الفصل الأول

النظرية الكلاسيكية لألكترون حر في معدن

١ ـ ١ تمهيد

تعد المعادن ذات أهمية كبيرة في حياتنا اليومية إذ ـ على سبيل المثال ـ يستخدم الحديد في صناعة السيارات والقطارات ويستخدم الالمنيوم في صناعة الطائرات ويستخدم النحاس في صناعة الاسلاك الكهربائية . ان هذه المعادن وغيرها تلعب دورا مهما في نمو التكنولوجيا وتقدم الصناعة ولذلك كلما ازدادت معرفتنا بخواص هذه المعادن اتسعت وتعددت مجالات استخدامها ومجالات الاستفادة القصوى من تلك الخواص .

تتميز المعادن من غيرها من المواد الصلبة بصفات فيزيائية تكاد تكون مشتركة . ومثال على ذلك : المتانة (strength) والكثافة العالية والموصلية (conductivity) الكهربائية والحرارية الجيدة والعاكسية (أي معامل العكس) الضوئية (optical reflectivity) العالية المسؤولة عن تمييز المعادن بمظهرها البراق . ويعتمد كثير من الصفات الفيزيائية للمعادن على منشئها الذري والمتغيرات الذرية (atomic parameters) وأهمها عدد الكترونات التكافؤ (valence electrons) لكل ذرة . ومن بين هذه الصفات نقطة الانصهار

والكثافة وحرارة التسامي (heat of sublimation) والصلابة أو الصلادة (hardness) وقابلية الطرق (malleability) كما مبين في الجدول (١ ـ ١) لأربعة معادن ذات أوزان ذرية متشابهة . من الجدول (١ ـ ١) نرى أن كلا من طاقات الترابط [التي تعين نقطة الانصهار وحرارة التصعيد والصلابة لمعدن] والمسافات البينية بين الذرات [التي تحدد كثافة معدن] تنسب الى عدد الكترونات التكافؤ المتوفرة لربط الذرات بعضها ببعض في معدن حيث تزداد قيم هذه الصفات الفيزيائية كلما زاد عدد الكترونات التكافؤ في ذرة . وبصورة عامة . تكون كثافة معدن دالة لاحد قطار الايونات الموجبة أي الكاتيونات (cationic radii)

والبديهي أن تشذ اعداد قليلة من المعادن عن الأكثرية الساحقة حيث نجد أن معادن الكاليوم (Ga) والزئبق (Hg) تمتلك نقاط انصهار واطئة . ان كلا من هذين المعدنين يمتلك تركيبا بلوريا غير اعتيادي ويعتقد أن الكترونات تكافؤ لاتسهم كلها في عملية الترابط في هذين المعدنين عندما يكونان في حالة صلابة . ومهما يكن الأمر فن تفسير الخواص المشتركة للمعادن وكذلك تفسير تلك خواص التي ينفرد به معدن عن غيره من المعادن يعد ذا أهمية خاصة للفيزيائي المهتم بمعرفة التركيب الميكروسكوبي أي المجهري (microscopic structure) للمعادن وللمهندس وعالم المعادن الراغبين في استخدام المعادن للاغراض العملية .

في هذا الفصل سوف نرى أن خواص المعادن تكون وثيقة الصلة بعضها ببعض حيث يمكن تفسيرها بافتراض أن المعدن يحوي تركيزاً كبيرا من الكترونات حرة تستطيع الحركة خلال فضاء البلورة المعدنية كله . وفي البنود الأولية لهذا الفصل سوف نتعرف النظريات الكلاسيكية لفكرة نموذج الالكترون الحر وبعد ذلك سنوضح كيفية امكان حمل الالكترونات لتيار عند وجودها في مجال كهربائي خارجي . وسنتطرق الى حساب الحرارة النوعية المسببة عن الالكترونات الحرة ونبين كيفية اتفاق ذلك الى حد ما مع نتائج التجارب العملية بشرط أن تخضع تلك الالكترونات لمبدأ الاستثناء لپاولي (Pauli exclusion principle) ان مثل هذه المواضيع ستقودنا الى أفكار هامة مثل مستوى فيرمي (Fermi level) وسطح فيرمي (Fermi surface) ضمن نظرية الالكترون الحر المكمى (quantized free electron theory) التي يمكن استخدامها للكشف عن وصف أكثر دقة ووضوحا للتوصيل الحراري والكهربائي في المعادن .

الجدول (١ ـ ١) مقارنة بعض الخواص الفيزيائية لبعض المعادن بعدد الكترونات التكافؤ لكل ذرة

المعدن / الصفات	البوتاسيوم K	الكالسيوم Ca	السكانديوم Sc	التيتانيوم Ti
الالكترونات الخارجية لذرات متعادلة في حالة الاساس	$4s$	$4s^2$	$3d$ $4s^2$	$3d^2$ $4s^2$
عدد الكترونات التكافؤ لكل ذرة	١	٢	٣	٤
الوزن الذري	٣٩,١٠	٤٠,٠٨	٤٤,٩٦	٤٧,٩٠
نقطة الانصهار كلفن	٣٣٦,٣	١١١٣	١٨١٤	١٩٤٦
حرارة التصعيد (كيلو جول لكل مول)	٨٣,٧	٣٩٧,٧		٤٦٨,٨
الطاقة اللازمة للحصول على ذرات متعادلة في حالة الأساس الالكترونية من الصلب عند درجة OK و 1 atm (الكترون فولت لكل ذرة)	٠,٩٣٤	١,٨٤	٣,٩٠	٤,٨٥
الكثافة (كيلو غرام لكل متر مكعب)	٩١٠	١٥٣٠	٢٩٩٠	٤٥١٠
تركيز الذرات لكل متر مكعب	$١,٤٠٢ \times ١٠^{٢٨}$	$٢,٣٠ \times ١٠^{٢٨}$	$٤,٢٧ \times ١٠^{٢٨}$	$٥,٦٦ \times ١٠^{٢٨}$
الصلابة (hardness)	رخو (soft)	معتدل (moderate)	صلد (hard)	صلد (hard)

١ ـ ٢ ماهو المعدن

ان استخدام كلمة « معدن » تسبب كثيراً من الغموض والالتباس حيث يكون لهذه الكلمة عدة معان مختلفة باختلاف الباحثين . ولكن كيف يعرف الفيزيائي كلمة معدن ؟ هناك تعابير كثيرة مثل أيونات معدنية وذرات معدنية ومعادن صلبة ولكن تعبير من هذه التعابير صفة تختلف عن صفة غيرها تماما . فالذرة المعدنية هي ذرة يحوي مدارها الخارجي (أو قشرتها الخارجية) عددا قليلا نسبياً من الكترونات ذات ارتباط ضعيف بنواتها ولذلك تستطيع الهروب من تلك الذرة بسهولة أي أن طاقة تأينها واطئة نسبيا . أما المعدن الصلب . فهو مادة ذات لمعان معدني وقطاع أي قابلة للطرق وذات كثافة عالية وجيدة التوصيل للحرارة والكهربائية ولكن توصيليتها الكهربائية تقل بارتفاع درجة الحرارة . أما كيف الحصول على معدن صلب من ذراته الاساسية فيمكن توضيحه بما يأتي :

عند تقريب الذرات الاساسية بعضها من بعض تتراكب غيمة الكترونات الذرات المتجاورة أي تتشابك بحيث تسهل هجرة الكترونات التكافؤ من ذرة الى أخرى . وفي هذه الحالة . ليست هنالك الكترونات معينة تابعة لذرة معينة بل يمكن اعتبار المعدن الصلب مكوناً من صفوف مرتبة لايونات معدنية موجبة الشحنة (كاتيونات) ثابتة الموقع نسبياً وكروية التوزيع لكون مداراتها الالكترونية الخارجية مغلقة ومرتبة داخل بحيرة من الالكترونات السالبة الشحنة المهاجرة من ذراتها . يوصف الترابط بين الايونات المعدنية الموجبة ذات التوزيع الكروي بدلالة قوى التجاذب الكهروستاتيكي بينها وبين بحيرة الالكترونات السالبة التي تتخللها ولكن يشكل التأثير المتبادل بين المدارات الداخلية (غير المشبعة) للالكترونات عاملاً اضافياً للربط كما في حالة الحديد والتنكستن . تكون حركة الالكترونات المكونة لهذه البحيرة كلاسيكياً حرة في داخل المعدن الصلب ولكنها ليست تامة الحرية حيث أن حركتها تقاوم بالمجال الكهربائي للأيونات المعدنية الموجبة الذي يتطلب طاقة لقذف الكترون من هذه البحيرة الى خارج سطح المعدن . ومهما يكن مدى حرية الحركة للالكترونات المكونة لهذه البحيرة فهي المسؤولة أساساً عن القابلية العالية جداً للتوصيل الكهربائي والحراري للمعادن الصلبة .

تتبلور المعادن الصلبة عادة بثلاثة تراكيب هي : (bcc) و (fcc) و (hcp) كما هو الحال في معدن الليثيوم (Li) والنحاس (Cu) والزنك (Zn) على التوالي . وفي تركيب معدني نموذجي يكون عدد الذرات المجاورة ولا (nearest neighbor) لذرة ما كبير نسبيا وتمتلك أية ذرة اواصر (bonds) متعددة . وتكون كل من هذه الاواصر على انفراد ضعيفة جدا وبسبب وفرة هذه الاواصر وباعداد كبيرة يعزى لمعدن متانته العالية عادة . ومن ناحية أخرى . تمتاز المعادن . بصورة عامة . باستطالة المسافة بين مراكز نوى أيوناتها الموجبة . فمثلا تكون اقرب مسافة بين $Li^+ - Li^+$ لمعدن الليثيوم الصلب ٣.٠٤×١٠^{-١٠} متر تقريبا بينما تكون هذه المسافة ٢.٦٧×١٠^{-١٠} متر تقريبا بين ذرتي (Li) في جزيئة (Li_2) ذات ترابط تساهمي . ان هذا يعني أن طاقة الترابط لكل ذرة تزداد من ٠.٦ الكترون فولت لجزيئة الليثيوم الى ١.٨ الكترون فولت لمعدن الليثيوم .

١ ـ ٢ الكترونات التكافؤ والكترونات التوصيل

يطلق تعبير « الكترونات التكافؤ » على تلك الالكترونات التي تشغل القشرة الخارجية للذرة الحرة التي تستعمل لربط الذرات بعضها ببعض وتشكيل جزيئة أو بلورة . أما عدد الكترونات التكافؤ فيختلف من عنصر الى آخر ولكنه يكون دائما أقل من العدد اللازم لاشباع أو ملء القشرة الخارجية لذرة حرة . ولكن ماهي الكترونات التوصيل (conduction electrons) ؟ للاجابة عن هذا السؤال نستخدم مثالا لتوضيح ذلك وليكن أبسط أنواع المعادن وهو الصوديوم Na . ذو تركيب (bcc) ومسافة الجوار الأول ٣.٧×١٠^{-١٠} متر . افترض لديك غاز الصوديوم

وهو عبارة عن مجموعة من ذرات حرة متعادلة الشحنات تمتلك كل ذرة أحد عشر الكتروناً ($Na : 1s^2 2s^2 2p^6 3s$) وتتوزع مدارياً حول النواة . وأن عشرة الكترونات منها يحتوي عليها التركيب المستقر المملوء للقشرة الاولى والثانية أي تملأ الحالات 1s و 2s و 2p وتسمى الكترونات لب أو قلب (core electrons) الذرة . أما الالكترون الحادي عشر فيحتل القشرة الذرية الثالثة (ذات نصف قطر مقداره ١.٩×١٠^{-١٠} متر) أي يكون في الحالة 3s ويدعى الكترون التكافؤ الذي يكون مقيداً بصورة غير محكمة (أو غير مستقرة) ببقية اجزاء الذرة ويكون مسؤولاً عن معظم الصفات الكيميائية الطبيعية للصوديوم حيث قد تفقد ذرة الصوديوم هذا الالكترون

وتتحول الى أيون موجب ($Na : 1s^2 2s^2 2p^6$) كما هو الحال عند تفاعل الصوديوم وأحد الهالوجينات (I , Br , Cl , F) وتكوين بلورات ايونية . ومن ناحية آخرى . عند تقريب ذرات الصوديوم الحرة بعضها من بعض لتشكيل معدن الصوديوم في حالة الصلابة تتراكب كل ذرتين متجاورتين أو تتشابك قليلاً وهذا يعني ان الكترون التكافؤ لذرة مالم يعد مقيداً لآيون خاص بمفرده بل بكون منتمياً في الوقت نفسه الى كلا الايونين المتجاورين (Na^+) . ويمكن تعميم هذه الفكرة على عدد كبير جداً من الذرات التي تؤلف بلورة معدن الصوديوم باعتبار الكترون التكافؤ لاية ذرة صوديوم جزءاً منتمياً وتابعاً لبلورة صوديوم كاملة بعد تكونها من تشابك هذه الاعداد الكبيرة من ذرات الصوديوم وليس تابعاً لذرة خاصة . اذ باستطاعة هذا الالكترون والالكترونات المشابهة له الحركة من آيون ما

الى آيون آخر مجاور له أولاً ثم الى ايون آخر مجاور له ثانياً وهكذا . ان هذا الالكترون المتنقل الذي يدعى الكترون التكافؤ لذرة حرة يصبح نفسه مانسميه الكترون التوصيل في المعدان البسيطة كالمعادن القلوية (مثل الصوديوم والليثيوم والبوتاسيوم والسيزيوم والرابديوم) والمعادن الثمينة (مثل الذهب والفضة والنحاس) . وبموجب ماتقدم تصبح جميع الكترونات التكافؤ لذرات الصوديوم المتشابكة الكترونات التوصيل في البلورة الحاصلة من تلك الذرات .

وتستطيع الكترونات حمل تيار كهربائي تحت تأثير مجال كهربائي خارجي أي أن التوصيل يكون ممكناً عند توافر أعداد كبيرة من الالكترونات يكون كل منها غير مقيد أو محصور في مكان أو موضع معين وغير مرتبط بذرة خاصة بل ينتشر في كل مكان من البلورة المعدنية ولهذا سيمت هذه الالكترونات بالكترونات التوصيل . اما الكترونات لب الايون (Na^+) العشرة المحصورة في مواضع معينة والمتمركزة حول النواة فتحافظ على خصائصها الأساسية عند تشابك الذرات وتكوين بلورة الصوديوم أي أن توزيعها في الايون (Na^+) المعدني هو مثل توزيعها للآيون (Na^+) الحر ولذلك فهي لاتسهم باي مقدار في التيار الكهربائي . وهكذا نرى ان الكترونات التكافؤ تكون مسؤولة عن الصفات الكيميائية بينما تكون الكترونات التوصيل مسؤولة عن معظم صفات المعدن .

ويتضح لنا مما تقدم . ان عدد الكترونات التوصيل في معدن لوحدة الحجوم يساوي عدد الكترونات التكافؤ لذرة المعدن الحرة مضروباً في عدد الذرات لوحدة الحجوم . وللتمثيل على ذلك . يكون عدد الكترونات التوصيل في معدن الصوديوم

مساوياً لعدد ذرات الصوديوم الداخلة في تكوينه وينطبق هذا على جميع المعادن ذات الذرات الاحادية التكافؤ (monovalent) مثل البوتاسيوم والنحاس والذهب . أما المعادن الثنائية التكافؤ (divalent) مثل الزنك والمغنيسيوم والكادميوم فيكون عدد الكترونات التوصيل مساويا لضعف عدد الذرات المشاركة في تكوين المعدن . وبصورة عامة . اذا كانت (ρ) تمثل كثافة معدن و (M) تمثل وزنه الذري و (Z) تمثل تكافؤه الذري فان التركيز الالكتروني ، n (electron concentration) يعطى بالعلاقة الآتية :

$$n = Z\left(\frac{\rho}{M}\right) N_A \qquad (1-1)$$

حيث N_A يمثل عدد افوكادرو (٦,٠٢٢٥ × ٢٣١٠ ذرة لكل مول) .

ان اعتبار الكترونات التوصيل ذات حرية حركة كاملة داخل البلورة يعني عدم تعرضها الى اي نوع من الاصطدام (عدا اصطدامها مع سطح البلورة وانعكاسها عنه) وهذا يشبه حركة ذرات غاز مثالي ولذلك يطلق على الكترونات التوصيل مصطلح « غاز الالكترون الحر » أو « الغاز الالكتروني الحر » (free electron gas) ويختلف الغاز الالكتروني الحر في معدن عن الغازات الاعتيادية ببعض الصفات المهمة منها :

أولاً : يكون الغاز الالكتروني الحر ذا شحنة سالبة بينما تكون جزيئات الغاز الاعتيادية متعادلة الشحنة في الغالب ولذلك يمكن اعتبار الغاز الالكتروني الحر في معدن مثل بلازما (plasma) وهي مادة عالية التأين : فيها أعداد متساوية من النويات الذرية المؤنية والالكترونات الطليقة .

ثانيا : يكون تركيز الالكترونات في المعادن كبيراً جداً (حوالي ٢ × ٢٨١٠ الكترون لكل متر مكعب أو أكثر) حيث يعتمد تركيز الالكترونات (أي كثافة الغاز الالكتروني الحر) على مواضع الذرات المعدنية في الجدول الدوري بينما يكون تركيز الغاز الاعتيادي حوالي ٢٥١٠ جزيئة لكل متر مكعب .

١ ـ ٤ الصفات النموذجية للمعادن

يمكن تلخيص الصفات الأساسية للمعان بما يأتي :

أولا : عند ثبوت درجة الحرارة . يخضع المعدن لقانون اوم (Ohm's law) أي أن كثافة التيار الكهربائي في حالة الاستقرار (steady state) تتناسب هي وشدة المجال الكهربائي الخارجي ويمكن التعبير عن ذلك بما يأتي :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \qquad (١ - ٢)$$

حيث σ تمثل التوصيلية الكهربائية (electrical conductivity) بوحدات (اوم . متر)$^{-1}$ وهي كمية عددية غير موجهة . و $\vec{J}$ تمثل كثافة التيار الكهربائي بوحدات أمبير لكل متر مربع و $\vec{E}$ تمثل معدل الانحدار أو التدرج (gradient) للمجال الكهربائي بوحدات فولت لكل متر . تظهر التوصيلية الكهربائية (σ) لمعدن . وعند درجات حرارة أعلى من درجة حرارة ديباي (θ_D) المميزة لذلك المعدن . تغيراً عكسياً مع درجة الحرارة .

ثانيا : يُعدّ المعدن مادة جيدة التوصيل للكهربائية حيث تتراوح التوصيلية الكهربائية لمعظم المعادن . عند درجة حرارة الغرفة . بين ٦١٠ و ٨١٠ لكل (اوم . متر) بينما تكون التوصيلية الكهربائية للمواد العازلة صغيرة جداً قد تصل في الصغر الى $١٠^{-١٦}$ لكل (اوم . متر) . اما المواد شبه الموصلة فتتراوح قيمة توصيليتها الكهربائية بين $١٠^{-٤}$ و $١٠^{٥}$ لكل (اوم . متر) .

ثالثاً : يعدّ المعدن مادة جيدة التوصيل للحرارة حيث يمتاز بامتلاكه توصيلية حرارية الكترونية K_{el} (electronic thermal conductivity) كبيرة ولا تتغير مع تغير درجة الحرارة عند درجات الحرارة العالية .

رابعاً : يمتاز المعدن بازدياد توصيليته الحرارية الالكترونية عند تبريده في درجة أوطأ من درجة حرارة مميزة لها علاقة بدرجة حرارة ديباي (θ_D) المميزة لذلك المعدن . اما التوصيلية الكهربائية . كما ذكرنا قبل قليل . فتسلك سلوك التوصيلية الحرارية الالكترونية ولكن بزيادة أسرع قد تزداد في معدن النحاس وفي بعض المعادن الاحادية التكافؤ وتصبح دالة لـ (T^{-5}) . ان النسبة بين التوصيلية الحرارية الالكترونية والتوصيلية الكهربائية تتناسب خطياً هي ودرجة الحرارة الكلفينية (T) ويكون ثابت التناسب (L) كمية ثابتة لجميع المعادن تقريبا وهو مايعرف بقانون وايدمان ـ فرانز (Wiedemann – Franz law) ويكتب بالصيغة الاتية :

$$L = \frac{K_{el}}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 = 2{\cdot}45 \times 10^{-8}\ \text{watt} - \text{ohm}\ \text{deg}^2 \qquad (١-٣)$$

ويدعى L عدد لورنس (Lorenz number) . غير أن قيمة عدد لورنس تنخفض عند درجات الحرارة الواطئة بسبب طبيعة التصادمات التي تحدد كل من σ ، K كما سيأتي ذكره .

خامساً : عند درجات حرارة واطئة تبلغ قيمة التوصيلية الكهربائية منطقة أو قيمة الهضبة (Plateau value) حيث يكون للشوائب (impurities) وعيوب الشبيكة (lattice imperfections) دورها الأساسي في التحكم وضبط تلك القيمة . ولما كان إسهام شوائب معدن وعيوب شبيكته في المقاومية الكهربائية أو المقاومة النوعية الكهربائية ρ ، (electrical resistivity) وهي مقلوب التوصيلية الكهربائية $\left(\rho = \frac{1}{\sigma}\right)$ ذات وحدات أوم متر) هو كمية ثابتة عند جميع درجات الحرارة بموجب قاعدة ماثيزين (Mathiessen's rule) التي تنص على أن المقاومية الكهربائية العائدة الى الشوائب ρ_0 لاتعتمد على درجة الحرارة عندما يكون تركيز الشوائب صغيراً . فإن هذا الاسهام سيتضح بسهولة عند درجات حرارة واطئة جداً بموجب تركيز الشوائب في العينة . يمكن التعبير عن المقاومية الكهربائية لمعدن يحوي كميات قليلة من الشوائب بموجب العلاقة الاتية :

$$\rho = \rho_0 + \rho(T) \qquad (١-٤)$$

حيث أن ρ_0 تمثل اسهام الشوائب في المقاومية الكهربائية وهي كمية ثابتة لاتتغير بتغير درجة الحرارة ولكنها تعتمد على كمية الشوائب الموجودة في العينة . أما $\rho(T)$ فتمثل المقاومية الكهربائية لمعدن نقي خالٍ من الشوائب وهو ذلك الجزء من المقاومية الكهربائية الكلية (ρ) الذي يعتمد على درجة الحرارة ويعود الى المقاومية الناجمة عن حركة الشبيكة وقيمة $\rho(T)$ تتناقص الى الصفر عند درجة (0K) وبهذا تقترب التوصيلية الكهربائية لمعدن نقي من اللانهاية عند تلك الدرجة .

سادساً : تتناقص المقاومية الكهربائية (ρ) تبعاً لزيادة الضغط لمعظم المعادن .

سابعاً : تسهم التأثيرات المغناطيسية في المقاومية الكهربائية في كل من السبائك (alloys) والمعادن ذات المغناطيسية الحديدية أي الفيرومغناطيسية (ferromagnetic) . ان الفيرومغناطيسية صفة تعزى الى المادة التي لا تتزن پرومات الكتروناتها في المدارات الداخلية [d أو f] مما يكسب ذرة تلك المادة محصلة عزم مغناطيسي أي قابلية مغناطيسية (magnetic susceptibility) كبيرة وسنتطرق الى ذلك بالتفصيل في الفصل السادس .

ثامناً : عند درجات حرارة واطئة جداً يصبح نصف عدد العناصر المعدنية تقريباً (خمسة وعشرون عنصراً معدنيا) موصلات فائقة أو مفرطة التوصيل (superconducting) مثل Hg , Cd , Mo , Zr , Al

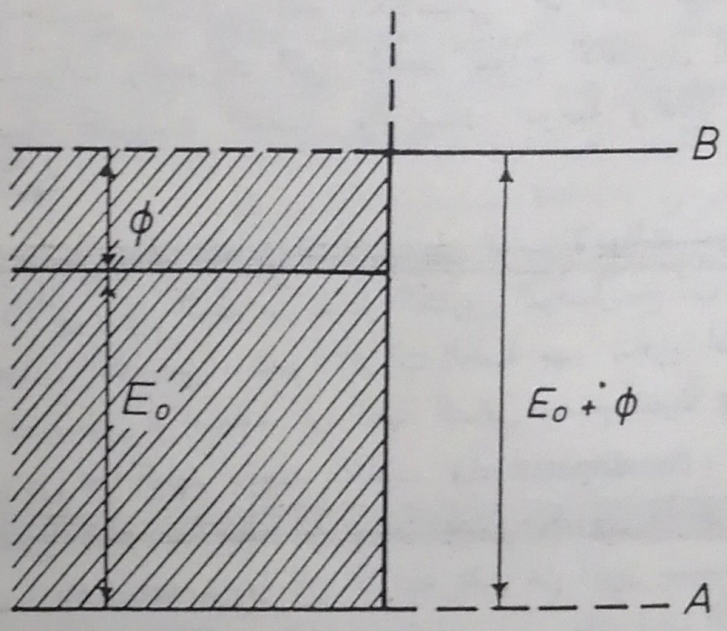
تاسعاً : تكون كل من الحرارة النوعية الالكترونية (electronic specific heat) والقابلية البارامغناطيسية (paramagmetic susceptibility) لغاز الكتروني حر صغيرة جداً ولكن الحرارة النوعية الالكترونية تتناسب هي ودرجة الحرارة الكلفينية بينما تبقى ثابتة القابلية البارامغناطيسية عند تغير درجة الحرارة .

١ ـ ٥ الالكترونات الحرة والايونات الموجبة

في هذا البند والبنود التي تليه سنناقش نظريات الالكترون الحر الكلاسيكية بصورة واسعة وشاملة . ان الهدف من ذلك ليس استعراضاً تاريخياً بل ان هذه النظريات تعدّ مهمة ويجدر بنا معرفتها والالتفات الى افكارها حيث استطاعت ان تنشيء وتجسد الافكار الأساسية بشأن كثير من خواص المواد الصلبة وبخاصة صفة التوصيل ـ لقد تبنت وأقرت نظرية الأنطقة (bands theory) للمواد الصلبة نظريات الالكترون الحر الكلاسيكية بعد ان طورتها واجرت على أفكارها تصحيحات أو تغييرات طفيفة . لقد كانت النتائج النهائية لنظرية الأنطقة سريان وصحة فكرة « الالكترون القريب الحر » أو « الالكترون شبه الحر » (electron nearly free) حالما يتم تجديد تعيير أو تطبيع (renormelized) الكتل وتعميم بعض الكميات العددية غير الموجهة نحو كميات ممتدة (tensors) .

بموجب نموذج الالكترون الحر . تعدّ الكترونات التوصيل في معدن ما حرة طليقة الحركة بصورة تامة ويستثنى من ذلك وجودها عند السطح الخارجي لمعدن في الظروف الطبيعية حيث تتعرض الى جهد خارجي أو حاجز خارجي يدعى

بحاجز الجهد (Potential barrier) يسبب حجز حركة الالكترونات وتقييدها وبذلك تقتصر الحركة الحرة للالكترونات على باطن المعدن بعيداً عن سطحه . الشكل (١ ـ ١) يوضح احدى الطرق المستخدمة لتمثيل الالكترونات الحرة في معدن . المنطقة المظللة تمثل مستويات طاقة مستمرة تقابل جميع الطاقات الحركية من الصفر الى E_0 وقد تراكبت فوق طاقة كامنة ممثلة بوساطة المستوى A . المستوى B يمثل طاقة الكترون ساكن في الفراغ خارج سطح المعدن . ان الفرق بين المستويين A و B اي ($E_0 + \phi$) يعرف بكونه جهداً داخلياً (inner potential) للمعدن وهو يمثل التغير في الطاقة الكامنة لالكترون عند مروره عبر الحد الفاصل بين المعدن والفراغ الخارجي . أما دالة الشغل ϕ (work function) فهي تمثل ارتفاع حاجز الجهد الذي يمنع هروب الالكترونات من المعدن أي انه اقل طاقة حركية يجب منحها لالكترون (الذي يمتلك اعظم طاقة حركية E_0) لكي يرتفع الى المستوى B والى أي مستوى من المستويات المتصلة والممتدة الى مالانهاية فوق المستوى B ، ان هذه المستويات المتصلة تمثل الكترونات تتحرك بحرية باية قيمة من الطاقة الحركية في الفراغ) . تكون دالة الشغل ϕ عادة بضعة (الكترون فولت) لكل الكترون وهي تدخل (ϕ) في ظواهر مثل انبعاث ثرميوني أي انبعاث يوني حراري (thermonic emission) عندما يشجع الكترون حرارياً لاجتياز هذا الحاجز الخارجي . وانبعاث كهروضوئي (photoelectric emission) عندما يمتص الالكترون فوتوناً فعالاً (energetic) ليحرره .



الشكل (١ ـ ١) احدى الطرق المستخدمة لتمثيل الالكترونات الحرة في معدن

ان افتراض الحرية التامة لحركة الكترونات التوصيل يعني افتراض أن القوى بين الكترونات التوصيل من جهة ولباب الايونات الموجبة من جهة أخرى تكون معدومة تقريبا (يتألف كل لب ايون موجب من نواة ذرة والكترونات تشغل القشرات المقفلة أو المشبعة (closed shells) . وبموجب هذا . تنبثق جميع الحسابات من أن الطاقة الكلية لالكترونات التوصيل هي طاقة حركية وأن اهمال طاقتها الكامنة هو التفسير الرياضي لقولنا أن الكترونات التوصيل كاملة الحرية في حركتها ضمن المعدن .

وعلى الرغم من سريان هذه الافكار على بعض المعادن وتغير بعض صفاتها بموجبها . يعكس التوزيع الفعلي لشحنات الكترونات التوصيل الجهد الكهروستاتيكي القوي لالباب الأيونات الموجبة . أي يجب ان نتوقع تفاعلاً ما بين الكترونات التوصيل والأيونات الموجبة وكذلك تفاعلاً آخرا بين الكترونات التوصيل أنفسها . وتكون هذه التفاعلات قوية ولذلك يجب ان تعاني الكترونات التوصيل (أو يحتمل على أقل تقدير) من تصادمات (collisions) متكررة الحدوث ودائمية وعند ذلك تنشأ فكرة ان الكترونات التوصيل مغايرة لفكرة الغاز المثالي ولا يمكن تسميتها بغاز الالكترون الحر . ومهما يكن من أمر . يبقى نموذج الالكترون الحر نافعاً ويمكن الاستفادة من فرضيته « الحرية التامة لحركة الكترونات التوصيل » وسنأتي لاحقاً على دراسة تفاعل الكترونات التوصيل مع الشبيكة (لباب الايونات الموجبة) وكذلك تفاعل بعضها وبعض باستخدام ميكانيك الكم وسنرى مدى أهمية نموذج الالكترون الحر الكلاسيكي . اما الآن . فيجدر بنا أن نعرف طبيعة التفسيرات والمبررات التي يقدمها نموذج الالكترون الحر حول ضعف التفاعل بين الكترونات التوصيل والايونات الموجبة وكذلك بين الكترونات التوصيل انفسها.

يمكن تفسير ضعف التفاعل التبادلي بين الباب الايونات الموجبة والكترونات التوصيل كالآتي : على الرغم من تفاعل الكترون التوصيل مع لب آيون موجب من خلال التجاذب الكولومبي . تقدم التأثيرات الكمية جهداً تنافريا اضافياً يحاول الغاء التجاذب الكولومبي أو إضعافه . ان الجهد الصافي يصبح ضعيفاً في المعادن القلوية خاصة ويدعى هذا الجهد بالجهد الكاذب (Pseudopotential) ويمكن الاقتراب من الاستنتاج نفسه بملاحظة أنه عندما يجتاز الكترون ما أي آيون فان سرعة الالكترون تزداد زيادة سريعة لان اقترابه كثيراً من آيون يسبب نقصاناً في جهده ولهذا السبب يقضي الالكترون فترة زمنية قصيرة من وقته قرب الآيون حيث يكون

جهد الأيون في تلك المنطقة قوياً جداً . ان ذلك يعني ان الكترون التوصيل يقضي معظم وقته بعيداً عن الايون الموجب في مناطق حيث يكون تجهد ضعيفاً وهذا ما يقودنا الى اعتقاد ان الكترون التوصيل يتصرف بوصفه جسيم حر الى حد ما . ان التفاعل بين الكترون توصيل وأيون موجب يكون ضعيف جداً عندما تكون المسافة بينهما كبيرة لأن الايونات تكون قد حجبت او سترت (screened) بوساطة بقية الالكترونات ويعني ذلك ان التفاعل يكون بصيغة جهد كولوم المحجوب (screened Coulomb potential) ذي المدى القصير وليس بصيغة جهد كولوم التام او النقي (pure Coulomb potential) ذي المدى الطويل

أما سبب ضعف التفاعل التبادلي بين الكترونات التوصيل نفسها فيعزى الى سببين أساسيين هما :

أولاً : ان الالكترونات ذات تدويمات أو برومات (spins) متوازية تنزع الى البقاء بعيدة بعضها عن بعض بموجب قاعدة پولي للاستثناء (Pauli's exclusion principle)

ثانياً : ان الالكترونات ذات البرومات المتعاكسة تفضل البقاء بعيدة بعضها عن بعض لكي تنخفض طاقة المنظومة (system) الى الحد الادنى لان الاقتراب الشديد لالكترون ما من الكترون آخر يجعل الطاقة الكامنة كولومبية كبيرة بصورة مفرطة واستثنائية ويسبب هذا انتهاكاً لنزعة المنظومة الالكترونية لامتلاك اوطأ طاقة ممكنة .

ان التصادم بين الكترونين يستوجب حالتين شاغرتين قبل حدوث التصادم ويكون وجود مثل هذه الحالات أكثر احتمالاً في قشرة عرضها k_BT وان تصادم الكترون والكترون آخر بعيداً عن القشرة يكون غير محتمل لكون الحالات البعيدة عن قشرة فيرمي (Fermi) مملوءة بالالكترونات .

ان خاصية التوصيل الكهربائي والحراري للمواد الفلزية تعتمد على الكترونات التكافؤ او الغاز الالكتروني الحر فعليه اجريت دراسات عديدة للخاصيتين المذكورتين ووضعت نظريات مختلفة لتعرف الغاز الالكتروني الحر في المواد الفلزية. ولقد تطورت هذه النظريات ومرت بثلاثة مراحل:

١. النظرية الكلاسيكية للغاز الالكتروني الحر:

ولقد وضعت من قبل العالمين درود Drude ولورنتز Lorentz، ولقد افترضا فيها ان الفلزات تحتوي الكترونات حره تخضع في حركتها لقوانين الميكانيك الكلاسيكي.

٢. النظرية الكمية للغاز الالكتروني الحر:

وقد وضعها العالم سمرفيلد Sommerfeld عام 1928 حيث فرض وجوب خضوع الالكترونات الحره في الفلزات لقوانين ميكانيك الكم.

٣. نظرية الحزم:

وقد درست من قبل العالم بلوخ Bloch عام 1928 وكرونك وبني Kronig-Penney حيث اعتبروا حركة الالكترونات في مجال جهد دوري ناتج عن الشبكة.

١ ـ ٦ التوزيع الكلاسيكي للسرع (توزيع ماكسويل ـ بولتزمان)

يمكن وصف وتفسير كثير من الظواهر التي يتصرف بها معدن باستخدام نماذج الاحصاء الكلاسيكي المستندة الى التوزيع الكلاسيكي اي توزيع ماكسويل ـ بولتزمان (Maxwell – Boltzmann) الذي سبق نمو وتطوير احصاء فرمي ـ ديراك (Fermi – Dirac statistics)

قد يكون مفيداً هنا ان نعيد الى الاذهان المبادىء الاساسية لتوزيع السرع بين جزيئات الغاز المثالي التي اقترحها ماكسويل وبولتزمان . ان الجزيئات في الغاز المثالي تمتلك سرعاً تتراوح بين الصفر وما يقارب سرعة الضوء ولكن من دون معرفة العدد النسبي لهذه الجزيئات ضمن اي مدى من السرع . ولمعرفة عدد الجزيئات التي تقع سرعها بين v و (v + dv) يتطلب الامر فرضيتين اساسيتين هما :

اولاً : خضوع الجزيئات لقوانين الصدفة بسبب حركتها العشوائية

ثانياً : الاتزان الثرموداينميكي (thermodynamic equilibrium) اي الاتزان الحراري (thermal equilibrium) للغاز في الوعاء . اي ان خواص الغاز تكون متجانسة من نقطة لاخرى في الوعاء .

فاذا افترضنا ان عدد الكترونات التوصيل لكل وحدة حجم من معدن هو (n) وانها الكترونات حرة الحركة تماماً وتخضع لقوانين الصدفة والاتزان الثرموداينميكي فان عدد الالكترونات بالاتجاه السيني (x) ذات السرع المحصورة بين v_x و $(v_x + dv_x)$ يعطى بالعلاقة :

$$P(v_x) = f(v_x)\,dv_x \qquad (١ - ٥)$$

تسمى الكمية $P(v_x)$ دالة التوزيع الاحتمالي (probability distribution function) وهي تمثل كسر عدد الالكترونات ضمن هذا المدى من السرع بالاتجاه السيني . ويصح الشيء نفسه بالنسبة لالكترونات متحركة بالاتجاهين y و z وبذلك يكون العدد الكلي للالكترونات التي تنحصر سرعها بين v و (v + dv) هو حاصل ضرب الاحتماليات الثلاث سابقاً ، اي ان :

$$P = f(v_x)\,f(v_y)\,f(v_z)\,dv_x\,dv_y\,dv_z \qquad (١ - ٦)$$

حيث ان $f(v_x)\,f(v_y)\,f(v_z)$ تمثل دالة التوزيع المتزن (equilibrium distribution function) f_0

ومن دون الدخول في التفاصيل نقول : اذا كن عدد الالكترونات لكل وحدة حجم من معدن هو n وكانت هذه الالكترونات متزنة ثرموداينميكيا عند درجة حرارة (TK) فان عدد الالكترونات لكل وحدة حجم . التي تشغل حجما في فضاء السرعة مقداره $dv_x dv_y dv_z$ وتتمركز عند الموضع $v_x v_y v_z$ يعطى بالعلاقة الآتية :

$$f_0 dv_x dv_y dv_z = n\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[\frac{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right] dv_x dv_y dv_z \qquad (١-٧)$$

حيث ($v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$) في هذا لاشتقاق افترضنا ان جميع لاتجاهات للحركة الالكترونية تكون متساوية الاحتمالية . اي ان كسر عدد الالكترونات التي تمتلك سرعة معينة v يعتمدفقط على قيمة السرعة فقط وليس على الاتجاه . وهذا يعني ان متجهات السرع ينبغي ان تكون موزعة بانتظام في قشرة كروية للسرعة سمكها يقع بين v و $v + dv$. وهكذا نجد ان توزيع ماكسويل - بولتزمان المتزن يكون ذا تماثل كروي في فضاء السرعة وان حجم لقشرة لكروية في هذا الفضاء يساوي ($4\pi s^2 ds$) حيث s تمثل الانطلاق (speed) اي سرعة لاتجاهية وهي القيمة العددية للسرعة v ولذلك :

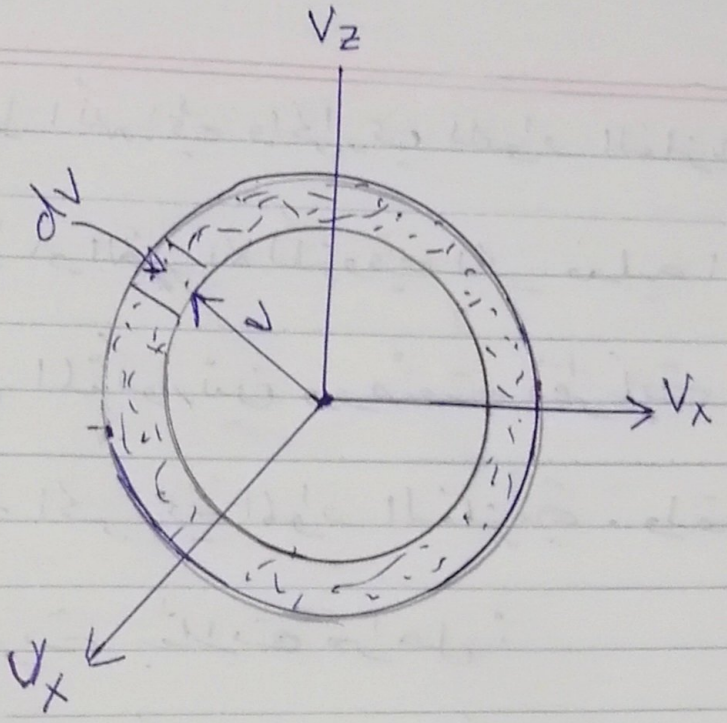
$$s^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \qquad (١-٨)$$

وعلى هذا الاساس تكون احتمالية الانطلاق s بغض النظر عن اتجاه هذا الانطلاق في المدى من s الى ($s + ds$):

$$\frac{dn}{n} = 4\pi s^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[\frac{-ms^2}{2k_B T}\right] ds \qquad (١-٩)$$

وهذا يعني ان الانطلاق الاكثر احتمالا (most probable speed) يساوي $\left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{1/2}$ بينما يكون الانطلاق لمتوسط الطاقة S_{RMS} (حيث RMS تعني جذر متوسط المربع) مساويا لـ $\left(\frac{3k_B T}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$ اي ان متوسط الطاقة الحركية لكل الكترون في توزيع ماكسويل - بولتزمان يساوي :

$$\frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m (s_{RMS})^2 \qquad (١-١٠)$$



حجم القشرة الكروية في الفضاء $= dV_x dV_y dV_z = 4\pi s^2 ds$ ---- (٨-١)

$$s^2 = V_x^2 + V_y^2 + V_z^2 \qquad (٨-١)$$

وعلى هذا الأساس تكون احتمالية الانطلاق s بغض النظر عن اتجاه هذا الانطلاق في المدى من s إلى $(s+ds)$:

$$dn = n\left(\frac{m}{2\pi K_B T}\right)^{3/2} \exp\left[\frac{-ms^2}{2K_B T}\right] \cdot 4\pi s^2 ds$$

بتعويض (١-٨)، (١-٨) في (١-٧) ينتج

$$\frac{dn}{n} = 4\pi s^2 \left(\frac{m}{2\pi K_B T}\right)^{3/2} \exp\left[\frac{-ms^2}{2K_B T}\right] ds$$

النظرية الكلاسيكية للغاز الالكتروني الحر

لقد لخصت النظرية الكلاسيكية للغاز الالكتروني الحر والعديد النظرية فيها في سنة (1900) من قبل العالم الالماني درود Drode الذي قام بمسح شامل لخواص المادة البصرية. وفي عام (1905) طور العالم لورنتز Lorentz نظرية درود والتي تدعى في الغالب بنظرية درود - لورنتز Drode-Lorentz

١ ـ ٧ نظرية درود عن المعادن

في سنة (١٩٠٠) اي بعد ثلاث سنوات على اكتشاف الالكترون استخدم الفيزيائي الالماني درود (Drude . ١٨٦٣ ـ ١٩٠٦) نتائج النظرية الحركية للغازات لوضع تفسير لظاهرة التوصيل الكهربائي والحراري في المعادن بافتراض ان الالكترونات الحرة (الكترونات التوصيل) في معدن تتصرف مثل الغاز المثالي . وعلى الرغم من التقييد والعجز في نظرية درود ـ حيث كانت اول نظرية كلاسيكية بسيطة للغاز الالكتروني الحر في المعادن ـ أدخلت بعض الافكار والمفاهيم التي لاتزال مندمجة مع كثير من الافكار والمعالجات المعقدة والمتقنة السائدة حالياً .

افترض درود ان كل ذرة في معدن تسهم بالكترون او اكثر للغاز الالكتروني وان كل الكترون يمتلك طاقة حركية مقدارها $\left(\frac{3}{2}k_BT\right)$. اي ان جميع الالكترونات تتحرك بانطلاق ثابت يساوي جذر متوسط المربع (RMS) كما في توزيع ماكسويل ـ بولتزمان . فاذا كانت الكثافة الالكترونية للغاز الالكتروني لمعدن ما تساوي (n) الكترون لكل وحدة حجم فان افتراض درود يمنح الغاز الالكتروني طاقة حركية كلية مقدارها $\left(\frac{3}{2}nk_BT\right)$ لكل وحدة حجم وحرارة نوعية الكترونية مقدارها $\left(\frac{3}{2}nk_B\right)$ لكل وحدة حجم . وهذا يعني قبل كل شيء ان الالكترونات الحرة في معدن تتساوى فيه كثافة الذرات وكثافة الالكترونات (مثل الصوديوم والفضة) . تسبب زيادة في مقدار الحرارة النوعية للمعدن بنسبة ٥٠ ٪ تقريباً مقارنة بالمواد غير المعدنية . ان هذا التوقع برفع مقدار الحرارة النوعية لم تثبته التجارب العملية على المعادن المعروفة ولذلك يعتقد ان الحرارة النوعية للالكترونات الحرة الناشئة عن حركتها في معدن تكون كمية صغيرة جداً وتعتمد خطيا على درجة الحرارة وان نظرية درود في هذا المجال فاشلة .

اما صياغة درود لحركة الانسياق او الانجراف (drift motion) وكذلك التوصيلة الكهربائية (σ) فيمكن وصفها كالآتي :

افترض درود ان الكترونات التوصيل تستطار (scattered) نتيجة تصادمها العشوائي بلباب الايونات الموجبة اي ان معدل سرعتها بعد كل تصادم مباشرة يساوي صفراً . وعند تسليط مجال كهربائي خارجي على معدن تكتسب الالكترونات تعجيلاً اي تتغير قيمة او اتجاه سرعة انجراف الالكترونات او كل من القيمة والاتجاه . ولكن هذا التغيير يباد ويستأصل عند كل تصادم بين الالكترونات والايونات الموجبة . اي ان الالكترون ـ بسبب التصادم ـ يفقد جميع طاقة

التي اكتسبها بوساطة المجال الكهربائي الخارجي وان سرعته بعد التصادم تكون عشوائية ليس لها علاقة باتجاه حركته قبل التصادم وكأن اصطدام الكترون بايون موجب يسبب للالكترون بعد التصادم مباشرة فقدان ذاكرته عن حالته الحركية قبل التصادم . ان هذا يعني التغيير في سرعة الالكترون يظهر فقط خلال المدة بين تصادم وآخر ولذلك يكبر تأثير المجال الكهربائي الخارجي على الكترونات التوصيل كلما كبرت المدة الزمنية بين تصادمين متتالين وتدعى هذه المدة بمتوسط الزمن الحر او متوسط زمن المسار الحر τ_m (meanfree time) وحيانا يعرف τ_m بزمن الاسترخاء (relaxation time) . يمكن تعريف τ_m بانه معدل الزمن الذي يستغرقه الكترون لقطع المسافة بين تصادمين متعاقبين ويعطى عدة بدلالة مقلوب احتمالية التصادم لكل وحدة زمن (اي عدد التصادمات في الثانية)

والآن . تأمل مجموعة من الكترونات التوصيل (n_0) عند زمن ($t = 0$) ان عدد الالكترونات الناجية من اي تصادم بعد انقضاء زمن (t) هو :

$$n_t = n_0 \exp(- t / \tau_m) \qquad (١ - ١١)$$

تسمى هذه العلاقة معادلة النجاة (survival equation). وفي الواقع يمثل n_t كذلك عدد المسارات الحرة للالكترونات خلال المدة t لان كلا من هذه الالكترونات لم يعان اصطداما بالايونات خلال المدة t . ان المعدل الزمني الذي بموجبه تزيل التصادمات بعضا من الالكترونات الناجية من اي تصادم خلال الزمن t يعطى بالعلاقة الآتية :

$$- \frac{dn}{dt} = \frac{n_t}{\tau_m} = \frac{n_0}{\tau_m} \exp(- t / \tau_m) \qquad (١ - ١٢)$$

عند عدم تسليط مجال كهربائي خارجي على معدن. يكون توزيع السرع موحد الخواص في جميع الاتجاهات (isotropic) ولذلك يساوي معدل سرعة الالكترونات باي اتجاه كان (وليكن اتجاه المحور السيني) صفراً على الرغم من استمرارها في الحركة واصطدامها بالايونات الموجبة . وعند تسليط مجال كهربائي خارج ثابت القيمة والاتجاه تتأثر الالكترونات الحرة بتعجيل منتظم وتعاني من ازدياد سرعها مع الزمن بموجب قوانين نيوتن الاعتيادية . بعد انقضاء زمن t من بدء تسليط المجال الكهربائي يكتسب الالكترون . الذي لم يعان استطارة خلال هذه المدة . سرعة انسياق فضلاً عن سرعة حركته الحرارية التي مقدارها $\overrightarrow{\Delta v_t}$. اي ان

$$\vec{\Delta v}_t = \left(- \frac{eE}{m} \right) t \qquad (١ - ١٣)$$

اما المسافة التي يجتازها الالكترون باتجاه المجال الكهربائي التي تتراكب وحركته الحرارية العشوائية فتكون :

$$\vec{x}_t = \frac{1}{2}\left(- \frac{e\vec{E}}{m} \right) t^2 \qquad (١ - ١٤)$$

وعلى هذا الاساس يمكن التعبير عن النقل الالكتروني الكلي (total electronic transport) على طول اتجاه المجال الكهربائي للالكترونات n_0 في مسار حر واحد كالآتي :

$$\int_0^{\infty} \vec{x}_t \left(\frac{dn}{dt} \right) dt = \left(- \frac{e\vec{E}n_0}{2m\tau_m} \right) \int_0^{\infty} t^2 \exp(- t / \tau_m) . dt \qquad (١ - ١٥)$$

ولتبسيط المعادلة (١ ـ ١٥) وحساب التكامل افترض ان :

$$t = \tau_m y , \exp(- t / \tau_m) = \exp(- y) , dt = \tau_m dy , t^2 = \tau_m^2 y^2$$

وبعد التعويض عن t بدلالة y في الطرف الايمن من المعادلة (١ ـ ١٥) يمكن اعادة كتابتها بالصيغة الآتية :

$$\int_0^{\infty} \vec{x}_t \left(\frac{dn}{dt} \right) dt = - \left(\frac{e\vec{E}n_0\tau_m^2}{m} \right) \int_0^{\infty} \frac{1}{2} y^2 \exp(- y) . dy$$

$$= - \left(\frac{e\vec{E}n_0\tau_m^2}{m} \right)$$

$$= n_0 \left(- \frac{e\vec{E}\tau_m}{m} \right) \tau_m \qquad (١ - ١٦)$$

المعادلة (١ ـ ٦) تكافىء نقل n_0 من الجسيمات المتشابهة (الكترونات التوصيل) وجميعها تمتلك متوسط المسار الحر τ_m نفسه (باعتبار ن τ_m لا يعتمد على طاقة الجسيم واتجاه حركته) وكذلك متوسط سرعة انسياق

$$\left[\Delta\vec{v} = \left(- \frac{e\vec{E}\tau_m}{m} \right) \right]$$

يمكن تلخيص ماتقدم كالآتي :

اولاً : المعدل الزمني لتغير متوسط سرعة الانسياق المكتسبة $\Delta\vec{v}$ والحاصل فقط عن تأثر الكترونات التوصيل بالمجال الكهربائي الخارجي يعطى بالعلاقة :

$$\left(\frac{\partial \Delta\vec{v}}{\partial t} \right)_{field} = \vec{a} = - \frac{e\vec{E}}{m} \qquad (١ ـ ١٧)$$

ثانياً : المعدل الزمني لتغير متوسط سرعة الانسياق المكتسبة $\overline{\Delta\vec{v}}$ والحاصل فقط عن تصادمات الكترونات التوصيل والايونات الموجبة واستطارتها يعطى بالعلاقة :

$$\left(\frac{\partial \Delta\vec{v}}{\partial t} \right)_{collis} = - \left(\frac{1}{\tau_m} \right) \overline{\Delta\vec{v}} \qquad (١ ـ ١٨)$$

حيث $\frac{1}{\tau_m}$ تمثل الاحتمالية لتصادم لكل ثانية (اي تردد التصادم)

ثالثاً : تعرف حالة الاستقرار بالعلاقة الآتية :

$$\frac{d\Delta\vec{v}}{dt} = \left(\frac{\partial \Delta\vec{v}}{\partial t} \right)_{field} + \left(\frac{\partial \Delta\vec{v}}{\partial t} \right)_{collis} = 0 \qquad (١ ـ ١٩)$$

ويجب ان نؤكد هنا ان حالة الاستقرار هي ليست حالة الاتزان الحراري حيث ان حالة الاتزان الحراري تحصل فقط عند غياب المجالات الخارجية وتدرجات درجة الحرارة (temperature gradients)

وبربط المعادلات (١ ـ ١٧) و (١ ـ ١٨) و (١ ـ ١٩) نحصل على متوسط سرعة الانسياق . (جميع الالكترونات لكل وحدة حجم) . اي ان :

$$\Delta\vec{v} \doteqdot -\left(\frac{e\tau_m}{m}\right)\vec{E} \qquad (١ ـ ٢٠)$$

ويطلق على $\Delta\vec{v}$. أحياناً . متوسط سرعة حالة الاستقرار (steady state velocity) وتكون باتجاه يعاكس المجال الكهربائي $\vec{E}$ بسبب أن الشحنة التي يحملها الكترون التوصيل تكون سالبة . ومما يجدر التنويه به الآن . ان كتلة الكترون في معدن هي الكتلة الفعالة m^* ; (effective mass) التي تكون . بصورة عامة . مختلفة عن كتلة الكترون حر ويرمز لها عادة بالرمز m أو m_0 . ان سبب الاختلاف يعود الى تفاعل الالكترونات والشبيكة (لباب الايونات الموجبة) كما سنرى لاحقاً . وحتى نناقش هذا الموضوع تفصيلياً سوف نستمر بالتعبير عن كتلة الكترون في معدن بالرمز m

١ ـ ٨ التوصيلية الكهربائية الاستاتيكية

يقصد بالتوصيلية الكهربائية الاستاتيكية أو الاستاتية لمعدن (static electrical conductivity) تلك التوصيلية الناشئة عن وجود معدن تحت تأثير مجال كهربائي ثابت القيمة والأتجاه (ذي تيار كهربائي مستمر [(DC) تخضع معظم الموصلات (conductors) لقانون اوم الذي يكتب إما بالصيغة المعروفة

(١ ـ ٢١)

$$V = RI$$

(حيث V يمثل فرق الجهد بين طرفي الموصل و I تمثل شدة التيار و R تمثل مقاومة الموصل) . أو بصيغة أكثر ملائمة في موضوع فيزياء حالة المادة الصلبة وهي :

(١ ـ ٢٢)

$$\vec{J} = \sigma\vec{E}$$

حيث : $\vec{J}$ تمثل كثافة التيار بوحدات أمبير لكل متر مربع و $\vec{E}$ تمثل شدة المجال الكهربائي الخارجي المسلط على موصل بوحدات نيوتن لكل كولوم و σ تمثل التوصيلية الكهربائية لموصل بوحدات (اوم . متر) يدعى معكوس التوصيلية الكهربائية $\left(\frac{1}{\sigma}\right)$ الكهربائية (ρ) بوحدات (اوم ـ متر) . والآن سنحاول التعبير عن (σ) بدلالة الصفات الميكروسكوبية ذات العلاقة بالكترونات التوصيل .

ابتداءاً . يجب التمييز بين نوعين مختلفين من سرع ترافق الكترون التوصيل . السرعة الاولى هي سرعة الانسياق (drift velocity) وتنشأ عند تسليط مجال كهربائي خارجي على معدن وتكون متركبة وأصغر بكثير من السرعة ثانية وهي السرعة العشوائية (random velocity) التي تنشأ حتى في حالة غياب المجال الكهربائي الخارجي - من الحركة عشوائية ذاتية المستمرة هنا وهناك لالكترونات التوصيل في باطن البلورة فضلاً عن استطارة هذه الالكترونات وتغير اتجاه حركتها . ان الحركة العشوائية على الرغم من وجودها كذلك عند وجود المجال الكهربائي . لاتسهم أبداً في عملية التوصيل (النقل الالكتروني) والتيار الناشىء عن هذه الحركة يساوي صفراً .

افترض معدنا يمتلك عدداً كلياً من الالكترونات (n) لكل وحدة حجم . أي يمتلك في داخله شحنة سالبة مقدارها (ne -) لكل وحدة حجم . جميعها تتحرك بمتوسط سرعة انسياق ثابتة $\Delta\vec{v}$. بموجب نظرية درود . نتيجة وجودها (وجود المعدن) تحت تأثير مجال كهربائي خارجي ثابت بقيمة والاتجاه $\vec{E}$. ان مقدار الشحنة العابرة من خلال وحدة مساحة ووحدة زمن هي كثافة التيار $\vec{J}$ وتعطى بالعلاقة الآتية :

$$\vec{J} = (- ne\overrightarrow{\Delta v}) = (ne^2\tau_m\vec{E} / m) = \sigma\vec{E} \qquad (١ - ٢٣)$$

أي أن اتجاه كثافة التيار يكون مثل اتجاه المجال الكهربائي وعند مقارنة المعادلة (١ - ٢٣) بقانون اوم [المعادلة (١ - ٢٢)] نحصل على تعبير للتوصيلية الكهربائية الاستاتيكية (σ) :

$$\sigma = ne^2\tau_m \quad m \qquad (١ - ٢٤)$$

وهي كمية لا اتجاهية موجبة . المعادلة (١ - ٢٤) تشير الى الخصائص الاتية للتوصيلية الكهربائية الاستاتيكية :

أولاً : تزداد التوصيلية الكهربائية الاستاتيكية لمعدن بازدياد تركيز الكترونات التوصيل (n) في ذلك المعدن الذي يعني زيادة ناقلات أو حاملات (carriers) الشحنة أو التيار .

ثانياً : تتناسب (σ) عكسياً وكتلة الالكترون (m) كما هو متوقع اذ كلما كانت الكتلة الفعالة للالكترون الناقل للتيار أكبر كان ذلك الالكترون أكثر كسلاً وخمولاً بسبب صعوبة حركته .

ثالثاً : ان تناسب (σ) وزمن الاسترخاء (τ_m) حاصل من ان (τ_m) هو في الحقيقة الزمن المستغرق بين تصادمين متعاقبين فكلما كانت (τ_m) كبيرة اتسعت المدة التي يتعجل بها الكترون بين تصادم وآخر وكبرت الزيادة في متوسط سرعة الانسياق التي تؤدي الى زيادة التوصيلية الكهربائية الاستاتيكية (σ).

يمكن التعبير عن التوصيلية الكهربائية باستخدام كميات أخرى ماعدا متوسط الزمن الحر للاستطارة (τ_m) . مثل تحركية الانسياق μ (drift mobility) والمسار الحر الوسطي أي متوسط المسار الحر λ (mean free path) الالكتروني . تعرف تحركية الانسياق للالكترونات التوصيل بانها متوسط سرعة الانسياق التي تكتسبها تلك الالكترونات لكل وحدة قوة المجال الكهربائي . أي أن :

$$\mu = \left(- \frac{\overrightarrow{\Delta v}}{E} \right) = \left(\frac{e\tau_m}{m} \right) \qquad (١ - ٢٥)$$

وعندئذ يمكن التعبير عن التوصيلية الكهربائية الاستاتيكية كالآتي :

$$\sigma = ne\mu \qquad (١ - ٢٦)$$

اما متوسط المسار الحر الالكتروني λ فيعرف بأنه : المسافة التي يتحركها أي الكترون توصيل بفاعلية انطلاقه الحراري (s_{th}) خلال متوسط الزمن الحر τ_m. يقصد بالانطلاق الحراري لالكترون (s_{th}) انطلاق الكترون عند حركته من مركز استطارة الى مركز استطارة آخر . أي أن :

$$s_{th} = \frac{\lambda}{\tau_m} = \left(\frac{3k_BT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \qquad (١ - ٢٧)$$

وبالتعويض عن قيمة (τ_m) في المعادلة (١ ـ ٢٤) نحصل على :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_m}{m} = \frac{ne^2}{m} \cdot \frac{\lambda}{(3k_BT/m)^{1/2}} \qquad (١ - ٢٨)$$

$$= ne^2\lambda / (3mk_BT)^{1/2}$$

نستنتج مما تقدم ذكره أنه يمكن التعبير عن التوصيلية الكهربائية الاستاتيكية بموجب نظرية درود بالصيغ الثلاث الاتية :

$$\sigma = \left[\frac{ne^2\tau_m}{m} \right] = \left[\frac{ne^2\lambda}{(3mk_BT)^{1/2}} \right] = \left[\frac{ne^2\lambda}{ms_{th}} \right] \qquad (١ - ٣٩)$$

وعلى هذا الأساس تتناسب (σ) طرديا و ($T^{-1/2}$) وفوق مدى واسع لدرجات الحرارة، ومن ناحية أخرى . عند تبريد المعادن الى درجات حرارة واطئة جدا . تشير التجارب الى أن التوصيلية الكهربائية للمعادن النموذجية تزداد بموجب الدالة (T^{-5}) قبل الوصول الى درجة الحرارة الواطئة المهضة كما في الشكل (١ ـ ٢) ان هذه المميزات غير مستساغة حتى من نماذج الالكترون الحر الكلاسيكية لذلك تعد نظرية درود نظرية تقريبية . كما هو متوقع لأن الكترونات التوصيل لا تسلك تصلها مثل جزيئات الغاز المثالي . وبهذا تفشل نظرية درود في تفسير التباين عند درجات الحرارة الواطئة وكذلك لان الالكترونات التوصيل لا تستقر متاما مثل جزيئات الغاز المثالي وان الالكترونات لا ترتدعن استخدامها بقلوب الايونات الموجبة

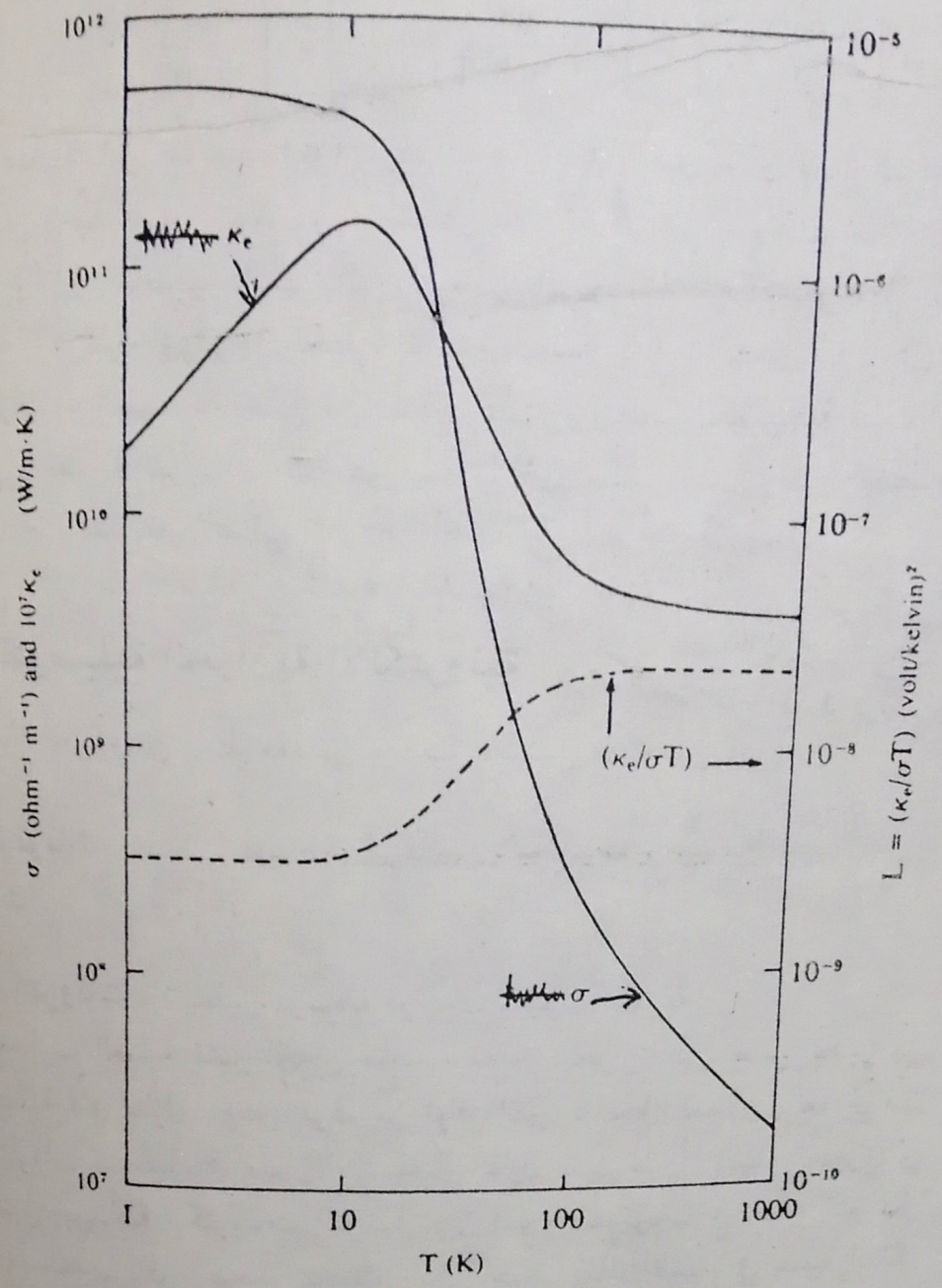
١ ـ ٩ التوصيلية الحرارية الالكترونية

ينتقل التيار الحراري في وسط معدني بواسطة عمليتين محتملتين هما :

اولاً : فونونات : تستطير بواسطة غيرها من الفونونات وبواسطة عيوب بلورية والكترونات

ثانياً : الكترونات : تستطير بواسطة فونونات وعيوب بلورية .

ان التجارب العملية تشير الى أن موصلية معدن نحرارة هي أحسن بكثير من تلك الموصلية لأي عازل . وعلى الرغم من توافر الفونونات في المعادن والعوازل فان وفرة الكترونات التوصيل في معدن بالنسبة الى عازل تدل على أن التيار الحراري في معدن ينتقل بواسطة الكترونات التوصيل وان إسهام الفونونات في عملية التوصيل الحراري في معدن يكون ضعيفاً بحيث يمكن إهمال ذلك الاسهام في عملية انتقال الحرارة في المعادن النقية . تدعى التوصيلية الحرارية الناشئة عن إسهام الكترونات التوصيل التوصيلية الحرارية الالكترونية (electronic thermal conductivity) K_{el}



الشكل (١ ـ ٢)
اعتماد التوصيلية الكهربائية (σ) والتوصيلية الحرارية الالكترونية (K_{el}) على درجة الحرارة لنحاس عالي النقاوة

يمكن تطبيق افكار درود وحججه بشأن طبيعة حركة الكترونات التوصيل في معدن ، المستخدمة في حساب التوصيلية الكهربائية الاستاتيكية (σ) ، في حساب التوصيلية الحرارية الالكترونية K_{el} . ولذلك تعطى K_{el} بالعلاقة الاتية

$$K_{el} = \frac{2}{3} \tau_m S_{th}^2 C_{el} \qquad (١ ـ ٣٠)$$

حيث Cel تمثل الحرارة النوعية الالكترونية لكلاسيكية لغاز الكتروني عند ثبوت الحجم التي تساوي $\left(\frac{3}{2} n k_t\right)$ بموجب نظرية درود . اي أن

$$K_{el} = nk_B \tau_m S_{th}^2 = (3n \tau_m k_B^2 T \ m) \qquad (١ - ٣١)$$

يعرف عدد لورنس (Lorenz number) بأنه العدد المكافىء للنسبة بين التوصيلية الحرارية الالكترونية (K_{el}) والتوصيية الكهربائية الالكترونية (σ) ولكل درجة حرارة . أي أن :

$$L = \frac{(K_{el} \ \sigma)}{T} \qquad (١ - ٣٢)$$

وبموجب نظرية درود يعطى عدد لورنس (L) بالعلاقة الاتية

$$L = \frac{1}{T}\left[\frac{(3n \tau_m k_B^2 T / m}{(ne^2 \tau_m / m}\right] = 3\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \qquad (١ - ٣٣)$$

$$\simeq 2{\cdot}23 \times 10^{-8} \ (\text{volt / kelvin})^2$$

المعادلة (١ ـ ٣٣) تعني ان عدد لورنس كمية ثابتة لاتعتمد على :

(١) عدد الكترونات التوصيل لكل وحدة حجم (n) (٢) كتلة الكترون التوصيل (m)

ان قيمة (L) في المعادلة (١ ـ ٣٣) تعدّ نصر لنظرية درود حيث تشير التجارب العملية لكثير من المعادن توافق قيم (L) العملية عند درجة حرارة الغرفة مع قيمة (L) النظرية المحسوبة بموجب نظرية درود . الجدول (١ ـ ٢) يبين قيم عدد لورنس عند درجة (١٠٠) كلفن و (٢٧٣) كلفن لبعض المعادن . لقد وجد عملياً ان عدد لونس (L) لكثير من المعادن يكون ثابتاً عند درجات حرارة أعلى من (١٠٠) كلفن ويبدأ بالتناقص عند درجة حرارة (١٠٠) كلفن ولكنه يتوقف عن التناقص ويبدأ بالثبوت مرة آخرى عند درجات حرارة واطئة جداً كما موضح في الشكل (١ ـ ٢) لمعدن النحاس النقي حيث عند درجة (١٥) كلفن تبدأ قيمة (L) بالثبوت وتصبح قيمته حوالي ١٠ ٪ من قيمته عند درجة حرارة الغرفة .

وأخيراً يجب أن نشير الى ان عدد لورنس (L) من المعادلة (١ ـ ٣٣) لايتضمن τ_m وكأن (τ_m) له ذات القيمة لكل من عملية التوصيل الكهربائي وعملية التوصيل الحراري الالكتروني . ويمكن ان يعزى انخفاض قيمة عدد لورنس (L) الى تباين قيم τ في عملية التوصيل الحراري (τ_{th}) وعملية التوصيل

الكهربائي (τ_{el}) حيث يمكن أن تنخفض النسبة $\frac{\tau_{th}}{\tau_{el}}$ بانخفاض درجة الحرارة وعند درجات حرارة واطئة جداً بسبب تباين معدلات التصادم التي تتضمنها عملية التوصيل الحراري اللالكتروني وعملية التوصيل الكهربائي .

الجدول (١ ـ ٢)

التوصيلية الكهربائية σ المقيسة وعدد لورنس L لبعض العناصر المعدنية

المعدن	التكافؤ	درجة ١٠٠ كلفن		درجة ٢٧٣ كلفن	
		التوصيلية الكهربائية $\sigma \times 10^{-8}$ (اوم-متر)$^{-1}$	عدد لورنس $L \times 10^{8}$ فولت لكل درجة كلفينية)^{2}	التوصيلية الكهربائية $\sigma \times 10^{-8}$ (اوم-متر)$^{-1}$	عدد لورنس $L \times 10^{8}$ (فولت لكل درجة)^{2} كلفينية
النحاس	٢,١	٢,٩	١,٩	٠,٦٥	٢,٣
الذهب	٣,١	١,٦	٢,٠	٠,٥٠	٢,٤
الزنك	٢	٠,٦٢	١,٨	٠,١٨	٢,٣
الكادميوم	٢	٠,٤٣	٢,١	٠,١٥	٢,٤
الالومنيوم	٣	٢,١	١,٥	٠,٤٠	٢,٢
الرصاص	٤,٢	٠,١٥	٢,—	٠,٠٥٢	٢,٥
التنجستن	٦	٠,٩٨	٢,٨	٠,٢١	٣,٠
الحديد	٣,٢	٠,٨	٣,١	٠,١١	٢,٨

١ ـ ١٠ معادلة النقل لبولتزمان

تتأثر الناقلات أو الحاملات (carriers) في معدن أو شبه موصل بوساطة المجالات الخارجية كالمجال الكهربائي والمجال المغناطيسي ومجال الحرارة ـ أي تدرجات درجة الحرارة ـ فضلا عن التأثير بوساطة الشوائب والعيوب والموجات الحاصلة عن اهتزاز الشبكية وغيرها. ولكن، عند حالة الاستقرار يجب على هذه التأثيرات أن تتعادل وتصبح محصلتها صفرا. ان هذه الفكرة تقودنا على سبيل المثال، الى البحث عن الحالات التي ينحرف عندها الكترون بوساطة مجال خارجي ما ولكنه يفقد طاقته أو زخمه الاضافي المكتسب بوساطة الاستطارة بصورة عامة. وتستند طريقة معالجة مثل هذه الحوادث على استخدام معادلة النقل لبولتزمان (Boltzmann trasport equation) ان معادلة النقل لبولتزمان هي تقريب نظري لمعالجة ظواهر النقل في أي نصف حصائي وقد استنبطت أصلا لتفسير خواص النقل للغاز الجزيئي.

في موضوعنا هذا عن حركة الكترونات التوصيل في معدن يكون واضحا أنه في حالة الاستقرار لانسياب (أو جريان) تيار حراري أو تيار كهربائي تكون دالة التوزيع لمركبات السرعة والاحداثيات الفضائية للالكترونات مختلفة عن تلك الدالة في حالة الاتزان الحراري وغياب الانسياب. لذلك يجب استخدام معادلة النقل لبولتزمان لتعيين دالة التوزيع للالكترونات عند تسليط مجال كهربائي خارجي على معدن. لقد استخدم لورنتز (Lorentz) معادلة النقل لبولتزمان لتفسير النقل الحراري والكهربائي في داخل معدن بوساطة الغاز الالكتروني وكان ذلك سنة (١٩٠٥). وفي البند القادم سنناقش نظرية لورنتز للالكترون الحر.

١ ـ ١١ نموذج لورنتز

يعد افتراض درود أن كل الكترون توصيل في معدن يمتلك الانطلاق الحراري نفسه، احدى السلبيات الأساسية في نظريته وقد تجاوزها لورنتز في نظريته بشأن حركة الكترونات التوصيل في معدن.

افترض غاز الكتروني لمعدن، في حالة اتزان حراري، يمتلك سرعة تخضع لدالة توزيع السرع (f_0) عند غياب تأثير أي مجال كهربائي خارجي [انظر المعادلة (١ ـ ٧)]. ومن اجل استخدام معادلة النقل لبولتزمان بأبسط صيغة سوف نفترض ان المعدن يكون متجانس الذرات وعند ذلك تكون (f_0) غير معتمدة على

$$f_0\, dv_x dv_y dv_z = n\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[\frac{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2k_B T}\right] dv_x dv_y dv_z$$

الاحداثيات الفضائية أو المكانية (Spatial Cooedinates) . ان تسليط مجال كهربائي خارجي على معدن يؤدي بصورة عامة الى انسياق الكتروني نظامي وينشأ تبعاً لذلك نظام جديد أو دالة جديدة لتوزيع السرع (f) تختلف عن (f_o) دالة توزيع السرع في حالة الاتزان الحراري وغياب المجال الكهربائي الخارجي . ولغرض التبسيط سوف نفترض أن المجال الكهربائي $\vec{E}$ المسلط على المعدن يكون منتظماً (ثابت القيمة والاتجاه) وعند ذلك تكون المشتقة المكانية للمقدار ($f - f_o$) تساوي صفراً . وعلى هذا الأساس ، وفي أي مكان داخل البلورة المعدنية وفي أية لحظة يكون المجال الكهربائي مؤثراً على المعدن يكون المعدل الزمني الذي بموجبه تتغير (f) مع الزمن $\left(\frac{df}{dt}\right)$ مساوياً حاصل جمع نوعين مختلفين من الاسهامات . والنوع الأول يمثل تأثير المجال في تغيير دالة توزيع السرع $\left[\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{field}\right]$ والنوع الثاني يمثل تأثير الاستطارة في محاولتها اعادة وتجديد دالة التوزيع f_o ويعبر عن ذلك بالمقدار $\left[\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{scatt}\right]$ ولذلك :

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{field} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{scatt} \qquad (١ - ٣٤)$$

حيث يجب أن تتحقق المعادلة (١ – ٣٤) لكل نقطة في فضاء السرع .

ان وجود الكترون توصيل سرعته $\vec{v}$ وزخمه $m\vec{v}$ في مجال كهربائي $\vec{E}$ يعني أنه تحت تأثير قوة ($-e\vec{E}$) تسبب تغيراً في زخمه (القوة هي المعدل الزمني لتغير الزخم) لذلك يمكن التعبير عن تأثير المجال الكهربائي في تغيير توزيع السرع كالآتي :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{field} = \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t}\right) \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{v}}\right) = \left(\frac{-e\vec{E}}{m}\right) \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{v}}\right) \qquad (١ - ٣٥)$$

ان تفسير ذلك هو أن تأثير المجال في تغيير توزيع السرع يعتمد على مشتقة دالة التوزيع بالنسبة للسرعة . أما الاستطارة الحاصلة من تصادمات بين الالكترونات والايونات الموجبة فهي تمحو وتستأصل أي تعجيل حدث في المسار الحر الذي سبق

التصادم . ولذلك تستحدث توزيع السرع المتزن (f_0) وكأنها تحاول تخفيض ($f_0 - f$) الى الحد الأدنى والتقليل من شأنه . وبموجب ذلك . افترض لورينتز أن $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{scatt}$ المسببة عن الاستطارة تتناسب طردياً هي و($f_0 - f$) ويعبر عن ثابت التناسب بدلالة مدة الاسترخاء أو زمن التراخي τ_r (relaxation time) . أي أن :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{scatt} = \frac{f_0 - f}{\tau_r} \qquad (١ - ٣٦)$$

حيث يعرف زمن لاسترخاء τ_r لكل موضع في فضاء السرع . ان المعنى الفيزيائي لزمن الاسترخاء τ_r هو : عندما يتوقف فجأة تأثير المجال الكهربائي الخارجي تضمحل أية حالة غير متعادلة الى الصفر . أي أن ($f_0 - f$) يضمحل الى الصفر بالنمط الآتي :

$$- \frac{\partial (f - f_0)}{\partial t} = \frac{f - f_0}{\tau_r}$$

$$(f_0 - f)_t = (f_0 - f)_{t=0} \exp(-t / \tau_r) \qquad (١ - ٣٧)$$

ويجب التأكيد هنا أن فترة الاسترخاء τ_r ومعدل الزمن الحر τ_m (الوارد ذكره ضمن نظرية درود) يكونان متماثلين فقط عندما تكون سرعة الالكترون بعد التصادم عشوائية كما في حالة استطارة موحدة الخواص (isotropic scatteing) يمكن اعادة كتابة المعادلة (١ ـ ٣٤) بصيغة معادلة متصلة . والاستفادة من المعادلتين (١ ـ ٣٥) و (١ ـ ٣٦) . كالآتي :

$$\left(\frac{df}{dt} \right) + \left(\frac{e\vec{E}}{m} \right) \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} + \frac{f - f_0}{\tau_-} = 0 \qquad (١ - ٣٨)$$

وهي العلاقة بين دالة توزيع سرع الكترونات في حالة اتزان حراري وغياب مجال كهربائي (f_0) ودالة توزيع سرع الكترونات مشوشة تحت تأثير مجال كهربائي خارجي (f) . ان موقع مركز ثقل دالة التوزيع الجديدة (f) وأي تشويه في هيأتها يعتمد على التنافس بين المجال الكهربائي المسلط على المعدن وغمليات الاستطارة في باطنه . لقد افترض لورنتز ان التزحزح الاجمالي للدالة (f) والحاصل

عن تأثير المجال الكهربائي . يكون صغيراً مقارنة بجذر متوسط مربع الانطلاق (root – mean – square speed) s_{RMS} كما أن التشويه الذي يحصل للتوزيع يكون صغيراً ولا يستحق الاهتمام به مقارنة بالتزحزح الجسدي للتوزيع .

عند تسليط مجال كهربائي خارجي ثابت ولمدة طويلة مقارن بمدة التراخي (τ_r) يمكن الوصول الى حالة الاستقرار وعند ذلك يجب ان يصبح الحد الأول في المعادلة (١ ـ ٣٨) صفراً وهكذا يجب ان يتساوى الحد الثاني والثالث بالمقدار ويتعاكسان بالاشارة لكل موقع في فضاء السرع . وعند ذلك يعبر عن دالة توزيع السرع المشوهة أو المضطربة (f) في حالة الاستقرار كالآتي :

$$f = f_0 + \left(\frac{\tau_r e\vec{E}}{m} \right) \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \qquad (١ ـ ٣٩)$$

المعادلة (١ ـ ٣٩) تعني ان المعدن يمتلك توصيلية كهربائية محددة لان التكامل فوق (f) يحصل عنه سرعة انسياق غير متلاشية لكامل الغاز الالكتروني . فاذا افترضنا ان اتجاه المجال الكهربائي المسلط على المعدن يكون بالاتجاه السيني السالب فان كثافة التيار تكون :

$$J_x = \sigma E_x = - \int e v_x f \, . \, dv_x \, dv_y \, dv_z \qquad (١ ـ ٤٠)$$

ولما كان التكامل بالنسبة الى (f_0) يساوي صفراً كان :

$$\sigma E_x = - \int e v_x \left(\frac{\tau_r e E_x}{m} \right) \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \right) . dv_x \, dv_y \, dv_z$$

$$= - \int \left(\frac{e^2 E_x}{m} \right) \tau_r v_x \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \right) . dv_x \, dv_y \, dv_z \qquad (١ ـ ٤١)$$

ولاجراء حساب الطرف الايمن من المعادلة (١ ـ ٤١) سوف نفترض ان مدة الاسترخاء τ_r تعتمد على قيمة انطلاق الالكترون وليس على اتجاه حركته وان τ_r يتغير مع انطلاق الالكترون بالصيغة الاتية :

$$\tau_r = A s^j \qquad (١ ـ ٤٢)$$

وهو افتراض يعمل به عادة عند حل معادلة بولتزمان . ان قيمة j تعتمد على طبيعة تقنية الاستطارة وقد افترض لورنتز ان استطارة الالكترونات تكون مرنة عند تصادمها هي وصفوف لباب الايونات الموجبة الساكنة نسبياً . حيث يكون التغير في طاقة الكترون طفيفة جداً بسبب الفرق الشاسع بين كتلة الالكترون وكتلة الأيون

الموجب . ولذلك لايعتمد متوسط مسار الحزم على انطلاق الالكترون وهذا يتطلب اعتبار λ وكأنها الكمية A في المعادلة (١ ـ ٤٢) وقيمة j تساوي ناقص واحد ، أي أن

$$\tau_r = \lambda s^{-1} \qquad (١ - ٤٣)$$

ومعنى ذلك انه كلما كان بعض اعضاء التوزيع أكثر بطأ في الحركة من غيره كانت حركة تلك الاعضاء اكثر تأثراً بالمجال الكهربائي . وبتعويض معادلة (١ ـ ٤٣) في المعادلة (١ ـ ٤١) نحصل على التوصيلية الكهربائية (σ)

$$\sigma = -\int \left(\frac{\lambda e^2 v_x}{ms} \right) \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \right) \cdot dv_x\, dv_y\, dv_z \qquad (١ - ٤٤)$$

يمكن تحويل التكامل في المعادلة (١ ـ ٤٤) بحيث ينسب الى الانطلاق (s) بدلاً من السرعة $\vec{v}$. تذكر عدم وجود أفضلية في الاتجاه والمقدار لسرعة في الكترون . وعند أخذ المعدل لجميع الالكترونات . يمكن التعبير عن الانطلاق (s) بمركباته v_x, v_y, v_z اي ان :

$$s^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = 3v_x^2 = 3v_y^2 = 3v_z^2$$

$$\therefore v_x^2 = \frac{1}{3} s^2 \qquad (١ - ٤٥)$$

ومن ناحية اخرى . ان حجم القشرة الكروية في فضاء السرع ذات نصف قطر s وسمك ds يساوي $4\pi s^2 . ds$ لذلك يمكن اعادة كتابة المعادلة (١ ـ ٤٤) بالشكل الاتي :

$$\sigma = \left(\frac{4\pi e^2}{3m} \right) \int_0^{\infty} \lambda s^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial s} \right) . ds \qquad (١ - ٤٦)$$

وهكذا تم حساب التوصيلية الكهربائية بدلالة تكامل ينسب الى انطلاق الالكترون وهو كمية لا اتجاهية . كما يمكن ان ننسب التكامل نفسه الى الطاقة الحركية الالكترونية $\left(\varepsilon = \frac{1}{2} ms^2 \right)$. بموجب المعادلة (١ـ ٤٦). يكون الاسهام الاعظم في التوصيلية الكهربائية (σ) حاصلاً من ذلك المدى لانطلاق الالكترون الذي يجعل دالة التوزيع اعلى مشتقة سالبة بالنسبة للانطلاق .

يمكن حساب التكامل في المعادلة (١ ـ ٤٦) باستخدام (f_0) من المعادلة (١ ـ ٧) وذلك كالاتي :

$$f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-ms^2/2k_BT}$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial s} \; n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-ms^2/2k_BT} \cdot \left(\frac{-m}{2k_B T} \right) \cdot (2s)$$

$$\therefore - \frac{\partial f_0}{\partial s} = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right) 2s\, e^{-ms^2/2k_BT}$$

(١ ـ ٤٧)

وبالتعويض عن $\left(- \frac{\partial f_0}{\partial s} \right)$ في المعادلة (١ ـ ٤٦) يحصل :

$$\sigma = \left(\frac{4\pi e^2}{3m} \right) \int_0^{\infty} \lambda s^2 n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)$$

$$2s \cdot e^{-ms^2/2k_BT} \cdot ds$$

$$\sigma = \left(\frac{8\pi e^2}{3} \right) \cdot n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{2k_B T} \right) \lambda \int_0^{\infty} s^3$$

ولكن

$$e^{-ms^2/2k_BT}\, ds$$

$$\int_0^{\infty} s^3 e^{\frac{ms^2}{2k_BT}} ds = \frac{1}{2} \quad \frac{1}{\left(\frac{m}{2k_B T} \right)^2}$$

$$\therefore \sigma = \left(\frac{8\pi e^2}{3} \right) \cdot n \cdot \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{2k_B T} \right) \lambda \cdot \frac{1}{2}$$

$$\frac{(2k_B T)^2}{m^2}$$

$$= \frac{4ne^2 \lambda}{3 (2\pi mk_B T)^{\frac{1}{2}}}$$

المعادلة (١ ـ ٤٨) تمثل التوصيلية الكهربائية لمعدن بموجب نموذج لورنتز للغاز الالكتروني وهي تماثل بصورة عامة صيغة درود للتوصيلية الكهربائية المذكورة في المعادلة (١ـ ٢٩) والفرق بينهما العامل $\left(\frac{3\pi}{8}\right)^{\frac{1}{2}}$ ويساوي ١,٠٩ في حالة تشابه درود ولورنتز في تعريفهما لمتوسط المسار الحر λ .

ان معادلة النقل لبولتزمان المستخدمة بموجب نموذج لورنتز تؤدي الى صيغة للتوصيلية الحرارية الالكترونية مشابهة الى حد ما صيغة درود ولكنها اصغر من تلك الصيغة المستنبطة بموجب نموذج درود بحوالي الثلث .

١ ـ ١٢ تأثير هول

ان حل لورنتز لمعادلة بولتزمان للنقل عند ربطها بتأثيرات خارجية فتح الباب واسعاً لتفسير كثير من الظواهر المهمة . وللتمثيل على ذلك . تنشأ قوة دافعة كهربائية في موصل نتيجة لوجود فرق بين درجة حرارة نهايتيه وهو مايعرف بتأثير ثومسن (Thomson effect) ويمكن التعبير عن قيمة تأثير ثومسن بوساطة حل معادلة بولتزمان للنقل باستخدام توزيع سرع الالكترونات الذي يتغير على ضوء تدرج (معدل الانحدار) درجة الحرارة . والبديهي ان تنشأ تأثيرات معقدة اخرى عند التأثير على معدن بمجالات خارجية كهربائية ومغناطيسية وحرارية في آن واحد . ومن ابرز هذه الظواهر تأثير هول (Hall effect) . وباختصار شديد يمكن تعريف تأثير هول بأنه اختلاف توزع التيار في شريحة معدنية بفعل مجال مغناطيسي . اي ، عند تسليط مجال مغناطيسي على موصل يحمل تياراً كهربائياً . باتجاه عمودي على اتجاه سريان التيار . تنشأ نزعة لدى حاملات الشحنة الى الانحراف جانباً وتسبب تولد قوة دافعة كهربائية عبر الموصل باتجاه عمودي على اتجاه كل من التيار والمجال المغناطيسي . لقد تم اكتشاف هذه الظاهرة سنة (١٨٧٩) واصبحت اعظم وسيلة جيدة لدراسة الخواص الالكترونية للمواد الصلبة وبخاصة شبه الموصل منها .

ان تعرض الكترونات التوصيل في معدن آنياً لمجال كهربائي $\vec{E}$ وحث مغناطيسي $\vec{B}$ ثابتي القيمة والاتجاه سيجعل اي الكترون تحت تأثير قوة كهربائية واخرى مغناطيسية وان القوة الكلية المؤثرة في الكترون سرعته $\vec{v}$ وشحنته $(-e)$ بموجب معادلات ماكسويل (maxwells' equations) هي :

$$\vec{F} = -e[\vec{E} + (\vec{v} \times \vec{B})] \qquad (١ - ٤٩)$$

وتسمى هذه القوة بقوة لورنتز وبذلك يمكن التعبير عن المعدل الزمني لتغير دالة توزيع السرع تحت تأثير المجالين الكهربائي والمغناطيسي $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{field}$ بصيغة مشابهة لتلك الصيغة في المعادلة (١ ـ ٣٥) . اي ان :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{field} = \left(-\frac{e}{m}\right)[\vec{E} + (\vec{v} \times \vec{B}] \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \qquad (١ - ٥٠)$$

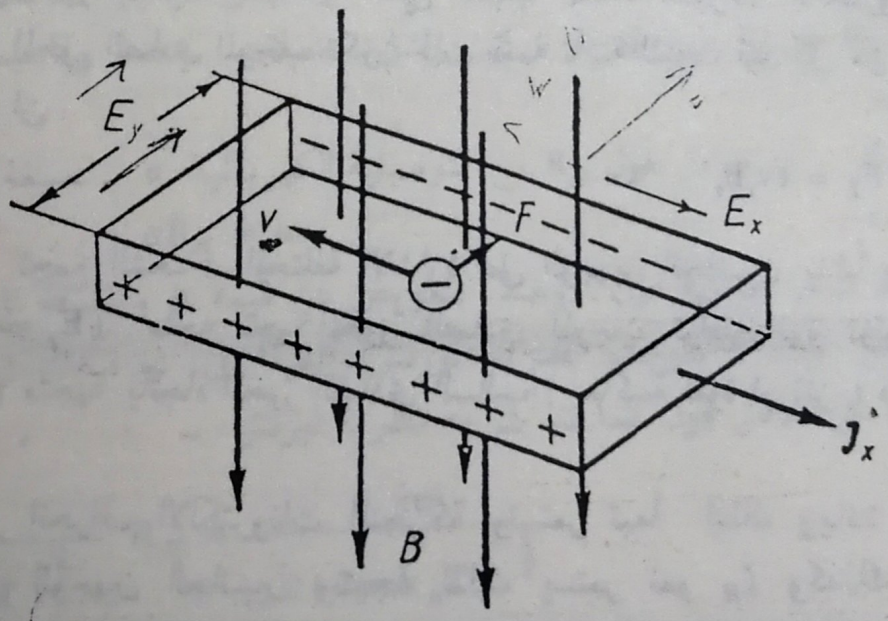
وكذلك يمكن تعميم المعادلة (١ ـ ٣٨) لتصبح بالصيغة الآتية :

$$\frac{df}{dt} + \left(\frac{e}{m}\right)[\vec{E} + (\vec{v} \times \vec{B})] \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} + \frac{f - f_0}{\tau_r} = 0 \qquad (١ - ٥١)$$

ولكن ماهو الاساس الفيزيائي لتأثير هول ؟ ان القوة المغناطيسية المؤثرة في الكترون والناشئة عن تأثره بالمجال المغناطيسي تعمل بثبات على تغيير اتجاه حركته حيث تكون هذه القوة دائماً باتجاه $(\vec{v} \times \vec{B})$ اي باتجاه عمودي على السرعة $\vec{v}$ وعند اخذ معدل هذه التأثيرات ليشمل توزيع السرع كافة في توازن ثرموداينميكي تكون النتيجة صفراً (عند غياب مجال كهربائي) . ان التأثير الصافي للمجال المغناطيسي هو تفاعل هذا المجال وسرع انسياق نظامية صغيرة مكتسبة ومتراكبة بتأثير مجال كهربائي . ولذلك سوف تجبر الالكترونات المنساقة باتجاه طول المعدن (باتجاه معاكس لاتجاه المجال الكهربائي) على الانحراف نحو احد جوانب المعدن وباتجاه عمودي على اتجاه كل من سرعة الانسياق $\vec{v}$ والحث المغناطيسي $\vec{B}$. والمحصلة لهذا الانحراف الصغير عن التعادل الالكتروستاتيكي انه ينشأ تجمع للشحنة عند سطح المعدن يسبب مجالاً كهربائياً مستعرضاً ـ يدعى مجال هول E_H ـ معاكساً ومعرقلاً لتجمعات اضافية اخرى في حالة الاستقرار . وبتعبير آخر . عند حالة الاستقرار تكون كثافة التيار $\vec{J}$ باتجاه طول المعدن بينما يكون للمجال الكهربائي مركبات موازية وعمودية على اتجاه كثافة التيار $\vec{J}$. ان خلاصة ماتقدم هو انه عند وضع شريط (ribbon) معدني . يحمل تياراً كهربائياً . في مجال مغناطيسي عمودي

على اتجاه الشريط (اتجاه التيار) ينشأ مجال كهربائي مستعرض بالاتجاه العمودي على اتجاه كل من التيار والمجال المغناطيسي وعندئذ يتكون فرق جهد بين النقاط المتقابلة لجانبي الشريط وهذا مايدعى بتأثير هول .

الشكل (١ ـ ٣) يوضح العمليات الكامنة في تأثير هول حيث يوجد شريط معدني تحت تأثير مجال كهربائي ثابت E_x . ونتيجة لذلك . يحمل تياراً كهربائياً يتدفق باتجاه المحور السيني الموجب ذو كثافة J_x وقد سلط عليه مجال مغناطيسي B_z باتجاه عمودي على الشريط المعدني اي باتجاه المحور العيني (z – axis) السالب . اولا . افترض وجود المجال الكهربائي وغياب المجال المغناطيسي وان التيار يحمل بوساطة الكترونات شحنة كل منها (e –) وعند ذلك تكون الكترونات التوصيل في حالة انسياق بسرعة $\vec{v}$ باتجاه المحور السيني السالب . وعند تسليط المجال المغناطيسي على الشريط المعدني تسبب قوة لورنتز [$\vec{F} = e(\vec{v} \times \vec{B})$] انحناءاً او تقوساً في المسارات الالكترونية نحو اتجاه المحور الصادي الموجب بطريقة تسمح للوجه الجانبي للشريط الذي تتجه نحوه الالكترونات تجميع الشحنات السالبة والوجه الجانبي المقابل تجميع الشحنات الموجبة (بسبب نقصان عدد الالكترونات فيه) . ولهذا السبب يظهر احد الوجهين الجانبيين وكأن صافي شحنته سالبة ويظهر الوجه الجانبي الآخر وكأن صافي شحنته موجبة . وأخيراً . وعند حصول حالة الاستقرار حيث يتلاشى التيار بالاتجاه الصادي (y – axis) ينشأ مجال كهربائي E_y



الشكل (١ ـ ٣)
الاساس الفيزيائي لتأثير هول في معدن

بين الوجهين الجانبيين المتقابلين والمشحونين بشحنات مختلفة الاشارة ويكون اتجاه من الوجه الجانبي المشحون بالشحنة الموجبة الى ذلك المشحون بالشحنة السالبة ويدعى هذا المجال مجال هول $\zeta_H = E_y$ (Hall field) . والبديهي ان يقال ان اتجاه مجال هول سيكون بالاتجاه المعاكس (بالاتجاه الصادي السالب) اذا كانت ناقلات الشحنة (ناقلات التيار) ذات شحنة موجبة. ان قياس فرق الجهد بين الوجهين الجانبيين العموديين على المحور الصادي [ويسمى فولتية هول Hall voltage) بالاتجاه الصادي يعطي فكرة عن اشارة شحنة الناقلات وتعد مثل هذه القياسات مهمة عند دراسة أشباه الموصلات .

تحسب قيمة مجال هول ζ_H بحل معادلة النقل لبولتزمان [المعادلة (١ ـ ٥١)] عند حالة الاستقرار . وبسبب تعقيد طريقة حل هذه المعادلة نكتفي باعطاء الحل النهائي للرتبة الاولى للمجال المغناطيسي . حيث :

$$\sigma\vec{E} = \{\vec{J} + [\pi e\lambda / 2(2\pi mk_BT)^{\frac{1}{2}}]\vec{J} \times \vec{B}\}$$
$$= \{\vec{J} + \mu(\vec{J} \times \vec{B})$$

(١ ـ ٥٢)

حيث μ تمثل تنقلية او تحركية هول (Hall mobility) لحاملات الشحنة وتقاس بوحدات متر مربع لكل (فولت . ثانية) و σ تمثل التوصيلية الكهربائية المعرفة في المعادلة (١ ـ ٤٨) مقدرة بوحدات (اوم . متر)$^{-1}$. ومهما يكن الامر . يمكن حساب مجال هول ζ_H كالآتي :

اولاً : ان قوة لورنتز المغناطيسية F_L التي تسبب انحناء مسارات الالكترونات باتجاهها نحو المحور الصادي الموجب تكون ذات قيمة ثابتة لثبوت قيم كل من B و e و v_x . اي ان :

(١ ـ ٥٣)

$$F_L = ev_xB_z$$

ثانياً : نتيجة تجمع الشحنات المختلفة الاشارة على الوجهين الجانبيين ينشأ مجال كهربائي ($E_y = \zeta_H$) متجه نحو المحور الصادي الموجب ترافقه قوة تؤثر في الالكترون (e) متجهة باتجاه المحور الصادي السالب (معاكسة لقوة لورنتز) قيمتها F_H .

ثالثاً : يستمر انحراف الالكترونات المتحركة وتستمر تبعاً لذلك زيادة كثافة الشحنات على الوجهين الجانبيين ونتيجة لذلك يستمر نمو ζ_H وكذلك القوة الكهربائية F_H حتى تصبح هذه القوة مساوية للقوة المغناطيسية F_L بالمقدار (عند حالة الاستقرار) وعندئذٍ تصبح محصلة القوة المؤثرة في الالكترون باتجاه المحور الصادي مساوية صفراً . اي ان :

$$F_L = F_H$$

$$ev_xB_z = e\zeta_H$$

$$\therefore \zeta_H = v_xB_z \qquad (١ - ٥٤)$$

وهي معادلة مجال هول حيث v_x تمثل معدل سرعة انسياق الالكترونات باتجاه المجال الكهربائي الخارجي . وان كانت كثافة التيار J_x تعطى بدلالة سرعة الانسياق v_x وعدد الالكترونات لكل وحدة حجم (n) . اي ان

$$J_x = - nev_x \qquad (١ - ٥٥)$$

امكن التعبير عن مجال هول ζ_H بدلالة كميات يمكن قياسها كالآتي :

$$\zeta_H = v_xB_z$$

$$= - \frac{1}{ne} J_xB_z \qquad (١ - ٥٦)$$

المعادلة (١ ـ ٥٦) تعني ان مجال هول يتناسب هو وكل من كثافة التيار وشدة الحث للمجال المغناطيسي ويدعى ثابت التناسب بمعامل هول R_H (coefficient Hall) الذي يحدد نوع الاستجابة العمودية على تجاه كل من التيار والمجال المغناطيسي . اي ان :

$$R_H = \frac{\zeta_H}{J_xB_z} = - \frac{1}{ne} \qquad (١ - ٥٧)$$

وهكذا نجد ان معامل هول تحدده اشارة وكثافة ناقلات الشحنة . فهو سالب عندما تكون الناقلات الكترونات حرة وتزداد قيمته بانخفاض تركيز الحاملات ولذلك يعد قياس R_H طريقة مهمة لمعرفة تركيز واشارة حاملات الشحنة ولاسيما في المواد شبه الموصلة .

يمكن ربط معامل هول R_H مع التوصيلية الكهربائية σ بالصيغة الاتية :

$$- \sigma R_H = \mu \qquad (١ - ٥٨)$$

حيث μ تمثل تحركية هول . وعند التعويض عن قيمة μ والمعرفة في المعادلة (١ ـ ٥٢) وعن قيمة σ بموجب نظرية لورنتز والمعرفة في المعادلة (١ ـ ٤٨) يمكن الحصول على معامل هول كما تنبأت به نظرية لورنتز :ـ

$$\frac{4ne^2\lambda}{3(2\pi mk_BT)^{\frac{1}{2}}} R_H = \frac{\pi e\lambda}{2(2\pi mk_BT)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\therefore R_H = - \left(\frac{3\pi}{8} \right) \left(\frac{1}{ne} \right) \qquad (١ - ٥٩)$$

وهكذا نجد ان قيمة معامل هول R_H بموجب نظرية لورنتز تكون اكبر من قيمة R_H في المعادلة (١ ـ ٥٧) بعامل مقداره $\left(\frac{3\pi}{8}\right)$ اي حوالي (١,١٨) . وفي الحقيقة ان قيمة R_H في المعادلة (١ ـ ٥٧) تمثل معامل هول بموجب نظرية درود للالكترون الحر حيث لو عوضنا عن تحركية الانسياق المذكورة في المعادلة (١ ـ ٢٦) في المعادلة (١ ـ ٥٨) لنتجت لدينا المعادلة (١ ـ ٥٧) اى

$$\left[R_H = -\frac{1}{ne} \right]$$

الجدول (١ ـ ٤) يبين معاملات هول المقيسة عند درجة حرارة الغرفة لبعض المعادن مقدرة بوحدات متر مكعب لكل كولوم (m^3 / C) التي تكافيء فولت متر مكعب لكل (أمبير ـ ويبر) أي $volt\ m^3 / amp.\ weber$ ان القياس التجريبي لمعامل هول وللتوصيلية الكهربائية عند درجة حرارة مايقودنا الى معرفة متوسط المسار الحر للالكترون عند نفس درجة الحرارة .

الجدول (١ ـ ٤)

معاملات هول عند درجة حرارة الغرفة لبعض المعادن بوحدات متر مكعب لكل كولوم

المعدن	معامل هول	المعدن	معامل هول
الليثيوم	$-١,٧٠ \times ١٠^{-٢٠}$	الخارصين	$+٠,٣٠ \times ١٠^{-١٠}$
الصوديوم	$-٢,٥٠ \times ١٠^{-١٠}$	الكادميوم	$+٠,٦٠ \times ١٠^{-١٠}$
النحاس	$-٠,٥٥ \times ١٠^{-١٠}$	الالمنيوم	$-٠,٣٠ \times ١٠^{-١٠}$
الفضة	$-٠,٨٤ \times ١٠^{-١٠}$	الحديد	$+٠,٢٥ \times ١٠^{-١٠}$
الذهب	$-٠,٧٢ \times ١٠^{-١٠}$	النيكل	$-٦,٠٠ \times ١٠^{-١٠}$

١ ـ ١٣ المقاومة المغناطيسية

عند دراستنا لتأثير هول . يبدو اول وهلة ان التيار الاساسي المار في شريحة المعدنية باتجاه المحور السيني (J_x) لايتأثر بالمجال المغناطيسي المتعامد معه حيث ان قوة لورنتز المسببة عن المجال المغناطيسي والتي حاولت التأثير في J_x قد لغيت بوساطة قوة هول ولذلك تتدفق الكترونات التوصيل بالاتجاه السيني خلال المعدن غير آبهة او غير واعية للمجال المغناطيسي . ان هذا يعد التفسير الفيزيائي للحد الاول في الطرف الايمن من المعادلة (١ ـ ٥٢) . التي تمثل حل معادلة النقل بولتزمان باستخدام نظرية لورنتز وللرتبة الاولى للمجال المغناطيسي . حيث يظهر هذا الحد ان التوصيل لغاز الكتروني على طول معدن يجب ان لايضعف في حالة وجود مجال مغناطيسي له مركبة عمودية على كثافة التيار $\vec{J}$. وبموجب هذا التحليل . يعتقد ان المقاومة الكهربائية لمعدن لاتعتمد على تأثيرات المجال المغناطيسي . اما من ناحية التجريبية فقد وجد ان المواصلة (conduct ance) . اي قدرة اي معدن على توصيل التيار الكهربائي . تتناقص عند وجود المعدن في مجال مغناطيسي وتدعى هذه النتيجة : تأثير المقاومة المغناطيسية (magnetoresistance effect) التي اكتشفها ثومسن سنة (١٨٥٦ م) . ان هذا يعني نشوء مقاومة كهربائية اضافية في موصل نتيجة وجوده في مجال مغناطيسي خارجي . اما نظرياً . وبموجب نظرية لورنتز . فان حل معادلة بولتزمان لرتبة اعلى من الرتبة الاولى للمجال المغناطيسي يظهر تناقصاً في القدرة على توصيل التيار الكهربائي ويعتمد ذلك اساساً على مربع المجال المغناطيسي وهو مايتطابق هو والقياسات العملية . ان تفسير ذلك هو ان بعض الالكترونات قد تتحرك اسرع او ابطأ من متوسط سرعة الالكترونات ولذلك فهي تسلك مسالك منحنية من احدى نهايتي الموصل الى النهاية الاخرى . ان الانحناء او التقوس لكثير من المسارات الالكترونية يقلل من القدرة على توصيل التيار الكهربائي حيث يعبر عن التوصيلية الكهربائية المغناطيسية في هذه الحالة كالآتي :

(١ ـ ٦٠)

$$\sigma_B = \frac{J^2\sigma}{J^2 + (\sigma R_H)^2 \left|\vec{J} \times \vec{B}\right|^2} \qquad (١ - ٦٠)$$

تكون المقاومة الكهربائية المغناطيسية اعظم مايمكن عندما يكون المجال المغناطيسي بكامله عمودياً على اتجاه سريان التيار ($\vec{J}$) وتتلاشى بموجب نموذج الالكترون الحر عندما يكون المجال المغناطيسي $\vec{B}$ موازياً لكثافة التيار $\vec{J}$ اي $[\sigma_B = \sigma]$.

١ ـ ١٤ اخفاقات النماذج الكلاسيكية للمعادن

حاول درود ولورنتز في نموذجيهما الكلاسيكيين اعطاء بعض الخصائص لالكترونات التوصيل في المعادن لغرض تفسير اهم صفات المعادن وهي التوصيلية الكهربائية والحرارية العالية التي تمتلكها . لقد استند درود ولورنتز في تفسير هذه الصفات على افتراضات ان المعدن يضم عدداً محدوداً من الالكترونات الحرة تستطيع الحركة خلال المعدن . اي خلال لباب الايونات الموجبة . وتعاني من تصادمها هي وتلك الايونات الموجبة وقد استخدم احصاء بولتزمان في تلك النماذج . من الانجازات البارزة لهذين النموذجين الكلاسيكيين استطاعتهما اشتقاق قانون اوم بصيغة تربط بين التيار الكهربائي والمجال الكهربائي فضلاً عن انهما يقودان الى اتفاق جزئي مع قانون وايدمان ـ فرانز والذي ينص على ان النسبة بين التوصيلية الحرارية الالكترونية والتوصيلية الكهربائية $\left(\frac{K_{el}}{\sigma}\right)$ تتناسب هي ودرجة الحرارة (عند درجات حرارة اعلى من درجة حرارة ديباي) وان ثابت التناسب يكاد يكون ثابتاً لجميع المعادن .

ومهما يكن الامر . عانت هذه النماذج من صعوبات خطيرة جعلتها تخفق في تفسير كثير من النتائج التجريبية للمعادن . واهم تلك الاخفاقات الآتي : ـ

اولاً : يفترض كل من نموذج درود ونموذج لورنتز للمعادن طاقة حركية للالكترونات الحرة مقدارها $\left(\frac{3}{2} nk_B T\right)$ وهذا يعني امتلاك المعدن حرارة نوعية الكترونية عالية . ان التجارب تشير الى ان اي معدن لايظهر حرارة نوعية الكترونية كبيرة مثل الحرارة النوعية المتوقعة لحاملات شحنة جميعها حرة الحركة بل ان الحرارة النوعية المرافقة للغاز الالكتروني تكون صغيرة جداً . ان مايقال عن الحرارة النوعية الالكترونية يقال كذلك عن القابلية البارامغناطيسية العالية المتوقعة لحاملات شحنة حرة تماماً .

ثانياً : ان متوسط المسار الحر الالكتروني المستنتج عملياً من تأثير هول والتوصيلية الكهربائية كان كبيراً جداً مقارنة بالفسح بين ذرات معدن . اي كأن الكترونات التوصيل في معدن تستطيع الحركة بحرية تامة وبمسارات مستقيمة وتجتاز عدة مسافات بينية بين الذرات من دون اي انحراف . ان هذا يعني ضمناً عدم تصادمها بعضها وبعض او عدم تصادمها هي ولباب الايونات الموجبة وبذلك تتصرف الكترونات التوصيل بوصفها غازاً ذا دقائق عديمة التفاعل المتبادل . ان النظريات الكلاسيكية لم تستطع تفسير هذه الظاهرة .

ثالثاً : لم تستطع النظريات الكلاسيكية تفسير الاشارات الشاذة لمعامل هول (R_H) في بضعة معادن .

رابعاً : لم تستطع النظريات الكلاسيكية اعطاء تفسير للتصرف المعقد الذي تسلكه مقاومة معدن تحت تأثير مجال مغناطيسي (المقاومة الكهربائية المغناطيسية) .

لقد تم معالجة معظم هذه الاخفاقات للنظرية الكلاسيكية باستخدام الاحصاءات الكمية اي بدمج قاعدة باولي للاستثناء في احصاءات فيرمي ـ ديرك (Fermi - Dirac Statistics) للجسيمات ذات برم نصف متكامل (half - integral) كالالكترونات . ان فكرة برم الالكترون لم تكن معروفة في وقت درود ولورنتز .

اسئلة الفصل الاول

س ١ : تتبلور المعادن القلوية المذكورة في الجدول (١ ـ ٥) بتركيب (bcc). املأ الجدول بالمعلومات الناقصة

الجدول (٥ ـ ١)

بعض المعلومات عن معادن قلوية ذات تركيب (bcc)

المعلومـــات	Li	Na	K	Rb	Cs
اقصر مسافة بين مركزي ايونين متجاورين (انكستروم)	٣,٠٣	٣,٧١	٤,٦٢	٤,٨٧	٥,٢٤
نصف قطر الايون الموجب الاحادي التكافؤ (انكستروم)	٠,٦٨	٠,٩٧	١,٣٣	١,٤٨	١,٦٧
نسبة الفضاء المحيط بالايونات الموجبة	٪ ٩٤				٪ ٨٢
عدد الالكترونات لكل متر مكعب					
معدل كثافة الشحنة الالكترونية (كولوم لكل متر مكعب)					

س ٢ : استخدم منحنيي التوصيلية الكهربائية (٥) الموضح في الشكل (١ ـ ٢) لرسم منحنيي يوضح متوسط المسار الحر (λ) بوصفه دالة لدرجة الحرارة (T) اذا علمت ان اقصر مسافة بين ايونين موجبين (مسافة الجوار الاول) للنحاس تساوي (٢,٥٥) انكستروم وان الغاز الالكتروني يتألف من الكترون واحد لكل ذرة نحاس .

س ٣ : اشتق تعبيراً لمتوسط زمن الاستطارة τ_m (بوحدات الزمن) وكذلك تعبيراً لتحركية الالكترون μ [بوحدات متر مربع لكل (فولت . ثانية)] لنموذج لورنتز عندما يكون متوسط المسار الحر (λ) يساوي (١٠٠) انكستروم . ارسم منحنيات تبين كيفية تغير كل من τ_m و μ مع درجة الحرارة .

س ٤ : اكتب تعبيراً للتوصيلية الكهربائية (٥) والمعرفة في المعادلة (١ ـ ٤٦) بدلالة طاقة الكترون وبموجب توزيع بولتزمان للطاقات ثم برهن ان تبسيط هذا التعبير يقودنا الى نتيجة مثل تلك النتيجة في المعادلة (١ ـ ٤٨) .

س ٥ : اذا كانت كثافة النحاس ٨.٩٥ × ١٠^٣ كغم لكل متر مكعب والمقاومية الكهربائية (ρ = ١.٥٥ × ١٠^-٨) اوم . متر عند درجة حرارة الغرفة فاحسب ما يأتي على اساس وجود الكترون توصيل واحد لكل ذرة نحاس :

١ ـ تركيز الكترونات التوصيل (n)

٢ ـ متوسط الزمن الحر (τ_m)

٣ ـ جذر متوسط مربع (RMS) لسرعة الالكترون

٤ ـ متوسط سرعة الانسياق لهذه الالكترونات في مجال كهربائي شدته (١٠٠) فولت لكل متر وقارن النتيجة بمتوسط السرعة عند غياب المجال الكهربائي .

س ٦ : برهن ان المستقيم الذي يربط نقطتين عند الجهد نفسه على الجانبين المتعاكسين لشريط هول يعمل زاوية مع اتجاه التيار تعطى بالعلاقة :

$$\tan\phi = ne \quad \sigma B_z$$

حيث σ تمثل التوصيلية الكهربائية للشريط المعدني و B_z تمثل المجال المغناطيسي العمودي على الشريط و n تمثل تركيز الالكترونات .

س ٧ : تسهم كل ذرة في معدن الذهب بالكترون توصيل واحد . فاذا كانت كثافة الذهب ١٩.٣ × ١٠^٣ كغم لكل متر مكعب ووزنه الذري ١٩٦.٩٦٧ فاحسب معامل هول (R_H) لهذا المعدن . وضع شريطاً من الذهب يحمل تياراً كهربائياً كثافته ١٠^٧ امبير لكل متر مربع في مجال مغناطيسي مستعرض مقداره ١٠^٢ ويبر لكل متر مربع (تسلا) . ماهي الازاحة الزاوية لمستقيمات متساوية الجهد (equipotential lines) اذا كانت التوصيلية الكهربائية للذهب ٥ × ١٠^٧ لكل (اوم . متر) .

س ٨ : افترض انك تمتلك غازاً الكترونياً حراً وان ثلثي الالكترونات تتحرك بانطلاق s والثلث الباقي يتحرك بانطلاق 2s . وزعت كل من هاتين المجموعتين على ستة مجاميع متساوية الاعداد تتحرك بالاتجاهات الموجبة والسالبة للمحور السيني والمحور الصادي والمحور العيني (x, y, z, − x, − y, − z) .

ناقش :

التوصيلية الكهربائية وتأثير هول والمقاومة المغناطيسية لهذا الغاز الالكتروني الحر عندما يسري التيار الكهربائي باتجاه المحور السيني والمجال المغناطيسي باتجاه المحور العيني .