92
NaCl	0.94
RbF	0.96

Table 1: Caráter iônico de alguns sólidos (extraído do Kittel).

5. (Problema 1.9, Ibach-Luth, 2a. ed.) O átomo de carbono em sua configuração de ligação tetraédrica do diamante pode ser aproximadamente representado por quatro funções de onda sp^3 , que são superposições lineares das quatro funções de onda hidrogenóides, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ (ϕ_j):

$$\psi_i(2sp^3) = \sum_j a_{ij} \phi_j$$

onde $i, j = 1, 2, 3, 4$, e onde as funções ϕ_j são expressas em coordenadas esféricas:

$$\begin{aligned} \phi_1(2s) &= ce^{-\rho}(1 - \rho) \\ \phi_2(2p_z) &= ce^{-\rho}\rho \cos \theta \\ \phi_3(2p_x) &= ce^{-\rho}\rho \sin \theta \cos \theta \\ \phi_4(2p_y) &= ce^{-\rho}\rho \sin \theta \sin \theta \end{aligned}$$

onde $\rho = Zr/2a_0$ (a_0 é o raio de Bohr e Z o número atômico). As funções ψ_i e ϕ_j são ortonormais.

(a) Mostre que a ortonormalidade da função de onda $\psi_i(2sp^3)$ implica na condição

$$\sum_j a_{ij}a_{kj} = \delta_{ik}$$

onde $a_{ij} = a_{ji}^*$.

(b) Determine quatro possíveis funções ψ_i as quais preenchem as condições de ortonormalidade com $a_{ij} = 1/2$ ou $a_{ij} = -1/2$.

(c) Mostre que os valores máximos de $|\psi_i|^2$ estão localizados nas direções tetraédricas e faça um esquema por meio de vetores apontando para os cantos de um cubo que tem as arestas paralelas a x , y , z .

(d) Mostre que a densidade eletrônica $\sum_{i=1}^4 |\psi_i|^2$ tem simetria esférica.

(e) Discuta as razões possíveis que fazem com que a densidade eletrônica real de valência em um cristal de diamante não é esférica em torno do átomo de carbono mas concentrada nas direções das ligações.

6. (problema 1.11, Ibach Luth, 2a. ed.) O modelo clássico para as forças de van-der-Waals considera a interação entre dois osciladores harmônicos simples idênticos (dipolos oscilantes) a uma separação R . Cada dipolo consiste de um par de cargas opostas com separação entre as cargas igual a x_1 e x_2 respectivamente para os dois dipolos. A força restauradora agindo entre cada par de cargas é f .

(a) Escreva o hamiltoniano H_0 para os dois osciladores sem levar em consideração a interação entre as cargas.

(b) Determine a energia de interação H_1 para as quatro cargas.

(c) Considerando $|x_1| \ll R$, $|x_2| \ll R$, encontre o valor aproximado do hamiltoniano H_1 ,

$$H_1 \approx -\frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3}$$

(d) Mostre que a transformação de coordenadas

$$\begin{aligned} x_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \\ x_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \\ p_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_2) \\ p_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_2) \end{aligned}$$

desacopla a energia total $H = H_0 + H_1$ em uma contribuição simétrica e outra anti-simétrica.

(e) Calcule as frequências ω_1 e ω_2 dos modos de vibração normais simétricos e anti-simétricos. Calcule as frequências ω_1 e ω_2 expandindo em série de Taylor em $2e^2/(fR^3)$ e limite a expansão até o termo de segunda ordem.

(f) A energia completa do sistema de dois osciladores interagindo pode ser expressa como $U = -\frac{1}{2}\hbar(\omega_s + \omega_a)$. Derive a expressão para a energia de um oscilador isolado e mostre que ela diminui por uma quantidade c/R^6 quando a interação (ligação) ocorre.

7. (problema 1.6, Ibach Luth, 2a. ed.) Calcule aproximadamente a entropia de ponto zero do gelo. Na estrutura do gelo, os átomos de oxigênio formam uma rede wurtzita a qual é estabilizada pelas ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênio primeiros vizinhos. A entropia de ponto zero resulta das várias possibilidades de distribuir os átomos de hidrogênio por átomo de oxigênio nas quatro ligações de primeiros

vizinhos.

8. (problema 1.8, Ibach Luth, 2a. ed.) (a) Prove que o valor aproximado da energia para o estado fundamental obtida com o auxílio de funções de onda aproximadas utilizando o procedimento de Ritz,

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

é sempre maior ou igual ao valor exato do autovalor, E_0 . Quando temos o valor exato?

- (b) Discuta o caso para os estados excitados. (sugestão: ver Messiah, Quantum Mechanics)