كلية العلوم

القسم : الفيزياء

السنة : الرابعة

المادة : حالة صلبة٢

المحاضرة : ١+٢+٣+٤ /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

2024 2025

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

٢٠

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

الخصائص الكهربائية للفلزات– التقريب التقليدي
Electric Properties of Metals: Classical Approach

مقدمة:

من ضمن ما سندرسه في هذا المقرر الخصائص الكهربائية للفلزات، وأنصاف النواقل، والعوازل:

- من الممكن أن نؤكد أن الفلزات هي **نواقل جيدة للحرارة والكهرباء** في حين أن أنصاف النواقل والعوازل **ليست كذلك**. ففي حالة **الناقلية الحرارية** *Heat Conduction*، وجِدَ، أنَّ الألماس الذي يُعدُّ عازلاً كهربائياً، ينقل الحرارة بطريقةٍ، أفضل حتى من معظم الفلزات؛ فضلاً عن أن **الناقلية الكهربائية** *Electrical Conductivity* لا تساعد كثيراً في هذا السياق أيضاً: فبعض أنصاف النواقل؛ كبلورة السيلكون، تنقل الكهرباء جيداً.
- وثمة إمكانية أخرى، تكمن في تعيين الفلزات على أنها مواد "**لمَّاعة**" "Shiny" أو "معدنية" "Metallic". ولكن هذا الكلام ينطبق على بعض أنصاف النواقل أيضاً، وكمثال على ذلك نأخذ بلّورة السيلكون أيضاً.
- فلقد اتضح أن **تعريفاً دقيقاً** للفلزات وأنصاف النواقل والعوازل **يحتاج** إلى معالجة الحالات الإلكترونية في إطار الميكانيك الكوانتي. نبدأ في هذا الفصل بدراسة التوصيف التقليدي للفلزات.

1-5 الفرضيات الأساسية لنموذج درودي التقليدي Basic Assumptions of the Drude Model:

افترض درودي في عام 1900م بعد ثلاث سنوات من اكتشاف تومسون للإلكترون نموذجاً مبسطاً لتفسير العديد من خصائص الفلزات، حيث دمج درودي في نموذجه مسألة وجود الإلكترونات كحاملات للشحنة الكهربائية مع النظرية الحركية للغازات التي حققت نجاحات كبيرة. سنرى لاحقاً، أن نموذج درودي يكتنفه الكثير من العيوب، ولكن أهميته بالنسبة للمفاهيم المرتبطة بالناقلية الكهربائية تبقى سارية المفعول.

يستند هذا النموذج إلى الفرضيات الآتية:

- **الفرضية الأولى– تسلك الإلكترونات في الجسم الصلب سلوكاً مشابهاً لسلوك الغاز المثالي التقليدي:**

فهي لا تؤثر في بعضها البعض **على الإطلاق**: فتفاعل كولون غير موجود هنا، وخلافاً لنموذج الغاز التقليدي، لا تصدم هذه الإلكترونات بعضها بعضاً. وهذا ما يُعرف **بتقريب الإلكترون المستقل** *Independent Electron Approximation*. سنرى لاحقاً، أن هذا التقريب مقبول جداً: فالإلكترونات فعلياً، لا تتأثر كثيراً مع بعضها البعض.

- **الفرضية الثانية– تتوضّع الشحنة الموجبة على القلوب الأيونية غير المتحركة؛ حيث تتصادم الإلكترونات معها:**

فهذه التصادمات تُغيِّر سُرعات الإلكترونات لحظياً، ولكن ما بين التصادمات، لا تتفاعل الإلكترونات مع الأيونات، وهذا ما يُعرف **بتقريب الإلكترون الحر** *Free Electron Approximation*، وسنرى أن هذا التقريب **ليس** جيداً جداً: في حقيقة الأمر، كامل مشهد الإلكترونات المتصادمة مع الأيونات مسار جدل وغير محسوم. ففي جسم صلب متبلور مثالي لا تتأثر الإلكترونات **في درجات الحرارة المنخفضة** مع الأيونات على الإطلاق، كما سنرى لاحقاً.

- **الفرضية الثالثة**– **تبلغ الإلكترونات حالة التوازن الحراري مع الشبيكة البلّورية عن طريق تصادماتها مع الأيونات**، وتبعاً لنظرية التوزيع المتكافئ في الفيزياء الإحصائية، تساوي الطاقة الحركية الوسطية **للإلكترونات** طاقتها الحرارية الوسطية، ومن ثمَّ:

$$\frac{1}{2}m_e\upsilon_t^2=\frac{3}{2}k_BT\,. \qquad (1\text{-}5)$$

مما يؤدي إلى سرعة وسطية في درجة حرارة الغرفة، تساوي $\upsilon_t\approx10^5\ \text{m/s}$.

- **الفرضية الرابعة**– **تتحرك الإلكترونات في المسافة الفاصلة بين التصادمات بحريّة**، ويسمى طول مسار هذه الحركة الحرة **مساراً حراً وسطياً** *Mean Free Path* ويرمز له بالرمز λ؛

فإذا علمنا كثافة التراص النموذجية للأيونات، نستطيع تقدير طول المسار الحر الوسطي بالقيمة $\lambda\approx1\,\text{nm}$. وإذا أخذنا بالحسبان السرعة الوسطية، υ_t، لحركة الإلكترونات، فإن المسار الحر الوسطي يوافق أيضاً **زمناً وسطياً**، يفصل بين التصادمات، يُعطى بالعلاقة $\tau=\lambda/\upsilon_t$، حيث يسمى المقدار τ **زمن الاسترخاء** *Relaxation Time* ويؤدي دوراً أساسياً في النظرية المعتمدة هنا؛ فمن أجل $\lambda\approx1\,\text{nm}$ و $\upsilon_t\approx10^5\ \text{m/s}$ في درجة حرارة الغرفة، نجد أن زمن الاسترخاء يساوي $\tau\approx1\times10^{-14}\ \text{s}$.

إن **توصيف** معظم خصائص الأجسام الصلبة في إطار نموذج درودي **يستوجب** معرفة كثافة الغاز المتشكل من الإلكترونات الحرة، والتي تُعرف بما يسمى **كثافة إلكترونات الناقلية** *Conduction Electron Density*، n، أي عدد إلكترونات الناقلية الموجودة في حجم الجسم الصلب المدروس:

تُحسب الكثافة n من خلال فرض أن كل ذرة تُسهم بـ Z_V إلكترون ناقلية، أي بإلكترونات مدارها الخارجي، في الروابط الفلزية. طبعاً، تبقى إلكترونات القلوب الذريّة مرتبطةً بالأيونات الفلزية؛ فمن أجل الفلزات القلوية، يساوي العدد Z_V إلى الواحد $(Z_V=1)$، والفلزات الترابية القلوية $Z_V=2$، وهكذا دواليك:

توجد $\frac{\rho_m}{M}$ **ذرة في المتر المكعب**، حيث ρ_m كثافة الجسم الصلب مقدرةً بوحدة القياس Kg/m^3 و M الكتلة الذريّة مقدرةً بوحدة القياس Kg/atom.

ومن ثمَّ تساوي كثافة إلكترونات الناقلية، n، إلى $Z_V\rho_m/M$.

الجدول (1-5): عدد إلكترونات الناقلية لكل ذرة Z_V، وكثافة إلكترونات الناقلية المحسوبة n، ومعامل هول المحسوب R_H لبعض الفلزات.

Metal	Z_V	$n(10^{28}\ \text{m}^{-3})$	Measured R_H divided by $-1/ne$
Li	1	4.7	0.8
Na	1	2.7	1.2
K	1	1.3	1.1
Rb	1	1.2	1.0
Cs	1	0.9	0.9
Cu	1	8.5	1.5
Ag	1	5.9	1.3
Be	2	24.7	−0.2
Mg	2	8.6	−0.4
Al	3	18.1	−0.3
Bi	5	14.1	≈40 000

والجدول (5-1) يستعرض قيم كثافة إلكترونات الناقلية، n، من أجل بعض الفلزات.

2-5 نتائج نموذج درودي Results from Drude Model:

لقد أظهرنا، كيف يمكن تفسير بعض خصائص الفلزات بنموذج درودي.

1-2-5 الناقلية الكهربائية في حالة التيار المستمر DC Electrical Conductivity:

لتفسير الناقلية الكهربائية للفلزات في حالة التيار المستمر (الناقلية DC اختصاراً)، ندرس سلوك إلكترون[1] عند تطبيق حقل كهربائي، $\vec{\mathrm{E}}$ حيث تأخذ معادلة الحركة الشكل الآتي :

$$m_e \frac{d\vec{\upsilon}}{dt} = -e\,\vec{\mathrm{E}}\,, \qquad (2\text{-}5)$$

التي حلها يأخذ الشكل:

$$\vec{\upsilon}(t) = \frac{-e\vec{\mathrm{E}}t}{m_e}\,, \qquad (3\text{-}5)$$

هذا يعني أن حركة الانسياق المتسارعة **تكون في اتجاهٍ معاكسٍ** لاتجاه الحقل الكهربائي المطبق.

إذا فرضنا أن الحركة الانسياقية، تدهورت في تصادمٍ مع الأيونات وأن الزمن الوسطي من أجل انسياق– خالٍ من التصادم، يساوي τ، فإن سرعة الانسياق الوسطية، تساوي :[2]

$$\boxed{\overline{\vec{\upsilon}} = -\frac{e}{m_e}\tau\,\vec{\mathrm{E}}\,.} \qquad (4\text{-}5)$$

يمكننا تقدير رتبة المقدار $\left|\overline{\vec{\upsilon}}\right|$ بالشكل الآتي: فمن أجل حقل كهربائي يساوي $\vec{\mathrm{E}} \approx 10\ \mathrm{V/m}$، نحصل على سرعة انسياق تساوي $\boxed{\left|\overline{\vec{\upsilon}}\right| = 0.01\ \mathrm{m/s}}$

وهي **حركة بطيئة جداً** بالمقارنة مع الحركة الحرارية للإلكترونات. **وهذه النتيجة تُحقق نموذجنا البسيط**، لأن مثل هذه الحركة الانسياقية الناتجة عن تطبيق الحقل الكهربائي، لن يكون لها تأثيراً مهماً على زمن الاسترخاء.

يمكننا **حساب الناقلية الكهربائية** من خلال معرفة سرعة الانسياق، ولفعل ذلك، ندرس مساحة، A، **عمودية** على الحقل الكهربائي:

يساوي **عدد الإلكترونات الذي يخترق المساحة** A في **وحدة الزمن** إلى:

$$n\left|\overline{\vec{\upsilon}}\right| A \qquad (5\text{-}5)$$

ولذلك، **كمية الشحنة التي تخترق تلك المساحة** تساوي:

$$-en\left|\overline{\vec{\upsilon}}\right| A \qquad (6\text{-}5)$$

وفي هذه الحالة، نستطيع حساب **الكثافة السطحية** للتيار الكهربائي بالعلاقة:

$$\boxed{\vec{j} = -en\overline{\vec{\upsilon}}\,,} \qquad (7\text{-}5)$$

وبأخذ العلاقة (4-5) بالحسبان، نحصل على العلاقة الآتية:

---

[1] شحنة الإلكترون هنا وفي كامل المقرر تساوي $e-$.

[2] ليس واضحاً، أن العلاقة (4-5) هي نتيجة صحيحة من أجل سرعة الانسياق الوسطية. يمكن التفكير بأنها كبيرة جداً بمقدار العامل 2.

$$\vec{j} = \frac{ne^2\tau}{m_e}\vec{\mathrm{E}} = \sigma\vec{\mathrm{E}} = \frac{\vec{\mathrm{E}}}{\rho}, \qquad (8\text{-}5)$$

وهذا يعني أن كثافة التيار، تكون في اتجاه الحقل الكهربائي وتتناسب مع شدته تناسباً طردياً.

تُعرف هذه النتيجة **بقانون أوم** وثابت التناسب، σ، يسمى **الناقلية الكهربائية النوعية** (اختصاراً، **الناقلية النوعية**) *Conductivity* للمادة؛ ومقلوبه، ρ، يسمى **المقاومة الكهربائية النوعية** (اختصاراً، **المقاومة النوعية**) *Resistivity* للمادة.

لندرس الآن العلاقات الواضحة من أجل الناقلية والمقاومة النوعيتين اللتان حصلنا عليهما. فالناقلية النوعية تساوي:

$$\boxed{\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}}, \qquad (9\text{-}5)$$

والمقاومة النوعية تساوي:

$$\boxed{\rho = \frac{m_e}{ne^2\tau}}. \qquad (10\text{-}5)$$

- نلاحظ هنا، أن الشحنة الأولية، e، تظهر مُربَّعةً في هاتين المعادلتين، وسبب ذلك، يكمن في أنها ضروريةً لارتباط σ و ρ بالحقل الكهربائي، الذي يُحافظ على مسار الإلكترونات على طوله، ولتعيين التيار الكهربائي أيضاً.
- وحقيقة أنها مُربَّعةً، تعني أننا نحصل على نفس النتيجة من أجل حاملات الشحنة الكهربائية، سواء من أجل شحنة موجبة، $+e$، أو من أجل شحنة سالبة، $-e$.
- ثمة تعريف مفيد آخر – تعريف **حركيّة** *Mobility* **الإلكترونات** التي نرمز لها بالرمز μ. تُعطى الحركيّة المذكورة بالعلاقة الآتية:

$$\boxed{\mu = \frac{e\tau}{m_e}}, \qquad (11\text{-}5)$$

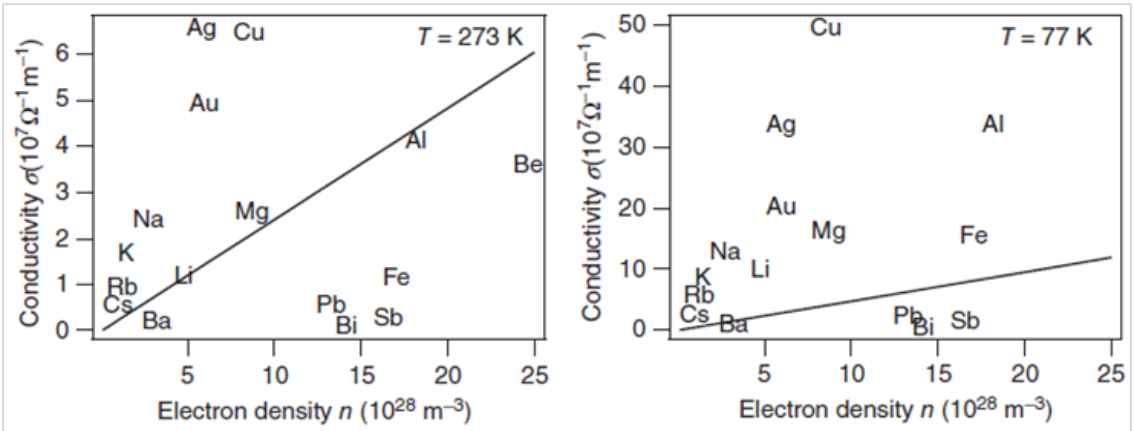
وبالطبع، يمكن تعريف الناقلية والمقاومة النوعيتين أيضاً بدلالة الحركيّة حيث نجد:

$$\boxed{\sigma = n\mu e, \quad \rho = \frac{1}{n\mu e}}. \qquad (12\text{-}5)$$

السؤال الذي يطرح نفسه هنا، لماذا نحتاج إلى هذا التعريف؟.

يمكن أن يكون **مفهوم الحركيّة** مفيداً من أجل الأجسام الصلبة التي يمكن أن يتغيّر تركيز الإلكترونات فيها نتيجةً لتأثير متحولٍ خارجي ما، من دون أن تتغيّر **آلية التبعثر** *Scattering Mechanism* في الجسم الصلب، أي من دون أن يتغيّر زمن الاسترخاء. وللحركيّة معنى فيزيائي بسيط أيضاً:

فهي **نسبة سرعة انسياق حاملات الشحنة إلى الحقل الكهربائي المطبّق** والتي نحصل عليها من تقسيم طرفي العلاقة (5-8) على المقدار $-ne$.



الشكل (5-1): الناقلية الكهربائية المقاسة والمحسوبة للفلزات كتابعٍ لكثافة إلكترونات الناقلية من أجل درجتي حرارة مختلفتين. تمت الإشارة إلى القيم المقاسة بأسماء العناصر وإلى الحسابات بخطوط مستمرة.

بهذا الشكل، نجد أن نموذج درودي يُفسِّر قانون أوم كميّاً. يمكننا أيضاً إجراء مقارنة كميّة بين الناقليتين النوعيتين، المتوقعة والمقيّسة؛ إذْ يوضح الشكل (5-1) هذه المقارنة من أجل بعض الفلزات المختارة، في درجتي حرارة مختلفتين، حيث جرت الحسابات على فرض أن $\lambda = 1\,\text{nm}$ من أجل كل العناصر.

- فمن **أجل درجة الحرارة** $T = 273\ \text{K}$، **يُطابق** الحساب (الخط المستقيم المتواصل) الانتظام الصحيح للقيم ويقع في منتصف النقاط المتبعثِّرة الموافقة للمعطيات التجريبية.
- تقع بعض العناصر بعيداً عن مستقيم الحساب، لا سيما الفلزات النبيلة وأنصاف الفلزات من المجوعة V؛ Sb و Bi. كان من الممكن أن نستنتج أن نموذج درودي **لا يُطابق** التفاصيل، إلاَّ أن المنحى العام للنموذج صحيح في كل الأحوال.
- وتُصبح المسألة من أجل **درجات الحرارة الأخفض أكثر جدليّةً:** ففي درجة الحرارة $T = 77\ \text{K}$، تزداد الناقلية النوعيّة **المحسوبة**، لأن السرعة تُصبح أصغر، ولكن الناقلية النوعيّة **المقيسة** تزداد أكثر من زيادة تلك المسحوبة بكثير؛ حتى في درجة الحرارة الأخفض، تُصبح المقارنة أكثر فأكثر غير مريحة وغير مفيدة.

5-2-2 مفعول هول Hall Effect

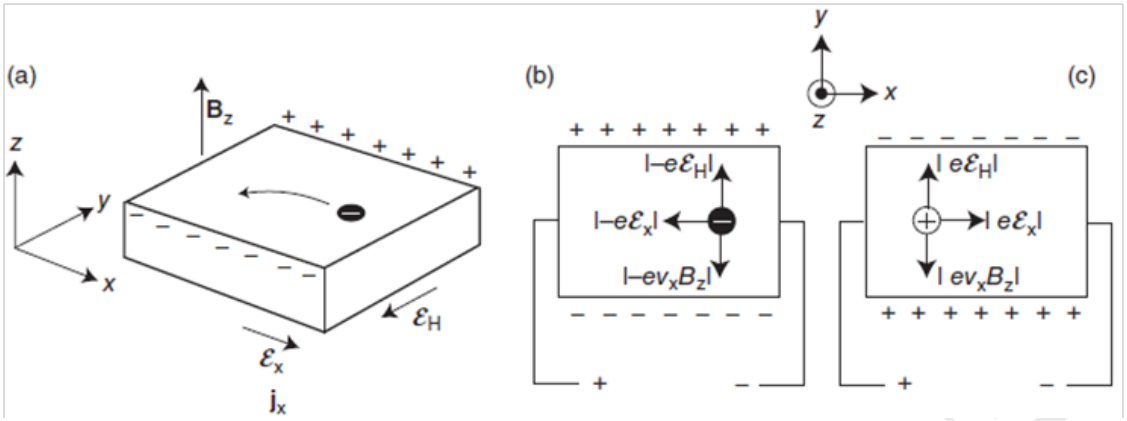
ثمة نتيجة أخرى انبثقت من نموذج درودي، تكمن في كونه قادراً على تفسير مفعول هول؛ إذْ تمّ في عام 1879 اكتشاف هذا المفعول على يد هول Edwin Hall، عندما درس تأثير الحقل المغناطيسي على التيار المار في ناقلٍ، والشكل (5-2a) يوضح هذا المفعول. وجد هول أن حقلاً كهربائياً، E_H، يتشكَّل في عيّنة جسم صلب، عمودياً على كلٍ من الحقل المغناطيسي المطبَّق وكثافة التيار. تتناسب قيمة حقل هول العرضاني تناسباً طردياً مع كلٍ من كثافة التيار، j_x، وشدة الحقل المغناطيسي، B_z:

$$\text{E}_H = R_H j_x B_z\ , \qquad (13\text{-}5)$$

حيث يسمى ثابت التناسب، R_H، **معامل هول** *Hall Coefficient*.

يمكن تفسير العلاقة (5-13) بسهولة تامة في الحالة المستقرة، راجع الشكل (5-2b)، حيث يجب أن يُعدِّل حقل هول، E_H، من أجل الإلكترونات التي تخترق العيّنة المدروسة، قوة لورانتس تماماً في الاتجاه المعاكس ولذلك، نكتب العلاقة الآتية:

$$\left|-e\mathrm{E}_H\right|=\left|-eB_z\upsilon_x\right| \quad \Rightarrow \quad \mathrm{E}_H=B_z\upsilon_x\,. \tag{14-5}$$



الشكل (5-2): (a) توضيح مفعول هول؛ (b) التوازن بين قوة لورانتز والقوة الناتجة عن حقل هول من أجل الإلكترونات التي تخترق العيّنة (الشحنة $-e$)؛ (c) نفس الحالة السابقة ولكن من أجل الحاملات المشحونة إيجابياً التي تخترق العيّنة (الشحنة $+e$).

وباستخدام العلاقة الأخيرة وتعريفات كثافة التيار، وفقاً للعلاقة (7-5)، $j_x/-en=\upsilon_x$، نحصل على معامل هول تبعاً للمساواة الآتية:

$$R_H=\frac{\mathrm{E}_H}{j_xB_z}=\frac{B_z\upsilon_x}{-en\upsilon_xB_z}=\frac{-1}{ne}\,. \tag{15-5}$$

إذن، يؤمن لنا قياس معامل هول وصولاً تجريبياً مباشراً **لحساب** كثافة إلكترونات الناقلية، n.

يمكننا مقارنة معاملات هول مع تلك المعاملات المحسوبة من أجل كثافة الإلكترونات لعناصر مختلفة، والجدول (1-5) يعرض هذه المقارنة، حيث جرى تقسيم المعامل R_H المقيّس على الكميّة $-1/ne$ بغرض تسهيل المقارنة:

- فمن أجل **الفلزات القلوية**، النتيجة قريبة من القيمة المتوقعة، 1، ومن أجل **الفلزات النبيلة**، يكون التوافق مقبولاً أيضاً،
- وبالنسبة **للبيزموت** Bi، كانت نتيجة المقارنة سيئة جداً؛ فالقيمة الكبيرة جداً تعني، لسبب ما، أن قيمة الكثافة الحقيقية لإلكترونات الناقلية يجب أن تكون أقل بكثير من القيمة المحسوبة؛
- وبمعنى ما، كان التوافق من أجل Be، و Mg، و Al أسوأ، حتى من أجل Bi، ليس فقط لأن القيم لم تكن ملائمة وحسب، بل لأن معامل هول، R_H، المقيّس لم يكن موجباً حتى، وإنما كان **سالباً**.
- وفي السياق ذاته، من المهم أن نلاحظ مرةً أخرى، أن إشارة حاملات الشحنة، ليس لها قيمة فيما خصّ الناقلية النوعيّة للعيّنة، ولكنها تظهر في مفعول هول. ولذلك، يبدو أن **شحنات موجبة** هي المسؤولة عن نقل التيار في Be، و Mg، و Al: فتخيّل أنه لدينا حاملات شحنة موجبة بكثافة p، مثلاً!، راجع الشكل (2c-5). وعندها، ليس صعباً، أن نحصل على العلاقة الآتية:

$$R_H=\frac{1}{ne}\,, \tag{16-5}$$

هذا يعني أننا حصلنا على معامل هول، R_H، بإشارة موجبة. الإشارة إلى حاملات الشحنة الموجبة ليس لها معنى في نموذج درودي، ولكننا سنرى أن النموذج الكوانتي للحالات الإلكترونية قادراً على إعطاء توصيفٍ **حِسِّيٍ** لحاملات الشحنة الموجبة. وسيكون ذلك مفيداً إلى حدٍ ما من أجل دراسة أنصاف النواقل والتعامل معها.

3-2-5 الانعكاسية الضوئية الفلزات Optical Reflectivity of Metals

يستطيع نموذج درودي أن يُفسِّر أيضاً لماذا تعكس الفلزات الضوء وتظهر لهذا السبب **لمَّاعةً** Shiny. قبل أن ندرس ذلك، نذكِّر ببعض العلاقات والمعادلات الأساسية المستخدمة في علم البصريات؛ إذْ سنحتاج إليها مرةً أخرى عند مناقشتنا الخصائص الضوئية للعوازل.

يمكن وصف الضوء؛ كموجة كهرطيسية مستوية عرضانية، وكتابة الحقل الكهربائي من أجل موجة منتشرة في الاتجاه z مثلاً بالعلاقة الآتية:

$$\vec{\mathrm{E}}(z,t)=\vec{\mathrm{E}}_0\ \mathrm{e}^{i(kz-\omega t)}\ , \tag{17-5}$$

حيث $\vec{\mathrm{E}}_0$ مطال الحقل الكهربائي في المستوي $(x\ ,\ y)$ و k طويلة متجه الموجة وتساوي:

$$k=\frac{2\pi\ N}{\lambda_0}\ , \tag{18-5}$$

حيث λ_0 طول الموجة في الخلاء و N قرينة الانكسار العقدية للوسط المدروس، وتعطى بالعلاقة:

$$N=n+i\kappa\ , \tag{19-5}$$

حيث n القسم الحقيقي لـ N (يجب عدم الخلط بينها وبين كثافة إلكترونات الناقلية) و قسمه التخيلي κ **(كَبَّا)**.

- يصف القسم الحقيقي، n، لقرينة الانكسار العقدية **تغيّر طول الموجة** في المادة ومن ثمَّ الانكسار عند السطح الفاصل،
- أمَّا القسم التخيلي، κ، فيُفسِّر **التخامد** (امتصاص طاقة الموجة الكهرطيسية) الذي يحدث داخل المادة [٣].
- وبشكلٍ عام، تتعلق قرينة الانكسار العقدية، N، بالتواتر، ω، وتسمى الظاهرة الناتجة عن ذلك **بالتبدد** *Dispersion*. وثمة نتيجة مشابهة لذلك، تتمثّل في **تحليل** الضوء إلى ألوان مختلفة لدى انعكاسه عن موشورٍ زجاجيٍ.

هناك طريقة أخرى لوصف الخصائص البصرية (الضوئية) للمواد، تتمثل في استخدام **تابع العازلية العقدية**، $\in$، *Complex Dielectric Function* عوضاً عن قرينة الانكسار العقدية، N.

لا شكَّ أن **ثابت العزل الساكن**، $\in$، الذي يظهر في وصف المكثِّفات مألوف لدينا، لا سيما في مقرر الكهرطيسية، وتابع العازلية هو الكميّة ذاتها، ولكنه يُفسِّر التابعية التواترية، حيث يتعلق $\in$ بالتواتر، ω، بشكل عام. يتعلق $\in$ **بقرينة الانكسار العقدية**، N، بالعلاقة الآتية:

$$N=\sqrt{\in}=\sqrt{\in_r+i\in_i}\ , \tag{20-5}$$

حيث $\in_r$ و $\in_i$ القسمين الحقيقي والتخيلي لتابع العازلية العقدي، $\in$، على الترتيب.

---

[٣] يمكن رؤية هذا التخامد من خلال وضع العلاقة $N=n+i\kappa$ في (18-5) و (17-5) حيث يؤدي ذلك إلى معامل التخامد، $\exp(2\pi kz/\lambda_0)$، الذي يعني أن التخامد يزداد بازدياد z.

وعندها يمكننا كتابة العلاقة (5-17) بالشكل الآتي:

$$\vec{\mathrm{E}}(z,t)=\vec{\mathrm{E}}_0\ \mathrm{e}^{i\left[(2\pi N/\lambda_0)z-\omega t\right]}=\vec{\mathrm{E}}_0\ \mathrm{e}^{i\left[(\omega\sqrt{\epsilon}/c)z-\omega t\right]}, \qquad (21\text{-}5)$$

حيث استخدمنا في العلاقة الأخيرة المساواة $\lambda_0\omega/2\pi=c$ (c سرعة انتشار الضوء في الخلاء).

يمكننا الآن، بعد حصولنا على العلاقات الأساسية الأخيرة، البدء في تفسير **انعكاسية الفلزات**.

ولفعل ذلك، ندرس إلكتروناً في حقل كهرطيسي متناوب AC يُعطى بموجة ضوئية.

أولاً إذا **كان التواتر** الزاوي للضوء، ω، **صغيراً جداً**، فإننا نعود في الواقع إلى حالة التيار المستمر DC، و**ثانياً** إذا **كان** كبيراً بحيث يكون المقدار $2\pi/\omega$ **أقصر بكثير** من زمن الاسترخاء، τ، فإن الإلكترون يهتزّ عدداً كبيراً من المرات، جيئةً وذهاباً، تحت تأثير الحقل **قبل أن تحدث عملية التبعثر**؛ وعندها يمكننا إهمال تصادماته مع الأيونات بشكلٍ كاملٍ، والتعامل مع الإلكترون على أنه حرّ تماماً. وطالما أن قيمة τ من رتبة 10^{-14} s، فإن هذا الشرط يتحقق جيداً من أجل التواترات البصرية.

لقد درسنا إلكتروناً وحيداً في الحقل الكهربائي لموجة كهرطيسية: يجب أن يكون استقطاب هذه الموجة، بحيث يقع الحقل $\vec{\mathrm{E}}$ **في الاتجاه** x ومقدار الحقل $\vec{\mathrm{E}}$ التابع للزمن، مساوياً $\mathrm{E}_0\ \mathrm{e}^{-i\omega t}$. وسيتحرك الإلكترون وفقاً لمعادلة الحركة:

$$m_e\frac{d^2x(t)}{dt^2}=-e\,\mathrm{E}_0\ \mathrm{e}^{-i\omega t}. \qquad (22\text{-}5)$$

والحل المناسب للمعادلة (5-22) يكون من الشكل:

$$x(t)=A\,\mathrm{e}^{-i\omega t}, \qquad (23\text{-}5)$$

ومن ثمَّ

$$x'(t)=-i\,\omega\,A\,\mathrm{e}^{-i\omega t}\quad,\quad x''(t)=-\omega^2A\,\mathrm{e}^{-i\omega t}$$

حيث A مطال عقدي.

بالتعويض عن العلاقة (5-23) في المعادلة (5-22) نجد أنه فعلاً حلٌ لها إذا اخترنا المطال مساوياً:

$$A=\frac{e\,\mathrm{E}_0}{m_e\omega^2}. \qquad (24\text{-}5)$$

ينزاح الإلكترون الآن عن موقعه **دورياً**، **وهذا يؤدي إلى تغيّرٍ** في عزم ثنائي القطب، $-e\,x(t)$؛ ومن أجل جسم صلب– بلّورة فلزية بكثافة إلكترونات ناقلية، n، يساوي الاستقطاب المجهري، $p(t)$، الذي ينتج من عزوم ثنائيات– القطب إلى:

$$p(t)=-ne\,x(t)=-neA\,\mathrm{e}^{-i\omega t}=-ne^2\mathrm{E}_0\ \mathrm{e}^{-i\omega t}/m_e\omega^2. \qquad (25\text{-}5)$$

ونعلم من جهة أخرى، أنَّ العلاقة العامة بين الحقل الكهربائي، E، وحقل الانزياح الكهربائي، D، تأخذ الشكل

$$D=\epsilon\epsilon_0\,\mathrm{E}\equiv\epsilon_0\,\mathrm{E}+p\ \Rightarrow\ \epsilon\epsilon_0\,\mathrm{E}-\epsilon_0\,\mathrm{E}=p,$$

$$(\epsilon-1)\epsilon_0\,\mathrm{E}=p\ \Rightarrow\ \epsilon-1=\frac{p}{\epsilon_0\,\mathrm{E}} \qquad (26\text{-}5)$$

ومن ثمَّ:

$$\epsilon=1+\frac{p(t)}{\epsilon_0\,\mathrm{E}_0\,\mathrm{e}^{-i\omega t}}=1+\frac{1}{\epsilon_0\,\mathrm{E}_0\,\mathrm{e}^{-i\omega t}}\left(-\frac{ne^2\mathrm{E}_0\,\mathrm{e}^{-i\omega t}}{m_e\omega^2}\right). \qquad (27\text{-}5)$$

وباستخدام العلاقة الأخيرة والنتيجة التي حصلنا عليها من أجل الاستقطاب، أي العلاقة (5-25)، نحصل على **علاقة حساب تابع العازلية:**

$$\in(\omega)=1-\frac{ne^2}{\in_0 m_e\omega^2}=1-\frac{\omega_P^2}{\omega^2}, \qquad (28\text{-}5)$$

الذي يحوي ما يسمى **تواتر البلازما** *Plasma Frequency*، ω_P، الذي يُعطى بالعلاقة:

$$\boxed{\omega_P^2=\frac{ne^2}{m_e\in_0}}. \qquad (29\text{-}5)$$

إذن، النتيجة النهائية التي توصلنا إليها تتمثل في **علاقة تابع العازلية**، والسؤال الذي يطرح نفسه الآن، لماذا تستطيع هذه العلاقة **تفسير انعكاس الضوء المرئي على الفلزات**؟

لمعرفة ذلك، ندرس العلاقتين (5-21) و (5-28)، ولا بد هنا من تمييز حالتين.

أولاً– عندما $\omega<\omega_P$، يكون تابع العازلية، $\in$، **حقيقياً وسالباً**، ولذلك يكون المقدار $\sqrt{\in}$ **تخيلياً صرفاً** ومن ثمَّ تُمثِّل العلاقة (5-21) **تغلغلاً** للموجة في الجسم الصلب **متخامداً** بشكلٍ أُسِّي. وبشكل مكافئ، نرى بالنسبة لتابع العازلية، $\in$، السالب، أن قرينة الانكسار العقدية (5-19) تحوي فقط المركبة التخيلية، $i\kappa$.

لا يمكن للتخامد أن يكون ناتجاً عن الضياعات اللامرنة، لأن العلاقة (5-22) لم تأخذ بالحسبان مثل هذه العمليات. **وبما أن الضوء لم يخترق** الجسم الصلب، والطاقة محفوظة، **فيجب** أن ينعكس.

ثانياً– عندما يفوق تواتر الموجة الكهربائية تواتر البلازما، $\omega>\omega_P$، يكون تابع العازلية، $\in$، **حقيقياً وموجباً** والعلاقة (5-21) تُمثِّل موجةً ضوئيةً **تنتشر** في الفلز وتنفذ منه.

إذن، تكمن حقيقة الأمر في أن الفلزات **عاكسة للضوء ذي التواتر المنخفض، ولكنها تُصبح شفافةً من أجل الضوء ذي التواتر المرتفع**. ويحدث الانتقال هنا عند تواترٍ، يساوي لتواتر البلازما.

السلوك الحاصل عند التواترات المنخفضة، ليس مُفاجئاً، لأن هذا السلوك في حقيقة الأمر هو ذاته، كما في الحالة الكهرساكنة، التي من أجلها أُفترضت الفلزات خالية من الحقول الكهربائية.

يمكن حساب تواتر البلازما من كثافة إلكترونات الناقلية للفلز فقط. عوضاً عن تواتر البلازما، ω_P، من الشائع استعمال طاقة البلازما، $\hbar\omega_P$، حيث يستعرض الجدول (5-2) القيم المحسوبة والمقيسة: نرى هنا أن التوافق بين القيم التجريبية والقيم المتوقعة مقبول كفاية، وأن تواتر البلازما من أجل الفلزات، يقع في منطقة الإشعاع **فوق البنفسجي البعيد**، ما يعني أن الفلزات **تعكس** الضوء المرئي ولكنها **تُمرر** الإشعاع فوق البنفسجي.

الجدول (5-2): القيم التي تمّ رصدها من أجل طاقة البلازما إلى جانب القيم المحسوبة من نموذج درودي.

Metal	Measured $\hbar\omega_p$ (eV)	Calculated $\hbar\omega_p$ (eV)
Li	6.2	8.3
K	3.7	4.3
Mg	10.6	10.9
Al	15.3	15.8

4-2-5 قانون ويدمان– فرانتس The Wiedemann-Frantz Law

من أكثر الأدلة التي أكدت على صحة نظرية درودي تكمن في أنها أعطت وصفاً كميّاً صحيحاً لقانون ويدمان– فرانتس؛ ففي عام 1853م، وجد ويدمان وفرانتس أن نسبة الناقلية النوعيّة الحرارية إلى الناقلية النوعيّة الكهربائية ثابتة من أجل كل الفلزات عند درجة حرارة معطاة، ولاحقاً وجد لورانس L. Lorenz أن هذا الثابت يتناسب طردياً مع درجة الحرارة، حيث تمكَّن من كتابة العلاقة الآتية:

$$\frac{\kappa_T}{\sigma} = LT\ , \qquad (30\text{-}5)$$

حيث يسمى ثابت التناسب، L، **عدد لورانس** *Lorenz Number*.

تُحسب نسبة الناقلية الحرارية κ_T إلى الناقلية الكهربائية σ، في نموذج درودي، بسهولة؛

فالناقلية الحرارية هنا هي لغازٍ تقليديٍ ويمكن وصفها بمعادلة مشابهة للمعادلة (4-48)، $\kappa_{eg} = \frac{1}{3} c_{eg}\, \bar{\lambda}_e \bar{v}_e$، عند استخدام الخصائص الموافقة (السعة الحرارية c_{eg}، والسرعة $\bar{v}_e$، والمسار الحر الوسطي $\bar{\lambda}_e$) للغاز الإلكتروني فقط،

والناقلية الكهربائية، σ، تُعطى بالعلاقة (5-9)؛ $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}$، وبالنتيجة نحصل على المساواة الآتية:

$$\frac{\kappa_T}{\sigma} = \frac{c_{eg}\,\bar{\lambda}_e\,\bar{v}_e/3}{ne^2\tau/m_e} = \frac{3}{2}\frac{k_B^2}{e^2}T = LT\ , \qquad (30\text{-}5)$$

وهي ليست سوى قانون ويدمان– فرانتس.

يُحسب عدد لورانس، L، هنا بدقة العامل 2 الأقل من القيمة المحسوبة تجريبياً (أو من تلك المحسوبة في الميكانيك الكوانتي بدقة). ولكن درودي ارتكب خطأً في حساباته بمقدار العامل 2 فقط بحيث يمكن القول أن العدد L صحيح تقريباً؛ ولهذا السبب، اتفقت نظريته كميّاً مع المعطيات التجريبية بشكلٍ مثيرٍ للإعجاب.

5-3 عيوب نموذج درودي Shortcomings of the Drude Model

بصرف النظر عن النجاح الكبير الذي حققه نموذج درودي، إلاَّ أنه يُعاني من عدد من العيوب الجِدّيّة، وسنناقش بعضاً منها الآن لتبرير المعالجة الكوانتية الفلزات في الفصل اللاحق؛

حتى قبل الشروع بالعمل على نموذج درودي، أثارت بعض الفرضيات الشك:

- لنأخذ على سبيل المثال، طبيعة التبعثر. فليس عادياً إغفال التفاعل الكهرساكن بين الإلكترونات وأيونات الشبيكة البلّورية،
- وليس واضحاً أيضاً لماذا تتصادم الإلكترونات مع أيونات الشبيكة البلّورية **فقط** ولا تفعل ذلك مع بعضها البعض؛
- فضلاً عن أن طول موجة دوبروي من أجل الإلكترونات التي تمتلك طاقة حرارية كان من رتبة النانومترات؛ **فمعيار معالجة الإلكترونات؛ كجسيمات تقليدية**، يكمن في أن طول موجة دوبروي لهذه الإلكترونات أقل بكثير من الأبعاد النموذجية للبنى البلّورية التي تتحرك فيها، ومن الواضح أن **هذا المعيار، لم يكن محققاً**.

- ورأينا فيما خصّ المقارنة مع المعطيات التجريبية أن الناقلية الكهربائية النوعية المتوقعة في درجات الحرارة المنخفضة لم تكن كبيرة كفايةً. فعند افتراض ثبات طول المسار الحر الوسطي، لم يعطِ نموذج درودي ناقلية نوعية أعلى، في درجات الحرارة المنخفضة، بسبب زمن الاسترخاء المتزايد (راجع الشكل (5-1))، ولكن الناقلية النوعية المقيّسة ازدادت أكثر من ذلك بكثير. فمن الواضح أن **الفرضية المتمثلة في ثبات طول المسار الحر الوسطي، والمستندة إلى التباعد بين الذرات، خاطئة تماماً**.
  - في الواقع، في **درجات الحرارة المنخفضة**، يمكن أن يُصبح طول المسار الحر الوسطي للإلكترونات في البلّورات عالية النقاوة والمثالية **جهرياً**، أو ميكرومترياً، أو حتى ميليمترياً؛ وعندها من الواضح، أن الإلكترونات تستطيع الانسلال من بين جميع الإلكترونات الأخرى وجميع الأيونات أيضاً؛ وهذا ما يبدو لغزاً، سنكون قادرين على تفسيره في الفصل القادم.
- والمشكلة الأخرى في نموذج درودي تكمن في أنه غير **قادر على تفسير الناقلية النوعية للخلائط**؛ فخلط كمية صغيرة من الشوائب مع فلزات نقية أخرى، يُخفِّضها بشكلٍ حادٍ. وهذا يحدث، حتى وإن كانت ذرات الشائبة، مشابهة جداً للذرات المُضيِّفة، إذْ من المتوقع أن يؤدي ذلك إلى تركيز مشابه للإلكترونات (مثل الفضة Ag في النحاس Cu).
- تكمن المسألة الأكثر أهمية والمرتبطة بالمعالجة التقليدية **للإلكترونات** في الفلزات، في أن هذه الإلكترونات **ستُسهم** في السعة الحرارية بشكلٍ معقولٍ، إلاَّ أن ذلك لم يُلحظ، إذْ رأينا في مقرر الترموديناميك أن السعة الحرارية المعيَّنة تجريبياً لمعظم الأجسام الصلبة، بما فيها الفلزات، تتفق في درجة حرارة الغرفة مع قيمة **ديلونغ– بِتي** *Dulong-Petit* (راجع الجدول (4-2)).

يمكننا أيضاً أن نفهم قاعدة ديلونغ– بِتي؛ كحالة **لحدّ** درجات الحرارة المرتفعة من أجل السعة الحرارية للشبكات البلّورية للأجسام الصلبة. ففي هذا التصور التقليدي للمسألة المطروحة، يؤدي وجود الإلكترونات الحرة في الفلزات إلى زيادة سعتها الحرارية:

- ففي مول واحد من الفلز التقليدي، تبقى السعة الحرارية للشبكة البلّورية خاضعة لقاعدة ديلونغ– بِتي، أي تُعطى بالمساواة $3N_Ak_B = 3R$، ولكن من المتوقع أن تُسهم الإلكترونات في السعة الحرارية الكليّة أيضاً:
  - فلكل الإلكترون ثلاث درجات حريّة انسحابية، تُسهم كل منها بـ $\frac{1}{2}k_B$ في السعة الحرارية.
  - فإذا امتلك الفلز إلكترون ناقلية واحد من كل ذرة، فإن هذه الإلكترونات **ستُسهم** في السعة الحرارية **المولية** بـ $\frac{3}{2}R$، وعندها ستكون السعة الحرارية الكليّة مساويةً $\frac{9}{2}R$. وهذا القيمة أعلى بشكلٍ واضحٍ من القيمة التي تؤمنها قاعدة ديلونغ– بِتي المُلاحظة فعلياً.
- ومن أجل الفلزات التي تكون فيها إلكترونات الناقلية التي تُقدِّمها كل ذره **أكثر**، فإن التوافق مع النتائج التجريبية سيكون أسوأ مما سبق. ولذلك، تفترض حقيقة أن قاعدة ديلونغ– بِتي تُرصد من أجل الكثير من الفلزات، أن الإلكترونات **لا تُسهم في السعة الحرارية**، على الرغم من أنها حرة الحركة **وتُسهم في الناقلية الكهربائية النوعية**. يمكن حلّ هذا اللغز فقط في المعالجة الكوانتية للفلزات.

الخصائص الإلكترونية للأجسام الصلبة– تقريب الميكانيك الكوانتي

Electronic Properties of Solis: Quantum Mechanical Approach

لقد درسنا في الفصل السابق نموذج درودي الذي تُعامل فيه الإلكترونات المتحركة في فلزٍ؛ كجسيمات تقليدية، وحرةٍ، ومستقلة، ورأينا أين نجح هذا التقريب وأين أخفق، وناقشنا حدود تطبيقه. والآن سنأخذ بالحسبان تصور الميكانيك الكوانتي للمسألة المطروحة وسنرى كيف أصلح الكثير من عيوب الوصف التقليدي لها؛ فضلاً عن أننا سنرى، وبعيداً عن فرضية الإلكترونات الحرة، أنه يمكن تفسير ليس الأجسام الصلبة الفلزية وحسب، بل الأجسام الصلبة اللافلزية (نصف الناقلة، والعازلة، الخ) أيضاً: فعلياً، سنتوصّل إلى تعريف أكثر دقةً وكياسةً لما يعنيه الفلز؛ ومع ذلك، سنحتفظ بالتقريب الذي ينص على أن الإلكترونات تنتقل في الجسم الصلب بصورة مستقلة عن بعضها البعض. إذْ من المفاجئ أن يعمل هذا التقريب جيداً من أجل الكثير من الأجسام الصلبة وسنحاول فهم سبب ذلك. يُعدُّ البحث عن **الحالات– الذاتية (الحالات الخاصة)** *Eigen-states* الكوانتية للإلكترونات في الجسم الصلب مسألة معقدة: إذْ لا بد من تصميم تابع موجي يتعلق بإحداثيات كل الإلكترونات وكل الأيونات أيضاً التي تكوِّنُ القسم الموجب من الكمون، ومن الواضح أن فعل ذلك غير ممكن!.

– **يتجلى أول تقريب** نقوم به هنا **في إهمال حركة الأيونات** من خلال "تجميدها" في مواقع توازنها. نعلم بأن الاهتزازات الحرارية موجودة في الأجسام الصلبة ولذلك يبدو هذا التقريب محققاً بشكل رديء، غير أنه يعمل بشكلٍ جيد جداً؛ والسبب، يكمن في فارق الكتلة بين الإلكترونات والأيونات.

لنفرض أن الأيونات تقع في موقعٍ مُعيّنٍ وأن الإلكترونات تقع في حالتها الأرضية: فعند انزياح الأيونات من مواقعها، تكون حركاتها بطيئة إلى درجة تكون عندها الإلكترونات السريعة قادرةً على تعديل توزيعها بحيث تبقى في حالة أرضية معدَّلة، ولكنها ما تزال في الحالة الأرضية، وعندما تعود الأيونات، تضبط الإلكترونات نفسها لتعود إلى الحالة الأرضية القديمة. ولذلك **يمكن أن تكون الحركة الإلكترونية مفصولة عن الحركة الأيونية بفعاليـة**. وهذا ما يسمى **تقريب بورن– أوبنهايمر** *Born-Oppenheimer Approximation* (أو التقريب الأدياباتي) ويُستخدم عادةً من أجل دراسة الجزيئات.

– **ثمة تبسيط أساسي آخر** نعتمده هنا، يكمن في **عدم دراسة الحركة المترابطة للإلكترونات**؛ إذْ نحسب الحالات الإلكترونية بشكلٍ جيدٍ **لإلكترون واحد**، بمقدوره الحركة في **كمونٍ فعَّالٍ** *Effective Potential*، $U(\vec{r})$، تُسهم فيه كل الأيونات وباقي الإلكترونات (أي عدا الإلكترون المستهدف)، وعندها تُصبح معادلة شرودنغر المستقرة **من أجل حالة الإلكترون– الواحد** من الشكل الآتي:

$$-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m_e}\psi(\vec{r})+U(\vec{r})\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r}). \qquad (1\text{-}6)$$

إن هذا التقريب– **تقريب الإلكترون الواحد** *One-Electron Approximation* (تقريب هارتري– فوك)، وباعتراف الجميع، هو الذي يبتدع مسألة إيجاد الكمون الصحيح!؛ إذْ سنجد، وبشكلٍ مذهلٍ، أن الكمون $U(\vec{r})$ **صغير جداً** من أجل **العديد من الفلزات**، **بحيث** تسلك الإلكترونات سلوكاً، وكأنها حرةً تقريباً.

– إن **تناظر الشبيكة البلّورية** يُساعد كثيراً في إيجاد السويات الطاقية للإلكترونات، وبصرف النظر عن مدى تعقيد **الكمون** $U(\vec{r})$، إلاَّ أننا نعلم **أنه** يجب أن يكون دورياً بدورية الشبيكة البلّورية على الأقل، أي أن:

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}), \qquad (2\text{-}6)$$

حيث يمكن أن يكون المتجه $\vec{R}$ أي متجه لشبكة برافيه.

– **وأخيراً**، عندما نحصل على الحالات الطاقية الخاصة عن طريق تقريب الإلكترون الواحد، **نملئها** بكل الإلكترونات وفقاً لمبدأ باولي؛ حيث يحدث إسكانٌ صحيحٌ للحالات الطاقية، ولكن في درجة الصفر المطلق فقط. أمّا في درجات الحرارة الأعلى، فيُعطى الإسكان الإحصائي للحالات عن طريق احصاء فيرمي– ديراك.

قبل الشروع في التوصيف– الميكانيكي الكوانتي للأجسام الصلبة بالتفصيل، ندرس بعض النماذج البسيطة جداً من أجل الحالات الطاقية الإلكترونية في الأجسام الصلبة. سندفع قُدُماً بفكرة عصابات الطاقة الإلكترونية ونقدّم تصوراً ليس شكلياً، وإنما حِسّياً للفارق بين البلّورات الفلزية، والبلّورات النصف ناقلة، والبلّورات العازلة.

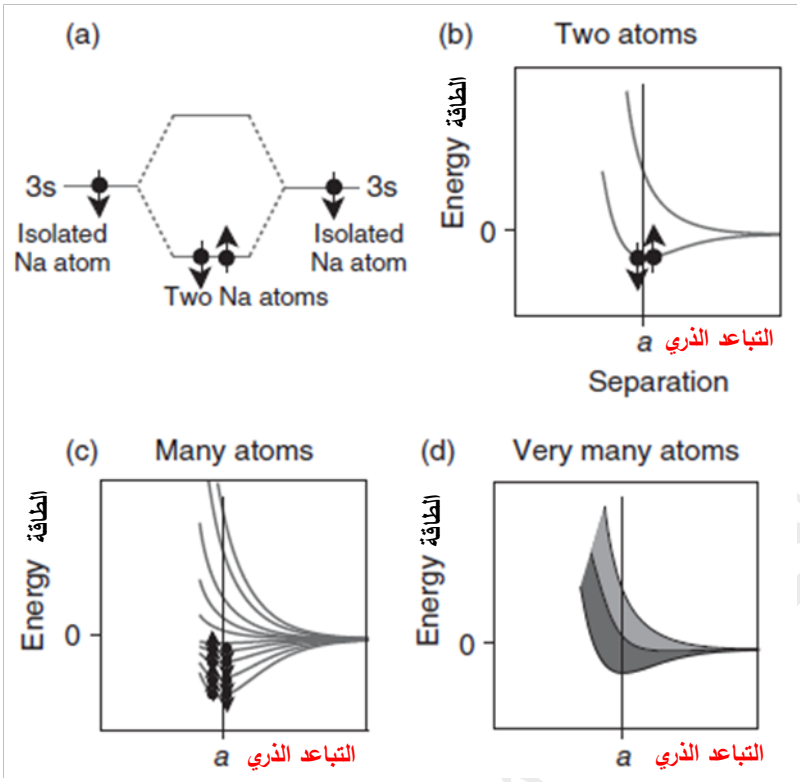
1-6 فكرة عصابات الطاقة The Idea of Energy Bands

لندرس **جسماً صلباً**؛ على أنه **جزيء ضخم** ونبحث عن السويات الطاقية الممكنة في هكذا جزيء. يُعدُّ هذا التقريب **مفهوماً حِسّياً** ويُقدّم نتائج صحيحة، ولكنه ليس عملياً جداً من أجل معالجة البلّورات، لا سيما أن درجة تناظرها عالية، ولذلك لا يُطبق.

وبغرض التبسيط، نبني جزيئاً من ذرات الصوديوم Na **التي تمتلك كل منها إلكترون تكافؤ واحد فقط**؛ يوضح الشكل **(1-6) ماذا يحدث عند تَجَمُّع عنقود أكبر وأكبر من ذرات الصوديوم.**

- **فمن أجل ذرتين**، تكون الحالة مشابهة لحالة جزيء هيدروجين، كما في الشكل (2-2): فحالما تقترب الذرتان الواحدة من الأخرى، تتشكل **المدارات الجزيئية الرابطة** *Bonding* **والمدارات الجزيئية اللارابطة** *Anti-bonding*؛ حيث كل ذرة صوديوم تمتلك إلكتروناً واحداً $3s^1$ فيتكيّف الإلكترونان في المدار الرابط؛ لكونهما يمتلكان سبينين متعاكسين، ومن ثمَّ يُحققان متطلبات مبدأ باولي، راجع الشكل (1a-6)؛ إذْ يوضح الشكل (1b-6) موضع السويات الطاقية؛ كتابع للمسافة بين الذريّة، حيث تمّ وضع تدريج الطاقة عند الصفر من أجل المسافة البعيدة جداً بين الذرات. فمن أجل المسافة a تصل السوية **الرابطة** إلى **أخفض** قيمة طاقية. وطالما السوية الرابطة فقط، تُشغل بإلكترونين، فلا يكون لطاقة الحالة **غير الرابطة** ("الرخوة") معنى وتزداد الطاقة المكتسبة من أجل المسافة a.
- ماذا يحصل الآن، إذا أخذنا أكثر من ذرتين؟. في هذه الحالة، يؤدي تآثر الحالتين الذريتين إلى تشكّل سويتي طاقة تمتدان على كامل الجزيء. والحالة هنا، تشابه الحالة الموافقة لوجود N **ذرة**؛ إذْ تنشطر السويات الطاقية الذرية-N إلى N سوية جزيئية **غير متحللة** . وعندها يُسكن نصف هذا العَدد، $\frac{1}{2}N$؛ كل منها بإلكترونين، كما يظهر في الشكل (1c-6)، حيث تُطبَّق المبادئ ذاتها من أجل عدد كبير جداً من السويات (N). ويوجد هنا شبه– استمرارية للحالات الطاقية؛ بين أخفَض سوية وأعلى سوية، حيث يكون نصفها ممتلئ، كما يظهر في الشكل (6d-6). تسمى شبه– الاستمرارية هذه **عصابة طاقةٍ** *Energy Band*.

[٤] يمكن لبعض هذه السويات أن يكون متحللاً بسبب التناظر، ولكن ليس لذلك أهمية من أجل هذه الدراسة الوصفية.

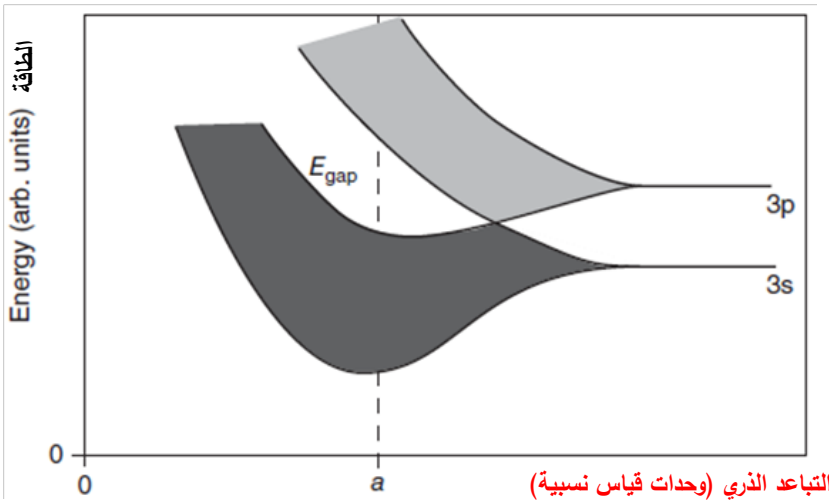


الشكل (6-1): كيفية تشكل العصابات الطاقية في الأجسام الصلبة؛
(a) سويات الطاقة الرابطة واللارابطة وإسكانها من أجل جزيء أنشيء من ذرتي صوديوم. ترمز الدوائر السوداء والأسهم إلى الإلكترونات وسبيناتها. (b) السويات الطاقية الجزيئية كتوابع للتباعد الذري.
(c) السويات الطاقية من أجل عنقودٍ مؤلفٍ من العديد من ذرات الصوديوم كتوابع للتباعد الذري فيما بينها.
(d) يشير هذا الشكل إلى وجود شبه– استمرارية بين أعلى السويات الطاقية وأدناها من أجل الكثير من الذرات. نصف هذه العصابة الطاقية ممتلئ (الساحة المظللة العاتمة) بالإلكترونات ونصفها الآخر فارغ (الساحة المظللة الفاتحة).

يمكننا الآن، أن نرى وصفياً، لماذا يُبدي الصوديوم Na سلوكاً فلزياً؛ فنصف العصابة الطاقية **لإلكترونات التكافؤ ممتلئ تماماً**. وعند تطبيق حقل كهربائي على عيّنة من Na، تتعرّض الإلكترونات لقوة باتجاه معاكسٍ لاتجاه الحقل الكهربائي، ولكي تتحرك في ذاك الاتجاه، يجب أن **تزيد** طاقتها الحركية قليلاً، أي يجب أن تذهب إلى حالة طاقية **أعلى** من حالتها التي كانت فيها قبل تطبيق الحقل الكهربائي بقليل. وهذا ممكن بسهولة من أجل الإلكترونات الموجودة في هذه الحالات الطاقية الأعلى المشغولة بها، بسبب وفرة الحالات الشاغرة ذات الطاقات الأعلى من طاقات الحالات المشغولة بقليل.

ولرؤية سلوك مختلف تماماً عن السلوك السابق، **ندرس تشكّل عصابات الطاقة في السيليكون** (Si) والتي يوضحها الشكل (6-2):

- فإلكترونات التكافؤ المنخرطة في الترابط، هي إلكترونان **3s** وإلكترونان **3p**؛ وحالما تقترب ذرات Si من بعضها البعض، **تتهجَّن المدارات وتُشكِّل عصابتين** من الحالات الطاقية عند مسافة التوازن، a، **تحوي كل منها أربع حالات لكل ذرة** Si، **أي أن المجموع، ثمان حالات لكل ذرة؛ اثنتان** منها، أُستمدَّتا من الحالات الذرية s **وستة** من الحالات الذرية p، على الترتيب.



الشكل (6-2): (a) كيفية تشكل العصابة الطاقية في Si؛ توافق العصابة الأدنى الحالات الهجينة sp^3 الممتلئة تماماً.

- إنَّ العصابة الطاقية الأخفض تتألف من المدارات sp^3 **وهي مشغولة بالكامل** بإلكترونات التكافؤ الأربعة لكل ذرة Si، وأمَّا العصابة الطاقية الأعلى، فهي **شاغرة تماماً**، وما بين العصابتين، ثمة منطقة **طاقية خالية** من الحالات، تسمى **فجوة عصابة الطاقة** *Band Gap* (أو **منطقة محظورة** *Forbidden Zone*). **وهذا ما يُفسِّر السلوك العازل** (من الناحية الكهربائية طبعاً) للسيليكون Si: فعند تطبيق جهد كهربائي، لا تستطيع إلكترونات العصابة sp^3 الممتلئة أن تُزيد طاقتها الحركيّة **بمقدار صغير** لعدم وجود حالات شاغرة بطاقات **أعلى منها بقليل** تستطيع الإلكترونات الانتقال إليها.

يسمح لنا هذا التصوّر بتصنيف المواد إلى فئتين: فئة الفلزات وفئة الافلزات.

ويمكن تصنيف اللافلزات إلى أنصاف نواقل وعوازل. لسوء الحظ، أن هذا النموذج البسيط، يفتقر لأي قوة تنبؤية؛ فإذا أخذنا الكربون الذي يمتلك نفس عدد إلكترونات التكافؤ التي يمتلكها السيليكون Si، نتوصل إلى ذات التوصيف للترابط فيما بينها، وهذا صحيح أيضاً من أجل الألماس الذي يترابط وفق الروابط الهجينة sp^3 ويمتلك فجوة طاقة؛ إلاَّ أن الوضع يختلف تماماً من أجل الغرافيت حيث تتشكل فيه عصابات طاقية أيضاً ولكنه لا يحوي فجوة طاقة.

2-6 نموذج الإلكترون الحر Free Electron Model

1-2-6 الحالات الكوانتية الطاقية الخاصة The Quantum Mechanical Eigen-states

نموذج الإلكترون الحر هو قرين ميكانيكي كوانتي لنموذج درودي التقليدي؛ فالغرض منه، الحصول على توصيف بسيط للفلزات، على فرض أن الإلكترونات حرة، بمعنى أنها لا تتآثر مع الأيونات أو مع بعضها البعض ولهذا السبب، يسمى هذا النموذج أيضاً، نموذج **غاز الإلكترون الحر**. معالجة الإلكترونات الحرة في نموذج كوانتي، تقودنا إلى دراسة مسألة نموذجية معروفة– مسألة جسيمة حرة في صندوق أو حفرة كمون؛ وتكمن المسألة عندها، في حل المعادلة (6-1)، عندما $U(\vec{r})=0$، وبفرض شروط حديّة محددة. ولكن السؤال الذي يطرح نفسه هنا، ما هي هذه الشروط الحديّة التي سنختارها؟.

أبسط الشروط الحديّة تكمن في جعل التابع الموجي يتلاشى عند حدود السلسلة الذّريّة، وهذا يوافق تثبيت الذرات عند نهاية السلسلة الذريّة المحدودة. وفي كلتا الحالتين، يؤدي ذلك إلى **أمواج واقفة** *Standing Waves*. كما في

حالة اهتزازات الشبيكة البلّورية، لن يكون مقنعاً استعمال مثل هذه الشروط الحديّة هنا، لأن تركيزنا سينصب على الحلول المنتشرة (الأمواج المنتشرة وليست الواقفة)، لكي نفسِّر الناقلية الحرارية والناقلية الكهربائية. ولهذا السبب، تُعدُّ الشروط الحديّة الدوريّة الموصوفة بالعلاقة (4-17) خياراً أفضل من الخيار السابق. ندرس هنا الحالة ثلاثية-البعد مباشرةً ولا نناقش مسألة البعد الواحد، لأن عدداً كبيراً من الخصائص، يتعلق بالأبعاد. وبغرض التبسيط، نفرض أنه لدينا صندوق مكعب الشكل، طول ضلعه جهري، L، وحجمه $V = L^3$. وعندها، يُعبَّر عن الشروط الحديّة الدوريّة بالمساواة الآتية:

$$\psi(\vec{r}) = \psi(x,y,z) = \psi(x+L,y,z) = \psi(x,y+L,z) = \psi(x,y,z+L). \tag{3-6}$$

حلول معادلة شرودنغر المستقرة هي موجات مستوية، مستنظمة بحيث تساوي الاحتمالية التكاملية لإيجاد إلكترون في صندوق للواحد $\int_V \psi(\vec{r})\psi^*(\vec{r})dr = 1$:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \tag{4-6}$$

وهذا التابع الموجي يشابه تماماً التابع الموجي للإلكترونات الحرة الحقيقية، إلاَّ أن ثمة قيوداً هنا على القيم المسموحة للمتجه الموجي، $\vec{k}$، تفرضها الشروط الحدّيَّة الدوريّة. وهي نفسها المفروضة على الاهتزازات البلّورية، أي أن:

$$\vec{k} = (k_x,k_y,k_z) = \left(\frac{n_x 2\pi}{L}, \frac{n_y 2\pi}{L}, \frac{n_z 2\pi}{L}\right), \tag{5-6}$$

حيث n_x، و n_y، و n_z أعداد صحيحة.

وسويات الطاقة هي:

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e}\left(k_x^2+k_y^2+k_z^2\right) == \frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right). \tag{6-6}$$

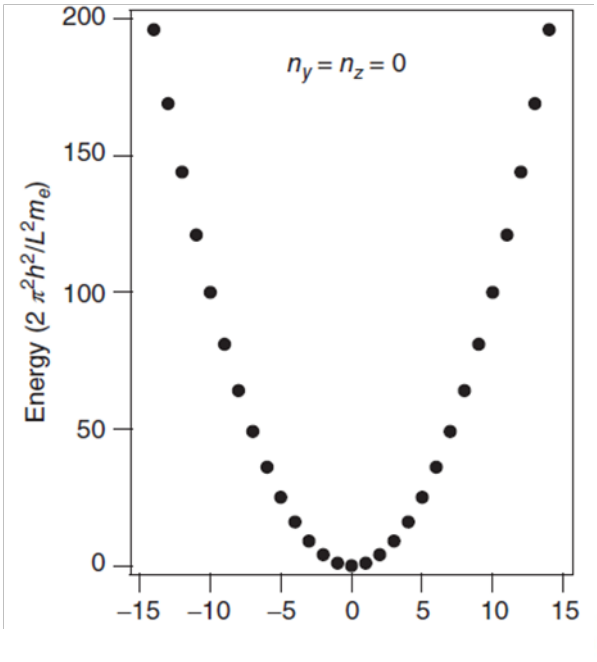
يوضح الشكل (3-6) هذه السويات؛ كتوابع لـ k_x أو n_x، من أجل $n_y = n_z = 0$.

يبدو التباعد بين السويات الطاقية في هذا الشكل متزايداً من أجل قيم كبيرة لـ n_x، وحقيقة الأمر ليست كذلك، إذْ أن هذا التباعد صوريٌّ، ناتجٌ من فرض الثابتين n_y و n_z مساويان للصفر. في الواقع، التباعد بين السويات الطاقية من رتبة المقدار

$$\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 \tag{7-6}$$

(من أجل كل الطاقات) يُعدُّ صغيراً جداً بسبب جهرية المسافة L. ولذلك، يؤدي هذا النموذج إلى سويات طاقية شبه- مستمرة (أو عصابة طاقية) كما جرى وصفها في الفقرة السابقة.

سويات الطاقة المحسوبة هنا هي سويات طاقة أحادية- الإلكترون. إذْ بمقدورنا وضع الإلكترونات فيها وفقاً لمبدأ باولي، ونبدأ بملئ الحالة الطاقية الأخفَّض ذات المتجه الموجي $\vec{k} = (0,0,0)$ والطاقة $E(\vec{k}) = 0$، بإلكترونين، ثمَّ نتابع ملئ السويات ذات المتجه الموجي الأعلى؛ كالسوية $\vec{k} = (0,0,2\pi/L)$، حتى نستنفد كل الإلكترونات.



الشكل (3-6): يوضح الحالات الإلكترونية في نموذج الإلكترون الحر. إنَّ التباعد الطاقي المتزايد بين النقاط السوداء عند الطاقات الأعلى صوريٌّ ناتجٌ من عدّ $n_z = n_y = 0$

لا شك أننا بحاجة لمعرفة أعلى طاقة مشغولة نحصل عليها عند ملئ الحالات: فإذا كان عدد الإلكترونات المراد توزيعها كبيراً، يمكننا استخدام نفس التصميم الهندسي الذي أُستخدم من أجل الحالات الاهتزازية: لنفترض أنه لدينا N إلكتروناً في الحجم المغلق المدروس، بحيث أن كثافة إلكترونات الناقلية، تساوي $n = N/V = N/L^3$. يمكن لهذه الإلكترونات أن تتوزّع في $\frac{1}{2}N$ حالة بأخفّض طاقة، طالما أنه يمكن أن يكون لدينا إلكترونين في كل حالة. يجب أن نشغل كل الحالات بحيث تقع في كرة نصف قطرها $n_{\max}$، أو في كرة نصف قطرها $k_{\max}$، بحيث أن:

$$\frac{N}{2} = \frac{4}{3}\pi n_{\max}^3 , \qquad (8\text{-}6)$$

نحصل من هذه المساواة على علاقة الكثافة الإلكترونية القصوى

$$n_{\max} = \left(\frac{3N}{8\pi}\right)^{1/3} \qquad (9\text{-}6)$$

التي يمكننا أن نحسب منها طاقة أعلى سوية طاقية مشغولة بإلكترون:

$$E_{\max} = \frac{\hbar^2 k_{\max}^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n_{\max}^2 . \qquad (10\text{-}6)$$

لهذه الطاقة اسم خاص بها، هو **طاقة فيرمي** *Fermi Energy* ويرمز لها بالرمز E_F؛ تبلغ من أجل معظم الفلزات بضعة إلكترونات فولط، أي أنها تقع في مجال طاقات الروابط الكيميائية النموذجية. وبشكلٍ مشابهٍ، يسمى المقدار $k_{\max}$ **متجه فيرمي الموجي** *Fermi Wave Vector*، ويُرمز له بالرمز k_F؛ لا تُستخدم الكميّة $n_{\max}$ كثيراً، لأنها تتعلق بأبعاد الجملة المدروسة. العلاقة المفيدة التي تنتج من العلاقة (10-6) هي العلاقة بين طاقة فيرمي، E_F، وكثافة إلكترونات الناقلية، n:

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_e}\left(3\pi^2 n\right)^{2/3} . \qquad (11\text{-}6)$$

طاقة فيرمي هي الطاقة الحركيّة الأعلى للإلكترونات في الجسم الصلب. يمكن أيضاً حساب سرعة فيرمي الموافقة، υ_F، من العلاقة $\upsilon_F^2 = 2E_F / m_e$، حيث نحصل على قيم من رتبة 10^6 m/s؛ وهي قيم كبيرة جداً، لاسيما إذا ما أخذنا بالحسبان أن كل يجري حسابه للآن يتم في الدرجة 0 K.

وأخيراً، يمكننا حساب **كثافة الحالات** *Density of States*، $g(E)$، في نموذج الإلكترون الحر أي عدد الحالات المتاحة– المرتبط بالطاقة في مجال الطاقة، dE، وهي كمية ضرورية من أجل التوصيف الصحيح للحالة، عند درجة حرارة محدودة، ومن أجل أشياء كثيرة أخرى: فاستناداً إلى العلاقتين (6-9) و (6-10)، يمكننا كتابة علاقة الطاقة الأعلى المشغولة من أجل N إلكتروناً بالشكل الآتي:

$$E(N) = \frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3}, \qquad (12\text{-}6)$$

ومن هذه العلاقة نحصل على علاقة العدد الكليّ للحالات، $N(E)$، من أجل الطاقة الأعلى المعطاة، E، بالشكل الآتي:

$$N = \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{3/2}$$

ومن ثمَّ

$$g(E) = \frac{dN(E)}{dE} = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}. \qquad (13\text{-}6)$$

يوضح الشكل (6-4a) كثافة الحالات من أجل نموذج الإلكترونات الحرة.

لقد درسنا إلى الآن فقط الحالة الموافقة لدرجة الصفر المطلق. فالإلكترونات في أي درجة حرارة محدودة ستتهيَّج حرارياً من حالتها الأرضية: من أجل **الفرميونات**، تُعطى احتمالية انشغال الحالات بالإلكترونات تابع توزع فيرمي– ديراك، $f(E,T)$، الآتي:

$$f(E,T) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_BT}+1}, \qquad (14\text{-}6)$$

حيث μ **الكمون الكيميائي** *Chemical Potential*؛ من أجل الفلزات $E_F = \mu$، ولا يوجد فرق بين طاقة فيرمي والكمون الكيميائي على الإطلاق. وهذا صحيح تماماً في درجة الصفر المطلق، وفي درجة حرارة محدودة، يُعدُّ تقريباً جيداً جداً. يوضح الشكل (6-4b) تابع توزع فيرمي – ديراك حيث يُمثَّل في درجة الصفر المطلق بالخط المتقطّع ويأخذ القيمة واحد من أجل الطاقات الأقل من μ وصفر من أجل الطاقات الأعلى من μ، بمعنى أن كل الحالات الواقعة تحت الكمون الكيميائي مشغولة، أمَّا كل الحالات الأخرى، فشاغرة. وهذا ما ينسجم مع دراستنا المذكورة أعلاه عن كيفية ملئ الحالات الطاقية. أمَّا في درجة حرارة محدودة، فإن تابع توزع فيرمي– ديراك، يُشكِّلُ "منطقة انسيابية" "Soft Zone" حول μ، التي لمْ تعدْ فيها احتمالية الانشغال بالإلكترونات، مساويةً للواحد أو الصفر، وإنما تقع بينهما. المنطقة الملساء متناظرة بالنسبة للكمون الكيميائي، μ، (أو طاقة فيرمي E_F)، ولها سماكة تبلغ نحو $4k_BT$. ففي درجة حرارة الغرفة $k_BT \approx 25$ meV، ومن ثمَّ عرض المنطقة الملساء يبلغ نحو 100 meV.

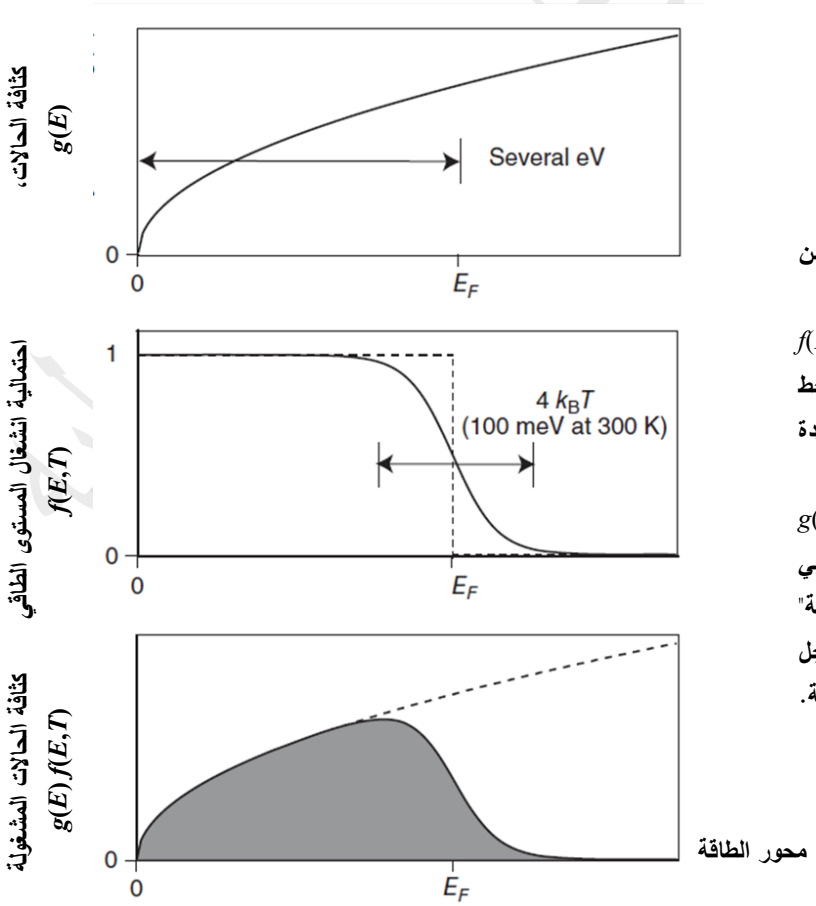
من المفيد هنا مقارنة الطاقة الحركية الوسطية للإلكترونات في النموذج الكوانتي مع نتيجة نموذج درودي: في النموذج الكوانتي، يجب أن تكون هذه الطاقة جزءاً من طاقة فيرمي، E_F ، في حين أنها تُعطى في نموذج درودي بالعلاقة (5-1). ولكن الفارق الأكثر أهميةً لا يكمن في أن الطاقة الحركية في النموذج الكوانتي كبيرة بشكلٍ ملحوظٍ، وإنما في كونها (على الأغلب) **مستقلةً عن درجة الحرارة.**

وأخيراً، يمكن إيجاد كثافة الحالات المشغولة بالإلكترونات عند طاقة ودرجة حرارة محددتين، بضرب كثافة الحالات، $g(E)$ ، بتابع توزع فيرمي– ديراك، $f(E,T)$ ، راجع الشكل (4c-6). يُقدِّم لنا هذا التعريف طريقةً لحساب الكمون الكيميائي، μ ، في أي درجة حرارة، لأن العدد الكليّ للإلكترونات، N، يجب أن يُعطى بالعلاقة الآتية:

$$N = \int_0^\infty g(E)\, f(E,T)\, dE\,. \qquad (15\text{-}6)$$

غير أننا أشرنا سابقاً إلى أن الكمون الكيميائي، μ ، في فلزٍ، يتعلق بدرجة الحرارة– فقط– بشكلٍ ضعيفٍ جداً.

تجدر الإشارة إلى مقدار اختلاف تدريجات الطاقة. فطاقة فيرمي تساوي بضعة إلكترون فولط، في حين يبلغ عرض المنطقة الملساء لتابع توزيع فيرمي– ديراك فقط 100 meV في درجة حرارة الغرفة. وهذا يعني أن العدد النسبي للإلكترونات في المنطقة الملساء صغير جداً في واقع الأمر. وهذا ما يبدو مفتاحاً لفهم العديد من خصائص المعادن؛ كالسعة الحرارية، مثلاً.



الشكل (6-4): (a) كثافة الحالات من أجل غاز إلكتروني حر $g(E)$؛ (b) تابع توزع فرمي– ديراك $f(E,T)$ في درجة الصفر المطلق (الخط المتقطع) وعند درجة حرارة محدودة (الخط المستمر). (c) كثافة الحالات المشغولة $g(E)$ $f(E,T)$. لاحظ أنَّ العرض النسبي لتوزعات فرمي "المنطقة الانسيابية" ($\sim 4kT$) تمّ تكبيره في الرسم من أجل درجات حرارة قريبة درجة حرارة الغرفة.

2-2-6 السعة الحرارية الإلكترونية Electronic Heat Capacity

حقيقة أن قاعدة ديلونغ– بِتي، $C \cong 3R$، ليست صالحة من أجل العوازل وحسب، وإنما من أجل الكثير من الفلزات أيضاً (راجع الجدول 4-2)، تفترض أن مساهمة الإلكترونات الحرة في السعة الحرارية **لفلزٍ**، صغيرة جداً. فنموذج درودي لم يُفسِّر ذلك، والآن أصبح بمقدورنا فهم السبب: **فعند ارتفاع درجة حرارة جسم صلب، فإن جزءاً صغيراً جداً من الإلكترونات بمقدوره التهيّج حرارياً**، وهذا ما يوضحه الشكل (5-6): فإذا فرضنا أن درجة حرارة الجسم الصلب ترتفع من الصفر المطلق حتى درجة حرارة ما، T، محدودة، فإن الجسيمات التقليدية سترفع طاقتها الحركيّة بمقدار $\frac{3}{2}k_BT$؛ وهذا غير ممكن هنا، من أجل معظم الإلكترونات لأنها مقتنصة؛ إذْ توجد إلكترونات أخرى تشغل الحالات ذات الطاقات الأعلى بقليل. في الواقع، **تكون المساهمة الإلكترونية في السعة الحرارية ممكنةً، فقط من أجل الإلكترونات الواقعة بجوار طاقة فيرمي.**

لنقدِّر السعة الحرارية الإلكترونية "بشكلٍ أولي": إن **عدد الإلكترونات** في المنطقة الملساء من رتبة $k_BT\,g(E)$. فإذا قلنا أن **الطاقة الحرارية الوسطية لهذه الإلكترونات** تساوي $\frac{3}{2}k_BT$، فإن الطاقة الحرارية الوسطية الكليّة **لفلزٍ** تساوي:

$$\langle E\rangle = \frac{3}{2}k_BT\,g(E_F)\,k_BT \qquad (16\text{-}6)$$

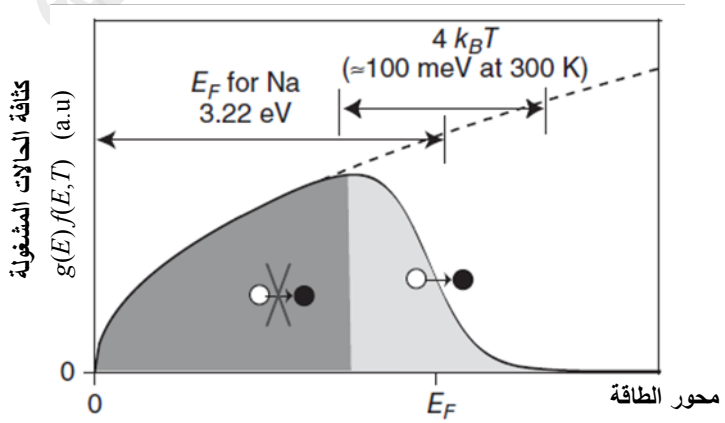
زائد بعض الانزياح غير المتعلق بدرجة الحرارة. ومن ثمَّ نحصل على السعة الحرارية الآتية:

$$C = \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T} = 3k_B^2T\,g(E_F). \qquad (17\text{-}6)$$

وهذه العلاقة مطابقة للنتيجة الصحيحة الموافقة للمساواة:

$$C = \frac{\pi^2}{3}k_B^2T\,g(E_F). \qquad (18\text{-}6)$$

لهذه العلاقة الكثير من التطبيقات المهمة. **تتناسب** السعة الحرارية **طردياً** مع كثافة الحالات عند طاقة فيرمي، $g(E_F)$؛ يمكن فهم ذلك بسهولة على اعتبار أن الإلكترونات القريبة فقط من طاقة فيرمي بمقدورها المشاركة في التهيّجات الحرارية. وطالما أن هذه الإلكترونات تُشكِّلُ جزءاً صغيراً فقط من مجموع الإلكترونات، فإن الإلكترونات الحرة في **فلزٍ** لا تؤدي عادةً إلى تباين كبير مع قاعدة ديلونغ– بِتي عند درجات الحرارة المرتفعة. ومن جهة أخرى، العلاقة (18-6) **خطّيّة** بالنسبة لدرجة الحرارة، T، في حين أن السعة الحرارية (المنخفضة درجة الحرارة) للشبكة البلّورية تتناسب مع درجة الحرارة وفقاً للتابع التكعيبي، T^3، راجع العلاقة (45-4)،



الشكل (6-5): معظم الإلكترونات في فلزٍ (تلك الواقعة في المنطقة الرمادية الغامقة تقريباً) لا يمكن أنَّ تغير طاقاتها بكمية صغيرة لأن الحالات التي يمكن بلوغها مشغولة بإلكترونات أخرى. وكما هو الحال في الشكل (6-4)، عرض "المنطقة الملساء" لتوزع فرمي– ديراك كيفية وليست كمّية.

$C=\frac{12}{5}\pi^4 Nk_B\ g\left(T/\Theta_D\right)^3$، حيث Θ_D درجة حرارة ديباي. وهذا يعني أنه في درجات الحرارة المنخفضة، تتلاشى مساهمة الشبيكة البلّورية أسّرع من تلاشي المساهمة الإلكترونية التي يمكن قياسها في حقيقة الأمر، والشكل (6-6) يوضح ذلك.

3-2-6 قانون ويدمان– فرانتس The Wiedemann-Franz Law

إن نموذج الإلكترونات الحرة يستنسخ قانون ويدمان– فرانتس بشكلٍ صحيحٍ ويُعطي أيضاً عدد لورانس الصحيح، L. إذْ يمكن رؤية ذلك من خلال التدقيق في العلاقة المناسبة (5-30). فيمكن للناقلية الحرارية أن تأخذ نفس الشكل العلاقة (4-48) مع تعديلات ملائمة للسرعة، التي يجب أن تكون سرعة فيرمي، والسعة الحرارية. ونأخذ علاقة الناقلية الكهربائية من نموذج درودي. ويمكن كتابة كلتا الناقليتين بحيث تحويان زمن الاسترخاء، τ. وهنا لا نعلم شيئاً عن τ، ولكن من حسن الحظ، تسقط من العلاقة النهائية. نترك تفاصيل الحصول عل العلاقة النهائية الآتية للقارئ (راجع المسالة 6-4):

$$\frac{\kappa}{\sigma}=\frac{\pi^2}{3}\frac{k_B^2}{e^2}T=LT\,. \qquad (19\text{-}6)$$

وهذا ما يُعطي عدد لورانس، $L=2.45\times10^{-8}\ \mathrm{W\cdot\Omega\cdot K^{-2}}$، الذي يتفق جيداً مع المعطيات التجريبية من أجل العديد من الفلزات.

4-2-6 ظاهرة الحَجب الكهربائي Electric Screening

ثمة صفة مميزة مهمة للفلزات هي **مقدرتها على حجب الحقول الكهربائية**. في الواقع، في النظرية التقليدية للحقل الكهرساكن، من المتعارف عليه القول أن داخل الفلزات خال من الحقل الكهربائي؛ وفي نموذج درودي وجدنا أن ذلك يُعدُّ تقريباً جيداً Approximation Well من أجل حقول كهربائية متناوبة AC بتواترات أخفض من تواتر البلازما؛ وعلى مستوى التدريج الذريّ، هذا الأمر ليس بسيطاً جداً، إلاَّ أن الفلز يبقى، كما في السابق، فعَّالاً جداً في حجب الحقول الخارجية. قبل توصيف ذلك كميّاً، نعرض مفعول الحجب بشكلٍ مبسطٍ.

لندرس في البداية كمون كولون الناتج عن شحنة نقطية موجبة، q، في الخلاء:

$$\phi_0(r)=\frac{1}{4\pi\in_0}\frac{q}{r}, \qquad (20\text{-}6)$$

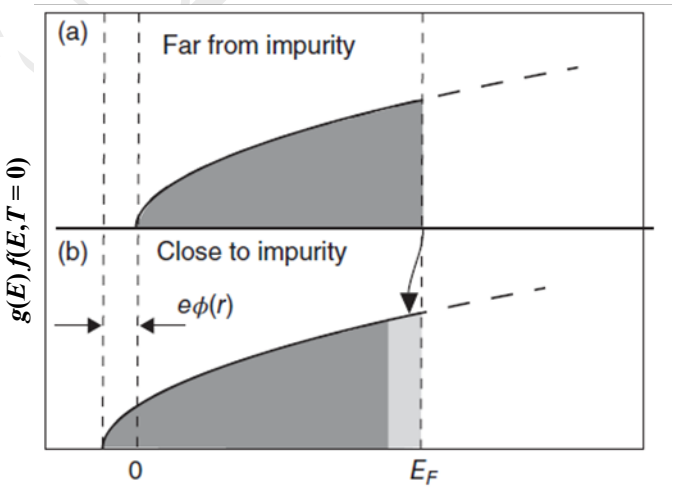
حيث r المسافة بدءاً من الشحنة النقطية q و $\in_0$ السماحية العازلية للخلاء.

وكما سنرى لاحقاً في الفصل التاسع لا تتغيّر هذه النتيجة كثيراً عندما نضع الشحنة النقطية **في عازلٍ**؛ إذْ علينا أن نستبدل $\in_0$ بـ $\in\in_0$ فقط، حيث $\in$ ثابت العزل للعازل. فينخفض الكمون الكليّ بمقدار العامل الثابت $\in$.

ولكن، إذا وضعنا الشحنة النقطية الموجبة **في فلزٍ**، فإنها ستجذب الإلكترونات المحيطة بها؛ **وبشكلٍ مخالفٍ** تماماً لحالة وضعها في عازلٍ، **تكون هذه الإلكترونات حرة الحركة باتجاه الشحنة النقطية، مما يؤدي** إلى **ظهور غمامة إلكترونية سالبة** حول الشحنة النقطية الموجبة، **تُخفِّضُ** الكمون الكليّ بشدة عند المسافات الكبيرة. وهذا هو مفعول الحجب المعدني (الفلزي) الذي سنصفه الآن **كميّاً**.

لندرس شحنة نقطية موجبة في فلزٍ، يُعطى كمونها $\phi_0(r)$ بالعلاقة (20-6). هذا الكمون متناظر كروياً، يسبب ظهور **غمامة** إلكترونية تُحيط بالذرة الشائبة، **كمونها**، $\phi_s(r)$، أيضاً متناظر كروياً. يُشير تراكب الكمونين إلى أن الكمون الكليّ يساوي $\boxed{\phi(r)=\phi_0(r)+\phi_s(r)}$.

إذا فرضنا أن **الطاقة الكامنة**، $e\phi(r)$، صغيرة بالمقارنة مع طاقة فيرمي، E_F، بحيث يتغيّر الكمون الكليّ، $\phi(r)$، ببطءٍ في الفراغ، وأن درجة الحرارة تساوي 0 K، فيمكن وصف الحجب بالصورة التي يوضحها الشكل (7-6). فبعيداً عن الشائبة حيث الكمون، $\phi(r)$، يساوي الصفر فعلياً، تمتلئ الحالات الفارغة من



الشكل (6-7): حجب شائبة مشحونة إيجابياً في فلزٍ.
(a) كثافة الحالات المشغولة لفلزٍ إلكتروني حرٍ في درجة الصفر المطلق.
(b) الانزياحات الموضعية لطاقة الحالات الإلكترونية من أجل شائبة نقطية مشحونة إيجابياً. هذا ما يسمح للإلكترونات في فلزٍ الانتقال من السكون إلى الحالات الجديدة المتاحة تحت طاقة فرمي (الساحة الرمادية الفاتحة)

الإلكترونات في الفلز حتى طاقة فيرمي، ولكن بجوار الشائبة، "**تشعر**" **الإلكترونات** بطاقة كهرساكنة إضافية من $e\phi(r)$، بحيث تكون طاقات كل الحالات أقل. وهذا يوافق انزياحاً لكثافة الحالات نحو الطاقات الأخفّض (من أجل شحنة نقطية موجبة)؛ وبدوره يؤدي هذا الانزياح إلى حالةٍ، حيث بمقدور الإلكترونات الساكنة في البلّورة الفلزية، الانتقال إلى الحالات الطاقية الأخفّض المتاحة الواقعة بجوار الشائبة **وإشغالها** (الساحة الرمادية الفاتحة في الشكل (7b-6)) حتى بلوغ وضع التوازن. وعندها، تساوي **كثافة الشحنة المتراكمة** في جوار r إلى حاصل ضرب $-e$ في أبعاد الساحة الرمادية الفاتحة، مما يؤدي إلى المساواة الآتية:

$$\boxed{\rho(r)=-e\frac{1}{V}\left[g(E_F)\,f(E_F,0)\right]e\phi(r)=-e^2\frac{1}{V}\,g(E_F)\,\phi(r).} \qquad (21\text{-}6)$$

يمكن الاعتقاد بأن هذا التدفق للشحنة **سيؤدي** لانخفاض الشحنة في باقي الفلز؛ وهذا أيضاً صحيح، ولكن حجم الجسم الصلب V، أُفترض كبيراً جداً بالمقارنة مع المساحة حول الشائبة، بحيث يمكن إهمال هذا الانخفاض.

على الرغم من أننا نعرف الآن **كثافة الشحنة المتولّدة بالكمون الكليّ**، إلاَّ أننا ما نزال نجهل الكمون. يمكننا إيجاد الكمون المجهول **بتطبيق** معادلة بواسُّون، $\nabla^2\phi(\vec{r})=-\rho(\vec{r})/\in_0$، **واستخدام** العلاقة (21-6). وبما أن الكمون يتصف بالتناظر الكروي، فإن كل شيء يتعلق بالمسافة، r، فقط ولا توجد تابعية زاوية لهذا الكمون؛ فأفضل طريقة لحل المسألة المطروحة تكمن في كتابة مؤثر لابلاس، ∇^2، في الإحداثيات الكروية والاستفادة من كون $\phi(\vec{r})$ يتعلق بالمسافة r فقط ولا يتعلق بالاتجاه. في هذه الحالة، نحصل على العلاقة الآتية:

$$\nabla^2\phi(\vec{r})=\frac{\partial^2\phi(r)}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial\phi(r)}{\partial r}=\frac{e^2}{V\in_0}\,g(E_F)\,\phi(r). \qquad (22\text{-}6)$$

$$\nabla^2\phi(\vec{r})-\frac{e^2}{V\in_0}\,g(E_F)\,\phi(r)=0 \quad ; \quad \phi''(\vec{r})-\frac{1}{r_{TF}^2}\,\phi(r)=0\,.$$

ويجب الآن إيجاد حلٍ لهذه المعادلة التفاضلية. في هذا السياق ليس صعباً أن نجد أن العلاقة الآتية (من خلال التعويض عنها في المعادلة (22-6)) هي حل لها:

$$\phi(r)=c\frac{1}{r}\,\mathrm{e}^{-r/r_{TF}}\,, \qquad (23\text{-}6)$$

حيث c ثابت و r_{TF} مقدار، يسمى **طول حجب توماس– فيرمي** ويُعطى بالعلاقة الآتية:

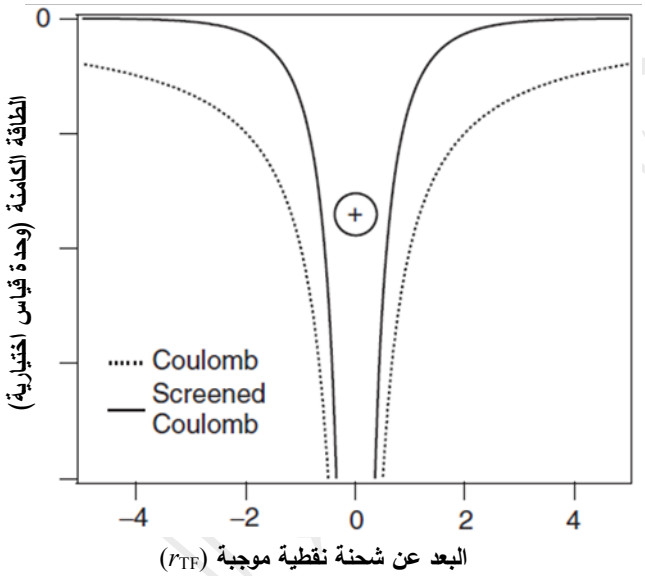
$$\boxed{r_{TF}=\sqrt{\frac{V\in_0}{e^2\,g(E_F)}}\,.} \qquad (24\text{-}6)$$

يمكن تثبيت الثابت c في العلاقة (23-6) بأخذ علاقة كمون كولون غير المحجوب من أجل الشحنة النقطية الموجبة، $\phi_0(r)$، في العلاقة (20-6)، واستعادتها من أجل حالة، تؤول فيها كثافة الحالات عند طاقة فيرمي، $g(E_F)$، إلى الصفر، أي عندما يُصبح الفلز مشابهاً للخلاء. **ومن أجل** $g(E_F)$ **صغيرة، ستكون المسافة** r_{TF} **كبيرة جداً** والتابع الأُسّي في العلاقة (23-6) يبدو يقترب من الواحد، $\mathrm{e}^{-r/r_{TF}}\to 1$. ولذلك يجب اختيار الثابت c بحيث تتحقق المساواة الآتية:

$$\boxed{\phi(r)=\frac{1}{4\pi\in_0}\frac{q}{r}\,\mathrm{e}^{-r/r_{TF}}\,,} \qquad (25\text{-}6)$$

حيث $c\big|_{r=r_{TF}} = r\phi_0(r)\big|_{r=r_{TF}} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r_{TF}} r_{TF} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0}$، ومن ثمَّ تُعدُّ النتيجة (6-25) نتيجةً نهائيةً.

إنَّ **قيمة** r_{TF} في معظم الفلزات **صغيرة جداً**، من رتبة $1\,\mathring{A}$، فضلاً عن أن القسم الأُسّي في العلاقة (6-25) يجعل الكمون المحجوب (كمون الحجب) يتناقص على نفس تدريج الطول بسرعة أكبر بكثير من سرعة تناقص كمون كولون غير المحجوب (راجع الشكل (6-8)). **وهذا يؤكد النتيجة المتوقعة**، التي تنص على حدوث حجب الكمون الكهرساكن في الفلز بسرعة كبيرة جداً. في الواقع، يمكن استخدام الحجب الفعَّال، كإثبات لكي نفسِّر لماذا تكون الإلكترونات حرة داخل الفلز في المقام الأول؛ فبحجب فعَّال كهذا، من غير الممكن جعل الإلكترونات تتموضع بجوار كمون الأيون، لأن الكمون الأيوني المحجوب ضعيف جداً.



الشكل (6-8): الكمون الناتج عن شحنة نقطية موجبة تقع في فلزٍ ومقارنته مع كمون كولون الناتج عنها عند وجودها في الخلاء.

3-6 الشكل العام للحالات الإلكترونية The General Form of the Electronic States

يتضح مما سبق أن نموذج الإلكترونات الحرة يصف ظاهرة ما بحد ذاتها وصفاً جيداً، ولكنه لا يزال يعاني من بعض العيوب الواضحة. لاسيما أنه يُعدُّ **نموذجاً جيداً لتوصيف الفلزات**، **ولكن ماذا عن المركّبات نصف الفلزية (نصف الناقلة)**؛ كالألماس أو السيلكون؟ كما يبدو من الشكل (6-2)، تكمن الصفة المميزة لهذين المركّبين في أن العصابة sp^3 ممتلئة تماماً، ولا توجد حالات تتوزع مباشرةً فوق سقف هذه العصابة (فوق الجزء العلوي منها)، تستطيع الإلكترونات التهيّج إليها. **وهذا ما لم يؤخذ بالحسبان في نموذج الإلكترون الحر، الذي يضمن استمرارية الحالات من أخفّض طاقة إلى اللانهاية من دون انقطاع**. ويمكن التأكيد من أن ذلك ليس صحيحاً حتى من أجل الفلز. فكما يتضح من الشكل (6-1d)، نصف العصابة 3s ممتلئ من أجل Na، ولكن لهذه العصابة عرض محدود، أي أنه لا توجد حالات عند جميع الطاقات الممكنة. ولكن من الصعوبة بمكان، أن يكون لذلك أهمية من أجل معظم الظواهر الفيزيائية؛ كالناقلية أو السعة الحرارية، التي طاقة تهيّج الإلكترونات فيها، صغيرة جداً بالمقارنة مع عرض العصابة الطاقية، ولكن حتى في مثل هذه الحالات، يُعاني نموذج الإلكترون الحر من بعض المشاكل؛ لنأخذ على سبيل المثال Al الذي يُعدُّ فلزاً بسيطاً (وليس فلزاً انتقالياً) ويمكن توصيفه

جيداً بوساطة نموذج الإلكترون الحر. ولكن حتى **إشارة** معامل هول $R_H = -0.3$ في الجدول (5-1) ليست صحيحة والانتقال من التوصيف التقليدي إلى توصيف الإلكترون الحر الكوانتي لا يمكنه حل هذه المسألة.

وأخيراً، **يبقى نموذج الميكانيك الكوانتي** للإلكترون الحر **عاجزاً** عن حل أكثر الأسئلة الأساسية أهمية لحركة الإلكترون في الأجسام الصلبة. ثمة مثال على أن طول المسار الحر الوسطي للإلكترونات يمكن أن يصل إلى مسافات جهرية عند درجات حرارة منخفضة، ولكننا لا نفهم كيف يمكن للإلكترونات الانتقال عبر الشبيكة البلّورية للأيونات من دون أن تتبعثر؛ وهنا **نموذج الإلكترون الحر لا يساعدنا في ذلك**، طالما أنه يُهمل وببساطة وجود الأيونات، ويبقى الجدال قائماً.

لكي نُحرِّز بعض التقدم، لا بد من وصف حركة الإلكترونات في كمون شبكة بلّورية دورية غير منتهٍ، $U(\vec{r})=U(\vec{r}+\vec{R})$، وحل معادلة شرودنغر، $-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m_e}\psi(\vec{r})+U(\vec{r})\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$. وفي هذا الإطار بيَّن **بلوخ** *Bloch* أن التابع الموجي العام الذي يحلُّ هذه المسألة يأخذ الشكل البسيط الآتي ويسمى **بتابع بلوخ الموجي**

$$\boxed{\psi_{\vec{k}}(\vec{r})=u_{\vec{k}}(\vec{r})\,e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}\,, \qquad (26\text{-}6)$$

يمتاز تابع بلوخ هذا بأن مطاله $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ تابع دوري بدورية شبيكة برافيه البلّورية:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r})=u_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}). \qquad (27\text{-}6)$$

يجب الانتباه وعدم الخلط بين $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ والكمون الدوريّ للشبكة البلّورية، $U(\vec{r})$. يُعزى وجود الدليل $\vec{k}$ إلى حقيقة أن التابع $u_{\vec{k}}(\vec{r})$، يمكن أن يتغيّر تبعاً للمتجه الموجي، $\vec{k}$.

وثمة طريقة أخرى للتعبير عن مبرهنة بلوخ، **تكمن في استخدام دوريّة الشبيكة البلّورية للتابع** $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ ووضع شرط المساواة الآتي:

$$\boxed{\psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R})=\psi_{\vec{k}}(\vec{r})\,e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}\,. \qquad (28\text{-}6)$$

قبل أن نثبت مبرهنة بلوخ سنذكر أحد أكثر نتائجها أهميةً:

- **الحل (26-6)** يشبه جداً حل الإلكترون الحر؛ فهو **موجة مستوية معدَّلة بتابع دوريّ بدوريّة الشبيكة البلّورية**؛ وهذه الموجة بحد ذاتها هي حقيقة مميزة، لأنها تعني أن الحالات الإلكترونية تتوزّع في كامل البلّورة، حتى وإن أدخلنا الكمون الدوريّ بدوريّة الشبيكة البلّورية! في الواقع، الكثافة الاحتمالية لإيجاد إلكترون **يمكن أن تتغيّر ضمن وحدة الخلية الواحدة، ولكنها متطابقة من أجل المواقع الموافقة في كل وحدة خلية** في الأجسام الصلبة. وهذا يعني أن الإلكترونات **تجول** في البلّورة **من دون أن ترتد** عن أيونات الشبيكة البلّورية على الإطلاق، ما يُعطي تفسيراً مباشراً لاحتمال أن يكون المسار الحر الوسطي طويلاً جداً وأطول بكثير من المسافة بين الأيونات.
- وفي حقيقة الأمر، إذا لم تتبعثر الإلكترونات في الفلز على الأيونات، فمن المتوقع أن تكون **المقاومة النوعية** لبلّورة فلزية دوريّتها مثالية، **مساويةً للصفر**. وسنرى لاحقاً أن مثل هذه الحالة موجودة فعلياً وسنناقش الآليات التي تجعل المقاومة النوعيّة محدودةً.

لإثبات صحة مبرهنة بلوخ نستخدم **أولاً**، كما في نموذج الإلكترون الحر، **بلورة مكعبة الشكل** طول ضلعها L وشروطاً حدّيةً دوريّةً مناسبةً. وعندها، **تُعطى القيم المسموحة** للمتجه الموجي، $\vec{k}$ ، بالعلاقة (6-5). **وثانياً** يمكن **كتابة كل حل** من حلول معادلة شرودنغر (6-1)، يتفق مع هذه الشروط الحدّيَّة، **كمجموع لموجات مستوية:**

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r})=\sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}\, \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \;, \tag{29-6}$$

حيث تُمثِّل $\vec{k}$ القيم الموافقة للشروط الحدّيَّة؛ وتُفرض المعاملات $c_{\vec{k}}$ بحيث تأخذ بالحسبان **تنظيم** *Normalization* التوابع الموجية. **وثالثاً يمكننا كتابة الكمون الدوري** بدوريّة الشبيكة البلّورية على شكل **سلسلة فورييه**، باستعمال متجهات الشبيكة المقلوبة، $\vec{G}$:

$$U(\vec{r})=\sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}}\, \mathrm{e}^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \;. \tag{30-6}$$

وطالما نرغب في أن يكون الكمون كميّة حقيقةً، فلا بد من أن نشترط تحقق المساواة الآتية:

$$U_{-\vec{G}}=U^{*}_{\vec{G}} \;. \tag{31-6}$$

يمكن الآن التعويض عن المنشورين في معادلة شرودنغر (6-1). وعندها يُصبح **حدّ الطاقة الحركية** من الشكل:

$$-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m_e}\psi_{\vec{k}}(\vec{r})=\sum_{\vec{k}}\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} c_{\vec{k}}\, \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \;, \tag{32-6}$$

وحدّ الطاقة الكامنة من الشكل:

$$\begin{aligned} U(\vec{r})\psi(\vec{r}) &= \left(\sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}}\, \mathrm{e}^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}\right)\left(\sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}\, \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\right)=\sum_{\vec{k}\vec{G}} U_{\vec{G}}\, c_{\vec{k}}\, \mathrm{e}^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \\ &= \sum_{\vec{k}'\vec{G}} U_{\vec{G}}\, c_{\vec{k}'-\vec{G}}\, \mathrm{e}^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \;. \end{aligned} \tag{33-6}$$

حيث استبدلنا **في الخطوة الأخيرة**، دليل المجموع $\vec{k}$ بالدليل $\vec{k}'=\vec{G}+\vec{k}$ **بهدف الحصول على نفس شكل الموجة المستوية**؛ كما في علاقة الطاقة الحركية. لقد سُمِح لنا "بإزاحة" الأدلة بمساعدة متجهات الشبيكة المقلوبة كما رغبنا، طالما أن المجموع يمتد على كل متجهات الموجة الموافقة للشروط الحدّيَّة، أمَّا متجهات الشبيكة المقلوبة، فمن الواضح أنها تُعدُّ مجموعات جزئية منها. إذا أردنا الآن إعادة تسمية الدليل $\vec{k}'$ في عبارة الطاقة الكامنة إلى $\vec{k}$ ، فيمكننا كتابة كامل معادلة شرودنغر بشكلٍ جديدٍ، كما يأتي:

$$\sum_{\vec{k}} \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left\{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}-E\right)c_{\vec{k}}+\sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}}\, c_{\vec{k}-\vec{G}}\right\}=0 \,. \tag{34-6}$$

بما أن الموجات المستوية مختلفة المتجه الموجي، $\vec{k}$ ، **متعامدة** *Orthogonal*، فإن كل معامل في المعادلة الأخيرة يجب أن يتلاشى لكي يتلاشى المجموع. وهكذا، تُختزل معادلة شرودنغر إلى جملة من المعادلات:

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}-E\right)c_{\vec{k}}+\sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}}\, c_{\vec{k}-\vec{G}}=0 \,. \tag{35-6}$$

بما أن المجموع (6-34) **يشمل كل المتجهات** الموجية، $\vec{k}$ ، المتفقة مع الشروط الحدّيَّة الدوريّة، **فيمكننا اختيار** $\vec{k}$ في المعادلة (6-35) **بحيث تقع في منطقة بريلوان الأولى**. تقنياً، المجموع بالنسبة للشبكة المقلوبة في

المعادلة (6-35) لانهائي. ولكن عملياً، يمكن وصف الكمون عادةً بعددٍ قليلٍ جداً من معاملات فوريه اللاصفرية، $U_{\vec{G}}$، بحيث يكون المجموع قصيراً جداً. وعندها تنتج من المعادلة (6-35) علاقة بين $c_{\vec{k}}$ والقيم $c_{\vec{k}-\vec{G}}$، تكون من أجلها المعاملات، $U_{\vec{G}}$، مختلفة عن الصفر $\left(U_{\vec{G}} \neq 0\right)$؛ ومن الواضح أنها ستكون معادلات متشابهة من أجل كل معامل من المعاملات $c_{\vec{k}-\vec{G}}$: فعلى سبيل المثال، إذا كانت $U_{\vec{G}'} \neq 0$، فيجب أن ندرس أيضاً المعادلة:

$$\left(\frac{\hbar^2\left|\vec{k}-\vec{G}'\right|^2}{2m_e}-E\right)c_{\vec{k}-\vec{G}'}+\sum_{\vec{G}}U_{\vec{G}}\,c_{\vec{k}-\vec{G}'-\vec{G}}=0\,. \tag{36-6}$$

إذن، تكمن المسألة هنا في إيجاد مجموعة من المعاملات؛ $c_{\vec{k}}$، و $c_{\vec{k}+\vec{G}}$، و $c_{\vec{k}-\vec{G}}$، الخ، التي تحل كل هذه المعادلات بآنٍ معاً. سنشرح ذلك في الفقرة اللاحقة.

إذن، إن مسألة حل معادلة شرودنغر الآن أُختزِلت إلى حل جملة من المعادلات؛ كالمعادلة (6-35)، والمعادلة (6-36)، الخ، من أجل كل متجه موجي، $\vec{k}$، واقع في منطقة بريلوان الأولى. فمن أجل متجه موجي، $\vec{k}$، معطى، تحوي هذه المعادلات فقط المعاملات؛ $c_{\vec{k}}$، و $c_{\vec{k}+\vec{G}}$، و $c_{\vec{k}-\vec{G}}$، الخ، التي تُعيِّنُ هذه المعاملات فقط. هذا يعني أنه من أجل $\vec{k}$ محدَّد، يحوي التابع الموجي (6-29) أيضاً، الحدود اللامتناهية بهذه المعاملات فقط، ولذلك، يمكن كتابتها بالشكل الآتي:

$$\psi_{\vec{k}}\left(\vec{r}\right)=\sum_{\vec{G}}c_{\vec{k}-\vec{G}}\;\mathrm{e}^{i\left(\vec{k}-\vec{G}\right)\vec{r}}\,. \tag{37-6}$$

والمعادلة الأخيرة تُكافئ المعادلة الآتية:

$$\boxed{\psi_{\vec{k}}\left(\vec{r}\right)=\mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\left(\sum_{\vec{G}}c_{\vec{k}-\vec{G}}\;\mathrm{e}^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}\right)}\,. \tag{38-6}$$

نُدرك الآن أن **الحد الواقع ضمن القوسين** في المعادلة الأخيرة هو **سلسلة فورييه** بالنسبة لكل متجهات الشبيكة المقلوبة، **ومن ثمَّ تابعٌ دوريٌّ** بدوريّة الشبيكة البلّورية؛ وبذلك نكون قد أثبتنا مبرهنة بلوخ.

نحصل من هذا البرهان مباشرةً على خاصية مهمة أخرى لتوابع بلوخ. فإذا أخذنا المعادلة (6-37) وأزحنا المتجه الموجي، $\vec{k}$، بمقدار متجه شبكة مقلوبة اختياري، $\vec{G}'$، نجد:

$$\psi_{\vec{k}+\vec{G}'}\left(\vec{r}\right)=\sum_{\vec{G}}c_{\vec{k}-\vec{G}+\vec{G}'}\;\mathrm{e}^{i\left(\vec{k}-\vec{G}+\vec{G}'\right)\vec{r}}=\sum_{\vec{G}''}c_{\vec{k}-\vec{G}''}\;\mathrm{e}^{i\left(\vec{k}-\vec{G}''\right)\vec{r}}\,, \tag{39-6}$$

حيث $\vec{G}''=\vec{G}-\vec{G}'$.

في كل الأحوال نُجري الجمع على كل متجهات الشبيكة المقلوبة، كما تعاملنا تماماً مع التابع $\psi_{\vec{k}}\left(\vec{r}\right)$ الذي بدأنا منه. ولهذا السبب، يمكننا كتابة المساواة الآتية:

$$\psi_{\vec{k}+\vec{G}'}=\psi_{\vec{k}}\left(\vec{r}\right), \tag{40-6}$$

وعند التعويض عنها في معادلة شرودنغر نجد أن:

$$E\left(\vec{k}+\vec{G}'\right)=E\left(\vec{k}\right). \tag{41-6}$$

دوريّة الكمون في الفراغ الحقيقي تُفسِّر دوريّة الحلول في الفراغ المقلوب، وهذا ما رأيناه أيضاً من أجل اهتزازات الشبيكة البلّورية.

4-6 نموذج الإلكترون شبه- الحر Nearly Free Electron Model

لقد سمح لنا إثبات مبرهنة بلوخ بإعادة كتابة معادلة شرودنغر (6-35) بشكلٍ آخر أيضاً. من الملفت للنظر أن كل ما نحتاج فعله **لتعيين التوابع الموجية الإلكترونية وطاقاتها** من أجل أي جسم صلب ثلاثي البعد **يكمن في إيجاد المعاملات الصحيحة**، $c_{\vec{k}}$، **على فرض أننا نعرف الكمون مسبقاً**. وطبعاً الصعوبة الفعلية هنا، تكمن في عدم معرفتنا للكمون من أجل أجسام صلبة حقيقة.

ولكن من المفيد جداً، حل المعادلة (6-35) من أجل جسم صلب ببعد واحد، وبثابت شبكة بلّورية، a، على فرض وجود كمون بسيط. والشبيكة المقلوبة هنا مشمولة "بمتجهات" بطول يساوي $g = 2\pi / a$، **ويمكن كتابة الكمون** على شكل متسلسلة فورييه بالشكل الآتي:

$$U(x) = \sum_n U_n \, e^{ingx} = U_0 \, e^0 + U_1 \, e^{igx} + U_{-1} \, e^{-igx} + \sum_{n\neq 0,\pm 1} U_n \, e^{ingx} , \qquad (42\text{-}6)$$

حيث تجري عملية الجمع على جميع الأعداد الصحيحة.

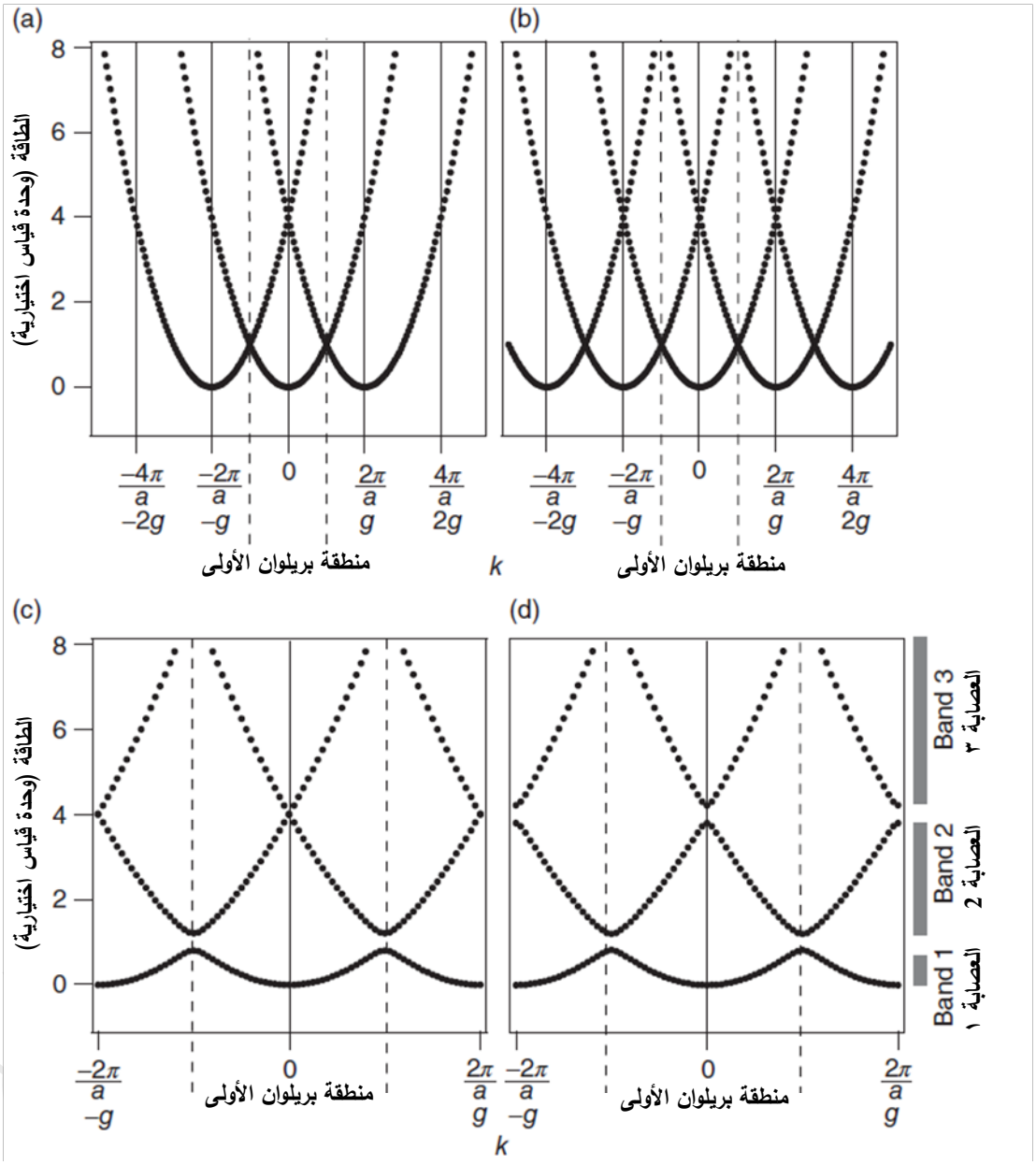
سنستعمل هنا كموناً بسيطاً جداً: يمكن وضع الحدّ U_0 مساوياً للصفر، لأن انزياحاً ثابتاً للكمون لا يُغيِّر شيئاً باستثناء الانزياح الثابت للقيم الذاتية للطاقة. المعاملات التي سنحتفظ بها هي $U_1 = U_{-1}$ فقط، ونرمز لها بالرمز U.

نبدأ باستعمال معامل، U، صغيرٍ جداً. عملياً، هذا يعني أننا نعالج **إلكترونات حرة**، ولكن بوجود تناظر للشبيكة البلّورية: فمن أجل k معطى، يمكننا كتابة الكثير من المعادلات على شاكلة المعادلة (6-35)، **وما نطلبه هنا، هو** أن تختلف المعاملات c_k، و c_{k-g}، و c_{k+g} عن الصفر **ليس أكثر**، بحيث نحصل على جملة مكونة من ثلاث معادلات. في الوقت الراهن لا يوجد أساس لهذه الحالة، ولكننا ندرس تبعات إدخال عدد كبير من المعاملات والمعادلات في المسألة المطروحة. إذْ نحصل على جملة المعادلات الآتية:

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{\hbar^2 (k-g)^2}{2m_e} - E\right) c_{k-g} + U\, c_k = 0 , \\
&\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - E\right) c_k + U\, c_{k-g} + U\, c_{k+g} = 0 , \qquad (43\text{-}6) \\
&\left(\frac{\hbar^2 (k+g)^2}{2m_e} - E\right) c_{k+g} + U\, c_k = 0 .
\end{aligned}$$

وهذه جملة خطّيّة من المعادلات لها ثلاثة حلول من أجل كل قيمة للمتجه الموجي، k، يوضحها الشكل (6-9a): حصلنا على ثلاثة **قطوع مكافئة** *Parabolas* **مُطابقة لنتيجة الإلكترون الحر** التي يوضحها الشكل (6-3). القطوع المكافئة **متمركزة في نقاط الشبيكة المقلوبة** 0 و g و $-g$. والدوريّة الناتجة متوقعة من المعادلة (6-41). المسألة الواضحة هنا تكمن فقط في عدم وجود قطوع مكافئة متمركزة من أجل متجهات الشبيكة المقلوبة من مراتب أعلى؛ مثل $2g$ و $-2g$، وهذا ناتج في واقع الأمر من حقيقة استعمالنا لثلاثة معاملات وثلاث معادلات فقط في الجملة (6-43). يمكننا توسيع الجملة (6-43) لتشمل خمس معادلات بخمسة معاملات من خلال دراسة المعاملين c_{k-2g} و c_{k+2g} أيضاً، والشكل (6-9b) يوضح نتيجة هذا الحساب: جوهرياً هي نفسها، كما في الشكل (6-9a)، مع فارقٍ يكمن في أنه لدينا الآن خمسة قطوع مكافئة متمركزة عند 0 و g و $-g$ و $2g$ و $-2g$

(ولكن لا توجد في واقع الحال قطوع مكافئة متمركزة من أجل متجهات الشبيكة المقلوبة من مراتب أعلى منها). نرى أن لإهمال المعاملات من مراتب أعلى **عاقبتان** في الحالة الراهنة: **لم نحصل** على النتيجة الصحيحة **خارج** حدود منطقة بريلوان الأولى **ولم نحصل** على النتيجة الصحيحة في منطقة بريلوان الأولى **عند الطاقات العالية**، لأنه ينقصنا قطوع مكافئة من **مناطق** بريلوان المجاورة **التي** تُختزل إلى منطقة بريلوان الأولى. وفي كل الأحوال



الشكل (6-9): الحالات الإلكترونية في نموذج الإلكترون شبه الحر من أجل متسلسلة أحادية البعد بطول وحدة الخلية a.

(a) حلول المعادلات الثلاث (6-43) من أجل $U=U_1=U_{-1}$؛

(b) حلول خمسة معادلات مشابهة لـ (6-43) من أجل $U=U_1=U_{-1}$؛

(c) نفس (b) ولكن من أجل قيمة كبيرة لـ U؛

(d) نفس (b) ولكن من أجل قيم كبيرة لكل من $U_1=U_{-1}$ و $U_2=U_{-2}$.

ترمز القطع العريضة الرمادية الغامقة لإمكانية وجود مجالات التغير شبه المستمر (عصابات). توجد بين هذه المجالات فجوات طاقة.

النتيجة مشابهة جداً لنتيجة الإلكترون الحر، ولكنها تُحقق أيضاً مطلب التناظر (6-41) الذي تفرضه الشبيكة البلّورية، على الأقل إلى مدى معيّن. إذا ركّزنا على منطقة بريلوان الأولى فقط، فإن الدوريّة (6-41) تؤدي إلى أن القطوع المكافئة، تبدو كما هي، **معكوسةً** عند حد منطقة بريلوان، بحيث تُعدُّ عصابة الطاقة الدنيا الثانية في منطقة بريلوان الأولى في حقيقة الأمر عصابة الطاقة ذاتها الموجودة في المنطقة الأولى، ولكنها متشكّلة في المنطقة المجاورة.

ماذا يحدث إذا أخذنا الآن كمون الشبيكة البلّورية، U، بالحسبان أو بالأحرى إذا أخذنا قيماً أكبر للكمون U في الدراسة؟. يظهر في الشكل (6-9c) الذي يُكرر حالة خمس معادلات من نوع المعادلة (6-35):

- **تكمن** النتيجة الرئيسة لوجود كمون شبيكة بلّورية، U، محدود **في اتساع** فجوات الطاقة Gaps بين القطوع المكافئة **عند حدّ منطقة بريلوان**؛
- والحالات الطاقية الأخرى لا تتأثر كثيراً وتبدو مشابهة جداً لحالات الإلكترون الحر. ومع ذلك يُعدُّ هذا الاتساع بمثابة اختلافٍ أساسي عن نموذج الإلكترون الحر، لأنه يعني أن الجسم الصلب لم يعدْ يتصف باستمرارية الحالات من الطاقة الأدنى إلى اللانهاية. في الواقع، نحصل في هذه الحالة على **فجوة عصابة طاقة** *Band Gap*، تُعدُّ مجالاً من الطاقات الخالية تماماً من الحالات الكمومية.
- يوضح الشكل (6-9d) مفعول أو نتائج مساهمات الكمون من مراتب أعلى من تلك المأخوذة في الشكل (6-9b)، حيث لم يتمّ اختيار الكمون $U_1 = U_{-1}$ وحسب، بل الكمون $U_2 = U_{-2}$ أيضاً، ليكون له قيمة محدودةً.
- الفعل الرئيس لوجود الكمون $U_2 = U_{-2}$ بقيمة محدودة **يكمن في اتساع إضافي** للفجوة الطاقية، ولكن الآن عند نقاط تقاطع القطوع المكافئة **عند طاقات أعلى** في **مركز** منطقة بريلوان $(k = 0)$.

بشكل عام، **يُقدِّم حلُ** جملةٍ من المعادلات المشابهة للمعادلة (6-43) ***n* قيمةً ذاتيةً للطاقة من أجل كل قيمة للعدد الموجي**، k، أو n علاقةً من النوع $E_n(k)$:

- **يشمل *n* كل الأعداد الصحيحة الموجبة و *k* كل القيم المتفقة مع الشروط الحدّيّة الدوريّة.**
- العلاقات $E_n(k)$، هي **علاقات تبدد** *Dispersion* من أجل الحالات الإلكترونية **وتسمى عادةً بنية عصابات الطاقة الإلكترونية** *Electronic Band Structure* للجسم الصلب.

وفي هذا السياق، يؤدي العدد n دور **دليل عصابة طاقةٍ**؛ فعلى سبيل المثال، نرى في الشكل (6-9d) أخفض عصابتي طاقة وجزءاً من عصابة الطاقة الثالثة.

يمكن أن يبقى تفسير المتجه، $\vec{k}$، على أنه **المتجه الموجي لموجة بلوخ**، غير أنه بمقدورنا إظهاره أيضاً؛ على أنه **عدد كوانتي للحالات الإلكترونية** في تشابه تام مع دور $\vec{k}$ في حالة اهتزازات الشبيكة البلّورية. وبالمقارنة مع حالة الفيزياء الذريّة، يُمثِّل n العدد الكوانتي الرئيس الذي يُحدِّد الطبقة (القشرة) الحاوية على الإلكترونات. وهناك عددان كوانتيان آخران هما l و m، يُمثِّلان متحولي التوابع التوافقية الكروية التي تصف الجزء الزاوي؛ وفي هذا السياق، l و m عددان كوانتيان مرتبطان بالتناظر الكروي للذرة. يُعطى التناظر في جسم صلب بثابت الشبيكة البلّورية ويمكن إظهار $\vec{k}$ فيه؛ بمثابة العدد الكوانتي المرتبط بهذا التناظر.

أصبح لدينا الآن تفسيران مختلفان لـ $\vec{k}$: إذْ يمكن أن يبدو؛

- كمتجهٍ موجيٍ لموجة بلوخ أو كعدد كوانتي يصف الحالة التي تحوي الإلكترون.
- من المهم أيضاً تفسير $\hbar\vec{k}$ على أنه اندفاع الإلكترونات، كما في حالة الإلكترونات الحرة، ولكن هذا ليس صحيحاً؛ إذْ يمكن التأكد من ذلك بسهولة: نطبِّق مؤثر كمية الحركة، $-i\hbar\vec{\nabla}$، على تابع بلوخ (6-26)، فنحصل على المساواة الآتية:

$$-i\hbar\vec{\nabla}\,\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \hbar\vec{k}\,\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) - e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\; i\hbar\vec{\nabla}u_{\vec{k}}(\vec{r}). \qquad (44\text{-}6)$$

نرى هنا أن $\hbar\vec{k}$ مجرد قيمة خاصة للاندفاع عندما $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ **ثابت**، أي عندما يُمثِّل تابع بلوخ موجة إلكترونية حرة:

✓ في الواقع، أصبح معلوماً لنا أن $\hbar\vec{k}$ **لا يمكن أن يكون اندفاعاً لموجة بلوخ** لأن الحالات لا تتغيّر إذا أضفنا أو اختزلنا متجه شبكة مقلوبة (راجع المعادلتين (6-40) و (6-41))، وهو الشيء ذاته الذي رأيناه عند دراستنا للفونونات أيضاً.

✓ ومع ذلك، يبقى المقدار $\hbar\vec{k}$ **كميّةً مفيدةً**، لأن قواعد الانحفاظ من أجل $\vec{k}$ تُطبَّق على عمليات التبعثر في الأجسام الصلبة.

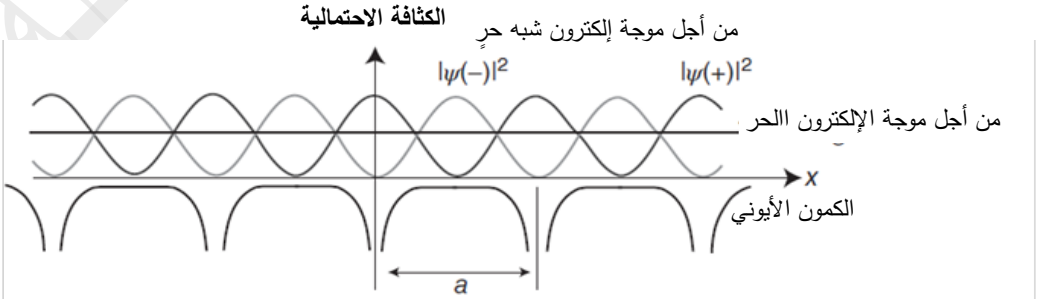
✓ فبدلاً من "الاندفاع" البسيط، تسمى الكمية $\hbar\vec{k}$، **الاندفاع البلّوري** *Crystal Momentum*. خلافاً للاندفاع العادي الذي يكون مُصاناً تماماً، يمكن للاندفاع البلّوري أن يُصان فقط **في** إطار متجه الشبيكة المقلوبة.

✓ ولندرس بمثابة مثال، عملية، يتبعثر فيها إلكترون طاقته E ومتجهه الموجي $\vec{k}$ بامتصاص فونون طاقته $\hbar\omega$ واندفاعه $\vec{q}$. يمتلك الإلكترون المتبعثر طاقةً $E+\hbar\omega$، ومتجهاً موجياً $\vec{k}+\vec{q}+\vec{G}$. ومن ثمَّ يكون لدينا انحفاظ للاندفاع البلّوري (أو مجموع المتجه الموجي) المشابه جداً لانحفاظ الاندفاع. سنفهم معنى وقيمة $\vec{k}$ بشكل أفضل عند دراستنا انتقال الطاقة الكهربائية عبر **حالات بلوخ**.

يمكن جعل ظهور فجوات الطاقة عند حدّ منطقة بريلوان قابلاً للتصديق أو موثوقاً ببرهان بسيط جداً:

لندرس ارتحال إلكترونٍ حرٍ **بشكلٍ عمودي على مجموعة مستويات بلورية**، التباعد فيما بينها يساوي a: إذا كان x الاتجاه العمودي على المستويات هذه البلّورية، فإن الإلكترون يمتلك **التابع الموجي** $\psi(x)\propto e^{ikx}$ في ذاك الاتجاه، بمعنى أنه يسلك سلوكاً مشابهاً لسلوك موجة مستوية بطول موجة، يساوي $\lambda = 2\pi/k$؛

ومثل هذا التابع يُحقق **شرط براغ** (3-1) من أجل قيمة لـ k؛ $k = n\pi/a$. وهذا يعني أن الشبيكة البلّورية تعكس



الشكل (6-10): تفسير كيفي لاتساع فجوات الطاقة عند حدّ بريلوان. حيث يُظهر الشكل الكثافات الاحتمالية لموجتين إلكترونيتين مستقرتين ممكنتين بعد موجي k يوافق حد المنطقة π/a. وهذه الكثافات إمّا تراكمية وإمّا مستنفدة في جوار الألباب الأيونية مقارنةً بموجة الإلكترون الحر التي تمتلك كثافة احتمالية ثابتة.

الموجة بزاوية ما.

بما أن الجسم الصلب كبير جداً، فإن مطال الموجة المنعكسة سيكون في نهاية المطاف كمطال الموجة الواردة، يكون **للتابع الموجي الكليّ** الشكل $\psi(x) \propto e^{ikx} + A\, e^{-ikx}$ بطويلة مطال تساوي الواحد، $|A| = 1$.

إن التناظر اليساري/ اليميني للبلّورة المُفترض توافره هنا، يستوجب أن يكون المطال، A، حقيقي ولذلك ثمة **نتيجتان محتملتان** مُمثلتان بالتابعين الموجيين:

$$\psi(+) \propto e^{i(\pi/a)x} + e^{-i(\pi/a)x} = 2\cos\left(\frac{\pi}{a}x\right), \tag{45-6}$$

$$\psi(-) \propto e^{i(\pi/a)x} - e^{-i(\pi/a)x} = 2i\sin\left(\frac{\pi}{a}x\right). \tag{46-6}$$

وكلتاهما تُمثّلان موجات إلكترونية واقفة.

تتزاح كثافتهما الاحتمالية $|\psi(+)|^2$ و $|\psi(-)|^2$ بالنسبة للكمون الأيوني الموجب، كما في الشكل (10-6):

- يُظهر التابع الموجي $\psi(+)$ تراكماً للاحتمالية بجوار القلوب الأيونية،
- في حين يُظهر التابع الموجي $\psi(-)$ استنفاداً لها بذلك الجوار.
- ولذلك، يمتلك $\psi(+)$ طاقة أدنى من تلك التي يمتلكها $\psi(-)$ على الرغم من أن لكليهما المتجه الموجي ذاته، $k = n\pi/a$.
- ومن ثمَّ، يوافق التابعان الموجيان $\psi(+)$ و $\psi(-)$ الحلّ **تحت** الفجوة الطاقية **وفوقها** تماماً عند حدّ منطقة بريلوان، على الترتيب.
- نلاحظ أن هاتين الكثافتين الاحتماليتين مختلفتان تماماً عن حالة موجة إلكترون حرٍ، حيث كانت الكثافة الاحتمالية، $|\psi|^2$، ثابتة.

توصلنا عند دراسة اهتزازات الشبيكة البلّورية إلى أن سرعة المجموعة لأمواج الشبيكة البلّورية تُعطى بالتغيّر $d\omega/dk$ حيث ω تواتر الموجة و k المتجه الموجي. ولهذه العلاقة سلوك عام في نظرية الأمواج، ويمكن تبيان صلاحيتها من أجل موجات بلوخ أيضاً. ومن المناسب هنا كتابتها بالشكل الآتي:

$$\upsilon_g = \frac{d\omega(k)}{dk} = \frac{1}{\hbar}\frac{dE(k)}{dk}. \tag{47-6}$$

وبتعبير آخر، تُعطى سرعة المجموعة **بميل** *Slope* العصابات الطاقية.

فإذا درسنا الآن الشكلين (9c-6) و (9d-6) نجد أن سرعة المجموعة، للعصابات الطاقية بكمون دوريّ محدود، **تساوي الصفر عند حدود منطقة بريلوان**. وهذا يعني أنه لدينا في الحالة الراهنة، موجات واقفة، وهذا ما يتفق تماماً مع قمنا بإثباته. لا بد من ملاحظة أن سرعة المجموعة المساوية للصفر يجب أن تكون كذلك في الميكانيك الكوانتي. فإذا استطعنا قياس السرعة υ_g من أجل رزمة موجية إلكترونية عند حدّ منطقة بريلوان، فإن القيمة المتوقعة يجب تكون صفراً؛ ولذلك لا يمكننا القول فيما إذا انتقلت الرزمة نحو الطرف اليمين أو الطرف الأيسر، ولكن هذا لا يعني أن الإلكترون لا يتحرك، فالقيمة المتوقعة من أجل الطاقة الحركية ليست صفراً.

5-6 نموذج الارتباط الشديد Tight-Binding Model

لقد بدأنا هذا الفصل بمناقشة نموذج وصفي للبنية الإلكترونية لأجسام صلبة تتجمّع فيها مستويات الطاقة الذرية (لعدد كبير جداً من الذرات التي كوَّنت هذه الأجسام) لتشكيل عصابة مستمرة من الحالات؛ إلاَّ أننا تخلّينا عن هذا التوصيف وتعاملنا مع الإلكترونات على أنها **حرة– تماماً** *Free Electrons* أولاً ثمَّ **شبه– حرةٍ** *Nearly Free Electrons* ثانياً. فعلياً، أدى ذلك إلى **توزعٍ شبه مستمرٍ** *Quasi-continuous* لمستويات الطاقة بفجوات تفصل فيما بينها. نعود الآن إلى التوصيف الذي يبدأ بالحالات الذرية من خلال تصميم تابع موجة بلوخ **بتركيبٍ خطّيٍّ لمدارات ذرية** *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO)؛ تُعرف هذه الطريقة **بتقريب الرابطة الشديدة** *Tight-Binding*.

- يُعدُّ تقريب الإلكترون شبه– الحر الذي قمنا بدراسته في الفقرة الأخيرة أكثر من نقطة انطلاق طبيعية لوصف المعادن،
- في حين يُعدُّ تقريب الرابطة الشديدة نقطة الانطلاق الأساسية من أجل البلّورات المترابطة تساهمياً أو من أجل الإلكترونات الأكثر تموضعاً في المعادن، كالإلكترونات d في المعادن الانتقالية.
- وفي نهاية المطاف، كلا التقريبين جيدان وصقلهما يؤدي إلى نتائج مُرضية بعض الشيء. إلاَّ أن دراسة تقريب الرابطة الشديدة هنا تسمح لنا بالحصول على نظرةٍ أكثر عمقاً لمعنى بنية العصابات الطاقية للأجسام الصلبة.

ندرس تقريب الرابطة الشديدة بأبسط أشكاله، إذْ نبدأ من هاملتون الذرات التي تؤلِّف الجسم الصلب (بدراسة نوع واحد فقط من الذرات بغرض التبسيط)، والذي يُعطى بالشكل الآتي:

$$H_{\text{at}} = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m_e} + V_{\text{at}}(\vec{r}), \qquad (48\text{-}6)$$

حيث V_{at} الكمون الذري– أحادي الإلكترون.

تمتلك الذرات سويات طاقة مختلفة، E_n، وتوابع موجية موافقة لها. عندما نجمع الذرات مع بعضها بعضاً ككل، لتشكِّل جسماً صلباً، نتوقع أن تتحوَّل كل سوية طاقية إلى عصابة طاقية في الجسم الصلب. يمكننا على سبيل المثال العودة إلى ذرات الـ Na التي تعرَّفنا عليها في بداية هذا الفصل ودراسة العصابة الطاقية الحاصلة من الحالة 3s ذات الطاقة E_{3s} والتابع الموجي $\phi_{3s}(\vec{r})$.

إذا كان لدينا ذرة في كل نقطة من النقاط $\vec{R}$ الواقعة على طول شبكة براڤيه، فيمكننا كتابة الهاملتون من أجل الجسم الصلب بالشكل الآتي:

$$\boxed{H_{\text{sol}} = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m_e} + \sum_{\vec{R}} V_{\text{at}}(\vec{r}-\vec{R}) = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m_e} + V_{\text{at}}(\vec{r}) + \sum_{\vec{R}\neq 0} V_{\text{at}}(\vec{r}-\vec{R}).} \qquad \textbf{(49-6)}$$

- الحد الأول هو الطاقة الحركية للإلكترون **المفرد** الذي ندرسه؛
- الحد الثاني هو مجموع الكمونات الذرية لجميع الذرات في الجسم الصلب. وللكمون في هذا الهاملتون دوريّة الشبيكة البلّورية، كما يجب.
- يُظهر الطرف الأيمن من المعادلة أنه يمكننا تقسيم هذه الكمون، بأي طريقة نريدها، فعلى سبيل المثال: إلى **كمون الذرة الواقعة في المبدأ**، $V_{\text{at}}(\vec{r})$، **وكمون باقي الجسم الصلب**.

- يمكن التعبير عن ذلك أيضاً بالكتابة الآتية:

$$H_{\text{sol}} = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m_e} + V_{\text{at}}(\vec{r}) + v(\vec{r}) = H_{\text{at}} + v(\vec{r}), \qquad (50\text{-}6)$$

حيث

$$v(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}\neq 0} V_{\text{at}}(\vec{r} - \vec{R}). \qquad (51\text{-}6)$$

يمكن أن تظهر المعادلة (50-6) بمثابة هاملتون من أجل ذرة تقع في المبدأ مضاف إليه كمون تصحيح ما ناتج من كل الذرات الأخرى.

لندرس الحالة التي تكون فيها الذرات بعيدة جداً عن بعضها البعض. في هذه الحالة، يمكننا محاولة استعمال التوابع الموجية، $\phi_n(\vec{r})$، العائدة لسويات الطاقة الذرية، E_n، لحساب القيم الخاصة الطاقية للجسم الصلب. نحصل عندها على المعادلة الآتية:

$$\int \phi_n^*(\vec{r})\, H_{\text{sol}}\, \phi_n(\vec{r})\, d\vec{r} = \int \phi_n^*(\vec{r})\, v(\vec{r})\, \phi_n(\vec{r})\, d\vec{r} = E_n - \beta\,, \qquad (52\text{-}6)$$

حيث β مقدار **انزياح** صغير للسوية الطاقية الذرية **ينتج** من وجود كمونات الذرات الأخرى.

- إذا كانت الذرات بعيدة عن بعضها البعض كفايةً، فإن $\beta = 0$، لأن التابع الموجي $\phi_n(\vec{r})$ سيتناقص حتى الصفر قبل أن يُصبح الكمون الناتج عن الذرات المجاورة عند الموقع $\vec{R} \neq 0$ أكبر من الصفر بشكلٍ ملحوظٍ.
- نرى بسهولة أن التابع الموجي الذري المتمركِّز في أي موقع آخر، $\vec{R}$، سيكون حلاً لمعادلة شرودنغر أيضاً من أجل الهاملتون (6-49):

لفعل ذلك، علينا فقط إعادة كتابة هاملتون بحيث يكون متمركِّزاً على الذرة في الموقع $\vec{R}$ مُضافاً إليه الكمون الناتج من كل الذرات الأخرى. وهكذا نجد أن نتيجة هذه المعالجة تكمن في الآتي:

من أجل جسم صلب مؤلف من N ذرة، نحصل على ***N* حلاً منطبقاً** *Degenerate Solution* من أجل **كل قيمة طاقية خاصة للهاملتون الذّري**. بالطبع، هذا ما كان متوقعاً، طالما أن الذرات تكون بعيدة جداً عن بعضها البعض بحيث لا تتأثر فيما بينها. و"بنية عصابات الطاقة" الناتجة ستتألف من "عصابات" عند الطاقة E_n من دون أي تبدد.

ندرس الآن حالةً أكثر أهميةً، تمتاز بوجود بعض التآثر بين الذرات المتجاورة. ومن أجل ذلك، نكتب التابع الموجي للجسم الصلب؛ **كتركيب خطّيّ للتوابع الموجية الذّرية** في كل موقع، $\vec{R}$، من مواقع الشبيكة البلّورية:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} c_{\vec{k},\vec{R}}\, \phi_n(\vec{r} - \vec{R}). \qquad (53\text{-}6)$$

حيث $1/\sqrt{N}$ عامل التنظيم

✓ ستتضح فائدة عامل التنظيم لاحقاً ثمَّ أن المعاملات $c_{\vec{k},\vec{R}}$ لم تُعيَّن بعد؛ فهي ستتعلق بالمتجه الموجي، $\vec{k}$.

✓ واستخدام التوابع الموجية الذّرية، $\phi_n(\vec{r} - \vec{R})$، هنا قد لا يكون صحيحاً تماماً، لأن وجود ذرات أخرى يمكنه أن يُعدِّل هذه التوابع الموجية قليلاً.

وفي الحالة الراهنة نُفضِّل صرف النظر عن ذلك بغرض التبسيط.

تُعيَّن المعاملات $c_{\vec{k},\vec{R}}$ الآن من الشرط (6-53) **الذي يشترط أن يسلك التابع الموجي للجسم الصلب، $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$، سلوك موجة بلوخ، إذا كانت حلاً للمعادلة** (6-49). يمكن الحصول على ذلك باختيار المعاملات بحيث تتحوَّل المعادلة (6-53) إلى الشكل الآتي:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\vec{R}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\,\phi_n(\vec{r}-\vec{R}), \tag{54-6}$$

حيث يأخذ $\vec{k}$ القيم التي تسمح بها الشروط الحدّيّة الدوريّة (6-5).

يُحقق التابع الموجي (6-54) شروط بلوخ بالشكل المنصوص عليه في المعادلة (6-28)، لأن:

$$\begin{aligned}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}')&=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\vec{R}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\,\phi_n(\vec{r}-\vec{R}+\vec{R}')\\&=\frac{1}{\sqrt{N}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'}\sum_{\vec{R}}e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}-\vec{R}')}\,\phi_n(\vec{r}-(\vec{R}-\vec{R}'))\\&=\frac{1}{\sqrt{N}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'}\sum_{\vec{R}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''}\,\phi_n(\vec{r}-\vec{R}'')=e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'}\,\psi_{\vec{k}}(\vec{r}),\end{aligned} \tag{55-6}$$

حيث $\vec{R}''=\vec{R}-\vec{R}'$.

نستخدم الآن التابع الموجي (6-55) لحساب بنية عصابة الطاقة المطلوبة، $E(\vec{k})$، باستخدام الطريقة ذاتها التي تُستخدم من أجل **جزيء الهيدروجين**.

نفرض في الوقت الراهن، أن التوابع الموجية **مستنظمة** بحيث أن:

$$E(\vec{k})=\int\psi^*_{\vec{k}}(\vec{r})\,H_{\text{sol}}\,\psi_{\vec{k}}(\vec{r})\,d\vec{r}=\frac{1}{N}\sum_{\vec{R},\vec{R}'}e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}-\vec{R}')}\int\phi^*_n(\vec{r}-\vec{R}')\,H_{\text{sol}}\,\phi_n(\vec{r}-\vec{R})\,d\vec{r}, \tag{56-6}$$

- حيث يجري كلا المجموعين على كل المواقع (العُقَد) البلّورية،
- وعلى الرغم من أن الجسم الصلب الذي نقصده هو جسم محدود، فيجب أن يبقى جسماً صلباً في سياق الشروط الحدّيّة الدوريّة؛ بمعنى، حتى وإن اقتربنا من "سطح" من سطوحه، يجب أن يستمر الجسم الصلب دورياً من الجهة المقابلة لهذا السطح.
- ولذلك كل المجاميع من أجل اختيار معيّن لـ $\vec{R}'$ تبقى نفسها ويمكننا التخلص من عملية الجمع المضاعف بالإقرار بأنه لدينا N جمعاً من هذه المجاميع.

فإذا وضعنا اختيارياً $\vec{R}'=0$، نحصل على المعادلة الآتية:

$$E(\vec{k})=\sum_{\vec{R}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\int\phi^*_n(\vec{r})\,H_{\text{sol}}\,\phi_n(\vec{r}-\vec{R})\,d\vec{r}\,. \tag{57-6}$$

وباستخدام المعادلة (6-52) نستطيع كتابة العلاقة الأخيرة بالشكل الآتي:

$$\boxed{E(\vec{k})=E_n-\beta+\sum_{\vec{R}\neq0}e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\int\phi^*_n(\vec{r})\,H_{\text{sol}}\,\phi_n(\vec{r}-\vec{R})\,d\vec{r}\,.} \tag{58-6}$$

يمكن الآن تجزئة التكامل في المعادلة (6-58) مع الأخذ بالحسبان المعادلة (6-50) إلى الشكل الآتي:

$$\begin{aligned}&\int\phi^*_n(\vec{r})\,H_{\text{sol}}\,\phi_n(\vec{r}-\vec{R})\,d\vec{r}\\&=E_n\int\phi^*_n(\vec{r})\,\phi_n(\vec{r}-\vec{R})\,d\vec{r}+\int\phi^*_n(\vec{r})\,v(\vec{r})\,\phi_n(\vec{r}-\vec{R})\,d\vec{r}\,.\end{aligned} \tag{59-6}$$

- وهنا يُهمل عادةً التكامل الأول في الطرف الأيمن من المعادلة الأخيرة، لأنه يحوي تابعين موجيين في عقدتين بلوريتين مختلفتين وهما يتراكبان بشكلٍ ضعيفٍ؛
- والتكامل الثاني في الطرف الأيمن صغير أيضاً ولنفس السبب، ولكنه عادةً **ليس صغيراً جداً**، لأن الكمون $v(\vec{r})$ يتناقص إلى الصفر بسرعة أقل عندما يبتعد عن $\vec{R}$، **ولهذا السبب، يتزايد** $v(\vec{r})\phi_n(\vec{r}-\vec{R})$ **في منطقة تراكبه مع** $\phi_n^*(\vec{r})$.

نُدخل الآن الرمز الآتي إلى المعادلة (6-59):

$$\gamma(\vec{R}) = -\int \phi_n^*(\vec{r})\, v(\vec{r})\, \phi_n(\vec{r}-\vec{R})\, d\vec{r}\,, \qquad (6\text{-}60)$$

فنحصل على العلاقة النهائية الآتية من أجل بنية عصابة الطاقة استناداً إلى المعادلة (6-58):

$$\boxed{E(\vec{k}) = E_n - \beta - \sum_{\vec{R}\neq 0} \gamma(\vec{R})\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}\,. \qquad (6\text{-}61)$$

تصف هذه المعادلة كيفية تحوّل السويات الذّريّة، E_n، **إلى عصابة طاقية عند انتظام الذرات في شبكة بلوريّة.**

نُعيِّن الآن بنية عصابات الطاقة هذه لسلسلة ذرية أحادية– البعد، بثابت شبكة a، على فرض أن العصابة الطاقية تنتج من المدارات الذّريّة-s ذات الطاقة E_s:

- عملياً، تتطلب المعادلة (6-61) إجراء الجمع على كل المواقع (العقد) البلّورية، ولكن طالما أن التوابع الموجية تتناقص بسرعة كبيرة جداً بعيداً عن موقع، $\vec{R}$، تمركزها، يكون كافياً إهمال كل المساهمات في عملية الجمع– هذه المساهمات التي تتضمن متجهات شبكة بلّورية أكبر من وحدة خلية واحدة بعيداً عن المبدأ.
- بهذا الشكل، نجد أن عملية الجمع في المعادلة (6-61) **تقتصر فقط على أقرب المجاورات لذرةٍ**، عند $+a$ و $-a$.
- أضف إلى ذلك، بما أن **التوابع الموجية الذّريّة-s متناظرة كروياً**، فإن $\gamma_s = \gamma(-a) = \gamma(a)$، ومن ثمَّ نستطيع كتابة المعادلة الآتية:

$$E_s(\vec{k}) = E_s - \beta_s - \gamma_s\left(e^{ika} + e^{-ika}\right) = E_s - \beta_s - 2\gamma_s \cos ka\,, \qquad (6\text{-}62)$$

حيث β_s هي قيمة β المحسوبة من أجل هذه العصابة-s.

هذه النتيجة الممثلة بالمعادلة (6-62) هي العصابة الطاقية الأدنى المرسومة في الشكل (6-11):

- فالعصابة-s تملك أدنى طاقة عند النقطة $k=0$ وأقصى طاقة عند النقطة $k=\pi/a$، أي أنها تقع في حدود منطقة بريلوان الأولى.
- نلاحظ أن التبدد الذي يظهر في الشكل (6-11)، وبطبيعة الحال في المعادلة (6-62)، مشابهٌ جداً للعصابة الطاقية الأدنى المحسوبة في تقريب الإلكترون شبه– الحر، في الشكل (6-9d)، بصرف النظر عن طريقة حسابها المختلفة كلياً.
- مركز العصابة-s هنا منزاح عن الطاقة الذّريّة E_s بمقدار $-\beta_s$، وعادةً يكون هذا الانزياح صغيراً جداً.

يُعدُّ تعميم هذه النتجة لتشمل سويات طاقة ذريّة أخرى بسيطاً، والشكل (6-11) يوضح أيضاً نتيجة الحساب من أجل العصابة الطاقية التالية، الناتجة من **السوية الذّريّة-p**. ونرى مرةً أخرى، أن هذه العصابة مشابهة جداً لنتيجة تقريب الإلكترون شبه– الحر، التي يوضحها الشكل (6-9d).

وجدنا هنا **أيضاً** فجوة عصابة طاقية عند النقطة $k=\pi/a$: تُحدد أبعاد هذه الفجوة:

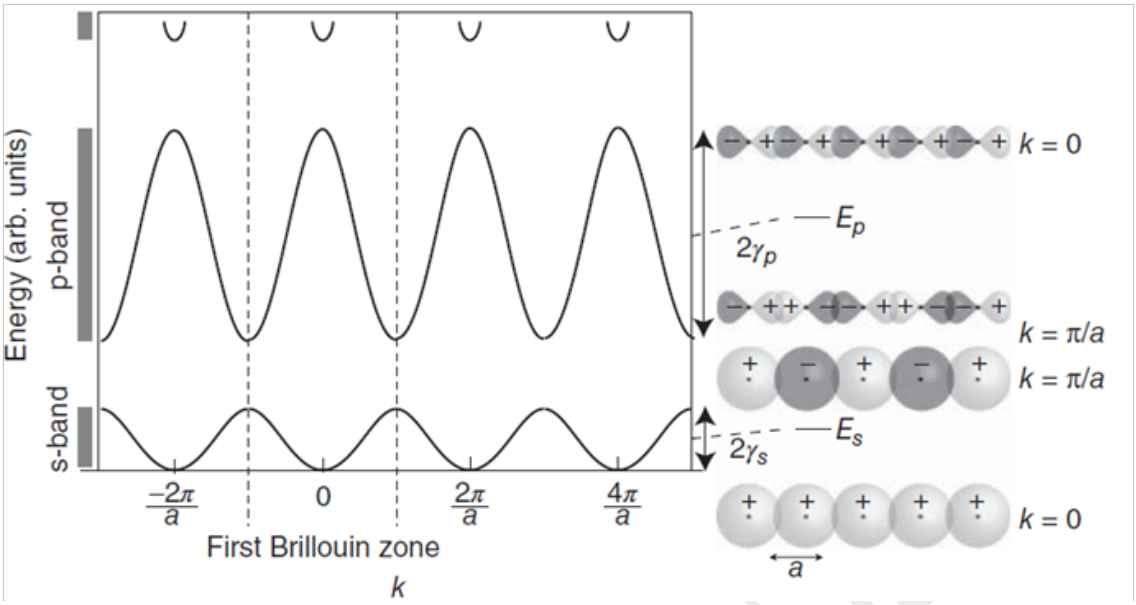
- بالفاصل الطاقي بين السويات-s والسويات-p،
- والفارق بين الانزياحين β_s و β_p، وعرض العصابتين الطاقيتين.

من المهم دراسة العوامل التي تؤثر في العرض الطاقي المطلق لعصابةٍ من العصابات الطاقية. يُعطى هذا العرض في نموذج البعد الواحد، الذي ندرسه في هذه الفقرة، بالكمية $2\gamma_s$، حيث

- ✓ ينشأ **العامل 2** من عدد المجاورات الأقرب للذرة المعطاة؛ **وينشأ الحدّ** γ_s من تراكب التوابع الموجية والكمون.
- ✓ فالعدد التساندي Coordination Number العالي للذرات، الذي يكون متوافراً عادةً في البنى المتراصة للمعادن، يُنتج عرض عصابة طاقة كبيراً.
- ✓ لقيمة γ_s أهمية أكبر عادةً في تحديد عرض العصابة الطاقية بسبب التناقص الشديد جداً للتوابع الموجية عند ابتعادها عن النواة.
- ✓ فمن أجل بنية ما معطاة، سيؤدي تابع موجي ذّريّ ما متوضّع بشدة بجوار النواة إلى عصابة طاقة أضيق بشكل ملحوظ من عصابة الطاقة التي يؤدي إليها تابع موجي أقل توضّعاً.
- ✓ فعلى سبيل المثال: تؤدي **سوية ذرية-3d** إلى عصابة طاقة أضيق بكثير من تلك العصابة التي تؤدي إليها **السوية-4s**، على الرغم من أن السويات الذّريّة متشابهة جداً بالطاقة.
- ✓ ثمة حالة حدّية لتابع موجي متوضّع، تتمثل في السوية الداخلية (1s) لذرة ثقيلة: فالتوابع الموجية 1s للذرات المتجاورة لا تتراكب على الإطلاق في الجسم الصلب **والعصابة-1s الناتجة**، تمتلك عرضاً قريباً من الصفر، أي أنها مستوية بالكامل؛ إذْ تحتفظ بسلوكها الذّريّ المتوضّع.

وأخيراً، من المهم بمكان تمثيل توابع بلوخ الموجية (6-54) في نموذج الترابط الشديد. يُظهر الشكل (6-11) موجات بلوخ هذه من أجل العصابتين-s و -p عند النقطة $k=0$ وحدّ منطقة بريلوان، $k=\pi/a$:

- **فمن أجل** $k=0$، كل تابع من التوابع الأُسيّة في المعادلة (6-54) **يساوي للواحد** وعندها يُمثِّل التابع الموجي $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ ببساطة مجموعاً، يجري على المدارات في جميع عقد الشبيكة البلّورية. وهذا يؤدي، من أجل المدارات-s إلى ازدياد الكثافة الاحتمالية بين الذرات، أي إلى نوع من "**المدار الجزيئي الرابط**".
- **أمّا من أجل** $k=\pi/a$، فتؤدي التوابع الأُسيّة في المعادلة (6-54) **إلى تغيّر الإشارة**، عند الانتقال بمقدار ثابت شبكة واحد، a، على طول السلسلة الذّريّة. وهذا ما تمّ الإشارة إليه في الشكل (6-11) **بتوابع موجية متوضّعة** (موجبة) بلون رمادي فاتح و(**سالبة**) بلون رمادي **غامق**. وهذا بدوره، **يؤدي لاستنفاد الكثافة الاحتمالية بين الذرات**، أي إلى "مدار جزيئي **ضعيف الترابط** *Anti-bonding*".



الشكل (6-11): عصابات طاقة من أجل جسم صلب وحيد البعد تمّ حسابها بوساطة تقريب الرابطة الشديدة. تُظهر الجهة اليمنى توابع بلوخ الموجية من أجل العصابة-s والعصابة-p عند $k=0$ و $k=\pi/a$. ترمز النقط السوداء إلى موقع النوى واللون الرمادي المختلف التباين يرمز إلى إشارة التابع الموجي.

وهذا ما يتفق مع الطاقات في العصابة-s:

- ✓ فالطاقة من أجل الحالة الرابطة عند $k=0$ منخفضة؛
- ✓ والطاقة من أجل الحالة غير الرابطة عند $k=\pi/a$ عالية.

والعكس صحيح من أجل العصابة-p:

فإشارة التابع الموجي-p الذّريّ تتغيّر عند الانقلاب المكاني (تملك قطبية فردية)، ولهذا السبب،

- ✓ تؤدي إضافة المدارات-p المتفقة في الطَّور من أجل $k=0$ إلى حالة عكسية الترابط،
- ✓ أمَّا إضافتها مع تغيّر الإشارة في كل عقدة أخرى، من أجل $k=\pi/a$، فتؤدي إلى حالة رابطة.

وهذا ما يتفق مرةً أخرى مع التبدد المحسوب. يمكننا أيضاً ربط هذا التوصيف بتفسير التوابع الموجية، في نموذج الإلكترونات شبه- الحرة، بجوار حدّ منطقة بريلوان في الشكل (6-10).

- **يوافق** التابع الموجي $\psi(+)$ الذي يمتلك الطاقة الأخفض، عند النقطة $k=\pi/a$، التابع الموجي s، الذي يتفق هنا مع تراكم الكثافة الاحتمالية بالقرب من القلوب الأيونية.
- أمَّا التابع الموجي $\psi(-)$ الذي يؤدي إلى الحالة الطاقية الأعلى عندما $k=\pi/a$، ذات عقدة الكثافة الاحتمالية عند القلوب الأيونية **فيوافق** التابع الموجي p، الذي يمتلك عقدةً هنا أيضاً.
- تجدر الإشارة إلى أن هذه المقارنة هي مقارنة وصفية أي أن الكثافات الاحتمالية الإجمالية في نموذج الإلكترونات شبه- الحرة، وفي نموذج الترابط الشديد ليست نفسها على الإطلاق، ومع ذلك، فإن هذه المقارنة توضح تناغم بعض التفاصيل في كلا التوصيفين.

مكتبة A to Z