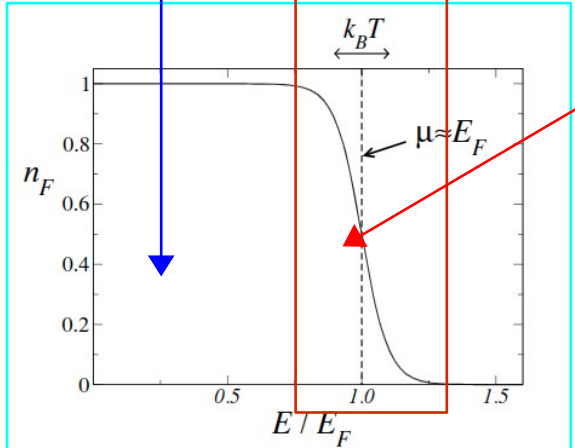


Metallien vapaat(?) elektronit: Sommerfeldin teoria

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



Nämä elektronit pääsevät tekemään jotakin

Oletus: elektronit metallissa ovat kuin elektronit laatikossa

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

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

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

Metallien vapaat(?) elektronit: Sommerfeldin teoria

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

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

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

Metallien vapaat(?) elektronit: Lämpökapasiteetti

Tarvitaan kokonaisenergia

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

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

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

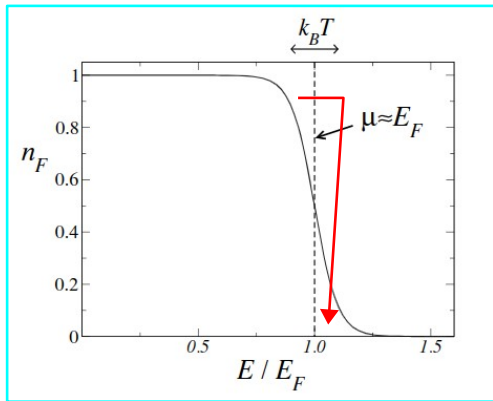
Tästä on vähän paha mennä ratkaisemaan kemiallinen potentiaali

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

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

vakio

energia



$n_F(\beta(E - \mu)) = 1 - n_F(\beta(\mu - E))$
 Jos g on vakio E_F :n lähellä
 → tarkasti oikein
 Jos g muuttuu paljon E_F :n lähellä
 → vähemmän oikein

tilatiheys x
 energiaväli
 = elektroneja
 yhteensä

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

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

ditions for the coefficient γ in units of 10^{-4} J/(mol-K).

Material	γ_{exp}	γ_{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 pienehi 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 $\kappa = \frac{1}{3} n C_V \langle v \rangle^2 \tau$
- ▶ Seebeckin kertoimessa eivät

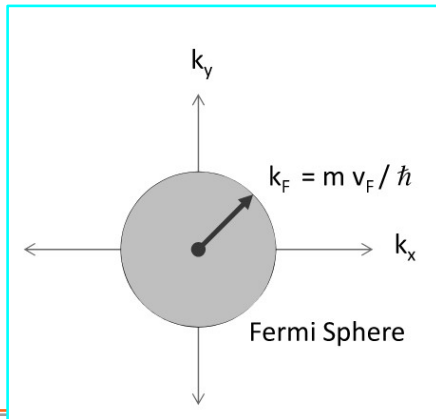
Oleellista ei ole, että elektronit ovat vapaita vaan se, että ne noudattavat Fermi-Dirac jakaumaa → suurin osa elektroneista ei tee mitään

Miksi Druden teoria antaa oikeita tuloksia?

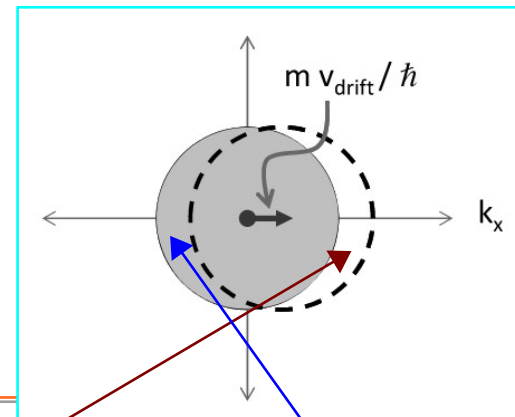
Liikkeyhtälö $\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} - \frac{\mathbf{p}}{\tau}$ ei voi olla oikein, sillä Fermi-jakauman elektronit eivät voi sirota mielivaltaisesti

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



Täältä sirotaan tänne (joko suoraan tai välitilojen kautta)

Ovatko elektronit siis vapaita?

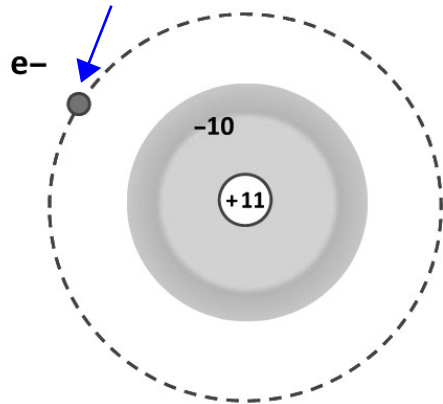
Sommerfeldin teoria selittää monia asioita muttei onnistu kaikessa

- * Tyypilliset sirontapituudet metalleissa ovat jopa 100 Å. Miksi elektronit eivät törmää atomiytimeen?
- * 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

Sisäkuorien elektronit varjostavat ydintä ulommilta

Na, yksinäinen 3s-elektroni

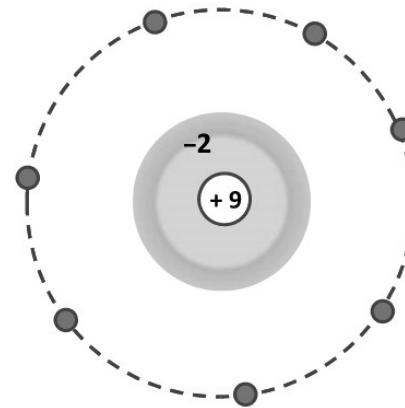


$$Z_{eff} \approx +1$$

Ionisaatioenergia: 5,1 eV



F, seitsemän elektronia ulkokuorella



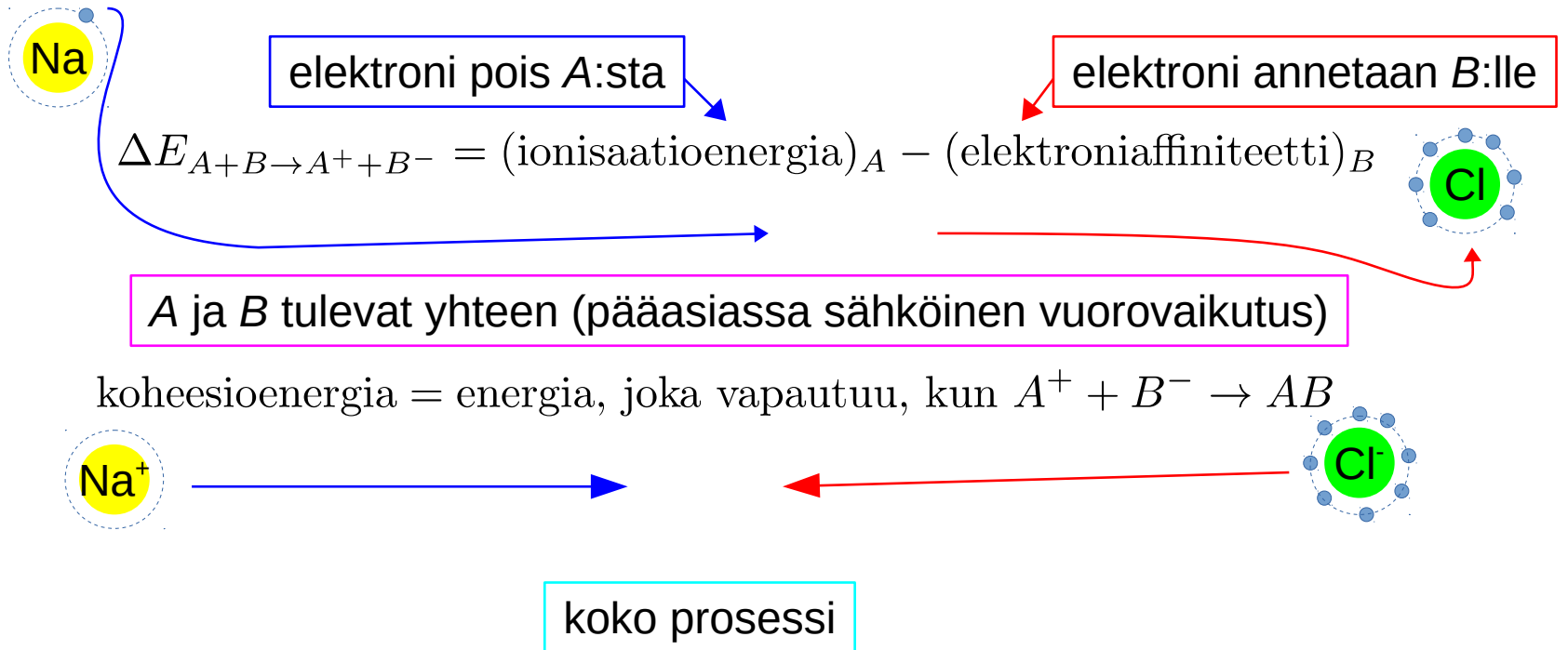
$$Z_{eff} \approx +4 - +7$$

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

Ionisaatioenergia: 17,4 eV

Kemialliset sidokset: Ionisidos

Yksi atomi luovuttaa elektronin toiselle → ionit

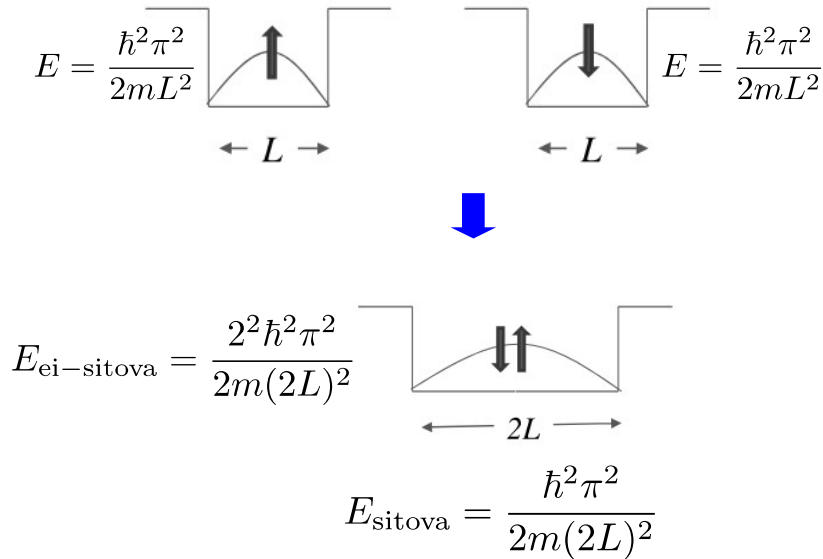


$$\Delta E_{A+B \rightarrow AB} = (\text{ionisaatioenergia})_A - (\text{elektroniaffiniteetti})_B - (AB\text{:n koheesioenergia})$$

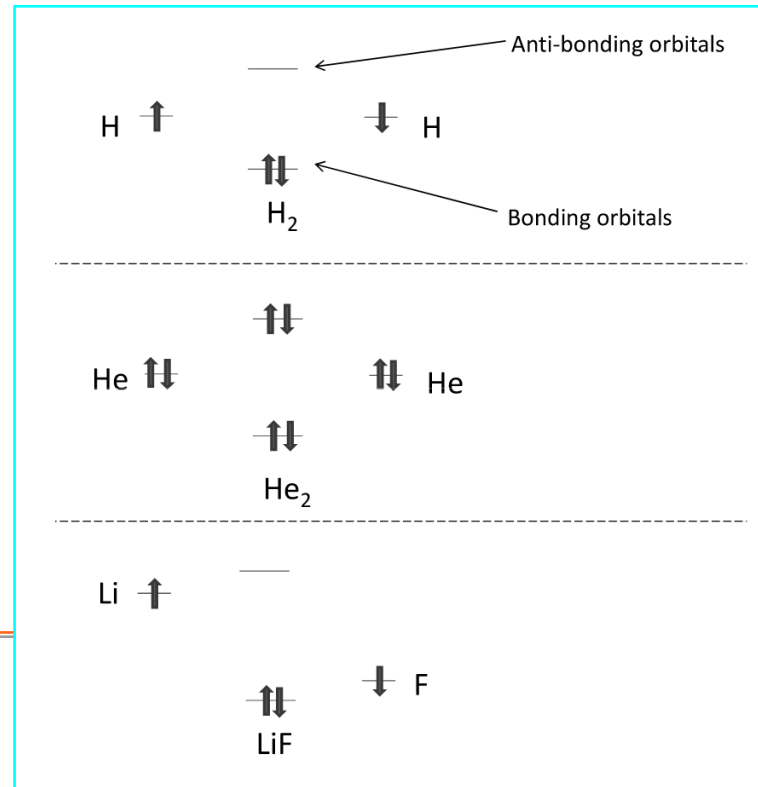
Kemialliset sidokset: Kovalentti sidos

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

Kuva 1: hiukkanen laatikossa



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

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

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

$$H_{11} = H_{22} = \epsilon_0 + V_{\text{risti}}$$

$$H_{12} = H_{21}^* = -t$$

$$V_{\text{risti}} = \langle 1|V_2|1\rangle = \langle 2|V_1|2\rangle$$

$$t = -\langle 1|V_2|2\rangle = -\langle 1|V_1|2\rangle$$

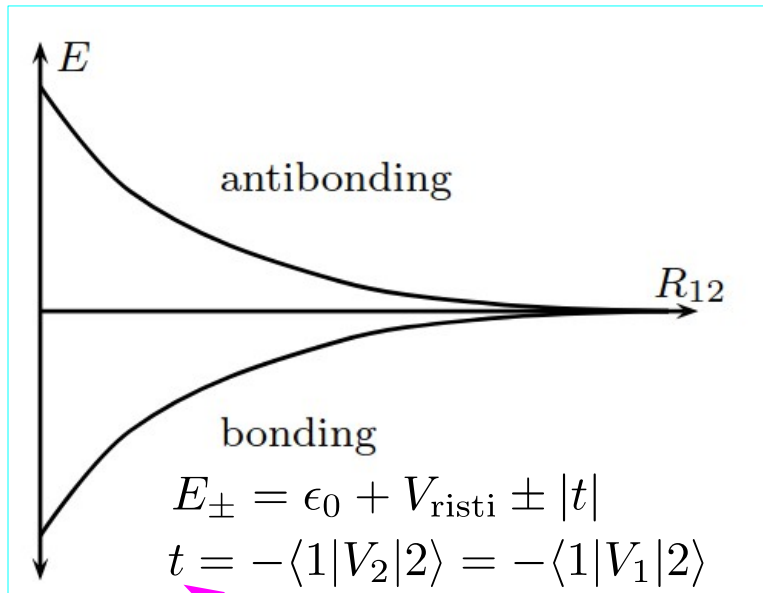


$$\begin{pmatrix} \epsilon_0 + V_{\text{risti}} & -t \\ -t^* & \epsilon_0 + V_{\text{risti}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} \rightarrow E_{\pm} = \epsilon_0 + V_{\text{risti}} \pm |t|$$

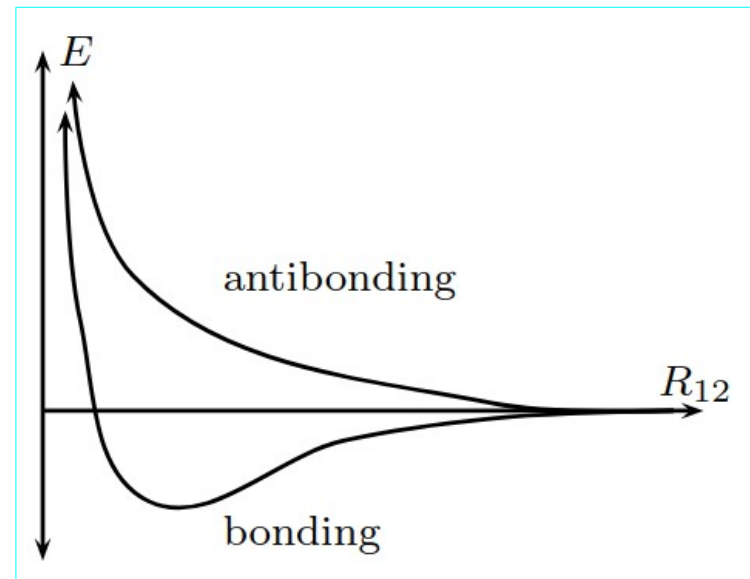
Kemialliset sidokset: Kovalentti sidos

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

Tiukan sidoksen teoria

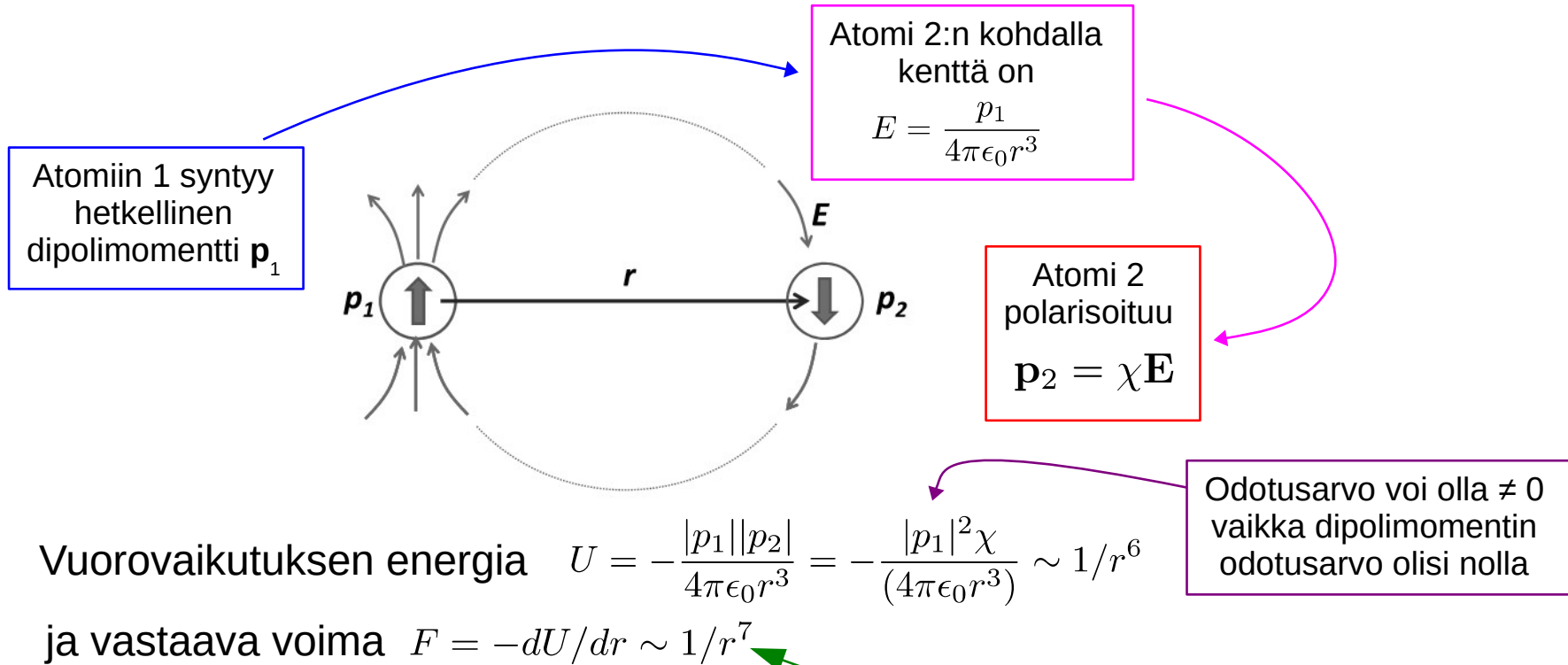


Realistisempi kuva



Kemialliset sidokset: van der Waalsin sidos

Hetkellinen dipoli atomissa 1 indusoi dipolin atomiin 2 → attraktio



Kemialliset sidokset: metallisidos ja vetysidos

Metallisidos: Kuin kovalenttinen 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 vuorovaikutuksesta

