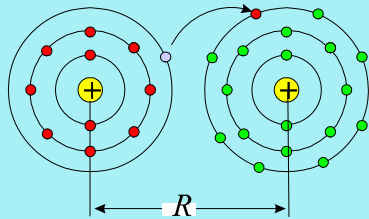
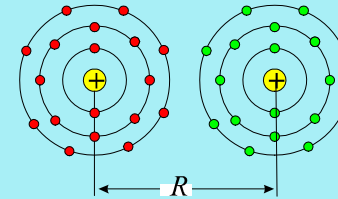


CAP.3: ENLACES

van der Waals

$$U(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \text{ (Lennard - Jones)}$$

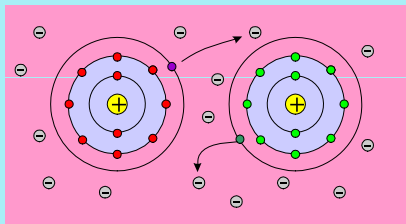
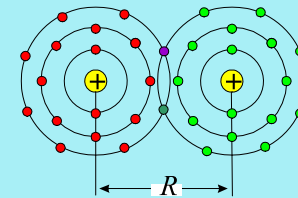


Iónico

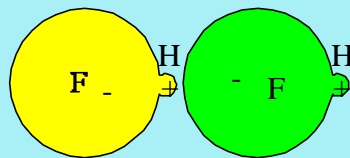
$$U(R) = \lambda e^{-R/\rho} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{R} \text{ (Buckingham)}$$

Covalente

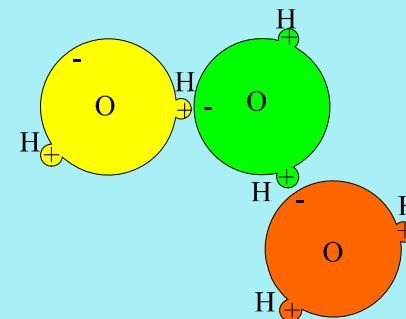
$$U(R) = D \left[1 - e^{-\alpha(R-R_0)} \right]^2 \text{ (Morse)}$$



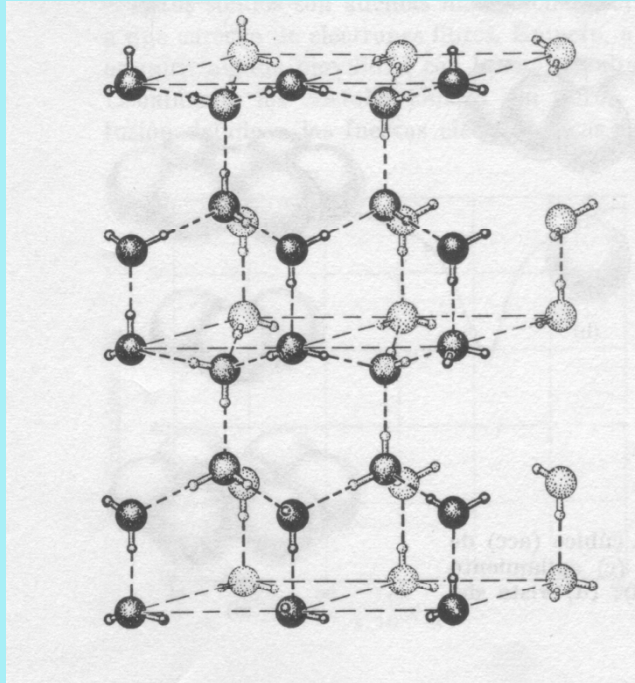
Metálico: teoría de bandas



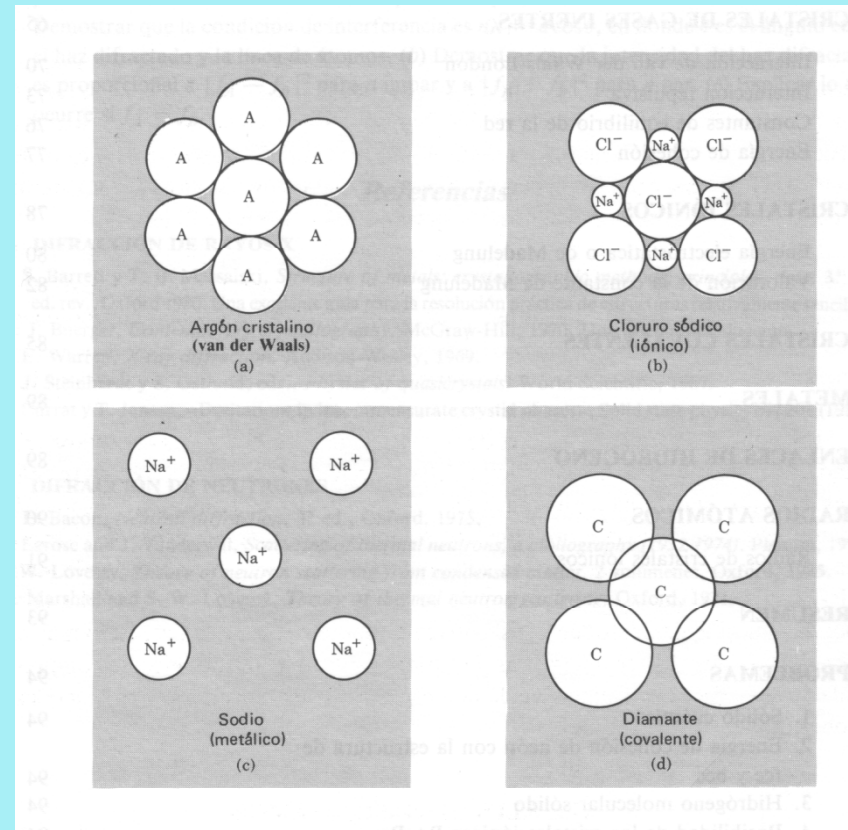
Enlace de hidrógeno



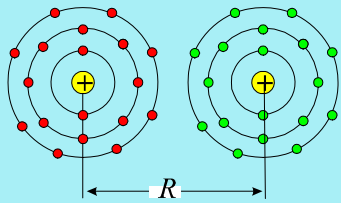
Esquema de sólidos según el tipo de enlace



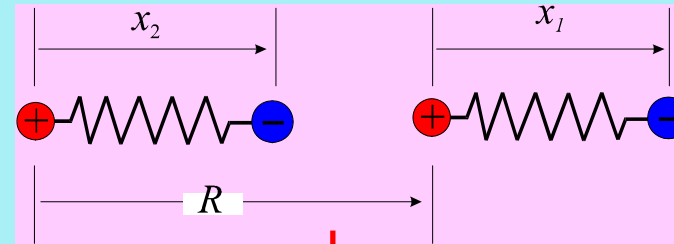
Estructura hexagonal de hielo (enlace de hidrógeno)



Enlace de van der Waals



modelo simple



hamiltoniano no perturbado

$$H_0 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2}Cx_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}Cx_2^2$$

perturbación

$$H_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R+x_1-x_2} - \frac{e^2}{R+x_1} - \frac{e^2}{R-x_2} \right) \cong -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2x_1x_2}{R^3}$$

Modos normales del sistema

$$H = H_0 + H_1; \quad H_1 \ll H_0$$

coordenadas normales

$$x_s \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2); \quad x_a \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2)$$

$$p_s \equiv mx_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_2); \quad p_a \equiv mx_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_2)$$

$$H = \left[\frac{p_s^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(C - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{R^3} \right) x_s^2 \right] + \frac{p_a^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(C + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{R^3} \right) x_a^2$$

$$\omega_{a,s} = \sqrt{\frac{1}{m} \left(C \pm \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{R^3} \right)} = \sqrt{\frac{C}{m}} \sqrt{1 \pm \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{CR^3}} \cong \omega_0 \left[1 \pm \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{CR^3} + \frac{1}{8} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 \pm \dots \right]$$

$$U_{fund} = \frac{1}{2} \hbar(\omega_s + \omega_a); \Delta U \equiv U_{fund} - 2 \cdot \frac{1}{2} \hbar\omega_0 = -\hbar\omega_0 \frac{1}{8} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 = -\frac{A}{R^6}$$

Potencial de Lennard-Jones: "gases" nobles sólidos

Potencial repulsivo: Principio de exclusión de Pauli

$$\frac{B}{R^{12}}; \quad \lambda e - \frac{R}{\rho}$$

Total: **potencial de Lennard-Jones o 6-12**

σ = longitud cte

ϵ = cte de energía = energía de disociación

Equilibrio: $R/\sigma = 2^{1/6} = 1.1225$

Energía del mínimo: $U_{min} = -\epsilon$

Atracción no direccional \Rightarrow máximo empaquetamiento: *fcc, hcp*

$$U(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

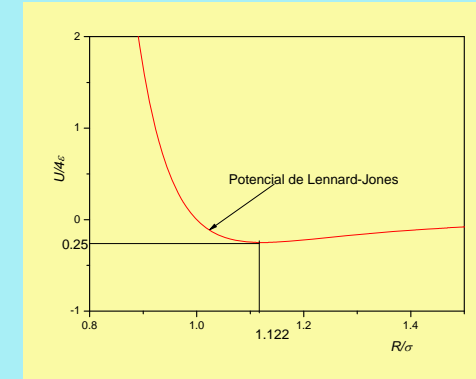


Tabla 4. Propiedades de los cristales de gases inertes
(Extrapoladas a 0 K y presión nula)

	Distancia entre vecinos más próximos en Å	Energía de cohesión experimental		Punto de fusión, K	Potencial de ionización del átomo libre, eV	Parámetros del potencial Lennard-Jones Ec. 10	
		kJ/mol	eV/átomo			ϵ , en 10^{-16} erg	σ , en Å
He	(líquido a presión nula)				24.58	14	2.56
Ne	3.13	1.88	0.02	24	21.56	50	2.74
Ar	3.76	7.74	0.080	84	15.76	167	3.40
Kr	4.01	11.2	0.116	117	14.00	225	3.65
Xe	4.35	16.0	0.17	161	12.13	320	3.98

Energía de la red cristalina (suma de todos los pares):

R = distancia entre vecinos más próximos

$p_{ij}R$ = distancia entre otros vecinos

p_{ij} = coeficientes numéricos que dependen del tipo de red

fcc : $\sum_j \frac{1}{p_{ij}^{12}} = 12.13188$; $\sum_j \frac{1}{p_{ij}^6} = 14.45392$

hcp : $\sum_j \frac{1}{p_{ij}^{12}} = 12.13229$; $\sum_j \frac{1}{p_{ij}^6} = 14.45489$

$$U_{tot} = \frac{1}{2} N 4\epsilon \left[\sum_j \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^{12} - \sum_j \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^6 \right] = \frac{1}{2} N 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} \sum_j \frac{1}{p_{ij}^{12}} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \sum_j \frac{1}{p_{ij}^6} \right]$$

Equilibrio (para fcc)

$$\frac{dU_{tot}}{dR} = 0 \Rightarrow -2N\epsilon \left[12 \cdot 12.13188 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 6 \cdot 14.45392 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] = 0$$

$$\Rightarrow R_0 / \sigma = 1.09; \quad U_{tot}(R_0) = -2.15 \cdot 4N\epsilon$$

Potencial de Lennard-Jones: Relación de los parámetros con las ctes de van der W en fase gas

Física Estadística (p.e. Landau),
segundo coeficiente del virial:

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{U(r)}{k_B T}}\right) r^2 dr = 2\pi N_A \int_0^{2r_0} \left(1 - e^{-\frac{U(r)}{k_B T}}\right) r^2 dr + 2\pi N_A \int_{2r_0}^\infty \left(1 - e^{-\frac{N_A U(r)}{RT}}\right) r^2 dr \cong b - \frac{a}{RT}$$

Siendo:

$2r_0 =$ distancia a la que $U=0$

($r_0 =$ radio efectivo de un átomo)

$$b \cong 2\pi N_A \int_0^{2r_0} \left(1 - e^{-\frac{U(r)}{k_B T}}\right) r^2 dr \cong 2\pi N_A \int_0^{2r_0} r^2 dr = \frac{16}{3} \pi N_A r_0^3$$

$b/N_A = 4$ veces el volumen
de un átomo

$$2\pi N_A \int_{2r_0}^\infty \left(1 - e^{-\frac{N_A U(r)}{RT}}\right) r^2 dr \cong 2\pi N_A \int_{2r_0}^\infty \left(1 - 1 + \frac{N_A U(r)}{RT}\right) r^2 dr \equiv -\frac{a}{RT}$$

$$a \equiv -2\pi N_A^2 \int_{2r_0}^\infty U(r) r^2 dr \left(= -\frac{1}{2} N_A^2 \langle U \rangle V \right)$$

Potencial de Lennard-Jones:

$$U(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right] \Rightarrow 2r_0 = \sigma$$

$$b = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3$$

$$a = \frac{16}{9} \pi N_A^2 \varepsilon \sigma^3$$

Tabla 4. Propiedades de los cristales de gases inertes
(Extrapoladas a 0 K y presión nula)

	Distancia entre vecinos más próximos en Å	Energía de cohesión experimental		Punto de fusión, K	Potencial de ionización del átomo libre, eV	Parámetros del potencial Lennard-Jones Ec. 10	
		kJ/mol	eV/átomo			ε , en 10^{-16} erg	σ , en Å
He	(líquido a presión nula)				24.58	14	2.56
Ne	3.13	1.88	0.02	24	21.56	50	2.74
Ar	3.76	7.74	0.080	84	15.76	167	3.40
Kr	4.01	11.2	0.116	117	14.00	225	3.65
Xe	4.35	16.0	0.17	161	12.13	320	3.98

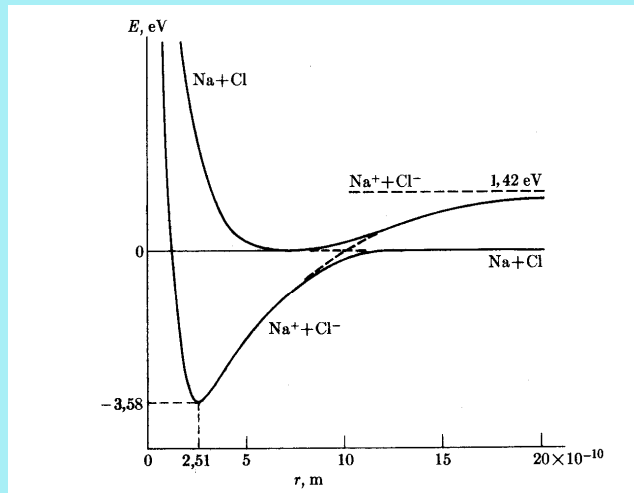
Neon: $b = 17.09 \text{ cm}^3/\text{mol} \Rightarrow \sigma = 2.42 \text{ \AA}$

$a = 0.02135 \text{ Jm}^3/\text{mol}^2 \Rightarrow \varepsilon = 7.44 \times 10^{-22} \text{ J} = 74.3 \times 10^{-16} \text{ erg}$

Argon: $b = 32.19 \text{ cm}^3/\text{mol} \Rightarrow \sigma = 2.95 \text{ \AA}$

$a = 0.1363 \text{ J m}^3/\text{mol}^2 \varepsilon = 2.62 \times 10^{-21} \text{ J} = 262 \times 10^{-16} \text{ erg}$

Cristales iónicos

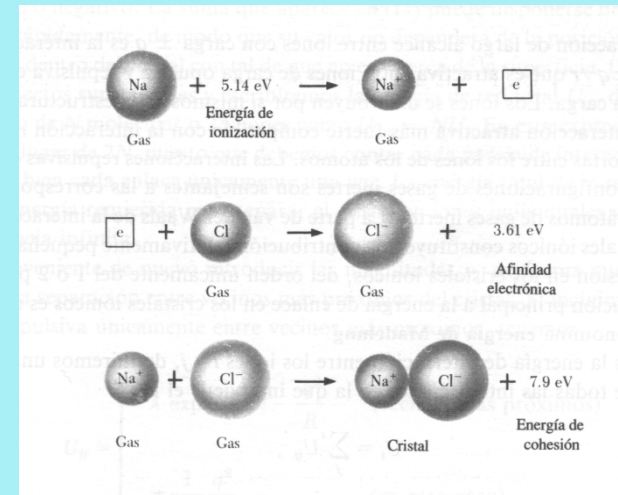


Energía potencial de un sistema Na +Cl en función de la distancia

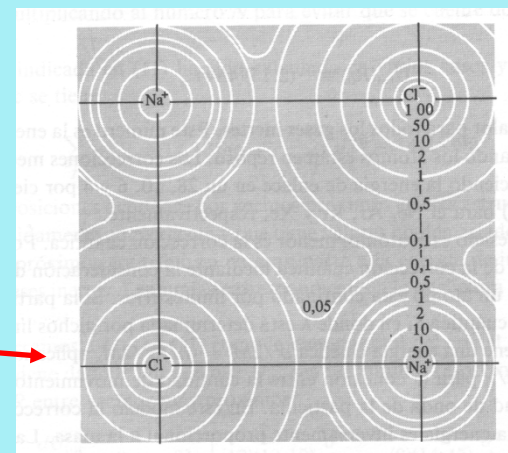
Forma cuantitativa de la energía de interacción entre iones de carga opuesta:

Aproximación: esferas duras atractivas o repulsivas según carga eléctrica

$$U(R) = \lambda e^{-R/\rho} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{R}$$



Esquema del proceso de formación de un sólido iónico



Sección a lo largo del plano $z=0$ de la densidad electrónica experimental en NaCl : red fcc con atomos en $(0,0,0)$ y $(1/2,0,0)$

Energía de red o de Madelung

Energía de interacción
entre dos iones i y j :

$$U_{ij} = \lambda e^{-\frac{R_{ij}}{\rho}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} = \begin{cases} \lambda e^{-\frac{R}{\rho}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{R} \\ \frac{1}{p_{ij}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{R} \end{cases}$$

Vecinos más próximos

Otros iones

R = distancia entre vecinos más próximos

$p_{ij}R$ = distancia entre otros iones i y j

Energía de red:

Parte repulsiva:

$$U_{rep} = N_A \sum_{\text{pares}} \lambda_{ij} e^{-\frac{R_{ij}}{\rho_{ij}}}$$

NaCl y otros similares:

$$U_{rep} = N_A z \lambda e^{-\frac{R}{\rho}}$$

z = nº de vecinos más próximos

Parte atractiva:

$$U_{atrac} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} = \frac{1}{2} \frac{N_{cel}}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=celda} \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} = \frac{1}{2} \frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{Z} \sum_{i=celda} \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{R_{ij}}$$

NaCl y otros similares:

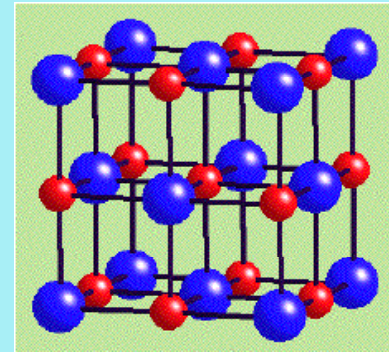
$$U_{atrac} = \frac{1}{2} \frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{Z} 2Ze^2 \frac{1}{R} \sum_{j \neq 1} \frac{\pm 1}{p_{1j}} = \frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \sum_{j \neq 1} \frac{\pm 1}{p_{1j}}$$

$$\alpha = \sum_j \frac{\pm 1}{p_{1j}} = \text{cte de Madelung}$$

Energía de red o de Madelung: Estructuras tipo NaCl, CsCl y ZnS

$$U_{total} = N_A \left(z\lambda e^{-\frac{R}{\rho}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \alpha \right)$$

Tipo de estructura	α
NaCl	1.747565
CsCl	1.762675
ZnS	1.6381



Separación de equilibrio

(a $P=0 \cong \text{atm}$ y $T \cong 0$):

$$\frac{dU_{tot}}{dR} = 0 \Rightarrow \left(R_0^2 e^{-\frac{R_0}{\rho}} = \rho \alpha \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{z\lambda} \right) \Rightarrow R_0 \Rightarrow U_{tot} = -\frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right)$$

Compresibilidad:

$$B \equiv \frac{1}{k_T} \cong \frac{1}{k_S} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{S=0} = V \frac{d^2 U}{dR^2} \left(\frac{dR}{dV} \right)^2 + V \frac{dU}{dR} \frac{d^2 R}{dV^2}$$

= 0 en equilibrio

Ejemplo: estructura de NaCl

$$\alpha = \sum_j \frac{\pm 1}{p_{ij}} = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots = 1.747565$$

$$z=6, \quad z\lambda = 1.05 \times 10^{-15} \text{ J}, \quad \rho = 0.321 \text{ \AA}^{-1} \quad \longleftrightarrow \quad R_0 = 2.81 \text{ \AA} = a/2$$

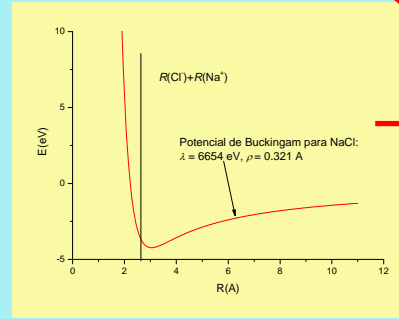
Programa para calcular la cte de Madelung: NaCl

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>
main()
// calcula al constante de Madelung para red tipo NaCl
{
int h,k,l,nmax=10000,m,n;
char s; //Signo de la interaccion ccon cada vecino (solo puede ser +1 o -1)
double alfa;
alfa=0.;
printf("\n Este programa calcula la cte de Madelung para NaCl");
printf("\n Se calcula la energia de interaccion de un atomo con");
printf("\n todos los demas situados en un cubo de lado n veces");
printf("\n la distancias minimas entre Na y Cl (R= a/2)");
printf("\n\n 1a. Columna: semi-lado del cubo tomado");
printf("\n\n 2a. Columna: energia en unidades de
q*q/(4*pi*epsilon0*R)\n\n");
printf("\n Cada cuantas veces R quiereres escribir la energia? ");
scanf("%i",&n);
for (h=1;h<=nmax;h++)
{ for (k=h;k>=0;k--)
{ for (l=k;l>=0;l--)
{ //Numero de vecinos equivalentes
// (h,k,l) es la posición relativa en unidades de
// la minima distancia dmin= (a/2)
if (h>k&&h>l) m=12; //Si h,k,l son todos distintos
else if (h==k&&k==l) m=2; //Si h,k,l son todos iguales
else m=6; // Si hay dos iguales
//
if (k!=0) m=2*m; if (l!=0) m=2*m;
// signo de la interaccion con
if ((h+k+l)%2==0) s=1;
else s=-1;
//Distancia
alfa=alfa+m*s/sqrt (h*h+k*k+l*l);
}
}
}
if (h%n==0)
{
printf("\n %i %lf",h,alfa);
getchar();
}
}
}
```

Radios iónicos (Pauling 1960)

¿ Todos los haluros alcalinos deben tener estructura de NaCl?

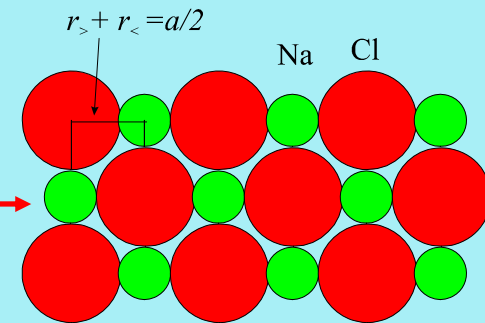
¡¡NO!!



Iones: esferas duras atractivas

Medida de r:

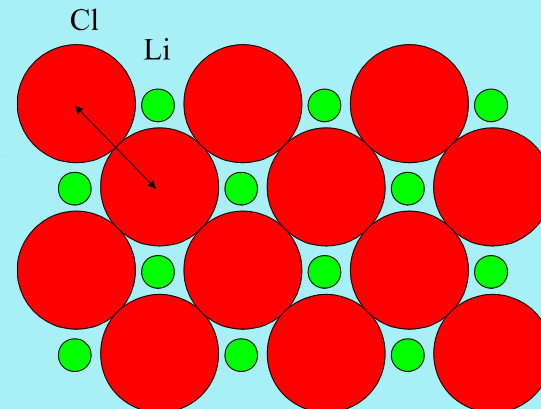
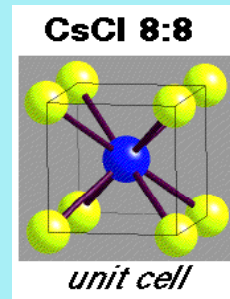
$$r_{>} + r_{<} = a/2 \quad (\text{Na, K, Rb})$$



$$2r_{>} = \sqrt{2}a/2 \quad (\text{Li}) \Rightarrow \text{radios de los halógenos}$$

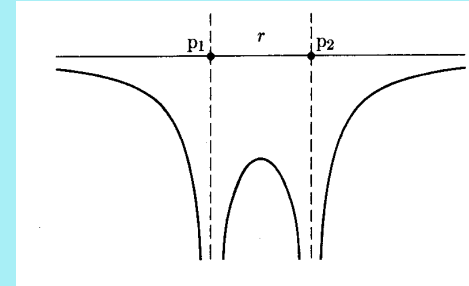
$$r_{>} + r_{<} = \sqrt{3}a/2 \quad (\text{Cs, NH}_4 \text{ estructura tipo CsCl})$$

$$2r_{>} \leq a \Rightarrow r_{<} \geq (\sqrt{3}-1)r_{>} = 0.73r_{>}$$



Enlace covalente (Alonso-Finn III)

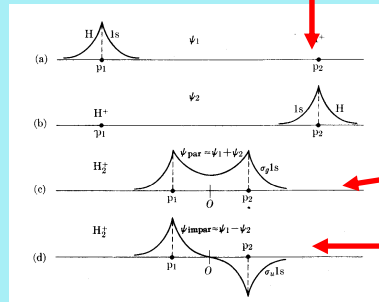
Energía potencial de UN electrón en presencia de dos núcleos: molécula H_2^+



Funciones de onda de átomos H libres en e. fundamental

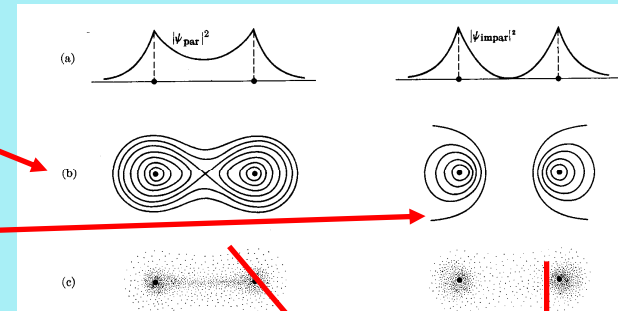
$$\psi_1 = \frac{2}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r-r_1}{a_0}}$$

$$\psi_2 = \frac{2}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r-r_2}{a_0}}$$



$$\psi_s \cong \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2)$$

$$\psi_a \cong \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2)$$



Funciones de onda simétrica y antisimétrica

3 electrones? NO (Pauli)

2 electrones:

$$\psi_s \cong \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2) \uparrow\downarrow$$

$$\psi_a \cong \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2) \uparrow\uparrow$$

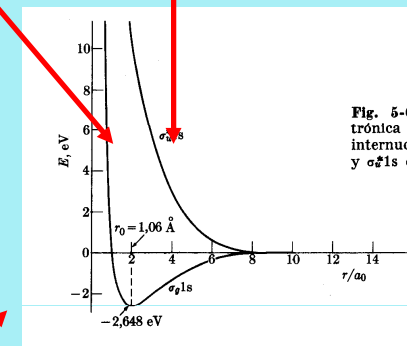
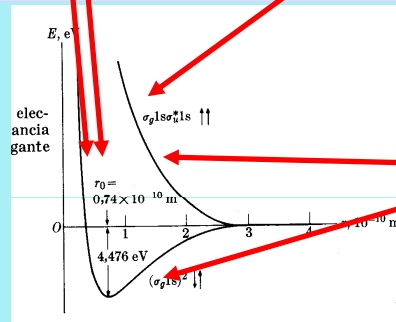


Fig. 5-6. Electrónica e internuci y σ_g^*1s de

Energía en función de la distancia para H_2 y para H_2^+

Electrones p

Funciones de onda con $l = 0$: Orbitales s

Funciones de onda con $l = 1$: Orbitales p

Direccionalidad del enlace

Hibridación. Ejemplo: C (sp^3)

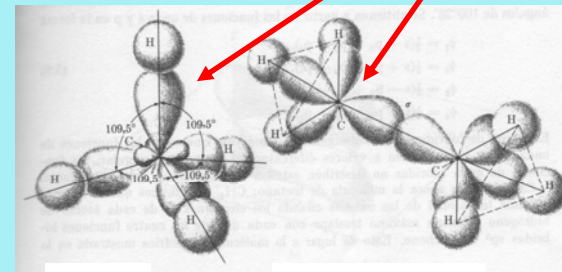
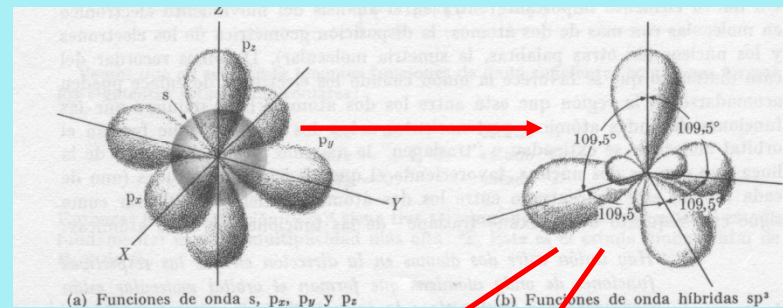
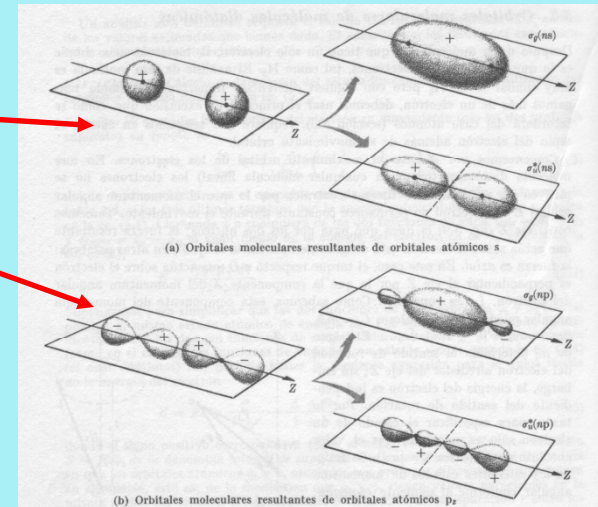
n	s	p_x	p_y	p_z
2	↑	↑	↑	↑
1	↑↓			

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

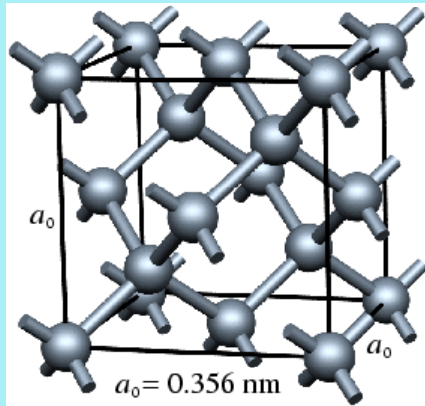
$$\psi_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$



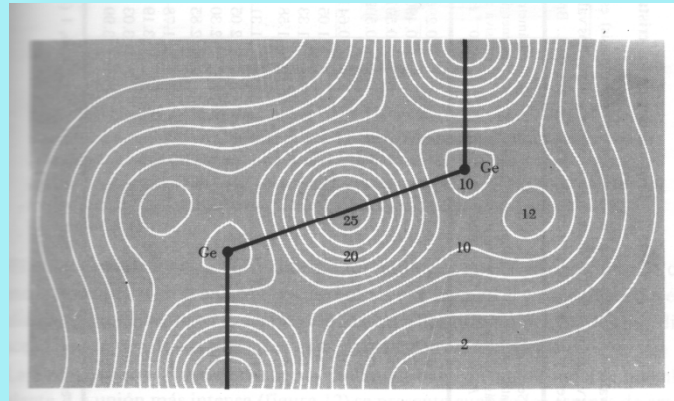
CH₄

CH₃ - CH₃

Sólidos covalentes



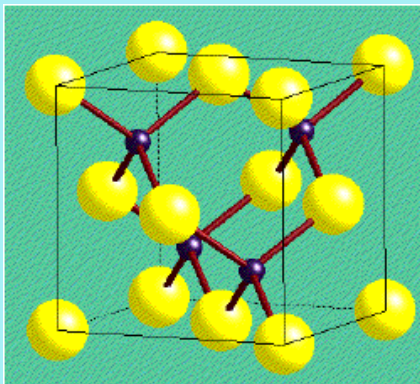
Estructura de diamante



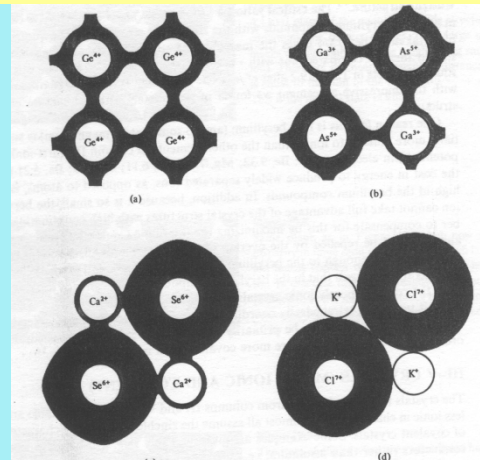
Distribución de electrones de valencia en el Ge (estructura de diamante)

Radios covalentes

Enlace covalente con carga descompensada: parcialmente iónico-covalente



Estructura del CSi (tipo ZnS)



Esquema de la distribución de carga y tamaño relativo aumentando el grado de ionicidad

Origen microscópico del comportamiento elástico

Fuerzas interatómicas de enlace

Compresión hidrostática $\Leftrightarrow B \Leftrightarrow$ acortamiento de las distancias interatómicas,

Cizalladura $\Leftrightarrow G \Leftrightarrow$ Curvatura o distorsión de los enlaces

Tracción uniaxial $\Leftrightarrow Y \Leftrightarrow$ Combinación de los dos anteriores

Ejemplo: Sólidos fcc con enlace de van der Waals

Vimos que la energía (a $T=0, P=0$), (a $T>0$ hay que contar en cinética y lo que se minimiza es $G = U - TS + PV$)

$$U_{tot} = \frac{1}{2} N 4\epsilon \left[\sum_j \left(\frac{\sigma}{p_{ij} R} \right)^{12} - \sum_j \left(\frac{\sigma}{p_{ij} R} \right)^6 \right]$$

Definimos $A_6 \equiv \sum_j \frac{1}{p_{ij}^6} = 14.45392; A_{12} \equiv \sum_j \frac{1}{p_{ij}^{12}} = 12.13188;$

Element	$r_{nn}[\text{Å}]$ theory	$r_{nn}[\text{Å}]$ exper.	u[eV] theory	u[eV] exper.	B[10 ⁹ Pa] theory	B[10 ⁹ Pa] exper.
Ne	2.99	3.13	-0.027	-0.02	1.81	1.1
Ar	3.71	3.75	-0.089	-0.08	3.18	2.7
Kr	3.98	3.99	-0.120	-0.11	3.46	3.5
Xe	4.34	4.33	-0.172	-0.17	3.81	3.6

Table 3.2: Some properties of inert gas crystals

Equilibrio:

$$\frac{\partial U}{\partial R} = 0 \Rightarrow R_0 / \sigma = 1.09; \quad U_{tot}(R_0) = -8.6 N \epsilon$$

Compresibilidad

$$B \equiv \frac{1}{k_T} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{eq} = -V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{eq} = \dots = \frac{4\epsilon (A_6)^{5/2}}{\sigma^3 (A_{12})^{3/2}}$$