

جزوه

درس

فیزیک حالت جامد ۱

تالیف دکتر صبوری

فصل ۷

نوار انرژی جامدات

هدف کلی

در فصل 6 به الکترون‌های رسانش فلزات پرداخته شد. برای ساده‌سازی مسئله از تقریب‌های استفاده شد که عبارت هستند از: 1) حذف اثرات یون‌های شبکه (نادیده گرفتن پتانسیل شبکه) بر روی الکترون‌های رسانش 2) و صرف‌نظر نمودن اثرات برهم‌کنشی الکترون‌ها نسبت به یک‌دیگر. این تقریب‌ها مسئله الکترون‌های رسانش را به گاز الکترونی بدون برهم‌کنش تبدیل می‌نماید. در این فصل فقط تقریب دوم را خواهیم داشت و اثرات یون‌های شبکه را در نظر خواهیم گرفت. نشان خواهیم داد با در نظر گرفتن اثرات پتانسیل شبکه‌ای ناشی از یون‌ها، ساختار الکترونی الکترون‌ها توسط نظریه‌ی نوار انرژی توصیف می‌شود.

هدف‌های یادگیری

دانشجو پس از مطالعه این فصل باید،

1. با هم‌پوشانی اربیتال‌های یون‌های بلور و رفع تبهگنی ترازهای اتمی ناشی از این هم‌پوشانی آشنا شود.
2. با تابع موج الکترون در یک شبکه پتانسیل تناوبی که به تابع موج بلوخ معروف می‌باشد آشنا شود.

3. با مدل کرونینگ-پنی به عنوان ساده‌ترین مدل که ساختار نواری الکترون در یک پتانسیل دوره‌ای نمایش می‌دهد آشنا شود.
2. با شرایط مرزی پتانسیل بی‌نهایت و تناوبی (بورن-ون کارمن) آشنا شود.
3. با استفاده از شرط پراش برای الکترون‌های رسانش، نشان دهد الکترون‌های که بردار موج به مرز مناطق بریلوئن می‌رسند پتانسیل شبکه را دیده و تقریب الکترون آزاد برای آن‌ها دیده نمی‌شود.

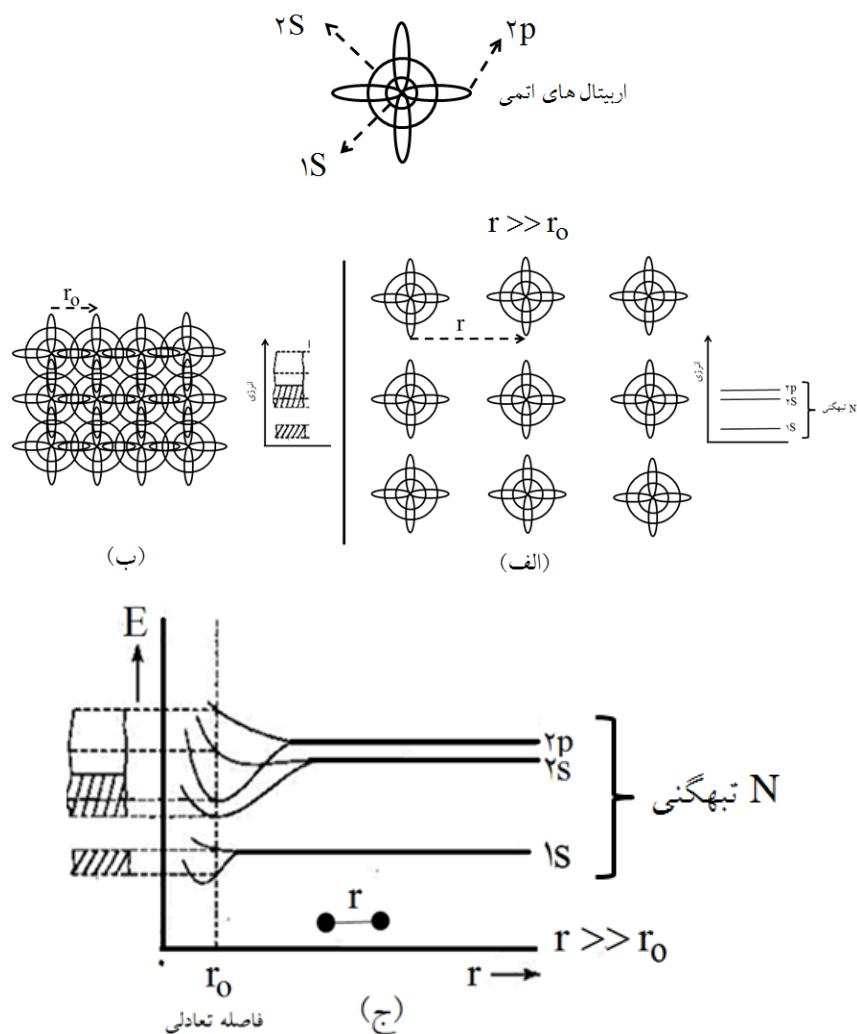
مقدمه

طبق مطالب گفته شده در فصل 6، خواص الکترونی فلزات را با مدل الکترون آزاد می‌توان به مانند یک گاز الکترونی بدون برهم‌کنش که از آمار فرمی - دیراک (به دلیل فرمیون بودنشان) تبعیت می‌کنند، در نظر گرفت. اما این مدل، قادر به پاسخگویی همه سؤالات الکترونی فلزات نمی‌باشد¹. نظریه نوارهای انرژی، که در ادامه به آن خواهیم پرداخت، ما را به توصیف خواص الکترونی و طبقه‌بندی مواد به رسانای خوب، نیم‌رسانا و نارسانا قادر می‌سازد.

7-1 نظریه نوارهای انرژی در جامدات

برای درک مفهوم نوارهای انرژی، بهتر است از ترازهای انرژی تک اتم‌های منزوی شروع کنیم. با کنار هم قرار دادن این اتم‌ها با یک نظم شبکه‌ای، یک جامد بلورین تشکیل می‌شود. فاصله ترازمندی E_0 بین اتم‌ها و نوع شبکه طوری است که انرژی کل سیستم حداقل مقدار خود را در دمای صفر مطلق داراست (حالت پایه). حال به طور ذهنی فرض کنیم فاصله بین اتم‌ها خیلی بیش از فاصله ترازمندی E_0 در حالت بلوری باشد (شکل (7-1) الف). در این حالت اربیتال‌های اتمی اتم‌ها هیچ‌گونه هم‌پوشانی با هم ندارند. در نتیجه، هر اتم دارای ترازهای انرژی اتمی مخصوص به خود را دارد (حالت منزوی).

1. مانند: اختلاف رسانندگی در فلزات و ...



شکل 7-1. نمایش طرحواره‌ای الف) اربیتال‌های $1s, 2s, 2p$ از اتم‌های بلور بریلیوم با فاصله بین‌اتمی بسیار بزرگ‌تر از حالت ترازمندی $r \gg r_0$ که اربیتال‌های اتمی با یک‌دیگر هم‌پوشانی ندارند و مجموعه دارای انرژی با همان ترازهای اتمی بریلیوم ولی با تبهگنی N گانه (N تعداد اتم‌های بلور) می‌باشد. ب) با قرار گرفتن اتم‌ها در فاصله اتمی ترازمندی r_0 بلور هم‌پوشانی اربیتال‌ها اتمی باعث رفع تبهگنی و جدا شدن ترازها از یک‌دیگر که منجر به پهن‌شدگی ترازهای انرژی (تبدیل به نوار انرژی) می‌شود ج) نمودار اثرات جدایی بین اتمی r در بلور بریلیوم بر پهن‌شدگی ترازهای انرژی.

بنابراین انرژی‌های الکترونی مجاز در این جامد با فاصله بین اتمی بسیار بزرگ $r_0 \gg r$ ، همان انرژی ترازهای اتمی اتم‌های منزوی با تبهگنی N (تعداد کل اتم‌های بلور^۱) می‌باشد (شکل (7-1) الف). با نزدیک شدن اتم‌ها نسبت به هم و رسیدن به فاصله‌ی ترازمندی^۲ r_0 ، اربیتال‌های اتمی با یکدیگر هم‌پوشانی پیدا کرده و دافعه الکترون ناشی از این هم‌پوشانی باعث رفع تبهگنی در ترازهای انرژی می‌گردد^۳. از این رو مقادیر انرژی ترازها با فاصله بین اتمی تغییر می‌کنند. از طرف دیگر نحوه‌ی آرایش یونها (نوع شبکه) و هم‌پوشانی اربیتال‌ها در تغییرات ترازهای انرژی اتمی نقش مهمی بازی می‌کند که آن باعث رفع تبهگنی‌ها می‌شود. ترازهای انرژی تبهگن به دسته‌ای از ترازها با پهنای مشخصی w تبدیل می‌شوند که به آن نوار انرژی گفته می‌شود. نوع ساختاری بلوری که هر جامدی به خود می‌گیرد بستگی به نوع آخرین اربیتال‌های پر شده اتم‌های تشکیل دهنده جامد، نحوه‌ی هم‌پوشانی آن‌ها و شرایط ترمودینامیکی محیطی آن بستگی دارد. همیشه طبیعت ساختاری را به خود می‌گیرد که انرژی آزاد سیستم را به حداقل ممکن برساند.

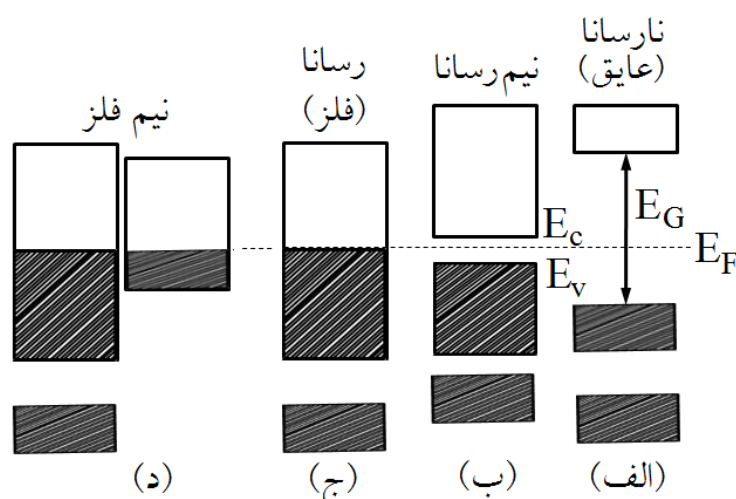
در فاصله ترازمندی یک شبکه بلوری، گاهی دسته ترازهای انرژی پهن شده مربوط به یک اربیتال اتمی با دسته تراز انرژی پهن شده ناشی از اربیتال‌ها دیگر روهم‌افتادگی اتفاق می‌افتد (شکل (7-1) ج) مربوط به اربیتال‌های $2s, 2p$ و گاهی بین‌شان یک گاف انرژی E_g (یا منطقه ممنوعه انرژی) ایجاد می‌شود (شکل (7-1) ج) مربوط به اربیتال‌های $1s, 2s$). در ناحیه گاف انرژی، نمی‌توان الکترونی با این انرژی برای چنین سیستمی متصور بود.

1. برای داشتن یک برآورد عددی از مقدار N ، اگر یک مول از ماده‌ای داشته باشیم این تبهگنی می‌تواند از مرتبه عدد آووگادرو باشد.

2. فاصله‌ای است که انرژی بلور در آن به حداقل ممکن می‌رسد.

3. با توجه به اصل طرد پائولی و نیز اثرات پتانسیل برهم‌کنشی ابرالکترونی اتم‌های همسایه، جدایی ترازها و توزیع انرژی‌شان به صورت یک دسته تراز اتمی با پهنای w را حادث می‌شود که به آن نوار انرژی گفته می‌شود (قسمت هاشور خورده شکل (7-1) ب).

سمت راست شکل (1-7) ب نوارهای انرژی بلور بریلیوم با جدایی اتمی r_0 و همپوشانی اربیتالهای $1s, 2s, 2p$ ترانهای $1s, 2s, 2p$ که منجر به هیبرید شدن¹ ترانهای $2s, 2p$ می‌شود را نمایش می‌دهد. همانطور که در بالا به آن اشاره شد، انرژی الکترون‌ها در یک اتم منزوی می‌تواند یک سری ترانهای انرژی کوانتیزه باشند در صورتی که در یک بلور الکترون‌ها می‌توانند یک پهنای پیوسته‌ای از انرژی را به خود بگیرند که به آن نوار انرژی گویند.



شکل 7-2. نمایش طرحواره‌ای از پرشدگی الکترونی نوارهای انرژی برای (الف) نارسانا (عایق) ب) نیم‌رسانا ج) رسانا د) نیم‌فلز.

حال با داشتن نوارهای انرژی و سهم پرشدگی هر یک از آن‌ها، می‌توان به نوع ماده (رسانا، نارسانا، نیم‌رسانا) پی‌برد. در شکل (2-7) چهار دسته نوار با پرشدگی‌های متفاوت نشان داده شده‌است که به‌طور طرحواره‌ای هر نوار را با پهنایی به شکل مستطیل کشیده شده‌است که با فاصله‌ی (گاف انرژی) از یکدیگر جدا شده‌است. ناحیه هاشور خورده در مستطیل‌ها به معنی سهم پرشدگی توسط الکترون‌ها می‌باشد.

1. ترکیب اربیتال‌های هم انرژی اتم‌ها، ناشی از همپوشانی اربیتال‌ها.

جریان الکتریکی هر نوار کاملاً پر و یا کاملاً خالی در حضور میدان الکتریکی برابر صفر و هر نوازی که کاملاً پر نباشد، غیر صفر می‌باشد. از این رو نحوه‌ی پرشدگی‌ها هر نوار می‌تواند مواد را حداقل به سه دسته ساده طبقه‌بندی نماید:

ن رساناها (فلزات)، شکل (2-7)ج، بالاترین نوار پر شده کاملاً پر نمی‌باشند که به آن نوار رسانش گفته می‌شود و الکترون‌ها به راحتی می‌تواند با جذب فوتون و دما به حالت‌های خالی از نوارشان گذار نمایند.

ن نیم‌رساناها، شکل (2-7)ب، نوارها یا کاملاً پر هستند یا کاملاً خالی و فاصله بین بالاترین نوار پر که به آن نوار ظرفیت نامیده می‌شود با پایین‌ترین نوار خالی که به آن نوار رسانش نامیده می‌شود دارای گاف انرژی کوچکی می‌باشند. به این معنی که در دماهای بسیار پایین کلیه نوارها یا کاملاً پر و یا کاملاً خالی از الکترون می‌باشند و با اعمال دما تعدادی از الکترون‌های بالاترین نوار پر به پایین‌ترین نوار خالی گذار نموده و تشکیل نوارهای قسمتی پر (برای نوار رسانش) و قسمتی خالی (برای نوار ظرفیت) می‌شوند که در حضور میدان الکتریکی جریان غیر صفری برای هر دو نوار پدیدار می‌شود.

ن نارساناها (عایق‌ها) شکل (2-7)الف، به مانند نیم‌رساناها می‌باشند با این تفاوت که اندازه گاف انرژی بالاترین نوار پر با پایین‌ترین نوار خالی بسیار بزرگ است که انرژی حرارتی قادر نیست الکترون‌های نوار پر را به نوار خالی گذار دهند.

ن نیم‌فلز شکل (2-7)د، موادی هستند به مانند فلزات می‌باشند با دو نوار قسمتی پر که انرژی فرمی هر دو را قطع می‌کنند و هر دو نوار می‌توانند رسانای الکتریکی باشند.

نکته: با در نظر گرفتن یاخته بسیط شبکه مستقیم هر بلور و تعداد الکترون‌های که به هر یاخته نسبت داده می‌شود و با توجه به اینکه هر نوار انرژی با دو الکترون (با اسپین‌های مخالف طبق اصل طرد پائولی) کاملاً پر می‌شود، از این رو تعداد نوارهای پر شده بستگی به تعداد الکترون‌ها در هر یاخته بسیط در شبکه مستقیم دارد.

در این جا وقتی ما صحبت از الکترون در یک جامد بلوری می‌کنیم که فرض می‌شود طول ابعاد جامد بی‌نهایت است. بنابراین هیچ گونه شرایط مرزی بر

الکترون‌های بلور حاکم نیست و کلیه الکترون‌ها در بلور شرایط فیزیکی یکسانی را تجربه می‌کنند. ولی در واقعیت طول ابعاد نمی‌تواند بی‌نهایت باشد. بنابراین سطوح بلور با محیط بیرون در حال تبادل انرژی می‌باشد. از این رو بایستی معادله شرودینگر را با احتساب شرایط مرزی حل نماییم. شرایط مرزی باعث می‌شود دسته‌ای از الکترون که در مجاورت سطوح جامد قرار دارند رفتارشان با رفتار دسته‌ی دیگری از الکترون‌های که در داخل جامد (دور از سطوح) واقع هستند یکسان نباشند. بنابراین رفتار الکترونیکی یک بلور به سهم هریک از این الکترون‌ها بستگی دارند. ولی در برخی شرایط می‌توان دسته‌ای را نسبت به دسته دیگر صرف‌نظر نمود. مثلاً در شرایطی که سهم الکترون‌های مرزی بسیار کوچک باشد می‌توان سهم آن‌ها را نادیده گرفت و جامد را با طول ابعاد بی‌نهایت تصور نمود.

در فیزیک حالت جامد، نه فقط تعداد و بلکه طول ابعاد یک جامد از اهمیت بسیاری برخوردار است. با در دست داشتن یک جامد با طول ابعاد ماکروسکوپی (مزوسکوپی به بالا $l > 10^{-6} \text{ m}$)، ما را به خصوصیات جامدی با ابعاد نامتناهی (جامد حجمی یا توده‌ای¹) نزدیک می‌سازد. در چنین جامدی، نسبت سطح جامد به حجم آن بسیار کوچک است و سهم تعداد الکترون‌ها در مجاورت سطوح به مراتب کوچکتر از سهم تعداد الکترون‌های داخل حجم جامد می‌باشد. از این رو تأثیر سهم الکترون‌ها در مجاورت سطوح مرزی بر رفتار الکترونی جامدات حجمی (با طول ابعاد بزرگ) نسبت به الکترون‌های حجمی قابل صرف‌نظر کردن است. بنابراین در جامدات حجمی (توده‌ای) و بزرگ، شرایط مرزی تعادلی قابل صرف‌نظر کردن می‌باشد. برای محاسبات چنین سیستمی (جامد حجمی) بایستی شرایط مرزی را به گونه‌ای مشخص نماییم که نه تنها مسئله را به سادگی حل نماییم بلکه تأثیری بر خواص واقعی بلور نگذارد.

- **شرایط مرزی با پتانسیل بی‌نهایت:** برای جلوگیری از فرار الکترون از یک بلور متناهی و ثابت نگاه داشتن تعداد الکترون در آن، شرط مرزی با پتانسیل بی‌نهایت را قرار می‌دهیم (مثل یک چاه پتانسیل با دیواره‌های بی‌نهایت که در درس فیزیک

 1. Bulk

کوانتومی با آن آشنا شده‌ایم). پاسخ چنین سیستمی، امواج ایستاده‌ای¹ است که قادر به توصیف خواص رسانندگی بلور نخواهد بود (فصل 6).

- **شرایط مرزی تکرار (تناوبی):** خواص فیزیکی جامدات مانند انتشار جریان الکتریکی، گرمایی و ... ما را وامی‌دارد به دنبال پاسخ موج‌رونده برای الکترون‌ها در جامدات باشیم. شرط مرزی تکرار نه فقط ویژه‌گی موج‌رونده را به الکترون‌ها می‌دهد بلکه تعداد الکترون‌های جامد را نیز ثابت نگاه می‌دارد. همچنین این شرط مرزی تکرار، مسئله یک جامد با ابعاد متناهی را به یک جامد با ابعاد نامتناهی تبدیل می‌نماید که در ادامه توضیح بیشتری داده خواهد شد.

نکته: در ابعاد نانو به علت بالا بودن نسبت سطح به حجم، اثرات سطحی و شرایط مرزی نقش مهمی در رفتار الکترونی بلور بازی می‌کنند و خواص فیزیکی متفاوت‌تری نسبت به ابعاد بزرگ از خود نشان می‌دهد بنابراین خواص الکترونی چنین موادی وابسته به شرایط مرزی می‌باشد.

7-1-1 نظریه بلوخ

از نقطه نظر مکانیک کوانتومی، الکترون ذره‌ای کوانتومی است که احتمال یافتن آن در فضا توسط مربع تابع موج نسبت داده شده مشخص می‌شود. برای به دست آوردن تابع موج الکترون، بایستی هامیلتونی سیستم را نوشت و معادله شرودینگر آن را حل نمود. هامیلتونی یک بلور متشکل از یون‌ها و الکترون‌ها، از جمع انرژی جنبشی و پتانسیل برهم‌کنشی در بین آن‌ها می‌باشد.

$$H = \hat{a}_e \frac{p_e^2}{2m_e} + \hat{a}_p \frac{p_p^2}{2m_p} + V_{ee} + V_{ep} + V_{pp} \quad (1-7)$$

انرژی جنبشی بلور از جمع انرژی جنبشی الکترون‌ها $\hat{a}_e \frac{p_e^2}{2m_e}$ و

یون‌ها $\hat{a}_p \frac{p_p^2}{2m_p}$ ، و انرژی پتانسیل برهم‌کنشی از جمع سه جمله تشکیل می‌شود که عبارت هستند از: جمع انرژی پتانسیل برهم‌کنش کولنی الکترون-الکترون V_{ee} ، جمع

1. سرعت گروه برای امواج ایستاده صفر است، یعنی هیچ جریانی (چه الکتریکی و چه گرمایی) نخواهیم داشت.

پتانسیل الکترون-یون V_{ep} و جمع پتانسیل یون-یون V_{pp} . این هامیلتونی یک هامیلتونی بس ذره‌ای¹ است که قادر به حل دقیق آن نمی‌باشیم. با استفاده از تقریب‌های ساده، می‌توان شکل هامیلتونی بس ذره‌ای را ساده‌تر نمود. اولین تقریب برای ساده‌سازی که کاربردی‌تر و قابل قبول‌تر می‌باشد، تقریب اوپنهایمر (یا آدیاباتیک) است. با توجه به این که جرم الکترون m_e در مقایسه با جرم یون‌ها m_p بسیار کوچک می‌باشد² از این رو تحرک الکترون‌ها خیلی بیشتر از یون‌ها است. با در نظر گرفتن تقریب اوپنهایمر می‌توان سهم انرژی جنبشی یون‌ها را در مقایسه با انرژی جنبشی الکترون‌ها نادیده گرفته و یون‌ها را در بلور فریز شده متصور شد. با این تقریب به دلیل ثابت بودن مکان یون‌ها سهم پتانسیل برهم‌کنش V_{pp} مقدار ثابتی خواهد بود. اثر این مقدار ثابت در هامیلتونی فقط انرژی نواری را یکسان جابه‌جا می‌کند که در فیزیک مسئله، هیچ‌گونه تاثیری ندارد. بنابراین با انتخاب یک سطح انرژی صفر مناسب می‌توان آن جمله را نیز کنار گذاشت. فقط جمله‌ای از هامیلتونی که هنوز سیستم را بس ذره‌ای نگاه می‌دارد عبارت برهم‌کنش V_{ee} است.

$$H = \hat{a} \frac{p_e^2}{2m_e} + V_{ee} + V_{ep} \quad (2-7)$$

پتانسیل V_{ee} را می‌توان به صورت جمع پتانسیل تبادلی - همبستگی V_{xc} و پتانسیل الکترواستاتیکی V_h (پتانسیل هارتری) نوشت. محاسبه V_{xc} از دشواری‌های فیزیک می‌باشد که قادر به حل دقیق آن نمی‌باشیم، ولی با تقریب‌هایی می‌توان به آن نزدیک شویم که بحث آن خارج از ظرفیت این کتاب می‌باشد.

در ادامه قصد داریم نشان دهیم به ازای چگالی‌های الکترونی بالا در فلزات سهم

برهم‌کنشی V_{ee} نسبت به انرژی جنبشی $T = \hat{a} \frac{p_e^2}{2m_e}$ قابل صرف نظر کردن می‌باشد.

نکته: هرگاه بتوان سهم برهم‌کنشی الکترون‌ها V_{ee} را در مقایسه با انرژی

جنبشی $T = \hat{a} \frac{p_e^2}{2m_e}$ صرف نظر نمود مجموعه رفتار گاز گونه (گاز

الکترونی $T \gg V_{ee}$) و در صورتی که عکس آن برقرار باشد رفتار جامدگونه (بلور

۱. Many body

2. تقریباً 2000 برابر کوچک‌تر.

الکترونی ویگتر ($T \ll V_{ee}$) و حالت بینابینی رفتار مایع گونه (مایع الکترونی $T \gg V_{ee}$) را به خود می گیرد.

با استفاده از اصل عدم قطعیت $\frac{h}{Dr}$ می توان نشان داد که انرژی جنبشی متوسط یک گاز الکترونی با عکس توان دوم متوسط فواصل الکترونی متناسب می باشد

$$T = \frac{(Dp)^2}{2m} \gg \frac{h^2}{2m} \frac{1}{(Dr)^2} \quad (3-7)$$

و از طرفی پتانسیل برهم کنش کولنی الکترون ها با عکس متوسط فواصل

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{Dr} \text{ متناسب است.}$$

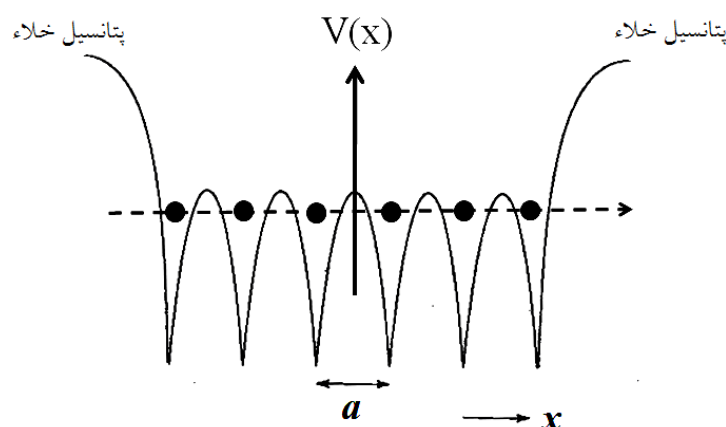
با فرض داشتن بلورهایی با ساختار بلوری بسیار فشرده که سبب افزایش چگالی الکترونی $n = N/V$ و نزدیک شدن الکترون ها به یکدیگر می شوند، در این شرایط متوسط انداره ی فواصل الکترون ها $\langle Dr \rangle$ بسیار کوچک است که با وجود چنین شرایطی انرژی متوسط پتانسیل الکترون ها در مقایسه با انرژی جنبشی آن ها قابل صرف نظر کردن می باشد. از این رو فقط در چگالی های الکترونی بسیار بالا است که مدل الکترون آزاد می تواند پاسخ مناسبی باشد. با توجه به عناصر یافت شده در کره زمین و شرایط فیزیکی محیطی مانند اثر گرانش بر روی مواد، چنین چگالی الکترونی بالا به طور طبیعی بر روی زمین یافت نمی شود و فقط در دل ستارگان نوترونی و سیاه چاله ها با توجه به گرانش بالای آن ها می توان یافت. این تقریب که الکترون های رسانش فلزات را می توان به مانند گاز الکترونی آزاد (گاز فرمیونی آزاد) تصور نمود.

همان طور که در بالا به آن اشاره شد، با فرض بر این که جامد مورد بررسی ما بسیار فشرده می باشد، از این رو چگالی های الکترونی بسیار بالایی را تجربه می کند که می توان از اثر سهم برهم کنشی V_{ee} در مقایسه با انرژی جنبشی الکترون ها $\frac{\hbar^2 p_e^2}{2m_e}$ صرف نظر نمود. تنها پتانسیل باقی مانده پتانسیل برهم کنشی بین الکترون و شبکه $V(\vec{r})$ می باشد.

نکته: این پتانسیل شبکه $V(\vec{r})$ متأثر ساختار بلوری است که به ازای هر ساختار بلوری، ساختارهای نواری متفاوتی را نتیجه می دهد. این تفاوت می تواند مشخصه ی تمایز بین

جامدات باشد که با استفاده از آن جامدات دسته‌بندی می‌گردد. هامیلتونی نهایی یک هامیلتونی تک‌الکترونی است از این‌رو هامیلتونی بس ذره‌ای کل به چندین هامیلتونی تک‌الکترونی تبدیل می‌گردد.¹

در ادامه برای توصیف پتانسیل شبکه $V(\mathbf{r})$ ، نیازمند به شناخت انواع مختلف سیستم‌های شبکه‌ای در بلور هستیم.



شکل 3-7. نمایش یک بلور متناهی با یک پتانسیل تناوبی یک بعدی با فاصله شبکه a که در مرزهای بلور به پتانسیل خلاء $V=0$ می‌رسند، می‌باشد.

در ادامه به حل معادله شرودینگر یک الکترون در حضور یک پتانسیل شبکه‌ای سه بعدی $V(\mathbf{r})$ با تناوب بردار شبکه \hat{T} خواهیم پرداخت.

$$\hat{T} = na + mb + lc, \quad (n, m, l \in \mathbb{Z}) \quad (4-7)$$

که در آن \hat{a} , \hat{b} و \hat{c} بردارهای شبکه مستقیم می‌باشند.

1. حل معادله شرودینگر $H\psi = E\psi$ با هامیلتونی بس ذره‌ای (رابطه (16-1)) بدون برهم‌کنش $V_{ee}=0$ را با در نظر گرفتن تابع موج به صورت $\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \approx f(r_1)f(r_2)\dots f(r_N)$ حاصل ضرب تابع موج تک‌تک ذرات به N هامیلتونی تک ذره‌ای به صورت $H_i f(r_i) = E_i f(r_i)$ تبدیل می‌شود. که در این جا N تعداد ذرات و H_i هامیلتونی یک تک الکترون که در معرض پتانسیل شبکه $V(r)$ واقع است، می‌باشند.

سوالاتی که پیش می‌آید این است که شکل تابع موج الکترون در بلور با شرط تناوبی پتانسیل $V(\vec{r} + \vec{T}) = V(\vec{r})$ چگونه باید باشد؟ این شرط تناوبی چگونه در تابع موج الکترون ظاهر می‌شود؟ که در ادامه سعی داریم به این سؤالات پاسخ دهیم.

بلوخ¹ توانست شکلی برای تابع موج الکترون در یک شبکه پتانسیل یونی کاملاً تناوبی ارائه دهد. برای مثال در یک شبکه یک بعدی (زنجیره اتمی با طول L) مانند شکل (3-7) انرژی پتانسیل تناوبی $V(x+a) = V(x)$ با فاصله شبکه‌ای a با ابعاد محدود $L = Na$ را نشان می‌دهد که در لبه‌ها به انرژی پتانسیل مرزی و سپس به انرژی پتانسیل خلاء (انرژی پتانسیل صفر) می‌رسد. شرط تناوبی در نزدیکی مرز برقرار نمی‌باشد.

با توجه به ماکروسکوپی بودن طول زنجیره می‌توان فرض نمود، خواص الکترونی الکترون‌های دور از مرزهای زنجیره به مانند خواص الکترونی الکترون‌های یک زنجیره با طول نامتناهی می‌باشد. معادله شرودینگر یک تک الکترون در یک پتانسیل الکترواستاتیک تناوبی $V(x)$ با بعد نامتناهی به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]y = 0 \quad (5-7)$$

یا به عبارت دیگر $\frac{d^2y}{dx^2} + f(x)y = 0$ که در آن $f(x+a) = f(x)$ یک تابع تناوبی است. معادله (5-7) نمایش یک معادله دیفرانسیل مرتبه دوم را دارد که پاسخ عمومی آن به صورت زیر می‌باشد:

$$y(x) = Cg(x) + Dh(x) \quad (6-7)$$

با توجه به شرط تناوبی در پتانسیل شبکه و برقراری رابطه $f(x+a) = f(x)$ ، می‌توان نشان داد که جواب‌های $g(x+a)$ ، $h(x+a)$ نیز می‌تواند پاسخ‌های دیگر معادله دیفرانسیل (5-7) باشد. از این رو، آن‌ها را می‌توان برحسب پاسخ‌های اولیه $h(x)$ و $g(x)$ بسط داد:

$$g(x+a) = A_1g(x) + B_1h(x)$$

¹. Bloch

$$h(x+a) = A_2 g(x) + B_2 h(x)$$

با توجه به روابط بالا

$$y(x+a) = (CA_1 + DA_2)g(x) + (CB_1 + DB_2)h(x)$$

فقط رابطه قابل قبولی که می‌تواند شرایط بالا را داشته باشد رابطه $y(x+a) = I y(x)$ است. در اینجا I بایستی به صورت ضربی فازگونه e^{if} به تابع موج اضافه شود $y(x+a) = e^{if} y(x)$ تا خللی در فیزیک مسئله وارد نگردد یعنی احتمال حضور ذرات در فضا $P(x)$ برای هر دو پاسخ یکسان باشد.

$$P(x) = y(x+a) y^*(x+a) = e^{-if} y^*(x) e^{if} y(x)$$

$$P(x) = y^*(x) y(x)$$

ازاین‌رو:

$$(CA_1 + DA_2)g(x) + (CB_1 + DB_2)h(x) = I [Cg(x) + Dh(x)]$$

از این رابطه می‌توان یک دستگاه معادلات دو تایی بر حسب C و D نوشت:

$$C(A_1 - I) + DA_2 = 0$$

$$CB_1 + D(B_2 - I) = 0$$

برای داشتن جواب غیر صفر برای C و D باید دترمینان ضرایب صفر شود، یعنی:

$$I^2 - (A_1 + B_2)I + (A_1 B_2 - A_2 B_1) = 0$$

به دنبال پاسخ‌هایی هستیم که در معادله درجه دوم که I_1, I_2 ثابت‌هایی به شکل $I_1 = e^{ik_1 a}$ $I_2 = e^{ik_2 a}$ باشند. در ادامه، دو تابع زیر را تعریف می‌کنیم:

$$u_1(x) = e^{-ik_1 x} y(x)$$

$$u_2(x) = e^{-ik_2 x} y(x)$$

در اینجا نیز شرط تناوبی شبکه $u_1(x)$, $u_2(x)$ برقرار می‌باشد.

$$u_1(x+a) = e^{-ik_1(x+a)} y(x+a) = e^{-ik_1(x+a)} | y(x) = e^{-ik_1x} e^{ik_1a} e^{-ik_1a} y(x) =$$

$$u_1(x+a) = e^{-ik_1x} y(x) = u_1(x)$$

به این معنی که می‌توان تابعی یافت که نسبت به انتقال، به اندازه یک بردار انتقال شبکه ناوردا باقی بماند. بنابراین می‌توان کلی‌ترین شکل تابع موج الکترون را در شبکه تناوبی یک بعدی به صورت زیر نوشت:

$$y_k(x) = u_k(x) e^{ikx} \quad (7-7)$$

تابع موج $y_k(x)$ به تابع موج بلوخ معروف می‌باشد که سهم تناوبی آن با بردار شبکه a مربوط به $u_k(x)$ می‌باشد.

$$u_k(x+a) = u_k(x) \quad (8-7)$$

به‌طور مشابه برای یک بلور با بیش از یک بعد نیز می‌توان مسئله را تعمیم داد. شکل سه بعدی تابع موج در یک بلور با بردار انتقال \vec{T} (تناوب شبکه) به صورت رابطه (21-1) می‌باشد.

$$y_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$$u_k(\vec{r} + \vec{T}) = u_k(\vec{r}) \quad (9-7)$$

با توجه به تابع موج بلوخ (9-7) به سادگی نشان داده می‌شود که تابع موج الکترون از هر نقطه‌ای از سلولی به نقطه‌ای از سلول دیگر که با بردار انتقال \vec{T} فاصله دارد به اندازه‌ی یک ضریب فاز گونه $e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}}$ اختلاف خواهد داشت که از شروط تابع موج بلوخ می‌باشد.

$$y_k(\vec{r} + \vec{T}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} y_k(\vec{r}) \quad (10-7)$$

نکته: رابطه (10-7) نشان می‌دهد توابع موج الکترون در بلور (تابع موج بلوخ)، تناوبی نمی‌باشد.

نکته: توابع موج بلوخ (توابع موج رونده) فقط برای الکترون‌های رسانش و ظرفیت که تابع موج آنها در بلور گسترده می‌باشند، به کار می‌روند و برای الکترون‌های مغزی¹، هر چند که شرط بلوخ را ارضاء می‌کنند ولی چون در فضا جایگزیده هستند و هیچ‌گونه هم‌پوشانی با اتم‌های پیرامون خود ندارند، تابع موج الکترون‌های اتم‌های منزوی را به خود می‌گیرند.

7-1-2 شرط بورن-وان کارمن یا شرط مرزی تناوبی²

با توجه به اینکه الکترون‌ها در حضور پتانسیل شبکه (با تقارن شبکه‌ای) منتشر یا پراکنده می‌شوند، از این رو، امواج ایستاده³ نمی‌تواند پاسخ مناسبی برای الکترون‌ها باشد. بنابراین، باید به دنبال توابع موج متحرکی برای آن‌ها باشیم. شرط بورن-وان کارمن یا شرط مرزی تکرار، یک تابع موج رونده را به الکترون نسبت می‌دهد.

با توجه به متناهی بودن ابعاد جامد بلورین، شرط مرزی تکرار، از اهمیت خاصی برای به دست آوردن حالت‌های سیستم برخوردار است. دلیل استفاده از این شرط، همان گونه که در بالا گفته شده، به دنبال پاسخ موج رونده برای الکترون‌ها در بلور و نیز تبدیل مسئله جامد بلورین با ابعاد متناهی به یک جامد بلورین با ابعاد نامتناهی⁴ هستیم که حل مسئله را برای ما آسان‌تر می‌نماید. در ادامه نشان خواهیم داد که متناهی بودن ابعاد بلور باعث کوانتیزه شدن بردار موج الکترون k می‌شود و نشان خواهیم داد که تعداد حالات مجاز با تعداد یاخته واحد بلور برابر خواهد بود.

مثال: مقادیر مجاز بردار موج الکترونی k در یک شبکه بلورین یک بُعدی با طول L_x چگونه تعیین می‌شود؟

یک زنجیره به طول L_x با فاصله اتمی a را در نظر بگیرید از این رو L_x برابر است با $L_x = Na$ که در اینجا N تعداد اتم یا یاخته می‌باشد. با توجه به تابع موج الکترون در یک شبکه تناوبی $y_k(x)$ (رابطه (7-7)) و تناوبی بودن عبارت $u_k(x)$ و اعمال شرایط مرزی تکرار $y_k(x + L_x) = y_k(x)$:

1. الکترون‌هایی که به هسته اتم بسیار نزدیک هستند.

2. Born-von Karman or periodic boundary condition

3. ناشی از شرایط مرزی با پتانسیل بی‌نهایت.

4. یکی از شروط بلوخ، بی‌نهایت بودن ابعاد جامد است.

$$y_k(x + Na) = u_k(x + Na)e^{ik(x+Na)}$$

$$y_k(x + Na) = u_k(x)e^{ikx}e^{ikNa} = y_k(x)$$

که بایستی e^{ikNa} برابر واحد باشد تا عبارت بالا برقرار گردد.

$$e^{ikNa} = 1 = e^{i2\pi n} \quad (11-7)$$

عبارت (11-7) باعث کوانتیزه شدن بردار موج می گردد.

$$k_n = \frac{2\pi n}{Na} \quad n=0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N}{2} \quad (12-7)$$

فاصله بین دو حالت مجاز متوالی Dk برابر خواهد بود با:

$$Dk = \frac{2\pi}{Na} = \frac{2\pi}{L} \quad (13-7)$$

رابطه (13-7) نشان می دهد، فاصله نقاط متوالی این مقادیر مجاز Dk با ابعاد بلور نسبت عکس دارد بدین معنی که برای یک سیستم ماکروسکوپی (ابعاد مزوسکوپی به بالا) $L \gg \lambda$ فاصله متوالی نقاط مجاز Dk به صفر میل می کند که به پیوسته شدن مقادیر مجاز k_n منتهی می شود.

نکته: برای یک سیستم ماکروسکوپی که ابعاد آن در حد سانتی متر و فاصله بین اتمی در حدود چند انگستروم باشد، تعداد یاخته در هر راستا از مرتبه 10^8 است که تعداد کل یاخته بسیط، مجموعه توان سوم آن خواهد بود که از مرتبه عدد آووگادرو 10^{23} خواهد شد. این بدان معنی است، تعداد نقاط مجاز در منطقه اول بریلوئن معادل است با تعداد یاخته های بسیط بلور که این تعداد برای یک سیستم ماکروسکوپی تقریباً برابر با عدد آووگادرو می باشد. از این رو شبه پیوسته در نظر گرفتن فضای k دور از واقعیت نیست.

نکته: با توجه به تعریف کره دبی (امواج آکوستیکی با ماکزیمم فرکانس نوسانی $w_D = vk_D$) که در بخش ارتعاشات شبکه ای (فونون) به آن اشاره شده است، طول موج دبی λ_D از آن استخراج می شود که هم ارز فاصله بین یونی در شبکه فلزات می باشد. از این رو، می توان رابطه (14-7) را که ما بین طول موج دبی و طول موج فرمی

است، به دست آورد. یعنی طول موج الکترون‌های سطح فرمی با فاصله بین اتمی در بلور هم ارز می‌باشد.

$$I_F = \frac{1}{\epsilon_0^2} \frac{\partial^3}{\partial Z^3} I_D \quad (14-7)$$

که در اینجا Z تعداد الکترون‌های هر اتم می‌باشد.

نکته: در رابطه (12-7) k_n مقادیر مجاز را در ناحیه منطقه‌ی اول بریلوئن $1BZ$ در نظر می‌گیریم $\epsilon_{k_n} = p/a$ - که بعداً دلیل آن را توضیح خواهیم داد. نشان خواهیم داد که به ازای هر دو بردار موج k_1, k_2 در این منطقه $1BZ$ k_1, k_2 دو تابع موج الکترون مستقل نسبت داده خواهد شد ψ_{k_1}, ψ_{k_2} .

3-1-7 الکترون در یک بلور ایده‌آل

در این بخش نشان خواهیم داد بخشی از الکترون‌های یک بلور ایده‌آل در حالت پایه که بردار موج‌شان به مناطق بریلوئن می‌رسند توسط برهم‌کنش کولنی با پتانسیل یون‌های شبکه پراکنده می‌شوند¹. ویژه حالت‌های این دسته الکترون‌ها از حل معادله شرودینگر با یک پتانسیل تناوبی خارجی (پتانسیل شبکه یونی) محاسبه می‌شود. در بخش 1-1-7 نشان داده شد که هر چه چگالی الکترون‌ها بالا باشند می‌توان از سهم انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین الکترون‌ها V_{e-e} در مقایسه با انرژی جنبشی آن‌ها صرف‌نظر نمود. از این رو می‌توان با تقریب اول، آن‌ها را به مانند یک گاز بدون برهم‌کنش تصور نمود که فقط با یک پتانسیل شبکه یونی می‌توانند برهم‌کنش داشته باشند...

در ادامه سعی داریم، مسئله جامد بلورین را کمی واقع‌بینانه‌تر نگاه کنیم. در فلزات الکترون‌های رسانش و ظرفیت از قید کمتری در مقایسه با الکترون‌های مغزی برخوردار هستند. این دسته الکترون‌های ظرفیت و رسانش، متأثر از کل یون‌های شبکه بلورین هستند. در این جا، همچنان فرض بر این است که الکترون‌ها با همدیگر برهم‌کنشی ندارند

1. این پراکندگی ناشی از پتانسیل شبکه و از نوع کشسان است. در ادامه نشان خواهیم داد متوسط اثرات این پراکندگی در نوارهای انرژی اعمال می‌شود و الکترون‌ها در این نوارهای انرژی تحول‌یافته دیگر توسط پتانسیل شبکه پراکنده نمی‌شوند. به زبان دیگر در یک بلور ایده‌آل رسانش نوارهای انرژی بی‌نهایت است. سهم پراکندگی الکترون‌ها با یکدیگر را می‌توان با تقریب الکترون آزاد صرف‌نظر نمود.

و مانند گاز الکترونی بدون برهم‌کنش در مجاورت یک پتانسیل خارجی (پتانسیل شبکه $V(\mathbf{r})$) می‌باشند. با مفروضات بالا، معادله شرودینگر یک سیستم N الکترونی به N معادله تک الکترونی تبدیل می‌شود. بنابراین حالت‌های چنین سیستمی از حل معادله شرودینگر یک تک الکترون به جرم m در یک پتانسیل تناوبی به‌صورت زیر به‌دست می‌آید:

$$H\psi = \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \psi + V(\mathbf{r})\psi = E\psi \quad (15-7)$$

که در آن $V(\mathbf{r})$ به‌عنوان انرژی پتانسیل برهم‌کنشی الکترون با پتانسیل شبکه یونی می‌باشد که دارای شرط تناوبی با بردار انتقال شبکه \mathbf{T} می‌باشد $V(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = V(\mathbf{r})$. همان‌طور که در بالا به آن اشاره شد به واسطه‌ی قرار گرفتن اتم‌ها کنار هم و هم‌پوشانی اربیتال‌های اتمی آن‌ها سبب رفع تبهگنی ترازهای انرژی اتمی و تشکیل نوارهای انرژی با پهنای انرژی می‌شود. ساده‌ترین مدلی که بتوان پتانسیل یک شبکه نامتناهی یک‌بعدی (شکل (7-3)) ساده نمود و انرژی‌های مجازی که الکترون در حضور این پتانسیل می‌تواند به خود بگیرد مدل کرونیک-پنی می‌باشد که به خوبی پهن‌شدگی نوازی را نمایش می‌دهد.

7-1-4 مدل کرونیک-پنی¹

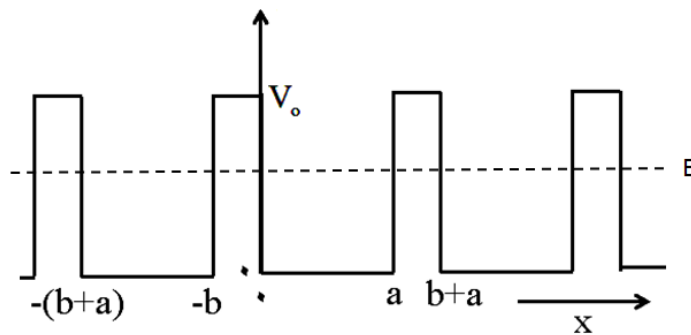
در ادامه بحث، مدلی را معرفی می‌نماییم که الکترون‌ها در یک پتانسیل تناوبی با تابع موج بلوخ، در حال حرکت می‌باشند که به آن مدل کرونیک-پنی گویند. این مدل در سال 1931 توانست با حل معادلات شرودینگر در یک پتانسیل تناوبی به سادگی سیمای نوازی در جامدات فلزی را تفسیر نماید. در این مدل پتانسیل مانند شکل (7-4) بسیار ساده فرض شده است. نکته مهم در این مدل این است که، پتانسیل‌ها به‌صورت دلتای دیراک مستطیلی شکل در نظر گرفته می‌شوند، یعنی با کوچک گرفتن عرض پتانسیل، ارتفاع پتانسیل افزایش می‌یابد تا مساحت زیر سطح پتانسیل ثابت باقی بماند.

¹ Kronig-Penney Model

این رفتار دور از واقعیت نیست، چون در جامدات، هسته‌ها سهم کوچکی از فضا را اشغال نموده و اثراتی شبیه پتانسیل دلتای دیراک گونه، بر روی الکترون‌ها بازی می‌کنند. با توجه به شکل (5-7) پتانسیل سیستم در فاصله $0 < x < a$ ، $V=0$ و در فاصله $a < x < a+b$ $V=V_0$ می‌باشد. بنابراین معادله شرودینگر در ناحیه اول به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} y = 0 \quad \text{or} \quad \frac{d^2y}{dx^2} + b^2 y = 0 \quad 0 < x < a \quad (16-7)$$

$$b^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$



شکل 4-7. پتانسیل تناوبی با عرض b با متناوب $a+b$.

که پاسخ آن در این ناحیه به صورت $y_I = A e^{ibx} + B e^{-ibx}$ است. معادله شرودینگر در ناحیه دوم با توجه به اینکه در این ناحیه $E < V_0$ است به صورت زیر داده می‌شود:

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) y = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2y}{dx^2} - a^2 y = 0$$

$$a < x < a+b$$

$$a^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \quad (17-7)$$

که پاسخ آن در ناحیه دوم به صورت $y_{II}(x) = Ce^{ax} + De^{-ax}$ خواهد شد. برای تعیین ضرایب توابع در دو ناحیه، از شرایط مرزی پیوستگی توابع موج بلوخ و مشتق اول آن‌ها در مرزهای پتانسیل، با در نظر گرفتن شکل تابع موج بلوخ، استفاده می‌کنیم، یعنی:

$$y_I(0) = y_{II}(0)$$

$$\left. \frac{dy_I}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{dy_{II}}{dx} \right|_{x=0} \quad (18-7)$$

با توجه به شکل (4-7) پتانسیل تناوبی شبکه برابر با $T = a + b$ و انتقال تابع موج الکترون به اندازه بردار T به صورت رابطه (19-7) می‌باشد.

$$y_k(x + a + b) = e^{ik(a+b)} y_k(x) \quad (19-7)$$

و نیز شرط تابع موج بلوخ (رابطه (19-7)) در هر دو نقطه‌ای که با بردار انتقال شبکه T به هم مرتبط می‌باشد، از این‌رو دو نقطه $x = -b$ و $x = a$ که به اندازه بردار انتقال در شبکه $T = a + b$ از یک فاصله دارند تابع موج و مشتق آن به اندازه یک ضریب فاز $\exp(ik(a+b))$ اختلاف خواهند داشت.

$$y_{II}(-b) = e^{-ik(a+b)} y_I(a)$$

$$\left. \frac{dy_{II}}{dx} \right|_{x=-b} = e^{-ik(a+b)} \left. \frac{dy_I}{dx} \right|_{x=a} \quad (20-7)$$

با استفاده از شرایط مرزی (19-7) و (20-7) و عبارت (21-7) به چهار معادله زیر خواهیم رسید:

$$A + B = C + D$$

$$ib(A - B) = a(C - D)$$

$$Ce^{-ab} + De^{ab} = e^{-ik(a+b)} [Ae^{iba} + Be^{-iba}] \quad (21-7)$$

$$aCe^{-ab} - aDe^{ab} = e^{-ik(a+b)} ib[Ae^{iba} - Be^{-iba}]$$

با مرتب نمودن معادلات بالا برحسب ضرایب مجهول D, C, B, A معادلات بالا هنگامی جواب‌های غیر صفر دارند که دترمینان ضرایب آن‌ها صفر باشد.

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ ib & -ib & -a & a \\ -e^{-ik(a+b)+iba} & -e^{-ik(a+b)-iba} & e^{-ab} & e^{ab} \\ -ibe^{-ik(a+b)+iba} & ibe^{-ik(a+b)-iba} & ae^{-ab} & -ae^{ab} \end{vmatrix} = 0 \quad (22-7)$$

از حل دترمینان عبارت بالا می‌توان به رابطه زیر رسید:

$$\cos[k(a+b)] = \frac{a^2 - b^2}{2ab} \sinh(ab) \sin(ba) + \cosh(ab) \cos(ba) \quad (23-7)$$

برای به‌دست آوردن پاسخ‌های معادله (23-7) نکاتی را باید در نظر داشت. اولاً در طرف چپ معادله (23-7) یک تابع کسینوسی است که مقادیرش در بازه $[-1, 1]$ قرار می‌گیرد. ثانیاً طرف دیگر معادله (23-7) (طرف راست) تابعی است از a و b که خودشان با توجه به معادلات (16-7) و (17-7) تابعی از انرژی E هستند که رفتاری نوسانی نسبت به انرژی دارند (شکل (5-7) الف). با توجه به نکات بالا و تساوی طرفین، بایستی فقط بازه‌هایی از انرژی قابل قبول باشند که طرف راست معادله (23-7) در بازه $[-1, 1]$ قرار گیرد. آسان‌ترین راه برای یافتن جواب‌های قابل قبول، رسم هندسی طرف راست نسبت به انرژی (یا b) است. با حذف قسمت‌هایی از نمودار سمت راست که مقادیرشان در بازه $[-1, 1]$ قرار نمی‌گیرند، طیف انرژی‌های مجاز سیستم با پهنایی به‌دست می‌آید (که در شکل (5-7) پهنای انرژی با عبارت‌های L, W_2, W_1 نشان داده شده است). با برابر در نظر گرفتن معادله سمت چپ با مقادیر سمت راست به ازای این طیف انرژی مجاز به‌دست آمده، می‌توان تابع انرژی $E(k)$ را برحسب k ‌هایی که در منطقه بریلوئن قرار دارد به‌دست آورد (شکل (5-7) ب).

برای سادگی همان‌طور که قبلاً متذکر شدیم، پتانسیل‌ها به‌صورت تابع دلتای مستطیلی شکل در نظر گرفته شده است، بدین معنی که به‌ازای $b \otimes 0$ سد پتانسیل نامتناهی می‌شود $V_0 \otimes \infty$ ، ولی حاصل ضرب آن‌ها $V_0 b$ همان مساحت مستطیل می‌باشد که ثابت باقی می‌ماند.

$$V_0 b = \text{مقداری ثابت} \quad (24-7)$$

با فرض حالت حدی $b \otimes 0$ ، عبارت اول سمت راست معادله (23-7) به‌صورت

زیر نتیجه می‌شود:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \sin(ab) \approx \frac{2m V_0}{\hbar^2} \sin(ab) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sin(ba) \quad (25-7)$$

$$= P \frac{a}{b} \quad \text{و} \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sin(ba) = \frac{ma}{\hbar^2} \sin(ba) = \text{const} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sin(ba)$$

بنابراین، معادله (25-7) را می توان به صورت رابطه (26-7) باز نویسی نمود:

$$\cos(ka) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sin(ba) + \cos(ba) \quad (26-7)$$

با توجه به شکل (5-7) می توان موارد زیر را از آن استنتاج نمود:

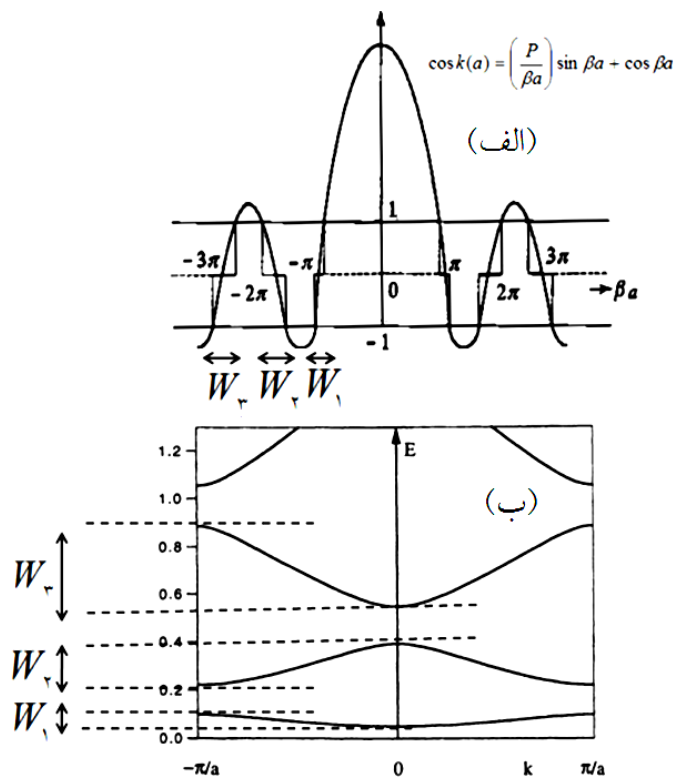
(الف) از آن جا که $\cos(ka) = 1$ ، از این رو، مقادیر مجاز برای ba طرف راست معادله (26-7) را بایستی طوری انتخاب نمود تا عبارت سمت راست در محدوده $(1-1)$ قرار گیرد. با توجه به شکل (5-7) مقدار b که به انرژی E وابسته می باشد فقط به ازای مقادیری پیوسته با پهنای انرژی مشخصی (W_1 ، W_2 و W_3) پاسخ قابل قبولی می دهند. این پهنای تعریفی از نوار انرژی به ما است که بین آن ها گاف انرژی ایجاد می شود.

(ب) این مدل همچنین نشان می دهد که با افزایش انرژی E پهنای مقادیر انرژی مجاز افزایش می یابد (با توجه به شکل (5-7) $W_3 > W_2 > W_1$). این بدین معنی است که اثرات چاه پتانسیل بر الکترون های با انرژی بالا بسیار کم بوده و آن ها به مانند ذراتی آزاد با طیف انرژی پیوسته رفتار می کنند.

(پ) در حالت $P=0$ ، به معنی، نبود سدهای پتانسیل $V_0=0$ ، معادله (23-7) به عبارت $\cos(ka) = \cos(ba)$ تبدیل می شود که کلیه مقادیر انرژی مجاز را نتیجه می دهد (الکترون آزاد).

(ت) در حالت $P \neq 0$ پهنای نوارهای انرژی فوق العاده باریک می شوند $W_n \rightarrow 0$ به طوری که نوارها با پهنای W_n به ترازهای بدون پهنای یا به عبارتی بدون ساختار انرژی بر می گردد. در نتیجه $(n=1,2,L)$ $ba = np$ و انرژی ترازها برابر با $E_n = n^2 (\hbar^2 p^2 / 2ma^2)$ می شود که همان نتیجه یک چاه پتانسیل بی نهایت با پهنای a می باشد.

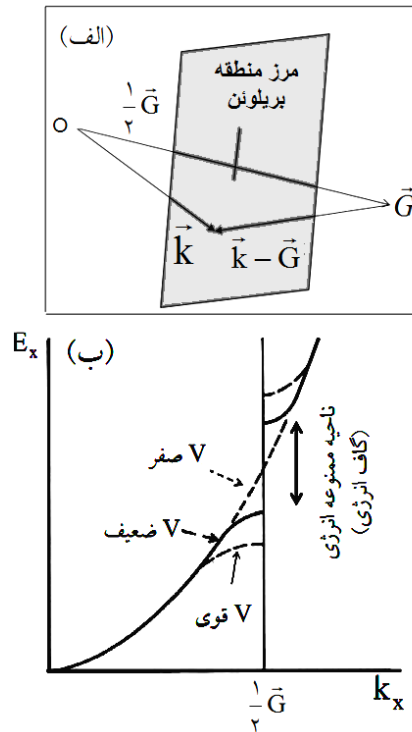
ث) به ازای هر مقدار P انتخابی، می‌توان نوارهای انرژی را در فضای اندازه حرکت (فضای k) ترسیم نمود. شکل 5-7 (ب) نوار انرژی ترسیم شده به ازای k مجاز در منطقه اول بریلوئن و $P = 2p/3$ را نشان می‌دهد. نکته مهم شکل 5-7 (ب) این است که انرژی هر نوار به ازای k مختلف مقادیر متفاوتی را به خود می‌گیرد که با حرکت در فضای منطقه اول بریلوئن می‌توان تغییرات انرژی $E(k)$ را مشخص نمود و این تغییرات یک حداقل و حداکثری را داراست که به آن نوار انرژی با پهنای W_n گویند (شکل 7-5 (ب)). مثال بالا را می‌توان به عنوان شروع درک مفهوم نوارهای انرژی در یک بعد دانست.



شکل 5-7. الف نمودار (نمودار سمت راست معادله 7-23) به ازای $P = 2p/3$ نشان می‌دهد (ب) نوار انرژی $E(k)$ ترسیم شده به ازای انرژی‌های مجاز در منطقه اول بریلوئن.

3-1-7 شرط پراش الکترون‌های ظرفیت

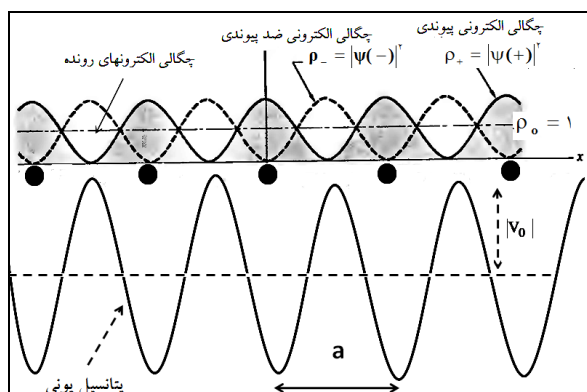
از اپتیک می‌دانیم که امواج الکترومغناطیس توسط اشیایی با اندازه‌ی مرتبه طول موج خود پراکنده می‌شوند. به زبان ساده‌تر امواج الکترومغناطیس با یک طول موج خاص می‌توانند آشکارساز خوبی برای اشیاهایی با همان مرتبه طولی باشند. با این مفهوم و جایگزین کردن امواج الکترونی به جای امواج الکترومغناطیس می‌توان به سادگی رفتار پراکندگی الکترون‌ها را با یک شبکه یونی معادل سازی نمود. طول موج الکترون‌های سطح فرمی، از مرتبه فاصله بین یونی در شبکه بلورین می‌باشد (رابطه (7-14)). بنابراین، این دسته از الکترون‌ها پتانسیل شبکه را دیده و توسط آن‌ها قویاً پراکنده می‌شوند که در این صورت مدل الکترون‌های آزاد نمی‌تواند پاسخ مناسبی برای این دسته الکترون‌ها باشد. از این رو آن دسته از الکترون‌هایی که بردار موج‌شان \mathbf{k} در اطراف مرزهای بریلوئن قرار دارند شرط بلوخ را ارضاء می‌کنند $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$ و پتانسیل شبکه یونی $V(\mathbf{r})$ را قویاً می‌بینند و پراکنده می‌شوند و با امواج الکترونی پراکنده شده‌ی خود تداخل پیدا کرده و امواج ایستاده‌ای را تشکیل می‌دهند که در کریستال منتشر نمی‌شوند (سرعت گروه این امواج الکترونی تداخلی صفر می‌باشد) و در فضا جایگزیده هستند (شکل (7-6)ب).



شکل 7-6. الف). آن دسته الکترون‌هایی که پتانسیل شبکه یونی را می‌بینند و توسط آن پراکنده می‌شوند، شرط پراش را ارضاء می‌نمایند بر روی مرزهای مناطق بریلوئن واقع هستند. ب) تغییر انرژی سیستم، هنگام حضور پتانسیل شبکه و ایجاد ناحیه ممنوعه در سه حالت پتانسیل ضعیف، قوی و صفر.

مسئله 1-1: برای درک موارد گفته شده در بالا، به گاز الکترونی که در پتانسیل شبکه‌ای $V(r)$ قرار دارند، فقط به الکترون‌های که شرط تداخل را ارضاء می‌کند توجه می‌کنیم. تداخل دو موج تخت الکترونی رونده e^{-ikx} و $e^{i(k-G)x}$ مربوط به بردار موج k در مرز منطقه بریلوئن به‌ازای $k = G/2$ که هر کدام به تنهایی دارای سرعت فاز یکسان ولی در جهت عکس هم دیگر می‌باشند $e^{iGx/2}$ و $e^{-iGx/2}$ ، تداخل آن‌ها، دو موج ایستاده با سرعت گروه صفر را نتیجه می‌دهد. احتمال یافتن چنین الکترون‌هایی در فضای اطراف یون‌ها برابر با توان دوم تابع موج ایستاده‌شان است. بنابراین تابع چگالی توزیع الکترون، ناشی از تداخل دو موج رونده در فضای یونی به دو صورت

تبدیل می‌یابند: یکی با انرژی پایین‌تر و دیگری با انرژی بالاتر که به ترتیب نقش پیوندی و ضدپیوندی را بازی می‌نماید. این اختلاف انرژی در مرز مناطق بریلوئن، ناحیه‌ی ممنوعه‌ای را مابین انرژی پیوندی و ضدپیوندی ایجاد می‌نماید که باعث می‌شود الکترون‌ها در یک پتانسیل شبکه یونی نتوانند مانند الکترون‌های آزاد هر انرژی دلخواهی را به خود بگیرند. این ناحیه به صورت یک گاف انرژی در بین نوارهای انرژی، ایجاد می‌گردد (شکل (6-7)ب).



شکل 7-7. یک زنجیره اتمی با فاصله شبکه a و پتانسیل کسینوسی را نشان می‌دهد. چگالی الکترونی در سه حالت تابع موج الکترون بدون برهم‌کنش، با برهم‌کنش با پتانسیل شبکه (پیوندی و ضد پیوندی).

یک شبکه یک بعدی با فاصله اتمی a را در نظر می‌گیریم. برای حل تقریبی، پتانسیل شبکه‌ای حاصل از یون‌ها را در این جا کسینوسی با دامنه $|V_0|$ به کار می‌بریم (مطابق شکل (7-7)). الکترون با بردار موج $\vec{k} = \vec{G}/2 = (p/a)\hat{i}$ (مرز منطقه‌ی اول بریلوئن) با تابع موج رونده $y \propto \exp(ipx/a)$ در بلور در حال انتشار پتانسیل شبکه را دیده و پراکنده می‌شود و به بردار موج \vec{k} تغییر می‌یابد (شرط پراش برای این دسته الکترون‌ها برقرار است).

$$\begin{aligned}\vec{k}' &= \vec{k} - \vec{G} \\ \vec{k}' &= \vec{G}/2 - \vec{G} \\ \vec{k}' &= -\vec{G}/2 = -\hat{i}(p/a)\end{aligned}$$

تابع موج رونده الکترون $y \gg \exp(ipx/a)$ به تابع موج $y \gg \exp(-ipx/a) = \exp(-ikx)$ پراکنده می‌شود.

با تداخل این دو موج الکترونی ($y \gg \exp(ipx/a)$ و $y \gg \exp(-ipx/a)$) که نسبت به هم اختلاف فاز p دارند، دو موج الکترونی ایستاده جدیدی به صورت $y(\pm) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\exp(ipx/a) \pm \exp(-ipx/a)]$ ایجاد می‌گردد. امواج ایستاده حاصله عبارت هستند از $y(+) = \sqrt{2} \cos(px/a)$ و $y(-) = \sqrt{2} i \sin(px/a)$. چگالی الکترون‌ها یا احتمال حضور الکترون‌ها در فضا از مجذور قدر مطلق تابع موج الکترون نتیجه می‌شود. از این رو در شکل (7-7) می‌بینیم چگالی الکترونی در حالت بدون برهم‌کنش با چگالی r_0 و با برهم‌کنش با پتانسیل شبکه با چگالیهای r_{\pm} نشان داده شده است که عبارت هستند از:

$$r_0 = |y|^2 \gg \exp(ipx/a) \times \exp(-ipx/a) = 1 \quad (27-7)$$

$$r_- = |y_-|^2 = 2 \sin^2(px/a) \quad (28-7)$$

$$r_+ = |y_+|^2 = 2 \cos^2(px/a) \quad (29-7)$$

در رابطه‌های (28-7) و (29-7) اندیس‌های \pm در خصوص زوج و فرد بودن تابع توزیع می‌باشند. برای الکترون‌هایی که بردار موج آن‌ها k دور از مرز مناطق بریلوئن هستند، به دلیل ندیدن پتانسیل شبکه (عدم برقراری شرط پراش) پراکنده نمی‌شوند و مانند الکترون‌های تقریباً آزاد رفتار می‌کنند.

در ادامه فقط به محاسبه انرژی الکترون با بردار موج در مرز مناطق بریلوئن (که شرط براگ را ارضاء می‌کند) می‌پردازیم. سرعت گروه امواج الکترونی در مرز مناطق بریلوئن به دلیل ایستاده بودن آن‌ها صفر می‌باشند و هیچ‌گونه سهمی برای انرژی جنبشی متصور نیستیم. از این رو انرژی الکترون برابر با مقدار چشمداشتی پتانسیل با ویژه حالت‌های $y(\pm)$ در مرز بریلوئن خواهد بود. اختلاف این دو مقدار چشمداشتی به‌ازای دو ویژه حالت $y(+)$ و $y(-)$ ، اختلاف انرژی الکترون در این دو حالت را نتیجه می‌دهد.

با توجه به شکل (7-7) پتانسیل شبکه را تقریباً کسینوسی به صورت $V(x) = V_0 \cos(\frac{2p}{a}x)$ به کار می‌بریم (که در اینجا $V_0 < 0$ می‌باشد).

$$E_+ = \langle y_+ | V(x) | y_+ \rangle = \frac{1}{a} \int_0^a dx V_0 \cos\left(\frac{2p}{a}x\right) \times 2 \cos^2\left(\frac{px}{a}\right) \quad (30-7)$$

$$E_- = \langle y_- | V(x) | y_- \rangle = \frac{1}{a} \int_0^a dx V_0 \cos\left(\frac{2p}{a}x\right) \times 2 \sin^2\left(\frac{px}{a}\right) \quad (31-7)$$

از تفاضل این دو عبارت خواهیم داشت:

$$DE = (E_+ - E_-) = \frac{2V_0}{a} \int_0^a dx \cos\left(\frac{2p}{a}x\right) \times [\cos^2\left(\frac{px}{a}\right) - \sin^2\left(\frac{px}{a}\right)] = V_0 \quad (32-7)$$

منفی بودن V_0 باعث می شود که نتیجه $E_- > E_+$ حاصل گردد. از این رو اختلاف انرژی این دو حالت در مرز مناطق بریلوئن باعث پدیدار شدن گاف انرژی با اندازه‌ی $|V_0|$ می گردد. بنابراین حالت پایه^۱ چنین سیستمی با توزیع فضایی $r_+ = |y_+|^2 = 2 \cos^2(px/a)$ با انرژی E_+ می باشد و الکترون‌ها با این توزیع فضایی تمایل دارند بر روی اتم‌های شبکه متمرکز یابند که دقیقاً مراکز چاه پتانسیل‌ها مطابق شکل (7-7) می باشند و با برهم کنش الکترواستاتیکی‌شان با یون‌های مثبت شبکه (جمله منفی هامیلتونی)، انرژی سیستم را به حداقل ممکن برسانند. حالت $y(+)$ را حالت پیوندی و $y(-)$ را حالت ضد پیوندی گویند.

نکته: با اعمال اثرات پتانسیل شبکه بر روی نوارهای انرژی شبکه خاموش، شکل نوار انرژی آن‌ها از حالت الکترون آزاد تغییر می کند و الکترون‌ها در این نوارهای تغییر یافته دیگر یون‌های شبکه را نمی بیند و پراکنده نمی شوند. این نتیجه ما را به رسانندگی بی نهایت به ازای هر نوار انرژی در یک بلور فلزی ایده آل خواهد رساند. سوالی که پرسیده خواهد شد پس چه چیز باعث پراکندگی الکترون‌ها و ایجاد مقاومت الکتریکی در فلزات می باشد؟ عواملی را که باعث کاهش در رسانندگی فلزات می توان اشاره نمود، عبارت هستند از: ناخالصی‌ها، ناکاملی‌ها، درفتگی‌ها ... در شبکه بلوری است که آن‌ها باعث می شود تا فلزات از حالت ایده آل خارج شوند.

نکته: دما باعث ارتعاشات شبکه‌ای (یا ایجاد فونون) در بلور^۲ می شود. از این رو دما نیز از

^۱. کمترین انرژی که مجموعه می تواند به خود بگیرد.

^۲. با نگاه کوانتومی، با افزایش دما تعداد فونون‌ها افزایش یافته و احتمال پراکندگی الکترون توسط فونون‌ها افزایش می یابد.

دیگر عواملی است که باعث افزایش پراکندگی الکترون‌ها و کاهش در رسانندگی الکتریکی مواد می‌شود.

مسائل:

- 1-7. نشان دهید که رابطه (7-14) بین طول موج فرمی و طول موج دبی برقرار است.
- 2-7. شکل جریان حاصل از توابع موج بلوخ را به دست آورید.
- 3-7. با در نظر گرفتن یک گاز N-الکترونی در داخل جعبه‌ای به حجم V می‌توان پارامتر r_s را به عنوان شعاع فضای کروی شکلی که به هر یک از الکترون‌های داخل جعبه نسبت داده می‌شود، تعریف نمود. نشان دهید r_s برحسب چگالی الکترون n به صورت زیر می‌باشد.

$$r_s = \frac{3}{4\pi n} \frac{1}{\sigma} \quad n = \frac{N}{V} \quad (33-7)$$

با تقسیم r_s بر شعاع بور $a_0 = \frac{h^2}{mc^2} = 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm}$ می‌توان کمیتی بی‌بعدی را مشخص نمود r_s/a_0 . با توجه به گاز الکترونی بدون برهم‌کنش نشان دهید بردار موج و انرژی الکترون در سطح فرمی برحسب r_s به صورت زیر می‌باشد.

$$k_F = \frac{3/63}{(r_s/a_0)} A \quad (34-7)$$

$$e_F = \frac{50/1}{(r_s/a_0)^2} \text{ eV} \quad (35-7)$$

- 4-7. نشان دهید، در مدل کروینیک پنی با در نظر گرفتن $P \ll 1$ ، انرژی کمترین نوار

$$\text{انرژی در } k=0 \text{ برابر } E = \frac{h^2 p}{ma^2} \text{ است.}$$