

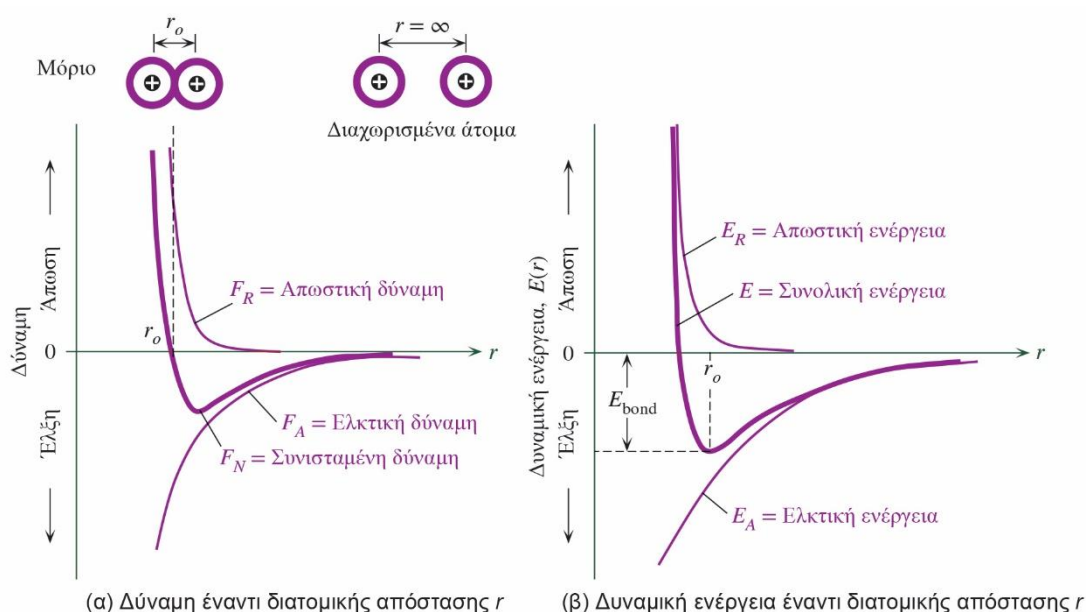
## Οργανικά Ηλεκτρονικά & Εφαρμογές

### Υπενθύμιση: Μόρια και Μοριακοί Δεσμοί - Γενικές Αρχές

Καθώς τα δύο άτομα πλησιάζουν το ένα στο άλλο, τα άτομα ασκούν ελκτικές και απωστικές δυνάμεις μεταξύ τους ως αποτέλεσμα αμοιβαίων ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Αρχικά, η ελκτική δύναμη  $F_A$  (η οποία έχει αρνητικό πρόσημο) κυριαρχεί, δηλ.  $F_A >$  απωστική δύναμη  $F_R$  (έχει θετικό πρόσημο). Η ολική δύναμη  $F_N$  είναι το άθροισμα των δύο:

$$F_N = F_A + F_R$$

και είναι αρχικά ελκτική, όπως φαίνεται στο κάτω Σχήμα.



**Σχήμα:** (α) Δύναμη σαν συνάρτηση της απόστασης μεταξύ των ατόμων (β) δυναμική ενέργεια (potential energy, PE) σαν συνάρτηση της απόστασης μεταξύ των ατόμων. Σημειώστε ότι το αρνητικό σύμβολο αντιπροσωπεύει έλξη.

Η δυναμική ενέργεια  $E(r)$  των δύο ατόμων μπορεί να εκφραστεί ως:

$$F_N = -dE/dr$$

(Θυμηθείτε ότι η αλλαγή  $dE$  στην  $PE$  είναι το έργο που γίνεται από τη δύναμη,  $dE = -F_N dr$ . Όταν τα άτομα είναι πολύ διαχωρισμένα (δείτε το Σχήμα), η παράγωγος  $dE/dr$  είναι αρνητική που αντιπροσωπεύει μια ελκτική δύναμη).

Η δυναμική ενέργεια  $E(r)$  των δύο ατόμων μπορεί να βρεθεί με ολοκλήρωση της ολικής δύναμης  $F_N$ . Στην κατάσταση ισορροπίας, το μέτρο της ελκτικής δύναμης είναι ίσο με το μέτρο της απωστικής δύναμης και η ολική δύναμη είναι μηδέν:

$$F_N = F_A + F_R = 0$$

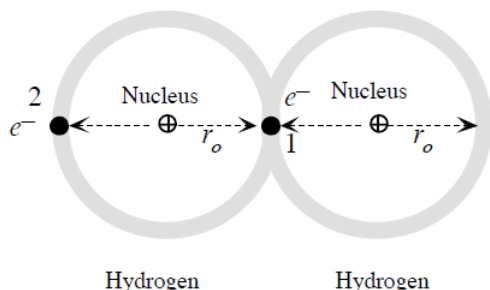
Σε αυτήν την κατάσταση ισορροπίας, τα άτομα έχουν μια ορισμένη απόσταση διαχωρισμού  $r_0$ , όπως φαίνεται στο Σχήμα. Αυτή η απόσταση ονομάζεται **διαχωρισμός ισορροπίας** και είναι ουσιαστικά το **μήκος του δεσμού**. Στο ενεργειακό διάγραμμα,  $F_N = 0$  σημαίνει  $dE/dr = 0$ , που σημαίνει ότι στην ισορροπία η δυνητική ενέργεια του συστήματος των δύο ατόμων έχει την ελάχιστη τιμή. Κατά συνέπεια, το μόριο θα σχηματιστεί μόνο εάν η ενέργεια των δύο ατόμων καθώς πλησιάζει το ένα το άλλο μπορεί να φτάσει στο ελάχιστο. Αυτή η ελάχιστη ενέργεια ορίζει επίσης την ενέργεια δεσμού του μορίου, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα. Μια ενέργεια  $E_{bond}$  απαιτείται για να χωρίσει τα δύο άτομα, και αυτή αντιπροσωπεύει την **ενέργεια του δεσμού**.

## 1η σειρά ερωτήσεων-ασκήσεων - Παραδοτέα έως 09-Μαρτίου 2025

1) Απαντήστε στις ακόλουθες ερωτήσεις όσο πιο σύντομα γίνεται:

- Ονομάστε (i) έναν ανόργανο στοιχειώδη ημιαγωγό και (ii) έναν ανόργανο σύνθετο ημιαγωγό.
- Ποια είναι η διαφορά μεταξύ κρυσταλλικού και πολυκρυσταλλικού υλικού;
- Δώστε έναν ορισμό για τη μοναδιαία κυψελίδα (unit cell).
- Πόσα άτομα υπάρχουν στην μοναδιαία κυψελίδα ενός απλού κυβικού πλέγματος (SC); στην μοναδιαία κυψελίδα ενός χωροκεντρωμένου πλέγματος (BCC); στην μοναδιαία κυψελίδα ενός εδροκεντρωμένου πλέγματος (FCC); στην μοναδιαία κυψελίδα ενός πλέγματος διαμαντιού;
- $1 \text{ \AA} = ; \text{ cm}$
- Όσον αφορά τη σταθερά πλέγματος  $a$ , ποια είναι η απόσταση μεταξύ των ατόμων πλησιέστερων γειτόνων σε ένα απλό κυβικό πλέγμα;
- Πόσα άτομα πλησιέστερων γειτόνων υπάρχουν σε ένα πλέγμα διαμαντιού και ένα πλέγμα zinc blende;
- Τι υποδεικνύουν τα σύνολα  $()$ ,  $[\ ]$ ,  $\{ \}$  και  $< >$  που χρησιμοποιούνται στους δείκτες Miller  $h, k, l$ .

2) Ένας απλός τρόπος να εξετάσουμε ένα μόριο  $H_2$  είναι το "άγγιγμα" δύο ατόμων  $H$  όπως απεικονίζεται στο κάτω σχήμα. Η διάταξη αυτή έχει χαμηλότερη ενέργεια από δύο ξεχωριστά άτομα  $H$ ;



Σχήμα 1: Μια απλοποιημένη άποψη του ομοιοπολικού δεσμού στο  $H_2$ : μία φωτογραφία σε μία στιγμή του χρόνου. Τα ηλεκτρόνια συσχετίζουν τις κινήσεις τους και αποφεύγουν το ένα το άλλο όσο το δυνατόν περισσότερο.

Υποθέστε ότι τα ηλεκτρόνια συσχετίζουν πλήρως τις κινήσεις τους έτσι ώστε να κινούνται για να αποφεύγουν το ένα το άλλο όπως στο στιγμιότυπο του σχήματος. Η ακτίνα  $r_0$  του ατόμου υδρογόνου είναι  $0,0529 \text{ nm}$ . Η ενέργεια ηλεκτροστατικού δυναμικού (potential energy, PE) των δύο φορτίων  $q_1$  και  $q_2$  που χωρίζονται από μια απόσταση  $r$  δίνεται ως:  $q_1 q_2 / (4\pi\epsilon_0 r)$ .

Χρησιμοποιώντας το Θεώρημα Virial, το οποίο μας επιτρέπει να συσχετίζουμε τη μέση κινητική ενέργεια  $KE$ , τη μέση δυναμική ενέργεια  $PE$  και τη μέση συνολική ενέργεια  $E$  ενός ηλεκτρονίου σε ένα άτομο ή ηλεκτρόνια και πυρήνες σε ένα μόριο, μέσω δύο απίστευτα απλών σχέσεων:

$$E = KE + PE \text{ και } KE = -1/2 PE$$

εξετάστε τα εξής:

- Υπολογίστε τη συνολική ηλεκτροστατική ενέργεια (PE) όλων των φορτίων όταν είναι διατεταγμένα όπως φαίνεται στο πάνω σχήμα. Είναι αυτή η διαμόρφωση ενεργειακά ευνοϊκή;
- Δεδομένου ότι στο απομονωμένο άτομο  $H$ , η PE είναι  $2 \times (-13,6 \text{ eV})$ , υπολογίστε τη μεταβολή της PE σε σχέση με τα δύο απομονωμένα άτομα  $H$ . Χρησιμοποιώντας το θεώρημα Virial, βρείτε την αλλαγή

στην συνολική ενέργεια και συνεπώς την ενέργεια του ομοιοπολικού δεσμού. Πώς συγκρίνεται αυτό το αποτέλεσμα με την πειραματική τιμή των 4,51 eV;

**3) Δεσμοί Van der Waals:** Η δυναμική ενέργεια ως συνάρτηση της απόστασης  $r$  μεταξύ των δύο ατόμων μπορεί γενικά να μοντελοποιηθεί από την καμπύλη της δυναμικής ενέργειας Lennard-Jones 6-12, δηλαδή:

$$E(r) = -Ar^{-6} + Br^{-12}$$

όπου  $A$  και  $B$  είναι σταθερές.

Κάτω από 24,5 K, το Ne είναι ένα κρυσταλλικό στερεό με δομή FCC. Η ενέργεια μεταξύ των ατομικών αλληλεπιδράσεων ανά άτομο μπορεί να γραφτεί ως:

$$E(r) = -2\varepsilon \left[ 14.45 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 - 12.13 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right] \quad (\text{eV/atom})$$

όπου  $\varepsilon$  και  $\sigma$  είναι σταθερές που εξαρτώνται από την πολικότητα, τη μέση τιμή διπόλου και την έκταση της επικάλυψης των ηλεκτρονίων του πυρήνα. Για το κρυσταλλικό Ne,  $\varepsilon = 3,121 \times 10^{-3}$  eV και  $\sigma = 0,274$  nm.

α) Δείξτε ότι η απόσταση μεταξύ των ατόμων σε ένα κρύσταλλο αδρανούς αερίου στην ισορροπία δίνεται από το  $r_0 = (1,090) \sigma$ . Ποια είναι η απόσταση  $r_0$  στην ισορροπία για τον κρύσταλλο Ne;

β) Βρείτε την ενέργεια δεσμού ανά άτομο στο στερεό Ne.

γ) Υπολογίστε την πυκνότητα του στερεού Ne (ατομική μάζα = 20,18 g / mol).

**4) Κρύσταλλοι BCC και FCC:** α) Το μολυβδαίνιο έχει την κρυσταλλική δομή BCC, έχει πυκνότητα  $10,22 \text{ g cm}^{-3}$  και ατομική μάζα  $95,94 \text{ g mol}^{-1}$ . Ποια είναι η ατομική συγκέντρωση, η σταθερά πλέγματος  $a$  και η ατομική ακτίνα του μολυβδενίου;

β) Ο χρυσός έχει την κρυσταλλική δομή FCC, πυκνότητα  $19,3 \text{ g cm}^{-3}$  και ατομική μάζα  $196,97 \text{ g mol}^{-1}$ . Ποια είναι η ατομική συγκέντρωση, η σταθερά πλέγματος  $a$  και η ατομική ακτίνα του χρυσού;

**5) Κρυσταλλικά επίπεδα και επιφανειακές συγκεντρώσεις:** Το νιόβιο (Nb) έχει κρυσταλλική δομή BCC με σταθερά πλέγματος  $a = 0,3294 \text{ nm}$ . Βρείτε τον αριθμό των ατόμων του Nb ανά  $\text{m}^2$  στα κρυσταλλικά επίπεδα (100), (110) και (111) (δηλ. τις επιφανειακές συγκεντρώσεις του Nb σε αυτά τα κρυσταλλικά επίπεδα). Ποιο κρυσταλλικό επίπεδο έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ατόμων ανά μονάδα επιφάνειας; Μερικές φορές ο αριθμός των ατόμων ανά μονάδα επιφάνειας στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου εκτιμάται χρησιμοποιώντας τη σχέση  $n_{\text{surface}} = n_{\text{bulk}}^{2/3}$  όπου  $n_{\text{bulk}}$  είναι η συγκέντρωση των ατόμων ανά  $\text{m}^3$  (ανά όγκο θεμελιώδης κυψελίδας). Βρείτε την τιμή  $n_{\text{bulk}}$  και συγκρίνετε την τιμή με τις επιφανειακές συγκεντρώσεις και σχολιάστε τη διαφορά. [Σημείωση: Το επίπεδο BCC (111) δεν κόβει το κεντρικό άτομο και το βάρος για κάθε άτομο του επιπέδου (111) είναι 1/6].

**6) Diamond and zinc blende:** Το Si έχει πλέγμα διαμαντιού και το GaAs έχει πλέγμα zinc blende. Λαμβάνοντας υπόψη τις παραμέτρους πλέγματος Si και GaAs,  $a = 0,357 \text{ nm}$  και  $a = 0,357 \text{ nm}$ , αντίστοιχα, και οι ατομικές μάζες των Si, Ga και As ως  $28,08 \text{ g / mol}$ ,  $69,73 \text{ g / mol}$  και  $74,92 \text{ g / mol}$  αντίστοιχα, υπολογίστε την πυκνότητα Si και GaAs. Ποια είναι η ατομική συγκέντρωση (άτομα ανά μονάδα όγκου) σε κάθε κρύσταλλο;