

4.1 Το μόριο του υδρογόνου: Θεωρία δεσμού μοριακών τροχιακών

Ας θεωρήσουμε τι συμβαίνει όταν δύο άτομα, H, συνέρχονται για να σχηματίσουν ένα μόριο H. Αυτό είναι το σύστημα H-H (ή H_2). Θα εξετάσουμε τα ενεργειακά επίπεδα του συστήματος H-H συναρτήσει της διατομικής απόστασης R. Όταν τα άτομα είναι απόλυτα διαχωρισμένα (απέχουν άπειρη απόσταση) τότε κάθε άτομο έχει τα δικά του ενεργειακά επίπεδα, τα οποία ονομάζονται 1s, 2s, 2p, κ.λ.π. Η ενέργεια του ηλεκτρονίου σε κάθε άτομο, σε σχέση με την ενέργεια ενός 'ελεύθερου' ηλεκτρονίου (δηλαδή ενός ηλεκτρονίου που έχει πλήρως αποσπαστεί από τον πυρήνα), είναι -13.6 eV . Η ενέργεια των δύο απομονωμένων ατόμων H ισούται με το διπλάσιο των -13.6 eV .

Καθώς τα άτομα πλησιάζουν μεταξύ τους, τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν, και μεταξύ τους αλλά και με τον άλλο πυρήνα. Προκειμένου να συνάγουμε τις κυματοσυναρτήσεις και την ενέργεια των ηλεκτρονίων στο νέο αυτό σύστημα, πρέπει να υπολογίσουμε πρώτα τη νέα συνάρτηση της δυναμικής ενέργειας των ηλεκτρονίων και στη συνέχεια να λύσουμε την εξίσωση Schrödinger αντικαθιστώντας τη νέα αυτή συνάρτηση της ΔΕ. Η νέα ενέργεια θα είναι μικρότερη και από το διπλάσιο των -13.6 eV . Για το λόγο αυτό, είναι ενεργειακά προτιμότερος ο σχηματισμός του μορίου H_2 .

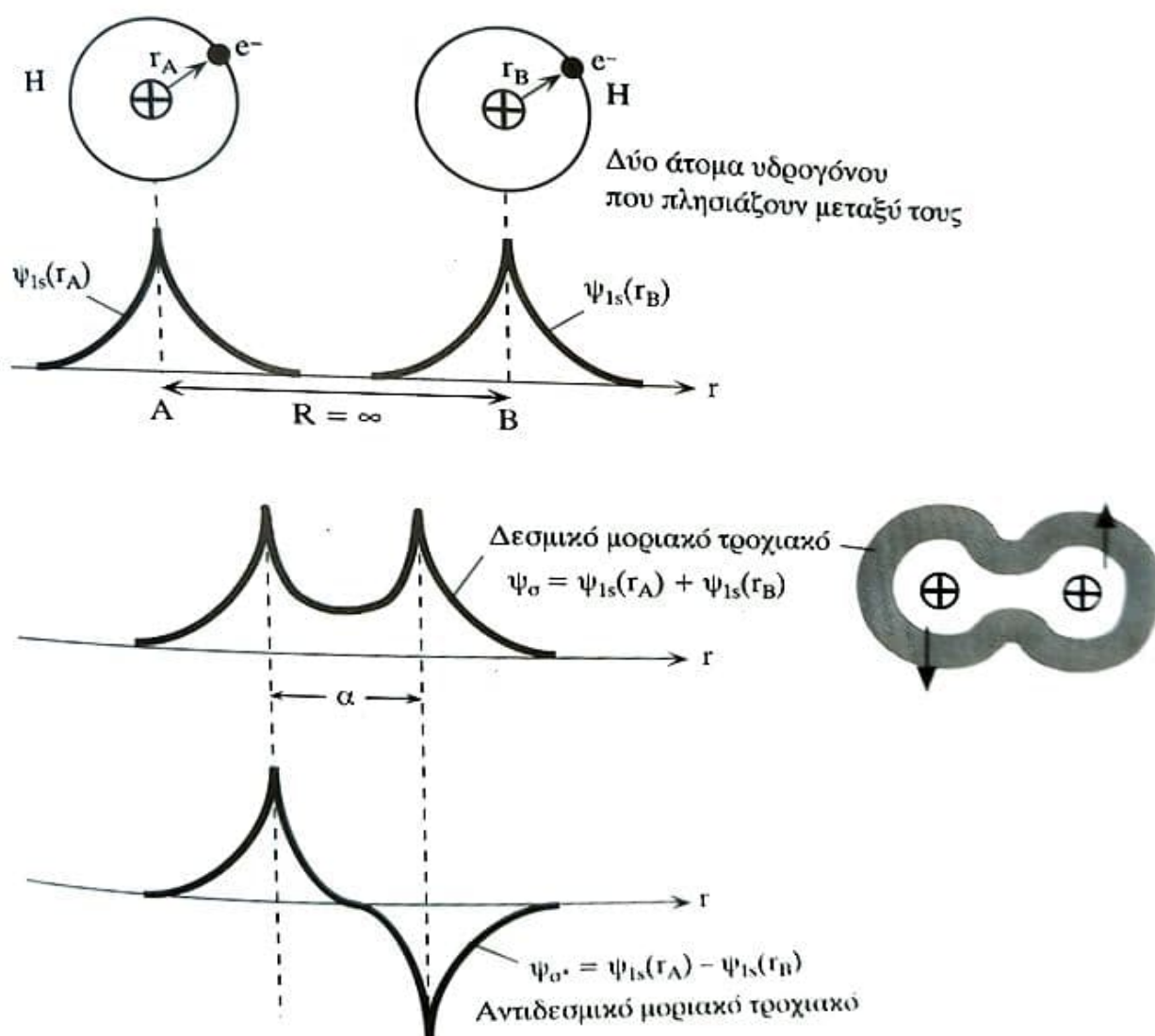
Στο μόριο H_2 , δεν μπορούμε να έχουμε δύο όμοια σύνολα τροχιακών ψ_{1s} . Οι λόγοι για το γεγονός αυτό είναι δύο. Πρώτον, κάτι τέτοιο θα παραβίαζε την αρχή του αποκλεισμού του Pauli, σύμφωνα με την οποία, σε ένα δεδομένο σύστημα ηλεκτρονίων (δηλαδή αυτών που βρίσκονται μέσα στο μόριο του H_2), δεν μπορούν να υπάρχουν δύο σωματίδια με ίδιους κβαντικούς αριθμούς. Όταν τα άτομα ήταν διαχωρισμένα, δεν υπήρχε αυτό το πρόβλημα, γιατί αναφερόμασταν σε δύο ξεχωριστά συστήματα.

Δεύτερον, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.1, καθώς τα άτομα πλησιάζουν μεταξύ τους, οι ατομικές τους κυματοσυναρτήσεις επικαλύπτονται. Η επικάλυψη αυτή δημιουργεί δύο νέες κυματοσυναρτήσεις που αντιστοιχούν σε διαφορετικές ενέργειες και επομένως σε διαφορετικούς κβαντικούς αριθμούς. Όταν οι δύο κυματοσυναρτήσεις επικαλύπτονται, τότε ενδέχεται να συντίθενται προσθετικά (όταν είναι σε συμφωνία φάσης) ή αρνητικά (όταν είναι για παράδειγμα η μία θετική και η άλλη αρνητική). Έτσι, δημιουργούνται δύο μοριακά τροχιακά. Τα τροχιακά αυτά συμβολίζονται με ψ_0 και ψ_a (εικόνα 4.1). Επομένως, δύο από τα μοριακά τροχιακά του συστήματος H-H είναι

$$\psi_{\sigma} = \psi_{1s}(r_A) + \psi_{1s}(r_B) \quad [4.1]$$

$$\psi_{\sigma^*} = \psi_{1s}(r_A) - \psi_{1s}(r_B) \quad [4.2]$$

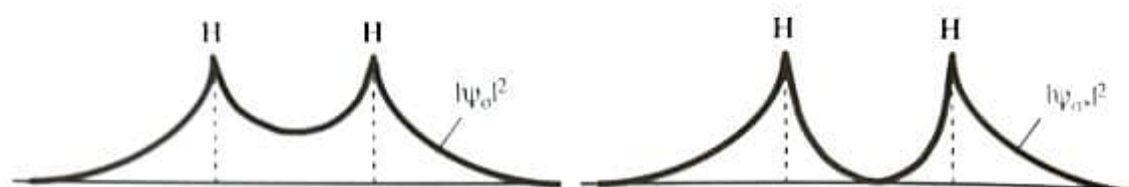
όπου έχουμε συμβολίσει τα δύο άτομα του H ως A και B, ενώ r_A και r_B είναι οι αποστάσεις των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα από τον οποίο προέρχονται. Η μέθοδος που χρησιμοποιήσαμε για να δημιουργήσουμε δύο ξεχωριστά μοριακά τροχιακά ψ_{σ} και ψ_{σ^*} από τον γραμμικό συνδυασμός δύο όμοιων ατομικών τροχιακών ψ_{1s} , ονομάζεται μέθοδος γραμμικού συνδυασμού των ατομικών τροχιακών (LCAO – linear combination of atomic orbitals).



Εικόνα 4.1

Η δημιουργία των μοριακών τροχιακών, του δεσμικού και του αντιδεσμικού τροχιακού (ψ_{σ} και ψ_{σ^*}), που λαμβάνει χώρα όταν δύο άτομα H πλησιάσουν μεταξύ τους. Τα δύο ηλεκτρόνια αποκτούν συμπληρωματικά spin (ζευγαρώνουν τα spin τους) και καταλαμβάνουν το δεσμικό τροχιακό ψ_{σ} .

Το πρώτο από τα δύο μοριακά τροχιακά, το ψ_0 , είναι *συμμετρικό* και έχει αρκετό πλάτος στην περιοχή ανάμεσα στους πυρήνες, ενώ το δεύτερο, το ψ_{0^*} , είναι *αντισυμμετρικό* και έχει έναν κόμβο στην περιοχή μεταξύ των δύο πυρήνων. Στην εικόνα 4.2 φαίνονται οι κατανομές πιθανότητας $|\psi_0|^2$ και $|\psi_{0^*}|^2$ των ηλεκτρονίων.



(α) Η κατανομή πιθανότητας των ηλεκτρονίων για το δεσμικό και για το αντιδεσμικό τροχιακό, ψ_0 και ψ_{0^*} .



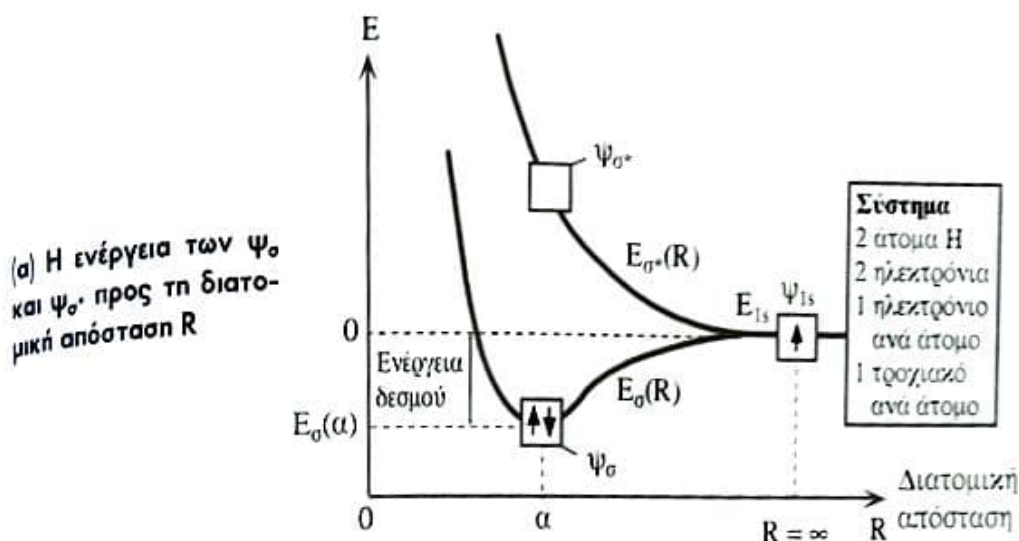
(β) Οι γραμμές αναπαριστούν περιοχές με σταθερή πιθανότητα (οι έντονες γραμμές αντιστοιχούν σε μεγαλύτερη σχετική πιθανότητα).

Εικόνα 4.2

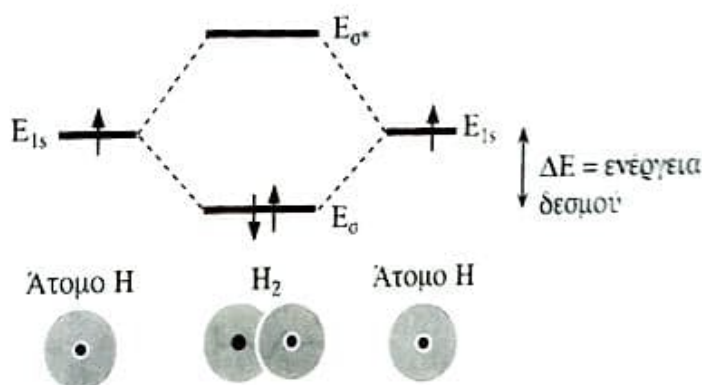
Κατ' αναλογία με τις υδρογονοειδείς κυματοσυναρτήσεις, και αφού το ψ_{0^*} έχει έναν κόμβο, αναμένουμε ότι αυτό θα έχει μεγαλύτερη ενέργεια απ' ότι το τροχιακό ψ_0 και επομένως διαφορετικό ενεργειακό κβαντικό αριθμό. Έτσι, η αρχή του αποκλεισμού του Pauli δεν θα παραβιάζεται. Αναμένουμε επίσης ότι, αφού το τροχιακό ψ_0 αντιστοιχεί σε αρκετά μεγάλη ηλεκτρονική συγκέντρωση στην περιοχή ανάμεσα στους δύο πυρήνες, η ΔE , και επομένως η συνολική ενέργεια για την κυματοσυνάρτηση ψ_{0^*} θα είναι μικρότερη σε σχέση με την ενέργεια της κυματοσυνάρτησης ψ_{0^*} και την ενέργεια των κυματοσυναρτήσεων των διαχωρισμένων ατόμων.

Οι πραγματικές κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων του συστήματος H_2 πρέπει βέβαια να καθοριστούν λύνοντας την εξίσωση Schrödinger. Παρ' όλ' αυτά, θα πρέπει να μοιάζουν με τις κυματοσυναρτήσεις ψ_0 και ψ_{0^*} . Μπορούμε λοιπόν να αντικαταστήσουμε τις ψ_0 και ψ_{0^*} στην εξίσωση Schrödinger χρησιμοποιώντας τη σωστή μορφή για τη δυναμική ενέργεια. Κατ' αυτόν τον τρόπο θα υπολογίσουμε τις ενέργειες E_0 και E_{0^*} για τα τροχιακά ψ_0 και ψ_{0^*} αντίστοιχα, ως συνάρτηση της απόστασης R . Στη συνάρ-

τηση της δυναμικής ενέργειας V του συστήματος H-H συμβάλλει θετικά η αλληλοαπώθηση των ηλεκτρονίων και η αλληλοαπώθηση των πρωτονίων και αρνητικά η έλξη μεταξύ των ηλεκτρονίων και των πρωτονίων.



(β) Σχηματικό διάγραμμα που απεικονίζει τις μεταβολές στην ενέργεια του ηλεκτρονίου καθώς δύο απομονωμένα άτομα, το ένα στην άκρη αριστερά, και το άλλο στην άκρη δεξιά, πλησιάζουν μεταξύ τους και σχηματίζουν ένα μόριο υδρογόνου.



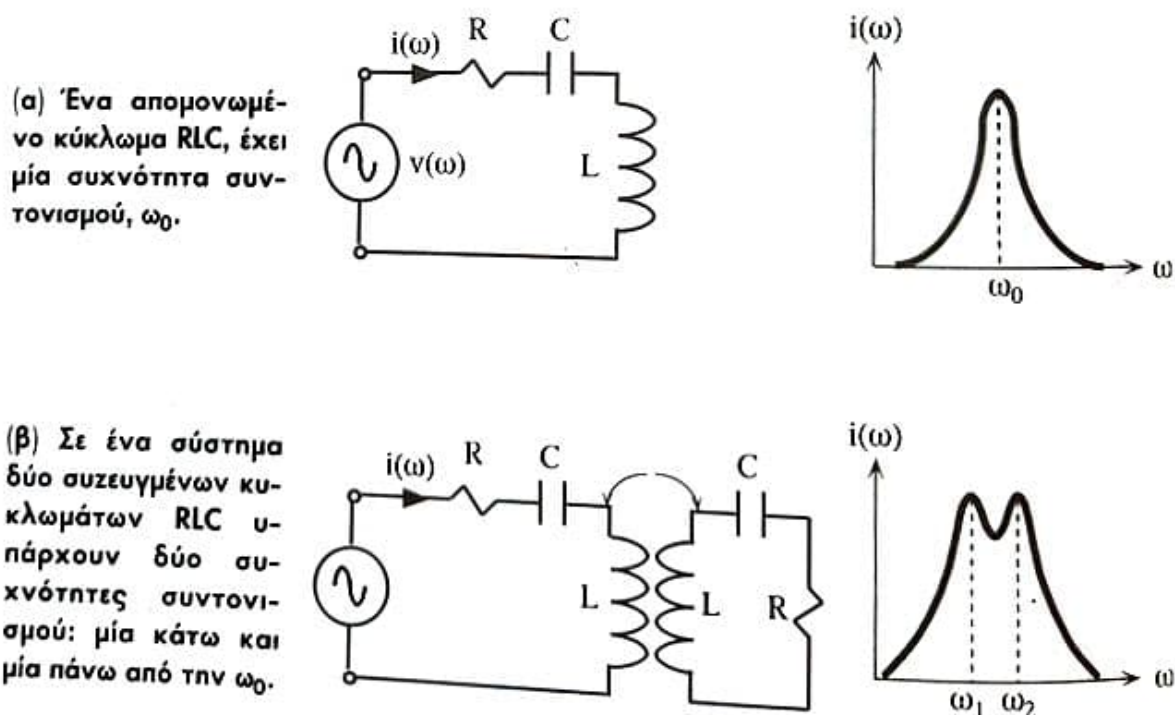
Εικόνα 4.3

Η ενέργεια των ηλεκτρονίων σε ένα σύστημα που αποτελείται από δύο υδρογονοειδή άτομα.

Οι δύο ενέργειες, E_σ και E_{σ^*} , είναι πολύ διαφορετικές. Η E_σ είναι μικρότερη από την E_{1s} ενώ η E_{σ^*} είναι μεγαλύτερη από την E_{1s} (εικόνα 4.3.α). Καθώς η απόσταση R μικραίνει, τα δύο άτομα πλησιάζουν μεταξύ τους, και η ενέργεια του ψ_σ τροχιακού ελαχιστοποιείται για $R = \alpha$. Κάθε τροχιακό μπορεί να περιέχει μέχρι δύο ηλεκτρόνια με ζευγαρωμένα (αντιπαράλληλα) spin. Συνολικά όμως στα δύο άτομα του H υπάρχουν δύο ηλεκτρόνια. Αν αυτά τοποθετηθούν στο ψ_σ τροχιακό και ζευγαρώσουν τα spin τους, τότε η νέα αυτή διευσθέτηση θα είναι ενεργειακά προτιμότερη σε σχέση με τα δύο απομονωμένα άτομα H. Η κατάσταση αυτή αντιστοιχεί στο μόριο του H_2 . Η διαφορά στην ενέργεια, μεταξύ της κατάστασης των

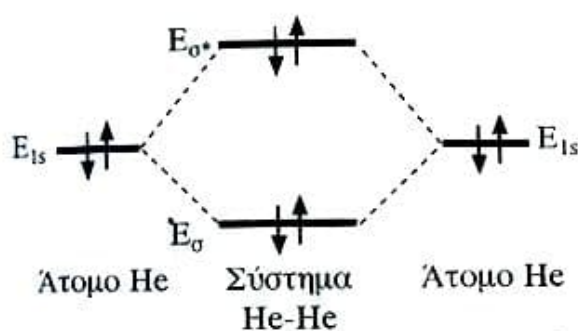
δύο απομονωμένων ατόμων H και την ελάχιστη ενέργεια E_0 στη θέση $R=\alpha$, ονομάζεται ενέργεια δεσμού (εικόνα 4.3.α). Όταν τα δύο ηλεκτρόνια στο μόριο του H_2 καταλαμβάνουν το ψ_0 τροχιακό, τότε η κατανομή της πιθανότητας (και επομένως η κατανομή του αρνητικού φορτίου) είναι τέτοια ώστε η αρνητική ΔE , που προκύπτει από την έλξη των δύο αυτών ηλεκτρονίων από τους δύο πυρήνες, να είναι ισχυρότερη απ' ό,τι η θετική ΔE που προκύπτει από την απώθηση ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου και πρωτονίου-πρωτονίου και από την κινητική ενέργεια των δύο ηλεκτρονίων. Επομένως, το μόριο του H_2 είναι ενεργειακά σταθερό.

Η κυματοσυνάρτηση ψ_0 που αντιστοιχεί στην ελάχιστη ηλεκτρονική ενέργεια ονομάζεται **δεσμικό τροχιακό**, ενώ η ψ_0^* ονομάζεται **αντιδεσμικό τροχιακό**. Όταν δύο άτομα βρίσκονται κοντά, τότε οι δύο όμοιες κυματοσυναρτήσεις συνδιάζονται με δύο τρόπους και δημιουργούνται δύο διαφορετικά μοριακά τροχιακά, το κάθε ένα με διαφορετική ενέργεια. Στην ουσία, ένα ατομικό ενεργειακό επίπεδο, όπως το E_{1s} , χωρίζεται στα δύο και δημιουργούνται τα E_0 και E_0^* . Ο χωρισμός οφείλεται στην αλληλεπίδραση (δηλαδή την επικάλυψη) μεταξύ των ατομικών τροχιακών. Στην εικόνα 4.3.β φαίνεται σχηματικά πως μεταβάλλονται τα ενεργειακά επίπεδα των ηλεκτρονίων καθώς δύο, αρχικά απομονωμένα άτομα H , αλληλεπιδρούν και σχηματίζουν ένα άτομο H_2 .



Εικόνα 4.4

Η διάσπαση του ενεργειακού επιπέδου, που αντιστοιχούσε σε ένα άτομο, όταν σχηματίζεται το μόριο του H_2 , είναι ανάλογη με τη διάσπαση της συχνότητας συντονισμού ενός κυκλώματος RLC, όταν αυτό αλληλεπιδρά με ένα άλλο κύκλωμα RLC. Θεωρείστε το κύκλωμα RLC της εικόνας 4.4.α. Το κύκλωμα διεγείρεται από μία ac πηγή τάσης. Το ρεύμα μεγιστοποιείται στο κύκλωμα στη συχνότητα συντονισμού ω_0 (εικόνα 4.4.α). Όταν δύο όμοια κυκλώματα αλληλεπιδρούν και τροφοδοτούνται από μία ac πηγή τάσης, τότε το ρεύμα μεγιστοποιείται σε δύο συχνότητες, την ω_1 και την ω_2 , εκ των οποίων η πρώτη είναι μικρότερη από την ω_0 ενώ η δεύτερη είναι μεγαλύτερη (εικόνα 4.4.β). Οι δύο κορυφές, στις συχνότητες ω_1 και ω_2 , οφείλονται στην αμοιβαία επαγωγή των δύο κυκλωμάτων. Μπορούμε μέσω αυτής της αναλογίας να καταλάβουμε διαισθητικά τη διάσπαση των ενεργειακών επιπέδων της εικόνας 4.3.α.



Εικόνα 4.5

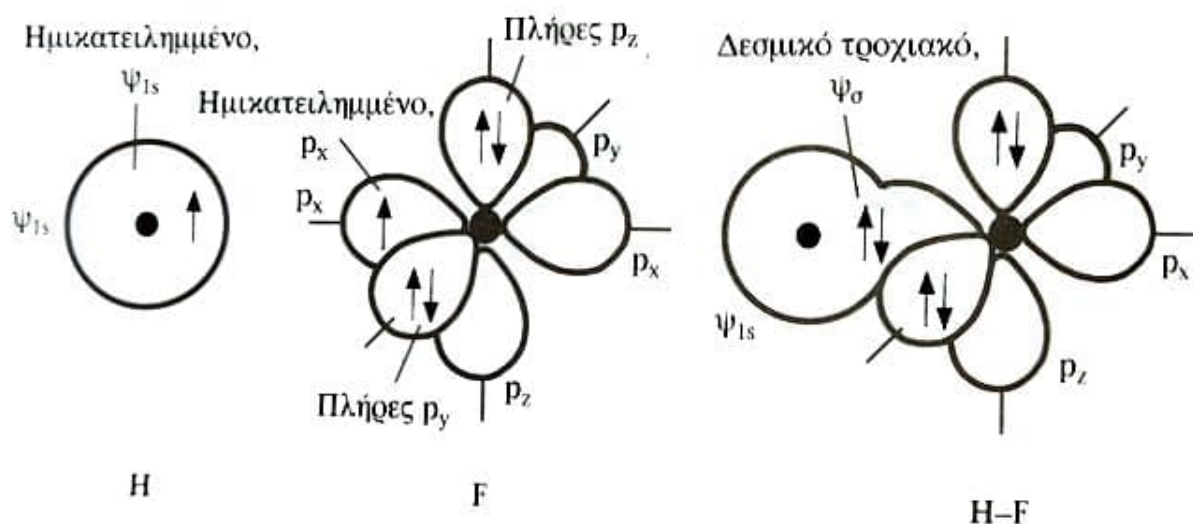
Τα δύο άτομα He έχουν τέσσερα ηλεκτρόνια. Όταν τα άτομα He πλησιάζουν μεταξύ τους, δύο από τα ηλεκτρόνια λαμβάνουν θέση στο επίπεδο E_σ και δύο στο επίπεδο E_{σ^*} . Η συνολική ενέργεια είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια για τα δύο απομονωμένα άτομα He.

Ας θεωρήσουμε τώρα τι συμβαίνει όταν δύο άτομα He πλησιάζουν μεταξύ τους. Θυμηθείτε ότι το τροχιακό 1s καταλαμβάνεται από δύο ζευγαρωμένα ηλεκτρόνια (με αντιπαράλληλο spin) και είναι πλήρως κατειλημμένο. Το ατομικό ενεργειακό επίπεδο 1s θα διασπαστεί και πάλι σε δύο επίπεδα, το E_σ και το E_{σ^*} , που, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.5, αντιστοιχούν στα μοριακά τροχιακά ψ_σ και ψ_{σ^*} . Στο σύστημα He-He όμως υπάρχουν τέσσερα ηλεκτρόνια, επομένως, δύο από αυτά καταλαμβάνουν το τροχιακό ψ_σ και τα άλλα δύο το τροχιακό ψ_{σ^*} . Η συνολική ενέργεια του συστήματος (όπου τα δύο άτομα αλληλεπιδρούν) δεν είναι μικρότερη από τη συνολική ενέργεια των δύο ατόμων χωριστά. Επιπλέον, σύμφωνα με τη συνολική ενέργεια των δύο ατόμων χωριστά. Επιπλέον, σύμφωνα με κβαντομηχανικούς υπολογισμούς, το ενεργειακό επίπεδο του αντιδεσμικού τροχιακού E_{σ^*} είναι περισσότερο μετατοπισμένο προς τα πάνω απ' ότι είναι το δεσμικό τροχιακό μετατοπισμένο προς τα κάτω. Με βάση το γεγονός αυτό, καταλαβαίνουμε ότι μολονότι μπορούμε να τοποθετήσουμε ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο στο E_{σ^*} του H_2 προκειμένου να φτιάξουμε H_2^- , δεν θα μπορούσαμε να φτιάξουμε H_2^{2-} τοποθετώντας δύο ηλεκτρόνια στο επίπεδο E_{σ^*} .

Από το παράδειγμα του He-He έγινε κατανοητό ότι, κατά κανόνα, η επικάλυψη συμπληρωμένων ατομικών τροχιακών καταστάσεων δεν οδηγεί στη δημιουργία δεσμού. Τα συμπληρωμένα τροχιακά μάλιστα αλληλοαπωστώνται, γιατί η επικάλυψή τους έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειας του συστήματος. Για τη δημιουργία δεσμού μεταξύ δύο ατόμων, είναι απαραίτητο να επικαλύπτονται μη συμπληρωμένα τροχιακά, όπως συμβαίνει για παράδειγμα στο μόριο του H_2 .

Παράδειγμα 4.1 Μόριο υδρογόνου με αλογόνο

Γνωρίζουμε ήδη ότι το $1s$ τροχιακό του υδρογόνου είναι κατά το ήμισυ συμπληρωμένο και για το λόγο αυτό μπορεί να λάβει μέρος σε δεσμούς με άλλα άτομα. Η δομή του ατόμου του F είναι $1s^2 2s^2 2p^5$. Δύο από τα p τροχιακά του είναι συμπληρωμένα ενώ ένα p τροχιακό, το p_x , είναι κατά το ήμισυ συμπληρωμένο. Επομένως, μόνο το p_x τροχιακό μπορεί να λάβει μέρος στην ένωση με άλλα άτομα. Στην εικόνα 4.6

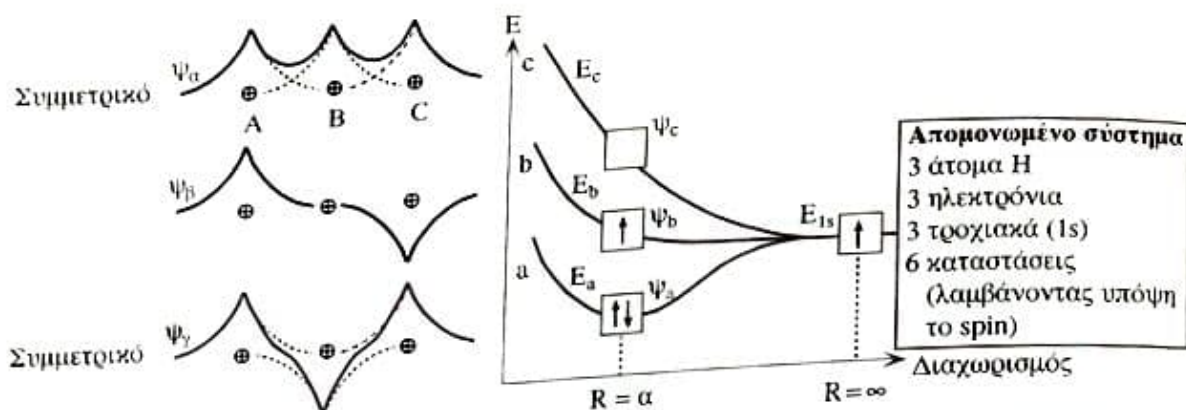


Εικόνα 4.6

Το H έχει ένα ημικατελημμένο ψ_{1s} τροχιακό.

Το F έχει ένα ημικατελημμένο p_x τροχιακό αλλά πλήρη p_y και p_z τροχιακά. Η επικάλυψη των τροχιακών ψ_{1s} και p_x έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός δεσμικού και ενός αντιδεσμικού τροχιακού. Τα δύο ηλεκτρόνια λαμβάνουν θέσεις στο δεσμικό τροχιακό και έτσι σχηματίζεται ένας ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ του H και του F.

φαίνονται τα ατομικά τροχιακά του H και του F. Όταν ένα άτομο H και ένα άτομο F βρίσκονται σε τέτοια απόσταση ώστε να σχηματίσουν ένα μόριο HF, το ψ_{1s} τροχιακό του H επικαλύπτεται με το p_x τροχιακό του F. Υπάρχουν δύο πιθανότητες για το τι θα συμβεί. Είναι δυνατόν πρώτον, το ψ_{1s} και το p_x να βρίσκονται σε συμφωνία φάσης (να είναι δηλαδή ή και τα δύο αρνητικά ή και τα δύο θετικά), και να δημιουργηθεί το ψ_{σ} τροχιακό το οποίο δεν έχει κόμβο μεταξύ των ατόμων H και F (εικόνα 4.6). Η άλλη περίπτωση είναι τα δύο τροχιακά να βρίσκονται σε αντίθετη φάση (το ένα θετικό και το άλλο αρνητικό). Έτσι το τροχιακό ψ_{σ^*} που



(α) Τρία μοριακά τροχιακά που προέκυψαν από τρεις διαφορετικούς τρόπους υπέρθεσης των τριών ατομικών τροχιακών ψ_1 .

(β) Η ενέργεια των τριών μοριακών τροχιακών, που ονομάζονται α, β και γ, σε ένα σύστημα τριών ατόμων Η.

Εικόνα 4.7

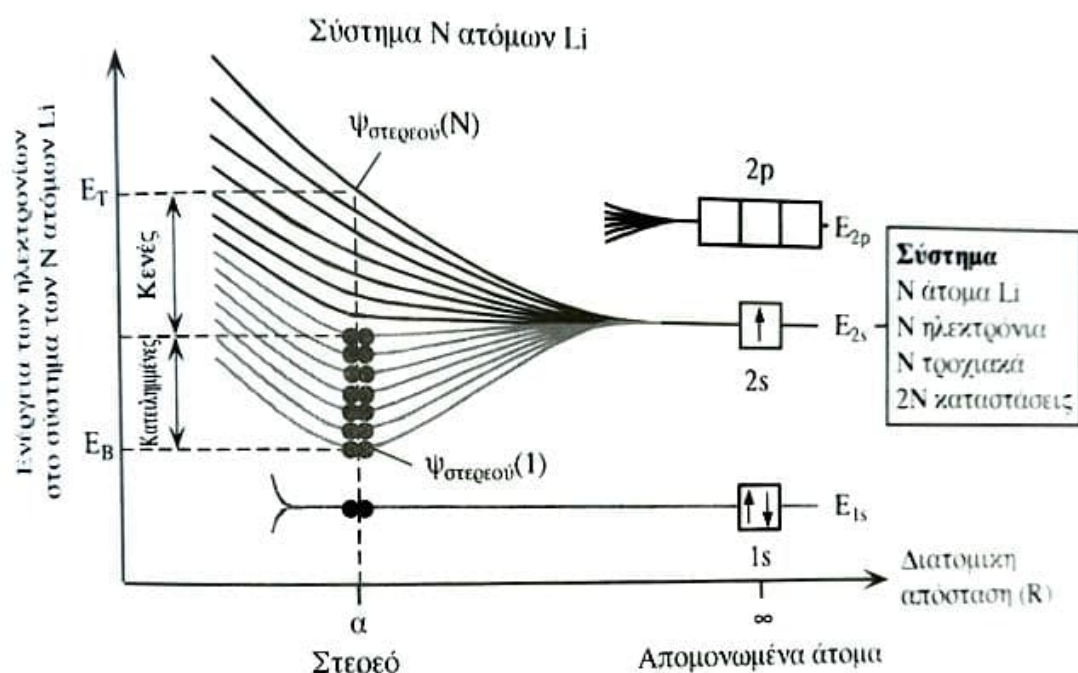
απώθηση μεταξύ των πρωτονίων). Είναι φανερό ότι αφού τα τροχιακά ψ_a , ψ_b και ψ_c διαφέρουν, θα διαφέρουν επίσης και οι ενέργειές τους E_a , E_b και E_c . Επομένως, το ενεργειακό επίπεδο $1s$ διασπάται και δημιουργούνται τρία ξεχωριστά επίπεδα, τα οποία αντιστοιχούν στα τροχιακά ψ_a , ψ_b και ψ_c (εικόνα 4.7.β). Κατ' αναλογία με τις κυματοσυναρτήσεις του ηλεκτρονίου στο άτομο του Η, μπορούμε να υποθέσουμε ότι η μοριακή κυματοσυνάρτηση με τους περισσότερους κόμβους θα αντιστοιχεί και στην μεγαλύτερη ενέργεια. Επομένως, η ενέργεια E_a του ψ_a θα είναι η μικρότερη, στη συνέχεια θα βρίσκεται η ενέργεια E_b του ψ_b και, τέλος, η ενέργεια E_c του ψ_c θα είναι η μεγαλύτερη από τις τρεις (εικόνα 4.7.β). Στο σύστημα των τριών ατόμων υδρογόνου υπάρχουν τρία ηλεκτρόνια. Τα πρώτα δύο ζευγαρώνουν τα spin τους (αποκτούν αντιπαράλληλα spin) και λαμβάνουν θέση στο τροχιακό ψ_a με ενέργεια E_a . Το τρίτο ηλεκτρόνιο τοποθετείται στο τροχιακό ψ_b με ενέργεια E_b . Συγκρίνοντας τις εικόνες 4.7 και 4.3, παρατηρούμε ότι, μπορεί μεν το H_2 και το H_3 να έχουν αμφότερα δύο ηλεκτρόνια στο χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο, το H_3 όμως έχει και ένα ηλεκτρόνιο σε υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο (το E_b). Λόγω αυτού του γεγονότος η συνολική ενέργεια του ατόμου αυτού είναι μεγαλύτερη. Για αυτό το λόγο το μόριο H_3 είναι πιο ασταθές σε σχέση με το μόριο H_2 .²

Ας θεωρήσουμε τώρα το σχηματισμό ενός στερεού. Έστω ότι συγκεντρώνονται άτομα Li (λίθιο) προκειμένου να σχηματιστεί μεταλλικό λίθιο. Τα άτομα βρίσκονται αρχικά σε άπειρη απόσταση μεταξύ τους. Η ηλεκτρονική δομή του λιθίου είναι $1s^2 2s^1$, μοιάζει δηλαδή με τη δομή του ατόμου του υδρογόνου, αφού η K στιβάδα είναι συμπληρωμένη και το τρίτο

² Για μια εξαιρετική συζήτηση επί αυτού του ζητήματος δες G. Pimentel και R. Spratley, Understanding Chemistry, San Francisco: Holden Day, Inc., 1972, σελ. 682-687.

ηλεκτρόνιο βρίσκεται μόνο του στο τροχιακό $2s$.

Στηριζόμενοι σε όσα έχουμε ήδη πει, υποθέτουμε ότι τα ατομικά ενεργειακά επίπεδα διασπώνται και δημιουργούνται N διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα. Η υποστιβάδα $1s$ δεν θα επηρεαστεί από τις διατομικές αλληλεπιδράσεις, αφού, είναι πλήρης και βρίσκεται κοντά στον πυρήνα. Επομένως ο βαθμός διάσπασης της υποστιβάδας αυτής θα είναι αμελητέος. Για τον λόγο αυτό, αφού δηλαδή τα ηλεκτρόνια της στιβάδας $1s$ θα παραμείνουν κοντά στον πυρήνα του ατόμου στο οποίο ανήκουν, δεν θα τα λάβουμε υπόψη μας κατά το σχηματισμό του στερεού.



Εικόνα 4.8

Η δημιουργία της ενεργειακής ζώνης $2s$ από τα τροχιακά $2s$. Η ζώνη δημιουργείται όταν N άτομα Li πλησιάζουν μεταξύ τους και σχηματίζουν το στερεό Li . Υπάρχουν N ηλεκτρόνια $2s$ και $2N$ καταστάσεις σε ολόκληρο το στερεό. Επομένως, η ζώνη $2s$ είναι μόνο κατά το ήμισυ κατειλημμένη. Το ατομικό τροχιακό $1s$ βρίσκεται κοντά στον πυρήνα του Li και παραμένει ανεπηρέαστο στο στερεό. Έτσι, κάθε άτομο Li έχει μία συμπληρωμένη στιβάδα K (ένα πλήρες τροχιακό $1s$).

Σε ένα σύστημα N απομονωμένων ατόμων λιθίου, υπάρχουν N ηλεκτρόνια σε N διαφορετικά ψ_{2s} τροχιακά με ενέργεια E_{2s} (εικόνα 4.8). (Η απόσταση ανάμεσα στα N διαφορετικά αυτά ηλεκτρόνια θεωρείται άπειρη). Ας υποθέσουμε ότι ο αριθμός N είναι πολύ μεγάλος ($\sim 10^{23}$). Καθώς τα N άτομα πλησιάζουν μεταξύ τους για να δημιουργήσουν το στερεό, το ενεργειακό επίπεδο E_{2s} διασπάται και δημιουργούνται N διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα. Το μέγιστο ενεργειακό πλάτος της διάσπασης εξαρτάται από την ελάχιστη διατομική απόσταση a στο στερεό (εικόνα 4.3.α). Τα άτομα που απέχουν απόσταση μεγαλύτερη από $R = a$ έχουν ως αποτέ-

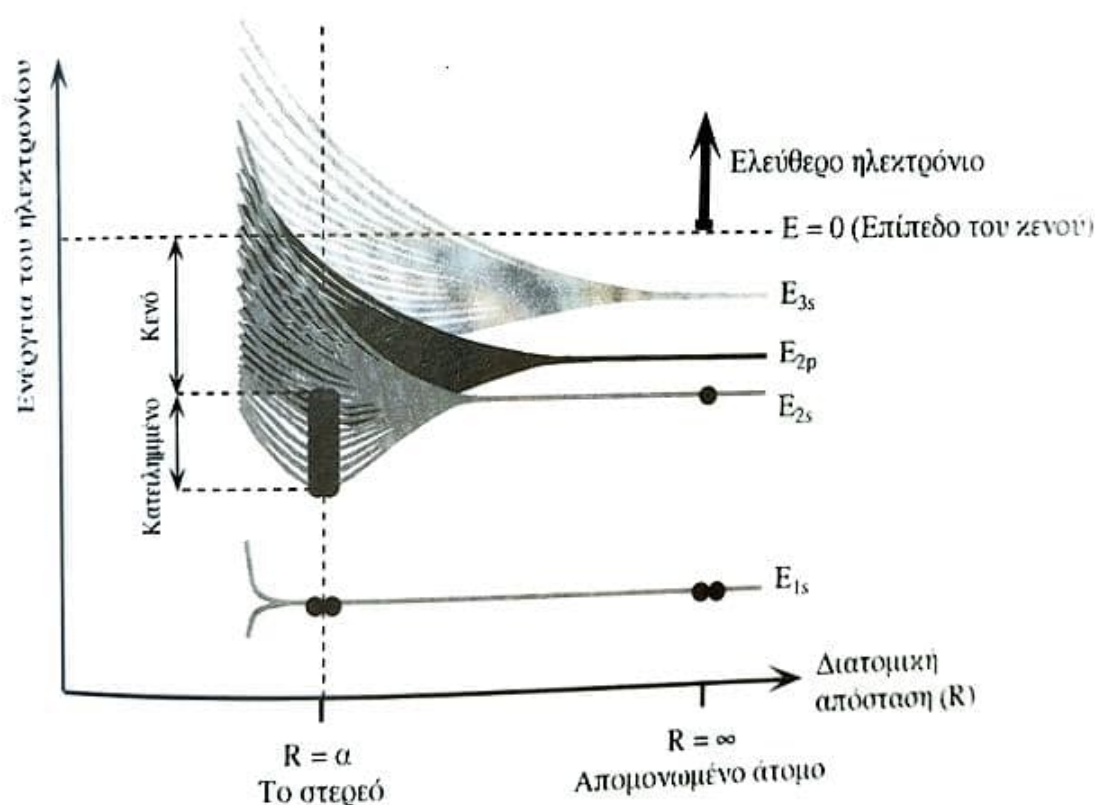
λεσμο ενεργειακή διάσπαση με μικρότερη απόσταση ανάμεσα στα ενεργειακά επίπεδα. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των N σε αριθμό ψ_{2s} τροχιακών προκαλεί την τελική διάσπαση των N ενεργειακών επιπέδων. Τα μεγέθη E_B και E_T καθορίζονται από την απόσταση a μεταξύ των πλησιέστερων γειτονικών ατόμων. Είναι προφανές ότι, όταν το N είναι πολύ μεγάλο, ο ενεργειακός διαχωρισμός μεταξύ δύο διαδοχικών ενεργειακών επιπέδων είναι πάρα πολύ μικρός. Είναι στην πραγματικότητα απειροστικά μικρός και όχι όπως απεικονίζεται για λόγους ευκρίνειας στην εικόνα 4.8.

Θυμηθείτε ότι κάθε ενεργειακό επίπεδο E_i στο μεταλλικό Li , από αυτά που φαίνονται στην εικόνα 4.8, αντιστοιχεί στην ενέργεια μίας ηλεκτρονικής κυματοσυνάρτησης $\psi_{\sigma\tau\epsilon\rho\epsilon\upsilon\omicron}(i)$ του στερεού, όπου $\psi_{\sigma\tau\epsilon\rho\epsilon\upsilon\omicron}(i)$ είναι ένας συγκεκριμένος συνδυασμός των N ατομικών κυματοσυναρτήσεων ψ_{2s} . Αφού η υπέρθεση μπορεί να γίνει προσθετικά ή αφαιρετικά, έπεται ότι θα υπάρχουν N διαφορετικοί τρόποι για να συνδυαστούν οι N ατομικές κυματοσυναρτήσεις ψ_{2s} . Το γεγονός αυτό φαίνεται στις εξισώσεις 4.3.α μέχρι γ καθώς και στις εικόνες 4.7.α και β. Όταν και τα N ψ_{2s} υπερτίθενται εν φάσει, τότε η κυματοσυνάρτηση που δημιουργείται $\psi_{\sigma\tau\epsilon\rho\epsilon\upsilon\omicron}(1)$ είναι σαν την ψ_A της εξίσωσης 4.3.α, και έχει την ελάχιστη ενέργεια. Όταν, από την άλλη μεριά, τα N ψ_{2s} υπερτίθενται έχοντας εναλλασσόμενες φάσεις, $- + - + \dots$, τότε η κυματοσυνάρτηση που δημιουργείται $\psi_{\sigma\tau\epsilon\rho\epsilon\upsilon\omicron}(N)$ είναι σαν την ψ_C και έχει τη μέγιστη ενέργεια. Άλλοι συνδυασμοί των ψ_{2s} έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία τροχιακών με ενέργεια ανάμεσα στην E_B και την E_T .

Το μοναδικό λοιπόν $2s$ ενεργειακό επίπεδο E_{2s} , διασπάται και δημιουργεί N ($\sim 10^{23}$) ξεχωριστά ενεργειακά επίπεδα που απέχουν ελάχιστα μεταξύ τους, και τα οποία για αυτό το λόγο δημιουργούν μία **ενεργειακή ζώνη** (εικόνα 4.8). Επομένως υπάρχουν N ξεχωριστά ενεργειακά επίπεδα, κάθε ένα από τα οποία μπορεί να περιέχει μέχρι δύο ηλεκτρόνια με αντίθετα spin. Τα N ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν λοιπόν όλα τα επίπεδα μέχρι το επίπεδο $N/2$ συμπεριλαμβανομένου και αυτού. Η ζώνη είναι λοιπόν κατά το ήμισυ κατειλημμένη. Δεν εννοούμε βέβαια ότι η ζώνη είναι κατειλημμένη μέχρι το σημείο που αντιστοιχεί ακριβώς στη μισή ενέργεια. Τα ενεργειακά επίπεδα δεν κατανέμονται ομοιόμορφα από την ενέργεια E_B μέχρι την E_T . Όταν λέμε λοιπόν ότι η ενεργειακή ζώνη είναι κατά το ήμισυ κατειλημμένη εννοούμε ότι οι μισές ενεργειακές καταστάσεις της ζώνης είναι κατειλημμένες, μάλιστα ξεκινώντας από αυτές με την ελάχιστη ενέργεια και ανεβαίνοντας προς τα πάνω.

Εξ ενός κατά το ήμισυ κατειλημμένου ενεργειακού επιπέδου, του $2s$, έχει δημιουργηθεί μία κατά το ήμισυ κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη. Ονομάζουμε την ενεργειακή ζώνη που έχει δημιουργηθεί από τη διάσπαση του ενεργειακού επιπέδου $2s$, **ζώνη $2s$** . Κατ' αναλογία, μπορούμε να πούμε ότι

αφού όλα τα ατομικά ενεργειακά επίπεδα $1s$ είναι πλήρως κατειλημμένα, πλήρως κατειλημμένη θα είναι και η ζώνη $1s$ που δημιουργείται από τη διάσπαση αυτών των επιπέδων. Μπορούμε να αποκτήσουμε μια εικόνα για το πόσο κοντά είναι μεταξύ τους τα ενεργειακά επίπεδα στη ζώνη $2s$ αν σκεφτούμε ότι η απόσταση μεταξύ της κορυφής και της βάσης της ζώνης ($E_B - E_T$) είναι της τάξης των 10 eV , αλλά και ότι αφού υπάρχουν περίπου 10^{23} άτομα, θα υπάρχουν 10^{23} ενεργειακά επίπεδα μεταξύ των ενεργειών E_B και E_T . Επομένως μπορούμε να θεωρήσουμε ότι τα ενεργειακά επίπεδα απέχουν απειροστική απόσταση μεταξύ τους και δημιουργείται έτσι ένα συνεχές φάσμα ενεργειακών επιπέδων.

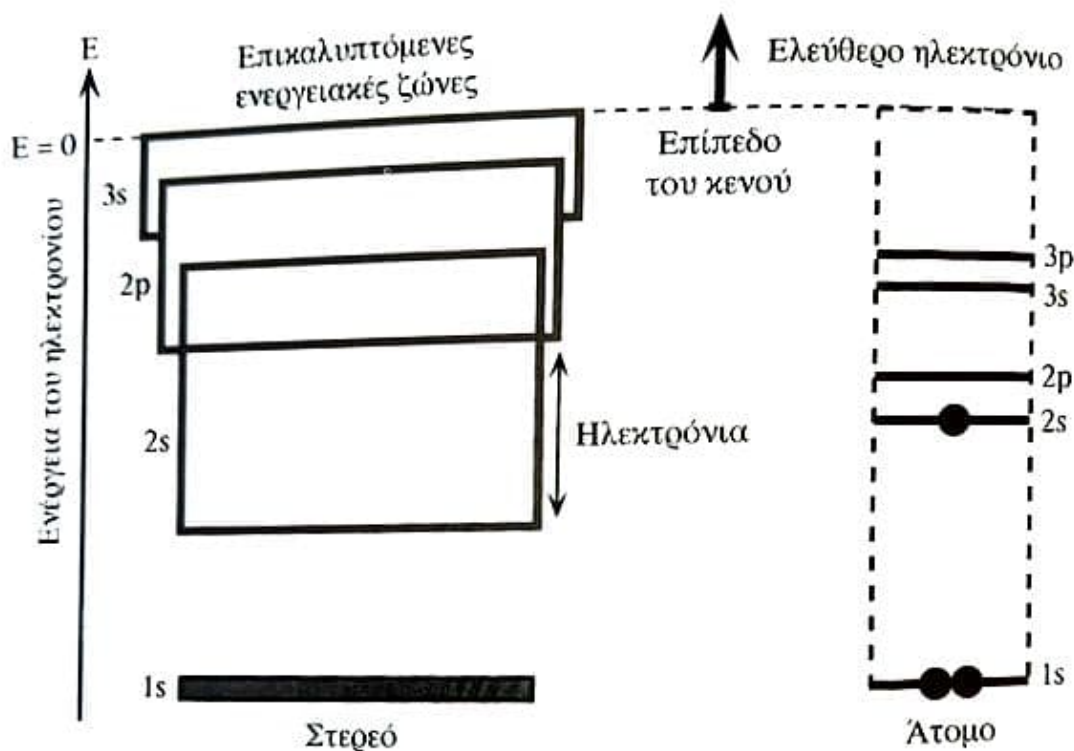


Εικόνα 4.9

Καθώς τα άτομα Li πλησιάζουν από αρχικά άπειρη απόσταση, τα ατομικά τροχιακά επικαλύπτονται και δημιουργούν ζώνες. Πρώτα συμβαίνει η επικάλυψη των εξωτερικών τροχιακών. Τα τροχιακά $3s$ δημιουργούν τη ζώνη $3s$, τα τροχιακά $2p$ τη ζώνη $2p$ κ.ο.κ. Οι διάφορες ζώνες επικαλύπτονται και δημιουργούν μία μοναδική ζώνη εντός της οποίας η ενέργεια είναι σχεδόν συνεχής.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.9, το ενεργειακό επίπεδο $2p$, καθώς και όλα τα ανώτερα ενεργειακά επίπεδα (π.χ. το $3s$) διασπώνται επίσης και σχηματίζουν πολλά ενεργειακά επίπεδα. Πολλά από αυτά τα ενεργειακά επίπεδα επικαλύπτονται με τη ζώνη $2s$. Κατ' αυτόν τον τρόπο, δημιουργούνται νέα ενεργειακά επίπεδα στα οποία εκτείνεται η ζώνη $2s$ (εικόνα

4.10). Η εικόνα 4.10 έχει σχεδιαστεί όπως αναπαριστώνται συχνά οι ενεργειακές ζώνες των μετάλλων. Ο κατακόρυφος άξονας αντιστοιχεί στην ενέργεια του ηλεκτρονίου. Η κορυφή της ζώνης 2s, η οποία είναι κατά το ήμισυ κατειλημμένη, επικαλύπτεται με το κάτω μέρος της ζώνης 2p, η οποία με τη σειρά της επικαλύπτεται κατά ένα μέρος με τη ζώνη 3s. Δημιουργείται λοιπόν μία ζώνη ενεργειών η οποία εκτείνεται από τη βάση της ζώνης 2s μέχρι την ενέργεια στο κενό (εικόνα 4.11). Ενδεχομένως αναρωτηθήκατε τι συνέβη με τις ζώνες 3d, 4s κ.λ.π. Οι ενέργειες αυτών των ζωνών (καθώς και η κορυφή της ζώνης 3s) έχουν στα στερεά ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια στο κενό. Ένα ηλεκτρόνιο λοιπόν που έχει τόση ενέργεια είναι ελεύθερο και βρίσκεται μακριά από το στερεό, και για αυτό το λόγο δεν λαμβάνει θέση σε ένα από αυτά τα ενεργειακά επίπεδα.



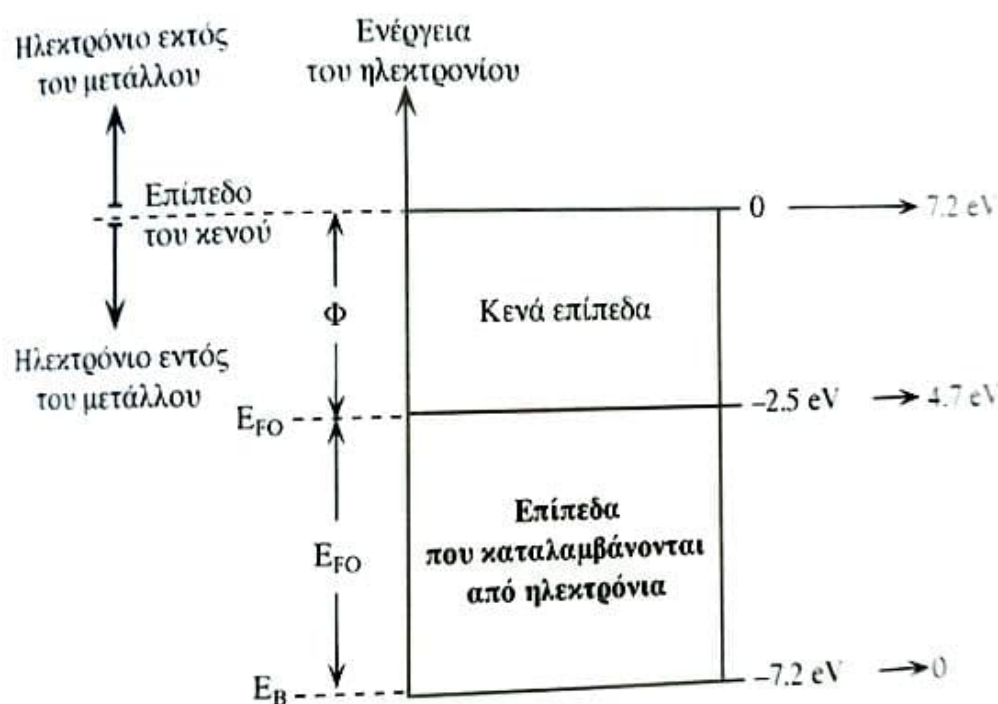
Εικόνα 4.10

Σε ένα μέταλλο, οι ενεργειακές ζώνες επικαλύπτονται και δημιουργούν μία και μοναδική ενεργειακή ζώνη, η οποία είναι μόνο μερικώς κατειλημμένη από ηλεκτρόνια. Υπάρχουν καταστάσεις με ενέργειες μέχρι το επίπεδο του κενού. Στο σημείο αυτό το ηλεκτρόνιο είναι ελεύθερο.

Σε θερμοκρασία απολύτου μηδενός, η θερμική ενέργεια δεν επαρκεί ώστε να διεγερθούν τα ηλεκτρόνια σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Για το λόγο αυτό, όλα τα ηλεκτρόνια ζευγαρώνουν τα spin τους και καταλαμβάνουν ανά δύο τα ενεργειακά επίπεδα που αντιστοιχούν σε ενέργεια από E_B μέχρι μία ενέργεια E_{F0} (εικόνα 4.11). Το ενεργειακό επίπεδο με ener-

ργία E_{F0} ονομάζεται ενέργεια Fermi. Η ενέργεια Fermi είναι η μέγιστη ενέργεια που έχουν τα ηλεκτρόνια στο απόλυτο μηδέν. Η ενέργεια Fermi είναι διαφορετική για κάθε μέταλλο. Για παράδειγμα, η ενέργεια Fermi του αργύρου είναι περίπου 4.7 eV, ενώ του υδραργύρου είναι περίπου 10.4 eV. Η ενέργεια Fermi του υδραργύρου είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που απαιτείται για να ξεφύγει ένα ηλεκτρόνιο από τον υδραργύρο (5.1 eV), οπότε ο υδραργύρος είναι μέταλλο. Η ενέργεια Fermi του αργύρου είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που απαιτείται για να ξεφύγει ένα ηλεκτρόνιο από τον αργή (4.7 eV > 4.7 eV), οπότε ο αργή είναι μέταλλο. Η ενέργεια Fermi του αργή είναι ίση με την ενέργεια που απαιτείται για να ξεφύγει ένα ηλεκτρόνιο από τον αργή (4.7 eV = 4.7 eV), οπότε ο αργή είναι ημιαγωγός. Η ενέργεια Fermi του αργή είναι μικρότερη από την ενέργεια που απαιτείται για να ξεφύγει ένα ηλεκτρόνιο από τον αργή (4.7 eV < 4.7 eV), οπότε ο αργή είναι ημιαγωγός.

για E_{F0} ονομάζεται επίπεδο Fermi στους 0 K. Η τιμή της ενέργειας του επιπέδου Fermi καθορίζεται από την ενέργεια αναφοράς που έχουμε επιλέξει. Αν για παράδειγμα θεωρούμε ότι το επίπεδο του κενού αντιστοιχεί σε ενέργεια 0, τότε η E_{F0} για το λίθιο ισούται με -2.5 eV. Συνήθως μετράμε το επίπεδο Fermi σε σχέση με τη βάση της ζώνης. Στην περίπτωση αυτή ονομάζεται απλά ενέργεια Fermi και συμβολίζεται E_F . Για το λίθιο η ενέργεια Fermi σε σχέση με τη βάση ζώνης είναι $E_F = 4.7$ eV. Όπως θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο, το επίπεδο Fermi έχει πολύ μεγάλη σημασία.



Εικόνα 4.11

Ενδεικτικό ενεργειακό διάγραμμα ενός μετάλλου

Όλα τα ηλεκτρόνια σθένους βρίσκονται σε μία ενεργειακή ζώνη, την οποία καταλαμβάνουν κατά ένα μέρος. Η κορυφή της ζώνης είναι το επίπεδο του κενού, όπου το ηλεκτρόνιο δεν δεσμεύεται πλέον από το στερεό ($\Delta E = 0$).

Σε θερμοκρασία απόλυτου μηδενός, όλα τα ενεργειακά επίπεδα μέχρι το επίπεδο Fermi είναι κατειλημμένα. Η ενέργεια που απαιτείται για να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο από το επίπεδο Fermi στο επίπεδο του κενού, η ενέργεια που απαιτείται δηλαδή για να εξέλθει το ηλεκτρόνιο από το μέταλλο, ονομάζεται **έργο εξόδου** Φ του μετάλλου. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, ορισμένα ηλεκτρόνια διεγείρονται και μεταβαίνουν σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Για να καθορίσουμε την πιθανότητα που υπάρχει να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε ένα ενεργειακό επίπεδο E , πρέπει να γνωρίζουμε την 'στατιστική των σωματιδίων'. Το ελισθημονικό αυτό πεδίο είναι απαραίτητο για να κατανοήσουμε τη λειτουργία των ηλεκτρονικών διατάξεων.

ων. Στους 0 K, η πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε ένα ενεργειακό επίπεδο $E < E_{\text{F0}}$ είναι μονάδα, ενώ αν το ενεργειακό επίπεδο $E > E_{\text{F0}}$ η πιθανότητα είναι μηδέν. Στον πίνακα 4.1 αναγράφεται η ενέργεια Fermi και το έργο εξόδου ορισμένων μετάλλων.

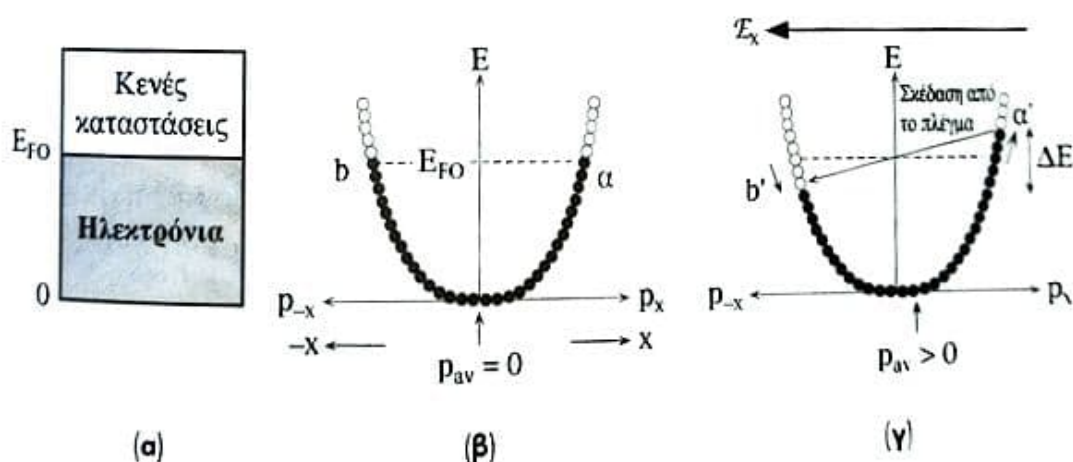
Πίνακας 4.1 Έργο εξόδου και ενέργεια Fermi ορισμένων μετάλλων

	Μέταλλο							
	Ag	Al	Au	Cs	Cu	Li	Mg	Na
$\Phi(\text{eV})$	4.26	4.28	5.1	2.14	4.65	2.3	3.7	2.75
$E_{\text{F0}}(\text{eV})$	5.5	11.7	5.5	1.58	7.0	4.7	7.1	3.2

Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε μία ενεργειακή ζώνη του μετάλλου είναι τα ηλεκτρόνια σθένους του μετάλλου (που συνδέονται με τους πυρήνες με χαλαρούς δεσμούς) τα οποία γίνονται ελεύθερα στον κρύσταλλο και σχηματίζουν το **ηλεκτρονικό νέφος**. Είναι εξαιτίας αυτού του ηλεκτρονικού νέφους που συνδέονται τα μεταλλικά ιόντα μεταξύ τους και σχηματίζεται η κρυσταλλική δομή. Στην ύπαρξη δηλαδή του ηλεκτρονικού νέφους οφείλεται ο μεταλλικός δεσμός. Η διαισθητική αυτή ερμηνεία απεικονίζεται στην εικόνα 4.9. Όταν το στερεό Li αποτελείται από N άτομα, τότε N ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα, από το πρώτο μέχρι το $N/2$ επίπεδο. Αφού λοιπόν τα N ηλεκτρόνια του στερεού λιθίου καταλαμβάνουν τα χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα, η ενέργεια του συστήματος των N ατόμων Li θα είναι, σύμφωνα με την εικόνα 4.9, πολύ μικρότερη από την ενέργεια των N απομονωμένων ατόμων Li. Πρέπει επίσης να υπογραμμίσουμε ότι τα ηλεκτρόνια μέσα σε μία ζώνη δεν ανήκουν συγκεκριμένα σε ένα άτομο αλλά θεωρούμε ότι ανήκουν σε όλο το στερεό. Δεν μπορούμε δηλαδή να προσδιορίσουμε το άτομο στο οποίο ανήκει ένα ηλεκτρόνιο της ενεργειακής ζώνης 2s. Όλα τα ηλεκτρόνια της ενεργειακής ζώνης 2s συναποτελούν ένα ηλεκτρονικό νέφος και οι ενέργειές τους βρίσκονται απαραίτητα εντός του εύρους τιμών που ορίζεται από την ενεργειακή ζώνη. Τα ηλεκτρόνια αυτά βρίσκονται σε διαρκή κίνηση μέσα στο μέταλλο. Με κβαντομηχανικούς όρους θα λέγαμε ότι οι κυματοσυναρτήσεις τους θα πρέπει να είναι του τύπου του οδεύοντος κύματος και όχι του τύπου του εντοπισμένου ηλεκτρονίου (όπως είναι για παράδειγμα η ψ_{n,l,m_l} του ατόμου του υδρογόνου). Μπορούμε να αναπαραστήσουμε κάθε ηλεκτρόνιο με ένα κυματάνασμα k . Έτσι η ορμή του θα ισούται με $\hbar k$.

4.2.2 Ιδιότητες των ηλεκτρονίων σε μία ενεργειακή ζώνη

Αφού τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε έναν κρύσταλλο είναι ελεύθερα, η ενέργειά τους θα είναι αμιγώς ΚΕ. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα της εικόνας 4.12.α, τα ηλεκτρόνια αυτά καταλαμβάνουν όλες τις ενεργειακές στάθμες μέχρι τη στάθμη E_{F0} . Η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σε ένα άτομο αυξάνεται όταν αυξάνεται η ορμή του p και τα δύο μεγέθη συνδέονται με τη σχέση $E = p^2/2m$. Στην εικόνα 4.12.β απεικονίζεται η σχέση της ενέργειας και της ορμής ενός ηλεκτρονίου για έναν υποθετικό μονοδιάστατο κρύσταλλο. Ενδεχόμενη αύξηση της ορμής προκαλεί αύξηση της ενέργειας είτε το ηλεκτρόνιο κινείται προς τα αριστερά είτε προς τα δεξιά. Τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν όλες τις τιμές της ορμής μέχρι την τιμή που αντιστοιχεί σε ενέργεια E_{F0} . Για κάθε ένα ηλεκτρόνιο που κινείται προς τα δεξιά (όπως το α για παράδειγμα) θα υπάρχει ένα ηλεκτρόνιο (π.χ. το β) που θα έχει την ίδια ενέργεια και που θα κινείται προς την αντίθετη κατεύθυνση έχοντας το ίδιο μέτρο στην ορμή του. Επομένως, η συνολική ορμή θα είναι μηδενική και δεν θα υπάρχει ρεύμα.



Εικόνα 4.12

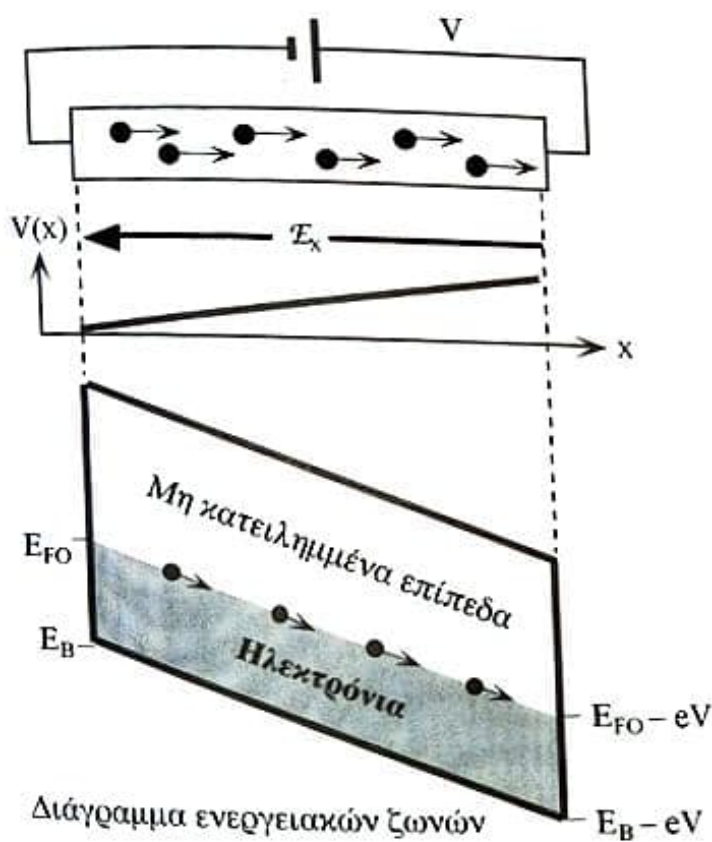
- (α) Ενεργειακό διάγραμμα ζωνών ενός μετάλλου
 (β) Απουσία πεδίου, όσα ηλεκτρόνια κινούνται προς τα δεξιά άλλα τόσα θα κινούνται προς τα αριστερά. Η κίνηση ενός ηλεκτρονίου αναιρείται από την κίνηση ενός άλλου ηλεκτρονίου στην ίδια ενεργειακή στάθμη, όπως για παράδειγμα τα ηλεκτρόνια α και β.
 (γ) Παρουσία ενός πεδίου στην κατεύθυνση $-x$, το ηλεκτρόνιο α επιταχύνεται και η ενέργειά του αυξάνεται μεταβαίνοντας στο σημείο α' όπου σκεδάζεται προς μία μη κατειλημμένη κατάσταση κοντά στην ενέργεια Fermi κινούμενο πλέον προς την κατεύθυνση $-x$. Η μέση τιμή όλων των ορμών είναι προς την κατεύθυνση $+x$ και έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη ενός ηλεκτρικού ρεύματος.

Ας θεωρήσουμε τώρα τι θα συμβεί αν εφαρμοστεί στην κατεύθυνση $-x$ ένα ηλεκτρικό πεδίο E_x . Το ηλεκτρόνιο α που βρίσκεται στο επίπεδο Fermi και το οποίο κινείται προς την κατεύθυνση $+x$ θα υφίσταται μία

δύναμη eE_x προς την ίδια κατεύθυνση. Ως εκ τούτου θα επιταχύνεται και η ορμή όπως και η ενέργειά του θα αυξάνονται (η ενέργειά του είναι αυτή που φαίνεται στην εικόνα 4.12.γ. Η πραγματική μεταβολή της ενέργειας λόγω της επιβολής του πεδίου είναι πολύ μικρή σε σχέση με την ενέργεια E_{F0} . Η εικόνα 4.12.γ είναι κάπως υπερβολική.). Το ηλεκτρόνιο α που βρίσκεται στο ενεργειακό επίπεδο E_{F0} μπορεί να μεταβεί σε ανώτερα ενεργειακά επίπεδα επειδή αυτά τα ανώτερα ενεργειακά επίπεδα δεν είναι κατειλημμένα. Η κατάσταση της ορμής την οποία εγκαταλείπει το ηλεκτρόνιο α καταλαμβάνεται από το ηλεκτρόνιο που βρισκόταν στην αμέσως κατώτερη κατάσταση, το οποίο κατά τη μετάβασή του αυτή κερδίζει ενέργεια. Τα ηλεκτρόνια όμως που κινούνταν προς την κατεύθυνση $-x$ επιβραδύνονται (η ορμή τους μειώνεται) και επομένως χάνουν ενέργεια (όπως φαίνεται για το β το οποίο μεταβαίνει στο β' στην εικόνα 4.12.γ). Η ενέργεια των ηλεκτρονίων που κινούνται στην κατεύθυνση $+x$ αυξάνεται ενώ η ενέργειά των ηλεκτρονίων που κινούνται στην κατεύθυνση $-x$ μειώνεται. Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.12.γ, η συνολική κατανομή της ορμής των ηλεκτρονίων μετακινείται προς την κατεύθυνση $+x$. Σε κάποια στιγμή το ηλεκτρόνιο α , που βρίσκεται πλέον στη θέση α' , θα σκεδαστεί από τις ταλαντώσεις του πλέγματος.

Οι ταλαντώσεις του πλέγματος αντιστοιχούν συνήθως σε μικρές ενέργειες αλλά σε σημαντικές ποσότητες για την ορμή. Το σκεδασμένο ηλεκτρόνιο πρέπει να βρει μία μη κατειλημμένη κατάσταση ορμής, η οποία να έχει περίπου την ίδια ενέργεια, και πρέπει εκτός απ' αυτό να μεταβάλλει σημαντικά την ορμή του. Επομένως το ηλεκτρόνιο στο α' σκεδάζεται και μεταβαίνει σε μία κενή κατάσταση με ενέργεια περίπου ίση με E_{F0} και με ορμή προς την αντίθετη κατεύθυνση. Η ορμή του δηλαδή, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.12.γ, αναστρέφεται. Η μέση ορμή των ηλεκτρονίων δεν είναι πλέον μηδέν αλλά έχει μία πεπερασμένη τιμή προς την κατεύθυνση $+x$. Επομένως, θα υπάρχει ροή ρεύματος στην κατεύθυνση $-x$, η οποία καθορίζεται από τη μέση ορμή $p_{\text{μέση}}$. Ας σημειωθεί ότι το α μεταβαίνει στο α' και το β στο β' . Υπό συνθήκες σταθερής κατάστασης, ο μηχανισμός της σκέδασης εξασφαλίζει την ανανέωση των ηλεκτρονίων στο β' . Για κάθε ενέργεια που είναι μικρότερη από την ενέργεια του β' , ισχύει ότι, για κάθε ηλεκτρόνιο που κινείται προς τα δεξιά υπάρχει ένα ηλεκτρόνιο που κινείται προς τα αριστερά με το ίδιο μέτρο ορμής. Κατ' αυτόν τον τρόπο οι ορμές των δύο ηλεκτρονίων αναιρούνται. Τα ηλεκτρόνια λοιπόν που βρίσκονται κάτω από το ενεργειακό επίπεδο β' δεν συνεισφέρουν στη αγωγιμότητα και δεν θα λαμβάνονται υπόψη στις αναλύσεις μας από εδώ και μπρος. Παρατηρείστε ότι όλα τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται πάνω από το ενεργειακό επίπεδο β' κινούνται προς τα δεξιά και οι ορμές τους δεν αναιρούνται. Επο-

μένως η αγωγιμότητα καθορίζεται από τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε αυτήν την κλίμακα ΔE ενεργειών, την κλίμακα δηλαδή από το β' στο α' γύρω από την ενέργεια Fermi. Επιπλέον, αφού η μεταβολή της ενέργειας κατά τη μετάβαση από το α στο α' είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από την E_{F0} , μπορούμε να πούμε ότι η αγωγιμότητα είναι το αποτέλεσμα της κίνησης των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στο επίπεδο Fermi.³ (Το ΔE για συνηθισμένα μέταλλα και για συνηθισμένα ρεύματα είναι περίπου $\sim 10^{-6} \text{ eV}$ ενώ η E_{F0} είναι από 1 έως 10 eV. Η μετατόπιση της κατανομής της εικόνας 4.12.γ είναι στην πραγματικότητα πάρα πολύ μικρή. Τα α' και β' θεωρείται ότι βρίσκονται στο επίπεδο Fermi.)



Εικόνα 4.13

Η αγωγή του ηλεκτρισμού σε ένα μέταλλο οφείλεται στη μετατόπιση των ηλεκτρονίων που βρίσκονται κοντά στο επίπεδο Fermi. Όταν εφαρμόζεται μία τάση, τότε η ενεργειακή ζώνη κάμπτεται και είναι χαμηλότερη στο θετικό πόλο της τάσης. Έτσι, η ΔE του ηλεκτρονίου μειώνεται καθώς αυτό κινείται προς το θετικό πόλο.

Η αγωγιμότητα μπορεί να εξηγηθεί με απλούς όρους αν χρησιμοποιήσουμε ένα διάγραμμα ζωνών σαν αυτό της εικόνας 4.13. Ας σημειωθεί ότι η εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί την κάμψη της ενεργειακής

³ Σε ορισμένα βιβλία (και στην πρώτη έκδοση αυτού του βιβλίου) γράφεται ότι μόνο τα ηλεκτρόνια στο E_{F0} μπορούν να κερδίσουν ενέργεια λόγω του πεδίου και να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη βάση της ενεργειακής ζώνης (κάτω από το β') θεωρείται ότι δεν μπορούν να κάνουν κάτι ανάλογο. Αυτό είναι απλώς μια απλοποιημένη περιγραφή του γεγονότος ότι για όσα ηλεκτρόνια στη βάση της ζώνης μετακινούνται προς τα δεξιά και μεταβαίνουν σε ανώτερα ενεργειακά επίπεδα υπάρχουν άλλα τόσα που κινούνται προς τα αριστερά και μεταβαίνουν σε κατώτερα ενεργειακά επίπεδα. Κατά μέσο όρο τα ηλεκτρόνια σε αυτήν την ενεργειακή περιοχή δεν κερδίζουν ενέργεια και η μέση ταχύτητά τους είναι μηδέν.

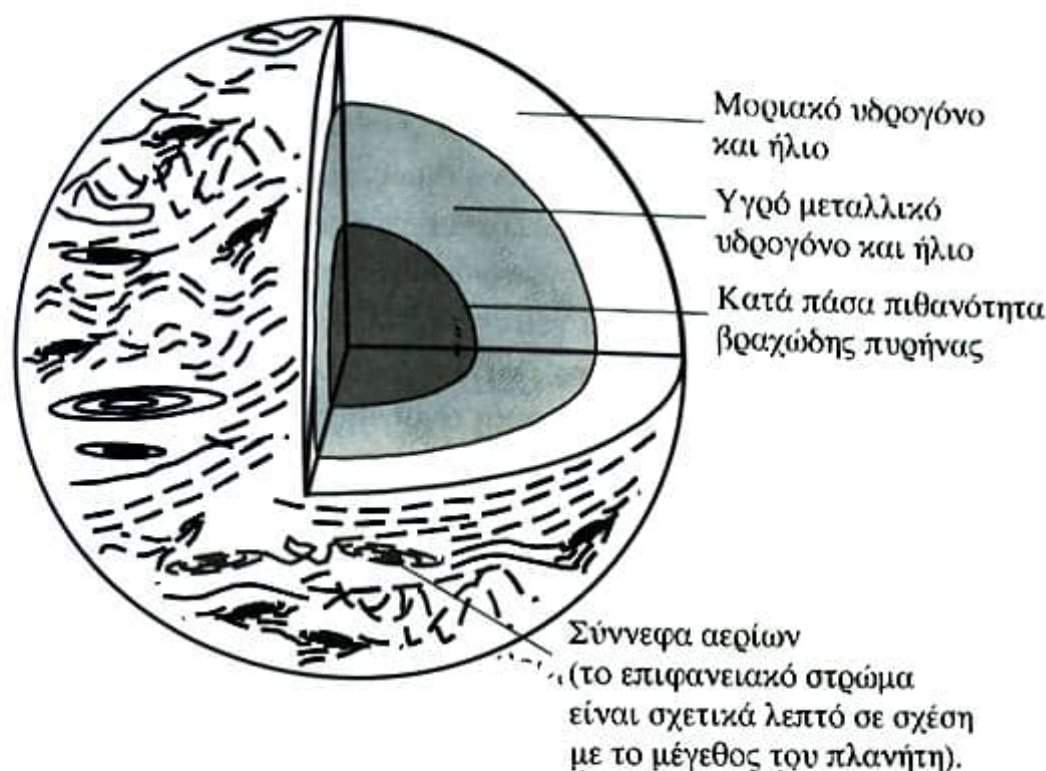
ζώνης. Αυτό συμβαίνει επειδή η ηλεκτροστατική ΔE του ηλεκτρονίου είναι $-eV(x)$, όπου $V(x)$ είναι η τάση στη θέση x . Η $V(x)$ όμως μεταβάλλεται γραμμικά από το 0 μέχρι το V , λόγω του ότι $dV/dx = -E_x$. Αφού η $E = -eV(x)$ συνεισφέρει στην ενέργεια του ηλεκτρονίου, η ενεργειακή ζώνη θα πρέπει να καμφθεί προκειμένου να εναρμονίζεται με την επιπλέον ηλεκτροστατική ενέργεια. Μπορούμε να αναπαραστήσουμε το γεγονός ότι μόνο τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην ενεργειακή περιοχή κοντά στην E_{F0} συνεισφέρουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα, σχεδιάζοντας τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στην E_{F0} να ολισθαίνουν προς το κάτω μέρος της πλανιάς του δυναμικού. Μολονότι αυτά τα ηλεκτρόνια έχουν πολύ μεγάλη στιγμιαία ταχύτητα ($\sim 10^6 \text{ m s}^{-1}$), αφού έτσι καθορίζεται από την ενέργεια Fermi, ολισθαίνουν πολύ αργά ($10^2 - 10^1 \text{ ms}^{-1}$) αφού η μέση τους ταχύτητα είναι το γινόμενο της κινητικότητας ολίσθησης επί το πεδίο.

Όταν ένα μέταλλο ακτινοβολείται, και εφόσον το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι το κατάλληλο, θα προκληθεί εκπομπή ηλεκτρονίων από το μέταλλο, όπως ακριβώς συμβαίνει στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Αφού η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο και να μεταβεί στο επίπεδο του κενού (να εξέλθει δηλαδή του μετάλλου) είναι Φ , το μεγαλύτερο απαιτούμενο μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι $hc/\lambda = \Phi$.

Θερμαίνοντας ένα μέταλλο προκαλούμε τη διέγερση ορισμένων ηλεκτρονίων της ζώνης και την μετάβασή τους σε ανώτερα ενεργειακά επίπεδα. Επομένως, τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας ενός μετάλλου μπορούν να απορροφήσουν την θερμότητα. Γνωρίζουμε επίσης ότι η θέρμανση του μετάλλου προκαλεί την αύξηση του πλάτους των ατομικών ταλαντώσεων. Μπορούμε λοιπόν να υποθέσουμε ότι η θερμοχωρητικότητα ενός μετάλλου θα έχει δύο όρους οι οποίοι θα αντιστοιχούν στην απορρόφηση ενέργειας από τις ταλαντώσεις του πλέγματος και την απορρόφηση ενέργειας από τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Σε θερμοκρασία δωματίου η απορρόφηση ενέργειας από τις ταλαντώσεις του πλέγματος είναι ο κυρίαρχος όρος ενώ αντίθετη κατάσταση επικρατεί σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου η κυριότερη συνεισφορά είναι από την απορρόφηση ενέργειας από τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας.

Παράδειγμα 4.2 Μεταλλικό υγρό υδρογόνο στο Δία και το μαγνητικό του πεδίο.

Η επιφάνεια του Δία, η οποία απεικονίζεται σχηματικά στην εικόνα 4.14, αποτελείται από ένα μίγμα μοριακού υδρογόνου και αερίων He. Η πίεση όμως στο εσωτερικό του πλανήτη είναι τόσο μεγάλη που ο δεσμός του μοριακού υδρογόνου σπάει και όπου επομένως υπάρχει ένας πυκνός ωκεανός ατόμων υδρογόνου. Το υδρογόνο έχει μόνο ένα ηλεκτρόνιο στο ενεργειακό επίπεδο $1s$. Όταν τα άτομα βρίσκονται σε

**Εικόνα 4.14**

Το εσωτερικό του Δία που θεωρείται ότι περιέχει υγρό μεταλλικό υδρογόνο.

Πηγή: T. Hey and P. Walters, *The Quantum Universe*, Cambridge, MA: Cambridge University Press, 1988, p. 96, εικόνα 7.1.

πυκνή διάταξη, τα ενεργειακά επίπεδα $1s$ σχηματίζουν μία ενεργειακή ζώνη, η οποία είναι κατά το ήμισυ κατειλημμένη. Αυτή ακριβώς είναι και η δομή του λιθίου. Μπορούμε λοιπόν να εξετάσουμε το υγρό υδρογόνο σαν να ήταν ένα υγρό μέταλλο, με ηλεκτρικές ιδιότητες δηλαδή αντίστοιχες του υδραργύρου. Στο υγρό υδρογόνο μπορούν να δημιουργηθούν ηλεκτρικά ρεύματα, τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να δημιουργήσουν μαγνητικά πεδία. Η προέλευση των ηλεκτρικών ρευμάτων δεν είναι ακόμα γνωστή με βεβαιότητα. Γνωρίζουμε παρ' ολ' αυτά ότι ο πυρήνας του πλανήτη είναι θερμός και ότι η θερμότητα που εκπέμπει προκαλεί ρεύματα διάχυσης. Οι θερμοκρασιακές διαφορές μπορούν εύκολα να δημιουργήσουν ηλεκτρικά ρεύματα, λόγω των θερμοηλεκτρικών φαινομένων που θα συζητηθούν στην παράγραφο 4.8.2.

Παράδειγμα 4.3 Πότε κατ' ουσία ένα υλικό είναι μέταλλο;

Η ηλεκτρονική δομή του ατόμου του Be είναι $1s^2 2s^2$. Μολονότι το $2s$ ενεργειακό επίπεδο του ατόμου του Be είναι πλήρως κατειλημμένο, το στερεό Be είναι μέταλλο. Γιατί;

Λύση

Θα αγνοήσουμε τη στιβάδα K (κατάσταση $1s$), αφού είναι πλήρης και βρίσκεται πολύ κοντά στον πυρήνα και θα εξετάσουμε μόνο τις ανώτερες ενεργειακές κα-

ταστάσεις. Στο στερεό, το ενεργειακό επίπεδο $2s$ διασπάται και δημιουργούνται N επίπεδα, δημιουργείται δηλαδή η $2s$ ζώνη. Καθώς υπάρχουν $2N$ ηλεκτρόνια, κάθε επίπεδο θα είναι κατειλημμένο από δύο ζευγαρωμένα ηλεκτρόνια. Επομένως η ζώνη $2s$ είναι πλήρης. Η κενή $2p$ ζώνη όμως, η οποία έχει σχηματιστεί από τα κενά $2p$ ενεργειακά επίπεδα, επικαλύπτει τη ζώνη $2s$, και δημιουργούνται έτσι, για τα $2N$ ηλεκτρόνια, κενά ενεργειακά επίπεδα. Επομένως τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητα βρίσκονται σε μία ενεργειακή ζώνη η οποία είναι μόνο μερικώς κατειλημμένη. Είναι επομένως δυνατό να τους προσφερθεί ενέργεια από το πεδίο και να συνεισφέρουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα. Επομένως, το στερεό Be είναι μέταλλο.

Παράδειγμα 4.4 Ταχύτητα Fermi των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας ενός μετάλλου

Η ενέργεια Fermi των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας του χαλκού είναι 7.0 eV . Ποια είναι η ταχύτητα των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας των οποίων η ενέργεια ισούται περίπου με την ενέργεια Fermi;

Λύση

Αφού τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας δεν είναι συνδεδεμένα με κανένα άτομο, η δυναμική τους ενέργεια θα είναι μηδενική μέσα στο μέταλλο (αλλά μεγάλη έξω από αυτό) και επομένως, όλη τους η ενέργεια θα είναι ΚΕ. Για τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας με ενέργεια περίπου ίση με την ενέργεια Fermi E_{F0} , τα οποία έχουν ταχύτητα v_F , θα ισχύει

$$\frac{1}{2} m v_F^2 = E_{F0}$$

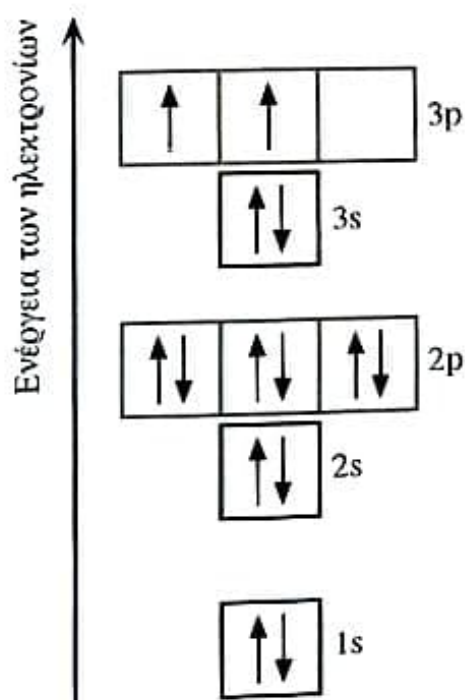
και έτσι

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_{F0}}{m}} = \sqrt{\frac{2(1.6 \times 10^{-19} \text{ J/eV})(7.0 \text{ eV})}{(9.1 \times 10^{-31} \text{ kg})}} = 1.6 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$$

Μολονότι η ενέργεια Fermi εξαρτάται από τις ιδιότητες της ενεργειακής ζώνης, μπορούμε σε πρώτη προσέγγιση να θεωρήσουμε ότι έχει μικρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία και ότι επομένως και η v_F δεν θα εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία (η υπόθεση αυτή θα αποδειχτεί στην παράγραφο 4.7).

4.3 Ημιαγωγοί

Το άτομο του Si έχει 14 ηλεκτρόνια, τα οποία κατανέμονται σε διάφορα ενεργειακά επίπεδα σύμφωνα με το σχήμα της εικόνας 4.15. Οι εσωτερικές στιβάδες ($n = 1$ και $n = 2$) είναι πλήρεις και επομένως 'κλειστές', ή αλλιώς συμπληρωμένες. Όταν τα άτομα Si συνέρχονται για να σχηματιστεί στερεό Si, οι στιβάδες αυτές δεν θα επηρεαστούν αφού βρίσκονται πολύ κοντά στον πυρήνα, και τα ηλεκτρόνιά τους θα εξακολουθούν να περιστρέφονται γύρω από τους πυρήνες των ατόμων. Γι' αυτό από εδώ και στο εξής δεν θα τα λάβουμε υπόψη μας. Οι υποστιβάδες 3s και 3p βρίσκονται πιο μακριά από τον πυρήνα. Όταν δύο άτομα Si πλησιάζουν μεταξύ τους, τότε τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε αυτές τις υποστιβάδες αλληλεπιδρούν πολύ έντονα. Όταν εξετάζουμε λοιπόν το σχηματισμό των ζωνών στο στερεό Si, θα μελετούμε μόνο τα επίπεδα 3s και 3p.



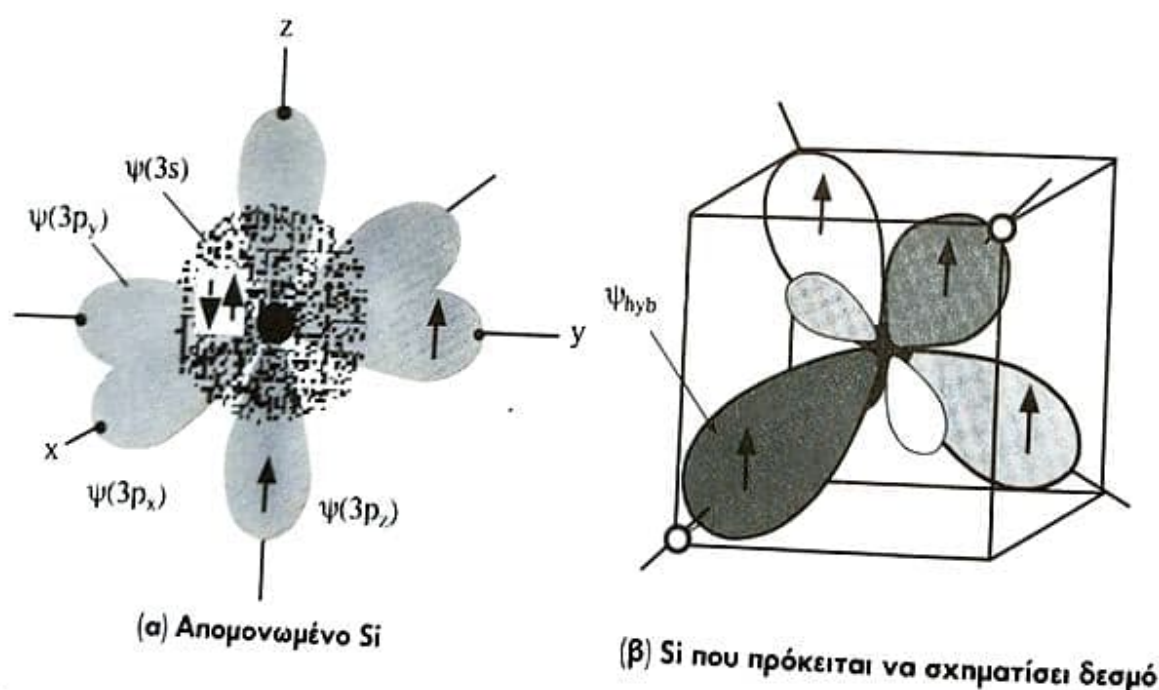
Εικόνα 4.15

Η ηλεκτρονική δομή του Si

Το πρώτο πράγμα που πρέπει να εξετάσουμε είναι πώς είναι δυνατόν το Si να συνδέεται με τέσσερα γειτονικά άτομα, αφού το 3s τροχιακό του είναι πλήρες και υπάρχουν μόνο δύο ηλεκτρόνια στα τροχιακά 3p. Το 3s είναι πλήρες και υπάρχουν μόνο δύο ηλεκτρόνια στα τροχιακά 3p. Το 3s τροχιακό πρέπει να μην επικαλύπτεται με γειτονικά τροχιακά και να μην λαμβάνει μέρος στο δεσμό. Αφού μόνο δύο από τα τροχιακά 3p είναι κατά ήμισυ κατειλημμένα, θα έπρεπε να δημιουργούνται δεσμοί με 2 γειτονικά άτομα Si. Στην πραγματικότητα όμως, τα ενεργειακά επίπεδα 3s και 3p είναι πολύ κοντά μεταξύ τους, και όταν πέντε άτομα Si βρίσκονται κοντά

μεταξύ τους, η αλληλεπίδραση έχει ως αποτέλεσμα τα τέσσερα τροχιακά ψ_{3s} , ψ_{3p_x} , ψ_{3p_y} και ψ_{3p_z} να αναμιγνύονται και να σχηματίζονται τέσσερα νέα υβριδικά τροχιακά με κατεύθυνση τις γωνίες ενός τετραέδρου. Όπως δηλαδή φαίνεται και στην εικόνα 4.16, τα τέσσερα νέα τροχιακά τείνουν να απομακρυνθούν όσο το δυνατόν περισσότερο το ένα από το άλλο. Αφού αναμιγνύονται τρία p και ένα s τροχιακό, ονομάζουμε τη διαδικασία αυτή υβριδισμό sp^3 . (Ο εκθέτης 3 δεν έχει να κάνει με τον αριθμό των ηλεκτρονίων. Αναφέρεται στον αριθμό των p τροχιακών που συμμετέχουν στον υβριδισμό.)

Το καθένα από τα τέσσερα sp^3 υβριδικά τροχιακά, $\psi_{\text{υβριδ}}$, έχει ένα ηλεκτρόνιο, έτσι είναι όλα κατά το ήμισυ κατειλημμένα. Αυτό συνεπάγεται ότι τα τροχιακά τεσσάρων διαφορετικών ατόμων Si μπορούν να επικαλύπτονται και να σχηματίζουν δεσμούς. Επομένως, κάθε άτομο Si συνδέεται με τέσσερα άλλα άτομα Si τα οποία διατάσσονται σε διευθύνσεις που ορίζονται από τις γωνίες ενός τετραέδρου.



Εικόνα 4.16

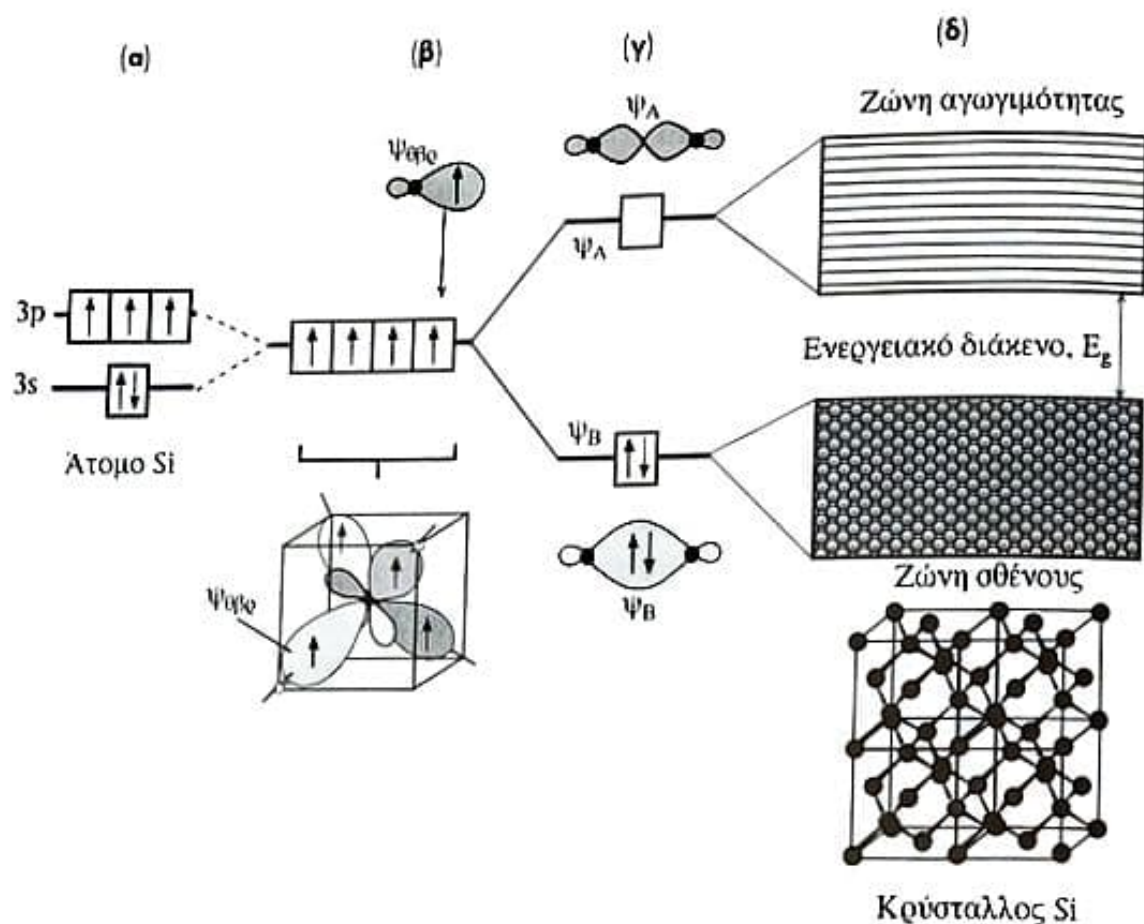
- (α) Το Si ανήκει στην ομάδα IV του Περιοδικού Πίνακα. Ένα απομονωμένο άτομο Si έχει δύο ηλεκτρόνια στο τροχιακό $3s$ και δύο ηλεκτρόνια στο τροχιακό $3p$.
 (β) Όταν το Si πρόκειται να σχηματίσει δεσμό, τότε το ένα τροχιακό $3s$ και τα τρία τροχιακά $3p$ διαταράσσονται και αναμιγνύονται σχηματίζοντας τέσσερα υβριδικά τροχιακά, $\psi_{\text{υβριδ}}$, που ονομάζονται τροχιακά sp^3 , και των οποίων η διεύθυνση είναι προς τις γωνίες ενός τετραέδρου. Το τροχιακό $\psi_{\text{υβριδ}}$ έχει έναν μεγάλο κύριο και έναν μικρότερο δευτερεύοντα λοβό. Σε κάθε τροχιακό $\psi_{\text{υβριδ}}$ αντιστοιχεί ένα από τα ηλεκτρόνια σθένους.

Με τον ίδιο τρόπο επιτυγχάνεται η σύνδεση ενός ατόμου Si με τέσσερα άτομα H και σχηματίζεται το αέριο SiH_4 το οποίο είναι γνωστό με το όνομα σιλάνιο. Το σιλάνιο χρησιμοποιείται ευρέως στην τεχνολογία ημιαγωγών για την κατασκευή διατάξεων Si. Στο SiH_4 , τα τέσσερα υβριδικά τροχιακά του Si επικαλύπτονται με τα τροχιακά 1s των τεσσάρων ατόμων H. Ακριβώς με τον ίδιο τρόπο, επιτυγχάνεται η σύνδεση ενός ατόμου άνθρακα με τέσσερα άτομα υδρογόνου για τη δημιουργία του μεθανίου, CH_4 .

Υπάρχουν δύο τρόποι με τους οποίους είναι δυνατό να επικαλύπτεται ένα υβριδικό τροχιακό ενός ατόμου Si με τα τροχιακά ενός γειτονικού ατόμου Si (και με αυτόν τον τρόπο να σχηματίζονται δύο μοριακά τροχιακά). Είναι δυνατό τα δύο τροχιακά που υπερτίθενται να βρίσκονται σε συμφωνία φάσης (να είναι δηλαδή είτε και τα δύο θετικά, είτε και τα δύο αρνητικά) είναι να έχουν αντίθετες φάσεις (να είναι το ένα θετικό και το άλλο αρνητικό). Με αυτόν τον τρόπο είτε δημιουργούνται δεσμικά (ψ_Δ) είτε αντιδεσμικά (ψ_A) μοριακά τροχιακά, τα οποία αντιστοιχούν στις ενέργειες E_Δ και E_A αντίστοιχα. Επομένως, κάθε δεσμός Si-Si αντιστοιχεί σε δύο ζευγαρωμένα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε ένα δεσμικό μοριακό τροχιακό ψ_Δ . Στο στερεό υπάρχουν N ($\sim 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) άτομα Si και υπάρχουν περίπου τόσοι δεσμοί ψ_Δ . Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ψ_Δ τροχιακών (δηλαδή των δεσμών Si-Si) έχουν ως αποτέλεσμα τον διαχωρισμό του ενεργειακού επιπέδου E_Δ και τη δημιουργία N διαφορετικών επιπέδων, δηλαδή τη δημιουργία μίας ενεργειακής ζώνης η οποία, λόγω του ότι περιέχει ηλεκτρόνια σθένους, ονομάζεται **ζώνη σθένους (ΖΣ)**. Αφού το ενεργειακό επίπεδο E_Δ είναι πλήρες, πλήρης θα είναι και η ζώνη σθένους. Στην εικόνα 4.17 απεικονίζεται η δημιουργία της ΖΣ από το E_Δ .

Η αλληλεπίδραση μεταξύ των N διαφορετικών ψ_A τροχιακών στο στερεό έχει ως αποτέλεσμα τον διαχωρισμό του ενεργειακού επιπέδου E_A και τη δημιουργία N διαφορετικών επιπέδων, δηλαδή τη δημιουργία μίας ενεργειακής ζώνης η οποία είναι εντελώς κενή και δεν βρίσκεται σε επαφή με την πλήρη ζώνη σθένους. Η απόσταση μεταξύ τους, ονομάζεται ενεργειακό διάκενο και συμβολίζεται E_g . Στην ενεργειακή αυτή περιοχή δεν υπάρχουν καταστάσεις και επομένως δεν είναι δυνατό να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο με ενέργεια εντός του E_g . Η ενεργειακή ζώνη που δημιουργείται από τα N ψ_A τροχιακά ονομάζεται **ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ)** (δες εικόνα 4.17).

Οι ηλεκτρονικές καταστάσεις στη ΖΣ (όπως επίσης και στη ΖΑ) εκτείνονται σε όλο το στερεό γιατί δημιουργούνται από τα N ψ_Δ τροχιακά που αναμειγνύονται και υπερτίθενται. Όπως και προηγουμένως, τα N ψ_Δ τροχιακά μπορούν να υπερτεθούν με N διαφορετικούς τρόπους δημιουργώντας N διαφορετικές κυματοσυναρτήσεις ψ_{vb} οι οποίες εκτείνονται σε όλο το στερεό. Αφού λοιπόν οι κυματοσυναρτήσεις ψ_{vb} που αντιστοιχούν στις



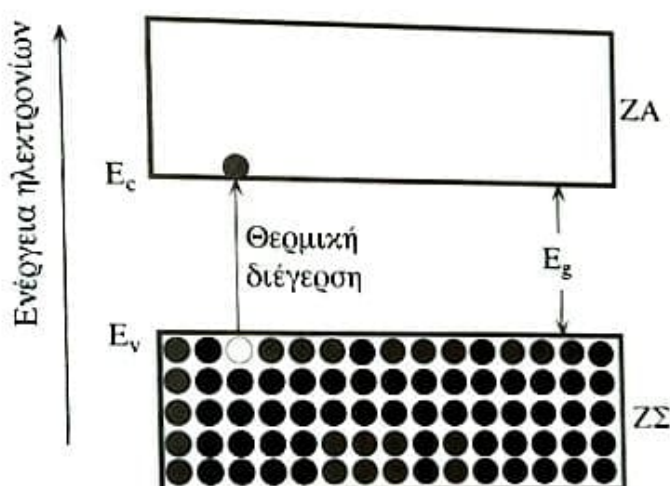
Εικόνα 4.17

Στην εικόνα α φαίνεται ότι ο σχηματισμός των ενεργειακών ζωνών στον κρύσταλλο του Si πραγματοποιείται αφού έχει πρώτα συμβεί ο υβριδισμός των τροχιακών 3s και 3p και η δημιουργία τεσσάρων πανομοιότυπων τροχιακών ψ_{σ} , τα οποία διατάσσονται σε γωνίες 109.5° το ένα προς το άλλο (εικόνα β). Στην γ, τα τροχιακά ψ_{σ} δύο γειτονικών ατόμων Si επικαλύπτονται και σχηματίζουν ένα ψ_B ή ένα ψ_A . Το πρώτο είναι ένα δεσμικό τροχιακό (πλήρες) και το δεύτερο είναι ένα αντιδεσμικό τροχιακό (κενό). Στον κρύσταλλο, τα ψ_B επικαλύπτονται και δημιουργούν τη ζώνη σθένους και τα ψ_A επικαλύπτονται και δημιουργούν τη ζώνη αγωγιμότητας.

ενέργειες της ΖΣ δεν είναι εντοπισμένες σε μία περιοχή του στερεού, δεν είναι δυνατό να συσχετίσουμε ένα συγκεκριμένο ηλεκτρόνιο με έναν συγκεκριμένο δεσμό ή μία περιοχή του στερεού. Όλες οι ηλεκτρικές ιδιότητες των στερεών, όπως οι ημιαγωγοί και οι μονωτές, οφείλονται στο γεγονός ότι υπάρχουν συγκεκριμένες ζώνες με επιτρεπτές ενέργειες για τα ηλεκτρόνια και στο ότι οι ζώνες αυτές χωρίζονται από ενεργειακά διάκενα.

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες του απολύτου μηδενός, τα άτομα ενός στερεού ταλαντώνονται λόγω της θερμικής τους ενέργειας. Είναι δυνατό ορισμένα άτομα να αποκτήσουν, χάρη στις θερμικές τους ταλαντώσεις, επαρκή ενέργεια ώστε να εκτείνουν και τελικά να διαρρήξουν τους δεσμούς τους. Υπάρχει πάντα η πιθανότητα μία ατομική ταλάντωση να προσδώσει σε ένα ηλεκτρόνιο ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια του δε-

οιού. Στην περίπτωση αυτή το ηλεκτρόνιο εγκαταλείπει τον δεσμό και εντάσσεται σε ανώτερη ενεργειακή κατάσταση. Στην περίπτωση του Si, εφαρμόζουμε ηλεκτρικό πεδίο E_x στην κατεύθυνση $+x$, τότε στο διεγερμένο ηλεκτρόνιο θα επιδρά δύναμη $-eE_x$ και θα τείνει να κινηθεί στην κατεύθυνση $-x$. Για να γίνει αυτό, θα πρέπει να υπάρχουν ανώτερα κενά ενεργειακά επίπεδα, στα οποία θα λάβει θέση το ηλεκτρόνιο μετά την επιτάχυνσή του (και την συνακόλουθη αύξηση της ενέργειάς του) από την εφαρμοζόμενη δύναμη. Όταν ένα ηλεκτρόνιο συγκρούεται με τα ταλαντούμενα άτομα του πλέγματος, τότε χάνει την ενέργεια που απέκτησε από το πεδίο και πέφτει σε χαμηλότερες ενέργειες αλλά μέσα στην ΖΑ. Θα πρέπει να ξαναπούμε ότι οι καταστάσεις μίας ενεργειακής ζώνης εκτείνονται σε όλο το στερεό. Δηλαδή, τα ηλεκτρόνια δεν είναι εντοπισμένα και δεν ανήκουν σε ένα συγκεκριμένο άτομο.



Εικόνα 4.18

Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών ενός ημιαγωγού

Η ΖΑ είναι η ζώνη αγωγιμότητας και ΖΣ είναι η ζώνη σθένους. Στους 0 K, η ΖΣ είναι πλήρης και περιέχει όλα τα ηλεκτρόνια σθένους.

Ας σημειωθεί ότι η θερμική διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία στη ΖΣ μίας κατάστασης που της λείπει ένα ηλεκτρόνιο. Η μη κατειλημμένη ηλεκτρονική κατάσταση θα έχει θετικό φορτίο, επειδή η κρυσταλλική περιοχή από τη οποία έφυγε το ηλεκτρόνιο ήταν ουδέτερη πριν την απομάκρυνσή του. Η κατάσταση της ΖΣ από την οποία έφυγε το ηλεκτρόνιο ονομάζεται **οπή** και συμβολίζεται h^+ . Η οπή μπορεί να μετακινηθεί στην κατεύθυνση του πεδίου ανταλλάσσοντας θέσεις με γειτονικά ηλεκτρόνια σθένους. Με αυτόν τον τρόπο συνεισφέρει στην αγωγιμότητα. Το ζήτημα αυτό θα συζητηθεί εκτενέστερα στο κεφάλαιο 5.

Παράδειγμα 4.5 Μήκος κύματος αποκοπής ενός φωτοανιχνευτή Si

Ποια μήκη κύματος απορροφώνται από έναν φωτοανιχνευτή Si, δεδομένου ότι $E_g = 1.1 \text{ eV}$; Μπορεί αυτό ο φωτοανιχνευτής να χρησιμοποιηθεί σε τηλεπικοινωνίες οπτικών ινών, δεδομένου ότι τα μήκη κύματος που χρησιμοποιούνται είναι $1.31 \mu\text{m}$ και $1.55 \mu\text{m}$;

Λύση

Το ενεργειακό διάκενο E_g του Si είναι 1.1 eV . Θα πρέπει ένα φωτόνιο να έχει τουλάχιστον τόση ενέργεια ώστε να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τη ΖΣ στη ΖΑ, όπου θα είναι δυνατή η κίνηση του ηλεκτρονίου. Η διεγερση προϋποθέτει τη ρήξη ενός δεσμού Si-Si. Ένα φωτόνιο με λιγότερη ενέργεια δεν απορροφάται επειδή η ενέργειά του επαρκεί μόνο για τη διεγερση του ηλεκτρονίου μέχρι ένα σημείο εντός του ενεργειακού διακένου, όπου όμως δεν υπάρχουν καταστάσεις. Επομένως θα πρέπει $hc/\lambda > E_g$, δηλαδή

$$\lambda < \frac{hc}{E_g} = \frac{(6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}) (3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{(1.1 \text{ eV}) (1.6 \times 10^{-19} \text{ J/eV})}$$

$$= 1.13 \times 10^{-6} \text{ m} \quad \text{ή} \quad 1.1 \mu\text{m}$$

Τα μήκη κύματος που χρησιμοποιούνται στα δίκτυα επικοινωνιών είναι $1.31 \mu\text{m}$ και $1.55 \mu\text{m}$. Επομένως αυτά τα φωτεινά κύματα δεν θα απορροφώνται από το Si και δεν θα είναι δυνατό να ανιχνευτούν από έναν φωτοανιχνευτή Si.

4.4 Ενεργός μάζα ηλεκτρονίου

Όταν σε ένα μέταλλο εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο E_x , τότε ένα ηλεκτρόνιο που είναι κοντά στο επίπεδο Fermi, μπορεί να αυξήσει την ενέργειά του και να μεταβεί σε ανώτερα ενεργειακά επίπεδα (εικόνα 4.12). Η εξωτερική δύναμη που ασκείται στο ηλεκτρόνιο είναι $F_{\text{εξωτ}} = eE_x$, και ασκείται προς την κατεύθυνση x . Η επιτάχυνση του ηλεκτρονίου δίνεται από τον τύπο $a = F_{\text{εξωτ}}/m_e$, όπου m_e είναι η μάζα του ηλεκτρονίου στο κενό.

Ο νόμος $F_{\text{εξωτ}} = m_e a$ δεν ισχύει κανονικά μέσα στο στερεό επειδή το ηλεκτρόνιο αλληλεπιδρά με τα ιόντα τα οποία, καθώς αυτό κινείται μέσα στο στερεό, του ασκούν εσωτερικές δυνάμεις $F_{\text{εσωτ}}$ (εικόνα 4.19). Επομένως, το ηλεκτρόνιο έχει ΔE η οποία μάλιστα μεταβάλλεται με την απόσταση. Θυμηθείτε ότι η ερμηνεία που δίνουμε στη μάζα είναι η αδρανειακή