

Θεωρία Υλικών
Εργασία 6
Ημερομηνία παράδοσης 18/01/2018

1. Το άτομο του άνθρακα έχει έχει 4 εξωτερικά ηλεκτρόνια (διαμόρφωση [He] $2s^2 2p^2$). Προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η ενέργεια κατά τον σχηματισμό χημικών δεσμών, τα s , p_x , p_y , p_z τροχιακά με κύριο κβαντικό αριθμό $n=2$ μπορεί να σχηματίσουν υβριδικά τροχιακά που είναι γραμμικός συνδυασμός τους. Τα υβριδικά τροχιακά στα οποία συμμετέχει το s και τα τρία p συμβολίζονται με sp^3 , ενώ αυτά με το s και δύο από τα p συμβολίζονται με sp^2 .
 Δείξτε ότι η παρακάτω τετράδα υβριδίων sp^3 είναι ορθοκανονική,
 $(s+p_x+p_y+p_z)/2$, $(s+p_x-p_y-p_z)/2$, $(s-p_x+p_y-p_z)/2$, $(s-p_x-p_y+p_z)/2$.
 Το ίδιο και για την παρακάτω τριάδα sp^2 ,
 $(s+\sqrt{2} p_x)/\sqrt{3}$, $[s-(\sqrt{2}/2) p_x + \sqrt{(3/2)} p_y]/\sqrt{3}$, $[s-(\sqrt{2}/2) p_x - \sqrt{(3/2)} p_y]/\sqrt{3}$.
 (1.5)
2. Το γραφένιο είναι ένα διδιάστατο υλικό που αποτελείται από ένα φύλλο γραφίτη ατομικού πάχους με άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε εξαγωνικό πλέγμα (δομή κηρήθρας με δύο άτομα ανά θεμελιώδη κυψελίδα) που έχει μελετηθεί θεωρητικά εδώ και αρκετές δεκαετίες. Το τεράστιο ενδιαφέρον για το υλικό αυτό την τελευταία δεκαετία οφείλεται στην παρασκευή του με μικρομηχανική διάσπαση και στην διεξοδική πειραματική μελέτη των εντυπωσιακών ιδιοτήτων του μετά το 2004.
 Βρείτε την συγκέντρωση ατόμων ανά μονάδα επιφάνειας και την πυκνότητα επιφάνειας (μάζα ανά μονάδα επιφάνειας, πχ, g/m^2 , g/cm^2 , kg/m^2) του γραφενίου δεδομένου ότι το μήκος δεσμού C-C είναι $d=0.142$ nm και η μάζα του ατόμου του C είναι 1.994×10^{-23} g. Σε περίπτωση που χρειαστεί, το εμβαδόν εξαγώνου πλευράς d είναι $3\sqrt{3} d^2/2$.
 (1.5)
3. Θεωρήστε το πλέγμα του γραφενίου που ορίζεται από τα διανύσματα βάσης \vec{a}_1 και \vec{a}_2 :

$$\vec{a}_1 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{x} + \frac{1}{2}\hat{y}\right), \quad \vec{a}_2 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{x} - \frac{1}{2}\hat{y}\right),$$

όπου $a = \sqrt{3}d$ είναι η πλεγματική σταθερά, και τις θέσεις των δύο ατόμων της θεμελιώδους κυψελίδας

$$\vec{t}_A = 0, \quad \vec{t}_B = \frac{a}{\sqrt{3}}\hat{x}.$$

Σχεδιάστε το πλέγμα με τα διανύσματα $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{t}_A, \vec{t}_B$ και δείξτε τα δύο υποπλέγματα (sublattices) A και B που ορίζονται από αυτά.

(2.0)

4. Μία καλή προσέγγιση για το γραφένιο είναι ότι τα sp^2 υβριδισμένα τροχιακά (s, p_x, p_y) του ατόμου του C δημιουργούν ισχυρούς δεσμούς (σ) στο επίπεδο του πλέγματος και τα κάθετα στο επίπεδο τροχιακά (p_z) δημιουργούν ασθενέστερους δεσμούς (π). Θεωρώντας λοιπόν ένα τροχιακό ανά άτομο με ενέργεια ε_p , χρησιμοποιήστε την προσέγγιση LCAO (Tight-binding) με ενέργεια αλληλεπίδρασης V μεταξύ πρώτων γειτόνων (μόνο) για να δείξετε ότι οι ενεργειακές ζώνες (π) περιγράφονται σαν συνάρτηση του κυματανύσματος από την σχέση

$$\varepsilon_k^\pm = \varepsilon_p \pm V \left[1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) + 4 \cos^2\left(\frac{a}{2}k_y\right) \right]^{1/2}$$

Υπόδειξη: Θεωρήστε άτομο από το υποπλέγμα A (που αλληλεπιδρά με 3 άτομα του B) και του B (που αλληλεπιδρά με 3 άτομα του A) και δουλέψτε με τρόπο παρόμοιο με το μονοδιάστατο διατομικό στερεό με ένα τροχιακό ανά άτομο.

(3.0)

5. Βρείτε δύο διανύσματα βάσης του αντίστροφου πλέγματος που ορίζονται από την συνθήκη $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_1 = 2\pi n_1$ και $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_2 = 2\pi n_2$ επιλέγοντας τους ακέραιους αριθμούς n_1, n_2 που δίνουν τα μικρότερα (σε μέτρο) διανύσματα \vec{b}_1, \vec{b}_2 . Σχεδιάστε την ζώνη Brillouin (BZ) παίρνοντας τα 6 μικρότερα διανύσματα \vec{b}_i από την αρχή (μηδέν) του αντίστροφου πλέγματος (τα άκρα των οποίων ορίζουν εξάγωνο που περιλαμβάνει τρεις θεμελιώδεις κυψελίδες) και φέρνοντας τις κάθετες στο μέσο των διανυσμάτων.

(2.5)

6. Θεωρώντας ότι $\varepsilon_p = 0$, επαληθεύστε ότι η ενέργεια μηδενίζεται στα άκρα της BZ. Πόσο είναι το ενεργειακό χάσμα; Αναπτύξτε την ενέργεια στην γειτονιά αυτών των σημείων και δείξτε ότι έχει γραμμική εξάρτηση από το κυματόνισμα. (2.0)