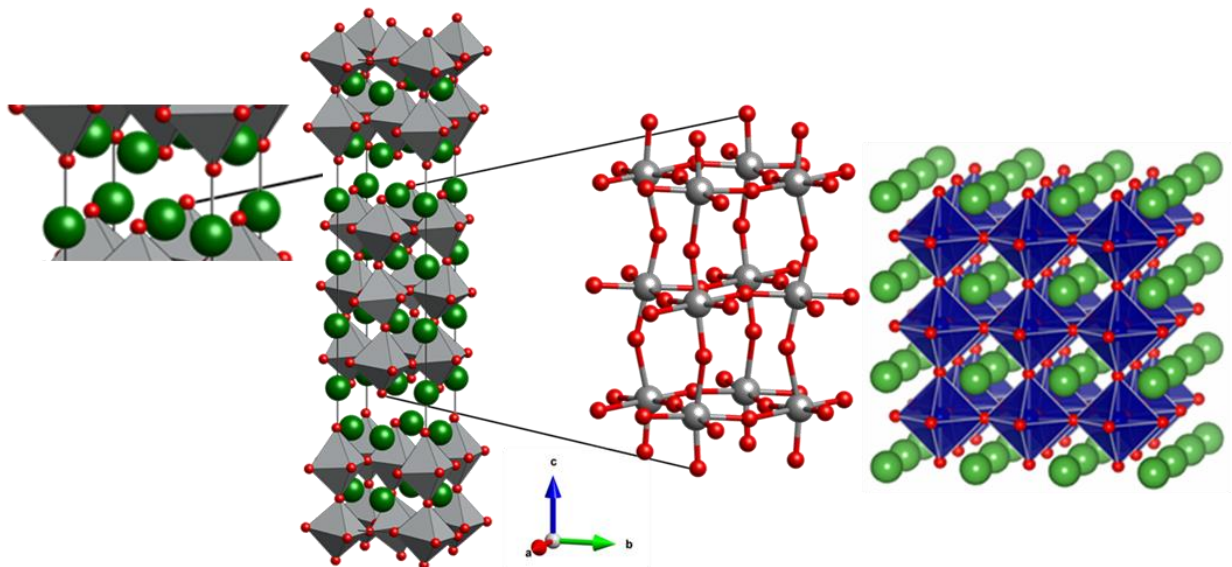


Oppgave 1-S (struktur)

Vi gjør her noen betraktninger over krystallstruktur og kjemisk binding. I figuren under vises skisser av to beslektede strukturtyper; Ruddlesden-Popper RP3 typen (venstre) og perovskitt typen (høyre), med respektive sammensetninger $A_4B_3O_{10}$ og ABO_3 . B-atomene har oktaedrisk koordinasjon i begge tilfeller. Ved nøye å betrakte figuren, ser du at RP3 strukturen har trippel lag med perovskitt type struktur som er stablet langs den vertikale c-aksen [001]. Videre ser du at atomarrangementet som skiller slike trippel-lag ikke er av perovskitt-typen, se forstørret utsnitt helt til venstre i figuren. Røde små kuler angir oksygenatomer, grønne store kuler angir A atomer, grå store kuler og grå/blå oktaedre angir B atomer.



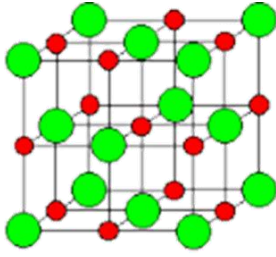
Ruddlesden-Popper RP3; $A_4B_3O_{10}$

ABO_3 perovskitt

a) Vi ser først på perovskitt-type forbindelsen $SrTiO_3$; A = Sr(II) og B = Ti(IV). Gjør betraktninger basert på elektronegativitet og ladningstetthet, og angi hvordan du vil beskrive kjemisk binding mellom Sr-O atomene og mellom Ti-O atomene med hensyn på ionisk og kovalent karakter.

Strontium er langt mer elektropositivt enn titan. Sr(II) er et stort kation, mens Ti(IV) er mindre (pga plassering mer til høyre i periode fire). Ladningstettheten og dermed polariserende evne er langt større for Ti(IV) enn for Sr(II) – Fajans regler + Z^2/r betraktninger. Dermed konkluderes at Sr- er mer ionisk, og Ti-O er mer kovalent i bindingskarakter.

b) Vi tenker oss heretter at A = La(III) og B = Co(III). Vi setter fokus på RP3 fasen, det vil si $La_4Co_3O_{10}$. Betrakt venstre utsnitt i figuren over. Dette viser atomarrangementet mellom to triple perovskitt-lag. Forklar hvorfor man kan hevde at dette er et segment med NaCl-liknende struktur. Tenk deg her at utsnittet representerer kun en halv NaCl-type enhetscelle vertikalt; langs [001], men utgjør en full NaCl-type enhetscelle i ab-planet (du kan her anta at $a = b$ og at alle vinkler er 90° ; samt at høyden (h) på utsnittet, «laget», er $h = a/2$).



Vi ser fra figuren at dette segmentet har et atomarrangement som tilsvarer det som er i NaCl-strukturen dersom man kun ser på en (øvre/nedre) halvdel av dennes enhetscelle.

c) Betrakt NaCl-type strukturen ut fra kulepakkingsmodellen. Hvilke hulrom finnes i NaCl-type strukturen som potensielt vil kunne tenkes å fylles med egnede atomer? Hvor mange slik hulrom/posisjoner finnes det i en halv enhetscelle av NaCl-type struktur?

NaCl-type struktur er basert på ccp (kubiske tetteste kulepakking) av anionkuler, med kation (Na^+) i 100% av oktaederhullene. Det er ett oktaederhull pr pakkekule, og to tetraederhull pr pakkekule. En enhetscelle av NaCl inneholder 4 formelenheter. Derfor har en halv enhetscelle $4/2 = 2$ oktaederhull og $(4 \cdot 2)/2 = 4$ tetraederhull.

d) Tenk deg at du fyller noen ekstra oksygenatomer inn i slike hulrom, og at kjemisk formel for RP3 fasen dermed blir $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10,25}$. Forbindelsen har altså blitt oksidert. Beregn gjennomsnittlig oksidasjonstall for koboltatomene for denne oksiderte sammensetningen, $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10,25}$.

Oksidasjonstall for lantan er alltid +III.; for oksygen (i normale oksider) er det -II.

Oksidasjonstallet for kobolt i $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10,25}$ blir dermed $(10,25 \cdot 2 - 4 \cdot 3)/3 = 8,5/3 = 2,83$

e) Vil du beskrive RP3 strukturen som en lagdelt struktur? Gi argumenter for og imot. Vil du forvente at $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10,25}$ vil vise god ioneledningsevne; det vil si, kunne transportere oksygen ioner? Forventes denne evnen å være betydelig i en (1D), to (2D) eller tre (3D) retninger? Gi kortfattet argument.

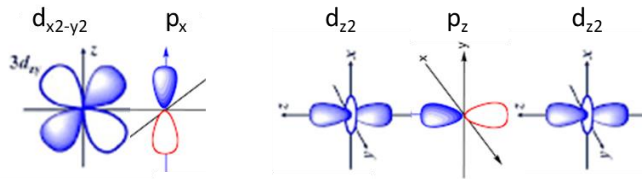
Ut fra figuren så fremkommer det at strukturen er bygd opp av lag med perovskitt type struktur og NaCl (likenende) struktur, langs [001]. Ut fra diskusjonen over av kjemisk binding, er det klart at det er sterk Sr-O ionebinding og sterk Ti-O polarkovalent binding, og man ser videre at strukturen ikke inneholder lag som kun er bundet sammen gjennom van der Waals krefter. Det vil si, strukturen har en to-dimensjonal karakter og at visse egenskaper knyttet til enten perovskitt lagene eller til NaCl-lagene vil kunne gi 2D-liknende egenskaper. Men RP3 strukturen er ikke en 2D struktur på samme vis som f.eks. grafitt.

Vi har konkludert over med at det er en rekke tetraederhull i NaCl-laget, og vi ser videre at oksidert $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10,25}$ eksisterer. De ekstra 0,25 oksygenatomene vil kunne okkupere tomme tetraederhull. Det er flere tetraederhull enn ekstra oksygenatomer. Dermed vil man kunne tenke seg god 2D ioneledning innen disse NaCl-liknende lagene.

f) Ta utgangspunkt i e_g og t_{2g} orbitalene på B-kationet og 2p-orbitaler på oksygenanionet, og deres fasong. I perovskitt type strukturen deler oktaedrene hjørner. Det innebærer at oktaedrene er knyttet sammen gjennom B - O - B bindinger. I en kubisk perovskitt er de seks B-O-B bindingsvinkelen 180° . Kan du, for denne situasjonen, tegne opp hvordan en t_{2g} orbital (sjekk geometri for disse) på B-kationet vil overlappes med en 2p-orbital på oksygenanionet? Lag en

tilsvarende skisse som viser overlapp mellom en e_g orbital på B-kationet og en 2p orbital på O-atomet. Har disse sigma- (σ) eller pi- (π) overlapp?

t_{2g} orbitaler vil ha π -overlapp mot O-atomer, og e_g orbitaler vil ha σ -overlapp.



g) På samme vis som i perovskitter så kan oktaedrene i RP3 strukturen roteres og tiltes, se midtre del av figuren med fokus på B-O nettverket (A atomer ikke vist). Hva er årsaken til slik tilting av oktaedre i perovskitter? Har slike tilting effekt på styrken av orbitaloverlappet vi diskuterte i spørsmålet over?

Tilting opptrer på grunn av at relativ størrelse forskjell mellom de ulike atomene (på A og B og O/X plass) ikke oppfyller krav til å kunne få ideell kubisk struktur. Goldschmidts t-faktor gir et mål på dette. Et «for lite A-atom» vil medføre at oktaedrene vil tiltes slik at A-atomet får bedre binding med O-atomer, dog i et mindre antall (si 9-10) i stedet for 12 som er koordinasjonstallet når strukturen er ideelt kubisk. Tilting vil naturligvis påvirke 3d-2p-3d overlapp. Dette er maksimalt nå vinklene B-O-B er 180° . (Dette betyr at fysiske egenskaper vil endre seg – noe eller mye – som funksjon av tiltingsgrad.)

h) Krystallstrukturen til $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ har romgruppe $P2_1/b$. Mellom hvilke akser er den skjeve monokline vinkelen når de essensielle symmetrioperasjonene er $2_1[001]$ og $b[001]$?

Skrueaksen går langs $[001]$, speilplanet er vinkelrett på $[001]$. Dvs at $[001]$, c-retningen, er den unike retningen/aksen, og står vinkelrett på ab-planet. Den skjeve vinkelen må dermed ligge i ab-planet, og er således γ vinkelen.

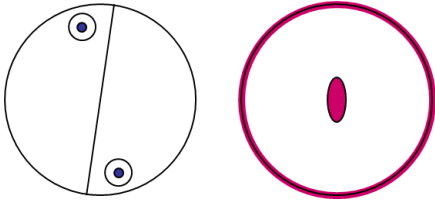
Oppgave 2-K (krystallografi)

Du skal her benytte informasjon gitt gjennom romgruppesymbolet $P2_1/b$ og svare på ulike spørsmål om punktsymmetri og romgruppesymmetri.

a) Hvilket krystallsystem tilhører romgruppen? Hvilken type Bravais gitter forekommer?

Vi vurderer den tilhørende krystallografiske punktgruppe, som er $2/m$. denne tilhører det monokline krystallsystemet. P i romgruppesymbolet indikerer et primitivt Bravais gitter; i dette tilfellet et primitivt monoklint Bravais gitter.

b) Tegn stereografiske projeksjoner (med punkter og med symmetrioperasjoner) for den korresponderende krystallografiske punktgruppen, $2/m$. Hvilke symmetrioperasjoner opptrer for punktgruppen? Hvor mange ekvivalente punkter opptrer for en generell posisjon? Hvor mange ekvivalente generelle punkter forventes for romgruppen $P2_1/b$?



Fra punktgruppensymboler identifiseres en 2-tallig akse med et speilplan vinkelrett på, figur høyre. Et generelt punkt (x,y,z) gjentas 4 ganger (ved bruk av disse to symmetrioperasjonene, figur venstre). Vi ser at punktet (x,y,z) overføres til bl.a. $(-x,-y-z)$. Dvs inversjonssymmetri (sentrosymmetri) er tilstede. Det eksisterer altså fire symmetrioperasjoner; identitet (1); inversjon (-1), rotasjon $2[001]$ og speiling $m[001]$. For romgruppen forventes et antall generelle punkter = (antall generelle punkter for punktgruppe) x (antall identiske gitterpunkter for Bravais gitter) = $4 \times 1 = 4$

c) Beskriv matematisk hvordan b-glidespeilplanet $b[001]$ virker på punktet (x,y,z) , og hvordan skruaksen $2_1[001]$ virker på punktet (x,y,z)

$b[001]$ utfører en speiling $m[001]$ samtidig med en translasjon $(0,1/2,0)$

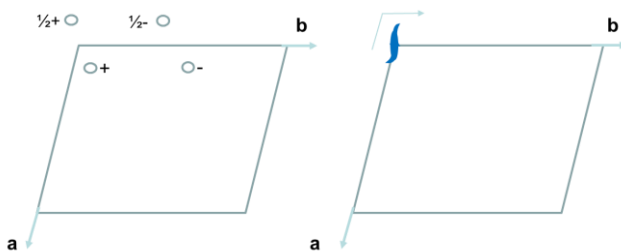
$$(x,y,z) \rightarrow (x, y+1/2, -z)$$

$2_1[001]$ utfører en rotasjon rundt c-aksen samtidig med en translasjon $(0,0,1/2)$ parallelt med c-aksen

$$(x,y,z) \rightarrow (-x, -y, z+1/2)$$

d) Ta så utgangspunkt i den essensielle informasjonen om symmetri som er gitt i romgruppensymboler $P2_1/b$ (dvs symmetri generatorene), og tegn en projeksjon der du viser hvordan disse operasjonene virker på et generelt punkt (x,y,z) . Tegn i tillegg en annen projeksjon der du benytter symboler for de ulike symmetrioperasjonene og tegner inn deres relative plassering.

Vi beregner koordinatene før vi tegner inn punktene; (1) x,y,z ; (2) $-x, -y, z+1/2$; (3) $x, \frac{1}{2}+y, -z$; (4) $-x, \frac{1}{2}-y; \frac{1}{2}-z$



e) Betrakt så hvordan de ulike punktene i projeksjonen er innbyrdes forbundet med symmetri, det vil si, identifiser mer symmetri i enhetscellen enn minimumsinformasjonen som du avledet fra romgruppensymboler (fra de essensielle operasjonene; generatorene). Vis eksempler på hvordan du går frem. Utfyll deretter figuren fra spørsmål d) med denne utfyllende informasjonen om symmetrioperasjoner. Angi om romgruppen er sentrosymmetrisk eller ikke.

Vi vurderer hvordan punktene (x,y,z) og $(-x; \frac{1}{2}-y; \frac{1}{2}-z)$ er forbundet.

$$(-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Ser fra 3×3 matrisen at denne er karakteristisk for inversjonsoperasjonen

Plasseringen av punktet med sentrosymmetri er gitt ved den andre matrisen; punktet har koordinater $\frac{1}{2} \times (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, dvs det ligger i $(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

På samme vis kan vi vurdere hvordan punktet (x,y,z) er forbundet med f.eks. punktet $(-x+1, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z)$

Vi får da

$$(-x+1, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} (x, y, z) + (1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

Ser fra 3x3 matrisen at denne er karakteristisk for inversjonsoperasjonen

Plasseringen av punktet med sentrosymmetri er gitt ved den andre matrisen; punktet har koordinater $\frac{1}{2} \times (1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, dvs det ligger i $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

Romgruppen er sentrosymmetrisk.

Fasit MS1

a)

- i. XeF_2 har en uendelig rotasjonsakse og uendelig antall vertikale speilplan. Har i tillegg to totallige rotasjonsakser, inversjon og et horisontalt speilplan, samt identitet. *I tillegg er det et uendelig antall rotoinversjoner, men disse er ikke påkrevet for full uttelling.*
- ii. XeF_4 har en firetallig rotasjonsakse, fire totallige rotasjonsakser og fire vertikale speilplan (*to av disse er egentlig dihedrale, men dette er ikke påkrevet for full uttelling*). I tillegg kommer inversjon og et horisontalt speilplan. *Det er også en rotoinversjonsakse her, men denne er ikke påkrevet for full uttelling.*
- iii. XeF_6 har forstyrret oktaedersymmetri på grunn av et ekstra lone-pair. Egentlig ligner denne symmetrien på det man finner i f.eks. IF_7 , men med en «ligand» som lone-pair. Man får full uttelling både for å se dette, men også for å anta at dette er et perfekt oktaeder.

b)

- i. $D_{\infty h}$
- ii. D_{4h}
- iii. C_s/C_{3v} (Merk at enkelte svarer O_h grunnet at figuren *kan* gi inntrykk av at dette er et perfekt oktaeder. Begge deler gir full uttelling.

c) Følgende eksepsjonelle utledning er gitt av kandidatnummer 15701. Perfekt levert!

Finner først den redusible representasjonen:

For identitet står alle de tre atomene stille. Siden hver av de har 3 akser vil det si at $E = 3 * 3 = 9$. For den totale rotasjonsaksen langs z-aksen vil de tre atomene stå på samme sted, men x og y-aksen vil bli invertert. Dette gir $C_2(z) = 3 - 2 * 3 = -3$. For den totale rotasjonsaksen langs x-retningen og y-retningen vil sentralatomet stå stille, men få sine to andre akser invertert og fluor-atomene vil bytte plass. Dermed blir $C_2(x) = (1-2)+0 = -1$. Ved inversjon beveger begge fluor-atomene seg og alle aksene til xenon blir invertert som gir $i = -3$. Speilplanet i xy-planet flytter på fluoratomene og inverterer én av aksene til xenon, mens de to andre står stille, som gir $\sigma(xy) = 1$. For speilplanene i xz- og yz-planet vil alle atomene stå stille og invertere én av aksene som gir $\sigma(xz) = 6 - 3 * 1 = 3$.

Tabell 1: Den redusible representasjonen

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Γ	9	-3	-1	-1	-3	1	3	3

Bruker nå formelen for å finne den irreducible representasjonen for en gitt type. Ser at ordenen til alle operasjonene er 1 og får dermed:

$$\begin{aligned}
 A_g &= \frac{1}{8}(9 * 1 + (-3) * 1 + (-1) * 1 + (-1) * 1 + (-3) * 1 + 1 * 1 + 3 * 1 + 3 * 1) = 1 \\
 B_{1g} &= \frac{1}{8}(9 * 1 + (-3) * 1 + (-1) * (-1) + (-1) * (-1) + (-3) * 1 + 1 * 1 + 3 * (-1) + 3 * (-1)) = 0 \\
 B_{2g} &= \frac{1}{8}(9 * 1 + (-3) * (-1) + (-1) * 1 + (-1) * 1 + (-3) * 1 + 1 * (-1) + 3 * 1 + 3 * (-1)) = 1 \\
 B_{3g} &= \frac{1}{8}(9 * 1 + (-3) * (-1) + (-1) * (-1) + (-1) * 1 + (-3) * 1 + 1 * (-1) + 3 * (-1) + 3 * 1) = 1 \\
 A_u &= \frac{1}{8}(9 * 1 + (-3) * 1 + (-1) * 1 + (-1) * 1 + (-3) * (-1) + 1 * (-1) + 3 * (-1) + 3 * (-1)) = 0 \\
 B_{1u} &= \frac{1}{8}(9 * 1 + (-3) * 1 + (-1) * (-1) + (-1) * (-1) + (-3) * (-1) + 1 * (-1) + 3 * 1 + 3 * 1) = 2 \\
 B_{2u} &= \frac{1}{8}(9 * 1 + (-3) * (-1) + (-1) * 1 + (-1) * 1 + (-3) * (-1) + 1 * 1 + 3 * (-1) + 3 * 1) = 2 \\
 B_{3u} &= \frac{1}{8}(9 * 1 + (-3) * (-1) + (-1) * (-1) + (-1) * 1 + (-3) * (-1) + 1 * 1 + 3 * 1 + 3 * (-1)) = 2
 \end{aligned}$$

Ser dermed at vi kan skrive $\Gamma = A_g + B_{2g} + B_{3g} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$. Trekker deretter fra representasjonene som tilsvarer de lineære funksjonene x, y og z og rotasjonen om R_x, R_y og R_z én gang siden disse tilsvarer translasjon eller rotasjon som ikke har betydning på vibrasjonen. Får da:

$$A_g + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$$

IR-aktive moder tilsvarer de antisymmetriske vibrasjonene som tilsvarer de lineære funksjonene. Dette gir at B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} er IR-aktive. De symmetriske vibrasjonene tilsvarer de kvadratiske funksjonene og er IR-stille, men Raman-aktive. Dette gir Raman aktiv for A_g . Vi teller derfor opp og ser at vi får 3 IR-aktive og 1 Raman-aktiv.

Totalt er det altså 3 IR-aktive moder (asymmetrisk strekk, bøyning i planet og bøyning ut av planet) og 1 Raman-aktiv mode (symmetrisk strekk).

- d) XeF₂ minner geometrisk om CO₂, som vi har jobbet mye med i løpet av kurset. Valensorbitalene som vi må ta hensyn til er 2p og 2s for fluor, samt 5s og 5p for Xe. Geometrisk er det identisk med CO₂, men det er noen flere elektroner å fylle inn. 5p_z (Xe) vil overlapp direkte med 2p_z og 2s (F). I tillegg vil 5p_x og 5p_y (Xe) overlapp (pi-type) med hhv 2p_x og 2p_y (F). Det er også muligheter for overlapp mellom f.eks. 4d_{z²} (Xe) og 2p_z (F), men disse kan vi se bort fra pga liten energetisk overlapp. Totalt er det naturlig å se på seks sigma-MO'er, og seks pi-MO'er fra de tolv valensatomorbitalene. Xe bidrar med 8 elektroner, mens fluor bidrar med 7 elektroner hver, totalt 22 elektroner. Dette betyr at alle MO'er er okkupert, bortsett fra den antibindende orbitalen med høyest energi.

Tegninger og utledninger som fører fram til en diskusjon som over gir full uttelling.

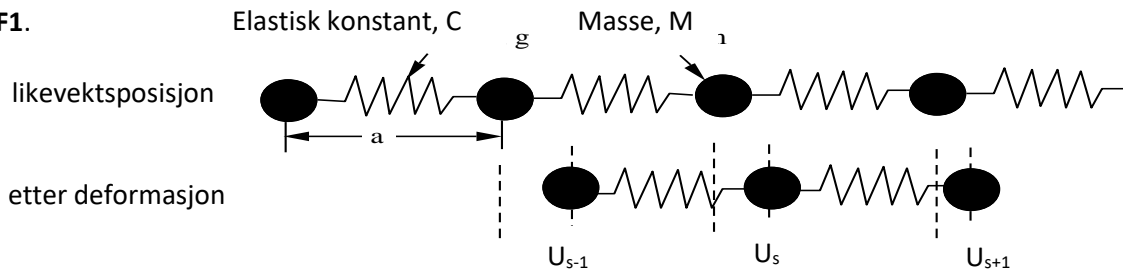
- e) Se over. Total bindingsorden for *hele molekylet* er 1. Det betyr at hver binding har bindingsorden ½.
- f) C_{2v} (som H₂O)
- g)

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	linear functions, rotations	quadratic functions	cubic functions
A_1	+1	+1	+1	+1	z	x^2, y^2, z^2	z^3, x^2z, y^2z
A_2	+1	+1	-1	-1	R_z	xy	xyz
B_1	+1	-1	+1	-1	x, R_y	xz	xz^2, x^3, xy^2
B_2	+1	-1	-1	+1	y, R_x	yz	yz^2, y^3, x^2y

Fasit MS2

- a) Ikke noe båndgap -> metallisk karakter. Vi ser kun interaksjon fra s- og p-orbitaler, som tyder på null bidrag fra d-orbitaler. Dette peker mot lett grunnstoff. Vi ser 4 bånd i generelle punkter i bånddiagrammet, som tyder på at det bare er én specie her. Totalt ser vi etter et lett metallisk grunnstoff med s/p-karakter, og da er det ikke så mange å velge mellom. Aluminium er riktig svar, men magnesium eller natrium gir også uttelling.
- b) Vi ser et lite direkte båndgap (< 1 eV), som tyder på at dette er en halvleder. p- og d-interaksjoner dominerer. Brede bånd tyder på stor delokalisering, og det er store interaksjoner mellom p og d. Dette peker i retning et relativt kovalent bundet materiale, bestående av et lett d-metall og et lett ikke-metall. *Riktig materiale er ZnO, men dette er ikke påkrevet for full uttelling.*
- c) Her er det ikke noe båndgap, tyder på at dette er en elektrisk leder. Stor interaksjon mellom p og d ved lave energier (bindende), ved høye energier er det nesten utelukkende d-karakter (antibindende med liten dispersjon). Dette peker mot interaksjon mellom et d-metall og et ikke-metall, med noe kovalent karakter. *Riktig materiale er TiN, men dette er ikke påkrevet for full uttelling.*
- d) Veldig høyt båndgap og liten dispersjon. Tyder på sterk ionisk karakter, ikke overraskende med et alkalimetall og et halogen. Leder ikke strøm. Bindende bånd har nær utelukkende fluor-p-karakter, antibindende bånd har nær utelukkende litium-s-karakter.

FasitF1.



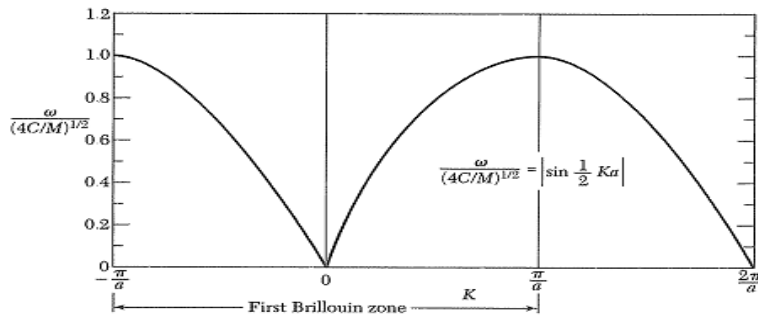
$$F_s = -C(u_s - u_{s+1}) - C(u_s - u_{s-1}) \quad (\text{bare nærliggende atomer interagerer, eller generelt sett, nærliggende krystallografiske plan s})$$

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s)$$

$$u_s(t) = u_s e^{-i\omega t} \quad \rightarrow \quad -M\omega^2 u_s = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s)$$

$$u_s = u_0 e^{iKas} \quad \rightarrow \quad -M\omega^2 = C(e^{iKa} + e^{-iKa} - 2)$$

$$\omega^2 = \frac{2C}{M} (1 - \cos Ka)$$



Dispersjonsrelasjonen

$$\omega^2 = \frac{4C}{M} \sin^2 \frac{1}{2} Ka$$

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \frac{1}{2} Ka \right|$$

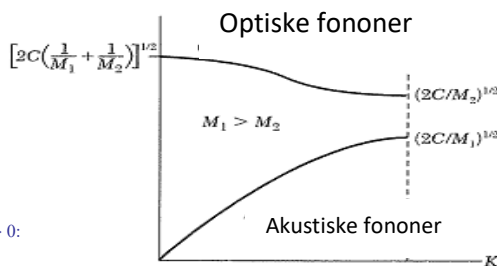
Grppehastighet: $v_g = \nabla_{\mathbf{k}} \omega$

1-D: $v_g = \left| \frac{d\omega}{dK} \right| = \sqrt{\frac{Ca^2}{M}} \left| \cos \frac{1}{2} Ka \right|$

$v_g = 0$ vid BZ grenser

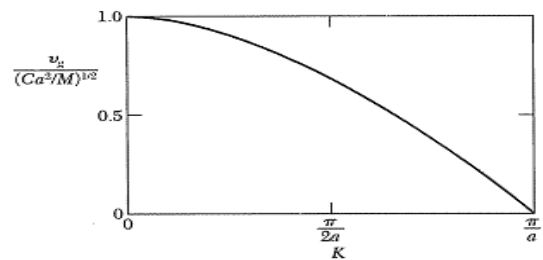
For to atomer med forskjellig masse f.eks. $M_1 > M_2$, må man ta hensyn til massene i Newtons andre lov. Dette leder til:

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2) \omega^2 + 2C^2 (1 - \cos Ka) = 0$$



$$\omega^2 = \begin{cases} \sqrt{2C/M_2} \\ \sqrt{2C/M_1} \end{cases}$$

$$\omega^2 \approx \begin{cases} 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \\ \frac{C}{2(M_1 + M_2)} K^2 a^2 \end{cases}$$



Fasit F2.

Vi ser fra dispersjonsrelasjon figur i F1, eller i figur som vises til venstre, at når de tillatte k -verdier ligger med lik avstand vil de tillatte frekvenser ikke gjøre det, de vil ligge ved høye frekvenser. Antall tillatte frekvenser i et lite frekvensintervall $\Delta\omega = |d\omega/dk| \Delta k$, er lik antall moder i intervallet Δk , funnet ovenfor. Som vi ser i figuren må vi ta med bidrag både frå $k > 0$ og $k < 0$. Antallet frekvenser i $\Delta\omega$, $D(\omega)\Delta\omega$, blir

$$D(\omega)\Delta\omega = 2 \frac{Na}{2\pi} \frac{\Delta\omega}{|d\omega/dk|}$$

Innsetting for gruppehastigheten gir

$$D(\omega) = \frac{2N}{\pi\omega_0} \cos\left(\frac{1}{2}ka\right)$$

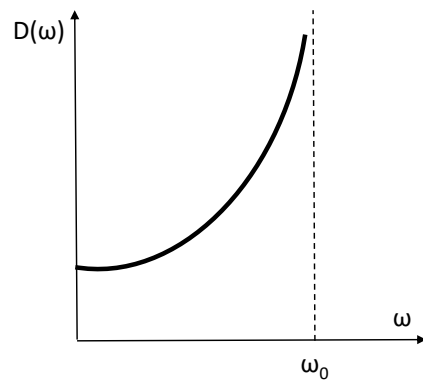
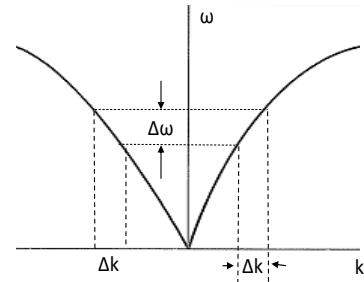
Eller, ved $\omega < \omega_0$

$$D(\omega) = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}}$$

og ved $\omega > \omega_0$ blir $D(\omega) = 0$, med $\omega_0^2 = 4c/m$

NB, frekvensfordelingen $D(\omega)$ er singulert der dispersjonsrelasjonen har maksimum. Dette er et trivielt eksempel på såkalte van Hove singulariteter i frekvensspektrene – som vises i figuren over.

$D(\omega)$ ville endret seg dersom det var to atomer med ulik masse i hver primitive celle. Det som skjer er at ved $\omega > \omega_0$ bidrar optiske fononer til $D(\omega)$.



Fasit F3.

I 1D kvantiseringen av k kan utledes ved hjelp av grensebetingelser:

$$u_s = u_{s+N} \longrightarrow ue^{i(ksa - \omega t)} = ue^{i(k(s+N)a - \omega t)} \longrightarrow 1 = e^{ikNa}$$

$$kNa = 2\pi n \rightarrow k = \frac{2\pi n}{Na} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

I 3D blir då $k_x, k_y, k_z = 0, \pm 2\pi/L, \pm 4\pi/L, \pm 8\pi/L, \dots$ med $L = Na$, dvs 1 mode motsvarer et volum på $(2\pi/L)^3$.

Då, antal moder i k -space blir:

$$N_k = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} k^3$$

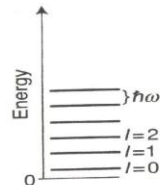
Og mha at gruppehastigheten er $v = \omega/k$, dvs $k = \omega/v$, då

$$N(\omega) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi\omega^3}{3v^3} = \frac{V\omega^3}{6\pi^2 v^3}$$

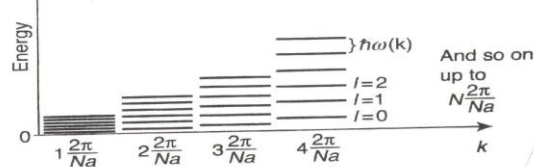
Fasit F4.

Einstein- og Debyemodellene for varmekapasitet bruker to forskjellige typer modeller for å beskrive vibrasjoner og videre for å beregne respektive energier – se figur under.

Einstein: vibrasjoner er i form av identiske harmoniske oscillatorer



Debye: vibrasjoner er i form av en ensemble av diverse harmoniske oscillatorer



$$E = 3N \cdot \langle n \rangle \cdot \hbar \omega \qquad E = 3 \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} d\omega D(\omega) \langle n \rangle \hbar \omega$$

Disse modeller betrakter vibrasjoner som kvantiserte for energi, og bruker Planck's fordeling. Samtidig er det kun Debyemodellen som tar hensyn til kvantiseringen på k. Forskjellen mellom modellene framkalles mest ved lavtemperatur. Da tar varmekapasiteten i 3D proporsjonelt med T^3 contra $\exp(-\theta_D/T)$, respektive for Einstein- og Debyemodellene. Debyemodellen beskriver lavtemperatursdata bedre. Dette skjer pga «freeze-out» av Einstein-oscillatorer ved lav temperatur. Derimot finnes det alltid noen av Debye-oscillatorer – eller fononer – i gang ved lave temperaturer – se figur. Altså, det er kun Debyemodellen som betrakter vibrasjoner som fononer – altså elastiske bølger med kvantiserte k-verdier.

Fasit F5.

Den termiske ledningskoeffisienten κ i tre dimensjoner, dvs $\kappa = 1/3 \cdot C_V \cdot \Lambda$, hvor C_V er varmekapasiteten og Λ er midlere fri veilengde for fononer kan tas for gitt eller utledes, f. eks. med utgangspunkt i fluksen av partikler som omfordeles pga temperaturforskjell langs en akse. Videre sammenfattes temperaturavhengigheten til C_V , Λ , og κ i lav/høy temperaturgrensetilfellene i tabellen:

	C_V	Λ	κ
lav T	$\propto T^3$	$n_{\text{ph}} \rightarrow 0$, so $\Lambda \rightarrow \infty$, but then $\Lambda \rightarrow D$ (size)	$\propto T^3$
høy T	3R	$\propto 1/T$	$\propto 1/T$

Fasit E1.

Siden potensialet er 0 blir Schrödingerlikningen:

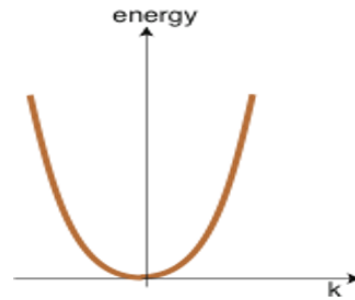
$$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

Då løser man Schrödingerlikningen vha periodiske grensebetingelser for en elektronbølge: $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ og får at

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

Dvs få man en parabolisk kvasi-kontinuerlig funksjon – se figuren - med følgende tillatte k-verdier:

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = \left(\frac{n_x 2\pi}{L}, \frac{n_y 2\pi}{L}, \frac{n_z 2\pi}{L} \right)$$

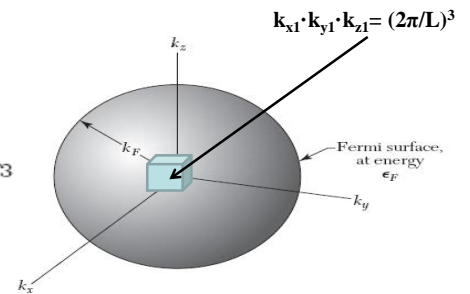


Fasit E2.

Fermienergi, Fermivektor og Fermihastighet i 3D kan utledes vha av resultater i E1 antatt N som totala antall elektroner og Fermiskule som i figuren under.

$$2 \cdot \frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = N \quad k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad v_F = \left(\frac{\hbar k_F}{m} \right) = \left(\frac{\hbar}{m} \right) \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$



Fermienergi, Fermivektor og Fermihastighet i 1D kan utledes vha av resultater i E1 antatt N som totalt antall elektroner og kun gjennom å bruke f.eks. k_x komponenten av k-vektor. Dvs, alle disse parametere i 1D avhenger av L – og ikke volum som i 3D.

Fasit E3.

På lignende måte som for Fermienergiutledninger i E2, finner man uttrykk for løpende E som funksjon av N:

$$E(N) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

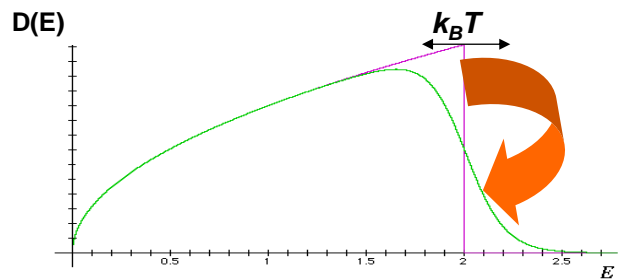
Da blir N(E) gitt av

$$N(E) = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{3/2}$$

$$D(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} * \sqrt{E}$$

Og, gjennom differensiering blir

Til sammen blir $D(\epsilon)$ kombinert med Fermi-Dirac-fordelingen plottet i figuren til venstre, i steg-liknende form for $T=0$ og modifisert form for $T>0$.



Fasit E4.

Eksperimenter viser at det elektroniske bidraget til varmekapasiteten er av størrelsesorden 0.01 av det statistisk mekanikk forutsier for en gass av frie partikler. Dette skjer fordi det kun er brøkdelen av elektroner som kan bidra til varmekapasiteten, altså kun elektroner innen $k_B T$ -området, dvs $\sim k_B T/E_F$. Antatt at det finnes tilsammen n elektroner, kommer energien til systemet $E_t \sim n \times (k_B T/E_F) \times (k_B T)$, eller $E_t \sim n (k_B T)^2 / E_F$, med $E_F = k_B T_F$.

$$C_V = \frac{dE_t(T)}{dT} \propto N \frac{k_B^2 T}{E_F}$$

NB, presis matematisk analyse resulterer i

$$C_e = \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{k_B T}{E_F}$$

Fasit E5.

Gruppehastighet er definert som $v = \partial\omega/\partial k$,

og energien er $E = \hbar\omega$, dvs $\omega = E/\hbar$.

Da blir $v = \hbar^{-1} \cdot \partial E/\partial k$ og akselerasjonen $a = \partial v/\partial t = \hbar^{-1} \cdot \partial^2 E/\partial k^2 \cdot \partial k/\partial t$

Har også at $dk/dt = F/\hbar$ som gir: $a = \hbar^{-2} \cdot \partial^2 E/\partial k^2 \cdot F$, ellers i form av Newtons andre lov:

$$F = a \cdot \hbar^2 \cdot (\partial^2 E/\partial k^2)^{-1} = a \cdot m^*, \text{ med } m^* = \hbar^2 \cdot (\partial^2 E/\partial k^2)^{-1}$$

som effektive masse.

Figuren til venstre viser $E(k)$, $v(k)$, og $m^*(k)$ i venstre delen av første BZ for en 1D krystall. Som man kan se i figuren, kan m^* kan være positiv og negativ, avhengig av k . Dvs., elektroner med lave k -verdier opptrer seg som «normale» elektroner og har positiv m^* . Men elektroner med k -verdier i nærheten av BZ-grensen, bli kraftig påvirket av gitteret, altså av potensialene til ioniserte ioner som står i gitteret. Til slutt påvirkes elektronene så mye at i et påtrykt felt går driftstrømmen i samme retning som det påtrykte feltet og kalles da «hull».

