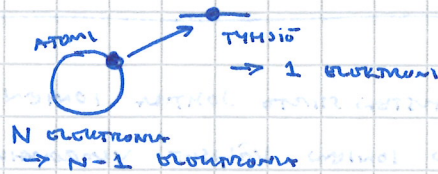


1. IONISIDOKSISTA

MÄÄRITELLÄN KAUSI ATOMIKOHTAISTA ENERGIAA

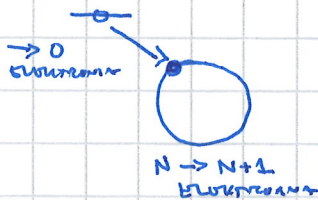
- 1) IONISAATIOENERGIA (TARKEMMIN OTTEEN 1. IONISAATIOENERGIA);
ENERGIA, JOTA VAADITTAAN IONISOIMAN ATOMI VIERMÄLLE SITTÄ
HEIKOIMMIN SIDOTTU ELEKTRONI IRROTETTAVAN KAUSI (~ TYHJIÖN)



$$E_I = E(N-1, 1) - E(N, 0)$$

↑ ↑
ATOMI TYHJIÖ

- 2) ELEKTRONI-AFFINITIIVUUS (TARKEMMIN: 1. ELEKTRONI-AFFINITIIVUUS);
ENERGIA, JOTA SAADAN ("VOITETAAN"), KUN NEUTRAALIN
ATOMIIN TUODAN IRROTETTAVUUSIIN ELEKTRONI



$$E_A = -\Delta E = E(N, 1) - E(N+1, 0)$$

HUOMAA
MORFIIIVIMINÄ!
 $\Delta E < 0$, JOTEN $E_A > 0$

KUN KAUSI ATOMIA, JOISTA TOISELTA ON PIENI IONISAATIOENERGIA,
JA TOISELTA SUURI ELEKTRONI-AFFINITIIVUUS, VUOROVUOKUTTAMAT, ON
MAHDOLLISTA, SITÄ TAPAHTUVA ELEKTROININ SIIRTO ATOMISTA TOISEEN
JA +/- -IONIPARIN SYNTYMINEN.



$$E_I^{\text{Na}} = 5,14 \text{ eV}, \quad E_A^{\text{Cl}} = 3,71 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow \Delta E_{\text{TOT}} = E_I^{\text{Na}} - E_A^{\text{Cl}} = 1,43 \text{ eV.}$$

NYT KUITENKIN $\Delta E_{\text{TOT}} > 0$! HUOMIOIMATTA ON JÄTETTY SYNTYNEIDEN
IONIEN SÄHKÖSTATIIVISEN ATTRAKTIO, JONA STABIILI IONIPARIN.

Na^+Cl^- - IONIPARILLE SÄHUOSTATTUNEN VUOROVAIKUTUSENERGIA

TASAPAINOETÄISYDOLLÄ $E_0 \approx -4,51 \text{ eV}$

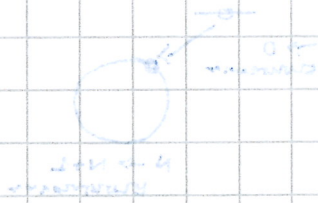
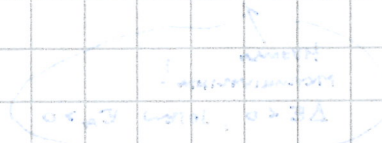
$$\Rightarrow \Delta E_{\text{NaCl}} = -3,08 \text{ eV}$$

JOTEN IONIPARIN MUODOSTUMINEN ON KUIN ONKIN ENERGETTISESTI EDULLISTÄ!

KITKEISSÄ MATERIAALEISSA VARUSTEN SIIRTO JOHTAA IONIEN MUODOSTUMISEEN JA KÄYNNÖN IONIEN VÄLISIT VUOROVAIKUTUKSET ($\oplus-\ominus$ -ATTRAKTIO VS. $\oplus-\oplus$ -REPULSIOT) STABILOIVAT RAKENTUN.

(KTS. SIMON, LUVU 6, ALWIITE 3)

$$E_{\text{ion}} = E_{\text{ion}} - E_{\text{ion}} = \Delta E = -3,08 \text{ eV}$$



Faint handwritten notes and diagrams at the bottom of the page, including a chemical formula $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NaCl}$.

2. VAN DER WAALS - VUOROVAIKUTUKSET

YLEISIMMÄN OTTAEN - VÄHÄISEN VÄHÄISEN VÄHÄISEN JOHTAVIA ATTRAKTIIVISIA VUOROVAIKUTUKSIA KAIKUIEN ATOMIEN JA MOLEKYYLIEN VÄLILLÄ.

YHDEN VUOROVAIKUTUSPARIN ENERGIÄ HEIKKO ($\approx 0,05 - 0,5$ eV TAIPAINOSTÄISYDELLÄ), MUTTA vdW - VUOROVAIKUTUKSET SUUREMPIEN AINEMÄÄRIEN VÄLILLÄ (NANOOLUSTRIT, MIKROHIUKKUS, MAKROSKOOPISUT KAPALUUS) VOIVAT JOHTAA MERKITTÄVIIN ATTRAKTIIVISIIN VOIMIIN.

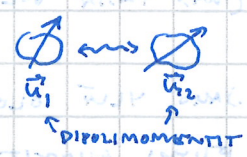
VDW - VUOROVAIKUTUSTEN KÄSITTELEMISEN TARUUS MAKRO TASOLTA VAATII PERIAATTEISTA KVANTTIKENTTÄTEOREETTISEN LÄHESTYMISTÄVÄN JA KATTAVAN MIKRO TASON TEORIA EI PERIAATTEISTA OLE.

KARKEAN JA MEILLE NYT IHAN KÄYTTÖKELPOISEN KUVAAN VDW - VUOROVAIKUTUKSISTA SAA SAAMALLA KOONASSUORO - VAIKUTUKSEN KOLMEEN PERUSMEKANISMIIN (TÄISET KAHDELLA VUOROVAIKUTTAVALLE HIUKKUSILLE, KTS. ALTA).

1) SUUNTAUTUMISVUOROVAIKUTUS (KEESOMIN VV.)

KAHDEN OYSYVÄN DIPOLIN VÄLILLÄ. HIUKKUSOT POLARISOIVAT TOISIAAN LÄMPÖLIHUKKESSA (VET. KAUSI VESIMOLEKYYLIÄ HÖYREYSIÄ)

VUOROVAIKUTUSENERGIÄ E_{vdw}
MUOTOA

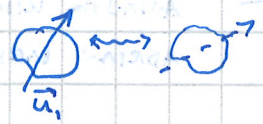


$$\langle E_{vdw} \rangle \propto - \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{k_B T r^6}$$

HUOMAA ETÄIYYYSRIIPPUVUUS r^{-6} SEURAA LÄMPÖTILARIIPPUVUUS.

2) INDUKTOIVUOROVAIKUTUS (DEBYEN VV.)

PYSYVÄ DIPOLI INDUSOI ELEKTROMAGNETTISEN POLARISAATION KAUTTA TOISEN HIUKKUSSEN DIPOLIMOMENTIN



VUOROVAIKUTUSENERGIA ON MUOTTA

$$\langle E_{\text{vdw}} \rangle \propto - \frac{\alpha_0^2 \omega_0^2}{r^6} ; \text{ jossa } \alpha_0 \text{ on JÄLJIMMÄISEN HIUKKUN ELEKTRONINEN POLARISOITUVUUS.}$$

ETÄISYYSRIIPPUVUUS r^{-6} JÄLLEEN, EI LÄMPÖTIETRIIPPUVUUTTA (ELEKTRONIN VASTE LUOKKA $10^2 - 10^4$ NOPEAMPI MOLEKYYLIEN YÖRIMISEN NÄHDEN).

3. DISPERSIOVUOROVAIKUTUS (LONDONIN VV.)

PUITAVASTI KVANTTMEKAANINEN ILMIO METUITTÄISTEN ELEKTRONISTEN FLUKTUATIOIDEN TUOTAMISEN DIPOLIN POLARISOIPESSA TOISIANT.

KAMPALLE IDENTTISELE ATOMILLE VUOROVAIKUTUSENERGIA

ON MUOTTA

$$\langle E_{\text{vdw}} \rangle \propto \frac{\alpha_0^2}{r^6}$$

ETÄISYYSRIIPPUVUUS r^{-6} JÄLLEEN.

HUOMIOITTA

- TIIVISSÄ AINROSSA POLARISOITUMISEFEEKIT ERI HIUKKUN VÄLILLÄ EIVÄT OLE ADDITIIVISIA. KAIKKI VAIKUTAA KAIKKOEN!
- VUOROVAIKUTUSTEN MÄÄRITTÄMISEKSI TARVITTASIN SII JONA ASANTHETUUE POLARISATIOIDEN ITSEKONSISTENTI RÄTHÄISU. (KAS TÄSSÄ PULMA KVANTTMEKAANISEN TARVITTELUUN...)

- JAMO YLÄ OLEVIA PERUSMEKANISMEIHIN ON VAIN KARKOJA EIJYYS AIHKESTA. JÄLLEEN: KAIKKI VAIKUTAA KAIKKOEN JA ETEI MEKANISMIT OVAT KUTUOISSIÄ TOISIINSA.

- VDW-SIDOWET EIVÄT OLE OIKHASTAN KEMIAALLISIA SIDOWIA, KOSKA MIHIN EI LIITY MERUITTÄVIÄ ELEKTRONIMUNNIN UUPOLLEEN JÄRJEISTELYSÄ. KYSKEKSE ON FYSIKKALINON, ELEKTRODYNÄMINON SIDOSTYPPI.

- ASIASTA KIINNOSTUNEELLE LISÄLUKEMISTA LOYTYY MM.

ADRIAN PARSEIANIN TEOUKETA "VAN DER WAALS FORCES" (CAMBRIDGE UNIV. PRESS)

3. FONONIT JA KIDE LIUDEMÄÄRÄ

NORMAALIMOODIN $\omega(\vec{k})$ VÄRÄHTELYN ENERGIA ON HARMONISEN APPROXIMATION MUKAISESTI

$$E_{\vec{k}} = \hbar \omega(\vec{k}) \left[n_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \right]$$

ELI SE ON (TUTTUUN TAPAAN) KVANTISOITUNUT HYPPÄYKSITTÄIN $\hbar \omega(\vec{k})$.
 JOUKUSTA LISÄYKSI $\Delta E = \hbar \omega$ VASTAA MYÖS LISÄYS VÄRÄHTELY-
 MOODIN AMPLITUUDISSA.

NÄIN OLEEN, ANALOGISOSTI SM-KENTÄN FOTONIN KUNNIA, VOIMME
 MIELTÄÄ HIILIVÄRÄHTELYIHIN LIITTYVÄN KVANTIN, FONONIN.

AIVAN KUTEN FOTONIKIN, FONONIT VOIDAAN MIELTÄÄ AALLOKSI TAI
 HIUKKASEKSI, TARPEEN MUKAAN.

FONONIEN LUKUMÄÄRÄ TIETYSIÄ MOODISIA NOUDATTI JAKUMMA:

$$n_B(\beta \hbar \omega) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}, \text{ ELI FONONIT Ovat BOSONEITA.}$$

SAMMALLA HUOMAMME, ETTÄ KOSKA FONONEILLE $\mu = 0$ (Vrt.
 BOSE-JAKUMMAN YLEINEN MUOTO), HIUKKAMÄÄRÄ EI SÄILY.
 ELI FONONEITA VOIDAAN LUODA/TUHOTA MIELIN MÄÄRIN
 MUUTAMALLA KÄMPÖTILLÄ, MEKANISOLLA TYÖLLÄ ("HYÖMILLÄ
 PÄÄLLE VASARALLA!")

KITSEN FONONIEN ENERGIA ON TUTTUUN TAPAAN

$$E = \int_0^{\infty} g(\omega) \hbar \omega(\vec{k}) \left[n_B(\beta \hbar \omega) + \frac{1}{2} \right] d\omega$$

ESIM.
 1D-KOTIJULLE $g(\omega) = 2 \frac{L}{2\pi} \left| \frac{dk}{d\omega} \right| = \frac{L}{\pi |v_g|}$

\uparrow
 $\frac{1}{v_g}$

KIDELIIKEMÄÄRÄ

MIKÄLI NYT FONONI ON HIUKKUNEN, JOLTA ON ENERGIA $\hbar\omega$, SILLE TULISI MYÖS OLLA LIIKEMÄÄRÄ $\hbar\vec{k}$.

MUTTA, MUTTA ... AALTOVEKTORI $\vec{k} + \vec{G}_m$ (JOSKA \vec{G}_m ON JOIKIN KÄÄNTÖISHILAN VEKTORI) VASTAA MYÖS SAMAN FONONIA.

SIIS: $\hbar\vec{k}$... VAI $\hbar\vec{k} + \hbar\vec{G}_m$?

MOLEMMAT! FONONIA VASTAAVA AALTO ON PERIODISEN SYSTEMIN OMINAISUUS JA FONONILLA EI OLE MITÄ LIIKEMÄÄRÄÄ, VAAN LIIKEMÄÄRÄN VÄLTTÄMÄN SUURUS, KIDELIIKEMÄÄRÄ.

KIDELIIKEMÄÄRÄ KÄYTTÄYTYY ESIM. SIRONTA-PROSESSISSA LIIKEMÄÄRÄN TAVOIN, OLLEN NIISÄ SÄILYVÄ SUURUS.

KONVENTION MUKAISESTI KIDELIIKEMÄÄRÄSTÄ KÄYTETÄÄN

SEN 1. BRILLOVININ VYÖHYKÖN MUUNNIN ARVON.

ESIM. MIKÄLVAIKKAISILLIS FONONIA VASTAVALLE AALTOVEKTORILLIS \vec{k}'

$$\vec{k}' = \vec{k} \pmod{\vec{G}_1} \quad \left(\begin{array}{l} \text{KIDELIIKEMÄÄRÄ} \\ \text{"PÄHKUTÖTTÄMÄ" 1. BRILLOVININ} \\ \text{VYÖHYKÖKÖN} \end{array} \right)$$

→ "FONONIN KIDELIIKEMÄÄRÄ ON \vec{k} "

(MUTTA MUISTETAAN, ETTÄ KUKIN DISPERSIOEKVAATION MUUNNIN KUVAUKSUT OVAT KUITENKIN EKUIVALENTEJA!)