

# Metallien vapaat(?) elektronit: Sommerfeldin teoria

Fermi-Dirac jakauma:  $n_F(\beta(E - \mu)) = \frac{1}{e^{\beta(E - \mu)} + 1}$

Kemiallinen potentiaali:  
 $\mu = \partial U / \partial N|_{V,S}$

Nämä elektronit ovat jumissa

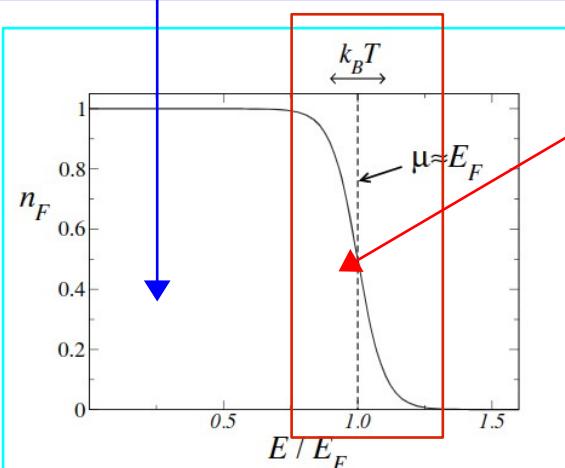


Fig. 4.1 The Fermi distribution for  $k_B T \ll E_F$ . The dashed line marks the chemical potential  $\mu$ , which is approximately  $E_F$ . At  $T = 0$  the distribution

Nämä elektronit pääsevät tekemään jotakin

Oletus: elektronit metallissa ovat kuin elektronit laatikossa

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \sim e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3) \quad \epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m}$$

$$N = 2 \sum_{\mathbf{k}} n_F(\beta(\epsilon(\mathbf{k}) - \mu)) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} n_F(\beta(\epsilon(\mathbf{k}) - \mu))$$

# Metallien vapaat(?) elektronit: Sommerfeldin teoria

$$n_F(\beta(E - \mu)) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \quad N = 2 \sum_{\mathbf{k}} n_F(\beta(\epsilon(\mathbf{k}) - \mu)) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} n_F(\beta(\epsilon(\mathbf{k}) - \mu))$$

Fermi-energia  $E_F$  = kemiallinen potentiaali, kun  $T = 0$

Fermi-lämpötila

$$T_F = E_F/k_B$$

Fermi-aaltovektori

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

Fermi-nopeus

$$v_F = \hbar k_F/m$$

Kun  $T = 0$ :  $N = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \Theta(E_F - \epsilon(\mathbf{k})) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int^{|k| < k_F} d\mathbf{k} = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \left( \frac{4}{3} \pi k_F^3 \right)$

$\rightarrow k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad E_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{2m}$

# Metallien vapaat(?) elektronit: Lämpökapasiteetti

Tarvitaan kokonaisenergia

$$E = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \epsilon(\mathbf{k}) n_F(\beta(\epsilon(\mathbf{k}) - \mu)) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty 4\pi k^2 dk \epsilon(\mathbf{k}) n_F(\beta(\epsilon(\mathbf{k}) - \mu))$$

Vapaille elektroneille  $k = \sqrt{\frac{2\epsilon m}{\hbar^2}}$   $\rightarrow dk = \sqrt{\frac{m}{2\epsilon \hbar^2}} d\epsilon$

$$\rightarrow \begin{cases} E = V \int_0^\infty d\epsilon \epsilon g(\epsilon) n_F(\beta(\epsilon - \mu)) \\ N = V \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) n_F(\beta(\epsilon - \mu)) \end{cases}$$

missä tilatiheys  $g$  on

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{2}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

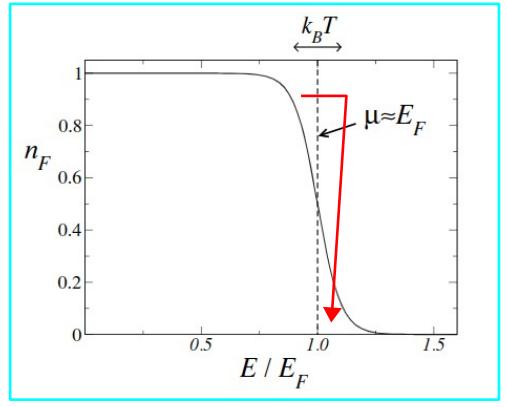
$$\rightarrow g(\epsilon) = \frac{3n}{2E_F} \left( \frac{\epsilon}{E_F} \right)^{1/2}$$

# Metallien vapaat(?) elektronit: Lämpökapasiteetti

$$\left\{ \begin{array}{l} E = V \int_0^\infty d\epsilon \epsilon g(\epsilon) n_F(\beta(\epsilon - \mu)) \\ N = V \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) n_F(\beta(\epsilon - \mu)) \end{array} \right. \quad g(\epsilon) = \frac{3n}{2E_F} \left( \frac{\epsilon}{E_F} \right)^{1/2}$$

Tästä on vähän paha mennä ratkaisemaan kemiallinen potentiaali

Onneksi  $T \ll T_F \rightarrow \mu \approx E_F$



$$E(T) = E(T=0) + (\tilde{\gamma}/2)[Vg(E_F)(k_B T)](k_B T)$$

$$n_F(\beta(E - \mu)) = 1 - n_F(\beta(\mu - E))$$

Jos  $g$  on vakio  $E_F$ :n läheellä  
→ tarkasti oikein

Jos  $g$  muuttuu paljon  $E_F$ :n läheellä  
→ vähemmän oikein

vakio

energia

tilatiheys  $\times$   
energiaväli  
= elektroneja  
yhteenä

# Metallien vapaat(?) elektronit: Lämpökapasiteetti

$$E(T) = E(T = 0) + (\tilde{\gamma}/2)[Vg(E_F)(k_B T)](k_B T) \quad T \ll T_F$$

$$\rightarrow C = \partial E / \partial T = \tilde{\gamma} \left( \frac{3Nk_B}{2} \right) \left( \frac{T}{T_F} \right)$$

klassinen  $C_V$

$$C = \gamma T + \alpha T^3$$

dictions for the coefficient  $\gamma$  in units of  $10^{-4}$  J/(mol-K).

Material	$\gamma_{\text{exp}}$	$\gamma_{\text{th}}$
Lithium (Li)	18	7.4
Sodium (Na)	15	11
Potassium (K)	20	17
Copper (Cu)	7	5.0
Silver (Ag)	7	6.4
Beryllium (Be)	2	2.5
Bismuth (Bi)	1	5.0
Manganese (Mn)	170	5.2

Druden malliin verrattuna siis

- $C_V$  pieneni tekijällä  $T / T_F \approx 0,01$
- nopeus kasvoi  $v_F$ :ksi →  $\langle v^2 \rangle$  kasvaa tekijällä  $T_F / T$

- ▶ Lämmönjohtavuudessa nämä kompensoivat toisensa
- ▶ Seebeckin kertoimessa eivät

$$\kappa = \frac{1}{3} n C_V \langle v \rangle^2 \tau$$

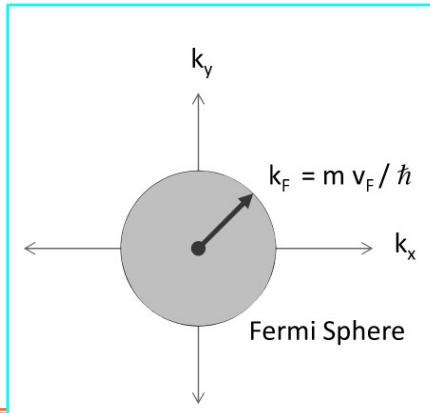
# Miksi Druden teoria antaa oikeita tuloksia?

Liikeyhtälö  $\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} - \frac{\mathbf{p}}{\tau}$  ei voi olla oikein, sillä Fermi-jakauman elektronit eivät voi sirota mielivaltaisesti

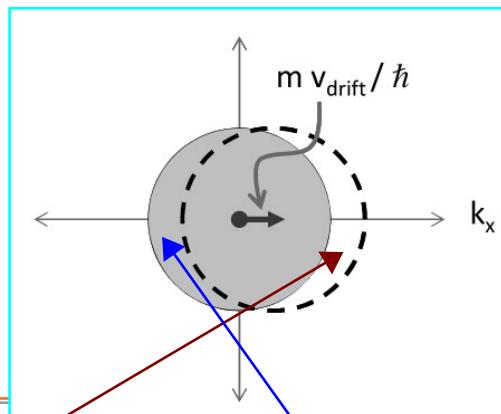
Todellisuudessa tilanne on tämä:

Kun ulkoista kenttää ei ole, elektronit liikkuvat kaikkiin suuntiin mutta keskimäärin ei minnekään

Kun ulkoinen kenttä on, elektronit liikkuvat kaikkiin suuntiin mutta keskimäärin enemmän kenttää vastaan



E pääälle



Täältä sirotaan tänne (joko suoraan tai välitilojen kautta)

# Ovatko elektronit siis vapaita?

Sommerfeldin teoria selittää monia asioita muttei onnistu kaikessa

- \* Tyypilliset sirontapituuudet metalleissa ovat jopa 100 Å. Miksi elektronit eivät törmää atomiytimiin?
- \* Mitkä elektronit ovat metalleissa vapaita ja mitkä taas eivät?
- \* Elektronien lämpökapasiteetti on edelleen epätarkka ja vaihtelee metallista toiseen.
- \* Elektronien vuorovaikutusta ei ole otettu huomioon lainkaan.
- \* Miksi kaikki aineet eivät ole metalleja?

# Atomit ja jaksollinen järjestelmä

Debyen malli lämpökapasiteeteille  
Sommerfeldin malli metallille

kuvaavat joitakin ilmiöitä oikein mutteivät ottaa huomioon *kiteisen aineen atomirakennetta*

Kiusallista...ehkä on parasta katsoa vähän tarkemmin niitä atomeja

## Neljä kvanttilukua

- Pää:  $n = 1, 2, 3, \dots$
- Kulmaliikemäärä:  $l = 0, 1, \dots, n-1$   
(s,p,d,f,...)
- z-komponentti:  $l_z = -l, \dots, l$
- Spin:  $-1/2$  tai  $1/2$

## Atominrakennuksen periaatteet

- Aufbau: alimman energian tilat täytetään ensin
- Madelung: energiajärjestys on pienimmästä  $n+l$  arvosta suurempaan, tasapelissä valitaan pienempi  $n$

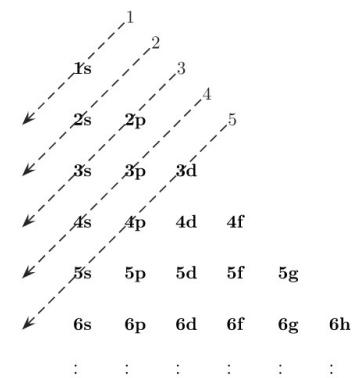
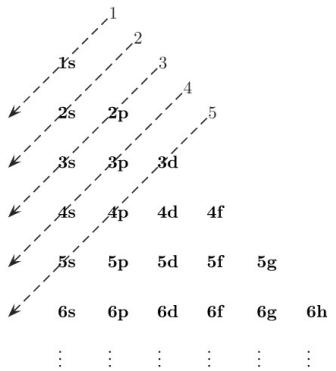


Fig. 5.1 Ordering of filling orbitals in atoms (Madelung's rule).

# Atomit ja jaksollinen järjestelmä



I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
hydrogen 1 <b>H</b> 1.0079	beryllium 4 <b>Be</b> 9.0122	boron 5 <b>B</b> 10.811	carbon 6 <b>C</b> 12.011	nitrogen 7 <b>N</b> 14.007	oxygen 8 <b>O</b> 15.999	fluorine 9 <b>F</b> 18.998	helium 2 <b>He</b> 4.0026
lithium 3 <b>Li</b> 6.941	magnesium 12 <b>Mg</b> 24.305	aluminum 13 <b>Al</b> 26.982	silicon 14 <b>Si</b> 28.086	phosphorus 15 <b>P</b> 30.974	sulfur 16 <b>S</b> 32.065	chlorine 17 <b>Cl</b> 35.453	neon 10 <b>Ne</b> 20.180
sodium 11 <b>Na</b> 22.990	potassium 19 <b>K</b> 39.098	calcium 20 <b>Ca</b> 40.078	rubidium 37 <b>Rb</b> 85.468	strontium 38 <b>Sr</b> 87.62	scandium 21 <b>Sc</b> 44.956	yttrium 39 <b>Y</b> 88.906	lanthanum 57 <b>La</b> 138.91
1s 2s 3s 4s 5s 6s	2p 3p 4p 5p 6p	3d 4d 5d 6d	4f 5f 6f	5g	6s 7s	7p 8p	1s <sup>2</sup> 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>
1s 2s 3s 4s 5s 6s	2p 3p 4p 5p 6p	3d 4d 5d 6d	4f 5f 6f	5g	6s 7s	7p 8p	1s <sup>2</sup> 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>
1s 2s 3s 4s 5s 6s	2p 3p 4p 5p 6p	3d 4d 5d 6d	4f 5f 6f	5g	6s 7s	7p 8p	1s <sup>2</sup> 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>

3d-elektronit

\* Lanthanide series

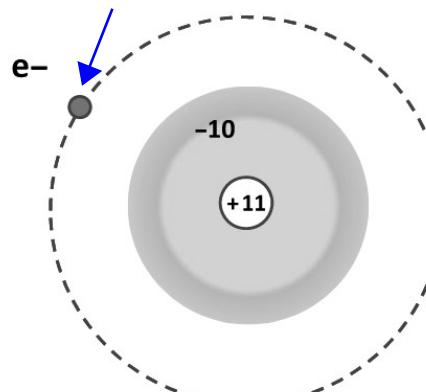
lanthanum <b>La</b> 138.91	cerium <b>Ce</b> 140.12	praseodymium <b>Pr</b> 140.91	neodymium <b>Nd</b> 144.24	promethium <b>Pm</b> [145]	samarium <b>Sm</b> 150.36	euroopium <b>Eu</b> 151.96	gadolinium <b>Gd</b> 157.25	terbium <b>Tb</b> 158.93	dysprosium <b>Dy</b> 162.50	holmium <b>Ho</b> 164.93	erbium <b>Er</b> 167.26	thulium <b>Tm</b> 168.93	ytterbium <b>Yb</b> 173.04
actinium <b>Ac</b> [227]	thorium <b>Th</b> 232.04	protactinium <b>Pa</b> 231.04	uranium <b>U</b> 238.03	neptunium <b>Np</b> [237]	plutonium <b>Pu</b> [244]	americium <b>Am</b> [243]	curium <b>Cm</b> [247]	berkelium <b>Bk</b> [247]	calfoniium <b>Cf</b> [251]	einsteinium <b>Es</b> [252]	fermium <b>Fm</b> [257]	mendelevium <b>Md</b> [258]	nobelium <b>No</b> [259]

\*\* Actinide series

# Atomit ja jaksollinen järjestelmä

Sisäkuorien elektronit varjostavat ydintä ulommita

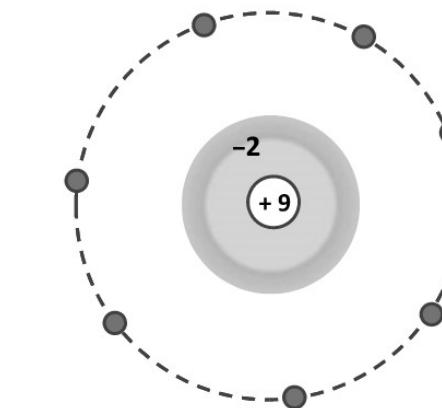
Na, yksinäinen 3s-elektroni



$$Z_{eff} \approx +1$$

Ionisaatioenergia: 5,1 eV

F, seitsemän elektronia ulkokuorella



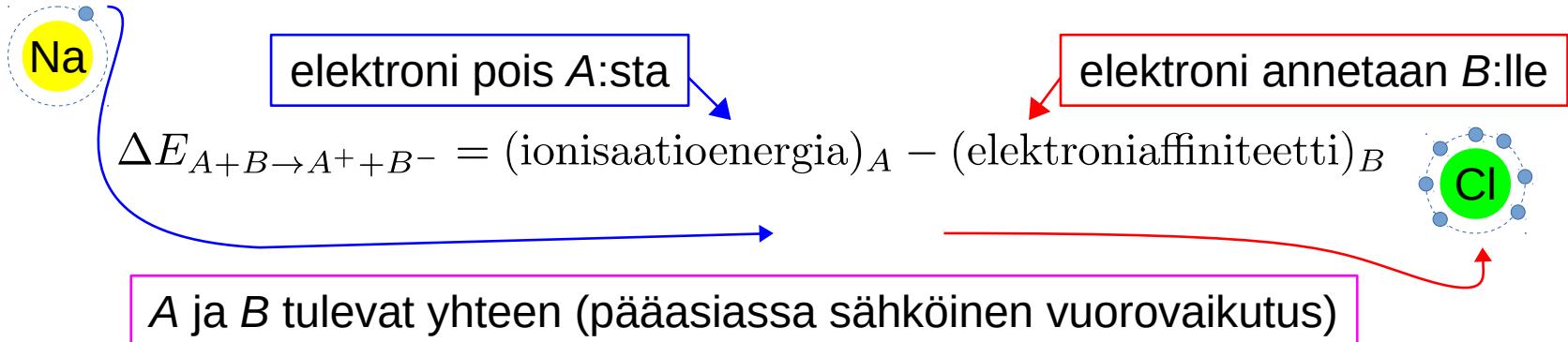
$$Z_{eff} \approx +4 - +7$$

puolet muista varjostaa:  $+9-2-6/2=+4$

Ionisaatioenergia: 17,4 eV

# Kemialliset sidokset: Ionisidos

Yksi atomi luovuttaa elektronin toiselle → ionit



koheesioenergia = energia, joka vapautuu, kun  $A^+ + B^- \rightarrow AB$

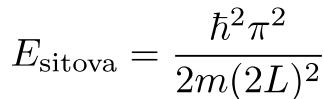
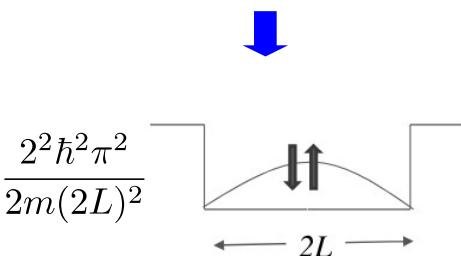


$$\Delta E_{A+B \rightarrow AB} = (\text{ionisaatioenergia})_A - (\text{elektroniaaffiniteetti})_B - (AB:\text{n koheesioenergia})$$

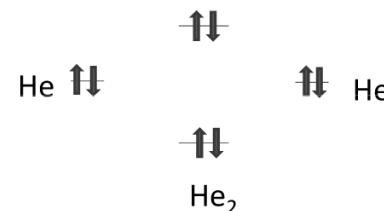
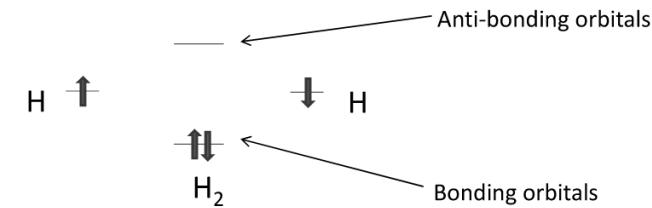
# Kemialliset sidokset: Kovalentti sidos

Atomien orbitaalit muodostavat sitovan ja ei-sitovan tilan. Mutta miksi?

Kuva 1: hiukkanen laatikossa



molekyylien muodostuminen  
voidaan hahmottaa samoin



# Kemialliset sidokset: Kovalentti sidos

Atomien orbitaalit muodostavat sitovan ja ei-sitovan tilan. Mutta miksi?

## Kuva 2: tiukan sidoksen teoria

Kaksi identtistä ydintä, yksi elektroni

$$H = K + V_1 + V_2 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|}$$

Yrite:  $|\psi\rangle = \phi_1|1\rangle + \phi_2|2\rangle$      $(K + V_i)|i\rangle = \epsilon_0|i\rangle$

Oletus:  $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$

$$\sum_j H_{ij}\phi_j = E\phi_i$$

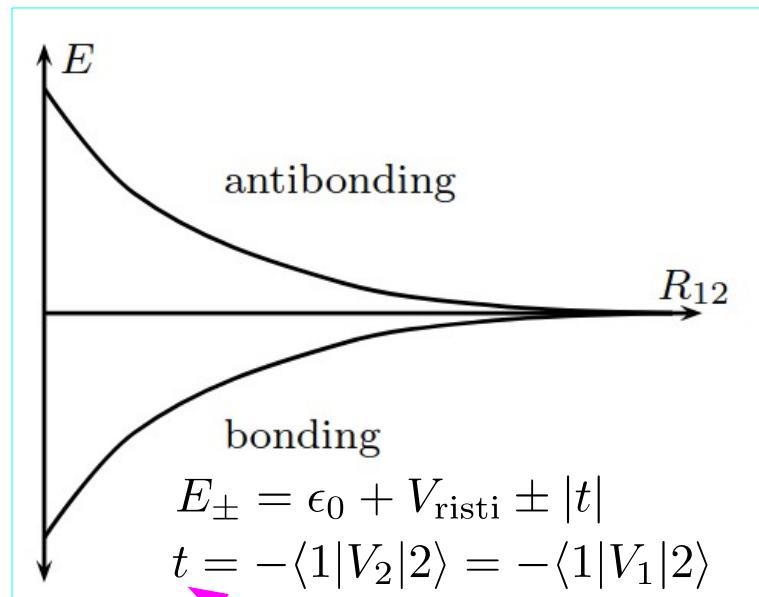
$H_{11} = H_{22} = \epsilon_0 + V_{\text{risti}}$   
 $H_{12} = H_{21}^* = -t$   
 $V_{\text{risti}} = \langle 1|V_2|1\rangle = \langle 2|V_1|2\rangle$   
 $t = -\langle 1|V_2|2\rangle = -\langle 1|V_1|2\rangle$

$$\begin{pmatrix} \epsilon_0 + V_{\text{risti}} & -t \\ -t^* & \epsilon_0 + V_{\text{risti}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} \rightarrow E_{\pm} = \epsilon_0 + V_{\text{risti}} \pm |t|$$

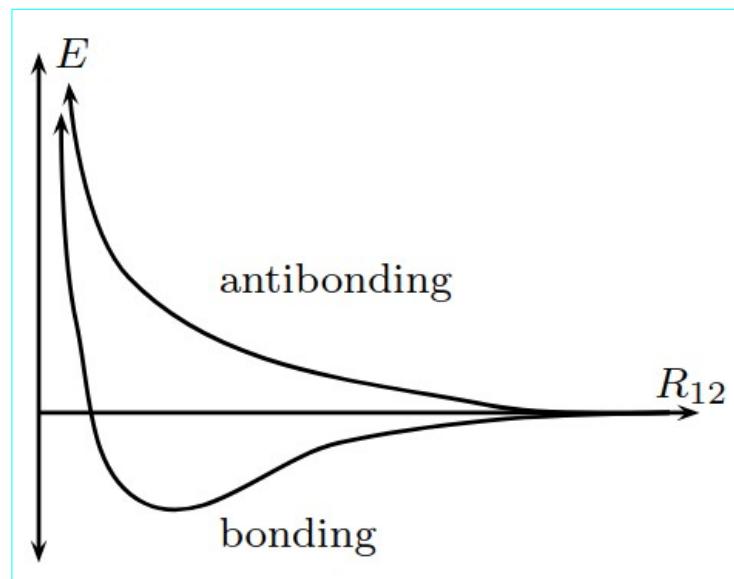
# Kemialliset sidokset: Kovalentti sidos

Atomien orbitaalit muodostavat sitovan ja ei-sitovan tilan. Mutta miksi?

Tiukan sidoksen teoria

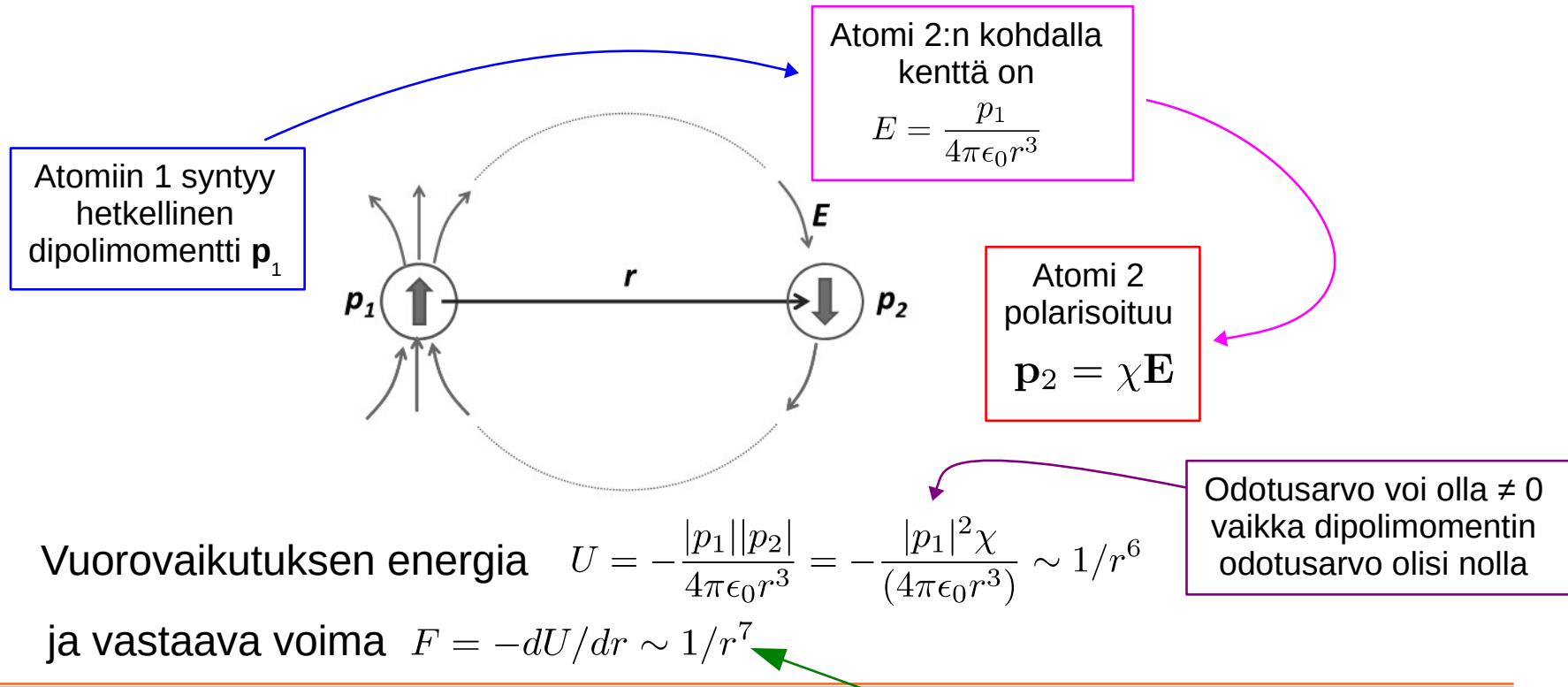


Realistisempi kuva



# Kemialliset sidokset: van der Waalsin sidos

Hetkellinen dipoli atomissa 1 indusoi dipolin atomiin 2 → attraktio

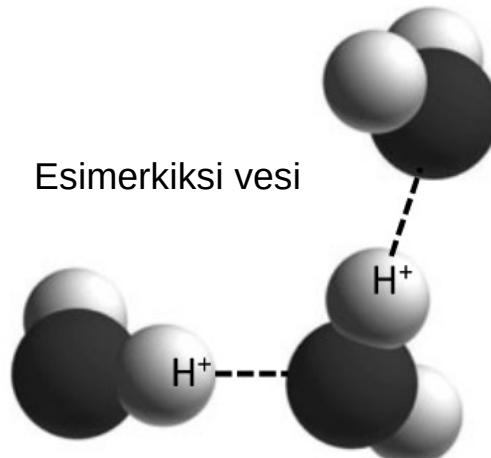


# Kemialliset sidokset: metallisidos ja vetysidos

Metallisidos: Kuin kovalenttinien sidos mutta elektronin aaltofunktio leviää koko kiteeseen. Tämä on tärkeä asia ja siitä puhutaan lisää myöhemmin.

Vetysidos: Vedyn sitoutuessa kovalenttisesti syntyy usein dipoli. Vetysidokset syntyvät näiden dipolien vuorovaikutusesta

Esimerkiksi vesi



Water ( $\text{H}_2\text{O}$ )

tai muut  
vastaavat

Ammonia ( $\text{NH}_3$ )

