



● ● ● ΣΧΟΛΗ
● ● ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ
● ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ
Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών:
*Σχεδίαση & Ανάπτυξη Προηγμένων
Συστημάτων Ηλεκτρονικής*

ΜΑΘΗΜΑ: ΦΥΣΙΚΗ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ

ΤΕΥΧΟΣ 1

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ

ΔΗΜΟΣ ΤΡΙΑΝΤΗΣ
Καθηγητής ΤΕΙ Αθήνας

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2012

Απαγορεύεται η αναδημοσίευση και η αναπαραγωγή του συνόλου ή μέρους των σημειώσεων με οποιοδήποτε τρόπο, χωρίς την έγγραφη άδεια του συγγραφέα.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

1.1. Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα. Το κβάντο ενέργειας (Φωτόνιο)

Το 1864 ο Βρετανός Φυσικός Maxwell παρατήρησε ότι ηλεκτρικά φορτία όταν επιταχύνονται, δημιουργούν αλληλοεξαρτώμενες ηλεκτρικές και μαγνητικές διαταραχές, που μπορούν να διαδοθούν συνεχώς. Στην περίπτωση περιοδικής ταλάντωσης των φορτίων, οι παραγόμενες διαταραχές είναι κύματα των οποίων οι ηλεκτρικές και μαγνητικές συνιστώσες, είναι κάθετες μεταξύ τους και συγχρόνως κάθετες προς τη διεύθυνση διάδοσης του κύματος (ηλεκτρομαγνητικά κύματα). Όσο διαρκούσε η ερευνητική προσπάθεια του Maxwell η ιδέα των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων δεν είχε πειραματική υποστήριξη.

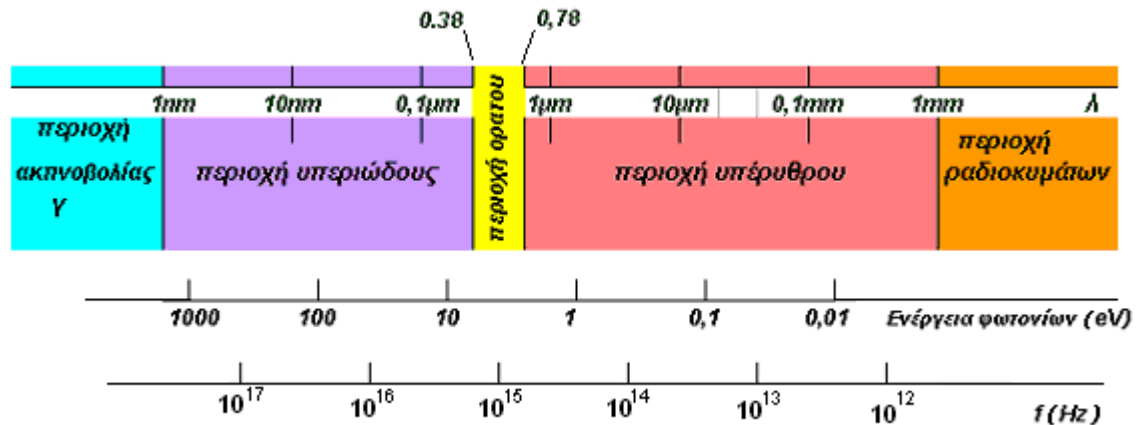
Το 1888 ο Γερμανός Φυσικός Hertz έδειξε ότι τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα υπάρχουν και συμπεριφέρονται έτσι όπως είχε προβλέψει ο Maxwell. Ο Hertz παρήγαγε ηλεκτρομαγνητικά κύματα, προσδιόρισε το μήκος κύματος, την ταχύτητα διάδοσης και έδειξε ότι έχουν ηλεκτρική και μαγνητική συνιστώσα, ενώ διαπίστωσε τη δυνατότητα τους να ανακλαστούν, διαθλαστούν και να υποστούν περίθλαση.

Κλασικό παράδειγμα ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων είναι το φως, αλλά δεν είναι και το μόνο παράδειγμα. Πολλά στοιχεία της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με την ύλη εξαρτώνται από τις συχνότητες τους. Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα του φωτός στα οποία έχει ευαισθησία το ανθρώπινο μάτι, περιορίζονται σε μια μικρή περιοχή συχνοτήτων από $4,3 \cdot 10^{14}$ Hz (ερυθρό φως) έως $7,5 \cdot 10^{14}$ Hz (ιώδες φως). Στο σχήμα 1.1 παρουσιάζεται το φάσμα των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων από τις χαμηλές συχνότητες των ραδιοφωνικών επικοινωνιών, μέχρι τις υψηλές συχνότητες των ακτίνων X και των ακτίνων γ , ενώ στο σχήμα 1.2, έχουμε την παρουσίαση του φάσματος του φωτός (ορατού).

Τον Δεκέμβρη του 1890, ο Max Planck παρουσίασε μια ιδέα που έμελλε να κλονίσει τα θεμέλια της Φυσικής, πραγματοποιώντας την υπόθεση της κβαντικής ενέργειας ανταλλαγής. Αξιοματικά δέχτηκε ότι η ενέργεια μπορεί να μεταφερθεί από την ύλη στην ακτινοβολία κατά πακέτα (κβάντα) ενός ορισμένου μεγέθους, που δίνεται από τη σχέση:

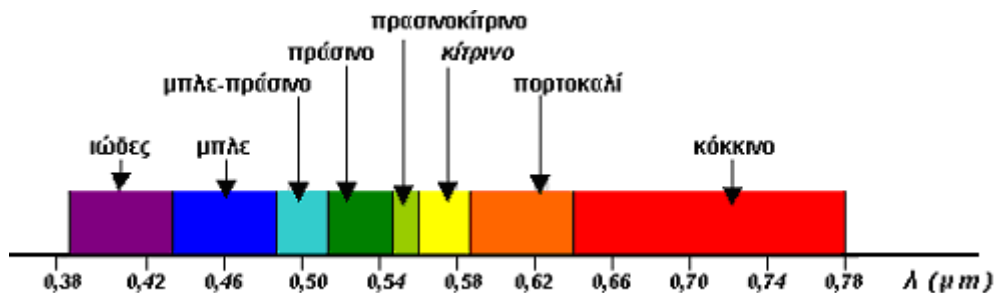
$$E = h \cdot f \quad (1.1)$$

όπου E είναι το **κβάντο ενέργειας** και f η συχνότητα της ακτινοβολίας. Ο Planck κατόρθωσε να καθορίσει τη σταθερά h με αξιοθαύμαστη ακρίβεια και βρήκε την τιμή: $6.55 \cdot 10^{-34}$ J.s, που διαφέρει μόνο κατά 1% από τη σύγχρονη τιμή η οποία είναι: $h=6.6262 \cdot 10^{-34}$ Kg·m²/s. Όπως αποδείχθηκε η σταθερά του Planck αποτελεί τη θεμελιώδη σταθερά της κβαντομηχανικής, όπως εντελώς ανάλογα και η ταχύτητα του φωτός, για τη σχετικότητα.



Σχήμα 1.1. Το πλήρες φάσμα των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων. Σημειώνονται τα μήκη κύματος, οι συχνότητες και οι ενέργειες των φωτονίων όλων περιοχών του φάσματος.

Πέντε χρόνια αργότερα, ο Einstein έκανε το δεύτερο ριζοσπαστικό βήμα, δεχόμενος ότι το φως έχει σωματιδιακό χαρακτήρα και πρότεινε ότι αρκετά φαινόμενα θα μπορούσαν να ερμηνευτούν με την ιδέα των κβάντων φωτός. (Ας σημειωθεί ότι ο όρος φωτόνιο που αντιστοιχεί στα κβάντα φωτός του Einstein χρησιμοποιήθηκε πολύ αργότερα).



Σχήμα 1.2. Το φάσμα της ορατής ακτινοβολίας.

Τέτοια φαινόμενα που εξηγήθηκαν με βάση τον σωματιδιακό χαρακτήρα του φωτός ήταν:

1. **Ο ιονισμός**, των ατόμων, που δημιουργείται από την πρόσπτωση ακτινοβολίας και ειδικά το γεγονός ότι απαιτείται μια ελάχιστη συχνότητα για να πραγματοποιηθεί ο ιονισμός ενός αερίου.

2. **Ο φθορισμός** και ιδιαίτερα το γεγονός ότι το φως που εκπέμπεται από μια φθορίζουσα ουσία είναι πάντοτε χαμηλότερης συχνότητας από το φως με το οποίο τη φωτίζουμε.
3. **Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο** (εξαγωγή ηλεκτρονίων από στερεά επιφάνεια ύστερα από πρόσπτωση ακτινοβολίας), που η κυματική θεωρία του φωτός αποτυγχάνει να το εξηγήσει. Η θεωρία του φωτονίου εξήγησε με απλό και κομψό τρόπο, όλα τα πειραματικά αποτελέσματα του φαινομένου, προσθέτοντας το αξίωμα ότι: «ένα φωτόνιο ή απορροφάται εξ ολοκλήρου ή δεν απορροφάται καθόλου». Δηλαδή ένα ηλεκτρόνιο είτε απορροφά ένα ολόκληρο φωτόνιο ή δεν απορροφά κανένα.

Η εισαγωγή του φωτονίου αντικατέστησε τη συνεχή κυματική ενέργεια με τα κβάντα ενέργειας και αντικατέστησε τη συνεχή εκπομπή και απορρόφηση της ακτινοβολίας με ακαριαία εκπομπή και απορρόφηση. Πάντως, το φωτόνιο εισήγαγε τη δυσκολονόητη για εκείνη την εποχή ιδέα της **δυναδικής υφής**: κύμα - σωματίο, η οποία ηχούσε κάπως παράξενα. Αυτός ήταν και ο λόγος που το φωτόνιο έγινε γενικά αποδεκτό μόνο ύστερα από τις εργασίες του Compton στα 1923. Ένας απλοϊκός χαρακτηρισμός της δυναδικής υφής του φωτός, είναι να πούμε ότι το φως συμπεριφέρεται σαν σωματίο όταν εκπέμπεται και απορροφάται, ενώ συμπεριφέρεται σαν κύμα μεταξύ εκπομπής και απορρόφησης.

1.2 Το ηλεκτρόνιο

Από την εποχή του Faraday κυριαρχούσε η υπόθεση ότι ηλεκτρικά φορτισμένα σωματία βρίσκονταν μέσα στα άτομα. Μια ουσιαστική απόδειξη για την ύπαρξη ενός υποατομικού σωματιδίου του ηλεκτρονίου δόθηκε το 1897 ύστερα από μια σειρά ενδιαφέροντα πειράματα που πραγματοποίησε ο J. J. Thomson πάνω στις καθοδικές ακτίνες. Ο Thomson έδειξε ότι οι καθοδικές ακτίνες ήταν αρνητικά φορτισμένες. Η σημαντικότερη από τις μετρήσεις του Thomson ήταν ο προσεγγιστικός καθορισμός του πηλίκου του φορτίου προς τη μάζα των σωματιδίων των καθοδικών ακτίνων. Μια σύγχρονη τιμή του πηλίκου φορτίου - μάζας για το ηλεκτρόνιο είναι:

$$\frac{e}{m} = 1,7588 \cdot 10^{11} \frac{C}{Kg}$$

Αργότερα, στα 1913 ο R. Millikan για πρώτη φορά με σχετική ακρίβεια μέτρησε το φορτίο του ηλεκτρονίου, πραγματοποιώντας ένα πείραμα στο οποίο η ηλεκτρική δύναμη που δρα πάνω σε φορτισμένες σταγόνες λαδιού, αντισταθμίζονταν από τις δυνάμεις βαρύτητας και της αντίστασης του αέρα. Ύστερα από μια μεγάλη σειρά μετρήσεων, ο Millikan έδωσε μια άμεση και χωρίς αμφισβήτηση απόδειξη ότι το **ηλεκτρικό φορτίο είναι κβαντισμένο μέγεθος**. Το φορτίο (θετικό ή αρνητικό) πάνω σε μια σταγόνα λαδιού έβγαινε πάντοτε ακέραιο πολλαπλάσιο μιας στοιχειώδους μονάδας φορτίου. Η μονάδα αυτή υπέθεσε ότι ήταν η απόλυτη τιμή του φορτίου ενός μεμονωμένου ηλεκτρονίου. Μια σημερινή τιμή για τη θεμελιώδη αυτή σταθερά είναι:

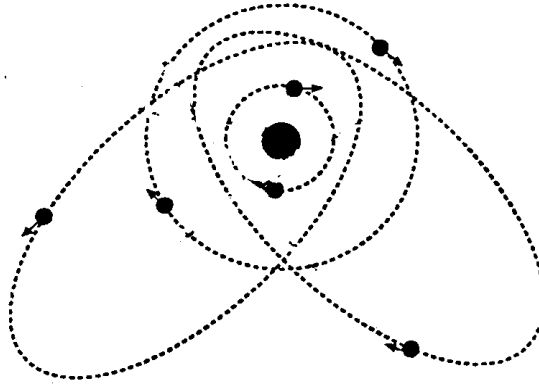
$$e = 1,60221 \cdot 10^{-19} C$$

Γνωρίζοντας το στοιχειώδες φορτίο e και το λόγο e/m μπορεί να προσδιοριστεί η μάζα του ηλεκτρονίου. Μια σύγχρονη τιμή της μάζας του ηλεκτρονίου είναι:

$$m = 9,1096 \cdot 10^{-31} Kg$$

1.3 Πρότυπο ατόμου κατά Rutherford

Σύμφωνα με το πρότυπο του ατόμου κατά τον Rutherford, κάθε άτομο αποτελείται από τον πυρήνα και από τα ηλεκτρόνια που περιφέρονται γύρω από τον πυρήνα. Στο σχήμα 1.3 δίνεται μια παραστατική εικόνα ενός πλανητικού μοντέλου (προτύπου) του ατόμου. Η μάζα και το αρνητικό φορτίο των ηλεκτρονίων είναι τα ίδια για όλα τα ηλεκτρόνια, ανεξάρτητα από το άτομο στο οποίο ανήκουν.



Σχήμα 1.3. Το πλανητικό πρότυπο ατόμου.

Η μάζα και το φορτίο (θετικό) του πυρήνα, εξαρτώνται από το είδος του ατόμου. Η μάζα του πυρήνα περιέχει σχεδόν ολόκληρη τη μάζα του ατόμου, δεδομένου ότι η μάζα του ηλεκτρονίου είναι 1840 περίπου φορές μικρότερη από τη μάζα του ελαφρότερου πυρήνα (πυρήνα του ατόμου του υδρογόνου). Όσον αφορά τις διαστάσεις του ατόμου, η ακτίνα του είναι περίπου από 1 έως 10 nm, ενώ πρέπει να σημειωθεί ότι από ολόκληρο το χώρο που καταλαμβάνει ένα άτομο, ένα πολύ μικρό μέρος καταλαμβάνει ο πυρήνας, ενώ στον υπόλοιπο πολύ μεγάλο χώρο κινούνται τα ηλεκτρόνια. Με βάση τα παραπάνω, επειδή ο πυρήνας έχει σχεδόν όλη τη μάζα του ατόμου, θα παραμένει ακίνητος, ενώ τα ηλεκτρόνια θα κινούνται γύρω από αυτόν σε κλειστή τροχιά.

Η ελκτική δύναμη μεταξύ ηλεκτρονίου – πυρήνα ακολουθεί τον νόμο του Coulomb. Με τη βοήθεια της κλασικής μηχανικής, μια δύναμη Coulomb θα δώσει για τα περιφερόμενα ηλεκτρόνια γύρω από τον πυρήνα, τροχιά που θα είναι κύκλος ή έλλειψη. Αυτή η κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα είναι εντελώς ανάλογη μ' εκείνη των πλανητών γύρω από τον ήλιο, δεδομένου ότι και στις δύο αυτές περιπτώσεις η δύναμη υπακούει στον νόμο: $1/r^2$, με r την απόσταση του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα. Σ' ένα τέτοιο πλανητικό μοντέλο, η συνολική ενέργεια του ηλεκτρονίου (άθροισμα δυναμικής και κινητικής) αποδεικνύεται ότι υπακούει στο νόμο: $1/r$, η δε ολική ενέργεια προκύπτει με αρνητικό πρόσημο. Το αρνητικό πρόσημο προέρχεται από το γεγονός ότι εκλέχτηκε μηδενική τιμή της δυναμικής ενέργειας το άπειρο.

Με βάση τα παραπάνω σ' αυτό το πλανητικό μοντέλο, η ενέργεια του ηλεκτρονίου γίνεται μικρότερη (περισσότερο αρνητική), όσο το ηλεκτρόνιο θα πλησιάζει προς τον πυρήνα. Σύμφωνα, όμως, με τους κλασικούς νόμους του ηλεκτρομαγνητισμού, τα ηλεκτρόνια που κινούνται σε τροχιές γύρω από τον πυρήνα, λόγω της ύπαρξης επιτάχυνσης, θα έπρεπε να εκπέμπουν διαρκώς ηλεκτρομαγνητικά κύματα. Η ηλεκτρομαγνητική αυτή εκπομπή θα είχε σαν αποτέλεσμα τη διαρκή μείωση της ολικής ενέργειας των ηλεκτρονίων, με συνέπεια η απόσταση r

ηλεκτρονίων από τον πυρήνα να μειώνεται διαρκώς. Δηλαδή τα ηλεκτρόνια θα διέγραφαν ελικοειδή τροχιά και τελικά θα «έπεφταν» στον πυρήνα. Πλην όμως είναι δεδομένη η ευστάθεια του ατόμου, ενώ ένα άτομο ακτινοβολεί μόνο κατόπιν εξωτερικής διέγερσης.

1.4 Θεώρηση του ατόμου κατά Bohr

Με δεδομένη την παραπάνω σοβαρή αντίφαση του πλανητικού μοντέλου του Rutherford, το 1913 ο Bohr, στην προσπάθειά του να ερμηνεύσει το γραμμικό φάσμα του ατόμου του H_2 , δημοσιεύει μια εργασία πάνω στην ατομική δομή. Ο Bohr στηρίχθηκε στα αποτελέσματα προηγούμενων εργασιών και κατόρθωσε να τις συνδυάσει με επιτυχία. Συγκεκριμένα, στηρίχθηκε σε τρία βασικά αποτελέσματα:

1. Η αρχή του κβάντου ενέργειας του Planck.
2. Οι αρκετά προχωρημένες εμπειρικές θεωρίες της φασματοσκοπίας και οι κανονικότητες που παρατηρούνται στο φάσμα του ατόμου του H_2 .
3. Η φυσική εικόνα του πλανητικού μοντέλου.

Το μοντέλο που παρουσίασε ο Bohr ήταν μια όμορφη και απλή ανάμιξη κβαντικών και κλασσικών ιδεών, ενώ παρέμενε η μικρογραφία του πλανητικού μοντέλου. Η θεωρία του Bohr μπορεί να συνοψιστεί στα ακόλουθα σημεία:

- Το ηλεκτρόνιο μπορεί να κινηθεί γύρω από τον πυρήνα μόνο σε καθορισμένες τροχιές.
- Κάθε τροχιά αντιστοιχεί σε μια χαρακτηριστική ενέργεια ηλεκτρονίου. Συγκεκριμένα, για το ένα ηλεκτρόνιο που διαθέτει το άτομο του H_2 , αυτό μπορεί να βρεθεί μόνο σε **διακεκριμένες στάθμες ενέργειας** (διακεκριμένες ενεργειακές καταστάσεις).
- Φωτόνια απορροφώνται ή εκπέμπονται μόνο όταν η ενέργειά τους αντιστοιχεί ακριβώς με την ενεργειακή διαφορά δύο τροχιών.

Με τις παραπάνω βασικές αρχές μπορούν να εξηγηθούν σαφώς οι φασματικές γραμμές ενός ατόμου. Ο Bohr έδειξε ότι στην περίπτωση του ατόμου του H_2 , που είναι το απλούστερο άτομο, οι τιμές των διαφόρων ενεργειακών καταστάσεων μπορούν να προκύψουν από τον ακόλουθο νόμο:

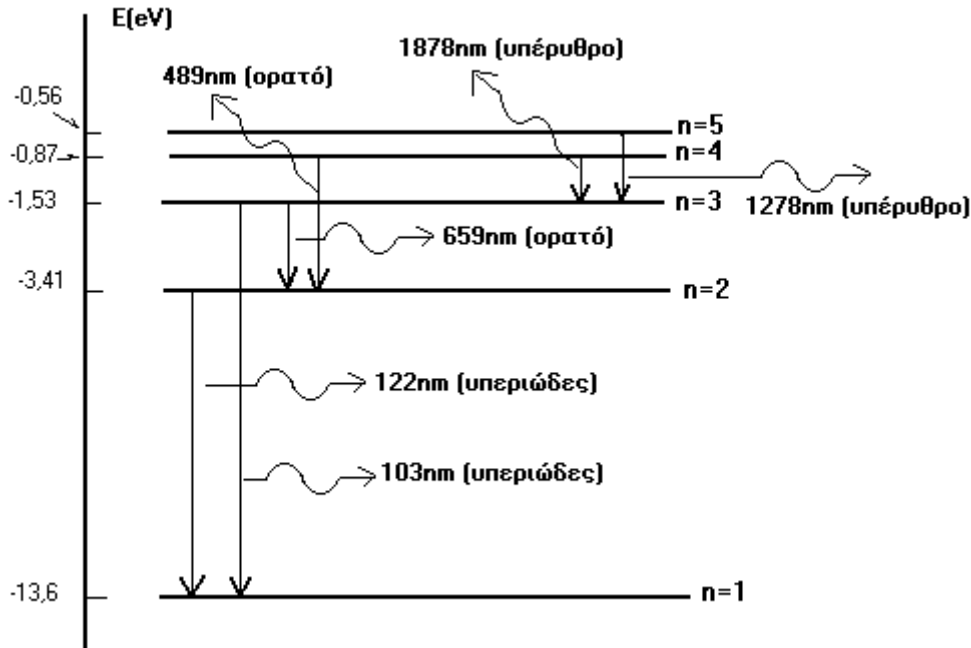
$$E_n = -13,6 \cdot \frac{1}{n^2} \quad (1.2)$$

όπου n ακέραιος, ενώ οι τιμές των ενεργειακών σταθμών εκφράζονται με τη μονάδα **ηλεκτρονιοβόλτ (eV)**. Η μονάδα eV αποτελεί μια ενεργειακή μονάδα που χρησιμοποιείται όταν αναφερόμαστε στα ηλεκτρόνια και στα άτομα, δεδομένου ότι η μονάδα Joule είναι γι' αυτές τις περιπτώσεις τεραστίου μεγέθους. Το eV εισήχθη το 1912 και ισούται με την ενέργεια που θα δεχτεί ένα ηλεκτρόνιο όταν βρεθεί σε διαφορά δυναμικού 1 Volt και σχετίζεται με το Joule ως εξής:

$$1\text{eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Σύμφωνα με τη σχέση 1.2, οι ενεργειακές στάθμες του ατόμου του H_2 μπορούν να αποδοθούν με οριζόντιες γραμμές, που η μεταξύ τους απόσταση θα είναι ανάλογη του $1/n^2$, γεγονός που σημαίνει ότι οι ενεργειακές αποστάσεις των σταθμών δεν θα είναι ίσες. Η σχηματική αυτή παράσταση που ονομάζεται **ενεργειακό διάγραμμα** απεικονίζεται στο σχήμα 1.4. Σ' αυτό το σχήμα έχουν σχεδιαστεί οι πέντε πρώτες

(κατώτερες) ενεργειακές στάθμες: E_1, E_2, E_3, E_4 και E_5 , που αντιστοιχούν για τιμές $n=1$ έως 5 και των οποίων οι αντίστοιχες τιμές προκύπτουν από τη σχέση 1.2.



Σχήμα 1.3 Οι πέντε κατώτερες ενεργειακές στάθμες του ατόμου του H_2 . Σημειώνονται και τα φωτόνια που εκπέμπονται από τις διαδικασίες μερικών αποδιεγέρσεων.

Σύμφωνα με τη θεωρία του Bohr, μια μετάβαση (διέγερση), για παράδειγμα από την ενεργειακή στάθμη E_1 στην E_2 , απαιτεί από το ηλεκτρόνιο να προσλάβει ενέργεια $h \cdot f$ που είναι ίση με την ενεργειακή διαφορά $E_2 - E_1$. Η ίδια ενέργεια θα αποδοθεί (με εκπομπή φωτονίου) όταν το ηλεκτρόνιο κατέλθει από την ενεργειακή στάθμη E_2 στην E_1 (αποδιέγερση). Δηλαδή δεν υπάρχει περίπτωση το ηλεκτρόνιο, όταν βρίσκεται στη στάθμη $n=1$ και απορροφήσει ενέργεια μικρότερη από τη διαφορά $E_2 - E_1$ να πραγματοποιήσει ενεργειακό άλμα προς τη στάθμη $n=2$. Επίσης, δεν είναι δυνατό το ηλεκτρόνιο, πραγματοποιώντας το ενεργειακό άλμα από τη στάθμη $n=2$ στη $n=1$ να αποδώσει ενέργεια, εκπέμποντας φωτόνιο ενέργειας: $h \cdot f < E_2 - E_1$. Επίσης, η δυνατότητα ύπαρξης πολλών ενεργειακών σταθμών μεταξύ των οποίων μπορούν να πραγματοποιηθούν πολλοί συνδυασμοί ενεργειακών αλμάτων, εξηγεί το πλήθος των φασματικών γραμμών που παρατηρούνται στο φάσμα του ατόμου του H_2 . Στο ενεργειακό διάγραμμα του σχήματος 1.4 έχουν σημειωθεί τα μήκη κύματος λ των φωτονίων που εκπέμπονται για διάφορα ενεργειακά άλματα.

Ο υπολογισμός της τιμής του μήκους κύματος γίνεται ως εξής: Αν ΔE είναι η ενεργειακή διαφορά των σταθμών μεταξύ των οποίων πραγματοποιεί το άλμα το ηλεκτρόνιο, τότε θα εκπέμπεται φωτόνιο ενέργειας: $h \cdot f = \Delta E$. Λαμβάνοντας υπόψη τη σχέση μήκους κύματος λ και συχνότητας $f = \frac{c}{\lambda}$, όπου c η ταχύτητα του φωτός, για το μήκος κύματος θα έχουμε:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta E} \quad (1.3)$$

Συνήθης μονάδα για το μήκος κύματος είναι το μm ή nm . Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι σ' ένα ενεργειακό διάγραμμα μεμονωμένου ατόμου, όπως αυτό του ατόμου του H_2 , ο οριζόντιος άξονας δεν έχει φυσική σημασία. Πλην όμως όταν πρόκειται να μελετηθούν πιο σύνθετα ενεργειακά διαγράμματα, όπως αυτά των στερεών, τότε ο οριζόντιος άξονας χρησιμοποιείται για την απόσταση μεταξύ των ατόμων.

Εφαρμογή: Να υπολογιστεί η τιμή του μήκους κύματος του φωτονίου που εκπέμπεται όταν πραγματοποιείται το ενεργειακό άλμα από τη στάθμη E_7 στην E_2 στο άτομο του υδρογόνου H_2 . Για τις σταθερές h και c να ληφθούν οι τιμές $6,62 \cdot 10^{-34}$ και $3 \cdot 10^8$ σε μονάδες SI αντίστοιχα.

Απάντηση: Αξιοποιώντας τη σχέση 1.2 θα έχουμε: $E_7 = -13,6 \cdot \frac{1}{7^2} = -0,28\text{eV}$, ενώ

$E_2 = -13,6 \cdot \frac{1}{2^2} = -3,40\text{eV}$, οπότε για το μήκος κύματος (σχέση 1.3) θα έχουμε:

$$\lambda = \frac{h \cdot f}{E_7 - E_2} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{[-0,28 - (-3,4)] \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = 398\text{nm}$$

το οποίο αντιστοιχεί σε φωτόνιο της σειράς Balmer στην περιοχή του ορατού (ιώδες).

1.5 Η στροφορμή του ηλεκτρονίου

Όπως έχει αναφερθεί, ο Bohr είχε δεχτεί ότι τα ηλεκτρόνια όταν δεν εκπέμπουν ή απορροφούν ακτινοβολία, κινούνται σε ελλειπτικές τροχιές. Δεδομένου ότι οι τροχιές του Bohr είναι προσεγγίσεις, μπορούμε για ευκολία να τις θεωρήσουμε κυκλικές. Προσεγγιστικά, λοιπόν, η ακτίνα r των κυκλικών τροχιών μπορεί να δοθεί ως εξής:

$$r = a_0 \cdot n^2 \quad (1.4)$$

Η ανωτέρω θεώρηση δικαιολογείται από το γεγονός ότι η ενέργεια του ηλεκτρονίου σύμφωνα με το πλανητικό μοντέλο είναι ανάλογη του $1/r$, ενώ σύμφωνα με τη σχέση 1.2 η ενέργεια είναι ανάλογη με το $1/n^2$. Συνεπώς θα υφίσταται μια αναλογία μεταξύ της ακτίνας r και του n^2 . Η ποσότητα a_0 ονομάζεται ακτίνα Bohr και έχει διαστάσεις μήκους και αποτελεί ένα συνδυασμό σταθερών με τιμή: $a_0 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$

Σύμφωνα με τη σχέση 1.4, η ακτίνα της τροχιάς της μικρότερης ενεργειακής κατάστασης (θεμελιώδης) που αντιστοιχεί για $n=1$, είναι ίση με a_0 , ενώ η ακτίνα της δεύτερης τροχιάς είναι $4a_0$, της τρίτης $9a_0$ κ.ο.κ. Επίσης, ενδιαφέρον παρουσιάζει και η ταχύτητα του ηλεκτρονίου που κινείται σε μια κυκλική τροχιά. Η ταχύτητα στις διάφορες τροχιές είναι ανάλογη του $1/n$, γεγονός που σημαίνει ότι η ταχύτητα γίνεται διαδοχικά μικρότερη, καθώς μετατοπιζόμαστε σε τροχιές μεγαλύτερης ενέργειας. Ο ακέραιος αριθμός n , που ήδη έχει εμφανιστεί στις σχέσεις ενέργειας, ακτίνας και ταχύτητας, ονομάζεται **κύριος κβαντικός αριθμός** και καθορίζει τις κβαντισμένες τιμές της ενέργειας (σχέση 1.2).

Μια ενδιαφέρουσα ποσότητα που έπαιξε δευτερεύοντα ρόλο στην αρχική θεωρία του Bohr, αλλά που έγινε πολύ βασική στην κβαντομηχανική, είναι η στροφορμή. Ο Bohr παρατήρησε ότι όταν γινόταν υπόθεση ότι το ηλεκτρόνιο κινείται

σε κυκλική τροχιά, έβγαινε ένας εντυπωσιακός απλός κανόνας κβάντισης της στροφορμής. Συγκεκριμένα, για τη **στροφορμή** L , προκύπτει: $L_z = m_\ell \cdot \hbar$. Με την πλήρη ανάπτυξη της κβαντομηχανικής, ο σωστός κανόνας κβάντισης της στροφορμής (τροχιακής) δίνεται από τη σχέση:

$$L = \sqrt{\ell(\ell+1)\hbar} \quad (1.5)$$

όπου ℓ ένας ακέραιος αριθμός (συμπεριλαμβανομένου και του μηδενός) που ονομάζεται **κβαντικός αριθμός της τροχιακής στροφορμής**. Οι τιμές που μπορεί να λάβει για ένα δεδομένο n είναι: $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$, δηλαδή n το πλήθος διαφορετικές τιμές. Για παράδειγμα, όταν $n=3$ υπάρχουν τρεις εκφυλισμένες καταστάσεις με κβαντικούς αριθμούς τροχιακής στροφορμής $\ell = 0, 1$ και 2 .

Οι καταστάσεις αυτές αντιστοιχούν σε κλασικές ελλειπτικές τροχιές ίσης ενέργειας, αλλά διαφορετικής εκκεντρότητας όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο σχήμα 1.4. Η κβαντομηχανική έδωσε έναν κανόνα κβάντισης όσον αφορά τον προσανατολισμό της στροφορμής. Συγκεκριμένα, για μια οποιαδήποτε αυθαίρετη διεύθυνση z στο χώρο, η συνιστώσα της τροχιακής στροφορμής κβαντίζεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$L_z = m_\ell \cdot \hbar \quad (1.6)$$

όπου m_ℓ ο κβαντικός αριθμός που καθορίζει τη συνιστώσα της τροχιακής στροφορμής και είναι ένας θετικός ή αρνητικός ακέραιος αριθμός συμπεριλαμβανομένου και του μηδενός. Για δεδομένο ℓ μπορεί να λάβει $2\ell+1$ διαφορετικές τιμές και συγκεκριμένα:

$$m_\ell = -\ell, -\ell+1, -\ell+2, \dots, +\ell-1, +\ell$$

Το 1925 οι Uhlenbeck και Goudsmit ανακάλυψαν ότι το ηλεκτρόνιο έχει μια εσωτερική στροφορμή (**ιδιοστροφορμή**), το ονομαζόμενο **σπιν** της οποίας η μέγιστη συνιστώσα είναι μόνο $\hbar/2$. Όσον αφορά για τον προσανατολισμό S_z της ιδιοστροφορμής (σπιν) του ηλεκτρονίου έχουμε τον ακόλουθο κανόνα κβάντισης:

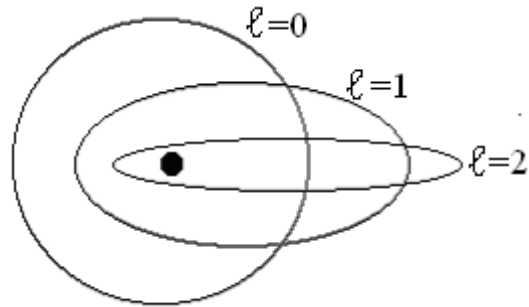
$$S_z = m_s \cdot \hbar \quad (1.7)$$

όπου m_s ο κβαντικός αριθμός που καθορίζει τη συνιστώσα του σπιν και λαμβάνει δυο διαφορετικές τιμές:

$$m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$$

1.6 Η απαγορευτική αρχή και η ατομική δόμηση

Με βάση τα παραπάνω, η κατάσταση κίνησης του μοναδικού ηλεκτρονίου του ατόμου του H_2 , μπορεί να καθοριστεί από το σύνολο των κβαντικών αριθμών: n , ℓ , m_ℓ και m_s . Στη μικρότερη ενεργειακή κατάσταση ενέργειας E_1 ($n=1$), το ηλεκτρόνιο



Σχήμα 1.4 Οι τροχιές των τριών καταστάσεων για $n=3$.

έχει δύο διακριτές καταστάσεις κίνησης, που διαφέρουν μόνο στον προσανατολισμό του σπιν. Οι δύο αυτές καταστάσεις χαρακτηρίζονται από τιμές των κβαντικών αριθμών:

$$n=1, \ell=0, m_\ell=0, m_s=\pm\frac{1}{2}$$

Στην αμέσως επόμενη ενεργειακή κατάσταση E_2 ($n=2$), υπάρχουν 8 δυνατές καταστάσεις οι οποίες καταγράφονται στον πίνακα 1.1. Αν ο πίνακας επεκταθεί για $n=3$, θα λάβουμε 18 δυνατές ενεργειακές καταστάσεις.

Στην πρώτη του δημοσίευση για τα άτομα, ο Bohr έκανε μια προσπάθεια να εξηγήσει τη δομή των ατόμων που ήταν βαρύτερα από το H_2 , με βάση δακτυλίους ηλεκτρονίων τα οποία περιφέρονταν γύρω από τον πυρήνα σε διάφορες αποστάσεις. Πιο νωρίς, ο J. J. Thomson είχε προτείνει ένα ατομικό μοντέλο, στο οποίο τα ηλεκτρόνια ήταν διατεταγμένα σε διαδοχικούς φλοιούς, όπου τροχιές διαφόρων διαστάσεων βρίσκονται στη διάθεση των ηλεκτρονίων. Κάθε τροχιά μπορούσε να δεχτεί μόνο έναν ορισμένο αριθμό ηλεκτρονίων. Όταν το όριο αυτό

Πίνακας 1.1: Οι 8 δυνατές καταστάσεις ηλεκτρονίου στο άτομο του H_2 στην ενεργειακή κατάσταση E_2

n	ℓ	m_ℓ	m_s
1	0	0	+1/2
			-1/2
2	0	0	+1/2
			-1/2
	1	-1	+1/2
			-1/2
		0	+1/2
			-1/2
+1	+1/2		
	-1/2		

υπερκαλυπτόταν, τα ηλεκτρόνια που περίσσευαν έπρεπε να καταλάβουν μεγαλύτερες τροχιές. Τα άτομα που διαθέτουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων στον εξώτατο φλοιό έχουν παρόμοιες ιδιότητες. Για παράδειγμα, τα αλκαλικά μέταλλα έχουν ένα μόνο ηλεκτρόνιο στους εξωτερικούς τους φλοιούς, ενώ στα αλογόνα λείπει μόνο ένα ηλεκτρόνιο για να συμπληρωθεί ο εξωτερικός τους φλοιός. Τα άτομα που έχουν συμπληρωμένους τους εξωτερικούς τους φλοιούς είναι τα ευγενή αέρια, τα οποία είναι ιδιαίτερα ευσταθή και σχεδόν αδρανή.

Η αντιστοιχία μεταξύ του κύριου κβαντικού αριθμού και των φλοιών είναι η ακόλουθη: Για $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ έχουμε αντίστοιχα τους φλοιούς K, L, M, N,...

Αν και πετυχημένο το μοντέλο των φλοιών, ήταν πολύπλοκο. Ήδη έμπαιναν τα εξής ερωτήματα:

- Γιατί η χωρητικότητα των φλοιών ήταν περιορισμένη;
- Γιατί μερικές τροχιές μπορούσαν να δεχτούν περισσότερα ηλεκτρόνια και άλλες όχι;

Την απάντηση σ' αυτά τα ερωτήματα την έδωσε το 1929 ο W. Pauli, θέτοντας το αξίωμα ότι τα ηλεκτρόνια υπακούουν σε μια **απαγορευτική αρχή**: «Δύο ηλεκτρόνια δεν μπορούν να βρίσκονται ταυτόχρονα στην ίδια κατάσταση κίνησης», ή διαφορετικά: «Δεν μπορούν να υπάρξουν δύο ηλεκτρόνια που να έχουν τα ίδια ακριβώς σύνολα κβαντικών αριθμών».

Μπορεί η βάση της απαγορευτικής αρχής του Pauli να είναι δυσκολονόητη, αλλά η επίδρασή της είναι καθοριστική. Ολόκληρη η δομή του υλικού κόσμου υπαγορεύεται από την απαγορευτική αρχή. Μπορούμε να εργαστούμε μεθοδικά αρχίζοντας από το υδρογόνο και με βάση την απαγορευτική αρχή να αρχίζουμε να χτίζουμε τα άτομα των διαφόρων στοιχείων.

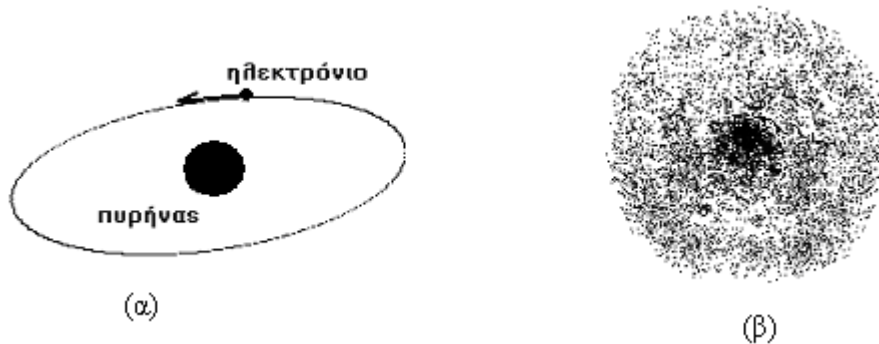
1.7 Το ηλεκτρόνιο σωματίο και κύμα

Στα 1924 ο Louis de Broglie έθεσε το αξίωμα ότι το οποιοδήποτε σωματίο με ορμή p είναι συνδεδεμένο ένα κύμα με μήκος κύματος λ . Τα μεγέθη ορμή p και το αντίστοιχο μήκος κύματος λ συνδέονται με τη σχέση:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.8)$$

Η εξίσωση αυτή που ήδη ήταν γνωστή και ίσχυε για τα φωτόνια, επαληθεύτηκε πειραματικά για τα ηλεκτρόνια και αργότερα για τα νετρόνια. Μέχρι τότε, τα ηλεκτρόνια τα φαντάζονταν σαν κάποια όχι περιεργα σωματίδια, εκτός βέβαια από τον ιδιαίτερο τρόπο με τον οποίο συμπλήρωναν τις ενεργειακές καταστάσεις στο εσωτερικό των ατόμων.

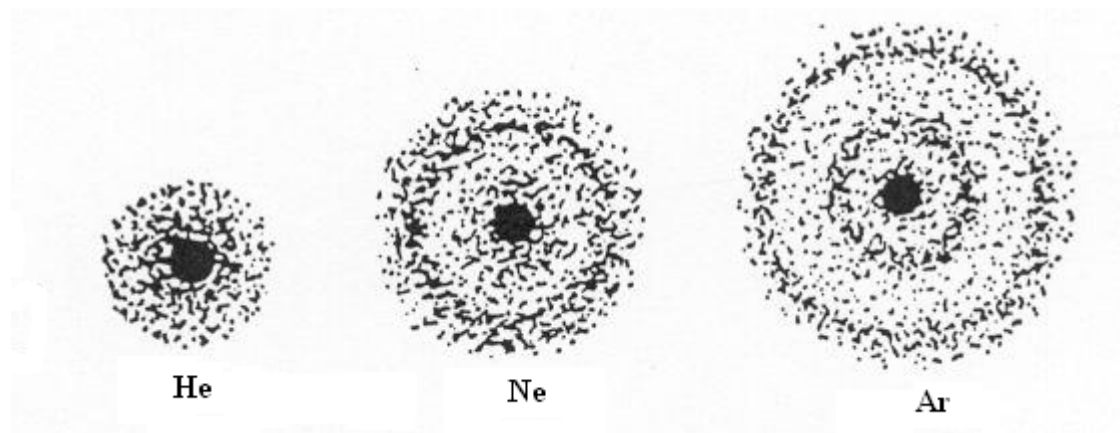
Το 1925 ο C. Davisson και L. Gekmer, ξεκινώντας πειράματα σκέδασης ηλεκτρονίων με στόχους νικελίου, γρήγορα είδαν τα αποτελέσματα των μελετών τους να συγκλίνουν σε μια πιθανή κυματική φύση της ύλης, αγνοώντας βέβαια την μέχρι τότε δουλειά του De Broglie. Ήδη στα 1927 είχαν αποδείξει με αρκετά πειστικό τρόπο την κυματική φύση των ηλεκτρονίων και ουσιαστικά επαλήθευσαν την ορθότητα της εξίσωσης De Broglie. Την ίδια εποχή, παρόμοια εργασία πραγματοποιούσε και ο G. Thomson (γιος του J. J. Thomson) η οποία συνηγορούσε στην κυματική φύση των ηλεκτρονίων. Το 1937 οι Davisson και Thomson μοιράστηκαν το βραβείο Νόμπελ Φυσικής, ενώ αξίζει να σημειώσουμε το εξής χαρακτηριστικό: Το 1906 ο J. J. Thomson είχε πάρει το Νόμπελ της Φυσικής για την απόδειξη της σωματιδιακής φύσης των ηλεκτρονίων. Το 1937 είδε στο γιο του να απονέμεται το Νόμπελ για την απόδειξη της κυματικής φύσης του ηλεκτρονίου. Βέβαια και οι δύο, πατέρας και γιος, είχαν δίκιο και οι απονομές ήταν επάξιες. Δηλαδή: «τα ηλεκτρόνια είναι σωματίδια και κύματα». Έτσι, το ηλεκτρόνιο δεν είναι μόνο σωματίδιο και εικόνες σαν κι αυτή του σχήματος 1.5α, στο οποίο το ηλεκτρόνιο και ο πυρήνας του ατόμου του H_2 συμβολίζονται σαν σωματίδια, μάλλον πρέπει να αποφεύγονται. Είναι προτιμότερο ένα μη διεγερμένο άτομο του H_2 να παρίσταται με την εικόνα του σχήματος 1.4β.



Σχήμα 1.5. Πλανητικό μοντέλο ατόμου H_2 (α) και η αναπαράσταση του ηλεκτρονίου με την εικόνα του νέφους πυκνότερου κοντά στον πυρήνα και αραιότερου μακριά από τον πυρήνα (β).

Με βάση αυτό το μοντέλο το ηλεκτρόνιο είναι δυνατόν να θεωρηθεί σωματίο κινούμενο με ταχύτητα εντός της περιοχής γύρω από τον πυρήνα κατά τέτοιο τρόπο ώστε να παραμένει, κατά μέσο όρο, πιο πολύ χρόνο στις περιοχές που έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα κουκίδων. Αυτή η εικόνα μπορούμε να πούμε ότι παριστάνει

ένα νέφος αρνητικού φορτίου πυκνότερο στο κέντρο και αραιότερο όσο απομακρυνόμαστε από τον πυρήνα. Οι εικόνες βέβαια απόμων άλλων στοιχείων είναι αρκετά πιο πολύπλοκες.



Σχήμα 1.6. Αναπαράσταση των ηλεκτρονικών νεφών των ευγενών αερίων He, Ne και Ar.

Μια απλή εικόνα των νεφών ηλεκτρονίων έχουμε στην περίπτωση των ευγενών αερίων, που αντιστοιχούν στα στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα που έχουν συμπληρωμένους τους εξωτερικούς φλοιούς. Στο σχήμα 1.6 απεικονίζονται τα ηλεκτρονικά νέφη των He, Ne και Ar.

1.8 Ατομικά τροχιακά

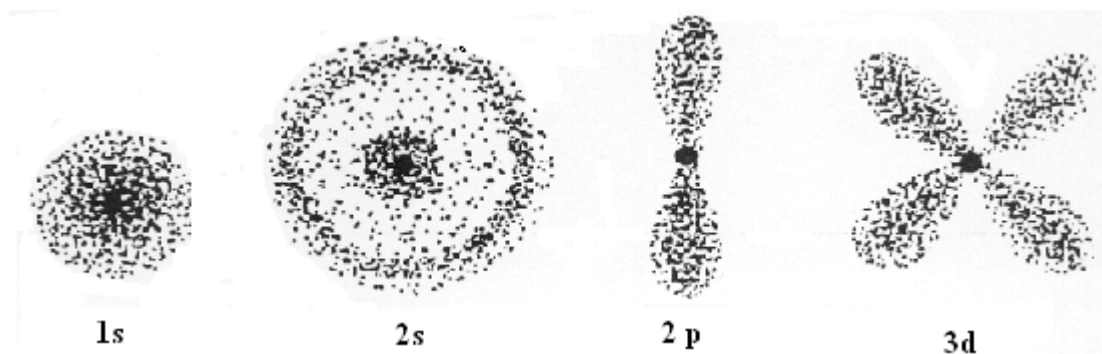
Με την ανάπτυξη της κβαντομηχανικής και την εισαγωγή της κυματοσυνάρτησης που εκφράζει τη δυαδικότητα του κύματος - σωματιδίου, χρησιμοποιήθηκε η έννοια των ατομικών τροχιακών που περιγράφουν την κατανομή του ηλεκτρονικού νέφους. Τα ατομικά τροχιακά εξαρτώνται από τους τρεις κβαντικούς αριθμούς n , ℓ , και m_ℓ και ανάλογα με τις τιμές των κβαντικών αριθμών ταξινομούνται ως εξής:

- Ατομικά τροχιακά που έχουν τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό n , αποτελούν τη στοιβάδα ή τον φλοιό.
- Ατομικά τροχιακά που έχουν τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό n και τον ίδιο κβαντικό αριθμό ℓ της τροχιακής στροφορμής, αποτελούν την υποστοιβάδα ή τον υποφλοιό.
- Για $\ell = 0$ έχουμε τα s τροχιακά. Ανάλογα με τις τιμές του n (1, 2, 3,...) έχουμε τα τροχιακά: 1s, 2s, 3s,...
- Για $\ell = 1$ έχουμε τα p τροχιακά. Ανάλογα με τις τιμές του n θα έχουμε τα τροχιακά: 2p, 3p, 4p, ... Είναι ευνόητο ότι τροχιακό 1p δεν υπάρχει γιατί για $\ell=1$ έχουμε $n < 1$.
- Για $\ell = 2$ έχουμε τα d τροχιακά (3d, 4d, ...).
- Για $\ell = 3$ έχουμε τα f τροχιακά (4f, 5f, ...), κ.ο.κ.

Στον πίνακα 1.2 δίνουμε τους τέσσερις πρώτους φλοιούς με τους αντίστοιχους υποφλοιούς και τους συμβολισμούς των ατομικών τροχιακών, ενώ στο σχήμα 1.7 αποδίδονται κατά προσέγγιση οι μορφές των ηλεκτρονικών νεφών διαφόρων ατομικών τροχιακών σε δύο διαστάσεις.

Πίνακας 1.2: Τα ατομικά τροχιακά που αντιστοιχούν στους 4 πρώτους φλοιούς..

φλοιός υποφλοιός	n=1	n=2	n=3	n=4
$\ell = 0$	1s	2s	3s	4s
$\ell = 1$	-	2p	3p	4p
$\ell = 2$	-	-	3d	4d
$\ell = 3$	-	-	-	4f



Σχήμα 1.7. Δισδιάστατη αναπαράσταση των ατομικών τροχιακών 1s, 2s, 2p και 3d..

1.9 Η ηλεκτρονική δομή των ατόμων

Αρχίζουμε με το άτομο H_2 που διαθέτει ένα και μοναδικό ηλεκτρόνιο το οποίο καταλαμβάνει το τροχιακό 1s. Η ηλεκτρονική δομή τον ατόμου του H_2 παρίσταται με τον συμβολισμό: $1s^1$ ή απλά 1s.

Στο άτομο του Ηλίου (He) που έχει δυο ηλεκτρόνια, αυτά καταλαμβάνουν τις δύο δυνατές θέσεις που διαθέτει το 1s τροχιακό. Τα δύο ηλεκτρόνια στο τροχιακό 1s θα έχουν σπιν αντιπαράλληλα: $+1/2$ και $-1/2$. Η ηλεκτρονική δομή του ατόμου του He συμβολίζεται: $1s^2$. Ο πρώτος φλοιός ($n=1$), δηλαδή η στιβάδα K είναι συμπληρωμένη.

Στη συνέχεια περνάμε στο άτομο του Λιθίου (Li), όπου έχουμε δύο ηλεκτρόνια στο τροχιακό 1s και ένα στο επόμενο τροχιακό 2s. Έτσι, η ηλεκτρονική δομή του Li είναι: $1s^2 2s^1$. Στον πίνακα 1.3 έχει αναγραφεί η ηλεκτρονική δομή των στοιχείων μέχρι του ατομικού αριθμού 14, που αντιστοιχεί στο άτομο τον πυριτίου (Si).

Πίνακας 1.3: Η ηλεκτρονική δομή των στοιχείων με ατομικό αριθμό έως 14.

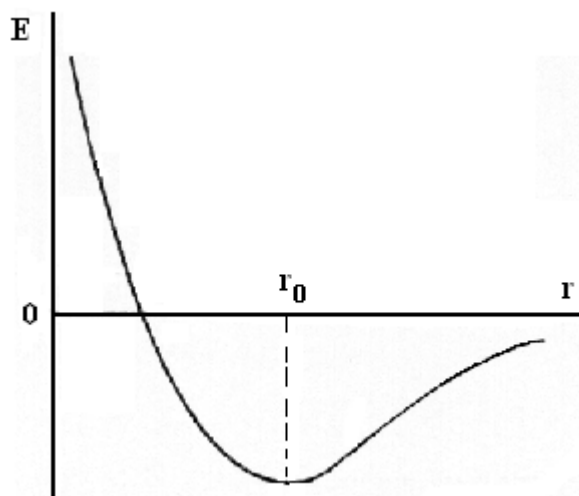
Στοιχείο	Ατομικός αριθμός	Ηλεκτρονική δομή
H (Υδρογόνο)	1	$1s^1$
He (Ήλιο)	2	$1s^2$
Li (Λίθιο)	3	$1s^2 2s$
Be (Βηρύλλιο)	4	$1s^2 2s^2$
B (Βόριο)	5	$1s^2 2s^2 2p^1$
C (Ανθρακας)	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
N (Αζωτο)	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
O (Οξυγόνο)	8	$1s^2 2s^2 2p^4$
F (Φθόριο)	9	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne (Νέο)	10	$1s^2 2s^2 2p^6$
Na (Νάτριο)	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Mg (Μαγνήσιο)	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Al (Αργίλιο)	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Si (Πυρίτιο)	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

1.10 Η δομή των μορίων

Στην περίπτωση που δυο άτομα πλησιάσουν σε σχετικά μικρή απόσταση εμφανίζονται ελκτικές δυνάμεις οι οποίες είναι ικανές να συγκρατήσουν τα άτομα σε μια μόνιμη θέση (δεσμός). Τέτοια μόνιμα συγκροτήματα δυο ή περισσότερων ατόμων ή ακόμη και ιόντων καλούνται μόρια. Αν εξαιρέσει κανείς τα αδρανή αέρια, κατά κανόνα τα διάφορα στοιχεία συνδυαζόμενα κατάλληλα μπορούν να σχηματίσουν χημικές ενώσεις, που η βασική τους μονάδα είναι το μόριο. Οι ιδιότητες των μορίων μπορούν να μελετηθούν πειραματικά με την εξέταση των φασμάτων τους. Όπως και τα άτομα τα μόρια εκπέμπουν και απορροφούν φωτόνια με ταυτόχρονες μεταβάσεις ηλεκτρονίων

Όταν δημιουργείται ένα μόριο, παρά το ότι υπάρχουν οι ελκτικές δυνάμεις του ατόμου, τα άτομα δεν εισχωρούν το ένα εντός του άλλου, αλλά συγκρατούνται σε μια συγκεκριμένη απόσταση. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι εμφανίζονται απωστικές δυνάμεις μόλις τα άτομα πλησιάσουν σε τέτοια απόσταση, που οι ηλεκτρονικοί φλοιοί αρχίζουν να εφάπτονται. Σε πολύ μεγάλες αποστάσεις οι ισχυρότερες δυνάμεις είναι οι ελκτικές, ενώ στις μικρές αποστάσεις επικρατούν οι απωστικές. Χαρακτηριστικό είναι το διάγραμμα του σχήματος 1.8, που δείχνει πώς μεταβάλλεται η δυναμική ενέργεια μεταξύ των ατόμων ενός μορίου σε συνάρτηση με την απόσταση r των ατόμων. Παρατηρούμε ότι για μια συγκεκριμένη απόσταση r_0 η δυναμική ενέργεια έχει ελάχιστη τιμή. Συνεπώς σ' αυτή την απόσταση εμφανίζεται ευσταθής ισορροπία (θέση ελάχιστης δυναμικής ενέργειας).

Ανάλογα με τη φύση των ελκτικών δυνάμεων οι οποίες ευθύνονται για τη συγκράτηση των ατόμων στο μόριο διακρίνουμε διάφορα είδη δεσμών. Μια σπάνια περίπτωση είναι ο ετεροπολικός ή ο **ιοντικός δεσμός**, όπου έχουμε συγκράτηση ιόντων με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb, οι οποίες αντισταθμίζονται από τις απωστικές δυνάμεις που εμφανίζονται όταν πλησιάσουν αρκετά τα ηλεκτρονικά νέφη των ιόντων. Ένα κλασικό παράδειγμα μορίου με ιοντικό δεσμό είναι το NaCl. Σ' αυτή τη χημική ένωση το άτομο του Na που η ηλεκτρονική του δομή είναι $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ καθίσταται περισσότερο σταθερό όταν το ηλεκτρόνιο σθένους $3s^1$ εγκαταλείψει το άτομο έτσι ώστε να σχηματιστεί το ιόν Na^+ . Για να προκύψει το ιόν Na^+ απαιτείται μια ενέργεια 5,1 eV. Αντίστοιχα το άτομο του Cl με ηλεκτρονική του δομή είναι $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, χρειάζεται ένα ακόμη ηλεκτρόνιο για σχηματίσει δομή συμπληρωμένων φλοιών, μια κατάσταση που από ενεργειακής πλευράς είναι προτιμητέα. Γι' αυτό και το ιόν Cl^- είναι περισσότερο ευσταθές από το ουδέτερο άτομο Cl. Η ενέργεια που απελευθερώνεται όταν ένα άτομο αποκτά ένα ηλεκτρόνιο ονομάζεται ηλεκτρονική συγγένεια. Στην περίπτωση του Cl η ηλεκτρονική συγγένεια

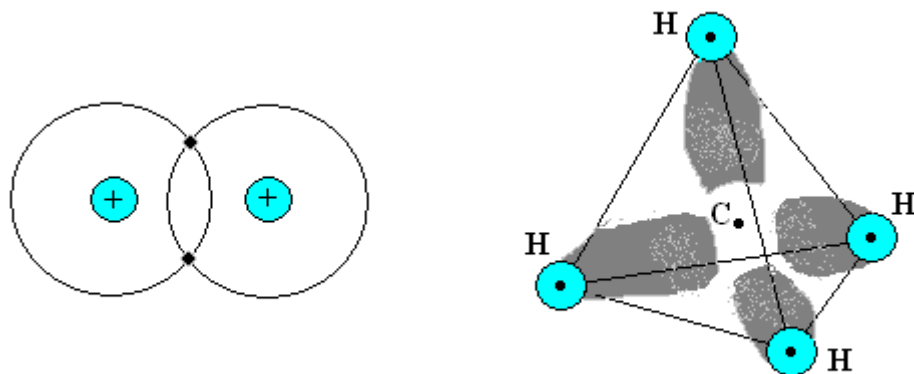


Σχήμα 1.8 Η δυναμική ενέργεια δυο ατόμων μορίου σε συνάρτηση της απόστασης r των ατόμων.

είναι 3,6 eV. Με βάση τα ανωτέρω η συνολική ενέργεια που απαιτείται για τον σχηματισμό του συστήματος $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ είναι: $5,1\text{eV} - 3,6\text{eV} = 1,5 \text{ eV}$. Επίσης σημειώνουμε ότι στο NaCl η απόσταση r_0 που η δυναμική ενέργεια λαμβάνει την ελάχιστη τιμή (σχήμα 1.8), είναι 0,24 nm και η αντίστοιχη ελάχιστη τιμή της ενέργειας είναι -4,2 eV.

Ο πιο μεγάλος όμως αριθμός των γνωστών μορίων, σχηματίζονται από άτομα τα οποία δεν συγκρατούνται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb, αλλά με δυνάμεις διαφορετικής φύσης. Συγκεκριμένα στην περίπτωση που δυο άτομα πλησιάσουν αρκετά ώστε να έχει συμβεί μια διείσδυση των ηλεκτρονικών φλοιών τους, τότε ουσιαστικά μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η κίνηση των ηλεκτρονίων κάθε ατόμου είναι σαν να γίνεται από κοινού και στα δυο άτομα. Λόγω των κοινών ηλεκτρονίων εμφανίζεται μια κατηγορία δυνάμεων μεταξύ των ατόμων που ονομάζονται δυνάμεις ανταλλαγής και ο αντίστοιχος δεσμός λέγεται **ομοιοπολικός δεσμός**.

Διάφορα διατομικά μόρια όπως τα H_2 , F_2 και CO , οφείλουν την ευστάθειά τους στους ομοιοπολικούς δεσμούς. Προκειμένου για το μόριο H_2 τα δυο ηλεκτρόνια μοιράζονται εξίσου μεταξύ των πυρήνων και κινούνται στο λεγόμενο μοριακό τροχιακό. Το πιθανότερο είναι τα δυο ηλεκτρόνια να βρίσκονται στον χώρο μεταξύ των δυο πυρήνων με αποτέλεσμα η ηλεκτρονική πυκνότητα να είναι μεγαλύτερη σ' αυτό τον χώρο. Ο σχηματισμός του μοριακού τροχιακού από τα δυο s-τροχιακά των δυο ατόμων του υδρογόνου απεικονίζεται στο σχήμα 1.9α.



Σχήμα 1.9 Ο ομοιοπολικός δεσμός στο μόριο του H_2 (α) και η απεικόνιση των ομοιοπολικών δεσμών στο μόριο του CH_4 (β).

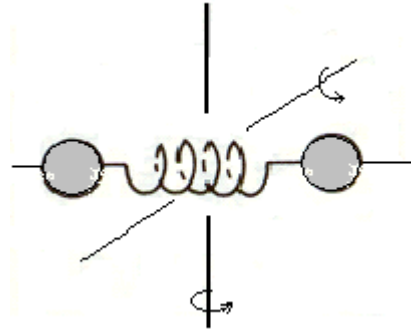
Με ομοιοπολικούς δεσμούς σχηματίζονται και περισσότερο πολύπλοκα αλλά ευσταθή μόρια όπως για παράδειγμα τα H_2O , CO_2 και το μεθάνιο CH_4 . Για παράδειγμα στο CH_4 οι ομοιοπολικοί δεσμοί σχηματίζονται μεταξύ του ατόμου του άνθρακα με καθένα από τα τέσσερα άτομα του υδρογόνου. Σε τρεις διαστάσεις η ηλεκτρονική κατανομή των τεσσάρων ομοιοπολικών δεσμών παρουσιάζεται στο σχήμα 1.9β. Το χαρακτηριστικό είναι ότι οι τέσσερις πυρήνες των υδρογόνων καταλαμβάνουν θέσεις στις κορυφές ενός κανονικού τετραέδρου και ο πυρήνας του άνθρακα βρίσκεται στο κέντρο του τετραέδρου.

Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι ο μηχανισμός δημιουργίας των δυνάμεων ανταλλαγής δεν είναι δυνατόν να εξηγηθεί με έννοιες της κλασικής Φυσικής, αλλά με βάση τις έννοιες της κβαντομηχανικής.

1.11 Διέγερση μορίων.

Όπως έχει αναφερθεί ένα άτομο μπορεί να διεγερθεί όταν ηλεκτρόνια ανυψωθούν από κάποιες ενεργειακές στάθμες σε άλλες υψηλότερης ενέργειας. Στην περίπτωση των μορίων έχουμε δυο ακόμη δυνατότητες διέγερσης: την διέγερση ταλάντωσης και την διέγερση περιστροφής.

Ένα διατομικό μόριο αποτελεί μια εύκαμπτη δομή, που τα άτομα ενώνονται μεταξύ τους με δεσμούς, που μπορεί να προσομοιωθούν σαν «ενεργά ελατήρια», όπως στο μοντέλο του μηχανικού αναλόγου που παρουσιάζεται στο σχήμα 1.10. Αν το μόριο διαταραχθεί, τότε αποκτά μια ενέργεια ταλάντωσης. Η ενέργεια ταλάντωσης μπορεί να μεταβληθεί, αν το μόριο δεχτεί μια ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλης συχνότητας. Τέτοια συστήματα εκτός από την αρμονική ταλάντωση, μπορούν να εκτελέσουν και περιστροφική κίνηση, γύρω από δύο άξονες κάθετους μεταξύ τους και κάθετους στον άξονα



Σχήμα 1.10 Μοντέλο διατομικού μορίου με δυνατότητες ταλάντωσης και περιστροφής

που ενώνει τα δυο άτομα (σχήμα 1.10). Ένα τέτοιο μόριο θα έχει μια ενέργεια, που δεν θα οφείλεται μόνο στην ενέργεια ταλάντωσης, αλλά και στην ενέργεια περιστροφής. Αυτός είναι και ο λόγος που ένα διεγερμένο μόριο δίνει φάσμα συνθετότερο από το φάσμα ενός ατόμου. Τα φάσματα των μορίων αποτελούνται από μεγάλο αριθμό φασματικών γραμμών και δίνουν την εντύπωση ταινιών (ταινιωτά φάσματα).

Σύμφωνα με την κβαντομηχανική και η ενέργεια ταλάντωσης ενός διεγερμένου μορίου είναι κβαντισμένη και έχει την έκφραση:

$$E_{\tau} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \cdot h \cdot f_0 \quad (1.9)$$

όπου f_0 η ιδιοσυχνότητα του αρμονικού ταλαντωτή και n ο κβαντικός αριθμός της ταλάντωσης με τιμές: 0, 1, 2, Η ιδιοσυχνότητα f_0 σχετίζεται με τη σταθερά ελατηρίου K του μηχανικού αναλόγου, με τη σχέση:

$$f_0 = \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1.10)$$

όπου μ η ανοιγμένη μάζα του μορίου που έχει την έκφραση: $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ με m_1 m_2

οι μάζες των πυρήνων. Χαρακτηριστικό είναι ότι η ελάχιστη ενέργεια ταλάντωσης δεν είναι μηδέν, αλλά ίση με $\frac{1}{2} \cdot h \cdot f_0$, η οποία ονομάζεται ενέργεια μηδενικού σημείου.

Η ταλάντωση που αντιστοιχεί στην ανωτέρω ενέργεια (κίνηση μηδενικού σημείου), υφίσταται πάντοτε ακόμη και στην περίπτωση που το μόριο δεν είναι διεγερμένο ούτε θερμικά και ούτε από ακτινοβολία. Τυπικές τιμές για την ενέργεια μηδενικού σημείου είναι 0,25 eV περίπου. Όπως μπορεί να διαπιστωθεί από την εξίσωση 1.9, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ δυο οποιωνδήποτε διαδοχικών

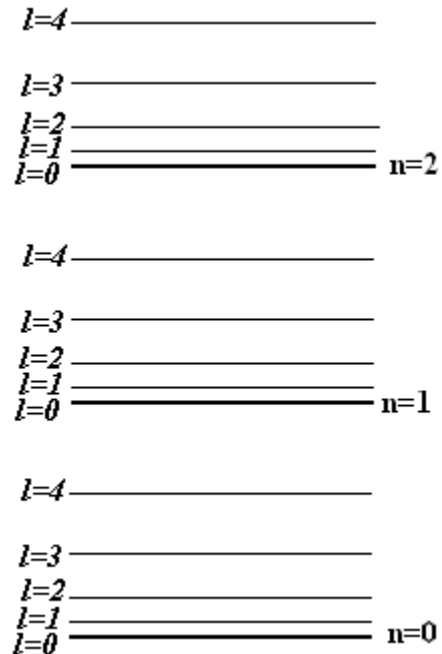
ενεργειακών σταθμών ταλάντωσης είναι η ίδια και ίση με $h \cdot f_0$. Σε συνήθεις θερμοκρασίες, το μόριο δεν είναι δυνατόν να διεγερθεί από την ενέργεια μηδενικού σημείου προς υψηλότερες ενεργειακές στάθμες ταλάντωσης, γιατί η θερμική ενέργεια ($kT \approx 0,026 \text{ eV}$), είναι αρκετή για τέτοιου είδους διεγέρσεις. Τέτοιες διεγέρσεις μπορεί να λάβουν χώρα με πρόσπτωση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Μια κατάλληλης συχνότητας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, μπορεί να προκαλέσει μετάβαση στην πρώτη ($n=1$) διεγερμένη στάθμη και το μόριο απορροφά φωτόνιο ενέργειας $h \cdot f_0$. Αφού το μόριο διεγερθεί επιστρέφει στην ενέργεια μηδενικού σημείου ($n=0$), με εκπομπή φωτονίου της ίδιας ενέργειας. Στην περίπτωση των μοριακών ταλαντώσεων απορρόφηση και εκπομπή φωτονίων γίνεται στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος. Για παράδειγμα στο μόριο του HCl η συχνότητα απορρόφησης για μετάβαση από την στάθμη $n=0$ στην στάθμη $n=1$ είναι $8,6 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$. Με βάση την εξίσωση 1.10, προκύπτει σταθερά του ενεργού ελατηρίου $K=480 \text{ N/m}$. Η ποσότητα K , δείχνει πόσο ισχυρός είναι ο μοριακός δεσμός. Όσο πιο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς K τόσο πιο σκληρό είναι το ελατήριο και αντίστοιχα ο δεσμός είναι ισχυρός.

Όσον αφορά την περιστροφή του μορίου σύμφωνα με την κβαντομηχανική έχει και αυτή διακριτές τιμές ενέργειας. Για ένα διατομικό μόριο οι επιτρεπόμενες τιμές ενέργειας είναι:

$$E_{\pi} = \frac{\hbar^2}{2\mu \cdot d^2} \cdot \ell_0 \cdot (\ell_0 + 1) \quad (1.11)$$

όπου d η απόσταση των πυρήνων των ατόμων, ℓ_0 ο κβαντικός αριθμός της περιστροφής με τιμές: 0, 1, 2, ... και μ η ανοιγμένη μάζα του μορίου. Οι διαδοχικές θέσεις των σταθμών περιστροφής για διάφορες τιμές του κβαντικού αριθμού της περιστροφής χωρίζονται μεταξύ τους από ενέργειες πολύ μικρότερες από την ενεργειακή διαφορά $h \cdot f_0$ στο φάσμα της ταλάντωσης.

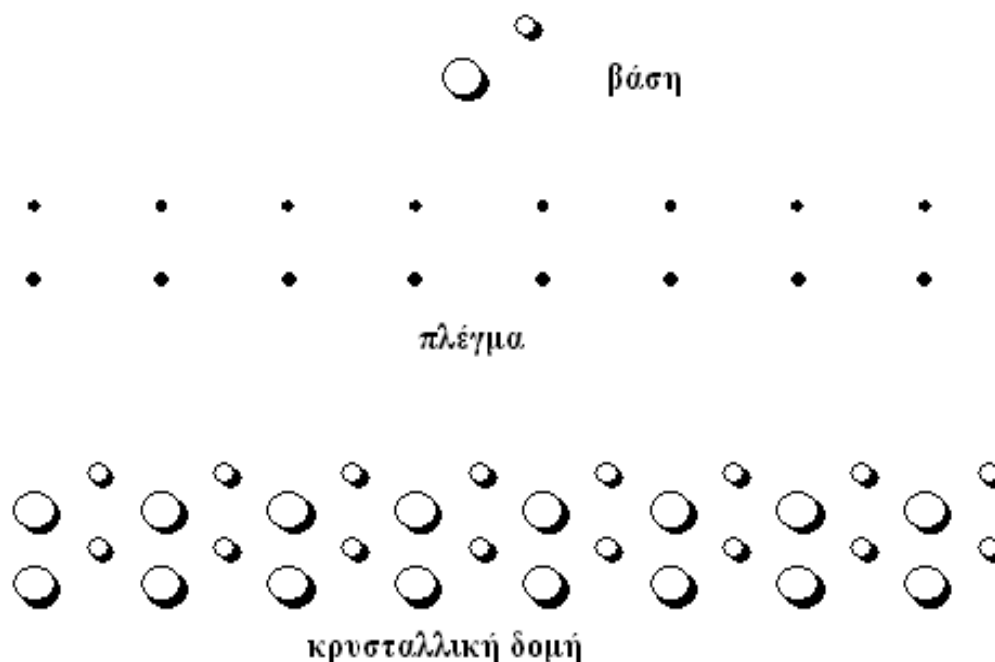
Με βάση τα ανωτέρω οι ενεργειακές στάθμες ενός μορίου, που περιγράφονται από τις εξισώσεις 1.9 και 1.11, θα είναι πολλαπλές έναντι εκείνων ενός μεμονωμένου ατόμου. Δηλαδή έχουμε μια επαλληλία σταθμών τόσο λόγω ταλάντωσης, όσο και περιστροφής. Για κάθε μια επιτρεπόμενη τιμή του κβαντικού αριθμού n υπάρχει ένα πλήρες φάσμα περιστροφής που αντιστοιχεί στις τιμές $\ell_0 = 0, 1, 2, \dots$ (βλέπε σχήμα 1.11). Κάθε επιτρεπτή στάθμη αντιστοιχεί σε μια δυνατή ενεργειακή κατάσταση του μορίου και χαρακτηρίζεται από δυο κβαντικούς αριθμούς n και ℓ_0 οι οποίοι προσδιορίζουν την κατάσταση ταλάντωσης και περιστροφής αντίστοιχα.



Σχήμα 1.11 Ενεργειακές καταστάσεις (στάθμες) περιστροφής και ταλάντωσης ενός μορίου

1.12 Η δομή των κρυστάλλων

Τα περισσότερα των στερεών παρουσιάζουν μια κανονικότητα στην διάταξη των δομικών τους λίθων (ατόμων, μορίων ή ιόντων) και χαρακτηρίζονται σαν κρυσταλλικά στερεά. Αν οι δομικοί λίθοι σε μια στερεά κατάσταση βρίσκονται άτακτα κατανομημένοι, όπως στην περίπτωση των υγρών, τότε αυτά τα στερεά αυτά χαρακτηρίζονται άμορφα. Κλασσική περίπτωση άμορφων στερεών είναι το γυαλί. Σημαντικές ήταν στα 1912, οι εργασίες του Laue, που ανέπτυξε μια στοιχειώδη θεωρία περίθλασης ακτίνων X από μια περιοδική διάταξη ατόμων και των Friedrich και Kipping, που παρουσίασαν τις πρώτες πειραματικές παρατηρήσεις περίθλασης ακτίνων X από κρυστάλλους. Έτσι αποδείχθηκε πειραματικά ότι οι κρύσταλλοι αποτελούνται από μια περιοδική διάταξη ατόμων.



Σχήμα 1.12 Η δημιουργία μιας κρυσταλλικής δομής.

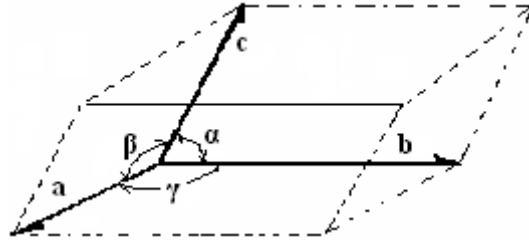
Ένας ιδανικός κρύσταλλος κατασκευάζεται από μια άπειρη επανάληψη στο χώρο, ίδιων δομικών μονάδων. Στους πιο απλούς κρυστάλλους όπως ο χαλκός, ο άργυρος, ο σίδηρος, το αλουμίνιο και τα αλκαλικά μέταλλα η δομική μονάδα είναι ένα απλό άτομο. Τις πιο πολλές φορές όμως η δομική μονάδα, είναι ένα συγκρότημα από περισσότερα του ενός άτομα ή μόρια. Έτσι η δόμηση ενός κρυστάλλου μπορεί να περιγραφεί σαν ένας συνδυασμός από ένα πλέγμα που σε κάθε πλεγματοτικό σημείο βρίσκεται μια ομάδα ατόμων που ονομάζεται βάση.

Η επανάληψη της βάσης στο χώρο σχηματίζει την κρυσταλλική δομή. Με τον όρο πλέγμα εννοούμε μια κανονική διάταξη σημείων στο χώρο και είναι ένα μαθηματικό κατασκευάσμα, ενώ η κρυσταλλική δομή σχηματίζεται όταν η ίδια πάντα βάση ατόμων, τοποθετείται σε κάθε πλεγματοτικό σημείο.

Ένα παράδειγμα δημιουργίας κρυσταλλικής δομής σε δυο διαστάσεις απεικονίζεται στο σχήμα 1.12. Σε τρεις διαστάσεις το παραλληλεπίπεδο (σχήμα 1.13), που ορίζεται από τους θεμελιώδεις άξονες a , b , c ονομάζεται θεμελιώδης κυψελίδα.

Τα μεγέθη a , b , c , ονομάζονται παράμετροι πλέγματος. Μια κυψελίδα θα συμπληρώσει όλο το χώρο με την εκτέλεση κατάλληλων διαδικασιών μετατόπισης.

Όσον αφορά τα διάφορα είδη πλεγμάτων, υπάρχουν δεκατέσσερα διαφορετικά είδη, τα οποία ανήκουν σε επτά κρυσταλλικά συστήματα που τα βασικά τους χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στον πίνακα 1.4. Η ταξινόμηση αυτών των ειδών πλεγμάτων, που φέρονται με το όνομα **πλέγματα Bravais**, στα επτά κρυσταλλικά συστήματα γίνεται ανάλογα με τη σχέση που έχουν οι άξονες a , b , c και οι αντίστοιχες γωνίες α , β , γ . Επίσης στο σχήμα 1.14 έχουν απεικονιστεί οι συμβατικές κυψελίδες των δεκατεσσάρων πλεγμάτων Bravais με τις αντίστοιχες ονομασίες τους. Ας σημειωθεί ότι οι συμβατικές κυψελίδες δεν αντιστοιχούν πάντα με τις θεμελιώδεις.



Σχήμα 1.13 Η θεμελιώδης κυψελίδα

Πίνακας 1.4 Τα 14 είδη πλεγμάτων των 7 κρυσταλλικών συστημάτων

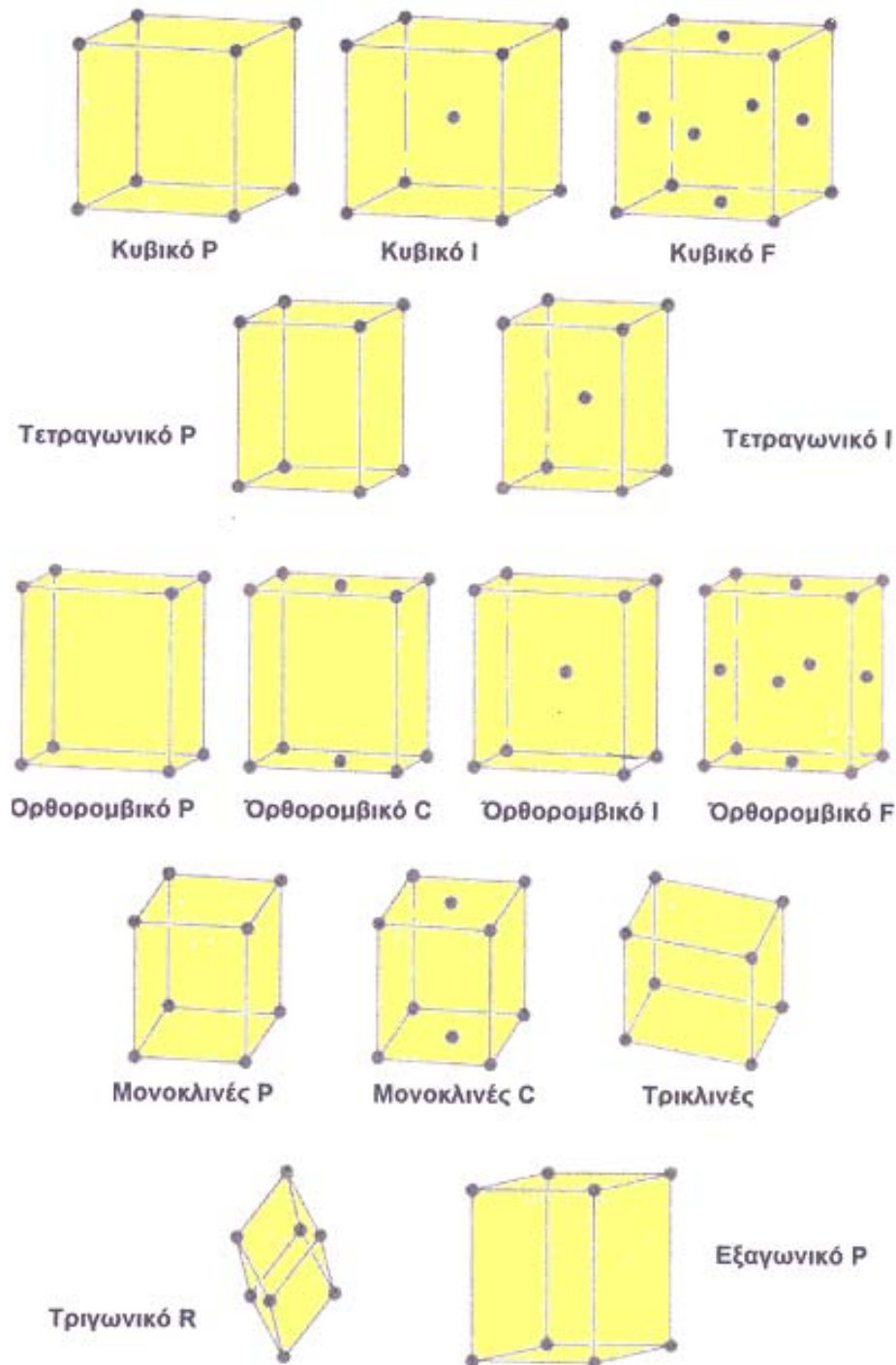
Κρυσταλλικό σύστημα	Αριθμός πλεγμάτων	Συμβολισμοί πλέγματος	Σχέση αξόνων	Σχέση γωνιών
Τρικλινές	1	P	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Μονοκλινές	2	P, C	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ορθορομβικό	4	P, C, I, F	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Τετραγωνικό	2	P, I	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Κυβικό	3	P(sc), I(bcc), F(fcc)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Τριγωνικό	1	R	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
Εξαγωνικό	1	P	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$

Το γενικό είδος πλέγματος είναι το τρικλινές. Στο κυβικό σύστημα υπάρχουν τρία πλέγματα: το απλό κυβικό (sc), το χωροκεντρωμένο κυβικό (bcc) και το εδροκεντρωμένο κυβικό (fcc). Τα πλεγματικά σημεία που αντιστοιχούν ανά κυψελίδα, στα τρία είδη πλεγμάτων του κυβικού συστήματος είναι: για το sc ένα (1), για το bcc δύο (2) και για το fcc τέσσερα (4). Στο εξαγωνικό σύστημα σαν συμβατική κυψελίδα εκλέγεται ένα ορθό πρίσμα με βάση ρόμβο γωνίας 120° .

Το χαρακτηριστικό της κρυσταλλικής κατάστασης είναι η απλότητά της και η κανονικότητα. Πλην όμως οι πραγματικοί κρύσταλλοι απέχουν αρκετά από έναν ιδανικό κρύσταλλο, δεδομένου παρουσιάζουν ατέλειες στο πλέγμα τους, κάτι που οφείλεται στην ύπαρξη εξαρθρώσεων, πλεγματικών κενών και στην παρουσία προσμίξεων (ξένα άτομα στο κρυσταλλικό πλέγμα). Η ύπαρξη των ατελειών επηρεάζει πολλές από τις ιδιότητες των κρυστάλλων όπως η αντοχή και η αγωγιμότητα.

Ένας κρύσταλλος ενός υλικού δημιουργείται όταν η υγρή μορφή αυτού του υλικού ψυχθεί αρκετά. Για παράδειγμα το νερό όταν ψυχθεί στη θερμοκρασία των 0°C σχηματίζει κρυστάλλους. Για να παραχθεί ένας όσο το δυνατόν ιδανικός κρύσταλλος, πρέπει η ψύξη να γίνει αργά. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ανόπτηση

(annealing) και μ' αυτό τον τρόπο τα μόρια ακολουθούν μια αργή αποκατάσταση σε καταστάσεις ελάχιστης δυναμικής ενέργειας. Αν συμβεί μια γρήγορη ψύξη (quenching) τότε παρουσιάζονται πολλές εξαρθρώσεις στην υπό διαμόρφωση πλεγματική δομή. Ειδικά στην περίπτωση της πολύ γρήγορης ψύξης έχουμε την δημιουργία ενός άμορφου στερεού.



Σχήμα 1.14 Τα δεκατέσσερα πλέγματα Bravais με τις συμβατικές κυψελίδες τους

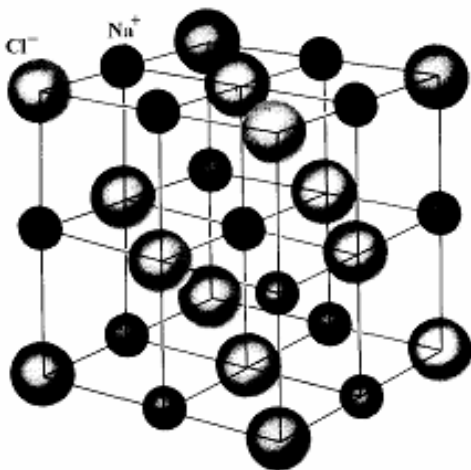
Στη συνέχεια θα ακολουθήσει μια σύντομη περιγραφή μερικών απλών κρυσταλλικών δομών και συγκεκριμένα των δομών του χλωριούχου νατρίου, του χλωριούχου καισίου, της εξαγωνικής δομής πυκνής τάξης (διαμαντιού) και της κυβικής δομής θειούχου ψευδαργύρου.

Δομή χλωριούχου νατρίου:

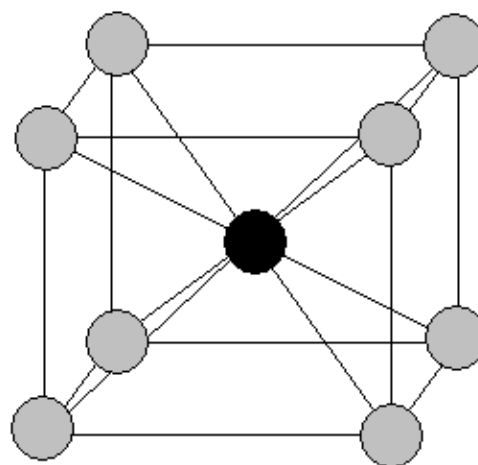
Η δομή αυτή παρουσιάζεται στο σχήμα 1.15. Το πλέγμα Bravais είναι κυβικό εδροκεντρωμένο και η βάση του αποτελείται από ένα κατιόν Na^+ και ένα ανιόν Cl^- . Κάθε ιόν περιβάλλεται από έξι πρώτους (πλησιέστερους) γείτονες αντιθέτου ιόντος και δώδεκα δεύτερους γείτονες του ίδιου ιόντος. Αντιπροσωπευτικοί κρύσταλλοι της δομής NaCl είναι οι: LiH, KCl, AgBr, PbS, MgO, MnO κλπ. Χαρακτηριστική παράμετρος αυτής της δομής είναι η ακμή a του κύβου της συμβατικής κυψελίδας. Τυπικές τιμές της παραμέτρου a για τους κρυστάλλους NaCl, KCl, AgBr και MgO είναι 5,63Å, 6,29Å, 5,77Å και 4,20Å αντίστοιχα

Δομή χλωριούχου καισίου:

Η δομή αυτή παρουσιάζεται στο σχήμα 1.16 και αντιστοιχεί σε ένα απλό κυβικό πλέγμα με χωροκεντρωμένη κυβική διάταξη. Η βάση αποτελείται από ένα ιόν Cs^+ στη θέση (0,0,0) και ένα ιόν Cl^- στη θέση ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). Σε κάθε θεμελιώδη κυψελίδα αντιστοιχεί ένα μόριο. Το ένα από τα δύο άτομα του μορίου βρίσκεται στο κέντρο κύβου, στις κορυφές του οποίου βρίσκονται τα άλλα άτομα του μορίου. Αντιπροσωπευτικοί κρύσταλλοι της δομής CsCl είναι οι: CuPb, NH_4Cl , AlNi, BeCu, CuZn (β-ορείχαλκος) κλπ.



Σχήμα 1.15 Η κρυσταλλική δομή του χλωριούχου νατρίου (NaCl).



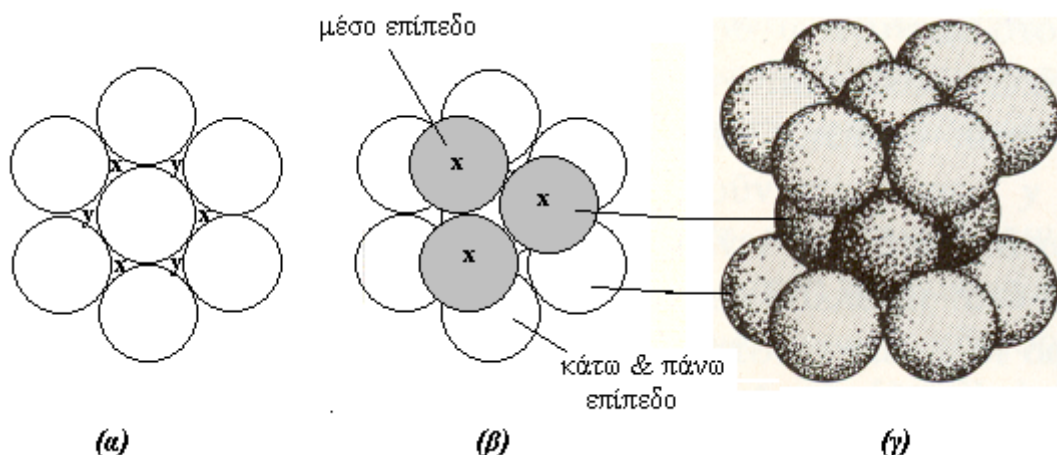
Σχήμα 1.16 Η κρυσταλλική δομή του χλωριούχου καισίου (CsCl).

Εξαγωνική δομή πυκνής διάταξης (hcp):

Για να φανταστούμε τη δομή αυτή, ας θεωρήσουμε τα άτομα του κρυσταλλικού στερεού σα σκληρές σφαίρες. Μέχρι τώρα η κρυσταλλική δομή έχει απεικονιστεί σαν μια διάταξη απομακρυσμένων πλεγματικών σημείων (όπου γίνεται η τοποθέτηση των ατόμων). Για να είμαστε ακριβείς πρέπει να θεωρήσουμε ότι τα άτομα σχεδόν εφάπτονται μεταξύ τους. Η συμπύκνωση της στερεάς κατάστασης επιβάλλεται λόγω

των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των ιόντων, των ατόμων ή των μορίων του στερεού. Εξ' άλλου το σύστημα ενός κρυστάλλου θα βρίσκεται σε κατάσταση ελάχιστης ενέργειας, όταν κάθε σκληρή σφαίρα που αντιστοιχεί σε πλεγματοικό άτομο ή ιόν, έχει τον μεγαλύτερο δυνατό αριθμό πλησιέστερων γειτόνων.

Στην περίπτωση της εξαγωνικής δομής πυκνής διάταξης, ας θεωρήσουμε μια κεντρική (λευκή) σφαίρα η οποία να περιβάλλεται από έξι σφαίρες σε μια επίπεδη πυκνότητα διάταξη (σχήμα 1.17α). Πάνω από το επίπεδο αυτό ας φανταστούμε την τοποθέτηση στις θέσεις χ ή y τριών σφαιρών και μια ίδια ακριβώς διάταξη τοποθέτησης τριών ακόμη σφαιρών στο κάτω επίπεδο (βλέπε σχήμα 1.17β). Με διαδοχική επανάληψη έχουμε τη δομή hcp. Σε τρεις διαστάσεις η hcp δομή παρουσιάζεται στο σχήμα 1.17γ. Αντιπροσωπευτικοί κρύσταλλοι της εξαγωνικής δομής πυκνής διάταξης είναι οι: He, Mg, Be, Zn, Ti, κλπ.



Σχήμα 1.17 Ο τρόπος δόμησης εξαγωνικής δομής πυκνής διάταξης σε δυο διαστάσεις (α) και (β) και η δομή σε τρεις διαστάσεις.

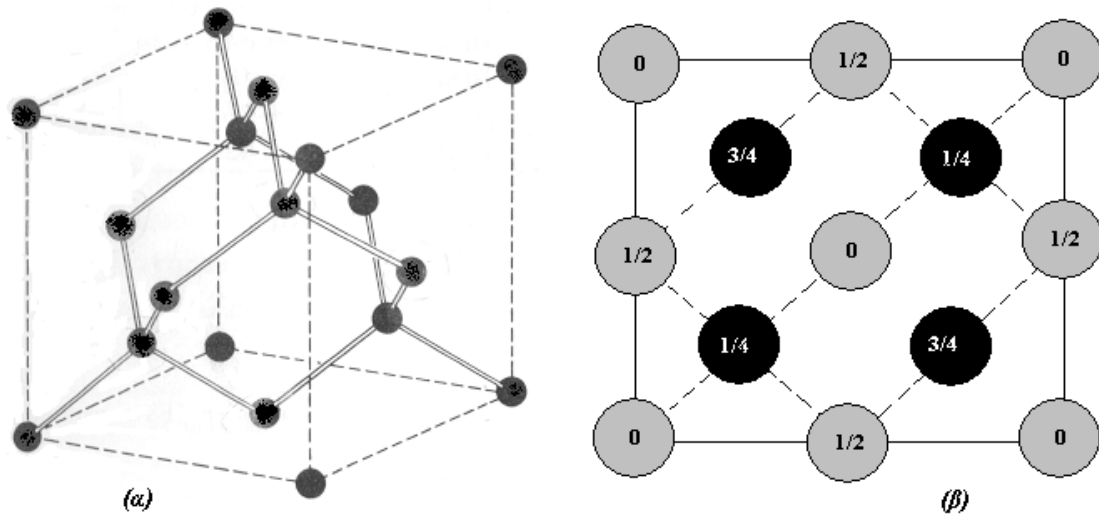
Δομή διαμαντιού:

Αποτελεί μια ακόμη σημαντική κυβική δομή και ονομάζεται έτσι επειδή είναι η δομή του διαμαντιού. Σ' αυτή τη δομή το πλέγμα χώρου είναι εδροκεντρωμένο κυβικό. Ο τετραεδρικός δεσμός της δομής διαμαντιού παρουσιάζεται στο σχήμα 1.18α, ενώ στο σχήμα 1.18β απεικονίζονται οι ατομικές θέσεις μιας κυβικής συμβατικής κυψελίδας έχοντας προβληθεί στην κάτω έδρα του κύβου. Στο σχήμα 1.18β τα κλάσματα που σημειώνονται στις ατομικές πλεγματοικές θέσεις, δηλώνουν το ύψος κάθε ατόμου αν για μονάδα ληφθεί η ακμή a του μοναδιαίου κύβου της κυψελίδας.

Η ακμή a ονομάζεται πλεγματοική σταθερά και αποτελεί ένα χαρακτηριστικό μέγεθος. Στη δομή διαμαντιού κάθε άτομο έχει 4 πλησιέστερους (πρώτους) γείτονες και 12 δεύτερους γείτονες. Στον μοναδιαίο κύβο ακμής a αντιστοιχούν οκτώ άτομα. Αυτό τεκμηριώνεται από το γεγονός ότι ο μοναδιαίος κύβος περιέχει οκτώ άτομα στις κορυφές με συνεισφορά εκάστου κατά $1/8$, έξι εδροκεντρωμένα άτομα με συνεισφορά εκάστου κατά $1/2$ και τέσσερα άτομα στο εσωτερικό του κύβου. Άρα σε κάθε μοναδιαίο κύβο περιέχονται: $8 \cdot (1/8) + 6 \cdot (1/2) + 4 = 8$ άτομα.

Χαρακτηριστικό της δομής διαμαντιού είναι ότι οι κρύσταλλοι έχουν μικρή πυκνότητα, δεδομένου ότι μόνο το 34% του διαθέσιμου όγκου της συμβατικής

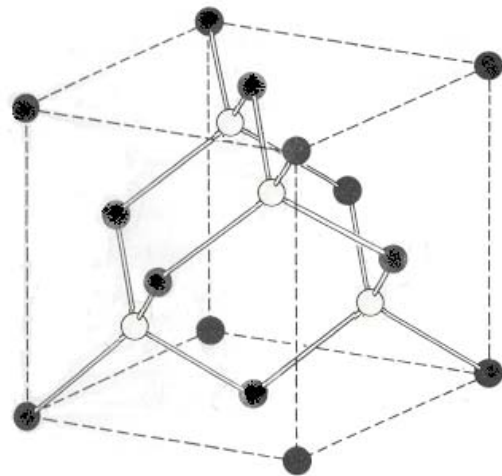
κυψελίδας καταλαμβάνεται από άτομα, τα οποία θεωρούνται συμπαγείς σφαίρες. Κρυστάλλους της δομής διαμαντιού σχηματίζουν ο C, οι κλασικοί στοιχειακοί ημιαγωγοί Si, Ge και ο Sn.



Σχήμα 1.18 Η κρυσταλλική δομή διαμαντιού με παρουσίαση του τετραεδρικού δεσμού (α). Η προβολή στη βάση του κύβου των λοιπών ατομικών θέσεων (β). Τα κλάσματα δείχνουν το ύψος πάνω από τη βάση σε μονάδα της ακμής a του κύβου.

Δομή του κυβικού θειούχου ψευδαργύρου (ZnS):

Με βάση τα προηγούμενα η δομή του διαμαντιού μπορεί να θεωρηθεί σαν δυο κυβικές fcc δομές μετατοπισμένες η μια από την άλλη κατά το ένα τέταρτο της διαγωνίου του μοναδιαίου κύβου. Η δομή του κυβικού θειούχου ψευδαργύρου (σχήμα 1.19), προκύπτει όταν άτομα Zn τοποθετηθούν σ' ένα fcc πλέγμα και άτομα S σ' ένα άλλο fcc πλέγμα. Σε κάθε συμβατική κυψελίδα αντιστοιχούν τέσσερα μόρια ZnS. Γύρω από κάθε άτομο υπάρχουν σε ίσες αποστάσεις τέσσερα άτομα αντιθέτου τύπου. Τα άτομα αυτά είναι τοποθετημένα στις κορυφές κανονικού τετραέδρου. Οι συντεταγμένες των ατόμων Zn είναι $(0,0,0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ και $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, ενώ των ατόμων του S είναι $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$, και $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$. Κρυστάλλους της δομής του κυβικού θειούχου ψευδαργύρου του κυβικού θειούχου ψευδαργύρου σχηματίζουν οι CuF, CuCl, ZnSe και ημιαγωγοί με μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον όπως οι GaAs, InAs, InSb και SiC.



Σχήμα 1.19 Η κρυσταλλική δομή του κυβικού θειούχου ψευδαργύρου.

Εφαρμογή:

Για τον κρύσταλλο Si ζητούνται να υπολογιστούν: η ατομική συγκέντρωση (αριθμός ατόμων Si ανά μονάδα όγκου) και η πυκνότητα σε μονάδα gr/cm^3 . Δίδονται: το γραμμοάτομο του Si ίσο με 28,1g, η πλεγματική του σταθερά $a = 0,543 \text{ nm}$ και ο αριθμός Avogadro ίσος με $6,03 \cdot 10^{23} \text{ g}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Απάντηση:

Η κρυσταλλική δομή του Si είναι η δομή του διαμαντιού, οπότε ο όγκος της συμβατικής κυψελίδας θα περιλαμβάνει οκτώ (8) άτομα Si.

Δηλαδή σε όγκο $a^3 = 0,543^3 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$ θα περιέχονται 8 άτομα Si.

Άρα η ατομική συγκέντρωση του Si (αριθμός ατόμων στο 1m^3) θα είναι:

$$8 / 0,543^3 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3 = 5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} \text{ ή } 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}.$$

Στα 28,1g Si (1 mole), αντιστοιχούν $6,03 \cdot 10^{23}$ άτομα, συνεπώς η μάζα του ενός ατόμου Si είναι: $28,1\text{g} / 6,03 \cdot 10^{23} = 4,66 \cdot 10^{-23} \text{ g}$.

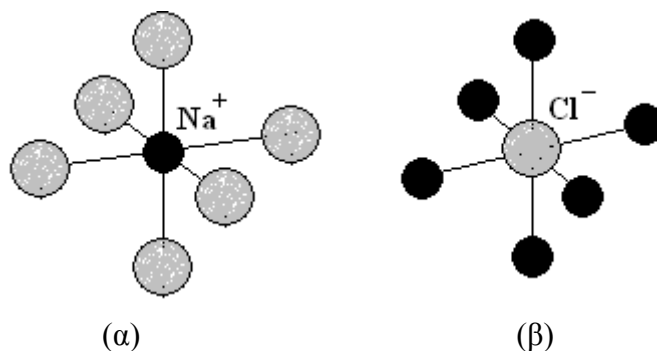
Άρα το 1cm^3 Si στο οποίο υπάρχουν $5 \cdot 10^{22}$ άτομα, θα αντιστοιχεί μάζα:

$$5 \cdot 10^{22} \cdot 4,66 \cdot 10^{-23} \text{ g} = 2,33 \text{ g}.$$

Άρα η πυκνότητα του Si είναι $2,33 \text{ g/cm}^3$

1.13.1 Ιοντικά στερεά

Αρκετοί κρύσταλλοι δημιουργούνται με ιοντικούς δεσμούς, όπου η κυρίαρχη αλληλεπίδραση είναι η ελκτική αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ των ιόντων. Κλασικό παράδειγμα είναι ο κρύσταλλος του NaCl, που η κρυσταλλική του δομή έχει παρουσιαστεί στο σχήμα 1.15. Σ' αυτή τη δομή κάθε ιόν Na^+ έχει έξι πλησιέστερους γείτονες (πρώτους γείτονες), που είναι ιόντα Cl^- , ενώ κάθε ιόν Cl^- έχει έξι πρώτους γείτονες που είναι ιόντα Na^+ (σχήμα 1.20). Αν συμβολίσουμε με r την απόσταση των γειτονικών ιόντων $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$, τότε κάθε ιόν Na^+ έλκεται από έξι ιόντα Cl^- . Επίσης επειδή γύρω από κάθε ιόν Na^+ βρίσκονται σε αποστάσεις $r\sqrt{2}$ δώδεκα ιόντα Na^+ (βλέπε σχήμα 1.15), που το καθένα ασκεί μια απωστική αλληλεπίδραση, ασθενέστερη βέβαια από εκείνη της ελκτικής των έξι ιόντων Cl^- .



Σχήμα 1.20. Οι πρώτοι γείτονες κάθε ιόντος Na^+ (α) και κάθε ιόντος Cl^- (β), στην κρυσταλλική δομή του NaCl

Αν ληφθούν υπόψη όλες οι αλληλεπιδράσεις ελκτικές και απωστικές πρώτων, δεύτερων, τρίτων κλπ γειτόνων, τότε προκύπτει μια ηλεκτροστατική ενέργεια, που δίνεται από την έκφραση:

$$E = -\alpha \cdot k \cdot \frac{q^2}{r} \quad (1.12)$$

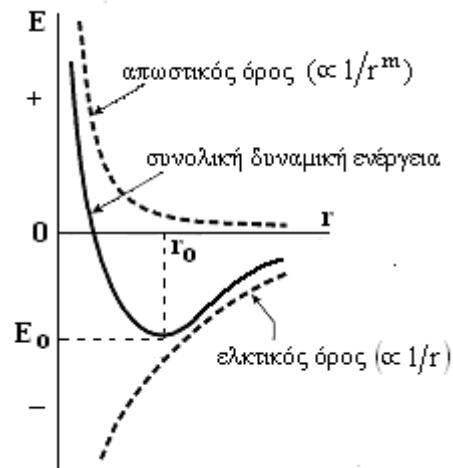
όπου k η σταθερά Coulomb ($k = 1/4\pi\epsilon_0$ με ϵ_0 την απόλυτη διηλεκτρική σταθερά του κενού), q το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο και α μια σταθερά γνωστή με το όνομα «σταθερά Madelung», που στην περίπτωση του NaCl η τιμή της είναι ίση με 1,7476.

Στην ανωτέρω σχέση της ηλεκτροστατικής ενέργειας (εξίσωση 1.12), πρέπει να ληφθεί υπόψη και μια άλλη συνιστώσα απωστικής αλληλεπίδρασης που σχετίζεται με την διάθεση των υποστιβάδων να αντιστέκονται στην μεταξύ τους επικάλυψη, όταν τα άτομα Na και Cl φέρονται πολύ κοντά. Έτσι η εξίσωση 1.12 τροποποιείται στην ακόλουθη:

$$E = -\alpha \cdot k \cdot \frac{q^2}{r} + \frac{B}{r^m} \quad (1.13)$$

όπου B σταθερά και m ένας εκθέτης της τάξης του 10. Αν η σχέση 1.13 αποδοθεί γραφικά σε διάγραμμα $E - r$ (σχήμα 1.21), η δυναμική ενέργεια λαμβάνει μια ελάχιστη τιμή E_0 στην απόσταση ισορροπίας ($r = r_0$). Η ενέργεια E_0 ονομάζεται ιοντική ενέργεια συνοχής και εκφράζει την ενέργεια που απαιτείται για κάθε ζεύγος ιόντων προκειμένου να ξεχωρίσουμε το στερεό σε μια συλλογή θετικών και αρνητικών ιόντων. Η τιμή αυτής της ενέργειας για το NaCl είναι -7.84 eV.

Το χαρακτηριστικό των ιοντικών κρυστάλλων είναι ότι σχηματίζουν σχετικά σταθερούς και σκληρούς κρυστάλλους, δεν είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού και παρουσιάζουν διαφάνεια στην ορατή ακτινοβολία, ενώ απορροφούν έντονα ακτινοβολίες στην περιοχή του υπέρυθρου (20 έως 150 μm). Μια ακόμη ιδιότητα είναι ότι είναι ευδιάλυτοι σε πολικά υγρά όπως το νερό. Με τον όρο πολικές ενώσεις εννοούμε τις ενώσεις εκείνες που το μόριό τους έχει μόνιμη διπολική ροπή, λόγω της απόστασης που υφίσταται μεταξύ των κέντρων του θετικού φορτίου και του αρνητικού. Έτσι το μόριο του νερού που έχει μια μόνιμη ηλεκτρική ροπή, μπορεί να προκαλέσει μια απομάκρυνση των ιόντων σπάζοντας τους ιοντικούς δεσμούς και έτσι να διαλύεται η στερεά ιοντική ένωση στο νερό.



Σχήμα 1.21. Η δυναμική ενέργεια E σε συνάρτηση με την απόσταση r μεταξύ των ιόντων σε ένα ιοντικό στερεό

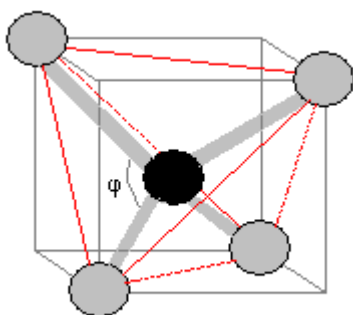
1.13.2 Ομοιοπολικοί κρύσταλλοι

Στην παράγραφο 1.10 περιγράφοντας τους ομοιοπολικούς δεσμούς μορίων είδαμε ότι και αυτοί είναι αρκετά ισχυροί και συγκρίσιμοι με τους αντίστοιχους ιοντικούς. Κλασική περίπτωση ομοιοπολικού κρυσταλλικού στερεού είναι ο άνθρακας σε μορφή διαμαντιού, που τα άτομα του άνθρακα στο κρυσταλλικό πλέγμα συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς. Η κρυσταλλική δομή έχει παρουσιαστεί στο σχήμα 1.18. Δεδομένου ότι ο άνθρακας έχει ηλεκτρονική δομή: $1s^2 2s^2 2p^2$, του

υπολείπονται τέσσερα ηλεκτρόνια, προκειμένου να αποκτήσει συμπληρωμένη εξωτερική στιβάδα.

Στην δομή του άνθρακα σε μορφή διαμαντιού κάθε άτομο C σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς με άλλα τέσσερα άτομα C (πρώτους γείτονες στο σχήμα της κρυσταλλικής δομής), όπως φαίνεται στο σχήμα 1.22. Όπως φαίνεται η βασική δομή από πλευράς δεσμού του διαμαντιού είναι τετραεδρική, δεδομένου ότι κάθε άτομο C βρίσκεται στο κέντρο ενός κανονικού τετραέδρου και η γωνία ϕ μεταξύ των δεσμών είναι $109,5^\circ$. Ακριβώς παρόμοιες δομές συναντάμε και στους κρυστάλλους του πυριτίου και το γερμανίου.

Όσον αφορά την ενέργεια συνοχής στους ομοιοπολικούς κρυστάλλους αυτή παρουσιάζει τιμές μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες σε ιοντικά κρυσταλλικά στερεά, γεγονός που εξηγεί την «σκληρότητα» των ομοιοπολικών δεσμών. Στον πίνακα 1.5 παρουσιάζονται τιμές της ενέργειας συνοχής για μερικούς χαρακτηριστικούς ομοιοπολικούς κρυστάλλους.



Σχήμα 1.22 Ο τετραεδρικός δεσμός του άνθρακα τύπου διαμαντιού

Πίνακας 1.5 Οι ενέργειες συνοχής μερικών ομοιοπολικών στερεών

κρύσταλλος	Ενέργεια συνοχής (eV)
C (διαμάντι)	7,37
Si	4,63
Ge	3,85
SiC	12,3
InAs	5,70
ZnS	6,32
CuCl	9,24

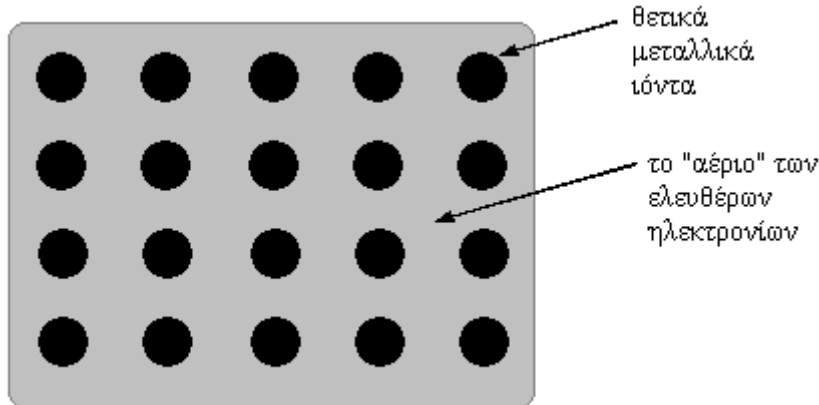
Γενικά πρέπει να επισημάνουμε ότι τα στερεά με ομοιοπολικούς χαρακτηρίζονται για την μεγάλη ενέργεια συνοχής, το υψηλό σημείο τήξης, ενώ από πλευράς ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι μονωτές.

1.13.3 Μεταλλικοί δεσμοί

Οι μεταλλικοί δεσμοί οι οποίοι χαρακτηρίζουν την κατηγορία των μετάλλων, σαν δεσμοί είναι ασθενέστεροι σε σχέση με τους ιοντικούς και ομοιοπολικούς. Τα μέταλλα διαθέτουν ηλεκτρόνια σθένους ικανά να συμπεριφέρονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να κινούνται μέσα στο υλικό. Κάθε μέταλλο διαθέτει ένα αρκετά μεγάλο αριθμό τέτοιων ηλεκτρονίων, τυπικά ένα με δυο ηλεκτρόνια ανά άτομο. Όπως χαρακτηριστικά απεικονίζεται στο σχήμα 1.23, η μεταλλική δομή μπορεί να θεωρηθεί από το πλέγμα των θετικών ιόντων του μετάλλου το οποίο περιβάλλεται από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια («αέριο» ηλεκτρονίων). Έτσι η συνοχή σ' ένα μέταλλο εξασφαλίζεται από τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των θετικών ιόντων που βρίσκονται στο μεταλλικό πλέγμα και του «αερίου» των ηλεκτρονίων.

Οι ενέργειες συνοχής στα μέταλλα κυμαίνονται μεταξύ 1 έως 3 eV. Επειδή τα φωτόνια του ορατού φωτός έχουν ενέργειες στην ανωτέρω περιοχή, αυτό σημαίνει ότι θα υπάρχει σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ του ορατού φωτός και των ελευθέρων ηλεκτρονίων. Το γεγονός ότι οι διαδικασίες απορρόφησης και επανεκπομπής του

φωτός, πραγματοποιούνται σχετικά κοντά στην επιφάνεια των μετάλλων, εξηγεί την χαρακτηριστική λάμψη των μεταλλικών επιφανειών.



Σχήμα 1.23 Απεικόνιση σε δυο διαστάσεις του μοντέλου των ελευθέρων ηλεκτρονίων σ' ένα μέταλλο.

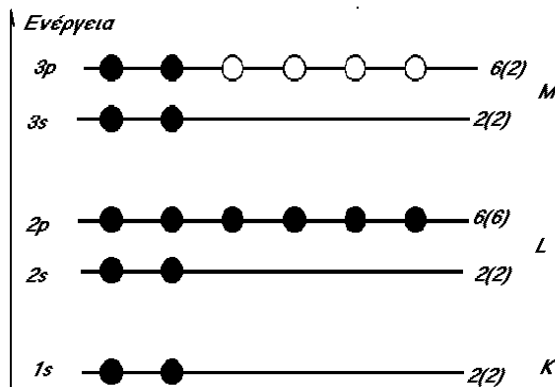
Άλλη σημαντική ιδιότητα του μεταλλικού δεσμού είναι η μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα των μετάλλων, οφειλόμενη στο μεγάλο αριθμό των ελευθέρων ηλεκτρονίων. Θέματα ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα μέταλλα θα συζητηθούν διεξοδικά σε επόμενες παραγράφους.

Τέλος άλλη μια χαρακτηριστική ιδιότητα, που απορρέει από το γεγονός ότι δεν υφίσταται προσανατολισμός στον μεταλλικό δεσμό, είναι η δυνατότητα που εμφανίζουν πολλά μεταλλικά άτομα να διαλύονται σε άλλα μέταλλα σε διαφορετικές ποσότητες. Έτσι μπορούν και προκύπτουν κατόπιν σχεδιασμού των ποσοτήτων, στερεά διαλύματα ή κράματα, με ιδιαίτερα χρήσιμες ιδιότητες, όπως η υψηλή αντοχή και η χαμηλή πυκνότητα.

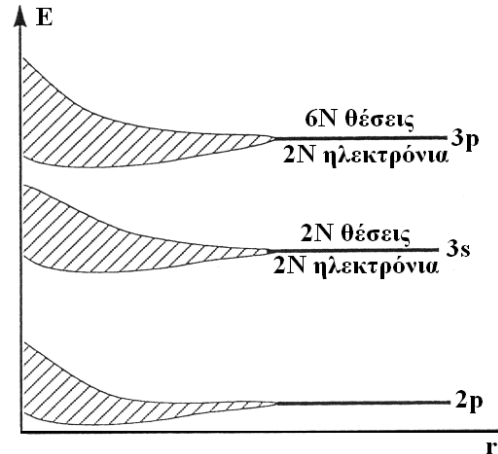
1.14 Ενεργειακές ζώνες σε κρυσταλλικά στερεά.

Οι ενεργειακές στάθμες των ηλεκτρονίων, που ήδη προαναφέραμε στην περίπτωση των μεμονωμένων ατόμων (παρ. 1.4), καθώς και των μεμονωμένων μορίων (παρ. 1.11), ήταν διακριτές ενεργειακές στάθμες. Οι διακριτές ενεργειακές στάθμες δεν παραμένουν αναλλοίωτες, αν αναφερθούμε σε συστήματα των ατόμων όπως τα κρυσταλλικά στερεά. Στην περίπτωση των ατόμων ενός αερίου, οι μεταξύ τους αποστάσεις είναι μεγάλες και έτσι οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων μεταξύ τους είναι αμελητέες. Αντίθετα, στην περίπτωση των ατόμων που συνιστούν μια κρυσταλλική δομή, λόγω των σημαντικών αλληλεπιδράσεων, έχουμε τροποποίηση των ενεργειακών σταθμών. Πρέπει να σημειωθεί ότι το δυναμικό που χαρακτηρίζει την κρυσταλλική δομή, είναι μια περιοδική συνάρτηση του χώρου, που η τιμή του είναι συνισταμένη της συμβολής των δυναμικών που δημιουργούν όλα τα άτομα του πλέγματος. Ιδιαίτερα σημαντικές είναι οι μεταβολές των ενεργειακών σταθμών που αντιστοιχούν στα εξωτερικά ηλεκτρόνια των ατόμων (ηλεκτρόνια σθένους). Αυτό συμβαίνει γιατί τα ηλεκτρόνια σθένους ανήκουν σε περισσότερα του ενός άτομα. Η υφιστάμενη σύζευξη μεταξύ των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας καταλήγει σε πυκνά διατεταγμένες ενεργειακές στάθμες, με αποτέλεσμα, η πυκνή αυτή διάταξη να οδηγεί σε ενεργειακές ζώνες.

Για την καλύτερη κατανόηση των παραπάνω, ας θεωρήσουμε ένα μεμονωμένο άτομο πυριτίου (Si). Σε μια μη διεγερμένη κατάσταση, οι ενεργειακές στάθμες του ατόμου του Si και η αντίστοιχη κατάληψη αυτών από τα δεκατέσσερα ηλεκτρόνια, απεικονίζονται στο σχήμα 1.20. Παρατηρούμε ότι όλες οι ενεργειακές στάθμες των στιβάδων (ατομικά τροχιακά), πλην της ανώτερης στάθμης της στιβάδας M, είναι κατειλημμένες από ηλεκτρόνια. Δηλαδή ο αριθμός των ηλεκτρονίων των ατομικών τροχιακών είναι ίσος με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που προβλέπονται για κατάληψη. Η ανώτερη όμως ενεργειακή στάθμη της στιβάδας M (τροχιακό 3p) καταλαμβάνεται από δυο ηλεκτρόνια παρόλο που ο επιτρεπόμενος αριθμός ηλεκτρονίων είναι έξι.



Σχήμα 1.20 Η πλήρωση των ατομικών τροχιακών σε άτομα Si που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους



Σχήμα 1.21 Ο σχηματισμός ενεργειακών ζωνών συστήματος N ατόμων Si καθώς η μεταξύ τους απόσταση r μικραίνει.

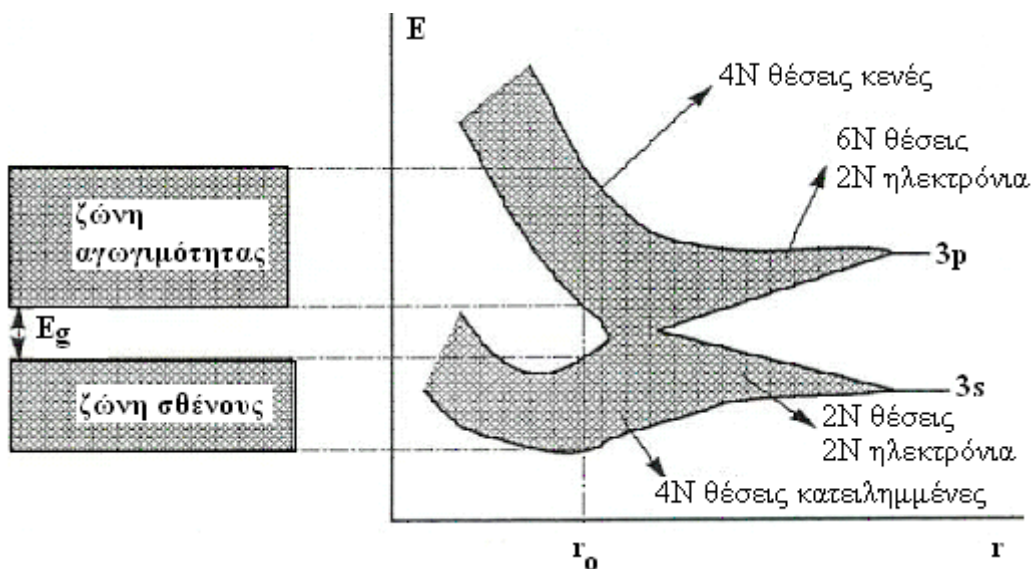
Ας θεωρήσουμε τώρα N το πλήθος (της τάξης των 10^{23} ατόμων/cm³) από άτομα Si έτοιμα να συγκεντρωθούν προκειμένου να σχηματιστεί η κρυσταλλική δομή του Si. Μάλιστα κάνουμε και την υπόθεση ότι η απόσταση r μεταξύ των ατόμων του πυριτίου μπορεί να είναι μεταβλητή. Αν η απόσταση r είναι αρκετά μεγάλη, έτσι ώστε να θεωρείται αμελητέα η αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων, τότε οι ενεργειακές στάθμες συμπίπτουν με εκείνες του μεμονωμένου ατόμου. Οι δυο εξωτερικές στάθμες (3s και 3p), για κάθε άτομο Si περιέχουν από δυο ηλεκτρόνια η κάθε μια, με αποτέλεσμα οι δυο εξωτερικές ενεργειακές στάθμες του υπό κατασκευή κρυστάλλου των N ατόμων Si, να περιέχουν 2N το πλήθος ηλεκτρονίων. Ιδιαίτερα η εξωτερική ενεργειακή στάθμη από τις 6N καταστάσεις έχει κατειλημμένες μόνο τις 2N (βλέπε σχήμα 1.21).

Αν η απόσταση r γίνει μικρότερη, οι υπολογισμοί δείχνουν ότι οι εξωτερικές ενεργειακές στάθμες θα υποστούν έναν «εκφυλισμό», λόγω της αλληλεπίδρασης των ατόμων. Το αποτέλεσμα είναι ότι οι ενεργειακές στάθμες τροποποιούνται πλέον σε ζώνες. Οι ενεργειακές στάθμες που αντιστοιχούν σε ηλεκτρόνια των εσωτερικών φλοιών (1s, 2s, 2p), τροποποιούνται ελαφρά και γίνονται πολύ στενές ζώνες. Αντίθετα οι εξωτερικές ενεργειακές στάθμες (3s και 3p), διευρύνονται αρκετά. Στο σχήμα 1.21 φαίνεται παραστατικά ο σχηματισμός των ενεργειακών ζωνών καθώς μικραίνει η απόσταση μεταξύ των ατόμων.

Ας θεωρήσουμε στη συνέχεια ότι η απόσταση r μεταξύ των ατόμων συνεχίσει να μικραίνει και να πλησιάζει σε τιμές κοντά σε εκείνη που αντιστοιχεί στην

απόσταση των γειτονικών ατόμων που προβλέπει η κρυσταλλική δομή. Τότε οι ζώνες που αντιστοιχούν στις δυο ανώτερες ενεργειακές στάθμες της στιβάδας M, που ήδη έχουν γίνει ζώνες, (ζώνες 3s και 3p), επικαλύπτονται (βλέπε σχήμα 1.22). Όταν συμβεί η επικάλυψη αυτών των ζωνών (band overlapping), τότε έχουμε τα εξής:

- Το πλήθος των δυνατών καταστάσεων (θέσεων) των δυο ζωνών γίνεται για κάθε ζώνη το ίδιο και ίσο με το ημίθροισμα των καταστάσεων των ζωνών πριν την επικάλυψη. Συγκεκριμένα το πλήθος των καταστάσεων των δυο ανωτέρων ζωνών θα είναι: $(2N+6N)/2=4N$.
- Τα 2N ηλεκτρόνια της ανώτερης ζώνης κατέρχονται στην κατώτερη ζώνη που ήδη διαθέτει 2N μη κατειλημμένες καταστάσεις, δεδομένου ότι οι δυνατές ενεργειακές καταστάσεις έχουν αυξηθεί από 2N σε 4N. Αυτό γίνεται γιατί η ζώνη αυτή διαθέτει μεγαλύτερη ευστάθεια (μικρότερες ενέργειες). Έτσι η ζώνη αυτή γίνεται πλήρης, μιας και από τις 4N δυνατές καταστάσεις που διαθέτει, συμπληρώνεται από 4N ηλεκτρόνια. Η ζώνη αυτή φέρεται με το όνομα **ζώνη σθένους**. Αντίθετα η ανώτερη ζώνη που φέρεται με το όνομα **ζώνη αγωγιμότητας**, παραμένει άδεια δεδομένου ότι από τις 4N δυνατές ενεργειακές καταστάσεις που διαθέτει, καμιά δεν συμπληρώνεται από ηλεκτρόνια.

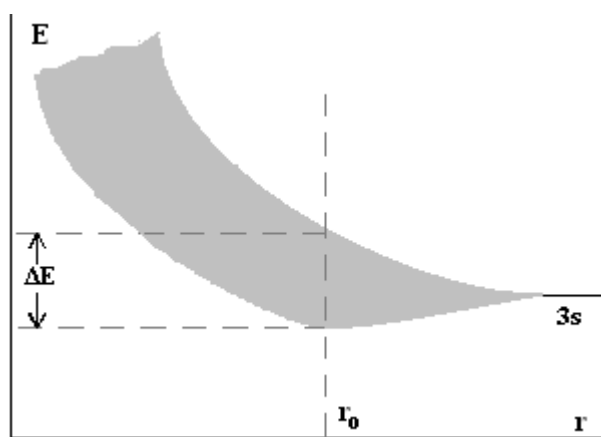


Σχήμα 1.22 Ο τρόπος διαμόρφωσης των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας σε κρύσταλλο πυριτίου

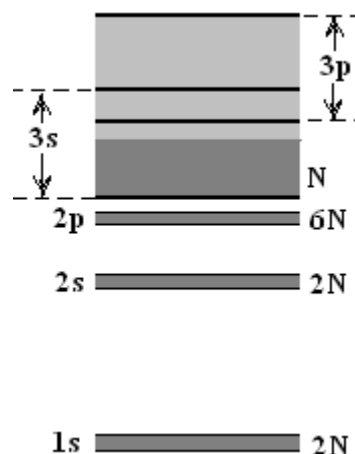
Αν η απόσταση r γίνει ακόμη μικρότερη (πολύ κοντά στην απόσταση r_0 , η οποία χαρακτηρίζει την απόσταση των γειτονικών ατόμων όταν το Si σχηματίζει την κρυσταλλική του δομή), τότε οι δύο ζώνες διαχωρίζονται και μεταξύ τους σχηματίζεται μια ενεργειακά απαγορευμένη περιοχή. Για $r = r_0$, έχουμε μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας ένα ενεργειακό διάκενο ή **ενεργειακό χάσμα (energy gap)** που το εύρος του συμβολίζεται με E_g (βλέπε σχήμα 1.22). Το εύρος E_g του ενεργειακού χάσματος φαίνεται καθαρά ότι εξαρτάται από την απόσταση των ατόμων στην κρυσταλλική δομή και επομένως από τη φύση του υλικού.

Δώσαμε ένα παράδειγμα διαμόρφωσης των ενεργειακών ζωνών στο κρυσταλλικό στερεό του Si. Στη συνέχεια θα εξετάσουμε την διαμόρφωση των

ενεργειακών ζωνών σε ένα άλλο υλικό όπως το νάτριο. Επειδή το Na έχει ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ οι ενεργειακές στάθμες ενός μεμονωμένου ατόμου 1s, 2s και 2p είναι πλήρως κατειλημμένες με 2, 2 και 6 ηλεκτρόνια αντίστοιχα. Η ενεργειακή στάθμη 3s είναι μερικά κατειλημμένη από ένα ηλεκτρόνιο ενώ οι επιτρεπόμενες θέσεις κατάληψης από ηλεκτρόνια είναι δύο. Όπως και στο Si έτσι και στο Na, όταν ένα μεγάλος αριθμός ατόμων φέρονται το ένα κοντά στο άλλο για να σχηματίσουν ένα στερεό οι ενεργειακές στάθμες των μεμονωμένων ατόμων αρχίζουν να διαχωρίζονται. Ο διαχωρισμός αυτός όταν αναφερόμαστε σε μεγάλο αριθμό ατόμων της τάξης 10^{23} άτομα/cm³, ουσιαστικά οδηγεί σε διαχωρισμένες ενεργειακές στάθμες οι οποίες είναι τόσο πολύ κοντά η μια στην άλλη, έτσι ώστε να θεωρηθεί ότι αποτελούν μια συνεχή ζώνη επιτρεπόμενων ενεργειακών σταθμών. Στο σχήμα 1.23 παρουσιάζεται ο σχηματισμός της ζώνης 3s που ονομάζεται έτσι γιατί προήλθε από τον εκφυλισμό σε ζώνη της στάθμης 3s των μεμονωμένων ατόμων Na. Παρατηρούμε ότι στην απόσταση r_0 η ενεργειακή ζώνη διαθέτει ένα εύρος ΔE , το οποίο εξαρτάται από την τιμή r_0 . Οι επιτρεπόμενες ενεργειακές καταστάσεις της ζώνης 3s, για N αριθμό ατόμων του στερεού Na, είναι 2N. Πλην όμως επειδή το άτομο του Na έχει μόνο ένα ηλεκτρόνιο στην ενεργειακή στάθμη 3s, η ενεργειακή ζώνη του στερεού Na θα διαθέτει μόνο N ηλεκτρόνια και θα είναι ημισυμπληρωμένη.



Σχήμα 1.23 Ο σχηματισμός της ενεργειακής ζώνης που αντιστοιχεί στην στάθμη 3s στο στερεό Na. Η απόσταση r_0 αντιστοιχεί στην σταθερά πλέγματος.



Σχήμα 1.24 Οι ενεργειακές ζώνες στο στερεό Na. Ενεργειακά χάσματα υπάρχουν μεταξύ των χαμηλών ζωνών

Μέχρι τώρα είδαμε μόνο τον εκφυλισμό της στάθμης 3s σε ζώνη. Αντίστοιχους εκφυλισμούς σε ζώνες έχουμε και για τις χαμηλότερες στάθμες 1s, 2s, 2p αλλά και για την υψηλότερη από την 3s την 3p. Οι ζώνες 1s, 2s και 2p που αντιστοιχούν σε ηλεκτρόνια εσωτερικών φλοιών διαθέτουν μικρό ενεργειακό εύρος ΔE , ενώ μεταξύ τους υπάρχουν ενεργειακά χάσματα (σχήμα 1.24). Οι ζώνες 3s και 3p που δημιουργούνται επικαλύπτονται (βλέπε σχήμα 1.24) και η μεν 3s είναι ημισυμπληρωμένη, η δε 3p είναι τελείως κενή.

Με τη θεωρία των ενεργειακών ζωνών, δίνεται ερμηνεία σε πολλά φυσικά φαινόμενα και ιδιότητες που εμφανίζουν τα υλικά της στερεάς κατάστασης και ιδιαίτερα η τεράστια διαφορά μεταξύ μετάλλων μονωτών και ημιαγωγών ως προς την ηλεκτρική αγωγιμότητα κάτι που θα συζητηθεί σε επόμενη παράγραφο.

1.15 Οι συναρτήσεις κατανομής μεγάλου αριθμού σωματιδίων

Η κατανομή μιας ορισμένης ποσότητας ενέργειας μεταξύ ενός δεδομένου αριθμού σωματιδίων είναι ένα από τα αντικείμενα της στατιστικής φυσικής. Τα θεωρούμενα σωματίδια μπορεί να διακρίσιμα (περίπτωση κλασικών σωματιδίων) ή μη διακρίσιμα (περίπτωση κβαντικών σωματιδίων). Στα συνήθη προβλήματα δεν ενδιαφέρει η γνώση των ενεργειών όλων των σωματιδίων σε μια δεδομένη χρονική στιγμή. Συνήθως μας ενδιαφέρει να γνωρίζουμε την μέση χρονική τιμή του αριθμού των σωματιδίων που κατέχουν μια συγκεκριμένη τιμή ενέργειας E . Για παράδειγμα το να γνωρίζουμε τον μέσο αριθμό σωματιδίων (πχ ηλεκτρονίων), σε μια δεδομένη ενεργειακή κατάσταση έχει μεγάλη σημασία στην φασματοσκοπία, δεδομένου ότι η ένταση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται ή απορροφάται είναι ανάλογη με τον αριθμό των σωματιδίων που βρίσκονται σε μια ορισμένη ενεργειακή κατάσταση E .

Σ' ένα σύστημα το οποίο χαρακτηρίζεται από μια συνεχή κατανομή ενεργειακών σταθμών, ο αριθμός των σωματιδίων ανά μονάδα όγκου με ενέργεια εντός ενός μικρού ενεργειακού εύρους από E έως $E+dE$, θα δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$n(E) \cdot dE = \rho(E) \cdot f(E) \cdot dE \quad (1.14)$$

όπου $\rho(E)$ είναι η πυκνότητα των καταστάσεων (αριθμός καταστάσεων ανά μονάδα όγκου και ανά μονάδα ενέργειας). Η συνάρτηση $f(E)$ γνωστή με το όνομα **συνάρτηση κατανομής**, δίνει την πιθανότητα (όχι πάντα κανονικοποιημένη ως προς την μονάδα) να βρεθεί ένα σωματίδιο σε μια συγκεκριμένη ενεργειακή κατάσταση E και εκφράζει τον μέσο αριθμό σωματιδίων που κατέχουν την ενέργεια E (βαθμός κατάληψης).

Ανάλογα με το αν τα σωματίδια είναι διακρίσιμα και με το αν υπάρχει περιορισμός στον αριθμό των σωματιδίων ως προς την κατάληψη μιας δεδομένης ενεργειακής κατάστασης, τρεις διαφορετικές συναρτήσεις κατανομής χρησιμοποιούνται τις οποίες εν συντομία θα περιγράψουμε στη συνέχεια:

1.15.1 Κατανομή Maxwell-Boltzmann (κλασική περίπτωση)

Εφαρμόζεται όταν τα σωματίδια είναι διακρίσιμα και δεν υφίσταται περιορισμός στον αριθμό των σωματιδίων που μπορούν να βρίσκονται σε μια συγκεκριμένη κατάσταση. Η αντίστοιχη συνάρτηση κατανομής f_{MB} έχει την ακόλουθη έκφραση:

$$f_{MB}(E) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.15)$$

όπου k η σταθερά Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία και A μια σταθερά κανονικοποίησης που μπορεί να προσδιοριστεί από τη σχέση $\sum n_i = N$, με N τον συνολικό αριθμό των σωματιδίων του συστήματος και $n_i = \rho_i \cdot f_{MB}$ τον αριθμό των σωματιδίων με ενέργεια E (ρ_i το αντίστοιχο στατιστικό βάρος).

Με τη κλασική στατική Maxwell-Boltzmann μπορούν να περιγραφούν πολύ καλά συστήματα που χαρακτηρίζονται από χαμηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων και σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Χρησιμοποιώντας την κατανομή Maxwell-Boltzmann όχι με διακριτή μεταβλητή αλλά με συνεχή, μπορεί να εξαχθεί ο σημαντικός τύπος του Maxwell, που δίνει τον αριθμό των μορίων ενός αερίου θερμοκρασίας T , με μέτρο ταχύτητας μεταξύ v και $v + dv$:

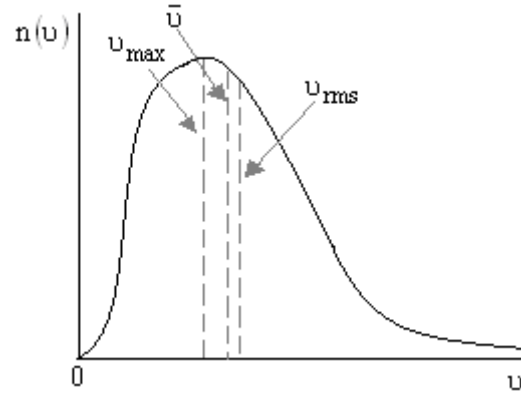
$$n(v) \cdot dv = \frac{4\pi \cdot N}{V} \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{m \cdot v^2}{2kT}\right) \cdot dv \quad (1.16)$$

όπου $n(v) \cdot dv$ ο αριθμός των μορίων του αερίου ανά μονάδα όγκου με ταχύτητες μεταξύ v και $v + dv$, N/V ο συνολικός

αριθμός των μορίων ανά μονάδα όγκου, m η μάζα του μορίου του αερίου, k η σταθερά Boltzmann και T η απόλυτη θερμοκρασία. Η γραφική παράσταση της κατανομής των ταχυτήτων των μορίων ενός αερίου σε μια ορισμένη θερμοκρασία T , απεικονίζεται στο σχήμα 1.25, όπου σημειώνονται η πιο πιθανή ταχύτητα v_{\max} , η μέση ταχύτητα

\bar{v} ($\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot m}}$) και η ενεργός ή rms

ταχύτητα v_{rms} ($v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$).



Σχήμα 1.25 Η κατανομή των ταχυτήτων των μορίων ενός αερίου σε κάποια θερμοκρασία

Το κριτήριο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να διαπιστωθεί πότε ισχύει η κλασική κατανομή Maxwell-Boltzmann, περιγράφεται από την ακόλουθη συνθήκη:

$$\left(\frac{N}{V}\right) \cdot \frac{h^3}{(3mkT)^{3/2}} \ll 1 \quad (1.17)$$

Το ανωτέρω κριτήριο έρχεται ως αποτέλεσμα του ακόλουθου κριτηρίου: «για να ισχύει η κλασική Maxwell-Boltzmann, πρέπει η μέση απόσταση των σωματιδίων να είναι αρκετά μεγάλη σε σχέση με το μήκος κύματος de Broglie, που θα υπολογιστεί ($\lambda = h/mv$) χρησιμοποιώντας σαν ταχύτητα την μέση ταχύτητα λόγω θερμικής κίνησης». Ας σημειωθεί ότι για μεγάλες συγκεντρώσεις σωματιδίων, μικρές μάζες σωματιδίων και σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, η κλασική κατανομή Maxwell-Boltzmann δεν ενδείκνυται να χρησιμοποιείται και πρέπει να χρησιμοποιούνται κβαντικές κατανομές.

1.15.2 Κατανομή Bose-Einstein (κβαντική περίπτωση)

Εφαρμόζεται σε συστήματα που δεν υπάρχει περιορισμός στον αριθμό των σωματιδίων που μπορεί να κατέχουν μια δεδομένη κατάσταση και τα σωματίδια είναι μη διακρίσιμα. Τα σωματίδια που υπακούουν στην κατανομή Bose-Einstein, φέρονται με το όνομα **μποζόνια** (bosons) με κύριο χαρακτηριστικό το ακέραιο σπιν. Τα σωματίδια α με σπιν μηδέν ($s=0$), τα φωτόνια με σπιν ένα ($s=1$) και τα δευτερόνια με σπιν ένα ($s=1$), αποτελούν κλασικά παραδείγματα μποζονίων. Η έκφραση της συνάρτησης κατανομής Bose-Einstein f_{BE} είναι η ακόλουθη:

$$f_{BE}(E) = \frac{1}{B \cdot \exp\left(\frac{E}{kT}\right) - 1} \quad (1.18)$$

όπου B σταθερά που μπορεί να προσδιοριστεί από τη σχέση:

$$\frac{N}{V} = \int_0^{\infty} \rho(E) \cdot f_{BE}(E) dE \quad (1.19)$$

Ένα σύστημα φωτονίων σε θερμική ισορροπία σε θερμοκρασία T , περιγράφεται επαρκώς από την κατανομή Bose-Einstein. Σ' αυτή την περίπτωση η σταθερά $B=1$ και η πυκνότητα των καταστάσεων δίνεται από τη σχέση:

$$\rho(E) = \frac{8\pi \cdot E^2}{(hc)^3} \quad (1.20)$$

1.15.3 Κατανομή Fermi-Dirac (κβαντική περίπτωση)

Εφαρμόζεται σε συστήματα με σωματίδια μη διακρίσιμα τα οποία υπόκεινται στον περιορισμό ότι μόνο δυο σωματίδια μπορεί να κατέχουν μια δεδομένη κατάσταση και συγκεκριμένα το ένα με θετικό σπιν και το άλλο με αρνητικό. Κλασική περίπτωση τέτοιων σωματιδίων είναι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στα μεταλλικά στερεά που υπακούουν στην απαγορευτική αρχή του Pauli. Τα σωματίδια που υπακούουν στην κατανομή Fermi-Dirac, φέρονται με το όνομα **φερμιόνια** (fermions) και έχουν ημιακέραιο σπιν. Εκτός τα ηλεκτρονίων, το πρωτόνιο και το νετρόνιο αποτελούν παραδείγματα φερμιονίων. Η έκφραση της συνάρτησης κατανομής Fermi-Dirac f_{FD} είναι η ακόλουθη:

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (1.21)$$

όπου E_F μια χαρακτηριστική ποσότητα με διαστάσεις ενέργειας που ονομάζεται **ενέργεια Fermi**. Η σχέση 1.21 δείχνει ότι η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο να βρεθεί σε κατάσταση με ενέργεια $E = E_F$, είναι ίση με $1/2$, ανεξάρτητα από την θερμοκρασία. Για μικρές τιμές ενέργειας ($E \ll E_F$), ο εκθετικός παράγων της σχέσης 1.21 αποκτά τιμή πολύ μικρή (πρακτικά μηδέν) οπότε έχουμε $f_{FD}(E) \approx 1$. Δηλαδή κάθε χαμηλή ενεργειακή κατάσταση στην περίπτωση ηλεκτρονίων είναι κατειλημμένη, αλλά με δυο μόνο ηλεκτρόνια, όπως προβλέπει η απαγορευτική αρχή του Pauli.

Για την περίπτωση των ελευθέρων ηλεκτρονίων στα μέταλλα, η πυκνότητα των καταστάσεων έχει την έκφραση:

$$\rho(E) = \frac{8\sqrt{2} \cdot \pi \cdot m_e^{3/2}}{h^3} \cdot \sqrt{E} \quad (1.22)$$

Περισσότερα για την εφαρμογή της στατιστικής Fermi-Dirac στο «αέριο» των ελευθέρων ηλεκτρονίων των μετάλλων θα αναφερθούν στο επόμενο κεφάλαιο.