

MIT Açık Ders Malzemeleri  
<http://ocw.mit.edu>

5.62 Fizikokimya II  
2008 Bahar

Bu materyallerden alıntı yapmak veya Kullanım Şartları hakkında bilgi almak için <http://ocw.mit.edu/terms> ve <http://tuba.acikders.org.tr> sitesini ziyaret ediniz.

## Ders # 24

**Bir Metalin Serbest Elektron Teorisi**

Okuma: Hill. sayfa 441-444
----------------------------

Bir molekülün elektronik yapısı hakkında nasıl düşüneceğimizi biliyoruz – orbitalleri, enerjilerini, doluluklarını biliyoruz – ama N atomlu dev bir molekül olarak ele aldığımız bir metalin çok sayıdaki orbital ve elektronlarıyla nasıl uğraşacağız? Haller sayısı/birim enerji veya haller sayısı/birim kuantum sayısı olan elektronik hallerin yoğunluğu gibi yeni fikirler bulmak ihtiyacındayız.

SERBEST ELEKTRON MODELİ

Birçok metalin (Na, K, Rb, Li, Au, Ag, Cu) “serbest” hareket eden atom başına bir çiftleşmemiş s elektronu vardır. İyon merkezi ve diğer elektronlar ile etkileşim, bu etkileşimlerin ihmal edildiği bir model kurmayı sağlayacak kadar zayıftır. Kutu uçlarındaki  $\infty$  potansiyel hariç ,potansiyel enerji her yerde sıfırdır.

Kutu içinde tanecik için hareket eşitliği

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(\mathbf{x}, y, z) = E\psi(\mathbf{x}, y, z)$$

L uzunluğunda kübik kutu için çözümler

$$\psi(\mathbf{x}, y, z) = \left(\frac{8}{L^3}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Kuantum sayıları cinsinden dalga vektörlerini tanımlayın (zira, katı halde, dalga vektörleri hallerin sayımında kuantum sayılarından daha uygundur).

$$k_x = \frac{\pi}{L} n_x \quad k_y = \frac{\pi}{L} n_y \quad k_z = \frac{\pi}{L} n_z$$

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

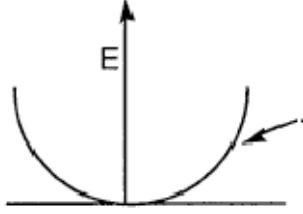
Şimdi,  $a$  örgü sabitidir

$$E = \frac{\hbar^2}{2ma^2} (ka)^2$$

ve

$$(ka)^2 = n_x^2 \pi^2 \left(\frac{a}{L}\right)^2 + n_y^2 \pi^2 \left(\frac{a}{L}\right)^2 + n_z^2 \pi^2 \left(\frac{a}{L}\right)^2$$

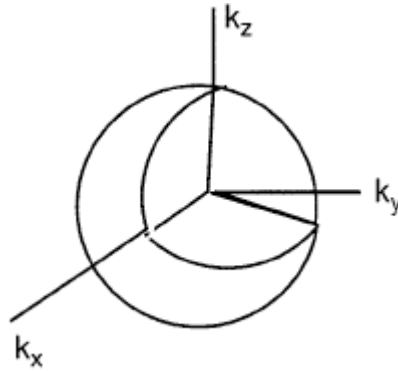
Şimdi,  $a/L \ll 1$  olduğundan,  $ka$ , sürekli bir değişkenmiş gibi işleme sokulabileceğini görmek kolaydır, böylece  $E$ 'nin izin verilen değerleri de sürekli olarak değişir.



Gerçekten çok büyük sayıda nokta, fakat  $ka$  ve  $E$ 'nin izin verilen değerleri çok yakın aralıklarla konumlanmıştır.

Büyük dejenerelik – aynı  $(ka)^2$  değerli veya aynı  $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$  değerli tüm haller aynı enerjiye sahip olacaktır. Küçük  $n_x, n_y, n_z$  değerleri için dejenereliği sırayla saymak mümkündür – ancak büyük değerler için öyle değildir – ve elektronlar fermiyon olduklarından ve her hal en fazla bir fermiyon ile doldurulabileceğinden büyük değerlere ihtiyacımız olacaktır. Bu nedenle cevap, hallerin yoğunluğunu hesaplamaktır.

HALLER YOĞUNLUĞU (birim dalga vektörü başına hal sayısı)



$k$  yarıçaplı küre yüzey alanı  $4\pi k^2$  dir.

Yüzey üzerindeki her hal aynı  $k$  veya  $E$  değerlidir.

Yarıçapı  $k$  ve kalınlığı  $dk$  olan küresel kabuk  $4\pi k^2 dk$  hacimlidir

Bu hacimde kaç tane farklı dalga vektörü hali vardır?

$(\pi/L)^3$  = bir hal hacmidir zira her  $k_i$ ,  $\pi/L$  uzunluğundadır. [Bu  $k$ -uzay hacmi nereden geliyor? Sınır koşullarını sağlamak için  $L$  başına  $N$  yarı dalgaboyu olmalıdır:  $L = N(\lambda/2)$ . Ancak  $k_N = 2\pi/\lambda_N$ . Böylece  $k_N = N(\pi/L)$ .  $k$ ,  $\pi/L$ 'nin katları olarak değişir, bu nedenle  $k_{L,M,N}$ 'nin izin verilen her değerine eşlik eden  $k$ -uzay hacmi  $(\pi/L)^3$  dür.]

k değerleri, k ve k + dk arasında değişen hal sayısı

$$dN = \frac{4\pi k^2 dk}{8(\pi/L)^3} = \frac{L^3}{2\pi^2} k^2 dk \quad \text{'dir}$$

küresel kabuğun sadece pozitif oktantını (1/8'i) dahil etmek için 8'e bölün, zira  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$ 'nin hepsi pozitif olmak zorundadır

HALLER YOĞUNLUĞU (birim enerji başına hal sayısı)

yukarıdaki eşitlikte dN için  $k^2$  ve dk'yı koyun:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k = \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

$$\frac{dk}{dE} = \frac{1}{2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} E^{-1/2} \Rightarrow dk = \frac{1}{2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} E^{-1/2} dE$$

$$dN = \frac{L^3}{2\pi^2} k^2 dk = \frac{L^3}{2\pi^2} \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right) \frac{1}{2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} E^{-1/2} dE$$

$$V = L^3$$

$$dN = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE$$

Bu E ile E + dE arasındaki aralıkta E'li hallerin sayısıdır.