الفصل الخامس: الإلكترونات الحرة

النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة
نظرية درود
نموذج لورنتز
فشل النظرية الكلاسيكية
احصاء فيرمي ديراك للإلكترونات الحرة في ثلاث ابعاد
طاقة فيرمي
كثافة الحالات النوعية الالكترونية

مقدمة:

أن عناصـــر المواد الصـــلبة تحتوي إما على أيونات موجبة او ســـالبة أو على الكترونات. فإذا أثر مجال كهربائي أو مغناطيسي على هذه الاجسام المشحونة، فأن حركتهم سوف تتأثر حيث تفقد الصفة العشوائية في الحركة وتصبح ذات حركة اتجاهية.

أهم العوامل التي تؤثر على حركة حاملات الشحنة في المواد الصلبة هي:

1- طاقة الكترونات التكافؤ الموجودة في الغلاف الخارجي الالكترونات للذرة.
2- حركة برم الالكترونات في الذرة.
3- الهسترة التي تصحب المجال الكهربائي والمغناطيسي *Hysteresis*
4- البنية البلورية للمادة الصلبة

التوصيل الكهربائي للمواد الصلبة:

يعرف التوصـيل الكهربائي في المواد الصـلبة على أنه قابلية انتقال الشـحنة الكهربائية من موقع إلى موقع آخر وتعتمد هذه على الأيونات والتي تتوقف قابلية حركتهم على نوع المادة الصـــلبة المكونة لهم والالكترونات وكذلك الفراغات الالكترونية *Electronic Vacancy* .

- ✓ تتكون الفراغات الإلكترونية في البنية البلورية ذات الأواصر التساهمية في حالة فقدان أحد الالكترونات من المزدوج الالكتروني للآصرة.
- ✓ كما يتكون الفراغ الالكتروني في المواد ذات الأواصـر الأيونية عند كسـر الاصـرة الأيونية فيتكون في هذه الحالة الكترون حر *Free electron* وفجوة *Hole* وتعتبر الفجوة شـــحنة موجبة على الرغم انها في الحقيقة نقص في الشحنة السالبة ضمن البنية البلورية.
- ✓ في التوصيل الايوني تكون حاملات الشحنة *charge carries* إما أيونات سالبة أو أيونات موجبة.
- ✓ أما في التوصيل الالكتروني للمعادن تكون حاملات الشحنة هي الإلكترونات.

ويرمز لمعامل التوصـيل الكهربائي σ وهو حاصـل ضـرب عدد حاملات الشـحنات (n) ومقدار الشحنة q والتي تحملها حامل الشحنة والقابلية الحركية لحاملات الشحنة (μ) *mobility*، أي أن:

$$\sigma = nq\mu$$

تصنيف المواد الصلبة بالاعتماد على معاملات توصيلها الكهربائي:

1- الموصـــلات (مواد جيدة التوصـــيل الكهربائي) وهي المواد الفلزية (المعدنية) مثل النحاس الذي يكون معامل توصيله الكهربائي بحدود $(10^7\ ohm^{-1}m^{-1})$.
2- اشباه الموصلات مثل السليكون والجرمانيوم وكبريتيد الرصاص الذي معامل توصيله بحـــــدود $(10^2\ ohm^{-1}m^{-1})$.
3- مواد رديئة التوصيل الكهربائي أو عازلة كهربائية مثل الابونيت ومعامل توصـيله بحـــــــدود $(10^{-8}\ ohm^{-1}m^{-1})$.

التوصيل الالكتروني في الفلزات:

يمتاز المعدن من وجهة النظر الفيزيائية بامتلاكه سطح فيرمي. ومن الخواص الشائعة للفلزات

- توصيلها الكهربائي والحراري الجيد.
- تتميز بالمتانة *Strength* له متانة عالية عادةً (ذرات الجوار الأول كثيرة وبذلك تتكون اواصر وفرتها تجعل متانة المعدن عالية).
- لمعان و مطاوع للطرق والسحب و كثافة عالية
- تمتاز بالعاكسية الضوئية *Optical reflectivity* المسؤولة عن تمييز الفلزات بمظهرها البراق.
- ومن بين هذه الصفات نقطة الانصهار والكثافة والصلابة والصلادة وقابلية الطرق.

تتبلور المعادن الصلبة عادة بثلاث تراكيب هي

- تركيب *bcc* مثل معدن اليثيوم *Li*
- وتركيب *fcc* مثل معدن النحاس *Cu*
- وتركيب *hcp* مثل معدن الزنك *Zn*

تعتمد الصفات الفيزيائية للفلزات (المعادن) على:

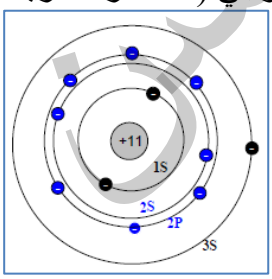
- البنية الذرية
- والمتغيرات الذرية *Atomic Parameters* لذرات الفلزات واهمها عدد الكترونات التكافؤ *Valance electrons* لكل ذرة.

ومن البديهي ان تشذ اعداد قليلة من المعادن عن الأكثرية الساحقة حيث نجد معادن الكاليوم *Ga* ومعدن الزئبق *Hg* يمتلكان نقطة انصهار واطئة. ان كلا من هذين المعدنين يمتلك تركيباً بلورياً غير اعتيادي ويعتقد ان الكترونات التكافؤ لا تسهم كلها في عملية الترابط في هذين المعدنين عندما يكونان في حالة الصلابة. علماً ان الزئبق يتجمد عند (-36.9 درجه مئوية). بينما الكاليوم ينصهر عند درجة أعلى من درجة حرارة الغرفة قليلاً (درجة انصهاره 29.6 درجة مئوية). والصورة التالية توضح ذوبان معدن الغاليوم بدرجة حرارة جسم الإنسان.

الكترونات التكافؤ وهي الالكترونات التي تشغل الغلاف الخارجي للذرة الحرة التي تستعمل لربط الذرات بعضها ببعض لتنشأ بلورة. أما عدد الكترونات التكافؤ فيختلف من عنصر إلى آخر ولكن يكون دائما أقل من العدد اللازم لإشباع او ملء الغلاف الخارجي لذرة حرة.

منشأ إلكترونات التوصيل:

ابسط أنواع المعادن هو الصوديوم *Na* ذو تركيب *bcc* وسنفرض بانه لدينا غاز صوديوم عبارة عن مجموعة من ذرات حرة متعادلة الشحنات كل ذرة تملك *(11)* الكترون *($Na: 1s^2\ 2s^2 2p^6 3s$)* وتتوزع مدارياً حول النواة ونلاحظ ان الالكترون الأخير *3s* وحده في المدار الخارجي (القشرة الذرية الثالثة) والذي يكون مقيداً بصورة غير محكمة (او غير مستقرة) بينما بقية الالكترونات العشرة *$1s^2\ 2s^2 2p^6$* والتي تمثل **الكترونات اللب او الكترونات القلب للذرة** تحتل القشرة الذرية الأولى والثانية والتي يحتوي عليها التركيب المستقر.



الان عند تقريب ذرات الصوديوم الحرة بعضها من بعض لتشكيل معدن الصوديوم. في حالة الصلابة تتراكب كل ذرتين متجاورتين او تتشابك قليلاً وهذا يعني ان الكترون التكافؤ لذرة ما *3s* لم يعد مقيداً لأيون خاص بمفرده بل يكون منتمياً في الوقت نفسه الى كلا الايونين المتجاورين *Na^+* . ويمكن تعميم هذه الفكرة لتشمل كل الذرات التي تؤلف بلورة صوديوم كاملة. اذ باستطاعة هذه الالكترون والالكترونات المشابهة له الحركة من ايون الى ايون اخر مجاور له ثم الى ايون اخر مجاور للأيون الأخير وهكذا. ان هذا الالكترون المتنقل الذي يدعى الكترون تكافؤ يصبح نفسه ما نسميه الكترون توصيل في المعدن.

الكترونات التوصيل: جميع الكترونات التكافؤ لذرات المعدن المتشابكة تصبح الكترونات توصيل في البلورة الحاصلة من تلك الذرات. وهذه الالكترونات تستطيع حمل تيار كهربائي تحت تأثير مجال خارجي. أي ان التوصيل يكون ممكناً عند توافر اعداد كبيرة من الالكترونات غير المقيدة وغير المحصورة في مكان او موضع معين وغير المرتبطة بذرة خاصة بل تنتشر في كل البلورة المعدنية ولهذا سميت هذه الالكترونات بإلكترونات التوصيل.

أي انه يطلق على الكترونات التكافؤ لذرة حرة **بإلكترونات التوصيل** في الفلزات البسيطة مثل الصوديوم والليثيوم والفلزات الثمينة مثل الذهب والفضة والنحاس.

ان عدد الكترونات التوصيل في فلز لوحدة الحجوم يساوي عدد الكترونات التكافؤ لذرة الفلز الحرة مضروبة في عدد الذرات لوحدة الحجوم، ويعبر عن ذلك رياضياً بـ

$$n = Z\left(\frac{\rho}{M}\right)N_A$$ **(اعداد الكترونات التوصيل او التركيز الالكتروني)**

حيث ان: Z التكافؤ الذري، ρ كثافة الفلز، M الوزن الذري للفلز، N_A عدد أفوكادو.

مع الاخذ بنظر الاعتبار فيما اذا كانت الذرة أحادية التكافؤ او ثنائية التكافؤ حيث:

- **في الذرات الأحادية التكافؤ** مثل البوتاسيوم k ، النحاس C_u ، الذهب A_u : يكون عدد الكترونات التوصيل مساوياً لعدد الذرات الأحادية التكافؤ.
- **في الذرات ثنائية التكافؤ** مثل الزنك Z_n ومغنيسيوم Mg و الكادميوم Cd: يكون عدد الكترونات التوصيل مساوياً لضعف عدد الذرات المشاركة في تكوين المعدن (أي ضعف عدد الذرات).

غاز الالكترون الحر: يطلق على الكترونات التوصيل مصطلح **الغاز الالكتروني الحر *free electron gas*** وذلك بسبب اعتبار حركة الكترونات التوصيل بكل حرية داخل البلورة وهذا يشبه حركة ذرات الغاز المثالي في حيز مغلق.

يختلف الغاز الالكتروني الحر في الفلز عن الغازات الاعتيادية ببعض الصفات المهمة:

1- يكون الغاز الالكتروني الحر ذا شحنة سالبة بينما تكون جزيئات الغاز الاعتيادية متعادلة الشحنة في الغالب ولذلك يمكن اعتبار الغاز الالكتروني الحر في فلز مثل بلازما *Plasma* مادة عالية التأين، فيها اعداد متساوية من النويات الذرية المؤينة والالكترونات الحرة.

2- - يكون تركيز الالكترونات في المعادن **كبيراً جدا** حوالي 2×10^{28} لكل متر مكعب، حيث يعتمد تركيز الالكترونات (اي كثافة الغاز الالكتروني الحر) على مواقع الذرات الفلزية في الجدول الدوري بينما يكون تركيز الغاز الاعتيادي حوالي 10^{25} جزيئة لكل متر مكعب.

نظريات الغاز الالكتروني الحر (نظريات الإلكترونات الحرة):

أن خاصية التوصيل الكهربائي والحراري للمواد الفلزية تعتمد على الكترونات التكافؤ او الغاز الالكتروني الحر. وقد وضعت نظريات مختلفة لتفسير تصرف الغاز الالكتروني الحر في المواد الفلزية (المعدنية). ولقد تطورت هذه النظريات ومرت بثلاثة مراحل:

1- **النظرية الكلاسيكية للغاز الالكتروني الحر:** وضعت من قبل العالمين درود *Drude* ولورنتز *Lorentz* وقد افترضا فيها أن الفلزات تحتوي الكترونات حرة تخضع في حركتها لقوانين الميكانيك الكلاسيكي.

2- **النظرية الكمية للغاز الالكتروني الحر:** وضعها العالم سمرفيلد *Sommerfeld* عام 1928 حيث فرض بان الالكترونات الحرة في الفلزات تخضع لقوانين ميكانيك الكم.

3- **نظرية الحزم:** وقد درست من قبل العالم بلوخ *Bloch* عام 1928 وكرونك وبني - *Kronig Penney* حيث اعتبروا حركة الالكترونات في مجال جهد دوري *Periodic Potential field* ناشئ عن الشبيكة. وسنشرحها في الفصل القادم.

الصفات الأساسية للمعادن: في درجة حرارة الغرفة يمتاز المعدن

1) يخضع لقانون اوم $(J = \sigma \vec{E})$ عند ثبوت درجة الحرارة.
2) موصل جيد للكهربائية $\sigma = 10^6 - 10^8\ (\Omega\ .\ m)^{-1}$
شبه الموصل $\sigma = 10^{-4} - 10^5 (\Omega\ .\ m)^{-1}$
المادة العازلة $\sigma = 10^{-16}\ (\Omega\ .\ m)^{-1}$
3) جيد التوصيل للحرارة: وذلك لإمتلاكه توصيلية حرارية الكترونية عالية (K_{el})
4) النسبة بين التوصيلية الحرارية الالكترونية الى التوصيلية الكهربائية يدعى عدد لورنس (يعرف بقانون وايدمان – فراتر)

$$L = \frac{K_{el}}{\sigma T} = 2.45 \times 10^{-8}\ watt - ohm/deg^2$$

5) عند درجات الحرارة الواطئة تبلغ قيمة التوصيلية الكهربائية قيمة الهضبة حيث يكون لتأثير الشوائب وعيوب الشبيكة دورها الأساسي في التحكم وضبط تلك القيمة. علماً ان المقاومية الكهربائية (المقاومة الكهربائية النوعية) هي مقلوب التوصيلية الكهربائية $\left[\rho\ (\Omega.m) = \frac{1}{\sigma}\ (\Omega.m)^{-1}\right]$.
وحيث ان اسهام شوائب المعدن وعيوب الشبيكة في المقاومية الكهربائية هو كمية ثابتة عند جميع درجات الحرارة بموجب قاعدة ماثيزين *Mathiessen* التي تنص على ان المقاومية الكهربائية العائدة الى الشوائب لا تعتمد على درجة الحرارة عندما يكون تركيز الشوائب صغيراً.

$$\rho = \rho_o + \rho(T)$$

حيث ρ_o تمثل اسهام الشوائب في المقاومية الكهربائية وهي كمية ثابتة لا تتغير بتغير درجة الحرارة. اما $\rho(T)$ فتمثل المقاومية الكهربائية لمعدن نقي خال من الشوائب وهو يعتمد على درجة الحرارة ويعود الى المقاومية الناجمة عن حركة الشبيكة وقيمته تتناقص للصفر عند $0K$ وبهذا تقترب التوصيلية الكهربائية للمعدن النقي من اللانهاية عند $0K$.

6) تتناقص المقاومية الكهربائية (المقاومة الكهربائية النوعية) (ρ) تبعاً لزيادة الضغط لمعظم المعادن. علماً ان المقاومية الكهربائية (المقاومة الكهربائية النوعية) هي مقلوب التوصيلية الكهربائية $\rho\ (\Omega.m) = \frac{1}{\sigma}\ (\Omega.m)^{-1}$
7) تسهم التأثيرات في المقاومية الكهربائية في كل من السبائك والمعادن ذات المغناطيسية الحديدية أي الفيرومغناطيسية.
8) عند درجات حرارة واطئة جدا يصبح نصف عدد العناصر المعدنية تقريبا موصلات فائقة.
9) تكون الحرارة النوعية الالكترونية والقابلية البارامغناطيسية لغاز الكتروني حر صغير جداً. لكن الحرارة النوعية الالكترونية تتناسب مع درجة الحرارة بالكلفن بينما القابلية البارامغناطيسية تبقى ثابتة عن تغيير درجة الحرارة.

التوزيع الكلاسيكي للسرع (توزيع ماكسويل - بولتزمان):

إن احدى أهم تطبيقات قانون توزيع ماكسويل - بولتزمان هي ايجاد سرعة الجزيئية في الغاز. وبما أننا اعتبرنا أن الغاز الالكتروني الحر يشـــابهه الجزيئية في الغاز، فعليه نحاول الان ايجاد ســـرعة الغاز الالكتروني الحر. أن الجزيئات في الغاز المثالي تتفاوت قيم ســـرعاتها بين الصـــفر ومالا نهاية، ولكن لمعظمها سرعة متوسطة تعبر عن حالة الغاز. قد تتغير سرعة أي جزيئة نتيجة لتصادمها مع غيرها او مع جدران الوعاء ولكن يبقى ثابتة عدد الجزيئات التي لها سـرع في المدى v و $v + dv$ ويظل هذا العدد لا يتغير مع الزمن. ولأجل حساب عدد الجزيئات الواقعة ضمن المدى v و $v + dv$ يجب علينا أن نعتبر الغاز في حالة اتزان حراري أي أن درجة حرارته ثابتة. وكذلك خضـــوع الجزيئات لقوانين الاحتمالية بسـبب الحركة العشـوائية للجزيئات. **حيث أن (S) تمثل الانطلاقspeed (مقدار الســرعة)** أي سرعة الاتجاهية وهي القيمة العددية للسرعة V ولذلك يمكن كتابة:

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

وعلى هذا الأساس تكون احتمـــــالية الانطـــلاق s بغض النظـر عن اتجاه هذا الانطلاق في المدى من s الى $s + ds$. ان معدل الطاقة لكل الكترون في توزيع بولتزمان يساوي:

$$\frac{3}{2}K_B T = \frac{1}{2}m((S_{RMS})^2$$

حيث ان S_{RMS} تمثل جذر متوسط مربع مقدار السرعة (الانطلاق) أي ان

$$S_{RMS} = \left(\frac{3K_B T}{m}\right)^{1/2}$$

فعند الدرجات الحرارية الاعتيادية تكون قيمة جذر متوسط مربع مقدارالسرعة حوالي 10^5 متر لكل ثانية.

النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة:

قام العالم الالماني درود *Drude* بوضـع النظرية الكلاسـيكية للغاز الالكتروني الحر في سـنة (1900) حيث قام بمسـح شـامل لخواص المادة البصـرية، وفي عام 1905 طور العالم لورنتز *Lorentz* نظرية درود والتي تدعى في الغالب بنظرية درود - لورنتز *Drude - Lorentz*

نظرية درود:

تعد نظرية درود اول نظرية كلاسيكية بسيطة للغاز الالكتروني الحر في الفلزات.

فرضيات درود

- افترض درود البنية البلورية لأي فلز على انه رص من قلوب الايونات الموجبة يتخللها عدد كبير من الالكترونات الحرة الناتجة من مســـاهمة كل ذرة في الفلز بإلكترون او أكثر ويطلق على هذه الالكترونات بإلكترونات التكافؤ او الكترونات التوصـــيل والتي تمثل الغاز الالكتروني الحر.
- هذه الالكترونات هي التي تتأثر بالمجالات الكهربائية والمغناطيسية.
- افترض ان الالكترونات السالبة الشحنة تتصرف كجزيئات متعادلة لغاز مثالي.
- أهمل وجود المجال الدوري (بسبب دورية الشبيكة) الذي تتحرك فيه الالكترونات.
- افترض ان الكترونات التوصـيل تُسـتطار *scattered* نتيجة تصـادمها العشـوائي بقلوب الايونات الموجبة أي أن معدل سرعتها بعد كل تصادم مباشرة يساوي صفراً.
- عند تســليط مجال كهربائي خارجي على فلز (معدن) تكتســب الالكترونات تعجيلاً اي تتغير قيمة او اتجاه سرعة انجراف الالكترونات *Drift velocity* او كل من القيمة والاتجاه.

ولكن هذا التغيير يباد ويُستأصل عند كل تصادم بين الالكترونات وقلوب الايونات الموجبة، اي ان الالكترون بسبب التصادم يفقد جمع طاقته التي اكتسبها بواسطة المجال الكهربائي المسلط وان سرعته بعد التصادم تكون عشوائية ليس لها علاقة باتجاه حركته قبل التصادم وكأن اصطدام الكترون بقلب أيون موجب يسبب للإلكترون بعد التصادم مباشرة فقدان تصرف حالته الحركية قبل التصادم. أن هذا يعني التغيير في سرعة الالكترون يظهر فقط خلال فترة بين تصادم وآخر ولذلك يزداد تأثير المجال الكهربائي المسلط على الكترونات التوصيل كلما ازدادت **الفترة الزمنية بين تصادمين متتالين** وتدعى هذه الفترة **بمتوسط الزمن الحر** او **متوسط زمن المسار الحر *mean free time* τ_m**

ويطلق كذلك على τ_m **بزمن الاسترخاء *relaxation time*** يعرف τ_m بانه معدل الزمن اللازم الذي يستغرقه الكترون لقطع المسافة بين تصادمين متعاقبين.

معدل سرعة الانجراف تعطى:

$$\Delta\bar{V} = \left(-\frac{e\bar{E}\tau_m}{m}\right)$$

اما اذا فرضنا ان الفلز يحتوي على عدد (n) من الالكترونات لكل متر مكعب، وان جميعها تتحرك بسرعة انجراف ثابتة $\Delta\bar{V}$ في مجال كهربائي $\bar{E}$، فعليه تكون كثافة التيار الكهربائي:

$$J = (-en\Delta\bar{V}) = \frac{ne^2\tau_m}{m}\bar{E} = \sigma\bar{E} \qquad \text{وحيث} \qquad J = \sigma\bar{E}$$

حيث ان:

$$\sigma = ne^2\tau_m/m$$

تمثل σ معامل التوصيل الكهربائي وهي كمية موجبة غير اتجاهية.

إن العلاقة التي تربط $\bar{E},\bar{J}$ هي علاقة خطية ومنها يمكن تقدير قيمة معامل التوصيل الكهربائي وبدلالة المقادير المعروفة ىn وm وτ_m وe.

ويمكن التعبير عن قيمة معامل التوصيل الكهربائي σ باستخدام الحركية الانجرافية *Drift mobility* والتي تعرف على أنها السرعة الانجرافية المنتظمة. لكل وحدة مجال كهربائي أي أن:

$$\mu = \frac{\Delta\bar{V}}{\bar{E}} = \frac{e\tau_m}{m}$$

ويتعويض هذه المعادلة في المعادلة السابقة، نحصل على:

$$\sigma = ne\mu$$

ويمكن كتابة المعادلة $\sigma = ne^2\tau_m/m$ بدلالة متوسط المسار الحر ودرجة الحرارة .

متوسط المسار الحر الالكتروني λ على انه المسافة التي يتحركها أي الكترون توصيل بفاعلية **انطلاقه الحراري (S_{th})** خلال متوسط الزمن الحر τ_m

ويقصد **بالأنطلاق الحراري (S_{th})** انطلاق الكترون عند حركته من مركز استطارة إلى مركز استطارة أخرى. أي أن

$$S_{th} = \frac{\lambda}{\tau_m} = \left(\frac{3k_B T}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

وبتعويض $\tau_m = \frac{\lambda}{S_{th}}$ من المعادلة الاخيرة في $\sigma = ne^2\tau_m/m$ وبعدها نعوض عن قيمة S_{th} من المعادلة الأخيرة فنحصل على:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_m}{m} = \frac{ne^2\lambda}{mS_{th}} = \frac{ne^2\lambda}{(3mk_BT)^{1/2}}$$

وهكذا يمكن التعبير عن معامل التوصيل الكهربائي بموجب نظرية درود بالصيغ الثلاثة الواردة في المعادلة الاخيرة. تبين المعادلة الاخيرة ان معامل التوصيل الكهربائي مع (σ) تتناسب طردياً مع $(T^{-\frac{1}{2}})$ وفوق مدى واسع من درجات الحرارة. ولقد وجد انه عند تبريد الفلز الى درجات حرارة واطئة أن معامل التوصيل الكهربائي يزداد بموجب الدالة (T^{-5}) قبل الوصول إلى مستوى مستقر $Plateau$

وبهذا **تفشل نظرية درود** في تفسير النتائج عند درجات الحرارة الواطئة وذلك لأن الكترونات التوصيل لا تتصرف تماما كجزيئات الغاز المثالي وأن الالكترونات لا ترتد عن اصطدامها بقلوب الأيونات الموجبة....

التوصيل الحراري للغاز الالكتروني الحر:

يعرف **التوصيل الحراري الالكتروني** على انه انتقال الطاقة الحرارية للإلكترونات الحرة في الفلزات ويرمز لها بالرمز K_{el} . إن التوصيل الحراري بواسطة الفونونات الموجودة في الفلزات يمكن اهمالها وذلك لوفرة الكترونات التوصيل بشكل كبير جدا وهي التي تسيطر على عملية التوصيل الحراري.

يمكن تطبيق فرضيات درود بشأن طبيعة حركة الكترونات التوصيل في فلز، المستخدمة في حساب معامل التوصيل الكهربائي وفي حساب معامل التوصيل الحراري للغاز الالكتروني الحر. وسوف نستخدم العلاقة التالية:

$$K_{el} = \frac{2}{3}\tau_m S^2 C_{el}$$

حيث ان C_{el} تمثل الحرارة النوعية الالكترونية الكلاسيكية لغاز الكتروني عند ثبوت الحجم. وتعطى بالعلاقة التالية:

$$C_{el} = \frac{3}{2}K_B n$$

فبتعويض المعادلة C_{el} والمعادلة S_{th} في معادلة K_{el} نحصل على:

$$K_{el} = \frac{2}{3}\tau_m S^2 C_{el}$$

$$K_{el} = \frac{2}{3}\tau_m (S^2)(C_{el}) = \frac{2}{3}\tau_m \left(\frac{3k_B T}{m}\right)\left(\frac{3}{2}K_B n\right)$$

$$K_{el} = nK_B\tau_m S^2 = \left(\frac{3n\tau_m K_B^2 T}{m}\right)$$

ان النسبة بين معامل التوصيل الحراري الالكتروني K_{el} ومعامل التوصيل الكهربائي σ لكل درجة حرارة يعرف **بعدد لورنز** *Lorenz number* ويعطى بهذه العلاقة:

$$\mathbf{L} = \frac{\text{معامل التوصيل الحراري}}{\text{معامل التوصيل الكهربائي}}$$

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

$$= 2.2 \times 10^{-8}\left(\frac{Volt}{Kelvin}\right)^2$$

تبين المعادلة (6.33) ان عدد لورنز كمية ثابتة لا تعتمد على عدد الكترونات التوصيل ولا على كتلة. ولابد من الإشارة الى ان عدد لورنز المحسوب في المعادلة (6.33) هو بناءً على النظرية الكمية بينما وجدت قيمة عدد لورنز حسب النظرية الكلاسيكية بـ $1.1 \times 10^{-8}\ Volt/Kelvin$.

نظرية لورنتز للتوصيل الكهربائي:

لقد عمل العالم لورنتز عام 1905 على تطوير نظرية درود للغاز الإلكتروني الحر حيث دحض فرضيته التي تنص على أن الإلكترونات الحرة في الفلز لها انطلاق حراري واحد.

فرضيات لورنتز:

- **فرض** أن الغاز الالكتروني الحر في الفلز يكون في حالة اتزان حراري ويمتلك سرعة تخضع لدالة توزيع السرع f_0 (انظر المعادلة 6.8) عند غياب تأثير أي مجال كهربائي خارجي وكما هو مبين في الشكل *(6.5a)*.
- ومن اجل تبسيط معادلة بولتزمان سوف نفترض أن الفلز يكون متجانس البنية البلورية وعند ذلك تكون غير معتمدة على الاحداثيات المكانية.
- فعند تسليط مجال كهربائي على الفلز، سوف ينتج عن ذلك انجراف الالكترونات بشكل متماثل، وينشأ تبعاً لذلك نظام جديدة أو دالة جديدة لتوزيع السرع ويطلق عليها f وتختلف تماماً عن دالة توزيع السرع f_0 التي تكون في حالة الاتزان الحراري وفي حالة غياب المجال الكهربائي.
- لقد **فرض** لورنتز أن الازاحة الاجمالية للدالة f عن موقعها والناتجة عن تأثير المجال يكون صغيرة بالمقارنة بقيمة الجذر التربيعي المتوسط مربع الانطلاق S_{rms} وكما أن التشوية الذي يحدث عن التوزيع يكون صغيرة جداً.
- وقد **افترض** لورنتز أن استطارة الالكترونات تكون مرنة عند تصادمها مع صفوف القلوب الايونية الموجبة الساكنة نسبية، حيث يكون التغير في طاقة الكترون طفيفة جدا بسبب الفرق الشاسع بين كتلة الالكترون وكتلة القلب الأيوني الموجب.

ولا يعتمد متوسط المسار الحر λ على انطلاق الالكترون

$$\tau_r = \frac{\lambda}{S}$$

,نحصل على معامل التوصيل الكهربائي σ.

$$\sigma = \frac{4ne^2\lambda}{3(2\pi m K_B T)^{1/2}}$$

ان المعادلة تعطي معامل التوصيل الكهربائي للفلز بموجب نظرية لورنتز للغاز الالكتروني الحر وهي تشبه بصورة عامة صيغة معادلة درود لمعامل التوصيل الكهربائي.

ان الفرق بين العالمين هو $\left(\frac{3\pi}{8}\right)^{1/2}$ ويساوي (1.09) في حالة تشابه درود ولورنتز في تعريفهما لمتوسط المسار الحر λ .

إن معادلة النقل لبولتزمان المستخدمة بموجب نظرية لورنتر تؤدي الى صيغة التوصيل الحراري الالكتروني مشابهة الى صيغة درود ولكنها أصغر من تلك الصيغة المستنبطة بموجب نظرية درود بحوالي الثلث.

اخفاقات او فشل النماذج الكلاسيكية:

إن سبب فشل النظرية الكلاسيكية للغاز الالكتروني الحرفي اعطاء نتائج دقيقة لقيم الحرارة النوعية الالكترونية ومعامل التوصيل الكهربائي تعود إلى الفرضية الأساسية في النظرية بأن الكترونات التوصيل تشبه جزيئات الغاز المثالي وتتبع احصائية احصاء ماكسويل – بولتزمان حيث يمكن لأي عدد من الالكترونات أن يكون على نفس مستوى الطاقة. ان هذه الفرضية لا تسمح بها قاعدة باولي للاستبعاد التي تنص على أن كل مستوي من مستويات الطاقة يشغله الكترونين ذو برمين متعاكسين $\left(S = \mp\frac{1}{2}\right)$.

ولهذا السبب أصبح إحصاء ماكسويل – بولتزمان غير صالح للتطبيق على حالة الغاز الالكتروني الحر

ومن اهم الإخفاقات التي عانت منها النماذج الكلاسيكية هي الاتي:

اولاً: افتراض الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة $(\frac{3}{2}n\ K_BT)$ وهذا يعني امتلاك المعدن او الفلز حرارة نوعية الكترونية عالية. بينما التجارب تشير الى ان أي معدن لا يظهر حرارة نوعية الكترونية كبيرة. ونفس الشيء يقال عن القابلية البارامغناطيسية العالية المتوقعة لحاملات شحنة حرة تماماً.

ثانياً: متوسط المسار الحر الالكتروني المستنتج عمليا من تأثير هول والتوصيلية الكهربائية كان كبير جداً مقارنة بالفسح بين ذرات المعدن.

ثالثاً: لم تستطع النظريات الكلاسيكية إعطاء تفسير للتصرف المعقد الذي تسلكه مقاومة المعدن تحت تاثير مجال مغناطيسي (المقاومة الكهربائية المغناطيسية).

رابعاً: لم تستطع النظريات الكلاسيكية إعطاء تفسير الإشارات الشاذة لمعامل هول R_H في بضعة معادن.

النظرية الكمية للغاز الالكتروني الحر :

هنالك نوعان من إحصاء الكم كل منهما يفترض ان الجسيمات تكون مماثلة بعضها لبعض ولا يمكن تميز بعضها عن بعض وهما:

اولاً: إحصاء فيرمي – ديراك ويهتم هذا الإحصاء بالجسيمات التي **تخضع لقاعدة باولي** في الاستثناء (قاعدة باولي للاستبعاد) (يُسمح لجسيم واحد فقط ان يشغل حالة كمية معينة) وتدعى الجسيمات في هذا النوع من إحصاء الكم **بالفيرميونات** او جسيمات فيرمي ديراك **مثل الالكترونات** (جسيمات غير متميزة وطاقتها مكماة ويسمح لجسيم واحد فقط ان يشغل حالة كمية معينة)

ثانياً: إحصاء بوز – اينشتاين ويهتم هذا الإحصاء بالجسيمات التي **لا تخضع لقاعدة باولي** في الاستثناء (قاعدة باولي للاستبعاد) وتدعى الجسيمات في هذا النوع من إحصاء الكم **بالبوزونات** او جسيمات بوز- اينشتاين **مثل الفوتونات والفونونات** (جسيمات غير متميزة وطاقتها مكماة وليس هناك تحديد لعدد الجسيمات التي يمكن ان تشغل حالة كمية معينة)

النظرية الكمية لسمرفيلد (النظرية الكمية للغاز الالكتروني الحر)

اعتمدت التوزيع الكمي لفيرمي - ديراك

الإحصاء الكمي لفيرمي – ديراك *Fermi – Dirac quantum statistics* :

يطبق احصاء فيرمي - ديراك على الجسيمات التي لها دوال موجية غير متماثلة -- *anti-symmetric wave Function* مثل الالكترونات والبروتونات والتي تخضع لقاعدة باولي للاستبعاد (يسمح لجسيم واحد فقط ان يشغل حالة كمية معينة)

يمكن التعبير عن قانون التوزيع لفيرمي - ديراك لعدد (n_i) من الجسيمات المسموح بها في أي مستوى طاقة (E_i) بالصيغة الرياضية التالية:

$$n_i = g_i[1 + exp(\propto + \beta E_i]^{-1}$$

حيث ان g_i احتمالية الحالة *State probability*

و β كمية ثابتة وتساوي

$$\beta = \frac{1}{K_B T}$$

$\propto$ تمثل كمية ثابتة وتساوي

$$\propto = -\frac{E_f}{K_B T}$$

حيث ان E_f تمثل طاقة فيرمي $Fermi - energy$ فبتعويض $\propto$ & β في n_i نحصل على:

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

$$\therefore \frac{n_i}{g_i} = \left\{1 + exp\left[\frac{E_i - E_f}{K_B T}\right]\right\}^{-1}$$

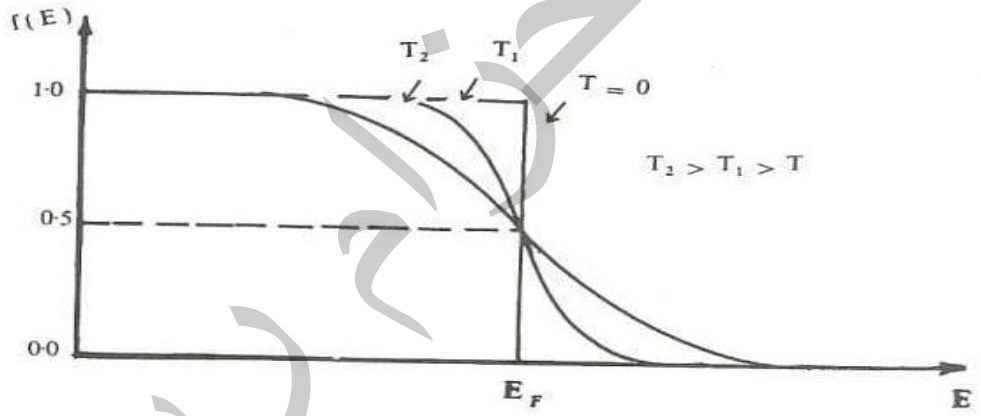
يطلق على $\left(\frac{n_i}{g_i}\right)$ بـ **(دالة التوزيع لفيرمي – ديراك)** حيث تمثل احتمالية أي مستوى ذي طاقة E_i بأن يكون مشغولاً بالجسيمات (الالكترون) ويرمز لهذه الدالة بـــ $F(E)$. وعليه يمكن إعادة كتابة المعادلة الاخيرة بالصيغة التالية:

$$f(E) = \{1 + exp[(E - E_f)/K_B T]\}^{-1}$$

هذه المعادلة تمثل احتمال إشغال حالة ما ذات طاقة E بالجسيمات ذات الاتزان الحراري، أي عدد الجسيمات في تلك الحالة أو التوقع لاحتلال حالة كمية طاقتها E، ومن ناحية اخرى، نلاحظ في المعادلة الاخيرة عند درجة حرارة $(T = 0K)$، إن جميع حالات الطاقة لغاية $E = E_f$ تكون مشـــغولـة تمـامـاً اي ان $[n_i = g_i$ أو $F(E) = 1]$ بينمـا تكون جميع الحالات لطاقة $E_f > E$ فارغة$[f(E) = 0]$

ان سبب ذلك هو:

$$\lim_{T \to 0} e^{\frac{E - E_f}{k_B T}} = \begin{cases} 0 & f(E) = 1 & E_f > E \\ 1 & f(E) = 0.5 & E_f = E \\ \infty & f(E) = 0 & E_f < E \end{cases}$$



الشكل (8.6) احتمالية الاشغال F(E) ذات الطاقة E في درجات حرارة مختلفة.

تدل المعادلات السـابقة على ان مسـتويات الطاقة التي تقع اسـفل مسـتوى فيرمي E_F تكون ممتلئة تماما بينما تكون المستويات اعلى مستوي فيرمي فارغه تماما.

يوضـــح الشـــكل (6.6) اعتماد دالة التوزيع لفيرمي – ديراك $F(E)$ أي توزيع احتمالية الاشغال على الطاقة E في إحصاء فيرمي – ديراك لثلاثة قيم لـ $K_B T$.

$K_BT = 0$ $K_BT = 0.1\ eV$ $K_BT = 2.5\ eV$

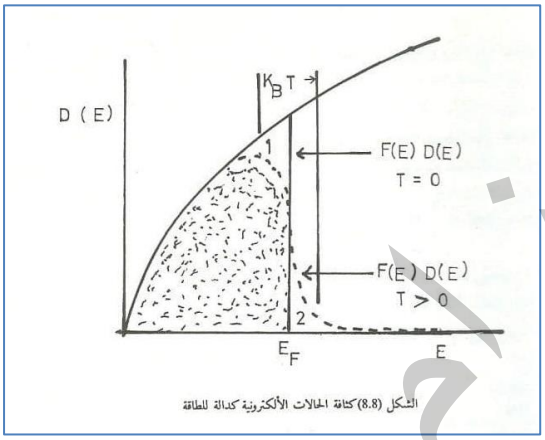
$T = 0$ $T = 1200\ K$ $T = 3 \times 10^4 K$

حيث ان الجسيمات عند درجة حرارة $o°K$ تشغل اوطأ مستويات الطاقة المتوفرة ثم تكبر حتى تصل الى الطاقة E_f وذلك تمثل الطاقة E_f مؤشراً لأقصى طاقة للجسميات في المنظومة ولذلك سميت بطاقة فيرمي.

ان الكرة التي نصف قطرها k_f والتي تكون فيها جميع مستويات الالكترون الواحد مملؤة تسمى **كرة فيرمي *(Fermi Sphere)*** ان سطح كرة فيرمي الذي يفصل بين المستويات المملؤة والمستويات الفارغة يسمى **سطح فيرمي *(Fermi Surface)***. كما ان سطح فيرمي ليس من الضروري ان يكون كروياً.

6.6.2 كثافة الحالات لغاز الكتروني حر في ثلاثة ابعاد

تعرف كثافة الحالات $D(E)$ لغاز الكتروني حر بأنها **عدد الحالات الكمية الالكترونية المتوفرة لكل وحدة مدى للطاقة وبعبارة أخرى تمثل $D(E)dE$ عدد الحالات الالكترونية المتاحة خلال مدى طاقة بين E و$E+dE$.**



الشكل (8.8) كثافة الحالات الألكترونية كدالة للطاقة

ولما كانت كل حالة تتسع للإلكترونين $\left(\mp\frac{1}{2}\right)$ فإن عدد المراتب $D(E)$ المتوفرة عند الطاقة E وضمن المادة لكل وحدة حجم من الفلز هي:

$$D(E) = \frac{6\sqrt{2}\,\pi m^{3/2}}{h^2}\sqrt{E}$$

وبهذا فإن $D(E)$ يتغير مع الطاقة (E) وفق الشكل التالي.

نظرية سومرفيلد للتوصيل الكهربائي:

يعد العالم سومرفيلد من الرواد الأوائل لدراسة الغاز الالكتروني مستخدمة مفاهيم الميكانيك الكمي في الفلزات. ولقد استفاد من نظرية لورنتز حيث استعمل في دراسته احصاء فيرمي - ديراك بدلا من احصاء ماكسويل - بولتزمان. وعلى الرغم من أن سومرفيلد لم يقدم أية إضافة في البحث عن التقنية الفعلية للتصادم بين الالكترونات والقلوب الايونية الموجبة

- افترض أن زمن الاسترخاء τ_r بين تصادمين متتاليين، يمكن اعتبارها دالة لطاقة الالكترونات فقط.

لقد أدرك سومرفيلد انه عند درجات حرارة اعتيادية، تكون طاقة معظم الكترونات الغاز الالكتروني الحر لفلز هي اقل من طاقة فيرمي بعدة مرات للكمية K_BT ولهذا لا يمكن أن

تساهم في عملية التوصيل الكهربائي. اما إذا كانت قيمة طاقة فيرمي فأنها تساهم في عملية التوصيل الكهربائي.

لأجل حساب معامل التوصيل الكهربائي، استخدم سومرفيلد معادلة احصاء فيرمي - ديراك الخاصية الدالة التوزيع في فضاء الزخم الثلاثي الأبعاد لكل وحدة حجم.

$$\sigma = ne^2\lambda(E_f)/mS(E_f)$$

وهكذا نجد أنه بالإمكان التعبير عن معامل التوصيل الكهربائي بدلالة الكثافة الكلية للإلكترونيات n والانطلاق $S(E_f)$ ومتوسط المسار الحر $\lambda(E_f)$ لإلكترونات تمتلك طاقة فيرمي E_f فقط.

ويمكن كتابة معامل التوصيل الحراري أيضاً بدلالة متوسط الزمن الحر (τ_m) بين تصادمات لالكترونات توصيل ذات طاقة E_f حيث ان:

$$\tau_m = \left[\lambda(E_f)/S(E_f)\right] = \tau_f \quad \ldots (6.70)$$

فبتعويض معادلة (6.70) في معادلة (6.69) نحصل على:

$$\sigma = ne^2\tau_m/m \quad \ldots (6.71)$$

لقد وجد بأن النتائج المحصلة عملية مطابقة بشكل جيد مع النتائج النظرية المحسوبة في المعادلة (6.71) وهذا يدل على أن نظرية سومرفيلد جيدة.

6.6 التوصيل الحراري بموجب نظرية سومرفيلد

لقد توصل سومرفيلد الى علاقة رياضية لمعامل التوصيل الحراري الالكتروني معتمدة على فرضياته المذكورة في موضوع معامل التوصيل للغاز الالكتروني الحر. لقد أهمل سومرفيلد دور الفونونات في عملية انتقال الحرارة في الفلزات. فلقد استخدم معامل التوصيل الحراري لجسيمات الغاز المذكورة في النظرية الحركية للغازات وهي:

$$K = \frac{1}{3}c_v \mathrm{v}_e \lambda$$

حيث ان c_v تمثل الحرارة النوعية عند حجم ثابت. و λ معدل المسار الحر و v_e سرعة الالكترون . ولحساب معامل التوصيل الحراري K_{el} حسب نظرية سومرفيلد علينا استبدال C_v بالحرارة النوعية الالكترونية c_{el} والسرعة v_e بـ v_f فنحصل على:

$$K_{el} = \frac{\pi^2 K_B^2 T n \tau_m}{3m}$$

ان قيمة K_{el} المحسوبة في نظرية سومرفيلد اكبر من قيمة K_{el} المحسوبة في نظرية درود بحوالي 10%. ان النسبة بين معامل التوصيل الحراري الالكتروني K_{el} ومعامل التوصيل الكهربائي σ لكل درجة حرارة يعرف **بعدد لورنز** ويعطي بالعلاقة التالية:

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

وهذا العدد أكبر من العدد أكبر من العدد المحسوب بموجب نظرية درود بحوالي 10%.

سـؤال 4) اثبت ان عدد الذرات لوحدة الحجم يسـاوي عدد الالكترونات لوحدة الحجم لعنصـر النحاس cu^{29} اذا علمت ان $\left(\rho = 8.5 \ \frac{gm}{cm^3}\right)$ والوزن الذري هو $\left(M = 63.5 \ \frac{gm}{mol}\right)$ ، عدد (N_A) أفوكادو= $\left(6.022 * 10^{23} \ \frac{1}{mol}\right)$.

$cu^{29} = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$

$n = Z\ N$

Z =1= التكافؤ الذري (عدد الكترونات التكافؤ)

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

n = عدد الالكترونات لوحدة الحجم

N =عدد الذرات لوحدة الحجم

$$N = \left(\frac{\rho N_A}{M}\right)$$

$$N = \left(\frac{8.5 * 10^3 \ \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} * \left(6.022 * 10^{23} \ \frac{1}{\text{mol}}\right)}{63.546 * 10^{-3} \ \frac{\text{Kg}}{\text{mol}}}\right) = 0.806 * 10^{29} \ atoms/\text{m}^3$$

ملاحظة: ولان النحاس احادي التكافؤ وفي الذرات الأحادية التكافؤ مثل البوتاسيوم والنحاس والذهب يكون عدد الكترونات التوصيل مساوياً لعدد الذرات. أي ان:

$$N = n = 0.85 * 10^{29} \ \frac{atoms}{\text{m}^3} = 0.85 * 10^{29} \ \ \text{elec/m}^3$$

ولا داعي لاكمال الحل لإيجاد عدد الكترونات التوصيل.

طريقة إيجاد عدد الكترونات التوصيل:

Z=1 =التكافؤ الذري (عدد الكترونات التكافؤ)

ρ = كثافة الفلز & M = الوزن الذري للفلز

N_A ، عدد أفوكادو= $\left(6.022 * 10^{23} \ \frac{1}{mol}\right)$.

$$\rho = 8.5 \ \frac{gm}{cm^3} = \ 8.5 \ \frac{gm * 10^{-3}}{cm^3 * 10^{-6}} = 8.5 * 10^3 \ \frac{Kg}{m^3}$$

$$M = 63.5 \ \frac{gm}{mol} = 63.5 \ \frac{gm * 10^{-3}}{mol} = \ 63.5 * 10^{-3} \ \frac{Kg}{mol}$$

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

$$\text{n} = 1\left(\frac{8.5 * 10^3 \ \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} * \left(6.022 * 10^{23} \ \frac{1}{\text{mol}}\right)}{63.5 * 10^{-3} \ \frac{\text{Kg}}{\text{mol}}}\right) = 0.806 * 10^{29} \ \ \text{elec/m}^3$$

$$= 8.06 * 10^{28} \ \ \frac{elec}{m^3}$$

نلاحظ ان عدد الذرات لوحدة الحجم تسـاوي عدد الالكترونات لوحدة الحجم لان العنصـر احادي التكافؤ وكل ذرة تعطي الكترون واحد.

$N = 0.806 * 10^{29} \ atoms/\text{m}^3$=عدد الذرات لوحدة الحجم

$\text{n} = 0.806 * 10^{29} \ \ \text{elec/m}^3$ =عدد الالكترونات لوحدة الحجم