

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ ΚΑΙ ΔΕΣΜΟΙ

A. Στοιχεία θεωρίας

• Τα κύρια υπο-ατομικά σωματίδια είναι τα ηλεκτρόνια, τα πρωτόνια και τα νετρόνια. Τα δύο τελευταία αποτελούν τον πυρήνα, γύρω από τον οποίο περιστρέφονται τα ηλεκτρόνια. Ο αριθμός τους συμπίπτει με τον **ατομικό αριθμό** Z του στοιχείου, που δίνει και τη σειρά του στον περιοδικό πίνακα. Τα ηλεκτρόνια αυτά, όπως και κάθε κινούμενο σωματίδιο με ορμή p , μπορούν να αντιστοιχηθούν με ένα κύμα με μήκος κύματος λ (**υλόκυμα**), ώστε

$$\lambda = h/p$$

και η θέση τους προσδιορίζεται με την **αρχή της αβεβαιότητας**

$$\Delta P_x \cdot \Delta x \geq h$$

• Τα ηλεκτρόνια κατανέμονται στις διάφορες ενεργειακές στάθμες (**ηλεκτρονική δομή**) ανάλογα με τους τέσσερις **κβαντικούς αριθμούς**, τον κύριο (n) τον αζιμουθιακό (l), το μαγνητικό (m) και το spin (m_s). Στην κατανομή ισχύει η **απαγορευτική αρχή του Pauli**, δηλαδή δεν μπορεί δύο ηλεκτρόνια να έχουν όλους τους κβαντικούς ίδιους. Η τελευταία στάθμη περιέχει τα **ηλεκτρόνια σθένους**. Η ενέργεια μιας στάθμης (σε eV) ισούται προς $E_n = -13.6 (Z^2/n^2)$

• **Δεσμοί** είναι οι "τρόποι" με τους οποίους τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν τα μόρια και τα διάφορα υλικά. Γίνονται με τη βοήθεια των ηλεκτρονίων σθένους και οφείλονται στην τάση δημιουργίας ευσταδούς ηλεκτρονικής δομής, δηλαδή τη μείωση της δυναμικής ενέργειας του συστήματος. Κυριότεροι είναι ο **ιοντικός ή ετεροπολικός** (μεταφορά ηλεκτρονίων), ο **ομοιοπολικός** (μοίρασμα ηλεκτρονίων) και ο **μεταλλικός** (κοινά τα ηλεκτρόνια σθένους όλων των ατόμων, που μεταπηδούν σε **ηλεκτρόνια αγωγιμότητας**).

Η ισορροπία επιτυγχάνεται με την αλληλεπίδραση μιας αρχικής ελκτικής δύναμης (Coulomb) μεταξύ ανόμοιων φορτίων και μιας απωστικής δύναμης μεταξύ όμοιων φορτίων, όταν οι δύο "μονάδες" πλησιάζουν. Στη θέση ισορροπίας r_0 έχουμε το ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας. Η αναλυτική έκφραση είναι για την περίπτωση του ιοντικού δεσμού

$$V = -\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}$$

όπου ϵ_0 η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού και η, Β σταθερές που εξαρτώνται από το υλικό. Στην περίπτωση ομοιοπολικού δεσμού είναι

$$V = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (m, n)$$

όπου Α σταθερά. Πολλά κεραμικά και ημιαγωγικά υλικά έχουν μικτό δεσμό. Το ποσοστό του ομοιοπολικού δεσμού δίνεται τότε από τη σχέση

$$\% = e^{-0.25 \times (\Delta E)^2} \cdot 100$$

όπου ΔE η διαφορά της ηλεκτραρνητικότητας.

- Η εξίσωση που χρησιμοποιείται για τη συμπεριφορά των ηλεκτρονίων σθένους είναι η εξίσωση του Schrödinger (ανεξάρτητη από το χρόνο)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r) = E \Psi(r)$$

όπου $V(r)$ το περιοδικό δυναμικό που αναπτύσσει μεταξύ των ατόμων και E το επιταχύνων δυναμικό.

Οι δύο βασικοί τρόποι μελέτης των ηλεκτρονίων σθένους των μετάλλων είναι το **πρότυπο του ελεύθερου ηλεκτρονίου** και η θεωρία των **ενεργειακών ταινιών**.

- Η **ενέργεια Fermi** E_f χαρακτηρίζει την ενεργειακή στάθμη (στάθμη Fermi) πέραν της οποίας η πιθανότητα να βρούμε ηλεκτρόνιο είναι μηδενική (για θερμοκρασία 0 K). Η ενέργεια αυτή είναι η ακτίνα της **σφαίρας Fermi** (για ελεύθερο ηλεκτρόνιο) μέσα στην οποία βρίσκονται όλα τα ηλεκτρόνια σθένους ενός μετάλλου και ισούται προς

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m_e} k_f^2$$

όπου $k^2 = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2}$

- Το εύρος των **ενεργειακών χασμάτων** που παρουσιάζεται μεταξύ της ταινίας σθένους και της ταινίας αγωγιμότητας ενός υλικού είναι υπεύθυνο για την αγωγιμότητα των υλικών. Έλλειψη χάσματος (μέταλλα) σημαίνει καλή αγωγιμότητα, μικρό χάσμα σημαίνει μικρή αγωγιμότητα (ημιαγωγοί) και τέλος μεγάλο χάσμα σημαίνει κακή αγωγιμότητα (μονωτές).

Β. Ασκήσεις

1. Αν η κινητική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σε ένα μέταλλο είναι 5 eV, να υπολογιστεί με τί μήκους κύματος ακτινοβολία αντιστοιχεί.

ΛΥΣΗ :

Σύμφωνα με τη θεωρία του υλοκύματος, του de Broglie, ένα κινούμενο σωματίδιο με ορμή p ισοδυναμεί με ακτινοβολία μήκους κύματος

$$\lambda = h/p \quad (1)$$

Το μέτρο της ορμής και η κινητική ενέργεια είναι :

$$\left. \begin{array}{l} p = mv \\ E_k = \frac{1}{2}mv^2 \end{array} \right\} \Rightarrow p = (2mE_k)^{1/2} \quad (2)$$

Η ενέργεια 1 eV είναι, ως γνωστόν, η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου που επιταχύνεται από διαφορά δυναμικού ενός Volt. Δηλαδή από τη σχέση

$$E_k = q_e \cdot V$$

έχουμε

$$1\text{eV} = (1.6 \times 10^{-19}) \times 1 = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Επομένως, αντικαθιστώντας την (2) στην (1), προκύπτει :

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{(2m_e E_k)^{1/2}} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{2 \times (9.11 \times 10^{-31}) \times (5 \times 1.6 \times 10^{-19})^{1/2}} = \\ &= 0.549 \times 10^{-19} \text{ m} = 5.49 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Δηλαδή, με καλή προσέγγιση, $1 \text{ eV} \cong 1.1 \text{ \AA}$

2. Αν ισχύς του δεσμού C-N είναι $5 \times 10^{-19} \text{ J}$, τί ακτινοβολία χρειάζεται για να τον "σπάσει";

ΛΥΣΗ:

Η ενέργεια της ακτινοβολίας (φωτόνιο) που πρέπει να "προσβάλει" το δεσμό και το αντίστοιχο μ.κ. δίνονται από τις:

$$\left. \begin{array}{l} E = h\nu \\ \nu = c/\lambda \end{array} \right\} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{E} \quad (1)$$

δηλαδή:

$$\lambda = \frac{(6.63 \times 10^{-34}) \times (3 \times 10^8)}{5 \times 10^{-19}} = 3.98 \times 10^{-7} \text{ m} = 3980 \text{ \AA}$$

3. Η ενέργεια του (ομοιοπολικού) δεσμού C-C είναι 370 kJ/mol. Να υπολογιστεί το μ.κ. της ακτινοβολίας που τον διασπά.

ΛΥΣΗ:

Είναι γνωστό ότι 1 mole έχει 6×10^{23} άτομα (αριθμός Αβογαδρό) και επομένως 6×10^{23} δεσμούς. Επομένως η ενέργεια ανά δεσμό είναι $370000/6 \times 10^{23} = 61.7 \times 10^{-20} \text{ J}$.

Επομένως τόσο πρέπει να είναι και η ενέργεια του φωτονίου για να διασπάσει το δεσμό. Χρησιμοποιώντας τη σχέση (1) της προηγούμενης άσκησης, έχουμε:

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{(6.63 \times 10^{-34}) \times (3 \times 10^8)}{61.7 \times 10^{-20}} = 0.32 \times 10^{-6} \text{ m} = 3200 \text{ \AA}$$

Η τιμή αυτή του λ βρίσκεται στην περιοχή του φάσματος που χαρακτηρίζεται ως "υπεριώδης". Γι'αυτό το λόγο πλαστικά που περιέχουν δεσμούς C-C αποσυντίθενται στο υπεριώδες φως.

4. Τί σχόλια μπορείτε να κάνετε εξετάζοντας την ηλεκτρονική δομή των στοιχείων: οξυγόνο, πυρίτιο, κάλιο και χαλκός;

ΛΥΣΗ:

Οξυγόνο: Έχει τη θέση 8 στον περιοδικό πίνακα. Η ηλεκτρονική του δομή είναι $1s^2, 2s^2 2p^4$