الفصل السابع : نموذج الالكترون الحر

تعرف المعادن من وجهة نظر الفيزيائيون على ان المواد التي تتميز بسطح فيرمي. ام من وجهة نظر المختصين بهندسة المعادن بانها المواد القابلة للطرق والسحب والتوصيل. اما علما المعادن فينظروا للمعادن على انها المواد التي تستخرج من قشرة الارض وتنقى وتعامل ميكانيكياً وحرارياً لتغير خواصها الحجمية. اما من وجهة نظر الكيماويين، فأن المعادن فهي العناصر التي تتميز بميولها للتفاعل مع العناصر الاخرى وتشغل اعمدة خاصة في الجدول الدوري.

ان الخواص الشائعة للمعادن تتمثل بتوصيلها الكهربائية والحرارية العالية حيث المقاومة النوعية الكهربائية electrical resistivity للمعادن وعند درجة الحرارة الغرفة تتراوح بين $1.5\mu\Omega.cm$ للفضة (موصلة جيد) و $1.44\mu\Omega.cm$ للبلوتونيوم (موصل رديء) . ان المقاومة النوعية في المعادن في المعادن تزداد بزيادة درجة الحرارة بينما تظهر المقاومة النوعية في اشباه الموصلات سلوكا معاكساً. حيث تنخفض المقاومة النوعية بارتفاع درجة الحرارة.

أن تميز الفلزات بالخصائص الفيزيائية يرجع إلى تمتعها بتركيب ذرى وبلوري يجعلها غنية بتركيز عالي من الإلكترونات الحرة والتي تعتبر أساس مناقشة مختلف الخصائص الفيزيائية.

ونموذج الإلكترونات الحرة يفترض أن الإلكترونات تكون ضعيفة الارتباط بذراتها وتتحرك داخل الفلز بحرية دون التأثر بوجود ذرات المادة ولا تتفاعل مع أيونات البلورة.

منشأ إلكترونات التوصيل

إلكترونات التوصيل هي عبارة عن إلكترونات التكافؤ فى الفلزات البسيطة. نفرض ذرة معزولة في عنصر معدني، شحنة نواتها $(e\,Z_a)$ حيث Z_a يمثل العدد الذري، e شحنة الالكترون. يحيط بهذه النواة عدد من الالكترونات يساوي Z_a والشحنة الكلية للذرة $(-e\,Z_a)$، هناك عدد قليل من هذه الالكترونات مقدارها z تكون مقيدة بصورة ضعيفة نسبيا مع النواة وتسمى الكترونات التكافؤ، اما الالكترونات المتبقية $(Z_a - z)$ فتكون مرتبطة بالنواة بصورة كبيرة ولا تلعب دورا مهما في التفاعلات الكيميائية ويطلق عليها الكترونات اللب

او القلب، وعندما تقترب الذرات المعزولة بعضها من بعض لتكوين المعدن فان الكترونات اللب تبقى مقيدة بالنواة لتكوين الايون المعدني بينما تتجول الالكترونات التساهمية بصورة حرة بعيدا عن الذرات التي انفصلت عنها في المعدن ويطلق على هذه الالكترونات بالكترونات التوصيل.

على سبيل المثال، تحتوى ذرة الصوديوم ($_{23}Na^{11}$) على 11 إلكترون تتوزع حول النواة فى مستويات الطاقة على النحو:

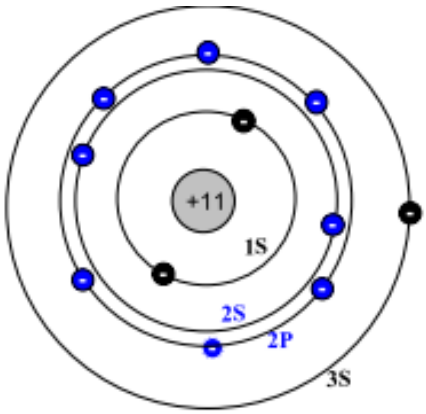
$\mathbf{1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^1}$، وبالتالي يحتوى المدار الأخير (3S) على إلكترون واحد يسمى إلكترون التكافؤ.

عندما تتقارب ذرات الصوديوم لتكوين بلورة أحادية فإن مدارات إلكترونات التكافؤ فى الذرات المختلفة تتداخل، وتصبح إلكترونات التكافؤ أكثر حرية وتتحرك داخل البلورة وكأنها لا تتبع ذرة بعينها وبالتالي يمكن اعتبارها إلكترونات حرة. فى هذه الحالة، يمكن تخيل أن كل ذرة صوديوم تظهر على شكل جزئين:

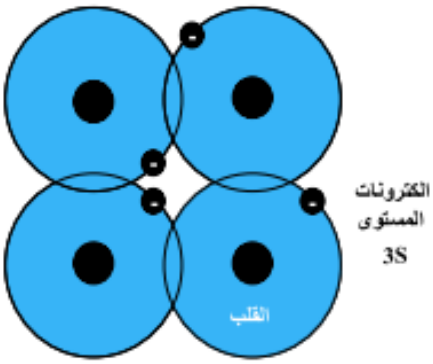
الجزء الأول هو اللب او القلب الداخلي للذرة ويحتوى النواة بالإضافة إلى 10 إلكترونات موجودة فى المدارات الثلاثة الأولى ($\mathbf{1S^2\ 2S^2\ 2P^6}$)

الجزء الثاني عبارة عن الإلكترون الحر الموجود فى المدار الأخير (3S).

مما سبق يمكن القول بأن الإلكترونات الحرة لا تتبع ذرة بعينها بل تتبع البلورة ككل حيث يمكنها أن تتحرك داخل البلورة وتحمل التيار الكهربي، فى حين تكون إلكترونات لب الذرة مقيدة فى مكانها داخل الذرة ولا تكون حرة.



(أ)



(ب)

مما سبق يمكننا أن نلخص بأنه طبقا لنظرية غاز الإلكترونات الحرة، يمكننا أن نتخيل أن الفلز كما لو انه يتكون من أيونات موجبة موزعة بشكل هلامي منتظم وتسبح في بحر من الشحنات السالبة وبذلك لا يوجد تفاعل بين الإلكترونات والأيونات.

النموذج الكلاسيكي لغاز الإلكترونات الحرة (نموذج درود)

استخدم درود النظرية الحركية للغازات لتطبيقها على غاز الكترونات التوصيل، حيث وضع درود نظرية للتوصيل الحراري والكهربائي للمعادن باستخدام هذه النظرية.

اهم الفرضيات التي استخدمها درود:

١-تم اهمال التصادمات بين الالكترونات بعضها مع بعض، وبين الالكترونات والايونات في حالة عدم وجود مجال كهرومغناطيسي خارجي، فإن إلكترونات التوصيل تتحرك داخل العينة بصورة منتظمة وبخط مستقيم وبدون تصادمات، ماعدا الانعكاس العرضي عند السطح، تماما كما فى حالة جزيئات الغاز المثالي، لذلك نطلق على إلكترونات التوصيل غاز الإلكترونات الحرة.

٢-في حالة وجود مجال خارجي فان الالكترونات تتحرك تبعا لقوانين نيوتن في الحركة ويمكن وصف حركة كل جسيم (كل إلكترون) باحداثيات الموقع ومركبات السرعة.

٣-ان عملية تصادم الالكترونات في نظرية درود تؤدي الى تغير سرعة الالكترونات بصورة فجائية (كما في النظرية الحركية للغازات) وعزى هذا التغير في سرعة الالكترون الى ارتداده من الايونات.

٤-افترض درود ان الالكترون يعاني تصادم (أي تغير مفاجيء في سرعته) وباحتمالية لوحدة الزمن تساوي $\left(\frac{1}{\tau}\right)$ وان الزمن τ يسمى بزمن الاسترخاء او معدل الزمن الحر وهو معدل الفترة الزمنية بين تصادمين متعاقبين وهو لا يعتمد على موقع وسرعة الالكترون، وهو يلعب دورا مهما في عملية التوصيل في المعادن.

٥-افترض درود ان الالكترونات تحقق التوازن الحراري عن طريق التصادمات. أي ان سرعة الالكترون بعد التصادم مباشرة لا تساوي سرعته قبل التصادم، لكن الالكترونات بعد التصادم تتحرك بصورة عشوائية وبسرعة تتناسب مع درجة الحرارة عند منطقة التصادم، وان ارتفاع درجة الحرارة تؤدي الى زيادة سرعة الالكترونات حال تركه هذه المنطقة.

س/ بماذا يختلف غاز الإلكترون الحر فى الفلزات عن الغاز العادي؟

ج/ الاختلاف يكون فى بعض النواحي المهمة. والتي منها:

<u>أولا</u>: يكون غاز الإلكترون الحر مشحونا على خلاف الغاز العادي (الذي يكون عبارة عن جزيئات متعادلة). فى الحقيقة، يمكن تشبيه غاز الإلكترونات الحر بالبلازما (plasma).

<u>ثانيا:</u> يكون تركيز الإلكترونات فى الفلزات كبيرا جدا ، 10^{29} electron/cm^3 ، بينما يكون الغاز العادي فى حدود 10^{25} electron/cm^3، وبمقارنة حجم عدد الإلكترونات (أو الجزيئات) مع حجم البلورة (أو الإناء فى حالة الغاز العادي) نجد انه يمكن إهمال حجم الإلكترونات.

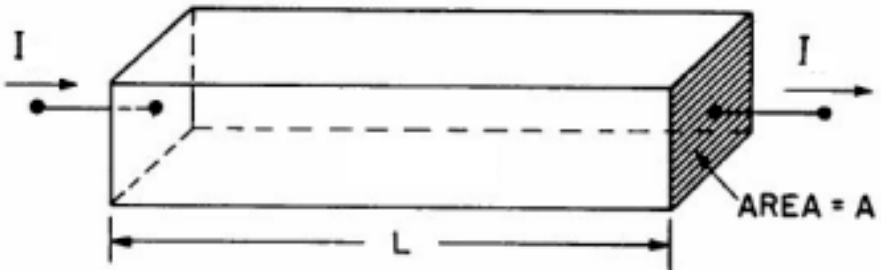
<u>ثالثا:</u> يشبه غاز الإلكترونات الحرة الغاز العادي فى كثير من الأوجه منها: أنه يمكن إهمال حجم مكوناته (حجم الإلكترونات) مقارنة بالحجم الكلى الذي يشغله الغاز، ويمكن إهمال القوى المتبادلة بين الإلكترونات الحرة.

التوصيلية الكهربية للفلزات طبقا للنموذج الكلاسيكي

نجحت نظرية غاز الإلكترونات الحرة في تفسير العديد من الظواهر الفيزيائية وعلى رأسها قانون أوم (Ohm's law) للتوصيل الكهربائي في الفلزات. ينص هذا القانون على انه " عند تطبيق فرق جهد كهربائي، V، على سلك معدني فإن فرق الجهد يسبب مرور تيار كهربائي، I، داخل السلك طبقا للعلاقة،

$$I = \frac{V}{R}$$

حيث R المقاومة الكهربية للسلك. وعند أخذ أبعاد السلك فى الاعتبار (الطول ،مساحة المقطع، يمكن الحصول على كثافة التيار الكهربي، المجال الكهربائي والمقاومة الكهربائية على النحو التالي،



$$J = \frac{I}{A} \quad \& \quad E = \frac{V}{L} \quad \& \quad R = \frac{L\rho}{A}$$

حيث J كثافة التيار الكهربائي و E شدة المجال الكهربائي و R المقاومة الكهربائية وρ المقاومة النوعية لمادة السلك. وتعرف التوصيلية النوعية، σ، بأنها مقلوب المقاومة النوعية،ρ ، بمعنى أن،$\sigma = \frac{1}{\rho}$ ، وهى كمية فيزيائية تصف الخصائص الكهربائية للمادة. ومن العلاقات أعلاه نحصل على،

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

أي أن كثافة التيار فى الموصل تتناسب مع شدة المجال الكهربائي المتكون عبر الموصل وهذا أيضا هو شكل من أشكال قانون أوم. يكون ثابت التناسب هو عبارة عن التوصيلية الكهربائية ،σ.

ويمكن إثبات أن التوصيلية الكهربائية ترتبط بإلكترونات التوصيل في الفلز وكما يلي،

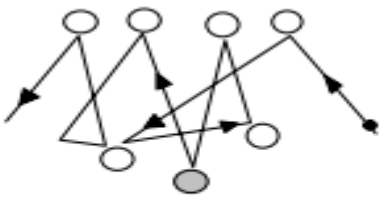
عندما يتحرك إلكترون واحد فى مجال كهربائي شدته E فإنه يتاثر بقوة مقدارها $-eE$، حيث $-e$ شحنة الإلكترون. ونظرا لتصادمات الإلكترون مع مكونات الوسط، فسوف تتولد قوة احتكاك مقدارها $(-m^* \frac{v}{\tau})$، حيث v معدل سرعة الإلكترون و τ زمن التصادم و m^* هي الكتلة الفعالة للإلكترون. أن تأثير التصادم في صورة الاحتكاك أو قوة اللزوجة يميل إلى تخفيض السرعة. باستخدام قانون نيوتن الثاني نحصل على،

$$m^* \frac{dv}{dt} = -eE - m^* \frac{v}{\tau}$$

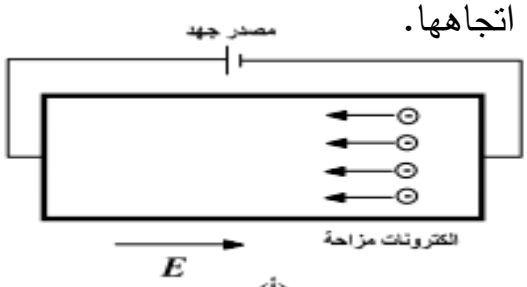
سوف نحل المعادلة أعلاه في حالة الاستقرار، أي عندما $\frac{dv}{dt} = 0$ ، وقد افترضنا سابقا ان الالكترونات تتحرك بصورة عشوائية بعد التصادم، وعليه فان معدل سرعة الالكترون في حالة الاستقرار،

$$v = -\frac{e\tau}{m^*} E$$

وهذه تسمى بالسرعة الإنجرافية (drift velocity) v_d. وتكون فى عكس اتجاه المجال نظرا للشحنة السالبة للإلكترون. و تتراكب هذه السرعة على سرعة أخرى اكبر بكثير وتعرف بالسرعة العشوائية (random velocity) v_r وتنتج عن الحركة العشوائية للإلكترون، $v_d \ll v_r$ ، تماما كما فى حالة الغاز العادي فإن للإلكترونات حركة عشوائية حتى فى غياب المجال الخارجي وتكون ناتجة عن حقيقة أن الإلكترونات تتحرك وتتصادم ويتغير اتجاهها.



(ب)



(أ)

(أ) تطبيق مجال كهربائي على سلك معدني بواسطة مصدر جهد. (ب) بيان للسرعة العشوائية والسرعة الانجرافية للإلكترونات، حيث تمثل الدوائر مراكز تشتت.

بما أن الشحنة الكلية هي $-Ne$ لكل وحدة حجم وحيث أن سرعة الإنجراف للإلكترون هي $v = -\frac{e\tau}{m^*} E$ ، فإن كمية الشحنة التى تعبر وحدة المساحة من المقطع فى وحدة الزمن تعطى بالعلاقة،

$$J = (-Ne)v_d = (-Ne)\left(-\frac{e\tau}{m^*}E\right) = \frac{Ne^2\tau}{m^*}E .$$

بمقارنة المعادلة الأخيرة مع القانون ($J = \sigma E$) يمكن الحصول على التعبير الأتي للتوصيلية الكهربائية.

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m^*}$$

يتضح من هذه المعادلة أن التوصيلية تزداد بزيادة تركيز الإلكترونات، N. كما يتضح أيضا أن التوصيلية تتناسب عكسيا مع m^* وهذا منطقي لأنه كلما زادت كتلة الجسيم كلما كان تحركه صعبا داخل الشبيكة. وحيث ان τ هو الزمن بين تصادمين متتاليين، أي متوسط زمن العمر الحر، نلاحظ انه كلما كان τ اكبر فإن الإلكترون يحتاج زمن اكبر للتعجيل بواسطة المجال بين التصادمات وتكون سرعة الإنجراف اكبر وبالتالي تزداد التوصيلية.

يمكن حساب التوصيلية الكهربائية بواسطة المعادلة أعلاه وذلك من معرفة قيم المتغيرات فى الطرف الأيمن. يسمى τ، متوسط زمن العمر الحر أيضا بزمن الاسترخاء (relaxation time) ولمعرفة سبب هذه التسمية، دعنا نفترض انه تم تطبيق مجال كهربائي لفترة طويلة كافية لتتكون السرعة الإنجرافية، v_{d_o} ، ثم تم إزالة المجال فجأة.

بعد إزالة المجال (أي E=0) فإن السرعة الإنجرافية تتبع العلاقة $m^* \frac{dv}{dt} = -m^* \frac{v}{\tau}$

يكون حل هذه المعادلة المناسب للشروط الابتدائية على الصورة:

$$v_d(t) = v_{d_o} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

تبين هذه المعادلة أن السرعة الإنجرافية تتناقص عند زيادة زمن الاسترخاء. و للحصول على بعض الملامح الفيزيائية بوضوح، يمكن كتابة زمن الاسترخاء على الصورة التالية،

$$\tau = \frac{l}{v_r},$$

حيث l المسافة بين تصادمين متتاليين و v_r هي السرعة العشوائية. و طبقا للذلك يمكن كتابة التوصيلية الكهربائية على الصورة،

$$\sigma = \frac{Ne^2 l}{m^* v_r}$$

وعليه، يمكن تفسير التباين الكبير فى قيم التوصيلية الكهربية للمعادن والمواد شبه الموصلة، حيث يرجع ذلك إلى اختلاف كل من تركيز الإلكترونات N ومتوسط طول المسار الحر ι والسرعة العشوائية للإلكترونات v_r.

في هذا الفصل، تم إدخال زمن الاسترخاء فى المعالجة الرياضية نتيجة لوجود قوى الاحتكاك التى تعيق حركة الإلكترون. وتعزى قوى الاحتكاك هذه إلى وجود تصادمات للإلكترونات مع أيونات الفلز أثناء حركته داخل الشبيكة البلورية تؤدى إلى تخفيض كمية حركه الإلكترونات.

يظهر هذا النموذج عدم اتفاق مع العديد من الحقائق التجريبية، وعلى سبيل المثال، يمكن حساب متوسط زمن المسار الحر بواسطة المعادلة : $\tau = \frac{l}{v_r}$ وبوضع $v_r = 10^6 m/s$ و $\tau = 10^{-14} s$ نجد ان $l = 10^{-8} m = 10^2 A^o$. وهذا يعني، ان الالكترون يسير مسسافة قدرها ٢٠ مرة بقدر المسافة البينية للذرات وتكون هذه المسافة اكبر بكثير من المسافة المتوقعة إذا كانت الإلكترونات تصطدم حقا مع الأيونات عندما تمر بها، خاصة فى التراكيب المتراصة والتى فيها يتوقع أن الإلكترونات لا تسير مسافة كبيرة بين التصادمات. يمكن شرح هذا التناقض بواسطة المفاهيم الكمية فقط.