

جامعة محمد خيضر -بسكرة-

كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة-قسم علوم المادة-فرع الفيزياء

فيزياء الجسم الصلب المعمقة

دروس موجهة لطلبة سنة أولى ماستر

من إعداد : الأستاذة مفتاح آفاق

الرتبة: أستاذة بقسم علوم المادة-فرع الفيزياء

2019-2018

فهرس المحتويات

الفصل الأول: تذكير حول النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة في المعادن.

- 1.1 مقدمة.....ص. 5
- 2.1 نموذج درود لتفسير الناقلية الكهربائية و الناقلية الحرارية.....ص. 5
- 3.1 نموذج لورانتز.....ص. 8
- تمارين الفصل الأول.....ص. 12

الفصل الثاني: النظرية الكمية للإلكترونات الحرة في المعادن.

- 1.2 مقدمة.....ص. 15
- 2.2 الحالة الأساسية لغاز الإلكترونات الحرة.....ص. 15
- 3.2 السعة الحرارية و الناقلية الحرارية للمعادن حسب النظرية الكمية.....ص. 27
- تمارين الفصل الثاني.....ص. 30

الفصل الثالث: نظرية بلوخ و بنية عصابات الطاقة.

- 1.3 مقدمة.....ص. 32
- 2.3 الإلكترون في الكمون البلوري.....ص. 33
- 3.3 نظرية بلوخ.....ص. 37

4.3 ملاحظات حول نظرية بلوخ.....ص. 42

الفصل الرابع: نموذج الإلكترون شبه الحر.

1.4 مقدمة.....ص. 46

2.4 معادلة شرودنغر حسب نظرية الاضطراب.....ص. 46

3.4 مناطق بريلمان و سطوح فيرمي.....ص. 56

الفصل الخامس : نموذج الإلكترون شديد الارتباط .

1.5 مقدمة.....ص. 60

2.5 نموذج الإلكترون شديد الارتباط.....ص. 61

3.5 تحديد الطاقة $E(k)$ حسب نموذج الإلكترون شديد الارتباط.....ص. 64

4.5 تطبيق من أجل شبكة مكعبة بسيطة بالإلكترون تكافؤ sص. 66

5.5 نموذج الإلكترون شديد الارتباط في الحالة العامة.....ص. 67

6.5 المعادن، أنصاف النواقل و العوازل.....ص. 68

تمارين الفصل الثالث، الرابع و الخامس.....ص. 70

المراجع.....ص. 72

الفصل الأول

تذكير حول النظرية الكلاسيكية

للإلكترونات الحرة في المعادن

1.1 مقدمة :

لعبت المعادن دورا أساسيا في نظرية الأجسام الصلبة ابتداء من نهاية القرن التاسع عشر و إلى غاية وقتنا الحالي و تعتبر الحالة المعدنية أحد أهم الحالات الأساسية للمادة. طوال القرن العشرين حاول الفيزيائيون إنشاء نماذج بسيطة لإعطاء شرح كافي و كمي للخصائص المميزة لكل أنواع المادة الصلبة بما فيها المعادن و قد تمكنت هذه النماذج من تفسير سلوك الإلكترونات في الجسم الصلب .

من بين النماذج الأولية المقترحة نموذج درود لدراسة الناقلية الكهربائية بواسطة الإلكترونات الحرة في المعدن.

2.1 نموذج درود لتفسير الناقلية الكهربائية و الناقلية الحرارية:

لتفسير الناقلية الكهربائية في المعادن, إفترض درود أن كل ذرة تساهم في النقل بواسطة إلكترونات التكافؤ الخاصة بها. تتجمع هذه الإلكترونات مشكلة غازا مثاليا من الإلكترونات الحرة. يهمل درود قوى التناثر بين الإلكترونات أو قوى التجاذب من طرف الأيونات الموجبة. لذلك تسلك الإلكترونات سلوك الغازات المثالية و الشيء الوحيد الذي يعيق حركتها هو التصادم مع الأيونات الساكنة بصفة مرنة مشكلا المقاومة الكهربائية.

بإهمال الطاقة الكامنة , يكتسب كل إلكترون طاقته الحركية من درجة حرارة الوسط $E_c = \frac{3}{2} k_B T$. بوجود عدد n من الإلكترونات في المعدن تكون الطاقة الإجمالية $E_c = n \frac{3}{2} k_B T$. و السعة الحرارية للمعدن تكون ثابتة $C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = n \frac{3}{2} k_B$.

لتعريف عملية التصادم مع الأيونات الساكنة نستعمل وسيطين إثنين هما : المسار الحر الوسطي λ و الذي يمثل معدل المسافة الفاصلة بين تصادمين متتاليين, و الزمن الحر الوسطي τ أو زمن التصادم (يسمى أيضا بزمن الإسترخاء). و النسبة بينهما هي السرعة الحرارية $v = \frac{\lambda}{\tau}$ التي يتحرك بها الإلكترون خلال الزمن τ في غياب قوى خارجية.

في غياب القوى الخارجية يكون معدل السرعة الحرارية معدوماً $\langle v_0 \rangle = 0$. أما بوجود حقل كهربائي خارجي \vec{E} يتعرض كل إلكترون لقوة الحقل الكهربائي $\vec{F} = -e\vec{E}$ و يكتسب سرعة إضافية تستنتج من القانون الثاني للحركة:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{e}{m}\vec{E} \quad (1.1)$$

حيث m كتلة الإلكترون و e شحنته. و منه معدل السرعة المكتسبة في المدى بين تصادمين هو:

$$\vec{v} = \int_0^v d\vec{v} = -\frac{e}{m}\vec{E} \int_0^\tau dt = -\frac{e}{m}\vec{E}\tau \quad (1.2)$$

لحساب الناقلية الكهربائية نقوم أولاً بحساب كثافة التيار \vec{j} :

$$\vec{j} = -ne\vec{v} = n\frac{e^2}{m}\tau\vec{E} = \sigma\vec{E} \quad (1.3)$$

إن الناقلية الكهربائية هي:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (1.4)$$

و علي يمكن إستنتاج علاقة الناقلية بدرجة الحرارة حسب نموذج درود من خلال زمن الإسترخاء:

$$\tau = \frac{\lambda}{v}; v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}} = \sqrt{\frac{2\frac{3}{2}k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \Rightarrow \sigma = \frac{ne^2\lambda}{m\sqrt{\frac{3k_B T}{m}}} = \frac{ne^2\lambda}{\sqrt{3mk_B T}} \quad (1.5)$$

عند درجة الحرارة $T = 77K$ تكون السرعة الحرارية من رتبة $v \sim 10^7 cm/s$ و $\tau \sim 10^{-14} s$ و بالتالي بالنسبة للمسار الحر الوسطي $\lambda \sim a \sim A^0$. أي أن المسار الحر الوسطي من نفس رتبة الفاصلة الذرية للمعدن و كانت هذه النتيجة معقولة جداً حسب درود بما أن التصادمات تتم مع الأيونات الساكنة المنفصلة عن بعضها البعض بالفاصلة الذرية a .

لكن بالمقابل بينت التجارب أن :

- ناقلية المعادن σ تتناسب مع مقلوب درجة الحرارة T^{-1} في مجال واسع من درجة الحرارة. أما من أجل الدرجات الحرارية المنخفضة فإن $\sigma \propto T^{-5}$ لتصل إلى قيمة ثابتة من أجل الدرجات الحرارية المنخفضة جدا و هو ما يختلف عن النتيجة التي توصل إليها درود.
- في الدرجات الحرارية المنخفضة جدا و من خلال القيم التجريبية للناقلية وجد أن المسار الحر الوسطي λ يصبح من رتبة السنتمتر $10^8 a$. لا يمكن كذلك تفسير زيادة المسار الحر الوسطي في الدرجات الحرارية المنخفضة جدا حسب نموذج درود الذي يعتبر سبب المقاومة هو التصادم مع الأيونات الساكنة المنفصلة عن بعضها البعض ببضع أنغشترونات.

بالنسبة للنقل الحراري فيقيم نقل الحرارة في المعادن أساسا بواسطة إلكترونات النقل , بخلاف العوازل التي يتم النقل فيها بواسطة إهتزاز الذرات (الفونونات).

لغاز مثالي تعطى الناقلية الحرارية بالعلاقة التالية:

$$K = \frac{1}{3} C_v \langle v^2 \rangle \tau \quad (1.6)$$

طبقا لنموذج درود و بمماثلة غاز الإلكترونات مع غاز الجزيئات المثالي, يمكن تطبيق علاقة الناقلية الحرارية المخصصة للغازات الجزيئية على غاز الإلكترونات. بإعتبار السعة الحرارية $C_v = \frac{3}{2} n k_B$ و السرعة الحرارية $\langle v^2 \rangle = \frac{3 k_B T}{m}$ نجد:

$$K_e = \frac{3 n k_B^2 T \tau}{2 m} \quad (1.7)$$

بالنسبة لعدد كبير من المعادن تكون النسبة بين الناقلية الحرارية و الناقلية الكهربائية جداء درجة الحرارة ثابتة و تسمى بعدد لورانتز:

$$L = \frac{K_e}{\sigma \cdot T} = \frac{3 n k_B^2 T \tau}{2 m} \cdot \frac{m}{n e^2 \tau T} = \frac{3 k_B^2}{2 e^2} = 1.11 \times 10^{-8} \left(\frac{V}{K} \right)^2 \quad (1.8)$$

هذه القيمة قريبة من القيمة التجريبية لعدد كبير من المعادن و التي في حدود $2.31 - 2.11 \times 10^{-8}$. لكن ذلك لا يعني صلاحية نموذج درود. إقتراب عدد لورانتز لدرود من القيمة التجريبية ناتج عن خطأين

يلغي أحدهما الآخر. فقيمة السعة الحرارية الحقيقية للإلكترونات أقل بمئة مرة عن قيمتها حسب درود أما قيمة مربع السرعة الحقيقية فهو أكبر بمئة مرة.

3.1 نموذج لورانتز:

بغرض تحسين نموذج درود، قام لورانتز بإدخال تصحيح على نظرية درود. حيث افترض أن الإلكترونات لا تملك نفس السرعة الحرارية التي إعتدها درود ($v_{th} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$) وإنما تخضع لتوزيعة إحصائية هي التوزيعة الكلاسيكية لماكسويل-بولتزمان. تعطى توزيعة ماكسويل-بولتزمان بدلالة الطاقة كما يلي:

$$f_0(E) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \quad (1.9)$$

أو بدلالة السرعة :

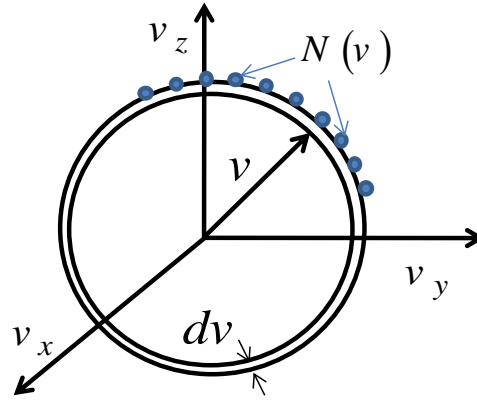
$$f_0(v) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T}\right) \quad (1.10)$$

و هي تمثل إحصائية إمتلاك الإلكترون لطاقة E (سرعة v) حيث تتغير طاقة الإلكترونات و لا تكون متماثلة كما هي الحال في نموذج درود. ثابت الإستنظام في العلاقة (1.10) $A = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2}$ أختير بحيث $\int_0^\infty f_0(v) d^3v = \frac{N}{V}$

تمثل العلاقة $E = \frac{1}{2}mv^2$ في فضاء السرعة (v_x, v_y, v_z) معادلة كرة، سطحها يسمى بسطح تساوي الطاقة :

$$\frac{2E}{m} = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (1.11)$$

على سطحها نتمكن من تحديد كثافة الإلكترونات $N(v)$ ذات السرعة v و التي تشترك في نفس الطاقة.



الشكل 1.1

تركيز الإلكترونات في الحجم العنصري $4\pi v^2 dv$ للإكليل هو :

$$dn(v) = f_0(v) \cdot 4\pi v^2 dv = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T}\right) \cdot 4\pi v^2 dv \quad (1.12)$$

من خلاله نتمكن من تحديد كثافة الإلكترونات $N(v)$ ذات السرعة v و التي تشترك في نفس الطاقة :

$$dn(v) = N(v) \cdot dv \Rightarrow N(v) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T}\right) \cdot 4\pi v^2 \quad (1.13)$$

$$P(v) = \frac{N(v)}{n} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T}\right) \cdot 4\pi v^2 \quad (1.14)$$

$P(v)$ تمثل إحصائية الإسكان بالإلكترونات حسب الإحصاء الكلاسيكي لماكسويل-بولتزمان و باعتبار التناظر الكروي لغاز الإلكترونات في فضاء السرعة.

من خلال $P(v)$ نتمكن من تحديد كل من السرعة الموافقة للإحتمال الأعظمي، السرعة المتوسطة و السرعة الفعالة بإستخدام العلاقات التالية:

$$v_m \left(\frac{dP(v)}{dv} = 0 \right), \langle v \rangle = \int_0^\infty v \cdot P(v) dv, v_{eff}^2 = \int_0^\infty v^2 \cdot P(v) dv \quad (1.15)$$

إن حسب لورانتز من أجل سرعة معينة v هناك مجموعة $N(v)$ فقط من الإلكترونات التي تشترك في نفس السرعة و السرعة متغيرة، خلافا مع درود الذي يفرض أن كل الإلكترونات لها نفس السرعة و هي

$$\text{السرعة الحرارية} \cdot \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

تحت تأثير حقل كهربائي خارجي منتظم غير قوي، تتغير دالة التوزيع من f_0 إلى f و يمكن كتابة تغير f خلال الزمن كما يلي:

$$\frac{df}{dt} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{Cham} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{Coll} \quad (1.16)$$

الحد (1) ناشئ عن الحقل الكهربائي و الحد (2) عن التصادم. بإعتبار أن الحقل غير قوي، فإن إنسحاب f يكون صغير $f - f_0 \ll 1$ و يحدث دون أن يتغير شكلها. إذا افترضنا أن الحقل المطبق وفق (oy) فإن إنزياح f أيضا يكون وفق نفس الإتجاه:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{Cham} = \frac{\partial f}{\partial v_y} \cdot \frac{\partial v_y}{\partial t} = \frac{-eE_y}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial v_y} \quad (1.17)$$

بالنسبة لحد التصادم فيعرف بدلالة زمن التصادم τ_r كما يلي:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} = \frac{f - f_0}{\tau_r} \quad (1.18)$$

و منه تغيرات دالة التوزيع مع الزمن تأخذ الشكل التالي:

$$\frac{df}{dt} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{Cham} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} = \frac{-eE_y}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial v_y} + \frac{f - f_0}{\tau_r} \quad (1.19)$$

في النظام المستقر، $\frac{df}{dt} = 0$ ، و منه :

$$f = f_0 + \frac{e\tau_r E_y}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial v_y} \quad (1.20)$$

$$f - f_0 \ll 1 \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial v_y} \approx \frac{\partial f_0}{\partial v_y} = \frac{\partial v}{\partial v_y} \frac{\partial f_0}{\partial v}$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \Rightarrow 2v \frac{\partial v}{\partial v_y} = 2v_y \Rightarrow \frac{\partial v}{\partial v_y} = \frac{v_y}{v}$$

$$v_x^2 = v_y^2 = v_z^2 \Rightarrow \frac{v_y}{v} = \frac{1}{\sqrt{3}} \Rightarrow \frac{\partial f_0}{\partial v_y} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\partial f_0}{\partial v}$$

$$f = f_0 + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{e\tau_r E_y}{m} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial v} \quad (1.21)$$

نحسب الآن كثافة التيار j_y :

$$j_y = -e \int v_y \cdot dn = -e \int_0^\infty v_y \cdot \left(f_0 + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{e\tau_r E_y}{m} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial v} \right) 4\pi v^2 dv \quad (1.22)$$

الحد الأول يمثل كثافة التيار عند التوازن و بالتالي يكون معدوماً :

$$j_{y0} = -e \int_0^\infty v_y \cdot f_0 \cdot 4\pi v^2 dv = 0 \quad (1.23)$$

و منه يبقى فقط حساب الحد :

$$j_y = -e \int_0^\infty \frac{v}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{e\tau_r E_y}{m} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial v} \right) 4\pi v^2 dv = \frac{4\pi e^2 E_y}{3m} \int_0^\infty v \cdot \frac{\lambda}{v} \cdot \left(-\frac{\partial f_0}{\partial v} \right) v^2 dv$$

$$j_y = \frac{4\pi e^2 \lambda E_y}{3m} \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial v} \right) v^2 dv \quad (1.24)$$

بعد تعويض $f_0(v)$ بعبارتها و المكاملة نجد:

$$j_y = \frac{4\pi e^2 \lambda}{3(2\pi m k_B T)^{1/2}} E_y \quad (1.25)$$

و منه تأخذ الناقلية العبارة التالية:

$$\sigma = \frac{4\pi e^2 \lambda}{3(2\pi m k_B T)^{1/2}} \quad (1.26)$$

نلاحظ أن هذه العلاقة مشابهة لعلاقة درود، $\sigma \propto T^{-1/2}$ ، و النسبة بينهما تقترب من 1:

$$\frac{\sigma_L}{\sigma_D} \approx 1.09 \quad (1.27)$$

و بالتالي و بالرغم من أن لورانتز حاول أن يأخذ بعين الإعتبار وجود توزيعة إحصائية لسرعة الإلكترونات ، إلا أنه وجد عبارة الناقلية الكهربائية لا تختلف كثيرا عن عبارة درود التي لا تتوافق مع التجربة.

تمارين الفصل الأول

التمرين 1:

تحت تأثير حقل كهربائي خارجي ثابت \vec{E} يتعرض إلكترون إلى قوة الحقل \vec{F} .

1. طبق قانون نيوتن الثاني و أكتب معادلة الحركة. إستنتج معدل السرعة المكتسبة.
2. بإستخدام عبارة كثافة التيار أوجد عبارة الناقلية الكهربائية σ .
3. أعط عبارة كل من الطاقة الحركية و السرعة الحرارية للإلكترون حسب نموذج درود.
4. إستنتج عبارة الناقلية الكهربائية بدلالة درجة الحرارة. و هل تتوافق مع الملاحظات التجريبية؟
5. إستنتج عبارة الناقلية الحرارية.

التمرين 2:

نعتبر إلكترونا حرا يتحرك بنحو عشوائي في معدن و نفرض أن دالة كثافة الإحتمال حتى يتعرض لتصادم مع أيون عند زمن t معطاة بالعلاقة التالية : $p_r(t) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$ ، متوسط زمن التصادم.

1. حدد متوسط الفترة الزمنية التي يتعرض خلالها الإلكترون للتصادم التالي ، $\bar{t} = \int_0^{\infty} t p_r(t) dt$.
2. حدد مربع متوسط الفترة الزمنية التي يتعرض خلالها الإلكترون للتصادم التالي ، $\bar{t}^2 = \int_0^{\infty} t^2 p_r(t) dt$.
3. حدد الإنحراف القياسي Δt للفترة الزمنية التي يتعرض خلالها الإلكترون للتصادم التالي ، $\Delta t = \sqrt{\bar{t}^2 - \bar{t}^2}$.

التمرين 3:

دراسة تفاعل موجة كهرومغناطيسية مع الإلكترونات القلبية للمعدن. نعتبر الإلكترون المرتبط مع الذرة يتعرض للقوة الخارجية للحقل الكهربائي المتناوب $E = E_0 e^{i\omega t}$ ، قوة الإحتكاك و قوة الإرجاع $K \cdot x$. حيث K معامل المرونة. بغياب القوة الخارجية يهتز الإلكترون بتردد ثابت $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}}$.

1. أكتب معادلة الحركة للإلكترون المرتبط بدلالة الموضع x .
2. أوجد سعة إهتزاز الإلكترون x_0 بدلالة ω ، ω_0 و E_0 .
3. يشكل الإلكترون مع الأيون ثنائي قطب . حدد عبارة الإستقطابية الكهربائية المعرفة بـ: $P = -enx$.
4. التيار الكهربائي الناشئ عن الحركة الإهتزازية لإلكترون القلب يعطى بالعلاقة : $\mathbf{j} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}$. إستنتج الناقلية الكهربائية .

التمرين 4:

حسب نموذج لورانتز لا تملك جميع الإلكترونات الحرة نفس السرعة و إنما تخضع لإحتمالية ماكسويل بولتزمان الكلاسيكية المعطاة بـ :

$$P(v) = \frac{N(v)}{n} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T} \right) \cdot 4\pi v^2$$

1. أثبت أن $\int_0^\infty P(v) dv = 1$.
2. حدد عبارة السرعة الموافقة للإحتمال الأعظمي، $v_m \left(\frac{dP(v)}{dv} = 0 \right)$.
3. السرعة المتوسطة $\langle v \rangle = \int_0^\infty v \cdot P(v) dv$.
4. السرعة الفعالة $v_{eff}^2 = \int_0^\infty v^2 \cdot P(v) dv$.
- إستعن بالتكامل $\int_0^\infty x^{1/2} e^{-x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$.

الفصل الثاني

النظرية الكمية للإلكترونات

الحرارة في المعادن

1.2 مقدمة:

تتعامل النظرية الكمية مع الإلكترون على أنه موجة. قام سومرفيلد بإدخال مفاهيم الكم على غاز الإلكترونات الإلكترونية الحرة. خلافاً مع النموذج الكلاسيكي لدرود، لا تملك كل الإلكترونات نفس الطاقة و كذلك التوزيع الطاقة الخاصة بها لا تخضع للإحصاء الكلاسيكي لماكسويل-بولتزمان، وإنما للإحصاء الكمي لفيرمي-ديراك. لذلك يسمى غاز الإلكترونات الحرة بـغاز فيرمي.

ينتشر الإلكترون داخل الجسم الصلب حسب معادلة شرودنجر:

$$H \cdot \psi = E \cdot \psi \quad (2.1)$$

يسمى H بمؤثر الهاملتوني أو مؤثر الطاقة. يتكون من حدين ، الحد الأول يمثل مؤثر الطاقة الحركية و الحد الثاني مؤثر الطاقة الكامنة.

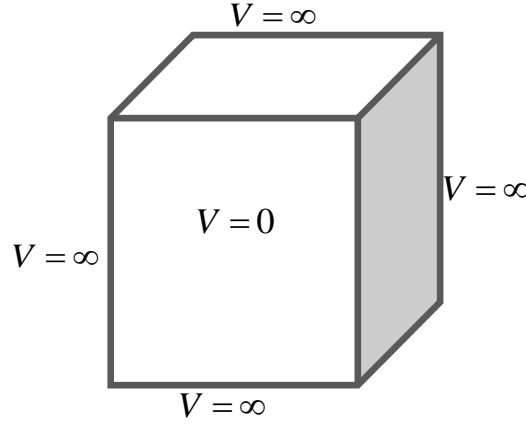
في النظرية الكمية للإلكترونات الحرة، يعتبر الإلكترون حراً تماماً و لا يتعرض إلى أي نوع من الكمون. لذلك نهمل الكمون الجاذب للأيونات الموجبة، التناظر بين الإلكترونات و التفاعل بين الإلكترونات و الفونونات (الفونون هو تكميم للأمواج التي تنشأ من إهتزاز الشبكات البلورية). لذلك يبقى فقط في مؤثر الهاملتوني الحد الذي يعبر عن الطاقة الحركية.

2.2 الحالة الأساسية لغاز الإلكترونات الحرة:

تكون الحالة الأساسية لغاز الإلكترونات الحرة عند الصفر المطلق. أي غياب أي نوع من الإثارة سواء كانت حرارية أو ضوئية أو غيرها. قام سومرفيلد بتطبيق خواص الحالة الأساسية لإلكترونات ذرة معزولة على الغاز الحر، و ذلك بتحديد أولاً توزيع "الخانات" الطاقة التي تشغلها الإلكترونات ثم ملأ تلك "الخانات" بالإلكترونات حسب مبدأ الاستبعاد لباولي.

لتحديد هذه التوزيع، يجب حل معادلة شرودنجر للإلكترون الحر داخل المعدن. للتبسيط نعتبر هذا الأخير عبارة عن مكعب حجمه L^3 . طبعاً في الحالة الأساسية لا يمكن للإلكترونات الحرة مغادرة المعدن، فهي

محتجزة بداخله، لذلك نعبر عن ذلك بكون الكمون معدوم داخل المعدن و لا نهائي خارجه كما هو موضح بالشكل 1 .



الشكل 1 : الكمون الذي يتعرض له الإلكترون داخل المعدن و خارجه

تكتب معادلة شرودنغر للإلكترون الحر داخل المعدن كما يلي:

$$H \cdot \psi_k(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_k(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_k(r) = E(k) \cdot \psi_k(r) \quad (2.2)$$

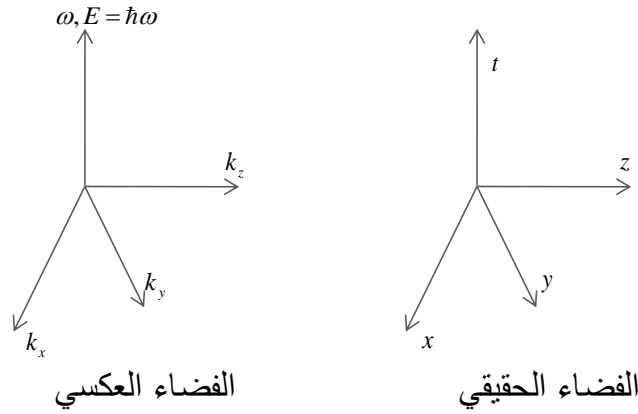
حيث k يمثل شعاع الموجة للإلكترون الحر و r موضعه في الفضاء الحقيقي. المعادلة هي معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية:

$$\psi''_k(r) + \frac{2m}{\hbar^2} E(k) \psi_k(r) = 0 \quad (2.3)$$

الحل العام لهذه المعادلة من الشكل:

$$\psi_k(r) = A \exp(\pm ikr) \quad (2.4)$$

حيث: $|k| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E(k)}$. يمثل شعاع الموجة وجهة و إمتداد دالة الموجة للإلكترون الحر في الفضاء العكسي. الفضاء العكسي هو فضاء إفتراضي و يمثل مقلوب الفضاء الحقيقي.



الشكل 2 : الفضاء الحقيقي و الفضاء العكسي

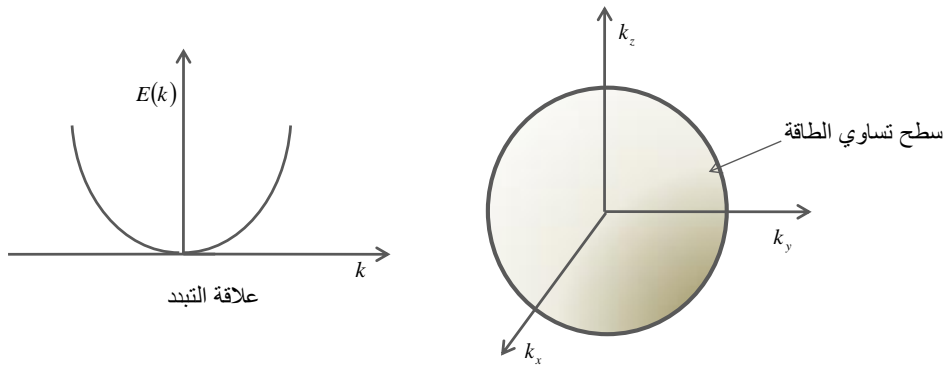
العلاقة بين طاقة الإلكترون و شعاع الموجة الخاص به تسمى بعلاقة التبدد "Relation de dispersion".
و بالنسبة للإلكترون الحر هذه العلاقة هي:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.5)$$

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \Rightarrow k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E(k) \quad (2.6)$$

تمثل هذه العلاقة في الفضاء العكسي معادلة كرة نصف قطرها $|k| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E(k)}$.

سطح الكرة الذي تكون فيه الطاقة ثابتة يسمى بسطح تساوي (أو ثبوت) الطاقة. نوضح في الشكل 3 كلا من علاقة التبدد و معادلة الكرة التي تشكلها في الفضاء العكسي.



الشكل 3: علاقة التبدد للإلكترون الحر و الشكل الكروي الذي تشكله في الفضاء العكسي

(أ) الشروط الحدودية:

نظرا لكون الإلكترونات محتجزة داخل المعدن، فإن دوال الموجة الخاصة بها تخضع لشروط حدودية. و الحدود هي السطوح الخارجية للمعدن. هناك نوعين من الشروط الحدودية التي يمكن أن تخضع لها دالة الموجة للإلكترون الحر:

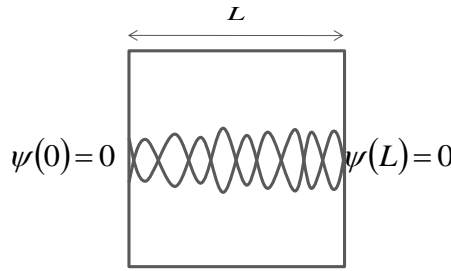
- الشروط الحدودية المثبتة:

بهذا النوع من الشروط و حتى لا يغادر الإلكترون المعدن ، نفرض أن دالة الموجة للإلكترون بمجرد ملامستها للسطح الداخلي للمعدن تنعكس. نعبر عن ذلك بـ $\psi(0) = 0$ و $\psi(L) = 0$. لذلك بداخل المعدن، تتكون دالة الموجة من حدين حد يعبر عن الإنتشار و حد يعبر عن الإنعكاس. لذلك يبقى الحل العام مثلا من أجل الإتجاه (ox) كما يلي:

$$\psi_k(x) = A_x \exp(ik_x x) + B_x \exp(-ik_x x) \quad (2.7)$$

يمكن أن نعبر عن الحل كذلك في هذه الحالة كمزج خطي بين الجزء الحقيقي للحل العام و الجزء التخيلي:

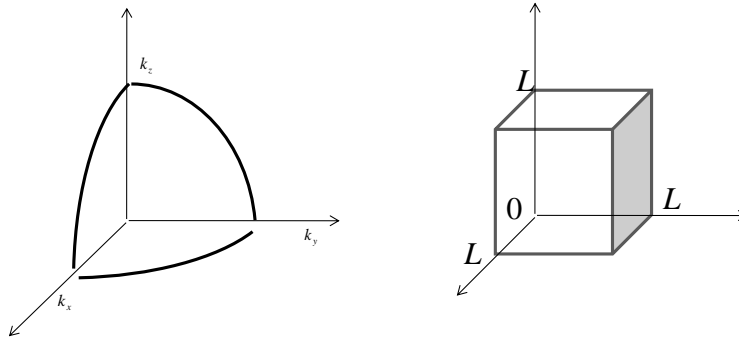
$$\psi_k(x) = A_x \cos(k_x x) + B_x \sin(k_x x) \quad (2.8)$$



ش.ح.م دالة الموجة تنتشر و تنعكس

الشكل 4 : الشروط الحدودية المثبتة

إضافة لذلك و نظرا لكون الشروط الحدودية مطبقة في 0 و L ، فالمعدن مفروض أصلا في الثمن الموجب للفضاء الحقيقي. بما أن الإلكترونات محتجزة داخل المعدن في الثمن الموجب للفضاء فكذلك هي الحال لأشعة الموجة للإلكترونات و التي تتوزع في الفضاء العكسي على شكل كرة. إذن كل الحالات الطاقية المسموحة للإلكترونات تتجمع في ثمن الكرة الواقع في الجزء الموجب للفضاء العكسي.

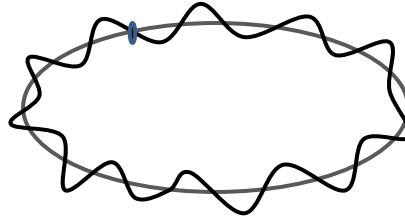


الشكل 5

- الشروط الحدودية الدورية:

النوع الثاني من الشروط يتلاءم أكثر مع صفة الإنتشار للإلكترونات الحرة. حيث يفرض و كأن الإلكترون يغادر لحظيا المعدن و لكن يعوض مباشرة من الجهة المقابلة. لذلك نعتبر و كأن دالة الموجة تنتشر على طول حلقة بنفس طول بعد المعدن في الإتجاه المختار.

$$\psi(x+L) = \psi(x)$$



ش.ح.د دالة الموجة تنتشر
على طول الحلقة L

الشكل 6 : الشروط الحدودية الدورية

لو إعتبرنا الإتجاه (ox) فإننا نعبر عن هذه الشروط كما يلي:

$$\psi_k(x+L) = \psi_k(x) \quad (2.8)$$

إذن في الحل العام للمعادلة التفاضلية لا نحتفظ إلا بالحد الذي يعبر عن الإنتشار و الذي وفق الإتجاه (ox) :

$$\psi_k(x) = A_x \exp(ik_x x) \quad (2.9)$$

في هذه الحال لا يوجد تحديد في الفضاء العكسي لتوزيع الحالات الإلكترونية، لذلك تتوزع على الكرة ككل.

نظرا لكون الشروط الحدودية الدورية أكثر ملائمة مع صفة الإنتشار التي تميز دوال الموجة للإلكترون الحر،
نفضل إستخدام هذا النوع من الشروط مع الإلكترونات الحرة في المعادن.

نحدد الثابت A_x في دالة الموجة و الذي يمثل سعة الموجة من خلال ما يسمى بشرط التقنين أو الإستنظام "Normalisation". المعنى الفيزيائي لهذا الشرط هو أن احتمالية وجود الإلكترون داخل المعدن هي 1 :

$$\int_0^L \psi_k(x) \cdot \psi_k^*(x) dx = 1 \quad (2.10)$$

و في الحالة العامة:

$$\int_0^V \psi_k(r) \cdot \psi_k^*(r) d\tau = 1 \quad (2.11)$$

بتطبيق الشروط الحدودية الدورية على دالة الموجة نجد:

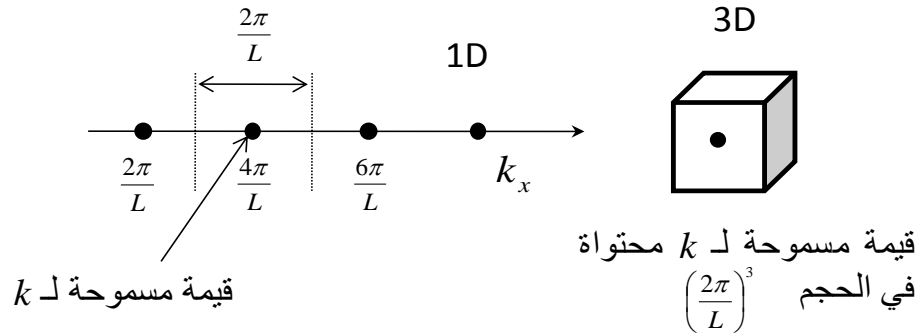
$$\begin{aligned} \psi(r) &= \psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L) \\ A \exp(i\vec{k}\vec{r}) &= A \expi(k_x x + k_y y + k_z z) = A \expi(k_x x) \expi(k_y y) \expi(k_z z) \\ &= A \expi(k_x x + k_x L) \expi(k_y y) \expi(k_z z) \\ &= A \expi(k_x x) \expi(k_y y + k_y L) \expi(k_z z) \\ &= A \expi(k_x x) \expi(k_y y) \expi(k_z z + k_z L) \\ &\Rightarrow \exp(i k_x L) = 1; \exp(i k_y L) = 1, \exp(i k_z L) = 1 \\ \cos(k_x L) &= 1; \cos(k_y L) = 1, \cos(k_z L) = 1 \\ k_x L &= 2n_x \pi; k_y L = 2n_y \pi; k_z L = 2n_z \pi \Rightarrow k_x = \frac{2n_x \pi}{L}; k_y = \frac{2n_y \pi}{L}; k_z = \frac{2n_z \pi}{L} \\ k &= \frac{2n_x \pi}{L} \vec{b}_1 + \frac{2n_y \pi}{L} \vec{b}_2 + \frac{2n_z \pi}{L} \vec{b}_3 \end{aligned} \quad (2.12)$$

تمثل العلاقة (2.12) شكل القيم المسموحة لشعاع الموجة للإلكترون الحر حسب الشروط الحدودية الدورية.

من خلالها نستنتج أن قيمة مسموحة لـ k تكون محتواة في الحجم $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ ، كما يوضحه الشكل 7 .

إذن بسبب الشروط الحدودية لا يتغير شعاع الموجة بصفة مستمرة، و لكن يأخذ قيما متقطعة. و لكن و

نظرا لكون البعد كبير نسبيا فيمكن إعتبار هذه القيم شبه مستمرة.



الشكل 7 : القيم المسموحة لشعاع الموجة و الحجم الذي تحتوي فيه قيمة واحدة

فيما سبق رأينا أن معادلة الطاقة في الفضاء العكسي عبارة عن كرة. إذن فكل القيم المسموحة لـ k تكون محتواة في كرة تسمى إصطلاحاً بكرة فيرمي.

كل طاقة E توافقها قيمة مسموحة لـ k و بإمكانها حسب مبدأ الإستبعاد لباولي أن تحتوي على إلكترونين بسبينين $(\pm \frac{1}{2})$. جميع الحالات الإلكترونية محتواة في كرة فيرمي و أكبر طاقة للإلكترونات في الصفر المطلق تعرف بطاقة فيرمي.

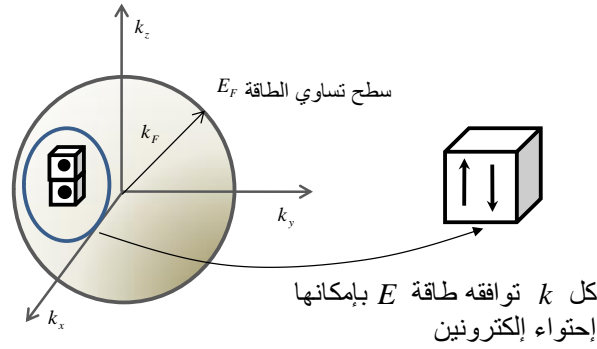
إذا احتوى المعدن على N إلكترون فعدد القيم المسموحة لـ k هو $\frac{N}{2}$ (نصف عدد الإلكترونات).

و بما أن كل القيم المسموحة لـ k ضمن كرة فيرمي و حجم قيمة مسموحة واحدة حسب ش.ح.د هو $(\frac{2\pi}{L})^3$. إذن:

$$\frac{N}{2} = \frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{\text{فيرميكون حجم}}{\text{مسموحة قيمة}} \Rightarrow k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (2.13)$$

من نصف قطر كرة فيرمي يمكن إستنتاج طاقة فيرمي , سرعة فيرمي و درجة حرارة فيرمي.

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}; E_F = \frac{1}{2} m v_F^2; T_F = \frac{E_F}{k_B} \quad (2.14)$$



الشكل 8 : كرة فيرمي وكيفية إمتلائها بالإلكترونات

من الطاقة ، نتمكن كذلك من تحديد كمية الحركة للإلكترون الحر:

$$\frac{p^2}{2m} = E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow P = \hbar k \quad (2.15)$$

المقدار $\hbar k$ يمثل كمية الحركة (أو الإندفاع) للإلكترون الحر.

(ب) كثافة الحالات الإلكترونية:

هو عدد الحالات الإلكترونية بدلالة الطاقة E . نظرا لكون معادلة الطاقة تشكل شكلا كرويا في الفضاء العكسي، فكثافة الحالات الإلكترونية بمعنى آخر هي عدد الحالات الإلكترونية على سطح تساوي الطاقة . لتحديد كثافة الحالات الإلكترونية ، $D(E)$ ، يجب أولا تحديد كثافة الحالات المسموحة لشعاع الموجة، $g(k)$. و نظرا لكون كل قيمة مسموحة لـ k تستوعب إلكترونين ، إذن و بكل بساطة ، كثافة الحالات الإلكترونية ستكون ضعف كثافة الحالات المسموحة لـ k . أي:

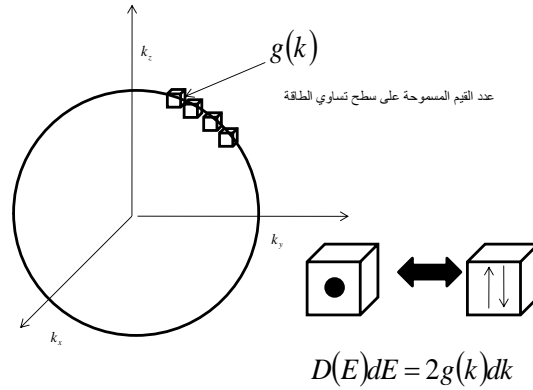
$$D(E)dE = 2g(k)dk \quad (2.16)$$

لدينا:

$$g(k)dk \longrightarrow 4\pi k^2 dk$$

$$1 \longrightarrow \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$$

$$g(k)dk = \frac{L^3 4\pi k^2 dk}{8\pi^3} = \frac{L^3 k^2 dk}{2\pi^2} \quad E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.17)$$



الشكل 9 : كثافة الحالات الإلكترونية

$$D(E)dE = 2g(k)dk = \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E}dE \quad (2.18)$$

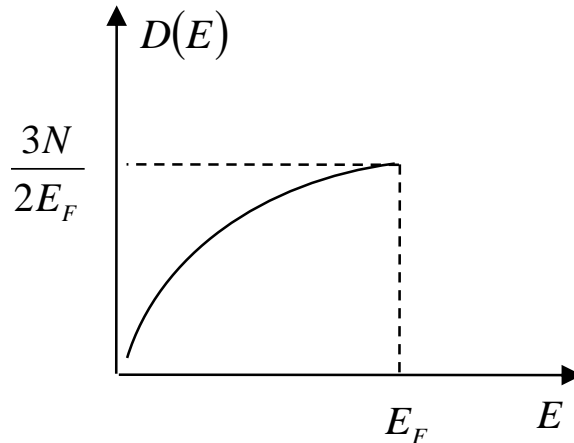
يمكن تبسيط علاقة كثافة الحالات الإلكترونية بدلالة طاقة فيرمي E_F و العدد الكلي N للإلكترونات:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \Rightarrow \frac{2m}{\hbar^2} = \frac{(3\pi^2 n)^{2/3}}{E_F}$$

$$D(E)dE = \frac{L^3}{2\pi^2} \frac{(3\pi^2 n)}{E_F^{3/2}} \sqrt{E}dE = \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \sqrt{E}dE$$

$$D(E) = \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \sqrt{E} \quad (2.19)$$

نلاحظ أن كثافة الحالات الإلكترونية تتزايد مع الطاقة على شكل دالة جذرية. نوضح في الشكل 10 هذه التغيرات.



الشكل 10 : تغيرات كثافة الحالات الإلكترونية بدلالة الطاقة

في الحالة الأساسية، تكون كل الحالات الإلكترونية مشغولة تماما بالإلكترونات إلى غاية أكبر طاقة ، طاقة فيرمي. هذا يعني أن :

$$N = \int_0^{E_F} D(E)dE \quad (2.20)$$

(ج) الطاقة الكلية في الصفر المطلق:

تحسب الطاقة الكلية من العلاقة التالية:

$$U = \int_0^{E_F} D(E) \cdot E \cdot dE = \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \int_0^{E_F} E^{3/2} \cdot dE = \frac{3}{5} NE_F \quad (2.20)$$

و منه متوسط الطاقة في الصفر المطلق هو :

$$\langle U \rangle = \frac{U}{N} = \frac{3}{5} E_F \quad (2.21)$$

3.2 الحالة المثارة ($T \neq 0K^\circ$) :

ندرس كيف تتغير هيئة توزيع الإلكترونات بدلالة الطاقة عندما نرفع درجة الحرارة، $T > 0K^\circ$.

(أ) الغازات المنحطة و الغازات غير المنحطة:

- عندما يكون عدد الإلكترونات N كبير جدا و يقارب عدد الحالات المسموحة الإنشغال ، تؤثر خصوصية الإلكترون على خصائص الغاز ككل و نقول عن الغاز أنه منحط. حيث أننا نجد مجموعة من الحالات الطاقية المسموحة المحتواة على إلكترونين.

- أما عندما يكون عدد الإلكترونات أقل بكثير من عدد الحالات المسموحة الإنشغال، فهنا كل حالة طاقية مسموحة تشغل بالإلكترون وحيد، و بالتالي نقول عن الغاز أنه غير منحط.

- بالنسبة لغاز غير منحط، نستعمل لدراسة جسيمات الغاز الإحصاء الكلاسيكي لماكسويل-بولتزمان.

- بالنسبة لغاز منحط، نستعمل الإحصاء الكمي الذي ينقسم إلى نوعين، حسب نوع الجسيمات. إذا كانت

الجسيمات المدروسة فرميونات (إلكترونات، بروتونات، ...) فالإحصاء المستعمل هو إحصاء فيرمي-ديراك.

أما بالنسبة للبوزونات (فوتونات، فونونات، ...) فالإحصاء الكمي هو إحصاء بوز-أنشطاين.

(ب) دالة التوزيع لفيرمي-ديراك (إحتمالية الإسكان)

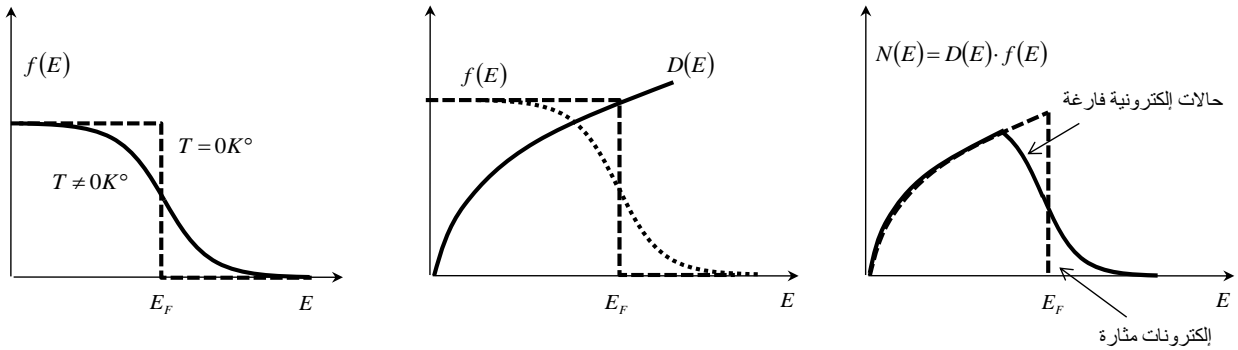
عدد الإلكترونات الحرة في المعدن كبير جدا، لذلك يعتبر المعدن غازا منط. إحصائية الإسكان بالإلكترونات للحالات الطاقية بالنسبة للمعدن تخضع لدالة التوزيع لفيرمي-ديراك:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.22)$$

هذه الدالة تتلاءم مع خصائص غاز الإلكترونات الحرة في الصفر المطلق:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)}; T = 0K^\circ \Rightarrow \begin{cases} E > E_F, f(E) = \frac{1}{1 + \infty} = 0 \\ E < E_F, f(E) = \frac{1}{1 + e^{-\infty}} = 1 \end{cases} \quad (2.23)$$

الحالات الطاقية الأكبر من طاقة فيرمي تكون فارغة ، أما الحالات الطاقية الأقل تكون ممتلئة تماما. برفع درجة الحرارة تتغير توزيعة الإلكترونات بسبب تغير دالة التوزيع عن 1 و 0 و تكون كما هو موضح بالشكل 11.



الشكل 11 : كيف تتغير توزيعة الإلكترونات $N(E)$ برفع درجة الحرارة عن الصفر المطلق

توزيعة الإلكترونات ، أو الحالات الإلكترونية المشغولة في المدى الطاقى dE ، هي :

$$N(E)dE = \underbrace{f(E)}_{\text{كثافة الحالات الإلكترونية إحصائية الإسكان}} \underbrace{D(E)}_{\text{كثافة الحالات الإلكترونية إحصائية الإسكان}} dE = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \cdot \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \sqrt{E} dE \quad (2.24)$$

بزيادة درجة الحرارة تنثار الإلكترونات الموجودة عند طاقة فيرمي و أسفلها إلى مستويات طاقة أعلى. و بالتالي طاقة فيرمي لم تعد هي أكبر طاقة للإلكترونات. عدد الإلكترونات المثارة متعلق بقيمة الإثارة الحرارية، فكلما زادت هذه الأخيرة ، زاد عدد الإلكترونات المثارة.

ج) تغيرات طاقة فيرمي مع درجة الحرارة :

في هذه الفقرة ، ندرس إن كان هناك تأثير لدرجة الحرارة على طاقة فيرمي مقارنة مع قيمتها عند الصفر المطلق، $E_F(0)$.

لتحديد عبارة $E_F(T)$ ، ننتقل من العلاقة التالية:

$$N = \int_0^{\infty} N(E) dE = \frac{3N}{2E_F(0)^{3/2}} \int_0^{\infty} \frac{1}{1+\exp\left(\frac{E-E_F(T)}{k_B T}\right)} \cdot \sqrt{E} dE \quad (2.25)$$

نضع:

$$I_p = \int_0^{\infty} \frac{1}{1+\exp\left(\frac{E-E_F(T)}{k_B T}\right)} \cdot \sqrt{E} dE$$

لحساب هذا التكامل ، نستعمل العلاقة التقريبية التالية:

$$I_p = \int_0^{\infty} \frac{E^p}{1+\exp\left(\gamma\left(\frac{E}{x}-1\right)\right)} dE \approx x^{p+1} \left\{ \frac{1}{p+1} + \frac{\pi^2 p}{6 \gamma^2} \right\} \quad (2.26)$$

$$p = \frac{1}{2}; \gamma = \frac{E_F(T)}{k_B T} \approx \frac{k_B T_F}{k_B T} = \frac{T_F}{T}; x = E_F(T)$$

$$I_p = \int_0^{\infty} \frac{1}{1+\exp\left(\frac{E-E_F(T)}{k_B T}\right)} \cdot \sqrt{E} dE = E_F(T)^{3/2} \left\{ \frac{2}{3} + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \right\}$$

$$N = \frac{3N}{2E_F(0)^{3/2}} E_F(T)^{3/2} \left\{ \frac{2}{3} + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \right\}$$

$$\frac{2}{3} E_F(0)^{3/2} = \frac{2}{3} E_F(T)^{3/2} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \right\}$$

$$E_F(0) = E_F(T) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \right\}^{2/3}; \frac{T}{T_F} \ll 1$$

$$E_F(0) \approx E_F(T) \left\{ 1 + \frac{2}{3} \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \right\} = E_F(T) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \right\}$$

$$E_F(T) \approx E_F(0) \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right\}; \quad \frac{T}{T_F} \ll 1 \quad (2.27)$$

نلاحظ أن تأثير درجة الحرارة تقريبا مهمل على طاقة فيرمي مقارنة مع قيمتها عند الصفر المطلق.

(د) الطاقة الكلية ($T \neq 0K^\circ$) :

لحساب الطاقة الكلية ، نستعمل التكامل :

$$U = \int_0^\infty N(E) \cdot E \cdot dE = \frac{3N}{2E_F(0)^{3/2}} \int_0^\infty \frac{E^{3/2}}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F(T)}{k_B T}\right)} dE \quad (2.28)$$

بالإستعانة بالتكامل السابق نجد:

$$U = \frac{3}{5} N E_F(0) \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right\} \quad (2.29)$$

$$U = U(0) \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right\}$$

4.2 السعة الحرارية و الناقلية الحرارية للمعادن حسب النظرية الكمية:

(أ) السعة الحرارية:

السعة الحرارية للمعادن تتضمن مساهمة كل من الإلكترونات C_v^e و أيونات الشبكة البلورية C_v^r :

$$C_v = C_v^e + C_v^r \quad (2.30)$$

بالنسبة لمساهمة الإلكترونات ، تحدد من علاقة الطاقة الكلية السابقة:

$$C_v^e = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{5} N E_F(0) \frac{\partial}{\partial T} \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right\}$$

$$C_v^e = \frac{3}{5} N k_B T_F 2 \frac{5\pi^2}{12} \frac{T}{T_F^2} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} \quad (2.31)$$

بمقارنة C_v^e مع التي حددها درود نلاحظ:

$$\frac{C_v^e}{C_v^D} = \frac{\frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}}{\frac{3}{2} N k_B} = \frac{\pi^2}{3} \frac{T}{T_F} \ll 1 \quad (2.32)$$

إذن السعة الحرارية للإلكترونات الحرة حسب النظرية الكمية أقل بكثير من القيمة الكلاسيكية و هو ما يتوافق

مع الملاحظات التجريبية.

السعة الحرارية الكلية:

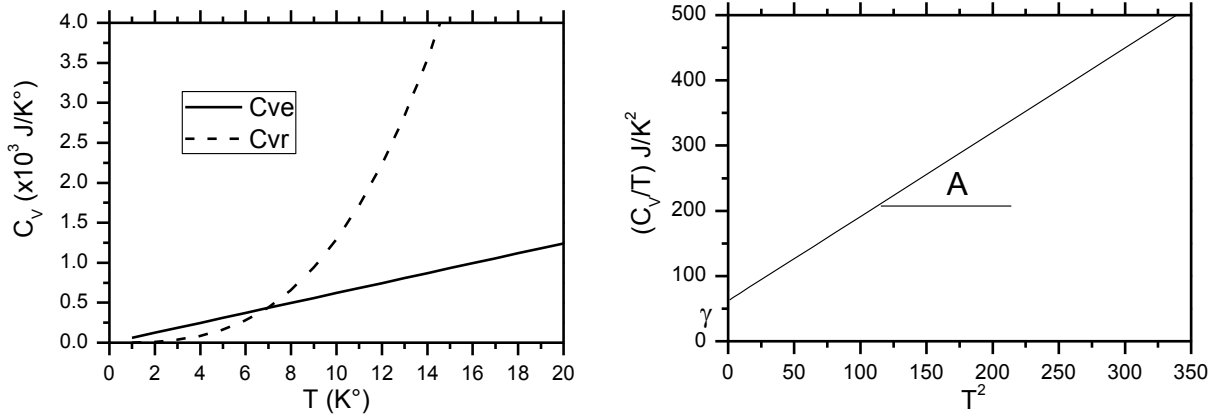
$$C_v = C_v^e + C_v^r = \underbrace{AT}_{\text{الإلكترونات}} + \underbrace{BT^3}_{\text{الأيونات}} \quad (2.33)$$

حيث:

$$A = \frac{\pi^2}{2} N \frac{k_B}{T_F}; B = 234N \frac{k_B}{\theta_D^3}, \theta_D = 500 K^\circ$$

θ_D تسمى درجة حرارة ديبياي و هي خاصة بإهتزاز الأيونات.

نوضح في الشكل 12 ، تغيرات السعة الحرارية الخاصة بالإلكترونات، الخاصة بالأيونات، و السعة الحرارية الكلية كدالة $\frac{C_v}{T} (T^2)$.



الشكل 12 : تغيرات السعات الحرارية بدلالة درجة الحرارة

(ب) الناقلية الحرارية:

يتم النقل الحراري في المعادن أساسا بالإلكترونات الحرة، إضافة للدور الثانوي للأيونات الشبكية. بمماثلة غاز الإلكترونات مع الغاز المثالي، تعطى الناقلية الحرارية بالعلاقة التالية:

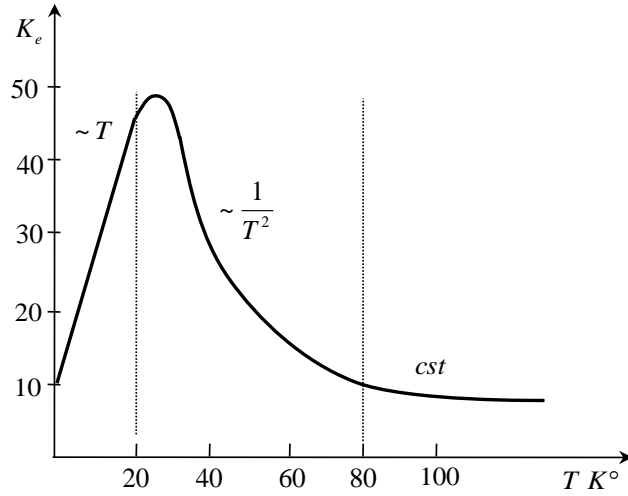
$$K_e = \frac{1}{3} C_v^e \lambda_e v_F \quad (2.34)$$

$$K_e = \frac{\pi^2}{6} N k_B \tau v_F^2 \frac{T}{T_F} = \frac{\pi^2}{6} N k_B \tau \frac{2E_F}{m} \frac{T}{T_F} = \frac{\pi^2}{3} N k_B \tau \frac{k_B T_F}{m} \frac{T}{T_F} = \frac{\pi^2}{3m} N k_B^2 \tau T$$

و لوحة الحجم:

$$K_e = \frac{\pi^2}{3m} n k_B^2 \tau T \quad (2.35)$$

نوضح في الشكل 13 تغيرات الناقلية الحرارية للإلكترونات الحرة بدلالة درجة الحرارة. نميز في المنحنى ثلاث مجالات :



الشكل 13 : تغيرات الناقلية الحرارية مع درجة الحرارة

المجال الأول: و هو المجال ذو التغيرات الخطية، حيث يكون التصادم في الدرجات الحرارية المنخفضة جدا مع الشوائب و العيوب ذات التركيز الثابت. لذلك يكون زمن التصادم قيمة ثابتة.

المجال الثاني: مع الإرتفاع النسبي لدرجة الحرارة، يظهر تأثير التصادمات مع الأيونات المهتزة (الفونونات) و نظرا لكون الإهتزاز ظاهرة نشطة حراريا، فإن زيادة درجة الحرارة تؤدي لإنخفاض زمن التصادم، بسبب زيادة التصادمات. يكون التناسب بين زمن التصادم و درجة الحرارة في هذا المجال من الشكل $\tau \propto \frac{1}{T^3}$.

المجال الثالث: في هذا المجال، يكون التناسب عكسي بين زمن التصادم و درجة الحرارة، $\tau \propto \frac{1}{T}$ بحيث تثبت الناقلية الحرارية.

عدد لورانتز حسب النظرية الكمية :

$$\frac{K_e}{\sigma T} = \frac{\frac{\pi^2}{3m} n k_B^2 \tau T}{\frac{n e^2 \tau T}{m}} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3 e^2} \approx 2.45 \times 10^{-8} \frac{W \cdot \Omega}{K^{\circ 2}} \quad (2.36)$$

هذه القيمة قريبة جدا من القياسات التجريبية.

تمارين الفصل الثاني

التمرين 1:

إعتبر إلكترونا كتلته m و طاقته الكامنة معدومة في داخل مكعب كموني طول ضلعه L و الكمون خارج المكعب لا نهائي.

1. أكتب معادلة شرودنغر للإلكترون و ابحث عن الحل بطريقة فصل المتغيرات أي بوضع دالة الموجة

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

2. أوجد الحل باستخدام الشروط الحدودية المثبتة.

3. أوجد الطاقات الثلاث الأولى (أصغر طاقة ثم الطاقة الثانية التي تليها و الثالثة) للإلكترون. و حدد عبارة

دوال الموجة الموافقة لهذه الطاقات و رتبة الإنطباق (أي عدد الإلكترونات أو دوال الموجة التي تشترك في نفس الطاقة).

4. أوجد عبارة كثافة الحالات الإلكترونية.

5. أجب عن نفس الأسئلة باستخدام الشروط الحدودية الدورية.

التمرين 2:

شبكة خطية مكونة من N ذرة أحادية التكافؤ ثابتها $a = 3A^\circ$ و N كبير جدا.

1) أكتب علاقة التبدد للطاقة حسب نموذج الإلكترون الحر.

2. باستخدام الشروط الحدودية المثبتة أحسب عند الصفر المطلق طاقة و درجة حرارة فيرمي. أجب عن نفس السؤال من أجل ش.ح.د.

3. أوجد عبارة كثافة الحالات الإلكترونية $D(E)$ بدلالة $E_F(0)$ ثم أرسم تغيرات $D(E)$. أحسب معدل الطاقة الكلية في الصفر المطلق.

4. أوجد طاقة فيرمي كدالة في درجة الحرارة $E_F(T)$ بصورة تقريبية. حدد الطاقة الداخلية لغاز الإلكترونات

$$I_p = \int_0^\infty \frac{E^p dE}{1 + \exp\left\{\gamma\left(\frac{E}{x} - 1\right)\right\}} = \text{و قارنها مع الطاقة الداخلية في الصفر المطلق. إستعن بالتكامل}$$

$$\cdot x^{p+1} \left\{ \frac{1}{p+1} + \frac{\pi^2 p}{6 \gamma^2} \right\}; \gamma \gg 1$$

5. أوجد السعة الحرارية لغاز الإلكترونات كدالة في درجة الحرارة و قارنها مع السعة الحرارية لإهتزاز الشبكة المعطاة بالعلاقة $C_{res} = \frac{\pi^2}{3} N k_B \frac{T}{\theta_D}$ حيث $\theta_D = 240K$.

التمرين 3:

شبكة مربعة مكونة من N^2 ذرة أحادية التكافؤ ثابتها $a = 3A$.

(1) أكتب علاقة التبدد

2. أحسب نصف قطر فيرمي , طاقة فيرمي , سرعة فيرمي و معدل الطاقة الكلية في الصفر المطلق.

3. إستنتج كثافة الحالات الإلكترونية.

3. باعتبار $E_F(T) \approx E_F(0)$ أوجد عبارة الطاقة الداخلية و السعة الحرارية عند $T \neq 0K$.

4. إذا كانت $C_{res} = 28.8 N^2 k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2$ أوجد درجة الحرارة التي تتساوى فيها مساهمة الإلكترونات في

السعة الحرارية مع مساهمة الشبكة ($\theta_D = 270K$).

الفصل الثالث

نظرية بلوخ

و بنية عصابات الطاقة

1.3 مقدمة

قدم لنا نموذج الإلكترونات الحرة، فكرة جيدة لتفسير عدد من خواص المعادن ، مثل : السعة الحرارية، الناقلية الحرارية و ديناميكية المعادن. لكن هذا النموذج يفشل في الإجابة عن تساؤلات أخرى، مثل : كيف نميز بين المواد المعدنية، نصف الناقلة و العازلة، إمكانية ظهور معامل هول موجبا لبعض المواد، و عدة خواص نقل أخرى. لذلك نحتاج إلى نماذج أخرى أقل بساطة لتفسير ما أمكن من مختلف خواص المواد الصلبة باختلاف أنواعها.

إن الفرق بين مادة ناقلة و مادة عازلة واضح جدا. مثلا بالنسبة لمقاومية المعدن، قد تنخفض إلى $10^{-10} \Omega cm$ عند درجة $1K^\circ$ ، في حين أن مقاومة عازل جيد قد تصل إلى $10^{22} \Omega cm$. يعتبر الفرق 10^{32} أكبر فارق يمكن ملاحظته في الخواص الفيزيائية للمواد الصلبة.

حتى نفهم بشكل جيد الفرق بين المعدن و العازل، يجب أن نوسع نطاق نموذج الإلكترونات الحرة ليأخذ بعين الإعتبار وجود أيونات الشبكة البلورية المرتبة بشكل دوري. بمعنى آخر وجود كمون بلوري للشبكة.

في واقع الأمر، من المعروف أن الشبكات البلورية تهتز و ليست ساكنة، لذلك فهناك عدة تفاعلات في الشبكة البلورية، تتمثل أساسا في الطاقة الحركية للإلكترونات، الطاقة الحركية للأيونات، التفاعل الجاذب بين الأيونات و الإلكترونات ، قوى التنافر بين الإلكترونات، قوى التنافر بين الأيونات، و التصادمات بين الفونونات و الإلكترونات (الفونون هو كم طاقى لتكميم أمواج إهتزاز الشبكات البلورية). أخذا بعين الإعتبار كل هذه التفاعلات ، يصبح من الصعب حل معادلة شرودنغر للإلكترون في الشبكة البلورية. لذلك كانت نظرية الإلكترون في الكمون البلوري هي البداية، و الكمون الوحيد الحاضر هو الكمون الجاذب للأيونات. تفرض النظرية فرضيتين أساسيتين هما:

- الأيونات ساكنة (لا تهتز) و تتموضع في مواقع برفي، لذلك نهمل التصادم بين الإلكترونات و الفونونات. تسمى هذه الفرضية بالتقريب الكظوم.

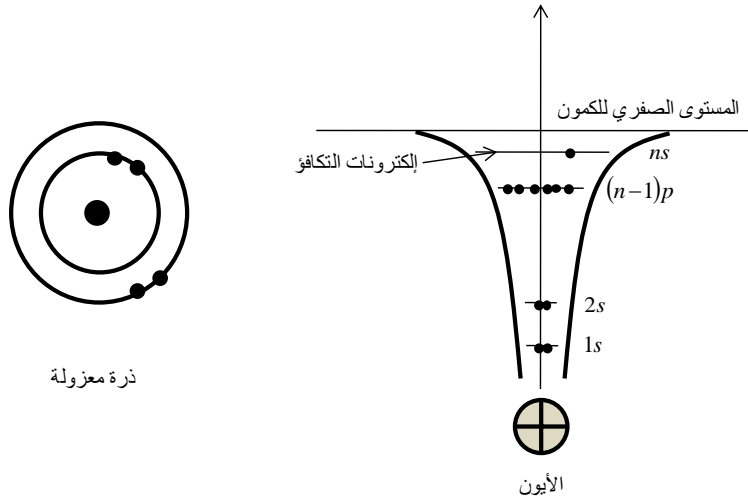
- نهمل التنافر بين الإلكترونات، و يسمى بتقريب الإلكترون المستقل. لذلك نكتفي بحل معادلة شرودنغر لإلكترون واحد ينوب عن كل الإلكترونات.

2.3 الإلكترون في الكمون البلوري:

الشبكة البلورية هي تجمع لذرات مرتبة بشكل دوري و منفصلة عن بعضها البعض بالفاصلة الذرية. لوصف الكمون البلوري و كيفية تأثر الإلكترونات به، ننتقل من حالة الذرة المعزولة، ثم نظهر كيف تتأثر بتجمع باقي الذرات لتشكيل الجسم الصلب.

نوضح في الشكل 1 التركيب الإلكتروني المبسط للذرة المعزولة: للإلكترونات طاقة حركية، و لكنها تتعرض أيضا للكمون القوي الجاذب للنواة ، لذلك فهي تشغل مستويات طاقة متقطعة، إبتداءا من الإلكترونات الداخلية لغاية إلكترونات التكافؤ. حتى يصبح إلكترون التكافؤ حرا، يجب إعطاؤه طاقة تسمح له بإجتياز الكمون و البلوغ للمستوى الصفري.

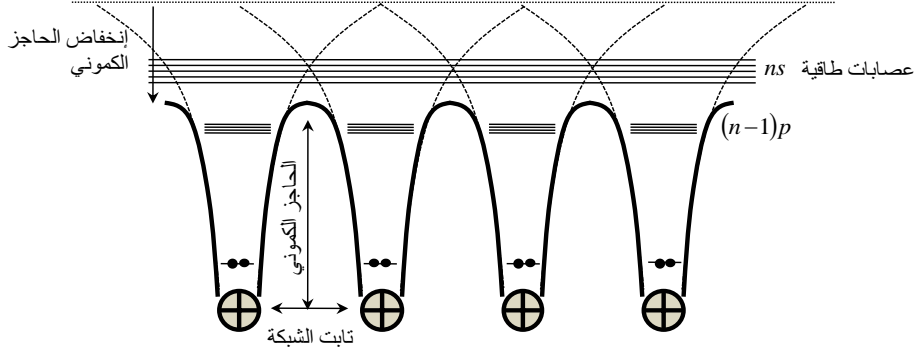
عند إقتراب الذرات من بعضها البعض لتشكيل الشبكة البلورية، فإن إلكترونات كل ذرة تتأثر بكمونات باقي الذرات. نوضح بشكل مبسط هذا التأثير في الشكل 2 ، و الذي يوضح أيضا كيف ينشأ الكمون البلوري.



الشكل 1 : تمثيل التركيب الإلكتروني لذرة معزولة

عند إقتراب الذرات ، فإن إلكترونات كل ذرة سوف تتجذب إلى باقي الذرات (الأيونات)، أي أن هناك تأثير متبادل. هذا الإنجذاب سيكون أقوى بالنسبة للإلكترونات التكافؤ لأنها الأكثر عرضة لتأثير الأيونات المجاورة،

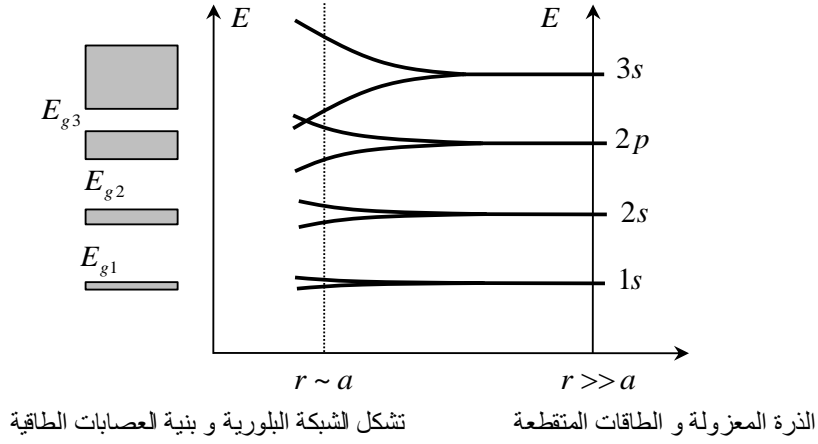
في حين أنه يقل بالنسبة للإلكترونات الداخلية المرتبطة بشدة مع أنويتها. بسبب هذا التأثير، يقل إرتفاع الحاجز الكموني الفاصل بين الذرات المتجاورة، بحيث أن قمة الحاجز الكموني قد تحتل موقعا طاقيا أقل من آخر مستوى طاقى ns . في هذه الحال، يمكن للإلكترونات التكافؤ الإنتقال بحرية في كل البلورة.



الشكل 2 : تمثيل مبسط للكمون البلوري

تجوال إلكترونات التكافؤ من ذرة إلى أخرى، يعني أنها ليست متموضعة في موقع معين، و بالتالي زمن التموضع سيكون أقل ما يمكن. مثلا لو كان زمن التموضع صغيرا جدا $\Delta t \sim 10^{-15} s$ ، فحسب علاقة هايزنبرغ $\Delta E \geq \frac{h}{\Delta t}$ يكون عرض مستويات الطاقة كبيرا مقارنة مع حالة الذرة المعزولة، $\Delta E \sim 1eV$. زيادة عرض مستوى طاقى يعني تشكل عصابة طاقية له و بما أن التفاعل المتبادل بين ذرات البلورة له أكبر تأثير على طاقات إلكترونات التكافؤ الخارجية، فإن عصابة التكافؤ ستكون أعرض ما يمكن و يتضاءل هذا العرض كلما تعمقنا طاقيا نحو الإلكترونات الداخلية المرتبطة بقوة. مثلا المستوى $1s$ يبقى تقريبا مماثلا لحالة الذرة المعزولة.

نوضح في الشكل 3 كيف تتشكل عصابات الطاقة إنطلاقا من حالة الذرة المعزولة إلى إقتراب الذرات من بعضها البعض لتشكيل الشبكة البلورية.



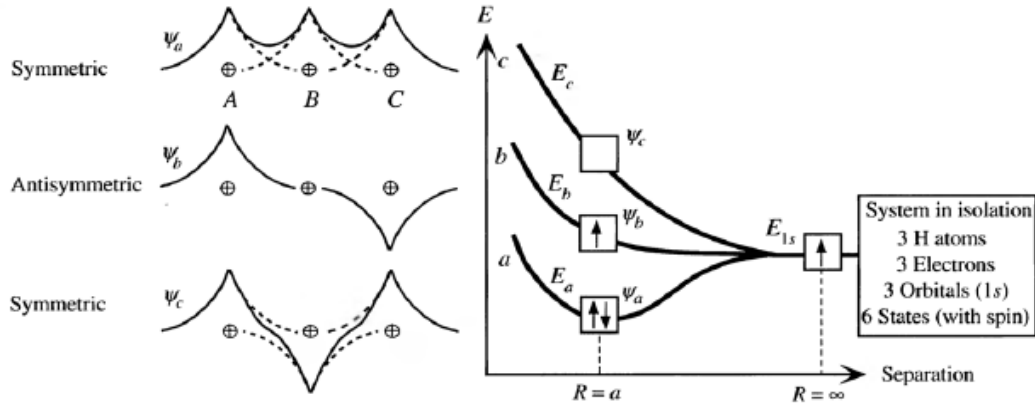
الشكل 3: تشكل بنية العصابات

مع تناقص المسافة الفاصلة بين الذرات و إقترابها من ثابت الشبكة البلورية، يحدث إنحلال للمستويات الطاقية المنقطعة و تتشكل عصابات طاقية، يقل عرضها كلما تعمقنا داخليا باتجاه النواة. تنفصل العصابات الطاقية المسموحة، بنطاقات ممنوعة، E_g ، لا يمكن أن تشغلها الإلكترونات.

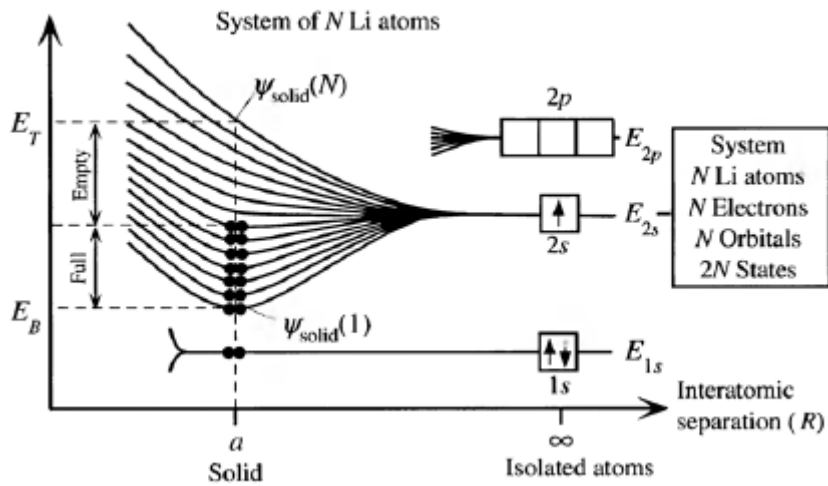
مدى إمتلاء هذه العصابات (إمتلاء تام أو جزئي) و إحتتمالية التداخل بين العصابات المسموحة و مقدار النطاق الممنوع هي التي تحدد الخواص الفيزيائية للجسم الصلب (ناقل، عازل أو نصف ناقل).

أمثلة:

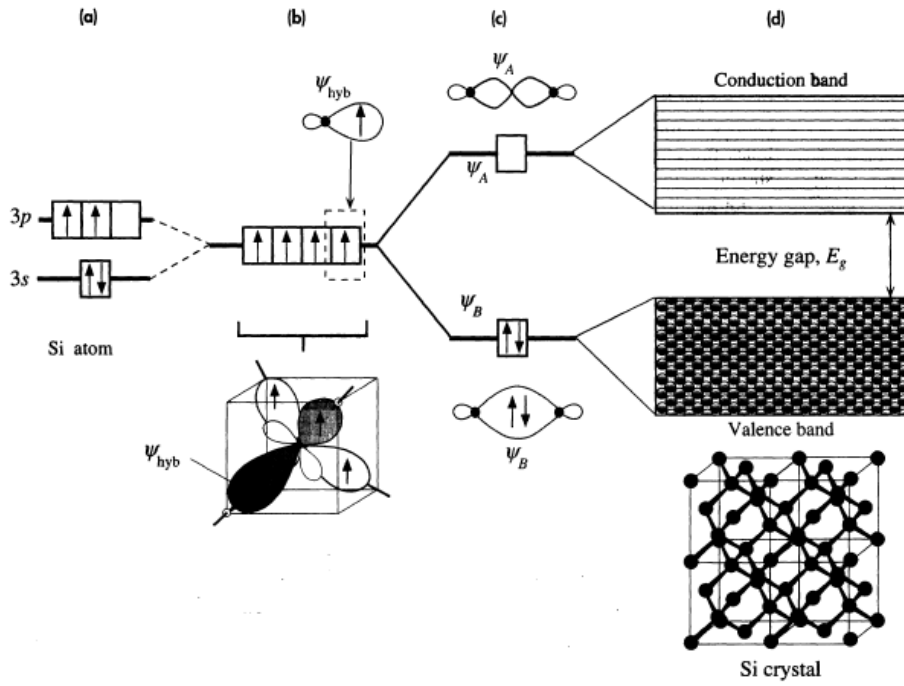
الشكل 4.أ يمثل حالة ثلاث ذرات هيدروجين متقاربة بالفاصلة الذرية ، الشكل 4.ب حالة معدن الليثيوم و الشكل 4.ج حالة السيليكون.



الشكل 4.أ: كيفية إنحلال مستوى طاقي متقطع حسب إحصائيات التراكب بين المدارات الذرية الثلاث إلى ثلاث مستويات طاقة و إشغالها بالإلكترونات .



الشكل 4.ب: كيفية تشكل بنية العصابات لمعدن الليثيوم



الشكل 4.ج: كيفية تشكل بنية العصابات للسيليكون، (a) الحالة الأساسية لذرة S_i ، (b) الحالة المهجنة للذرة لتشكيل الرابطة، (c) تشكل الرابطة بين ذرتين متجاورتين: إلكترون كل ذرة يستقران في الحالة الطاقية الأقل ليشكلان الرابطة و المدار الأعلى يشكل الحالات ضد المرتبطة التي تشغلها الإلكترونات عند الإثارة، (d) تشكل عصابة التكافؤ و النقل لبلور السيليكون.

3.3 نظرية بلوخ:

تأخذ نظرية عصابات الطاقة بعين الإعتبار تأثير الكمون البلوري (الذي يخضع لدورية الشبكة) الذي يضاف كحد الطاقة الكامنة في معادلة شرودنغر:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right\} \psi_k(r) = E(k) \psi_k(r) \quad (3.1)$$

$$U(r + R) = U(r) \text{ (الكمون البلوري دوري)}$$

حيث R شعاع من أشعة الشبكة المباشرة. تسمى دالة الموجة للإلكترون في هذه الحالة بدالة بلوخ.

تعاملت نظرية بلوخ أولاً مع الإلكترونات الحرة في المعدن التي تتعرض لكمون بلوري (إلكترونات شبه حرة). لذلك كان الشكل الأول لدوال بلوخ عبارة عن موجة منتشرة تتأثر بالكمون البلوري ، و نعبر عن ذلك بسعة موجة دورية. نظراً لأن أكبر احتمال لوجود الإلكترون هو بالقرب من الأيون و نظراً لكون الأيونات مرتبة دورياً فذلك تكون احتمالية وجود الإلكترون و منها سعة الموجة. يسمى هذا الشكل لدالة الموجة بالصيغة الأولى لدوال بلوخ:

$$\psi_k(r) = u_k(r)exp(ikr) ; u_k(r + R) = u_k(r) \quad (3.2)$$

نوضح في الشكل 4 تصوراً للشكل الأول لدوال بلوخ.



الشكل 4: تصور مبسط لدوال بلوخ، دوال منتشرة معدلة بسعة دورية

هناك أشكال أخرى لدوال بلوخ حسب قيمة الكمون البلوري الذي يؤثر على الإلكترون . و حتى نتأكد من أنها دوال بلوخية ، يجب أن تحقق صيغة ثانية مستنبطة من الصيغة الأولى و هي :

$$\psi_k(r + R) = \psi_k(r)exp(ikR) \quad (3.3)$$

يمكن التأكد من أن الصيغة الأولى لدوال بلوخ تحقق الصيغة الثانية:

$$\psi_k(r + R) = u_k(r + R)exp(ikr)exp(ikR) = u_k(r)exp(ikr)exp(ikR) = \psi_k(r)exp(ikR)$$

دالة الموجة للإلكترون خاضعة للشروط الحدودية، و نظرا لأنها منتشرة فإن الشروط الحدودية الدورية أكثر ملائمة. بإعتبار البلورة ثلاثية البعد بـ N_1 ذرة وفق الإتجاه (ox) ، N_2 وفق الإتجاه (oy) و N_3 وفق (oz) يكون لدينا:

$$\psi_k(r) = u_k(r) \exp(ikr) = \psi_k(r + N_1 \vec{a}_1) = \psi_k(r + N_2 \vec{a}_2) = \psi_k(r + N_3 \vec{a}_3) \quad (3.4)$$

$\vec{a}_{1,2,3}$ الأشعة الأساسية للشبكة المباشرة.

باستخدام الصيغة الثانية لدوال بلوخ نجد:

$$\exp(i\vec{k}N_1\vec{a}_1) = \exp(i\vec{k}N_2\vec{a}_2) = \exp(i\vec{k}N_3\vec{a}_3) = 1$$

$$\vec{k} = k_x \vec{b}_1 + k_y \vec{b}_2 + k_z \vec{b}_3 ; \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

$$\vec{k} = \frac{m_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \vec{b}_3 , \quad m_1, m_2, m_3 \text{ أعداد صحيحة}$$

إذن قيمة مسموحة لـ k تكون محتواة في الحجم $\frac{\vec{b}_1}{N_1} \cdot (\frac{\vec{b}_2}{N_2} \wedge \frac{\vec{b}_3}{N_3})$ و حيث أن $\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \wedge \vec{b}_3)$ هو حجم الخلية الأساسية للشبكة العكوسة التي عادة ما تؤخذ على أنها منطقة بريلمان الأولى ، إذن فكل القيم المسموحة $k \perp N_1 N_2 N_3$ و التي هي بعدد الخلايا الأساسية (و ليس نصف عدد الإلكترونات كما في الفصل السابق) تكون محتواة في منطقة بريلمان الأولى و تكرر دوريا من أجل باقي مناطق بريلمان .

تكتب معادلة شرودنغر في الحالة العامة ، للإلكترون بشعاع موجة q ، كما يلي:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right\} \psi_q(r) = E(q) \psi_q(r)$$

$$U(r + R) = U(r)$$

$$\psi_q(r + L) = \psi_q(r)$$

أي دالة دورية يمكن كتابتها على شكل سلسلة فورييه . بالنسبة للكُمون و نظرا لكون $R \cdot G \propto 2\pi$ الجمع يكون على كل القيم الممكنة لشعاع الشبكة العكوسة G و بالنسبة لدالة الموجة ، $q \cdot L \propto 2\pi$ ، على كل القيم المسموحة لـ q .

باستعمال تحويل فورييه، فإننا نحول معادلة شرودنغر من الفضاء الحقيقي إلى الفضاء العكسي.

إذن نقوم بنشر فورييه لكل من الكمون و دالة الموجة :

$$U(r) = \sum_G U_G \exp(iGr) \quad (3.5)$$

U_G ، معاملات فورييه للكمون تتعلق بالكمون الحقيقي عن طريق التحويل العكسي لفورييه:

$$U_G = \frac{1}{v} \int_{Cell} U(r) \exp(-iGr) dr \quad (3.6)$$

حيث v هو حجم الخلية الأساسية في الفضاء الحقيقي. يمكن إعتبار U_0 كمرجع للكمون $U_0 = 0$.

بإعتبار أن الكمون حقيقي و أن البلور ذو تناظر إنقلابي ، معاملات فورييه للكمون كذلك تحقق نفس الخاصية:

$$U_G = U_{-G} = U_G^* \quad (3.7)$$

بالنسبة لدالة الموجة:

$$\psi_q(r) = \sum_q C_q \exp(iqr) \quad (3.8)$$

نعوض الآن بعبارتي الكمون و دالة الموجة في معادلة شرودنغر:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_G U_G \exp(iGr) \right\} \sum_q C_q \exp(iqr) = \sum_q E(q) C_q \exp(iqr)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \sum_q C_q \exp(iqr) + \sum_{G,q} U_G C_q \exp(i(q+G)r) \right\} = \sum_q E(q) C_q \exp(iqr)$$

نأخذ حد الكمون و نجري له بعض التحويلات:

$$\sum_{G,q} U_G C_q \exp(i(q+G)r) = \sum_{G,q'} U_G C_{q'-G} \exp(iq'r) ; q' \rightarrow q, G \rightarrow G'$$

$$= \sum_{G',q} U_{G'} C_{q-G'} \exp(iqr)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \sum_q C_q \exp(iqr) + \sum_{G',q} U_{G'} C_{q-G'} \exp(iqr) \right\} = \sum_q E(q) C_q \exp(iqr)$$

$$\left\{ \sum_q \frac{\hbar^2 q^2}{2m} C_q \exp(iqr) + \sum_{G',q} U_{G'} C_{q-G'} \exp(iqr) \right\} = \sum_q E(q) C_q \exp(iqr)$$

من أجل قيمة q نجد :

$$\frac{\hbar^2 q^2}{2m} C_q + \sum_{G'} U_{G'} C_{q-G'} = E(q) C_q$$

$$(E(q) - E_q^0) C_q - \sum_{G'} U_{G'} C_{q-G'} = 0, E_q^0 = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \quad (3.9)$$

q هو شعاع موجة كفي منتمي لأي منطقة من مناطق بريلمان. يمكن كتابته بدلالة شعاع موجة k محتوى في م.ب.أ نظرا لكون كل القيم المسموحة ل k في م.ب.أ: $q = k - G$

$$(E(k) - E_{k-G}^0) C_{k-G} - \sum_{G'} U_{G'} C_{k-G-G'} = 0$$

$$G + G' = G''$$

$$(E(k) - E_{k-G}^0) C_{k-G} - \sum_{G''} U_{G''-G} C_{k-G''} = 0, G'' \rightarrow G'$$

$$(E(k) - E_{k-G}^0) C_{k-G} - \sum_{G'} U_{G'-G} C_{k-G'} = 0$$

إذن من أجل كل قيمة k محتواة في منطقة بريلمان الأولى نجد جملة من المعادلات من الشكل:

$$(E(k) - E_{k-G_1}^0) C_{k-G_1} - \sum_{G'} U_{G'-G} C_{k-G'} = 0$$

.

.

.

$$(E(k) - E_{k-G_i}^0) C_{k-G_i} - \sum_{G'} U_{G'-G} C_{k-G'} = 0 \quad (3.10)$$

و دالة الموجة الموافقة لهذه الجملة :

$$\psi_k(r) = \sum_G C_{k-G} \exp i(k - G)r$$

$$= \exp ikr \sum_G C_{k-G} \exp(-iGr) = u_k(r) \exp ikr \quad (3.11)$$

و ل N قيمة ل k نجد N جملة من هذا الشكل. إذن معادلة واحدة لشرودينغر في الفضاء الحقيقي تحولت إلى N جملة مستقلة في الفضاء العكسي.

4.3 ملاحظات حول نظرية بلوخ:

1. يلعب الشعاع الموجي k في نظرية بلوخ الدور الأساسي في وصف حركة الإلكترون في الحقل البلوري تماما كما يفعله الشعاع الموجي k للإلكترون الحر طبقا لنظرية الإلكترون الحر، إلا أن الشعاع الموجي لدالة بلوخ يختلف عن القيمة $\frac{p}{\hbar}$ أين p هو إندفاع إلكترون بلوخ. أي $p \neq \hbar k$. نبين ذلك بإستخدام مؤثر الإندفاع:

$$\begin{aligned} \hbar \frac{\nabla}{i} \psi_k(r) &= \hbar \frac{\nabla}{i} \{u_k(r) \exp ikr\} = \frac{\hbar}{i} \nabla u_k(r) \exp ikr + \frac{\hbar}{i} u_k(r) ik \exp ikr \\ &= \frac{\hbar}{i} \nabla u_k(r) \exp ikr + \hbar k u_k(r) \exp ikr = \frac{\hbar}{i} \nabla u_k(r) \exp ikr + \hbar k \cdot \psi_k(r) \quad (3.12) \end{aligned}$$

إذن القيمة الذاتية لمؤثر الإندفاع تختلف عن المقدار $\hbar k$. و لكننا نحتفظ بالمقدار $\hbar k$ و نطلق عليه في نظرية بلوخ الإندفاع البلوري $p_k = \hbar k$.

2. حسب نظرية بلوخ، كل القيم المسموحة لشعاع الموجة، الحلول الطاقية و دوال الموجة موجودة في منطقة بريبلوان الأولى و تكرر الطاقات و دوال الموجة دوريا في باقي مناطق بريبلوان (الثانية، الثالثة....). لذلك تسمى منطقة بريبلوان الأولى بالمنطقة المختزلة.

مثلا لو إعتبرنا دالة موجة $\psi_{k'}(r)$ موجودة خارج منطقة بريبلوان الأولى حيث $k' = k + G'$ ، فإن :

$$\begin{aligned} \psi_{k'}(r) &= \psi_{k+G'}(r) = u_{k+G'} \exp i(k + G')r = \sum_G C(k + G' - G) \exp i(k + G' - \\ &Gr) \end{aligned}$$

نضع $G'' = G - G'$:

$$\begin{aligned} \psi_{k'}(r) &= \sum_{G''} C(k - G'') \exp i(k - G'')r = \exp ikr \sum_{G''} C(k - G'') \exp(-iG'' r) \\ &= u_k \exp ikr = \psi_k(r) \end{aligned}$$

3. عند التعويض بالشكل الأول لدوال بلوخ في معادلة شرودنغر، نجد:

$$\begin{aligned} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right\} u_k(r) \exp ikr &= E(k) u_k(r) \exp ikr \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 (u_k(r) \exp ikr) + U(r) u_k(r) \exp ikr &= E(k) u_k(r) \exp ikr \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla (\nabla u_k(r) \exp ikr + u_k(r) ik \exp ikr) + U(r) u_k(r) \exp ikr &= E(k) u_k(r) \exp ikr \end{aligned}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 u_k(r) \exp ikr + \nabla u_k(r) ik \exp ikr + \nabla u_k(r) ik \exp ikr - u_k(r) k^2 \exp ikr) + U(r) u_k(r) \exp ikr = E(k) u_k(r) \exp ikr$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 u_k(r) \exp ikr + 2 \nabla u_k(r) ik \exp ikr - u_k(r) k^2 \exp ikr) + U(r) u_k(r) \exp ikr = E(k) u_k(r) \exp ikr$$

$$\frac{1}{i^2} \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 u_k(r) + 2 \nabla u_k(r) ik - u_k(r) k^2) + U(r) u_k(r) = E(k) u_k(r)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\nabla^2}{i^2} u_k(r) + 2 \frac{\nabla}{i} u_k(r) k + u_k(r) k^2 \right) + U(r) u_k(r) = E(k) u_k(r)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\nabla^2}{i^2} + 2 \frac{\nabla}{i} k + k^2 \right) u_k(r) + U(r) u_k(r) = E(k) u_k(r)$$

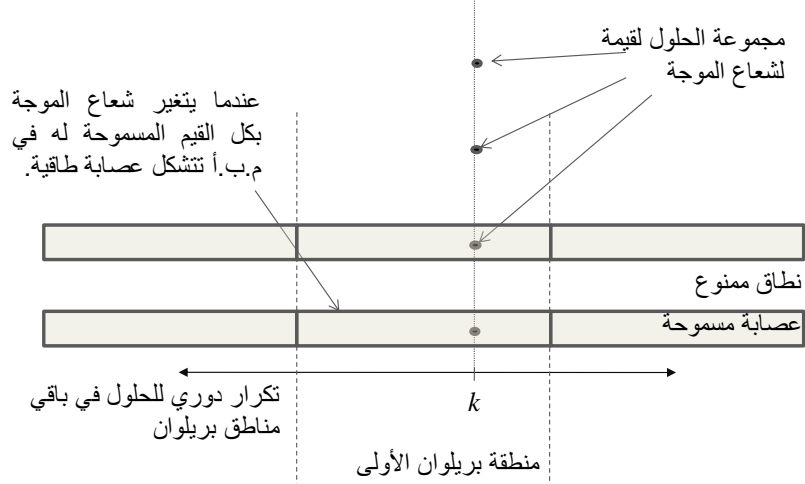
$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\nabla}{i} + k \right)^2 + U(r) \right\} u_k(r) = E(k) u_k(r) \quad (3.13)$$

تمثل العلاقة (3.13) شكل معادلة شرودنغر للدوال الخاصة $u_k(r)$.

4. رأينا سابقا من خلال العلاقة (3.10)، أن معادلة شرودنغر تحولت إلى N جملة معادلات مستقلة، كل جملة خاصة بشعاع k معين في منطقة برييلوان الأولى.

عند حل جملة المعادلات لـ k معين، فإننا نتحصل على عدد من الحلول الطاقية، E_{nk} . عند تغيير k بجميع القيم المسموحة له في منطقة برييلوان الأولى، فإن كل حل من الحلول السابقة يتحلل إلى عصابة طاقية، و تتفصل العصابات الطاقية المسموحة بنطاقات ممنوعة.

كل قيمة مسموحة لـ k تحوي حالتين إلكترونيتين، لذلك فالعصابة ككل تحتوي على $2N$ حالة إلكترونية، و تمتلأ تماما إذا أشتغلت كل الحالات الإلكترونية. نوضح في الشكل 5 تمثيلا لكيفية تشكل بنية العصابات و تكرارها بشكل دوري في باقي مناطق برييلوان.



الشكل 5 : تمثيل مبسط لمخطط الطاقة

5. يعطى متوسط سرعة الإلكترون في العصابة بالعلاقة:

$$v_n(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE_n(k)}{dk} \quad (3.14)$$

حيث n رقم العصابة. بغياب أي تأثيرات خارجية، فإن متوسط السرعة لا يعتمد على الزمن. معنى هذا أن الإلكترون عند مروره و تفاعله مع الحقل البلوري الدوري للبلورة المثالية لا يغير من سرعته. إذا كانت السرعة ثابتة فهذا يعني أن الإلكترون في حركة مستقيمة منتظمة و لا يتعرض لأي نوع من المقاومة و بالتالي فالمسار الحر الوسطي سيكون لا نهائياً.

الإنحراف عن الدورية المثالية بوجود شوائب و عيوب و إهتزاز للشبكة البلورية يغير من سرعة الإلكترون و يحد من المسار الحر الوسطي. لذلك في الدرجات الحرارية القريبة من الصفر المطلق، قد يصل المسار الحر الوسطي إلى السنتيمتر، في حين مع إرتفاع درجة الحرارة و زيادة إهتزاز الشبكة يقل المسار الحر الوسطي ليصل إلى عدة رتب من الأنغشترن.

الفصل الرابع

نموذج الإلكترون

شبه الحر

1.4 مقدمة:

يعتبر هذا النموذج أن الإلكترون يتحرك في الكمون البلوري الضعيف جدا إلى الدرجة التي يكاد يسلك فيها سلوك الإلكترون الحر، لذلك يعتبر الكمون عبارة عن إضطراب يتعرض للإلكترون. يعتبر هذا النموذج صالحا للتطبيق لدراسة عصابات تكافؤ المعادن البسيطة مثل الصوديوم، البوتاسيوم و الأليمنيوم.

2.4 معادلة شرودنغر حسب نظرية الإضطراب:

نظرا لكون الإلكترون شبه حر، فإن دالة الموجة الخاصة به هي حسب الصيغة الأولى لدوال بلوخ:

$$\psi_k(r) = \sum_G C_{k-G} \exp i(k - G)r \quad (4.1)$$

حيث ترتبط المعاملات C_{k-G} فيما بينها بمعادلة شرودنغر:

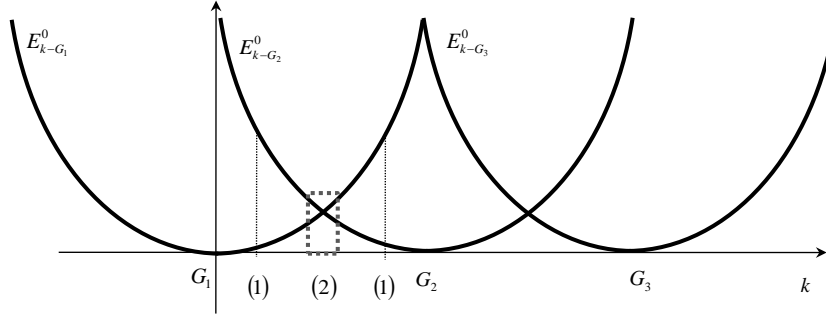
$$(E(k) - E_{k-G}^0)C_{k-G} - \sum_{G'} U_{G'-G} C_{k-G'} = 0, \quad E_{k-G}^0 = \frac{\hbar^2(k-G)^2}{2m} \quad (4.2)$$

و ذلك لكل قيمة مسموحة لـ k في منطقة بريلوان الأولى.

ننتقل من حالة الإلكترون الحر، ثم نضيف حد الكمون. إذن تكتب معادلة شرودنغر للإلكترون الحر:

$$(E(k) - E_{k-G}^0)C_{k-G} = 0, \quad (4.3)$$

من أجل $C_{k-G} \neq 0$ يكون لدينا علاقات التبدد للإلكترون الحر من أجل كل أشعة الشبكة العكوسة G . نوضح منحنيات التبدد هذه للإلكترون الحر في الشكل 1 .



الشكل 1 : الحلول الطاقية في حالة الإلكترون الحر

نميز في الشكل حالتين ممكنتين لـ k معين، إما أن تكون الحلول الطاقية منطبقة أو وشيكة الإنطباع ((2) في الشكل) ، وإما أن تكون الحلول الطاقية غير منطبقة ((1) في الشكل).

فيما يلي سنأخذ بعين الإعتبار وجود الكمون على شكل اضطراب و ندرس تأثيره على الحلول الطاقية للإلكترون الحر بداية بالحلول غير المنطبقة، ثم الحلول وشيكة الإنطباع و المنطبقة.

أ) الحلول الطاقية غير المنطبقة:

بالنسبة للحلول الطاقية غير المنطبقة، يعتبر الفرق بين الطاقات كبيراً جداً مقارنة مع الكمون الضعيف المضاف على شكل اضطراب، لذلك مثلاً من أجل G_1 يكون لدينا:

$$|E_{k-G_1}^0 - E_{k-G}^0| \gg U, G_1 \neq G \quad (4.4)$$

و معادلة شرودنجر بالنسبة لـ G_1 :

$$(E(k) - E_{k-G_1}^0)C_{k-G_1} = \sum_G U_{G-G_1} C_{k-G} \quad (4.5)$$

حيث ترتبط C_{k-G} مع باقي المعاملات $C_{k-G'}$ بما فيها C_{k-G_1} بمعادلة شرودنجر العامة:

$$(E(k) - E_{k-G}^0)C_{k-G} = \sum_{G'} U_{G'-G} C_{k-G'} = U_{G_1-G} C_{k-G_1} + \sum_{G' \neq G_1} U_{G'-G} C_{k-G'}$$

$$C_{k-G} = \frac{U_{G_1-G} C_{k-G_1}}{(E(k)-E_{k-G}^0)} + \frac{\sum_{G' \neq G_1} U_{G'-G} C_{k-G'}}{(E(k)-E_{k-G}^0)} \quad (4.6)$$

من خلال (4.6) و لو إعتبرنا الحد الأول الذي هو من رتبة الكمون الضعيف، نلاحظ أن المعاملات C_{k-G} تتناسب تقريبا خطيا مع الكمون (بإهمال باقي الحدود).

بتعويض (4.6) في (4.5)، نجد:

$$\begin{aligned} (E(k) - E_{k-G_1}^0) C_{k-G_1} &= \sum_G U_{G-G_1} \left\{ \frac{U_{G_1-G} C_{k-G_1}}{(E(k)-E_{k-G}^0)} + \frac{\sum_{G' \neq G_1} U_{G'-G} C_{k-G'}}{(E(k)-E_{k-G}^0)} \right\} \\ (E(k) - E_{k-G_1}^0) C_{k-G_1} &= \sum_G \frac{|U_{G_1-G}|^2 C_{k-G_1}}{(E(k)-E_{k-G}^0)} + U_{G-G_1} \frac{\sum_{G' \neq G_1} U_{G'-G} C_{k-G'}}{(E(k)-E_{k-G}^0)} \\ (E(k) - E_{k-G_1}^0) C_{k-G_1} &= O(U^2) C_{k-G_1} + O(U^3) \end{aligned} \quad (4.7)$$

بإهمال الحد ذو الرتبة 3 أمام الحد ذو الرتبة 2 :

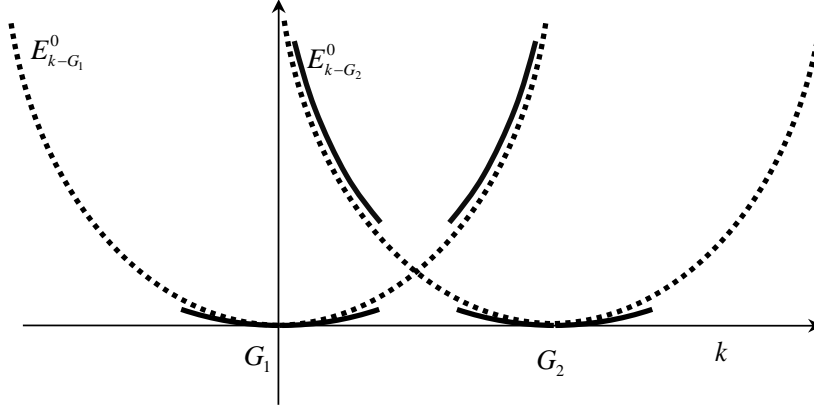
$$\begin{aligned} (E(k) - E_{k-G_1}^0) C_{k-G_1} &= C_{k-G_1} \sum_G \frac{|U_{G_1-G}|^2}{(E(k)-E_{k-G}^0)} \\ (E(k) - E_{k-G_1}^0) &= \sum_G \frac{|U_{G_1-G}|^2}{(E(k)-E_{k-G}^0)} \end{aligned} \quad (4.8)$$

نلاحظ من خلال هذه العلاقة الأخيرة ، أن تأثير الكمون الضعيف على الحلول الطاقية غير المنطبقة تأثير ثانوي ضعيف، فالحلول $E(k)$ بوجود الكمون تختلف بمقدار من رتبة الكمون مربع عن الحلول الموافقة لحالة الإلكترون الحر $E_{k-G_1}^0$ ، لذلك يمكن تعويض $E(k)$ في مقام الطرف الأيمن للمعادلة بـ $E_{k-G_1}^0$ ، لتصبح العلاقة:

$$(E(k) - E_{k-G_1}^0) \approx \sum_G \frac{|U_{G_1-G}|^2}{(E_{k-G_1}^0 - E_{k-G}^0)} \quad (4.9)$$

من خلال هذه العلاقة، من أجل المجال الذي يكون فيه الفرق $E_{k-G_1}^0 - E_{k-G}^0$ موجبا، فإن $E(k)$ تكبر عن $E_{k-G_1}^0$ بهذا الفرق الموجب، و من أجل المجال الذي يكون فيه الفرق $E_{k-G_1}^0 - E_{k-G}^0$ سالبا، فإن

$E(k)$ تنخفض عن حالة الإلكترون الحر. نتيجة لهذا الإرتفاع و الإنخفاض الطيفيين تتغير منحنيات التبدد بشكل طفيف عن حالة الإلكترون الحر كما يوضحه الشكل 2.



الشكل 2 : التأثير الثانوي للكمون الضعيف على الحلول الطاقية غير المنطبقة

ب) الحلول الطاقية المنطبقة و وشيكة الإنطباع:

في هذه الحالة ، تكون مجموعة من الطاقات وشيكة الإنطباع، لذلك الفرق بينها من نفس رتبة الكمون، و لكنها تختلف عن باقي الطاقات:

$$\left| E_{k-G_i}^0 - E_{k-G_j}^0 \right| \approx U, G_i \equiv G_j; i, j = 1, \dots, m \quad (4.10)$$

$$\left| E_{k-G_i}^0 - E_{k-G}^0 \right| \gg U, G \neq G_i; G_j \quad (4.11)$$

تمثل m رتبة الإنطباع، أي عدد الطاقات التي تشترك أو توشك أن تشترك في نفس القيمة، مثلاً بالنسبة للشكل 2 رتبة الإنطباع هي 2.

لو إعتبرنا معادلة شرودنغر لشعاع الشبكة العكوسة G_i الذي تنطبق معه (أو توشك) مجموعة الأشعة G_j :

$$(E(k) - E_{k-G_i}^0)C_{k-G_i} = \sum_G U_{G-G_i} C_{k-G} = \sum_{G_j} U_{G_j-G_i} C_{k-G_j} + \sum_{G \neq G_j} U_{G-G_i} C_{k-G} \quad (4.12)$$

يمكن فصل الجمع إلى مجموعة أشعة الشبكة العكوسة G_j التي تكون طاقاتها وشبكة الإنطباع (بما فيها المنطبقة) عن مجموعة أشعة الشبكة العكوسة G التي تختلف الطاقات الموافقة لها عن $E_{k-G_i}^0$.

سبق أن رأينا أنه بالنسبة للحالات غير المنطبقة و بإهمال الحدود ذات الرتبة 2 فما فوق، تكون المعاملات C_{k-G} تقريبا متناسبة خطيا مع الكمون، لذلك يمكن كتابة العلاقة (4.12) كما يلي:

$$(E(k) - E_{k-G_i}^0)C_{k-G_i} = \sum_{G_j} U_{G_j-G_i} C_{k-G_j} + O(U^2) \approx \sum_{G_j} U_{G_j-G_i} C_{k-G_j} \quad (4.13)$$

إذن يمكن القول ، أنه بالنسبة للحالات الطاقية وشبكة الإنطباع بما فيها المنطبقة، يكون تأثير الكمون من الرتبة الأولى، أي أن الفرق بين الحل $E(k)$ بوجود الكمون عن حالة الإلكترون الحر $E_{k-G_i}^0$ هو برتبة الكمون.

بالنسبة لحالة الإنطباع من الرتبة 2، تكتب جملة المعادلات (4.13) كما يلي:

$$(E(k) - E_{k-G_1}^0)C_{k-G_1} = \sum_{G_j=1,2} U_{G_j-G_1} C_{k-G_j} = U_{G_1-G_1} C_{k-G_1} + U_{G_2-G_1} C_{k-G_2}$$

$$(E(k) - E_{k-G_2}^0)C_{k-G_2} = U_{G_1-G_2} C_{k-G_1} + U_{G_2-G_2} C_{k-G_2}$$

$$(E(k) - E_{k-G_1}^0)C_{k-G_1} = U_0 C_{k-G_1} + U_{G_2-G_1} C_{k-G_2}$$

$$(E(k) - E_{k-G_2}^0)C_{k-G_2} = U_{G_1-G_2} C_{k-G_1} + U_0 C_{k-G_2}$$

$$(E(k) - E_{k-G_1}^0)C_{k-G_1} = U_{G_2-G_1} C_{k-G_2}$$

$$(E(k) - E_{k-G_2}^0)C_{k-G_2} = U_{G_1-G_2} C_{k-G_1}$$

بوضع $q = k - G_1$ و $g = G_2 - G_1$ ، تتحول جملة المعادلتين السابقتين إلى:

$$(E(q) - E_q^0)C_q = U_g C_{q-g}$$

$$(E(q) - E_{q-g}^0)C_{q-g} = U_{-g} C_q \quad (4.14)$$

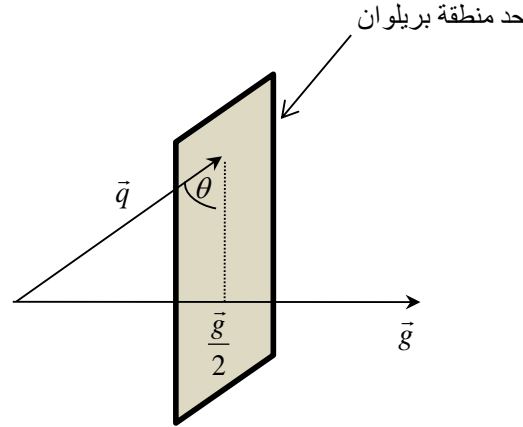
لنرى الآن ماذا تمثل حالة الإنطباق. بين الطاقتين E_q^0 و E_{q-g}^0 :

$$E_q^0 = E_{q-g}^0 \Rightarrow \frac{\hbar^2 q^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (q-g)^2}{2m}$$

$$q^2 = (q-g)^2 \Rightarrow |q| = |q-g| \Rightarrow q^2 = q^2 - 2qg + g^2 \Rightarrow qg = \frac{g^2}{2} \quad (4.15)$$

تعني العلاقة (4.15) أن نهاية q تقع في حد منطقة بريلوان التي من أجلها تتحقق العلاقة.

إذن حالة التناظر تحدث من أجل شعاع الموجة q التي تقع نهايته عند حد منطقة بريلوان، كما يوضحه الشكل 3 .



الشكل 3. الحلول الطاقية للإلكترون الحر وشبكة الإنطباق و المنطبة من أجل إنطباق من الرتبة 2 ، تحدث من أجل شعاع الموجة q الذي تقع نهايته عند حد منطقة بريلوان.

من ناحية أخرى، نتذكر أن :

$$qg = |q||g|\sin\theta = \frac{g^2}{2} \Rightarrow \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{2\pi}{d} \sin\theta = \frac{\left(\frac{2\pi}{d}\right)^2}{2} \Rightarrow 2d\sin\theta = \lambda$$

أو بشكل أعم:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4.16)$$

أي أن دالة الموجة للإلكترون التي لها شعاع موجة q يقع عند حد منطقة بريلوان، تتعرض في الفضاء الحقيقي لإنعكاس براغ. (نذكر أن حدود مناطق بريلوان في الفضاء العكسي، هي مستويات براغ في الفضاء الحقيقي). إذن رتبة الإنطباق 2 تصف دوال الموجة للإلكترون التي تتعرض لإنعكاس براغ و الحلول الطاقية الموافقة لها.

ج) الحلول الطاقية بالقرب من مستوى براغ:

بالقرب من مستوى براغ، $E_q^0 \approx E_{q-g}^0$ ، و منه :

$$(E(q) - E_q^0)C_q - U_g C_{q-g} = 0$$

$$-U_{-g} C_q + (E(q) - E_{q-g}^0)C_{q-g} = 0$$

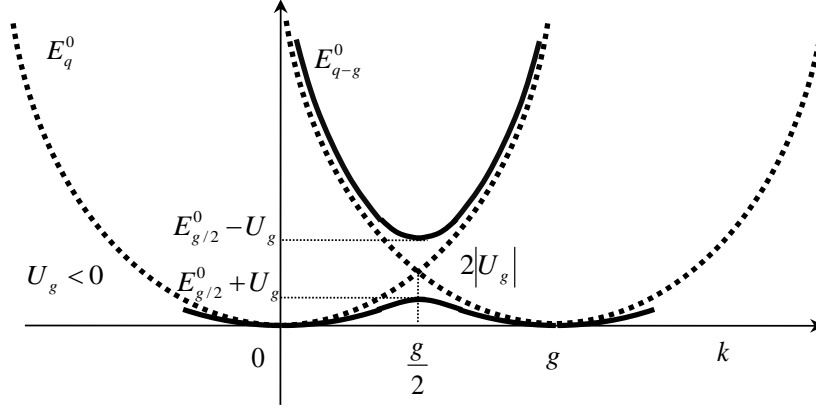
$$\begin{vmatrix} E(q) - E_q^0 & -U_g \\ -U_{-g} & E(q) - E_{q-g}^0 \end{vmatrix} = (E(q) - E_q^0)(E(q) - E_{q-g}^0) - U_g^2 = 0$$

$$E(q)^2 - (E_q^0 + E_{q-g}^0)E(q) + E_q^0 E_{q-g}^0 - U_g^2 = 0$$

$$E(q) = \frac{E_q^0 + E_{q-g}^0}{2} \pm \sqrt{\frac{(E_q^0 - E_{q-g}^0)^2}{4} + U_g^2} \quad (4.17)$$

$$E\left(\frac{g}{2}\right) = E_{g/2}^0 \pm |U_g| \quad (4.18)$$

نعلم أن الطاقة الكامنة لإلكترون معرض لكمون الأيون الموجب تكون سالبة ($V(r) = \frac{-kq}{r}$) لذلك قوى التفاعل بينهما تكون جاذبة و منه الكمون U_g أيضا يكون سالبا $U_g < 0$. إذن عند مستوى براغ نجد حلين للطاقة، $E_{g/2}^0 - U_g$ للعصابة العليا و $E_{g/2}^0 + U_g$ للعصابة السفلى و يفصل بينهما النطاق الممنوع، $2|U_g|$ ، كما يوضحه الشكل 4.



الشكل 4: تأثير الكمون على الحالات الطاقية وشبكة الإنطباقي و المنطبقة عند مستوى براغ، تشكل عصابة عليا و عصابة سفلى يفصل بينهما النطاق الممنوع.

بالنسبة للعصابة العليا، عند مستوى براغ لدينا:

$$(E_{g/2}^0 - U_g - E_{g/2}^0)C_{g/2} = U_g C_{-g/2}$$

$$\frac{C_{g/2}}{C_{-g/2}} = -1 \Rightarrow \psi_{g/2}^-(r) = C_{g/2} \exp\left(\frac{igr}{2}\right) + C_{-g/2} \exp - \left(\frac{igr}{2}\right)$$

$$\psi_{g/2}^-(r) = 2iC_{g/2} \sin\left(\frac{gr}{2}\right) \quad (4.19)$$

بالنسبة للعصابة السفلى:

$$(E_{g/2}^0 + U_g - E_{g/2}^0)C_{g/2} = U_g C_{-g/2}$$

$$\frac{C_{g/2}}{C_{-g/2}} = +1 \Rightarrow \psi_{g/2}^+(r) = C_{g/2} \exp\left(\frac{igr}{2}\right) + C_{-g/2} \exp - \left(\frac{igr}{2}\right)$$

$$\psi_{g/2}^+(r) = 2C_{g/2} \cos\left(\frac{gr}{2}\right) \quad (4.20)$$

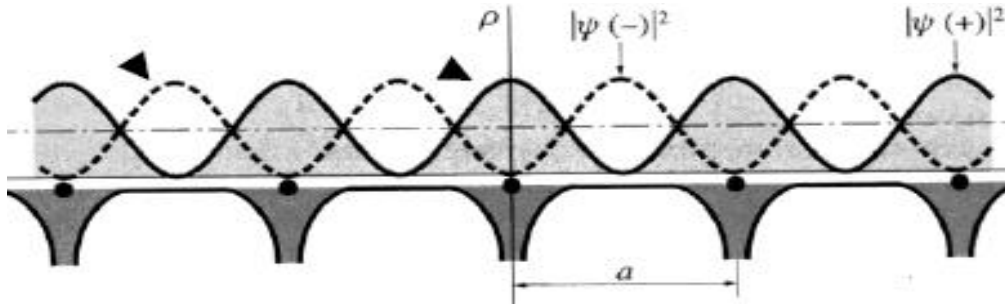
نلاحظ أنه سواءا للعصابة العليا أو السفلى، تتعرض دالة الموجة عند مستوى براغ لإنعكاس براغ و تصبح موجة مستقرة (غير منتشرة).

بفرض شبكة خطية، فإن أصغر شعاع للشبكة العكوسة هو $g = \frac{2\pi}{a}$ و منه :

$$\psi_{g/2}^+(x) = 2C_{g/2} \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

$$\psi_{g/2}^-(x) = 2iC_{g/2} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad (4.21)$$

القيمة العظمى للدالة $|\psi_{g/2}^+(x)|^2$ الموافقة للعصابة السفلى تكون بالقرب من مواضع الأيونات. هذه الإحتمالية تضع الإلكترون بالقرب من الأيون أين تكون الطاقة الكامنة سالبة، و تخفض من طاقة الإلكترون مقارنة مع حالة الإلكترون الحر ، أما بالنسبة $|\psi_{g/2}^-(x)|^2$ ، فتضع الإلكترون في منتصف المسافة الفاصلة بين الذرات، أين تكون طاقة التفاعل بين أيونين متجاورين موجبة في منتصف المسافة بينهما، و هذه الطاقة الكامنة الموجبة سترفع طاقة الإلكترون مقارنة مع الإلكترون الحر ، كما يوضحه الشكل 5.

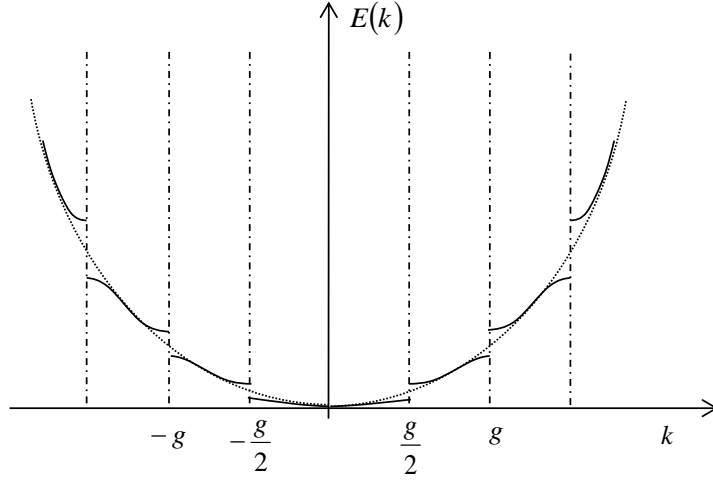


الشكل 5: توزيع كثافة الإحتمالات $|\psi_{g/2}^+(x)|^2$ و $|\psi_{g/2}^-(x)|^2$.

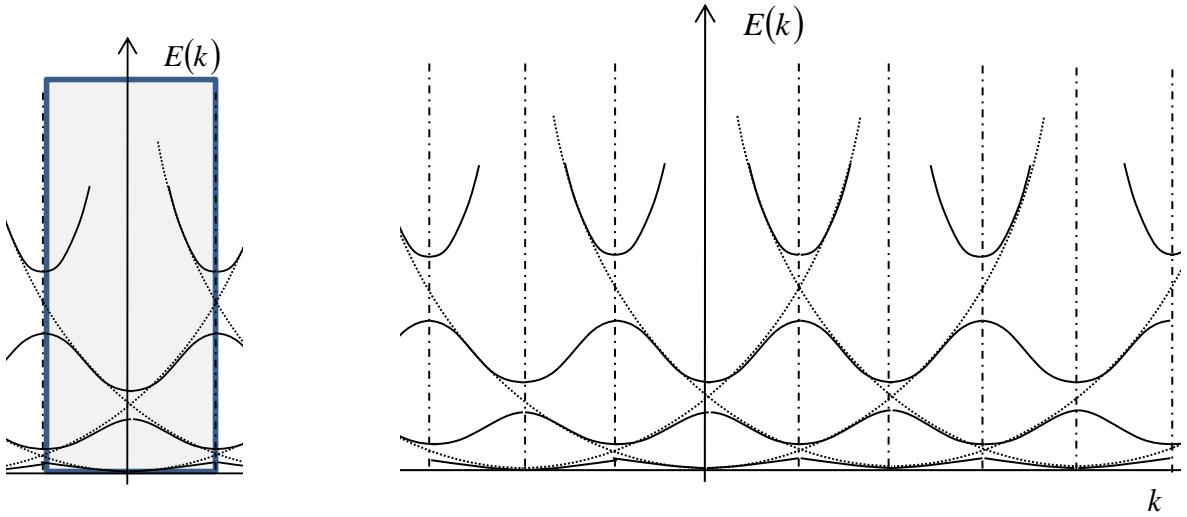
(د) تمثيل عصابات الطاقة في البعد الواحد:

تمثل عصابات الطاقة في البعد الواحد بثلاث تمثيلات، التمثيل الموسع و فيه نوضح تأثير الكمون البلوري عند مختلف حدود مناطق بريلمان (مستويات براغ) بالنسبة لمنحنى تبدد واحد (الشكل 6.أ)، التمثيل الدوري و

هو تكرار للتمثيل الموسع من أجل مختلف منحنيات التبدد للإلكترون الحر (الشكل 6.ب) و أخيرا التمثيل المختزل و فيه نكتفي بعصابات الطاقة التي تظهر في منطقة بريلوان الأولى (الشكل 6.ج).



الشكل 6. (أ): التمثيل الموسع



الشكل 6. (ب) : التمثيل الدوري، (ج) التمثيل المختزل

3.4 مناطق برييلوان و سطوح فيرمي:

نعود لجذري المعادلة السابقة عند مستوى براغ:

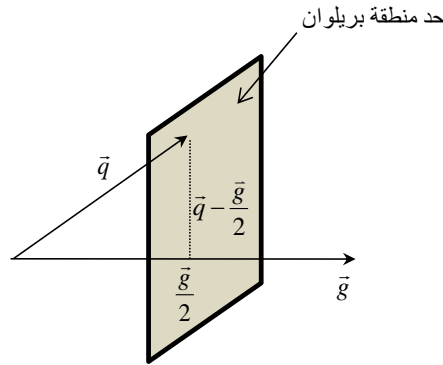
$$E(q) = \frac{E_q^0 + E_{q-g}^0}{2} \pm |U_g|$$

$$E(q) = \frac{\hbar^2}{4m} (q^2 + (q - g)^2) \pm |U_g|$$

$$\frac{dE(q)}{dq} = \vec{\nabla}_q E = \frac{\hbar^2}{m} \left(q - \frac{g}{2} \right) \Rightarrow \vec{\nabla}_q E \parallel \left(q - \frac{g}{2} \right) \quad (4.22)$$

معنى هذا أن شعاع تدرج الطاقة يكون مواز لحد منطقة برييلوان (مستوى براغ).

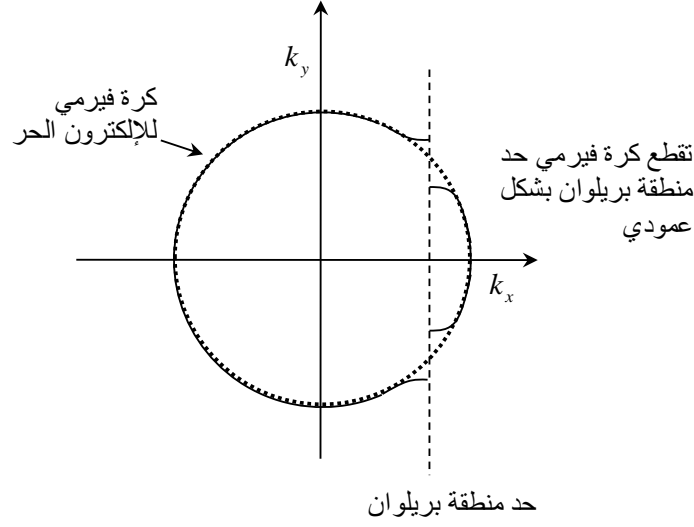
من ناحية أخرى نعلم أن شعاع تدرج الطاقة عمودي على سطح ثبوت الطاقة و بالتالي فسطوح ثبوت الطاقة تتقاطع مع حدود مناطق برييلوان بشكل عمودي.



الشكل 7: شعاع تدرج الطاقة و حد منطقة برييلوان

معنى هذا أنه إذا تداخلت كرة فيرمي مع حدود مناطق برييلوان، فإنها ستقطعها بشكل عمودي، كما يوضحه

الشكل 8.



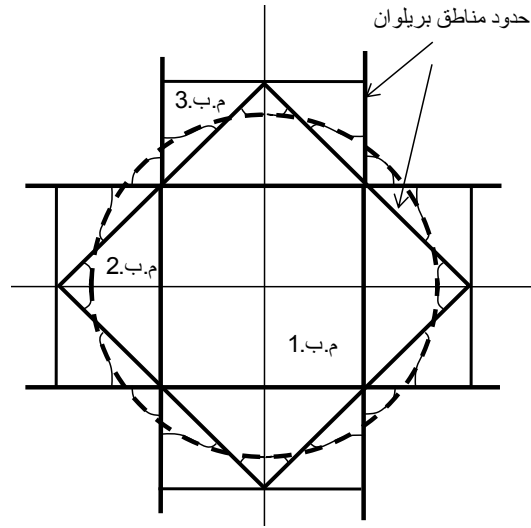
الشكل 8 : كيفية تداخل كروة فيرمي مع حد منطقة برييلوان

مثال :

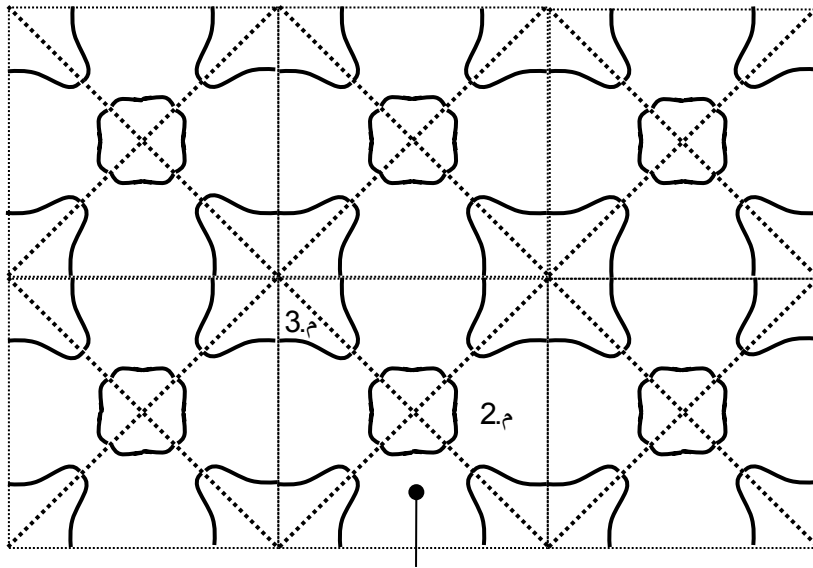
- نريد تحديد تأثير الكمون البلوري عند حدود مناطق برييلوان على كروة فيرمي (دائرة) لشبكة مربعة بسيطة.
- أول خطوة نقوم بها هي تحديد مختلف مناطق برييلوان،
- ثم نرسم دائرة فيرمي التي يتعلق نصف قطرها بتركيز الإلكترونات،
- و أخيرا سطح فيرمي في حالة ما إذا تداخل مع حدود مناطق برييلوان ، يجب أن يقطعها بشكل عمودي.

نوضح في الشكل 9 مناطق برييلوان الثلاث الأولى للشبكة المربعة، و فرضنا أن دائرة فيرمي تقع في المنطقة الثانية بحيث يتداخل سطح فيرمي مع حدي مناطق برييلوان الثانية و الثالثة .

نوضح تأثير الكمون البلوري في التمثيل الموسع، الدوري و المختزل بالنسبة للفروع التي تقع في المنطقة الثانية و الثالثة.



الشكل 9. (أ): تأثير الكمون البلوري عند حدود مناطق بريلوان الثانية و الثالثة على دائرة فيرمي



التمثيل المختزل لفروع م. 2 و م. 3

الشكل 9. (ب): التمثيل الدوري للفروع الموجودة في المناطق الثانية و الثالثة

الفصل الخامس

نموذج الإلكترون

شديد الارتباط

1.5 مقدمة:

في الفصل السابق، قمنا بحساب الطاقات الإلكترونية في المعدن بإعتباره غازا إلكترونيا متأثرا بالكمون البلوري على شكل اضطراب. يمكن أن نعتد على وجهة نظر مختلفة، بالنظر للجسم الصلب على أنه مجموعة من الذرات المتعادلة التي تتفاعل فيما بينها.

مثلا لو إعتبرنا مجموعة من الذرات التي تشكل شبكة مكعبة ممرضة الجسم (مثل الصوديوم) بثابت شبكة a كبير جدا. في هذه الحال، يمكن إعتبار كل ذرة و كأنها معزولة، و الإلكترونات تتواجد في المدارات الذرية الخاصة بكل ذرة.

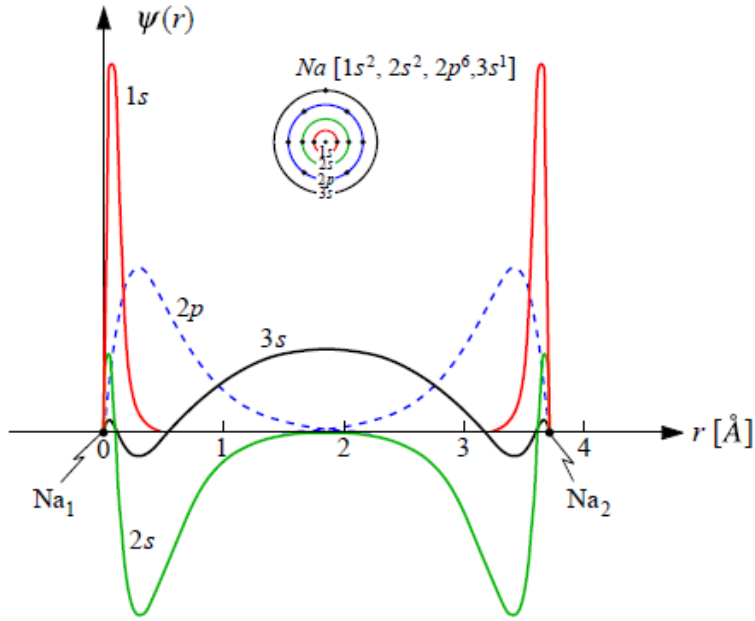
عند خفض قيمة a ، فإن الذرات لا تتفاعل فيما بينها حتى يحدث تداخل بين الإمتداد الفضائي لدوال الموجة الخاصة بالإلكترونات كل ذرتين متجاورتين. عندها يظهر تفاعل بين الإلكترونات التابعة للمستويات الإلكترونية التي تملك أكبر إمتداد فضائي.

بالنسبة للصوديوم يحدث هذا الأمر قبل أن نصل إلى ثابت الشبكة للمعدن. نوضح في الشكل 1، حالة تقارب ذرتين من الصوديوم. كل ذرة صوديوم تملك 11 إلكترون موزعة على المدارات $1s 2s 2p 3s$. عند تشكل معدن الصوديوم، فإن المسافة الفاصلة بين أقرب ذرتين هي $a \frac{\sqrt{3}}{2} = 3.66A^\circ$.

عند هذه المسافة، تبقى المدارات $1s$ منفصلة، التراكب بين المدارات $2s$ و $2p$ لكل ذرة ضعيف، و لكنه قوي جدا لمدارات التكافؤ $3s$. من المؤكد أن دوال الموجة في مدار التكافؤ تختلف نهائيا عن حالة الذرة المعزولة.

النموذج الذي يدرس الحالات الإلكترونية التي تقترب من حالة الذرة المعزولة (التراكبات معدومة أو ضعيفة مثل $1s 2s 2p$ في الشكل 1.) يسمى نموذج الإلكترون شديد الارتباط.

هذا النموذج أكثر صلاحية لدراسة الإلكترونات الداخلية ذات التراكبات الضعيفة مثل المدارات d في المعادن الإنتقالية أو العوازل، لكنه غير صالح لدراسات مدارات التكافؤ للمعادن البسيطة.



الشكل 1. : المدارات الإلكترونية لذرتين متجاورين من الصوديوم

2.5 نموذج الإلكترون شديد الارتباط:

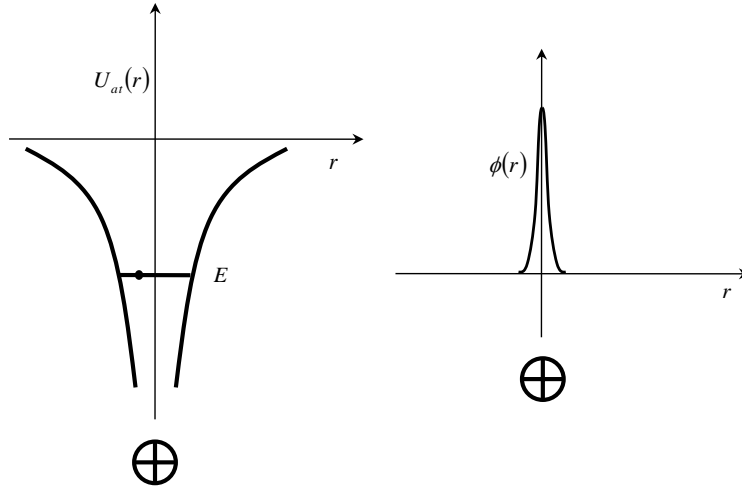
نفرض أن لدينا مدارا ذريا مفردا (غير منحط طاقيا مثل $1s$ أو $2s$ ، أما في حالة p سيكون لدينا إنحطاط من الرتبة 3 ، d من الرتبة 5... إلخ). و نفرض كذلك وجود إلكترون وحيد بهذا المدار .

تكتب معادلة شرودنجر بالنسبة لهذا الإلكترون المنفرد كما يلي:

$$H_{at} \phi(r) = E \phi(r); H_{at} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U_{at}(r) \quad (5.1)$$

حيث H_{at} الهاملتوني الذري، $\phi(r)$ دالة الموجة المحلية (الذرية المتمركزة) للإلكترون، E طاقة الإلكترون (مستوى متقطع).

الطاقة E سالبة لأن الإلكترون مرتبط (الطاقة الكامنة بين الإلكترون و الأيون سالبة، و بما أن الإلكترون مرتبط فأكد أن طاقته الكامنة أكبر من الحركية). أنظر الشكل 2.



الشكل 2. : حالة الذرة المعزولة

عند تجمع الذرات لتشكيل الجسم الصلب، فإن معادلة شرودنغر للإلكترون تصبح:

$$H\psi_k(r) = E(k)\psi_k(r); H = H_{at} + \Delta U(r) \quad (5.2)$$

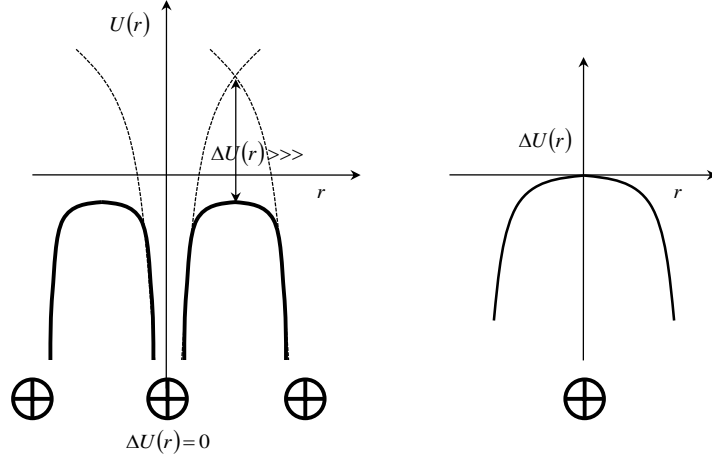
$\Delta U(r)$ يمثل حد التصحيح في الكمون الذري الناتج من تأثيرات الكمونات المجاورة (الكمون البلوري).

في مركز الأيون الكمون الذري مماثل للكمون البلوري، لذلك $\Delta U(r) = 0$ ، أما في منتصف المسافة الفاصلة بين أيونين متجاورين فالتصحيح يكون أكبر ما يمكن كما يوضحه الشكل 3.

$$\Delta U(r) = U(r) - U_{at}(r) \quad (5.3)$$

دالة الموجة $\psi_k(r)$ تتكون من تراكمات الدوال المحلية $\phi(r)$ للذرات المتقاربة، وهي دالة بلوخ نظرا لكون الكمون دوري:

$$\psi_k(r) = \sum_R \phi(r - R)e^{ikR} \quad (5.4)$$



الشكل 3 : الكمون البلوري و حد التصحيح لكمون الذرة المعزولة

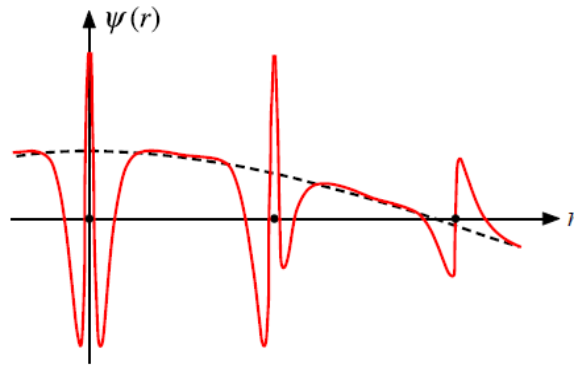
يمكن إثبات أن دالة الموجة $\psi_k(r)$ دالة بلوخ بإثبات الصيغة الثانية:

$$\psi_k(r + R') = \sum_R \phi(r + R' - R) e^{ikR}$$

$$R'' = R - R'$$

$$\psi_k(r + R') = \sum_{R''} \phi(r - R'') e^{ik(R'' + R')} = e^{ikR'} \sum_{R''} \phi(r - R'') e^{ikR''} = \psi_k(r) e^{ikR'} \quad (5.5)$$

دالة الموجة تظهر على شكل تراكبات دوال الموجة المحلية للمدارات المتقاربة مع حد فرق الطور بين مختلف هذه الدوال e^{ikR} . نوضح في الشكل 4 مثالا عن دالة الموجة حسب نموذج الإلكترون شديد الارتباط .



الشكل 4: دالة الموجة في نموذج الإلكترون شديد الارتباط

3.5 تحديد الطاقة $E(k)$ حسب نموذج الإلكترون شديد الارتباط:

نحسب متوسط طاقة الإلكترون في مدار ذري لأيون عند الموضع $R = 0$ حسب نموذج الإلكترون شديد الارتباط من العلاقة التالية:

$$E(k) = \frac{\int \psi_k^*(r) H \psi_k(r) d^3r}{\int \psi_k^*(r) \psi_k(r) d^3r} \quad (5.6)$$

البسط هو الطاقة الكلية و المقام يمثل الإحتمال الكلي. بتعويض كل من $\psi_k^*(r)$ و $\psi_k(r)$ بعبارتيهما نجد:

$$\begin{aligned} \psi_k^*(r)\psi_k(r) &= \sum_{R'} \phi^*(r - R') e^{-ikR'} \sum_R \phi(r - R) e^{ikR} \\ &= \sum_{R'R} \phi^*(r - R') \phi(r - R) e^{ik(R-R')} \\ r - R' &\rightarrow r \\ r - R &= r - R - R' + R' = r - R' - R + R' \rightarrow r - R + R' \\ \psi_k^*(r)\psi_k(r) &= \sum_{R'R} \phi^*(r) \phi(r - R + R') e^{ik(R-R')}, \sum_{R'} = N \\ \psi_k^*(r)\psi_k(r) &= N \sum_{R''} \phi^*(r) \phi(r - R'') e^{ikR''} \\ \psi_k^*(r)\psi_k(r) &= N \sum_R \phi^*(r) \phi(r - R) e^{ikR} \\ \int \psi_k^*(r) \psi_k(r) d^3r &= N \sum_R e^{ikR} \int \phi^*(r) \phi(r - R) d^3r \end{aligned}$$

علما بأن $\int \phi^*(r) \phi(r) d^3r = 1$ و بوضع $\alpha(R) = \int \phi^*(r) \phi(r - R) d^3r$ ، نجد:

$$\begin{aligned} \int \psi_k^*(r) \psi_k(r) d^3r &= N \{1 + \sum_{R \neq 0} e^{ikR} \int \phi^*(r) \phi(r - R) d^3r\} \\ \int \psi_k^*(r) \psi_k(r) d^3r &= N \{1 + \sum_{R \neq 0} e^{ikR} \alpha(R)\} \end{aligned} \quad (5.7)$$

يسمى $\alpha(R)$ بتكامل التراكم للمدارات الذرية.

بنفس الطريقة، نجد بالنسبة للبسط:

$$\begin{aligned}
 \int \psi_k^*(r) H \psi_k(r) d^3r &= N \sum_R e^{ikR} \int \phi^*(r) H \phi(r-R) d^3r \\
 \int \phi^*(r) H \phi(r) d^3r &= \int \phi^*(r) (H_{at} + \Delta U(r)) \phi(r) d^3r \\
 &= \int \phi^*(r) H_{at} \phi(r) d^3r + \int \phi^*(r) \Delta U(r) \phi(r) d^3r \\
 &= E_0 + \beta; \beta = \int \phi^*(r) \Delta U(r) \phi(r) d^3r
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

يسمى β بتكامل الحقل البلوري.

و أيضا:

$$\begin{aligned}
 \int \phi^*(r) H \phi(r-R) d^3r &= \int \phi^*(r) (H_{at} + \Delta U(r)) \phi(r-R) d^3r \\
 &= \int \phi^*(r) H_{at} \phi(r-R) d^3r + \int \phi^*(r) \Delta U(r) \phi(r-R) d^3r \\
 &= E_0 \alpha(R) + \gamma(R); \gamma(R) = \int \phi^*(r) \Delta U(r) \phi(r-R) d^3r
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

يسمى $\gamma(R)$ بتكامل النقل .

$$\int \psi_k^*(r) H \psi_k(r) d^3r = N \{E_0 + \beta + \sum_{R \neq 0} e^{ikR} (E_0 \alpha(R) + \gamma(R))\}$$

و منه نجد:

$$\begin{aligned}
 E(k) &= \frac{N \{E_0 + \beta + \sum_{R \neq 0} e^{ikR} (E_0 \alpha(R) + \gamma(R))\}}{N \{1 + \sum_{R \neq 0} e^{ikR} \alpha(R)\}} \\
 E(k) &= E_0 + \frac{\{\beta + \sum_{R \neq 0} \gamma(R) e^{ikR}\}}{\{1 + \sum_{R \neq 0} \alpha(R) e^{ikR}\}}
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

حيث E_0 المستوى المنقطع للذرة المعزولة.

إن فالطاقة $E(k)$ ، هي طاقة المستوى المنقطع التي نضيف إليها حدا متعلقا بـ $\Delta U(r)$ و التراكبات بين المدارات الذرية. عندما يتغير k بكل القيم المسموحة له في منطقة بريلوان الأولى، تتشكل عصابة طاقة، تحتوي على N قيمة مسموحة لـ k حسب عدد الخلايا الأساسية ($2N$ حالة إلكترونية).

يكون تكامل التراكب $\alpha(R)$ أكبر ما يمكن بالنسبة للذرات المتقاربة فهو يعتمد على الإمتداد الفضائي لدوال الموجة الذرية. يكون موجبا من أجل المدارات s و تتراوح قيمته بين 0.1 و 0.4 و عادة ما يمكن إهماله.

تكامل الحقل البلوري β يكون سالبا لأن $\Delta U(r)$ سالب. و هو يعبر عن كمون التفاعل بين الذرات المتجاورة. يعمل في البلور على إزاحة مواضع المستويات الإلكترونية الذرية. في حين أن تكامل النقل $\gamma(R)$ هو الذي يلعب دورا أساسيا في نموذج الإلكترونات شديد الارتباط ، لأنه هو الذي يصف إنتقال إلكترون في الموضع $R = 0$ بدالة الموجة $\phi(r)$ إلى الموضع R بدالة الموجة $\phi(r + R)$.

بالنسبة للمستوى s ، أين تكون $\alpha(R)$ موجبة و $\Delta U(r)$ سالب، يكون $\gamma(R)$ سالبا.

4.5 تطبيق من أجل شبكة مكعبة بسيطة بإلكترون تكافؤ s :

بإهمال تكامل التراكم $\alpha(R)$ تصبح العلاقة (5.10) كما يلي:

$$E(k) = E_0 + \beta + \sum_{R \neq 0} \gamma(R) e^{ikR} \quad (5.11)$$

في الشبكة المكعبة التي تملك تناظرا إنقلابيا $\Delta U(r) = \Delta U(-r)$ و منه $\gamma(R) = \gamma(-R)$ ، تتبسط العلاقة كما يلي:

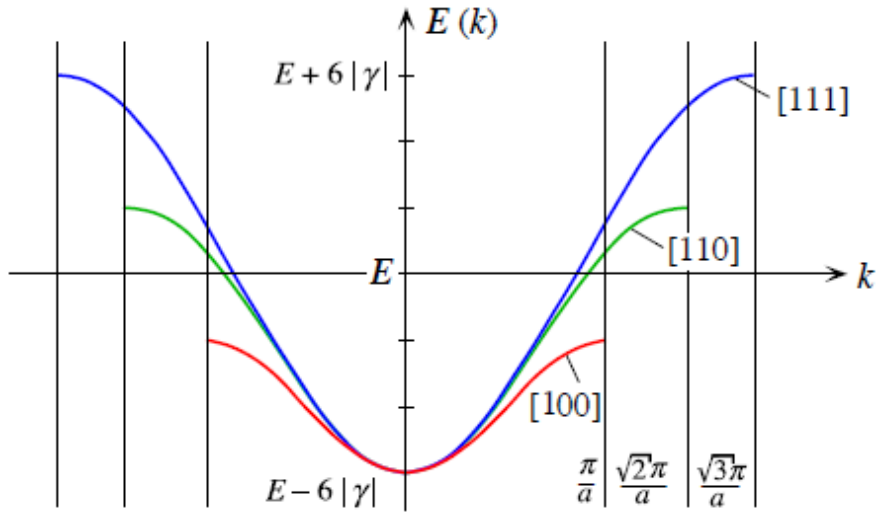
$$E(k) = E_0 + \beta + \frac{1}{2} \sum_{R \neq 0} \gamma(R) e^{ikR} + \gamma(-R) e^{-ikR}$$

$$E(k) = E_0 + \beta + \frac{1}{2} \sum_{R \neq 0} \gamma(R) \{e^{ikR} + e^{-ikR}\} = E_0 + \beta + \sum_{R \neq 0} \gamma(R) \cos(kR)$$

باعتبار تأثير الجوار الأول فقط ، $R\{(\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a)\}$ ، تتبسط علاقة التبدد كما يلي:

$$E(k) = E_0 + \beta + 2\gamma\{\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)\} \quad (5.12)$$

نوضح في الشكل 5 منحنيات التبدد $E(k)$ ، حيث $E = E_0 + \beta$ ، و ذلك في الإتجاهات الثلاث $[100]$ ، $[110]$ و $[111]$.



الشكل 5: علاقة التبدد $E(k)$.

من خلال الشكل نستنتج أن عرض العصابة $12|\gamma|$ أي يتعلق مباشرة بـ $|\gamma|$ لذلك عرض العصابة يقل تماماً إذا كانت المدارات الذرية متمركزة (لا وجود التراكب)، أو تباعدت الذرات عن بعضها البعض.

5.5 نموذج الإلكترون شديد الارتباط في الحالة العامة:

في الفقرات السابقة، طبقنا نموذج الإلكترون شديد الارتباط في الحالة الخاصة لمستوى طاقي غير منحط. و لكن في الحالة العامة يكون هناك إنحطاط مثل حالة المستويات p ، d ،... لذلك تعطى دالة بلوخ في الحالة العامة لنموذج الإلكترون شديد الارتباط بوجود إنحطاط برتبة m كما يلي:

$$\psi_k(r) = \sum_R \phi(r - R) e^{ikR} ; \phi(r) = \sum_m b_m \phi_m(r) \quad (5.13)$$

بتعويض شكل دالة الموجة هذه، نجد جملة بـ m معادلة لشروندنغر بحلها نتحصل على m عصابة $E(k)$.

6.5 المعادن، أنصاف النواقل و العوازل:

من خلال ما سبق، رأينا أن العصابة الطاقية تتشكل بالـ N قيمة مسموحة لـ k . إذن $2N$ حالة إلكترونية. تمتلأ العصابة تماما إذا إحتوت على $2N$ إلكترون.

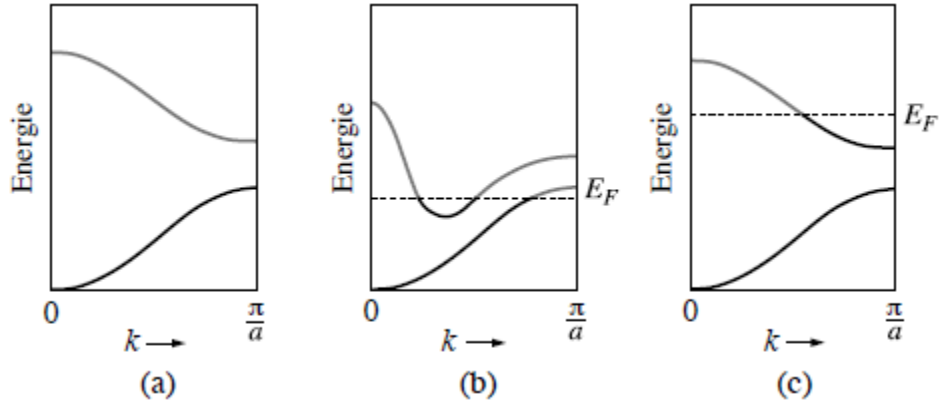
إذا كانت الذرات أحادية التكافؤ، فإن عدد الإلكترونات بنفس عدد الذرات N و منه تكون العصابة ممثلة جزئياً.

إذا كانت الذرات ثنائية التكافؤ، فهناك إحتمال للإمتلاء التام للعصابة أو إذا كانت أحادية التكافؤ و لكن الخلية الأساسية تحتوي على ذرتين.

إذا إمتلئت العصابة السفلى تماما بالإلكترونات مع بقاء باقي العصابات فارغة و وجود نطاق ممنوع ، فالمادة عازلة كما هو موضح بالشكل 6 (أ). إذا كان عرض النطاق الممنوع صغير نسبياً $\sim 1eV$ فالمادة نصف ناقلة.

إذا كان عدد الإلكترونات في العصابة $2N$ و حتى نجزم تماما أنها عازلة ، يجب التأكد من أنه لا يحدث تداخل بين العصابات، لأنه في حالة التداخل مثلا بين عصابتين و نظرا لكون كل عصابة بإمكانها إحتواء $2N$ ، فالعصابة الكلية بإمكانها إحتواء $4N$ إلكترون، معنى هذا أنها ممثلة جزئياً بوجود $2N$ إلكترون. تجدر الإشارة أن التداخل يحدث بين عصابات بإتجاهات مختلفة. المادة في هذه الحال تعتبر ناقلة (الشكل 6 (ب)) مثل المعادن Be, Mg, Ca الثنائية التكافؤ و لكنها ناقلة بسبب التداخل بين العصابات.

إذا كانت عدد إلكترونات التكافؤ فرديا (1، 3) ، فهذه المادة ناقلة لأنه من المؤكد وجود عصابة ممثلة جزئياً (الشكل 6 (ج)).



الشكل 6: أنواع المادة الصلبة حسب إمتلاء و تداخل العصابات

تمارين الفصل الثالث، الرابع و الخامس

التمرين الأول:

(1) إنطلاقاً من خواص الكمون البلوري $U(r) = U(-r)$ و $U(r) = U^*(r)$ ، أثبت أن معاملات فورييه للكمون تحقق نفس الخاصيتين $U_G = U_{-G}$; $U_G = U_G^*$

(2) بين أن دالة الموجة $\psi_k(r) = \sum_G C_{k-G} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}}$ تحقق كل من الصيغة الأولى و الثانية لدوال بلوخ.

(3) بين أن دالة الموجة $\psi_k(r) = \sum_G C_{k-G} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}}$ تحقق الخاصية التالية لكل شعاع موجة \vec{k}' خارج منطقة بريلمان الأولى:

$$\psi_{k'}(\vec{r}) = \psi_k(\vec{r}); \vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}'$$

(4) إنطلاقاً من معادلة شرودنغر $H \cdot \psi_k(\vec{r}) = E \cdot \psi_k(\vec{r})$ إستنتج كيف تكتب معادلة شرودنغر لسعة الموجة $\tilde{H} u_k(\vec{r}) = E u_k(\vec{r})$ مع تحديد عبارة الهاملتوني الجديد.

التمرين الثاني:

في نموذج الإلكترونات شبه الحرة تحدد الطاقة إنطلاقاً من جملة المعادلات:

$$(E - E_{k-G}^0) C_{k-G} - \sum_{G'} U_{G'-G} C_{k-G'} = 0$$

نعتبر شبكة خطية و نقترح كدالة موجة $\psi_k(x) = C(k) e^{ikx} + C(k-G) e^{i(k-G)x}$

(1) أكتب المعادلات المتحصل عليها من أجل إنطباق من الرتبة 2: $G = 0$; $G = g$

(2) بوضع $\delta = k - \frac{g}{2}$ أوجد الحلول الطاقية الممكنة للحالات وشبكة الإنطباق.

(3) مثل منحنى التبدد $E(\delta)$ قرب حدود منطقة بريلمان الأولى.

(4) إستنتج النسبة $\frac{C(k)}{C(k-g)}$ في المنطقة $k \sim 0$ و كيف تكتب دالة الموجة في الحالة؟

(5) نفس السؤال عند حدود منطقة بريلمان الأولى.

التمرين الثالث:

شبكة مستطيلة $a = 2A$; $b = 4A$.

- (1) أرسم الشبكة العكوسة و حدد مناطق بريلوان الثلاث الأولى.
- (2) أرسم دائرة فيرمي بإفتراض وجود إلكترونين في كل خلية أولية مع توضيح تأثير الكمون في الشكل.
- (3) مثل فروع فيرمي في التمثيل الدوري.

التمرين الرابع: تعتبر شبكة ثلاثية البعد.

- (1) أكتب علاقة التبدد للشبكة المكعبة البسيطة حسب نموذج الإلكترون شديد الارتباط.
- (2) أعط علاقة التبدد لما $k \cdot a \ll 1$ و إستنتج شكل سطوح الطاقة في هذه المنطقة.
- (3) هل تمتلأ عصابة الطاقة في معدن أحادي التكافؤ؟
- (4) أرسم منحنى التبدد في الإتجاهين $\vec{\Gamma}_M = [110]$, $\vec{\Gamma}_X = [100]$

المراجع

- Solid state physics , Neil W . Ashcroft, N. David Mermin, Cornell University, ISBN 0-03-083993-9 (College Edition) 1976.
- Introduction to Solid state physics, Charles Kittel, Eighth Edition, John Wiley and Sons, 2005.
- مقدمة في فيزياء الجسم الصلب، عزيز عقيل داخل، الجزء الثاني، ديوان المطبوعات الجامعية.

