



İKİNCİ BÖLÜM KRİSTAL BAĞLARI

2. KRİSTAL BAĞLARI

2.1. GİRİŞ

Bir katıda, atomları bir arada tutan şeyin ne olduğunun bilinmesi önemlidir. Katıdaki eksi ve artı elektrik yükleri arasındaki çekici Coulomb etkileşmesi, atomları bir arada tutan en önemli etkidir. Manyetik alan kaynaklı kuvvetlerin etkisi zayıftır. Kütle çekiminden kaynaklanan kuvvetler ise tamamen ihmal edilebilir.

Katılar oldukça kararlı yapılardır. Buna örnek olarak, sodyum klorür ($NaCl$) kristalinin; serbest sodyum (Na) ve serbest klor (Cl) atomları bir araya toplanarak elde edilen yapıdan çok daha kararlı olması gösterilebilir. Benzer şekilde, bir germanyum (Ge) kristali, serbest germanyum atomlarının bir araya toplanmasıyla oluşan sistemden çok daha kararlıdır. Bu, kristal oluşturmak üzere birbirine yaklaşan germanyum atomlarının birbirlerini çektiklerini, kristal oluştuğunda ise bu çekici etkinin var olması muhtemel itici etkiyi bastırdığını ve böylece de kristaldeki atomlar arasında onları bir arada tutan çekici bir kuvvetin kaldığını gösterir.

Bağlanma enerjisini tanımlamak için; kristalin kinetik ve potansiyel enerjisinden oluşan toplam enerji, E_{Top} , ile birbirinden etkilenmeyecek kadar uzakta bulunan serbest, yüksüz ve katıdaki ile aynı sayıda atomdan oluşan bir sistemin toplam enerjisi, E_{SerTop} , karşılaştırılır.

Bir kristalin E_{Top} toplam enerjisi, kristali oluşturan atomlar veya moleküller serbest halde bulunduğu zamanki E_{SerTop} toplam enerjisinden küçük ise, kristal ancak o zaman kararlı dengede olabilir. Bu iki durumun enerjileri arasındaki fark; atom veya molekülleri kristalden söküp çıkartmak için gerekli olan enerjiye eşittir. Bu yüzden,

$$E_{Bağ} = E_{SerTop} - E_{Top} \quad (2.1)$$

enerji farkı **bağlanma enerjisinin bir ölçüsü** olmaktadır.

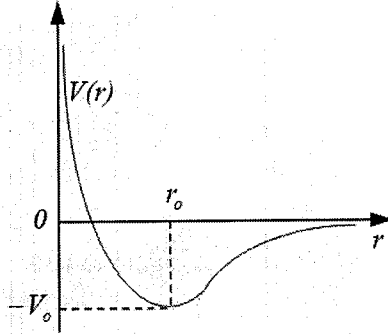
Kristalleşen elementlerin bağlanma enerjileri değişik kaynaklarda verilmektedir. Periyodik cetvelin değişik sütunları arasında, bağlanma enerjileri bakımından büyük farklılıklar vardır. Asıl gaz kristalleri zayıf bağlıdır ve onla-

rın bağlanma enerjileri; *C*, *Si*, *Ge*, v.b. sütunundaki elementlerin bağlanma enerjilerinin yüzde birkaçından daha küçüktür. Alkali metal kristalleri, bağlanma enerjisi bakımından ara yerededir. Periyodik cetvelin orta sütunlarında bulunan geçiş elementleri oldukça kuvvetli bağlara sahiptirler.

2.2. BAĞLANMA ENERJİSİ

2.2.1. Etkileşme Potansiyel Enerjisi

Bağlanma enerjisi kavramına ulaşabilmek için, önce etkileşme potansiyel enerjisinin yapısını inceleyelim. İki atomdan oluşan bir sistemde, atomlar arasındaki etkileşmeyi temsil eden potansiyel enerji, atamlar arasındaki uzaklıkla hızlı bir değişme gösterir. Burada atomlardan birinin merkezinin koordinat başlangıcında olduğunu ve bu atomun durgun halde bulunduğunu, ikinci atomun ise sonsuzdan birinciye doğru yaklaştığını kabul edelim. İki atomun etkileşmesinden doğan *bir-boyutlu model potansiyel enerjinin* atomlar arasındaki r uzaklığına bağlı olarak değişimi **Şekil 2.1**'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Etkileşme potansiyel enerjisinin değişimi

Şekil 2.1'deki potansiyel enerji eğrisinin özellikleri

- a) $r > r_0$ bölgesinde, r sonsuza giderken potansiyel enerji sıfıra gidecek şekilde, eğri giderek yükselmektedir.
- b) $r = r_0$ uzaklığı için, potansiyel enerji eğrisi bir minimum noktasına sahiptir.
- c) $r < r_0$ bölgesinde ise, r sıfıra giderken potansiyel enerji sonsuza gidecek şekilde, eğri çok hızlı bir şekilde yükselmektedir.

d) Sistem (atom çifti), mümkün olan en küçük enerji durumunda bulunma eğiliminde olduğundan; o, eğrinin $r = r_0$ noktasındaki enerji minimumunda en kararlı halinde olmalıdır ve bu konuma *denge konumu* denir. Denge konumundaki potansiyel enerji değeri $-V_0$ dir. $-V_0 < 0$ olduğu için de, sistem bu durumda kararlıdır.

Atomlar arası etkileşmeden doğan $F(r)$ kuvveti, $V(r)$ potansiyel enerji fonksiyonundan türetilir. Genel Fizik te, bir-boyutlu hareket için,

$$F(r) = - \frac{dV(r)}{dr} \quad (2.2)$$

yani; *kuvvet, potansiyel enerjinin eksi işaretli gradiyentine eşittir*. Şimdi bunu **Şekil 2.1**'deki potansiyel enerji eğrisine uygulayalım:

a) $r > r_0$ bölgesinde, eğim *artı* işaretlidir ve (2.2) eşitliğine göre de kuvvet *eksi* işaretlidir. Yani, bu bölgede atomlar birbirlerini *çekerek*. Bu, önceleri sonsuzda olduğunu kabul ettiğimiz ikinci atomun neden birinci atoma doğru hareket ettiğini açıklar.

b) $r = r_0$ noktasında, eğim $dV(r)/dr = 0$ olduğundan, $F(r) = 0$ dir. Bu durum, sistemin denge haline karşı gelir.

c) $r < r_0$ bölgesinde, eğim *eksi* işaretli ve kuvvet *artı* işaretlidir. *Artı* işaretli bir kuvvet *itici* bir etkiye sahip olduğundan, bu kuvvet atomların birbirinin içine girmesini önlemeye çalışan bir görünüm sergiler.

Sonuç olarak, bu basit model; atomlar arası etkileşme kuvvetinin iki kısımdan oluştuğunu göstermektedir. Bunlardan biri, denge konumundan daha uzak mesafelerde baskın olan *çekici kuvvet*, öteki ise kısa mesafelerde etkili olan *itici kuvvettir*. Bu iki kuvvet, denge konumu olan $r = r_0$ noktasında birbirini dengeler.

Aşağıda; ilk olarak *itici etkileşmenin fiziksel sebebi* araştırılmakta ve sonra *çekici etkileşmeye bir örnek* verilmektedir. Bunlardan yararlanarak ta, *bağlanma enerjisi* elde edilecektir.

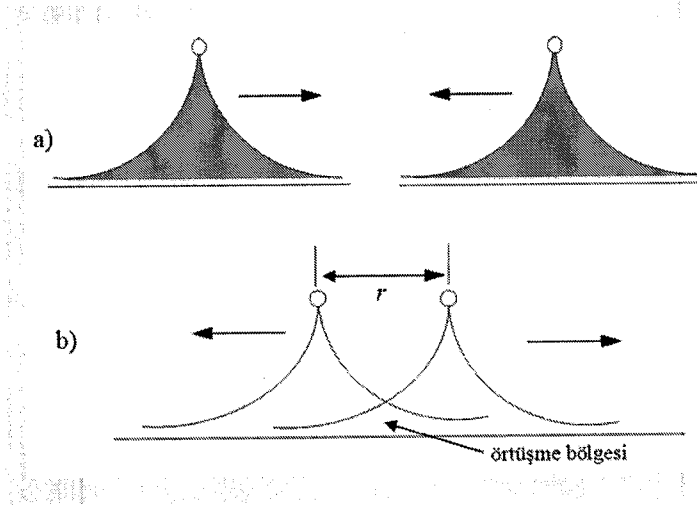
2.2.2. İtici Etkileşme

Yukarıda, **Şekil 2.1**'deki $r < r_0$ bölgesinde baskın olduğunu söylediğimiz *itici etki*, ancak kuantum mekaniği kavramları kullanılarak açıklanabilir.

Buna göre, sonsuz uzaklıktaki iki atom birbirine doğru yaklaşırken, bunların elektron yükü dağılımları giderek üst üste gelmeye başlar (**Şekil 2.2**). Bu ise sistemin elektrostatik potansiyel enerjisini artırır.

2.2.2.1. Pauli İlkesi

Atomların birbirlerine yeteri kadar yaklaşmaları halinde, elektron dağılımlarının çakışmasından doğan potansiyel enerji, **Pauli dışlama ilkesine göre, iticidir. Pauli dışlama ilkesi, bir sistemdeki herhangi iki elektronun aynı kuantum durumunda bulunamayacağını, yani, bir sistemdeki herhangi iki elektronun kuantum sayılarının tamamının aynı olamayacağını** ifade eder.



Şekil 2.2. Birbirine yaklaşan iki atomun elektron dağılımları.

İçi boş yuvarlaklar atom çekirdeklerini temsil etmektedir.

a) Uzaktaki iki atom

b) İki atomun elektron dağılımlarının üst üste gelmesi

İki atomun elektron yükü dağılımları üst üste geldiğinde, B atomunun elektronları daha önce A atomunun elektronları tarafından işgal edilmiş olan durumlara yerleşmeye çalışır (kalkışır). **Pauli ilkesi, bu çoklu işgali yasaklar.** Dolu durumlara sahip bir atomun elektron dağılımı; onun elektronlarının, işgal edilmemiş olan daha yüksek enerjili durumlara geçmesi halinde ancak diğer atomun elektron dağılımıyla üst üste gelebilir. Elektronların daha yüksek enerjili durumlara geçmesi ise sistemin toplam enerjisini artırır ve etkileşmeye **itici** bir özellik kazandırır.

Sonuçta, atomlar birbirlerine yeteri kadar yaklaştıklarında **itici etkileşme baskın hale gelir**.

Asal gazlarla ilgili deneysel veriler,

$$V(r) = C/r^{12}$$

yapılı itici potansiyel enerjinin kabul edilebilir olduğunu göstermektedir. Burada C , artı işaretli bir sabittir. İtici etkileşme için bir başka deneysel ve daha genel ifade de,

$$V(r) = A \exp(-r/\rho)$$

şeklinde verilmektedir. Burada ρ , etki uzaklığı ve A , artı işaretli bir sabittir.

2.2.3. Çekici Etkileşmeye Bir Örnek

Özellikle asal gaz kristallerinde etkili olan bir etkileşme türü, *Van der Waals-London etkileşmesidir*.

Asal gazlar en basit yapılarda kristalleşirler. Periyodik cetvelin VIII. sütununda bulunan helyum ($\text{He}^2: 1s^2$), neon ($\text{Ne}^{10}: 1s^2 2s^2 2p^6$), argon ($\text{Ar}^{18}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) v.b. birbirlerine veya diğer elementlere oldukça küçük çekme kuvvetleri uygularlar. Bu yüzden de hidrojen molekülü (H_2) veya oksijen molekülü (O_2) gibi moleküllerden ziyade tek atomlu gazlar halinde bulunurlar ve genellikle kimyasal olaylara katılmazlar.

Asal gaz elementlerinin kristallerindeki atomların elektron dağılımları, bu atomların serbest haldeki elektron dağılımlarına çok yakındır. Asal gaz kristallerindeki etkileşme kuvvetlerinin zayıf olması; bu kristallerin erime sıcaklıklarının çok düşük olmasına ve iyonlaşma enerjilerinin çok yüksek olmasına sebep olmaktadır. Helyum, neon ve argonun erime sıcaklıkları, sırası ile; $-272,2$, $-248,7$ ve $-189,2$ °C 'dir. Buna göre helyum, mutlak sıfır sıcaklığının *bir derece* yakınına kadar sıvı haldedir.

Asal gaz atomlarının son elektron kabukları tamamen doludur ve serbest atomun elektron dağılımı küresel simetriktir. Bunun sonucu olarak ta; atom, elektron değiştirmeye veya elektronlarını diğer atomlarla ortaklaşa kullanmaya istekli değildir. O halde; asal gaz kristalindeki atomları bir arada tutan nedir?

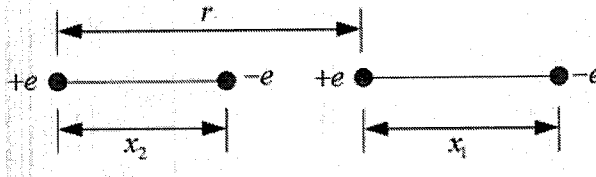
Asal gaz kristalindeki bir atomun elektron dağılımı, bu atomun serbest halindeki elektron dağılımından manalı bir şekilde farklı olamaz. Çünkü, kristaldeki bir atomun *bağlanma enerjisi*, *iyonlaşma enerjisinin* sadece *yüzde birine* veya daha azına eşittir. Asal gaz kristalindeki atomların elektron dağılımlarında

meydana gelebilecek bir dalgalanma, küçük bile olsa, *Van der Waals-London etkileşmesine sebep olabilir*. Bu etkileşmenin nasıl olup ta çekici bir potansiyel enerji doğmasına sebep olduğu aşağıda özet halinde açıklanmaktadır.

Atomun çapı ile karşılaştırıldığında büyük bir r uzaklığındaki özdeş iki asal gaz atomu model olarak alınır. ***Her biri net elektrik yüküne sahip olmayan iki atom arasında nasıl bir etkileşme olabilir?*** Eğer her bir atomun yük dağılımı küresel simetrikse, bu iki atom arasında elektriksel etkileşme olmamalıdır. Çünkü, net yükü sıfır olan küresel simetrik bir atomun dışındaki bir bölgede, atomun elektronları tarafından oluşturulan elektrostatik potansiyel, aynı miktar çekirdek yükünün elektrostatik potansiyeli tarafından yok edilir. Bu durumda da, asal gaz atomları birbirine bağlanamaz ve asal gaz kristali oluşamaz.

Asal gazlar, çok düşük sıcaklıklarda bile olsa, kristalleştigiğine göre; küresel simetrik yük dağılımı kabulü de tam olarak doğru olamaz. O halde, çözüm nedir?

Asal gaz atomlarının her birinin yük dağılımlarının esas olarak küresel simetrik olduğu, fakat zaman içinde bu yük dağılımlarında küçük çalkalanmaların meydana geldiği ve böylece de elektrik dipollerinin olduğu kabul edilebilir. Dipol-dipol etkileşmesi ise çekici Van der Waals-London kuvvetlerinin kaynağını oluşturur.



Şekil 2.3. Özdeş titreşiciler

Dipol-dipol etkileşmesinden doğan çekici etkiyi açıklayabilmek için, Van der Waals-London tarafından; artı işaretli ve küresel simetrik çekirdek yükü dağılımının merkezi ile eksi işaretli ve küresel simetrik elektron yükü dağılımının merkezi çakışmayan her atom model bir harmonik titreşici ile temsil edildi. İki asal gaz atomunu temsil eden bir-boyutlu model iki harmonik titreşici Şekil 2.3'de gösterilmektedir. Bu titreşicilerin x-ekseni boyunca titreştiklerini kabul edelim. Buna göre, etkileşmeyen atomları temsil eden titreşici için, sistemin Hamiltoniyeni

$$H_o = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{C^2}{2} x_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{C^2}{2} x_2^2 \quad (2.3)$$

olur. Burada p_1 ve p_2 sırasıyla birinci ve ikinci atomun doğrusal momentumlarını ve C ise titreşicinin kuvvet sabitini temsil etmektedir. x_1 ve x_2 ; **Şekil 2.3**'te gösterilmiştir.

Çiftlenmemiş titreşicilerin her biri, basit harmonik titreşicinin $\omega_0 = (C/m)^{1/2}$ rezonans açılal frekansına sahiptir.

Titreşiciler birbirlerine yeteri kadar yaklaştıklarında, dipoller arasındaki etkileşmeler belirgin hale gelir ve çiftlenimli bir sistem oluşur. Bu sistemin titreşiminin açılal frekansı ω 'dır. Sistemin Coulomb etkileşmesinden doğan potansiyel enerjisi, **Şekil 2.3**'den,

$$H_1 = \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r+x_1-x_2} - \frac{e^2}{r+x_1} - \frac{e^2}{r-x_2} \quad (2.4)$$

yazılır. Burada e , elektron yükünün büyüklüğüdür. $r \gg |x_1|$ ve $|x_2|$ için;

$$\frac{1}{r+x_1} \approx \frac{1}{r} \left[1 - \frac{x_1}{r} + \frac{x_1^2}{r^2} - \dots \right]$$

serisi ve buna benzer serilerden yararlanılarak, (2.4) eşitliğinden

$$H_1 \approx - \frac{2 e^2 x_1 x_2}{r^3} \quad (2.5)$$

ifadesi elde edilir. (2.3) ve (2.5) ifadelerinden de, etkileşen titreşicilerin oluşturduğu sistemin Hamiltoniyeni $H = H_0 + H_1$ olur.

Bundan sonrası, verilen H Hamiltoniyeni için normal mod dönüşümü yaptıktan sonra; sistemin simetrik ve antisimetrik modlarına karşı gelen ω açılal frekanslarını hesaplamaktan ibarettir. Bu yapıldığında

$$\omega = \omega_0 \left[\left(C \pm \frac{2e^2}{r^3} \right) \frac{1}{m} \right]^{1/2}.$$

veya

$$\omega \approx \omega_0 \left[1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{Cr^3} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{Cr^3} \right)^2 + \dots \right] \quad (2.6)$$

bulunur. Burada $\pm$ işaretindeki artı, simetrik mod; eksi ise antisimetrik modu işaret etmektedir ve $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ 'dır. $\omega = 2\pi\nu$ ve $\hbar = h/(2\pi)$ ifadelerinden faydalanarak, sistemin sıfır nokta enerjisi;

$$E = \frac{1}{2} \hbar (\omega_s + \omega_a) = \frac{1}{2} \hbar \nu_o \left[2 - 2 \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{Cr^3} \right)^2 \right] \quad (2.7)$$

bulunur. Burada $\hbar$, Planck sabitini; ω_s ve ω_a sırasıyla simetrik ve antisimetrik modun açılal frekanslarını temsil etmektedirler. Yukarıda (2.7) eşitliği ile verilen, sistemin sıfır nokta enerjisi; etkileşme olmadığı zamanki toplam sıfır nokta enerjisi olan $2(1/2)\hbar\nu_o$ değerinden

$$\Delta E = -\hbar\nu_o \left[\frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{Cr^3} \right)^2 \right] = -\frac{A}{r^6} \quad (2.8)$$

kadar daha küçüktür. Burada A , ifadedeki sabitlere bağlıdır.

Sonuç olarak; dipol-dipol etkileşmesi yüzünden, sistemin sıfır nokta enerjisiinde meydana gelen **bu azalma, bağlanma enerjisinin kaynağını oluşturur**. Bu enerji, iki titreşici arasındaki r uzaklığının *altıncı* kuvveti ile ters orantılı olarak değişen **çekici** bir etkileşmeyi temsil eder. Buna *Van der Waals-London etkileşmesi* denir. O; asal gaz ve birçok organik molekül kristalindeki çekici ana etkileşmedir.

(2.8) eşitliğinde; $\hbar \rightarrow 0$ olurken, $\Delta E \rightarrow 0$ olması; dipol-dipol etkileşmesinin bir kuantum etkisi olduğunu gösterir.

Yine (2.8) eşitliğinden açıkça görülebileceği gibi, Van der Waals-London etkileşmesi sonucu ortaya çıkan çekici kuvvet, **itici etkileşmenin aksine**, iki atomun elektrik yükü dağılımlarının üst üste gelip gelmemesine bağlı değildir, yani, sadece r uzaklığına bağlıdır.

2.2.4. Bağlanma Enerjisi

İki asal gaz atomu arasındaki **itici etkileşme** ve Van der Waals-London türü **çekici etkileşmeden** oluşan **toplam etkileşme potansiyel enerjisi**,

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.9)$$

şeklinde ifade edilir ve **Lennard-Jones Potansiyeli** olarak adlandırılır. Burada $4\varepsilon\sigma^6 = A$ ve $4\varepsilon\sigma^{12} = C$ dir. A , (2.8) eşitliğinde tanımlanmıştır. C ise, C/r^{12} şeklinde tanımlanan itici etkileşme ifadesindeki sabit çarpanı temsil etmektedir. Değişik maddeler için; ε ve σ değerleri **Tablo 2.1**'de verilmiştir.

Sistemin kinetik enerjinin ihmal edilmesi halinde; (2.9) eşitliği, iki asal gaz atomu arasında oluşan **bağlanma enerjisi**ni verir.

$V(r)$ potansiyelinin r 'ye bağlı olarak grafiğini çiziniz ve elde ettiğiniz eğriyi **Şekil 2.1**'deki eğri ile karşılaştırınız.

Tablo 2.1. Asal gaz kristallerinin $0K$ sıcaklığında ve sıfır basınç altındaki özellikleri

		deneysel bağlanma enerjisi				sabitler	
atom	en yakın komşu uzaklığı (Å)	kJ/mol	eV/atom	erime sıcaklığı (K)	serbest atomun iyonlaşma potansiyeli (eV)	ϵ (10^{-16} erg)	σ Å
He	sıfır	basınç	altında	sıvı	24,58	14	2,56
Ne	3,13	1,88	0,020	24	21,56	50	2,74
Ar	3,76	7,74	0,080	84	15,76	167	3,40
Kr	4,01	11,20	0,116	117	14,00	225	3,65
Xe	4,35	16,00	0,170	161	12,13	320	3,98

2.2.5. Denge Hali İçin Örgü Sabiti ve Bağlanma Enerjisi

Asal gaz kristalinin bağlanma enerjisi, asal gaz atomlarının kinetik enerjileri ihmal edilirse; kristaldeki bütün atom çiftleri üzerinden, (2.9) eşitliği ile verilen Lennard-Jones Potansiyelleri toplanarak bulunur. Kristaldeki atom sayısı N alınırsa, toplam etkileşme potansiyel enerjisi,

$$V_{top}(r) = \frac{1}{2} N(4\epsilon) \left[\sum_j \left(\frac{\sigma}{p_{ij}r} \right)^{12} - \sum_j \left(\frac{\sigma}{p_{ij}r} \right)^6 \right] \quad (2.10)$$

olur. Burada $p_{ij}r$; en yakın komşu uzaklığı olan r cinsinden i ve j atomları arasındaki uzaklığı göstermektedir. $(1/2)$ çarpanı, her atom çiftini iki kez saymadan kaynaklanan hatayı düzeltmek için N ile birlikte bulunur. Toplamın üstündeki $\sum$ işareti, $i \neq j$ olması gerektiğini gösterir.

(2.10) eşitliğindeki toplamlar hesaplanmıştır ve kaynaklarda fcc yapı için

$$\sum_j p_{ij}^{-12} = 12,13188, \quad \sum_j p_{ij}^{-6} = 14,45392 \quad (2.11)$$

ve hcp yapı için

$$\sum_j p_{ij}^{-12} = 12,13229, \quad \sum_j p_{ij}^{-6} = 14,45489 \quad (2.12)$$

olarak verilmektedir.

Fcc yapıda; (2.10) ve (2.11) eşitliklerinden faydalanarak, toplam enerjinin en küçük olduğu atomlar arası uzaklık için

$$\frac{dV_{top}(r)}{dr} = -2N\varepsilon \left[(12)(12,13188) \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - (6)(14,45392) \frac{\sigma^6}{r^7} \right] = 0$$

ve bundan da $r_o / \sigma \approx 1,09$ bulunur. Bu oran, fcc yapılı bütün kristaller için aynıdır.

Sıfır basınç ve mutlak sıfır sıcaklığında, (2.10) eşitliğinde (2.11) eşitliği ve $r_o / \sigma \approx 1,09$ değeri kullanılarak; asal gaz kristalleri için

$$V_{top}(r) = 2N\varepsilon \left[(12,13) \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - (14,45) \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.13)$$

ve $r = r_o$ da

$$V_{top}(r_o) \approx -(2,15)(4N\varepsilon) \quad (2.14)$$

bulunur. Bu da bütün asal gazlar için aynıdır.

Bu hesaplamalar yapılırken kinetik enerji sıfır kabul edilmiştir. Kinetik enerji katkısını da içine alan kuantum mekaniksel hesaplamalar sonucunda; Ne, Ar, Kr ve Xe kristallerinin bağlanma enerjilerinin, (2.14) eşitliği kullanılarak elde edilen enerji değerlerinden, sırasıyla 0,28, 0,10, 0,6 ve 0,4 kadar daha küçük olduğu gösterilmiştir.

2.3. BAŞKA ÇEKİCİ ETKİLEŞMELER

2.3.1. İyonik Bağ

İyonik kristaller artı ve eksi yüklü iyonlar tarafından oluşturulurlar. Sodyum klorür ($NaCl$) ve sezyum klorür ($CsCl$) en iyi bilinen iyonik kristal yapı türleridir. $NaCl$ yapıda, her sodyum atomu bir elektronunu komşusu klor atomuna vererek iyonik kristaldeki artı ve eksi elektrik yüklü iyonları oluşturur. Böylece, her Na^+ iyonu altı Cl^- iyonu ile ve benzer şekilde her Cl^- iyonu altı Na^+ iyonu ile komşu olacak şekilde, $NaCl$ kristali meydana gelir (**Şekil 1.16**). Kristaldeki bu iyonlar arasında oluşan elektrostatik Coulomb etkileşmesi, **iyonik bağı** verir.

$NaCl$ kristalinin molekül birimi başına bağlanma enerjisi, deneysel veriler kullanılarak hesaplanabilmektedir.

2.3.1.1. İyonik Kristaldeki İyonların Elektron Dağılımları

İyonik kristaldeki bütün iyonların elektron dağılımları, asal gaz atomlarında olduğu gibi, dolu elektron kabukları şeklindedir.

Örnek olarak **lityum florür** (LiF) kristalini alırsak, bu kristali oluşturan lityum (Li) ve flor (F) atomlarının serbest halde bulundukları zamanki elektron dağılımları

$$Li : 1s^2 2s$$

ve serbest flor atomunun elektron dağılımı

$$F : 1s^2 2s^2 2p^5$$

şeklindedir. Bu atomların iyonlarının elektron dağılımları ise;

$$Li^+ : 1s^2$$

ve

$$F^- : 1s^2 2s^2 2p^6$$

yapılarına sahiptir. Bunlardan ilki helyumun, ikincisi ise neonun elektron dağılımı ile aynıdır. Asal gaz atomlarının elektron kabukları doludur ve elektron yükü dağılımları küresel simetriktir. Bu yüzden, iyonik kristaldeki her iyonun yük dağılımının yaklaşık olarak küresel simetrik olmasını ve komşu iyonların deyme bölgelerinde bu dağılımın biraz bozulabileceğini kabul edebiliriz. Elektron dağılımlarının x-ışınları ile incelenmesi, bu kabulü desteklemektedir.

2.3.1.2. İyonik Kristaldeki İtici Etkileşme

İyonik kristaldeki iyonlar arasında oluşan *itici etkileşme*, asal gaz atomları arasındaki itici etkileşmenin benzeridir. İyonik kristaldeki *çekici etkileşmenin van der Waals-London kısmı* ise bağlanma enerjisine bağlı olarak 0.01 veya 0.02 seviyesinde bir katkıda bulunur. Bu yüzden, iyonik kristalin bağlanma enerjisine esas katkı elektrostatik etkileşmelerden gelir.

Eğer verilen iyonik bir kristaldeki i ve j iyonları arasında meydana gelen itici ve çekici etkileşmelerden doğan enerjiyi V_{ij} ile gösterirsek, o zaman; i iyonunu içine alan bütün etkileşmelerin toplamından

$$V_i = \sum_j V_{ij} \quad (2.15)$$

enerjisi elde edilir. Burada toplam, $j \neq i$ olacak şekilde, bütün iyonları içine alır. V_{ij} nin $A \exp(-r/\rho)$ şeklinde tanımlanan merkezi bir itici potansiyel ile $\pm q^2/r$ ifadesiyle verilen Coulomb potansiyelinin toplamından elde edilebileceğini kabul edelim. Burada A ve ρ deneysel sabitlerdir. Böylece, (CGS) birim sisteminde,

$$V_{ij} = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) \pm \frac{q^2}{r_{ij}} \quad (2.16)$$

olur. Burada r_{ij} , iyon çiftleri arasındaki uzaklıkları gösterir. Asal gaz kristalleri için, buradaki üstel ifade yerine r_{ij}^{-12} 'ye bağlı deneysel bir ifade kullanılır.

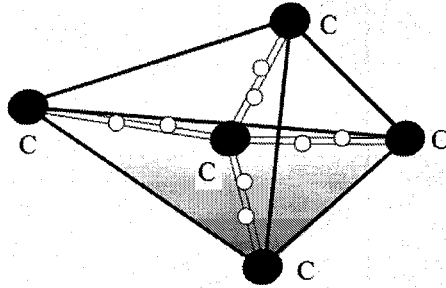
Basit bir inceleme, iyonik kristalin bağlanma enerjisinin büyük bir kısmının elektrostatik etkileşmelerden kaynaklandığını kabul etmekle büyük bir hata yapılmadığını göstermektedir. *NaCl* kristalindeki artı yüklü bir iyon ve ona en yakın eksi yüklü bir iyon arasındaki uzaklık $2,8 \times 10^{-8}$ cm ve bu iki iyonun potansiyel enerjisinin çekici Coulomb kısmı **5,1 eV** 'dir. Bu enerji, *NaCl* kristalinin molekül birimi başına deneysel bağlanma enerjisi için verilen **6,37 eV** değeri ile karşılaştırılabilir. Na^+ ve Cl^- iyonları birbirinden uzaktayken, sistemin enerjisinin deneysel değeri **7,9 eV**'dur. Buna göre, *NaCl* kristali oluştuğunda, sistem daha düşük bir enerji durumuna geçmektedir. Bu ise daha kararlı bir yapı anlamına gelir.

İyonik bağ, öteki kristal bağları ile karşılaştırıldığında, oldukça kuvvetlidir. İyon çiftlerinin bağlanma enerjisi için tipik büyüklük **5 eV** basamağındadır. İyonik bağın kuvvetli olması, bu bağa sahip kristallerin erime sıcaklıklarının yüksek olmasına sebep olur. Sodyum (*Na*) ve potasyum (*K*) kristallerinin erime sıcaklıkları, sırasıyla; **97,8 °C** ve **63 °C** olduğu halde, sodyum klorür (*NaCl*) kristalinin erime sıcaklığı **801 °C** 'dir.

2.3.2. Kovalent Bağ

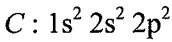
Kovalent bağ, kimyacıların (özellikle organik kimyacıların) *ikili elektron bağı* veya *homopolar bağ* dedikleri bağıdır. Bu da, kuvvetli bir bağıdır. *Elmasdaki iki karbon (C) atomu arasında, serbest karbon atomlarınıninkine göre 7,3 eV büyüklüğünde kovalent bir bağ vardır.* Bu ikili bağ, aynı cins (dolayısıyla da yüksüz) iki atom arasında olduğu halde, iyonik kristallerinkine yakın bağlanma enerjisi verir. Ayrıca, kovalent bağın kuvvetli doğrultu bağımlılığı vardır. Bu yüzden; karbon (*C*), silisyum (*Si*) ve germanyum (*Ge*) elmas yapıda kristalleşmektedir.

Elmas yapıda, yapıdaki her atom onun en yakın komşusu olan 4 atom tarafından oluşturulan *düzgün dört yüzlünün* (tetrahedronun) merkezinde bulunur (Şekil 1.18 ve Şekil 2.4). Düzgün dört yüzlüyü oluşturan atomlar arasındaki bağa *tetrahedral bağ* da denir. Elmas yapıda en yakın komşu sayısı her zaman 4 olduğu halde, bu sayı sıkı paket yapıda 12 dir.

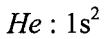


Şekil 2.4. Tetrahedron (düzgün dört yüzlü) ve tetrahedral bağlar

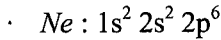
Elmas yapıdaki kovalent bağın sebebini açıklamak için iyonik bağlanma şekli kullanılamaz. Çünkü, elmas yapısındaki her karbon atomu kendi elektron düzenine sahiptir, yani, karbon atomları arasında elektron alış veriş olmaz. Bu yüzden de iyonlar oluşamaz. O halde, kovalent bağ nasıl oluşmaktadır? Bu soruyu cevaplandırabilmek için, karbon atomunun elektron dağılımına bakmak gerekmektedir. Karbon atomunun elektron dağılımı



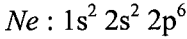
şeklinde dir. Bu elektron dağılımının asal gaz yapısında dolu kabuk vermediği açıktır. Bu durumda karbon atomu ya 4 elektronunu vererek



yapısına ya da 4 elektron alarak



yapısına sahip olmaya çalışacaktır. Elmasın yapısı incelendiğinde ikinci yolun seçildiği görülmektedir. Her karbon atomu 4 değerlik elektronuna sahip olduğu için, elmastaki her karbon atomu bu elektronlarını en yakın komşusu 4 atomla ortaklaşa kullanır (Şekil 2.4). Her bağa, bağın uçlarındaki iki atomun her birinden birer elektron katılır. Böylece, iki elektronlu **kovalent bağ** oluşur ve karbon atomlarının elektron dağılımları, kararlı



yapısına ulaşır. Sonuçta, karbon atomu başına düşen elektron sayısı 10'a yükselir, değerlik kabuğu (p) tamamen dolar ve kararlı asal gaz yapısı oluşur. Bağ oluşturan elektronlar, bağ aracılığı ile birbirine bağlanan iki atom arasındaki bölgede biraz daha fazla zaman harcarlar. Bu yüzden de, kovalent bağ kuvvetli bir bağdır. *Kovalent bağdaki elektronların spinleri antiparaleldir.*

Yine de, ikili elektron düzenlenişinin nasıl olup ta bir bağ, yani, çekici etkileşme kuvveti doğurduğunu söyleyemedik. Kovalent bağın kaynağı ancak kuantum mekaniği kavramları kullanılarak açıklanabilir. Bu bağ için bilinen en basit örnek hidrojen molekülüdür (H_2). Bu moleküldeki **iki hidrojen atomu elektronlarını ortaklaşa kullanarak, kovalent bağı** oluştururlar. Bu bağa **hidrojen bağı** da denir. Hidrojen molekülündeki bağlanmanın nasıl meydana geldiği, kuantum mekaniği kavramları kullanılarak, **Kesim 2.3.4'**de kısaca açıklanmaktadır.

Elmasın şaşırtıcı derecede sert oluşu ve 3000 °C'nin üstünde erimesi, kovalent bağın oldukça kuvvetli olduğunun bir işaretidir. Bağ başına bağlanma enerjisi, $(7,3 \text{ eV})/2$ civarındadır.

2.3.3. Metalik Bağ

Metaller; parlaklıkları, yüksek elektriksel iletkenlikleri, dayanıklılıkları ve kolayca işlenebilme özellikleri ile tanınırlar. Yüksek elektriksel iletkenliğin sağlanabilmesi için, bir metaldeki elektronların genellikle atom başına bir veya ikisi metalin içinde kolayca hareket edebilmelidir. Bu hareketli elektronlara *iletim elektronu* denir.

Metalik bağın neden kaynaklandığını anlayabilmek için, sodyum (Na) kristalini ele alalım. Serbest sodyum atomları, kristal oluşturacak şekilde nasıl bir araya gelebilirler? Bu atomlar birbirlerini niçin çekerler ve nasıl kararlı bir yapı oluştururlar? Bu sorulara, kristaldeki atomları bir arada tutan bağ kuvvetleri bilinirse ancak o zaman doğru cevaplar verilebilir.

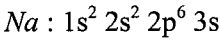
Sodyum kristalindeki atomları bir arada tutan **çekici etkileşme**, daha önce özelliklerini verdiğimiz; **Van der Waals-London, iyonik** veya **kovalent** türü bir bağ ile açıklanamaz.

Metal atomları, üç-boyutlu kovalent bağ yapısı oluşturmak için gerekli olan atom başına dört değerlik elektronuna sahip değildirler. Bu yüzden, eğer metalik bağı; kovalent bağ cinsinden açıklamak gerekirse, o zaman, kovalent bağlardan bazılarının elektron bakımından eksik olduğunu düşünmek gerekir. Bu durumda, elektriksel iletkenlik bakımından kararlı yapı oluşamaz.

Bir başka yaklaşım olarak metalik bağ, iyonik bağın sınır hali olarak ele alınabilir. Böylece iyonik bağ için gerekli olan eksi işaretli iyonun yerine metalin bir elektronunu almak gerekir (NaCl kristalindeki klör iyonu gibi). Bu durumda kütlesi çok küçük olan elektronun sıfır nokta enerjisi (the zero point energy) çok büyük olacağından, onun kristalin içindeki sabit bir konumda küçük bir genlikle titreşecek şekilde yerleşmesi mümkün olamaz.

Metalik bağ için kabul edilebilir bir açıklama aşağıda verilmektedir.

Serbest sodyum atomu, dağılımı



olan, 11 elektrona sahiptir. Bunlardan 3s elektronu, atoma zayıf bir bağla bağlıdır ve buna **değerlik elektronu** denir. Kristal oluştuğunda, **değerlik elektronu** bağlı bulunduğu atomdan ayrılır ve kristalin içinde serbestçe hareket edebilecek bir duruma geçer, yani, **iletim elektronu** olur. Değerlik elektronunun bu özelliği, yukarıda açıklandığı gibi; iyonik ve kovalent bağlı kristallerdekilerden tamamen farklıdır. **İyonik ve kovalent bağlı kristallerdeki değerlik elektronları, kendi atomlarını tamamen terk edip gitmezler.** Bu yüzden, metal kristalleri ötekilerden ayrılır. Bu durumda; sodyum kristali, artı yüklü Na^+ iyonlarının hemen hemen düzgün dağılımlı serbest elektronların oluşturduğu bir yük denizine bcc örgüyü oluşturacak şekilde gömülmesiyle oluşur. Kararlı bir yapının oluşabilmesi için, böyle bir kristalin toplam enerjisi, kristaldeki atomların sayısı kadar serbest sodyum atomunun toplam enerjisinden küçük olmalıdır. Kristalleşme sonucu toplam enerji niçin küçülür? İlk bakışta; sodyum kristalindeki Na^+ iyonları, Coulomb etkileşmesinden dolayı, birbirlerini iteceklerinden sistemin dağılma eğiliminde olması gerektiği düşünülebilir. Geçek durumda, bu Coulomb itmesi etkisizdir çünkü eksi yük denizini oluşturan serbest elektronlar Na^+ iyonlarını perdelerler. Böylece de, serbest yüksüz atomlarda olduğu gibi, esas olarak yüksüz hale gelmiş ve etkileşmeyen iyonlar ortaya çıkar. Öyleyse atomları kristalin içindeki konumlarında tutan şey nedir? Sonuç olarak; kristalleşmeyi gerçekleştirebilmek için gerekli olan, sistemin toplam enerjisindeki azalma ancak kuantum mekaniği terimleri ile açıklanabilir. Bu da, aşağıda yapılmaktadır.

Kuantum mekaniğine göre, bir parçacığın hareketi küçük bir hacim içine sınırlandırıldığında, zorunlu olarak, o parçacığın doğrusal momentumundaki belirsizlik büyür ve bunun sonucu olarak ta kinetik enerji büyür. Serbest sodyum atomundaki 3s elektronunun durumu da böyledir. Bu durum, Heisenberg'in **belirsizlik ilkesi** olarak bilinmektedir ve matematiksel olarak

$$\Delta p \Delta x \geq h / (2\pi)$$

şeklinde ifade edilir. Burada Δp ve Δx sırasıyla doğrusal momentum ve konumdaki belirsizlikleri temsil eder. $\hbar = h / (2\pi)$ Planck sabitidir.

Şimdi, belirsizlik ilkesini metal kristallerine uygulayalım. Bir **metal atomu** serbest haldeyken, bu atomun **değerlik elektronu** (veya elektronları) çok küçük bir atomik hacim içinde hareket etmek zorunda olduğundan; o, belirsizlik ilkesinin bir sonucu olarak, çok büyük bir doğrusal momentum belirsizliğine sahip olmak zorundadır. Bunun sonucu olarak ta değerlik elektronunun kinetik enerjisi çok büyüktür.

Kristal halinde ise, değerlik elektronları iletim elektronlarına dönüşür. İletim elektronlarının hareket edebileceği hacim bütün kristaldir. Elektronun yerindeki Δx belirsizliği büyümüş, buna karşılık momentumundaki Δp belirsizliği ise küçülmüştür. Yani, iletim elektronu bu büyük hacim içinde daha küçük bir doğrusal momentum belirsizliğine sahip olur ve yavaş hareket eder, yani, daha küçük bir kinetik enerjiye sahiptir. Böylece de, **sistemin toplam enerjisi azalmış olur. Enerjideki bu azalma, metalik bağın kaynağını oluşturur.**

Metalik bağ; iyonik ve kovalent bağlardan daha zayıftır.

Metallerdeki yüksek elektriksel iletkenliğin sebebi, değerlik elektronlarının kolayca iletim elektronu haline geçebilmeleridir.

Metallerdeki yüksek yoğunluğun sebebi, bunların sıkı paket yapıda kristalleşmeleridir.

Metalik bağın doğrultu seçme özelliğinin olmaması ve zayıf bir bağ olması, metallerin yumuşak olmasını ve kolay işlenebilmesini sağlar.

Yukarıda açıklanan metalik bağlanma modeli; basit metallerde, özellikle alkali metallerde, iyi işlemektedir. *Fe*, *Ni*, v.b. gibi geçiş elementleri daha karmaşık metaller olduklarından, bunların bağlanma enerjilerini, açıklayabilmek için, daha karmaşık modeller gerekmektedir. *Fe* veya *Ni* kristalleştiğinde; 3d elektronları yüzünden, komşu atomlar arasında kovalent bağ kurma eğilimi doğar.

2.3.4. Hidrojen Bağı

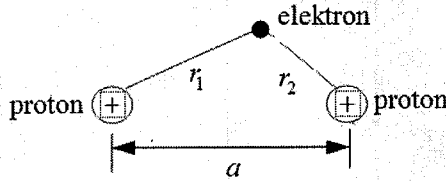
Bir proton ve bir elektrona sahip olan hidrojen atomu (*H*), kendisine en yakın asal gaz olan helyumun elektron yapısına ulaşip kararlı hale gelebilmek için, bir başka hidrojen atomu ile **ikili elektron bağı** (kovalent bağ) kurar, yani, bu atomlar elektronlarını ortaklaşa kullanırlar ve böylece hidrojen molekülü (*H₂*) meydana gelir. Bu moleküldeki iki hidrojen atomunu bir arada tutan

bağ; **hidrojen bağı** da denir. Hidrojen bağı oluşturana bu iki elektronun yörüngeleri, atomların çevresinde özel bir yapıya sahip olmalıdır. Bu bağ, başka moleküllerde de bulunur.

Hidrojen bağının nasıl oluştuğunu açıklayabilmek için, önce hidrojen molekülü iyonu, H_2^+ , halini inceleyelim.

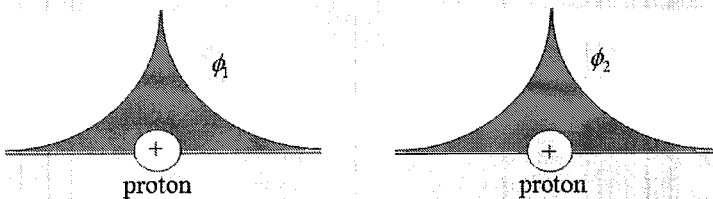
2.3.4.1. Hidrojen Molekülü İyonu

Hidrojen molekülü iyonu, iki protonun elektrik alanı içinde hareket eden bir elektrona sahiptir (Şekil 2.5). Şimdi ilk önce, hidrojen molekülü iyonunun taban durumu için; enerji durumlarını ve bu durumları temsil eden dalga fonksiyonlarını bulmak istiyoruz. Bunun için takip edilmesi gereken kuantum mekaniksel yol, teorik olarak; Şekil 2.5'de verilen elektrik yükü dağılımı için potansiyel enerji fonksiyonunu bulmak ve üç-boyutlu Schrödinger dalga denklemini çözmekten ibarettir. Fakat bu işlem söylendiği kadar kolay olmadığından, sistem için Schrödinger dalga denklemini çözmeden de bazı şeyler **söylenabilir**. Bu, aşağıda yapılmaktadır.



Şekil 2.5. Hidrojen molekülü iyonu

İki hidrojen atomu birbirinden yeteri kadar uzaktayken, taban durumunda birer 1s elektronuna sahiptirler. Bu 1s elektronlarının bulunabileceği yerleri de temsil eden ϕ_1 ve ϕ_2 dalga fonksiyonları Şekil 2.6'da şematik olarak gösterilmiştir. Elektronların bulunabileceği yere, tane teorisinden kalma alışkanlıkla, **yörünge** de denir.

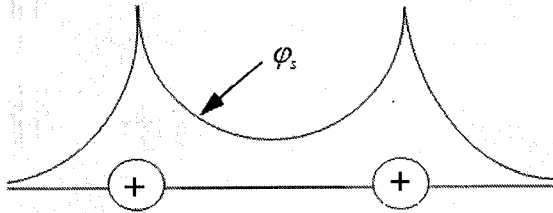


Şekil 2.6. İki hidrojen atomunun elektron yükü dağılımları ve bunları temsil eden dalga fonksiyonları

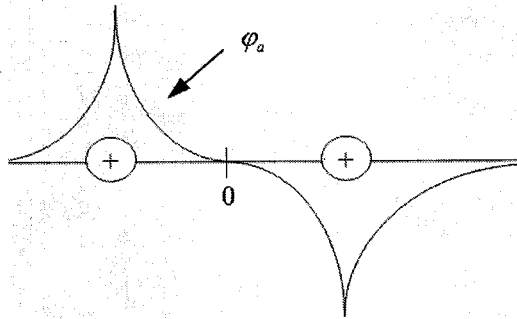
Şekil 2.6'da gösterilen ϕ_1 ve ϕ_2 dalga fonksiyonları tarafından temsil edilen elektron yörüngelerine sahip protonlar ve bir elektron **Şekil 2.5**'teki konumlarına gelerek hidrojen molekülü iyonunu (H_2^+ iyonunu) oluşturduklarında; bunların elektron yörüngeleri kısmen üst üste gelir ve molekül iyonundaki tek elektron, protonlardan birine yaklaştığında hidrojen atomundaki 1s elektronu gibi davranmaya başlar. Bu yüzden, hidrojen molekülü iyonundaki bir elektronun bulunabileceği yörüngelerin, merkezleri protonlarda bulunan iki tane 1s yörüngesinin doğrusal birleşimlerinden elde edilebileceğinin düşünülmesi akla yatmaktadır. Farklı iki birleşme şekli, iki ayrı durum (yörünge) ortaya çıkarır. Bu yörüngeler;

$$\varphi_s = \varphi_1 + \varphi_2 \text{ ve } \varphi_a = \varphi_1 - \varphi_2 \quad (2.17)$$

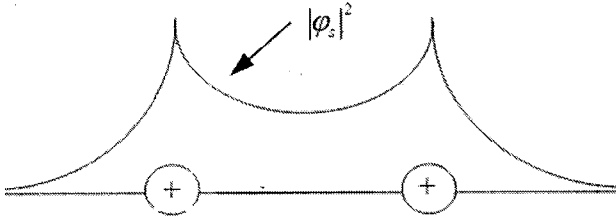
şeklinde ifade edilebilir. Burada s ve a alt indisleri, sırasıyla; **simetrik** (çift) ve **antisimetrik** (tek) yörüngeleri işaret etmektedir. Bu yörüngeler; **Şekil 2.7** ve **2.8**'de şematik olarak çizilmiştir. Hidrojen molekülü iyonundaki bu elektron yörüngeleri, her iki protona göre de simetrik olmak zorunda olduğundan, bir başka doğrusal üst üste gelme şekli mümkün değildir.



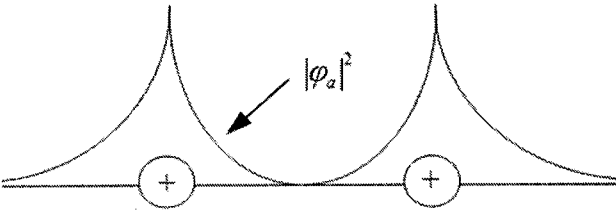
Şekil 2.7. Simetrik yörüngeler



Şekil 2.8. Antisimetrik yörüngeler



Şekil 2.9.



Şekil 2.10.

Şimdi de hidrojen molekülü iyonundaki elektronun çift ve tek yörüngelerden hangisini tercih edeceğine bakalım. Verilen bir dalga fonksiyonunun karesi, bu dalga fonksiyonu ile temsil edilen niceliğin aranan bölgede bulunma şansının bir ölçüsüdür. Bu yüzden çift ve tek fonksiyonların kareleri, yani; $|\varphi_s|^2$ ve $|\varphi_a|^2$, sırasıyla Şekil 2.9 ve 2.10'da verilmiştir. Bu şekillere göre, çift fonksiyon ile temsil edilen yörünge için (Şekil 2.9) elektronun protonlar arasındaki bölgede bulunma şansı, aynı elektronun tek fonksiyon ile temsil edilen yörünge için (Şekil 2.10) protonlar arasında bulunma şansından daha büyüktür. Bu duruma göre **elektron çift yörüngeyi tercih eder** ve zamanının büyük bir kısmını protonlar arasındaki bölgede geçirir, yani, bu bölgede daha yavaş hareket eder ve bu sayede de sistemin enerjisi daha küçük olur. Tek yörünge için (Şekil 2.10), elektronun protonlar arasındaki orta noktada bulunma şansının sıfır olduğuna, elektronun bu noktadan (eğer geçerse) çok hızlı geçmesi gerektiğine ve bunun da sistemin enerjisini artıracığına dikkat edin.

Minimum enerjiye karşı gelen denge durumunda, protonlar arasındaki uzaklık yaklaşık $1,06 \text{ \AA}$ 'dur. Bu durumda, kararlı dengiyi sağlayan **çift çözüm için bağlanma enerjisi $-2,65 \text{ eV}$** 'dur ve kararsız denge durumunu temsil eden **tek çözüm için bağlanma enerjisi $+10,2 \text{ eV}$** 'dur.

2.3.4.2. Hidrojen Molekülü

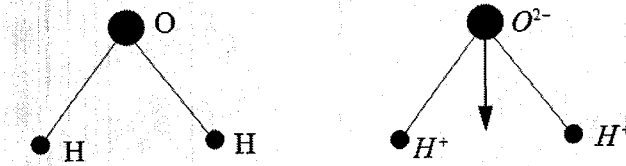
Yukarıdaki tartışma, kolayca **hidrojen molekülüne** de uygulanabilir. Hidrojen molekülündeki iki elektron, spinleri zıt olacak şekilde 1s yörüngelerini işgal eder. Doğal olarak bu iki elektron birbirini iter, bu da yörüngede bazı sapmalara sebep olur. Denge halinde, çekirdekler arasındaki uzaklık $0,74 \text{ \AA}$ ve **bağlanma enerjisi** $-4,48 \text{ eV}$ 'dur.

Elektronların her ikisi de 1s durumunda bulunduğu için, bunlar çekirdekler arasındaki bölgede daha uzun bir süre bulunurlar ve çekirdekler tarafından eşit şekilde kullanılırlar. Kovalent bağlarda elektron bölüşümü kavramı sık sık kullanılır.

2.3.4.3. Su ve Buz

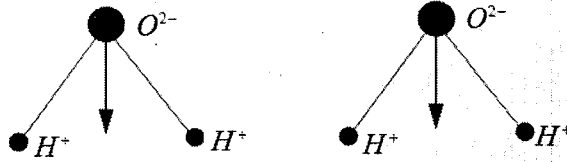
Hidrojen bağı; **su** molekülünde ve **buz** kristalinde önemli bir role sahiptir.

Önce tek bir su molekülündeki bağlanmayı inceleyelim. Su molekülündeki bir oksijen atomu ile iki hidrojen atomunun her biri arasında *kovalent bağ* oluşur. Bu da; su molekülündeki oksijen ve her iki hidrojen atomunun dolu kabuklu ve kararlı yapılara sahip olmasını sağlar (**Şekil 2.11**).



Şekil 2.11. Su molekülü

Su molekülü bir bütün olarak, elektron yükü bakımından nötr olduğu halde, yükün molekül içindeki dağılımı, moleküller arasında bir etkileşme meydana getirecek şekildedir. *H-O* bağındaki ortaklaşa elektron kullanımı sırasında; oksijen atomu bölgesinde net bir eksi elektrik yükü ve hidrojen bölgesinde ise net bir artı elektrik yükü fazlalığı olacak şekilde, elektron dağılımının oksijene doğru çekildiğini belirtmek gerekir (**Şekil 2.12**). Yük dağılımının bu şekilde değişmesi, **Şekil 2.12'**deki oklarla temsil edilen elektrik dipollerini oluşturur. Elektrik dipolleri birbirlerini çekerler. **Buz kristali**, bu çekici etkileşme sayesinde oluşur. Buz oluşacak şekilde, su moleküllerini birbirine bağlayan bağ oldukça zayıftır. Bu yüzden, buzun erime sıcaklığı 0°C dir.



Şekil 2.12. Hidrojen bağının bir sonucu olarak su molekülünün düzenlenişi. Şekildeki oklar moleküllerin dipol momentlerini göstermektedir.

2.4. PROBLEMLER

- İyonik kristallerdeki bağlanma enerjisinin teorisi Born ve Meyer tarafından geliştirilmiştir. Bu teoriye göre, sistemin toplam potansiyel enerjisi, CGS birimleri ile,

$$E(r) = N \frac{A}{r^n} - \frac{N\alpha e^2}{r}$$

olarak verilir. Burada N , artı ve eksi iyon çiftlerinin sayısıdır. A ve n sabitlerdir. α ise sadece katının kristal yapısına bağlı olan bir sabittir. Eşitliğin sağındaki ilk terim itici potansiyel enerjiyi temsil eder. İkinci terim ise çekici Coulomb potansiyel enerjisidir. Buna göre:

- İyonlar arası denge uzaklığının

$$r_o = \frac{A}{\alpha e^2} n$$

olduğunu gösteriniz.

- Denge halinde, bağlanma enerjisinin

$$E(r_o) = -\frac{\alpha N e^2}{r_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

olduğunu gösteriniz.

- Peş peşe sıralanan $-q$ ve $+q$ yüklerinin oluşturduğu $2N$ iyonun doğrusal dizilişini düşünün. En yakın komşular arasındaki itici etkileşme A/r^n bağıntısı ile verildiğine göre:

- Denge uzaklığında, CGS birimleri cinsinden,

$$E(r_o) = -\frac{2Nq^2 \ln(2)}{r_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

olduğunu gösteriniz.

- b. Kristalin sıkıştırıldığını ve bu yüzden, denge uzaklığının $r_o \rightarrow r_o(1-\delta)$ şeklinde değiştiğini kabul edin. Bu durumda yapılan işin, kristalin birim uzunluğu başına,

$$W = \frac{1}{2} C \delta^2$$

büyükliğünde ilave bir terime sahip olduğunu gösteriniz. Burada, CGS birimleri cinsinden,

$$C = \frac{(n-1)Nq^2 \ln(2)}{r_o}$$

'dir.

BÖLÜM

3

- Kırınım
- Giriş
- Kırınım Deneylerinde Kullanılan Işıklar
- Bragg Kırınım Yasası Ve Kırınım Şartı
- Deneysel Kırınım Yöntemleri
- Saçılan Dalga'nın Genliği
- Fourier Uzayı Veya Ters Uzay
- Brillouin Bölgeleri
- Bazın Fourier Analizi
- Problemler