
PHYS-C0240 Materiaalfysiikka, kevät 2019

Laskuharjoitus 2. Palautus viimeistään perjantaina 3.5. klo 10.00.

Tehtävä 1.

Tilatiheydet, vielä kerran ja alusta. Seuraten oppikirjassa esitettyä yleistä periaatetta, johda energia-tilatiheydet $g(E)$ vapaille 1D- ja 2D-elektronikaasuille. Huomioi erityisesti saatujen tilatiheyksien riippuvuus energiasta.

Tehtävä 2.

Sommerfeldin vapaiden elektronien malli. Lausu Druden sähkönjohtavuus elektronien vapaan matkan λ ja Fermi-vauhdin v_F avulla. Arvioi sitten kuparin Fermi-vauhdin ja elektronien ajautumisvauhdin v_{drift} suuruudet, kun lämpötila on 300 K ja sähkökentän voimakkuus on 1 V/m. Arvioi myös vapaan matkan suuruus 300 K:ssa ja vertaa tulosta kupariatomien väliseen etäisyyteen kiteessä.

Tarvitset seuraavia tietoja kuparista: yksi johtavuuselektroni per atomi (4s), atomipaino 63,55 g/mol, massatiheys 8,96 g/cm³ ja sähkönjohtavuus 300 K:ssa $5,9 \times 10^7$ 1/Ωm.

Tehtävä 3.

Vapaan elektronikaasun termodynamiikkaa (**Simon 4.7**).

a) Osoita, että vapaan 3D-elektronikaasun kineettinen kokonaisenergia on $E = \frac{3}{5}E_F N$, jossa E_F on kaasun Fermi-energia ja N elektronien lukumäärä.

b) Määritä elektronikaasun paine P ja puristuskerroin B

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T ; B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T .$$

c) Arvioi elektronien kontribuutio puristuskertoimeen natriumille ja kaliumille (molempien valenssi $Z = 1$). Natriumille ionitiheys on $n_{\text{Na}} = 2,53 \cdot 10^{22}$ cm⁻³ ja $B_{\text{Na}} = 6,3$ GPa. Kaliumille ionitiheys on $n_{\text{K}} = 1,33 \cdot 10^{22}$ cm⁻³ ja $B_{\text{K}} = 3,1$ GPa.

Tehtävä 4.

Tämä tehtävä arvostellaan poikkeuksellisesti asteikolla 0–4 pistettä.

Tiukan sidoksen approksimaatio. Positiivisesti varatun H_2^+ -molekyylin Hamiltonin operaattori on elektronin kineettisen energian, elektronin ja kahden protonin Coulombin attraktion ja kahden protonin välisen Coulombin repulsion summa (elektroneihin verrattuna raskailla protoneilla ei oleteta olevan kineettistä energiaa ja niitä käsitellään klassisesti),

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} . \quad (1)$$

Kaavassa (1) m on elektronin massa, $r_1 = |\vec{r} - \vec{R}_1|$ ja $r_2 = |\vec{r} - \vec{R}_2|$ ovat elektronin etäisyydet protoneista 1 ja 2 ja $R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$ on protonien välinen etäisyys.

Unohdetaan kuitenkin toistaiseksi protonien välinen repulsio ja käytetään muotoa

$$\hat{H} = \hat{K} + V_1 + V_2, \quad (2)$$

missä \hat{K} on elektronin kineettinen energia ja V_1 ja V_2 Coulombin attraktiot elektronin ja protonien välillä. Käytetään sitten H_2^+ -molekyylin elektronin aaltofunktiolle (molekyyliorbitaalille) approksimaatiota

$$|\psi\rangle = \phi_1|1\rangle + \phi_2|2\rangle, \quad (3)$$

missä $|1\rangle$ ja $|2\rangle$ ovat reaaliset elektronin perustilan aaltofunktiot (atomiorbitaalit) eristetyssä H-atomissa, kun elektroni on sitoutunut joko protoniin 1 tai protoniin 2.

Yleisesti kompleksisten vakiokertoimien ϕ_1 ja ϕ_2 ratkaiseminen antaa molekyylin ominaistilan aaltofunktion. Approksimaatiota kutsutaan atomiorbitaalien lineaariseksi kombinaatioksi (LCAO) tai tiukan sidoksen approksimaatioksi (*tight-binding approximation*). Oletetaan tässä kuitenkin, että ϕ_1 ja ϕ_2 ovat reaaliset ja lisäksi että $|1\rangle$ ja $|2\rangle$ ovat ortonormaaleja keskenään: $\langle n|m\rangle = \delta_{n,m}$.

Huom! Kertoimien ϕ_1 ja ϕ_2 reaalisuus voidaan perustella sillä, että tarkastelun alla on sidottu stationaarinen tila, mutta ohitetaan yksityiskohtaisempi tarkastelu tämän suhteen ja edetään hyvässä uskossa, että reaalisten kertoimien valinta tuottaa ongelmaan tyydyttävän ratkaisun (kuten tulet näkemään).

a) Osoita, että Schrödingerin yhtälö voidaan nyt kirjoittaa matriisi-vektori muotoon

$$\hat{H}\Phi = E\Phi, \quad (4)$$

missä Φ on vektori (ϕ_1, ϕ_2) , \hat{H} 2x2 matriisi $H_{n,m} = \langle n|\hat{H}|m\rangle$, ja E energian ominaisarvo. Lähde liikkeelle energian odotusarvon lausekkeesta

$$E = \frac{\langle \psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle \psi|\psi\rangle} \quad (5)$$

ja minimoi tämä ϕ_1 :n ja ϕ_2 :n suhteen. Tällöin saadaan vektori-matriisiyhtälö (4) ja perustilan energian ominaisarvo.

b) Määritellään atomiorbitaalien energia $\epsilon = \epsilon(1) = \epsilon(2)$

$$(\hat{K} + V_1)|1\rangle = \epsilon(1)|1\rangle, \quad (\hat{K} + V_2)|2\rangle = \epsilon(2)|2\rangle, \quad (6)$$

energian ristitermi

$$V_{\text{cross}} = \langle 1|V_2|1\rangle = \langle 2|V_1|2\rangle \quad (7)$$

ja ns. hyppytermi

$$t = -\langle 1|V_2|2\rangle = -\langle 1|V_1|2\rangle. \quad (8)$$

Miksi kaksi erilaista V_{cross} ja t lauseketta ovat ekvivalentteja? Osoita, että ominaisarvotehtävällä (4) on kaksi ratkaisua

$$E = \epsilon + V_{\text{cross}} \pm |t|. \quad (9)$$

c) Osoita, että ominaisarvoja (9) vastaavat aaltofunktiot ovat sitova ja ei-sitova molekyyliorbitaali

$$|\psi_{\text{bonding}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle), \quad |\psi_{\text{anti-bonding}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle). \quad (10)$$

Orbitaalit $|1\rangle$ ja $|2\rangle$ voidaan valita samanmerkkisiksi reaalisiksi H-atomin 1s atomiorbitaaleiksi. Hahmottele sitova ja ei-sitova molekyyliorbitaali.

d) Päätele (esim. Gaussin lausetta käyttäen), että V_{cross} termi kumoaa likipitäen protonien välisen repulsion, kun protonit eivät ole liian lähellä toisistaan ja elektroni ja kaksi protonia voivat todellakin muodostaa sidotun molekyylin. Miksi approksimaatiomme pettävät, kun protonit lähestyvät riittävästi toisiaan?

Tällä esimerkillä havainnollistetaan, miten kovalenttinen sidos syntyy. Vastaavasti kiinteässä aineessa syntyy sitovia ja ei-sitovia tiloja atomien uloimmille elektroneille. Jos atomiorbitaalit ovat p -, d - tai f -orbitaaleja, sidokset ovat avaruudessa tietyllä tavalla suuntautuneita. Mikäli kiinteän aineen muodostuessa täytyy miehittää myös ei-sitovia tiloja, kokonaissidos atomien välillä heikkenee. Näin käy, jos sidoksen muodostamilla atomiorbitaaleilla on yhteensä enemmän kuin kaksi elektronia.