فصل ۶
گاز فرمی الکترون آزاد

در نظریه‌ای که چنین نتایجی را به بار آورده است، باید یقیناً حقایق بسیاری نهفته باشد.

ه. ا. لورنتس

عناوین

- گاز فرمی الکترون آزاد
- ترازهای انرژی
- اثر دما روی توزیع فرمی دیراک
- گاز الکترون آزاد در سه بعد
- ظرفیت گرمایی گاز الکترون آزاد
- رسانندگی گرمایی فلزات
- قانون فرانتس – ویده مان

مقدمه

اهمیت فلزات:

۱- آهن در صنعت اتومبیل سازی

۲- مس در سیم های رابط الکتریکی

۳- نقره و طلا به عنوان جواهرات زینتی

و ...

اشتراک خواص فیزیکی فلزات:

۱- مقاومت مکانیکی زیاد

۲- چگالی زیاد

۳- رسانایی خوب الکتریکی و حرارتی

۴- بازتاب زیاد اپتیکی که باعث درخشندگی ظاهری آن ها می شود

دلیل اهمیت توجیه خواص فوق:

۱- برای فیزیک دانان به دلیل علاقه به درک ساختار میکروسکپی مواد

۲- برای مهندسین و متالوژیست ها برای مقاصد عملی

مقدمه

- در این فصل خواهیم دید خواص فوق به هم مربوط اند.
- تمام این خواص را می توان با فرض این که فلزات شامل تعداد زیادی الکترونهای اساساً آزاد هستند که می توانند آزادانه در داخل بلور حرکت نمایند، درک کرد.

در این فصل:

- بسط مفهوم الکترون آزاد
- محاسبه گرمای ویژه الکترونها
- معرفی مفاهیم مهم تراز فرمی و سطح فرمی که از آنها در توصیف دقیقتر رسانایی الکتریکی و حرارتی فلزات استفاده می شود.
- گسیل گرمایونی الکترونها از فلزات

نهایتاً:

- نقد مدل الکترون آزاد

توصیف مدل الکترون آزاد

تعدادی از ویژگیهای مهم فلزها، نه فقط مربوط به فلزهای ساده، را می‌توان برحسب مدل الکترون آزاد درک کرد. برطبق این مدل، الکترونهای ظرفیتی اتمهای تشکیل‌دهندهٔ فلز، الکترونهای رسانش می‌شوند و آزادانه درون فلز به اطراف حرکت می‌کنند. معلوم شده است که حتی در مورد فلزهایی که مدل الکترون آزاد برای آنها به نتایج خوبی می‌انجامد توزیع بار الکترونهای رسانش پتانسیل الکتروستاتیکی قوی مغزهای یونی را منعکس می‌کند. سودمندی مدل الکترون آزاد بیشتر در مورد آزمایشهایی است که عمدتاً به ویژگیهای جنبشی الکترونهای رسانش بستگی دارند. برهم‌کنش الکترونهای رسانش با یونهای شبکه در فصل بعد بررسی می‌شود.

ساده‌ترین فلزها، فلزهای قلیایی‌اند (لیتیم، سدیم، پتاسیم، سزیم و روبیدیم): در اتم آزاد سدیم الکترون ظرفیت در حالت $3s$ است که در این فلز به‌صورت الکترون رسانش در نوار رسانش $3s$ می‌شود.

Periodic Table of the Elements

Atomic Number	6
Symbol	C
Name	Carbon
Average Atomic Mass	12.0107

Hydrogen
Semiconductors (also known as metalloids)

Metals
- Alkali metals
- Alkaline earth metals
- Transition metals
- Other metals

Nonmetals
- Halogens
- Noble gases
- Other nonmetals

	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5	Group 6	Group 7	Group 8	Group 9	Group 10	Group 11	Group 12	Group 13	Group 14	Group 15	Group 16	Group 17	Group 18
1	1 H Hydrogen 1.007 94																	2 He Helium 4.002 60
2	3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012 182											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.0067	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.998 4032	10 Ne Neon 20.1797
3	11 Na Sodium 22.989 769 28	12 Mg Magnesium 24.3050											13 Al Aluminum 26.981 5386	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973 762	16 S Sulfur 32.065	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
4	19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955 912	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938 045	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933 195	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.409	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.64	33 As Arsenic 74.921 60	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
5	37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906 85	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906 38	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.905 50	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904 47	54 Xe Xenon 131.293
6	55 Cs Cesium 132.905 4519	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.905 47	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.947 88	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.966 569	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980 40	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
7	87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (266)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (277)	109 Mt Meitnerium (268)	110 Ds Darmstadtium (271)	111 Rg Roentgenium (272)	112 Uub* Ununbium (285)		114 Uuq* Ununquadium (289)		116 Uuh* Ununhexium (292)		

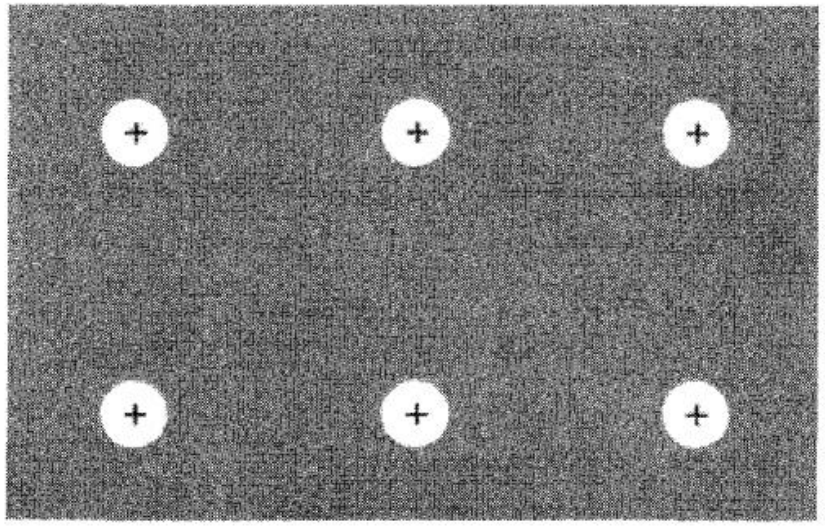
- The systematic names and symbols for elements greater than 111 will be used until the approval of trivial names by the IUPAC.

The discoveries of elements with atomic numbers 112, 114, and 116 have been reported but not fully confirmed.

58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.907 65	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925 35	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930 32	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934 21	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967
90 Th Thorium 232.038 06	91 Pa Protactinium 231.035 88	92 U Uranium 238.028 91	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (262)

The atomic masses listed in this table reflect the precision of current measurements. (Each value listed in parentheses is the mass number of that radioactive element's most stable or most common isotope.)

بلوری یک ظرفیتی که شامل N اتم است، N الکترون رسانش و N مغز یونی مثبت دارد. مغز یونی Na^+ شامل ۱۰ الکترون است که پوسته‌های $1s$، $2s$، و $2p$ یون آزاد را اشغال می‌کنند، توزیع الکترونهای مغزهای یونی در فلز و در یون آزاد اساساً یکسان است. مغزهای یونی، به‌گونهٔ شکل ۱، تنها حدود ۱۵ درصد حجم بلور سدیم را اشغال می‌کنند. شعاع یون آزاد Na^+ برابر است با ۰٫۹۸Å، در حالی‌که نصف فاصلهٔ همسایهٔ اول در این فلز برابر ۱٫۸۳Å است.



شکل ۱. مدل طرح‌وار بلور فلز سدیم. یونهای Na^+ مغزهای اتمی‌اند که در دریایی از الکترونهای رسانش غوطه‌ورند. الکترونهای رسانش از الکترونهای ظرفیت $3s$ اتمهای آزاد مشتق شده‌اند. مغزهای اتمی شامل ۱۰ الکترون با پیکربندی $1s^2 2s^2 2p^6$ هستند. در فلز قلیایی، مغزهای اتمی قسمت نسبتاً کوچکی (~ ۱۵درصد) از حجم کل بلور را اشغال می‌کنند، ولی در فلز نجیب (Cu، Ag، و Au) مغزهای اتمی نسبتاً بزرگترند و ممکن است با یکدیگر در تماس باشند. ساختار بلوری متداول در دمای اتاق برای فلزهای قلیایی bcc و برای فلزهای نجیب fcc است.

تعبیر ویژگیهای فلزی برحسب حرکت الکترونهای آزاد بسیار پیش از ابداع مکانیک کوانتومی گسترش یافت. نظریهٔ کلاسیکی چندین موفقیت چشمگیر، به‌ویژه در به‌دست آوردن شکل قانون اهم و رابطهٔ بین رسانندگی گرمایی و الکتریکی، داشت. نظریهٔ کلاسیکی در توضیح ظرفیت گرمایی و پذیرفتاری مغناطیسی الکترونهای رسانش با شکست روبه‌رو می‌شود (این شکست نظریهٔ الکترون آزاد نیست، بلکه شکستهای تابع کلاسیکی توزیع ماکسول است).

مشکل دیگری نیز برای مدل کلاسیکی وجود دارد. آزمایشهای گوناگون بسیاری نشان می‌دهند که الکترون رسانش در فلز می‌تواند فواصل اتمی متعددی را در مسیر مستقیمی آزادانه بپیماید، بدون آنکه در اثر برخورد با سایر الکترونهای رسانش یا مغزهای اتمی منحرف شود. در یک نمونهٔ بسیار خالص در دماهای پایین مسافت آزاد میانگین الکترون آزاد ممکن است تا 10^8 برابر فاصلهٔ بین اتمی (بیش از یک سانتیمتر) باشد.

چرا جسم چگال می تواند تا این حد در مقابل الکترونهای رسانش شفاف باشد؟

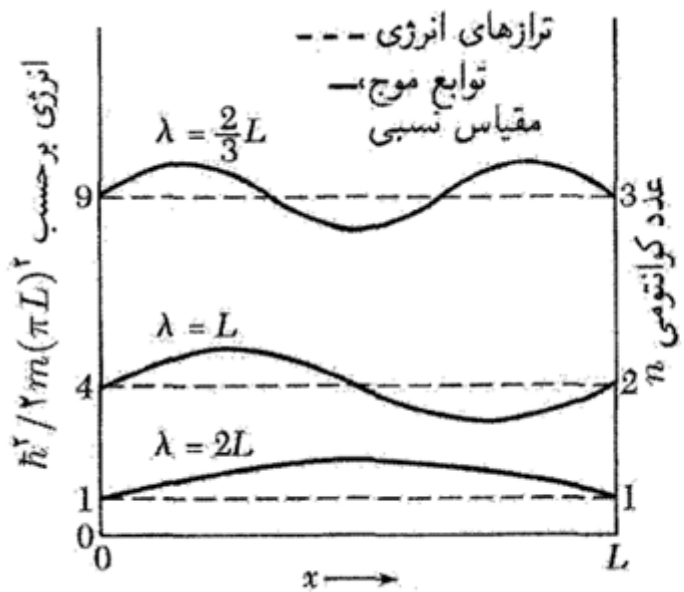
چرا جسم چگال می‌تواند تا این حد در مقابل الکترونهای رسانش شفاف باشد؟ پاسخ این سؤال شامل دو قسمت است. (الف) مغزهای یونی که روی یک شبکهٔ دوره‌ای مرتب شده‌اند الکترون رسانش را منحرف نمی‌کنند، زیرا امواج مادی، به دلیل محاسباتی که در فصل بعد مطرح می‌شود، آزادانه در ساختار دوره‌ای منتشر می‌شوند. (ب) سایر الکترونهای رسانش به‌ندرت الکترون رسانش را پراکنده می‌کنند. این ویژگی پیامدی از اصل طرد پاؤلی است. منظور از گاز فرمی الکترون آزاد، گازی از الکترونهای آزاد است که تابع اصل پاؤلی باشد.

ترازهای انرژی در یک بعد

گاز الکترون آزاد یک‌بعدی را با توجه به نظریهٔ کوانتومی و اصل پاؤلی در نظر می‌گیریم. الکترونی به جرم m، توسط سدهای نامتناهی، در طول L محبوس است (شکل ۲). تابع موج $\psi_n(x)$ الکترون پاسخی از معادلهٔ شرودینگر $\mathscr{H}\psi = \epsilon\psi$ است. با چشم‌پوشی از انرژی پتانسیل داریم: $\mathscr{H} = p^{۲}/۲m$، که در آن p تکانه است. در نظریهٔ کوانتومی p را می‌توان با عملگر $-i\hbar d/dx$ نمایش داد، در نتیجه

$$\mathscr{H}\psi_n = -\frac{\hbar^{۲}}{۲m}\frac{d^{۲}\psi_n}{dx^{۲}} = \epsilon_n\psi_n \qquad (۱)$$

که در آن ϵ_n انرژی الکترون در اوربیتال است.



شکل ۲. سه تراز اول انرژی و توابع موج آنها مربوط به الکترون آزادی به جرم m که در خطی به طول L محبوس است. ترازهای انرژی برحسب عدد کوانتومی n، که تعداد نیم‌طول موجها را در تابع موج مشخص می‌کند، شاخص‌گذاری شده‌اند. طول موجها روی توابع موج مشخص شده‌اند. انرژی ϵ_n مربوط به تراز با عدد کوانتومی n برابر است با $\frac{\hbar^{۲}}{۲m}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^{۲}$

از واژهٔ **اوربیتال** برای مشخص‌کردن پاسخ معادلهٔ موج برای دستگاهی استفاده می‌کنیم، که تنها شامل یک الکترون است. این واژه امکان تشخیص یک حالت کوانتومی دقیق معادلهٔ موج دستگاه N الکترونی را از یک حالت کوانتومی تقریبی فراهم می‌کند. این حالت تقریبی را با اختصاص دادن N الکترون به N اوربیتال مختلف که هر یک پاسخی از یک معادلهٔ موج الکترون است، بنا می‌کنیم. این مدل اوربیتالی فقط وقتی دقیق است که هیچ برهم‌کنشی بین الکترونها صورت نگیرد.

شرایط مرزیی که سد انرژی پتانسیل نامتناهی تحمیل می‌کند، عبارت‌اند از $\psi_n(\circ) = \circ$ و $\psi_n(L) = \circ$؛ این شرایط هنگامی برآورده می‌شوند که تابع موج، سینوس‌گونه و تعداد نیم‌ـطول موجها در فاصلهٔ $\circ$ و L برابر عدد درست n باشد.

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{۲\pi}{\lambda_n} x\right); \qquad \frac{۱}{۲} n\lambda_n = L \tag{۲}$$

که در آن A ثابت است. مشاهده می‌شود که (۲) پاسخی از (۱) است، زیرا

$$\frac{d\psi_n}{dx} = A\left(\frac{n\pi}{L}\right)\cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right); \qquad \frac{d^۲\psi_n}{dx^۲} = -A\left(\frac{n\pi}{L}\right)^۲ \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

در نتیجه انرژی ϵ_n از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^۲}{۲m}\left(\frac{n\pi}{L}\right)^۲ \tag{۳}$$

می‌خواهیم n الکترون را روی این خط جای دهیم. بنابر **اصل طرد پاؤلی** هیچ دو الکترونی نمی‌توانند دارای اعداد کوانتومی یکسان باشند. یعنی، هر اوربیتال حداکثر با یک الکترون اشغال می‌شود. این امر در مورد الکترونهای اتمها، مولکولها، یا جامدات صادق است.

در جامد خطی، اعداد کوانتومی اوربیتال الکترون رسانش عبارت‌اند از n و m_s، که n هر عدد درست مثبتی است و، برحسب جهت اسپین، عدد کوانتومی مغناطیسی $m_s = \pm\frac{1}{2}$. یک زوج اوربیتال که با عدد کوانتومی n مشخص شده باشد، می‌تواند دو الکترون، یکی با اسپین بالا و دیگری با اسپین پایین، در خود جای دهد.

اگر شش الکترون موجود باشد، اوربیتالهای پرشده در حالت پایهٔ دستگاه در جدول زیر آمده‌اند:

n	m_s	ضریب اشغال الکترون	n	m_s	ضریب اشغال الکترون
۱	↑	۱	۳	↑	۱
۱	↓	۱	۳	↓	۱
۲	↑	۱	۴	↑	۰
۲	↓	۱	۴	↓	۰

ممکن است بیش‌از یک اوربیتال دارای انرژی یکسان باشند. تعداد اوربیتالهای هم‌انرژی را **واگنی** می‌نامند.

(الکترونهایی که شماره تراز آنها یکی است اوربیتال هایشان تبهگن یا واگن هستند)

فرض کنید بالاترین تراز انرژی پر با n_F نشان داده شود. عمل پر کردن ترازها با الکترونها را از پایین ($n = ۱$) شروع می‌کنیم و به این کار ادامه می‌دهیم تا همهٔ N الکترون جای داده شوند. مناسبتر است N را عدد زوج فرض کنیم. مقدار n را برای بالاترین تراز پر، یعنی n_F، می‌توان با استفاده از شرط $۲n_F = N$ به‌دست آورد.

انرژی فرمی ϵ_F بنابه تعریف عبارت است از انرژی بالاترین تراز پر در حالت پایهٔ تک دستگاه Nالکترونی. به کمک رابطهٔ (۳) با قرار دادن $n = n_F$ در یک بعد داریم:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^۲}{۲m}\left(\frac{n_F\pi}{L}\right)^۲ = \frac{\hbar^۲}{۲m}\left(\frac{N\pi}{۲L}\right)^۲ \qquad (۴)$$