

الباب السابع

خصائص الإلكترونات في الجوامد properties of electron gas

الإحصاء الكمي للجسيمات

Quantum statistics of particles

ميكانيكا الكم أو الكوانتم هي النظرية الحديثة للمادة أو للإشعاع الكهرومغناطيسي أو للتفاعل بين الإشعاع والمادة، وهي تختلف عن الفيزياء الكلاسيكية وتعتمد على تطبيقها، وخاصة في نطاق الظواهر الذرية دون الذرية، لذلك فهي تهتم بمعالجة القضايا الفيزيائية للأنظمة الذرية والجزئية وما يرتبط بها في المواد البلورية على وجه الخصوص، كما تعالج قضايا الأنوية الذرية والجسيمات الأولية elementary particles. والأبعاد الطولية للجسيمات التي تتعامل معها ميكانيكا الكم تتراوح بين 10^{-15} إلى 10^8 متراً. وإذا كانت الجسيمات تتحرك في الفراغ بسرعات عالية بحرية ضمن نطاق سرعة الضوء $c \leq v$ ، فإن القضايا الخاصة بها تدخل في اهتمام ميكانيكا الكم النسبية Relativistic quantum mechanics.

والإحصاء الكمي هو طريقة إحصائية لفحص الأنظمة المكونة من عدد كبير من الجسيمات التي تطبع قوانين الميكانيكا الكمية، ويتحدد دورها في حل مشكلة توزيع الجسيمات بالنسبة لإحداثياتها أو سرعاتها. ويعتمد التوزيع الإحصائي الأكثر احتمالاً على شرط حفظ العدد الكلي للجسيمات والطاقة الكلية لها طبقاً للعلاقة الفيزيائية التالية :

$$\sum_i \Delta n_i = n \quad \& \quad \sum_i \Delta n_i E_i = E$$

البوزونات والفيرميونات

صنفت الجسيمات طبقاً لقيمة العزم المغزلي (spin) إلى بوزونات وفيرميونات. فالجسيمات التي تمتلك عزماً مغزلياً قيمته تساوي صفرأ أو عدداً صحيحاً من الوحدات (\hbar) مثل الفوتونات، الفونونات وبعض الأنوية تسمى بوزونات، وهي لا تخضع لمبدأ

باولى للاستثناء وتتصف أنظمتها بإحصاء بوز - أينشتين الكمى Bose-Einstien statistics. أما الجسيمات التى تمتلك عزما مغزليا يساوى أنصاف الأعداد الصحيحة من الوحدات (\hbar) مثل الإلكترونات ، البروتونات ، النيترونات... إلخ تسمى فيرميونات، وتخضع لمبدأ باولى وتتصف أنظمتها بالإحصاء الكمى لفيرمى - ديراك Fermi-Dirac statistics.

الغاز الإلكتروني الحر Free electron gas

ظهر مفهوم الغاز الإلكتروني الحر في القرن التاسع عشر لوصف الموصلية الكهربائية للمعادن، حيث أظهرت النظرية الكلاسيكية للمعادن التي طورت بواسطة درودي ولورنس (Drude & lorentz) أن كل ذرة في المعدن تعطى إلكترونا من إلكترونات التكافؤ ليصبح حرا في البلورة، والعدد الهائل الناتج من هذه الإلكترونات الحرجة (بـحر من الإلكترونات) يسمى بالغاز الإلكتروني الحر، ويعامل معاملة الغاز المثالى، بمعنى أن الإلكترونات لا يؤثر بعضها على البعض الآخر ولا تمتلك حجما ذاتيا. وفي الواقع الحال، فإن كل إلكترون يتنافر مع بقية الإلكترونات في المعدن وفي نفس الوقت يكون واقعا تحت تأثير جذب أنواع الذرات (الأيونات)، وفي النهاية تتعادل قوتا التأثير (الجذب والتنافر المؤثرتان على الإلكترون. كذلك، فإن الإلكترون يشارك في الحركة الحرارية، حيث يتصادم مع آيونات الشبكة البلورية ويؤدي هذا إلى حالة الاتزان الحراري بين الغاز الإلكتروني والشبكة البلورية، وعندئذ لا يحدث انتقال للطاقة متساويا من الشبكة إلى الإلكترونات أو العكس حيث تكون درجة حرارة الغاز الإلكتروني متساوية لدرجة حرارة الشبكة.

وتحسب السرعة المتوسطة v_T للحركة الحرارية للإلكترونات بنفس طريقة حسابها لجزء الغاز المثالى وتعطى قيمتها بالعلاقة التالية :

$$v_T = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}} \quad (7-1)$$

حيث k_B ثابت بولتزمان، m_0 كتلة الإلكترون.

ويمكن تقدير هذه السرعة عند درجة حرارة الغرفة ($T=300K$) بالتعويض عن $k_B=1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ في العلاقة السابقة، نجد أن :

$$v_T = 10^5 \text{ ms}^{-1}$$

ولقد اتفقت النظرية الكلاسيكية مع بعض القوانين (مثل قوانين التيار المستمر

لأوم... إلخ)، وتعارضت مع البعض الآخر (مثل السعة الحرارية للمعادن)، فلقد بينت نظرية درودى ولوتنس أن لكل إلكترون حر طاقة تساوى $\frac{3}{2} k_B T$ ، أي أن الطاقة المتوسطة للإلكترونات الحرة في واحد جرام ذرى من المعدن تعطى من :

$$E_T = \frac{3}{2} k_B T N_A \quad (7-2)$$

حيث N_A هو عدد أفوجادرو.

وتعطى السعة الحرارية للغاز الإلكتروني عند حجم ثابت (C_e) لجرام ذرى واحد من المعدن بالعلاقة الآتية :

$$C_e = \frac{dE_T}{dT} = \frac{3}{2} k_B N_A = \frac{3}{2} R \quad (7-3)$$

حيث R - الثابت العام للغازات.

كما أن السعة الحرارية الذرية للشبكة البلورية أحادية الذرة يجب أن تساوى $3R$. أي أنه من النظرية الإلكترونية الكلاسيكية يتبيّن أن السعة الحرارية الكلية للجزء الذري من المعدن تساوى $R = \frac{9}{2} R + \frac{3}{2} R$ ، بينما في حالة العازلات تكون متساوية $3R$ فقط.

وعلى النقيض من ذلك، فلقد بينت التجارب العملية بالتطابق مع قانون ديولنجر وبقى أن السعة الحرارية تساوى $3R$ تقريباً في درجات الحرارة العالية سواء في حالة المعدن أو في حالة العازل، أي أن وجود الإلكترونات لم يؤثر في قيمة السعة الحرارية للمعادن.

وكما سيتبين فيما بعد أن النظرية الكمية تمكنت من إنهاء هذا التناقض بعدما أصبحت الإلكترونات تتصرف بدالة التوزيع الإحصائية لفيرمي ديراك بدلاً من دالة التوزيع الإحصائية الكلاسيكية لماكسويل - بولتزمان.

وفي هذا الفصل سنحاول تركيز اهتمامنا على بعض الخصائص الأساسية للإلكترونات الحرة مع افتراض أن لكل إلكترون كتلة ثابتة m .

مستوى فيرمي Fermi level

هو مستوى افتراضي لطاقة وضع الإلكترون داخل المواد الصلبة البلورية. والإلكترون الذي يشغل هذا المستوى يكون له طاقة وضع E (في مجالات الأنوية المجاورة) تساوى طاقة وضعه الكيميائية μ (متوسط طاقة الانتشار للإلكترون). وطاقة هذا المستوى تشير عادة إلى طاقة أعلى حالة كمية مشغولة في نظام الإلكترونات عند درجة الصفر المطلق ويطلق عليها طاقة فيرمي.

فرق جهد الاتصال Contact potential difference

ماذا يحدث عند اتصال مادتين (أو أكثر من المواد : معدن ، شبيه موصل ، عازل) مختلفتي القيمة الطاقية لمستوى فيرمي؟

دعنا نعتبر حالة معدنين I & II لهما تركيب نطاقي كالمبين بشكل (7-1)، حيث يختلف الموضع الطاقى لمستوى فيرمى فى أحدهما عن الآخر. عند وجود الاتصال تستطيع الإلكترونات الانتقال بحرية من أحد المعدنين II إلى الآخر I، ويكون سهل الإلكترونات محسوسا حتى يصبح مستوى فيرمى عند نفس الموضع، وذلك لأن بعض الإلكترونات بالقرب من مستوى فيرمى فى المعدن II تكون أعلى طاقة من بعض الحالات الخالية فى المعدن I الواقعة فوق مستوى فيرمى. ويتوقف الانتقال الإلكترونى عندما يتطابق مستوى فيرمى. ويمكن تأكيد ذلك باستخدام الديناميكا الحرارية من خلال القاعدة التالية :

قاعدة: «في حالة الاتزان الشيرموديناميكى لأى نظام - أى في ظروف تساوى درجة الحرارة خلال النظام كله - فإن الجهد الكيميائى (مستوى فيرمى) يجب أن يكون واحدا فى كل أجزاء هذا النظام».

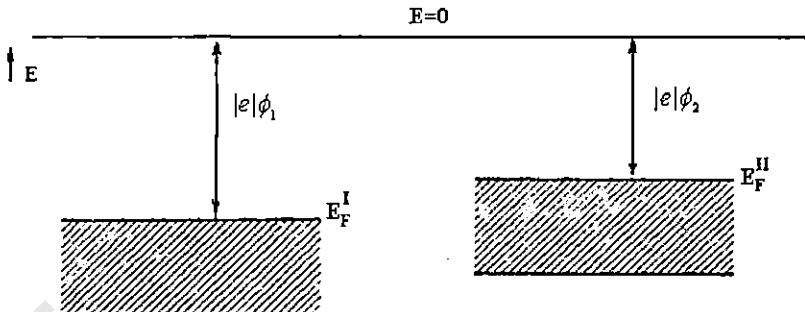
البرهان: إذا افترضنا أن F_1 , N_1 , F_2 , N_2 , Δ_1 , Δ_2 هى الطاقة الحرة، عدد الإلكترونات والجهد الكيميائى لما تدى الاتصال على الترتيب، فإن الطاقة الحرة للنظام تعطى بالعلاقة التالية :

$$F = F_1 + F_2 = \Delta_1 N_1 + \Delta_2 N_2$$

وفي حالة الاتزان الشيرموديناميكى تكون الطاقة الحرة للنظام قيمة صغرى.

$$\begin{aligned} \therefore dF &= d(\Delta_1 N_1) + d(\Delta_2 N_2) \\ \therefore 0 &= \Delta_1 dN_1 + \Delta_2 dN_2 \end{aligned}$$

وعند تبادل الإلكترونات بين المادتين عبر منطقة الاتصال يكون $dN_1 = dN_2$ ، لذلك فإن $\Delta_1 = \Delta_2$. أى أنه فى ظروف الاتزان الشيرموديناميكى يكون الجهد الكيميائى (مستوى فيرمى) واحدا خلال النظام كله ، والعكس صحيح ، إذا كان مستوى فيرمى واحدا خلال نظام ما ، فإن هذا النظام يكون فى حالة اتزان شيرموديناميكى.



شكل (١-٧) : التركيب النطاقى لمعدنين يختلف فيهما موضعًا مستوى فيرمى

ولقد اتضح أن المناطق الطاقية في المادة تتحرك مع مستوى فيرمى سواء لأسفل (في المادة II) أو لأعلى (في المادة I) لتحافظ على المسافات الطاقية بينها. نتيجة لذلك، يصبح الجهد الكهربى لسطحى مادتى الاتصال مختلفاً (شكل ٢-٧)، حيث يسمى الفرق بينهما فرق جهدى الاتصال، وهو قيمة صغيرة لا تتعدي واحد فولت، ونرمز له بالرمز V_c .

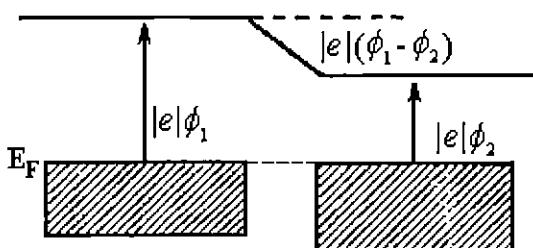
من شكل (١-٧) واضح أن الطاقة اللازمة لخروج الإلكترون من مستوى فيرمى إلى مالا نهاية (الفراغ) في المادة I تساوى $|e|\phi_1$ ، وهى أكبر منها في حالة المادة II التي تساوى $|e|\phi_2$. وعند اتصال هاتين المادتين (شكل ٢-٧) فإن الفرق الطاقى يكون:

$$|e|V_c = |e|(\phi_1 - \phi_2)$$

ويكون فرق جهدى الاتصال هو

$$V_c = \phi_1 - \phi_2$$

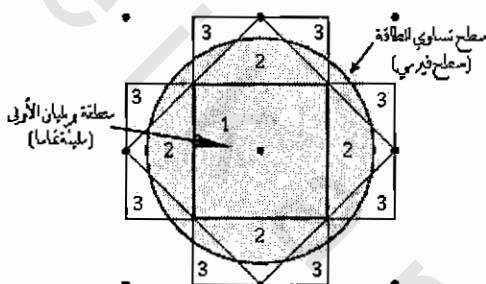
حيث ϕ_1, ϕ_2 هما دالتا الشغل للمادتين I، II على الترتيب.



شكل (٢-٧) : فرق جهد الاتصال لمعدنين

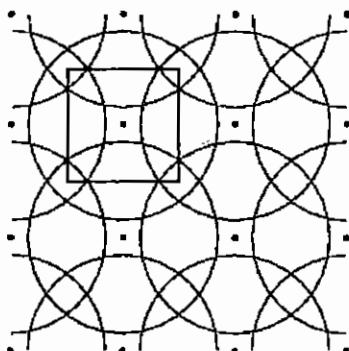
Fermi surface سطح فيرمي

هو سطح تساوى الطاقة فى الفراغ $-k$ ، حيث يفصل بين المدارات المليئة وغير المليئة عند درجة الصفر المطلق، ووجوده نتيجة طبيعية لبدأ باولى. وتتحدد الخصائص الكهربائية، المغناطيسية، الحرارية والضوئية للمعدن، أشباه المعادن وأشباه الموصلات المنحلة بشكل سطح فيرمي، لأن التيار يعتمد على عملية انشغال الحالات بالقرب من سطح فيرمي. وتتحدد سطوح فيرمي بالكرات ذات نصف قطر $\frac{1}{2}k$ الذى يتبعون بواسطة تركيز الإلكترونات التكافؤ. شكل (7-3) يوضح مناطق برييليون لشبكة مربعة فى بعدين ويبين سطح فيرمي لتركيز معين للإلكترونات.



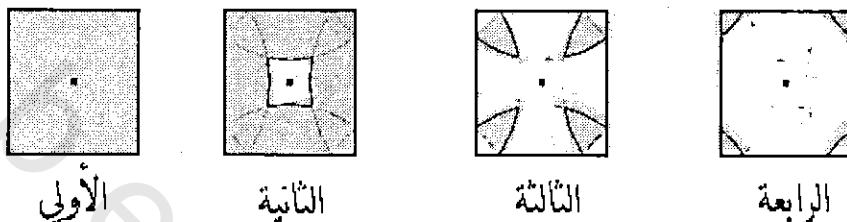
شكل (7-3): مناطق برييليون
الثلاثة الأولى وسطح فيرمي

ويستخدم عادة لتحديد أو تحديد سطوح فيرمي ما يسمى بطريقة هاريسون (شكل 7-4)، كالتالي: تحدد نقط الشبكة المعاكسة، وترسم كرة (بنصف قطر مناسب لكتافة الإلكترونات الحرة) حول كل نقطة منها. وأى نقطة فى الفراغ $-k$ تقع على الأقل خلال كرة واحدة تخص حالة مشغولة فى المنطقة الأولى. والنقط التى تقع على الأقل خلال كرتين تخص حالات مشغولة فى المنطقة الثانية. وبالثالث النقط التى تقع خلال ثلاثة ... فإنها تخص حالات مشغولة فى المنطقة الثالثة



شكل (7-4): طريقة هاريسون لتخفيط
سطوح فيرمي

شكل (5-7) يوضح سطح فيرمي في المناطق الأربع الأولى في مخطط المناطق المحدودة (reduced zones scheme)، والمناطق المظللة تمثل الحالات المشغولة. كما يبين أيضاً أن أجزاء من سطح فيرمي تقع في المنطقة الثانية والثالثة والرابعة وأن منطقة بربيليون الأولى مشغولة تماماً.



شكل (5-7): سطح فيرمي في مناطق بربيليون

دالة فيرمي Fermi function

تبين الفيزياء الإحصائية أن احتمال انشغال الحالة الكمية (الخلية الابتدائية) ذات الطاقة E بالإلكترونات عند درجة حرارة معينة T يتحدد بدالة فيرمي التالية:

$$f = \frac{1}{e^{(E-E_f)/k_B T} + 1} \quad (7-4)$$

حيث E_f هي طاقة مستوى فيرمي. شكل (6-7) يبين أن دالة فيرمي تأخذ قيمتين فقط هما الواحد الصحيح أو الصفر عند $T=0 \text{ K}$ ، حيث عندما :

أ. $f = 1$ فإن $E < E_f$.

ب. $f = 0$ فإن $E > E_f$.

ج. $E = E_f$ فإنه يحدث تغير فجائي $\Delta f = 1$. أي أنه عندما $T = 0 \text{ K}$ فإنه لا تتواجد الإلكترونات في المستويات الأعلى من مستوى فيرمي - وأن المستويات التي تقع أسفل مستوى فيرمي تكون كلها مليئة بالإلكترونات.

إذا كانت $T > 0 \text{ K}$ فإنه :

أ- عندما $E_f < E$: بفرض أن $E_f - E = n k_B T$ ، فإن f تؤول للواحد كلما كبرت n ، أي كلما زاد الفرق $E - E_f$.

$$\text{i.e. } f = \frac{1}{1+e^{-n}} \rightarrow 1$$

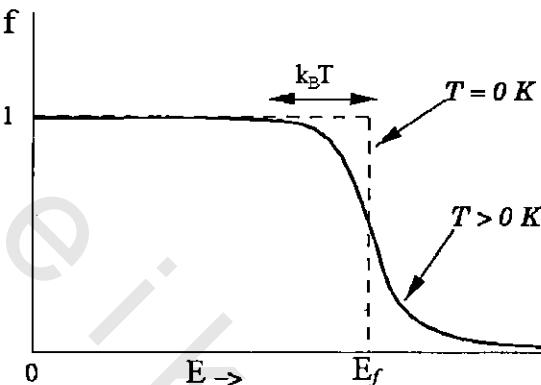
ب- عندما $E_f > E$: بفرض أن $E_f - E = \bar{n} k_B T$ ، فإن f تؤول للصفر كلما زادت \bar{n} ،

أى كلما زاد الفرق $E - E_f$

$$\text{i.e. } f = \frac{1}{e^{n'} + 1} \approx \frac{1}{e^{n'}} = e^{-n'} \rightarrow 0$$

عندما $E = E_f$ فإن :

$$f = \frac{1}{e^0 + 1} = \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2}$$



شكل (7-6): دالة فيرمي
عندما $T = 0K$

ملحوظات:

- واضح أن تغير f كأى احتمال يقع فى المدى بين 0 - 1 ، حيث يقابله تغير على محور E (المحور الأفقي) فى حدود عدد صغير من القيمة شمال ويعين E_f .
- تحديد قيمة دقيقة للتغير على المحور الأفقي غير ممكн ، ولكن من المؤكد أن التغيرين على يمين ويسار E_f متساويان.

الغاز الإلكتروني المنحل وغير المنحل

Degenerate and nondegenerate electron gas

لدينا نوعان من الغاز الإلكتروني ، أحدهما يتبع التوزيع الإحصائي الحديث – دالة فيرمي (ولذلك يسمى أحياناً غازاً كميّاً) ، والآخر يتبع دالة ماكسويل – بولتزمان الإحصائية الكلاسيكية (ولذلك يسمى غازاً كلاسيكياً) ، ويطلق على النوع الأول غازاً منحلاً non-degenerate والثاني غير منحل degenerate .

والانحلال Degeneracy يطلق على الحالة التي يكون فيها عدد الإلكترونات مقارناً (يكون مساوياً تقريباً) بعدد الحالات المسموحة ، واللانحلال non-degeneracy يطلق على الحالة التي تكون فيها عدد الحالات الطاقية المسموحة أكبر بكثير من عدد الإلكترونات.

شرط الانحلال واللانحلال

يكون الغاز الإلكتروني غير منحل إذا كان احتمال تواجد الإلكترونات في المستوى E أصغر من الواحد الصحيح، أي عندما:

$$f = \frac{1}{e^{(E-E_f)/k_B T} + 1} \ll 1$$

وبإهمال الواحد الصحيح في المقام بالنسبة للدالة الأسية فإن:

$$e^{\frac{(E-E_f)}{k_B T}} \gg 1 \quad (7-5)$$

(ويتحقق ذلك إذا كانت $T \geq 2 - 3 k_B T$ ، حيث $1 \gg e^{2-3}$ ، أي عند ذيل المنحنى في شكل (7-6) ويصبح الاحتمال كالتالي:

$$\begin{aligned} f &= \frac{1}{e^{(E-E_f)/k_B T} + 1} = e^{E_f/k_B T} e^{-E/k_B T} \\ &= Ae^{-E/k_B T} = f_{M-B} \end{aligned} \quad (7-6)$$

في هذه الحالة يتحول الاحتمال إلى احتمال ماكسويل - بولتزمان الكلاسيكي. وبوضع $E=0$ (طاقة قاع منطقة التوصيل) في العلاقة (5-7) نحصل على شرط عدم الانحلال.

$$i.e \quad e^{E_f/k_B T} \ll 1 \quad (7-7)$$

ويكون الغاز الإلكتروني منحل إذا كان الاحتمال يساوى تقريبا الواحد الصحيح أي

$$f = \frac{1}{e^{(E-E_f)/k_B T} + 1} \approx 1 \quad \text{أن:}$$

ويتحقق ذلك فقط عندما

$$i.e \quad \frac{e^{E/k_B T}}{e^{E_f/k_B T}} \ll 1$$

وللإلكترونات الحرة دائما $E \geq 0$ (لأنها طاقة حركة)، لذلك فإن البسط $1 \geq e^{E/k_B T}$ دائما، وبالتالي فإنه لابد أن يكون:

$$e^{E_f/k_B T} \gg 1 \quad (7-8)$$

هو شرط الانحلال. ويعطي الحد بين الانحلال واللانحلال بالعلاقة الآتية:

$$e^{E_f/k_B T} = 1 \quad (7-9)$$

أى عندما $E_f = E_C = 0$ ، ومعنى ذلك أنه إذا وقع مستوى فيرمي تحت منطقة التوصيل عند درجة حرارة T يكون الغاز الإلكتروني غير منحل وإذا وقع فوقها يكون منحلًا. ولقد بينت الحسابات أن شبه الموصل الإلكتروني يكون منحلًا انحلاً تاماً إذا كان مستوى فيرمي واقع أعلى قاع منطقة التوصيل بمسافة $5k_B T$ على الأقل، والموصل الفجوي يكون منحلًا انحلاً تاماً إذا وقع مستوى فيرمي تحت قمة منطقة التكافؤ بمسافة لا تقل عن $5k_B T$.

تركيز الغاز الإلكتروني الحر

يعطى عدد الإلكترونات الحرة dn_0 التي لها طاقات في المدى بين E و $E + dE$ كال التالي :

$$dn_0 = N dE f_j = 2N f dE$$

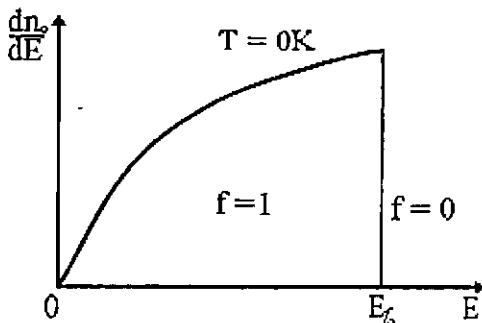
حيث $N dE$ هو عدد الحالات في المدى الطاقي dE ، f - احتمال اشغالها، والعدد 2 يعني أن كل حالة يشغلها إلكترونان طبقاً لمبدأ باولي. وبالتعويض عن كثافة الحالات (عدد الحالات الكمية في وحدة الحجم) لوحدة المدى الطاقي ($N(E)$) من العلاقة (6-31)، نجد أن :

$$dn_0 = \frac{4\pi(2m_0)^{3/2}}{\hbar^3} E^{1/2} f dE \quad (7-10)$$

العلاقة (7-10) يمكن تمثيلها بيانيًا في الحالتين $T \geq 0K$ كما في شكل (7-7) كالآتي :

أ - عندما $T = 0K$

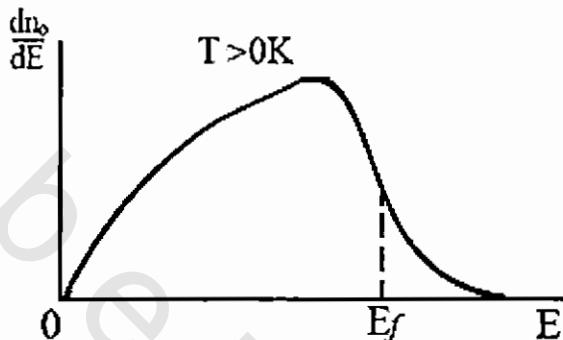
$$f = \begin{cases} 1 & ; E > E_f \\ 0 & ; E < E_f \end{cases}$$



شكل (7-7) : اعتماد تركيز الغاز الإلكتروني على الطاقة عندما $T = 0K$

ب - عندما $T > 0K$ فإن:

$$f \rightarrow \begin{cases} 1 & \text{كلما قللت } E_r \text{ عن } E \\ 0 & \text{كلما كبرت } E_r \text{ عن } E \end{cases}$$



شكل (7-8): تغير تركيز الغاز الإلكتروني مع الطاقة عندما $T > 0K$

من الملاحظ أن كثافة الحالات تزداد مع E حتى مدى معين ثم ينخفض بعده للصفر فجائياً في حالة $T = 0K$ وتدرجياً في حالة $T > 0K$. وما هو جدير بالذكر، أنه في حالة $T = 0K$ تكون المستويات الطاقية أسفل مستوى فيرمي هي فقط المليئة بالإلكترونات، ويعتبر الغاز الإلكتروني في هذه الحالة غازاً منحلًّا وذلك لأن عدد الإلكترونات يقارن بعدد الحالات المسموحة. وعند ارتفاع درجة الحرارة عن $0K$ يمكن لبعض الإلكترونات ذات الطاقات القريبة من E_f أن تشغل مستويات طاقية أعلى من مستوى فيرمي، حيث يكون الغاز الإلكتروني المكون منها غازاً غير منحلٍ، وذلك لأن عددها أصغر بكثير من عدد الحالات المسموحة.

إيجاد تركيز الغاز الإلكتروني

أولاً عندما $T = 0K$ (غاز منحل)

في هذه الحالة تكون $f = 1$ ، ولإيجاد n_0 نجري تكامل العلاقة (10-7) من 0 إلى

$$\text{i.e. } n_0 = \frac{4\pi(2m_0)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^{E_{f_0}} E^{1/2} dE \quad : E_{f_0}$$

$$\therefore n_0 = \frac{8\pi(2m_0)^{3/2}}{3\hbar^3} E_{f_0}^{3/2} \quad (7-11)$$

ومن هذه العلاقة يمكن تحديد موضع مستوى فيرمي (طاقة مستوى فيرمي) عندما $T = 0K$ بمعلومية $n_0 \approx 10^{28} m^{-3}$ للمعادن، وباستخدام قيم h , π , m_0 نجد أن:

$$E_{\text{ff}} \approx 5 \text{ eV}$$

ومعنى ذلك أن الإلكترونات يمكنها فقط أن تشغل مناطق طاقية لها طاقة تقع في المدى من 0 إلى 5 إلكترون فولت.

ثانياً عندما $T > 0 \text{ K}$ (غاز غير منحل)

للغاز غير المنحل نأخذ دالة التوزيع f_{M-B} بدلاً من دالة فيرمي ونجرى التكامل من 0 إلى ∞ (حيث يتم الإحصاء فقط على الغاز غير المنحل)، أي أن:

$$\begin{aligned} n_0 &= \frac{4\pi(2m_o)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} E^{1/2} e^{E_f/k_B T} e^{-E/k_B T} dE \\ &= \frac{4\pi(2m_o)^{3/2}}{h^3} e^{E_f/k_B T} \int_0^{\infty} e^{-E/k_B T} E^{1/2} dE \end{aligned}$$

بوضع $x = E/k_B T$ نجد أن $dE = k_B T dx$ ، وبالتعويض نحصل على:

$$n_0 = \frac{4\pi(2m_o k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{E_f/k_B T} \int_0^{\infty} e^{-x} X^{1/2} dX$$

وحيث إن:

$$\int_0^{\infty} e^{-x} X^{1/2} dX = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

فإن:

$$n_0 = \frac{2(2\pi m_o k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{E_f/k_B T} \quad (7-12)$$

نستنتج من العلاقة (7-12) مايلي: أن تركيز الغاز n_0 يعتمد على كل من T ، E_f ، وحيث أن الدالة $e^{E_f/k_B T}$ سبق استخدامها في تحديد حدود الانحلال، فإنه يمكن كذلك تحديد هذه الحدود بناء على قيمتي التركيز ودرجة الحرارة كالتالي:

أ - إذا عوضنا عن $1 = e^{E_f/k_B T}$ (شرط الحد البيني للانحلال) في العلاقة (7-12) نجد أن القيمة الحدية للتركيز $n_0^{\text{bound}} \approx 2 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ عند درجة حرارة الغرفة. وبالطبع إذا زادت n_0 عن هذه القيمة يصبح الغاز منحلًا وإذا قلت يكون غير منحل. ولما كان تركيز الغاز في المعدن عند درجة حرارة الغرفة يزيد بحوالى ٥٠٠ مرة عن هذه القيمة الحدية، لذا فإن الغاز الإلكتروني في المعادن يكون منحلًا عند هذه الدرجة.

ب - من المعلوم أن زيادة درجة الحرارة تسبب انتقال الإلكترونات الحرية في المعدن إلى مستويات خالية ذات طاقات أعلى. وعندما تصبح $T_{cr} \geq T$ يتتحول الغاز الإلكتروني إلى غاز غير منحل بسبب الكثافة العالية للحالات المسماومة. إلا أنه بالتعويض عن قيمة $n_0 = 10^{28} \text{ m}^{-3}$ وعن $1 = e^{E_f/k_B T}$ في العلاقة (7-12) نجد أن $T_{cr} = 5 \times 10^4 \text{ K}$.

وهذا يعني أن المعدن سوف يتحول لغاز غير منحل عندما تتجاوز درجة حرارته 50000 درجة مطلقة، وهذا غير ممكن لأن المعدن سوف يتحول لسائل ثم بخار في درجات حرارة أقل من هذه الدرجة بكثير، مما يؤكد أن الغاز الإلكتروني في المعادن يكون دائماً غازاً منحلاً.

ج- وعلى العكس من المعادن، فإن غاز حوامل الشحنة في شبه الموصل في الظروف العاديّة يكون غير منحل، وذلك لأن تركيز حوامل الشحنة الحرة (الكترونات أو قيجوات) أقل بكثير من تركيز الحالات المسموحة. وارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة تركيز حوامل الشحنة، فإذا أمكن أن تصبح $T_c \geq T$ فإن كثافة حوامل الشحنة تصبح مقارنة بكثافة الحالات المسموحة ويتحول الغاز إلى غاز منحل.

السعة الحرارية للغاز الإلكتروني Heat capacity of electron gas

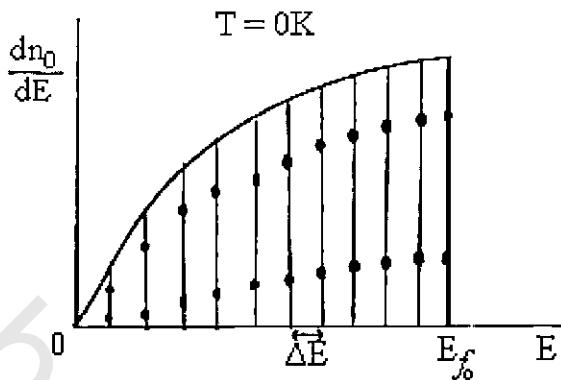
إذا اعتبرنا التوزيع الطاقي للإلكترونات عند $T = 0\text{K}$ (كما في شكل ٧-٩)، فإن المسافة الطافية من ٠ حتى E_f تنقسم إلى مستويات طافية، كل منها يمثل حالة بعث إلكترونات، حيث إن هذه المستويات تكون مليئة كلية، والمسافة الطافية ΔE بين كل مستويين متجاورين تساوى $\frac{E_f - 0}{عدد_المستويات}$ ، أي أن:

$$\Delta E = \frac{E_{f_0}}{n_0/2} = \frac{2E_{f_0}}{n_0} \quad (7-13)$$

حيث n_0 - عدد الإلكترونات في وحدة الحجم، فإذا اعتبرنا أن وحدة الحجم هي 1cm^3 (تساوي 10^{-6} cm^3) حيث يوجد بها عدد من الإلكترونات n_0 يساوى 10^{22} فإن:

$$\Delta E = \frac{2 \times 5}{10^{22}} = 10^{-21} \text{ eV} \quad (7-14)$$

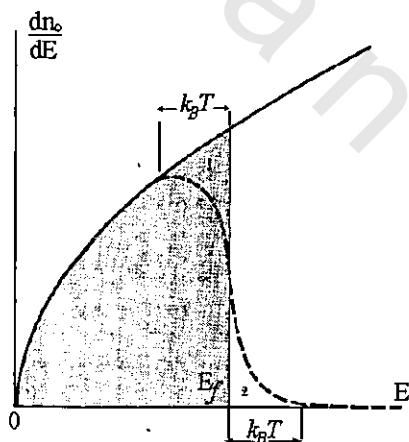
أى أن حجم 1cm^3 من المعدن يعطى مستويات طاقية عددها $\frac{10^{22}}{2}$ ، والمسافة الطاقية الفاصلة بينها $\Delta E = 10^{-21}\text{ ev}$ ، فإذا زاد حجم المعدن عن 1cm^3 فإن عدد المستويات يزداد بسبب زيادة n وبالتالي تقل ΔE عن 10^{-21} ev إلكترون فولت.



شكل (9-7): امتلاء المدارات
بالإلكترونات عندما $T = 0K$.

أما إذا اعتبرنا التوزيع الطيفي الإلكتروني عندما $T > 0K$ كما بالشكل (7-10)، فإنه في مسافة $k_B T$ على جانبي E_f ، تبين أن كل مستوى يشغله واحد إلكترون فقط، أي أن عدد الإلكترونات في هذا المدى تساوي عدد المستويات، أي أن:

$$\Delta n_0 = \frac{\text{المدى الطيفي}}{\text{المسافة بين أي مستويين}} = \frac{k_B T}{\Delta E} \quad (7-15)$$



شكل (10-7) انشغال المدار بالكترون واحد على جانبي مستوى فيرمي عندما $T > 0K$.

وبالتعويض عن ΔE من العلاقة (15-7) نحصل على :

$$\Delta n_0 = \frac{k_B T}{2E_f} n_0 \quad (7-16)$$

هذا العدد Δn_0 من الإلكترونات المتواجد على مسافة طافية $k_B T$ تحت E_f هو في الواقع العدد الذي يشارك في العمليات الحرارية، حيث أنه بارتفاع درجة الحرارة

يمكنه أن يتحرك ويشغل المستويات الطاقية فوق E_F ، أما بقية الإلكترونات فلا يمكنها الانتقال بفعل الحرارة إلى أماكن أخرى بسبب كونها مشغولة بالفعل. ويمكن حساب نسبة هذا العدد من الإلكترونات Δn_0 بالنسبة للعدد الكلى n_0 عند درجة حرارة الغرفة ($T = 300K$) من العلاقة (16 - 7) كالتى :

$$\frac{\Delta n_0}{n_0} = \frac{k_B T}{2E_{f_0}} = \frac{0.02}{2 \times 5} \simeq 0.002 \quad (7-17)$$

هذا الجزء هو فقط الذى يشارك فى العمليات الانتقالية.

والآن نحاول حساب السعة الحرارية للغاز الإلكترونى

ما سبق يكون فقط الجزء من الإلكترونات هو الذى يقبل اكتساب حرارة، وعليه فإن التغير في الطاقة الحرارية الداخلية نتيجة حركة هذا الجزء عند اكتسابه طاقة $k_B T$ عبر مستوى فيرمى هو :

$$\Delta E_T = k_B T \Delta n_0$$

وبالتعويض من (16-7) عن Δn_0 نجد أن :

$$\Delta E_T = \frac{(k_B T)^2}{2E_{f_0}} n_0 \quad (7-18)$$

والسعنة الحرارية C_e تعطى من :

$$C_e = \frac{d}{dT} (\Delta E_T) = \frac{k_B^2 T}{E_{f_0}} n_0$$

وعند تغير الحجم من 1cm^3 إلى حجم جزئي جرامى فإن العدد n_0 يصبح مساوياً لعدد أفوجادرو N_A ، حيث :

$$\therefore C_e = \frac{k_B^2 T}{E_{f_0}} N_A = \frac{k_B T}{E_{f_0}} R \quad (7-19)$$

وبالتالى، فإن السعة الحرارية الكلية لجزئي جرامى من المعدن هي :

$$C_V = C_{lattice} + C_e = 3R + \frac{k_B T}{E_{f_0}} R \approx 3R$$

أى أن C_V للمعدن تساوى نفس قيمتها تقريباً لبقية المواد.

وأهمل الجزء الثانى $\frac{k_B T}{E_{f_0}}$ الخاص بالإلكترونات نظراً لصغره حيث :

$$\frac{\left(\frac{k_B T}{E_{f_0}}\right)R}{3R} = \frac{k_B T}{3E_{f_0}} = \frac{0.02}{15} = 0.0013$$

وذلك عند درجة حرارة الغرفة، وعليه فإن السعة الحرارية للمعادن تختلف اختلافاً طفيفاً عنها لغير المعادن.

بالثل، فإن هذا الجزء Δn_0 من الإلكترونات هو الذي يشارك في الموصية الكهربائية (وكل الظواهر الانتقالية)، حيث يكتسب الإلكترون الواقع تحت تأثير مجال كهربائي طاقة مقدارها :

$$\Delta E = e \epsilon L \quad (7-20)$$

حيث L طول المسار الحر (10^{-8} m)، فإذا كان $1 - 10^2 \text{ V m}^{-1} = \epsilon = 10^6 \text{ eV}$ فإن $\Delta E \approx 10^{-8} \text{ J}$ ، وهي قيمة صغيرة لا تمكن الإلكترونات العميقة من الوصول إلى مستويات خالية نظراً لأنشغال المستويات القريبة منها، وبالتالي لا تتمكن من المشاركة في الظواهر الانتقالية في المادة في الظروف العادية.

