

المحتويات

فيزياء الحالة الصلبة	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.
النظرية الكمية لإلكترون حر في معدن	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.
1-3: المقدمة.....	2
2-3: إحصاء فيرمي - ديراك.....	4
3-3: مستويات الطاقة لغاز الكتروني حر في بعد واحد.....	7
4-3: كثافة الحالات لغاز الكتروني حر في بعد واحد.....	14
5-3: مستويات الطاقة لغاز الكتروني حر في ثلاثة ابعاد.....	17
6-3: كثافة الحالات لغاز الكتروني حر في ثلاثة ابعاد.....	25
7-3: بعض أفكار سومرفيلد عن الالكترون الحر.....	27
8-3: اعتماد طاقة فيرمي على درجة الحرارة.....	28
10-3: الحرارة النوعية الالكترونية.....	33
11-3: الحرارة النوعية التجريبية للمعادن.....	35
13-3: نموذج سومر فيلد للتوصيلية الكهربية.....	44
15-3: المقاومة الكهربية للمعادن.....	53
16-3: تغير المقاومة الكهربية مع درجة الحرارة.....	56
17-3: حركة الكترون في مجال مغناطيسي والتردد السيكلوتروني.....	59
16-3: الرنين السيكلتروني.....	63
19-3: ثابت هول.....	66
20-3: أخفاقات نموذج الالكترون الحر المكمي.....	67

3-1: المقدمة

عند مناقشة الإحصاء الكلاسيكي تهمل عادة اية اعتبارات للتماثل او التناظر (symmetry) ذات صلة بتوزيع جسيمات بين حالات مختلفة ترافق كل مستوى طاقة (energy level) يمكن الوصول اليه او الحصول عليه لتلك الجسيمات.

ومهما يكن الامر، ربما توجد تقييدات (restrictions) معينة على عدد الطرائق المختلفة التي بواسطتها تتوزع مجموعة من الجسيمات بين الدالات الموجية المتيسرة والمرافقة لكل حالة طاقة (energy state) ولا شك ان هذه التقييدات ذات أصل كمي وتؤثر في الاحتمالية لتقسيم او تجزئة معينة.

ان النظرية التي تأخذ بنظر الاعتبار أهمية هذه التماثلات تدعى إحصاء الكم (Quantum statistics) وهناك نوعان من إحصاء الكم. كل منهما يفترض ان الجسيمات تكون مماثلة بعضها لبعض ولا يمكن تمييز بعضها من بعض وهما: -

1. إحصاء فيرمي - ديراك (Fermi - Dirac statistics) ويهتم هذا الإحصاء بجسيمات تخضع لقاعدة باولي للاستثناء (او الاستبعاد) ولهذا السبب توصف الجسيمات بدالات موجية عكسية التناظر (anti symmetric) وتدعى الجسيمات في هذا النوع من إحصاء الكم الفيرميونات (Fermions) او جسيمات فيرمي - ديراك مثل الالكترونات (جسيمات غير متميزة وطاقاتها كمأة ويسمح لجسيم واحد ان يشغل حالة كم معينة)

2. إحصاء بوز - اينشتان (Bose - Enistein statistics) ويهتم هذا الإحصاء بجسيمات لا تخضع او لا تتقيد بقاعدة باولي للاستثناء وتوصف عادة بدالات موجية متماثلة (symmetric) وتدعى جسيمات هذا النوع من الإحصاء الكمي البوزونات (bosons) او جسيمات بوز اينشتانين مثل الفوتونات والفوتونات (جسيمات غير متميزة وطاقاتها كمأة وليس هناك تحديد لعدد الجسيمات التي يمكن ان تشغل حالة كم معينة)

وللتمثيل على ما تقدم افترض وجود حالتين (صندوقين) يمكن ان يستقر فيهما جسيما (كرتان) بموجب إحصاء ماكسويل - بولتزمان الكلاسيكي حيث تمتلك الجسيمات خصوصيتها يجب اتخاذ الاحتمالات الاتية بنظر الاعتبار

- (1) كلا الجسمين (الكرتين) في الحالة الأولى (في الصندوق الاول)
- (2) ان كلا الجسمين يشغلان الحالة الثانية (في الصندوق الثاني)
- (3) الجسم الاول في الحالة الأولى والجسم الاخر في الحالة الثانية.
- (4) الجسم الاول في الحالة الثانية والجسم الاخر في الحالة الأولى.

أما في إحصاء بوز-اينشتاين فأن الجسيمات غير متميزة بعضها من بعض أي ليست هناك خصوصية معينة لجسيم ولذلك توجد ثلاثة احتمالات ممكنة هي :

- (1) ان كلا الجسمين يشغلان في الحالة الأولى (الكرتان في الصندوق الاول) .
- (2) ان كلا الجسمين يشغلان ف الحالة الثانية.
- (3) احد الجسمين في الحالة الأولى والآخر في الحالة الأخرى.

اما في إحصاء فيرمي - ديراك حيث تؤخذ بنظر الاعتبار قاعدة باولي للاستثناء فيمكن لجسيم واحد فقط ان يشغل حالة ما أي ان عدد التوزيعات الممكنة تختزل الى الواحد أي الى جسيم واحد فقط في كل حالة من الحالتين (كرة واحدة فقط في كل صندوق).

ومهما يكن الامر فعند درجات الحرارة العالية (امتلاك الجسيمات طاقة عالية) وكثافات واطئة للجسيمات. يقدم الإحصاء الكلاسيكي (قانون ماكسويل - بولتزمان) النتائج التي يقدمها نوعا إحصاء الكم. والان سنحاول إعطاء فكرة عن إحصاء فيرمي - ديراك حيث استخدم هذا الإحصاء في النظرية الكمية لإلكترون حر في معدن.

2-3: إحصاء فيرمي - ديراك

يطبق إحصاء فيرمي - ديراك على الجسيمات المتماثلة او المتطابقة (identical) غير القابلة للتمييز التي تخضع لقاعدة باولي للاستثناء التي لا تجيز لأكثر من جسيم واحد من اشغال او احتلال اية حالة طاقة (يقصد بجسيمات متميزة ان كل جسم يمكن تحديده بواسطة المحاور الدالة على موقعه) تسمى جسيمات فيرمي - ديراك بالفيرميونات وقد وجد عمليا ان جميع الجسيمات الأساسية ذات برم يساوي نصف هي فيرميونات مثل الالكترونات والنيوترونات والبروتونات.

يمكن التعبير عن قانون التوزيع لفيرمي - ديراك (Fermi - Dirac statistics) بالصيغة الاتية:

$$n_i = g_i [1 + \exp(\alpha + \beta \epsilon_i)]^{-1} \dots \dots \dots (1)$$

حيث:

g_i : تمثل احتمالية الحالة (state probability) وتعرف بانها اقصى عدد من الفيرميونات التي تستطيع ان تكيف نفسها في مستوى طاقة من دون ان تنتهك قاعدة باولي للاستثناء، أي عدد الحالات الكمية المختلفة والممكنة (المتاحة) لطاقة معينة مثل ϵ_i ان معنى ذلك انقسام او انحلال طاقة ما الى حالات كمية وان لكل حالة كمية تقابلها دالة موجية لفيرميون.

ان الدالات الموجية تحدد بواسطة جميع الترتيبات الممكنة للأعداد الكمية المقابلة لمستوى طاقة معين وللمثيل على ذلك. لفيرميونات ذات برم نصف (ليست تحت تأثير مجال مغناطيسي) قد يشغل كل فيرميون من هذه الفيرميونات من حالة طاقة ببرم بين $(+\frac{1}{2})$ و $(-\frac{1}{2})$ أي $(m_s = \pm \frac{1}{2})$ وعند ذلك تكون g_i مساوية اثنين في هذه الحالة.

n_i : تمثل عدد الفيرميونات المسموح بها في أي مستوى طاقة مثل ϵ_i وان عدد الفيرميونات المسموح بها لا يتجاوز عدد الحالات الكمية المختلفة $(n_i << g_i) g_i$

β : كمية تنسب الى درجة الحرارة T منظومة الفيرميونات في حالة التعادل او الاتزان الاحصائي (statistical equilibrium) أي الاتزان الثرمودانيمكي (thermodynamic equilibrium) حيث ان:

$$\beta^{-1} = k_B T \quad \dots \dots \dots (2)$$

k_B تمثل ثابت بولتزمان وان درجة الحرارة منظومة T في اتران ثرموداينميكي هي كمية تنسب الى معدل الطاقة لكل فيرميون من فيرميونات المنظومة وتعتمد صيغة الانتساب على تركيب المنظومة.

α كمية تعين تحت شرط $\left[\sum_i n_i = n \right]$ وفي اغلب الأحيان تكون سالبة وتعرف عادة بدلالة الكمية ϵ_F المسماة طاقة فيرمي حيث:

$$\epsilon_f = -\alpha k_B T \quad \dots \dots \dots (3)$$

تكون ϵ_f في معظم الحالات موجبة القيمة ولا تعتمد على درجة الحرارة وتلعب دوراً مهماً في التطبيقات الفيزيائية ولا سيما في فيزياء حالة المادة الصلبة. وتدعى الكميات α, β معاملات لاجرانج (Lagrange coefficients).

بموجب ما تقدم يمكن إعادة كتابة المعادلة السابقة بالصيغة الآتية:

$$n_i = g_i \left\{ 1 + \exp \left[\left(\frac{-\epsilon_f}{K_B T} \right) + \left(\frac{\epsilon_i}{K_B T} \right) \right] \right\}^{-1}$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \{ 1 + \exp[(\epsilon_i - \epsilon_F)/K_B T] \}^{-1} \dots \dots \dots (4)$$

في المعادلة السابقة تمثل احتمالية أي مستوى ذي طاقة ϵ_i بان يكون مشغولاً بالفيرميونات وتسمى احتمالية الاشغال (Occupation probability) او دالة التوزيع الفيرمي - ديراك $f(\epsilon)$ أي ان:

$$f(\epsilon) = \{ 1 + \exp[(\epsilon_i - \epsilon_F)/K_B T] \}^{-1} \dots \dots \dots (5)$$

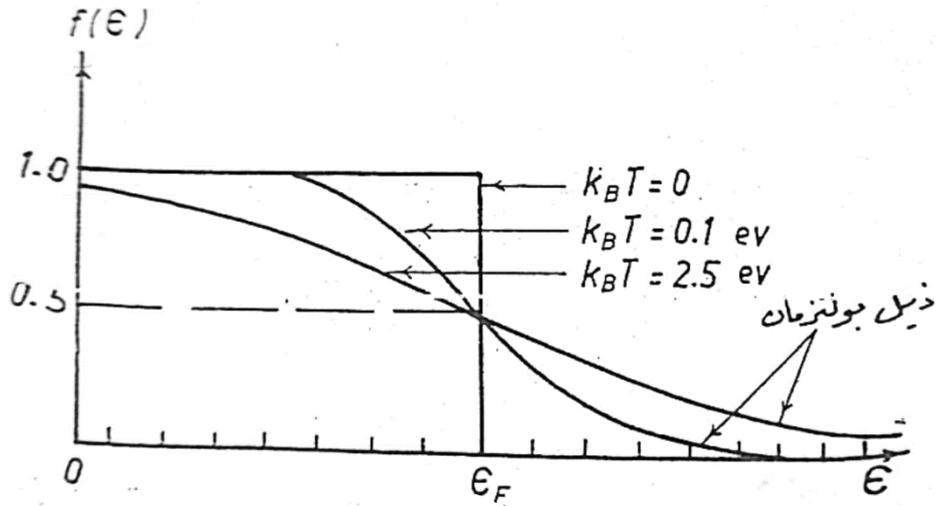
وبتعبير اخر المعادلة السابقة تمثل احتمال اشغال حالة ما ذات طاقة ϵ بالفيرميونات ذات الاتزان الثرموداينميكي. أي عدد الفيرميونات في تلك الحالة او التوقع لاحتلال حالة كمية طاقتها ϵ ومن ناحية أخرى نلاحظ في المعادلة السابقة عند درجة حرارة (T = 0K) ان جميع حالات الطاقة لغاية $[\epsilon = \epsilon_F]$ تكون مشغولة تماماً أي ان $[f(\epsilon) = 1]$ or $[n_i = g_i]$ بينما تكون جميع الحالات لطاقة $\epsilon > \epsilon_F$ شاغرة او فارغة $[f(\epsilon) = 0]$ ان سبب ذلك هو:

$$\lim_{T \rightarrow 0} e^{(\epsilon - \epsilon_F)/K_B T} = \begin{cases} 0 & f(\epsilon) = 1 \quad \epsilon_F > \epsilon \\ 1 & f(\epsilon) = 0.5 \quad \epsilon_F = \epsilon \\ \infty & f(\epsilon) = 0 \quad \epsilon_F < \epsilon \end{cases} \dots \dots \dots (6)$$

الشكل (1) يوضح اعتماد دالة التوزيع لفيرمي - ديراك $f(\epsilon)$ أي ان توزيع احتمالية الاشغال على الطاقة ϵ في إحصاء فيرمي ديراك لثلاث قيم الى $K_B T$

$K_B T = 0$	$K_B T = 0.1 \text{ eV}$	$K_B T = 2.5 \text{ eV}$
$T = 0 \text{ K}$	$T \approx 1200 \text{ K}$	$T \approx 3 \times 10^4 \text{ K}$

حيث ان الفيرميونات عند درجة 0K تشغل اوطاً مستويات الطاقة المتوافرة ثم تصعد حتى تصل الى الطاقة ϵ_F ولذلك تمثل الطاقة ϵ_F مؤشر لأعظم طاقة للفيرميونات في المنظومة ولذلك سميت بطاقة فيرمي.



الشكل (1) توزيع احتمالية الاشغال $f(\epsilon)$ عند ثلاث درجات حرارة بوصفها دالة للطاقة في إحصاء فيرمي - ديراك

ان ما تقدم يضاد إحصاء ماكسويل - بولتزمان الكلاسيكي اذ بموجب هذا الإحصاء يجب ان تكون طاقة جميع الجسيمات عند درجة الحرارة 0K مساوية صفرأً (مستوى طاقة الاساس) اما من وجهة نظر ميكانيك الكم (إحصاء فيرمي - ديراك) فان الالكترونات (للمثيل على الفيرميونات) يجب ان تمتلك طاقة

عالية عند درجة حرارة 0K بوصفها نتيجة مباشرة لقاعدة باولي للاستثناء (التي تمنع تجمع الإلكترونات عند مستوى الطاقة الأساسية) وهي اعظم طاقة ممكنة للإلكترونات ϵ_F عند درجة حرارة 0K وتسمى درجة حرارة θ_F التي تكون عندها $K_B \theta_F = \epsilon_F$ درجة حرارة فيرمي (Fermi - temperature).

ولكي نتخيل الفرق الشاسع بين إحصاء ماكسويل - بولتزمان وإحصاء فيرمي - ديراك نقول في إحصاء فيرمي - ديراك تكون قيمة طاقة فيرمي ϵ_F حوالي بضعة الكترون - فولت بينما يكون معدل الطاقة للحركة الحرارية $K_B T$ حوالي بضعة أجزاء من المئة لالكترون - فولت وبموجب ذلك تتحرك الإلكترونات سريعاً حتى عند درجة حرارة 0K وان سرعة الإلكترون عند درجة الحرارة 0K تكون حوالي ألف مرة أكبر من سرعة ذرة عند درجة حرارة الغرفة. اننا نؤكد هذه المعلومة لكي يكون واضحاً ان العلاقة التي تربط الطاقة الحركية ودرجة الحرارة الجزيئية غاز لا تصلح للإلكترون ولذلك تكون السعة الحرارية (Thermal capacity) لغاز الكتروني صغير جداً يمكن اهمالها وان السعة الحرارية لجسم لا تتأثر باحتوائها على غاز الكتروني.

3-3: مستويات الطاقة لغاز الكتروني حر في بعد واحد

يقصد بغاز فيرمي للإلكترونات الحرة (Free electron Fermi gas) او باختصار غاز فيرمي ما يأتي:

أولاً: انه غاز متكون من الإلكترونات التكافؤ للذرات المعدنية الحرة التي تصبح الإلكترونات التوصيل بعد ترابط هذه الذرات وتكوين بلورة معدنية. وتكون الإلكترونات التوصيل حرة ومتوسط مسارها الحر مستقيم وطويل (حوالي بضع مسافات ذرية قد تصل الى سنتيمتر واحد).

ثانياً: ان القوى بين الإلكترونات التوصيل من جهة ولباب الايونات الموجبة من جهة أخرى تكون صغيرة جداً بحيث يمكن اهمالها ولذلك تكون الطاقة الكلية للإلكترونات طاقة حركية فقط وتهمل طاقتها الكامنة.

ثالثاً: في البلورات أحادية التكافؤ تسهم كل ذرة بالكترون توصيل واحد أي ان البلورة التي تحوي N من الذرات تضم N من الإلكترونات التوصيل و N من لباب الايونات الموجبة اما البلورات الثنائية

التكافؤ التي تحتوي N من الذرات فأنها تضم $2N$ من الكترونات التوصيل و N من لباب الايونات الموجبة وهكذا.

رابعاً: ان الكترونات التوصيل تتصرف بوصفها جسيمات غاز غير متفاعلة (noninteracting) بعضها وبعض. وقد تبدو هذه الفرضية مثالية جداً حيث ان الواقع يشير الى وجوب وجود نوع من التصادم بين الالكترونات نفسها وبينها وبين لباب الايونات الموجبة.

خامساً: ان مسارات الكترونات التوصيل لباب الايونات الموجبة لا تتحرف اذا كانت تلك الايونات مرتبة في مواضع شبكية دورية.

سادساً: يكون تصادم الكترون التوصيل وبقية الكترونات التوصيل نادراً وهو نتيجة منطقية لمبدأ باولي للاستثناء.

والان سنحاول مناقشة تصرف غاز فيرمي للإلكترونات الحرة باعتباره غازاً يتصف بالخواص الواردة ذكرها فيما سبق ذكره وذلك باستخدام ميكانيك الكم وإخضاع الغاز الوارد ذكرها فيما سبق ذكره وذلك باستخدام ميكانيك الكم وإخضاع الغاز الى قاعدة باولي للاستثناء.

افترض الكترون كتلته m محصوراً في مستقيم طوله L فاذا اهملنا الطاقة الكامنة للإلكترون . أي ان الطاقة الكامنة للإلكترون تساوي صفرأ عندما تكون $0 < x < L$ وتساوي لا نهاية عندما تكون $0 \leq x \leq L$ وعندئذ يمكن وصف جالة الموجة $\psi_n(x)$ (wave function) ولهذا الالكترون بواسطة معادلة شرويدنكر (schrodinger equation) أي ان:

$$H\psi = \epsilon\psi \dots \dots \dots (7)$$

حيث ان ψ تمثل الدالة الذاتية (eigenfunction) للمؤثر H (operator) بقيمة ذاتية (eigenvalue)

$$\left[H = \frac{P^2}{2m} \right] \text{ : للطاقه } \epsilon \text{ ولما كانت } H \text{ تمثل الطاقه الحركيه فقط كان:}$$

حيث P يمثل زخم الالكترون. وحيث ان المؤثر الرياضي للزخم هو $(-i\hbar \text{ grad})$ لذلك يكون المؤثر

$$\text{الرياضي للكمية } \frac{P^2}{2m} \text{ هو } H \text{ أي ان:}$$

$$\left[H = \frac{1}{2m} (-i\hbar \text{grad})^2 = \frac{1}{2m} \left(-\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right] \dots\dots\dots (8)$$

وعندئذ يمكن التعبير عن طاقة الكترون في الحالة الكمية n (ϵ_n) لبعد واحد كالاتي:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_n(x)}{dx^2} = \epsilon_n \psi_n(x) \dots\dots\dots (9)$$

ولكن ما صيغة الحل لدالة الموجة $\psi_n(x)$ في المعادلة أعلاه ان وجود حواجز الطاقة الكامنة يفرض اضمحلال دالة الموجة $\psi_n(x)$ عند نهايتي المستقيم الذي طوله (L) لذلك يجب ان تخضع دالة الموجة $\psi_n(x)$ للشروط الحدودية (boundary conditions) الاتية:

$$\psi_n(0) = 0 \qquad \psi_n(L) = 0 \dots\dots\dots (10)$$

المعادلة أعلاه تشير الى ان صيغة دالة الموجة $\psi_n(x)$ يجب ان تكون مشابهة لموجة جيبيية (sine wave) ذات عدد صحيح من انصاف الاطوال الموجية بين $x=0$, $x=L$, وبتعبير اخر ان معادلة شرويدنكر في هذه المسألة تناظر معادلة الموجة التي تصف انتشار موجات مستعرضة في سلك متوتر مثبت عند نهايتيه والذي هو معروف ان السلك يستطيع الاهتزاز في حالة الاستقرار بوحدة من عدد كبير من الموجات الواقفة. فقد تكون هناك عقدة (node) عند كل من نهايتيه وبطن موجة (antinode) عند وسط أي $\left[L = \left(\frac{\lambda_1}{2} \right) \right]$ او قد تكون هناك عقدة عن منتصف السلك فضلاً عن العقدتين عند نهايتيه مع بطنين يقع كل واحد منهما عند منتصف المسافة بين العقدتين أي $\left[L - 2 \left(\frac{\lambda_2}{2} \right) \right]$ وان النتيجة المهمة هي وجود عدد صحيح من البطون في أنماط الاهتزاز الممكنة للسلك في حالة الاستقرار وان المسافة بين عقدتين (او مركزي بطنين) متتاليين تساوي نصف الطول الموجي ولذلك ان كان L يمثل طول السلك فأن الاطوال الموجية λ للموجات الواقفة الممكنة تكون:

$$\lambda_1 = (2L) , \lambda_2 = \frac{1}{2}(2L) , \lambda_3 = \frac{1}{3}(2L) \dots\dots\text{etc}$$

وبصورة عامة:

$$\lambda_n = \frac{1}{n}(2L) \quad L = n \left(\frac{1}{2} \lambda_n \right) \dots \dots \dots (11)$$

حيث ان n يمثل عدد صحيح يسوي عدد البطون ويمكن ان يمتلك احدى القيمة الاتية:

$$n = 1,2,3,4,\dots \dots \dots (12)$$

من ناحية أخرى , تكافئ موجة واقفة مموجتين منتقلتين تنتشران باتجاهين متعاكسين (الموجات تنعكس وتكرر الانعكاس عند نهايتي السلك) ان ذلك مشابه لحركة جسيم (مثل الكترون) يتحرك بحرية تامة الى الامام والى الخلف على طول خط مستقيم ويعاني من تصادمات مرنة (elastic collisions) عند النقطتين المفصولتين عن بعضهما بواسطة المسافة L ووفقاً لميكانيك الكم تكون موجة شرويدنكر الواقفة مكافئة تماماً لجسيم مثل هذا وان الطول الموجي للموجة الواقفة ينسب الى الزخم P لجسيم من خلال العلاقة الاتية:

$$P = \frac{h}{\lambda} \dots \dots \dots (13)$$

حيث h يمثل ثابت بلانك (planck's constant) ولذلك يسمح لزخم الجسيم P ان يمتلك قيمة واحدة فقط من مجموعة القيم:

$$P_n = n \frac{h}{2L} \dots \dots \dots (14)$$

اما بلغة الرياضيات فان حل المعادلة $-\frac{h^2}{2m} \frac{d^2 \psi_n(x)}{dx^2} = \epsilon_n \psi_n(x)$ بدلالة المعادلة

$$\lambda_n = \frac{1}{n}(2L) \quad L = n \left(\frac{1}{2} \lambda_n \right)$$

يعطى بالعلاقة:

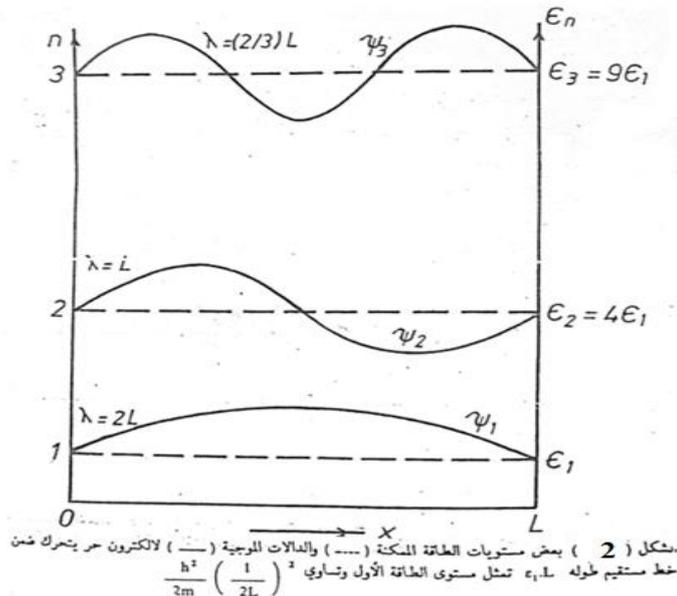
$$\psi_n \propto \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_n} x \right)$$

$$\psi_n(x) = A \sin \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \dots \dots \dots (14)$$

حيث ان A يمثل ثابت التناسب ويمكن حساب ϵ_n من المعادلة كالاتي:

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_n}{dx} &= A \left(\frac{n\pi}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \\ \frac{d^2\psi_n}{dx^2} &= -A \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n}{dx^2} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[-A \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \right] = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \\ &= \epsilon_n A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \\ \epsilon_n &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{n}{2L}\right)^2 \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

حيث ϵ_n تمثل القيمة الذاتية لطاقة الالكترون الحر في بعد واحد (قارن بين ϵ_n و P_n في المعادلة (14) وكما موضح في المعادلة (16) تكون ϵ_n دالة من الدرجة الثانية للعد الكمي n ولذلك يتضمن طيف الطاقة مستويات متميزة وغير مترابطة وان فرز بعضها عن بعض يعتمد على L^2, n^2 وبتعبير اخر توجد لكل قيمة للعدد الكمي n دالة موجية ψ_n متراسلة هي وطاقة حركية ϵ_n الشكل (2) يوضح مستويات الطاقة ϵ والدالات الموجية ψ الثلاث الأولى لإلكترون حر كتلته m ومحصور بمستقيم طوله L



ان تمييز او تطبيع دالة الموجة $\psi_n(x)$ يعطي كثافة الاحتمالية لذلك يجب اختيار قيمة الثابت A في المعادلة (15) بحيث تكون كثافة الاحتمالية أكبر ما يمكن (أي واحد). ولما كانت احتمالية وجود الالكترون

في قطعة (dx) من مستقيم L عند أي موضع مثل (x) تعطى بالمقدار $\psi^*(x)\psi(x)dx$ حيث $\psi^*(x)$ تمثل المرافق المركب (complex conjugate) للدالة $\psi(x)$ ولكي تكون قيمة الاحتمالية لوجود الكترون في أي موضع على طول المستقيم L تساوي واحداً (أي ان الأكترون يمتلك احتمالية ذاتها لوجوده عند أي موضع على المستقيم L) فيجب ان يتحقق الاتي:

$$\int_0^L \psi^*(x)\psi(x)dx = 1 \dots\dots\dots (17)$$

أي ان:

$$\int_0^L A^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx = 1$$

$$A^2 \left(\frac{1}{2}L\right) = 1 \therefore A = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (18)$$

وعلى هذا الأساس يمكن إعادة كتابة المعادلة $\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$ بصيغة دالة موجية معيرة كالآتي:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \dots\dots\dots (19)$$

لإيجاد طاقة حالة الأساس (ground – state energy) لمنظومة تحتوي N من الالكترونات الحرة يجب علينا معرفة ما يأتي. علما بأن حالة الأساس لمنظومة تعني حالة المنظومة عند درجة حرارة 0K.

اولاً: ان نظرية الالكترن الحر الكمى تفترض خضوع الالكترونات الى قاعدة باولي للاستثناء التي تنص على انه لا يمكن لالكترونين ان يشغلا حالة كم معينة اذا كانت اعدادهما الكمية متماثلة ولذلك تملأ حالة كم معينة بواسطة الكترون واحد فقط عند توافر الكترون المناسب لتلك الحالة.

ثانياً: ان الاعداد الكمية لإلكترون التوصيل هي m_s, n ومهما تكون قيمة n حيث تكون دائماً عدداً صحيحاً موجباً، فهناك قيمتان للعدد الكمي m_s تعتمدان على توجيه برم الالكترونات هو بالاتجاه العيني الموجب ($m_s = +1/2$) ام هو بالاتجاه العيني السالب ($m_s = -1/2$).

ثالثاً: كل مستوى طاقة ذي عدد كمي n يمكن ان ينحل او يتفكك على عدة حالات كمية وللتمثيل على ذلك قد ينحل مستوى طاقة ذو عدد كمي n الى حالتين كميتين احدهما تشغل بإلكترون ذي ($m_s = +1/2$) والأخرى بالإلكترون ذي ($m_s = -1/2$) على الرغم من تساوي طاقتيهما. فاذا اردنا للمستقيم L ان يتسع لعشرة الكترونات على سبيل المثال ففي حالة الأساس للمنظومة تكون المستويات ذات الاعداد الكمية ($n=1,2,3,4,5$) مملوءة (احتمالية الاشغال لإلكترون تساوي واحد) وتكون جميع المستويات ذات طاقة اعلى (أي ان $n > 5$) فارغة (احتمالية الاشغال تساوي صفر) ويعتبر المستوى ذو العدد الكمي ($n=5$) اعلى مستوى طاقة مملوء (n_F topmost riled energy level) على هذا الأساس اذا كان عدد الالكترونات المكيفة للاتساع في المستقيم L هو N (وليكن عدداً زوجي) فأن العدد الكمي لأعلى مستوى طاقة مملوء n_F يعطى بالعلاقة:

$$n_F = \frac{1}{2} N \dots\dots\dots (20)$$

حيث يظهر العامل $\frac{1}{2}$ بسبب تفكك برم الالكترون.

رابعاً: طاقة فيرمي ϵ_F هي طاقة اعلى مستوى طاقة مملوء ويمكن حسابها باستخدام المعادلة

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n}{2L}\right)^2$$

بعد التعويض عن n بـ n_F أي ان:

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_F}{2L}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{4L}\right)^2 \dots\dots\dots (21)$$

حيث $\frac{N}{L}$ يمثل عدد الالكترونات لكل وحدة طول. فاذا فرضنا ان $\frac{N}{L}$ يساوي 5×10^9 الكترون

لكل متر فان قيمة ϵ_F تكون حوالي 2.35 الكترون فولت.

خامساً: تعطي طاقة حالة الأساس الكلية E_0 لمنظومة تحوي N من الالكترونات بالعلاقة التالية:

$$E_0 = (2) \sum_{n=1}^{n=N/2} \varepsilon_n = (2) \left(\frac{h^2}{2m} \right) \left(\frac{1}{2L} \right)^2 \sum_{n=1}^{n=N/2} n^2 \dots \dots \dots (22)$$

ويعزي ظهور العامل (2) في المعادلة السابقة الى تفكك برم الالكترون أي يمكن لإلكترونين ذوي برمين $(m_s = +1/2)$ و $(m_s = -1/2)$ ان يشغلا مستوى طاقة نفسه وبعد اجراء عملية الجمع (\sum) في المعادلة (22) نجد ان معدل الطاقة واحد يساوي ثلث طاقة فيرمي ε_F الكلية أي ان:

$$\sum_{n=1}^{n=S} n^2 = \frac{1}{6} S (2S^2 + 3S + 1) \simeq \frac{1}{3} S^3 \quad \text{قاعدة رياضية}$$

$$\sum_{n=1}^{n=N/2} n^2 \simeq \frac{1}{3} \left(\frac{N}{2} \right)^3$$

نعوضها في المعادلة (22) وبالاستعانة بالمعادلة (21) ينتج

$$E_0 = \frac{1}{3} N \varepsilon_F \dots \dots \dots (23)$$

3-4: كثافة الحالات لغاز الكتروني حر في بعد واحد

تعرف **كثافة الحالات** $D(\varepsilon)$ (**density of state**) لغاز الكتروني حر في بعد واحد بانها عدد الحالات الكمية الالكترونية المتوافرة لكل وحدة مدى طاقة. وبعبارة أخرى تمثل $D(\varepsilon)d\varepsilon$ عدد الحالات الالكترونية المتاحة خلال مدى طاقة بين $\varepsilon, (\varepsilon+d\varepsilon)$ وباشتقاق المعادلة $\varepsilon_n = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{n}{2L} \right)^2$ بالنسبة الى عدد مستويات الطاقة (أي عدد الكمي n) نحصل على:

$$\frac{d\varepsilon}{dn} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{1}{2L} \right)^2 2n$$

$$\therefore \frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{4L^2 m}{h^2} \cdot \frac{1}{n} \dots \dots \dots (24)$$

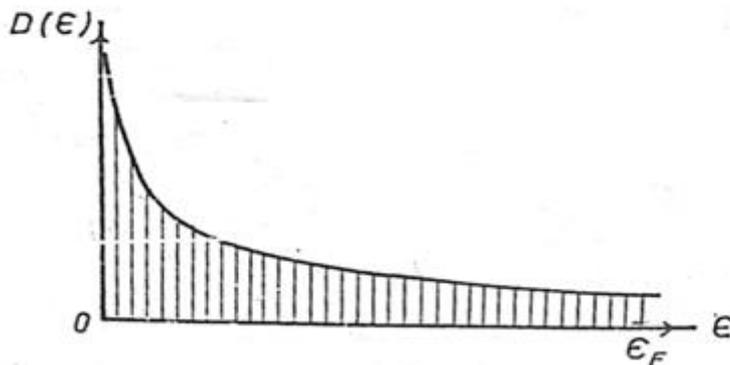
حيث ان $\frac{dn}{d\varepsilon}$ تمثل عدد مستويات الطاقة الكل وحدة مدى طاقة. وبسبب تفكك برم الالكترون $(m_s = \pm \frac{1}{2})$. يضم كل مستوى طاقة حالتين كميتين ولذلك تعطى كثافة الحالات لغاز الكتروني حر في بعد واحد ويخضع لقاعدة باولي للاستثناء بالعلاقة الاتية:

$$D(\varepsilon) = 2 \frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{8L^2 m}{h^2} \cdot \frac{1}{n} = \frac{4L}{h} \left(\frac{m}{2\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (25)$$

المعادلة (25) تعني ان كثافة الحالات في بعد واحد لمستوى طاقة مثل ε أي ان:

$$D(\varepsilon) \propto \varepsilon^{-\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (26)$$

الشكل (3) يوضح العلاقة المذكورة في المعادلة (26) لمنظومة تحتوي على N من الالكترونات وهي في حالة الأساس حيث نرى كيف ان طاقة المستويات المملوءة تمتد حتى طاقة فيرمي ε_F اما المستويات ذات الطاقة التي هي أكبر من ε_F فتكون فارغة. ان هذا يعني ان قيمة طاقة فيرمي الكترونات المنظومة N في حالات كمية تكون طاقتها أصغر من طاقة فيرمي او مساوي لها.



الشكل (3) تغير كثافة الحالات الالكترونية لغاز الكتروني حر في بعد واحد مع طاقة مستوى الطاقة ε

والان **ماذا يحدث عند ارتفاع درجة حرارة منظومة الالكترونات فوق درجة حرارة OK** البديهي ان تزداد الطاقة الحركية لغاز الالكتروني الحر بارتفاع درجة الحرارة وعندئذ سوف تملأ بعض مستويات الطاقة

التي كانت فارغة عند درجة حرارة 0K وتفرغ بعض مستويات الطاقة التي كانت مملوءة عند درجة حرارة 0K ويمكن الاستعانة بإحصاء فيرمي - ديراك لتوضيح هذه الحقيقة باعتبار ان الغاز الالكتروني الحر يكون مكمى ويخضع لهذا النوع من الإحصاءات الكمية فاذا رجعنا الى الشكل (1) وجدنا ان $f(\varepsilon)$ المعروفة في معادلة

$$f(\varepsilon) = \{1 + \exp[(\varepsilon_i - \varepsilon_F)/K_B T]\}^{-1}$$

تساوي واحد عندما تكون منظومة الالكترونات في حالة الاساس ($T=0K$) لكن بارتفاع درجة حرارة المنظومة الى درجة حرارة اعلى من درجة 0K تبدأ دالة توزيع فيرمي - ديراك $f(\varepsilon)$ بالتناقص لمستويات طاقة ε اقل من ε_F (أي تفرغ بعض مستويات الطاقة التي كانت مملوءة) وظهور قيم جديدة للدالة $f(\varepsilon)$ لمستويات طاقة ε اقل ε_F (أي تمتلئ بعض مستويات الطاقة التي كانت فارغة). وان هذا التناقص في قيم الدالة $f(\varepsilon)$ لمستويات طاقة اكبر من ε_F وظهور قيم جديدة لمستويات طاقة $\varepsilon < \varepsilon_F$ يتزايد مع تزايد ارتفاع درجة الحرارة كما يوضحه المنحني ($K_B T = 0.1eV$) والمنحني ($K_B T = 2.5eV$).

ومهما يكن فان مجموع التناقص في قيم $f(\varepsilon)$ عند أي درجة حرارة اعلى من درجة 0K يساوي مجموع القيم التي تنشأ نتيجة تلك التناقصات وذلك لان العدد الكلي لإلكترونات المنظومة N هو كمية ثابتة عند جميع درجات الحرارة. أي ان:

$$\sum_i f(\varepsilon_i) = \int_0^\infty D(\varepsilon). f(\varepsilon). d\varepsilon = N \dots \dots \dots (27)$$

يعوض احياناً عن طاقة فيرمي ε_F في معادلة $f(\varepsilon) = \{1 + \exp[(\varepsilon_i - \varepsilon_F)/K_B T]\}^{-1}$ بالجهد الكيميائي μ (chemical potential) عند درجات حرارة فوق درجات حرارة 0K وتكتب دالة فيرمي ديراك كالآتي:

$$f(\varepsilon) = \left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{K_B T}\right)\right]^{-1} \dots \dots \dots (28)$$

حيث تكون μ دالة لدرجة الحرارة وقيمتها تساوي ε_F عند درجة حرارة 0K ($\varepsilon_f = \mu \quad T = 0K$) ومن ناحية أخرى. عندما يساوي الجهد الكيميائي μ مع طاقة مستوى ε تساوي دالة الاحتمالية $f(\varepsilon)$

نصفاً في جميع درجات الحرارة. اما عند قيم عالية لطاقة المستويات $[(\varepsilon - \mu) \gg K_B T]$ فان الحد الاسي يهيمن على مقام المعادلة السابقة ولذلك يمكن التعبير عن $f(\varepsilon)$ بالشكل الاتي:

$$f(\varepsilon) \simeq \left[\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{K_B T}\right) \right]^{-1} = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{K_B T}\right) \dots \dots \dots (29)$$

وفي الحقيقة ان المعادلة (29) تمثل دالة توزيع بولتزمان الكلاسيكية وهو ما عبرنا عنه في الشكل (1) بـ ذيل بولتزمان (Boltzmann tail).

أي تتحول دالة فيرمي ديراك التي تتعامل مع الميكانيك الكمي الى دالة بولتزمان التي تتعامل مع الميكانيك الكلاسيكي.

3-5: مستويات الطاقة لغاز الكروني حر في ثلاثة ابعاد

تكلنا في البندين السابقين على مستويات الطاقة وكثافة الحالات لغاز الكروني حر محصور في فضاء ذي بعد واحد حيث كان ذلك الفضاء مستقيماً طولُه L والان سنتكلم على غاز الكروني حر محصور في فضاء ثلاثي الابعاد (3D) للسهولة سوف نفترض ان الفضاء الثلاثي الابعاد عبارة عن صندوق مكعب الشكل طولُه L وهنا ايضاً كما في البندين السابقين سوف نفترض ان الطاقة الكامنة للإلكترونات الحرة تساوي صفرأ في داخل المكعب $[0 < x < L]$ وتساوي ما لا نهاية عند أوجه المكعب $[L \leq x, 0 \geq x]$ وبذلك تكون الطاقة الكلية للإلكترون سرعته \vec{v} وزخمه $\vec{p} = m\vec{v}$ مساوياً لطاقته الحركية $\varepsilon = \frac{P^2}{2m}$.

يمكن تمثيل الكرون بوساطة متجه من نقطة أصل الى موضع معين في الفضاء السرعة \vec{v} او فضاء الزخم \vec{p} او فضاء متجه الموجة \vec{K} (wave vector) او مجرد نقطة عند ذلك الموضع فضلاً عن تمثيله في فضاء ثلاثي اعتيادي بوساطة متجه \vec{r} .

على غرار معادلة شرودينكر في بعد واحد المذكورة في المعادلة $(\psi_n(x)) = \epsilon_n \psi_n(x) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_n(x)}{dx^2}$ ويمكن كتابة معادلة شرودينكر لجسيم حر مثل الكترولون طاقته الكامنة تساوي صفر في فضاء ثلاثي الابعاد كالآتي:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_K(\vec{r}) = \epsilon_K \psi_K(\vec{r})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi_K(\vec{r}) = \epsilon_K \psi_K(\vec{r}) \dots \dots \dots (30)$$

وان دالة الموجة المعيرة $\psi_n(\vec{r})$ وعلى غرار المعادلة $\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$ تكون:

$$\psi_n(\vec{r}) = \left(\frac{8}{L^3}\right)^{1/2} \sin(\pi n_x x/L) \sin(\pi n_y y/L) \sin(\pi n_z z/L) \dots \dots \dots (31)$$

وهي دالة لموجة واقفة حيث n_x, n_y, n_z هي اعداد صحيحة موجبة والمقدار $\left(\frac{8}{L^3}\right)^{1/2}$ يمثل ثابت تغيير دالة الموجة لكامل حجم المكعب ($V=L^3$) ان الشروط الحدودية الدورية (periodic boundary conditions) تحتم دالات موجية تمتلك صفة الدورية بالاتجاهات الثلاث (z, y, x) ذات مسافات دور (period) L أي دالات موجية من نوع:

$$\psi(z, y, x) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L) \dots \dots \dots (32)$$

وعند خضوع الدالات الموجية الدورية للإلكترون حر في المعادلة السابقة لمعادلة شرودينكر ولشروط تغيير الحجم (L^3) يمكن التعبير عنها بهيأة موجات مستوية منتقلة. تحمل الزخم $\vec{P} = \hbar \vec{K}$ أي بصيغة:

$$\psi_K(\vec{r}) = V^{-1/2} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \dots \dots \dots (33)$$

ولتحقيق صفة الدورية (شروط حدودية دورية لكل المكعب ذي الضلع L) للمعادلة (33) يجب ان تكون ايه مركبة لمتجه الموجة \vec{K} بصيغة $(2n\pi / L)$ أي ان:

$$k_x = n_x \left(\frac{2\pi}{L}\right), k_y = n_y \left(\frac{2\pi}{L}\right), k_z = n_z \left(\frac{2\pi}{L}\right) \dots \dots \dots (34)$$

حيث ان:

$$\begin{aligned} n_x &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \dots \dots \\ n_y &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \dots \dots \\ n_z &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \dots \dots \end{aligned} \dots \dots \dots (35)$$

وعندئذ:

$$k_x = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \pm \frac{6\pi}{L} \dots \dots \dots (36)$$

وهكذا الحال بالنسبة للمركبات K_x, K_y وخاصة ذلك هناك مواقع معينة مسموحة في فضاء المتجهات الموجة \vec{K} تتوافق وتتسجم هي ودالات موجية محددة (ذات دورية L في كل اتجاه من الفضاء الحقيقي) بحيث ان فضاء متجه الموجة \vec{K} سوف يمتلئ اذا كان كل موقع من هذه المواقع محاطاً بخلية مكعبة ذات الحجم $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$.

كما في الشكل (4) من ناحية أخرى يجب ان نشير هنا الى اننا سوف نتعامل في موضوعنا هذا نحن والاعداد الكمية n_x, n_y, n_z فضلا عن الاعداد الكمية الناشئة عن تفكك برم الالكترون. $\left(m_s = \mp \frac{1}{2}\right)$.

عند التعويض عن $\psi_{\vec{K}}(\vec{r})$ المعرفة في المعادلتين

$$\psi(z, y, x) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2} = \epsilon_n \psi_n(x)$$

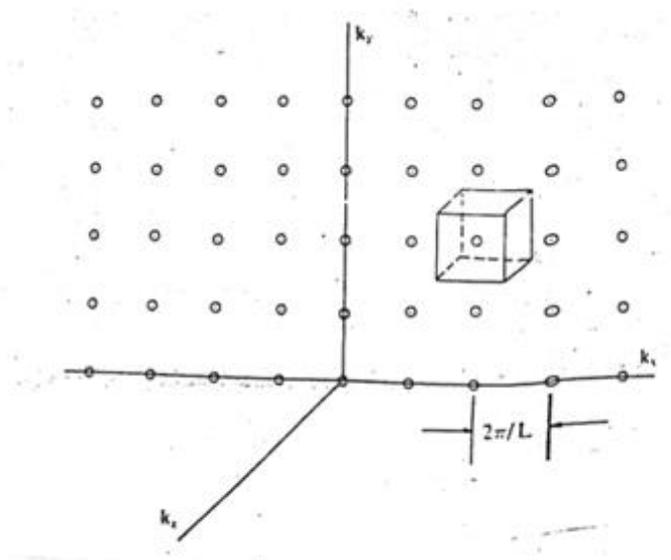
نحصل على القيمة الذاتية لطاقة الكترون ϵ_k للحالة الكمية عندما يكون متجه موجته يساوي \vec{k} أي ان:

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \dots \dots \dots (37)$$

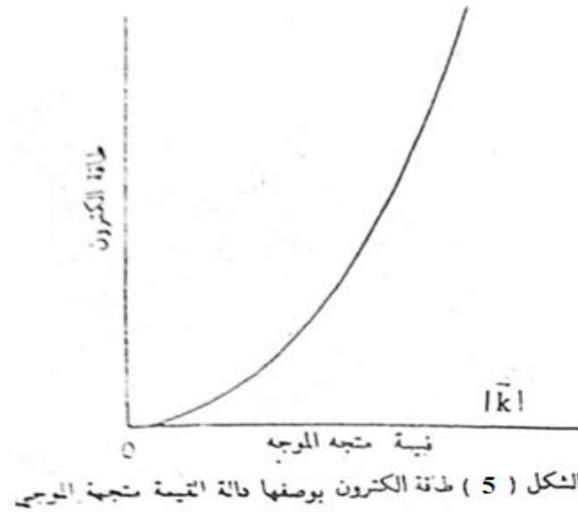
ان هذا يعني ان جميع النقاط في فضاء متجه الموجة \vec{k} التي تبعد بأبعاد متساوي عن نقطة الأصل (أي تقع على سطح ثابت الطاقة) تمتلك الطاقة ذاتها ولهذا لا تعتمد القيمة الذاتية لطاقة الكترون على متجه الموجة \vec{k} كما في الشكل (5) يوضح طاقة الكترون حر بوصفها دالة لقيمة متجهه الموجي للمعادلة السابقة من وجهة نظر كلاسيكية:

1. يكون أي متجه موجة مسموحاً به.

2. ولا توجد تقييدات على عدد الالكترونات التي تمتلك متجه الموجه نفسه



الشكل (4) بعض الموانع المسموحة في فضاء متجه الموجة \vec{k} لشروط حدودية ذات دورية L .



ان اول هذه الفرضيات الكلاسيكية التي انتقلت بواسطة مبدأ اللادقة وعدم التحديد لهايزنبرك (Heisenberg uncertainty principle) سنة 1925 اما الفرضية الثانية فقد دحضت بواسطة قاعدة باولي للاستثناء سنة 1925 كذلك. ان الربط بين مبدأ اللادقة وقاعدة الاستثناء أدى الى ظهور إحصاء فيرمي - ديراك الكمي سنة 1926.

والان. اذ اخذنا بنظر الاعتبار مبدأ التكافؤ لديبرولي الذي افترض سنة 1924 ان كل جسيم متحرك - مهما كانت طبيعته يمتلك صفات موجة (طولها الموجي λ) مرافقة له ولذلك يمتلك متجه موجة $\vec{k} \left(k = \frac{2\pi}{\lambda} \right)$ وزخماً \vec{p} يساوي $\hbar \vec{k}$ ونجد ان هذا المبدأ ينطبق على دالة موجة الكترون الحر المذكورة في معادلة $\psi_k(\vec{r}) = V^{-\frac{1}{2}} \exp i \vec{k} \cdot \vec{r}$ باعتبار ان الزخم \vec{p} يمثل في ميكانيك الكم بالمؤثر $\vec{p} = -i\hbar \text{grad}$ أي ان:

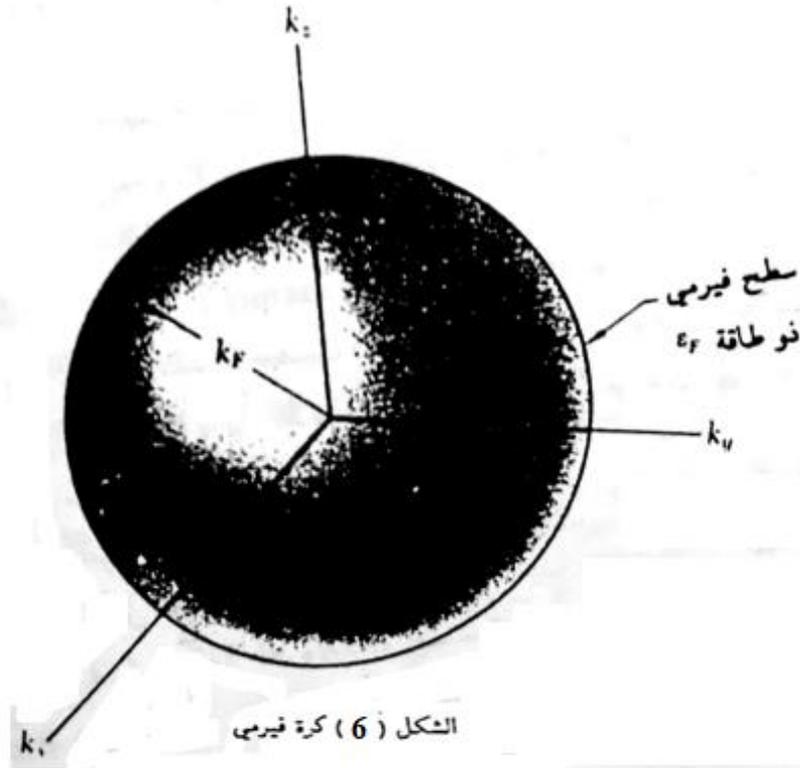
$$\hat{P}\psi_k(\vec{r}) = -i\hbar \frac{\partial \psi_k(\vec{r})}{\partial \vec{r}} = -i\hbar \frac{\partial \left(V^{-\frac{1}{2}} \exp i \vec{k} \cdot \vec{r} \right)}{\partial \vec{r}}$$

$$\hat{P}\psi_k(\vec{r}) = -i\hbar(i\vec{k})V^{-\frac{1}{2}} \exp i \vec{k} \cdot \vec{r} = \hbar \vec{k} \psi_k \vec{r} \dots \dots \dots (38)$$

وهكذا نجد ان $\psi_k(\vec{r})$ دالة ذاتية للزخم \vec{p} ذي القيمة الذاتية التي تساوي $\hbar \vec{k}$.

يمكن تمثيل الحالات المشغولة لمنظومة في حالة الأساس. تضم N من الالكترونات الحرة بنقاط موزعة في داخل كرة في فضاء متجه الموجة \vec{K} وتدعى هذه الكرة بكرة فيرمي (Fermi sphere) كما في الشكل (6) تمثل كرة فيرمي بنصف قطر يدعى متجه موجة فيرمي K_F وتسمى الطاقة عند أية نقطة على سطح كرة فيرمي (سطح فيرمي) بطاقة فيرمي ϵ_F (اعظم قيمة للطاقة) أي ان:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \dots \dots \dots (39)$$



وتؤكد هذه مرة أخرى ان طاقة فيرمي ϵ_F في المعادلة (39) تصح لدرجة حرارة 0K حيث ان ϵ_F هي دالة لدرجة الحرارة كما سنرى لاحقاً.

يمكن التعبير عن طاقة فيرمي ϵ_F بدلالة تركيز الالكترونات $\left(\frac{N}{V}\right)$ كالآتي:

بموجب شروط الدورية للمعادلة $\psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = V^{1/2} \exp(i\vec{k}\vec{r})$ يمكن القول انه يوجد متجه موجة واحد فقط لكل وحدة حجم $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ في فضاء متجه الموجة \vec{k} ان متجه الموجة الواحد هذا ينتج مجموعة ثلاثية واحدة للأعداد الكمية n_x, n_y, n_z ولذلك توجد دالة موجية واحدة او حالة الكترونية واحدة لكل حجم $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ عند استثناء تفكك برم الالكترون لذلك يجب ان يكون العدد الكلي من الحالات المسموحة التي تشغل حيزاً في فضاء متجه الموجة مساوياً حجم كرة فيرمي $\left(\frac{4}{3}\pi k_F^3\right)$ ويساوي عدد الالكترونات المنظومة (N).

$$(2) \frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = N \dots\dots\dots (40)$$

لقد ادخلنا العامل (2) في الطرف الايسر من المعادلة السابقة بسبب انحلال برم الالكترون $(m_s = \pm 1/2)$ أي لكل قيمة لمتجه الموجة \vec{k} هناك حالتان. بسبب العدد الكمي للبرم متساويتان في الطاقة من المعادلة السابقة يظهر لنا ان نصف قطر فيرمي k_F يعتمد على تركيز الالكترونات ولا يعتمد على الكتلة (m) أي ان:

$$k_F = \left[3\pi^2 \left(\frac{N}{V}\right)\right]^{1/3} \dots\dots\dots (41)$$

وبالتعويض عن قيمة k_F من المعادلات السابقة نحصل على:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left[3\pi^2 \left(\frac{N}{V}\right)\right]^{2/3} \dots\dots\dots (42)$$

وهذا يعني ان طاقة فيرمي عند درجة حرارة 0K تعتمد على تركيز الالكترونات $\left(\frac{N}{V}\right)$ فضلاً عن اعتمادها على كتلة الالكترون (m) اما سرعة الالكترون عند سطح فيرمي ε_F فتكون:

$$V_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \left(\frac{\hbar}{m}\right) \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \dots\dots\dots (43)$$

ويطلق مجازاً على الكمية $\left(\frac{\epsilon_F}{k_B}\right)$ درجة حرارة فيرمي T_F وهي لا تمت بصلة لدرجة حرارة الغاز الالكتروني الحر الجدول (1-3) يبين الثوابت الوسيطة لسطح فيرمي لبعض المعادن بموجب نموذج الغاز الالكتروني الحر والمكمى ومما يلفت النظر ان طاقة فيرمي ϵ_F للمعادن جيدة التوصيل تساوي بضعة الكترون فولت أي ان الكترون التوصيل في مثل هذه المعادن يسير بسرعة تتجاوز سرعة الصوت الف مرة عند درجة حرارة 0K ومن ناحية أخرى نجد ان درجة حرارة فيرمي T_F تكون عالية جداً وهذا يعني ان الالكترون الحر عند درجة حرارة 0K يمتلك طاقة غاز بدرجة T_F وتسمى هذه الطاقة بطاقة الصفر الكلفيني للغاز الالكتروني.

الجدول (1-3)

ثوابت فيرمي لبعض المعادن عند درجة حرارة الغرفة

المدن	تركيز الالكترونات $\frac{N}{V}$ (متر مكعب) ⁻³	متجه الموجة k_F (متر) ⁻¹	سرعة فيرمي v_F متر لكل ثانية الكترون فولت	طاقة فيرمي ϵ_F	درجة حرارة فيرمي $T_F = \epsilon_F / k_B$ درجة كلفينية	رمز المدن
الليثيوم	1.7×10^{28}	1.1×10^8	1.29×10^6	1.72	0.18×10^4	Li
الصوديوم	2.65	0.92	1.07	2.13	3.75	Na
البوتاسيوم	1.40	0.75	0.86	2.12	2.46	K
الروبيديوم	1.15	0.70	0.81	1.85	2.15	Rb
السيزيوم	0.91	0.64	0.75	1.58	1.82	Cs
النحاس	8.45	1.36	1.57	7.00	8.12	Cu
الفضة	5.85	1.20	1.39	5.48	6.36	Ag
الذهب	5.90	1.20	1.29	5.51	6.39	Au
المغنسيوم	8.60	1.37	1.58	7.13	8.27	Mg
الكالسيوم	9.10	1.11	1.28	4.68	5.43	Ca
الباريوم	3.20	0.98	1.13	3.15	4.24	Ba
الغارصين	13.10	1.57	1.82	6.39	10.90	Zn
الكاديوم	9.28	1.40	1.12	7.46	8.66	Cd
الالنيوم	18.06	1.75	2.02	11.63	13.49	Al
الكالسيوم	15.03	1.75	1.91	10.35	12.01	Ga
الإنديوم	11.49	1.50	1.74	8.60	9.98	In
الرصاص	13.20	1.57	1.82	6.37	10.87	Pb

3-6: كثافة الحالات لغاز الكتروني حر في ثلاثة ابعاد

سوف نرسم الى كثافة الحالات (أي عدد الحالات لكل وحدة مدى للطاقة) في ثلاث ابعاد بالرمز $D(\epsilon)$ ولو نظرنا الى الشكل ادناه لوجدنا ان كل فضاء متجه الموجة \vec{k} سوف يملأ اذا كانت كل نقطة مسموحة في ذلك الفضاء (أي كل حالة الكترونية واحدة) محاطة بخلية مكعبة حجمها $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ في فضاء متجه الموجة \vec{k} ان هذه الخلايا تكون كثيرة العدد لكن حجمها يكون صغير جداً. وباستخدام حساب التفاضل والتكامل يمكن القول ان عدد بعض هذه الخلايا التي تضطجع بين كرتين ذواتي انصاف اقطار (k) و

$$(k + dk) \text{ يساوي } \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \text{ أي } [(k^2 L^3 / 2\pi^2) dk]$$

وعلى هذا الأساس يوجد $[(k^2 L^3 / 2\pi^2) dk]$ خلية لكل وحدة حجم من المعدن وخلال مدى غير اتجاهي لمتجه الموجة طوله $[dk]$ وإذا اخذنا بنظر الاعتبار برم الالكترون $(m_s = \pm 1/2)$ فان عدد هذه الخلايا او عدد الحالات الالكترونية المتوافرة سوف يتضاعف ليصبح $dk (k / \pi)^2$ لكل وحدة حجم لذلك ان عدد الحالات الالكترونية خلال مدة صغير جداً للطاقة او متجه الموجة يكون:

$$D(\epsilon)d\epsilon = D(k)dk$$

$$D(\epsilon)d\epsilon = L^3 (k/\pi)^2 dk \quad \dots\dots\dots(44)$$

ويمكن إعادة كتابة المعادلة السابقة بحيث تصبح دالة للطاقة (ϵ) بدلاً من متجه الموجة \vec{k} وذلك باستخدام المعادلة $\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$ فنحصل على:

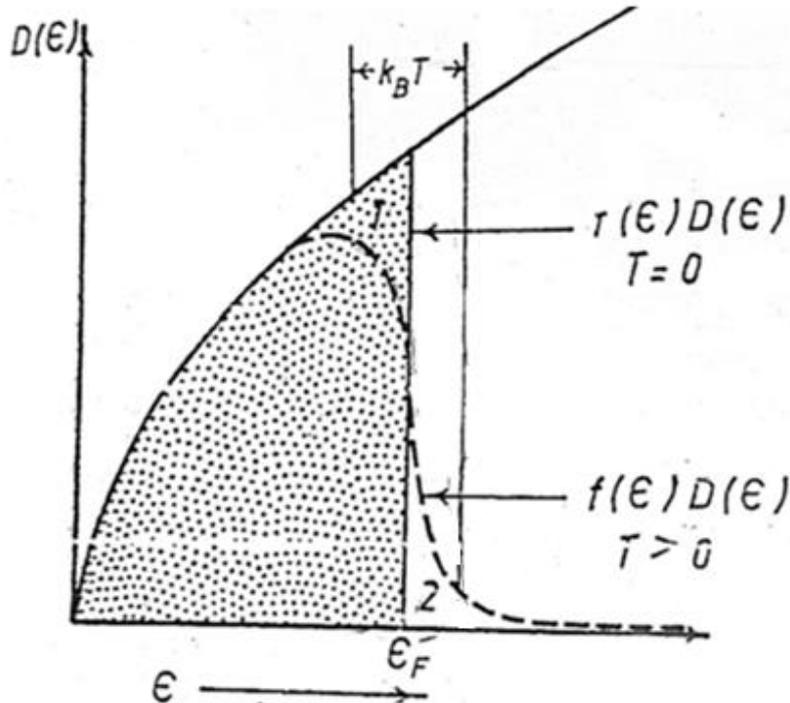
$$D(\epsilon)d\epsilon = L^3 \cdot \frac{2m\epsilon}{\hbar^2\pi^2} \cdot \frac{m \cdot \hbar d\epsilon}{\hbar^2(m\epsilon)^{1/2}}$$

$$D(\epsilon)d\epsilon = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{\epsilon^{1/2}} d\epsilon \quad \dots\dots\dots (45)$$

$$D(\epsilon) = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{\epsilon^{1/2}} \quad \dots\dots\dots (46)$$

المعادلة (46) تمثل كثافة حالات الجسيم المنفرد لغاز الكتروني بوصفها دالة للطاقة حيث تتناسب $D(\epsilon)$ مع $\epsilon^{\frac{1}{2}}$ كما مبين في الشكل (7).

ان خضوع الكترون حر مكمي لمبدأ باولي للاستثناء يفيد الاشغال لاي حالة الكترونية. ولذلك ينحصر اشغال اية حالة الكترونية مسموح بها في احد امرين: فاما ان تبقى فارغة (لا يشغلها الكترون) او يشغلها الكترون واحد فقط وكما ذكرنا سابقاً ان الاشغال المتوقع او احتمالية الاشغال $f(\epsilon)$ لمنظومة الفيرميونات (مثل الالكترونات) في تعادل ثرموداينميكي عند درجة حرارة T تعطى بالمعادلة

$$f(\epsilon) = \left\{ 1 + \exp\left[\frac{\epsilon_i - \epsilon_F}{K_B T}\right] \right\}^{-1}$$


الشكل (7) كثافة الحالات الالكترونية في فضاء ثلاثي الأبعاد بوصفها دالة للطاقة بترتيب نونيغ الالكترون الحر المكمي.

المنحني المستمر في الشكل (7) يمثل كثافة الحالات عند درجة حرارة $0K$ حيث $f(\epsilon)$ تساوي واحداً وان المساحة المظللة والمحصورة بين هذا المنحني ومحور الطاقة (ϵ) والخط العمودي عند $\epsilon = \epsilon_F$ تمثل الحالات أو المدارات (orbitals) المملوءة عند درجة $0K$ اما المنحني المتقطع فيمثل

كثافة الحالات $f(\epsilon)D(\epsilon)$ عند درجات حرارة اعلى من درجة حرارة $0K$ بشرط ان تكون قيمة $k_B T$ صغيرة مقارنة بطاقة فيرمي ϵ_F . ان ارتفاع درجات الحرارة فوق درجة حرارة $0K$ يعني ان معدل الطاقة يزداد ولذلك تتهيج الالكترونات حرارياً وتغادر المنطقة المرقمة (1) في الشكل (7) الى المنطقة المرقمة (2). أي ان عدد الحالات التي تفرغ تعادل عدد الحالات التي تملأ ومهما يكن الامر. فان العدد الكلي للإلكترونات لوحدة الحجم يعطى بالعلاقة:

$$n = \int_0^{\infty} f(\epsilon)D(\epsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{\frac{1}{2}}. d\epsilon}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{K_B T}\right)} \dots \dots \dots (47)$$

وعندما تكون دالة التوزيع لفيرمي - ديراك $f(\epsilon)$ تساوي واحد فأن:

$$D(\epsilon) = \frac{dN}{d\epsilon} \dots \dots \dots (48)$$

3-7: بعض أفكار سومرفيلد عن الالكترون الحر

ان استخدام مفاهيم الميكانيك الموجي - ميكانيك الكم لدراسة منظومات عيانية. ترى بالعين المجردة اثار اهتمام (وخذعة في بعض الاحيان) الكثير من الباحثين ومنهم سومر فيلد سنة 1927 الذي كان رائداً لنظرية الغاز الالكتروني الحر للمعادن مستفيداً من نظرية لورنتز ولكن بتطبيق إحصاء فيرمي - ديراك الكمي بدلاً من إحصاء ماكسويل - بولتزمان الكلاسيكي. وعلى الرغم من ان سومرفيلد لم يقدم اية إضافة في البحث عن التقنية الفعلية للتصادم بين الالكترونات والشبكية (الايونات الموجبة) الا انه افترض ان التراخي τ_r بين تصادمين متتاليين. يمكن اعتبارها دالة لطاقة الالكترونات فقط. لقد ادرك سومرفيلد ان عند درجات حرارة اعتيادية تكون طاقة معظم الكترونات الغاز الالكتروني الحر لمعدن هي اقل من طاقة فيرمي بعدة مرات او اكثر للكمية $K_B T$ ولذلك لا تستطيع الالكترونات الاستطارة وذلك بسبب التصادم وتغيير طاقتها قليلاً حيث ان جميع الحالات الالكترونية ذات الطاقة المقاربة تكون مشغولة وان أي اشغال إضافي يكون ممنوعاً بموجب مبدأ باولي للاستثناء وبعبارة أخرى ان استطارة الكترون في حالة ذات طاقة واطئة يمكن ان تحدث فقط اذا كان الارتفاع الى حالة فارغة قرب طاقة فيرمي ممكناً. وعلى

هذا الأساس يكون جزء من الإلكترونات ذات الطاقة القريبة من طاقة فيرمي حوالي $4k_B T / \varepsilon_F$ الكترون مستعداً وله القابلية على الاسهام بالاصطدام ويستجيب تدريجياً للتدرج الحراري او الكهربائي المفروض عليه. ان خلاصة هذا ان الحالات الالكترونية ذات الطاقات القريبة من طاقة فيرمي ε_F تكون هي المسؤولة عن التحكم بالصفات الملحوظة للمعدن. ولذلك لم تغير نظرية سومرفيلد بصورة محسوسة الأفكار التي كانت معروفة عن التوصيلية الكهربائية في المعادن ولكنها استطاعت ان تقدم تفسيراً لإسهام سومرفيلد بان الإلكترونات تكون حرة تماماً وأنها لا تعاني من تصادمات متكررة لها ولذرات الصلب يعتبر افتراضاً بسيطاً جداً وغير متقن بدليل انها لم تقدم تفسيراً للفروق الشاسعة في خواص المعادن واشباه الموصلات والعوازل. ولكن يجب ان نعترف ان تطبيق ميكانيك الكم على حركة الإلكترونات في المواد الصلبة لمعالجة التوصيل الكهربائي كان اول مرة بواسطة سومرفيلد.

3-8: اعتماد طاقة فيرمي على درجة الحرارة

ذكرنا سابقاً ان طاقة فيرمي ε_F هي دالة لدرجة الحرارة ولتوضيح ذلك سوف نعرف طاقة فيرمي عند درجة حرارة واطئة ε_{F0} التي تكون مقاربة لدرجة حرارة $0K$.

لنفترض ان لدينا هيكلاً ضخماً يضم صفوفاً دورية من لباب الايونات الموجبة أي ذرات غارية من دون غاز الكتروني وان وجود غاز الكتروني بين هذه اللباب الموجبة يعد ضرورياً لمعدن حقيقي في حالة تعادل الكترولستاتيكي والان لنتخيل مراحل إعادة التعادل الالكترولستاتيكي الى صفوف لباب الايونات الموجبة بإضافة الكترونات بصورة تدريجية اليها حتى الوصول الى حالة التعادل الالكترولستاتيكي وسوف نفترض ان عملية الإعادة هذه تتم عند درجة حرارة $0K$ وعند إضافة مجموعة من الإلكترونات الى هذا الهيكل الضخم من الايونات الموجبة سوف تشغل هذه الإلكترونات حالات كمية الكترونية ذات طاقة حركية اقل مما يمكن وجوده أي حالات كمية ذات اطوال موجية طويلة (متجهات موجة صغيرة) وعند إضافة مجموعة ثانية من الإلكترونات سوف تشغل حالات كمية ذات متجهات موجة اكبر من متجهات الموجة للإلكترونات الموجودة في المجموعة الأولى أي انها تشغل حالات في فضاء متجه الموجة \vec{k}

اكثر بعداً عن نقطة الأصل بسبب امتلاء المناطق القريبة جداً من نقطة الأصل بالإلكترونات المجموعة الأولى. وكلما اضفنا مجموعة جديدة من الإلكترونات الى الايونات الموجبة فأنها تنشئ مناطق اشغال جديدة عبارة عن قشرات كروية متعاقبة في فضاء متجه الموجة \vec{k} وكل قشرة لها طاقة اعلى من طاقة القشرة التي سبقتها اقرب منها الى نقطة الأصل - اقرب من المجموعة الأخيرة من الإلكترونات المضافة الى الايونات الموجبة التي تنتهي عندها عملية إعادة التعادل الالكتروستاتيكي فسوف تشغل حالات طاقة تساوي طاقة فيرمي عند درجة الصفر الكلفيني ϵ_{F0} (التي تقع على سطح كرة فيرمي في فضاء متجه الموجة) التي تحقق العلاقة:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{2\pi^3} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\epsilon_{F0}} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{2\pi^3} \left(\frac{2m \epsilon_{F0}}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \simeq 4.55 \times 10^{27} (\epsilon_{F0})^{\frac{3}{2}} \quad m^{-3} \dots \dots \dots (49)$$

حيث تقاس ϵ_{F0} بوحدات الكترون فولت لكل الكترون ومن المعادلة السابقة يمكن ان نستنتج:

$$\epsilon_{F0} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{(3\pi^2 n)^{2/3} \hbar^2}{2m}$$

$$\epsilon_{F0} = \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{2m} n^{2/3} \dots \dots \dots (50)$$

$$\epsilon_{F0} = 3.66 \times 10^{-19} n^{2/3}$$

ولتركيز الكترونات في معدن يبلغ 10^{28} الكترون لكل متر مكعب وحسب الجدول السابق فان:

$$\epsilon_{F0} \simeq 1.7 \text{ electron volt per electron}$$

لاحظ ان المعادلة (50) هي ذات المعادلة $\epsilon_f = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$ عند درجة الصفر الكلفيني. ونذكر مرة أخرى باختلاف المهم بين الإحصاء الكلاسيكي واحصاء فيرمي - ديراك الكمي حيث تكون طاقة جميع الكترونات المعدن عند درجة حرارة الصفر الكلفيني بموجب الإحصاء الكلاسيكي مساوية صفراً ولكي

يملك الكترون كلاسيكي طاقة مقدارها الكترون فولت واحد فقط وجب ان تكون درجة الحرارة حوالي خمس الاف درجة كلفينية.

والان يجب ان نميز بين طاقة فيرمي عند درجة حرارة الصفر الكلفيني ϵ_{F0} وطاقة فيرمي عند أي درجة حرارة محددة مثل (T) ان ϵ_{F0} هي ثابت وسيط يدخل في قياس الكثافة الكلية للغاز الالكتروني الحر والمعروف في المعادلة $\epsilon_{F0} = \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{2m} n^{2/3}$ اما ϵ_F فهي الثابت الوسيط المعروف الذي يحقق متطلبات تعبير احتمالية الاشغال او دالة الاحتمالية $f(\epsilon)$ المعرفة في المعادلة $\epsilon_f = -\alpha k_B T$ والمعادلة $D(\epsilon) = \frac{dN}{d\epsilon}$ عند درجة حرارة معينة مثل (T) وكما ذكرنا سابقاً ان احتمالية الاشغال عند أي درجة حرارة تساوي نصفاً فقط عندما تكون طاقة الالكترتون مساوية لطاقة فيرمي ϵ_F عند تلك الدرجة. اما عند درجة حرارة الصفر كلفيني فان $\epsilon_F = \epsilon_{F0}$. ان ϵ_F تبدأ بالتناقص قليلاً عند ارتفاع درجة حرارة المعدن، وتفسير ذلك انه عند ارتفاع درجة الحرارة تسمح التهيجات الحرارية باستحداث حالات إضافية للأشغال ذات طاقات اعلى من ϵ_{F0} على حساب خلو حالات ذات طاقات اقل من ϵ_{F0} ومن دون الدخول في تفاصيل رياضية معقدة يمكن كتابة العلاقة بين طاقة فيرمي ϵ_F لمعدن عند أي درجة حرارة (T) وطاقة فيرمي عند درجة حرارة الصفر كلفيني ϵ_{F0} كالآتي:

$$\epsilon_F \approx \epsilon_{F0} \left[1 - \frac{(\pi K_B T)^2}{12 \epsilon_{F0}^2} \right] \dots \dots \dots (51)$$

وعلى الرغم من اعتماد ϵ_F على درجة الحرارة فان تغيرها مع درجة الحرارة يكون صغيراً جداً لان هذا التغير يعتمد اساساً على العامل $\left(\frac{K_B T}{\epsilon_{F0}} \right)^2$ فمثلا إذا كانت ϵ_{F0} تساوي خمسة الكترون فولت فان $\left(\frac{K_B T}{\epsilon_{F0}} \right)^2$ عند درجة حرارة الغرفة تساوي حوالي 3×10^{-5} ولسهولة التعبير سوف نشير الى طاقة فيرمي بغير الإشارة لدرجة الحرارة وكانها كمية ثابتة.

3-9: الطاقة الحركية لغاز الكتروني حر في ثلاثة ابعاد

السؤال الان: ما هو محتوى او سعة غاز الكتروني حر من الطاقة عند درجة حرارة الصفر الكلفيني وعند درجات حرارة اعلى منها؟

للإجابة عن هذا السؤال في شقه الأول يمكن القول انه عند درجة حرارة الصفر الكلفيني يمتلك غاز الكتروني حر حد أدنى من الطاقة الكلية U_0 حيث:

$$U_0 = \int_0^{\epsilon_{F0}} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon \quad \dots \dots \dots (52)$$

وبالتعويض عن $D(\epsilon)$ من المعادلة $D(\epsilon) = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \epsilon^{\frac{1}{2}}$ يمكن كتابة المعادلة (52) كالآتي:

$$U_0 = \int_0^{\epsilon_{F0}} \epsilon \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon$$

$$U_0 = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\epsilon_{F0}} \epsilon^{\frac{3}{2}} d\epsilon$$

$$U_0 = \left(\frac{L^3}{5\pi^2}\right) \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \epsilon_{F0}^{\frac{5}{2}} \quad \dots \dots \dots (53)$$

وباستخدام المعادلتين ادناه:

$$\left(\epsilon_{F0} = \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{2m} n^{2/3}\right)^{\frac{3}{2}} \Rightarrow n = \frac{\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \epsilon_{F0}^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2}$$

يمكن كتابة المعادلة (53) بالصيغة الآتية:

$$U_0 = \left(\frac{L^3}{5\pi^2}\right) \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \epsilon_{F0}^{\frac{5}{2}}$$

$$U_0 = \left(\frac{3}{5} \epsilon_{F0}\right) n L^3 = \left(\frac{3}{5} \epsilon_{F0}\right) N \quad \dots \dots \dots (54)$$

حيث ان

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N}{L^3} \quad , \quad N = nL^3$$

المعادلة (54) تمثل الحد الأدنى للطاقة الكلية (طاقة حركية) لمنظومة تضم N من الالكترونات الحرة عند درجة حرارة الصفر الكلفيني (من دون تهيجات حرارية) ، والبديهي ان تزداد قليلاً عن U_0 الطاقة الكلية للغاز الالكتروني عند اية درجة حرارة اعلى من درجة الصفر الكلفيني ($K_B T \ll \epsilon_F$) حيث ترتقي حرارياً قلة من الالكترونات من حالات ذات طاقة اوطأ تماماً من ϵ_F الى حالات ذات طاقة اعلى من ϵ_F ولذلك يمكن التعبير عن الطاقة الكلية (U) عند أية درجة حرارة معينة (T) كالآتي:

$$U = \int_0^\infty \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$$

$$U = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{1 + \exp\left[\frac{\epsilon - \epsilon_F}{K_B T}\right]} \dots \dots \dots (55)$$

ولغرض إيجاد قيمة U في المعادلة السابقة يجب حساب قيمة التكامل التي يعتبر أحد تكاملات فيرمي - ديراك وهو صيغة:

$$F_j(y_0) = \int_0^x \frac{y^j \cdot dy}{1 + \exp(y - y_0)} \approx \frac{y_0^{j+1}}{(j+1)} \left[1 + \frac{\pi^2 j(j+1)}{6y_0^2} + \dots \right], y_0 \gg 1 \quad (56)$$

حيث تكون في هذه المسألة $\left(j = \frac{3}{2}\right)$ و $(y_0 = \epsilon_F)$ و $(y = \epsilon)$ وباستخدام المعادلة

$$\epsilon_F \approx \epsilon_{F0} \left[1 - \frac{(\pi K_B T)^2}{12 \epsilon_{F0}^2} \right]$$

يمكن حساب التكامل في المعادلة (55) كالآتي:

$$\int_0^x \frac{\epsilon^{3/2} \cdot d\epsilon}{1 + \exp\left[\frac{\epsilon - \epsilon_F}{K_B T}\right]} \approx \frac{2\epsilon_F^{5/2}}{5} \left[1 + \frac{5}{8} \left(\frac{\pi K_B T}{\epsilon_F}\right)^2 \right], \quad \epsilon_F \gg K_B T$$

$$\int_0^x \frac{\epsilon^{3/2} \cdot d\epsilon}{1 + \exp\left[\frac{\epsilon - \epsilon_F}{K_B T}\right]} \approx \frac{2}{5} \epsilon_F^{5/2} \left[1 + \frac{5}{12} \left(\frac{\pi K_B T}{\epsilon_F}\right)^2 \right] \dots \dots \dots (57)$$

وبالتعويض عن قيمة التكامل في المعادلة (55) نحصل على:

$$U = \frac{L^3}{5\pi^2} \varepsilon_F^{5/2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \left[1 + \frac{5}{12} \left(\frac{\pi K_B T}{\varepsilon_F}\right)^2\right]$$

$$U \approx \left[U_0 + \frac{n\pi^2 k_B^2 T^2 L^3}{4\varepsilon_F}\right], \quad T \ll \frac{\varepsilon_F}{k_B} \quad \dots \dots \dots (58)$$

تصح المعادلة (58) عندما $K_B T \ll \varepsilon_F$ حيث ان قيمة $(K_B T)$ عند درجة حرارة الغرفة حوالي 0.025 إلكترون فولت.

3-10: الحرارة النوعية الالكترونية

ان الكثرونات التوصيل الحرة في معدن يجب ان تسهم في الحرارة النوعية ولكن ما مقدار هذا الاسهام ان الإحصاء الميكانيكي الكلاسيكي يتنبأ بإسهام مقداره $\frac{3}{2} Nk_B$ لغاز الكثروني كلاسيكي بينما تشير التجارب الى اسهام صغير جداً لا يتجاوز الواحد من المئة من القيمة الكلاسيكية ان هذا التناقض يطرح السؤال الاتي: كيف تسهم الالكثرونات الحرة في عملية التوصيل الكهربائي اذا كانت هي حق حرة الحركة ولا تسهم في الحرارة النوعية للمعدن؟ لقد زال هذا التناقض عند ظهور مبدأ باولي للاستثناء واحصاء الكم. ان ارتفاع درجة حرارة معدن فوق درجة الصفر الكلفيني لا يعني ان كل الكثرون يكون قد اكتسب طاقة حوالي $(K_B T)$ كما هو متوقع كلاسيكياً بل قلة من الالكثرونات في الحالة الالكترونية ضمن مدى طاقة $(K_B T)$ اقل من طاقة فيرمي تتهيج حرارياً. ان التهيج الحراري للالكثرونات يكون ممكناً فقط عندما يكون ذلك التهيج قادراً على جعل الالكثرونات تشغل حالات كمية غير مشغولة وهذا يكون ممكناً لتلك الالكثرونات ذات الطاقة المجاورة لمستوى فيرمي ومعنى هذا ان الالكثرونات المنحدرة بعمق في توزيع فيرمي لا تشعر بارتفاع درجة الحرارة الا نادراً ان موقع او حالات هذه الالكثرونات تحدد بموجب مبدأ باولي للاستثناء الذي يؤكد وبأضرار على وجوب ملئ الالكثرونات لجميع المستويات المتوفرة ولكن لا يسمح لها بانتهاك حرمة حالات بعضها لحالات بعضها الاخر. وعلى هذا الأساس لا تحتاج الالكثرونات المنحدرة بعمق في حالات مقيدة المسار بالأيونات الى ان نأخذها بنظر الاعتبار في احداث اسهام منفصل في الحرارة النوعية لمعدن في درجات حرارة اعتيادية. ولكن عند درجات حرارة مرتفعة جداً يمكن ان تتهيج هذه الالكثرونات حرارياً وتحدث اسهاماً محسوساً في الحرارة النوعية.

افتراض ان لديك منظومة من الالكترونات تضم N الكترون وعند درجة حرارة معينة مثل T أن كسراً من تلك الالكترونات N تقدر بحوالي $\frac{T}{T_F}$ أي 6×10^{-3}] اذا افترضنا ان T تساوي درجة حرارة الغرفة $300K$ و T_F تساوي 5×10^4 درجة كلفينية [يتهيج حرارياً عند درجة حرارة T حيث ان هذا العدد من الالكترونات $N \frac{T}{T_F}$ فقط يكون مضطجعا في مدى طاقة حوالي $k_B T$ من قمة توزيع الطاقة ، أي على بعد $k_B T$ من سطح فيرمي. ان كلا من الالكترونات المتهيجة حرارياً $N \frac{T}{T_F}$ تمتلك طاقة حرارية حوالي

E_{el} ولذلك تكون الطاقة الحرارية الالكترونية الكلية

$$E_{el} \approx \left(N \frac{T}{T_F} \right) k_B T \dots \dots \dots (59)$$

والحرارة النوعية الالكترونية C_{el} وتعطى بالعلاقة:

$$C_{el} = \frac{\partial E_{el}}{\partial T} \approx N k_B \left(\frac{T}{T_F} \right) \dots \dots \dots (60)$$

أي ان C_{el} تناسب خطياً هي درجة الحرارة T وهي نتيجة جيدة تتطابق هي والنتائج التجريبية عند درجة حرارة الغرفة. من ناحية أخرى، وعند مقارنة C_{el} بالقيمة الكلاسيكية $\frac{3}{2} N k_B$ نجد ان C_{el} حوالي 4×10^{-3} أي اقل من واحد من المئة من القيمة الكلاسيكية.

اما عند درجات حرارة واطئة حيث $\epsilon_F \gg k_B T$ فيكن حساب الحرارة النوعية الالكترونية باستخدام معادلة سومرفيلد للطاقة الالكترونية الكلية عند درجات حرارة واطئة أي ان:

$$U = \frac{n \pi^2 k_B^2 T^2 L^3}{4 \epsilon_F} , \quad n = \frac{N}{V} , \quad n = \frac{N}{L^3}$$

$$U = \frac{N \pi^2 k_B^2 T^2 L^3}{L^3 4 \epsilon_F}$$

$$C_{el} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{el} = \frac{\pi^2 k_B^2 T N}{2 \epsilon_F} , \quad \epsilon_F = k_B T_F$$

$$C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 k_B N \left(\frac{T}{T_F} \right) \dots \dots \dots (61)$$

$$C_{el} = \gamma T$$

وفي هذه المسألة ايضاً تتناسب C_{el} خطياً هي ودرجة الحرارة. ان γ في المعادلة (61) تمثل ثابتاً مميزاً لمادة المعدن و ϵ_F تكافئ $(k_B T_F)$ أي $\epsilon_F = k_B T_F$

ان قياس γ يوفر معلومات مباشرة عن كثافة الحالات عند مستوى فيرمي. وعند مقارنة C_{el} بالحرارة النوعية الكلاسيكية C_{class} أي $(\frac{3}{2}NK_B)$ نجد ان:

$$\frac{C_{el}}{C_{class}} = \frac{\pi^2 k_B^2 T N / 2 \epsilon_F}{3 N k_B / 2} = \frac{\pi^2 k_B T}{3 \epsilon_F} \dots \dots \dots (63)$$

أي ان استخدام ميكانيك الكم ومبدأ باولي للاستثناء في حساب الالكترونات الحرة في الحرارة النوعية الكلية لمعدن قد أدى الى تغيير الجهد الالكتروني بالمقدار $\pi^2 k_B T / 3 \epsilon_F$ أي أصبح الجزء الالكتروني C_{el}

$$C_{el} = \frac{\pi^2 k_B T}{3 \epsilon_F} C_{class} \dots \dots \dots (63)$$

$$C_{el} \simeq \frac{3 K_B T}{\epsilon_F} C_{class}$$

وهذا يعني ان الحرارة النوعية الالكترونية قد خط من قدرها وانزلت من قيمتها الكبيرة المتوقعة بموجب النظريات الكلاسيكية بعامل يساوي تقريباً $\left(\frac{3K_B T}{\epsilon_F}\right)$ ولذلك يشار الى الغاز الالكتروني عند درجة حرارة واطئة $(\epsilon_F \gg K_B T)$ بغاز منحل متفكك أي غاز غير مثالي فمثلاً اذا كانت ϵ_F تساوي خمسة الكترون فولت و T تساوي 300 درجة كلفينية فأن العامل $\left(\frac{3K_B T}{\epsilon_F}\right)$ يساوي خمسة بالألف وبذلك لا تزيد C_{el} عن خمسة من الاف من القيمة الكلاسيكية وهذا يتطابق هو والنتائج التجريبية.

11-3: الحرارة النوعية التجريبية للمعادن

رأينا في البند السابق ان المعادن الاعتيادية عند درجة حرارة مقارنة لدرجة حرارة الغرفة تكون قيمة $\frac{C_{el}}{C_{class}}$ لا تزيد عن واحد في المئة. ان هذه النتيجة توضح ان الحرارة النوعية الكلية تعتمد اساساً على اهتزازات

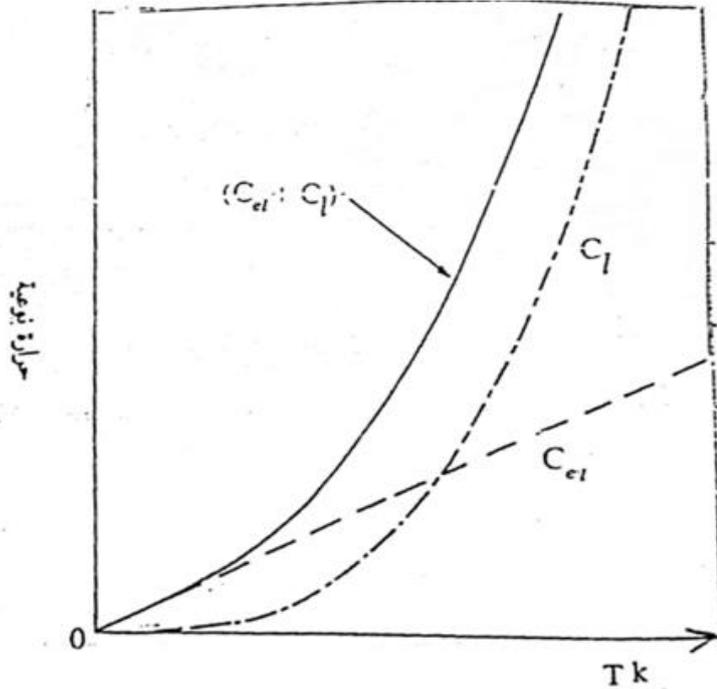
الشبيكة. وان اسهام الكترونات التوصيل فيها يكون صغيراً جداً. من ناحية أخرى وبموجب نظرية سومرفيلد كما في المعادلة $C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 k_B N \left(\frac{T}{T_F} \right) = \gamma T$ تتوافق قيمة الحرارة النوعية الالكترونية واعتمادها على درجة الحرارة هي وخصائص المركبة الالكترونية للحرارة النوعية C_{el} المقاسة في المعادن ولما كانت C_{el} تتغير تبعاً للقوة الأولى لدرجة الحرارة الكلفينية (T) , C_L (جزء او حصة الحرارة النوعية الحاصلة من اهتزازات الشبيكة) تتغير تبعاً للقوة الثالثة لدرجة الحرارة الكلفينية (T^3) لذلك يمكن قياس الجزء الالكتروني C_{el} بسهولة عند درجات حرارة واطئة جداً. ويمكن التعبير عن الحرارة النوعية الكلية لمعدن تحت حجم ثابت C_V وعند درجات حرارة واطئة من درجة حرارة ديباي واوطئ كثيراً من درجة حرارة فيرمي (T_F) مثل مجموع الحصاص او المساهمات التي توقعها كل من سومرفيلد C_{el} وديباي C_L أي ان:

$$\begin{aligned} C_V &= C_{el} + C_L \\ C_V &= \gamma T + AT^3 \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (64)$$

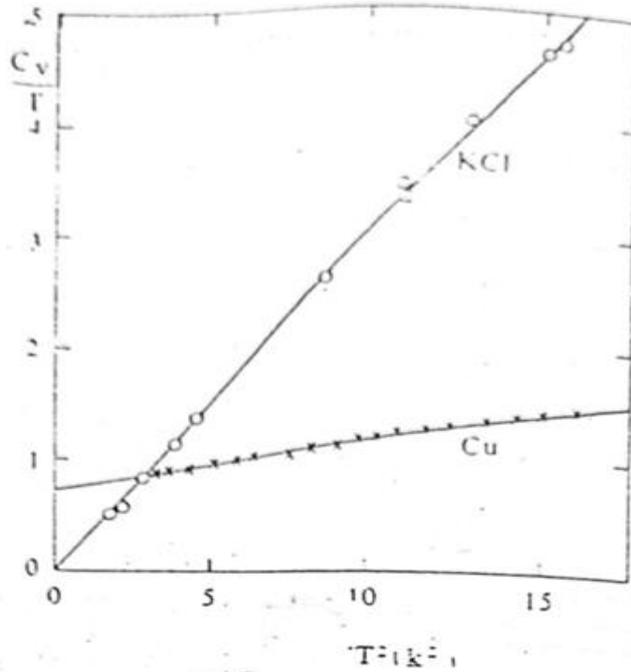
حيث γ, A كميات ثابتة مميزة لمادة المعدن بصورة عامة تتسجم المعادلة (64) والقياسات التجريبية وعند درجات حرارة واطئة جداً تتضاءل مساهمة الشبيكة AT^3 الى الصفر بينما يهيمن الجزء الخطي γT على الحرارة النوعية الكلية C_V وهذا ما يسمح كما قلنا الى قياس المركبة الالكترونية للحرارة النوعية كما في الشكل (8) ومن ناحية أخرى يمكن كتابة المعادلة السابقة بالصيغة التالية:

$$\frac{C_V}{T} = \gamma + AT^2 \quad \dots \dots \dots (65)$$

أي ان تخطيط $\frac{C_V}{T}$ بوصفه دالة لمربع درجة الحرارة الكلفينية T^2 يكون خطياً ذا ميل يساوي A ولكنه لا يمر بنقطة الأصل بل يقطع محور $\frac{C_V}{T}$ في نقطة بعدها عن نقطة الأصل يساوي γ كما في الشكل (9):



الشكل (8) الحرارة النوعية الالكترونية C_{el} والحرارة النوعية الشبيكية لمعدن، صلب عند درجات حرارة واطنة



الشكل (9) اعتماد الحرارة النوعية على درجة الحرارة عند درجات حرارة واطنة جداً C_v/T بوحدة جول لكل (مول) درجة كلنبية مربعة

الجدول التالي يبين قيم γ الملاحظ تجريبياً لبعض المعادن ويعتقد ان هذه القيم يعول عليها بحدود 0.3 عند ربط المعادلات نحصل على تعبير لقيمة γ المتوقعة نظرياً والمحسوبة بموجب نموذج الكترون الحر γ_F أي ان:

$$\gamma_F = \frac{\pi^2 k_B^2 m N}{\hbar^2 (3\pi^2 N/V)^{2/3}}$$

حيث ان N يمثل العدد الكلي لإلكترونات التوصيل في المعدن. فاذا كان لدينا مول واحد من معدن فان عدد الكترونات التوصيل N يساوي عدد افوكادرو N_A مضروباً بعدد الكترونات التوصيل لكل ذرة. لقد وجد ان الفرق بين قيم γ_F النظرية وقيم γ_{exp} التجريبية قد يعزى الى ان الكتلة الفعالة الحرارية m_{th}^* لإلكترون التوصيل ربما تكون اكبر من كتلة الالكترتون الحر m وعلى هذا الأساس يعتقد الكثيرون بوجود علاقة بسيطة تربط النسبة بين γ_{exp} , γ_f من جهة والنسبة بين m, m_{th}^* من جهة أخرى وهذه العلاقة هي:

$$\frac{\gamma_{exp}}{\gamma_f} = \frac{m_{th}^*}{m}$$

الجدول (2-3) يوضح ثابت الحرارة النوعية الملاحظة تجريبياً والمحسوبة نظرياً فضلاً عن النسبة بينهما $\frac{\gamma_{exp}}{\gamma_f}$ وفي هذا الجدول على سبيل المثال يتضح ان $\frac{\gamma_{exp}}{\gamma_f} = \frac{m_{tk}^*}{m}$ لكل من البوتاسيوم والريبيديوم والسيزيوم هي 1.25 و 1.26 و 1.43 على التعاقب وهذا يعني وجود تباين كبير بين (m_{tk}^*, m) وتعجز التفسيرات النظرية في الوقت الحاضر عن توضيح هذا التباين وتقدير مقدار التصحيح الواجب إدخاله على كتلة الكترون الحر (m) ومهما يكن الامر. فان الاعتقاد السائد حالياً ان تصحيح الكتلة (m) يعزى الى ثلاث تأثيرات منفصلة هي:

اولاً: تفاعل الكترونات التوصيل بعضها وبعض هذا يعني ان الغاز الالكتروني ربما لا يكون غازاً مثالياً. ان حركة الكترون قد تسبب ردة فعل او استجابة أتوماتيكية (قصور ذاتي) في الغاز الالكتروني المحيط به وبذلك تزداد الكتلة الفعالة للإلكترون.

ثانياً: التفاعل المتبادل بين الكترونات التوصيل والجهد الدوري لشبيكة البلورة (الايونات الموجبة) الذي اهملته نظرية سومرفيلد.

ثالثاً: التفاعل المتبادل بين الكترونات التوصيل وفونونات الشبيكة حيث يعتقد ان الكترون التوصيل يحاول استقطاب او تشويه الشبيكة في المنطقة المجاورة له. ان ذلك يعني ان الكترون التوصيل يحاول جرف التشويه الموضعي للأيونات المجاورة على طول مساره وهذا يؤدي الى زيادة كتلته الفعالة. ان الحسابات التي أجريت على بعض المعادن القلوية تشير الى ان هذا النوع من التأثير ربما يكون المسبب الأساسي لزيادة كتلة الالكترون الحر (m).

الجدول (٢ - ٢) *

القيم التجريبية لثابت الحرارة النوعية (γ_{exp}) والقيم النظرية (γ_f) لبعض المعادن

ثابت الحرارة النوعية $\times 10^{-4}$ جول لكل مول ولكل درجة حرارة كلفينية مربعة		المعدن	
$\frac{\gamma_{exp}}{\gamma_f} = \frac{m_{rh}^*}{m}$	γ_f	γ_{exp}	
٣,١٨	-٠,٧٤٩	١,٦٣	Li الليثيوم
١,٣٦	١,٠٩٤	١,٣٨	Na الصوديوم
١,٣٥	١,٦٦٨	٢,٠٨	K البوتاسيوم
١,٣٦	١,٩٩١	٢,٤١	Rb الروبيديوم
١,٤٣	٢,٢٣٨	٣,٢٠	Cs السيزيوم
١,٣٨	٠,٥٠٥	-٠,٦٩٥	Cu النحاس
١,٠٠	٠,٦٤٥	-٠,٦٤٦	Ag الفضة
١,١٤	-٠,٦٤٢	-٠,٧٣٩	Au الذهب
٠,٨٥	-٠,٧٥٣	-٠,٦٤	Zn الغارصين
٠,٧٣	-٠,٩٤٨	-٠,٦٨٨	Cd الكاديوم
١,٨٨	-٠,٩٥٣	١,٧٩	Hg الزئبق
١,٤٨	-٠,٩١٢	١,٣٥	Al الألمنيوم
٠,٥٨	١,٠٢٥	٠,٥٩٦	Ga الجاليوم
١,٣٧	١,٢٣٣	١,٦٩	In الانديوم
١,١٤	١,٢٩	١,٤٧	Tl الثاليوم

3-12: ضغط غاز الكتروني

وضحنا سابقا كيف ان الالكترونات الحرة تمتلك طاقة عند درجة حرارة الصفر الكلفيني تدعى طاقة الصفر (zero - point energy) تعطى بالمعادلة $U_0 = \left(\frac{3}{5}\epsilon_{F0}\right)nL^3 = \left(\frac{3}{5}\epsilon_{F0}\right)N$. وتبعاً لذلك يكون بديهياً ان يمتلك غاز الكتروني حر ضغطاً عند درجة حرارة الصفر الكلفيني يدعى ضغط نقطة الصفر (zero - point pressure) ولكن ما مقدار هذا الضغط وكيف تبقى الكترونات التوصيل في داخل معدن ؟

فاذا عدنا الى موضوع الترموداينمك وبالذات القانون الاول للترموداينمك $dU = dQ + dW$ وتذكرنا عملية عكوس (reversible process) . اي عملية يمكن ان تعكس او تقلب وجدنا ان التغير في الطاقة الداخلية (dU) لمنظومة في توازن احصائي تعاني تغيراً في الانتروبي (dS) . اي تغيراً في درجة التعادل لحراري او القصور الحراري (entropy) (الانتروبي لمنظومة هي مقياس لدرجة خلل النظام او الفوضى (disorder) لتلك المنظومة يعطى بالعلاقة الاتية :

$$dU = TdS - PdV \quad \dots \dots \dots (68)$$

حيث dS (للعملية العكوسية فقط) تمثل كمية الحرارة التي تمتصها المنظومة (dQ) عند درجة الحرارة الكلفينية (T) اي $dS = \frac{dQ}{T}$ والان اذا افترضنا ان حجم معدن كمية ثابتة فان تغير الطاقة الداخلية (اي تغير الطاقة الحركية الكلية لإلكترونات التوصيل عند ثبوت الحجم dU_V) يساوي TdS_V حيث dS_V يمثل تغير الانتروبي عند ثبوت الحجم اي ان :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \quad \dots \dots \dots (69)$$

ولكن عند ثبوت الانتروبي ($dS = 0$) يكون :

$$-PdV = dU \quad \dots \dots \dots (70)$$

اي ان :

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \dots \dots \dots (71)$$

وعلى هذا الاساس يعطى الضغط عند درجة حرارة الصفر الكلفيني لمنظومة من الالكترونات الحرة (باعتبارها فيرميونات) بالعلاقة الاتية

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = - \frac{\partial \left(\frac{3}{5} N \epsilon_f \right)}{\partial V}$$

$$P = - \frac{3}{5} N \frac{\partial \epsilon_f}{\partial V} \dots \dots \dots (72)$$

ولكن من المعادلة (50) نجد ان :

$$\ln \epsilon_f = - \frac{2}{3} \ln V - C \dots \dots \dots (73)$$

لذلك :

$$\frac{\partial \epsilon_f}{\partial V} = - \frac{2}{3} \frac{\epsilon_f}{V} \dots \dots \dots (74)$$

ومن ذلك يظهر ان :

$$P_e = - \frac{3}{5} N \left(- \frac{2}{3} \frac{\epsilon_f}{V} \right)$$

$$P_e = \frac{2}{5} \frac{N \epsilon_f}{V} = \frac{16\pi}{15} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \epsilon_f^{\frac{5}{2}} \dots \dots \dots (75)$$

وهو الضغط عند درجة حرارة الصفر الكلفيني لالكترونات التوصيل او لغاز الكتروني حر عند خضوعه لقانون فيرمي - ديراك

ولتمثيل على ذلك لو نظرت الجدول (3 - 1) لوجدنا ان قيمة ϵ_f للنحاس مثلا هي سبعة الكترون فولت وعند تعويض هذه القيمة في المعادلة (75) نجد ان P_e يساوي 4×10^5 ضغط جوي (atmosphere) وعلى الرغم من هذا الضغط الهائل لا تهرب الكترونات التوصيل من معدن وذلك بسبب وجود حاجز جهد عند سطحه. ومما تجدر الاشارة اليه هنا ان الضغط عند درجة حرارة الصفر الكلفيني لغاز مثالي يخضع لاحصاء بولتزمان - ماكسويل او يخضع لاحصاء بوز - اينشتاين يساوي صفر بينما يكون ضغط الغاز المثالي الذي يخضع لاحصاء فيرمي - ديراك اذا قيمة محددة عند درجة حرارة الصفر الكلفيني .

اذا كان الغاز الالكتروني الحر يمتلك ضغط عند درجة حرارة الصفر الكلفيني فالبديهي ان يمتلك الغاز ضغطا في درجات حرارة اكبر من درجة حرارة الصفر الكلفيني حيث يمكن حسابه بموجب المعادلة (71) عند ثبوت الانتروبي ، الطاقة الحركية الكلية لمنظومة من الالكترونات الحرة هي :

$$U = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad \dots\dots\dots (76)$$

فعند ثبوت الانتروبي ، تبقى اعداد الاشغال n_i (عدد الالكترونات المسموحة في اي مستوى طاقة مثل ε_i) ثابتة حيث ان اي تغير في الانتروبي (او امتصاص الحرارة) يكون مصحوبا بتغير اعداد الاشغال n_i ، وعلى هذا الاساس يكون .

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \sum_i n_i \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \right) \quad \dots\dots\dots (77)$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = - \sum_i n_i \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \right) \quad \dots\dots\dots (78)$$

ε_F ولكن قيم عند درجات حرارة اعلى من درجة حرارة الصفر الكلفيني تكون مقاربة لطاقة فيرمي

لذلك فإن $\left(\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left[3\pi^2 \left(\frac{N}{V} \right) \right]^{\frac{2}{3}} \right)$

$$\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} = \frac{\partial \varepsilon_f}{\partial V} = - \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_f}{V} \quad \dots\dots\dots (79)$$

وبتعويض المعادلة (79) في المعادلة (78) نحصل على :

$$P = - \sum_f n_i \left(- \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_f}{V} \right)$$

$$P = \frac{2}{3} \sum_i \frac{n_i \varepsilon_f}{V} = \frac{2}{3} \sum_i \frac{n_i \varepsilon_i}{V}$$

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \quad \dots\dots\dots (80)$$

وهذا يعني ، بصورة عامة ، ان الضغط الذي يحدثه الغاز الالكتروني الحر (غاز فيرمي - ديراك) يكافئ ثلثي طاقته الحركية لكل وحدة حجم .

* النظرية الكلاسيكية تفترض تصرفا لإلكترونات التوصيل مشابها لتصرف الغاز المثالي ويخضع لاحصاء بولتزمان - ماكسويل الكلاسيكي ولذلك تمنح الكترونات التوصيل طاقة حركية كلية وضغط عند درجة حرارة الصفر الكلفيني يساوي صفر بينما تمنح الكترونات التوصيل طاقة حركية كلية $U = \frac{3}{2} Nk_B T$ وضغطا مقداره $P = \frac{Nk_B T}{V}$. اما النظرية الكمية فقد اعتبرت ان الكترونات التوصيل مثل غاز مثالي ولكن يخضع لاحصاء فيرمي - ديراك ومنحته عند درجة حرارة الصفر الكلفيني طاقة حركية كلية مقدارها $U = \frac{3}{5} N\varepsilon_F$ وضغط مقداره $P = \frac{2}{5} \frac{N\varepsilon_F}{V}$ بينما منحته طاقة حركية كلية مقدارها $U \approx \left[U_0 + \frac{n\pi^2 k_B^2 T^2 L^3}{4\varepsilon_F} \right]$ وضغطا عند درجات حرارة اكبر من درجة حرارة الصفر الكلفيني مقداره ثلث طاقته الحركية الكلية لكل وحدة حجم $P = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$ وهي علاقة تقريبية اولية بسبب اعتماد مقدار الطاقة الحركية الكلية على قيمة درجة الحرارة عالية كانت او واطئة والحقيقة ان (ε_F) في المعادلة $(\varepsilon_f = -\alpha k_B T)$ تعتمد على درجة الحرارة وعلى اشارة (α) موجبة او سالبة فضلا عن اعتماد (n_i) في المعادلة $\left(\frac{n_i}{g_i} = \{1 + \exp[(\varepsilon_i - \varepsilon_F)/k_B T]\}^{-1} \right)$ على درجة الحرارة . فعند درجات حرارة عالية جدا حيث تكون عادة اشارة (α) موجبة يكون ضغط الغاز الالكتروني :

$$P = \frac{k_B N T}{V} \left[1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N}{Z} - \dots \dots \dots \right] \dots \dots \dots (81)$$

حيث Z تمثل دالة التجزئة او الحجز (partition function) للغاز الالكتروني وتعتمد على حجم ودرجة حرارة لغاز الالكتروني المعادلة (81) تشير الى زيادة طفيفة في ضغط الغاز الالكتروني الحر المكمي مقارنة بضغطه كلاسيكيا . اما عند درجات حرارة واطئة حيث تكون عادة اشارة (α) سالبة يكون ضغط الغاز الالكتروني :

$$P = \frac{2 N \varepsilon_F}{5 V} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 - \dots \right] \dots \dots \dots (82)$$

المعادلة (83) تشير الى زيادة قيمة ضغط الغاز الالكتروني عن قيمته عند درجة حرارة الصفر الكلفيني $\left(\frac{2}{5} \frac{N \varepsilon_F}{V} \right)$

3-13: نموذج سومر فيلد للتوصيلية الكهربائية

تكلنا سابقا عن التوصيلية الكهربائية الاستاتيكية والتوصيلية الحرارية الالكترونية بموجب نموذج درود ونموذج لورنتز الكلاسيكي والان سنتكلم على التوصيلية الكهربائية والحرارية كما صاغها سومر فيلد بموجب نموذج الكمي وذلك باخضاع الغاز الالكتروني الى احصاء فيرمي - ديراك بدلا من اخضاعه الى احصاء بولتزمان - ماكسويل الكلاسيكي . ان الاعتبارات الاساسية في نموذج سومر فيلد هي :

اولا : استخدام المعادلة $(f(\epsilon) = \{1 + \exp[(\epsilon_i - \epsilon_F)/K_B T]\}^{-1})$ لحساب احتمالية الاشغال $f(\epsilon)$.

ثانيا : استخدام المعادلة $(D(\epsilon) = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \epsilon^{\frac{1}{2}})$ لحساب كثافة الحالات $D(\epsilon)$.

ثالثا : اعتبار زمن الاسترخاء (τ_r) (relaxation time) او متوسط الزمن الحر (τ_r) (mean free time) دالة لطاقة الالكترون فقط ولا تعتمد على اتجاه الحركة كما ذكرنا في المعادلة $\left(\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{scatt} = \frac{f^0 - f}{\tau_r}\right)$

رابعا : تكون الالكترونات ذات طاقات مقاربة لطاقة مستوى فيرمي مسؤولة عن التوصيل الكهربائي .

خامسا : الاعتماد على فرضيات لورنتز التي استخدمها في حساب النقل الالكتروني عند تطبيق معادلة بولتزمان للنقل .

بموجب احصاء فيرمي - ديراك . تعطى دالة التوزيع في فضاء الزخم الثلاثي الابعاد لكل وحدة حجم من منظومة من الإلكترونات الحرة بالعلاقة الاتية :

$$d^3N = \frac{2}{h^3} \cdot \left[1 + \exp\left(\frac{1}{2}ms^2 - \epsilon_F\right)/k_B T\right]^{-1} dp_x dp_y dp_z \dots \dots \dots (83)$$

حيث ان طاقة الالكترونات تعطى بالعلاقة :

$$\epsilon = \frac{1}{2}ms^2 = \frac{1}{2}m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m} \dots \dots \dots (84)$$

ولأجل الاشتقاق الكامل للمعادلة (83) يمكن الرجوع مثلا و المصدر الاتي :

F . W sears : 1939 , Threnmody namics , 2nd edition , Addison - Wesley Publishing Company . Inc .

ويمكن الحصول على دالة التوزيع في فضاء السرعة من المعادلة (83) بعد التعويض عن dp_x بالمقدار $[m dv_x = d(mv_x)]$ وهكذا الامر ونسبة الى dp_y و dp_z اي ان

$$\begin{aligned} \frac{d^3N}{dv_x dv_y dv_z} &= 2 \left(\frac{m}{h}\right)^3 [1 + \exp(\varepsilon - \varepsilon_F) / k_B T]^{-1} \\ \frac{d^3N}{dv_x dv_y dv_z} &= 2 \left(\frac{m}{h}\right)^3 f(\varepsilon) \\ \frac{d^3N}{dv_x dv_y dv_z} &= f_0 \dots \dots \dots (85) \end{aligned}$$

حيث $f(\varepsilon)$ هي احتمالية الاشغال والمقدار $2 \left(\frac{m}{h}\right)^3$ هو عامل التعيير (normalizing factor) و f_0 تمثل دالة توزيع فيرمي - ديراك المعيرة وتعرف بدالات التوزيع للحالات المشغولة في فضاء السرعة .

لقد عبر سومر فيلد عن التوصيلية الكهربائية (σ) باستخدام المعادلة $\left(\sigma = \frac{4\pi e^2}{3m} \int_0^\infty \lambda s^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial s}\right) ds\right)$ ولكن بدلالة الطاقة الحركية الالكترونية $\varepsilon = \frac{1}{2}ms^2$ بدلا من انطلاق الالكترون s واعتبار f_0 تمثل دالة توزيع فيرمي - ديراك بدلا من دالة توزيع بولتزمان ماكسويل (

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

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{4\pi e^2}{3m} \int_0^\infty \lambda s^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial s}\right) ds \\ \sigma &= \frac{-8\pi e^2}{3m^2} \int_0^\infty \lambda \varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon \\ \sigma &= \frac{-16\pi e^2 m}{3h^3} \int_0^\infty \lambda \varepsilon \left(\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon \dots \dots \dots (86) \end{aligned}$$

وباستخدام المعادلة $\left(\varepsilon_{F0} = \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{2m} n^{2/3}\right)$ يمكن اعادة كتابة المعادلة (86) بدلالة طاقة فيرمي

(ε_F) وانطلاق الالكترون عند مستوى فيرمي او انطلاق فيرمي $\left[s(\varepsilon_F) = \left(\frac{2\varepsilon_F}{m}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$ اي ان :

$$\sigma = \frac{-ne^2}{ms(\epsilon_F)} \int_0^\infty \frac{\lambda\epsilon}{\epsilon_f} \left[\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \dots \dots \dots (87)$$

لقد رأينا في البند (إحصاء فيرمي ديراك) ومن الشكل (1) كيف تقترب احتمالية الاشغال $f(\epsilon)$, عند درجات حرارة اعلى من درجة حرارة الصفر الكلفيني , من قيمتها العظمى (الواحد) لطاقات اقل من طاقة فيرمي ببضعة مرات $(k_B T)$ ومن قيمتها الصغرى (الصفر) لطاقات اكثر من طاقة فيرمي ببضعة مرات $(k_B T)$, ان ذلك يعني ان تغير احتمالية الاشغال مع تغير طاقة الالكترون $\left[\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right]$ يمتلك قيمة يمكن تقديرها او ادراكها فقط في مدى طاقة لا يتجاوز بضعة مرات من الكمية $(k_B T)$, حول مستوى طاقة فيرمي (ϵ_F) ويتلاشى هذا التغير في مدى طاقة اوسع من ذلك , ومن ناحية اخرى , يكون $\left[\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right]$ متماثلا في الطاقة حول (ϵ_F) فضلا عن امتلاكه اعظم قيمة $\left(\frac{-1}{4K_B T} \right)$ عندما تكون $\epsilon = \epsilon_F$, ان تكامل $\left(\frac{-\partial f}{\partial \epsilon} \right)$ في توزيع فيرمي ديراك يساوي واحدا ولذلك يمكن كتابة التكامل في المعادلة (87) بالصيغة الاتية :

$$\int_0^\infty \frac{\lambda\epsilon}{\epsilon_f} \left[\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon = -\lambda(\epsilon_F) \dots \dots \dots (88)$$

حيث $\lambda(\epsilon_F)$ تمثل متوسط المسار الحر لالكترون يمتلك طاقة فيرمي (ϵ_F) وبتعويض المعادلة (88) في المعادلة (87) نحصل على التوصيلية الكهربائية (σ) .

$$\sigma = \frac{ne^2 \lambda(\epsilon_F)}{m s(\epsilon_F)} \dots \dots \dots (89)$$

وهكذا نجد كيفية امكان التعبير عن التوصيلية الكهربائية بدلالة الكثافة الكلية لإلكترونات $\left(n = \frac{N}{V} \right)$ وكل من الانطلاق $s(\epsilon_F)$ ومتوسط المسار الحر $\lambda(\epsilon_F)$ لإلكترونات تمتلك طاقة فيرمي (ϵ_F) فقط.. يعرف متوسط الزمن الحر (τ_m) بين تصادمات لالكترونات توصيل ذات طاقة (ϵ_F) كالاتي :

$$\tau_m = \left[\frac{\lambda(\epsilon_F)}{S(\epsilon_F)} \right] = \tau_f \dots \dots \dots (90)$$

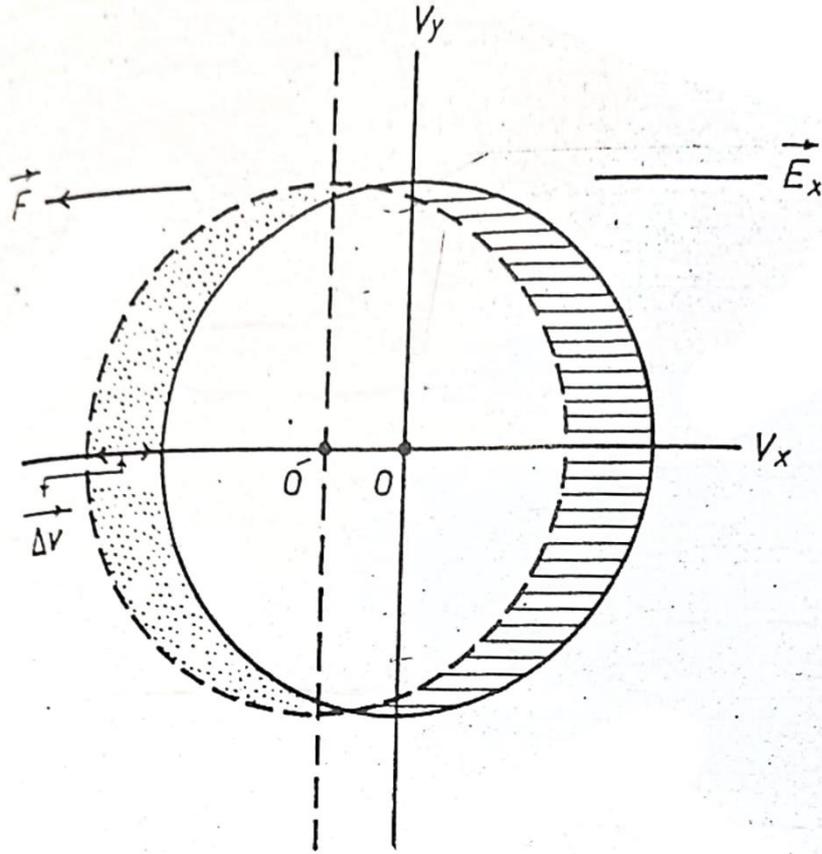
وعندئذ يمكن التعبير عن التوصيلية الكهربائية (σ) كالآتي:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_m}{m} \dots \dots \dots (91)$$

ولما كانت المقاومة الكهربائية (ρ) هي مقلوب التوصيلية الكهربائية لذلك تعطى (ρ) بموجب نموذج سومر فيلد بالعلاقة الآتية .

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau_m} \dots \dots \dots (92)$$

وعلى الرغم من اشتراك جميع الكترونات التوصيل في ميكانيكية التوصيل الكهربائي , نجد ان الالكترونات التي تمتلك طاقة مساوية او مقاربة لطاقة فيرمي هي التي تسهم فقط في التوصيلية الكهربائية (σ) ويمكن توضيح ذلك بالاستعانة بالشكل (10) حيث الدائرة الكاملة تمثل توزيع فيرمي لمسألة ثنائية الابعاد عند غياب المجال الكهربائي الخارجي , وعند تسليط مجال كهربائي E_x باتجاه المحور السيني الموجب يتزحزح توزيع فيرمي اي تتزحزح سرعة جميع الكترونات دائرة فيرمي (مركزها 0) بمقدار متوسط سرعة الانسياب (Δv) كما توضحه الدائرة المنطقة (مركزها 0) ان هذا التزحزح يعني تحريم اشغال مقطع منحنى في فضاء السرعة على جهة اليمين من الدائرة الكاملة (او كرة فيرمي في فضاء سرعة ثلاثي الابعاد) والمؤشر بعلامات + وخلوه من الحالات الالكترونية واشغال تام لمقطع المنحنى المحرم , على جهة اليسار من الدائرة الكاملة والمؤشر بعلامات 0 في الشكل (10) , والواضح ان تسليط مجال كهربائي قد احدث تغيرا في توزيع فيرمي (اي اختفاء حالات وظهور حالات جديدة) ولكن ذلك يحدث فقط بجوار مستوى فيرمي (سطح الدائرة الكاملة) ولذلك تكون الالكترونات ذات الطاقة المقاربة لطاقة فيرمي فقط ذات تأثير على قيمة التوصيلية الكهربائية .



الشكل (10) : تمثيل مضخم لتأثير مجال كهربائي على توزيع السرعة (المنطقة المشغولة بالحالات) لبلورة ثنائية الأبعاد المرسومة بالكامل تمثل توزيع فيرمي عند غياب المجال الكهربائي الخارجي وتكون متمركزة في نقطة امل فضاء السرعة 0 المجال الكهربائي (F_x) بسبب تزحزح الدائرة الكاملة بمقدار $\overline{\Delta V}$ باتجاه معاكس لاتجاه المجال اي باتجاه \overline{F} فتنشأ الدائرة المنطقة ذات مركز 0

والان يجدر بنا ان نقارن بين نموذج سومر فيلد ونموذج درود للتوصيلة الكهربائية , ان صيغة المعادلة $(\sigma = \frac{ne^2\tau_m}{m})$ بموجب نموذج درود هي تماما مثل صيغة المعادلة $(\sigma = \frac{ne^2\tau_m}{m})$ بموجب نظرية سومر فيلد ولكن الاختلاف الوحيد هو في كيفية تعريف (τ_m) ومهما يكن الامر , يمكن القول بالنسبة الى غاز الكتروني متفكك , ان متوسط الزمن الحر (τ_m) يكون مهما فقط للأقلية الصغيرة من العدد الكلي لإلكترونات الغاز الالكتروني ويجب التمييز بين العدد الكبير و للإلكترونات الحرة في معدن والعدد القليل جدا من الالكترونات المسؤولة عن التوصيل التي تسمى بحق الكترونات التوصيل , وبعبارة اخر يفترض نموذج درود ان التيار الكهربائي يحمل بالتساوي بواسطة جميع الكترونات التوصيل التي

تتحرك بسرعة صغيرة جدا هي سرعة الانسياب بينما تفترض نظرية سومر فيلد ان التيار الكهربائي يحمل بواسطة عدد قليل جدا فقط من الالكترونات وجميعها تتحرك بسرعة عالية (v_f) حيث نجد ان زمن تصادم الالكترونات عند سطح فيرمي (τ_f) يظهر فقط في المعادلة ($\sigma = \frac{ne^2\tau_m}{m}$) للتوصيلية الكهربائية .

ان قياس التوصيلية الكهربائية لمعدن تجريبيا يساعدنا على تخمين قيمة متوسط الزمن الحر (τ_m) وذلك باستخدام المعادلة ($\sigma = \frac{ne^2\tau_m}{m}$) وللتمثيل على ذلك تشير التجارب ان التوصيلية الكهربائية للنحاس عند درجة حرارة 273 درجة كلفينية هي 6.5×10^7 لكل اوم متر , ولما كان معدن النحاس احادي التكافؤ , كانت كثافة الغاز الالكتروني ($n = \frac{N}{V}$) مساوية لعدد ذرات النحاس لكل وحدة حجم اي عدد افوكادرو مقسوما على الحجم المولي , حيث ان الحجم المولي يساوي الوزن الذري للنحاس (63.54) مقسوما على كثافة النحاس (8960) كيلو غرام لكل متر مكعب كما ذكرنا في المعادلة

$$n = Z \left(\frac{\rho}{m} \right) N_A \quad \text{لذلك}$$

$$\tau_m = \frac{\sigma m}{ne^2}$$

$$\tau_m = \frac{(6.5 \times 10^7 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1})(9.11 \times 10^{-31} \text{ Kg})}{\left(\frac{6.02 \times 10^{26}}{63.54} \times 8960 \text{ m}^{-3} \right) (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^2}$$

$$\tau_m = 2.7 \times 10^{-14} \text{ sec} \quad (93)$$

ان هذا يعني ان الالكترون يعاني من حوالي 4×10^{13} تصادم في الثانية الواحدة . واذا تذكرنا ان $S(\epsilon_F)$ لالكترونات فيرمي تمثل سرعة فيرمي V_F وتساوي في معدن النحاس 1.57×10^6 متر لكل ثانية (انظر الجدول (1 - 2)) نرى ان $\lambda(\epsilon_F)$ عند درجة حرارة (273) درجة كلفينية وباستخدام المعادلة (90) يكون :

$$\lambda(\epsilon_F) = V_F \tau_m$$

$$\lambda(\epsilon_F) = 1.57 \times 10^6 \times 2.7 \times 10^{-14}$$

$$\lambda(\epsilon_F) = 4.2 \times 10^{-8} \text{ m} = 420 \text{ \AA} \quad \dots \dots \dots (94)$$

بينما وجد عمليا من قياس المقاومة الكهربائية لمعدن النحاس عند درجة حرارة الغرفة $\lambda(\epsilon_F)$ للنحاس تساوي (450) انكستروما . ان هذا التوافق الجيد بين الحسابات النظرية والنتائج العملية اعطى تأييدا متزايدا لنظرية سومر فيلد (نموذج غاز فيرمي) . ومن ناحية اخرى , ولتوصيلية كهربائية ما . تأمر نظرية سومر فيلد (المعادلة $(\sigma = \frac{ne^2\lambda(\epsilon_F)}{m s(\epsilon_F)})$) بقيمة كبيرة الى حد بعيد لمتوسط المسار الحر مقارنة بالنماذج الكلاسيكية (المعادلات $\left(\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{field} = \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right) \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right) = \left(\frac{-e\vec{E}}{m} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right) \right)$) أو $(\sigma = \frac{4ne^2\lambda}{3(2\pi k_B T)^{\frac{1}{2}}})$) وسبب ذلك ان الانطلاق لإلكترونات التوصيل في غاز متفكك يكون اكبر بكثير من متوسط الانطلاق لتوزيع بولتزمان - ماكسويل .

3 - 14 نموذج سومر فيلد للتوصيلية الحرارية

يقدم نموذج سومر فيلد تعبيرا للتوصيلية الحرارية الالكترونية K_e , فمن النظرية الحركية للغازات نجد ان التوصيلية الحرارية لمنظومة من الجسيمات هي :

$$K = \frac{1}{3} C v \lambda \quad (95 - 2)$$

حيث C تمثل الحرارة النوعية لكل وحدة حجم عند حجم ثابت و v تمثل معدل سرعة الجسيم و λ تمثل متوسط المسار الحر لجسيم بين تصادمات . وبتطبيق المعادلة (95) عن غاز فيرمي , ذي طاقة $\left(\epsilon_F = \frac{1}{2} m v_F^2 \right)$ وباستخدام المعادلة $(C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 k_B N \left(\frac{T}{T_F} \right))$ للحرارة النوعية الالكترونية C_{el} نجد ان :

$$K_{el} = \frac{1}{3} \frac{C_{el}}{V} \cdot v_F \lambda(\epsilon_F)$$

$$K_{el} = \frac{1}{3} \frac{\pi^2 k_B^2 T N}{2 \epsilon_F V} \cdot v_F \lambda(\epsilon_F)$$

$$K_{el} = \frac{\pi^2 k_B^2 T N \tau_m}{3m} \dots \dots \dots (96)$$

وهي اكبر من K_{el} بموجب نموذج درود ($K_{el} = \frac{3n \tau_m k_B^2 T}{m}$) بحوالي 10 % ويمكن التعبير عن النسبة بين التوصيلية الحرارية الالكترونية K_{el} المعادلة (96) والتوصيلية الكهربائية σ المعادلة (97) بالصيغة الآتية :

$$\frac{K_{el}}{\sigma} = \frac{\frac{\pi^2 k_B^2 T n \tau_m}{3m}}{\frac{ne^2 \tau_m}{m}} = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi K_B}{e} \right)^2 T \quad \dots \dots \dots (97)$$

وهذا يعني ان النسبة $\left(\frac{K_{el}}{\sigma} \right)$ لمعدن ما عند درجات حرارة ليست واطئة جدا وتتناسب خطيا هي ودرجة حرارة ذلك المعدن وان ثابت التناسب لا يعتمد على خصائص ذلك المعدن . وتعرف المعادلة (97) بقانون وايدمان – فرانز (Wiedemann – Franz law)

ان قيمة عدد لورنس L (Lorenz) بموجب نظرية سومر فيلد فهي :

$$L = \frac{K_{el}}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{K_B}{e} \right)^2 \quad \dots \dots \dots (98)$$

وهو كذلك اكبر من قيمة L بموجب نموذج درود ($L = 3 \left(\frac{K_B}{e} \right)^2$) بحوالي 10 %

ان قيم كل من K_{el} و L بموجب نظرية سومر فيلد تتفق جيدا هي والنتائج التجريبية عند درجات حرارة اعتيادية وهذا ما يعزز نظرية سومر فيلد ويرسخ اعتقاد ان الكثرونات التوصيل في المعدن النقي هي المسؤولة (وليست الفونونات) عن نقل او حمل كامل التيار الحراري اما عند درجة حرارة واطئة فان قيمة عدد لورنس (L) تصبح اقل من تلك القيمة عند درجات الحرارة الاعتيادية. ان سبب ذلك قد يعزى الى اختلاف متوسط الزمن الحر لعملية التوصيل الحراري (τ_m) ولعملية وان النسبة $\left(\frac{\tau_{th}}{\tau_{el}} \right)$ تتناقص قيمتها عن الواحد τ_{el} (عند درجة حرارة الغرفة) كلما انخفضت درجة الحرارة ($\tau_{el} < \tau_{th}$) عند درجات حرارة واطئة) وعلى هذا الاساس . يفضل التعبير عن عدد لورنس بالصيغة الآتية :

$$L = \frac{K_{el}}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{K_B}{e} \right)^2 \frac{\tau_{th}}{\tau_{el}} \quad \dots \dots \dots (99)$$

$$\text{بدلاً من الصيغة المذكورة في المعادلة } \left(L = \frac{K_{el}}{T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{K_B}{e} \right)^2 \right) .$$

تكون قيم التوصيلية الحرارية للمعادن النقية بضعة مراتب اعلى من تلك القيم لبقية المواد الصلبة باستثناء الماس كما موضح في الجدول (2 - 3) . ان الالكترونات التوصيل تحمل في الغالب , كامل التيار الحراري , اي ان اسهام الالكترونات في عملية التوصيل الحراري يكون مهيمنا في جميع درجات الحرارة . باستثناء المعادن النقية والسبائك المختلة النظام (disordered alloys) , حيث يحتمل ان يحمل اهتزاز الشبكة (فونونات) ما يقارب 50 % من التيار الحراري , ان عيوب الشبكة والذرات الغريبة فيها تخلق دورية المجال الكهربائي الذي تتحرك فيه الالكترونات التوصيل ولذلك تستطير هذه الالكترونات عن مساراتها المستقيمة الاعتيادية , ان الاعتقاد السائد هو ان التوصيلية الحرارية تتناسب عكسيا والوزن الذري ولذلك تكون العناصر الخفيفة احسن الموصلات للحرارة .

قيم التوصيلية الحرارية لبعض المواد الصلبة عند درجة حرارة 273 درجة كلفينية باستثناء الاركون .

المادة الصلبة	المنف	التوصيلية الحرارية جول لكل (متر. ثانية . درجة كلفينية)
الاركون Ar	صلب جزيئي	0.121 عند درجة 90 كلفينية
الجليد H ₂ O	صلب جزيئي	2.219
الماس C	صلب تساهمي	669.8
الكرايت C	صلب تساهمي	15.49
الكوارتز SiO ₂	صلب تساهمي	13.81 - 7.12 متباين الخواص
كلوريد الصوديوم NaCl	صلب ايوني	9.31
ايوريد الروبيديوم RbI	صلب ايوني	1.16
الفضة Ag	معدن	443.7
الالنيوم Al	معدن	236.0
النحاس Cu	معدن	305.6
الصوديوم Na	معدن	138.1
الليكون Si	شبه موصل	83.72
الجرمانيوم Ge	شبه موصل	58.60

3-15: المقاومة الكهربائية للمعادن

وضحنا سابقا التوصيلية الكهربائية (Electrical conductivity) والمقاومية الكهربائية لها تعطي اهتماما للألية للفيزيائية (physical mechanism) التي تحدد متوسط الزمن الحر τ_m لقد اعتمد سومر فيلد في نموذج الكمي للمعادن على فرضيات لورنتر التي تشمل افتراض ان الكترونات التوصيل الحرة تعاني من تصادمات مرنة عند لباب الايونات الموجبة ولذلك لم تكن صيغة سومر فيلد للتوصيلية الكهربائية σ (المعادلة $(\sigma = \frac{ne^2\lambda(\epsilon_F)}{m S(\epsilon_F)})$) في المعادن تتفق تماما والقيمة التجريبية وتعتمد تلك القيم على درجة الحرارة وبعبارة اخرى , يبدو من المعادلات ($\tau_m = \frac{[\lambda(\epsilon_F)]}{S(\epsilon_F)} = \tau_f$) و ($\sigma = \frac{ne^2\tau_m}{m}$) ان المميزات البارزة لكن من التوصيلية الكهربائية و معكوسها المقاومية الكهربائية كاعتمادها على الضغط ودرجة الحرارة و الخ تختفي جميعا في الكمية t_m . وان المقام في المعادلة ($\tau_m = \frac{[\lambda(\epsilon_F)]}{S(\epsilon_F)}$) يتضمن السرعة S غير المعتمدة على درجة الحرارة $\left[S(\epsilon_F) = \left(\frac{2\epsilon_F}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 10^8 \text{ ms}^{-1} \right]$ كانت الكمية الوحيدة في المعادلة ($\sigma = \frac{ne^2\lambda(\epsilon_F)}{m S(\epsilon_F)}$) او المعادلة ($\tau_m = \frac{[\lambda(\epsilon_F)]}{S(\epsilon_F)}$) التي يمكن ان تكون دالة الدرجة الحرارة هي متوسط المسار الحر $[\lambda(\epsilon_F)]$. ان القيم التجريبية التوصيلية الكهربائية في الموصلات الجيدة تشير الى وجوب كون $[\lambda(\epsilon_F)]$ بضعة مرات من لانكسترومات عند درجة حرارة الغرفة واكثر من هذا بكثير عند درجات حرارة واطئة . وهذا يعني وجود فرق شاسع بين هذه القيم المستنتجة تجريبية والقيمة المستنتجة لالكترون الحر الكلاسيكي (حوالي عشر انكسترومات) عند جميع درجات الحرارة .

ان التناقض بين قيم متوسط المسار الحر كمي وكلاسيكي يطرح تساؤلات كثيرة اهمها : ما هي انواع عمليات الاستطارة التي تحدد قيمة متوسط المسار الحر للإلكترونات ؟ وهل تحصل فعلا التصادمات المرنة المتوقعة للإلكترونات ولباب الايونات ؟ واخيرا ما هو السر في عدم استطارة جميع الكترونات التوصيل :

بصورة عامة يمكن القول ان الكترونات التوصيل في معدن تستطير نتيجة تصادماتها وكل من :
 (1) فونونات الشبكة الحاصلة من اهتزازات لباب ايونات المعدن حول مواضع اتزانها بسبب التهيج الحراري لتلك الايونات.

(2) العيوب (defects) والتشويهاات (impertenous) الكيميائية والفيزيائية (الميكانيكية) الاستاتيكية الدائمة في شبكية معدن (مثل تشويهاات خطية اي انخلاع (dislocation) وخلالية (interstitial) وفراغات (vacancies) ذرية وتلوث او شائبة (impurity) حاصلة من ذرات غريبة فضلا عن السطوح الخارجية للمعدن .

وتهيمن استطارة الالكترونات بواسطة الفونونات على تحديد متوسط المسار الحر $[\lambda_{phon}]$. ويتناقص $[\lambda_{phon}]$ خطياً هو وارتفاع درجة الحرارة $(\lambda_{phon} \propto T^{-1})$ عند درجات حرارة اعلى بكثير من درجة حرارة ديبياي $(T \gg \theta_D)$ حيث عند مثل هذه الدرجات الحرارية الكبيرة تكون احتمالية استطارة الكترون متناسبة هي وكثافة او تعداد الفونونات وان هذا التعداد لجميع الترددات يتناسب خطيا هو ودرجة الحرارة T . اما عند درجات حرارة واطئة جدا $(\theta_D \gg T)$ فان كثافة الفونونات المتهيجة تتغير تبعا لمكعب درجة الحرارة (T^3) ويتألف طيفها من فونونات ذات اطوال موجبة طويلة تحمل طاقة صغيرة جدا كافية فقط لان تحرف الكترونات بزوايا صغيرة . اي ان فاعليتها في عملية الاستطارة تكون مقصورة على زوايا صغيرة وتتغير تلك الفعالية مثل T^2 . ان الربط بين كثافة وطيف الفونونات يقودنا الى اعتقاد ان تأثيرها يحدد متوسط المسار الحر للالكترون (λ_{phon}) بحيث يتغير مثل (T^{-5}) عند درجات حرارة واطئة , وهذا يعني انه عند درجات حرارة واطئة يكون λ_{phon} كبيرا جدا واسهام الفونونات في المقاومة الكهربائية صغير جدا . ولغرض ايجاد علاقة متكاملة لقيمة λ_{phon} تشمل جميع درجات الحرارة . اقترح كرونيسن (Gruneisen) التعبير الاتي :

$$\frac{1}{\lambda_{phon}} = CT^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x-1)(1-e^{-x})} \dots \dots \dots (100)$$

حيث C تمثل ثابتا مميزا للمعدن , المعادلة (100) تؤكد العلاقة بين λ_{phon} و T^{-1} اي التناسب الخطي بين المقاومة الكهربائية ودرجة الحرارة $(\rho \propto T)$ عند درجات حرارة $\theta_D \ll T$ وتؤكد العلاقة بين λ_{phon}, T^{-5} عند درجات حرارة $\theta_D \ll T$ وفي الشكل (1 - 2) نجد تطابقا جيدا بين تعبير كرونيسن المقترح وسلوك التوصيلية الكهربائية . ثم المقاومة الكهربائية , لمعدن النحاس النقي في درجات حرارة

مختلفة على الرغم من شذوذ هذا التطابق عند درجات حرارة اقل من درجة حرارة (30) كلفن .
وبسبب الاسهام الفعال لاستطارة الالكترونات مع عيوب المعدن الميكانيكية . ان خلاصة ماتقدم : هيمنة
استطارة الالكترونات بواسطة الفونونات على قيمة المقاومة الكهربائية لمعظم المعادن عند جميع
درجات الحرارة عدا تلك الدرجات الواطئة جدا .

اما استطارة الالكترونات بواسطة عيوب وتشويهاات المعدن (المتصلة فيه) التي تقلق دورية الشبكية .
فتهيمن عن تحديد متوسط المسار الحر (λ_{phon}) . والذي لا يعتمد على درجة الحرارة ولا سيما اذا كان
تركيز الشوائب صغيرا . ثم تهيمن على المقاومة الكهربائية لمعظم المعادن عند درجات حرارة واطئة جدا
(مقارنة لدرجة حرارة الهيليوم (4 درجة كلفينية))

ان احتمالية استطارة الكترون بواسطة فونونات ومع عيوب شبكية هي احتمالية جمعية حيث ان الالية
الفيزيائية لاحد لا تعتمد على الاخرى وتتناسب كل من هاتين الاحتماليتين هي ومعكوس متوسط المسار
الحر للالكترون ولذلك يمكن لتعبير عن متوسط المسار للالكترون ولذلك يمكن لتعبير عن متوسط
المسار الحر للالكترون نتيجة استطارته بواسطة فونونات وعيوب شبكية كالاتي :

$$\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \left(\frac{1}{\lambda_{phon}}\right) + \left(\frac{1}{\lambda_{imp}}\right)$$

$$\left(\frac{1}{\tau_m}\right) = \left(\frac{1}{\tau_{phon}}\right) + \left(\frac{1}{\tau_{imp}}\right) \dots \dots \dots (101)$$

وبالتعويض عن $\left(\frac{1}{\tau_m}\right)$ من المعادلة (101 - 2) في المعادلة (93 - 2) نحصل على :

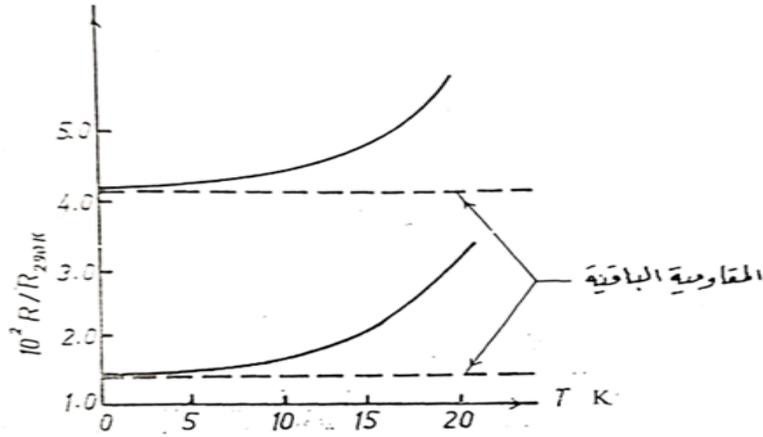
$$\rho = \frac{m}{ne^2} \cdot \frac{1}{\tau_{phon}} + \frac{m}{ne^2} \cdot \frac{1}{\tau_{imp}}$$

$$\rho = \rho_{phon}(T) + \rho_{imp} \dots \dots \dots (102)$$

المعادلة (102) توضح ان المقاومة الكهربائية (ρ) قد انشقت الى حدين :
 $\rho_{phon}(T)$: تنسب الى استطارة الالكترونات بواسطة الفونونات وهي دالة لدرجة الحرارة وتدعى
المقاومية المثالية (idal resistivity) اي المقاومة الكهربائية لمعدن مثالي .

ρ_{imp} : تتسبب الى استطارة الالكترونات بواسطة تشويهاات وعيوب البلورة ولا تعتمد على درجة الحرارة بل تعتمد على نقاوة لمعدن وخلوه من التشويهاات حيث تزداد بزيادة تركيز الشوائب في المعدن وتدعى بالمقاومية الباقية او المتخلفة (residual resistivity) .

ان التعبير عن انشقاق المقاومية الكهربائية الى جزأين احدهما لا يعتمد على درجة الحرارة يعرف بقاعدة ماثيزين (Mathieson's rule) وقد جسدت هذه القاعدة في المعادلة (102) الشكل (11) يوضح ان المقاومية الكهربائية الباقية (تقاطع المنحني مع المحور الصادي) المقاسة لمعدن البوتاسيوم تتغير من عينة الى اخرى تبعا لتركيز الشوائب في كل عينة والتشويهاات الاستاتيكية فيها حيث تقترب المقاومية الباقية من الصفر كلما قلت نسبة الشوائب والتشويهاات في المعدن وتصبح صفرا للمعدن المثالي . اما $\rho_{phon}(T)$ فلا تعتمد على العينة او النموذج المعدني بانها النسبة بين مقاومته عند درجة حرارة الغرفة ومقاومته عند درجة حرارة سائل الهيليوم . قد تصل نسبة المقاومته لبعض النماذج المعدنية الاستثنائية الى 10^5 بينما تكون حوالي اثنتين في بعض السبائك .



الشكل (11) أ مقاومة عينتين من معدن البوتاسيوم مقاسة عند درجات حرارة أقل من (20) درجة كلفينية .

ان اي تقدم في حساب وتفسير قيمة متوسط المسار لحر لالكترون واعتماده على درجة الحرارة يعطي تصورا افضل عن سلوك التوصيلية والمقاومية الكهربائية للمعادن . ان ذلك يتوقف على النقي حقيقيا عن فكرة الاستطارة الحرة للاكترونات التوصيل عند الباب الايونات الموجبة . ان طرح مثل هذه الفكرة يكون مقبولا فقط عندما تعد الكترونا في بلورة مثالية مثل موجة تتضمن التأثيرات الجهد الكهربائي الدوري بواسطة تعديل (modulaoun) فضائي (مكاني) دوري لغالة الموجة .

16-3: تغير المقاومية الكهربائية مع درجة الحرارة

من المعروف ان التوصيلية الكهربائية لمعدن تتغير مع درجة حرارة المعدن بأسلوب مميز . يناقش عادة مثل هذا التغير بدلالة سلوك المقاومية الكهربائية ρ (electrical resistivity) مع درجة الحرارة T . بصورة عامة وتردد المقاومية الكهربائية للمعادن عند ارتفاع درجة حررتها كما موضع في الشكل (11)

يمكن تعريف معامل درجة الحرارة α (temperature coefficient) لأي كمية وسيطة u (parameter) لمادة او جسم تكون دالة لدرجة الحرارة T بواسطة العلاقة الآتية :

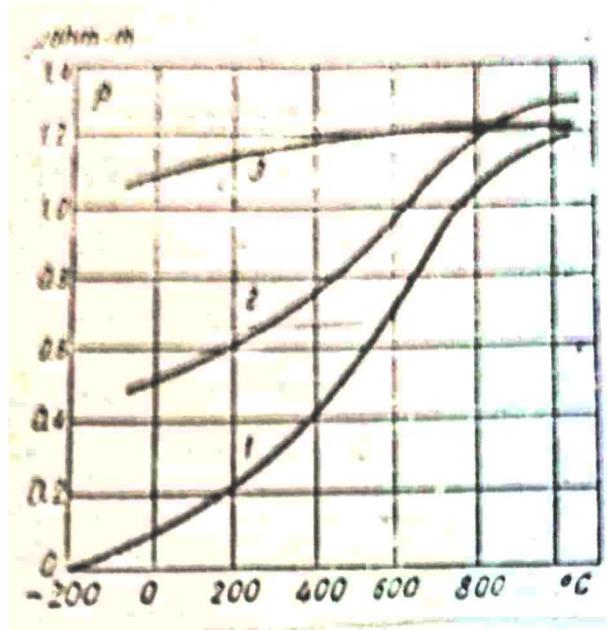
$$\alpha(u) = \frac{1}{u} \frac{du}{dT}$$

$$\alpha(u) = \frac{d}{dT} \ln u = 2.3026 \frac{d}{dT} \log u \quad \dots \dots \dots (103)$$

وتكون وحدات معامل درجة الحرارة معكوس وحدات درجة الحرارة (T⁻²) بغض النظر عن وحدات الكمية الوسيطة u , ومن دون الدخول في تفاصيل رياضية , يمكن ايجاد علاقة بسيطة بين معامل درجة الحرارة للمقاومة الكهربائية [α(ρ)] ومعامل درجة الحرارة للمقاومة الكهربائية [α(R)] والتعبير عنها بالصيغة الآتية :

$$\alpha(\rho) = \alpha(R) + \alpha(L) \dots \dots \dots (104)$$

المعادلة (104) تشير الى ان قيم [α(ρ)] للمعادن يجب ان تكون موجبة وفي كثير من المسائل ذات الصلة بالمعادن يمكن اهمال قيمة [α(L)]



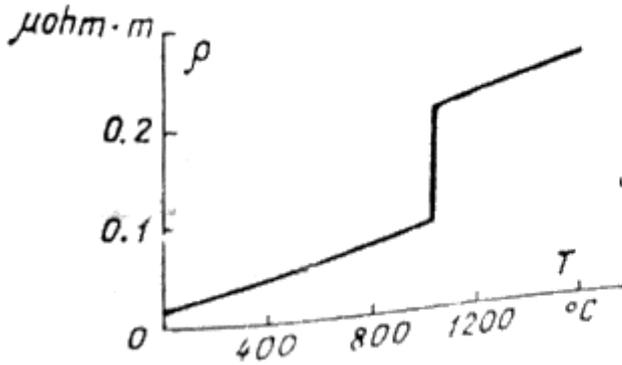
الشكل (11) ب تغير المقاومة الكهربائية ρ مع درجة الحرارة T

المنحني (1) حديد نقي المنحني (2) حديد تقني كهربائي (electrotechnical) مع سيليكون بنسبة 4%
المنحني (3) سبيكة Fe-Ni-Cr

واعتبار [α(ρ) = α(R)] بينما تؤخذ ينظر الاعتبار قيمة [α(L)] لبعض السبائك ذات القيم الصغيرة جدا لكل من α(ρ) , α(R)

تقودنا النظرية الالكترونية للمعادن الى حقيقة مفادها ان قيمة $[\alpha(\rho)]$ المعادن نقيه في حالة صلابة يجب ان تكون $\left(\frac{1}{273}\right)$ تقريبا اي حوالي 4×10^{-3} لكل درجة كلفينية , وعند انصهار المعادن تزداد عادة المقاومة الكهربائية زيادة مفاجئة مثل قفزة ويتناقص $\alpha(\rho)$ كما في الشكل (11) جـ .

الجدول (2 - 2) ب يوضح قيما تقريبيه لكل من ρ , $\alpha(\rho)$, $\alpha(L)$ عند درجة حرارة 20 م لبعض المعادن .



الشكل (11.ج) تغير المقاومة الكهربائية ρ لنحاس مع درجة الحرارة T . القفزة تقابل تقطة الانصهار للنحاس (1083) درجة مئوية .

قيم المقاومة الكهربائية ومعامل درجة الحرارة للمقاومية الكهربائية ومعامل درجة الحرارة للتمدد الخطي لبعض المعادن .

المعدن	مايكرواوم - متر	$\alpha(\rho)$ K^{-1}	$\alpha(L)$ K^{-1}
الفضة (Ag)	0.016	1.70×10^{-3}	1.70×10^{-3}
النحاس (Cu)	0.017	1.70×10^{-3}	1.70×10^{-3}
الالومنيوم (Al)	0.028	1.70×10^{-3}	1.70×10^{-3}
التنجستن . (W)	0.055	1.70×10^{-3}	1.70×10^{-3}
الحديد (Fe)	0.098	1.70×10^{-3}	1.70×10^{-3}
البلاتين (Pt)	0.1	1.70×10^{-3}	1.70×10^{-3}
التنتالم (Ta)	0.14	1.70×10^{-3}	1.70×10^{-3}
النيوبيوم (Nb)	0.18	1.70×10^{-3}	1.70×10^{-3}
الرصاص (Pb)	0.21	1.70×10^{-3}	1.70×10^{-3}
الزئبق (Hg)	0.96	1.70×10^{-3}	1.70×10^{-3}

الجدول (2 - 2) ب قيم المقاومة الكهربائية ومعامل درجة الحرارة للمقاومية الكهربائية ومعامل درجة الحرارة للتمدد الخطي لبعض المعادن .

لما كان معامل درجة الحرارة للمقاومية الكهربائية $[\alpha(\rho)]$ للموصلات المعدنية كمية موجبة فهذا يعني تناقص المقاوميات ρ لمعادن عند هبوط درجة حرارتها . ولكن كيف تتصرف التوصيلية الكهربائية لمعادن وغيرها من الموصلات عند درجات حرارة واطنة جدا قد تقترب من درجة حرارة الصفر الكلفيني حيث تصبح التذبذبات الحرارية للذرات ليست ذات اهمية في كبح او عرقلة حركة الالكترونات في معدن تحت تأثير مجال كهربائي خارجي ؟

ان اية بلورة تمتلك عددا محسوبا من العيوب تمتلك عادة مقاومة باقية تصل اليها عند درجة حرارة تقدر ببضعة درجات كلفينية فوق درجة حرارة الصفر الكلفيني , اي دون هذه الدرجة لا تتناقص المقاومية الكهربائية هي ودرجة الحرارة ومهما يكن الامر توجد معادن ومركبات كيميائية وسبائك تتصرف بأسلوب مغاير تماما فعند درجات حرارة محددة قريبة من درجة حرارة الصفر الكلفيني تفقد بصورة كاملة تقريبا مقاومتها الكهربائية وتتحول الى موصلة فائقة.

3-17 حركة الكترون في مجال مغناطيسي والتردد السيكلوتروني

ان تسليط مجال مغناطيسي على معدن يسبب تأثيرات عدة تنشأ عن خصائص الكترونات التوصيل . ان أهم تلك الخصائص هي أولاً . الرنين السيكلوتروني (cyclotron resonance) أي الرنين الحاصل من تعجيل جسيمات مشحونة (هنا في موضوعنا الكترونات التوصيل).
ثانياً . التوصيلية المغناطيسية الاستاتيكية (Static magnetoconductivity) .
ثالثاً : تأثير هول (Hall effect) .
سنوضح هذه الخصائص في البنود الثلاثة القادمة.

بموجب معادلات ماكسويل . يسبب تسليط مجال مغناطيسي منتظم على الكترون تغير اتجاه حركة الالكترون فقط من دون تغيير طاقته الحركية ان هذه النتيجة تفهم ضمناً من معادلة القوة للورنتز (Lorentz) فعند خضوع الكترون الى مجال مغناطيسي شدة حثه \vec{B} فضلا عن مجال كهربائي \vec{E} تكون القوة الكلية المؤثرة في الكترون ذي سرعة انسياق \vec{v} و بموجب معادلات ماكسويل بوحدات النظام الدولي (SI) كالاتي:

$$\vec{F} = -e[\vec{E} + (\vec{v} \times \vec{B})] \dots \dots \dots (105)$$

أو بوحدات (CGS) كالاتي:

$$\vec{F} = -e \left[\vec{E} + \frac{1}{c} (\vec{v} \times \vec{B}) \right] \dots \dots \dots (106)$$

فاذا كان

$$\hbar \Delta \vec{k} = m \vec{v} \dots \dots \dots (107)$$

فإن

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e[\vec{E} + (\vec{v} \times \vec{B})] \dots \dots \dots (108)$$

في حالة غياب المجال الكهربائي ($\vec{E} = 0$) يكون تأثير المجال المغناطيسي على حالة الالكترون

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e[(\vec{v} \times \vec{B})] \dots \dots \dots (109)$$

الطرف الأيسر من المعادلة (109) يمثل مشتقة زخم البلورة بالنسبة الى الزمن بينما يمثل الطرف الأيمن قوة لورنتز المسببة عن المجال المغناطيسي . ان هذا يعني أن التغير في متجه موجه الالكترون يكون $d\vec{k}$

أولاً : عمودياً على اتجاه المجال المغناطيسي \vec{B} .

ثانياً : عمودياً على اتجاه سرعة انسياق الالكترون \vec{v} التي تكون عمودية على سطح الطاقة في فضاء متجه الموجة.

وعلى هذا الأساس. يجب أن يقيد متجه الموجة \vec{k} في مدار يحدد بتقاطع سطح فيرمي مع سطح عمودي على اتجاه المجال المغناطيسي \vec{B} . أن ذلك يعني أن مسار الالكترون المقذوف يقع ضمن سطح عمودي على اتجاه المجال المغناطيسي أن المجال المغناطيسي يدفع (أو يجرف) النقطة الممثلة حول هذا المدار بغير تغير في الطاقة (لا تمتص طاقة من المجال المغناطيسي ولا تتحرر طاقة اليه). من ناحية أخرى . أن معادلة الحركة للازاحة $\Delta \vec{k}$ لكرة فيرمي الحاوية لالكترونات التوصيل وتحت القوة \vec{F} كما أوضحنا في بنود سابقة . تعطى بالعلاقة الآتية

$$\hbar \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \Delta \vec{k} = \vec{F} \dots \dots \dots (110)$$

وبربط المعادلات (105) و (107) و (110) نحصل على معادلة الحركة (بوحدة SI) بالصيغة الآتية:

$$m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \vec{v} = -e[\vec{E} + (\vec{v} \times \vec{B})] \dots \dots \dots (111)$$

حيث \vec{v} تمثل معدل سرعة انسياق الالكترون فوق كرة فيرمي أعلى من (حركته الحرارية) .

والآن لنفترض أن حركة الالكترون تكون بموجب الشروط الآتية:

أولاً : اتجاه المجال المغناطيسي \vec{B} يكون موازياً للمحور العيني (Z-axis) ولذلك يؤثر في حركة الالكترون في السطح xy من دون أن يؤثر في الحركة باتجاه المحور Z .

ثانياً : ان حركة الالكترونات هي حركة حرة بغير استطرارة أي أن $(\tau \rightarrow \infty)$.
ثالثاً : شدة المجال الكهربائي \vec{E} تساوي صفراً.

وعند تحقق الشروط الثلاثة السابقة ، يتحرك الالكترون حركة دائرية في اتجاه معاكس لحركة عقرب الساعة (counter clockwise) في مستوي عمودي على اتجاه المجال المغناطيسي. وبموجب هذا يمكن اعادة كتابة المعادلة بالصيغة الآتية:

$$m \vec{v} = -e(\vec{v} \times \vec{B}) \dots\dots\dots (112)$$

ولكن

$$\vec{v} \cdot (\vec{v} \times \vec{B}) = (\vec{v} \times \vec{v}) \cdot \vec{B} = 0 \dots\dots\dots (113)$$

لذلك:

$$m \vec{v} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{2} m \frac{d}{dt} (v^2) = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) = 0 \dots\dots\dots (114)$$

أي أن الطاقة الحركية للالكترون تكون كمية ثابتة بتغير الزمن وهذا يتطابق هو وقولنا ان القوة \vec{F} تكون دائماً عمودية على اتجاه حركة الالكترون. ومن ناحية أخرى، اذا كان المجال المغناطيسي \vec{B} كمية ثابتة المقدار والاتجاه فان مسار الالكترون المقذوف يكون عبارة عن اتحاد حركة دائرية منتظمة وحركة في خط مستقيم. اي حركة حلزونية أو لولبية (helix motion) كما في الشكل (12)

يمكن كتابة المعادلة (112) بالصيغة الآتية:

$$\left(\begin{array}{l} m \frac{dv_x}{dt} = -e B v_y \\ m \frac{dv_y}{dt} = -e B v_x \end{array} \right) \dots\dots\dots (115)$$

أما حل المعادلة (115) فهو:

$$\left(\begin{array}{l} v_x = v_0 \cos \omega_c t \\ v_y = v_0 \sin \omega_c t \end{array} \right) \dots\dots\dots (116)$$

حيث ω_c تمثل التردد الزاوي السيكلوتروني للالكترون الحر:

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \quad (SI) \dots\dots\dots (117)$$

أو

$$\omega_c = \frac{eB}{mc} \quad (CGS) \dots\dots\dots (118)$$

أما v_0 فتمثل مسقط السرعة بالاتجاه العمودي على اتجاه المجال المغناطيسي . أي أن الكمية الثابتة v_0 لاتمثل سرعة فيرمي بل تمثل أية قيمة ابتدائية \vec{v} في بحر فيرمي.

ان المعادلة (116) هي نتيجة منطقية لالكترون ينجز حركة في مدار دائري نصف قطره (r) ،
 وبتردد زاوي ω_c اذ ان من متطلبات الحركة الدائرية تعادل القوة الطاردة المركزية (centrifugal
 force) التي تساوي ($m\omega_c^2 r$) مع قوة لورنتز ($r\omega_c eB$) أي أن

$$m\omega_c^2 r = r\omega_c eB$$

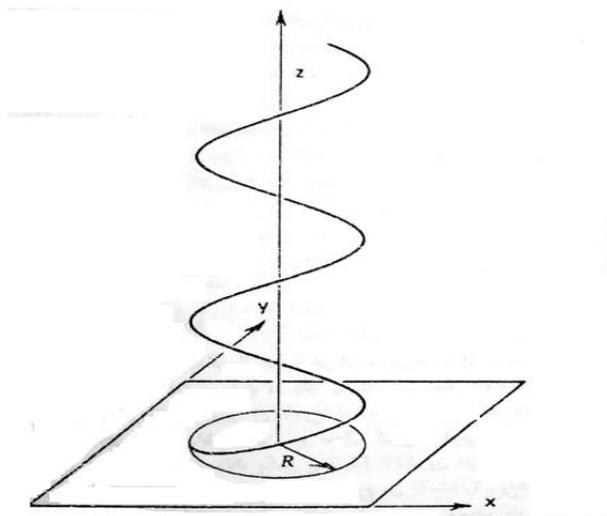
$$\omega_c = \frac{eB}{m}$$

وبغض النظر عن الطاقة الحركية للالكترون حيث الطاقة الحركية تنظم مقدار نصف قطر المدار في
 الفضاء الحقيقي.

ان التردد الزاوي السايكلوتروني ω_c يقع ضمن الترددات اللاسلكية أو ترددات الموجات الدقيقة للطيف
 الكهرومغناطيسي وللمجالات المغناطيسية التي يمكن بلوغها عملياً عادة . أي أن:

$$v_c (Hz) = \frac{\omega_c}{2\pi} \simeq (28 \times 10^9 \text{ coul } kg^{-1}) B \dots\dots\dots (120)$$

حيث تكون شدة الحث للمجال المغناطيسي B بوحدات مجال كهربائي مقسومة على السرعة .
 فلو كانت B تساوي كيلو كاوس واحد أي : 0.1 تسلا فان v_c تساوي $28 \times 10^9 \text{ Hz}$ أو 2.8 GHz
 حيث كيكاهرتز تعادل ١١٠ هرتز (نبذبة لكل ثانية) . ان هذا التردد ($28 \times 10^9 \text{ Hz}$) يقع ضمن
 مدى الموجات الدقيقة (microwaves).



الشكل (12) مسار شحنة في مجال مغناطيسي ثابت B يوضح اتحاد حركة دائرية منتظمة وحركة في
 خط مستقيم . محصلة هاتين الحركتين تسمى حركة حلزونية أو لولبية (helix motion)

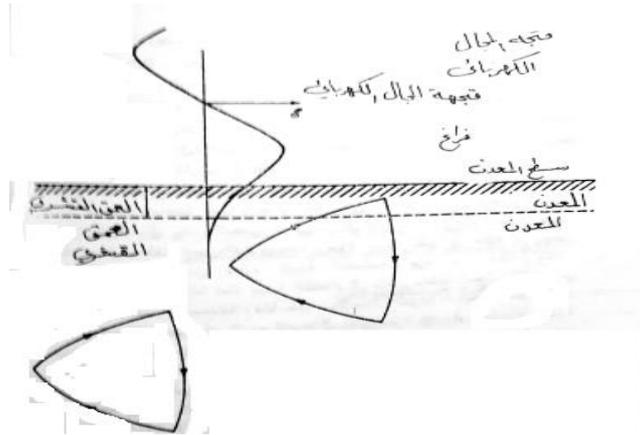
وقد يكون مفيداً أن نذكر هنا ان العادة جرت الى تعريف كتلة فعالة خاصة بالتردد السيكلوتروني وتسمى الكتلة الفعالة السيكلوترونية m_c^* (Cyclotron effective mass) فضلا عن الكتلة الفعالة أو الكتلة الديناميكية المؤثرة للالكترون m^* بصورة عامة تختلف الكتلة الفعالة للالكترون m^* في المعادن عن كتلة الالكترون الحر m حيث ان الاختلاف ناشيء عن تفاعل الالكترون وشبيكة المعدن . ان النسبة $\frac{m^*}{m}$ للمعادن القلوية (K,Na,Li) تكون عادة أكبر من الواحد حيث تتراوح بين (1.1 و 1.2) وتساوي واحداً للنحاس بينما تكون المعدن الخارصين (Zn) حوالي 0.85 .

ان كتلة الالكترون السيكلوترونية (m_c^*) هي صفة المدار وليست صفة لحالة الكترونية خاصة . وعلى هذا الأساس لاتكون المعادلة (120) صحيحة تماماً لانها مستنتجة من المعادلة (117) بافتراض أن m تمثل كتلة السكون للالكترون والاصح هو أن m يجب أن تمثل الكتلة السيكلوترونية (m_c^*) .

3-18 الرنين السيكلوتروني

رأينا في البند السابق كيف يمكن للالكترون حر أن ينجز حركة في مدار دائري وبتردد زاوي سيكلوتروني (أو مداري) ω_c تحت تأثير مجال مغناطيسي استاتيكي منتظم B ويكون طبيعياً ان نقترح ان مثل هذه الحركة الدورية للالكترون يمكن اكتشافها بواسطة الرنين مع مجال كهرومغناطيسي ذي تردد مناسب ان الشرط الأساسي لتحقيق ذلك يكمن في قابلية الالكترون على انجاز دورة واحدة في الأقل في مداره الدائري قبل ان يعاني أي نوع من الاستطارة . ولكن قد يكون تحقيق هذا الشرط صعباً حيث تعاني الالكترونات بعض الاستطارات التي يتعذر عليها اجتنابها مثل استطارتها بواسطة الفونونات وعيوب البلورة حتى اذا كانت البلورة مثالية تقريباً عند درجات حرارة وأطئه . ومهما يكن من أمر ، ولكي يستطيع الكترون الحركة خلال الجزء المهم من المدار المغناطيسي الدائري قبل أن يستطير يجب ان يكون $(\omega_c \tau_m)$ أكبر من الواحد حيث (τ_m) يمثل متوسط الزمن الحر للالكترون.

وعند تسليط اشارة كهرومغناطيسية (*electro magnetic signal*) أي مجال كهرومغناطيسي لموجات دقيقة على معدن بحيث تنتقل خلاله بموازاة سطحه تخترق تلك الاشارة المعدن إلى مسافة قصيرة جداً فقط . ان هذه الظاهرة تمثل التأثير القشري التي تعلمنا ان الموجة الضوئية تنعكس من سطح معدني ، ان اعظم طول للمسافة التي تخترقها الموجة الكهرومغناطيسية هو العمق القشري ، والان تأمل ما يحدث عند تسليط مجال مغناطيسي استاتيكي منتظم بموازاة سطح المعدن وعمودياً على اتجاه متجه المجال الكهربائي للموجة الكهرومغناطيسية الدقيقة وعند تسليط مجالات مغناطيسية واطئة ستكون مدارات الالكترون كبيرة مقارنة بالعمق القشري للمعدن ان ذلك يعني أن معظم الالكترونات المتحركة في مدارات في باطن المعدن لا تشعر أبداً بتأثر مجال الموجة الكهرومغناطيسية الدقيقة كما في الشكل (13).



الشكل (13) التردد السيكلوتروني في معدن المجال المغناطيسي موازي لسطح المعدن ولكن عمودي على متجة المجال الكهربائي

ومهما يكن الأمر فان بعض الالكترونات المدارية وتحت تأثير شدة مجال مغناطيسي مناسبة ، سوف تقحم مدة وجيزة الى داخل منطقة تأثير المجال الكهربائي (العمق القشري) قبل ان ترتد غائصة مرة ثانية الى باطن المعدن الخالي من أي تأثير للمجال الكهربائي ان وجود الالكترون في منطقة العمق القشري مدة وجيزة يسبب تغيراً في حالته إذ يتعجل خلال جزء واحد من مداره نتيجة امتصاصه جزءاً من طاقة الاشارة الكهرومغناطيسية. وهكذا تعاد عملية الاقترام الى داخل منطقة المجال الاكهربائي مدة وجيزة وبمدارات مختلفة. فاذا كان تردد مجال الموجة الدقيقة ω متزامناً هو وتردد مدارية الالكترون أي التردد الزاوي السيكلوتروني ω_c (أو مضاعفات صغيرة لـ ω_c) فان معدل الامتصاص يكون أعظم ما يمكن أن يكون عليه أي يكون تفاعلاً رنينياً بين الموجة الدقيقة والالكترون المداري ونحصل بذلك على الرنين السيكلوتروني أي ان :

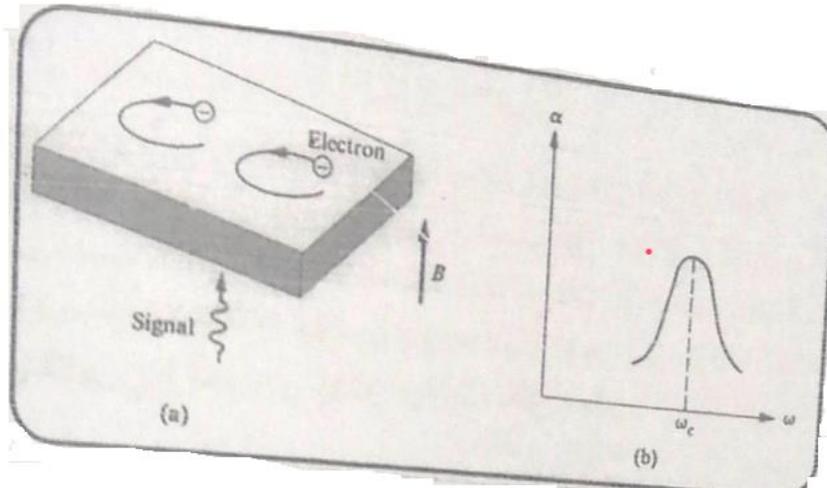
$$\omega = \omega_c \quad \dots \dots \dots (121)$$

المعادلة (121) تمثل شرط الرنين السيكلوتروني . ان تحقق شرط الرنين السيكلوتروني يعني ان كل الكترون يتحرك تزامنياً مع موجة الاشارة الكهرومغناطيسية خلال الدورة ولذلك يستمر الامتصاص خلال الدورة بكاملها. وعلى النقيض من ذلك . عندما لا يتحقق شرط الرنين السيكلوتروني . وهذا يعني أن الالكترون يكون متطابق أو منطبق الطور مع موجة الاشارة الكهرومغناطيسية خلال جزء فقط من الدورة الواحدة ، وخلال زمن ذلك الجزء يمتص الالكترون طاقة من الموجة الكهرومغناطيسية . اما خلال الجزء الباقي من الدورة الواحدة فيكون الالكترون مختلف أو متفاوت الطور (*out of phase*) بالنسبة للموجة

الكهرومغناطيسية ولذلك يرجع طاقة الى الموجة . الشكل (14) يبين سلوك منحنى الامتصاص (معامل الامتصاص) بوصفه دالة للتردد الزاوي للموجة الكهرومغناطيسية.

ان توافر اعداد كبيرة من الكترونات تمتلك ترددا مداريا ω_c مساو التردد مجال الموجة الدقيقة ω عند تسليط مجال مغناطيسي أستانتيكي ذي شدة مناسبة على معدن يسبب زيادة توصيلية ذلك المعدن حيث يظهر توصيلية عالية . أن ذلك يظهر تحريبياً بشكل انخفاض مفاجيء (حاد) في امتصاص الموجة الدقيقة عند سطح المعدن وعلى هذا الأساس يؤهلنا تغيير شدة المجال المغناطيسي وملاحظة تغير الموجة الدقيقة الى قياس الترددات المدارية المهمة في المعدن . وبعبارة اخرى ان تجارب الرنين السيكلوتروني تعتمد أساساً على امتصاص المعدن (أو شبه الموصل) طاقة ذات ترددات لاسلكية (*radio frequency*) عند تردد زاوي ω عندما ينظم حثاً مغناطيسي أستانتيكي منتظم الاستمرار لجعل ω تتطابق هي والتردد السيكلوتروني ω_c

يستفاد من تجارب الرنين السيكلوتروني لقياس كتلة الالكترون السيكلوترونية الفعالة m_c^* في المعادن وأشباه الموصلات، وكما قلنا سابقاً . يمكن تعيين قيمة التردد الزاوي السيكلوتروني من منحنى الامتصاص وبتعويض تلك القيمة وقيمة الحث المغناطيسي و في المعادلة ($\omega_c = \frac{eB}{m}$) يسمح لنا من حيث المبدأ . في الاستدلال على معلومات حول الكمية الممتدة (*tensor*) للكتلة الفعالة لالكترون عند طاقة فيرمي أي الكتلة الفعالة السيكلوترونية (m_c^*) أن مدى الدقة في تعيين (m_c^*) يعتمد على مدى دقة تعيين وقياس الحث المغناطيسي B ومدى تجانسيتها عبر النموذج المراد دراسته . وفي الواقع ان نظرية الرنين السيكلوتروني معقدة جداً في المعادن أشباه الموصلات وقد حاولنا في هذا البند ذكر الأساس الفيزيائي لهذه النظرية من غير دخول في تفاصيل رياضية.



الشكل (14) (a) حركة السيكلترون (b) معامل الامتصاص كدالة للتردد الزاوي للموجة الكهرومغناطيسية.

(3-19) تأثير هول

يعد تأثير هول أحد التأثيرات الحاصلة من تسليط مجال مغناطيسي على معدن وهو ناشيء عن الكترونات التوصيل . ان وجود معدن تحت تأثير مجال كهربائي استاتيكي طولي E_x (باتجاه المحور السيني) ومجال مغناطيسي استاتيكي مستعرض B_z (باتجاه المحور العيني Z) يؤديان الى نشوء مجال كهربائي عبر وجهين من المعدن باتجاه المحور الصادي يسمى مجال هول ξ_H .

أولاً الوضع قبل تسليط مجال مغناطيسي يسري تيار كهربائي باتجاه x الموجب وهذا يعني أن إلكترونات التوصيل تتساق بسرعة v باتجاه محور x السالب. عندما يتم تسليط المجال المغناطيسي، فإن قوة لورنتز $F_L = e (v \times B)$ تسبب انحراف الإلكترونات إلى أسفل، كما هو موضح بالشكل (15). ونتيجة لذلك تتراكم الإلكترونات على السطح السفلي مكونة شحنة سالبة صافية هناك. وبنفس الوقت تظهر شحنة موجبة صافية على السطح العلوي، وذلك بسبب النقص في الإلكترونات هناك. هذا الاقتران من الشحنات الموجبة والسالبة السطحية ينشأ مجالاً كهربائياً للأسفل، وهذا يُسمى مجال هول (*Hall field*) ξ_H

لحساب مجال هول نرى أن قوة لورنتز F_L التي تنتج تراكم الشحنات في المكان الأول تكون باتجاه y السالب وتأخذ القيمة:

$$F_L = -e v_x \times B$$

حيث تم وضع الإشارة لكي تكون سالبة، وتتطابق مع الشكل (تذكر v_x بما أنها تتجه لليسار سالبة). الآن المجال المتولد بواسطة الشحنات السطحية يُنتج قوة تعاكس قوة لورنتز . تستمر عمليات التراكم الشحني حتى تلغي قوة هول تماماً قوة لورنتز، وهكذا فإنه في الحالة المستقرة فإن

$$\begin{aligned} F_H &= F_L \\ -e\xi_H &= -e v_x B \\ \therefore \xi_H &= v_x B \end{aligned}$$

وهو مجال هول . ومن المناسب أن تعبر عن ذلك بدلالة كميات مقاسة ولهذا الغرض فإن v_x يعبر

$$\begin{aligned} v_x &= \frac{J_x}{-ne} \quad \text{وهذا يؤدي الى} \quad J_x = -nev_x \\ \therefore \xi_H &= -\frac{1}{ne} J_x B_z \quad \dots \dots \dots (122) \end{aligned}$$

وفي الحقيقة . ان مجال هول ξ_H هو المجال الكهربائي E_y عندما لا يستطيع التيار الكهربائي التدفق بالاتجاه الصادي اي ان J_y يساوي صفراً لان v_y تساوي صفراً ولذلك يكون E_y بالنظام الدولي (SI) ويعطى بالعلاقة الاتية:

$$E_y = -\frac{1}{ne} J_x B_z \quad \dots \dots \dots (123)$$

وهكذا يتناسب مجال هول مع كل من التيار والمجال المغناطيسي ثابت التناسب $\frac{\xi_H}{J_x B_z}$ يُعرف باسم معامل او ثابت هول *Hall constant* ويشار إليه بالرمز R_H .

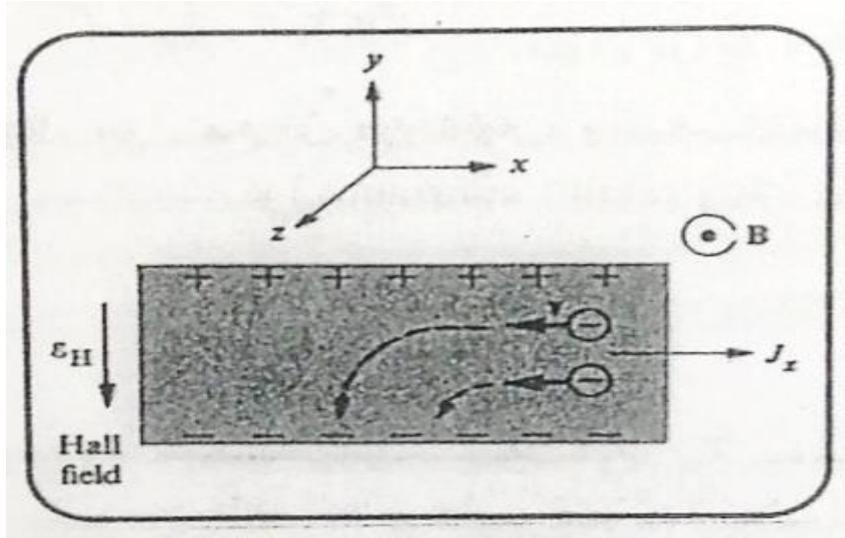
ولذلك يعطى معامل هول R_H حسب نظام (SI) بالعلاقة الآتية:

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B_z} = -\frac{1}{ne} \dots \dots \dots (124)$$

وفي نظام (CGS) يعطى بالعلاقة

$$R_H = -\frac{1}{nec} \dots \dots \dots (125)$$

ويكون معامل هول R_H كمية سالبة للإلكترونات الحرة وكمية موجبة للشحنات الموجبة.



الشكل (15) مجال هول

3-20 اخفاقات نموذج الالكترون الحر المكمى

لقد ناقشت في هذا الفصل بإسهاب نموذج الالكترون الحر الكمي ورأينا كيف انه نموذج لا يثمن حيث يقدم لك بعض التبصر في خواص كثير من المواد الصلبة ويمكن بموجبه تفسير كثير من خواص معدنية المقيسة مثل الحرارة النوعية والتوصيلية الحرارية والتوصيلية الكهربائية والديناميكا الكهربائية - علم التحريك الكهربائي - (electrodynamics) للمعادن في القوى الخاصة من التيارات الكهربائية ، وعلى الرغم من ذلك يعد نموذج الالكترون الحر المكمى نموذجاً خاماً (غير كامل الاتقان) وتقريباً له حدوده التي يكون عندها عاجز عن الاجابة عن بعض الأسئلة المتعلقة بالمواد الصلبة بصورة عامة وتفسير بعض الخواص المعدنية بصورة خاصة .

من أهم الصعوبات التي وجهت نموذج الالكترون الحر المكمى

أولاً: عجز نموذج الالكترون الحر الكمي عن تمييز بين المعادن (metals) واشباه المعادن (semimetals) واشباه الموصلات (semi conductors) والعوازل (insulators). أن ذلك يعني عجز نموذج الالكترون الحر عن تفسير سبب تبلور بعض العناصر الكيميائية لتكون موصلات جيدة للكهربائية وليكون بعضها مواد عازلة فضلاً عن وجود مواد صلبة شبه موصلة أو شبه عازلة ذات صفات كهربائية متأرجحة بين الصفات الكهربائية للمواد الموصلة والمواد العازلة وتتغير بوضوح تبعاً لتغير درجة الحرارة. فمثلاً تكون التوصيلية لكهربائية لمعدن نقي عند درجات حرارة منخفضة جداً (1K) حوالي 10^{10} لكل (أوم . متر) بينما تنخفض التوصيلية الكهربائية لعزل جيد وتبلغ حوالي 10^{-18} لكل (أوم . متر) . وعلى الرغم من ان هذا الانخفاض في التوصيلية الكهربائية لا يكون حاصلًا من نقص في حركية الالكترون إذ إن كثيراً من العوازل تعد موصلات ضوئية (Photo Conducters) . من ناحية أخرى تتراوح التوصيلية الكهربائية للمواد شبه الموصلة بين 10^5 و 10^{-5} لكل (أوم . متر) . يتضح من ذلك. على الرغم من وجود الالكترونات في جميع هذه المواد. ان التباين في قيم التوصيلية الكهربائية للمواد الصلبة يكون حوالي 10^{28} وهو يمثل أوسع مدى لتغير صفة فيزيائية للمواد الصلبة . ان السؤال المهم الذي له علاقة بالتوصيلية الكهربائية هو كيف تستجيب الكترولونات المادة الصلبة عندما يسلب عليها مجال كهربائي خارجي ؟

ثانياً : افترض نموذج الالكترون الحر الكمي ان التوصيلية الكهربائية لاي معدن تتناسب فقط هي وتركيز الالكترونات n (كما ورد في المعادلة (٩) وتتساوى بقية المقادير مثل m, τ_m لكافة المعادن. ان هذا الافتراض يؤدي الى عدم تمكننا من استخلاص أي استنتاج محدد لاي تناقض بين القيم التجريبية والقيم النظرية بسبب عدم معرفتنا لقيم m, τ_m . لكل معدن . فعلى سبيل المثال . وعلى الرغم من التركيز العالي للالكترونات. تكون التوصيلية الكهربائية للمعادن الثنائية التكافؤات (divalent) مثل Zn, Cd, Be ، الخ وللمعادن الثلاثية التكافؤات (trivalent) مثل In, Al اقل من التوصيلية للمعادن الاحادية التكافؤ (monovalent) مثل Au, Ag, Cu ذات الكثافة الالكترونية الصغيرة نسبياً. ان هذا يثير تساؤلاً عن العلاقة بين الكترولونات التوصيل في معدن والكترونات التكافؤ في ذرات معدنية حرة.

ثالثاً : ان بعض المعادن تظهر قيماً موجبة المعاملات هول كما في Cd, Zn, Be على سبيل المثال ان نموذج الالكترون الحر (الكلاسيكي والمكمى) لا يستطيع تفسير سبب ظهور مثل هذه القيم الموجبة لأنه يتنبأ بقيم سالبة المعاملات هول ولجميع المعادن.

رابعاً : ان كثيراً من خواص النقل (transport properties) وخاصة النقل المغناطيسي (magnetotransport) تشير الى ان سطح فيرمي يكون غير كروي الشكل في أغلب الاحيان وهذا يتعارض هو وتنبؤ نموذج الالكترون الحر المكمى الذي يعد سطح فيرمي سطحاً كروياً.

خامساً : ان الدالات الموجية الدورية للالكترون الحر والمذكورة في المعادلات $\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$ و $\psi_K(\vec{r}) = V^{-\frac{1}{2}} \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$ تمتلك اكبر ما يمكن من كثافة الاحتمالية $|\Psi| = 1$ والبدیهی أن يكون ذلك غير منسجم مع تصورنا للشبيكة بوصفها تركيباً دورياً وان دوريته (Periodicity) يجب ان تنعكس على توزيع كثافة الاحتمالية للالكترون الحر . فعلى سبيل المثال، قد يكون معقولاً ومقبولاً أن نتوقع كثافة احتمالية أكبر لوجود الكترون قرب ايون الشبيكة الموجب من كثافة احتمالية وجوده في مناطق أخرى من الشبيكة.

ان معظم الصعوبات التي واجهت نموذج الالكترون الحر المكمى ناشئة عن الافتراضات الخاصة بعمليات التشتت التي يعاني منها الكترون التوصيل، عندما يكون ضروريا اقتراح تلك الفرضيات لتفسير بعض الصفات المعدنيه. وفي نموذج حساب التوصيليه الكهربائيه على اساس ان اي لب ابوب موجب من معدن يتصرف كأنه موقع او مركز للاستطارة المرنة وعلاوة على ذلك، أن القيمة الفعلية للتوصيليه الكهربائيه في معدن تكون متعارضه هي والافتراض بوجود عملية الاستطاره المرنة.

ان هذا يعني وجود تباعد الى حد كبير بين القيمه الفعلية والعلاقة النظرية غير الدقيقة بين التوصيليه الكهربائيه ودرجة الحرارة المتنبأ بها على اساس الاستطارة المرنة ، ومع امكانيه الافتراض بتراكب عمليات الاستطارة غير المرنة (بسبب الفونونات وعيوب البلورة) على نموذج يجب اولا تفسير كيفيه امكان امتلاك الالكترونات - في حالات كم معينة - متوسط مسار حر لا نهايه له عند غياب عمليات الاستطارة غير المرنة . ان هذه الصعوبات وغيرها يمكن حلها بوساطة منها اكثر شمولا وتعقيدا من

نموذج الالكترون الحر المكمي بحيث تستطيع الأخذ بنظر الاعتبار التفاعل بين الكتروونات التوصيل والشبيكة الدورية (لباب الايونات الموجبة) وتدعى هذه اكثر شمولا وتعقيدا من نموذج الالكترون الحر المكمي بحيث تستطيع الاخذ بنظر الاعتبار التفاعل بين الكتروونات التولي والشبيكة الدورية (لباب الايونات الموجبه) وتدعى هذا النظرية بنظريه الانطقه (bands theory) وسوف نتطرق، اليها في الفصل القادم.