

Versão	Nome	Turma	Prof.
000			Matheus J S Matos

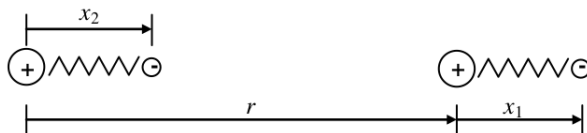
Primeira Lista de Exercícios

Física do Estado Sólido - FIS822

Todas as respostas devem ser justificadas, discutindo o conceito físico no problema. Não será tolerado cópias dos livros (plágio) ou soluções da internet. Deixe explícito todas as passagens matemáticas dos problemas.

1 Cálculo quântico da interação de Van der Waals.

Consideremos um modelo simples em que os átomos são representados por osciladores harmônicos unidimensionais, com apenas um elétron ligado a um núcleo positivo por uma “mola” de constante K , como mostra a figura abaixo.



Considere inicialmente dois átomos idênticos, infinitamente afastados um do outro. A Hamiltoniana H_0 deste sistema desacoplado é dada por

$$H_0 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2}Kx_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}Kx_2^2 \quad (1)$$

- (a) Mostre que a energia U_0 do estado fundamental deste sistema desacoplado é: $U_0 = 2(\frac{1}{2}\hbar\omega_0)$, com $\omega_0 = (K/m)^{1/2}$
- (b) Iremos calcular agora a energia do estado fundamental quando estes dois átomos se aproximam de uma distância r um do outro. Consideremos uma interação Coulombiana entre as cargas do sistema. A Hamiltoniana H_1 desta interação é

$$H_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r+x_1-x_2} - \frac{e^2}{r+x_1} - \frac{e^2}{r-x_2} \right) \quad (2)$$

Suponha que a distância r seja muito maior do que as dimensões atômicas e obtenha $H_1 \approx \frac{-e^2 x_1 x_2}{2\pi\epsilon_0 r^3}$

- (c) Precisamos agora encontrar os autovalores da Hamiltoniana total $H = H_0 + H_1$. Como é usual em sistemas de duas partículas, o problema se resolve se fizermos a transformação para coordenadas relativas e do centro-de-massa:

$$x_{cm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2), \quad x_{rel} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \quad (3)$$

$$p_{cm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_2), \quad p_{rel} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_2) \quad (4)$$

Reescreva a Hamiltoniana total em termos destas novas coordenadas e encontre as novas frequências normais do sistema.

- (d) Mostre que, para valores grandes de r , a energia do novo estado fundamental é

$$U = \frac{1}{2}\hbar(\omega_+ + \omega_-) = \hbar\omega_0 \left(1 - \frac{1}{8} \left(\frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 K r^3} \right)^2 + O(r^{-12}) \right) \quad (5)$$

de modo que a variação de energia com relação à situação onde os átomos estão infinitamente afastados é dada por

$$\Delta U = U - U_0 = -\hbar\omega_0 \frac{1}{32} \left(\frac{e^2}{\pi\epsilon_0 K r^3} \right)^2 = -\frac{A}{r^6} \quad (6)$$

Note o sinal negativo, indicando uma interação atrativa, e a dependência com r^{-6} . Repare também que a origem da interação é quântica. Isto fica claro no fato de ΔU ser proporcional a \hbar . Porém, em sala de aula, obtivemos uma expressão clássica para a interação de Van der Waals com a mesma dependência com r^{-6} . Mas, naquele caso, tivemos que supor inicialmente que havia uma flutuação do dipolo elétrico em um dos átomos, fato difícil de explicar classicamente mas que sai naturalmente do cálculo quântico.

2 Ligação covalente na molécula de H_2^+ . Considere a molécula de H_2^+ . A partir da função de onda variacional

$$|\psi\rangle = u_1 |s_1\rangle + u_2 |s_2\rangle$$

obtenha os autovalores e autovetores correspondentes aos estados ligante e anti-ligante:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (|s_1\rangle \pm |s_2\rangle) \\ E &= \epsilon_s \mp V + SV. \end{aligned} \quad (7)$$

- (a) Definindo $V' = -\langle s_1|H|s_2 \rangle = -\langle s_2|H|s_1 \rangle$ e $S = \langle s_1|s_2 \rangle = \langle s_2|s_1 \rangle$ (integral de overlap) com $\langle s_2|s_2 \rangle = \langle s_1|s_1 \rangle = 1$, minimize o valor esperado da energia $\langle E \rangle$ com relação à u_1^* e u_2^* para obter

$$E_{l,a} = \frac{\epsilon_s \mp V'}{1 \pm S} \quad (8)$$

com $\epsilon_s = \langle s_1|H|s_1 \rangle = \langle s_2|H|s_2 \rangle$. Com $V' > 0$ determine os autovetores correspondentes.

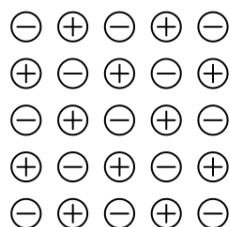
- (b) Para longas distâncias entre os átomos de hidrogênio, pode-se mostrar que S e V' decaem exponencialmente com a distância de separação. Neste caso, pode-se usar as aproximações $S \ll 1$ e $V' \ll |\epsilon_s|$. Mostre então que $E_{l,a} = \epsilon_s \mp V$ com $V = V' + \epsilon_s \cdot S$.

- 3 Considere a expressão para átomos de gases nobres interagindo via LJ organizados em uma rede cúbica. A energia potencial por átomo nesse caso seria dado por:

$$U(a) = 6v_{LJ}(a) + 12v_{LJ}(\sqrt{2}a) + 8v_{LJ}(\sqrt{3}a) \quad (9)$$

onde o primeiro termo é devido a contribuição dos 6 vizinhos mais próximos do átomo central, o segundo termo representa a contribuição dos 12 segundos vizinhos e assim por diante. A partir dessa expressão e incluindo interações até segundos vizinhos, calcule o parâmetro de rede de equilíbrio e o módulo de bulk de um cristal hipotético onde os átomos interagem por um potencial de Lennard-Jones e ocupam as posições de uma rede cúbica simples.

- 4 Calcule a constante de Madelung para uma rede quadrada infinita bidimensional esquematizada abaixo. O valor “exato” é 1,615543.



- 5 O Bulk Modulus do NaCl é $B = 2.4 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$. No equilíbrio (pressão zero) a distância entre os íons de Na e o Cl é $a = 2.82 \text{ \AA}$, respectivamente. Assuma que a interação entre os íons é dada por:

$$U = N \left(-\frac{e^2}{r} \sum \frac{\pm 1}{\rho_{ij}} + \frac{\alpha}{r^n} \sum \frac{1}{\rho_{ij}^n} \right). \quad (10)$$

Onde $\rho_{ij} = r_{ij}/r$ e onde r é a distância $d_{Na-Cl} = a/2$. Usando os valores dados, determine α e n nas condições de equilíbrio. Considere a constante de Madelung $M = 1.748$

- (a) Derive a relação para a pressão ($P \propto \frac{\partial u}{\partial r}$) com a condição $P = 0$;
 (b) e depois para o Bulk Modulus ($B \propto \frac{\partial^2 U}{\partial r^2}$)
 (c) determine α e n ;

Ref.: Ashcroft, Problema 2, Cap. 4.

5 Formulário:

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V}, B = -V \frac{\partial P}{\partial V}$$

Alguns Exercícios foram extraídos do Curso de Física da Matéria Condensada do Professor Rodrigo Capaz.
<https://www.if.ufrj.br/~capaz/fmc/fmc-19-2.pdf>