

1. Describa cada uno de los siguientes enlaces atómicos,
 - a) Enlaces tipo van der Waals (o gases nobles o inertes) .
 - b) Enlaces iónicos.
 - c) Enlaces covalentes.
 - d) Enlaces metálicos.
 - e) Enlaces tipo puente de hidrógeno.
2. **Sólido cuántico.** En un sólido cuántico la energía de repulsión que domina es la energía de punto cero de los átomos. Considere un modelo unidimensional, muy crudo, de He^4 , que consiste en que cada átomo está confinado en una línea de largo L . En el estado fundamental, la función de onda entre cada segmento se toma como la mitad de la longitud de onda de una partícula libre. Encuentre la energía cinética de punto cero por partícula.
3. **Enlace van der Waals: energía de cohesión de neón en estructura fcc y bcc.** Use el potencial de Lennard-Jones para calcular la razón entre la energía de cohesión del neón en estructura fcc y bcc. (R: 0.956)
4. **Hidrógeno molecular sólido.** Mediante mediciones en la fase gaseosa se encuentra que los parámetros de Lennard-Jones para H_2 son $\epsilon = 50 \times 10^{-16}$ erg y $\sigma = 2,96$ Å. Encuentre la energía de cohesión de H_2 en kJ por mol; haga el cálculo en estructura fcc y trate cada molécula de H_2 como si fuera una esfera. Note que el valor observado es de 0,751 kJ/mol, mucho menor que el calculado por Ud., de modo que las correcciones cuánticas en este caso son muy importantes.
5. **Enlace iónico: cristales iónicos lineales.** Considere una línea de $2N$ iones que se alterna en carga $\pm q$ con una energía potencial repulsiva a primeros vecinos del tipo A/R^n .
 - a) Muestre que a la separación de equilibrio R_0 se tiene que

$$U(R_0) = -\frac{2Nq^2 \ln 2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

- b) Suponga que el cristal se comprime, de tal modo que pasa de R_0 a $R_0(1 - \delta)$. Muestre que el trabajo hecho al comprimir el cristal en una unidad de longitud lleva a un término perturbativo $C\delta^2/2$, donde

$$C = \frac{(n-1)q^2 \ln 2}{R_0^2}.$$

Sugerencia: para obtener este resultado debe usarse la expresión completa de $U(R)$. $U(R_0)$ no es suficiente.

Nota: Para obtener las unidades esta en CGS. Para pasar a SI, reemplazar q^2 por $q^2/4\pi\epsilon_0$.

6. **Enlace covalente: molécula diatómica I.** Considere una molécula diatómica heteronuclear **AB** con una base que comprende los estados atómicos $|A\rangle$ en el átomo A y el estado atómico $|B\rangle$ en el átomo B. El hamiltoniano del sistema está dado por

$$H = 2\Delta|B\rangle\langle B| + \beta(|A\rangle\langle B| + |B\rangle\langle A|),$$

donde β (integral de transferencia o *hopping*) es negativa y Δ (energía en el sitio) es positivo. Por tanto, los elementos de matriz del Hamiltoniano son

$$\langle A|H|A\rangle = 0, \quad \langle A|H|B\rangle = \langle B|H|A\rangle = \beta, \quad \langle B|H|B\rangle = 2\Delta.$$

Los estados $|A\rangle$ y $|B\rangle$ están normalizados y por simplicidad suponga que el traslape (o solapamiento) es $\langle A|B\rangle = \langle B|A\rangle = 0$.

- a) Demuestre que los estados moleculares enlazante (*bonding*) y anti-enlazante (*anti-bonding*) tienen las siguientes energías de ligazón:

$$\begin{aligned} \text{estados enlazantes} & : \Delta - (\Delta^2 + \beta^2)^{1/2} \\ \text{estados anti-enlazantes} & : \Delta + (\Delta^2 + \beta^2)^{1/2}. \end{aligned}$$

Esquematice sus resultados en un diagrama de niveles, mostrando los niveles de los estados atómicos y los estados moleculares.

- b) Discuta el caso de una molécula homonuclear, como el H_2^+ , a partir de este modelo simple. ¿Cómo quedan los niveles de energía?

7. **Enlace covalente: molécula diatómica II.** Considere una molécula heteronuclear diatómica **AB** con una base que comprende los estados atómicos $|A\rangle$ en el átomo A y el estado atómico $|B\rangle$ en el átomo B. Los elementos de matriz del Hamiltoniano son:

$$\langle A|H|A\rangle = 0, \quad \langle A|H|B\rangle = \langle B|H|A\rangle = \beta, \quad \langle B|H|B\rangle = 2\Delta,$$

donde β es negativa y Δ es positivo. Suponga que los estados $|A\rangle$ y $|B\rangle$ están normalizados y que el traslape esta dado por $\langle A|B\rangle = \langle B|A\rangle = S > 0$.

- a) Muestre que los estados moleculares enlazante y anti-enlazante tienen las siguientes energías de ligazón:

$$\begin{aligned} \text{estados enlazantes} & : \frac{\Delta - \beta S - (\Delta^2 + \beta(\beta - 2S\Delta))^{1/2}}{1 - S^2} \\ \text{estados anti-enlazantes} & : \frac{\Delta - \beta S + (\Delta^2 + \beta(\beta - 2S\Delta))^{1/2}}{1 - S^2} \end{aligned}$$

Por supuesto, en el caso que el traslape es cero, se obtiene el mismo resultado que en el Problema 6.

- b) Ahora, en lugar de trabajar con los estados atómicos anteriores $|A\rangle$ y $|B\rangle$ trabaje con los nuevos estados $|A'\rangle$ y $|B'\rangle$ tal que

$$\begin{aligned} \langle A'|H|A'\rangle & = -\frac{\beta S}{1 - S^2} & \langle B'|H|B'\rangle & = \frac{2\Delta - \beta S}{1 - S^2} \\ \langle A'|H|B'\rangle & = \langle B'|H|A'\rangle = \frac{(\beta(\beta - 2S\Delta))^{1/2}}{1 - S^2} \end{aligned}$$

y

$$\langle A'|A'\rangle = \langle B'|B'\rangle = 1 \quad \langle A'|B'\rangle = \langle B'|A'\rangle = 0.$$

Muestre que en este caso se obtienen los mismos niveles de energía enlazante y anti-enlazante que antes. ¿Cómo puede interpretar estos resultados? Comente.

8. **La molécula H_2^+** . Resuelva el problema del ión molecular H_2^+ mediante el método variacional, obteniendo resultados en función de la distancia internuclear $R = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$. Para ello, considere el Hamiltoniano

$$H = -\frac{\nabla^2}{2m} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$$

donde \mathbf{r} es la posición del electrón y $\mathbf{R}_{A(B)}$ es la posición del núcleo A y B respectivamente. Considere funciones base 1s de los átomos A y B, esto es

$$\phi_{A(B)}(r) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \times \exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A(B)}|}{a_0}\right).$$

- a) Plantee el problema en términos matriciales. Resuelva la ecuación secular, obteniendo los autovalores ε_{\pm} y los autovectores correspondientes.
- b) Luego evalúe explícitamente las integrales involucradas:
 - energía en el sitio, $\langle A|H|A\rangle = \langle A|H|A\rangle$,
 - integral de traslape, $\langle A|B\rangle$.
 - integral de transferencia (o *hopping*, o intercambio) $\langle A|H|B\rangle$.

Para alguna de estas integrales (la de traslape por ejemplo) es conveniente usar coordenadas elípticas.

- c) Grafique $\varepsilon_{\pm}(R)$ en función de la separación internuclear R tanto para el estado enlazante (*bonding*) como anti-enlazante (*anti-bonding*).
- d) Dibuje esquemáticamente la densidad de carga en ambos casos. Comente sus resultados.

(Pueden guiarse por un texto, por ejemplo Baym, o Adkins.).

Solución 1. Tomado de “Symmetry principles and magnetic symmetry in solids”, S. J. Josua, Ed. Adam Hilger, Bristol 1991.

Table 4.1 The important types of chemical bonding and their associated characteristic properties.

Type of bond	Nature of bond	Properties of bonds	Cation coordination	Gives these characteristic properties to compounds
Ionic (heteropolar electrovalent)	Electrostatic attraction between ions formed by loss or gain of electrons by atoms	Non-directional, never between similar atoms; binding energy from ~ 6.5 to ~ 15 eV	Usually ≥ 6 ; efficient packing	Mechanically strong, hard, high melting point (e.g. NaCl, LiF); colourless, strong infrared absorption, high thermal expansion; <i>ionic conductors</i>
Covalent (homopolar)	Sharing of electron pairs by two atoms	Directional, often between similar atoms; binding energy from ~ 3.5 to ~ 12.5 eV	< 4 ; poor packing due to directional forces	Fairly strong and hard (diamond is an exception); lower melting point, short liquid range (e.g. Cl ₂ , SiC, ZnS); colourless, low expansion; <i>insulators</i>
Metallic	Positive nuclei in electron gas; electrons move in discrete levels, bands, zones	Non-directional; binding energy from ~ 1 to ~ 9 eV	> 6 ; often 12; perfect packing	Variable strength and hardness; long liquid range (e.g. Na, Cu, Fe); opaque, moderate expansion; <i>high electrical conductors</i>
Molecular (Van der Waals bonding)	Weak forces caused by induced dipoles resulting from juxtaposition of molecules	Non-directional; binding energy from ~ 0.002 to ~ 0.4 eV/atom	12	Weak, very soft, very low melting point and boiling point (e.g. A, CH ₄); very high thermal expansion; <i>insulators</i>

Hydrogen bonding: bond by hydrogen between two atoms, e.g. in $[\text{HF}_2]^- \Rightarrow [\overset{\times \times}{\underset{\times \times}{\text{F}}} \overset{\times \times}{\underset{\times \times}{\text{H}}} \overset{\times \times}{\underset{\times \times}{\text{F}}}]^-$ or water (ice). Binding energy from ~ 0.1 to ~ 0.5 eV

Note: In crystalline materials, *structure* in general is determined by strongest bonds present; *properties* in general are determined by weakest bonds present