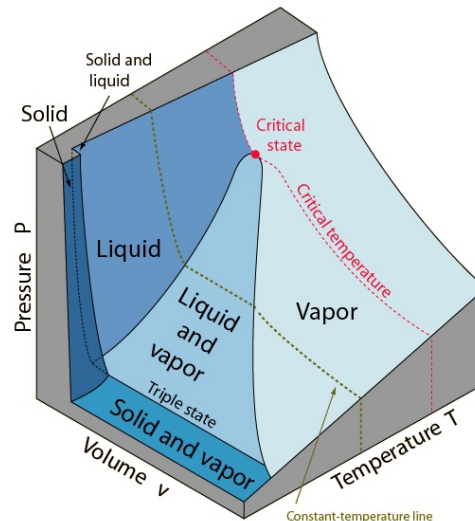


8. Statistinen fysiikka

Monien makroskooppisten ilmiöiden selitys perustuu *atomimittakaavan klassilliseen mekaniikkaan*. Tällaisia ovat esimerkiksi faasinmuutokset: kiehuminen, sulaminen ja jäätyminen. Samoin tällaisten ilmiöiden kuvaamiseen käytettävät fysikaaliset suureet, esim. paine ja lämpötila, voidaan määrittellä atomien ja molekyylien klassillisen dynamiikan ja säilymlakien avulla.

Tällaisten makroskooppisten ilmiöiden takana olevien hyvin suurten hiukkasjoukkojen kuvaamiseen riittää niiden *jakautumien tai vain keskimääräisen ja todennäköisen käyttäytymisen statistinen tarkastelu, statistinen mekaniikka ja kineettinen kaasuteoria*, ks. CCR 8.

Energiansäilymlain vuoksi energian todennäköisin jakautuminen erilaisten reunaehtojen vaikuttaessa on statistisen fysiikan keskeisimpiä käsitteitä. Seuraavassa esitellään klassillinen *Boltzmannin jakautuma* sekä identtisten/erottumattomien hiukkasten kvanttimekaniikan muotoilussa tarvittavat *Fermi–Dirac- ja Bose–Einstein-jakautumat*, ns. "kvanttistatistiikat".



8-1 Klassillinen statistiikka

Klassillisen ja kvanttistatistiikkojen keskeisin jakautuma on siis hiukkasjoukon kokonaisenergian jakautuminen hiukkasten kesken. *Klassillisen jakautuman tarkastelun lähtökohtana on hiukkasten tunnistettavuus ja kvanttistatistiikkojen taas hiukkasten erottumattomuus.*

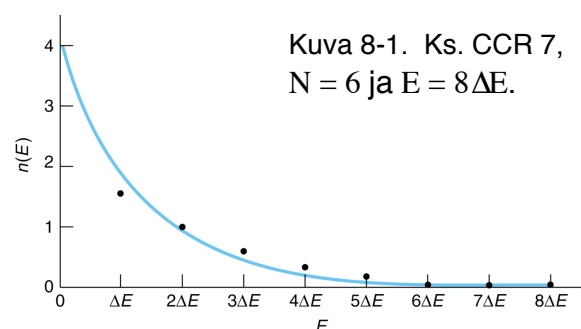
Boltzmannin jakautuma

Tarkastellaan N klassillisen hiukkasen joukkoa, jonka kokonaisenergia on $E = M \Delta E$, missä M on kokonaisluku.

Tästä seuraa **Boltzmannin jakautuma**

$$f_B(E) = A e^{-E/kT}, \quad (8-1)$$

missä $k = 1.381 \times 10^{-23}$ J/K on Boltzmannin vakio ja A on sopivalla tavalla valittu normitusvakio.



Kuva 8-1. Ks. CCR 7, $N = 6$ ja $E = 8\Delta E$.

Kun otetaan huomioon mahdollinen statistinen paino eli (energia)tilatiheys tai diskreettien tilojen degeneraatio $g(E)$, niin "hiukkasten lukumäärä" tai "miehitysluku" energialla E on

$$n(E) = g(E) f_B(E) = A g(E) e^{-E/kT}. \quad (8-2)$$

Esim. 8-1. (a) Tarkastele ilmakehän tiheysjakautuman korkeusriippuvuutta olettaen lämpötilaksi 300 K ja (b) laske ilman tiheys 1 km korkeudella, kun se on maan pinnalla 1.292 kg/m³.

Maxwellin nopeusjakautuma

Kun tarkastellaan kaasun molekyylien kineettisten energioiden $1/2 mv^2 = 1/2 m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ Boltzmannin jakautumaa (8-1), nähdään, että jokainen nopeuden komponentti v_x , v_y ja v_z on normaalijakautunut

$$f(v_x) = C e^{-mv_x^2 / 2kT}, \quad (8-5)$$

ks. kuva 8-2, ja normitettuna

$$F(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) = (m / 2\pi kT)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / 2kT}. \quad (8-6)$$

Tästä seuraa, että odotusarvo (keskiarvo) on

$$\langle v_x \rangle = 0, \quad (8-7)$$

ja kun pallon pinta-ala on $4\pi v^2$, ks. kuvat 8-4 ja 8-5, seuraa yhtälöstä (8-6) **Maxwellin nopeusjakautuma**

$$n(v) dv = 4\pi N (m / 2\pi kT)^{3/2} v^2 e^{-mv^2 / 2kT} dv. \quad (8-8)$$

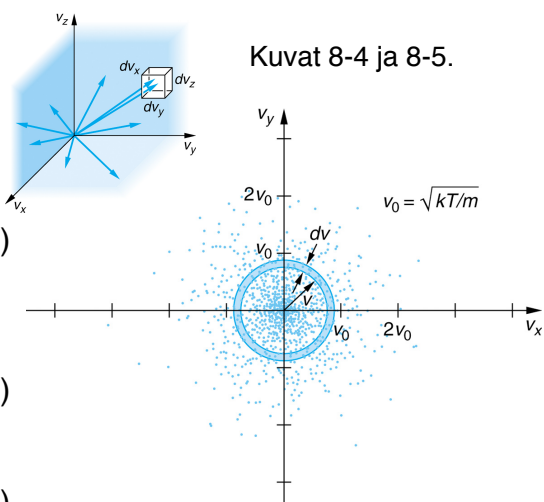
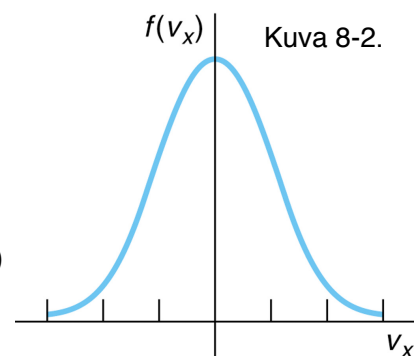
(N/V molekyylille) Tämän jakautuman maksimiarvo on **todennäköisin nopeus**

$$v_m = (2kT / m)^{1/2} \quad (8-9)$$

ja **nopeuden odotusarvo**

$$\langle v \rangle = (8kT / \pi m)^{1/2}. \quad (8-10)$$

Kuva 8-2.

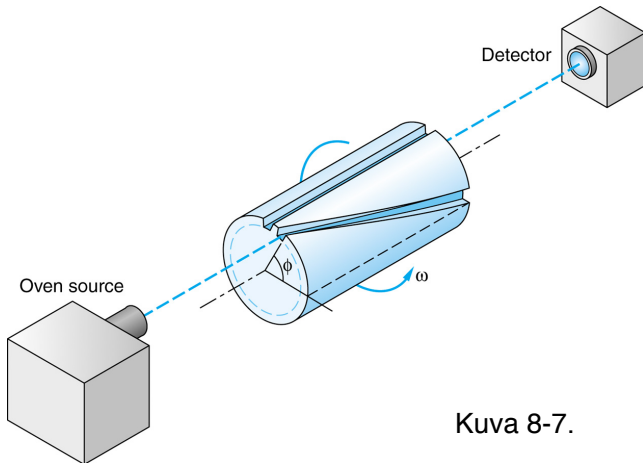


Neliöllisen nopeuden odotusarvon neliöjuurena saadaan vielä

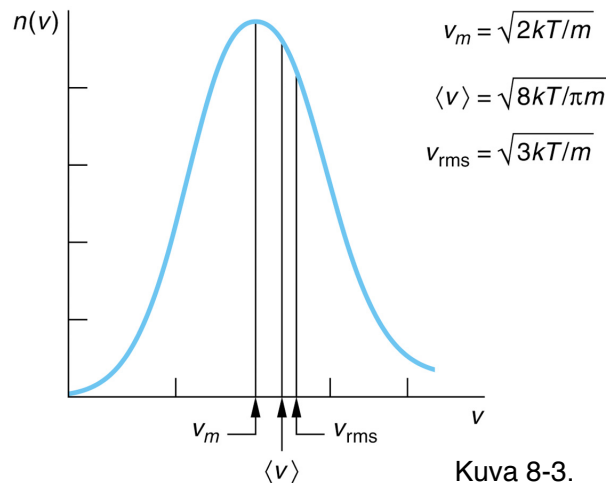
$$v_{\text{rms}} = (3kT / m)^{1/2}, \quad (8-10b)$$

joka on keskimääräistä kineettistä energiaa vastaava nopeus, ks. kuva 8-3.

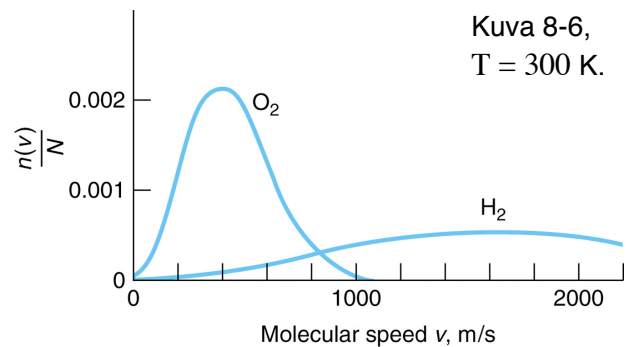
Molekyylien nopeudet huoneen lämpötilassa ovat tyypillisesti satoja m/s, ks. kuva 8-6. Kuvassa 8-7 on esitetty eräs mittausjärjestely.



Kuva 8-7.



Kuva 8-3.



Kuva 8-6,
T = 300 K.

Kineettisen energian Maxwellin jakautuma

Yhtälön (8-8) [kuvat 8-4 ja 8-5] mukaan nopeusavaruuden tilatiheys on $g(v) dv = 4\pi C v^2 dv$. Vastaava kineettisen energian $1/2 mv^2 = E$ tilatiheys on $g(E) dE = 4\pi C v^2 dv/dE dE$. Kun $v^2 = 2E/m$ ja $dv/dE = (2mE)^{-1/2}$ saadaan

$$g(E) dE = 4\pi C (2E/m) (2mE)^{-1/2} dE = 4\pi C (2/m^3)^{1/2} E^{1/2} dE. \quad (8-11)$$

Sijoittamalla tämä yhtälöön (8-2) $n(E) = g(E) f_B(E) = A g(E) e^{-E/kT}$ saadaan

$$n(E) dE = 4\pi A' (2/m^3)^{1/2} E^{1/2} e^{-E/kT} dE. \quad (8-12)$$

ja edelleen normittamalla $\int_0^\infty n(E) dE = N$, saadaan kineettisen energian Maxwellin jakautuma

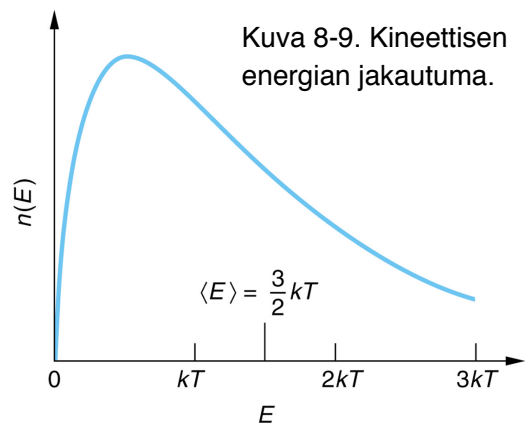
$$n(E) dE = [2\pi N / (\pi kT)^{3/2}] E^{1/2} e^{-E/kT} dE. \quad (8-13)$$

Siis, kaasun molekyylien jakautuma on verrannollinen niiden energian neliöjuureen, Boltzmannin jakautumalla painotettuna. Tämä on esimerkki miehitysjakautumalla painotetusta tilatiheydestä.

Jakautuman (8-12), kuva 8-9, "painopiste" eli keskimääräinen energia on

$$\langle E \rangle = 1/N \int_0^\infty E n(E) dE = 3/2 kT, \quad (8-14)$$

mikä on tietysti $1/2 m v_{\text{rms}}^2$ yhtälöstä (8-10b).



Kuva 8-9. Kineettisen energian jakautuma.

Energian tasanjakautumisen periaate ja ominaislämpö

Energian tasanjakautumisen periaatteen (engl. equipartition principle) ja klassillisen mekaniikan mukaan atomeista koostuvalla systeemillä

lämpötasapainossa jokaisen vapausasteen keskimääräinen energia on $1/2 kT$ rakenneyksikköä kohti.

Vapausasteella (engl. degree of freedom) tarkoitetaan tässä yhteydessä energiakomponenttia, joka riippuu neliöllisesti faasiavaruuden koordinaateista x, y, z, v_x, v_y ja v_z . Tällaisia ovat esim. kineettiset energiat $1/2 m v_x^2$ ja $1/2 I \omega_x^2$ sekä harmoniseen oskillointiin liittyvät $1/2 m v_d^2$ ja $1/2 k(d-d_e)^2 = 1/2 k \Delta d^2$.

Ks. CCR 18: $v_{rms} \leq 1/2 kT$

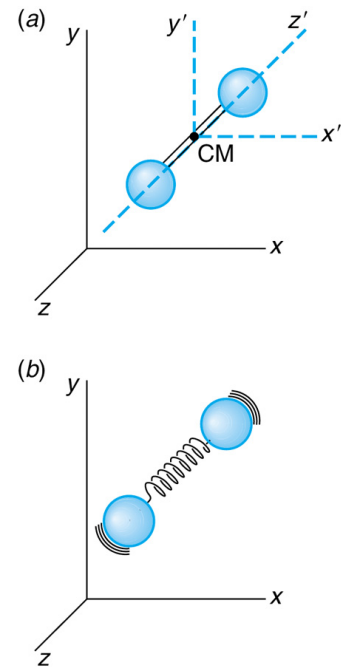
Kaasufaasin molekulaarinen ominaislämpö C_v

Kaasufaasin molekyylien sisäisen energian muutos lämpötilan muuttuessa vakiotilavuudessa

$$C_v = (\partial U / \partial T)_v$$

on ominaislämpö eli lämpökapasiteetti yksikköä (massa tai ainemäärä) kohti (engl. specific heat, molar heat capacity). Sisäinen energia on kokonaisenergia yksikköä kohti ja molekyylin kokonaisenergia

$$E = E_{transl} + E_{rot} + E_{vibr}$$



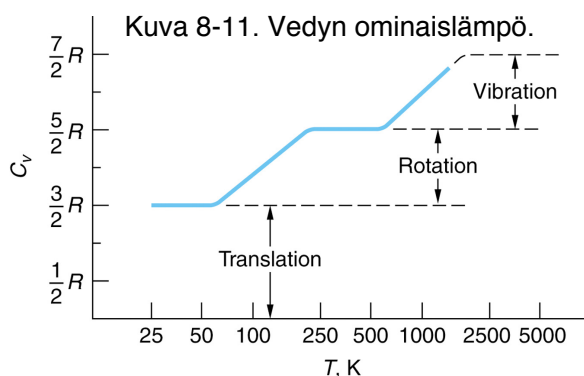
Kuva 8-10. 2-atominen molekyyli.

Kaksiatomisen molekyylin klassillinen kokonaisenergia on

$$E = 1/2 m v_x^2 + 1/2 m v_y^2 + 1/2 m v_z^2 + 1/2 I \omega_x^2 + 1/2 I \omega_y^2 + 1/2 m v_d^2 + 1/2 k \Delta d^2.$$

ja vapausasteita on siten yhteensä seitsemän ja $U = 7 \times 1/2 N_A kT = 7/2 RT$ ja $C_v = (\partial U / \partial T)_v = 7/2 R$.

Energian tasanjakautumisen periaate on kuitenkin klassillinen ja pätee eri vapausasteille vasta, kun energian kvantittuminen tulee merkityksettömäksi eli energijakautuma lähestyy jatkuvaa jakautumaa. Tämän vuoksi rotaatio- ja vibraatiovapausasteet virittyvät vasta riittävän korkeissa lämpötiloissa ja lämpötilasta riippuen 2-atomiselle molekyylikaasulle $C_v = 3/2 R, 5/2 R$ tai $7/2 R$.



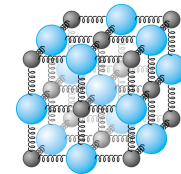
Kuva 8-11. Vedyn ominaislämpö.

Table 8-1 C_v for some gases at 15°C and 1 atm

Gas	C_v (cal/mol-deg)	C_v/R
Ar	2.98	1.50
He	2.98	1.50
CO	4.94	2.49
H ₂	4.87	2.45
HCl	5.11	2.57
N ₂	4.93	2.49
NO	5.00	2.51
O ₂	5.04	2.54
Cl ₂	5.93	2.98
CO ₂	6.75	3.40
CS ₂	9.77	4.92
H ₂ S	6.08	3.06
N ₂ O	6.81	3.42
SO ₂	7.49	3.76

$R = 1.987 \text{ cal/mol-deg}$

From J. R. Partington and W. G. Shilling, *The Specific Heats of Gases* (London: Ernest Benn, Ltd., 1924).



Kuva 8-12. Fononimalli.

Kiinteän aineen ominaislämpö C_V

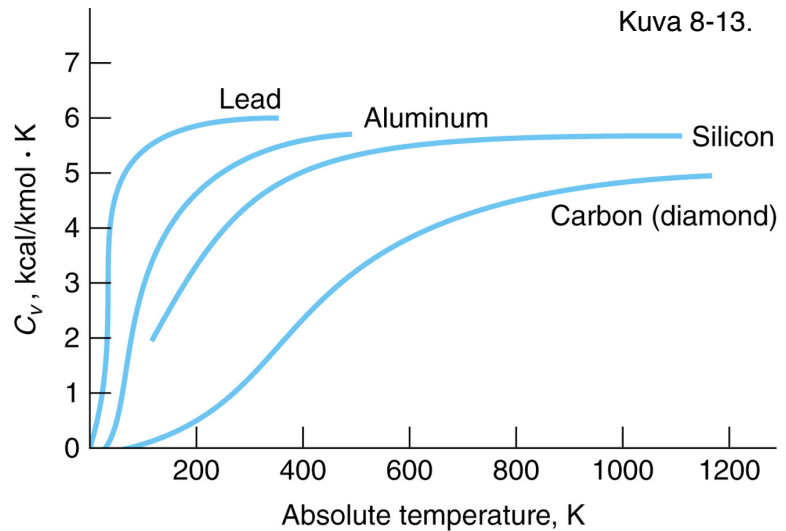
Kiinteässä aineessa (engl. solid) ja erityisesti kiteisessä aineessa (engl. crystalline) vapausasteita ovat vain atomien värähtelyt kaikkien kolmen koordinaattiakselin suuntaan, jolloin kunkin atomin vibraatioenergia on

$$E = 1/2 m v_x^2 + 1/2 m v_y^2 + 1/2 m v_z^2 + 1/2 k_x \Delta d_x^2 + 1/2 k_y \Delta d_y^2 + 1/2 k_z \Delta d_z^2.$$

Tällöin vapausasteita on kuusi ja energian tasanjakutumisen periaatteen mukaan $U = 6 \times 1/2 N_A kT = 3 RT$ ja $C_V = 3 R$. Tämä on empiirinen Dulong–Petit'n laki jo vuodelta 1819.

Samasta syystä kuin edellä, tämäkin pätee vasta riittävän korkeissa lämpötiloissa ja C_V :n hilavärähtely- eli fononi-kontribuutio lähestyy nolla-Kelviniä kuutiollisesti, siis kuin T^3 (Debyen laki).

Elektronien heikko kontribuutio ominaislämpöön selittyy sillä, että esim. metallienkin "vapaat" johde-elektronit noudattavat Fermi–Dirac-eivätkä Boltzmannin statistiikkaa. Sen vuoksi vain pieni osa elektroneista voi osallistua lämpöilmiöihin.



Kuva 8-13.

8-2 Kvanttistatistiikat

Bose–Einstein-, Fermi–Dirac- ja Boltzmannin jakautumat

Identtisten hiukkasten klassillisen tarkastelun lähtökohtana oli niiden **tunnistettavuus** (engl. distinguishability). Kvanttimekaniikan epätarkkuusperiaatteen eli hiukkasten aaltoluonteen vuoksi tunnistettavuus menetään – tavallaan hiukkasten mahdollisen vaihdon vuoksi, ks. kuva 8-14, ja sen vuoksi identtiset hiukkaset ovat **erottumattomia** (engl. indistinguishable).

Kokonaislukuisen spinin omaavien hiukkasten (bosonien) **Bose–Einstein jakautuma** on

$$f_{BE}(E) = (e^\alpha e^{E/kT} - 1)^{-1} \quad (8-24)$$

ja puolilukuisen spinin hiukkasten (fermionien) **Fermi–Dirac jakautuma** taas

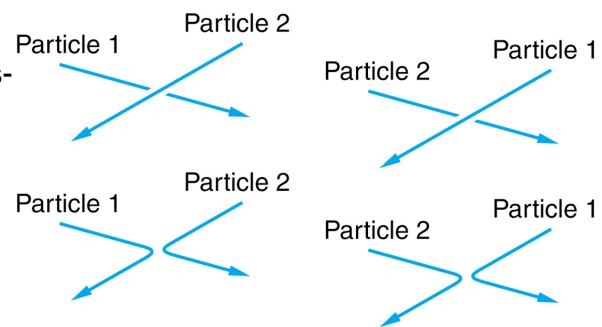
$$f_{FD}(E) = (e^\alpha e^{E/kT} + 1)^{-1}. \quad (8-25)$$

Boltzmannin jakautuma (8-1) voidaan kirjoittaa myös samanlaiseen muotoon

$$f_B(E) = (e^\alpha e^{E/kT})^{-1} = A e^{-E/kT}, \quad (8-26)$$

missä normitustekijänä on $e^\alpha = A^{-1}$.

Erottumattomien (identtisten) hiukkasten jakautumat ovat ns. kvanttistatistiikat.



Kuva 8-14. Hiukkasten mahdollinen vaihto.

Kokonaislukuisen spinin omaavien hiukkasten kokonaisaaltofunktio on **symmetrinen** ja puoli-lukuisen spinin hiukkasten taas **antisymmetrinen** hiukkasten vaihdossa. Tarkastellaan esimerkiksi kahden identtisen hiukkasen systeemiä, jonka kvanttitalan oletetaan separoituvan yksihiukkastiloiksi. Tällöin erottumattomilla hiukkasilla on kaksi identtistä kaksihiukkastilaa

$$\psi_{nm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_n(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_m(\mathbf{r}_2) \quad \text{eli } |nm\rangle = |n\bullet\rangle \cdot |m\rangle \quad \text{ja} \quad (8-27a)$$

$$\psi_{nm}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \psi_n(\mathbf{r}_2) \cdot \psi_m(\mathbf{r}_1) \quad \text{eli } |mn\rangle = |m\bullet\rangle \cdot |n\rangle, \quad (8-27b)$$

jotka oletetaan normitetuiksi. Näistä voidaan muodostaa symmetrinen tila

$$\psi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |S\rangle = 2^{-1/2} (|nm\rangle + |mn\rangle) = +\psi_S(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (8-28a)$$

ja antisymmetrinen tila

$$\psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |A\rangle = 2^{-1/2} (|nm\rangle - |mn\rangle) = -\psi_A(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \quad (8-28b)$$

Edellisen perusteella voidaan merkitä myös $\psi_{BE} = |S\rangle$ ja $\psi_{FD} = |A\rangle$, bosoneille ja fermioneille.

Tarkastellaan nyt tilannetta, jossa *kaksi bosonia* tai *kaksi fermionia* ovat samassa tilassa $\psi_n = |n\rangle$, verrattuna *kahden klassillisen "boltzmannonin"* tapaukseen

$$\psi_B = |nn\rangle, \quad (8-29)$$

jossa merkintää $\psi_B^* = \langle nn |$ käyttäen todennäköisyysyhtälöistä (8-27) on

$$\psi_B^* \psi_B = \psi_B^* \cdot \psi_B = \langle nn | \cdot |nn\rangle. \quad (8-30)$$

Huom! Normitus: $\int \psi_B^* \psi_B dV = \langle nn | nn \rangle = 1.$

Yhtälöstä (8-28a) saadaan vastaavasti bosoneille

$$\psi_{BE} = 2^{-1/2} (|nn\rangle + |nn\rangle) \quad \text{ja siten} \quad (8-31)$$

$$\psi_{BE}^* \psi_{BE} = 2^{-1/2} (\langle nnl + \langle nnl | 2^{-1/2} \cdot (|nn\rangle + |nn\rangle)) = 2 \langle nnl \cdot |nn\rangle = 2 \psi_B^* \psi_B \quad (8-32)$$

sekä fermioneille samoin yhtälöstä (8-28b)

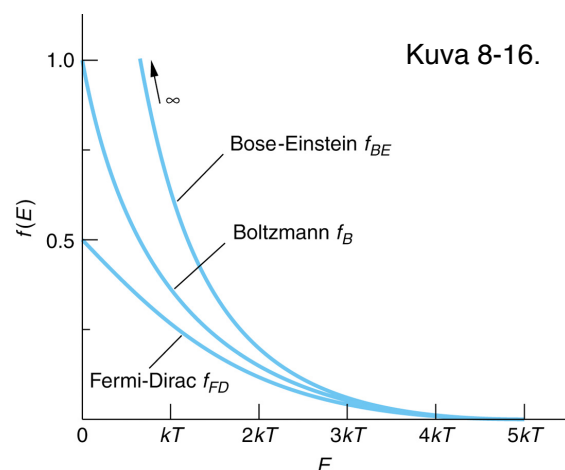
$$\psi_{FD} = 2^{-1/2} (|nn\rangle - |nn\rangle) = 0 \quad \text{ja} \quad (8-33)$$

$$\psi_{FD}^* \psi_{FD} = 0 = 0 \psi_B^* \psi_B \quad (8-33b)$$

Saaduista tuloksista voidaan yleistää, että verrattuna klassillista Boltzmannin statistiikkaa noudattaviin "identtisiin" hiukkasiin, boltzmannoneihin:

- **Bosoni miehittäessään kvanttitalan lisää myös toisten identtisten bosonien todennäköisyyttä miehittää sama kvanttitala**
- **Fermioni miehittäessään kvanttitalan taas estää kokonaan toisten fermionien mahdollisuuden miehittää sama kvanttitala**

Näillä ehdoilla, mutta samalla tavalla kuin Boltzmannin jakautuma edellä, voidaan löytää Bose–Einstein- ja Fermi–Dirac-jakautumat, (8-24) ja (8-25), ks. kuva 8-16.



Kuva 8-16.

Identtiset hiukkaset ovat tunnistettavissa, mikäli niiden kvanttimekaniikan mukainen epätarkkuus, jonka mittana voidaan käyttää de Broglie-aallonpituutta λ , on merkittävästi pienempi, kuin hiukkasten keskimääräinen etäisyys $\langle d \rangle = (V/N)^{1/3}$,

$$\lambda \ll \langle d \rangle. \quad (8-34)$$

Kun lämpötilassa T on $v_{\text{rms}} = (3kT/m)^{1/2}$ (8-10b), niin

$$\lambda = h/p = h / (3mkT)^{1/2} \quad (8-35)$$

ja ehto (8-34) saadaan muotoon

$$h / (3mkT)^{1/2} \ll (V/N)^{1/3} \quad \text{tai} \quad (N/V) h^3 / (3mkT)^{3/2} \ll 1. \quad (8-36)$$

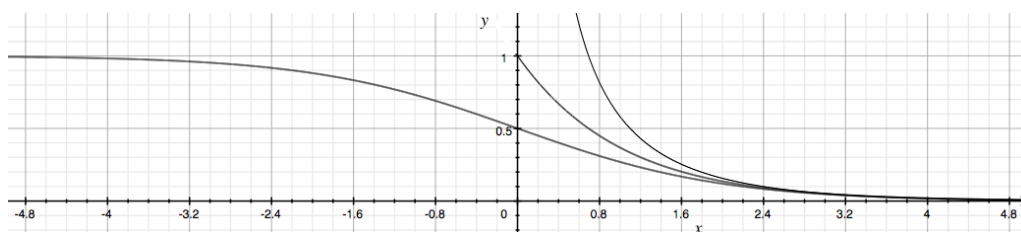
Tällöin siis voidaan odottaa klassillisen Boltzmannin jakautuman olevan kelvollinen.

Tapaukseen soveltuvilla statistisilla jakautumafunktiolla $f_d(E)$ ja tilatiheydellä $g_d(E)$ tulee hiukkasjakautumaksi

$$n_d(E) = g_d(E) f_d(E), \quad (8-37)$$

missä $d = B, BE$ tai FD . Hiukkasjakautumafunktio voidaan normittaa siten, että haluttu hiukkasluku säilyy.

Tällöin tilatiheydestä riippuen normitusvakio voi riippua lämpötilasta.



Hiukkanen laatikossa ja vapaa hiukkanen

Tarkastellaan hiukkasia laatikossa (engl. particle-in-a-box). Olkoon laatikko kuutio, jonka sivun pituus on L . Tällöin, ks. luku 7,

$$E_n = (\hbar^2 \pi^2 / 2mL^2) (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (7-4)$$

missä n on kvanttiluku, joka määräytyy kvanttilukujen n_x, n_y ja n_z mukaan. Tällöin kvanttilukua n vastaava energia on

$$E(R) = E_n = E_0 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = E_0 R^2, \quad (8-38)$$

missä $E_0 = \hbar^2 \pi^2 / 2mL^2$ ja $R^2 = E/E_0 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$. Tällöin kvanttilukujen n_x, n_y ja n_z määrittelemän avaruuden, ks. kuva (8-17), 1. oktantissa sijaitsevassa yksinkertaisessa kuutiollisessa hilassa olevat pisteet edustavat hiukkasen (tai hiukkasten) kvantttiloja.

Oktanttia vastaavan R -säteisen pallon sektorissa pisteitä on

$$N = 1/8 (4/3 \pi R^3) = \pi/6 (E/E_0)^{3/2} \quad (8-39)$$

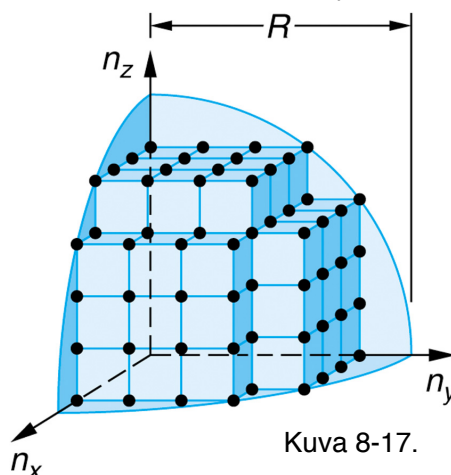
ja näiden pisteiden "energiatilatiheys"

$$g(E) = dN/dE = 2\pi(2m)^{3/2} V/h^3 \times E^{1/2}, \quad (8-41)$$

missä $V = L^3$. Jos kyseessä ovat elektronit, joista kaksi erispinistä voi miehittää saman (kvantti)tilan, niin

$$g_e(E) = 4\pi(2m_e)^{3/2} V/h^3 \times E^{1/2}. \quad (8-42)$$

Kun $V \rightarrow \infty$ niin, että $n = N/V$ säilyy, saadaan rajalla vapaahiukkassysteemi.



Kuva 8-17.

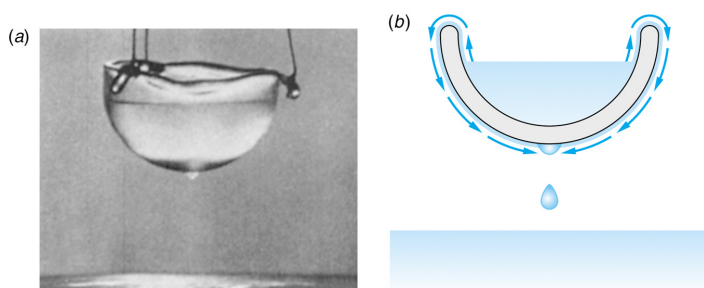
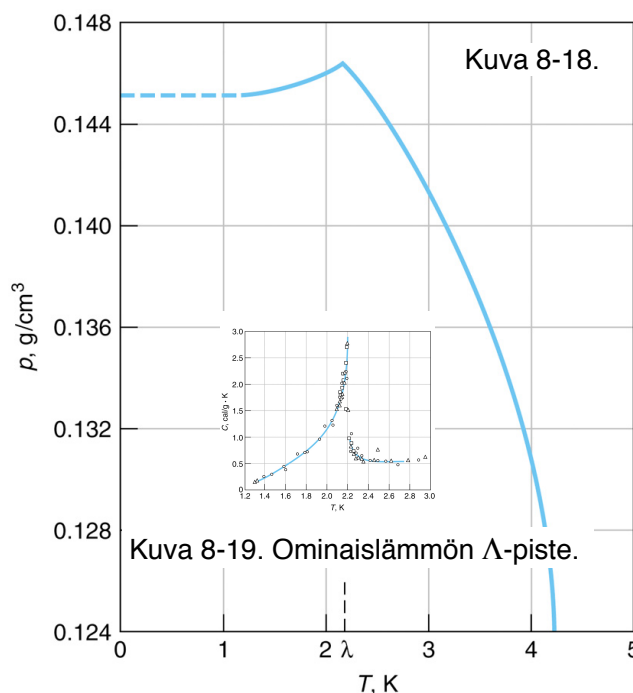
8-3 Bose–Einstein-kondensaatio

Tavallisten (bosoni)kaasujen tarkastelussa, vaikka ehto (8-36) ei olisikaan voimassa, voidaan yleensä käyttää Boltzmannin jakautumaa hyvänä approksimaationa. Alhaisen hiukkastiheyden ja hiukkasten suuren massan vuoksi kvanttitiloja on tarjolla paljon verrattuna niitä miehittäviin hiukkasiin.

Helium-4 (^4He) on kvanttineste, jonka erikoisen tiheys–lämpötila-riippuvuuden Kamerlingh Onnes havaitsi v. 1924, ks. kuva 8-18. Lämpötilassa 2.17 K on ns. Λ -piste, josta alkaen kohti 0 K ^4He -neste muuttu asteittain kokonaan **suprajuoksevaksi** (engl. superfluid).

Suprajuoksevalla nesteellä ei ole viskositeettia. Tämä johtuu siitä, että kaikki hiukkaset miehittävät saman alimman kvanttitilan eikä lämpöliike eli hiukkasten törmäily riitä virittämään niitä muille kvanttitiloille. Viskositeetti aiheutuu hiukkasten välisestä energianvaihdosta.

Myöskin supranesteen ominaislämpö häviää.

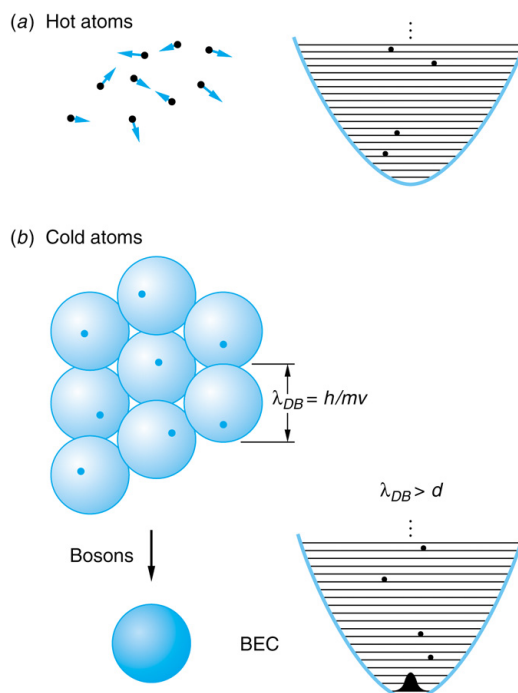


Kuva 8-22. Suprajuokseva helium-4 kiipeää pois astiastaan.

Puuttuvan viskositeetin ja sen vuoksi puuttuvan sisäisen kitkan vuoksi suprajuokseva neste on jatkuvassa makroskooppisessa liikkeessä, ks. kuva 8-22.

Atomijoukon lämpötilaa laskettaessa riittävästi niin, että ehto (8-36) ei ole voimassa, syntyy ns. Bose-kondensaatti kaikkien atomien laskeutuessa alimpaan kvanttitilaan, ks. kuva 8-25.

Lasereista tuttu **stimuloitu emissio** perustuu myös tähän samaan fotonien, jotka ovat bosoneja, pyrkimykseen miehittää samaa kvanttitilaa.



Kuva 8-25. Bose–Einstein-kondensaatin muodostuminen.

8-4 Fotoni-kaasu

Fotonit (engl. photon) ovat bosoneja ja noudattavat Bose–Einstein-statistiikkaa

$$f_{BE}(E) = (e^{\alpha} e^{E/kT} - 1)^{-1}. \quad (8-24)$$

Jossakin tilavuudessa V olevien fotonien lukumäärä ei säily, minkä vuoksi normittaminen ei ole tarkoituksenmukaista, ja sen vuoksi tarkastellaan vain jakautumaa

$$f_{ph}(E) = (e^{E/kT} - 1)^{-1}. \quad (8-53)$$

Fotonien tilatiheys on, ks. luku 3,

$$g_{ph}(E) dE = 8\pi V f^2 / c^3 df = 8\pi V E^2 / (c^3 h^3) dE, \quad (8-55)$$

ja fotonien tiheys siten

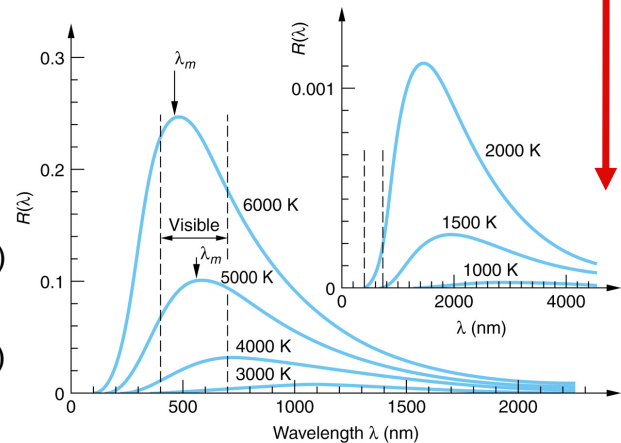
$$\begin{aligned} n_{ph}(E) &= g_{ph}(E) \times f_{ph}(E) \\ &= 8\pi V E^2 / [(c^3 h^3) \times (e^{E/kT} - 1)] \end{aligned} \quad (8-54)$$

ja energiatiheys eli energia tiavuusyksikköä kohti

$$\begin{aligned} u(E) dE &= [E n_{ph}(E) / V] dE \\ &= 8\pi E^3 / [(c^3 h^3) \times (e^{E/kT} - 1)] dE \end{aligned} \quad (8-56) \quad \text{tai}$$

$$u(f) df = [8\pi f^2 / c^3] \times [hf / (e^{hf/kT} - 1)] df. \quad (8-57)$$

Tämä on Planckin [mustan kappaleen säteilylaki](#).



8-5 Fermioni-kaasun ominaisuuksia

Fermi-energia

Metallien erinomaisen sähkönjohtavuuden vuoksi johde-elektronien pääteltiin olevan varsin vapaasti liikkuvia. Sen perusteella muodostettu (vapaa)elektronikaasumalli ennustaakin menestyksekkäästi monia johde-elektronien ominaisuuksia. Elektronien fermioniluonne, jota ei aluksi tunnettu, aiheuttaa kuitenkin merkittäviä poikkeamia tähän, ks. esim. Dulong–Petit'n laki edellä, s. 9.

Fermi–Dirac-jakautuma on

$$f_{FD}(E) = (e^{\alpha} e^{E/kT} + 1)^{-1}, \quad (8-25)$$

jonka normitus on mukavinta kirjoittaa muotoon

$$\alpha = -E_F / kT, \quad (8-67)$$

missä E_F on ns. [Fermi-energia](#). Tällöin

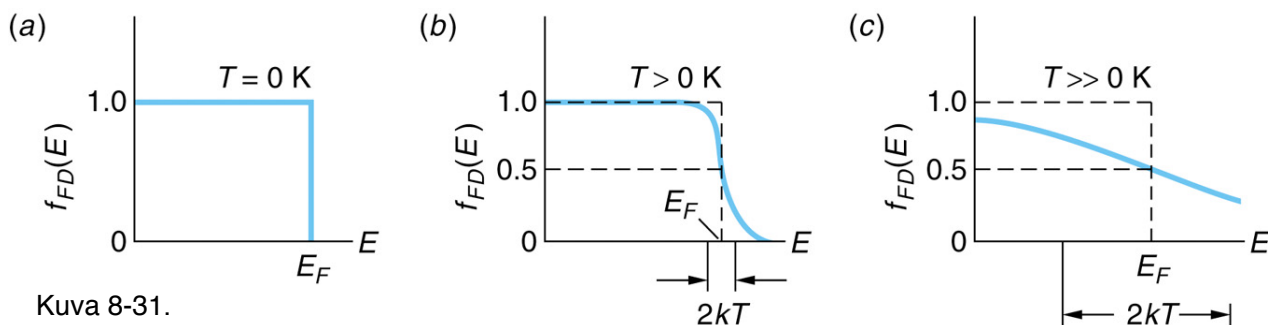
$$f_{FD}(E) = (e^{(E-E_F)/kT} + 1)^{-1}. \quad (8-25)$$

Kun $E \ll E_F$, niin $f_{FD}(E) = 1$,

kun $E = E_F$, niin $f_{FD}(E) = 1/2$ ja

kun $E \gg E_F$, niin $f_{FD}(E) = 0$.

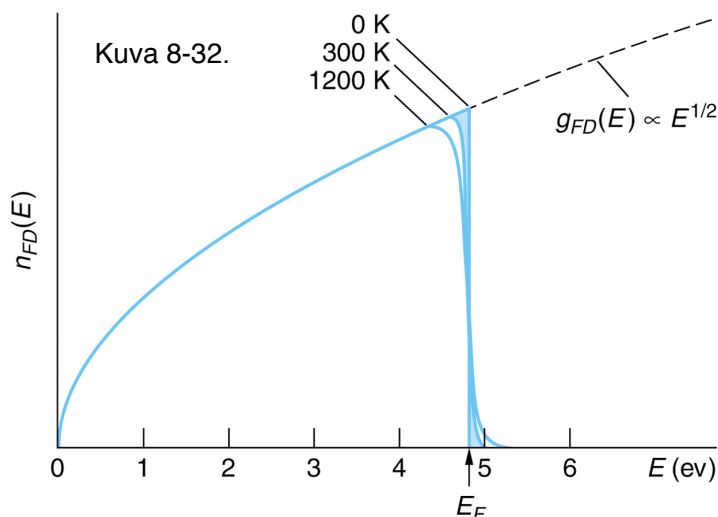
Mikä E on pieni tai suuri, riippuu skaalaustekijänä olevasta lämpötilasta T eli termisestä energiasta kT , ks. kuva 8-31 seuraavalla sivulla.



Kuva 8-31.

Lämpötilassa 0 K fermionit siis miehittävät kvanttitilat täysin eli yksi kuhunkin, alimmasta alkaen Fermi-energiaan saakka. Fermi-energia määräytyy siis normituksesta niin, että hiukkasluku tai -tiheys on oikea.

Kuvassa 8-32 on hiukkastiheys energian funktiona, jos fermionien tilatiheys on $g(E) \propto \sqrt{E}$, kuten (8-11). Vertaa tätä saman tilatiheyden antamaan Boltzmannin hiukkastiheyteen (8-12) ja kuva 8-9, sivulla 6.



Kuva 8-32.

Jos siis kyseessä ovat elektronikaasun elektronit, joista kaksi voi miehittää saman vapaahiukkastilan, ks. s. 14, niin

$$g_e(E) = 4\pi(2m_e)^{3/2} V/h^3 \times E^{1/2} \quad (8-42)$$

ja

$$n_{FD}(E) = \pi/2 (8m/h^2)^{3/2} \times VE^{1/2}/(e^{(E-E_F)/kT} + 1). \quad (8-69)$$

Kvantti-degeneroitunut fermioni-kaasu

Fermioneilla ei voi tapahtua Bose-kondensaation tapaista "kaikkien" identtisten fermionien siirtymistä samalle kvanttilalle. Absoluuttista nolapistettä lähestyvää fermionijoukkoa sanotaan kvanttidegeneroituneeksi systeemiksi, jonka kokonaisenergia lähestyy äärellistä arvoa.

Kuitenkin fermioniparit voivat muodostaa bosoneja, joilla Bose-kondensaatio voi tapahtua. Suprajohtavuuden synnyttävät ns. Cooperin parit ovat tällaisia ja äskettäin tällainen pariutuminen on havaittu myös mm. ${}^6\text{Li}$ -, ${}^{40}\text{K}$ - ja ${}^3\text{He}$ -atomeilla.

9. Molekyylin rakenne (ja spektrit)

Molekyylit koostuvat atomeista. Molekyylin voisi määrittellä pienimmäksi aineen osaseksi, jolla on samat kemialliset ominaisuudet kuin suuremmalla määrällä ainetta. Molekyyliä voisi tietysti tarkastella myös ytimien ja elektronien muodostamana systeeminä ja ytimetkin voisi tietysti vielä pilkkoa nukleoneiksi jne. :)

Molekyylin rakenteella tarkoitetaan kuitenkin sekä ytimien muodostamaa geometrista muotoa ja komformaatioita että **elektronirakennetta**, missä taas jälkimmäinen tarkoittaa elektronien kvanttitiloja eli **molekyyliorbitaaleja**. Raskaampien atomien sisäkuorten atomiorbitaalit säilyvät melko muuttumattomina molekyylin muodostuessa, mutta uloimmat ns. **valenssielektronit** muodostavat atomien enemmän tai vähemmän yhteisiä molekyyliorbitaaleja. Molekyyliorbitaalit voidaan kuvata atomiorbitaalien lineaarikombinaatioina (engl. linear combination of atomic orbitals, **LCAO**).

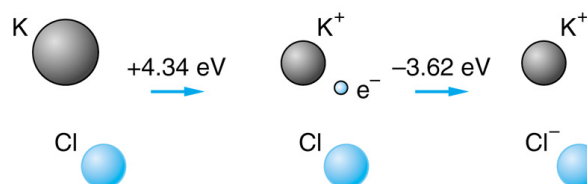
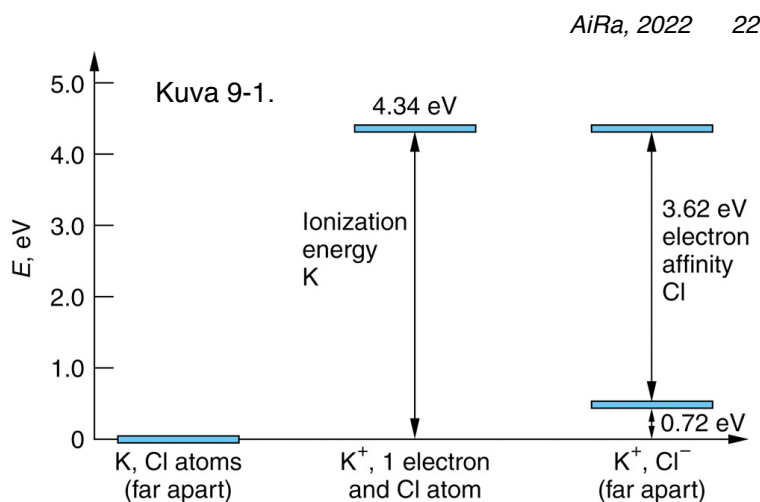
Molekyylin muodostumisen voidaan katsoa aiheutuvan molekyyliorbitaalien atomien välillä muodostamista sidoksista (engl. bond), tai toisin sanoin, molekyyliorbitaalien muodostumisesta johtuvasta kokonaisenergian alenemisestä.

Molekyylin atomien välisiä sidoksia voidaan luokitella syntymekanismien mukaan. Kaksi tärkeintä ovat **ionisidos** ja **kovalenttinen sidos**, ja muita ovat **dipoli–dipoli-sidos** ja **van der Waals sidos**. Kaikki nämä ja lisäksi **metallisidos** ovat myös kiinteiden ja kiteisten aineiden muodostumisen mekanismeja.

9-1 Ionisidos

Ionisidos on tyypillisesti vahvin sidostyyppi ja siten muodostuvat molekyylit ovat tyypillisesti suoloja. Oheisen esimerkin tapaan, KCl kuvassa 9-1, sen muodostumista voidaan analysoida jakamalla se eri vaiheisiin: ionien muodostumiset ja ionien Coulombin attraktio.

Ionien muodostumisenergiat ovat **ionisaatioenergia** ja **elektroniaffiniteetti**.



Tasapainoetäisyydellä ionien välinen Coulombin attraktio on yhtä suuri, kuin ns. **Pauli-repulsio** (8-33), jonka alkuperä on siis elektronien fermioniluonne ja **vaihtovuorovaikutus**.

Table 9-1 Ionization energies of alkali metal atoms and electron affinities of halogen atoms

Alkali metal	Ionization energy (eV)	Halogen	Electron affinity (eV)
Li	5.39	F	3.40
Na	5.14	Cl	3.62
K	4.34	Br	3.36
Rb	4.18	I	3.06
Cs	3.89	At	2.8
Fr	4.07		

Source: Data from *Handbook of Chemistry and Physics*, 90th ed. (New York: Chemical Rubber Co., 2009).

Kuvassa 9-2 on esitetty KCl- ja NaCl-molekyylien ns. **potentiaalikäyrät** eli kokonaisenergiat sidospituuden funktiona, kun $k = 1 / 4\pi\epsilon_0$,

$$U(r) = -ke^2/r + E_{\text{ex}} + E_{\text{ion}}, \quad (9-1)$$

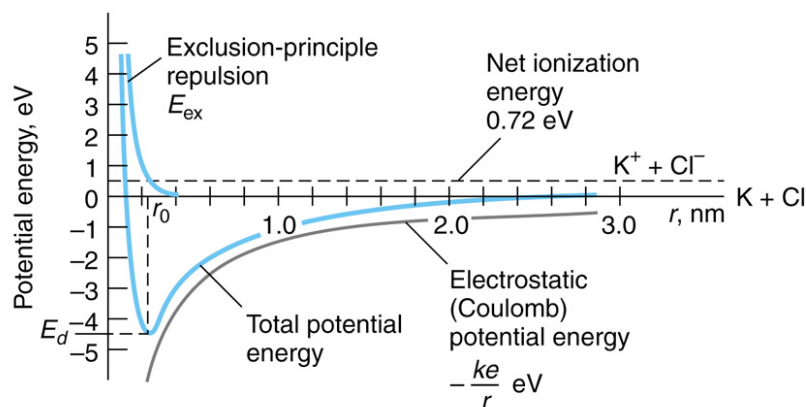
missä Pauli-repulsio-termi

$$E_{\text{ex}} = A / r^n \quad (9-2)$$

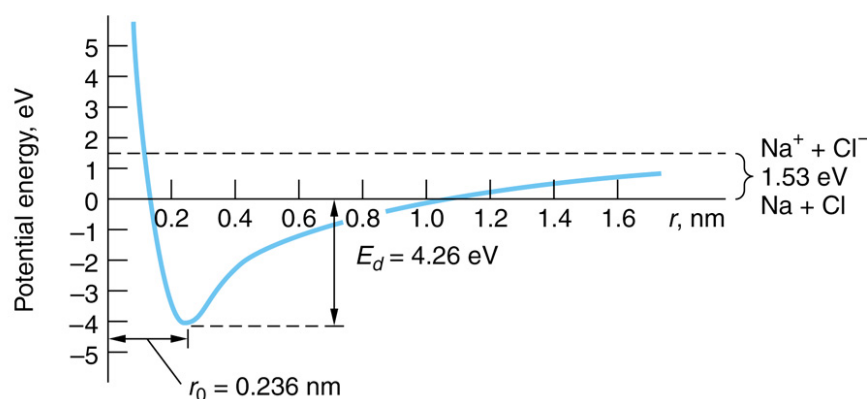
ja yleensä $n = 8 \dots 12$.

Kuviin on merkitty myös molekyylien hajottamiseen tarvittava **dissosiaatioenergia** E_d , joka on toisaalta sama kuin molekyylien **muodostumisenergia**.

Tässä on oletettu, että molekyylien elektronit ovat perustilassaan. Elektronisissa viritystiloihinsa molekyylien potentiaalikäyrät ovat tyypillisesti loivempia ja matalampia.



Kuva 9-2.



Edellistä tarkastelua voidaan täydentää ottamalla huomioon myös

(1) nollapiste-energia, joka tavallaan madaltaa potentiaalikäyrän minimiä ja siten pienentää dissosiaatioenergiaa E_d , ja

(2) van der Waals-vuorovaikutus, joka puolestaan hieman syventää potentiaalikäyrää.

Suolakiteessä ionien etäisyydet ovat pidempiä, kuin vastaavissa molekyyliissä, esim. KCl-kiteessä n. 0.32 nm. Vastaavasti muodostumisenergiat ioniparia kohti $\alpha ke^2/r_0$ ovat pienempiä, missä r_0 on ionien tasapaino-etäisyys ja α on kiderakenteesta aiheutuva ns. Madelungin vakio. KCl-kiteelle $\alpha = 1.75$.

Table 9-2 Dissociation energies E_d and equilibrium separations r_0 for several ionic molecules* in the gaseous state

Molecule	Dissociation energy (eV)	Equilibrium separation (nm)
NaCl	4.27	0.236
NaF	5.34	0.193
NaH	1.92	0.189
NaBr	3.81	0.250
LiCl	4.86	0.202
LiH	2.47	0.159
LiI	3.58	0.239
KCl	4.49	0.267
KBr	3.94	0.282
RbF	5.12	0.227
RbCl	4.43	0.279
CsI	3.50	0.332

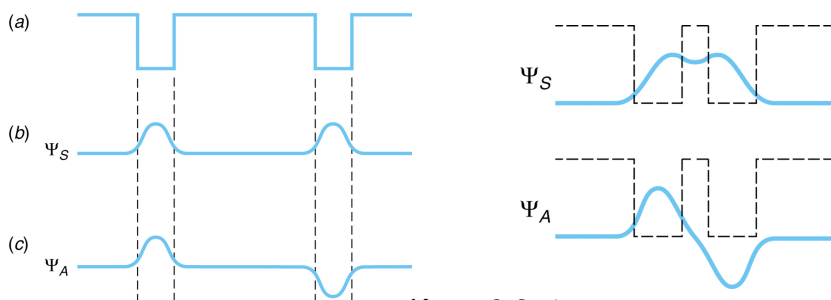
*The two entries of molecules formed by an alkali atom and a hydrogen atom may seem odd, but hydrogen atoms, like those of a number of other elements, may form molecules as either positive or negative ions. The ionization energy of H is, of course, 13.6 eV; its electron affinity is 0.75 eV.

Source: Data from *Handbook of Chemistry and Physics*, 90th ed. (New York: Chemical Rubber Co., 2009).

9-2 Kovalenttinen sidos

Molekyylit H_2 , N_2 tai CO eivät voi muodostaa ionisidosta. Atomien elektronegatiivisuusero ei ole riittävä antamaan kappaleen 9-1 mukaisessa tarkastelussa attraktiivista potentiaali-käyrää. Syntyvä sidos on kovalenttinen, jolloin sidoksen muodostava molekyyliorbitaali muodostuu LCAO-periaatteella molempien (tai useiden) atomien valenssielektronien atomiorbitaaleista.

Tarkastellaan esimerkkinä kahden "hiukkanen-laatikossa-atomin" sidoksen syntymistä.



Kuvat 9-3–4.

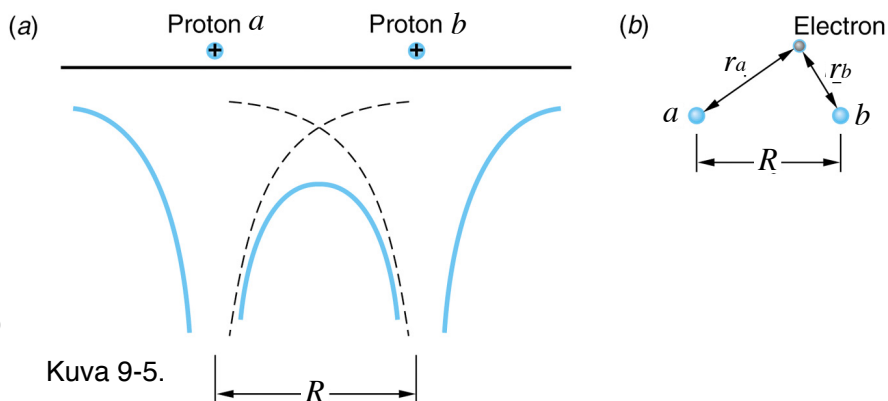
Nähdään, että

1. Alkuperäinen tila jakautuu kahdeksi ja
2. symmetrinen tila tulee näistä alemmaksi.

Miehitetään vielä nämä tilat elektroneilla:

Vetymolekyyli-ioni H_2^+

Tarkastellaan vetymolekyyli-ionia Born–Oppenheimer-approksimaatiossa, jolloin protonien a ja b etäisyydeksi kiinnitetään R , ja etsitään elektronin aaltofunktiolle esitys vetyatomien $1s$ -orbitaalien $\Psi_{100}(r_a)$ ja $\Psi_{100}(r_b)$ eli $|a\rangle$ ja $|b\rangle$ avulla LCAO-menetelmällä.



Kuva 9-5.

Elektronin hamiltonin operaattori on nyt

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right).$$

Shrödingerin aaltoyhtälön ratkaisuksi tulevat edellisen sivun esimerkin mukaan symmetrinen ja antisymmetrinen aaltofunktio

$$N = (2(1+S))^{-1/2}$$

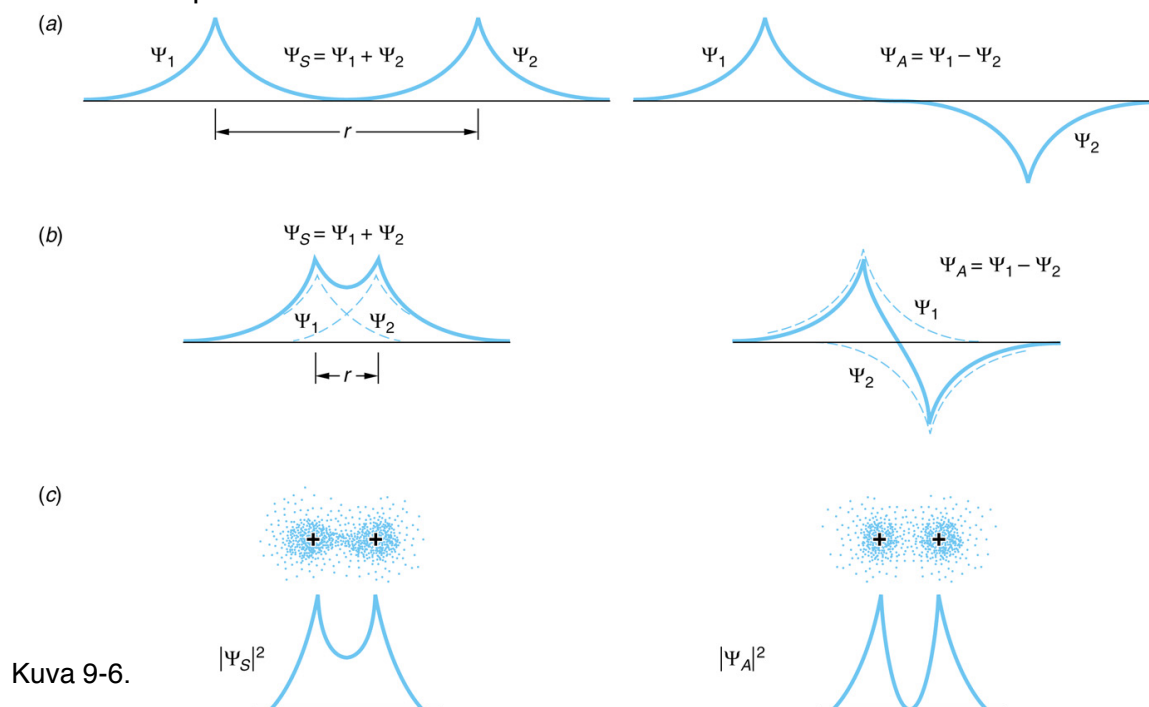
$$\Psi_S = N (|a\rangle + |b\rangle) = \psi_{1\sigma} \quad \text{ja} \quad \Psi_A = N (|a\rangle - |b\rangle) = \psi_{2\sigma^*},$$

vastaavina ominaisenergioina E_S' ja E_A' , joihin voidaan sisällyttää protonien repulsioenergia.

Shrödingerin aaltoyhtälön yksityiskohtainen ratkaiseminen löytyy dokumentista:

<http://www.tut.fi/~trantala/opetus/files/MNQT-7206020.Molekyylien.ja.nanorakenteiden.kvanttiteoria/MNQT-15.ss105-164.pdf>
kappaleista 8.2 – 8.4.

Tarkastelemalla ratkaisuiden energioita nähdään, että symmetrinen aaltofunktio on sitova molekyyliorbitaali (engl. bonding) ja antisymmetrinen taas hajottava (engl. antibonding). Sitova orbitaali tuo enemmän elektronivarausta protonien väliselle alueelle.



Kuva 9-6.

Tilan miehittää vain yksi elektroni, jolloin statistiikalla ei ole merkitystä.

Tarkastellaan kuvassa 9-7 kokonaisenergiaa sidospituuden R funktiona, kun elektroni miehittää tilan $\Psi_S = 1\sigma$ tai $\Psi_A = 2\sigma^*$. Kokonaisenergiasta E' voidaan tällöin erottaa protonien Coulombin repulsioenergia

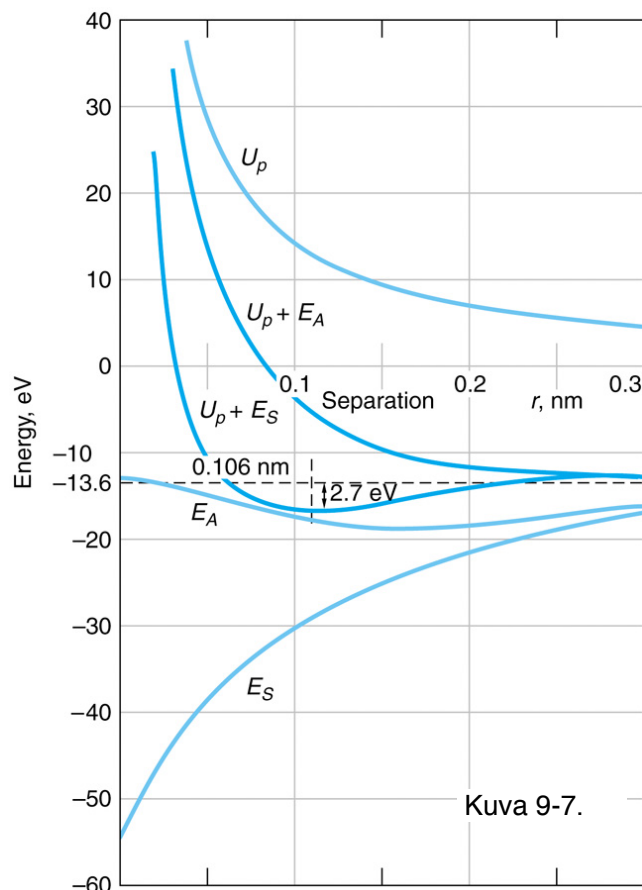
$$U_p(R) = 1 / 4\pi\epsilon_0 \times 1/R$$

Tällöin $E_S'(R) = E_S(R) + U_p(R)$ ja $E_A'(R) = E_A(R) + U_p(R)$.

Kun $R \rightarrow \infty$ niin, $U_p(R) \rightarrow 0$ ja $E_{S/A}(R) \rightarrow \epsilon_{1s}$, missä $\epsilon_{1s} = -13.6$ eV on vetyatomien kokonaisenergia.

Kun elektroni miehittää sitovan orbitaalin 1σ , kokonaisenergian minimi -16.3 eV löytyy sidospituudella $R_e = 0.106$ nm ja dissosiaatioenergiaksi jää $E_d = 2.65$ eV.

Jos taas elektroni miehittää hajottavan orbitaalin $2\sigma^*$, kokonaisenergialla ei ole minimiä, vaan se pienenee monotonisesti, kun $R \rightarrow \infty$. LCAO:



Kuva 9-7.

Vetymolekyyli H₂

Vetymolekyylin hamiltonin operaattori on

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right),$$

johon protonien repulsio on sisällytetty samoin, kuin H₂⁺-ionin tapauksessa edellä. Molekyyliorbitaalien muodostuminen atomiorbitaaleista on sama, kuin ioninkin tapauksessa edellä, tuloksena siis symmetrinen sitova ja antisymmetrinen hajottava aaltofunktio

$$\Psi_S(\mathbf{r}) = N(|a\rangle + |b\rangle) = 1\sigma(\mathbf{r}) \quad \text{ja} \quad \Psi_A(\mathbf{r}) = N(|a\rangle - |b\rangle) = 2\sigma(\mathbf{r}),$$

yksinkertaisimmalla kantajoukolla: vetyatomin 1s-orbitaalit $\Psi_{100}(r_a)$ ja $\Psi_{100}(r_b)$ eli $|a\rangle$ ja $|b\rangle$.

Nyt saadaan perustilassa kahden elektronin aaltofunktiolle **symmetrinen rataosa** $1\sigma(1)1\sigma(2)$, johon on liitettävä **antisymmetrinen spin-osa**, ks. s. 25, jolloin saadaan

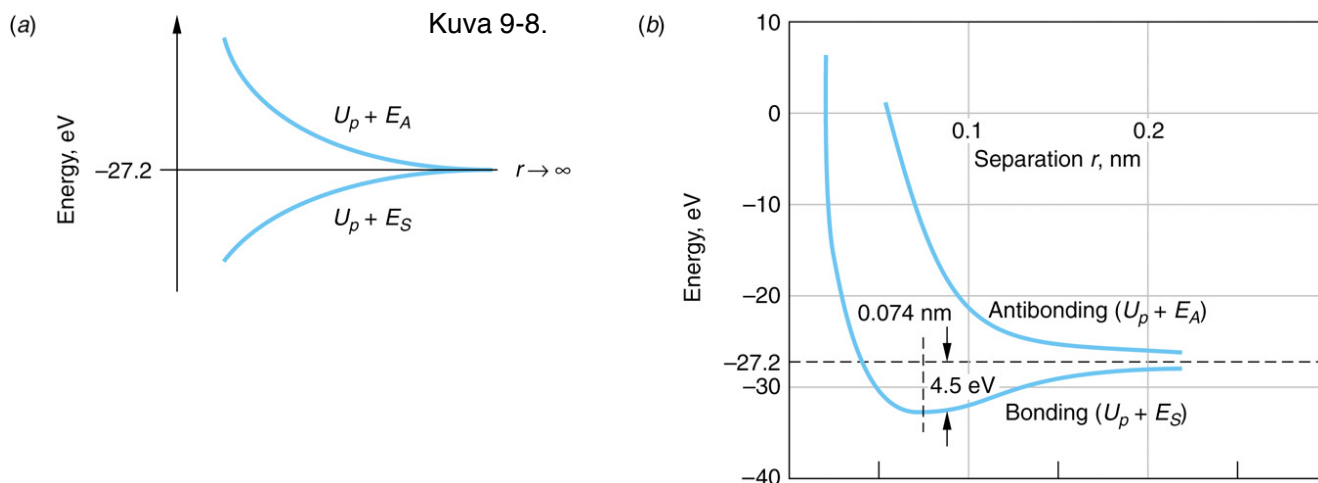
$$\psi(1,2) = 1\sigma(1)1\sigma(2) \times 2^{-1/2}\{\alpha\beta - \beta\alpha\} = N^2 \{a(1)+b(1)\} \{a(2)+b(2)\} \times 2^{-1/2}\{\alpha\beta - \beta\alpha\}.$$

Tällä kantajoukolla saadaan potentiaalienergiäkäyrältä sidospituudeksi 0.85 Å ja dissosiaatio- eli sidosenergiaksi 2.70 eV. Paremmalla kantajoukolla päästään hyvin lähelle kokeellisia arvoja $R_e = 0.742$ Å ja $E_d = 4.48$ eV, ks. kuva 9-8.

Vetymolekyylin yksityiskohtaisempi tarkastelu löytyy dokumentista:

<http://www.tut.fi/~trantala/opetus/files/MNQT-7206020.Molekyylien.ja.nanorakenteiden.kvantiteoria/MNQT-15.ss105-164.pdf>

kappaleesta 8.4.



H₃-molekyyli ei muodostu kolmella kovalenttisella sidoksella Pauli-repulsion vuoksi, vaan kolmas vetyatomi sitoutuu vetymolekyyliin vain heikolla van der Waals-vuorovaikutuksella. H₃⁺-molekyyli-ioni sen sijaan on stabiili sekä varsin mielenkiintoinen, ks. paperit III ja IV väitöskirjassa: Ilkka Kylänpää, First-principles Finite Temperature Electronic Structure of Some Small Molecules, PhD Thesis (TUT, 2011), <http://URN.fi/URN:NBN:fi:tyy-2011102014848>.

He₂-dimeeri ei myöskään sitoudu kovalenttisesti, vaan vain erittäin heikolla van der Waals-vuorovaikutuksella. Siksi He kiehuu jo lämpötilassa 4.2 K ja muodostaa kiinteän faasin vain yli 20 atm paineessa.

Osittainen ioni- ja kovalenttinen sidos

Homonukleaaristen atomien dimeerien sidoksissa ei ole varauksen siirtoa, vaan ne ovat puhtaasti kovalenttisia. Heteronukleaaristen atomien sidoksissa varauksen siirtoa on aina jonkin verran, jolloin sidos on osittain myös ionisidos.

Osuudet voidaan arvioida kvantitatiivisesti vertaamalla dimeerin mitattua ja suurinta dipolimomenttia, p_{exp} ja p_{max} . Jälkimmäisessä oletetaan puhdas ionisidos molekyylin sidospituudella r_0 eli oletetaan yhden elektronin siirtyneen koko sidospituuden verran atomista toiseen, siis

$$p_{\text{max}} = e r_0. \quad (9-3)$$

Nyt sidoksen ioniluonne tai -osuus on $p_{\text{exp}} / p_{\text{max}}$.

Esim. 9-3. LiH-molekyylin mitattu dipolimomentti on $p = 1.96 \times 10^{-29}$ Cm, ks. taulukko 9-2, sivulla 24. Mikä on sidoksen kovalenttinen ja ioniluonne?

9-3 Molekyylien välisiä sidoksia

Molekyylit voivat sitoutua toisiinsa myös edellä tarkasteltuja sidosmekanismeja heikommilla sähköstaattisilla voimilla. Kaikilla edellä mainituilla vuorovaikutuksilla molekyyleistä voi muodostua myös kiinteitä aineita. Sen sijaan myöhemmin tarkasteltava metallisidos on vain kiinteiden ja kiteisten aineiden muodostumismekanismi.

Em. heikoillakin voimilla on kuitenkin erittäin tärkeä käytännön merkitys. Niiden ansiosta **kaikilla aineilla esiintyy normaalisti kaasufaasin lisäksi myös riittävän alhaisissa lämpötiloissa neste- ja kiinteä faasi**, ainoana poikkeuksena He (joka kiinteytyy vain suuressa paineessa).

Dipoli–dipoli-sidos

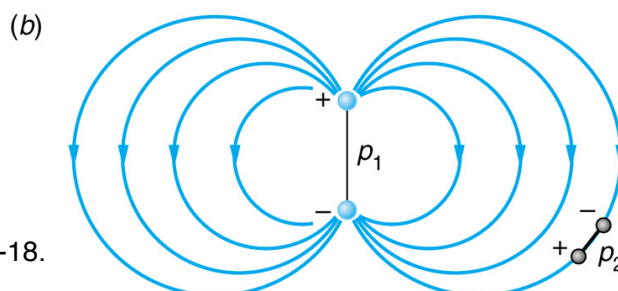
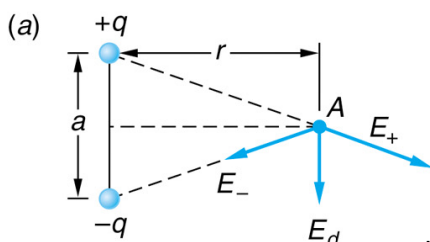
Dipolin muodostama sähkökenttä on

$$\mathbf{E}_d = k [\mathbf{p}/r^3 - 3(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r})\mathbf{r}/r^5] \quad (9-6)$$

ja kun $r \gg a$, ks. kuva 9-18, niin

$$E_d = |\mathbf{E}_d| = k qa/r^3 = k p_1/r^3, \quad (9-7)$$

missä $p_1 = qa$ on dipolimomentin \mathbf{p}_1 itseisarvo.



Kuva 9-18.

Nyt dipolin \mathbf{p}_2 potentiaalienergia dipolin \mathbf{p}_1 kentässä on

$$U = -\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}_d, \quad (9-8)$$

ja kun $E_d \propto r^{-3}$, on dipolien välinen voima lyhytkantamainen

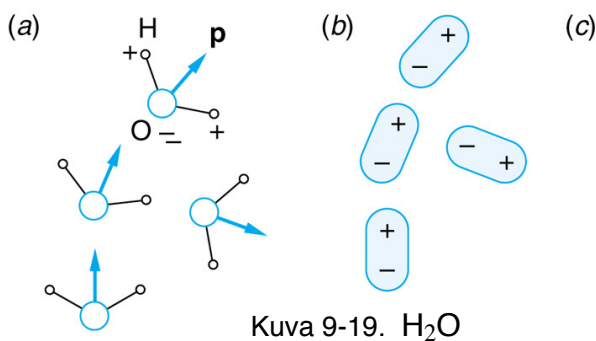
$$F = -\partial U / \partial r \propto r^{-4}.$$

Tällä tavoin polaariset molekyylit sitoutuvat molekyylikomplekseiksi. Esim. vesimolekyylien keskinäinen attraktio on noin 0.5 eV / molekyyli.

Jos polaaristen molekyylien dipolimomentin muodostumiseen osallistuvat vetymolekyylit, kuten H₂O-molekyylin tapauksessa, niin molekyylien sitoutuessa H-atomit tai pikemminkin protonit ovat negatiivisten O-ionien väleissä tavallaan niiden yhteisiä. Tällöin syntynyttä sidosta kutsutaan **vetysidokseksi**.

Vetysidos on tärkeä mekanismi hyvin suurten molekyylien, kuten orgaanisten molekyylien, sitoutumisessa.

Esim. DNA muodostaa kaksoiskierteensä vetysidoksien avulla.



Kuva 9-19. H₂O

Molekyylit, joilla ei ole pysyvää dipolimomenttia, polarisoituvat ulkoisessa sähkökentässä. Jos esim. edellä toinen molekyyli olisi ollut tällainen, niin ensimmäisen sähkökenttä olisi indusoinut siihen dipolimomentin

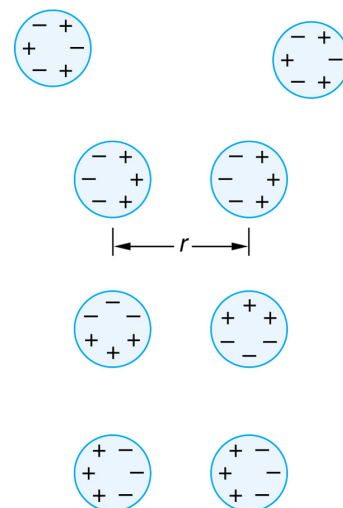
$$\mathbf{p}_2 = \alpha \mathbf{E}_d, \quad (9-9)$$

missä α on toisen molekyylin polarisoituvuus. Tällöin syntyy attraktiivinen vuorovaikutus (9-8), jota nyt kuvaa potentiaalienergia

$$U = -\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}_d = -\alpha E_d^2 = -\alpha k^2 \mathbf{p}_1^2 / r^6. \quad (9-10)$$

Kahden ei-polaarisen atomin tai molekyylin tapauksessa voidaan ajatella niiden indusoivan toisiinsa hetkellisiä dipolimomentteja ja muodostavan attraktiivisen vuorovaikutuksen tällä samalla mekanismilla, jolloin siis $U \propto -r^{-6}$. Tätä kutsutaan **van der Waals-vuorovaikutukseksi** tai joskus myös nimellä London-dispersiovoima.

Kaikilla näillä edellä esitetyillä heikoilla sähköstaattisilla ja -dynaamisilla voimilla on ilmenemismuotoja myös makroskooppisessa mittakaavassa. Esim. pintajännitys ja usein myös kitkavoimat ovat tätä alkuperää.



Kuva 9-20.

9-4 Kaksiatomisten molekyylien energiatasot ja spektrit

Molekyylien energiatioja eli kvantittuneita energiatasoja voidaan tutkia spektroskopisesti tulkitsemalla molekyylien absorptio- ja emissiospektrejä. Molekyylien energiatioissa on kolme komponenttia: elektroniset energiat sekä vibraatio- ja rotaatioenergiat. Näiden kvantittumiset ovat niin eri suuruusluokkaa, että ne on yleensä helppo erottaa: tasojen välit pienenevät pari kertalukua mainitussa järjestyksessä. Elektroniset transiitot ovat tyypillisesti röntgen – näkyvän valon alueella, rovibraatiospektroskopia taas infrapuna-alueella. Atomeilla ei ole rovibraatiospektrejä.

Rotaatioenergiatasot

Jäykän kappaleen klassinen rotaatioenergia on

$$E = L^2 / 2I = 1/2 I \omega^2, \quad (9-11)$$

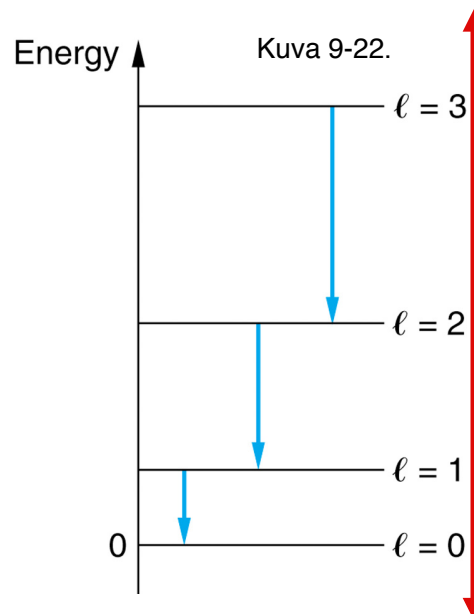
missä I on hitausmomentti, ω kulmanopeus ja $L = I\omega$ liikemäärämomentti (eli kulmaliikemäärä eli pyörimismäärä).

Rotaation kvanttimekaaninen tarkastelu johtaa liikemäärämomentin neliön kvantittumiseen:

$$L^2 = \ell(\ell+1) \hbar^2, \text{ missä } \ell = 0, 1, 2, \dots \quad (9-12)$$

Siten ℓ on on rotaation kvanttiluku, vrt. atomiorbitaalin liikemäärämomentin kvantittuminen. Tästä seuraa, että

$$E = \ell(\ell+1) \hbar^2 / 2I = \ell(\ell+1) E_{0r}. \quad (9-13)$$



Edellisessä lausekkeessa

$$E_{0r} = \hbar^2 / 2I \quad (9-14)$$

on molekyylin karakteristinen rotaatioenergia, jonka kokonaisia monikertoja rotaatioenergiat ovat.

Näiden energiatasojen välisistä transiitioista voidaan rekiströidä molekyylin rotaatiospektrejä, jos molekyyli on ns. "infrapuna-aktiivinen" eli sen rotaatio kytkeytyy sähkömagneettiseen (sm) säteilyyn. Kytkeytyminen vaatii sen, että molekyyllillä on permanentti dipolimomentti. Tällaisilla molekyyleillä on vuorovaikutuksessa sm-kentän kanssa **transiitoiden valintasääntö** $\Delta \ell = \pm 1$, samoin kuin elektroneilla atomeissa. Transiitoiden energioiksi tulee

$$\Delta E_{\ell, \ell+1} = (\ell+1) \hbar^2 / I. \quad (9-15)$$

Niinpä transiitioista saadaan molekyylien hitausmomentti ja sitä kautta sidospituus, sillä

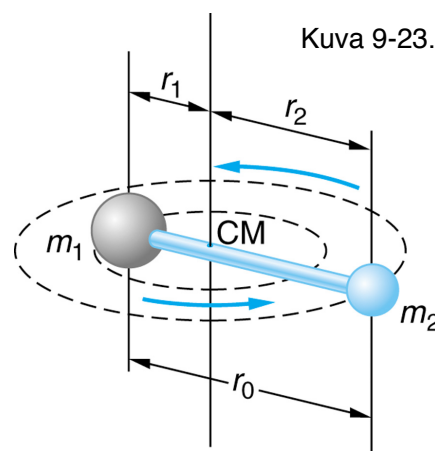
$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r_0^2, \quad (9-16)$$

missä $r_0 = r_1 + r_2$ ja **redusoitu massa** (engl. reduced mass)

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2). \quad (9-17)$$

Jos $m_1 = m_2 = m$, niin $\mu = m/2$ ja

$$I = 1/2 m r_0^2. \quad (9-18)$$



Molekyylien tarkasteluun sopivia suureita ja yksiköitä ovat **atomimassayksikkö** ("atomipaino", engl. atomic mass unit (amu), unified mass unit) ja **Avogadron luku**. Edellinen määritellään $u = m(^{12}\text{C}) / 12$ ja jälkimmäinen $N_A = 1\text{g} / 1u$, missä $m(^{12}\text{C})$ on hiili-12-isotoopin massa. Siis, 12 g hiili-12-isotooppia on Avogadron luvun verran atomeja (6.0221×10^{23} kpl) tai

$$1u = 1\text{g} / N_A = 1.6605 \times 10^{-27} \text{kg}. \quad (9-19)$$

Nyt voidaan määritellä **moolimassa** (engl. molar mass) $M = m / n$, missä m on ainemäärän n massa ja $[M] = \text{g} / \text{mol}$.

Rotaatioenergioiden suuruusluokka on siis meV ja esim. happimolekyylin O_2 , jonka sidospituus on $n. 1 \text{ \AA}$ ja karakteristinen energia $n. 0.26 \text{ meV}$, mikä on pieni verrattuna esim. huoneen lämpötilan ($\sim 300 \text{ K}$) termiseen energiaan $kT = 26 \text{ meV}$.

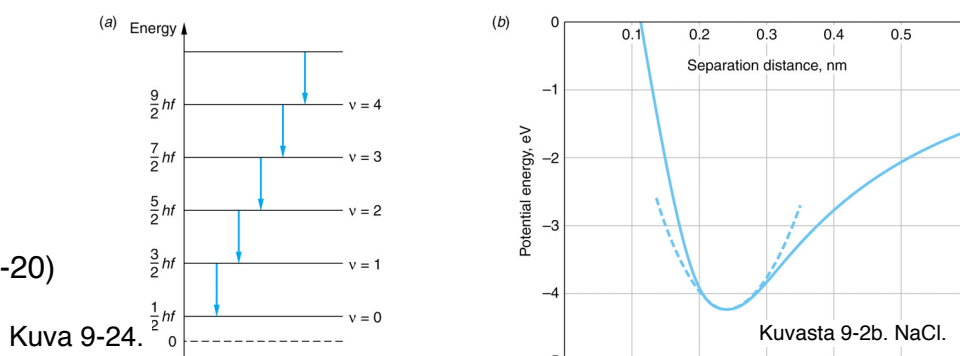
Vibraatioenergiatasot

Kaksiatomisten molekyylien potentiaalienergiakäyriä ja energiatasoja voidaan approksimoida tasapaino-

etäisyyden lähiympäristössä harmonisen oskillaattorin vastaavilla,

$$E_v = (v+1/2) hf, \quad (9-20)$$

tai tavallisimmin



muodossa $E_v = (v+1/2) \hbar\omega$, $v = 0, 1, 2, \dots$, missä v on vibraation kvanttiluku. Transitioiden energioiksi tulee nyt

$$\Delta E_{v,v+1} = hf = \hbar\omega.$$

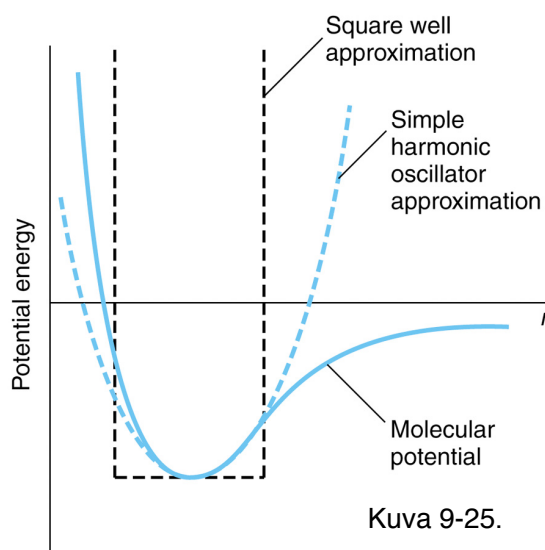
Kaksiatomisen molekyylin tarkastelussa voidaan ajatella redusoidun massan (9-17) $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ värähtelevän harmonisessa potentiaalissa $V(r) = 1/2 Kr^2$, jolloin värähtelytaajuudeksi tulee

$$f = (2\pi)^{-1} \sqrt{K/\mu} \quad \text{eli} \quad \omega^2 = (2\pi f)^2 = K/\mu. \quad (9-21)$$

Tällöin harmoninen potentiaali voidaan kirjoittaa muotoon $V(r) = 1/2 \mu \omega^2 r^2$.

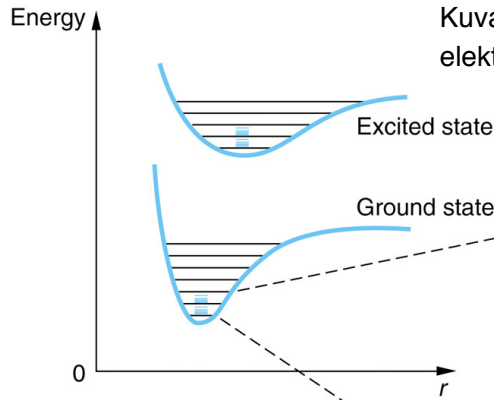
Harmonisen oskillaattorin perustilan energiaa voidaan arvioida myös "hiukkanen laatikossa"-approksimaatiota käyttäen, ks. kuva 9-25, jossa laatikon leveydeksi on valittu molekyylin sidospituus r_0 . Tällöin perustilan energiaksi tulee kertalukua suurempi kuin ensimmäinen rotaation karakteristinen energia.

Vibraatiotransitioiden valintasääntö on $\Delta v = \pm 1$, jos elektroninen tila ei muutu. Transitioiden suuruusluokka on $n. 200 \text{ meV}$, mikä on suurempi kuin huoneen lämpötilan termisen energia $kT = 26 \text{ meV}$.

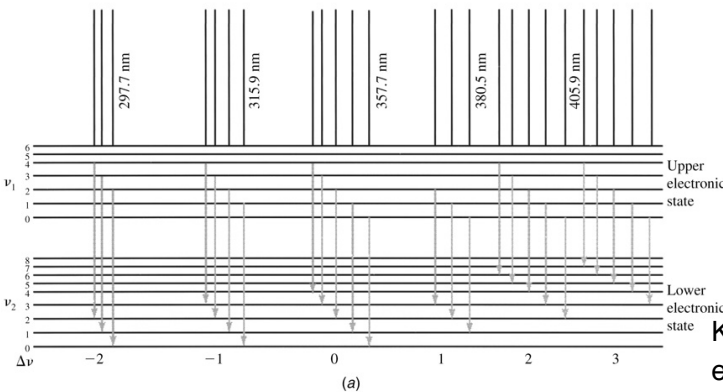
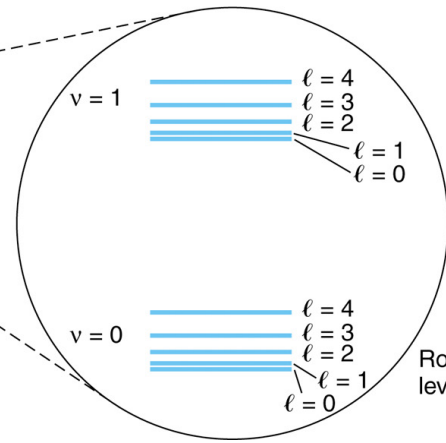
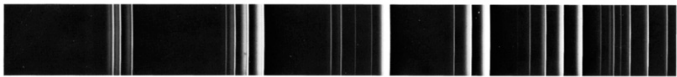


Emissiospektrit

Emissiospektrit syntyvät transiioista rovibraatiotasojen välillä valintasääntöjen rajoissa.



Kuva 9-26. Kaksiatomisen molekyylin elektroniset, vibraatio- ja rotaatioenergiatasot.

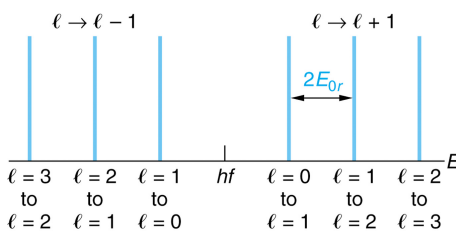


Elektronisten transioiden yhteydessä eivät vibraatiotransioiden valintasäännöt ole sellaisinaan voimassa, ks. kuva 9-27.

Kuva 9-27. Typpimolekyylin N_2 emissiospektriä.

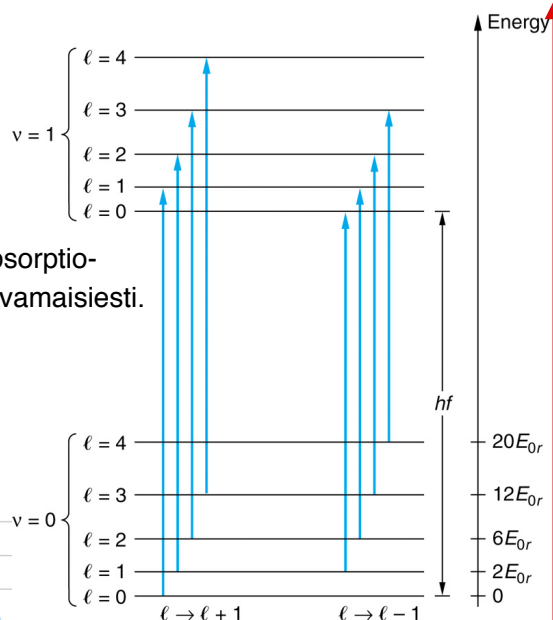
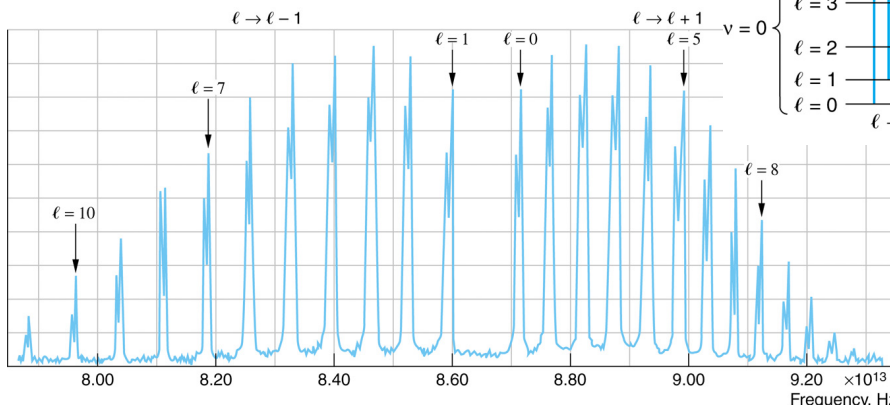
Absorptiospektrit

Huoneen lämpötilan infrapunaspektroskopiassa (infra red, IR) molekyylit ovat elektronisessa perustilassaan ja alimmassa vibraatiotilassaan, mutta jakautuneina rotaatiotiloihin Boltzmannin jakautuman mukaan.



Kuva 9-28. Absorptio-transiioita kaavamaisesti.

Kuva 9-29. Edellisen kaavion transioiden spektriviivoja.



Kuva 9-30. Suolahappomolekyylin HCl absorptiospektriä.

9-5 Sironta, absorptio, emissio ja stimuloitu emissio

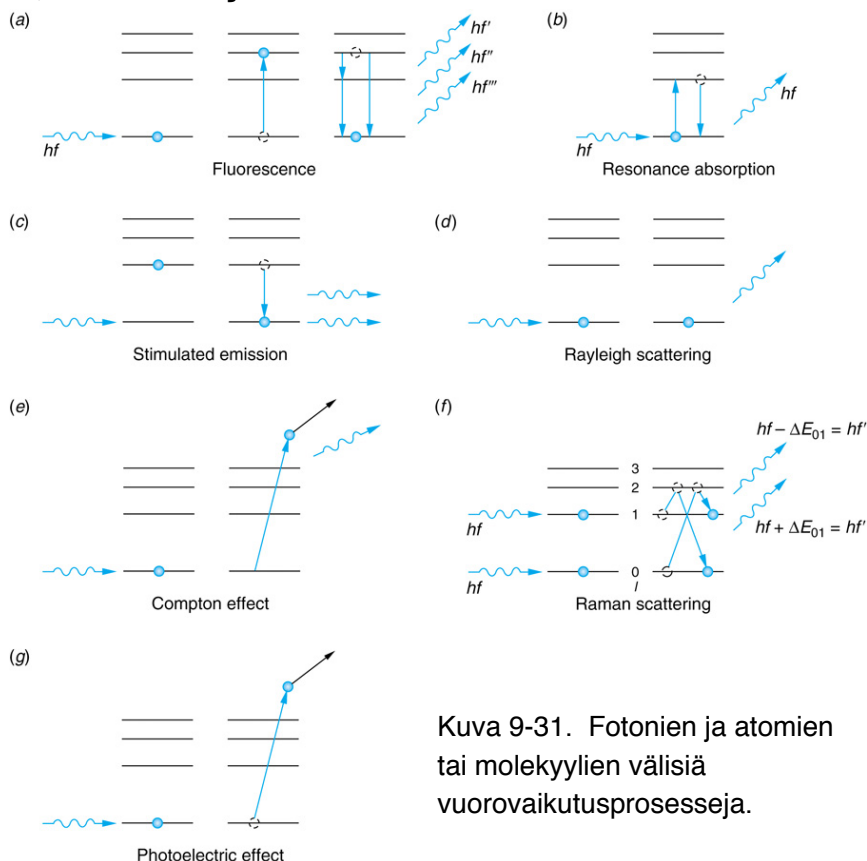
Absorptio ja emissio

Oheisessa kuvassa 9-31 on esitetty absorptio- prosesseja ja niitä tyypillisesti seuraavia emissioprosesseja.

Sironta

Fotonien sironta atomeista ja molekyyleistä voi olla **elastista** tai **epäelastista**. Elastisessa sironnassa fotonin energia ei muutu ja tätä prosessia sanotaan **Rayleigh-sironnaksi**.

Rayleigh- ja **Raman-sironnat** ovat "yksivaiheisia" tapahtumia ja niissä tuleva ja lähtevä fotonit ovat korreloituneita.



Kuva 9-31. Fotonien ja atomien tai molekyylien välisiä vuorovaikutusprosesseja.

Stimuloitu emissio

Tarkastellaan kuvan 9-31(c) emissiota, jonka aiheuttaa eli stimuloi toinen fotonit. Tässä tapahtumassa fotonit, joka on bosoni, stimuloi transition, jonka seurauksena sen kvanttitilaan syntyy toinenkin identtinen fotonit. Näiden fotonien sanotaan olevan koherentteja keskenään.

Fermin kultaisen säännön mukaan (*stimuloidun absorptio* ja *stimuloidun emission transitiotodennäköisyydet B ovat samat*, joten transitionopeuksille saadaan $W_{12} = B_{12} u = W_{21} = B_{21} u$. Siis, **Einsteinin B-kertoimet** ovat samat $B_{12} = B_{21} = B$.

Koska termisessä tasapainossa tilojen miehitykset noudattavat **Boltzmannin jakautumaa**, niin

$$N_2 / N_1 = \exp(-hf / kT). \quad (9-35)$$

Mutta koska $W_{12} = W_{21}$, on oltava vielä ainakin yksi (kolmas) transitioprosessi. Tämä on *spontaani emissio*, jolle $W'_{21} = A_{21}$.

Tasapainossa $N_1 W_{12} = N_2 (W_{21} + W'_{21})$, joten

$$N_1 B u = N_2 (B u + A). \quad (9-36)$$

Vertaamalla tätä Boltzmannin jakautumaan saadaan

$$N_2 / N_1 = B u / (B u + A) = \exp(-hf/kT), \quad (9-37)$$

josta edelleen

$$u = (A/B) / [\exp(hf/kT) - 1]. \quad (9-38)$$

Näin saatiin Planckin säteilylaki (8-57) $u(f) = [8\pi hf^3 / c^3] / [e^{hf/kT} - 1]$, sillä ehdolla, että

$$A/B = 8\pi h(f/c)^3. \quad (9-41)$$

Toisaalta, lähtemällä Planckin säteilylaista ja Boltzmannin jakautumasta, voidaan päätellä, että

$$B_{12} = B_{21} = B. \quad (9-40)$$

Boltzmannin jakautuma (9-35) saadaan taas Planckin säteilylaista ja Fermi'n kultaisesta säännöstä lähtien.

Yhtälöstä (9-38) voidaan kirjoittaa

$$A/B_u = \exp(hf/kT) - 1, \quad (9-42)$$

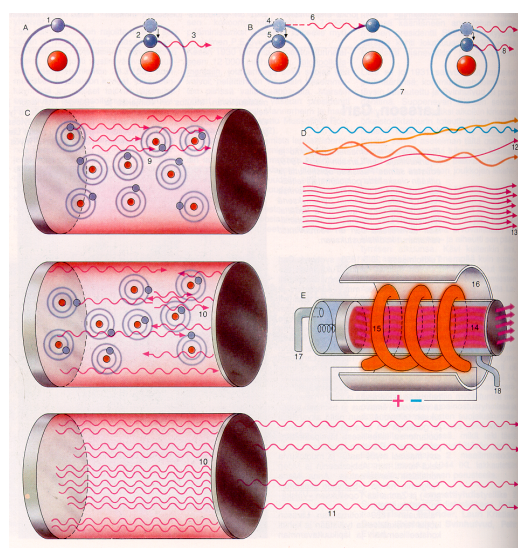
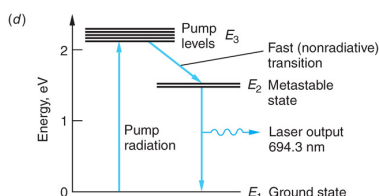
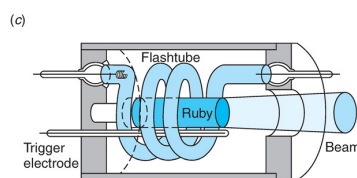
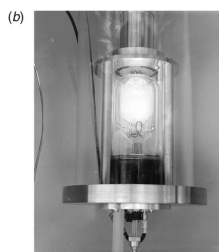
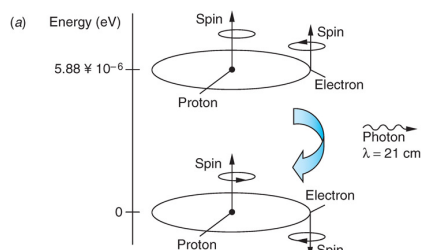
josta voidaan arvioida spontaanin ja stimuloitun emission suhdetta. Spontaani emissio hallitsee, kun $hf \gg kT$, ja stimuloitu emissio, kun $hf \ll kT$.

Esim. 9-8. Tarkastele spontaanin ja stimuloitun emission suhdetta huoneen lämpötilassa (a) näkyvän valon alueella ja (b) mikroaaltoalueella.

9-6 LASER ja MASER

Historiaa (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)

- A. Einstein v.1917: Stimuloitun emission idea
- C.Townes v. 1953: MASER
- Townes ja A. Schawlow v. 1958: LASERin idea
- Theodore Maiman 1960: RubiiniLASER
- Nobel-palkintoja:
 - v. 1964 C.Townes, N. Basov, A. Prokhorov
 - v. 1981 N. Bloembergen, A. Schawlow
 - ...
 - v. 1999 A. Zewail



Kuva 9-33. (a) Vetymaserin hyperhienorakenne tasot (c) rubiini-laserin kaaviokuva, samoin yllä, ja (d) kromin energiatasokaavio rubiinissa.

Rubiinilaser

Tarkastellaan edellisen sivun rubiinilaserin toimintaa vaiheittain:

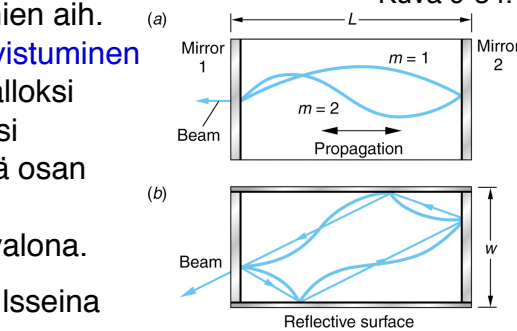
- laserväliaineen ($\text{Cr@Al}_2\text{O}_3$) pumppaus salamavalolampulla
- fotonien emissio kuvan (9-33) (d) kaavion mukaisesti
- **resonaattoriin** jäävien fotonien aiheuttama stimuloitu emissio ja vahvistuminen (engl. gain) seisovaksi aalloksi populaatioinversion vuoksi
- puoliläpäisevä peili päästää osan fotoneista ulos eteneviksi aalloiksi laservalona.

Rubiinilaserin valo syntyy pulsseina pumppauksen ja resonaattorin mukaan aallonpituuksilla λ , kun

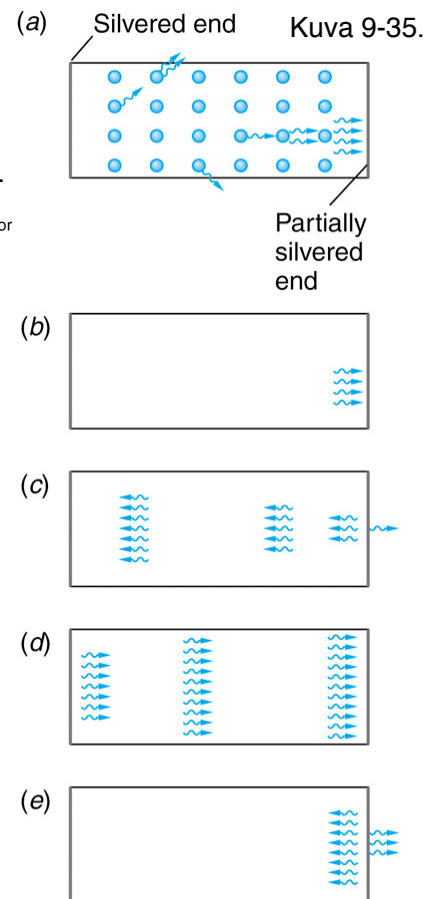
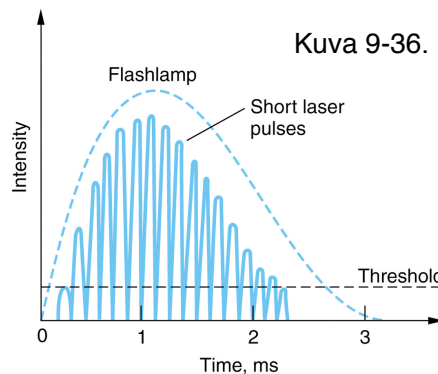
$$L = m \lambda / 2.$$

Laservalon ominaisuudet:

- koherenssi
- monokromaattisuus
- yhdensuuntaisuus
- suuri tehotiheys

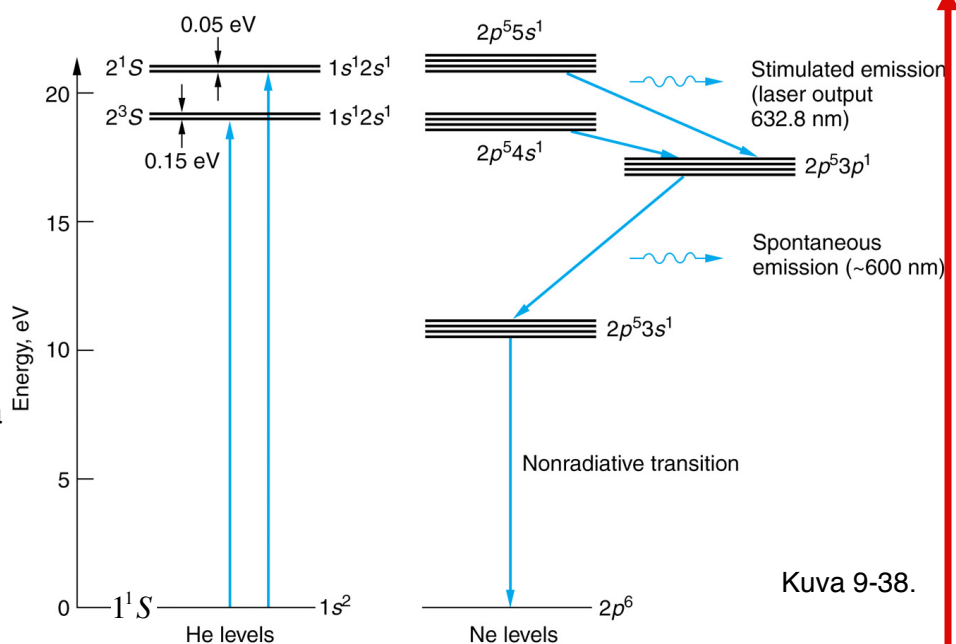


Kuva 9-36.

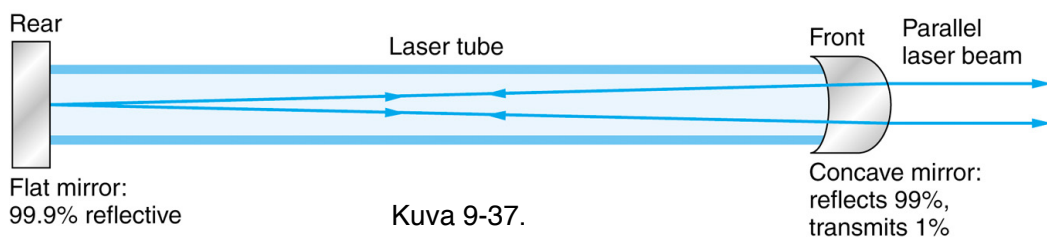


Helium–neon-laser

Tämän ensimmäisen kaasulaserin toteuttivat Javan, Bennet ja Herriot v. 1961. Sen väliaineena on He–Ne-kaasuseos (15%/85%), jossa He-atomeja viritetään korkeajännitepurkauksella, jonka jälkeen viritystilan energia siirtyy törmäyksien välityksellä Ne-atomeille. Tämä laser on **jatkuvatoiminen** (engl. continuous wave, CW).



Kuva 9-38.



Kuva 9-37.

Laserin sovellutuksia

FL 40v 19.11.99 5

"TAVALLISIA" SOVELLUTUKSIA

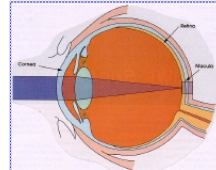


- Laserkirjoitin
- CD-soitin
- Suuntaaminen, tähtäminen, ...
- Etäisyyden mittaaminen: hyvin suuret ja hyvin pienet etäisyydet




FL 40v 19.11.99 7

KIRURGIN VEITSENÄ

- Silmäkirurgia
- Näön korjaaminen
- Sydänkirurgia
- ...

FL 40v 19.11.99 9

HOLOGRAFIA

- 3-ulotteiset kuvat
- 3-ulotteiset muistit



FL 40v 19.11.99 11

TULEVAISUUDEN LASERTEKNIIKKAA

- Optinen tiedonkäsittely



- Uudet epälineaarisen optiikan materiaalit
- ...

FL 40v 19.11.99 6

TYÖSTÖÄ, MITTAUSTA, ...

- Materiaalien työstö, pinnoitukset
- Suuntaaminen, tähtäminen, ...
- "Laser-kemia"
- Ydinfuusio





FL 40v 19.11.99 8

TIEDONSIIRTO (SEKÄ TALLENNUS JA LUKEMINEN)

- Kuituoptiikka
- Laser-TV
- DVD, CD

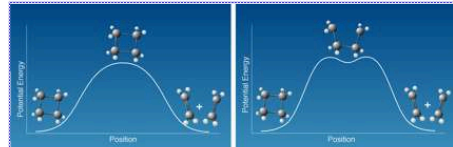




FL 40v 19.11.99 10

TUTKIMUS

- Optinen spektroskopia
- Femtosekuntikemia (v. 1999 kemian Nobel)
- ...



Lisätietoa LASER-fysiikan luentomateriaalista:

<http://www.tut.fi/~trantala/opetus/files/LAS-7206015.Laserfysiikka/>

10. Kiinteän olomuodon fysiikka

Kiinteän aineen atomirakenteen ja erityisesti sen elektronirakenteen tunteminen on välttämätöntä sen ominaisuuksien ymmärtämiseksi. Jälkimmäiseen tarvitaan kvanttiteoriaa. Materiaalien ominaisuuksien tunteminen ja hallinta on puolestaan ollut välttämätöntä nykyisen teknologian ja hyvinvoinnin saavuttamiseksi.

10-1 Kiinteän aineen rakenne

Kiinteän ja nestefaasin (-olomuodon) tiheydet ovat samaa luokkaa ja merkittävästi suuremmat, kuin saman aineen kaasufaasin, ks. sivun 1 kuva. Nestefaasissa atomit tai molekyylit pysyvät lähietäisyyksillä edellisessä luvussa tarkasteltujen heikkojen vuorovaikutusten avulla riittävän alhaisissa lämpötiloissa ja kiinteässä faasissa muodostuvat vielä voimakkaammat sidokset vielä alhaisemmissa lämpötiloissa atomien/molekyylien kineettisten energioiden edelleen vähentyessä.

Kiinteän aineen stabiilein muoto (alhaisin energia) on *kide* (engl. crystal), jossa atomit tai molekyylit ovat asettuneet paikoilleen *jaksollisesti* riveihin, jonoihin ja kerroksiin. Kiteessä aineen **atomit ovat järjestyneet jaksollisesti kaikissa suunnissa**. Sen sijaan *amorfisen* (engl. amorphous) aineen atomeilla ei ole pitkän kantaman järjestystä. Kyseessä on tavallaan jähmeä neste, nesteen ja kiinteän aineen välimuoto. *Monikiteinen* aine (engl. polycrystalline) taas koostuu *rakeista* (engl. grain), joissa on kiderakenne, mutta rakeilla keskenään ei ole säännönmukaista järjestystä. Rakeiden koko on tyypillisesti millimetrin osia.

Erilliskiteeksi (engl. single crystal) sanotaan makroskooppisen kokoista kidettä. Esimerkiksi erilliskiteisten puolijohdekiteiden (Si, GaAs, jne.) valmistamiseksi kasvatetaan sulasta materiaalista ns. *Czochralski-menetelmällä* tankoja (engl. ingot), jotka sitten leikataan kiekkoiksi (engl. wafer).

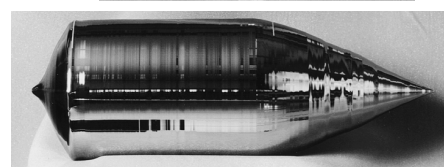
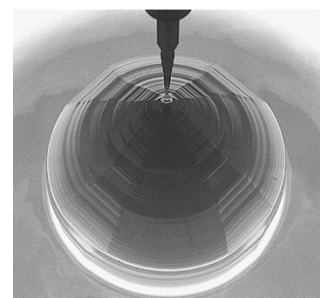
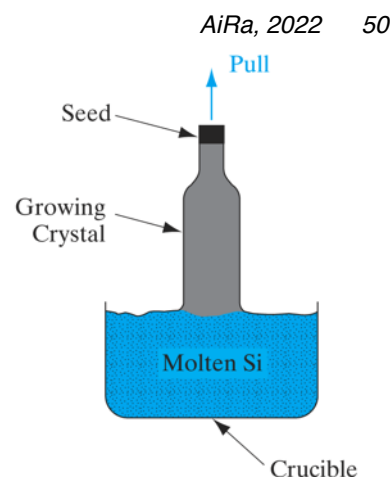
Kiteen järjestys, *hila* (engl. crystal lattice), saadaan toistamalla jaksollisesti ns. *yksikkökoppia* (engl. unit cell). Yksikkökopin määrittelevät *kantavektorit* \mathbf{a} , \mathbf{b} ja \mathbf{c} . Niiden kokonaislukuiset yhdistelmät ovat *translaatiovektoreita eli hilavektoreita*

$$\mathbf{R} = p \mathbf{a} + q \mathbf{b} + s \mathbf{c},$$

jotka määrittelevät *hilapisteeitä* (engl. lattice point).

Yksikkökoppi ei ole yksikäsitteinen, vaan se voidaan valita usealla eri tavalla. Pienin yksikkökoppi on *alkeiskoppi* (engl. primitive cell). Yksikkökopin särmän pituutta sanotaan *hilavakioksi* a (engl. lattice constant).

Kide muodostuu, kun ns. *kanta* (engl. basis) eli atomi tai atomijoukko, asetetaan jokaiseen hilapisteeseseen samaan asentoon.

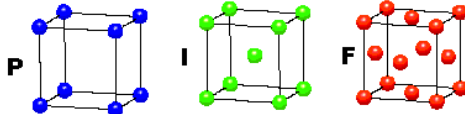


Tavallisimmat ja tärkeimmät rakenteet ovat kuutiolliset hilat:

- yksinkertainen kuutiollinen (simple cubic, sc) P
- tilakeskeinen kuutiollinen (body-centered cubic, bcc) I
- pintakeskeinen kuutiollinen (face-centered cubic, fcc) F

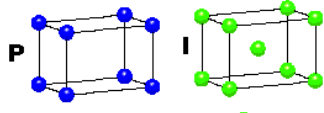
CUBIC

$a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



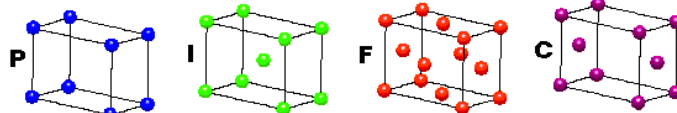
TETRAGONAL

$a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



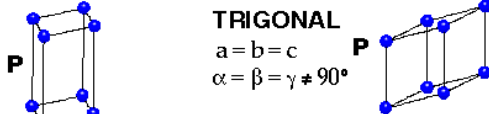
ORTHORHOMBIC

$a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



HEXAGONAL

$a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ$
 $\gamma = 120^\circ$

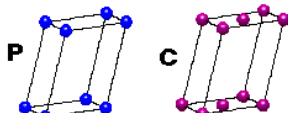


TRIGONAL

$a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

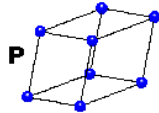
MONOCLINIC

$a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta \neq 120^\circ$



TRICLINIC

$a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



4 Types of Unit Cell
 P = Primitive
 I = Body-Centred
 F = Face-Centred
 C = Side-Centred
 +
 7 Crystal Classes
 → 14 Bravais Lattices

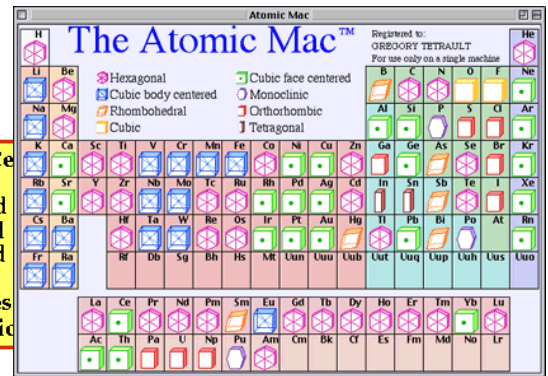
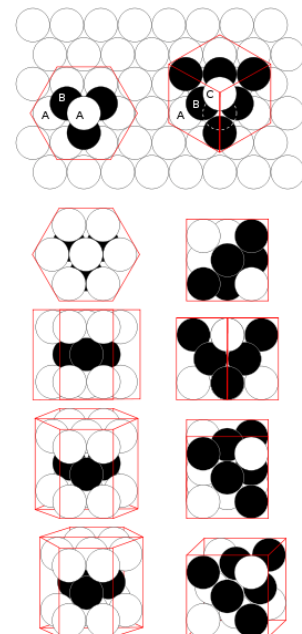


Table 10-1 Properties of selected crystalline solids

Solid	Bonding	Equilibrium separation (nm)	Crystal symmetry	Madelung constant	Cohesive energy (eV/atom)	Melting point (K)
NaCl	ionic	0.282	fcc	1.7476	3.19	1074
LiBr	ionic	0.275	fcc	1.7476	3.10	823
KCl	ionic	0.315	fcc	1.7476	3.24	1043
RbF	ionic	0.282	fcc	1.7476	3.55	1068
CsCl	ionic	0.348	sc	1.7627	3.27	918
ZnO	ionic	0.222	hcp	1.4985	7.22	2248
Li	metallic	0.302	bcc	–	1.63	454
Fe	metallic	0.248	bcc	–	4.28	1811
Au	metallic	0.288	fcc	–	3.81	1338
Zn	metallic	0.266	hcp	–	1.35	693
C	covalent	0.154	fcc	–	7.37	†
Si	covalent	0.235	fcc	–	4.63	1687
Ge	covalent	0.245	fcc	–	3.85	1211
H ₂ O	dipole-dipole	0.367	hcp	–	0.52*	273
C ₆₀	dipole-dipole	1.00	fcc	–	1.5*	?
Ne	dipole-dipole	0.313	fcc	–	0.020	24

*eV/molecule.

† Diamond transforms to graphite at high temperature. The latter then sublimates at about 3800 K.

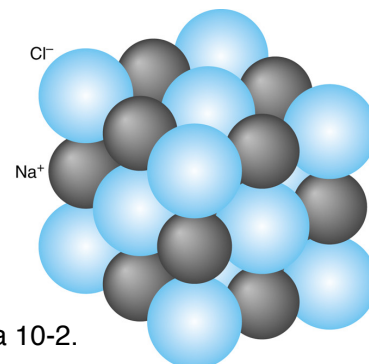
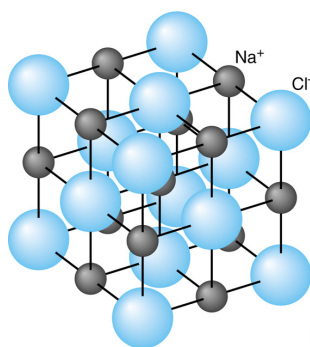


Kuutiollisella fcc-kiteellä on ns. tiivispakkaus ominaisuus (engl. close-packed), maksimaalinen tilan täyttö, $\pi/(3\sqrt{2}) \approx 0.74048$, samoin kuin myös heksagonaalisella rakenteella, kun sillä on 2-atominen kanta (hexagonal close-packed, hcp).

heksagonaalisella rakenteella, kun sillä on 2-atominen kanta (hexagonal close-packed, hcp).

Ionikiteet

Ruokasuola- eli NaCl-kide muodostuu fcc-hilasta, jossa kantana on "NaCl-molekyyli", kuva (10-2). Siten kiteessä on kaksi sisäkkäistä fcc-hilaa, kummallakin atomityypillä omansa. Tätä sanotaan myös *vuorisuolarakenteeksi* (engl. rock-salt).



Kuva 10-2.

Atomit tai ionit eivät ole kiteessä

pareittain, mutta ioniparin sähköstaattinen energia voidaan kirjoittaa, kun $k = 1 / 4\pi\epsilon_0$,

$$U(r) = -\alpha k e^2 / r, \quad (10-1)$$

missä r on ionien keskinäinen etäisyys ja α on kiderakenteesta aiheutuva ns. Madelungin vakio. Vuorisuolalle tämä vakio saadaan sarjakehitelmästä

$$\alpha = 6 - 12/\sqrt{2} + 8/\sqrt{3} - 6/2 + 20/\sqrt{5} - \dots, \quad (10-2)$$

missä termit tulevat ionin "lähinaapurikerroksista" lähimmästä alkaen. Tämä sarja ei suppene tällaisena, mutta suppenee kyllä "sopivasti termejä ryhmittelemällä".

Kun ioniparin repulsio $E_{\text{rep}} = A / r^n$ (9-2) lisäksi edelliseen, saadaan potentiaalienergiaksi

$$U(r) = -\alpha k e^2 / r + A / r^n. \quad (10-3)$$

Tasapainoetäisyydellä $r = r_0$ voidaan ehdosta $F = -dU/dr = 0$ ratkaista vakio A muotoon

$$A = \alpha k e^2 r_0^{n-1} / n, \quad (10-4)$$

jolloin

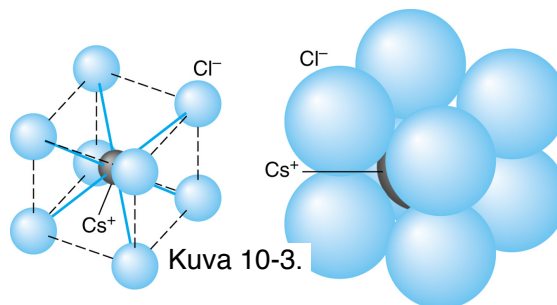
$$U(r) = -\alpha k e^2 / r_0 [r_0 / r - 1/n (r_0 / r)^n], \quad (10-5)$$

ja kiteen *hilaenergia* on

$$U(r_0) = -\alpha k e^2 / r_0 [1 - 1/n]. \quad (10-6)$$

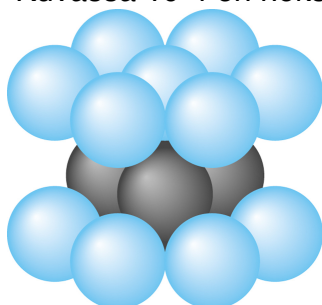
Jos *koheesioenergia* [$= U(r_0) + \text{ionisaatioenergia}$] tai r_0 voidaan mitata, niin eksponentti n saadaan lasketuksi edellisistä yhtälöistä. NaCl-kiteelle saadaan $n = 9.35 \approx 9$.

CsCl-kiteessä on sisäkkäin kaksi yksinkertaista kuutiollista hilaa (sc), molemmilla atomityypillä omansa, ks. kuva 10-3. Jos atomit olisivat identtiset kide olisi bcc.



Kuva 10-3.

Kuvassa 10-4 on heksagonaalinen kide, jonka kannassa on kaksi saman alkuaineen atomia, kyseessä on siis hcp-kide.



Tämä kiderakenne on tavallinen myös kiinteiden alkuaineiden tapauksessa, esim. metalleilla.

Kuva 10-4.

Kovalenttiset kiteet

Kovalenttinen sidos syntyy usein hybridisoituneiden atomiorbitaalien muodostamasta molekyyliorbitaalista, johon sen miehittävä elektronipari on sitoutunut. Niinpä valenssielektronit ovat lokalisoituneita sidoksiin, niitä on parillinen määrä ja syntyvä kite on eriste tai puolijohde.

Tavallisin ns. sp^3 hybridisaatio

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z,$$

$$h_2 = s + p_x - p_y - p_z,$$

$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z,$$

$$h_4 = s - p_x - p_y + p_z$$

johtaa tetrahedraaliseen naapurustoon, jossa atomien sidosten väliset kulmat ovat $\arccos(-1/3) \approx 109.47^\circ$.

Tavallisimmat kiderakenteet ovat *timanttirakenne*, *sinkkivälkerakenne* ja *wurtsiittirakenne*; edelliset fcc-hilan ja jälkimmäinen heksagonaalisen hilan johdannaisia.

120 s-p bonding—a case study in silicon

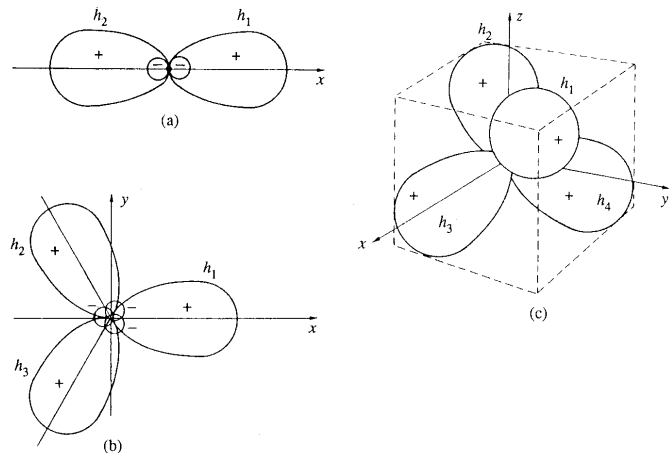
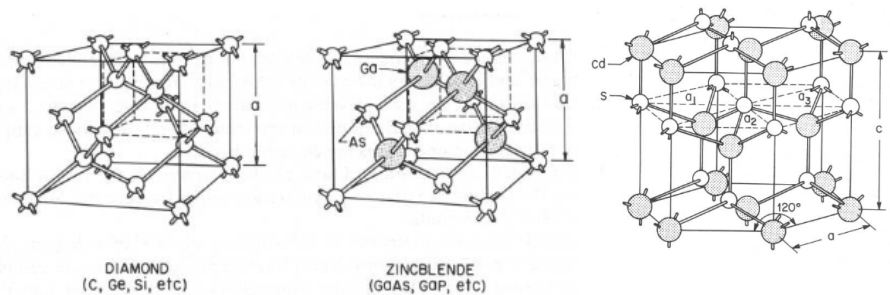
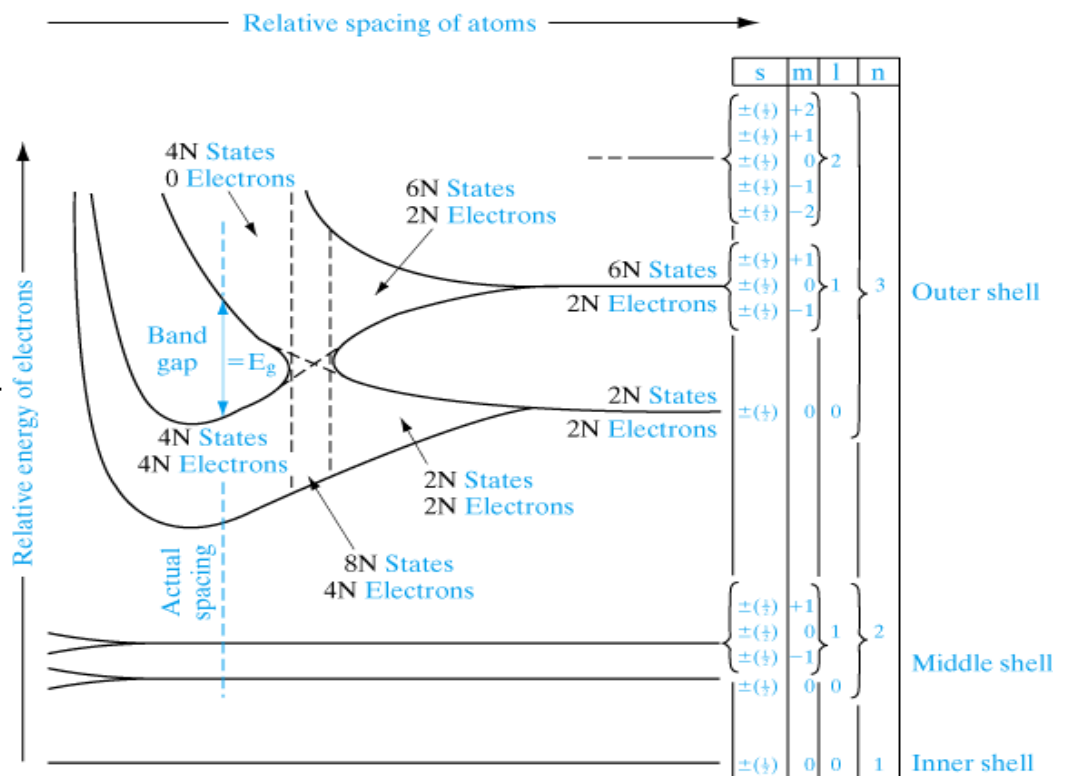


Fig. 6.7 Principal types of s-p hybridization: (a) sp hybrids pointing in opposite directions along the same axis, (b) sp^2 hybrids at 120° to each other in a plane, (c) sp^3 hybrids at $\cos^{-1}(1/3) \approx 109^\circ$ to each other, pointing towards the corners of a tetrahedron. From McWeeny (1979).



Atomiorbitaalien hybridisaatiota voidaan tarkastella myös orbitaalienergioiden muutoksista sidosten syntyessä. Oheisessa kuvassa muodostuu piikide (Si) vapaista atomeista 3s- ja 3p-orbitaalien muodostaessa koko kiteeseen delokalisoituneet orbitaalit, ns. *energiakaistat* eli *energiavyöt* (engl. electron energy bands).

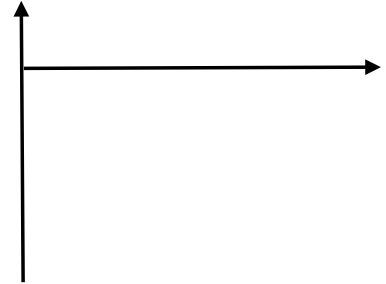


Metallikiteet – vapaaelektronimalli

Metallin muodostuessa sen atomit luovuttavat valenssielektroninsa (1–3 kpl / atomi) yhteiseksi negatiivisesti varautuneeksi "elektronikaasuksi tai -nesteeeksi" (engl. free electron gas), johon atomeista syntyneet positiiviset ionit (engl. ion core) asettuvat neutraloimaan yhteisen tilan kokonaisenergian minimoivaan kiderakenteeseen.

Vapaaelektronikaasu on yksinkertaisin malli metallien *elektronirakenteelle* (engl. electronic structure), mutta se selittää kuitenkin jo monia metallien ominaisuuksia.

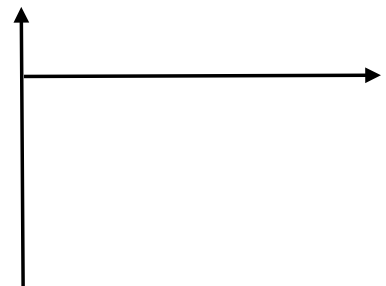
Kaaviokuva:



Tätä sanotaan myös Druden malliksi tai jellium-malliksi.

Metallisidos syntyy kollektiivisesta energian minimoinnista.

Vapaaelektronimalli:



10-2 Johtavuuden klassillinen teoria

Klassillinen vapaaelektronimalli antaa elektronien sähkön- ja lämmönjohtavuudelle oikeanlaisen yhteyden ja Ohmin lain. Lämpötilariippuvuutta se ei kuitenkaan kuvaa oikein elektronien fermioniluonteen vuoksi.

Sähkönjohtavuus

Huoneen lämpötilassa ($T = 300 \text{ K}$) klassillisen elektronikaasun elektronien keskinopeus on yhtälön (8-10) mukaan

$$\langle v \rangle = (8kT / \pi m)^{1/2} \approx 10^5 \text{ m/s.} \quad (10-9)$$

Sähkövirtaa

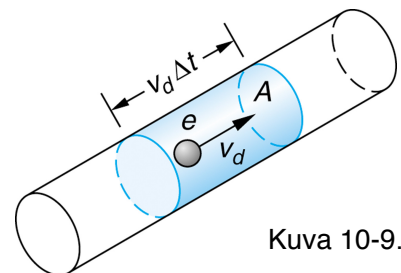
$$I = \Delta Q / \Delta t = neAv_d \quad (10-10)$$

kuljettava kollektiivinen ns. *drift-nopeus* v_d (engl. drift velocity) eli ajautumisnopeus on kuitenkin pieni, tyypillisesti suuruusluokkaa 10^{-5} m/s , ks. kirjan esim. 10-5. Edellä n on elektronitiheys, e alkeisvaraus ja A johtimen poikkipinta-ala.

Elektronien klassillinen liikeyhtälö sähkökentässä \mathbf{E} on nyt

$$m \, dv/dt + m\mathbf{v}/\tau = -e\mathbf{E},$$

jossa $m\mathbf{v}/\tau$ on liikettä hidastava "kitkatermi". Sen voidaan ajatella aiheutuvan elektronien siroinnasta metallin atomeista ja epäpuhtauksista. Ns. *relaksaatioaika* τ kuvaa siroinnan keskimääräistä törmäysväliä tai on ainakin siihen verrannollinen.



Kuva 10-9.

Kun tilanne on stationäärinen sähkökentän vaikuttaessa, niin $dv/dt = 0$, jolloin

$$\mathbf{v} = -e\tau/m \mathbf{E} = \mathbf{v}_d.$$

Määritellään *virrantiheys*

$$\mathbf{j} = -nev_d = ne^2\tau/m \mathbf{E} \quad (10-11)$$

sekä vielä *Ohmin lain* $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$ mukaan johtavuus

$$\sigma = ne^2\tau/m = 1/\rho, \quad (10-13)$$

missä ρ on resistiivisyys.

Keskimääräinen vapaa matka ja relaksaatioaika

Keskimäärin edellä määritellyn relaksaatioajan τ pituisten hetkien välein elektronit ehtivät liikkua *keskimääräisen vapaan matkan* verran

$$\lambda = \langle v \rangle \tau = 1 / n_a \pi r^2 \quad (10-12)$$

törmäillessään ioneihin (ion core), missä n_a on ionien tiheys ja πr^2 on ionien *törmäyksen vaikutusala* (engl. cross section).

Keskimääräinen vapaa matka on tyypillisesti samaa suuruusluokkaa, kuin atomien etäisyydet kiteessä.

Klassillisen mallin lämmönjohtavuudelle voidaan johtaa lauseke $K = 1/3 \pi^2 k_B^2 n \tau / m T$. Metallien ns. *Lorenzin luku* (engl. Lorenz number) $K/\sigma T = (\pi^2 k_B^2)/(3e^2) = 2.4 \times 10^{-8} \tau_K/\tau_\sigma \text{ V}^2/\text{K}^2$ on myös mittauksien mukaan aika hyvin vakio, $2.1 \dots 2.9 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$, mikä osoittaa myös molempiin johtavuuksiin liittyvien relaksaatioaikojen olevan likipitään samansuuruisia.

Klassillisen mallin puutteita

Klassillinen vapaaelektronimalli onnistuu tuottamaan edellä esitetyille johtavuuksille oikeanlaiset riippuvuudet elektronien massasta, varauksesta, tiheydestä ja oletetusta relaksaatiomekanismista vain, koska elektronien fermioniluonne ei ole niissä hallitseva. Kovin tarkkojen lukuarvojen laskemiseen tämä malli ei kuitenkaan riitä.

Yhtenä syynä huonohkoon tarkkuuteen on mm. elektronien keskinopeuden $\langle v \rangle$ (8-10) lämpötilariippuvuus $T^{1/2}$ yhtälössä (10-12), jonka tulisi olla T , kuten seuraavassa kappaleessa osoitetaan. Tämä virhe on havaittavissa sähkönjohtavuuden lukuarvoissa.

Fermionien kvanttistatistiikan lämpötilariippuvuus on siten niin erilainen, että se paljastaa teorian suurimmat puutteet. Edellä annettu lämmönjohtavuus sisältää oikean lämpötilariippuvuuden vain siksi, että se perustuu elektronien fermioniluonteen huomioonottavaan ominaislämmön lausekkeeseen ja sen lineaariseen lämpötilariippuvuuteen. Täysin klassillinen malli sivulla 9 esitellystä Dulong–Petit'n laista lähtien ilman lämpötilariippuvuutta antaisi väärän tuloksen. Tuolta pohjalta lähtien olisi tulkittava, että elektronien klassillisesta ominaislämmöstä $3/2 R$ ei translaatiokaan olisi vielä huoneenlämmössä virittynyt, sillä mittauksista saadaan vain $0.02 R$. Metallien mitatun ominaislämmön $3R$ antavat fononit.

Edellisten lisäksi tulee vielä elektronien aaltoluonne vaikuttamaan keskimääräiseen vapaaseen matkaan tai relaksaatioaikaan.

10-3 Metallien vapaaelektronikaasumallin kvanttiteoria

Elektronirakenteen oikeanlaisen kuvaamisen tulee aina perustua kvanttimekaniikkaan.

Vapaaelektronikaasun elektronien Schrödingerin aaltoyhtälö on

$$(-\hbar^2/2m \nabla^2 + U) \psi = i\hbar \partial\psi/\partial t,$$

missä U on vakioenergia. Tämän yksielektroniaaltoyhtälön ratkaisut ovat muotoa

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = A e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \pm B e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} = C e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t + \delta)} = D \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t) \pm F i \sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)$$

olevia *seisovia aaltoja* tai *eteneviä aaltoja*.

Todetaan tämä:

$$\text{Siis, } E_{\text{kin}}(p) = p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m.$$

Ratkaisuiksi saadut **tasa-aallot ovat itse asiassa hiukkanen laatikossa** (particle-in-a-box) **aaltofunktioita sillä rajalla, että laatikon koko kasvaa rajatta**. Tarkastellaan sen vuoksi elektroneja laatikossa ja spin huomioonotettuna.

Yksidimensioinen malli

Hiukkasen L :n kokoisessa laatikossa energiatasot ovat

$$E_n = n^2 h^2 / 8mL^2 = E_1 n^2, \quad (10-14)$$

missä E_1 on perustilan energia. Miehitetään nyt N elektronilla $N/2$ alinta tasoa, jolloin Fermi-energiaksi tulee, kun $T = 0$,

$$E_F = E_{N/2} = (N/2)^2 h^2 / 8mL^2 = h^2/32m (N/L)^2. \quad (10-15)$$

Nähdään, että Fermi-energia riippuu neliöllisesti yksiulotteisesta elektronitiheydestä N/L .

Elektronien keskimääräiseksi energiaksi tulee

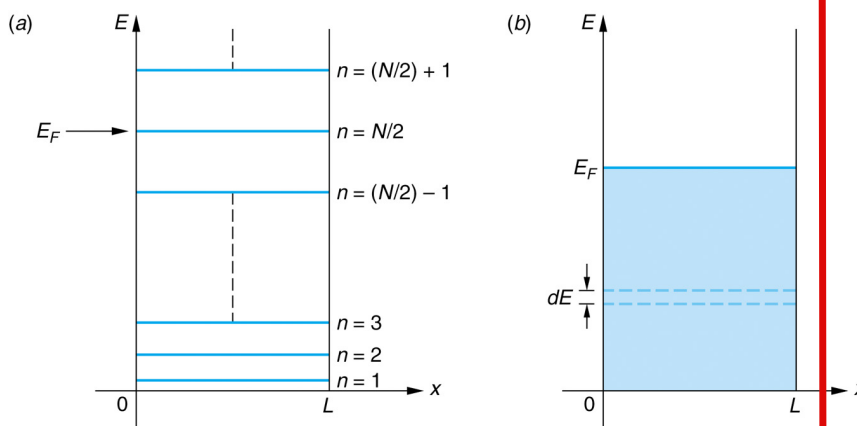
$$\langle E \rangle = 1/3 E_F \quad (10-16)$$

ja tilatiheydeksi

$$g(E) = E_1^{-1/2} E^{-1/2}. \quad (10-17)$$

Nyt

$$n(E) = g(E) f_{\text{FD}}(E). \quad (8-37)$$



Kuva 10-10.

Kolmidimensioinen elektronikaasu

Toistamalla edelliset tarkastelut kolmessa dimensiossa saadaan, kun $T = 0$,

$$E_F = \hbar^2/2m (3N / 8\pi V)^{2/3} \tag{10-20}$$

ja

$$g(E) = \pi/2 \cdot (8m/\hbar^2)^{3/2} \cdot VE^{1/2} = 3N/2 \cdot E_F^{-3/2} \cdot E^{1/2} \tag{10-21}$$

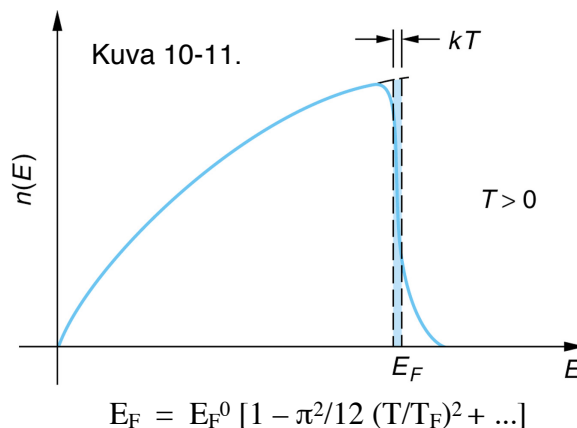
sekä

$$\langle E \rangle = 3/5 E_F. \tag{10-22}$$

Table 10-2 Free-electron number densities, Fermi energies, and Fermi temperatures for selected elements			
Element	N/V ($\times 10^{28} \text{ m}^{-3}$)	Fermi energy (eV)	Fermi temperature ($\times 10^4 \text{ K}$)
Al	18.1	11.7	13.6
Ag	5.86	5.49	6.38
Au	5.90	5.53	6.42
Cu	8.47	7.00	8.16
Fe	17.0	11.1	13.0
K	1.40	2.12	2.46
Li	4.70	4.74	5.51
Mg	8.61	7.08	8.23
Mn	16.5	10.9	12.7
Na	2.65	3.24	3.77
Sn	14.8	10.2	11.8
Zn	13.2	9.47	11.0

Source: Data from Handbook of Chemistry and Physics, 90th ed. (New York: Chemical Rubber Co., 2009).

Määritellään Fermi-lämpötila siten, että $kT_F = E_F$. Huomaa, että $kT = 26 \text{ meV}$, kun $T = 300 \text{ K}$



10-4 Johtavuuden kvanttiteoria

Tarkastellaan nyt johtavuuden teoriaa edellisen kappaleen 10-3, korjauksin: Fermi–Dirac-jakautuma ja elektronien aaltoluonne.

Sivulla 61 johde-elektronien kineettinen energia saatiin muotoon

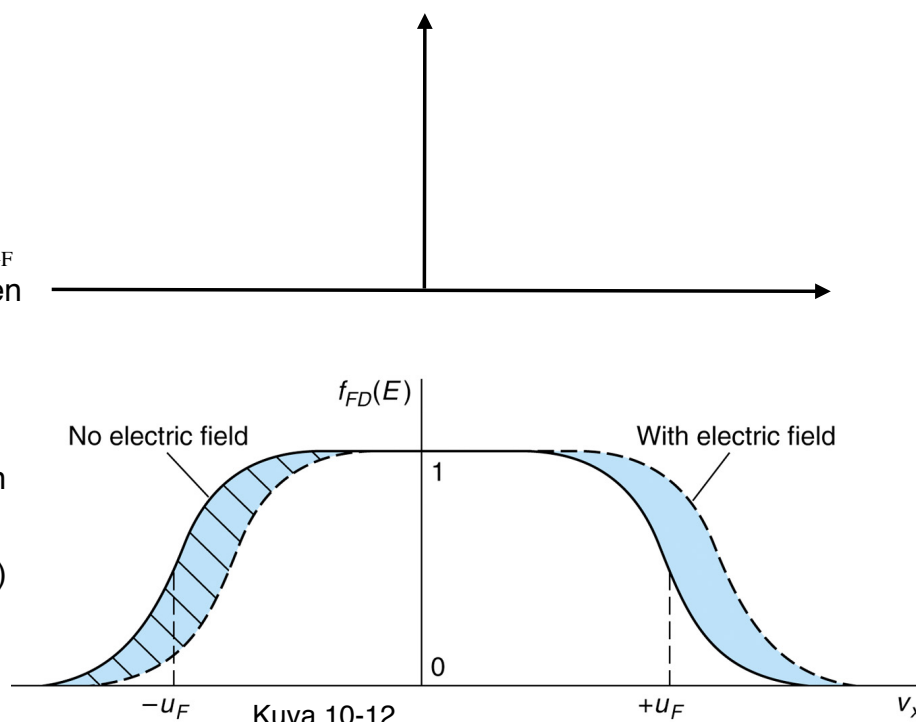
$$E(k) = p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m,$$

joka on neliöparaabeli.

Määritellään Fermi-nopeus u_F siten, että $1/2 m u_F^2 = E_F$, joten

$$u_F = (2E_F / m)^{1/2}. \tag{10-24}$$

Kun tämä sijoitetaan yhtälöön (10-12) keskinopeuden $\langle v \rangle$ tilalle, saadaan $\tau = \lambda / u_F$ ja (10-13) antaa $\rho = m u_F / n e^2 \lambda = 1/\sigma$, (10-25)



Korjataan seuraavaksi klassillisen vapaan matkan lauseke elektroniaalloille, joille itseasiassa täysin virheetön jaksollinen kide ei aiheuta ollenkaan sirontaa ja kitkatermiä – atomisydänten (engl. ion core) koosta riippumatta. Atomisydämällä on kuitenkin fononit ja aina vähintään nollapistevärähtely poikkeuttamassa niitä ideaalisilta sijoiltaan.

Elektronien fononisironnan vaikutusala on verrannollinen hilassa olevien atomien neliölliseen keskipoikkeamaan tasapainoasemastaan $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle = 2 \langle x^2 \rangle$. Tarkastellaan poikkeaman x-komponenttia lähtien harmonisesta liikeyhtälöstä $M\ddot{x} + Kx = 0$, missä $\omega^2 = K/M$, kun K on voimavakio ja M atomisydämen massa.

Tästä saadaan energian tasanjakautumisen periaatteen mukaan

$$\frac{1}{2} K \langle r^2 \rangle = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle r^2 \rangle = kT \quad (10-26)$$

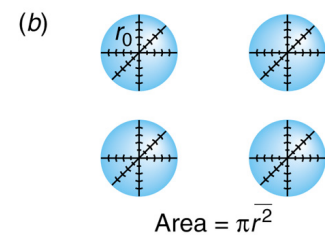
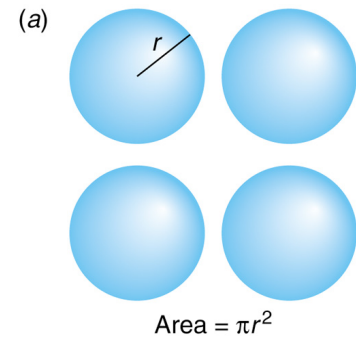
ja vapaa matka (10-12)

$$\lambda = 1 / n_a \pi \langle r^2 \rangle = M \omega^2 / 2 \pi n_a k T, \quad (10-27)$$

joka antaa nyt oikean lämpötilariippuvuuden $\rho \propto T$ ja lähes kokeelliset arvot yhtälöstä (10-25) $\rho = \mu_F / ne^2 \lambda = 1/\sigma$.

Metallin kokonaisresistiivisyys saadaan edellä tarkastellun fononiresistiivisyyden ρ_T ja epäpuhtauksien aiheuttaman resistiivisyyden ρ_I summana

$$\rho = \rho_T + \rho_I.$$



Kuva 10-13.

Ominaislämpö

Johde-elektronien osuus metallin ominaislämpöön on siis pienempi kuin voisi olettaa "elektronikaasu"-mallin perusteella. Metalleissakin se peittyy fononien ominaislämmön alle paitsi hyvin alhaisissa lämpötiloissa. **Tämä johtuu elektronien fermioniluonteesta, jonka vuoksi vain termisen energian $k_B T$ verran Fermi-energiasta poikkeavat elektronit voivat osallistua "lämmönvaihtoon" ympäristön kanssa.**

Kun lämmönvaihtoon kykenevien elektronien lukumäärä on (10-21) $\propto kT \times N/E_F$, tulee niiden kokonaisenergiaksi

$$U = \frac{3}{5} N E_F + \alpha N kT/E_F kT, \quad (10-29)$$

missä $\alpha = \pi^2/4$. Tästä saadaan ominaislämmöksi

$$C_v = dU/dT = 2\alpha N k^2 T/E_F = \gamma T, \quad (10-30)$$

mikä on varsin pieni – tyypillisesti vain R:n sadasosa.

Kun yhdistetään edellinen elektronien osuus (γ) ja fononien osuus (β), niin metallien ominaislämpö on normaalilämpötiloissa (Dulong–Petit'n laki) likimain

$$C_v = \gamma T + 3R$$

ja noudattaa hyvin alhaisissa lämpötiloissa fononien kvanttiluonteen vuoksi lämpötilariippuvuutta

$$C_v = \gamma T + \beta T^3.$$

10-5 Magnetismi

Aineet voidaan jakaa kentän vaikutuksesta magnetoituviin ja itsestään eli spontaanisti magnetoituviin ja magnetismin ilmenemismuodot vastaavasti *kenttämagnetismiin* ja luontaiseen *järjestysmagnetismiin*.

Kenttämagnetismi jakautuu vielä *diamagnetismiin*, joka aiheutuu kentän indusoimista dipoleista ($\chi < 0$), ja *paramagnetismiin*, joka aiheutuu taas aineen permanenttien dipolien orientoitumisesta ($\chi > 0$). Molemmista näissä voidaan vielä erottaa valenssielektronien ja atomisydänten luonteeltaan erilaiset osuudet.

Järjestysmagnetismi voi olla joko *ferromagnetismia* tai *antiferromagnetismia* riippuen siitä, onko alkeisdipolien spontaani järjestys yhtenäistä vai vuorottelevaa. *Ferrimagnetismissä* järjestynyt tila muodostuu kahden tai useamman eri tyyppisen dipolin muodostamana. Spontaanisti magnetoituvat aineet ovat riittävän korkeissa lämpötiloissa paramagneettisia.

Paramagnetismi

Tarkastellaan seuraavassa johde-elektronien (lämpötilasta lähes riippumattomasti) ns. *Pauli-paramagnetismia*. Se syntyy ulkoisen magneettikentän \mathbf{B} aiheuttamasta populaatioerosta spin-ylös- ja spin-alas-elektronien ($m_s = \pm 1/2$) tilatiheydessä.

Elektronin spinistä riippuva *magneettinen momentti* on

$$\mu_z = -m_s g_s \mu_B, \quad (7-47)$$

missä g_s on *elektronin g-tekijä* ja μ_B on *Bohrin magnetoni*.

Ulkoisessa magneettikentässä (vuon tiheys B) sen energia on (7-47)

$$U = -\mu_z B = m_s g_s \mu_B B \quad (10-33)$$

ja *magnetoituma* tilavuusyksikköä kohti on

$$M = \mu (\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow})$$

missä $\mu = -1/2 g_s \mu_B$ sekä ρ_{\uparrow} ja ρ_{\downarrow} spin-ylös- ja spin-alas-elektronien tiheydet.

Pienillä kentillä magnetoituma riippuu vuon tiheydestä lineaarisesti,

$$\mu_0 \mathbf{M} = \chi \mathbf{B}, \quad (10-34)$$

missä χ on *magneettinen susceptibiliteetti* tai *suskeptiivisuus* (engl. magnetic susceptibility).

Korkeissa lämpötiloissa, joissa $\mu_B \ll kT$, susceptiivisuus on positiivinen ($\chi > 0$)

$$\chi = \mu_0 M / B = \mu_0 \rho \mu^2 / kT, \quad (10-35)$$

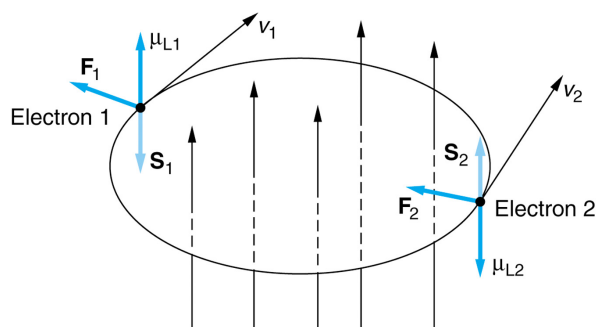
missä ρ on elektronien kokonaistiheys. Tämä on *Curien laki*. Korkea lämpötila sekoittaa spinien orientaatiota magneettikentässä, kun taas lämpötilan laskiessa ($\mu_B \gg kT$) magnetoituma kasvaa Fermi-Dirac-jakautuman sallimissa rajoissa. Riittävän voimakkaassa ulkoisessa magneettikentässä $M \rightarrow \mu\rho$, mikä vastaa täydellistä järjestystä.

Diamagnetismi

Ulkoisen kentän indusoimat magneettiset dipolit pyrkivät pienentämään kokonaiskenttää, jolloin magneettinen susceptiivisuus on negatiivinen ($\chi < 0$), ks. kuva 10-15.

Metallin johde-elektronien (vapaaelektronikaasun) Landau-diamagnetismi on heikompaa kuin niiden spinien aiheuttama Pauli-paramagnetismi,

$$\chi_L = -1/3 \chi_P.$$



Kuva 10-15.
Core electron contribution.

Ferromagnetismi

Kun aineen magneettiset alkeisdipolit järjestyvät spontaanisti samansuuntaisiksi, on kyseessä ferromagnetismi. Täydellinen järjestys on mahdollinen vain hyvin alhaisissa lämpötiloissa, jolloin magnetoituma voi saada lähes maksimiarvonsa $\mu\rho$.

Lämpötilan kasvaessa lämpöliike vähentää järjestystä, kunnes se on kokonaan hävinnyt **Curie-lämpötilassa** T_C . Curie-lämpötilan yläpuolella ferromagneettinen aine on magneettisilta ominaisuuksiltaan paramagneettinen ja noudattaa **Curie-Weiss-lakia**

$$\chi = C / (T - T_C).$$

Itse asiassa ferromagneettisessa aineessa esiintyy spontaania järjestystä myös Curie-lämpötilan yläpuolella. Tällöin dipolit ovat järjestyneet pienissä erillisissä alueissa, ns. domaineissa (engl. domain), joiden magnetoitumat ovat taas satunnaisesti orientoituneet toistensa suhteen.

Antiferromagnetismi ja ferrimagnetismi

Kun aineen magneettiset alkeisdipolit järjestyvät spontaanisti vastakkaisuuntaisiksi vuorottelevaksi järjestykseksi, on kyseessä antiferromagnetismi. Tällöin kokonaismagnetoituma häviää. Faasimuutos paramagnetismiin tapahtuu ns. **Neel-lämpötilassa** T_N .

Jos vuorottelevat magneettiset momentit ovat hieman erisuuruisia, tai niitä on useammanlaisia, kokonaismagnetoituma ei häviä täysin. Tällöin kyseessä on ferrimagnetismi.

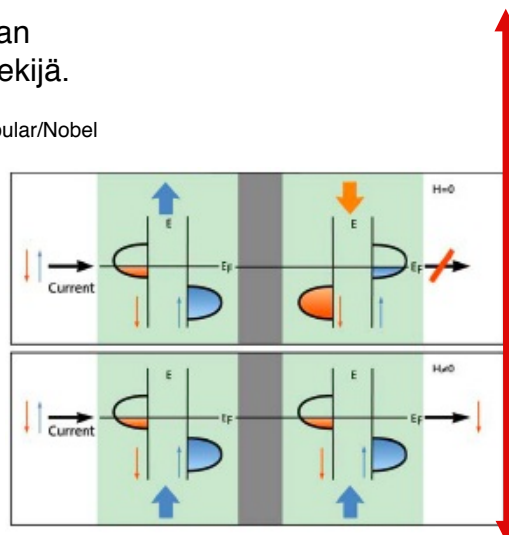
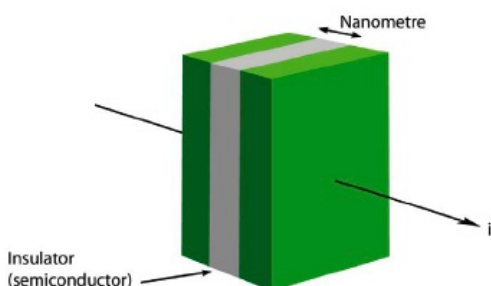
Spintroniikka

Spintroniikaksi sanotaan elektroniikkaa, jossa ei ainoastaan elektronien varaus, vaan myös spin, on merkityksellinen tekijä.

Ks. esim. v 2007 Fysiikan Nobel-palkinto: <http://iki.fi/trantala/popular/Nobel>

Gigantic magneto resistance

Tunneling magnetoresistance (TMR)



10-6 Elektronien energiakaistat (eli -vyöt)

Kiteen periodisuus ja kaistarako (eli vyöaukko)

Kiteen johde-elektronien kokema potentiaali on periodinen eli jaksollinen. Tämä aiheuttaa mm. ne kiteen elektronirakenteen piirteet, jotka erottelevat esim. metallit, puolijohdeet ja eristeet: sallitut energiakaistat ja niiden välissä olevat raot.

Oleellista ei ole kiteen potentiaalin yksityiskohtainen muoto, vaan sen jaksollisuus. Yksielektroniaaltofunktiolle pätee **Bloch'n teoreema** (Felix Bloch, Z.Physik **52**, 555 (1928)): Ideaalikiteen yksielektronifunktiot ovat muotoa

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (10-36)$$

joka on jaksollisella funktiolla $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ moduloitu tasoaalto $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, missä \mathbf{R} on hilavektori, ks. s. 50.

Yksielektroniaaltoyhtälön (1D tai 3D), ks. s. 61,

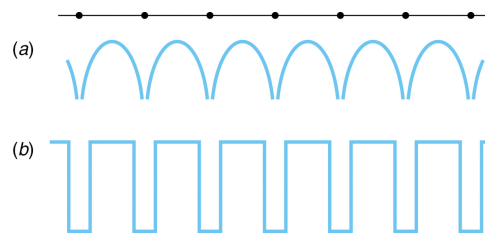
$$-\hbar^2/2m d^2/dx^2 \psi(x) + u(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (10-37)$$

stationääriset ratkaisut ovat siis tasoaltoja

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = A e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \pm B e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = D \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \pm F i \sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}), \quad (10-38)$$

jos potentiaali $u(\mathbf{r})$ on vakio,

mutta Blochin funktioita (10-36), jos potentiaali $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R})$.



Kuva 10-17.

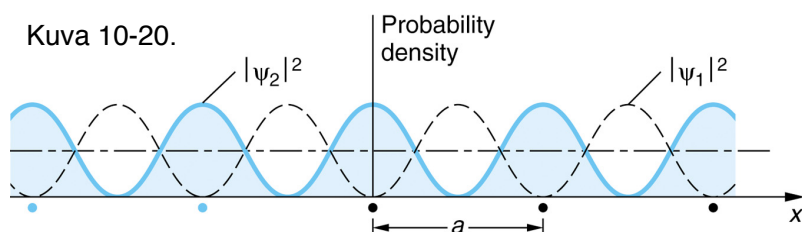
Tarkastellaan kahta seisovaa tasoaltoa, $\psi_1(x) = \sin(kx)$ ja $\psi_2(x) = \cos(kx)$, joilla on sama $E_{\text{kin}}(p) = p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m$, ja kun $k = 2\pi/\lambda$, joiden aallonpituus λ täyttää saman ehdon

$$ka = \pm n\pi, \quad (10-41)$$

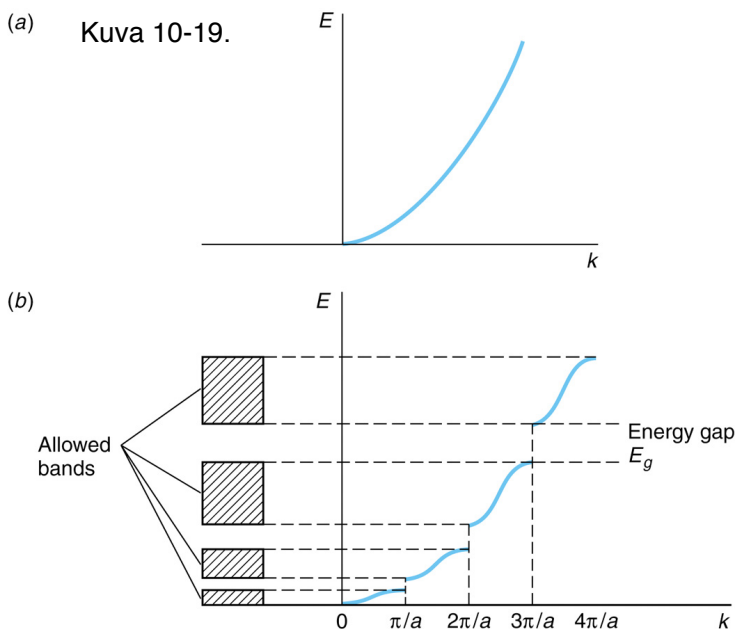
kuin kiteenkin jaksollisuus, missä n on kokonaisluku.

Kuvasta (10-20) nähdään, että atomisydämien attraktiivisessa potentiaalissa tasoallon ψ_2 potentiaalienergia on alempi, kuin aaltofunktion ψ_1 . Tämä siis tapahtuu, kun $k = \pm n\pi/a$, mikä on itse asiassa aalto-opin **Braggin heijastumisehto** aallolle jaksollisesta rakenteesta.

Kuvassa (10-19) on havainnollistettu heijastumisen seuraukset elektronien energian ominaisarvoihin eli sallittujen **kaistojen** (engl. band) syntyminen tai pikemminkin kiellettyjen **energiarakojen** syntyminen (engl. band gap) niiden väleihin.



(a) Kuva 10-19.

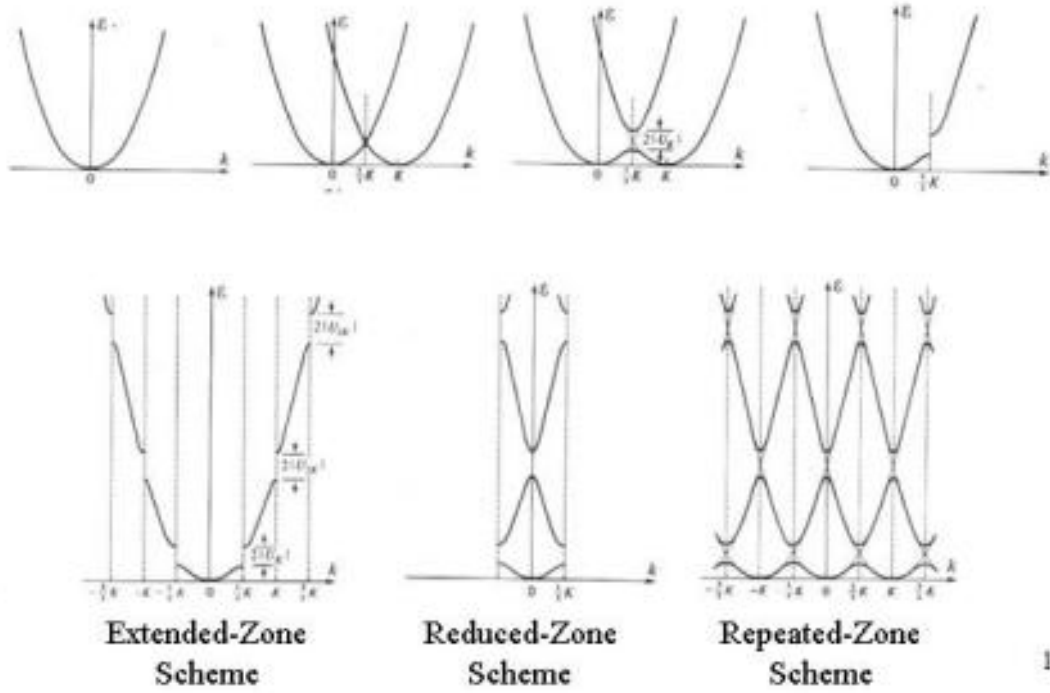


Täsmällisempi analyysi kais-tojen ja rakojen syntymisestä voidaan tehdä tarkastelemalla aaltovektoreiden k muodostamaa jaksollista **kään-teisavaruutta** (engl. reciprocal space).

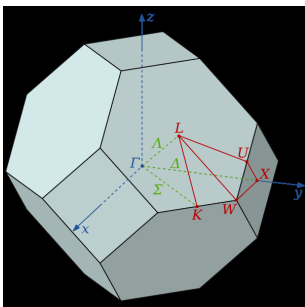
Käänteisavaruuden yksikkökoppi on **1. Brillouinin vyöhyke**.

Täsmällisempi tarkastelu löytyy kaikista kiinteän olomuodon fysiikan oppikirjoista ja luentomateriaaleista:

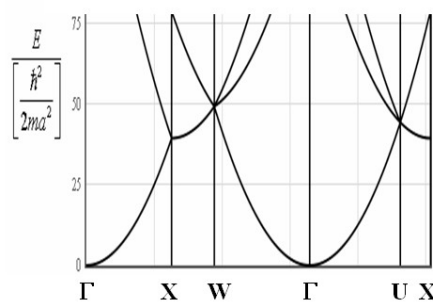
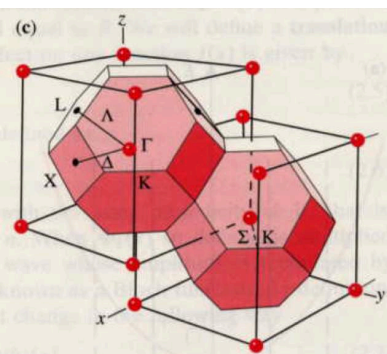
- <http://iki.fi/trantala/opetus/files/KOFB-7203002.Kiinteän.olomuodon.fysiikka.B>
- <http://iki.fi/trantala/opetus/files/PTP-72115.Puolijohdetekniikan.perusteet>
- <http://iki.fi/trantala/opetus/files/SP1-72122.SemiconductorPhysics.I>



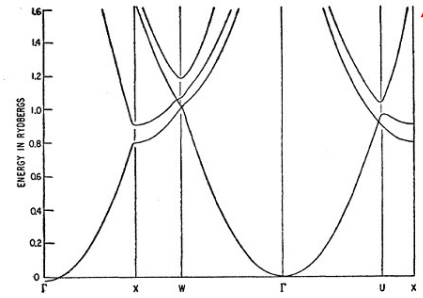
Kolmiulotteinen yleistus käänteisavaruudesta ja kaistoista.



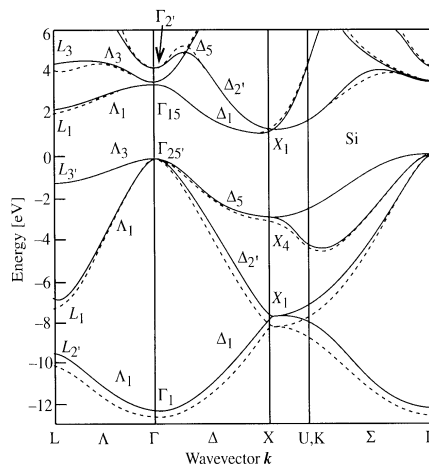
Fcc hilan käänteisavaruuden (bcc) yksikkökoppi eli **1. Brillouinin vyöhyke**.



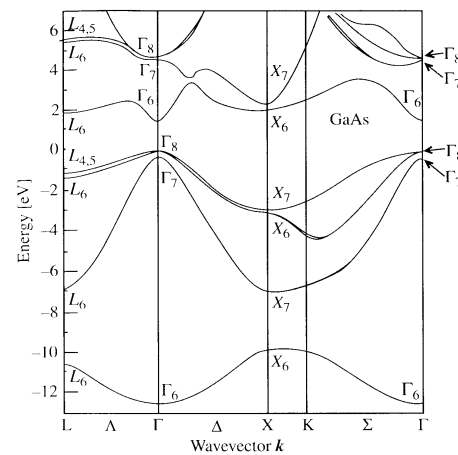
"Tyhjän hilan" malli (fcc).



Alumiinin (fcc) elektronien energiakaistat.



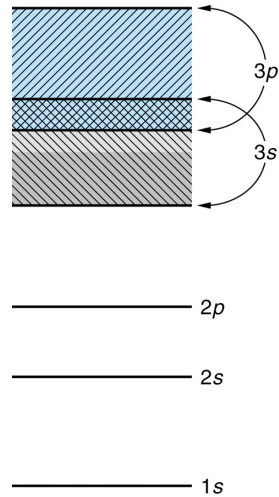
Piini (Si) kaistarakenne.



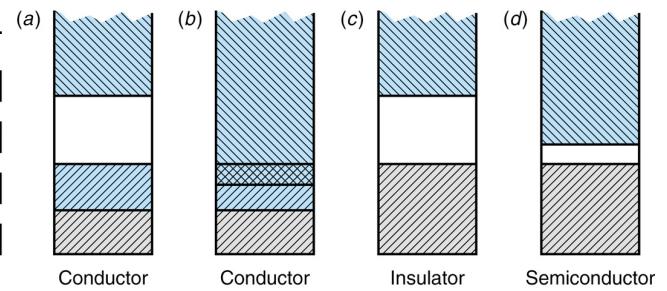
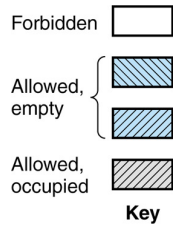
Galliumarsenidin (GaAs) kaistarakenne.

Johteet, eristeet ja puolijohteet

Kaistojen miehitykset, täynnä/vajaa, ja kaistaraut määräävät kiteen luonteen: metalli, puolijohde vai eriste.

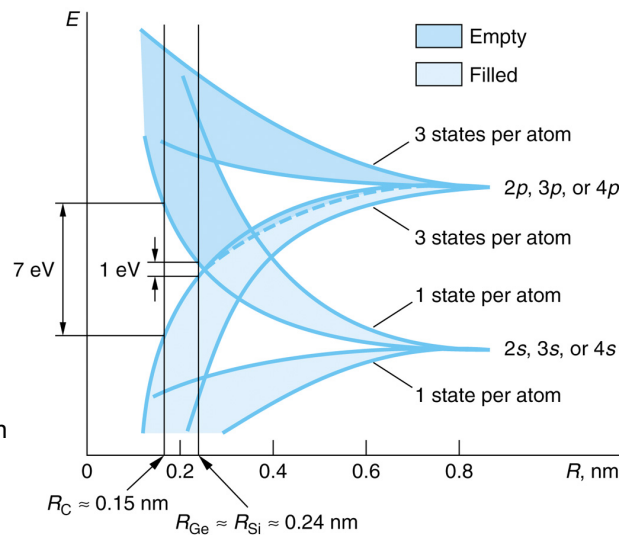


Kuva 10-21. Na- ja Mg-metallien kaistat ja miehitys.



Johteiden Fermi-energia leikkaa sallittujen tilojen tilitiheyden, esim. Na ja Mg kuvassa 10-21.

Kuva 10-23. Timantti-, pii- ja germanium-kiteiden muodostuminen, vrt. kuva sivulla 56.



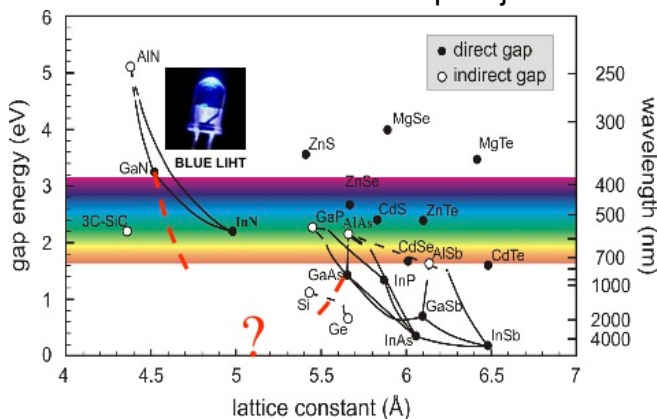
Eristeissä ylin miehitetty kaista eli valenssikaista on täysi ja alin miehittämätön kaista, nk. johtavuuskaista, on tyhjä. Näiden välissä on "suuri" kaistarako (> 2 eV). Puolijohteet ovat eristeitä, joiden johtavuuskaistalla (tai valenssikaistalla) on merkittävä määrä elektroneja (tai nk. aukkoja) varauksenkuljettajina.

Yhdistepuolijohteet (engl. compound semiconductor)

Alkuainepuolijohteita ovat pääasiassa ryhmän IV aineet Si, Ge (ja C), ja binäärisiä yhdistepuolijohteita III-V-, II-VI- ja IV-IV-yhdisteet. Ternäärisissä ja kvaternäärisissä yhdisteissä on kolme ja neljä alkuainekomponenttia.

Alkuainepuolijohteilla on timanttirakenne ja binäärisillä yhdistepuolijohteilla taas tavallisimmin sinkkivälkerakenne. Joillakin II-VI-yhdistepuolijohteilla on kuitenkin tavallisimmin wurtsiitirakenne. Useat yhdisteet voivat esiintyä molempina rakenteina.

Seossuhteilla voidaan säätää puolijohteiden ominaisuuksia halutuiksi.



Material	E_g (eV)			Material	E_g (eV)		
	0 K	293 K	κ		0 K	293 K	κ
Si	1.15	1.11	11.8	CdTe	1.56	1.44	10.2
Ge	0.74	0.67	15.9	PbS	0.28	0.37	17.0
Te	-	0.33	-	InP	1.41	1.27	12.4
GaAs	1.53	1.35	13.1	CdSe	1.85	1.74	10.1
InSb	0.23	0.16	17.8	GaP	2.40	2.24	11.1
ZnS	-	3.54	5.2	PbTe	0.19	0.25	30.1

Itseispuolijohteet

Itseispuolijohteiksi (engl. intrinsic semiconductor) sanotaan sellaisia puolijohteita, joiden **varauksenkuljettajat syntyvät termisessä virityksessä kaistaraon yli** valenssikaistasta johtavuuskaistalle. Varauksenkuljettajina toimivat tällöin sekä johtavuuskaistalle siirtyneet elektronit että valenssikaistalle syntyneet aukot. Tällöin elektroni- ja aukkokonsentraatioille (eli -tiheyksille) pätee $n = p = n_i$. Johtavuus on tällöin

$$\sigma = ne^2\tau_e / m_e + pe^2\tau_h / m_h,$$

missä massat ovat varauksenkuljettajien efektiivisiä massoja **Johtavuus riippuu erittäin voimakkaasti lämpötilasta**, koska elektronien ja aukkojen tiheydet n ja p riippuvat siitä.

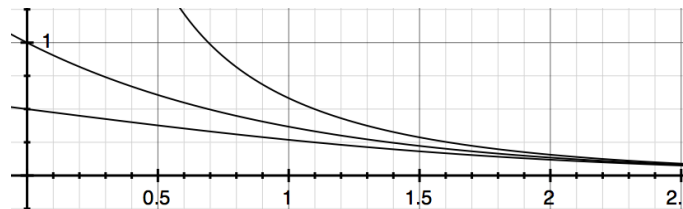
Itseispuolijohteiden **Fermi-energia on kaistaraon puolivälissä** likimain ja **elektronit noudattavat Fermi-Dirac-jakautumaa. Jakautuman "häntää" johtavuuskaistassa voidaan approksimoida Boltzmannin jakautumalla:**

$$f_n(E) = 1 / [1 + \exp[(E-E_F)/k_B T]] \approx \exp[-(E-E_F)/k_B T], \text{ kun } (E-E_F) \gg k_B T.$$

Sama approksimaatio voidaan tehdä aukkojen jakautumafunktiolle valenssikaistassa,

$$\begin{aligned} f_p(E) &= 1 - f_n(E) \\ &= 1 / [1 + \exp[(E_F-E)/k_B T]] \\ &\approx \exp[-(E_F-E)/k_B T], \end{aligned}$$

kun $(E-E_F) \gg k_B T$.

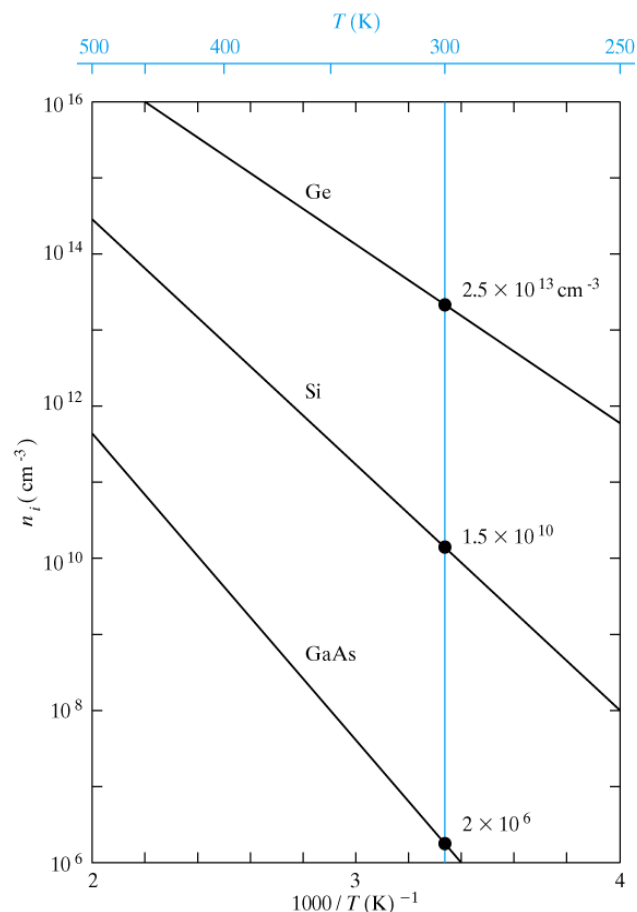


Itseispuolijohteiden **varauksenkuljettaja- eli elektroni- ja aukkokonsentraatiot** ovat yhtäsuuret

$$n_i = n = n_o e^{-(E_C-E_F)/kT} = p = p_o e^{-(E_F-E_V)/kT}$$

ja Fermi-energia on (noin) kaistaraon keskellä.

Varauksenkuljettajakonsentraatiot riippuvat lämpötilasta eksponentiaalisesti "aktivaatioenergiana" $(E_C-E_F) = E_g/2$.



Varauksenkuljettajien efektiivinen massa

Etsitään elektronien kaistarakenteen vaikutukset huomioonottava *dynamiikkaan liittyvä efektiivinen massa sovittamalla elektroniaallon liiketilojen muutokset noudattamaan klassillista Newtonin liikeyhtälöä.*

Elektroniaallon ryhmänopeus on (1-dimensioisena) $v_g = 1/\hbar dE(k)/dk$ ja toisaalta liikemäärä on $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Tarkastellaan nyt sähkökentän aiheuttaman voiman \mathbf{F} vaikutusta elektronin liikkeeseen

		Germanium	Silicon	GaAs
Smallest energy bandgap at 300 K	E_g (eV)	0.66	1.12	1.424
Electron effective mass for density of states calculations	$\frac{m_{e,dos}^*}{m_0}$	0.55	1.08	0.067
Hole effective mass for density of states calculations	$\frac{m_{h,dos}^*}{m_0}$	0.37	0.811	0.45
Electron effective mass for conductivity calculations	$\frac{m_{e,cond}^*}{m_0}$	0.12	0.26	0.067
Hole effective mass for conductivity calculations	$\frac{m_{h,cond}^*}{m_0}$	0.21	0.386	0.34

$$1/m^* = 1/\hbar^2 (d^2E/dk^2) \quad (10-42)$$

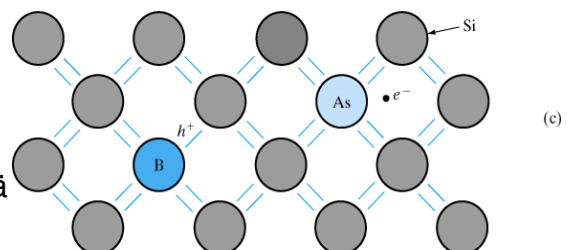
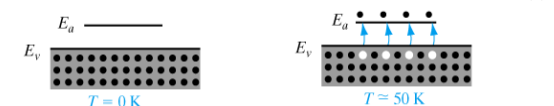
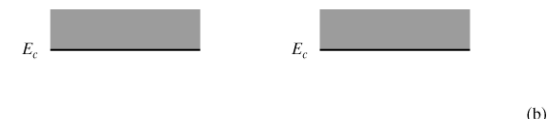
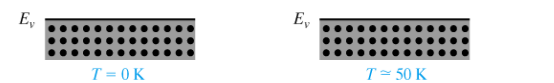
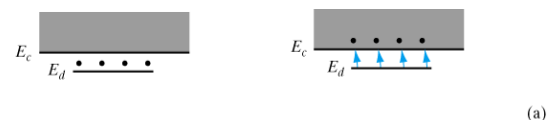
Aukot varauksenkuljettajina ovat "puuttuvia elektroneja". Sen vuoksi aukkojen varaus ja efektiivinen massa ovat vastakkaismerkkisiä. Elektronienkin efektiivinen massa saa negatiivisia arvoja.

10-7 Seostepuolijohteet (engl. impurity semiconductors)

Kun piitä, joka on IV ryhmän alkuaine *seostetaan* (engl. doping) V ryhmän alkuaineella, esim. As, siten, että As korvaa joitakin Si atomeja, jää As atomien viidennet valenssielektronit löyhästi sidotuiksi (0.054 eV) ja siten helposti vapautuviksi varauksenkuljettajiksi. Tällöin sanotaan As-atomeja elektronien luovuttajiksi eli *donoreiksi* (engl. donor).

Vastaavalla tavalla seostamalla piitä III ryhmän alkuaineella, esim. boorilla B, jää sidoksista puuttumaan yksi elektroni jokaista seoste- eli *epäpuhtausatomi* kohti. Tällainen seosteatomi, ns. *akseptori* (engl. acceptor) voi nyt ottaa naapurinsa elektronin luovuttaen siten *aukon* naapurilleen ja varauksenkuljettajaksi.

Seostamalla aikaansaadut varauksenkuljettajat vapautuvat jo alhaisissa lämpötiloissa, joten johtavuuden lämpötilariippuvuutta ei juurikaan esiinny tietyllä lämpötila-alueella.



Donorin viidennen elektronin "orbitaali" on vetyatomin s-orbitaalin kaltainen, joten se voidaan ratkaista vetyatomin S-yhtälön avulla. Vetyatomin elektronin energiat ovat $E_n = -E_1^H 1/n^2 = -1/2 m_e (e^2/K\hbar)^2 1/n^2$ ja "ratojen säteet" $\langle r_n \rangle = (\hbar K / m_e e^2) n^2 = a_0 n^2$, missä $E_1^H = 13.6 \text{ eV}$ ja $a_0 = 0.0529 \text{ nm}$, kun $K = 4\pi\epsilon_0$. Tällöin puolijohteessa donorin elektronin massa korvataan efektiivisellä massalla $m_e \rightarrow m^*m_e$ ja Coulombin vuorovaikutuksessa otetaan huomioon väliaineen permittiivisyys $K = 4\pi\epsilon_0 \rightarrow 4\pi\epsilon_0\kappa$. Silloin donorin elektronille puolijohteessa

$$E_n = -m^*/\kappa^2 (E_1^H 1/n^2) \quad (10.43)$$

ja

$$\langle r_n \rangle = \kappa/m^* (a_0 n^2). \quad (10.44)$$

Tyypillisesti epäpuhtaustilojen energiat ovat 0.01 – 0.05 eV johtavuuskaistan alareunasta tai valenssikaistan yläreunasta.

Esim. 10-9. Tarkastele germaniumin (Ge) donoritasoja ja aaltofunktioiden "kokoa".

Hall-ilmiö

Kun magneettikenttä vaikuttaa sähkövirran varauksenkuljettajien liikkeeseen, niin johtimeen muodostuu kenttää ja virtaa vastaan kohtisuoraan suuntaan jännite, ns. *Hall-jännite* V_H . Hall-jännitteen syntyminen perustuu varauksenkuljettajiin kohdistuvaan Lorentz-voimaan

$$\mathbf{F} = q (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}).$$

Tarkastellaan seuraavassa virrankulkua x-suunnassa tilanteessa, jossa magneettikenttä on $\mathbf{B} = B_z \hat{\mathbf{k}}$. Tällöin $F = qE_H + qvB = 0$, josta seuraa

$$|E_H| = vB = j/nq B = R_H j B,$$

missä $R_H = 1/nq$ on ns. *Hall-vakio* (engl. Hall coefficient).

On huomattavaa, että *Hall-jännitteen merkki paljastaa varauksenkuljettajien varauksen merkin*.

Hall-vakion mittauksella voidaan määrittää varauksenkuljettajakonsentraatio

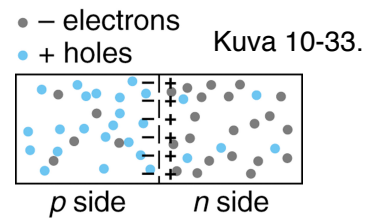
$$n = 1/q R_H = J_x B_z / qE_y.$$

10-8 Puolijohdeliitos ja sen sovellutuksia

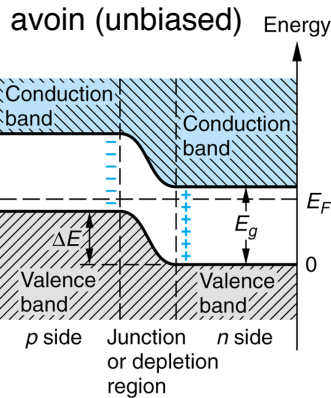
Pn-liitos (engl. pn junction) on tärkein toiminnallinen osa monissa puolijohdekomponenteissa.

Liitoksessa muodostuu potentiaalivalli (engl. barrier) $\Delta E = qV_0$ tai liitospotentiaali (engl. contact potential) varauksenkuljettajille, kun p- ja n-osien Fermi-tasot asettuvat samaan potentiaaliin.

Valli syntyy liitoksen läpi tapahtuvan varauksenkuljettajien diffuusion aiheuttaman varausepätasapainon seurauksena, sillä varausepätasapaino muodostaa varausepätasapainoa vastustavan potentiaalivallin V_0 .



Diodi myötä (forward)



vasta (reverse)

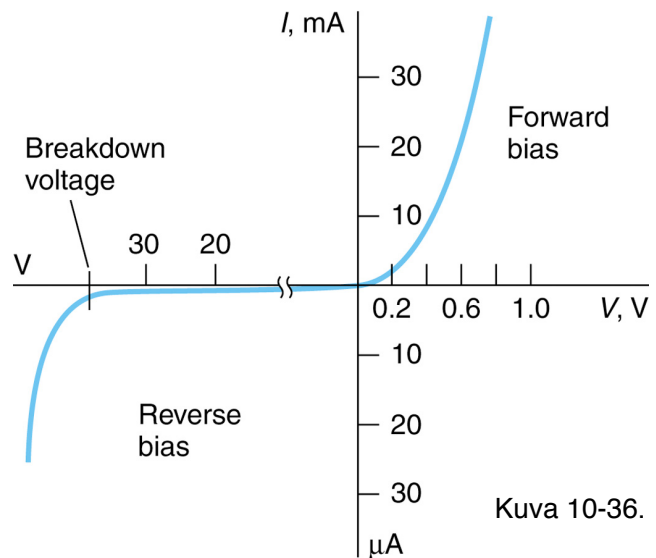
Kuva 10-34.

Em. liitosilmiöiden seurauksena pn-liitoksen eli diodin virta-jänniteominaiskäyrä on eksponenttikäyrä

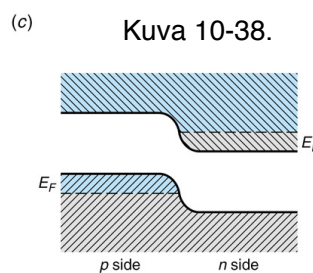
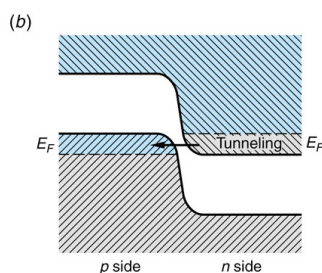
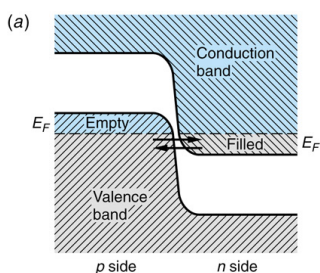
$$I = I_0 (e^{qV/kT} - 1) \quad (10.49)$$

Tästä on seurauksena diodin tasasuuntaava ominaisuus.

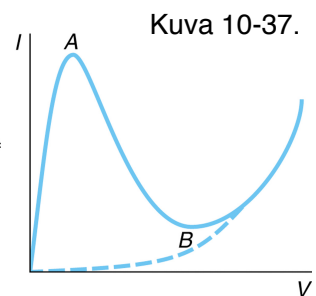
Erittäin voimakkaalla seostuksella voidaan valmistaa tunnelidiodi, jossa virta kulkee ensin vain sopivan pienellä myötäkynnällä. Tunnelidiodissa varauksenkuljettajat tunnoituvat liitoksen potentiaalivallin läpi.



Kuva 10-36.



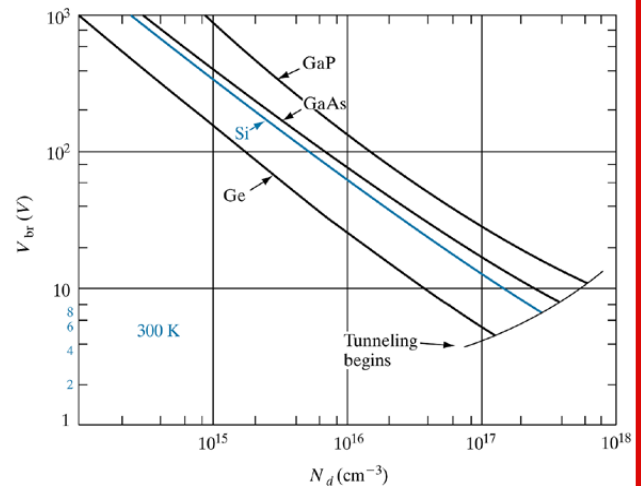
Kuva 10-38.



Kuva 10-37.

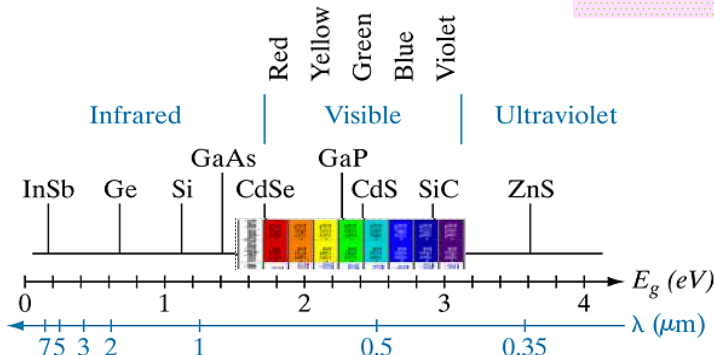
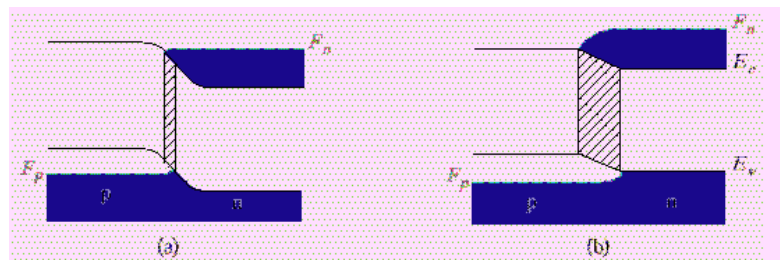
Jos diodin estosuuntainen jännite kasvaa riittävän suureksi, tapahtuu ns. läpilyönti (engl. reverse breakdown). Läpilyönti ei välttämättä vahingoita diodia, jos virtaa rajoitetaan niin, etteivät ohmiset häviöt kuumenna liitosta liiaksi. Läpilyönti-ilmiötä voidaankin itse asiassa käyttää hyväksi esim. jännitteen "reguloinnissa".

Läpilyöntejä on kahta päätyyppiä: Zener-ilmiö ja avalanche-läpilyönti. **Zener-läpilyönti** voi tapahtua suurilla seostuksilla, jolloin tyhjennysalue on ohut. Tällöin **varauksenkuljettajat voivat tunnetuista tyhjennysalueen läpi**, kun p-puolen valenssikaistan yläreunan elektronien energiatasot tulevat samalle korkeudelle kuin n-puolen johtavuuskaistan alareunan elektronien energiatasot. **Avalanche-läpilyönti** (vyöryilmiö) tapahtuu, kun varauksenkuljettajat saavat liitosalueen suuressa sähkökentässä riittävästi energiaa irrottaakseen atomeista törmäyksillään lisää varauksenkuljettajia.



Valoa emittoiva diodi, LED, ja aurinkokenno

Voimakkaasti myötäsuuntaan kytketyssä pn-liitoksessa voidaan saada aikaan runsas elektroni–aukko-parien rekombinaatio ja valon (IR, näkyvä, UV) emissio.



Aurinkokennon toiminta on tavallaan käänteinen: biasoimattomaan liitokseen valon absorption synnyttämät eh-parit, joutuvat vastakkaisille puolille liitosta saaden aikaan jännitteen tai virran, riippuen diodin kytkennästä.

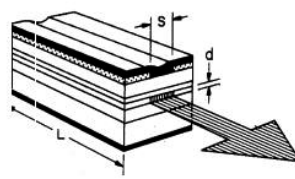
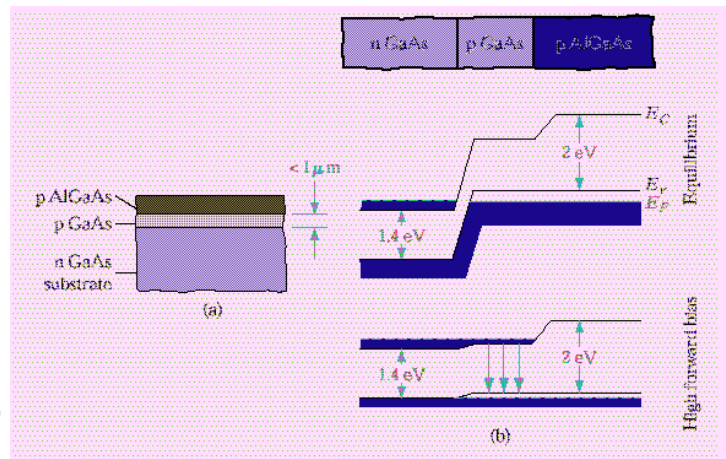
LASER

Puolijohteessa syntyvää elektronien ja aukkojen rekombinaatiosäteilyä voidaan käyttää lasertoiminnassa helposti, koska viritysmekanismi (pumppaus) saadaan tehokkaasti toteutetuksi sähkövirralla. Elektroneja ja aukkoja on tuotetaan paljon samalle alueelle pn-liitoksella, heteroliitoksella tai kvanttikaivolla.

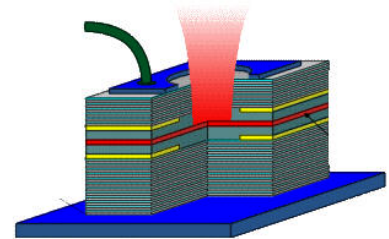
Kvanttikaivorakenne (engl. quantum well, QW) eli "hiukkanen laatikossa" on yksinkertainen, mutta tehokas.

Puolijohdelasereita käytetään miltei kaikessa elektroniikassa ja massiivisesti tiedon tallennuksessa, lukemisessa ja siirtämisessä.

Yleensä ne ovat kooltaan varsin pieniä, tyypillisesti luokkaa $0.1 \times 0.1 \times 0.3 \text{ mm}^3$. Niitä on helppo moduloida yksinkertaisen pumppausmenetelmän kautta.



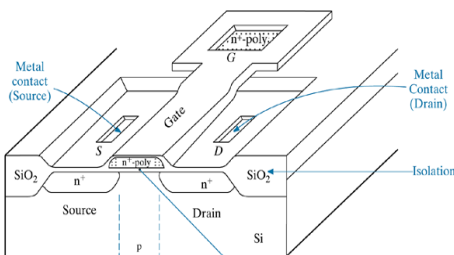
Traditional edge-emitter



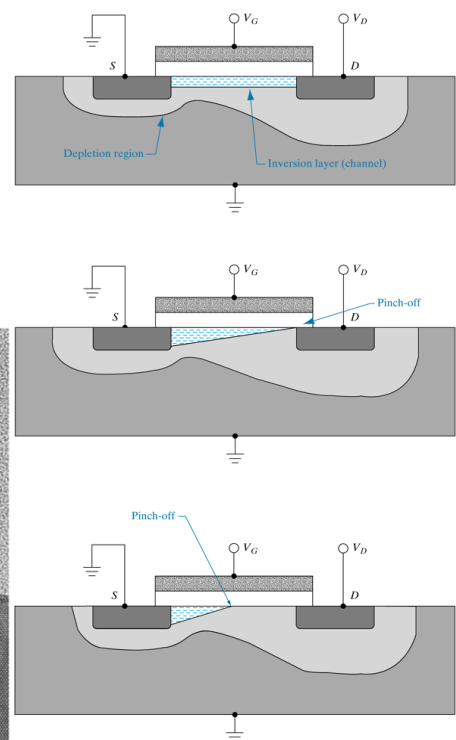
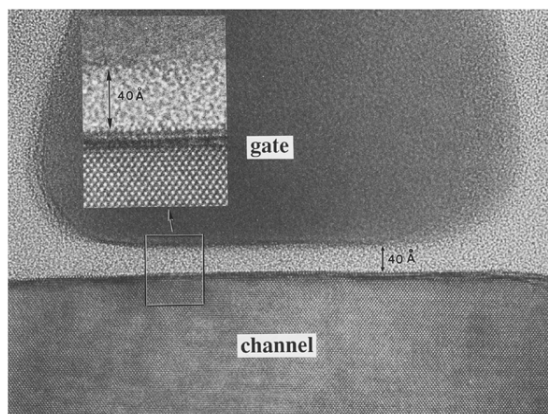
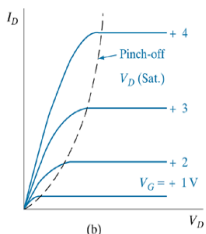
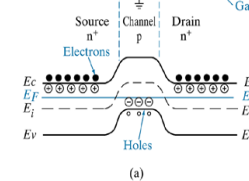
Novel surface-emitter

Kanavatransistorit

Tarkastellaan seuraavaksi kanavatransistorien (engl. field-effect transistor, FET) rakennetta ja toimintaperiaatteita lyhyesti. Kanavatransistorin *lähteen* (engl. source) ja *nielun* (engl. drain) yhdistää *kanava* (engl. channel), jossa kulkevaa virtaa voidaan ohjata *hilan* (engl. gate) jännitteellä.



Kanavatransistoreita voidaan valmistaa useilla eri tekniikoilla – **JFET**, **Schottky FET**, **MOSFET**: **IGFET**, **MISFET**



10-9 Suprajohtavuus (engl. superconductivity)

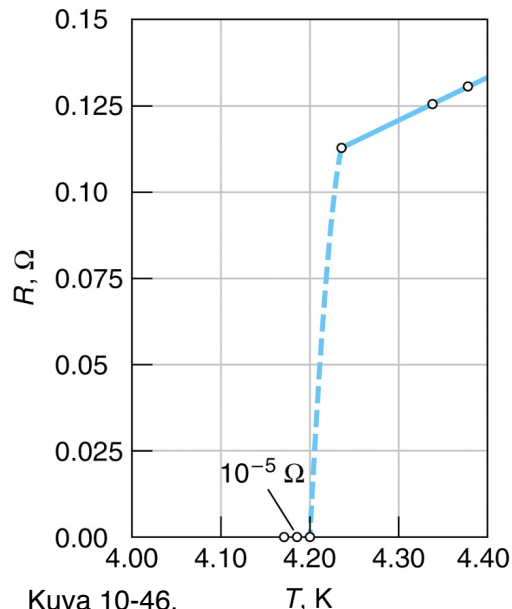
Monien alkuainemetallien ja lukuisten seosteiden ja yhdisteiden stabiili tila on hyvin alhaisissa lämpötiloissa *suprajohdetila* eli S-tila, jossa **aine menettää sähköisen resistiivisyytensä**. Korkeammissa lämpötiloissa aineen sanotaan olevan normaalitilassa eli N-tilassa. Aineita, joilla on olemassa suprajohdetila sanotaan **suprajohteiksi** (engl. superconductor). Suurten paineiden alaisina tai ohuina kalvoina saadaan S-tilaan useat sellaisetkin aineet, jotka eivät muuten olisi suprajohteita.

Suprajohtavan elohopean resistiivisyyden ($\rho = 0$) häviämisen havaitsi H. Kamerlingh Onnes vuonna 1911. S-tilassa olevan aineen resistiivisyys ei ole ainoastaan mitättömän pieni, vaan todella nolla (tarkimpimpienkin mitausten mukaan). Vuosikausia jatkuneissa kokeissa on todettu suprajohderenkaassa kulkevan sähkövirran, ns. **supravirran** (engl. super current), vaimenemista kuvaavan aikavakion arvoksi ainakin 10^5 vuotta.

S/N-transition lämpötila T_c alenee magneettikentän läsnäollessa ja lopulta kentän kasvaessa arvoon B_c transitiota ei tapahdu ollenkaan. Riippuvuus on likipitään muotoa

$$B_c(T) = B_c(0) (1 - T^2/T_c^2),$$

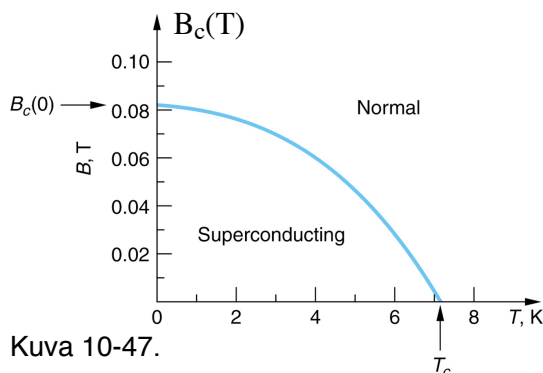
ks. kuva 10-47.



Kuva 10-46.

Meissner-ilmiö

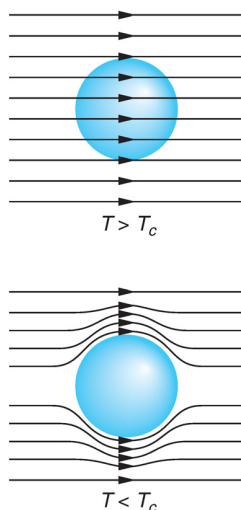
Supravirta ei ole sähkökentän ylläpitämä, joten resistiivisyyden puuttuminen ei ole riittävä määritelmä suprajohteelle. Jos suprajohteen S-tila olisi "vain" täydellinen johde, se myös säilyttäisi N-tilassaan olevan magneettivuontiheyden S-tilaan muuttumisensa jälkeen. Näin ei kuitenkaan tapahdu, vaan N–S-transitiossa aineessa oleva magneettivuontiheys aina häviää kokonaan, ohutta tunkeumakerrosta λ lukuunottamatta.



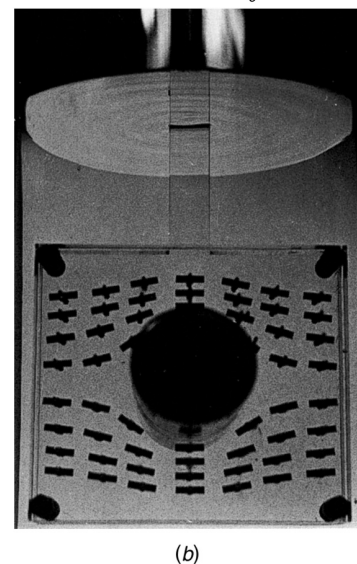
Kuva 10-47.

Kuva 10-48.

Suprajohteiden merkittävämpi ominaisuus onkin W. Meissnerin ja R. Ochsenfeldin vuonna 1933 havaitsema **täydellinen diamagneettisuus** ($\chi = -1$, $\mu_r = \chi + 1 = 0$). Sen voidaan ajatella olevan seurausta suprajohteeseen helposti indusoituvista virroista, jotka kumoavat aineeseen tunkeutuvan ulkoisen magneettivuon tiheyden.



N- ja S-tilojen vapaiden energioiden ero on $B_c^2 / 2\mu_0$, ja siksi transitiio tapahtuu lämpötilassa T magneettivuon tiheydellä $B_c(T)$.



(b)

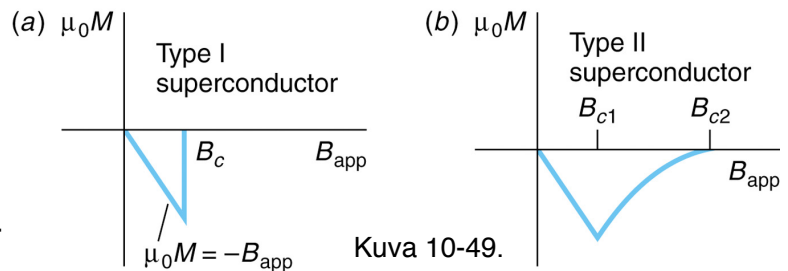
Suprajohteiden lajijako

Laji I (eli tyyppi I); $\xi > \lambda$

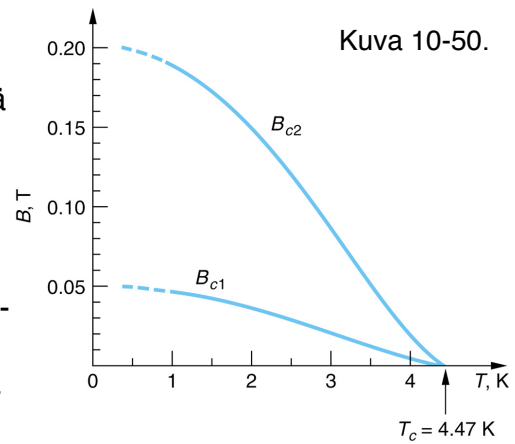
S-tilan pintaenergia on positiivinen, josta seuraa, että S- ja N-tilojen välinen rajapinnan pinta-ala pyrkii minimoitumaan. Sen vuoksi lajin I suprajohteiden S-tila on tyypillisesti koostumukseltaan ja ominaisuuksiltaan homogeeninen. Se on täysin diamagneettinen ohutta tunkeumakerrosta lukuunottamatta. Lajin I suprajohteille on tyypillistä jyrkkä transiatio lämpötilan T_c tai kentän B_c kohdalla, ja niitä kutsutaan pehmeiksi suprajohteiksi.

Laji II (eli tyyppi II); $\xi < \lambda$

S-tilan pintaenergia on negatiivinen, josta seuraa, että S- ja N-tilojen välinen rajapinnan pinta-ala pyrkii maksimoitumaan. Sen vuoksi lajin II suprajohteiden S-tila voi olla koostumukseltaan heterogeeninen tietyissä olosuhteissa. Vakiolämpötilassa T_c :n alapuolella S-tilalla on kaksi kynnyksenttä, B_{c1} ja B_{c2} , joiden välisellä alueella esiintyy N- ja S-tilojen sekatiila. Näitä kutsutaan koviksi suprajohteiksi.

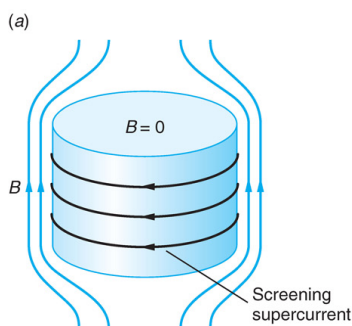


Kuva 10-49.

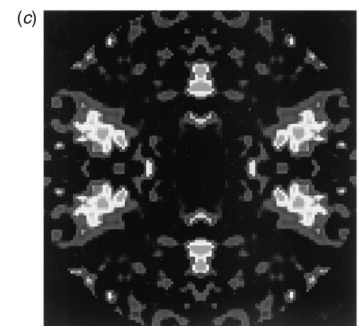
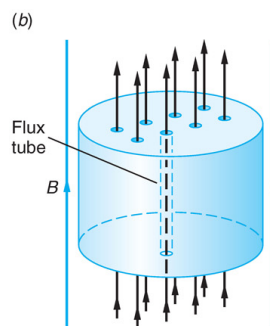


Kuva 10-50.

Sekatilassa S- ja N-tilojen välinen rajapinta on suuri, kun aine on asettunut geometrisesti säännönmukaiseen kentän suuntaisten "vorteksien" muodostamaan rakenteeseen.



Kuva 10-51.



Tyyppin II suprajohteet "kestävät siis paremmin" korkeita magneettikenttiä ja siksi niitä voidaan käyttää sähkömagneettien käämilankojen materiaaleina korkeiden magneettikenttien aikaansaamiseksi.

Table 10-6 T_c and B_c values for some type I and type II superconductors					
Type I element	T_c (K)	B_c (at 0 K; T)	Type II compound	T_c (K)	B_{c2} (at 0 K; T)
Al	1.175	0.0105	Nb ₃ Sn	18.1	24.5
Cd	0.517	0.0028	Nb ₃ Ge	23.2	34.0
Hg	4.154	0.0411	NbN	16.0	15.3
In	3.408	0.0282	V ₃ Ga	16.5	35.0
Nb	9.25	0.2060	V ₃ Si	17.1	15.6
Os	0.66	0.0070	PbMoS	14.4	6.0
Pb	7.196	0.0803	CNb ₂	9.1	0.06
Sn	3.722	0.0305	MgB ₂	39.0	16
Tl	2.38	0.0178	Rb ₃ C ₆₀	29.0	?
Zn	0.85	0.0054	Cs ₂ RbC ₆₀	33.0	?

BCS-teoria

Suprajohteiden S-tilan elektroniominaislämpöä koskevat havainnot viittasivat siihen, että niissä esiintyy puolijohteiden elektroni–aukkoparien kaltaisia hiukkaspareja. L.N. Cooper osoitti, että kaksi Fermi-energian yläpuolelle viritettyä elektronia voivat kytkeytyä hiukkaspariiksi, jos ne kokevat attraktiivisen vuorovaikutuksen, riippumatta siitä kuinka heikko tuo vuorovaikutus on. Tällaisen parin, ns. Cooperin parin, kokonais-spin häviää ja se on stabiilein silloin kun sen painopiste on levossa eli elektronien aaltovektorit ovat yhtä suuret, mutta vastakkaisuuntaiset. Cooperin pari voi liikkua, kunhan sen kineettinen energia ei ylitä parin sidosenergiaa, jolloin Cooperin pari hajoaisi.

J. Bardeen, L.N. Cooper ja J.R. Schrieffer esittivät vuonna 1957 suprajohtavuuden ns. BCS-teorian, joka perustuu Cooperin pareihin varauksenkuljettajina. Teoria on sillä tavoin yleinen, ettei siinä oleteta mitään elektronien välisen attraktiivisen vuorovaikutuksen alkuperästä.

Transitiolämpötilan T_c riippuvuus aineen isotooppien massoista M (engl. isotope effect),

$$M^\alpha T_c = \text{vakio}, \tag{10.55}$$

viittaa siihen, että hilavärähtelyt eli fononit ovat tekijänä Cooperin parien muodostumismekanismissa. Attraktiivisen elektroni–fononi–elektroni-vuorovaikutuksen voidaan ajatella syntyvän siten, että toisen elektroniaallon ajatellaan sijoittuvan energialtaan edullisesti ensimmäisen elektroniaallon polarisoimaan ionivarausten jakautumaan. Tämä vuorovaikutus on suurin sellaisten elektronien välillä, joiden spinit ja aaltovektorit ovat vastakkaiset.

Cooperin parit ovat koherentteja siten, että niiden energia ja liikemäärä ovat keskenään samat ja niiden aaltofunktiot ovat samassa vaiheessa. Cooperin parien "koko" ξ voi olla luokkaa μm , joten hyvin suuren määrän pareja aaltofunktiot ovat "päällekkäin". Suure ξ on ns. koherenssipituus.

Table 10-7 Experimental values of α for a few superconductors

Material	α	Material	α
Cd	0.32	Nb ₃ Sn	0.08
Hg	0.50	Os	0.15
Pb	0.49	Zn	0.45

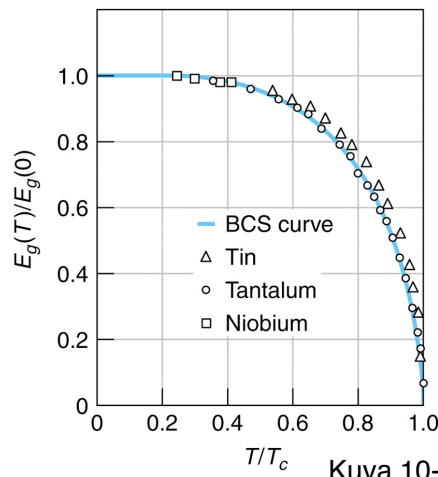
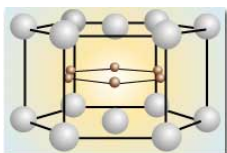
Data from C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. (New York: Wiley, 2005).

Cooperin parit ovat bosoneita ja voivat siksi miehittää samoja alempia energiatiloja. Tällaisen bosonijoukon kokonaisenergia minimoituu, kun sen kollektiivinen aaltofunktio kirjoitetaan Cooperin parien avulla yksittäisten elektronien tilojen sijaan. Energian minimoitumisen vuoksi Fermi-energian lähiympäristöön syntyy ns. "suprajohteen gap"

$$E_g \approx 3.53 kT_c. \tag{10.56}$$

Tämä on myös se energia, joka tarvitaan Cooperin parin hajoittamiseen kahdeksi elektroniksi.

Eräs, äskettäin löydetty "perinteinen suprajohde" on MgB₂, $T_c = 39 \text{ K}$.



Kuva 10-53.

Korkean lämpötilan suprajohtavuus (engl. high- T_c superconductivity)

Vuonna 1986 J.G. Bednorz ja K.A. Müller löysivät uudenlaisen suprajohtavan oksidin, $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, jonka $T_c = 30$ K. Pian sen jälkeen löydettiin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, jonka $T_c = 92$ K. Taulukossa 10-8 on sen jälkeen löydettyjä näitä ns. korkean lämpötilan suprajohteita. Nämä suprajohteet ovat tyyppiä II.

On syytä huomata, että nestemäisen typen lämpötila on 77 K, minkä vuoksi useat näistä uusista suprajohteista ovat melko helposti käytettöön otettavissa.

Vaikka BCS-teoria näyttäisikin olevan muuten kelvollinen selittämään myös korkean lämpötilan suprajohtavuuden, "korkean lämpötilan Cooperin parien" syntymekanismeja ei vielä tunneta.

Table 10-8 Critical temperatures of some high T_c Cu- and Fe-based superconductors

Material	T_c (K)
LaFeAs(O,F)	26
LaBaCuO	30
La_2CuO_4	40
CeFeAs(O,F)	41
SmFeAs(O,F)	55
Liquid N_2 boils	77
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	92
$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	92.5
$\text{C}_{60}(\text{CHBr}_3)$	117
BiSrCaCuO	120
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	120
$\text{Hg}_8\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$	138

Strontium ruthenate (Sr_2RuO_4) forms a layered perovskite structure. As shown in the upper panel, the crystal's RuO_2 layers are separated by Sr layers, and each Ru ion is enclosed in an octahedral cage of oxygen ions. The same structure is also found in La_2CuO_4 , which is the parent compound of the high- T_c superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$. Despite their structural similarity, the ruthenate and the cuprate have very different electronic properties: Sr_2RuO_4 is strongly metallic and a superconductor at low temperature, whereas La_2CuO_4 is an antiferromagnetic insulator. The lower panel shows the configuration of the orbitals responsible for the superconductivity of Sr_2RuO_4 , namely, the 4d t_{2g} orbitals.

