

Υλικά Ηλεκτρονικής & Διατάξεις

2^η σειρά διαφανειών

Δημήτριος Λαμπάκης

ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ

Μεμονωμένα άτομα: **Μόνο τα ευγενή αέρια**

Μόρια: Τα υπόλοιπα άτομα σχηματίζουν μόρια, γιατί η ολική ενέργεια ενός ευσταθούς μορίου είναι μικρότερη από την ολική ενέργεια των μεμονωμένων ατόμων που αποτελούν το μόριο.

Μοριακή συμπεριφορά: Πολυπλοκότερη των ατόμων, καθώς πέραν των ηλεκτρονικών ενεργειακών καταστάσεων τα μόρια εμπεριέχουν δονητικούς και περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας με αντίστοιχες ενεργειακές καταστάσεις. Ως αποτέλεσμα τα μοριακά φάσματα πολυπλοκότερα αυτών των ατόμων.

Μοριακός Δεσμός: Η ελκτική δύναμη μεταξύ ατόμων σε ένα μόριο είναι πρωτίστως ηλεκτροστατική. Ωστόσο οι μηχανισμοί διαφέρουν κατά περίπτωση.

ΙΟΝΤΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

Φύση του ιοντικού δεσμού: Η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ αντίθετα φορτισμένων ιόντων

Ο ιοντικός δεσμός από τη φύση του φτιάχνει ηλεκτρικά δίπολα.

Επομένως τα μόρια των ιοντικών δεσμών εμφανίζουν μόνιμη διπολική ροπή.

Είναι πολικά μόρια.

ΙΟΝΤΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

Παράδειγμα: Το μόριο του NaCl

Ηλεκτρονική διάταξη Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Η αποβολή του 3s ηλεκτρονίου οδηγεί στην σταθερότερη ηλεκτρονική διάταξη $1s^2 2s^2 2p^6$ με συμπληρωμένη τη στοιβάδα με $n = 2$.

Η ενέργεια που απαιτείται (ιονισμός) είναι ίση με $E(\text{Na}^+) = 5,1 \text{ eV}$.

ΙΟΝΤΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

Παράδειγμα: Το μόριο του NaCl

Ηλεκτρονική διάταξη Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Η σύλληψη ενός ηλεκτρονίου στην 3p κατάσταση οδηγεί στην σταθερότερη ηλεκτρονική διάταξη $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ με συμπληρωμένη τη στοιβάδα με $n = 3$.

Η ενέργεια που ελευθερώνεται (ηλεκτρονική συγγένεια) είναι ίση με $E(\text{Cl}^-) = 3,6 \text{ eV}$.

ΙΟΝΤΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

Παράδειγμα: Το μόριο του NaCl

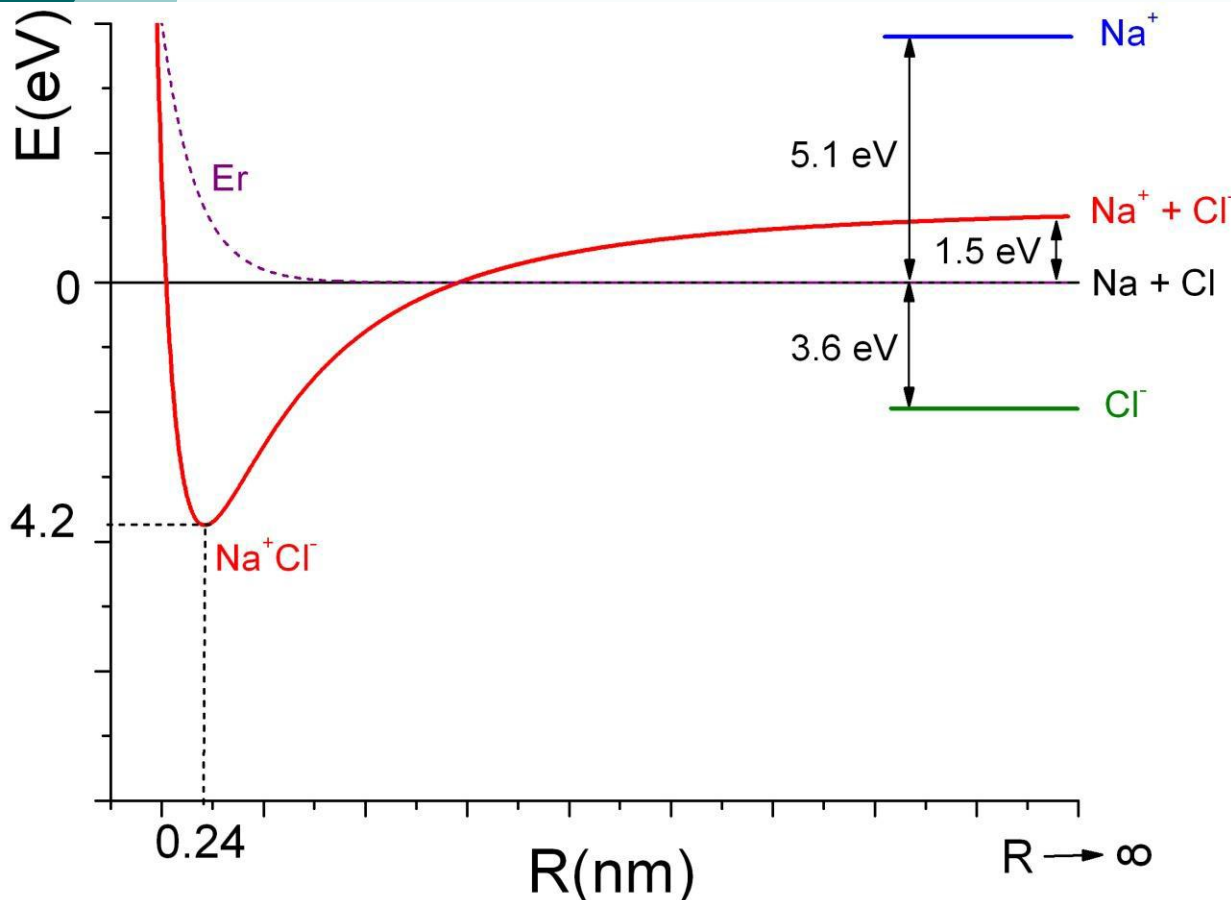
Η συνολικά απαιτούμενη ενέργεια για τον σχηματισμό ενός ιόντος Na^+ κι ενός ιόντος Cl^- είναι $5,1 - 3,6 = 1,5 \text{ eV}$.

Το μόριο του NaCl θα σχηματιστεί από την ηλεκτροστατική έλξη των Na^+ και Cl^- και θα ισορροπήσει σε απόσταση $R_0 = 2,4 \text{ nm}$.

ΙΟΝΤΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

Παράδειγμα: Το μόριο του NaCl

Διάγραμμα της ολικής ενέργειας του μορίου ως συνάρτηση της απόστασης των δυο ατόμων R



Υπολογισμός Ενέργειας Σύνδεσης
στη θέση ισορροπίας

$$E_0 = E_c + E_r + E(\text{Na}^+) + E(\text{Cl}^-)$$

$$E_c = -k \frac{e^2}{R_0} = -5.99 \text{ eV}$$

$$E(\text{Na}^+) = 5.1 \text{ eV}$$

$$E(\text{Cl}^-) = -3.6 \text{ eV}$$

$$E_r = ?$$

$$E_0 = (-4.49 + E_r) \text{ eV}$$

$$E_0 (\text{πειραμ. τιμή}) = -4.2 \text{ eV}$$

$$E_r = 0.29 \text{ eV}$$

Οφείλεται στην άπωση των εσωτερικών ηλεκτρονίων όταν πλησιάσουν οι πυρήνες

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

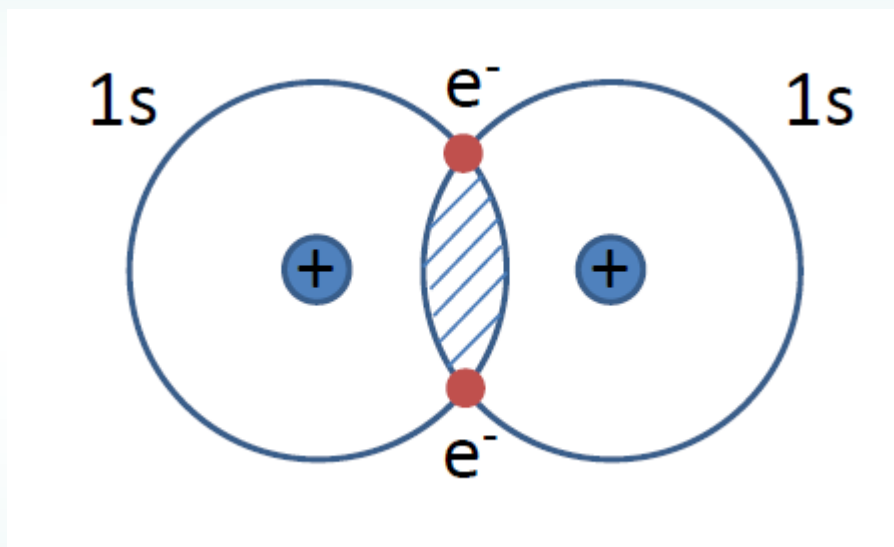
Φύση του ομοιοπολικού δεσμού: Το από κοινού μοίρασμα των ηλεκτρονίων των ατόμων που σχηματίζουν το μόριο.

Η πιθανότητα να βρεθούν τα δυο ηλεκτρόνια στην μεταξύ των δυο πυρήνων περιοχή είναι αρκετά μεγάλη.

Αυτή η ηλεκτρονική πυκνότητα είναι η αιτία των εκατέρωθεν έλξεων των δυο πυρήνων και συνεπώς της αμοιβαίας έλξης των δυο ατόμων.

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

Παράδειγμα: Το μόριο του H_2



Σημείωση:

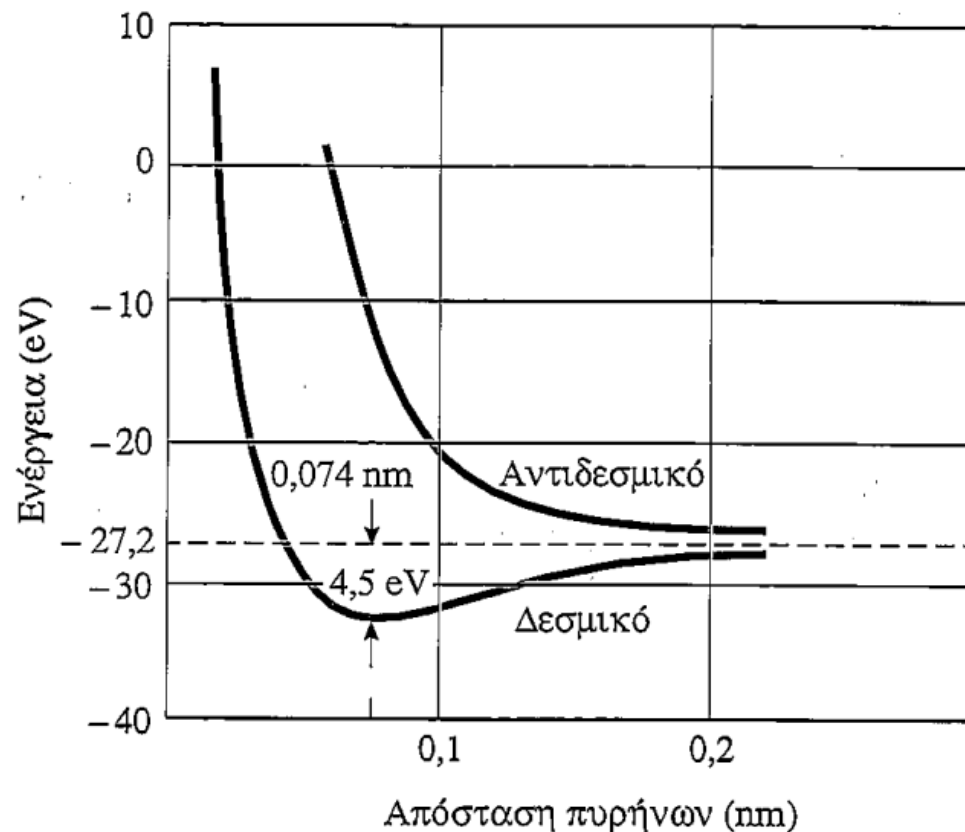
Από την σκοπιά της Κβαντομηχανικής τα 2 e^- βλέπουν και τα 2 πυρηνικά φορτία σε κοντινές αποστάσεις από αυτά και προσαρμόζουν κατάλληλα τις κυματοσυναρτήσεις τους (αλληλεπικάλυψη ατομικών κυματοσυναρτήσεων).

Με αυτόν τον τρόπο προκύπτουν τα λεγόμενα μοριακά τροχιακά.

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

Παράδειγμα: Το μόριο του H_2

Οι ενεργειακές καταστάσεις για το μόριο του υδρογόνου ($2 e^-$) προκύπτουν όπως στο παρακάτω σχήμα



ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

Παράδειγμα: Το μόριο του H_2

Η συμμετρική χωρική κυματοσυνάρτηση πρέπει να έχει αντισυμμετρικό σπιν, δηλ. αντιπαράλληλα σπιν. Το προκύπτον τροχιακό ονομάζεται **δεσμικό**.

Η αντισυμμετρική χωρική κυματοσυνάρτηση πρέπει να έχει συμμετρικό σπιν, δηλ. παράλληλα σπιν. Το προκύπτον τροχιακό ονομάζεται **αντιδεσμικό**.

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

Ο μηχανισμός του Ομοιοπολικού δεσμού: Το φαινόμενο σήραγγας

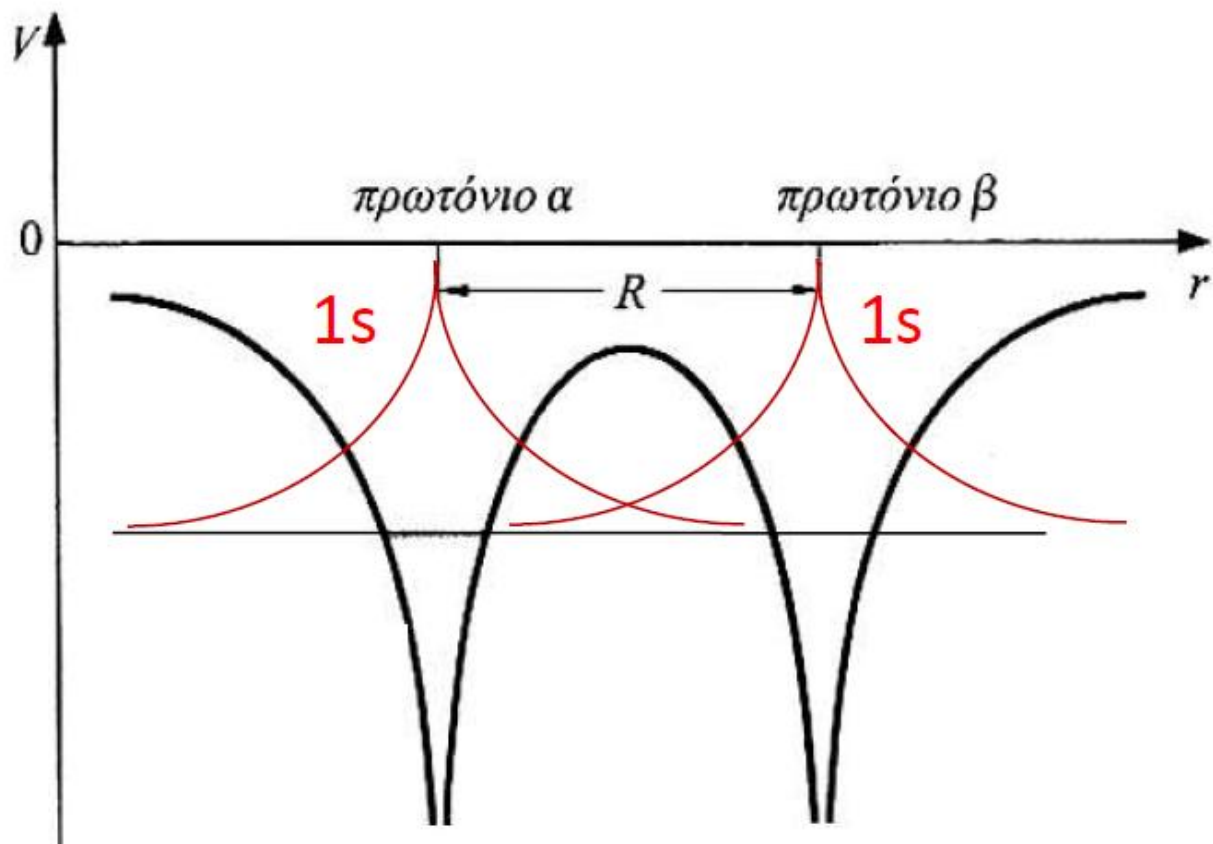
Παράδειγμα: Το ιόν του μοριακού υδρογόνου H_2^+

Τα δύο πρωτόνια μοιράζονται το ίδιο ηλεκτρόνιο χαμηλώνοντας έτσι την ολική ενέργειά τους συγκριτικά με το σύστημα $H + H^+$.

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

Παράδειγμα: Το ιόν του μοριακού υδρογόνου H_2^+

Το μοίρασμα του ηλεκτρονίου επιτυγχάνεται μέσω του φαινομένου της σήραγγας μεταξύ των 2 πηγαδιών δυναμικού των 2 πρωτονίων.



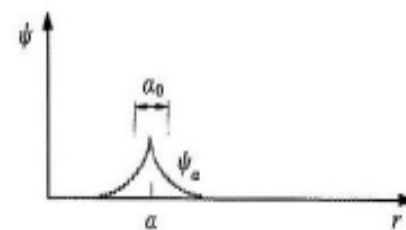
Καθώς το μέγεθος της 1s κυματοσυνάρτησης είναι ~ 0.5 nm (ακτίνα Bohr), η δέσμια κατάσταση του μορίου απαιτεί ικανοποιητική αλληλεπικάλυψη των ατομικών κυματοσυναρτήσεων

Ομοιοπολικός Δεσμός

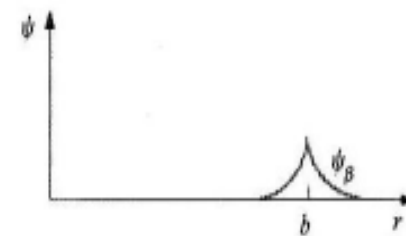
Η χωρικά συμμετρική κυματοσυνάρτηση του H_2^+

$$\Psi_S = \Psi_{100}(\vec{r}) + \Psi_{100}(\vec{r} - \vec{R})$$

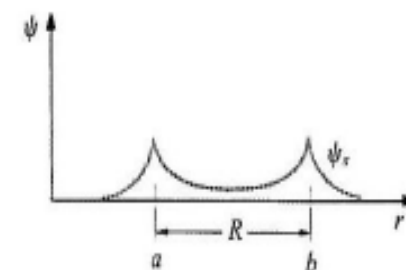
- $R \gg \alpha_0$: Η κυματοσυνάρτηση κοντά στους δυο πυρήνες θα μοιάζει με την $1s$ κυματοσυνάρτηση του υδρογόνου. Επομένως το συμμετρικό τους άθροισμα θα είναι $\Psi = \Psi_\alpha(1s) + \Psi_\beta(1s)$. {σχήματα (α) και (β)}
- $R \rightarrow 0$: Η κυματοσυνάρτηση μοιάζει με την $1s$ κυματοσυνάρτηση του ιόντος του ηλίου, δηλ. $\Psi = \Psi_{He^+}(1s)$. {σχήμα (ε)}
- $R \sim \alpha_0$: Η κυματοσυνάρτηση μοιάζει με αυτήν του σχήματος (δ). Υπάρχει αυξημένη πιθανότητα να βρούμε το ηλεκτρόνιο στο χώρο μεταξύ των πυρήνων. Αυτό το πλεόνασμα αρνητικού φορτίου μεταξύ των πυρήνων δημιουργεί την έλξη μεταξύ τους. Η έλξη αυτή υπερβαίνει τις απωστικές δυνάμεις των πυρηνικών φορτίων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία δέσμιας κατάστασης.



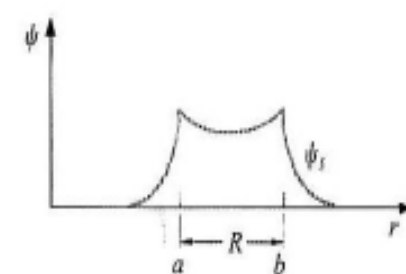
(α)



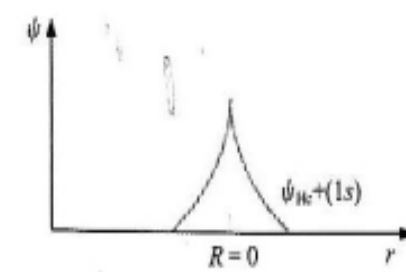
(β)



(γ)

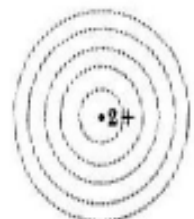
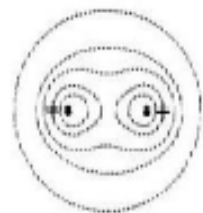
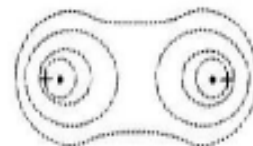
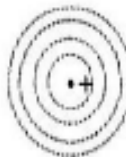


(δ)



(ε)

Καμπύλες σταθερών ηλεκτρονιακών πιθανοτήτων



Ομοιοπολικός Δεσμός

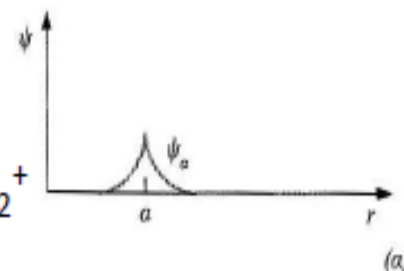
Η χωρικά αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση του H_2^+

$$\Psi_A = \Psi_{100}(\vec{r}) - \Psi_{100}(\vec{r} - \vec{R})$$

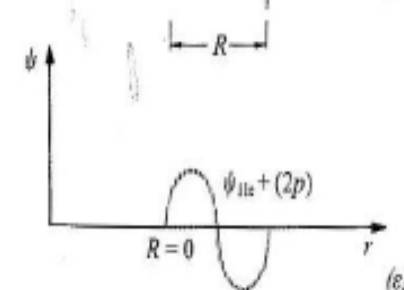
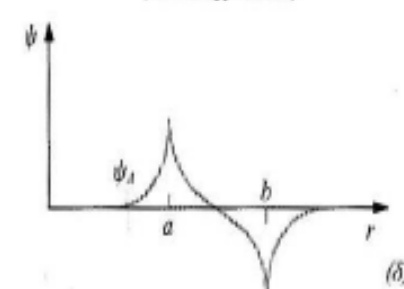
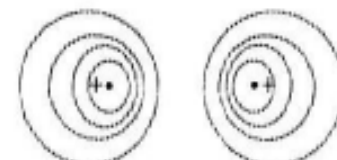
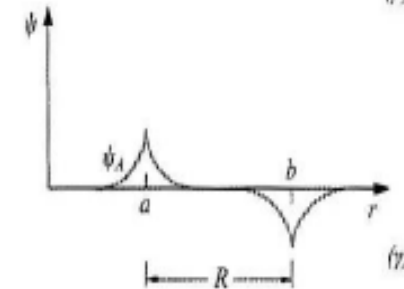
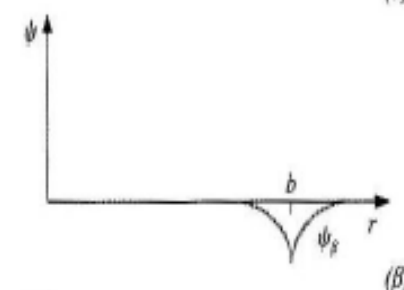
➤ $R \gg \alpha_0$: Η κυματοσυνάρτηση κοντά στους δυο πυρήνες θα μοιάζει με την 1s κυματοσυνάρτηση του υδρογόνου. Επομένως το αντισυμμετρικό τους άθροισμα θα είναι $\Psi = \Psi_a(1s) - \Psi_b(1s)$. {σχήματα (α) και (β)}

$R \rightarrow 0$: Η κυματοσυνάρτηση μοιάζει με την 2p κυματοσυνάρτηση του ιόντος του ηλίου, δηλ. $\Psi = \Psi_{He^+}(2p)$ {Παρατηρείστε ότι η ενέργεια της κατάστασης είναι $E = -13.6 (2^2/2^2) = -13.6 \text{ eV}$, δηλ. όση και η ενέργεια του συστήματος $H + H^+$. Άρα δεν μπορεί να είναι δέσμια.}

➤ $R \sim \alpha_0$: Η κυματοσυνάρτηση μοιάζει με αυτήν του σχήματος (δ). Η πιθανότητα να βρούμε το ηλεκτρόνιο στο χώρο μεταξύ των πυρήνων είναι ελάχιστη. Αυτή η έλλειψη αρνητικού φορτίου μεταξύ των πυρήνων δεν εμποδίζει την άπωση μεταξύ των, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να δημιουργηθεί δεσμός.



Καμπύλες σταθερής ηλεκτρονιακής πιθανότητας



ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

Σύνθετα μόρια

Γιατί το μόριο H_3 δεν είναι σταθερό?

Με βάση τα όσα αναφέραμε τα 2 e^- της θεμελιώδους κατάστασης του H_2 έχουν **αντιπαράλληλα σπιν**.

Ένα τρίτο ηλεκτρόνιο είναι αδύνατο να προστεθεί στην βασική $1s$ κατάσταση λόγω της απαγορευτικής αρχής.

Επομένως θα πρέπει να καταλάβει την πρώτη διεγερμένη κατάσταση με αποτέλεσμα η ενέργεια σύνδεσης του μορίου πλέον να μην είναι αρνητική και το σύστημα μη-ευσταθές.

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

Σύνθετα μόρια

Γιατί το μόριο του νερού H_2O είναι σταθερό?

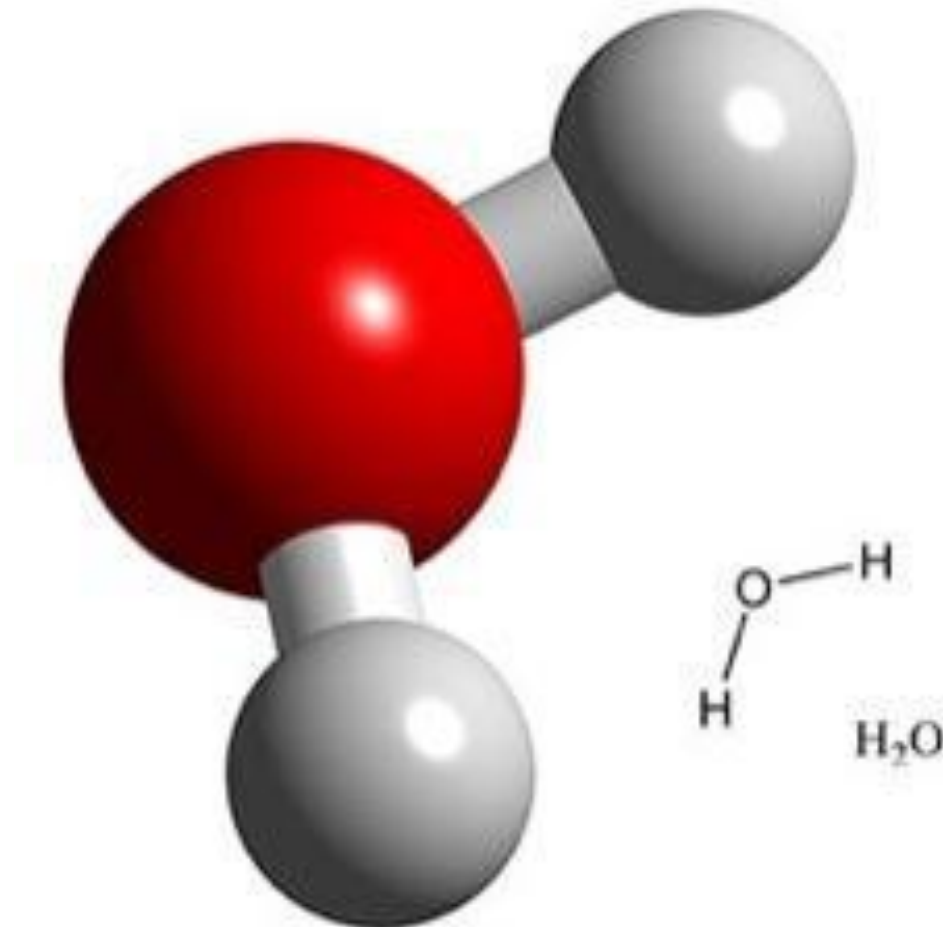
Το άτομο του οξυγόνου χρειάζεται δυο $2p$ ηλεκτρόνια για να συμπληρώσει την εξωτερική στιβάδα του.

Επομένως μπορεί να μοιραστεί, μέσω ομοιοπολικού δεσμού, δυο από τα p ηλεκτρόνιά του με ένα από τα s ηλεκτρόνια του υδρογόνου χωρίς να παραβιάζεται η απαγορευτική αρχή σε καμία περίπτωση.

Η ενέργεια σύνδεσης είναι μεγαλύτερη αυτής των μεμονομένων ατόμων και κατά συνέπεια το μοριακό σύστημα προτιμητέο.

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

Το μόριο του Νερού



ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

Γενικές ιδιότητες

Σε πολλά μόρια τα ηλεκτρόνια μοιράζονται άνισα μεταξύ των δυο ατόμων.

Π.χ. στο μόριο του HCl το Cl έλκει κοντύτερά του το ζεύγος των ηλεκτρονίων του ομοιοπολικού δεσμού από ότι το H .

Ακραία μορφή αυτού του φαινομένου είναι ο ετεροπολικός δεσμός.

Στα περισσότερα μόρια οι δεσμοί είναι μια ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ ενός καθαρού ομοιοπολικού δεσμού κι ενός ιοντικού.

Ομοπυρηνικά μόρια δεν εμφανίζουν μόνιμη διπολική ροπή. Το ηλεκτρονικό νέφος είναι στο κέντρο της απόστασης των δυο πυρήνων με αποτέλεσμα οι διπολικές ροπές να αλληλοαναιρούνται.

Ετεροπυρηνικά μόρια εμφανίζουν μόνιμη διπολική ροπή. Το ηλεκτρονικό νέφος δεν είναι στο κέντρο της απόστασης των δυο πυρήνων με αποτέλεσμα οι διπολικές ροπές να μην αλληλοαναιρούνται.

ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

Ο δεσμός αυτός συναντάται στα μέταλλα και στα κράματα και δημιουργείται μεταξύ **ηλεκτροθετικών** στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα των Στοιχείων.

ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

Όσο περισσότερο αυξάνεται η ατομική ακτίνα (αυξάνεται ο αριθμός σειράς του Περιοδικού Πίνακα των Στοιχείων) και μειώνεται ο αριθμός ηλεκτρονίων της στοιβάδας σθένους (μειώνεται ο αριθμός στήλης του Περιοδικού Πίνακα των Στοιχείων), τόσο περισσότερο χαλαρώνει η δύναμη συγκράτησης των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας των ατόμων, με αποτέλεσμα να μπορούν διαφεύγουν από την «επήρεια» του πυρήνα και να μετακινούνται ελεύθερα σε ολόκληρη τη μάζα του μετάλλου.

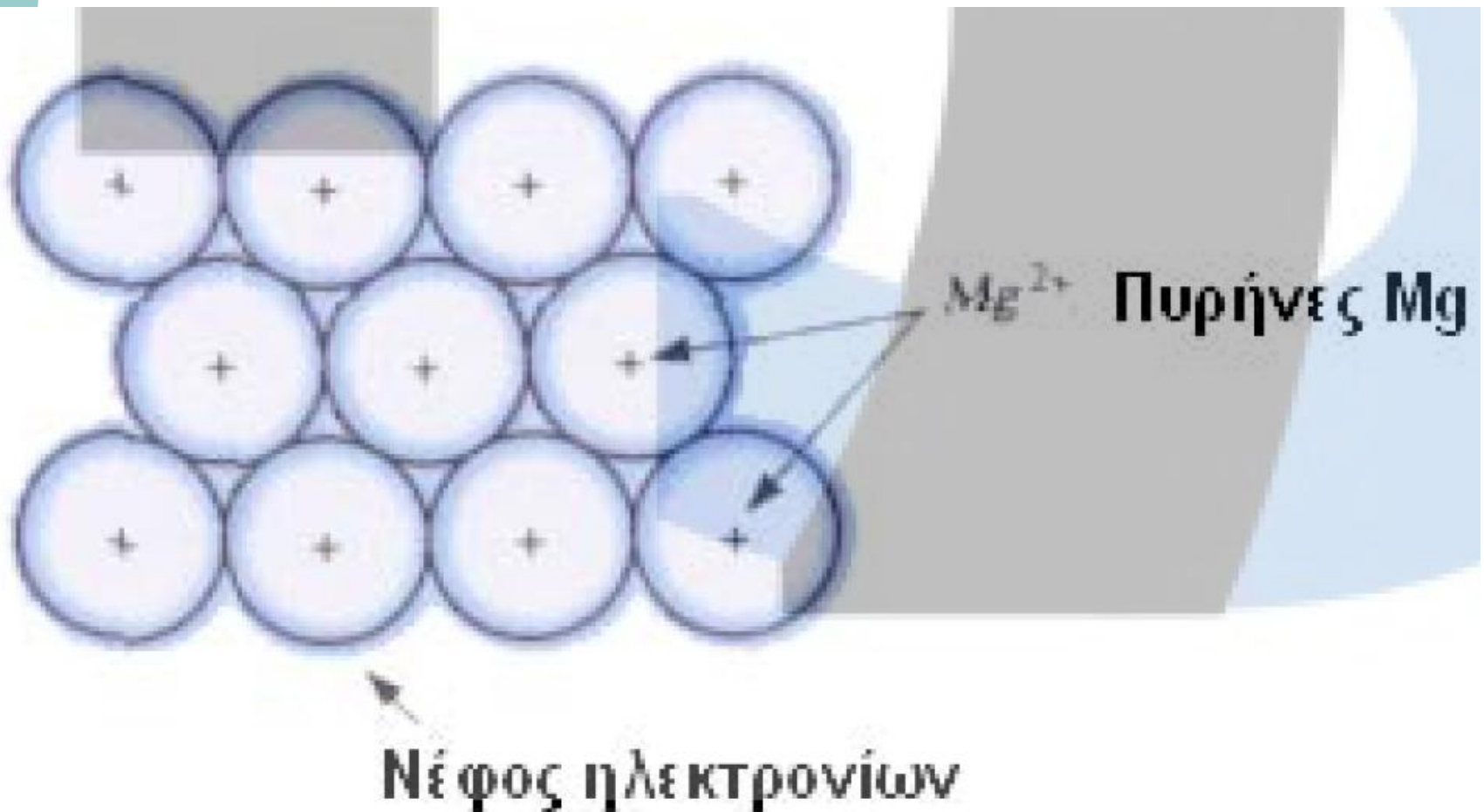
ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

→ Τα ηλεκτρόνια αυτά ονομάζονται **ελεύθερα ηλεκτρόνια** και το σύνολο των ελεύθερων ηλεκτρονίων συνιστά το λεγόμενο **νέφος ηλεκτρονίων**.

→ Το "σύνολο" αυτό των ηλεκτρονίων, το οποίο είναι αρνητικά φορτισμένο, ανήκει **από κοινού** σε όλα τα θετικά φορτισμένα ιόντα του μετάλλου

ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

Ο μεταλλικός δεσμός στο μαγνήσιο (Mg): οι πυρήνες του μαγνησίου περιβάλλονται από το νέφος ηλεκτρονίων.



ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

→ Από το γεγονός της ύπαρξης νέφους ηλεκτρονίων, που κατανέμεται μεταξύ των θετικών ιόντων του μετάλλου, εξηγείται η **υψηλή** ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα των μετάλλων.

→ Επίσης, η **πλαστικότητα** των περισσοτέρων μετάλλων (δηλαδή η ικανότητα των μετάλλων να παραμορφώνονται πλαστικά) εξηγείται σε ατομικό επίπεδο με την ύπαρξη του μεταλλικού δεσμού.

→ Κατά την επίδραση δυνάμεων πάνω στο μεταλλικό στερεό, τα άτομα μετακινούνται σε νέες θέσεις, οι οποίες είναι σταθερές, επειδή δε διαταράσσονται οι ηλεκτροστατικές έλξεις μεταξύ ατόμων - ελευθέρων ηλεκτρονίων.

ΔΕΣΜΟΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Φύση του δεσμού Υδρογόνου: Η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου και ενός ηλεκτραρνητικού ατόμου που ανήκει σε κάποιο μόριο.

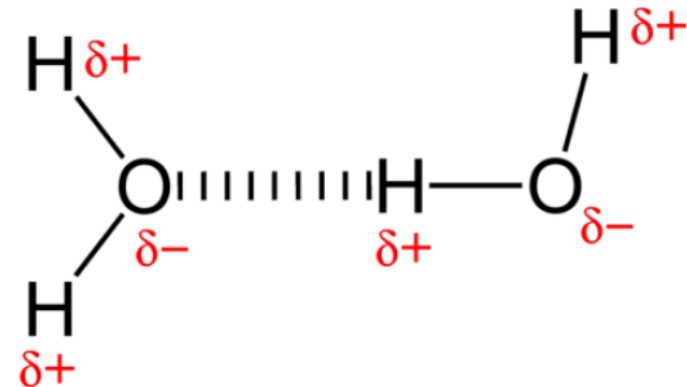
Παράδειγμα: Το νερό (H_2O)

Το μόριο του νερού εμφανίζει ανισοτροπία στην κατανομή του αρνητικού του φορτίου.

Το Οξυγόνο εμφανίζεται μερικώς αρνητικά φορτισμένο και το υδρογόνο μερικώς θετικά, ως αποτέλεσμα των ομοιοπολικών δεσμών του μορίου.

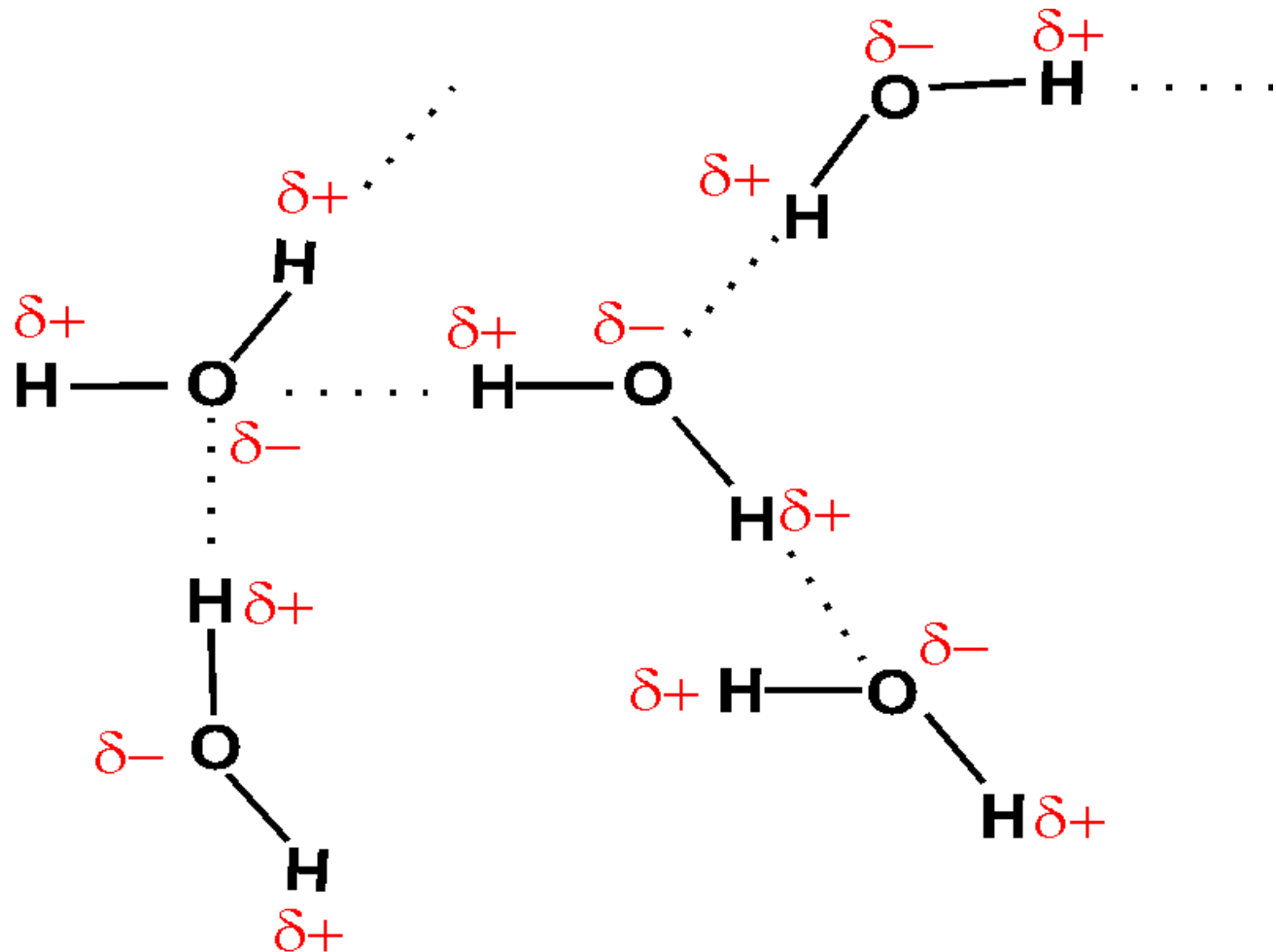
Επομένως μόρια νερού μπορούν να έλξουν το ένα το άλλο μέσω της ηλεκτροστατικής έλξης του οξυγόνου και του υδρογόνου όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

Ο δεσμός αυτής της φύσης καλείται δεσμός υδρογόνου.



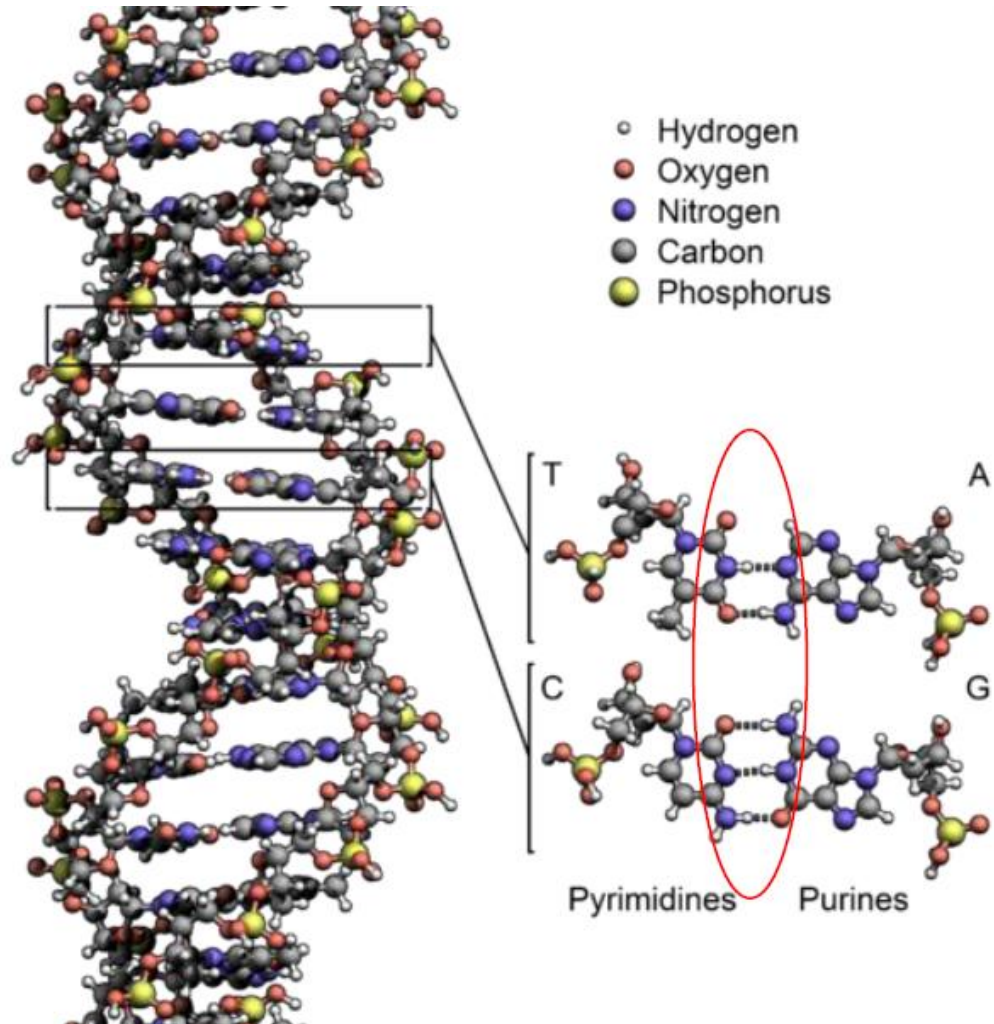
ΔΕΣΜΟΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Πολλαπλοί δεσμοί υδρογόνου σχηματίζουν το υγρό νερό.



ΔΕΣΜΟΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Παράδειγμα: Το μόριο DNA



ΔΕΣΜΟΙ Van Der Waals

Φύση του δεσμού Van der Waals: Δυνάμεις μεταξύ δίπολων.

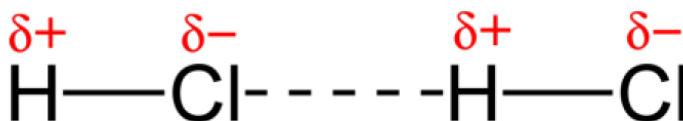
(α) Δυνάμεις διπόλου-διπόλου

Ασκούνται μεταξύ μορίων με μόνιμη διπολική ροπή, δηλ. μεταξύ πολικών μορίων.

Το ένα πολικό μόριο αλληλεπιδρά με το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργεί το άλλο πολικό μόριο.

Οι ελκτικές δυνάμεις είναι αρκετά ασθενείς (σαφώς ασθενέστερες από αυτές των ομοιοπολικών δεσμών αλλά και από αυτές των δεσμών υδρογόνου) και είναι ανάλογες του $1/r^7$.

π.χ. HCl



ΔΕΣΜΟΙ Van Der Waals

(β) Δυνάμεις διπόλου εξεπαγωγής.

Ασκούνται μεταξύ ενός πολικού κι ενός μη πολικού μορίου.

Ένα πολικό μόριο επάγει μια διπολική ροπή σε μη πολικό μόριο με αποτέλεσμα την εμφάνιση ελκτικής δύναμης της μορφής διπόλου-διπόλου.

Η ελκτική δύναμη είναι ανάλογη του $1/r^7$.

ΔΕΣΜΟΙ Van Der Waals

(γ) Δυνάμεις διασποράς.

Ασκούνται μεταξύ μη πολικών μορίων.

Στα μόρια αυτά η μέση διπολική ροπή είναι μηδέν όχι όμως και η διακύμανσή της (λόγω διακυμάνσεων του φορτίου).

Επομένως δυο μη πολικά μόρια μπορούν να εμφανίσουν διπολικές ελκτικές δυνάμεις εξαιτίας αυτής της μη μηδενικής διακύμανσης της διπολικής τους ροπής.

Οι δυνάμεις αυτές είναι εξίσου ασθενείς με τις δυο παραπάνω περιπτώσεις.

Βιβλιογραφία-Αναφορές

→ Από τις σημειώσεις του μαθήματος «Υλικά Ι» με Διδάσκων: Δημήτρης Παπάζογλου (Πανεπιστήμιο Κρήτης) και W. D. Callister, "Materials Science and Engineering", Willey (2001).

→ Από σημειώσεις Επιμέλειας Διογένη Κοσμόπουλου (2^ο ΓΕΛ Αργυρούπολης).

→ Από τις σημειώσεις του μαθήματος «Introduction to the Science and Engineering of Materials» με Instructor: Leonid Zhigilei (University of Virginia, Department of Materials Science and Engineering).

→ Από την ιστοσελίδα:

<http://www.metal.ntua.gr/uploads/3456/390/Chap1gr.pdf> (ΕΜΤ).

→ Από σημειώσεις μαθημάτων του Δρ.-Μηχ. Άγγελος Μαρκόπουλος (ΕΜΤ).