

PHYS-C0240 Materiaalifysiikka

kevät 2019

Prof. Martti Puska
Emppu Salonen
Kristoffer Simula

Viikko 2: Vapaiden elektronien malli ja atomien väliset sidokset

Torstai 25.4.2019

Aiheet tällä viikolla

- Hallin ilmiö (Druden mallista vielä)
- Sommerfeldin vapaiden elektronien malli, $T = 0$ K
- Vapaat elektronit äärellisessä lämpötilassa ($T > 0$ K, $T \ll T_F$)
- Atomien välisistä sidoksista

Osaamistavoitteet, viikko 2

- Osaat selittää, miten Hallin ilmiön avulla voidaan määrittää sähkövirran varauksenkuljettajien varauksen etumerkki.
- Osaat selittää Sommerfeldin vapaiden elektronien mallin peruskäsitteet: kemiallinen potentiaali, Fermi-energia, -lämpötila, -aaltoluku, -liikemäärä, -vauhti, - pinta jne.
- Osaat selittää miten ja missä määrin vapaiden elektronien kaasun energiatilojen miehitys muuttuu perustilasta, kun systeemi on äärellisessä lämpötilassa ($T > 0 \text{ K}$ ja $T \ll T_F$)
- Osaat selittää mahdolliset erot (ja niiden syyt) Druden ja Sommerfeldin mallien elektronikaasujen tietyissä ominaisuuksissa: DC-sähkönjohtavuus, Hallin ilmiön tulkinta, ominaislämpö, lämmönjohtavuus.
- Osaat kvalitatiivisesti kuvata kiinteässä aineessa esiintyvien kemiallisten sidosten (metalli-, ioni- ja kovalenttiset sidokset) fysikaalisia piirteitä: elektronien avaruusjakauma, tärkeimmät attraktiiviset ja repulsiiviset efektit, sidostyypille ominainen atomien jakautuminen (pakkautuminen) tiiviissä aineessa.

Hallin ilmiö (1879)

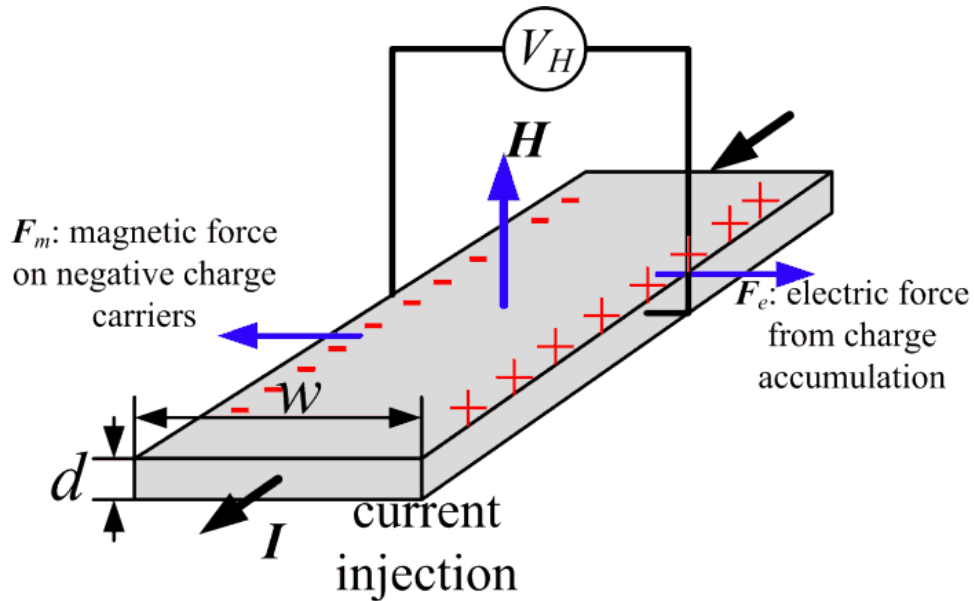


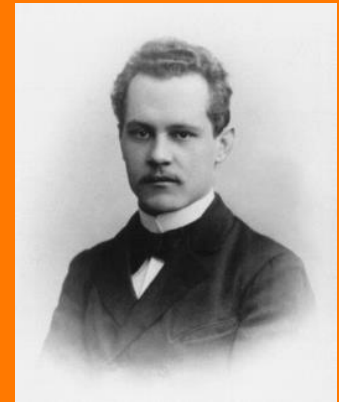
TABLE 3.1 Hall coefficient of various metals. According to Eq. (3.39), $-1/(R_H Ne)$ should equal the number of conduction electrons per atom. A negative sign for this quantity indicates a positive value for R_H and thus that the charge carriers are positively charged particles!

Metal	Group	$-1/(R_H Ne)$
Na	I	+0.9
K		+1.1
Cu	IB	+1.3
Au		+1.5
Be	II	-0.2
Mg		+1.5
Cd	IIB	-2.2
Al	III	+3.5

(Data from the *American Institute of Physics Handbook*, 3rd edn, McGraw-Hill, New York (1972))

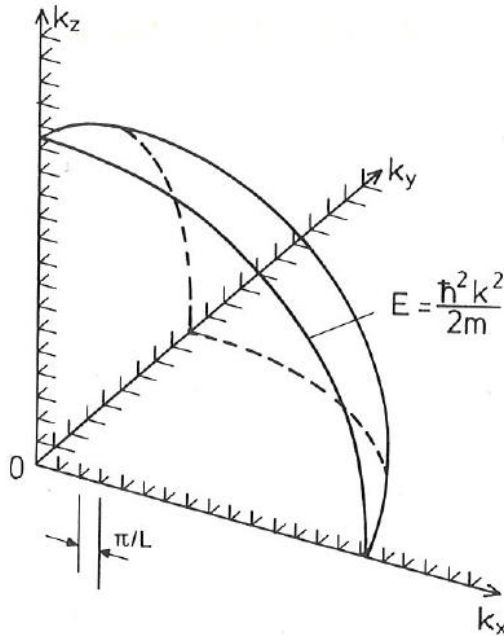
Taulukko: Hook & Hall, *Solid State Physics*

Vapaiden elektronien malli

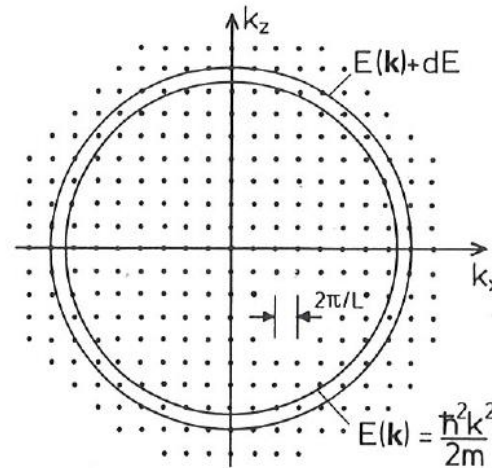


*Arnold Sommerfeld
(1868-1951)*

Reunaehtoja aalloille materiaalissa



”Kiinnitetyt päät”, $\psi(0) = \psi(L) = 0$
Aaltofunktio häviää materiaalin laidoissa



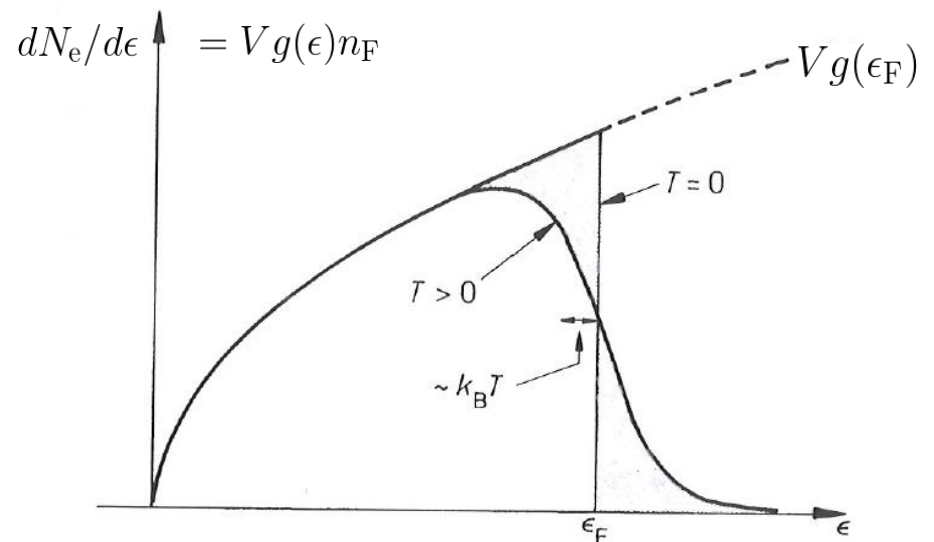
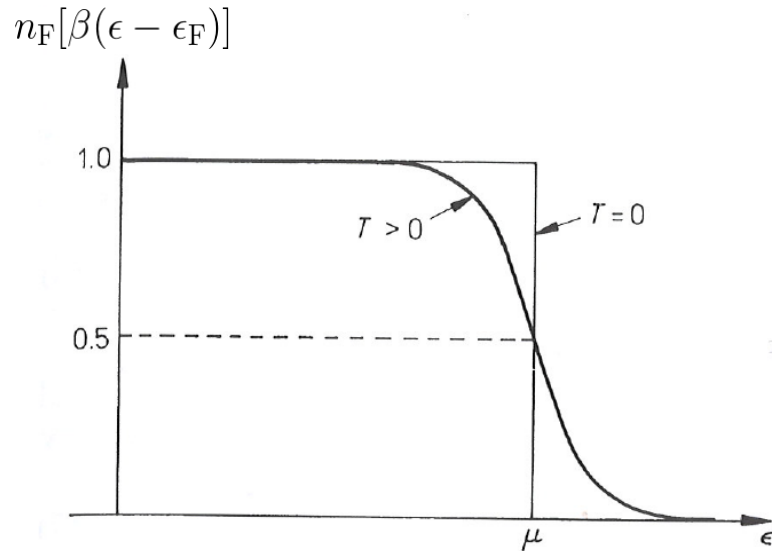
Periodiset reunaehdot, $\psi(x) = \psi(x+L)$

Kuva: Ibach & Lüth, Solid State Physics

Element	\mathcal{E}_F (eV)	T_F (°K)	v_F (cm/sec)	k_F (cm ⁻¹)
Li	4.74	5.51×10^4	1.29×10^8	1.12×10^8
Na	3.24	3.77	1.07	0.92
K	2.12	2.46	0.86	0.75
Rb	1.85	2.15	0.81	0.70
Cs	1.59	1.84	0.75	0.65
Cu	7.00	8.16	1.57	1.36
Ag	5.49	6.38	1.39	1.20
Au	5.53	6.42	1.40	1.21
Be	14.3	16.6	2.25	1.94
Mg	7.08	8.23	1.58	1.36
Ca	4.69	5.44	1.28	1.11
Sr	3.93	4.57	1.18	1.02
Ba	3.64	4.23	1.13	0.98
Fe	11.1	13.0	1.98	1.71
Zn	9.47	11.0	1.83	1.58
Cd	7.47	8.68	1.62	1.40
Hg	7.13	8.29	1.58	1.37
Al	11.7	13.6	2.03	1.75
Ga	10.4	12.1	1.92	1.66
In	8.63	10.0	1.74	1.51
Tl	8.15	9.46	1.69	1.46
Sn	10.2	11.8	1.90	1.64
Pb	9.47	11.0	1.83	1.58
Bi	9.90	11.5	1.87	1.61
Sb	10.9	12.7	1.96	1.70

Taulukko: Burns, Solid State Physics

Vapaiden elektronien tilatiheys



ELEMENT	FREE ELECTRON γ (in $10^{-4} \text{ cal-mole}^{-1}\text{-K}^{-2}$)	MEASURED γ
Li	1.8	4.2
Na	2.6	3.5
K	4.0	4.7
Rb	4.6	5.8
Cs	5.3	7.7
Cu	1.2	1.6
Ag	1.5	1.6
Au	1.5	1.6
Be	1.2	0.5
Mg	2.4	3.2
Ca	3.6	6.5
Sr	4.3	8.7
Ba	4.7	6.5
Nb	1.6	20
Fe	1.5	12
Mn	1.5	40
Zn	1.8	1.4
Cd	2.3	1.7
Hg	2.4	5.0
Al	2.2	3.0
Ga	2.4	1.5
In	2.9	4.3
Tl	3.1	3.5
Sn	3.3	4.4
Pb	3.6	7.0
Bi	4.3	0.2
Sb	3.9	1.5

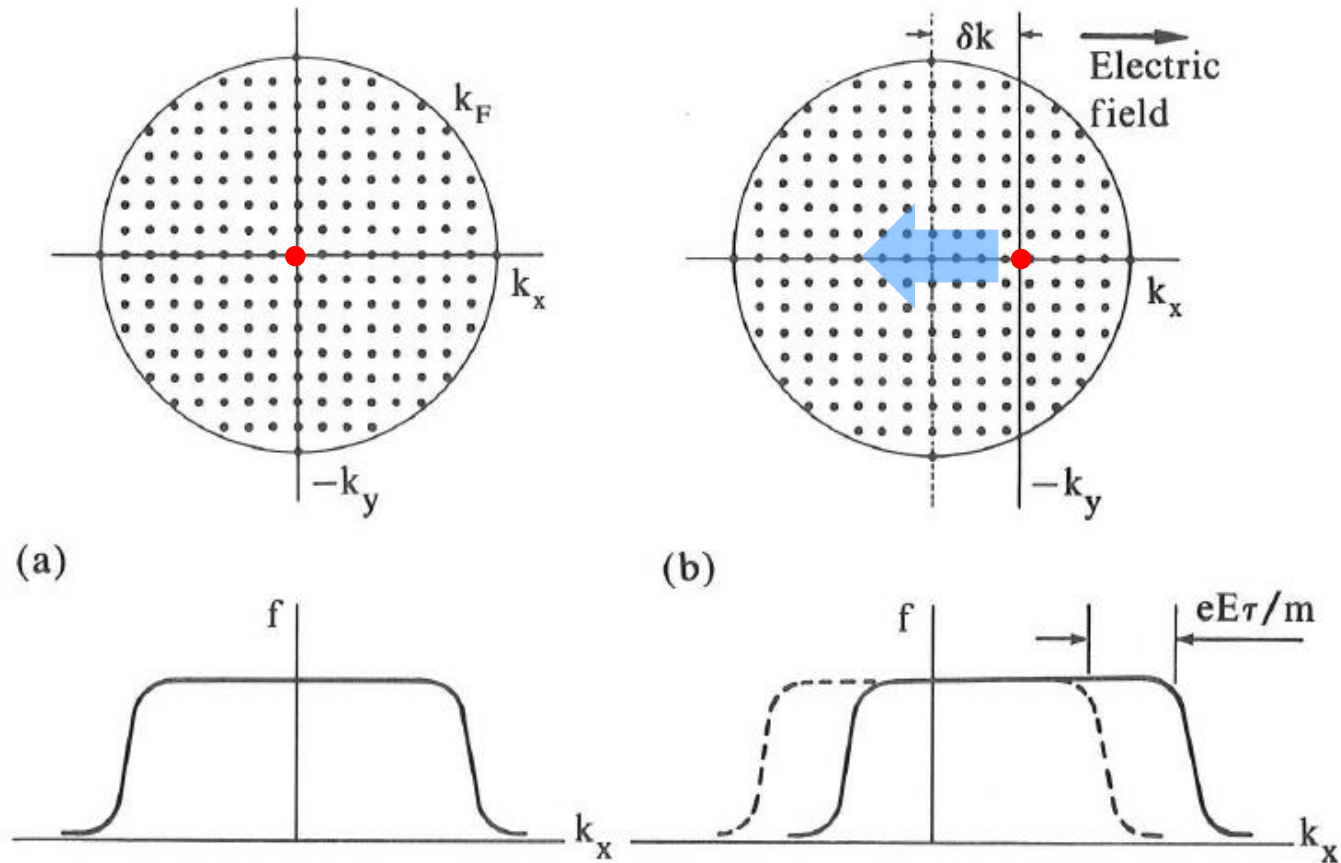
Vapaiden elektronien malli antaa monissa tapauksissa hyvän ennusteen...

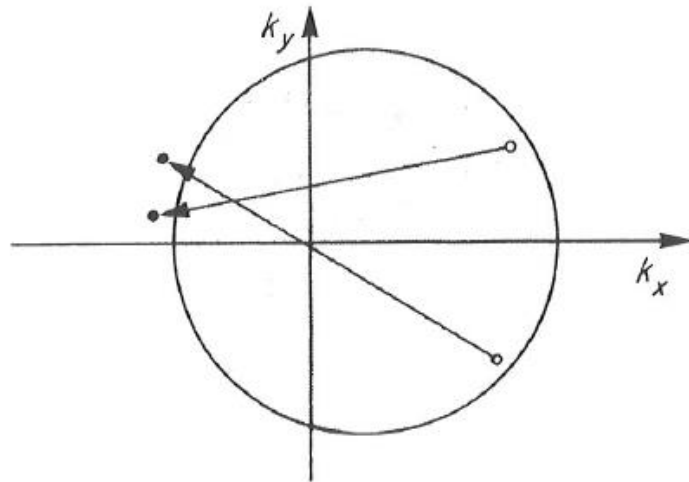
... mutta toisaalta joissakin tapauksissa ei.

Keskeisin puuttuva palanen: ionien säännöllinen kiderakenne.

Taulukko: Ashcroft & Mermin, Solid State Physics

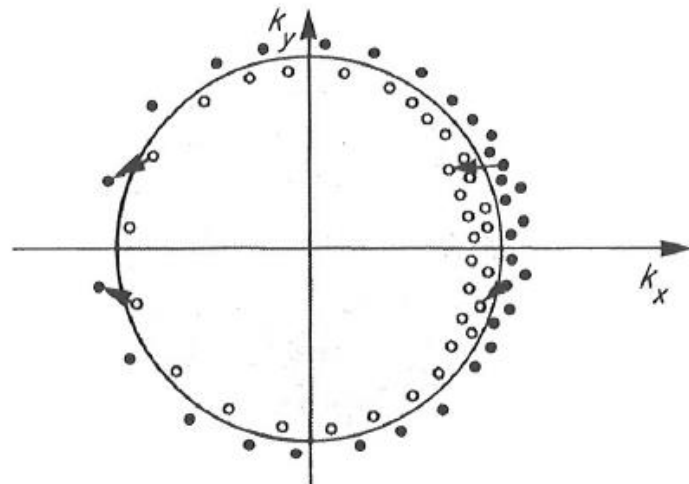
Huom! Tässä kuvassa k -pallo on aivan liian pieni (vrt. makroskooppinen määrä elektroneja) ja siirtymä voimakkaasti liioiteltu. Ideana on kuitenkin vain havainnollistaa periaatetta.





Mahdollisia sirontaprosesseja virittyneille elektronitiloille. Nämä rajoittavat esim. sähkön- ja lämmönjohtavuutta, johtaan tiettyyn ajasta riippumattomaan ("steady-state") tilaan kuljetusilmiön suhteen.

Yllä positiivisen k_x -akselin puolella virittyneet elektronit siroavat siirtyneen Fermi-pallon taakse matalamman energian tiloihin. Näissä tapauksissa muutos on suuri, $\Delta k \sim 2 k_F$.

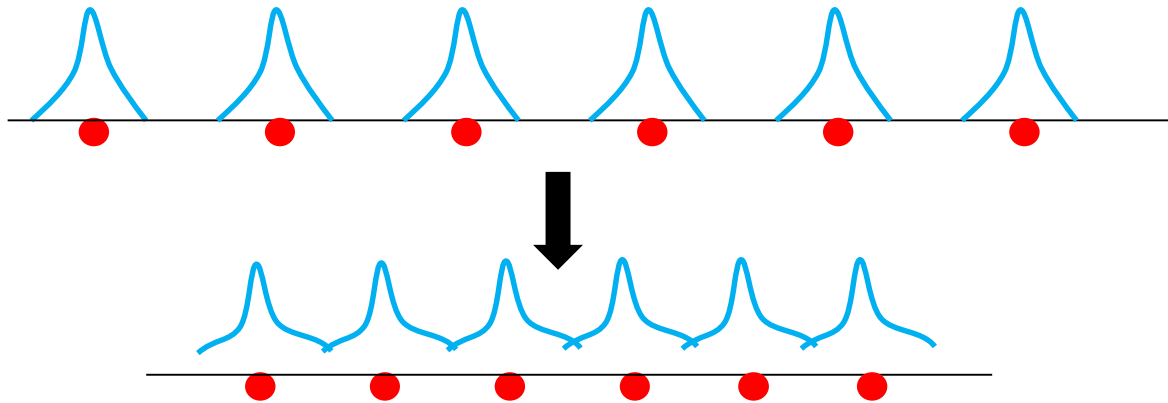


Alla Fermi-pinnan läheisyydessä termisesti virittyneet elektronit siroavat vain pieniä matkoja k -avaruudessa. Sironta korkean energian tiloista (positiivinen k_x -akselin puoli) matalamman energian tiloihin (negatiivinen k_x -akselin puoli) voi olla sarja suuria määriä sirontaprosesseja pitkin Fermi-pinnan ympäristöä.

Kuva: Hook & Hall, Solid State Physics

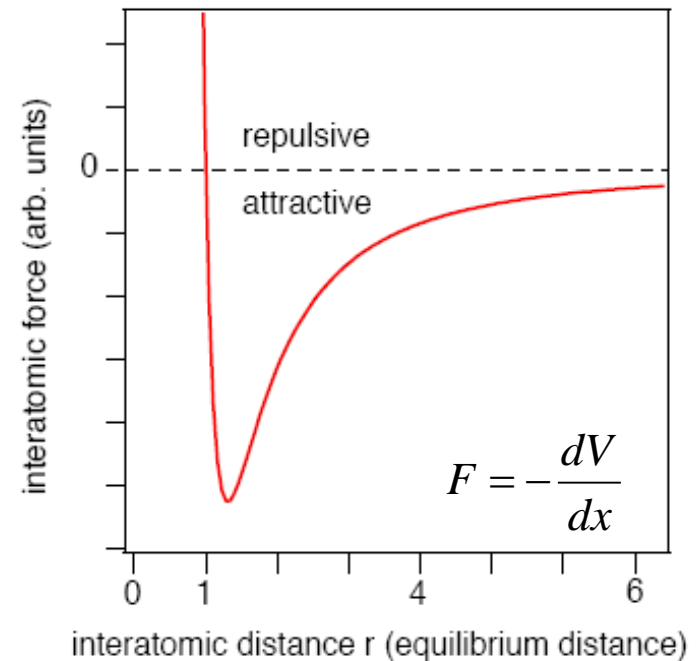
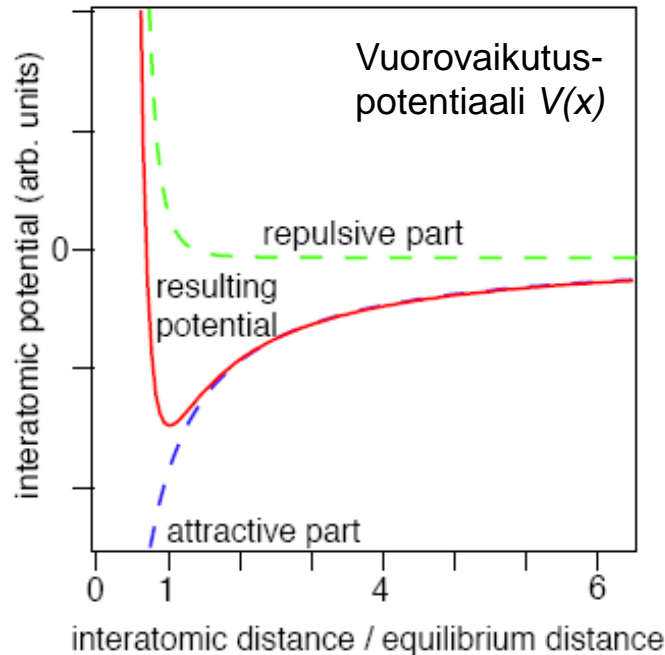
Atomien välisistä sidoksista

Perusajatus



- Kokonaisenergia \approx sähköstaattinen energia (ytimet ja elektronit) + elektronien kineettinen energia (energiaa tarkastellaan ionit kiinnitettyinä paikoilleen).
- Valenssielektronit osallistuva sidosten muodostamiseen, sisäkuorien elektronit katsotaan inerteiksi; ts. ne eivät osallistu sidosten muodostumiseen.
- Keskeinen kysymys: missä määrin eri atomien elektronien aaltofunktiot peittävät toisiaan?
- Elektronin aaltofunktion delokalisoituminen johtaa sen kineettisen energian pienenemiseen.

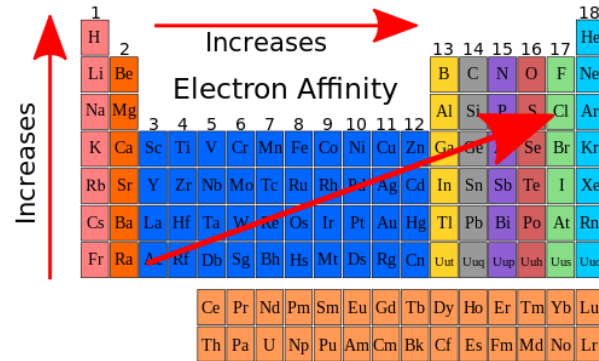
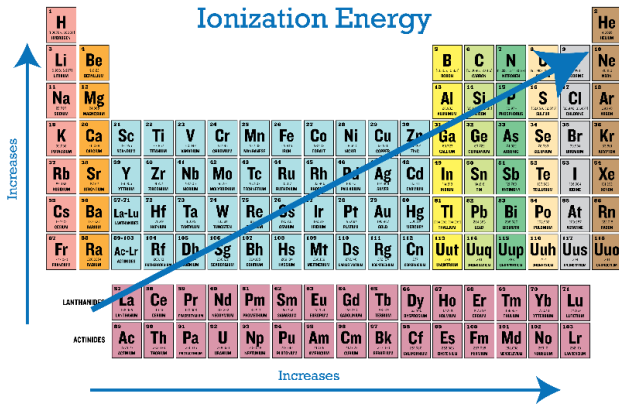
Kahden atomin välinen vuorovaikutus



Attraktiivinen osa: sähköstaattinen vv. (erilaisia ilmenemismuotoja) + elektronien liiketila (vapaa atomi → kiinteä aine) kasvaa → kineettinen energia pienenee

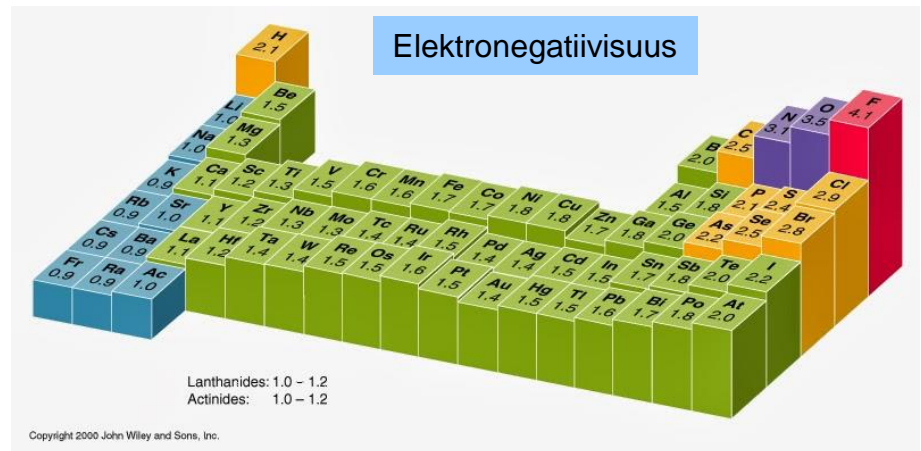
Repulsiivinen osa: elektronien (valenssi & sisäkuoret) liiketila pienenee → kineettinen energia kasvaa (vapaiden elektronien malli kuvaa metallien vastetta puristukseen!) + sähköstaattinen vv.

Elektronegatiivisuus

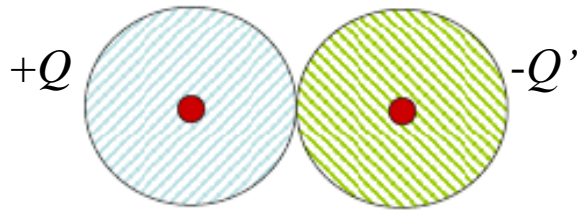


Mullikenin elektronegatiivisuus:
 $\frac{1}{2}$ (ionisaatioenergia + elektroniaffiniteetti)

Suuri ero atomien
 elektronegatiivisuuksissa
 → ionisidos



Ionidos



Elektronin siirto ionien välillä, elektronien aaltofunktiot eivät peitä toisiaan

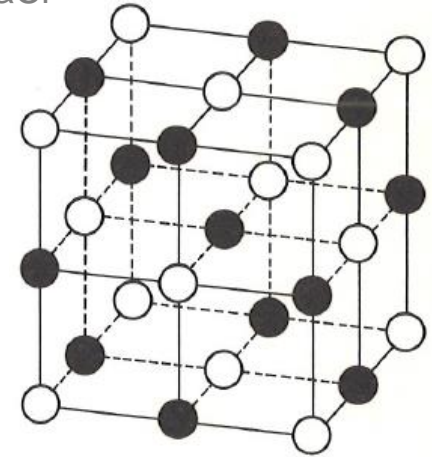
Energian muutos:

1. Atomien ionisoituminen (+ ja -)
2. Syntyneiden ionien elektrostaattinen attraktio
3. Paulin kielto­säännöstä seuraava repulsio lyhyillä etäisyyksillä

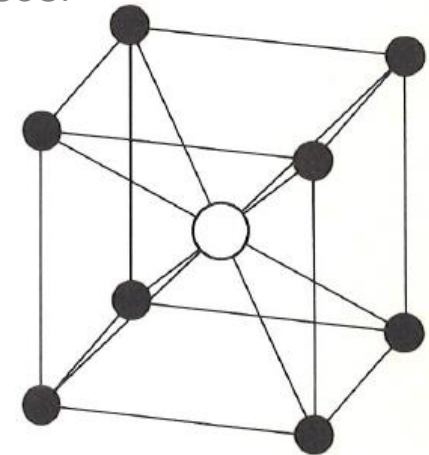
Sidosenergioita

NaCl	7,95 eV per ionipari
NaI	7,10 eV per ionipari
KrBr	6,92 eV per ionipari

NaCl



CsCl



Kovalenttinen sidos

Elektronien kineettinen energia laskee sitovassa tilassa (molekyyliorbitaalissa).

Sidokset voimakkaita ja "suuntautuneita" (atomien p - ja d -elektronit).

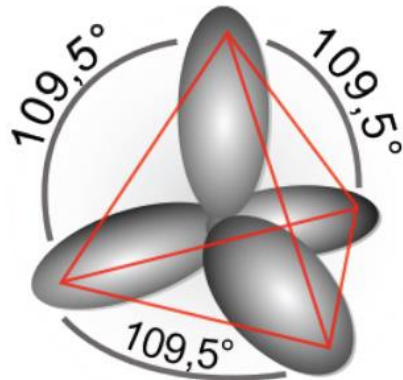
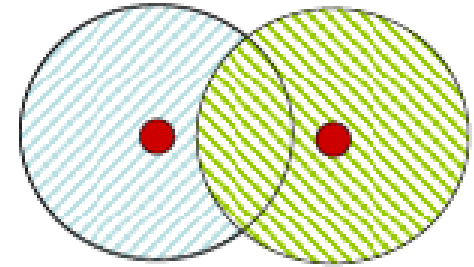
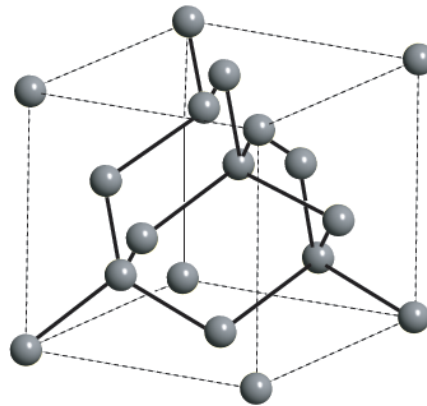


image source: wikipedia



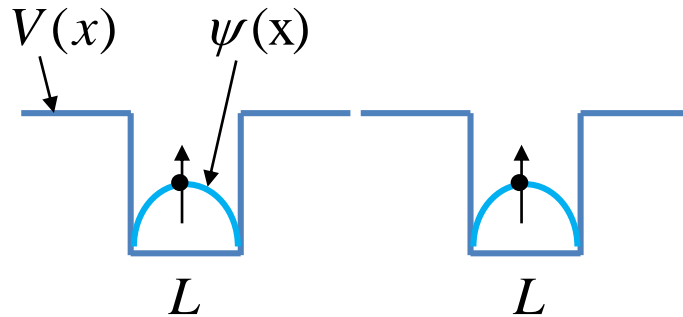
Elektronien aaltofunktiot peittävät toisensa naapuriatomien välillä, elektronien "jakaminen" atomien välillä.

Sidosenergioita

C (dia)	7,30 eV
Si	4,64 eV
Ge	3,87 eV

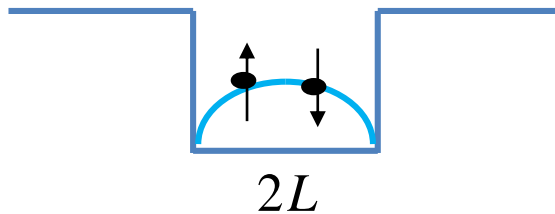
per atomi

Kovalenttinen sidos: laatikkoesimerkki



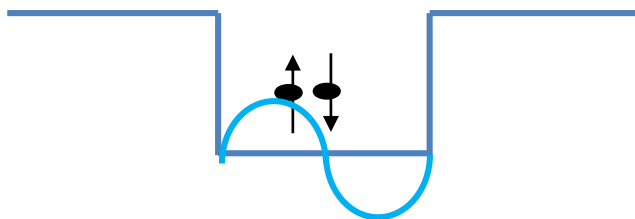
Atomit (laatikot) erillään ($n = 1$)

$$E = 2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2}$$



Atomit yhdessä, sitova tila ($n = 1$)

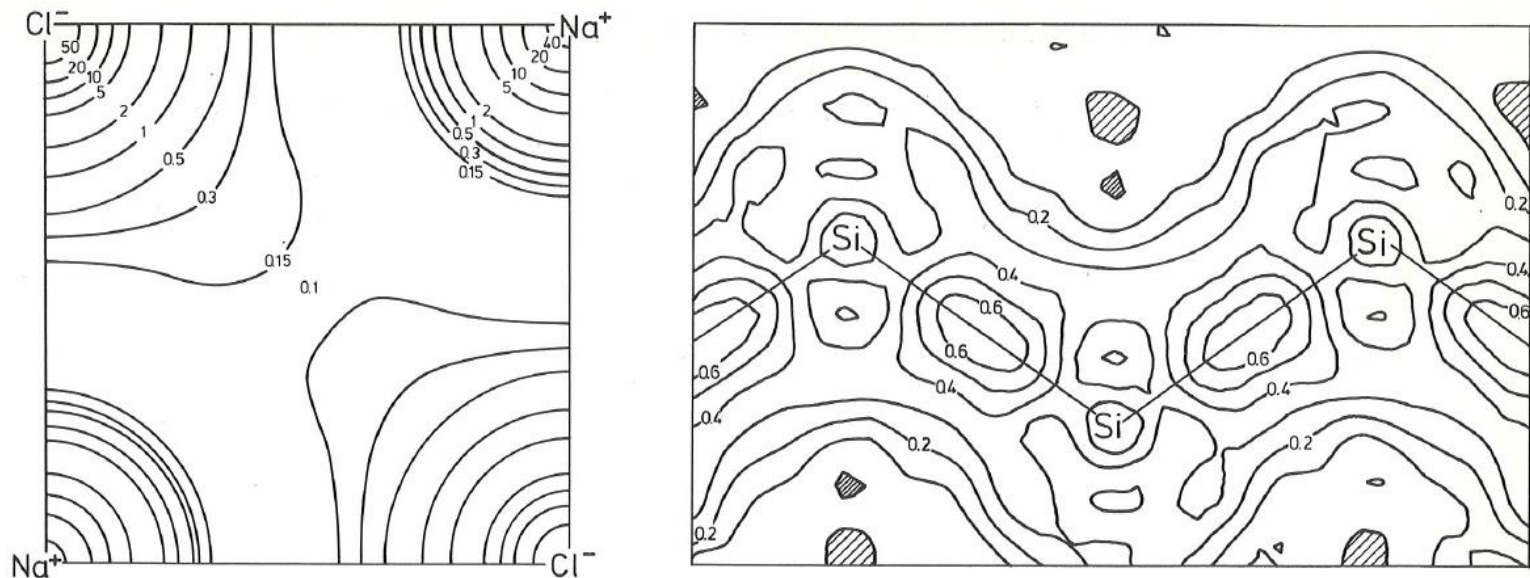
$$E = 2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(2L)^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{4mL^2}$$



Atomit yhdessä, ei-sitova tila ($n = 2$)

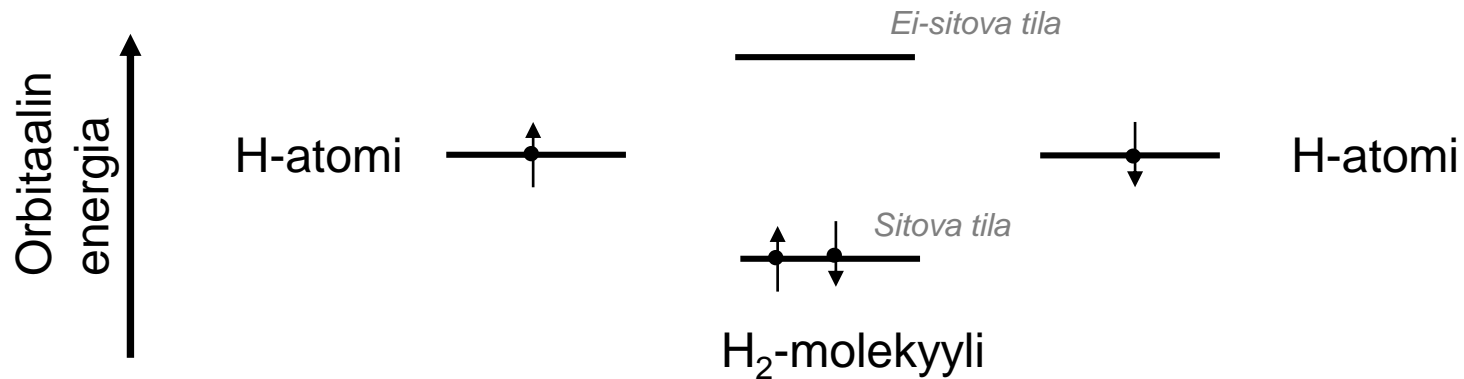
$$E = 2 \frac{4\hbar^2 \pi^2}{2m(2L)^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2}$$

Ionisidos vs. kovalenttinen sidos



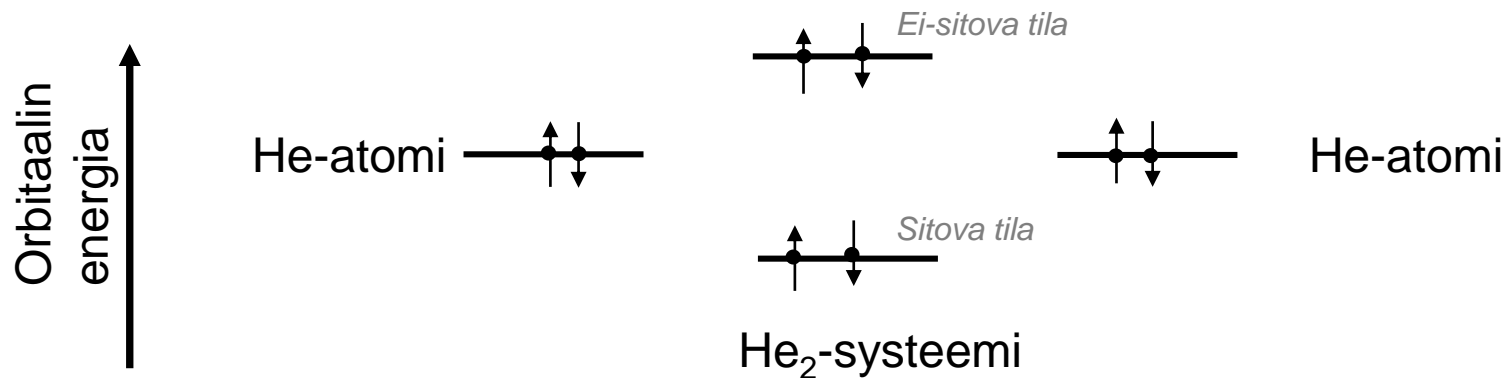
Valenssielektronien tiheyskäyriä ($e/\text{\AA}^3$) NaCl:ssä (ionisidokset; vasemmalla) ja Si-kiteessä (kovalenttiset sidokset; oikealla)

Kovalenttinen sidos: H₂



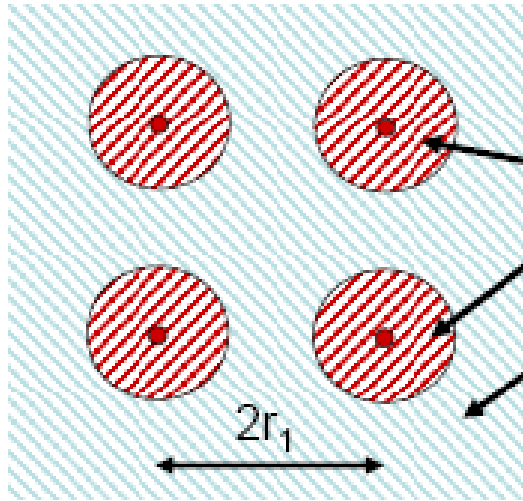
Kokonaisenergia alenee ja molekyyli syntyy

Kovalenttinen sidos: He₂



Repulsiot → orbitaalienergiat nousevat, sidottua molekyyliä ei synny

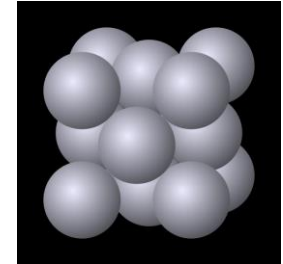
Metallisidos



ionit (ydin + kuorielektronit)

valenssielektronitiheys

Elektronien aaltofunktiot peittyvät useiden lähinaapurien yli → elektronit delokalisoituvat kiteessä



Pääasiassa ryhmien I – III alkuaineet

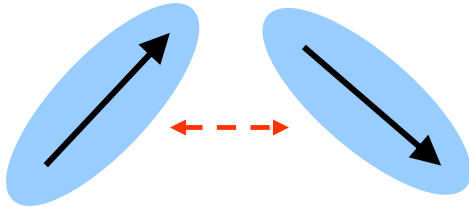
Ionit pakkautuvat kiderakenteissa tiiviisti. Näin saadaan paras mahdollinen peitto uloimpien elektronien aaltofunktioille.

- "Tasaisin" potentiaali ja aaltofunktio
- Kineettinen energia pienenee
- Kokonaisenergia minimoituu

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Jub						
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Erityistapaus: transitiometallit, joiden d-elektronit ovat lokalisoituneita → sidokset osittain suuntautuneita (kovalenttisia)

Van der Waals -vuorovaikutukset



1. Suuntautumisvuorovaikutus

Pysyvät dipolit vuorovaikuttavat

Heikkoja, varausfluktuaatioista seuraavia attraktiivisia polarisaatiovuorovaikutuksia ($\sim 0,05 - 0,5$ eV)

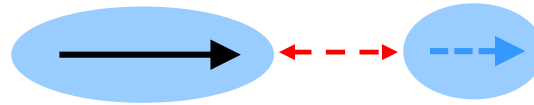
Yksittäiset vuorovaikutukset heikkoja, muita näitä esiintyy kaikkien atomien ja molekyylien välillä!

Etäisyysriippuvuus yleisesti muotoa r^{-6} ,
suuntautumisvuorovaikutuksella myös T -riippuvuus

Usein van der Waals-vuorovaikutuksilla tarkoitetaan dispersiovuorovaikutuksia, mutta esim. vedessä suuntautumisvuorovaikutus on hallitseva näistä kolmesta vuorovaikutustyyppistä.

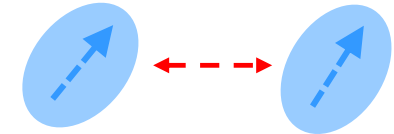
Vuorovaikutukset eivät ole additiivisia!

Kyse on polarisaatioefekteistä, "kaikki vaikuttaa kaikkeen".



2. Induktiovuorovaikutus

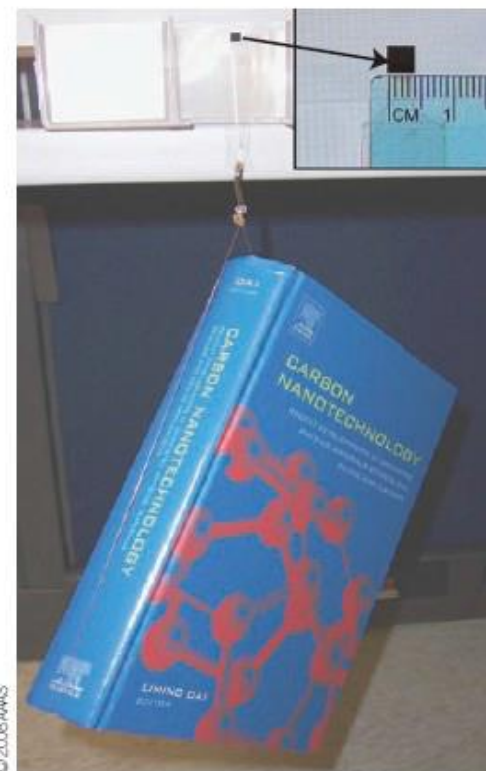
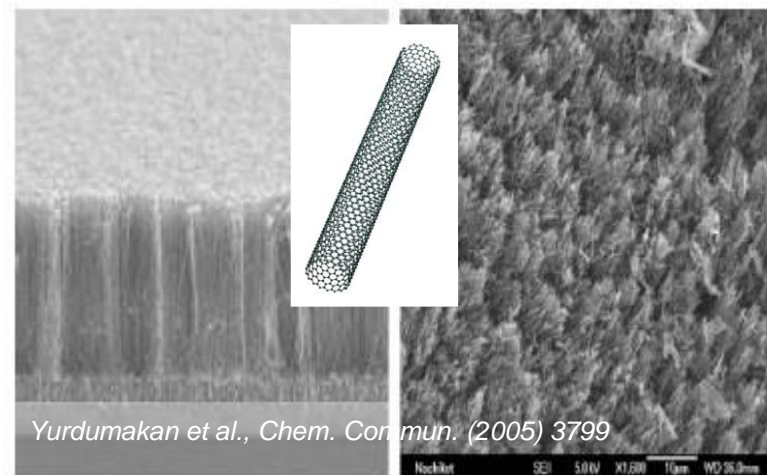
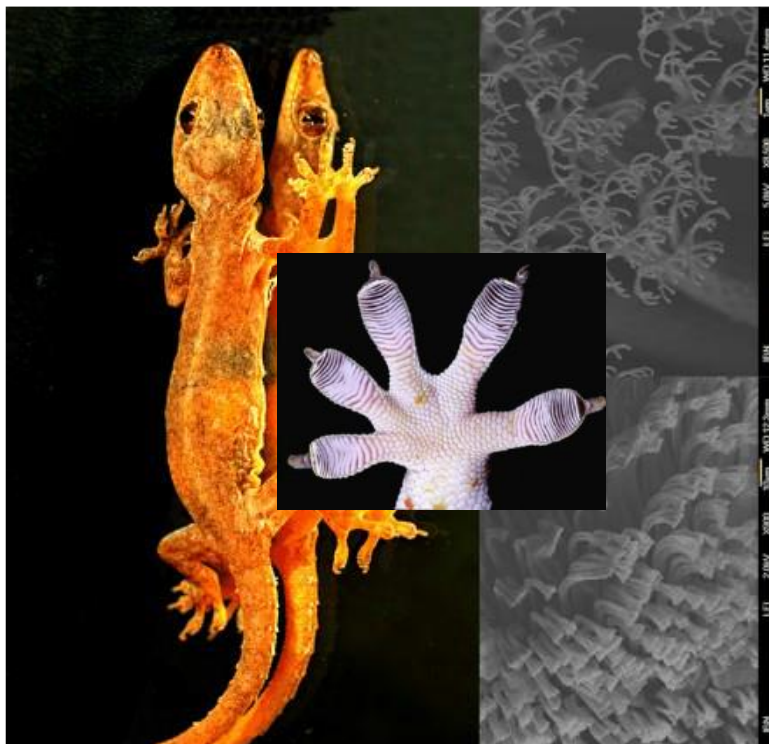
Pysyvä dipoli indusoi dipolin



3. Dispersiovuorovaikutus (Londonin vuorovaikutus)

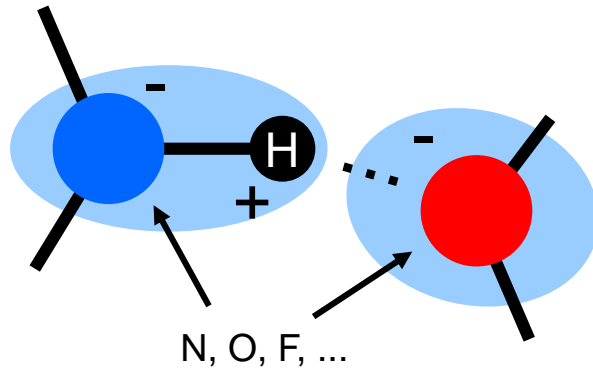
Elektronisten fluktuaatioiden korrelaatio (puhtaasti kvanttimekaaninen efekti)

Gecko vs. ihminen



Vetysidos

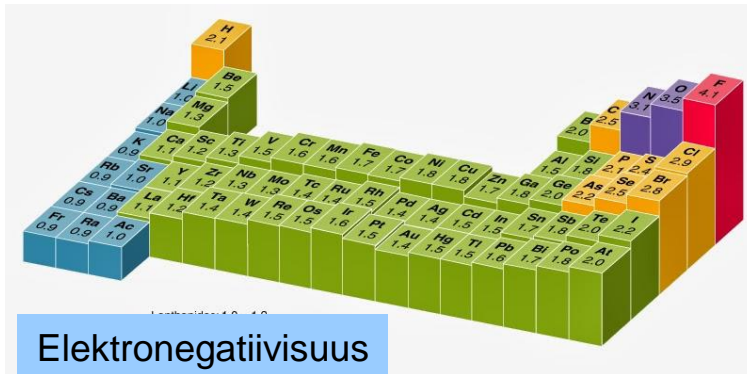
Tyypillinen energia luokkaa $\sim 0,1 - 0,4$ eV.
(Vedessä n. $0,2$ eV)



Sidospituus tyypillisesti jossain kovalenttisen sidoksen ja van der Waals-etiäisyyden välimaastossa.

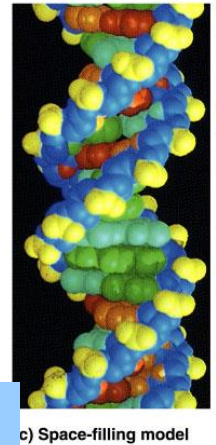
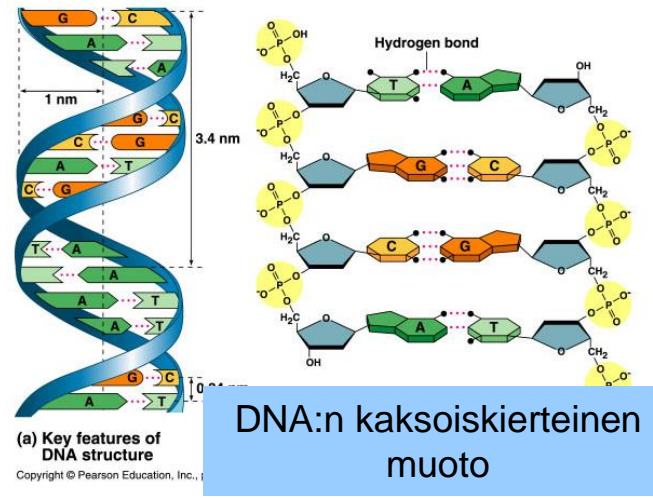
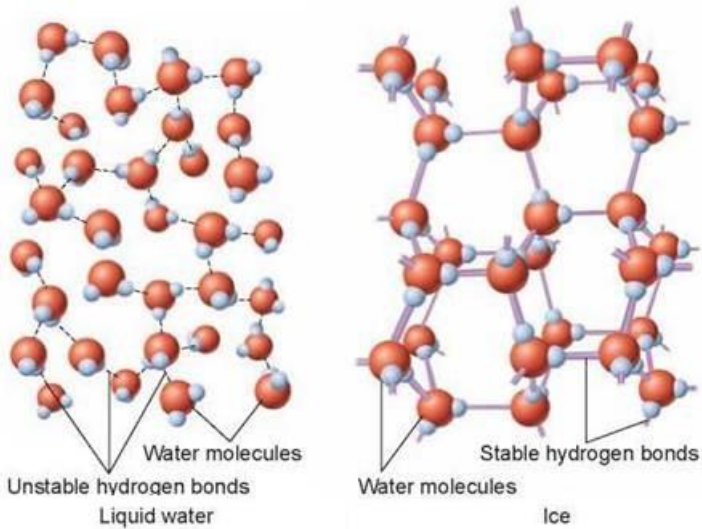
Esim. Vedessä

kovalenttinen sidos 1 \AA ,
H-O vdW-etiäisyys $2,6 \text{ \AA}$
vetysidos $1,8 \text{ \AA}$

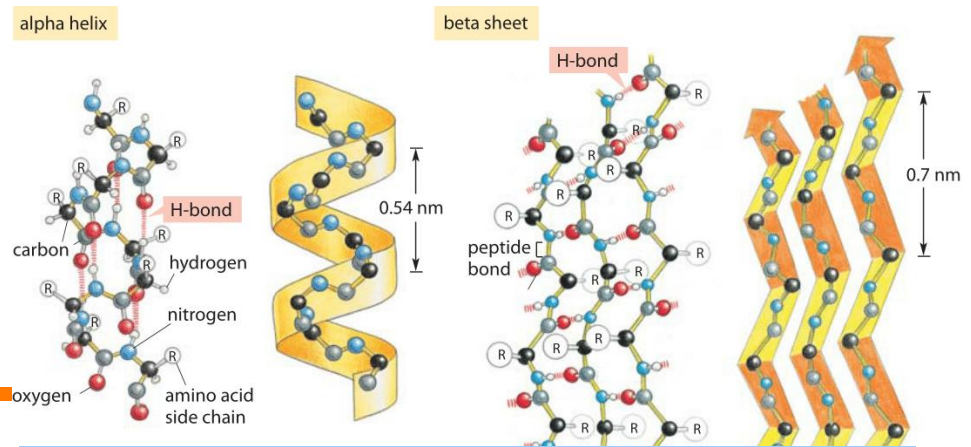
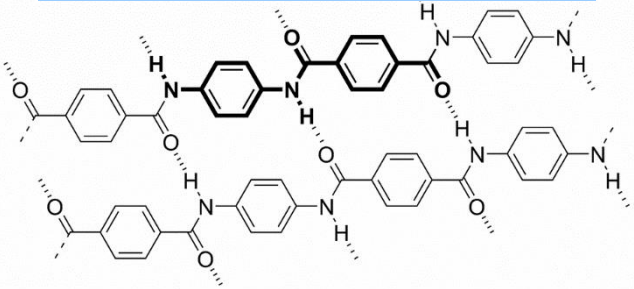


Voimakkaasti suuntautunut, poikkeama lineaarisesta konfiguraatiosta $\sim 0^\circ - 30^\circ$.

Vetysidos: esimerkkejä



Vetysidosverkostot: vesi (3D), kevlar (2D) alla



Proteiinien sekundäärisen rakenteen stabilointi