

الباب السابع

خصائص الإلكترونات فى الجوامد properties of electron gas

الإحصاء الكمي للجسيمات

Quantum statistics of particles

ميكانيكا الكم أو الكوانتم هى النظرية الحديثة للمادة أو للإشعاع الكهرومغناطيسى أو للتفاعل بين الإشعاع والمادة، وهى تختلف عن الفيزياء الكلاسيكية وتعممها وتتخطاها، وخاصة فى نطاق الظواهر الذرية ودون الذرية، لذلك فهى تهتم بمعالجة القضايا الفيزيائية للأنظمة الذرية والجزئية وما يرتبط بها فى المواد البلورية على وجه الخصوص، كما تعالج قضايا الأنوية الذرية والجسيمات الأولية elementary particles. والأبعاد الطولية للجسيمات التى تتعامل معها ميكانيكا الكم تتراوح بين 10^{-15} إلى 10^8 مترا. وإذا كانت الجسيمات تتحرك فى الفراغ بسرعات عالية بحرية ضمن نطاق سرعة الضوء $v \ll c$ ، فإن القضايا الخاصة بها تدخل فى اهتمام ميكانيكا الكم النسبية Relativistic quantum mechanics.

والإحصاء الكمي هو طريقة إحصائية لفحص الأنظمة المكونة من عدد كبير من الجسيمات التى تطيع قوانين الميكانيكا الكمية، ويتحدد دورها فى حل مشكلة توزيع الجسيمات بالنسبة لإحداثياتها أو سرعاتها. ويعتمد التوزيع الإحصائى الأكثر احتمالا على شرط حفظ العدد الكلى للجسيمات والطاقة الكلية لها طبقا للعلاقة الفيزيائية التالية:

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

البوزونات والفيرميونات Bosons and Fermions

صنفت الجسيمات طبقا لقيمة العزم المغزلى (spin) إلى بوزونات وفيرميونات. فالجسيمات التى تمتلك عزما مغزليا قيمته تساوى صفرا أو عددا صحيحا من الوحدات (\hbar) مثل الفوتونات، الفونونات وبعض الأنوية تسمى بوزونات، وهى لا تخضع لمبدأ

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

الغاز الإلكتروني الحر Free electron gas

ظهر مفهوم الغاز الإلكتروني الحر فى القرن التاسع عشر لوصف الموصلية الكهربائية للمعادن، حيث أظهرت النظرية الكلاسيكية للمعادن التى طورت بواسطة درودى ولورنس (Drude & Lorentz) أن كل ذرة فى المعدن تعطى إلكترونات من إلكترونات التكافؤ ليسبح حرا فى البلورة، والعدد الهائل الناتج من هذه الإلكترونات الحرة (بحر من الإلكترونات) يسمى بالغاز الإلكتروني الحر، ويعامل معاملة الغاز المثالى، بمعنى أن الإلكترونات لا يؤثر بعضها على البعض الآخر ولا تمتلك حجما ذاتيا. وفى واقع الحال، فإن كل إلكترون يتنافر مع بقية الإلكترونات فى المعدن وفى نفس الوقت يكون واقعا تحت تأثير جذب أنوية الذرات (الأيونات)، وفى النهاية تتعادل قوتا التأثير (الجذب والتنافى المؤثرتان على الإلكترون. كذلك، فإن الإلكترون يشارك فى الحركة الحرارية، حيث يتصادم مع أيونات الشبكة البلورية ويؤدى هذا إلى حالة الاتزان الحرارى بين الغاز الإلكتروني والشبكية البلورية، وعندئذ لا يحدث انتقال للطاقة سواء من الشبكية إلى الإلكترونات أو العكس حيث تكون درجة حرارة الغاز الإلكتروني مساوية لدرجة حرارة الشبكية.

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

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

حيث k_B ثابت بولتزمان، m_0 كتلة الإلكترون.

ويمكن تقدير هذه السرعة عند درجة حرارة الغرفة ($T = 300K$) بالتعويض عن $m_0 = 9.1 \times 10^{-31} \text{ Kg}$ ، $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ فى 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 ولورنس أن لكل إلكترون حر طاقة تساوى $\frac{3}{2} k_B T$ ، أى أن الطاقة المتوسطة للإلكترونات الحرة فى 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 للشبكية البلورية أحادية الذرة يجب أن تساوى $3R$. أى أنه من النظرية الإلكترونية الكلاسيكية يتبين أن السعة الحرارية الكلية للجرام الذرى من المعدن تساوى $3R + \frac{3}{2} R = \frac{9}{2} R$ ، بينما فى حالة العازلات تكون مساوية $3R$ فقط.

وعلى النقيض من ذلك، فلقد بينت التجارب العملية بالتطابق مع قانون ديولنج وبتي أن السعة الحرارية تساوى $3R$ تقريبا فى درجات الحرارة العالية سواء فى حالة المعدن أو فى حالة العازل، أى أن وجود الإلكترونات لم يؤثر فى قيمة السعة الحرارية للمعادن.

وكما سيتضح فيما بعد أن النظرية الكمية تمكنت من إنهاء هذا التناقض بعدما أصبحت الإلكترونات تتصف بدالة التوزيع الإحصائية لفيرمى ديراك بدلا من دالة التوزيع الإحصائية الكلاسيكية لماكسويل - بولتزمان.

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

مستوى فيرمى Fermi level

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

فرق جهد الاتصال Contact potential difference

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

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

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

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

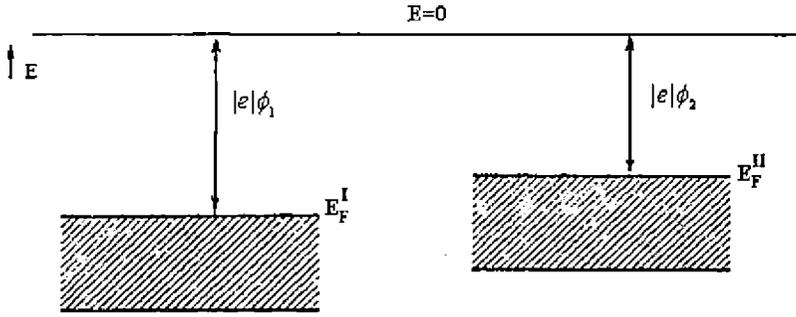
$$F = F_1 + F_2 = \Delta_1 N_1 + \Delta_2 N_2$$

وفى حالة الاتزان التيرموديناميكي تكون الطاقة الحرة للنظام قيمة صغرى.

$$\therefore dF = d(\Delta_1 N_1) + d(\Delta_2 N_2)$$

$$\therefore 0 = \Delta_1 dN_1 + \Delta_2 dN_2$$

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



شكل (٧-١): التركيب النطاقي لمعدنين يختلف فيهما موضعا مستوى فيرمي

ولقد اتضح أن المناطق الطاقية في المادة تتحرك مع مستوى فيرمي سواء لأسفل (في المادة II) أو لأعلى (في المادة I) لتحافظ على المسافات الطاقية بينها. نتيجة لذلك، يصبح الجهد الكهربى لسطحي مادتي الاتصال مختلفا (شكل 2-7)، حيث يسمى الفرق بينهما فرق جهدى الاتصال، وهو قيمة صغيرة لا تتعدى واحد فولت، ونرمز له بالرمز V_c .

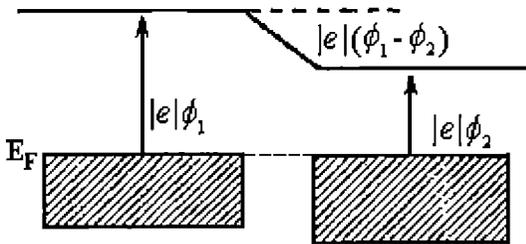
من شكل (1-7) واضح أن الطاقة اللازمة لخروج الإلكترون من مستوى فيرمي إلى مالا نهاية (الفراغ) في المادة I تساوى $|e|\phi_1$ ، وهى أكبر منها فى حالة المادة II التى تساوى $|e|\phi_2$. وعند اتصال هاتين المادتين (شكل 2-7) فإن الفرق الطاقى يكون:

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

ويكون فرق جهدى الاتصال هو

$$V_c = \phi_1 - \phi_2$$

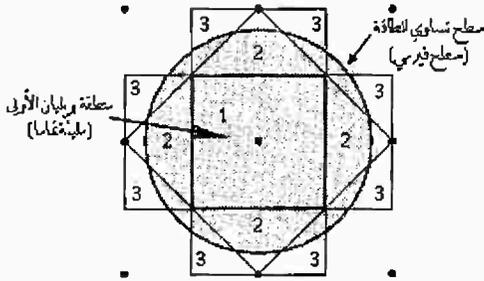
حيث ϕ_1 ، ϕ_2 هما دالتا الشغل للمادتين I، II على الترتيب.



شكل (٧-٢): فرق جهد الاتصال لمعدنين

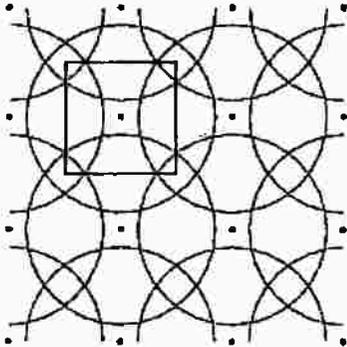
سطح فيرمي Fermi surface

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 للمعادن، 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 القطر k_F الذى يتعين بواسطة تركيز إلكترونات التكافؤ. شكل (3-7) يوضح مناطق بريليون لشبكية مربعة فى بعدين ويبين سطح فيرمي لتركيز معين للإلكترونات.



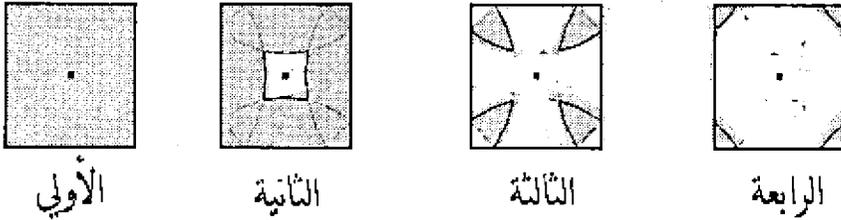
شكل (3-7): مناطق بريليون الثلاثة الأولى وسطح فيرمي

ويستخدم عادة لتحديد أو تخطيط سطوح فيرمي ما يسمى بطريقة هاريسون (شكل 7-4)، كالتالى: تحدد نقط الشبكية المعكوسة، وترسم كرة (بنصف قطر مناسب لكثافة الإلكترونات الحرة) حول كل نقطة منها. وأى نقطة فى الفراغ k تقع على الأقل خلال كرة واحدة تخص حالة مشغولة فى المنطقة الأولى. والنقاط التى تقع على الأقل خلال كرتين تخص حالات مشغولة فى المنطقة الثانية. وبالمثل النقاط التى تقع خلال ثلاث كرات... فإنها تخص حالات مشغولة فى المنطقة الثالثة....



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

شكل (5-7) يوضح سطح فيرمي في المناطق الأربعة الأولى في مخطط المناطق المحدودة (reduced zones scheme)، والمناطق المظلمة تمثل الحالات المشغولة. كما يبين أيضا أن أجزاء من سطح فيرمي تقع في المناطق الثانية والثالثة والرابعة وأن منطقة بريليون الأولى مشغولة تماما.



شكل (5-7): سطح فيرمي في مناطق بريليون

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

$$f = 1 \text{ فإن } E < E_f$$

$$f = 0 \text{ فإن } E > E_f$$

ج. $E = E_f$ فإنه يحدث تغير فجائي $\Delta f = 1$. أي أنه عندما $T = 0 \text{ K}$ فإنه

لا تتواجد إلكترونات في المستويات الأعلى من مستوى فيرمي - وأن

المستويات التي تقع أسفل مستوى فيرمي تكون كلها مليئة بالإلكترونات.

فإذا كانت $T > 0 \text{ K}$ فإنه:

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

كلما زاد الفرق $E_f - E$.

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

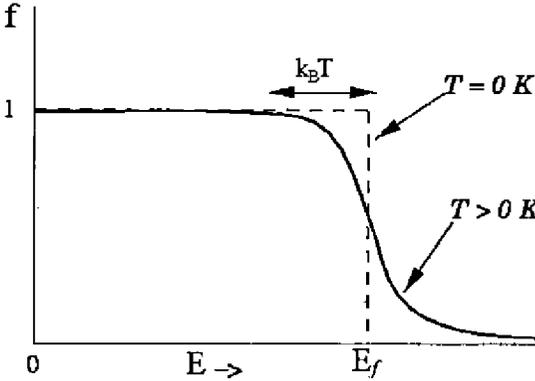
ب- عندما $E > E_f$: بفرض أن $E - E_f = \bar{n} k_B T$ ، فإن f تؤول للصفر كلما زادت \bar{n} ،

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 $T > 0 K$

ملحوظات:

- واضح أن تغير f كأي احتمال يقع في المدى بين 0-1، حيث يقابله تغير على محور E (المحور الأفقى) في حدود عدد صغير من القيمة شمال ويمين E_f .
- تحديد قيمة دقيقة للتغير على المحور الأفقى غير ممكن، 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 أحيانا غازا كميا)، والآخر يتبع دالة ماكسويل - بولتزمان الإحصائية الكلاسيكية (ولذلك يسمى غازا كلاسيكيا)، ويطلق على النوع الأول غازا منحلا degenerate والثاني غير منحل non-degenerate.

والانحلال Degeneracy يطلق على الحالة التي يكون فيها عدد الإلكترونات مقارنا (يكون مساويا تقريبا) بعدد الحالات المسموحة، والانحلال non-degeneracy يطلق على الحالة التي يكون فيها عدد الحالات الطاقية المسموحة أكبر بكثير من عدد الإلكترونات.

شرطا 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:

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

(ويتحقق ذلك إذا كانت $E - E_f \geq 2 - 3 k_B T$ ، حيث $e^{2.3} \gg 1$ ، أي عند ذيل المنحنى في شكل (7-6) ويصبح الاحتمال كالتالي:

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

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

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

ويكون الغاز الإلكتروني منحلا إذا كان الاحتمال يساوي تقريبا الواحد الصحيح أي

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

ويتحقق ذلك فقط عندما

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

وللإلكترونات الحرة دائما $E \geq 0$ (لأنها طاقة حركة)، لذلك فإن البسط $e^{E/k_B T} \geq 1$ دائما، وبالتالي فإنه لا بد 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 $E_f = 0 = E_c$ ، ومعنى ذلك أنه إذا وقع مستوى فيرمي تحت منطقة التوصيل عند درجة حرارة T يكون الغاز الإلكتروني غير منحل وإذا وقع فوقها يكون منحلا. ولقد بينت الحسابات أن شبه الموصل الإلكتروني يكون منحلا انحلالا تاما إذا كان مستوى فيرمي واقعا أعلى قاع منطقة التوصيل بمسافة $5k_B T$ على الأقل، والموصل الفجوى يكون منحلا انحلالا تاما إذا وقع مستوى فيرمي تحت قمة منطقة التكافؤ بمسافة لا تقل عن $5k_B T$.

تركيز الغاز الإلكتروني الحر Free electron gas concentration

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

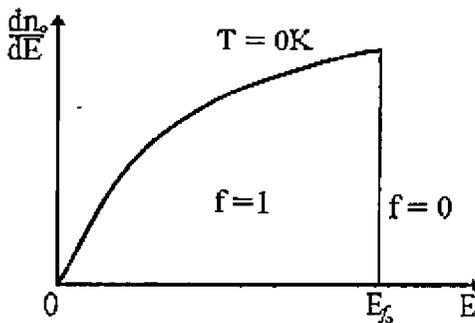
$$dn_0 = 2f N dE \quad f = 2N f dE$$

حيث $N dE$ هو عدد الحالات فى المدى الطاقى dE ، f - احتمال انشغالها، والعدد 2 يعنى أن كل حالة يشغلها إلكترونان طبقا لمبدأ باولى. وبالتعويض عن كثافة الحالات (عدد الحالات الكمية فى وحدة الحجم لوحدة المدى الطاقى $N(E)$) من العلاقة (6-31)، نجد أن:

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

العلاقة (7-10) يمكن تمثيلها بيانيا فى الحالتين $T \geq 0K$ كما فى شكل (7-7) & (7-8) كالتالى:
أ - عندما $T = 0K$

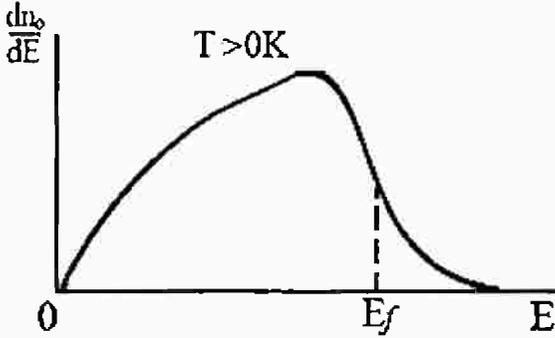
$$f = \begin{cases} 1 & ; E > E_f \\ 0 & ; E < E_f \end{cases}$$



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

ب - عندما $T > 0K$ فإن :

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



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

من الملاحظ أن كثافة الحالات تزداد مع E حتى مدى معين تهبط بعده للصفر فجائيا في حالة $T = 0K$ وتدرجيا في حالة $T > 0K$. ومما هو جدير بالذكر، أنه في حالة $T = 0K$ تكون المستويات الطاقية أسفل مستوى فيرمي هي فقط المليئة بالإلكترونات، ويعتبر الغاز الإلكتروني في هذه الحالة غازا منحلا 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 غازا غير منحل، وذلك لأن عددها أصغر بكثير من عدد الحالات المسموحة.

إيجاد تركيز الغاز الإلكتروني

أولا عندما $T = 0K$ (غاز منحل)

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

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

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

ومن هذه العلاقة يمكن تحديد موضع مستوى فيرمي (طاقة مستوى فيرمي) عندما

$T = 0K$ بمعلومية $10^{28} m^{-3} \approx n_0$ للمعادن، وباستخدام قيم h ، π ، m_0 نجد أن :

$$E_{f0} \approx 5 \text{ eV}$$

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

ثانياً عندما $T > 0K$ (غاز غير منحل)

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

$$\begin{aligned} n_0 &= \frac{4\pi(2m_0)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} E^{1/2} e^{E_f/k_B T} e^{-E/k_B T} dE \\ &= \frac{4\pi(2m_0)^{3/2}}{h^3} e^{E_f/k_B T} \int_0^{\infty} e^{-E/k_B T} E^{1/2} dE \end{aligned}$$

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

$$n_0 = \frac{4\pi(2m_0 k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{E_f/k_B T} \int_0^{\infty} e^{-X} X^{1/2} dX$$

وحيث إن:

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

فإن:

$$n_0 = \frac{2(2\pi m_0 k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{E_f/k_B T} \quad (7-12)$$

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

أ - إذا عوضنا عن $e^{E_f/k_B T} = 1$ (شروط الحد البينى للانحلال) فى 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 منحلا وإذا قلت يكون غير منحل. ولما كان تركيز الغاز فى المعدن عند درجة حرارة الغرفة يزيد بحوالى 500 مرة عن هذه القيمة الحدية، لذا فإن الغاز الإلكتروني فى المعادن يكون منحلا عند هذه الدرجة.

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

وهذا يعنى 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 دائما غازا منحلا.

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

السعة الحرارية للغاز الإلكتروني Heat capacity of electron gas

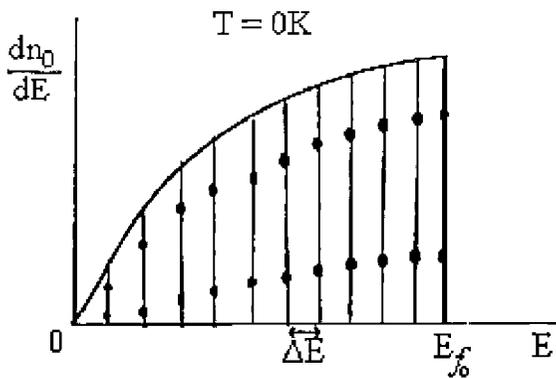
إذا اعتبرنا التوزيع الطاقى للإلكترونات عند $T = 0K$ (كما في شكل ٧-٩)، فإن المسافة الطاقية من 0 حتى E_f تنقسم إلى مستويات طاقية، كل منها يمثل حالة بها إلكترونان، حيث إن هذه المستويات تكون مليئة كلية، والمسافة الطاقية ΔE بين كل مستويين متجاورين تساوى $\frac{E_f - 0}{\text{عدد المستويات}}$ ، أى أن:

$$\Delta E = \frac{E_{f0}}{n_0/2} = \frac{2E_{f0}}{n_0} \quad (7 - 13)$$

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

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

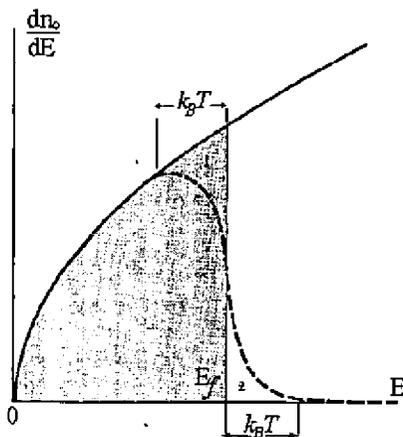
أى أن حجم 1cm^3 من المعدن يعطى مستويات طاقية عددها $\frac{10^{22}}{2}$ ، والمسافة الطاقية الفاصلة بينها $\Delta E = 10^{-21} \text{ eV}$ ، فإذا زاد حجم المعدن عن 1cm^3 فإن عدد المستويات يزداد بسبب زيادة n_0 وبالتالي تقل ΔE عن 10^{-21} إلكترون فولت.



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

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

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



شكل (10-7) انشغال المدار بالإلكترون 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 والمتواجد على مسافة طاقية $k_B T$ تحت E_f هو في الواقع العدد الذى يشارك فى العمليات الحرارية، حيث أنه بارتفاع درجة الحرارة

يمكنه أن يتحرك ويشغل المستويات الطاقية فوق E_f لمسافة $k_B T$ ، 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 الكلي n_0 عند درجة حرارة الغرفة ($T = 300K$) من العلاقة (16-7) كالآتي:

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

هذا الجزء هو فقط الذى يشارك فى العمليات الانتقالية.

والآن نحاول حساب السعة الحرارية للغاز الإلكتروني

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

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

وبالتعويض من (16-7) عن Δn_0 نجد أن:

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

والسعة 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 1 cm^3 إلى حجم جزئى، جرامى فإن العدد n_0 يصبح مساويا 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 لجزئى جرامى من المعدن هي:

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

أى أن C_V للمعدن تساوى نفس قيمتها تقريبا لبقية المواد.

وأهمل الجزء الثانى $\frac{k_B T}{E_{f_0}} R$ الخاص بالإلكترونات نظرا 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 اختلافا طفيفا عنها لغير المعادن.

بالمثل، فإن هذا الجزء Δn_0 من الإلكترونات هو الذى يشارك فى الموصلية الكهربية (وكل الظواهر الانتقالية)، حيث يكتسب الإلكترون الواقع تحت تأثير مجال كهربي طاقة مقدارها:

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

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

