

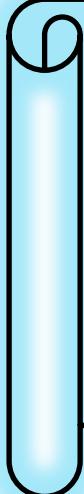
كلية العلوم

القسم : الفيزياء

السنة : الرابعة



٩



المادة : حالة صلبة ٢

المحاضرة : ٣٤٢١ / نظري /

{{{ مكتبة A to Z }}}
{{{ A to Z مكتبة }}}}

Maktabat A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

١٧

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



الخصائص الكهربائية للفلزات - التقرير 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، ولكن هل هذا الكلام دقيق؟. في الواقع، في حالة الناقلية الحرارية *Heat Conduction*، وجداً أنَّ الألماس الذي يُعدُّ عازلاً كهربائياً، ينقل الحرارة بطريقٍ، أفضل حتى من معظم الفلزات؛ فضلاً عن أنَّ الناقلية الكهربائية *Electrical Conductivity* لا تساعد كثيراً في هذا السياق أيضاً: فبعض أنصاف النواقل؛ كبلورة السيليكون، تنقل الكهرباء جيداً.

وتحتها إمكانية أخرى، تكمن في تعين الفلزات على أنها مواد **"لماعة"** "Shiny" أو "معدنية" "Metallic". ولكن هذا الكلام ينطبق على بعض أنصاف النواقل أيضاً، وكمثال على ذلك نأخذ بلورة السيليكون أيضاً.

فقد 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

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

٥ الفرضية الأولى: تسلك الالكترونات في الجسم الصلب سلوكاً مشابهاً لسلوك الغاز المثالى، التقليدى:

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

٥ الفرضية الثانية- تتوسع الشحنة الموحية على القلوب الأيونية غير المتحركة؛ حيث تتصادم الالكترونات

معا:

فهذه التصادمات تغير سرعات الإلكترونات لحظياً، ولكن ما بين التصادمات، لا تتفاعل الإلكترونات مع الأيونات، وهذا ما يُعرف بـ **تقريب الإلكترون الحر** (*Free Electron Approximation*، وسنرى أن هذا التقريب ليس جيداً جدأً: 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.

٥ الفرضية الثالثة - تبلغ الإلكترونات حالة التوازن الحراري مع الشبكة البلورية عن طريق تصداماتها مع الأيونات، وتبعاً لنظرية التوزيع المتكافئ في الفيزياء الإحصائية، تساوي الطاقة الحركية الوسطية **للاكترونات** طاقتها الحرارية الوسطية، ومن ثم:

$$\frac{1}{2} m_e v_t^2 = \frac{3}{2} k_B T. \quad (1-5)$$

ما يؤدي إلى سرعة وسطية في درجة حرارة الغرفة، تساوي $v_t \approx 10^5 \text{ m/s}$.

٦ الفرضية الرابعة - تحرك الإلكترونات في المسافة الفاصلة بين التصادمات بحرية، ويسمى طول مسار هذه الحركة الحرة **مساراً حرّاً وسطياً** Mean Free Path ويرمز له بالرمز λ ؛

فإذا علمنا كثافة التراص النموذجية للأيونات، نستطيع تقدير طول المسار الحر الوسطي بالقيمة $\lambda \approx 1 \text{ nm}$.

وإذا أخذنا بالحساب السرعة الوسطية، v ، لحركة الإلكترونات، فإن المسار الحر الوسطي يوافق أيضاً **زمناً**

وسطياً، يفصل بين التصادمات، يعطى بالعلاقة $\tau = \lambda/v$ ، حيث يسمى المقدار τ **زمن الاسترخاء**

ويندرج دوراً أساسياً في النظرية المعتمدة هنا؛ فمن أجل $\lambda \approx 1 \text{ nm}$ و $v \approx 10^5 \text{ m/s}$ في Relaxation Time

درجة حرارة الغرفة، نجد أن زمن الاسترخاء يساوي $\tau \approx 1 \times 10^{-14} \text{ s}$.

إن توصيف معظم خصائص الأجسام الصلبة في إطار نموذج درودي يستوجب معرفة كثافة الغاز المتشكل من الإلكترونات الحرّة، والتي تُعرف بما يسمى **كثافة إلكترونات الناقلة** Conduction Electron

n , أي عدد إلكترونات الناقلة الموجودة في حجم الجسم الصلب المدروس:

تحسب الكثافة n من خلال فرض أن كل ذرة تحمل Z_V إلكترون ناقلة، أي بـإلكترونات مدارها الخارجي، في الروابط الفلزية. طبعاً، تبقى إلكترونات القلوب الذرية مرتبطة بالأيونات الفلزية؛ فمن أجل الفلزات الفلزية، يساوي العدد Z_V إلى الواحد ($Z_V = 1$)، والفلزات الترابية الفلزية $Z_V = 2$ ، وهذا دوالياً:

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

و M الكتلة الذرية مقدرةً بوحدة القياس Kg/atom .

ومن ثم تساوي كثافة إلكترونات الناقلة، n ، إلى $Z_V \rho_m / M$.

الجدول (1-5): عدد إلكترونات الناقلة لكل ذرة، Z_V ، وكثافة إلكترونات الناقلة المحسوبة n ، ومعامل هو 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	$\approx 40\ 000$

والجدول (1-5) 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.

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

لتفسير الناقلية الكهربائية للفلزات في حالة التيار المستمر (الناقليّة DC اختصاراً)، ندرس سلوك الإلكترون عند تطبيق حقل كهربائي، \vec{E} حيث تأخذ معادلة الحركة الشكل الآتي¹:

$$m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = -e \vec{E}, \quad (2-5)$$

التي حلها يأخذ الشكل:

$$\vec{v}(t) = \frac{-e \vec{E} t}{m_e}, \quad (3-5)$$

هذا يعني أن حركة الانسياق المتتسارعة تكون في اتجاه معاكس لاتجاه الحقل الكهربائي المطبق. إذا فرضنا أن الحركة الانسياقية، تدهورت في تصادم مع الأيونات وأن الزمن الوسطي من أجل انسياق - حالٍ من التصادم، يساوي τ ، فإن سرعة الانسياق الوسطية، تساوي² :

$$\bar{v} = -\frac{e}{m_e} \tau \vec{E}. \quad (4-5)$$

يمكنا تقدير رتبة المقدار $|\bar{v}|$ بالشكل الآتي: فمن أجل حقل كهربائي يساوي $10 \text{ V/m} \approx \vec{E}$ ، نحصل على

$$|\bar{v}| = 0.01 \text{ m/s}$$

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

يمكنا حساب الناقلية الكهربائية من خلال معرفة سرعة الانسياق، ول فعل ذلك، ندرس مساحة، A ، عمودية على الحقل الكهربائي:

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

$$n |\bar{v}| A \quad (5-5)$$

ولذلك، كمية الشحنة التي تخترق تلك المساحة تساوي:

$$-en |\bar{v}| A \quad (6-5)$$

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

$$\bar{j} = -en \bar{v}, \quad (7-5)$$

وبأخذ العلاقة (4-5) بالحساب، 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.

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

ووهذا يعني أن كثافة التيار، تكون في اتجاه الحقل الكهربائي وتناسب 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.

ندرس الآن العلاقات الواضحة من أجل الناقلة والمقاومة النوعيتين اللتان حصلنا عليهما. فالناقلة النوعية

تساوی:

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

والمقاومة النوعية تساوى:

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

- نلاحظ هنا، أن الشحنة الأولية، e ، تظهر مُرْبِعَةً في هاتين المعادلتين، وسبب ذلك، يكمن في أنها ضرورية لارتباط σ و ρ بالحقل الكهربائي، الذي يحافظ على مسار الإلكترونات على طوله، ولتعيين التيار الكهربائي أيضاً.
 - وحقيقة أنها مُرْبِعَةً، 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 حركية Mobility M الإلكترونات التي نرمز لها بالرمز μ . ثُمَّطى الحركية المذكورة بالعلاقة الآتية:

المذكورة بالعلاقة الآتية:

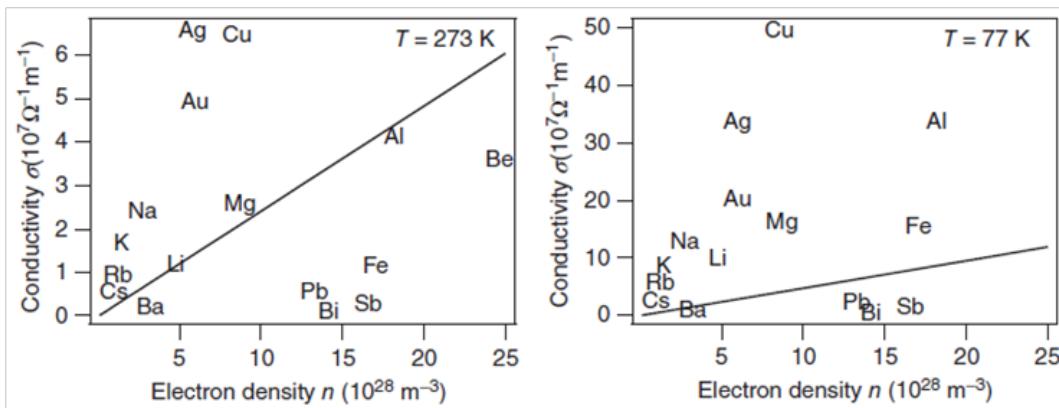
$$\mu = \frac{e\tau}{m_e}, \quad (11-5)$$

وبالطبع، يمكن تعريف الناقلة والمقاومة النوعيتين أيضاً بدلالة الحركية حيث نجد:

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

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

يمكن أن يكون مفهوم الحركة مفيداً من أجل الأجسام الصلبة التي يمكن أن يتغير تركيز الإلكترونات فيها نتيجةً للتأثير متحولٍ خارجيٍ ما، من دون أن تتغير آلية التبعثر *Scattering Mechanism* في الجسم الصلب، أي من دون أن يتغير زمن الاسترخاء. وللحركة معنى فيزيائي بسيط أيضاً: فهي نسبة سرعة انتشار حاملات الشحنة إلى الحقل الكهربائي المطبق والتي تحصل عليها من تقسيم طرفي العلاقة $(-5-8)$ على المقدار ne .



الشكل (1-5): الناقلية الكهربائية المقاومة والمحسوبة للفلزات كتابع لكتافة الإلكترونات الناقلة من أجل درجتي حرارة مختلفتين. تمت الإشارة إلى القيم المقاومة باسماء العناصر وإلى الحسابات بخطوط مستمرة.

بهذا الشكل، نجد أن نموذج درودي يُفسّر قانون أوم كميّاً. يمكننا أيضًا إجراء مقارنة كميّة بين الناقليتين النوعيتين، المتوقعة والمقيّسة؛ إذ يوضح الشكل (1-5) 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 $T = 273\text{ K}$ ، **يطابق** الحساب (الخط المستقيم المتواصل) الانظام الصحيح للقيم ويقع في منتصف النقاط المتبعنة الموافقة للمعطيات التجريبية.
- تقع بعض العناصر بعيدًا عن مستقيم الحساب، لا سيما الفلزات النبيلة وأنصاف الفلزات من المجموعة 7؛ و Bi و Sb . كان من الممكن أن نستنتج أن نموذج درودي **لا يطابق** التفاصيل، إلا أن المنحى العام للنموذج صحيح في كل الأحوال.
- وتصبح المسألة من أجل درجات الحرارة الأخفض أكثر جدليّةً: ففي درجة الحرارة $T = 77\text{ K}$ ، تزداد الناقلية النوعية **المحسوبة**، لأن السرعة تُصبح أصغر، ولكن الناقلية النوعية **المقيّسة** تزداد أكثر من زيادة تلك المحسوبة بكثير؛ حتى في درجة الحرارة الأخفض، تُصبح المقارنة أكثر فأكثر غير مريحة وغير مفيدة.

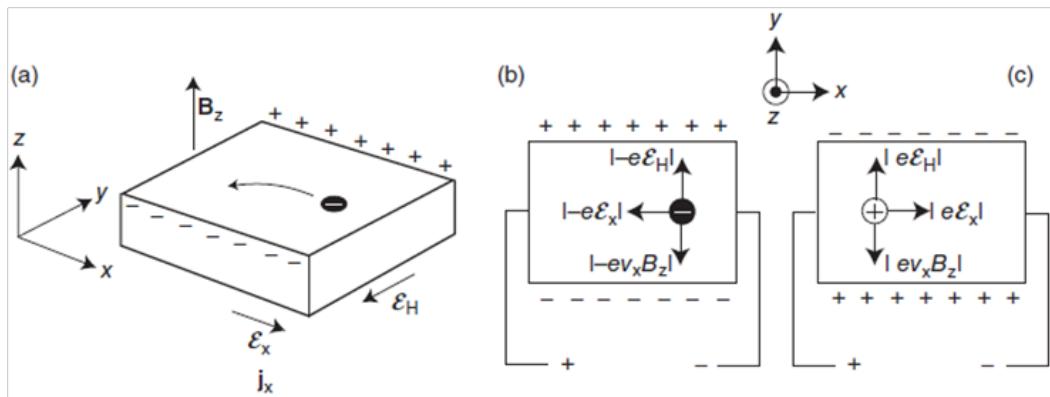
2-2-5 مفعول هول Hall Effect

ثمة نتيجة أخرى انبثقت من نموذج درودي، تكمن في كونه قادرًا على تفسير مفعول هول؛ إذ تم في عام 1879 اكتشاف هذا المفعول على يد هول Edwin Hall، عندما درس تأثير الحقل المغناطيسي على التيار المار في ناقل، والشكل (2a-5) يوضح هذا المفعول. وجد هول أن حقلًا كهربائيًا، E_H ، يتشكّل في عينة جسم صلب، عموديًّا على كلٍ من الحقل المغناطيسي المطبق وكثافة التيار. تتناسب قيمة حقل هول العرضاني تناوبًا طرديةً مع كلٍ من كثافة التيار، j_x ، وشدة الحقل المغناطيسي، B_z :

$$E_H = R_H j_x B_z , \quad (13-5)$$

حيث يسمى ثابت التناوب، R_H ، **معامل هول Hall Coefficient**. يمكن تفسير العلاقة (13-5) بسهولة تامة في الحالة المستقرة، راجع الشكل (2b-5)، حيث يجب أن يُعادل حقل هول، E_H ، من أجل الإلكترونات التي تخترق العينة المدرستة، قوة لورانتس تماماً في الاتجاه المعاكس ولذلك، نكتب العلاقة الآتية:

$$| -e E_H | = | -e B_z v_x | \Rightarrow E_H = B_z v_x . \quad (14-5)$$



الشكل (14-5): (a) توضيح مفعول هول؛ (b) التوازن بين قوة لورانتر والقوة الناتجة عن حقل هول من أجل الإلكترونات التي تختلف العيارة (الشحنة $-e$)؛ (c) نفس الحالة السابقة ولكن من أجل الحاملات المشحونة إيجابياً التي تختلف العيارة (الشحنة $+e$).

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

$$R_H = \frac{E_H}{j_x B_z} = \frac{B_z v_x}{-en v_x B_z} = \frac{-1}{ne} . \quad (15-5)$$

إذن، يؤمن لنا قياس معامل هول وصولاً تجريبياً مباشراً لحساب كثافة الإلكترونات الناقلة، 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 المقىس على الكمية $1/ne$ - بغض تمهيل 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 لـإلكترونات الناقلة 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 ، المقىس لم يكن موجباً حتى، وإنما كان **سالباً**.
- وفي السياق ذاته، من المهم أن نلاحظ مرة أخرى، أن إشارة حاملات الشحنة، ليس لها قيمة فيما خص الناقلة النوعية للعيارة، ولكنها تظهر في مفعول هول. ولذلك، يبدو أن **شحنات موجبة** هي المسؤولة عن نقل التيار في Be، و Mg، و Al: فتخيل أنه لدينا حاملات شحنة موجبة بكثافة p ، مثلاً!، راجع الشكل (2c-5). وعندها، ليس صعباً، أن نحصل على العلاقة الآتية:

$$R_H = \frac{1}{ne} , \quad (16-5)$$

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 قادرًا على إعطاء توصيفٍ جيسيٍ لحاملات الشحنة الموجبة. وسيكون ذلك مفيداً إلى حدٍ ما من أجل دراسة أنساف النواقل والتعامل معها.

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

يستطيع نموذج درودي أن يفسّر أيضًا لماذا تعكس الفلزات الضوء وتظهر لهذا السبب **لماعة** Shiny. قبل أن ندرس ذلك، نذكر ببعض العلاقات والمعادلات الأساسية المستخدمة في علم البصريات؛ إذ سنحتاج إليها مرة 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:

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

حيث \vec{E}_0 مطال الحقل الكهربائي في المستوى (x, y) و k طول متجه الموجة وتساوي:

$$k = \frac{2\pi N}{\lambda_0}, \quad (18-5)$$

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

$$N = n + iK, \quad (19-5)$$

حيث n القسم الحقيقي لـ N (يجب عدم الخلط بينها وبين كثافة الإلكترونات الناقليّة) و K قسمه التخييلي (كبًا).

- يصف القسم الحقيقي، n ، قرينة الانكسار العقدية **تغير طول الموجة** في المادة ومن ثم الانكسار عند السطح الفاصل،

● أما القسم التخييلي، K ، فيُفسّر **التخادم** (امتصاص طاقة الموجة الكهرطيسية) الذي يحدث داخل المادة؛ يمكن رؤية هذا التخادم من خلال وضع العلاقة $N = n + iK = n - 2\pi k z / \lambda_0$ في العلقتين (5-18) و (5-17) حيث يؤدي ذلك إلى معامل التخادم، $\exp(-2\pi k z / \lambda_0)$ ، الذي يعني أن التخادم يزداد بازدياد z .

● وبشكل عام، تتعلق قرينة الانكسار العقدية، N ، بالتواتر، ω ، وتسمى الظاهرة الناتجة عن ذلك **بالتبعد**. وثمة نتيجة مشابهة لذلك، تتمثل في **تحليل الضوء إلى ألوان مختلفة** لدى انعكاسه عن موشور زجاجي.

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

لا شك أن **ثابت العزل الساكن**، ϵ ، الذي يظهر في وصف المكتففات مألوف لدينا، لا سيما في مقرر الكهرطيسية، وتابع العازلية هو الكمية ذاتها، ولكنه يُفسّر التابعية التواترية، حيث يتعلق ϵ بالتواتر، ω ، بشكل عام. يتعلق ϵ بـ **قرينة الانكسار العقدية**، N ، بالعلاقة الآتية:

$$N = \sqrt{\epsilon_r} = \sqrt{\epsilon_r + i\epsilon_i}, \quad (20-5)$$

حيث ϵ_r و ϵ_i القسمين الحقيقي والتخييلي لتابع العازلية العقدية، ϵ ، على الترتيب.

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

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

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 كهرومغناطيسي متناوب AC يعطى بموجة ضوئية:

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

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

$$m_e \frac{d^2x(t)}{dt^2} = -e E_0 e^{-i\omega t}. \quad (22-5)$$

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

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

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

حيث A مطال عقدي.

بالتعويض عن العلاقة (23-5) في المعادلة (22-5) في المعادلة

$$m_e(-\omega^2 A e^{-i\omega t}) = -e E_0 e^{-i\omega t}; \quad -m_e\omega^2 A = -e E_0$$

نجد أن تابع الإزاحة (23-5) فعلاً حلًّا للمعادلة (22-5) إذا اختربنا المطال مساوياً:

$$A = \frac{e E_0}{m_e \omega^2}. \quad (24-5)$$

ينزاح الإلكترون الآن عن موقعه **دورياً**، وهذا يؤدي إلى **تغيف** في عزم ثانوي القطب، $-ex(t)$ ،

ومن أجل جسم صلب على شكل بلورة فلزية بكثافة إلكترونات ناقليه، n ، يساوي الاستقطاب المجهري، $p(t)$ ، الذي ينتج من عزم ثانويات القطب إلى:

$$p(t) = -n e x(t) = -n e A e^{-i\omega t} = -\frac{n e^2 E_0}{m_e \omega^2} e^{-i\omega t}. \quad (25-5)$$

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

$$D = \epsilon_0 E \equiv \epsilon_0 E + p \Rightarrow \epsilon_0 E - \epsilon_0 E = p,$$

$$(\epsilon - 1)\epsilon_0 E = p \Rightarrow \epsilon - 1 = \frac{p}{\epsilon_0 E} \quad (26-5)$$

ومن ثم:

$$\in = 1 + \frac{p(t)}{\in_0 E_0 e^{-i\omega t}} = 1 + \frac{1}{\in_0 E_0 e^{-i\omega t}} \left(-\frac{ne^2 E_0 e^{-i\omega t}}{m_e \omega^2} \right). \quad (27-5)$$

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

$$\in(\omega) = 1 - \frac{ne^2 / \in_0 m_e}{\omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (28-5)$$

الذي يحوي ما يسمى تواتر البلازمـا ω_p ، *Plasma Frequency*، الذي يعطى بالعلاقة:

$$\boxed{\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m_e \in_0}}. \quad (29-5)$$

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

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

أولاً- عندما $\omega_p < \omega$ ، يكون تابع العازلية، \in ، حقيقياً وسالباً، ولذلك يكون المقدار $\sqrt{\in}$ تخيلاً صرفاً ومن ثم تمثل العلاقة (21-5) تغفلاً للموجة في الجسم الصلب متخامداً بشكلٍ أسيٍ. وبشكل مكافئ، نرى بالنسبة لتابع العازلية، \in ، السالب، أن قرينة الانكسار العقدية (19-5) تحوي فقط المركبة التخيلية، iK .

لا يمكن للتاخـمـاد أن يكون ناتجاً عن الضـيـاعـات الـلامـرنـة، لأن العلاقة (22-5) لم تأخذ بالحساب مثل هذه العمليات. **وبـما أن الضـوء لم يخـترـقـ الجـسـمـ الصـلـبـ، وـالـطاـقةـ مـحـفـوظـةـ، فـيـجـبـ أن يـنـعـكـسـ.**

ثانياً- عندما يفوق تواتر الموجة الكهربائية تواتر البلازمـا، $\omega_p > \omega$ ، يكون تابع العازلية، \in ، حقيقياً وموجياً والعلاقـةـ (21-5) تمثل موجـةـ ضـوئـيـةـ تـنـتـشـرـ فيـ الفـلـزـ وـتـتـفـذـ منهـ.

إذن، تكمن حقيقة الأمر في أن الفلزات **عاكـسـةـ لـضـوءـ ذـيـ التـواـطـرـ المنـخـفـضـ**، ولكنـهاـ تـصـبـ شـفـافـةـ منـ أجلـ **ضـوءـ ذـيـ التـواـطـرـ المرـتفـعـ**. ويحدث الانتقال هنا عند تواتر، يساوي لتواتر البلازمـا.

السلوك الحاصل عند التواترات المنخفضة، ليس مفاجئاً، لأن هذا السلوك في حقيقة الأمر هو ذاته، كما في الحالـةـ الكـهـرـسـاكـنـةـ، التيـ منـ أـجـلـهاـ أـفـتـرـضـتـ الفلـزـاتـ خـالـيـةـ مـنـ الـحـقـوـلـ الـكـهـرـبـائـيـةـ.

يمكن حساب تواتر البلازمـا من كثافة إلكترونات الناقـلةـ لـلفـلـزـ فقطـ. عـوضـاـًـ عـنـ تـوـاتـرـ البـلـازـماـ، ω_p ـ،ـ منـ

الجدول (5-2): القيم التي تم رصدها من أجل طاقة البلازمـا 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

الشائع استعمال طاقة البلازمـاـ، $\hbar\omega_p$ ـ،ـ حيثـ يـسـتـعـرـضـ الجـدـولـ (2-5)ـ الـقـيـمـ الـمـحـسـوبـةـ وـالـمـقـيـسـةـ:ـ نـرـىـ هـنـاـ أنـ

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 تمرر الإشعاع فوق البنفسجي.

4- قانون ویدمان - فرانتس The Wiedemann-Franz Law

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

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

حيث يسمى ثابت التنااسب، L ، عدد لورانس

تحسب نسبة الناقلية الحرارية K_T إلى الناقلية الكهربائية σ ، في نموذج درودي، بسهولة؛ فالناقلية الحرارية هنا هي لغاز تقليدي ويمكن وصفها بمعادلة مشابهة للمعادلة (48-4)، عند استخدام الخصائص الموقفة (السعة الحرارية C_{eg} ، والسرعة \bar{V}_e ، والمسار الحر الوسطي $\bar{\lambda}_e$) للغاز الإلكتروني فقط.

$$\text{والناقلية الكهربائية، } \sigma, \text{ تُعطى بالعلاقة (9-5)؛} \\ \frac{\kappa_T}{\sigma} = \frac{c_{eg} \bar{\lambda}_e \bar{V}_e / 3}{ne^2 \tau / m_e} = \frac{3}{2} \frac{k_B^2}{e^2} T = LT, \quad (30-5)$$

وهي لیست سوى قانون ویدمان - 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 إن العدد L صحيح تجريبياً؛ ولهذا السبب، اتفق نظريته كمياً مع المعطيات التجريبية بشكلٍ مثيرٍ للإعجاب. يساوي عدد لورانس الذي يتقدّم جيداً مع المعطيات التجريبية من أجل العديد من الفلزات $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$.

3-5 عیوب نمودج درودی Shortcomings of the Drude Model

بصرف النظر عن النجاح الكبير الذي حققه نموذج درودي، إلا أنه يعاني من عدد من العيوب الحديثة، وستناقش بعضاً منها الآن لتبرير المعالجة الكوانتمية الفلزات في الفصل اللاحق:

حتى قبل الشروع بالعمل على نموذج درودي، أثارت بعض الفرضيات الشك: لذاخذ مثلاً، طبيعة التبعثر:

- فليس عادياً إغفال التفاعل الكهرباكن بين الإلكترونات وأيونات الشبكة البلورية، وليس واضحأً أيضاً لماذا تتصادم الإلكترونات مع أيونات الشبكة البلورية فقط ولا تفعل ذلك مع بعضها البعض؛
 - فضلاً عن أن طول موجة دوبروي من أجل الإلكترونات التي تمتلك طاقة حرارية كان من رتبة النانومتر؛ فمعيار معالجة الإلكترونات؛ كجسيمات تقليدية، يكمن في أن طول موجة دوبروي لهذه الإلكترونات أقل بكثير من الأبعاد النموذجية للبني البلوري التي تتحرك فيها، ومن الواضح أن هذا المعيار، لم يكن محققاً.

ورأينا فيما خص المقارنة مع المعطيات التجريبية أن الناقلية الكهربائية النوعية المتوقعة في درجات الحرارة المنخفضة لم تكن كبيرة كافية. فعند افتراض ثبات طول المسار الحر الوسطي، لم يعط نموذج درودي ناقلية نوعية أعلى، في درجات الحرارة المنخفضة، بسبب زمن الاسترخاء المتزايد (راجع الشكل (1-5))، ولكن الناقلية النوعية المقيسة 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 يصبح طول المسار الحر الوسطي للإلكترونات في البلاورات عالية النقاوة والمثالية جهرياً، أو ميكرومترياً، أو حتى ميليمترياً؛ وعندما من الواضح، أن الإلكترونات تستطيع الانسلاال من بين جميع الإلكترونات الأخرى وجميع الأيونات أيضاً؛ وهذا ما يبدو لغزاً، سنكون قادرین 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، يُخصِّصها بشكلٍ حادٍ. وهذا يحدث، حتى وإن كانت ذرات الشائبة، مشابهة جداً للذرات المضيئة، إذ من المتوقع أن يؤدي ذلك إلى تركيز مشابه للإلكترونات (مثل الفضة Ag في النحاس Cu).

تكمِّن المسألة الأكثر أهمية والمرتبطة بالمعالجة التقليدية للإلكترونات في الفلزات، في أن هذه الإلكترونات **تُشَهِّم** في السعة الحرارية بشكلٍ معقولٍ، إلا أن ذلك لم يُلاحظ، إذ رأينا في مقرر термوديناميک أن السعة الحرارية المعينة تجريبياً لمعظم الأجسام الصلبة، بما فيها الفلزات، تتقدّم في درجة حرارة الغرفة مع قيمة ديلونغ- بٍتي Dulong-Petit (راجع الجدول (2-4)).

يمكنا أيضاً أن نفهم قاعدة ديلونغ- بٍتي؛ كحالة **لحد** درجات الحرارة المرتفعة من أجل السعة الحرارية للشبكات البلاورية للأجسام الصلبة. ففي هذا التصور التقليدي للمسألة المطروحة، يؤدي وجود الإلكترونات الحرية في الفلزات إلى زيادة سعتها الحرارية:

ففي مول واحد من الفلز التقليدي، تبقى السعة الحرارية للشبكة البلاورية خاضعة لقاعدة ديلونغ- بٍتي، أي **تُعطى** بالمساواة $3N_A k_B = \frac{3}{2} R$ ، ولكن من المتوقع أن **تُشَهِّم** الإلكترونات في السعة الحرارية الكلية أيضاً:

فلكل إلكترون ثلات درجات حرية انسحابية، **تُشَهِّم** كل منها بـ k_B في السعة الحرارية. فإذا امتلك الفلز إلكترون ناقلية واحد من كل ذرة، فإن هذه الإلكترونات **تُشَهِّم** في السعة الحرارية **المولية** بـ $\frac{3}{2} N_A k_B = \frac{3}{2} R$ ، وعندما ستكون السعة الحرارية الكلية متساوية R . وهذا القيمة أعلى بشكلٍ واضحٍ من القيمة التي تؤمنها قاعدة ديلونغ- بٍتي الملاحظة فعلياً.

ومن أجل الفلزات التي تكون فيها إلكترونات الناقلية التي **تُقْدِّمُها** كل ذره أكثر، فإن التوافق مع النتائج التجريبية سيكون أسوأ مما سبق. ولذلك، تفترض حقيقة أن قاعدة ديلونغ- بٍتي تُرصد من أجل الكثير من الفلزات، أن الإلكترونات لا **تُشَهِّم** في السعة الحرارية، على الرغم من أنها حرة الحركة **وتشَهِّم** في الناقلية الكهربائية النوعية. يمكن حلّ هذا اللغز فقط في المعالجة الكوانتمية للفلزات.

الخصائص الإلكترونية للأجسام الصلبة- تقرير الميكانيك الكوانتي

Electronic Properties of Solids: Quantum Mechanical Approach

لقد درسنا في الفصل السابق نموذج درودي الذي ثُّعامل فيه الإلكترونات المتحركة في بلورة فلزية؛ كجسيمات تقليدية، وحرة، ومستقلة، ورأينا أين نجح هذا التقرير 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، سنتوصل إلى تعرِّيفٍ أكثر دقةً وكياسةً لما يعنيه الفلز؛ ومع ذلك، ستحتفظ بالتقريب الذي ينص على أن الإلكترونات تنتقل في الجسم الصلب بصورة مستقلة عن بعضها البعض. إذ من المفاجئ أن يعمل هذا التقرير جيداً من أجل الكثير من الأجسام الصلبة وسنحاولفهم سبب ذلك. يُعدُّ البحث عن الحالات الكوانتية الخاصة *Eigen-states* للإلكترونات (وموافقة لقيم الطاقة الخاصة لها) في الجسم الصلب مسألة معقدة: **إذ لا بد من تصميمتابع موجي** يتعلق بإحداثيات كل الإلكترونات وكل الأيونات أيضاً التي تكون **القسم الموجب** من الكمون، ومن الواضح أن فعل ذلك غير ممكن!.

- يكمن **أول تقرير** يقوم به هنا في إهمال حركة الأيونات من خلال "تجمدها" في موقع توازنها: نعلم بأن الاهتزازات الحرارية موجودة في الأجسام الصلبة ولذلك يبدو هذا التقرير محققاً بشكل رديء، **ومع ذلك فإنه** يعمل بشكل جيد جداً؛ والسبب، يكمن في فارق الكتلة بين الإلكترونات والأيونات:

لنفرض أن الأيونات تقع في موقع معيّن وأن الإلكترونات تقع في حالتها الأرضية: فعند انزياح الأيونات من مواقعها، تكون حركاتها بطيئة إلى درجة تكون عندها الإلكترونات السريعة قادرةً على تعديل توزُّعها بحيث تبقى في حالة أرضية معتَلة، 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 بفعالية**. وهذا ما يسمى **تقريب بورن-أوبنهايمر Born-Oppenheimer Approximation** (أو التقرير الأدبياتي) ويُستخدم عادةً من أجل دراسة الجزيئات.

- **ثمة تبسيط أساسي آخر** نعتمد هنا، يكمن في **عدم دراسة الحركة المترابطة للإلكترونات**؛ إذ نحسب الحالات الإلكترونية بشكل جيد **لإلكترون واحد**، بمقدوره الحركة في كمون فعال *Effective Potential*, $U(\vec{r})$ ، سُّبهم فيه كل أيونات الشبكة البلورية وبباقي الإلكترونات (أي عدا الإلكترون المستهدف)، وعندما تُصبح معادلة شرودنغر المستقرة **من أجل حالة الإلكترون الواحد** من الشكل الآتي:

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

إن هذا التقرير المعروف تحت مسمى **تقريب الإلكترون الواحد One-Electron Approximation** (تقريب هارتي - فوك)، وباعتراف الجميع، هو الذي يبتعد مسألة إيجاد الكمون الصحيح!؛ إذ سنجد، وبشكلٍ مذهلٍ، أن الكمون $(\vec{r}) U$ صغير جداً من أجل **العديد من الفلزات**، بحيث تسلك الإلكترونات سلوكاً، وكأنها حرّة تقريراً.

- إن **تناول الشبكة البلورية** يُساعد كثيراً في إيجاد السويات الطافية للإلكترونات، وبصرف النظر عن مدى تعقيد الكمون $(\vec{r}) U$ ، إلا أننا نعلم أنه يجب أن يكون دورياً بدورية الشبكة البلورية على الأقل، أي أن:

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

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

وأخيراً, عندما نحصل على الحالات الطافية الخاصة عن طريق تقرير الإلكترون الواحد، نملؤها بكل الإلكترونات وفقاً لمبدأ باولي؛ حيث يحدث إسكانٌ صحيحٌ للحالات الطافية، ولكن في درجة الصفر المطلق فقط. أمّا في درجات الحرارة الأعلى، فيعطي الإسكان الإحصائي للحالات عن طريق احصاء فيرمي - ديراك.

قبل الشروع في التوصيف التفصيلي للأجسام الصلبة في إطار الميكانيكي الكوانتي، ندرس بعض النماذج البسيطة جداً من أجل الحالات الطافية الإلكترونية في الأجسام الصلبة؛ إذ سندفع قُدُماً هنا بفكرة عصابات الطاقة الإلكترونية ونقدّم تصوراً ليس شكلياً، وإنما **حسبياً** لفارق بين البالورات الفلزية، والبالورات النصف ناقلة، والبالورات العازلة.

1-6 فكرة عصابات الطاقة The Idea of Energy Bands

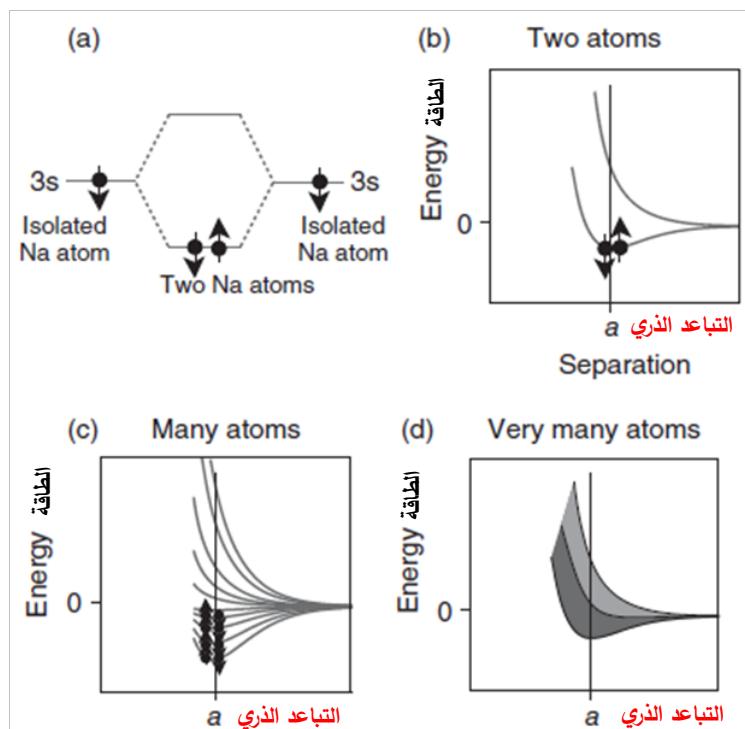
لندرس جسمًا صلباً، على أنه جزيء ضخم ونبت عن السويات الطافية الممكنة في هذا جزيء. يُعدُّ هذا التقرير **مفهوماً حسبياً** ويُقدّم نتائج صحيحة، ولكنه ليس عملياً جداً من أجل معالجة البالورات، لا سيما أن درجة تناظرها عالية، ولذلك لا يُطبق.

وبغرض التبسيط، ننشئ جزيئ من ذرات الصوديوم Na تمتلك كل منها إلكترون تكافؤ واحد فقط؛ يوضح الشكل (1-6) ماذا يحدث عند تَجْمُع عِنْقُود أَكْبَر من ذرات الصوديوم.

- **فمن أجل ذرتين**، تكون الحالة مشابهة لحالة جزيء هيدروجين، كما في **الشكل (2-2)**: فحالما نقترب الذرتان الواحدة من الأخرى، تتشكل المدارات **الجزئية الرابطة Bonding** والمدارات **الجزئية اللارابطة Anti-bonding**; حيث كل ذرة صوديوم تمتلك إلكتروناً واحداً $3s^1$ فيكتيف الإلكترونون في المدار الرابط، لكونهما يمتلكان سبيلين متعاكسين، ومن ثم يتحققان متطلبات مبدأ باولي، راجع **الشكل (1a-6)**; إذ يوضح **الشكل (1b-6)** موضع السويات الطافية؛ كتابع للمسافة بين الذريّة، حيث تم وضع تدرج الطاقة عند الصفر من أجل المسافة البعيدة جداً بين الذرات. فمن أجل المسافة a تصل السوية الرابطة إلى **أخفض قيمة طافية**. وطالما السوية الرابطة فقط، تشغّل 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 حالة ذرتين، يؤدي تأثر الحالتين الذرتين إلى تشكّل سوية طاقة تمتدان على كامل الجزيء. والحالـة هنا، تشبه الحالة الموافقة لوجود N ذرة؛ إذ تتشطر السويات الطافية الذريّة N إلى N سوية جزئية غير متحللة³. وعندـها يُسكن نصف هذا العدد، $\frac{1}{2}N$ كل منها بإلكترونين، كما يظهر في **الشكل (1c-6)**، حيث تُطبّق المبادئ ذاتها من أجل عدد كبير جداً من السويات (N). ويوجـد هنا شـبه-استمرارية للحالـات الطافية؛ بين **أَفْقَض سوية وأَعْلَى سوية**، حيث يكون نصفـها مـتمـتـى، كما يـظهـر في **الشكل (6d-6)**. تـسـمى شـبه-الاستمرارية هذه **عصابة طـاقـة Energy Band**

³ يمكن لبعض هذه السويات أن يكون متحللاً بسبب التناظر، ولكن ليس لذلك أهمية من أجل هذه الدراسة الوصفية.



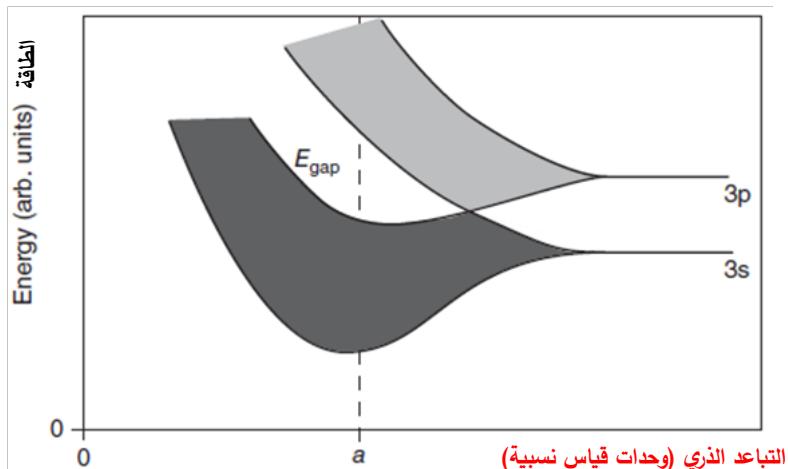
الشكل (1-6): كيفية تشكيل العصابات الطافية في الأجسام الصلبة؛

- (a) سويات الطاقة الرابطة واللارابطة ويسكانها من أجل ذرية أنشيء من ذرتين صوديوم. ترمز الدوائر السوداء والأسماء إلى الإلكترونات وسبعيناتها.
- (b) السويات الطافية الجزئية كتوابع للتباعد الذري.
- (c) السويات الطافية من أجل عنقود مؤلف من العديد من ذرات الصوديوم كتوابع للتباعد الذري فيما بينها.
- (d) يشير هذا الشكل إلى وجود شبه-استمرارية بين أعلى السويات الطافية وأدنائها من أجل الكثير من الذرات. نصف هذه العصابة الطافية ممتنع (الساحة المظللة العائمة) بالإلكترونات ونصفها الآخر فارغ (الساحة المظللة الفاتحة).

يمكنا الآن، أن نرى وصفياً، **لماذا يُبدي الصوديوم Na سلوكاً فلزياً؟** فنصف العصابة الطافية **لإلكترونات التكافؤ ممتنع تماماً**. وعند تطبيق حقل كهربائي على عينة من Na، تتعرض الإلكترونات لقوة باتجاه معاكس لاتجاه الحقل الكهربائي، ولكي تتحرك في ذلك الاتجاه، يجب أن **تزيد طاقتها الحركية قليلاً**، أي يجب أن تذهب إلى حالة طافية **أعلى** من حالتها التي كانت فيها قبل تطبيق الحقل الكهربائي بقليل. وهذا ممكن بسهولة من أجل الإلكترونات الموجودة في هذه الحالات الطافية الأعلى المشغولة بها، بسبب وفرة الحالات الشاغرة ذات الطاقات الأعلى من طاقات الحالات المشغولة بقليل.

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

- فالإلكترونات التكافؤ المنخرطة في الترابط، هي إلكترونات 3s وإلكترونات 3p؛ وحالما تقترب ذرات Si من بعضها البعض، **تتهجّن المدارات وتشكّل عصابتين** من الحالات الطافية عند مسافة التوازن، a ، تحوي كل منها **أربع حالات لكل ذرة Si، أي أن المجموع، ثمان حالات لكل ذرة**؛ اثنان منها، أُستمدتاً من الحالات الذرية s وستة من الحالات الذرية p، على الترتيب.



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

- إن العصابة الطاقية الأخفض تتتألف من المدارات sp^3 وهي مشغولة بالكامل بإلكترونات التكافؤ الأربع للكربون، وأمّا العصابة الطاقية الأعلى، فهي شاغرة تماماً، وما بين العصابتين، ثمة فاصل طاقوي خاليٍ من الحالات، يسمى **فجوة عصابة الطاقة Band Gap** (أو منطقة محظورة Forbidden Zone). وهذا ما يفسِّر السلوك العازل (من الناحية الكهربائية طبعاً) لليثيوم Si: فعند تطبيق جهد كهربائي، لا تستطيع الإلكترونات العصابة sp^3 الممتلئة أن تزيد طاقتها الحركية بمقدار صغير لعدم وجود حالات شاغرة بطاقة أعلى منها بقليل تستطيع الإلكترونات الانتقال إليها.

يسمح لنا هذا التصور بتصنيف المواد إلى فئتين: فئة البلورات الفلزية وفئة البلورات اللافلزية. ويمكن تصنيف اللافلزات إلى أنصاف نواقل وعوازل. لسوء الحظ، أن هذا النموذج البسيط، يفتقر لأي قوة تنبؤية؛ فإذا أخذنا الكربون الذي يمتلك نفس عدد الإلكترونات التكافؤ التي يمتلكها الليثيوم Si، نتوصل إلى ذات التوصيف للترابط فيما بينها، وهذا صحيح أيضاً من أجل الألماس الذي يتراوّط وفق الروابط الهرجينة sp^3 ويمتلك فجوة طاقة؛ إلا أن الوضع يختلف تماماً من أجل الغرافيت حيث تتشكل فيه عصابات طاقية أيضاً ولكنه لا يحتوي فجوة طاقة.

6-2 نموذج الإلكترون الحر Free Electron Model

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

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

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

حالة اهتزازات الشبكة البلورية، لن يكون مقنعاً استعمال مثل هذه الشروط الحدية هنا، لأن تركيزنا سينصب على الحلول المنتشرة (الأمواج المنتشرة وليس الواقع)، لكي نفسّر الناقلية الحرارية والناقلية الكهربائية. ولهذا السبب، تُعدُّ الشروط الحدية الدورية 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، يتعلّق بالأبعاد. وبغرض التبسيط، نفرض أنه لدينا صندوق مكعب الشكل، طول ضلعه جهري، L ، وحجمه $V = L^3$. وعندها، يُعتبر عن الشروط الحدية الدورية بالمساواة الآتية:

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

حلول معادلة شرودنغر المستقرة هي **موجات مستوية**، مستنذنة بحيث تساوي الاحتمالية التكاملية لإيجاد الإلكترون

$$\int_V \psi(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) dr = 1 \quad \text{في صندوقٍ للواحد}$$

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

وهذا التابع الموجي يشابه تماماً التابع الموجي للإلكترونات الحرة الحقيقية، إلا أن ثمة قيوداً هنا على **القيم المسموحة للمتجه الموجي**، \vec{k} ، تفرضها الشروط الحدية الدورية. وهي نفسها المفروضة على اهتزازات الشبكة البلورية، أي أن:

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

حيث n_x ، و n_y ، و n_z أعداد صحيحة.

سويات الطاقة هي:

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

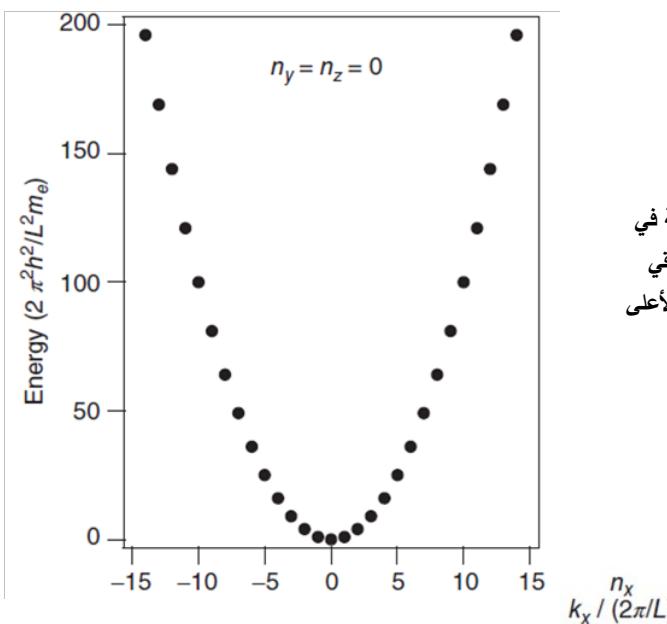
يوضح الشكل (6-3) هذه السويات؛ كتابع له k_x أو n_x ، من أجل $n_y = n_z = 0$.

يبدو التباعد بين السويات الطاقية في هذا الشكل متزايداً من أجل قيم كبيرة له n_x ، وحقيقة الأمر ليست كذلك، إذ أن هذا التباعد صوري، ناتجٌ من فرض الثابتين n_y و n_z متساوين للصفر. في الواقع، التباعد بين السويات الطاقية من رتبة المقدار

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

(من أجل كل الطاقات) يُعدُّ صغيراً جداً بسبب جهريّة 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. إذ بمقدورنا وضع الإلكترونات فيها وفقاً لمبدأ باولي، ونبداً بملئ الحالة الطاقية الأخفّض ذات المتجه الموجي $(0, 0, 0) = \vec{k}$ والطاقة 0، $E(\vec{k}) = 0$ ، بالإلكترونين، ثمَّ نتابع ملئ السويات ذات المتجه الموجي الأعلى؛ كالسوية $(0, 0, 0.2\pi/L) = \vec{k}$ ، حتى نستفاد كل الإلكترونات.



الشكل (6-3): يوضح الحالات الإلكترونية في نموذج الإلكترون الحر. إنَّ التباعد الطيفي المتزايد بين النقاط السوداء عند الطاقات الأعلى صوريٌّ ناتجٌ من عدَّ

$$n_z = n_y = 0$$

لا شك أننا بحاجة لمعرفة أعلى طاقة مشغولة نحصل عليها عند ملي الحالات: فإذا كان عدد الإلكترونات المراد توزيعها كبيراً، يمكننا استخدام نفس التصميم الهندسي الذي أستخدم من أجل الحالات الاهتزازية: لفترض أنه لدينا N إلكتروناً في الحجم المغلق المدروس، بحيث أن كثافة الإلكترونات الناقلية، تساوي $n = N/V = N/L^3$. يمكن لهذه الإلكترونات **التوزع** في $N^{1/3}$ حالة بأخفض 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:

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

نحصل من هذه المساواة على علاقة الكثافة الإلكترونية القصوى

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

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

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

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

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

طاقة فيرمي هي الطاقة الحركيّة الأعلى للإلكترونات في الجسم الصلب. يمكن أيضاً حساب سرعة فيرمي الموافقة، v_F ، من العلاقة $v_F^2 = 2E_F / m_e$ ، حيث نحصل على قيمة من رتبة $m/s \approx 10^6$ ؛ وهي قيمة كبيرة جداً، لاسيما إذا ما أخذنا بالحسبان أن كل يجري حسابه لأن يتم في الدرجة 0. وأخيراً، يمكننا حساب كثافة الحالات $(g(E))$ ، في نموذج الإلكترون الحر أي عدد الحالات المتوفرة - 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 العلاقات (6-9) و (6-10)، يمكننا كتابة علاقة الطاقة الأعلى المشغولة من أجل N إلكتروناً بالشكل الآتي:

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

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

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

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

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

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

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

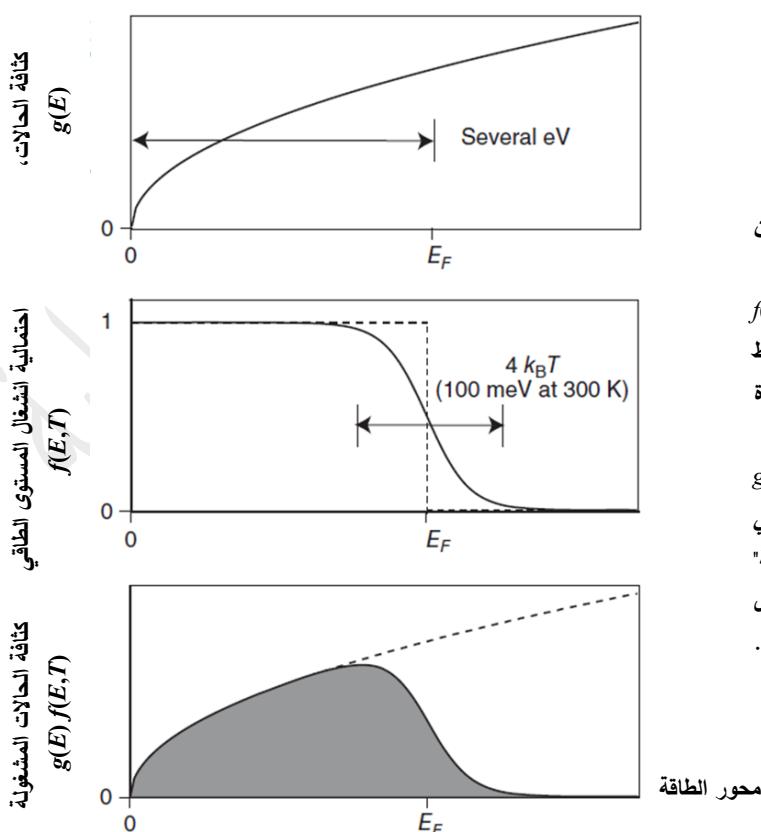
حيث μ الكمون الكيميائي *Chemical Potential*؛ من أجل الفلزات $\mu = E_F$ ، ولا يوجد فرق بين طاقة فيرمي والكمون الكيميائي على الإطلاق. وهذا صحيح تماماً في درجة الصفر المطلق، وفي درجة حرارة محدودة، يُعدُّ تقريباً جيداً جداً. يوضح الشكل (4b-6) تابع توزع فيرمي - ديراك حيث يُمثل في درجة الصفر المطلق بالخط 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، أمّا كل الحالات الأخرى، فشاغرة. وهذا ما ينسجم مع دراستنا المذكورة أعلاه عن كيفية مليء الحالات الطافية. أمّا في درجة حرارة محدودة، فإن تابع توزع فيرمي - ديراك، يُشكّل "منطقة انسايابية" "Soft Zone" حول μ ، التي لم تُعد فيها احتمالية الانشغال بالإلكترونات، مساوية للواحد أو الصفر، وإنما تقع بينهما. المنطقة الملساء متاظرة بالنسبة للكمون الكيميائي، μ ، (أو طاقة فيرمي)، ولها سمكّة تبلغ نحو $4k_B T \approx 25 \text{ meV}$. ففي درجة حرارة الغرفة $k_B T \approx 25 \text{ meV}$ ، ومن ثم عرض المنطقة الملساء يبلغ نحو 100 meV.

من المفيد هنا مقارنة الطاقة الحركية الوسطية للإلكترونات في النموذج الكوانتي مع نتجة نموذج درودي: في النموذج الكوانتي، يجب أن تكون هذه الطاقة جزءاً من طاقة فيرمي، E_F ، في حين أنها تُعطى في نموذج درودي **بالعلاقة** (1-5)، $m_e V_t^2 = \frac{3}{2} k_B T$. ولكن الفارق الأكبر أهمية لا يكمن في أن الطاقة الحركية في النموذج الكوانتي كبيرة بشكلٍ ملحوظ، وإنما في كونها (على الأغلب) مستقلة عن درجة الحرارة.

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

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

غير أننا أشرنا سابقاً إلى أن الكمون الكيميائي، μ ، في فلز، يتعلّق بدرجة الحرارة - فقط - بشكلٍ ضعيف جداً. تجدر الإشارة إلى مقدار اختلاف تدرجات الطاقة. طاقة فيرمي تساوي بضعة إلكترون فولط، في حين يبلغ عرض المنطقة الملساء لتتابع توزيع فيرمي - ديراك فقط $4k_B T$ meV 100 في درجة حرارة الغرفة. وهذا يعني أن العدد النسبي للإلكترونات في المنطقة الملساء صغير جداً في الواقع الأمر. وهذا ما يبدو مفتاحاً لفهم العديد من خصائص المعادن، كالسعنة الحرارية، مثلاً.



الشكل (4-6): (a) كثافة الحالات من

أجل غاز إلكتروني حر $g(E)$ ؛

(b) تتابع توزع فرمي - ديراك $f(E,T)$ في درجة الصفر المطلق (الخط المتقطع) وعند درجة حرارة محددة (الخط المستمر).

(c) كثافة الحالات المشغولة $g(E)f(E,T)$. لاحظ أنَّ العرض النسبي للتوزعات فرمي "المنطقة الانسيابية" ($\sim 4kT$) تم تكبيره في الرسم من أجل درجات حرارة قريبة درجة حرارة الغرفة.

6-2 السعة الحرارية الإلكترونية Electronic Heat Capacity

حقيقة أن قاعدة ديلونغ -*بتي*، $C \approx 3R$ ، ليست صالحة من أجل العوازل وحسب، بل من أجل الكثير من الفلزات أيضاً (راجع الجدول 4-2)، تفترض أن مساهمة الإلكترونات الحرية في السعة الحرارية لفلزٍ صغيرة جداً. فنموج درودي لم يُفسِّر ذلك، والآن أصبح بمقدورنا فهم السبب: **فعد ارتفاع درجة حرارة جسم صلب، فإن جزءاً صغيراً جداً من الإلكترونات بمقدوره التهيج 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 ستترفع طاقتها الحركيَّة بمقدار $\frac{3}{2}k_B T$ ؛ وهذا غير ممكن هنا، من أجل معظم الإلكترونات لأنها مقتصرة؛ إذ توجد الإلكترونات أخرى تشغِّل الحالات ذات الطاقات الأعلى بقليل. في الواقع، **تكون المساهمة الإلكترونية في السعة الحرارية ممكناً، فقط من أجل الإلكترونات الواقعية بجوار طاقة فيرمي**.

لتقدير السعة الحرارية الإلكترونية "بشكل أولٍ": إن **عدد الإلكترونات** في المنطقة الملساء من رتبة (E) . $k_B T g(E)$. فإذا قلنا إن **طاقة الحرارية الوسطية لهذه الإلكترونات تساوي** $k_B T^{\frac{3}{2}}$ ، فإن الطاقة الحرارية الوسطية الكلية لفلزٍ تساوي:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T g(E_F) k_B T \quad (16-6)$$

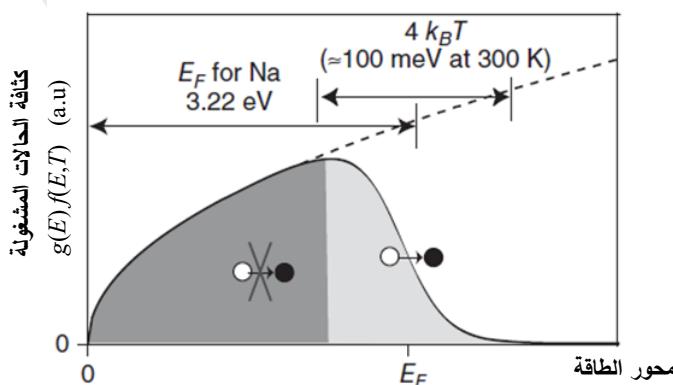
زائد بعض الانزياح غير المتعلق بدرجة الحرارة. ومن ثم نحصل على السعة الحرارية الآتية:

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

لهذه العلاقة الكثير من التطبيقات المهمة ثم إنها مطابقة للنتيجة الصحيحة الموافقة للمساواة:

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

إذن، **تناسب السعة الحرارية طردياً** مع كثافة الحالات عند طاقة فيرمي، $(E_F) g(E_F)$ ؛ ويمكن فهم ذلك بسهولة على اعتبار أن الإلكترونات القريبة من طاقة فيرمي **فقط** بمقدورها المشاركة في التهيجات الحرارية. وطالما أن هذه الإلكترونات تُشكِّل جزءاً صغيراً **فقط** من مجموع الإلكترونات، فإن الإلكترونات الحرية في فلزٍ لا تؤدي عادةً إلى تباين كبير مع قاعدة ديلونغ -*بتي* عند درجات الحرارة المرتفعة. ومن جهة أخرى، العلاقة (18-6) **خطية** بالنسبة لدرجة الحرارة، T ، في حين أن السعة الحرارية (المنخفضة درجة الحرارة) للشبكة البلورية تناسب مع درجة الحرارة وفقاً للتتابع التكعيبي، T^3 ، راجع العلاقة (45-4)، حيث Θ_D درجة حرارة ديبابي.



الشكل (6-5): معظم الإلكترونات في فلزٍ (ذلك الواقع في المنطقة الرمادية الغامقة تقريباً) لا يمكن أنْ تغير طاقاتها بكمية صغيرة لأن الحالات التي يمكن بلوغها مشغولة بـالإلكترونات أخرى. وكما هو الحال في الشكل (4-6)، عرض "المنطقة الملساء" لتوزع فرمي - ديراك كيفية وليس كمية.

وهذا يعني أنه في درجات الحرارة المنخفضة، تتلاشى مساهمة الشبكة البلورية أسرع من تلاشي المساهمة الإلكترونية التي يمكن قياسها في حقيقة الأمر، والشكل (6-6) يوضح ذلك.

محاضرات فيزياء الحالة الصلبة

6-4 ظاهرة الحجب الكهربائي Electric Screening

ثمة صفة مميزة مهمة للفلزات هي **مقدرتها على حجب الحقول الكهربائية**. في الواقع، في النظرية التقليدية للحقل الكهرباسكين، من المتعارف عليه القول إن داخل الفلزات خال من الحقل الكهربائي؛ وفي نموذج درودي وجدنا أن ذلك يُعدّ تقريباً جيداً من أجل الحقول الكهربائية المتناوبة AC بتوترات أخفض من توادر البلازما؛ وعلى مستوى التدرج الذري، هذا الأمر ليس بسيطاً جداً، إلا أن الفلز يبقى، كما في السابق، فعالاً جداً في حجب الحقول الخارجية. قبل توصيف ذلك كمتىً، نعرض مفعول الحجب بشكلٍ مبسطٍ.

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

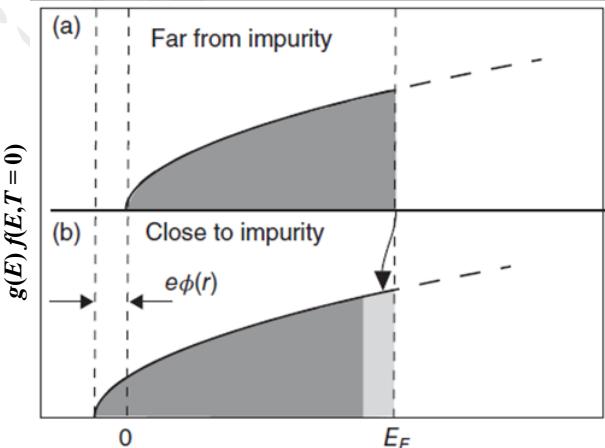
$$\phi_0(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r}, \quad (20-6)$$

حيث r المسافة بدءاً من الشحنة النقطية q و ϵ_0 السماحية العازلية للخلاء. وكما سنرى لاحقاً لا تتغير هذه النتيجة كثيراً عندما نضع الشحنة النقطية في عازل، إذ علينا أن نستبدل ϵ_0 بـ $\epsilon_{\text{dielectric}}$ فقط، حيث ϵ ثابت العزل للغاز. فينخفض الكمون الكلي بمقدار العامل الثابت ϵ . ولكن، إذا وضعنا الشحنة النقطية الموجبة في فلز، فإنها ستجذب الإلكترونات المحيطة بها؛ وبشكلٍ مخالفٍ تماماً حالة وضعها في عازل، تكون هذه الإلكترونات حرة الحركة باتجاه الشحنة النقطية، مما يؤدي إلى ظهور **غمامة إلكترونية سالبة** حول الشحنة النقطية الموجبة، تُخْفِضُ الكمون الكلي بشدة عند المسافات الكبيرة. وهذا هو مفعول الحجب المعدني (الفلزي) الذي سنصفه الآن **كمياً**.

لدرس شحنة نقطية موجبة في فلز، يعطى كمونها $\phi_0(r)$ بالعلاقة (20-6). هذا الكمون متوازن كروياً، يسبب ظهور **غمامة إلكترونية تحيط بالذرة الشائبة، كمونها**، $\phi_s(r)$ ، أيضاً متوازن كروياً. يُشير تراكب الكمونين إلى أن الكمون الكلي يساوي

$$\phi(r) = \phi_0(r) + \phi_s(r).$$

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



الشكل (7-6): حجب شائبة مشحونة إيجابياً في فلز.

(a) كثافة الحالات المشغولة لفلز إلكتروني حر في درجة الصفر المطلق.

(b) الانزاحات الموضعية لطاقة الحالات الإلكترونية من أجل شائبة نقطية مشحونة إيجابياً. هذا ما يسمح للإلكترونات في فلز الانقال من السكون إلى الحالات الجديدة المتاحة تحت طاقة فرمي (الساحة الرمادية الفاتحة)

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

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

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

على الرغم من أننا نعرف الآن **كثافة الشحنة المتولدة بالكمون الكلي**، إلا أننا ما زلنا نجهل الكمون.

يمكنا إيجاد الكمون المجهول **بتطبيق معادلة بواسون**، $\nabla^2\phi(\vec{r}) = -\rho(\vec{r}) / \epsilon_0$ ، واستخدام العلاقة (21-6). وبما أن الكمون يتصرف 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:

$$\nabla^2\phi(\vec{r}) = \frac{\partial^2\phi(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial\phi(r)}{\partial r} = \frac{e^2}{V \epsilon_0} g(E_F) \phi(r). \quad (22-6)$$

$$\nabla^2\phi(\vec{r}) - \frac{e^2}{V \epsilon_0} g(E_F) \phi(r) = 0 \quad ; \quad \phi''(\vec{r}) - \frac{1}{r_{TF}^2} \phi(r) = 0.$$

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

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

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

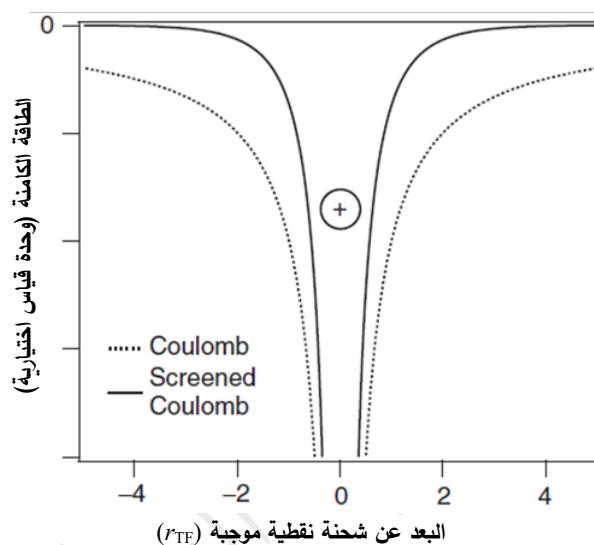
$$r_{TF} = \sqrt{\frac{V \epsilon_0}{e^2 g(E_F)}}. \quad (24-6)$$

يمكن تثبيت الثابت c في العلاقة (23-6) بأخذ علاقة كمون كولون غير المحجوب من أجل الشحنة النقطية الموجبة، $(r_0\phi)_0$ ، في العلاقة (20-6)، واستعادتها من أجل حالة، تزول فيها كثافة الحالات عند طاقة فيرمي، $(E_F g)$ ، إلى الصفر، أي عندما يُصبح الفلز مشابهاً للخلاء. **ومن أجل** $(E_F g)$ **صغيرة، ستكون المسافة** r_{TF} **كبيرة جداً** **والتابع الأسني** في العلاقة (23-6) يبدو يقترب من الواحد، $1 \rightarrow e^{-r/r_{TF}}$. ولذلك يجب اختيار الثابت c بحيث تتحقق المساواة الآتية:

$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{q}{r} e^{-r/r_{TF}}, \quad (25-6)$$

$$\text{حيث } c|_{r=r_{TF}} = r\phi_0(r)|_{r=r_{TF}} = \frac{q}{4\pi \epsilon_0 r_{TF}} = \frac{q}{4\pi \epsilon_0}$$

إن قيمة r_{TF} في معظم الفلزات **صغيرة جداً**، من رتبة \AA^1 ، فضلاً عن أن القسم الأساسي في العلاقة (25-6) يجعل الكمون الممحوب (كمون الحجب) يتافق على نفس تدرج الطول بسرعة أكبر بكثير من سرعة تناقص كمون كولون غير الممحوب (راجع الشكل 8-6). وهذا يؤكد النتيجة المتوقعة، التي تنص على حدوث حجب الكمون الكهرباسكين في الفلز بسرعة كبيرة جداً. في الواقع، يمكن استخدام الحجب الفعال، كإثبات لكي نفسي لماذا تكون الإلكترونات حررة داخل الفلز في المقام الأول؛ فبحسب فعال كهذا، من غير الممكن جعل الإلكترونات تتموضع بجوار كمون الأيون، لأن الكمون الأيوني الممحوب ضعيف جداً.



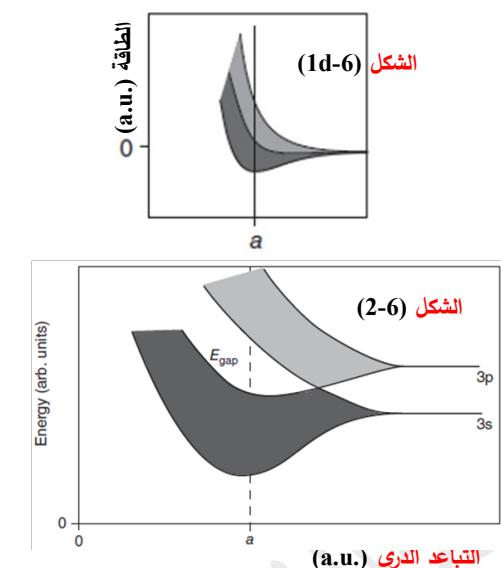
الشكل (6-8): الكمون الناتج عن شحنة نقطية موجبة تقع في فلزٍ ومقارنته مع كمون كولون الناتج عنها عند وجودها في الخلاء.

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

يتضح مما سبق أن نموذج الإلكترونات الحر يصف ظاهرة ما بحد ذاتها وصفاً جيداً، ولكنه لا يزال يعني من بعض العيوب الواضحة. إذ يُعد نموذجاً جيداً لتصنيف الفلزات، ولكن **ماذا عن المركبات النصف فلزية (النصف ناقلة؟ كالألamas أو السيلكون؟)**. كما يبدو من الشكل (6-2)، تكمن الصفة المميزة لهذين المركبين في أن العصابة sp^3 ممثلة تماماً، ولا توجد حالات تتوزع مباشرة فوق سقف هذه العصابة (فوق الجزء العلوي منها)، تستطيع الإلكترونات التهيج إليها. وهذا ما لم يؤخذ بالحسبان في نموذج الإلكترون الحر، الذي يضمن استمرارية الحالات من أخفض طاقة إلى الlanاهية من دون انقطاع. ويمكن التأكيد من أن ذلك ليس صحيحاً حتى من أجل الفلز. فكما يتضح من الشكل (6-1d)، نصف العصابة $3s$ ممتد من أجل Na ، ولكن لهذه

العصابة عرض محدود، أي أنه لا توجد حالات عند جميع

الطاقة الممكنة. ولكن من الصعوبة بمكان، أن يكون لذلك أهمية من أجل معظم الظواهر الفيزيائية؛ كالناقلية الكهربائية أو السعة الحرارية، التي طاقة تهيج الإلكترونات فيها، صغيرة جداً بالمقارنة مع عرض العصابة الطافية، ولكن حتى في مثل هذه الحالات، يعني نموذج الإلكترون الحر من بعض المشاكل؛ لنأخذ على سبيل المثال Al الذي يُعد فلزاً بسيطاً (وليس فلزاً انتقالياً) ويمكن توصيفه جيداً بوساطة نموذج الإلكترون الحر. ولكن حتى إشارة معامل هول $R_H = -0.3$ في الجدول (1-5) 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 جهيرية عند درجات الحرارة المنخفضة، ولكننا لا نفهم كيف يمكن للإلكترونات الانتقال عبر الشبكة البلورية للأيونات من دون أن تتبعثر؛ وهنا **نموذج الإلكترون الحر لا يساعدنا في ذلك**، طالما أنه يُحمل وبساطة وجود الأيونات، ويبقى الجدال قائماً.

لكي نحرز بعض التقدم، لا بد من وصف حركة الإلكترونات في **كمون شبكة بلورية دورية غير منتهٍ**،

$$\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} \psi(\vec{r}) + U(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$$

بلوخ Bloch أن التابع الموجي العام الذي يحث هذه المسألة يأخذ الشكل البسيط الآتي ويسمى **تابع بلوخ الموجي**

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

يمتاز تابع بلوخ هذا بأن مطاله $u_{\vec{k}}$ التابع دوري بشبكة برافية البلورية:

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

يجب الانتباه وعدم الخلط بين $(\vec{r})_k$ والكمون الدوري للشبكة البلورية، $(\vec{r})_U$. يُعزى وجود الدليل \vec{k} إلى حقيقة أن التابع $(\vec{r})_k$ ، يمكن أن يتغير تبعاً للمتجه الموجي، \vec{k} .

وتحتة طريقة أخرى للتعبير عن مبرهنة بلوخ، تكمن في استخدام دوريّة الشبكة البلورية للتابع $(\vec{r})_k$ ووضع

شرط المساواة الآتي:

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

قبل أن نثبت مبرهنة بلوخ سنذكر أحد أكثر نتائجها أهمية:

- الحل (26-6)** يشبه جداً حل الإلكترون الحر؛ فهو **موجة مستوية معدلة بتابع دوري بدورية الشبكة البلورية**؛ وهذه الموجة بحد ذاتها هي حقيقة مميزة، لأنها تعني أن الحالات الإلكترونية تتوزع في كامل البلورة، حتى وإن أدخلنا الكمون الدوري بدورية الشبكة البلورية! في الواقع، الكثافة الاحتمالية لإيجاد إلكترون يمكن أن تتغير ضمن وحدة الخلية الواحدة، ولكنها متطابقة من أجل الموضع المموافقة في كل وحدة خلية في الأجسام الصلبة. وهذا يعني أن الإلكترونات تجول في البلورة من دون أن ترتد عن أيونات الشبكة البلورية على الإطلاق، ما يعطي تقسيراً مباشراً لاحتمال أن يكون المسار الحر الوسطي طويلاً جداً وأطول بكثير من المسافة بين الأيونات.

- وفي حقيقة الأمر، إذا لم تتبعن الإلكترونات في الفلز على الأيونات، فمن المتوقع أن تكون **المقاومة النوعية** للبلورة فلزية دوريتها مثالية، **مساوية للصفر**. وسنرى لاحقاً أن مثل هذه الحالة موجودة فعلياً وسنناقش الآليات التي يجعل المقاومة النوعية محدودة.

لإثبات صحة مبرهنة بلوخ نستخدم **أولاً**، كما في نموذج الإلكترون الحر، بلورة مكعبية الشكل طول ضلعها L وشروطها **حديّة** دوريّة مناسبة. وعندما، **تعطى القيم المسموحة** للمتجه الموجي \vec{k} بالعلاقة (5-6)،

$$\vec{k} = \left(\frac{n_x 2\pi}{L}, \frac{n_y 2\pi}{L}, \frac{n_z 2\pi}{L} \right)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

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

حيث تمثل \vec{k} القيم المموافقة للشروط الحديّة؛ وتفرض المعاملات $c_{\vec{k}}$ بحيث تأخذ بالحسبان تنظيم التوابع الموجية. **وثالثاً** يمكننا كتابة **الكمون الدوري بدورية الشبكة البلورية** على شكل سلسلة فورييه، باستعمال متجهات الشبكة المقلوبة، \vec{G} :

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

وطالما نرحب في أن يكون الكمون كمية حقيقة، فلا بد من أن نشرط تحقق المساواة:

$$U_{-\vec{G}} = U_{\vec{G}}^*. \quad (31-6)$$

يمكن الآن التعويض عن المنشورين في معادلة شرودينغر (1-6)، حيث يُصبح **حد الطاقة الحركية** من الشكل:

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

وَهُدِّ الطَّاقَةِ الْكَامِنَةِ مِنِ الشَّكْلِ:

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

حيث استبدلنا في الخطوة الأخيرة، دليل المجموع $\vec{k}' = \vec{G} + \vec{k}$ بالدليل \vec{k} بهدف الحصول على نفس شكل **الموجة المستوية**، كما في علاقة الطاقة الحركية. لقد سمح لنا "إذاً" الأدلة بمساعدة متوجه الشبكة المقلوبة كما رغبنا، طالما أن المجموع يمتد على كل متوجه الموجة الموافقة للشروط الحدية، أمّا متوجه الشبكة المقلوبة، فمن الواضح أنها تُعد مجموعات جزئية منها. إذا أردنا الآن إعادة تسمية الدليل \vec{k}' في عبارة الطاقة الكامنة إلى \vec{k} ، فيمكننا كتابة كامل معادلة شروdonfer بشكلٍ جديد، كما يأتي:

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

بما أن الموجات المستوية المختلفة المتوجه الموجي، \vec{k} ، متعامدة *Orthogonal*، فإن كل معامل في المعادلة الأخيرة يجب أن يتلاشى لكي يتلاشى المجموع. وهكذا، تختزل معادلة شروdonfer إلى جملة من المعادلات:

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

بما أن المجموع (34-6) يشمل كل المتوجه الموجية، \vec{k} ، المتقدمة مع الشروط الحدية الدورية، **فيمكننا اختيار** \vec{k} في المعادلة (35-6) بحيث تقع في منطقة بريليون الأولى. تقنياً، المجموع بالنسبة للشبكة المقلوبة في المعادلة (35-6) لانهائي. ولكن **عملياً**، يمكن وصف الكمون عادةً بعده قليلاً جداً من معاملات فورييه ال拉斯فري، $U_{\vec{G}}$ ، بحيث يكون المجموع قصيراً جداً. وعندما تنت من المعادلة (35-6) علاقة بين $c_{\vec{k}}$ والقيم $c_{\vec{k}-\vec{G}}$ ، تكون من أجلها معاملات فورييه، $U_{\vec{G}}$ ، مختلفة عن الصفر ($U_{\vec{G}} \neq 0$)؛ 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:

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

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 شروdonfer الآن أختزلت إلى حل جملة من المعادلات؛ كالمعادلة (35-6)، والمعادلة (36-6)، الخ، من أجل كل متوجه موجي، \vec{k} ، واقع في منطقة بريليون الأولى. فمن أجل متوجه 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، والتي تقوم بتعيينها. هذا يعني أنه

من أجل \vec{k} محدّد، يحوي التابع الموجي (6-29) أيضاً، الحدود اللامتناهية بهذه المعاملات فقط، ولذلك، يمكن كتابتها بالشكل الآتي:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}} e^{i(\vec{k}-\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (37-6)$$

والمعادلة الأخيرة تُكافئ المعادلة الآتية:

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

ندرك الآن أن الحد الواقع ضمن القوسين في المعادلة الأخيرة هو سلسلة فورييه بالنسبة لكل متجهات الشبكة المقلوبة، ومن ثم تابع دوريّ بشبكة الشبكة الباللورية؛ وبذلك تكون قد أثبتنا مبرهنة بلوخ.

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

$$\psi_{\vec{k}+\vec{G}'}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}-\vec{G}+\vec{G}'} e^{i(\vec{k}-\vec{G}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{G}''} c_{\vec{k}-\vec{G}''} e^{i(\vec{k}-\vec{G}'')\cdot\vec{r}}, \quad (39-6)$$

حيث $\vec{G}'' = \vec{G} - \vec{G}'$.

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

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

و عند التعويض عنها في معادلة شرودنغر **نحصل على الطيف الطافي للإلكترونات في الجسم الصلب**:

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

إن دورية الكمون في الفراغ الحقيقي تُفسّر دورية الحلول في الفراغ المقلوب، وهذا ما رأيناه أيضاً من أجل اهتزازات الشبكة الباللورية.

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

لقد سمح لنا إثبات مبرهنة بلوخ بإعادة كتابة معادلة شروdonfer (35-6) بشكل 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 الأجسام الصلبة الحقيقية.

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

$$U(x) = \sum_n U_n e^{inx} = U_0 e^0 + U_1 e^{ix} + U_{-1} e^{-ix} + \sum_{n \neq 0, \pm 1} U_n e^{inx}, \quad (42-6)$$

حيث تجري عملية الجمع على جميع الأعداد الصحيحة.

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

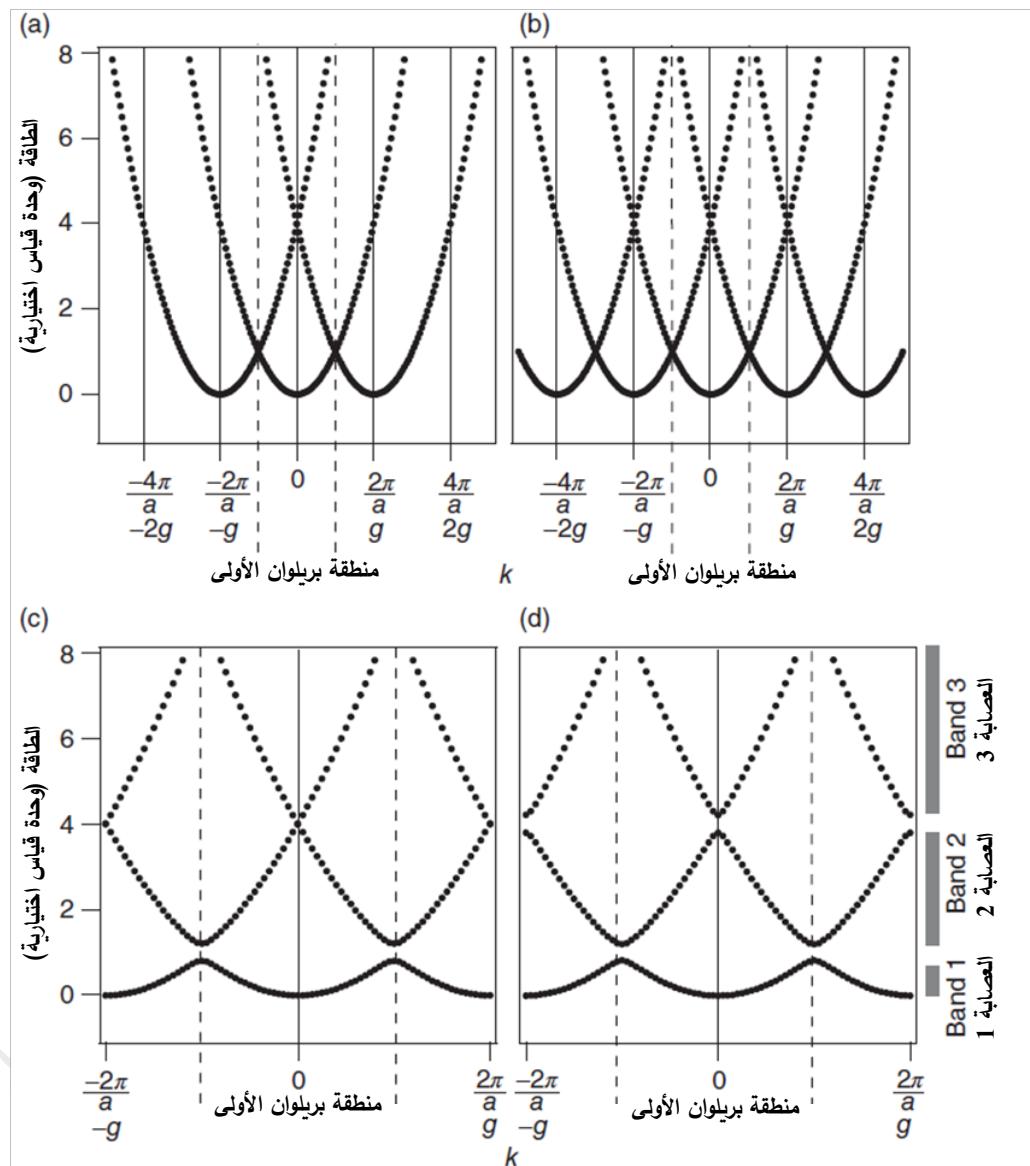
نبدأ باستعمال معامل، U ، صغير جداً. عملياً، هذا يعني أننا نعالج **الإلكترونات حرة**، ولكن بوجود تمازن للشبكة البلوريّة: فمن أجل k معطى، يمكننا كتابة الكثير من المعادلات على شاكلة المعادلة (35-6)، وما نطلبه هنا، هو أن تختلف المعاملات c_k ، و c_{k-g} ، و c_{k+g} عن الصفر ليس أكثر، بحيث نحصل على جملة مكونة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

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

وهذه جملة خطية من المعادلات لها ثلاثة حلول من أجل كل قيمة للمتجه الموجي، k , يوضحها الشكل (9a-6): إذ نحصل على ثلاثة **قطوع مكافئة Parabolas** مطابقة لنتيجة **الإلكترون الحر** التي يوضحها الشكل (3-6). القطوع المكافئة **متمركزة في نقاط الشبكة المقلوبة** 0 و g و $-g$. والدورية الناتجة متوقعة من المعادلة (41-6). المسألة الواضحة هنا تكمن فقط في عدم وجود قطوع مكافئة متمركزة من أجل متجهات الشبكة المقلوبة من مرتب أعلى؛ مثل $2g$ و $-2g$ ، وهذا ناتج في الواقع الأمر من حقيقة استعمالنا لثلاثة معاملات وثلاث معادلات فقط في الجملة (43-6).

يمكنا توسيع الجملة (43-6) لتشمل خمس معادلات بخمسة معاملات من خلال دراسة المعاملين c_{k-2g} و c_{k+2g} أيضاً، والشكل (9b-6) يوضح نتيجة هذا الحساب: جوهرياً هي نفسها، كما في الشكل (9a-6)، مع فارقٍ

يكمن في أنه لدينا الآن خمسة قطوع مكافئة متعرجة عند 0 و g و $-g$ و $2g$ و $-2g$ (ولكن لا توجد في الواقع الحال قطوع مكافئة متعرجة من أجل متجهات الشبكة المقلوبة من مراتب أعلى منها). نرى أن لإهمال المعاملات من مراتب أعلى **عاقبتان** في الحالة الراهنة: **لم نحصل على النتيجة الصحيحة خارج حدود منطقة بريليون الأولى** **ولم نحصل على النتيجة الصحيحة في منطقة بريليون الأولى عند الطاقات العالية**، لأنه ينقصنا



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

- (a) حلول المعادلات الثلاث (43-6) من أجل $U = U_1 = U_{-1}$;
 - (b) حلول خمسة معادلات مشابهة لـ (43-6) من أجل $U = U_1 = U_{-1} = U$;
 - (c) نفس (b) ولكن من أجل قيمة كبيرة لـ U ;
 - (d) نفس (b) ولكن من أجل قيمة 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.

قطوع مكافئة من مناطق بريلوان المجاورة التي تُخترل إلى منطقة بريلوان الأولى. وفي كل الأحوال النتيجة مشابهة جداً لنتيجة الإلكترون الحر، ولكنها تتحقق أيضاً مطلب التناظر (41-6) الذي تفرضه الشبكة البلورية، على الأقل إلى مدى معين. إذا رَكِّزنا على منطقة بريلوان الأولى فقط، فإن الدورية (41-6) تؤدي إلى أن القطوع المكافئة، تبدو كما هي، معكوسه عند حد منطقة بريلوان، بحيث تُعد عصابة الطاقة الدنيا الثانية في منطقة بريلوان الأولى في حقيقة الأمر عصابة الطاقة ذاتها الموجودة في المنطقة الأولى، ولكنها متشكلة في المنطقة المجاورة.

ماذا يحدث إذا أخذنا الآن كمون الشبكة البلورية، U ، بالحساب أو بالأحرى إذا أخذنا قياماً أكبر للكمون U في الدراسة؟ يظهر في الشكل (9c-6) الذي يكرر حالة خمس معادلات من نوع المعادلة (35-6):

- **تكمّن** النتيجة الرئيسية لوجود كمون شبكة بلورية، U ، محدود في اتساع فجوات الطاقة Gaps بين القطوع المكافئة عند حد منطقة بريلوان؛
- الحالات الطاقية الأخرى لا تتأثر كثيراً وتبدو مشابهة جداً لحالات الإلكترون الحر. ومع ذلك يُعد هذا الاتساع بمثابة اختلافٍ أساسي عن نموذج الإلكترون الحر، لأنه يعني أن الجسم الصلب لم يعذ يتصرف باستمرارية الحالات من الطاقة الأدنى إلى اللانهاية. في الواقع، نحصل في هذه الحالة على فجوة عصابة طاقة، تُعد مجالاً من الطاقات الخالية تماماً من الحالات الكمومية.
- يوضح الشكل (9d-6) مفعول أو نتائج مساهمات الكمون من مراتب أعلى من تلك المأخوذة في الشكل (9b-6)، حيث لم يتم اختيار الكمون $U_1 = U_2$ وحسب، بل الكمون $U_2 = U$ أيضاً ليكون له قيمة محدودة.
- الفعل الرئيس لوجود الكمون $U_2 = U$ بقيمة محدودة **يكمن في اتساع إضافي** للفجوة الطاقية، ولكن الان عند نقاط تقاطع القطوع المكافئة **عند طاقات أعلى في مركز** منطقة بريلوان ($k = 0$).

بشكل عام، **إن حل جملة** من المعادلات المشابهة للمعادلة (43-6) **يقدم n قيمة ذاتية للطاقة** من أجل كل قيمة للعدد الموجي، k ، أو n علاقة من النوع ($E_n(k)$) :

- يشمل n كل الأعداد الصحيحة الموجية و k كل القيم المتفقة مع الشروط الحديثة الدورية.
- 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 طاقة؛ فعلى سبيل المثال، نرى في الشكل (9d-6) أخفض عصابتي طاقة وجزءاً من عصابة الطاقة الثالثة.

يمكن أن يبقى تفسير المتجه، \bar{k} ، على أنه **المتجه الموجي لموجة بلوخ**، غير أنه بمقدورنا إظهاره أيضاً، على أنه **عدد كوانتي للحالات الإلكترونية** في تشابه تمام مع دور \bar{k} في حالة اهتزازات الشبكة البلورية. وبالمقارنة مع حالة الفيزياء الذرية، يُمثل n العدد الكوانتي الرئيس الذي يحدّد الطبقة (القشرة) الحاوية على الإلكترونات. وهناك عددان كوانتيان آخران هما l و m ، يُمثلان 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 الشبكة البلورية ويمكن إظهار \bar{k} فيه؛ بمثابة العدد الكوانتي المرتبط بهذا التناظر.

أصبح لدينا الآن تقسيران مختلفان لـ \bar{k} : إذْ يمكن أن يبدو؛

- كمتجهٍ موجي لموجة بلوخ أو كعدد كوانتي يصف الحالة التي تحوي الإلكترونون.
- من المهم أيضاً تقسير $\bar{h}\bar{k}$ على أنه اندفاع الإلكترونات، كما في حالة الإلكترونات الحرة، ولكن هذا ليس صحيحاً؛ إذْ يمكن التأكّد من ذلك بسهولة: نطبق مؤثر كمية الحركة، $i\hbar\vec{\nabla}$ ، على تابع بلوخ (26)

(6)، فنحصل على المساواة الآتية:

$$-i\hbar\vec{\nabla}\psi_{\bar{k}}(\vec{r}) = \hbar\bar{k}\psi_{\bar{k}}(\vec{r}) - e^{i\bar{k}\cdot\vec{r}} i\hbar\vec{\nabla}u_{\bar{k}}(\vec{r}). \quad (44-6)$$

نرى هنا أن $\bar{h}\bar{k}$ مجرد قيمة خاصة للاندفاع عندما $u_{\bar{k}}(\vec{r})$ ثابت، أي عندما يُمثّل تابع بلوخ موجة إلكترونية حرة؛ في الواقع، أصبح معلوماً لنا أن $\bar{h}\bar{k}$ لا يمكن أن يكون اندفاعاً لموجة بلوخ لأن الحالات لا تتغيّر إذا أضفنا أو اخترلنا متّجه شبّكة مقلوبة (راجع المعادلين (40-6) و (41-6)), وهو الشيء ذاته الذي رأيناه عند دراستنا للفونونات أيضاً.

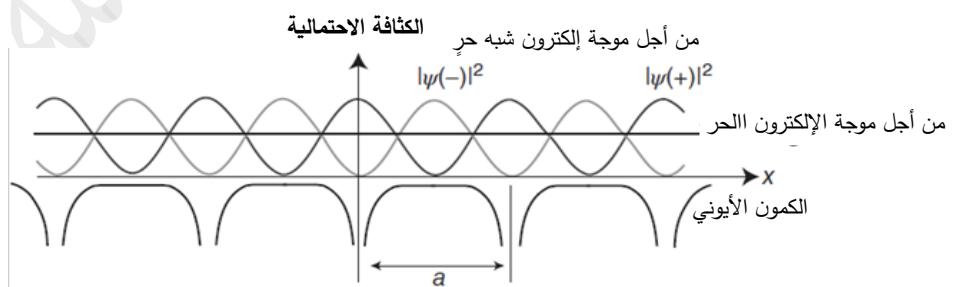
ومع ذلك، يبقى المقدار $\bar{h}\bar{k}$ كميةً مفيدةً، لأن قواعد الاحفاظ من أجل \bar{k} تطبّق على عمليات التبعثر في الأجسام الصلبة.

فبدلاً من "الاندفاع" البسيط، تسمى الكمية $\bar{h}\bar{k}$ ، الاندفاع البلوري Crystal Momentum. خلافاً للاندفاع العادي الذي يكون مُصانًا تماماً، يمكن للاندفاع البلوري أن يُصان فقط في إطار متّجه الشبّكة المقلوبة.

ولندرس بمثابة مثال، عملية، يتبعثر فيها إلكترون طاقته E ومتّجهه الموجي \bar{k} بامتصاص فونون طاقته $\hbar\omega$ واندفاعة \bar{q} . يمتلك الإلكترون المتّبعثر طاقةً، $E + \hbar\omega$ ، ومتّجهًا موجياً، $\bar{G} + \bar{q} + \bar{k}$. ومن ثم يكون لدينا احفاظ للاندفاع البلوري (أو مجموع المتّجه الموجي) المشابه جداً لاحفاظ الاندفاع. سنفهم معنى وقيمة \bar{k} بشكل أفضل عند دراستنا انتقال الطاقة الكهربائية عبر حالات بلوخ.

يمكن جعل ظهور فجوات الطاقة عند حد منطقة بريلوان قابلاً للتصديق أو موثقاً ببرهان بسيط جداً:

لندرس ارتحال إلكترونٍ حرٍ بشكّل عمودي على مجموعة مستويات بلوريّة، التباعد فيما بينها يساوي a : إذا كان الاتجاه العمودي على المستويات هذه البلوريّة، فإن إلكترون يمتلك التابع الموجي $e^{i\bar{k}x}\psi(x)$ في ذاك الاتجاه، بمعنى أنه يسلك سلوكاً مشابهاً لسلوك موجة مستوية بطول موجة، يساوي $k = 2\pi/a$ ؛



الشكل (10-6): تفسير كيفي لاتساع فجوات الطاقة عند حد بريلوان. حيث يظهر الشكل الكثافات الاحتمالية لموجتين إلكترونويتين مستقرتين مكنتين بعدد موجي k يوافق حد المنطقة a/π . وهذه الكثافات إما تراكمية وإما مستنفدة في جوار الألباب الأيونية مقارنة بموجة الإلكترون الحر التي تمتلك كثافة احتمالية ثابتة.

ومثل هذا التابع يُحقق **شرط براغ** (3-1) من أجل قيمة $k/a = n\pi/k$. وهذا يعني أن الشبكة البُلُوريَّة تعكس الموجة بزاوية ما.

بما أن الجسم الصلب كبير جدًا، فإن مطال الموجة المنعكسة سيكون في نهاية المطاف كمطال الموجة الواردة، يكون للتابع **الموجي الكلي** الشكل $\psi(x) \propto e^{ikx} + A e^{-ikx}$ بطوله مطال تساوي الواحد، $|A| = 1$. إن التناظر اليساري / اليميني للبُلُوراة المفترض توافره هنا، يستوجب أن يكون المطال، A ، حقيقي ولذلك ثمة نتائج مماثلة ممثلتان بالتابعين الموجيين:

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

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

وكلاهما تمثِلان موجات إلكترونية واقفة.

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

- يُظهر التابع الموجي $(+)\psi$ تراكمًا للاحتمالية بجوار القلوب الأيونية،

- في حين يُظهر التابع الموجي $(-\psi)$ استفادةً لها بذلك الجوار.

- ولذلك، يمتلك $(+)\psi$ طاقة أدنى من تلك التي يمتلكها $(-\psi)$ على الرغم من أن لكلاهما المتجه الموجي ذاته، $k = n\pi/a$.

- ومن ثم، يوافق التابعان الموجيان $(+)\psi$ و $(-\psi)$ الحل **تحت الفجوة الطاقية وفوقها** تماماً عند حد 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 الشبكة البُلُوريَّة إلى أن سرعة المجموعة لأمواج الشبكة البُلُوريَّة تُعطى بالتغيير $d\omega/dk$ حيث ω تواتر الموجة و k المتجه الموجي. وهذه العلاقة سلوك عام في نظرية الأمواج، ويمكن تبيان صلاحيتها من أجل موجات بلوخ أيضاً. ومن المناسب هنا كتابتها بالشكل الآتي:

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

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

إذا درسنا الآن الشكلين (9c-6) و (9d-6) نجد أن سرعة المجموعة، للعصابات الطاقية بكمون دوري 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 v من أجل رزمة موجية إلكترونية عند حد منطقة بريلوان، فإن القيمة المتوقعة يجب تكون صفراء؛ 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 صفراء.