

BÖLÜM 2-Kristallerde Bağlanma

- Katılar kararlı yapılardır yani dağılmaları, erimeleri, işlem görmeleri zordur. Katıların bu kararlılığını sağlayan ve kristalde atomları bir arada tutan etkileşimler vardır. Örneğin, sodyum klorür kristali, serbest haldeki Na ve Cl atomlarından daha kararlıdır. Katı halde iken Na ve Cl atomlarının birbirini çektiği anlamına gelir, yani atomları bir arada tutan çekici kuvvetler vardır. Bu aynı zamanda kristalin enerjisinin serbest atomların enerjisinden daha düşük olduğu anlamına gelir. Kristali serbest atomlarına ayırmak için gereken enerji miktarına kristalin kohezyon enerjisi denir.

BÖLÜM 2-Atomların çekici etkileşmeleri

- Atomdaki eksi (elektronlar) ve artı (proton) yükleri arasındaki çekici elektrostatik Coulomb etkileşmesi, atomu bir arada tutan en önemli etkidir. Elektronlar ve protonlar arasındaki manyetik ve kütle çekim kuvvetlerinin etkisi elektrostatik Coulomb kuvvetine göre daha zayıf ve (ölçülemediği için) ihmal edilebilecek kadar etkisizdir.
- Bir kristali oluşturan atomların/moleküllerin bağlanma enerjisi, birbirinden sonsuz uzaklıkta bulunan nötr, durgun, aynı elektronik yapıya sahip serbest atomları bir araya getirmek için kristale verilmesi gereken enerji olarak tanımlanabilir.

Bölüm 2-Kristali bir arada tutan nedir?

- Elektronların negatif yükleri ile çekirdeklerin pozitif yükleri arasındaki **elektrostatik çekici etkileşim** katılardaki atomların/moleküllerin bir arada olmasını sağlamaktadır (**kohezyon**-atomların/moleküllerin arasında ortaya çıkan bir çeşit etkileşimdir. Bir nevi tutunma süreci olarak ifade edilebilir. Camda bulunan su damlalarının cama yapışarak birbirine tutunması durumu **kohezyon**dur).
- **Manyetik ve kütlelesel kuvvetlerin** katıdaki kohezyon üzerinde zayıf/ihmal edilebilir etkileri vardır.
- Kristalin oluşum enerjisindeki özel ek terimler ayırt edici durumları kategorize eder: enerji alışverişi, van der Waals kuvvetleri ve kovalent bağlar.
- Deneysel araştırmalar, atomlarının en dış yörüngelerindeki elektronlarının dağılımı ve iyonik atomların katı maddelerin bir arada olmasını sağladığı göstermektedir.

Bölüm 2-Kristali bir arada tutan nedir? Kohezyon enerjisi

Kohezif enerji = serbest atomların enerjisi – kristal enerjisi

Kohezif enerji katıların cinsine göre 1 ile 10 eV/atom arasında değişmektedir.

Asal gaz kristallerinin kohezif enerjileri 0.1 eV/atom civarındadır.

Kohezif enerjisi katıların erime sıcaklığını, sertliğini, iletkenliğini ve benzeri birçok fiziksel durumunu belirler.

Bölüm 2-Kristali bir arada tutan nedir?

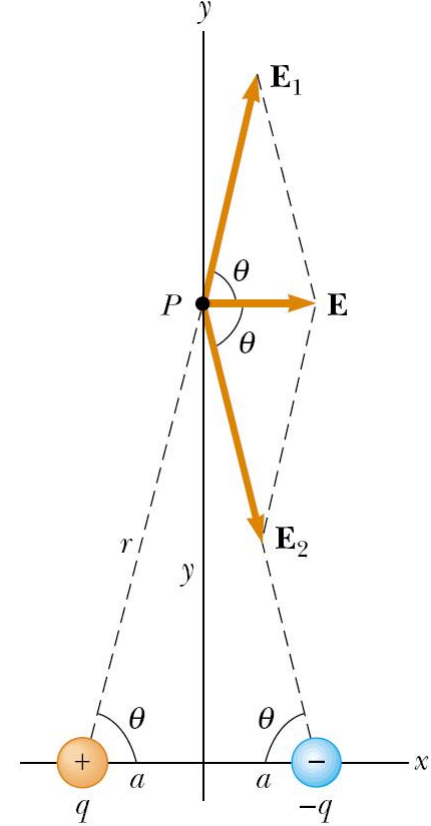
Çizelge 1. Atomların kohezif enerjileri.

| Çizelge 1. Atomların kohezif enerjileri. | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|------|--|-------|-------|------|------|------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Li | Be | 0K'de 1 atm'de katı haldeki atomlardan ayrılmış nötr temel elektronik halinde bir atom oluşturmak için gereken enerjiler listelenmektedir. Veriler Prof. Leo Brewer tarafından sağlanmıştır. | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| 158. | 320. | | | | | | | | | | | 561. | 711. | 474. | 251. | 81.0 | 1.92 |
| 1.63 | 3.32 | | | | | | | | | | | 5.81 | 7.37 | 4.92 | 2.60 | 0.84 | 0.02 |
| 37.7 | 76.5 | | | | | | | | | | | 134. | 170. | 113.4 | 60.03 | 19.37 | 0.46 |
| Na | Mg | -----kJ/mol-(kohezif enerji)----- | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| 107. | 145. | -----eV/atom - (iyonizasyon enerjisi)----- | | | | | | | | | | 327. | 446. | 331. | 275. | 135. | 7.74 |
| 1.113 | 1.51 | -----Kcal/mol----- | | | | | | | | | | 3.39 | 4.63 | 3.43 | 2.86 | 1.40 | 0.08 |
| 25.67 | 34.7 | | | | | | | | | | | 78.1 | 106.7 | 79.16 | 65.75 | 32.2 | 1.85 |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| 90.1 | 178. | 376 | 468. | 512. | 395. | 282 | 413. | 424. | 428. | 336. | 130. | 271. | 372. | 285.3 | 237. | 118. | 11.2 |
| 0.934 | 1.84 | 3.90 | 4.85 | 5.31 | 4.10 | 2.92 | 4.28 | 4.39 | 4.44 | 3.49 | 1.35 | 2.81 | 3.85 | 2.96 | 2.46 | 1.22 | 0.116 |
| 21.54 | 42.5 | 89.9 | 111.8 | 122.4 | 94.5 | 67.4 | 98.7 | 101.3 | 102.4 | 80.4 | 31.04 | 64.8 | 88.8 | 68.2 | 56.7 | 28.18 | 2.68 |

Kristal haldeki elementlerin kohezyon enerji değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Periyodik çizelgenin farklı sütunları arasındaki kohezyon enerjilerindeki geniş değişime dikkat edin. Asal gaz kristallerindeki atomlar periyodik cetvelin C, Si, Ge ... sütunlarındaki elementlerin kohezyon enerjilerinin yüzde birkaçından daha az kohezyon enerjileri ile zayıf bir şekilde birbirlerine bağlıdır. Alkali metal kristalleri ise kohezyon enerjisinin ara değerlerine sahiptir. Geçiş elementi metal kristallerinde (orta sütunlarda) atomlar birbirlerine oldukça kuvvetli bir şekilde bağlıdır. (Introduction to Solid State Physics, 8th Ed, 2005, C.Kittel, p50)

Bölüm 2-Kristali bir arada tutan nedir?

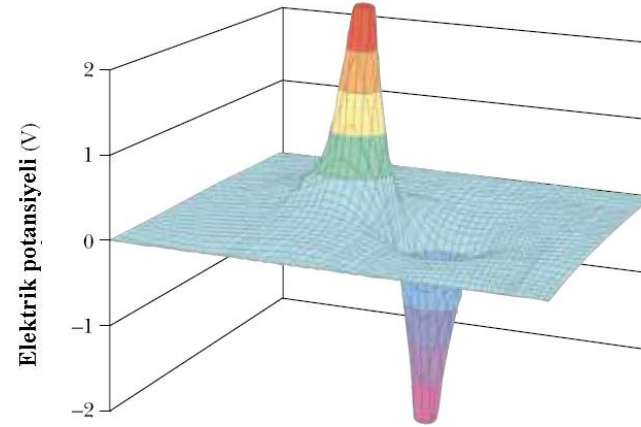
Asal gaz atomlarının yarıçaplarına göre yeteri kadar büyük olan bir uzaklıkta olduklarını ve bu uzaklığın R ile gösterildiğini dikkate alalım. İki nötr (asal gaz) atom(u) arasında hangi etkileşimler var? Atomlar üzerindeki yük dağılımları düzgün olsaydı atomlar arasındaki etkileşim de sıfır olurdu, çünkü elektronlardan oluşan küresel bir yük dağılımının elektrostatik potansiyeli, çekirdek üzerindeki pozitif yükün elektrostatik potansiyeli tarafından nötr hale getirilirdi. Bu durumdaki soy gaz atomları elektrostatik kohezyonla bir araya gelemezlerdi ve yoğunlaşamazlardı. Ancak atomdaki elektronların düzgün olmayan dağılımları ile oluşturdukları **dipol momentleri** birbirlerini indükler ve indüklenen momentler atomlar arasında çekici bir etkileşime veya kohezyona neden olur. (Introduction to Solid State Physics, 8th Ed, 2005, C.Kittel, p53)



Bölüm 2-Katılarda atomların bağlanma türleri

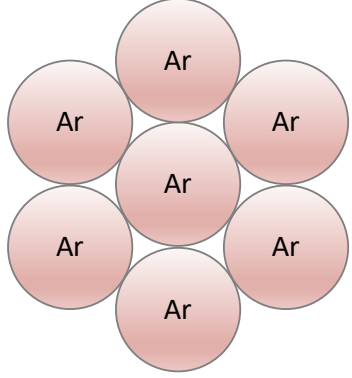
- Birinci derece etkili bağlanma
 - İyonik,
 - Kovalent,
 - Metalik
- İkinci derece etkili bağlanma
 - Van der Waals
 - Hidrojen

- Atomlar arası potansiyel enerji
 - R-konuma bağlı olarak
 - çekici potansiyel enerjiler
 - itici potansiyel enerjiler

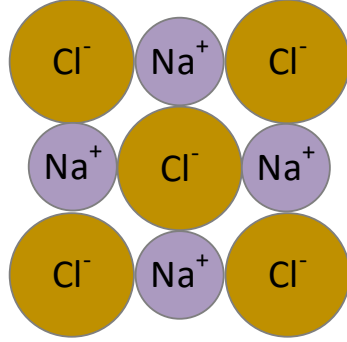


Pozitif bir yükün çevresindeki elektrik potansiyelinin değişimi düşey eksen üzerine çizilmiştir (negatif yükün çevresindeki potansiyel ise bir çukur şeklinde olacaktır). Sağdaki kırmızı eğri elektrik potansiyelinin yani $1/r$ 'nin değişimini göstermektedir. (Fen ve Mühendislik İçin Fizik, Serway, 5.baskıdan çeviri, K.Çolakoğlu)

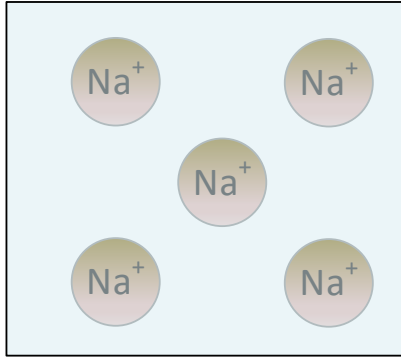
Bölüm 2-Kristallerde Bağlanma Türleri



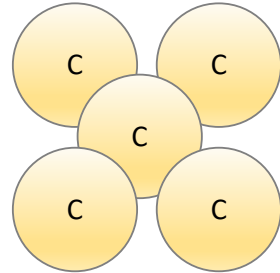
Argon kristali, van der Waals etkileşmesi



NaCl kristali, iyonik etkileşme



Na kristali, metalik etkileşme



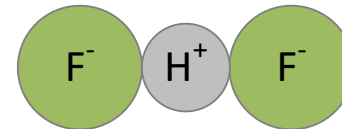
Elmas kristali, kovalent etkileşme

Kapalı elektron kabuklu nötr atomlar, yük dağılımlarındaki dalgalanmalarla bağlantılı van der Waals kuvvetleri tarafından zayıf bir şekilde birbirine bağlanır.

Elektronlar alkali atomlarından halojen atomlarına aktarılır ve lastikten kaynaklanan iyonlar, pozitif ve negatif iyonlar arasındaki çekici elektrostatik kuvvetler tarafından bir arada tutulur.

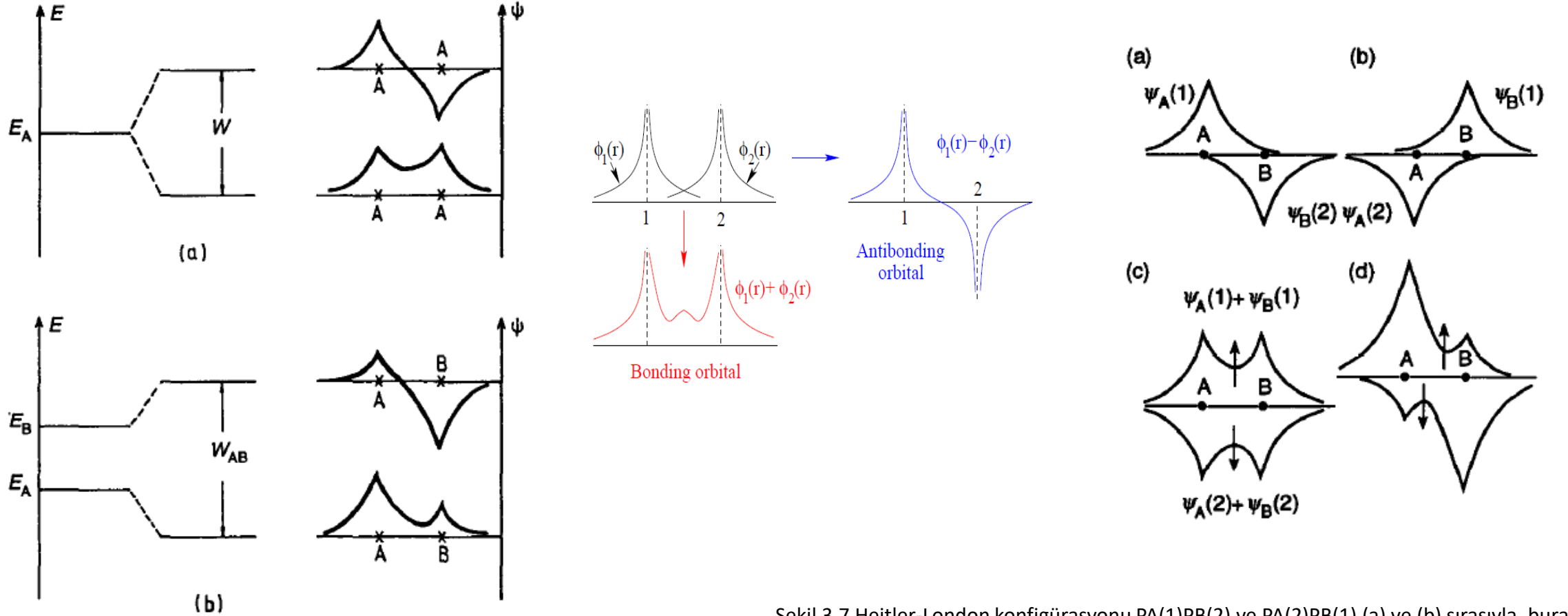
Valans elektronları, pozitif iyonların dağıldığı ortak bir elektron denizi oluşturmak için her bir alkali atomundan alınır.

Nötr atomlar elektron yörüngelerinin/dağılımlarının örtüşen kısımlarıyla birbirine bağlıdır.



Hidrojen bağı

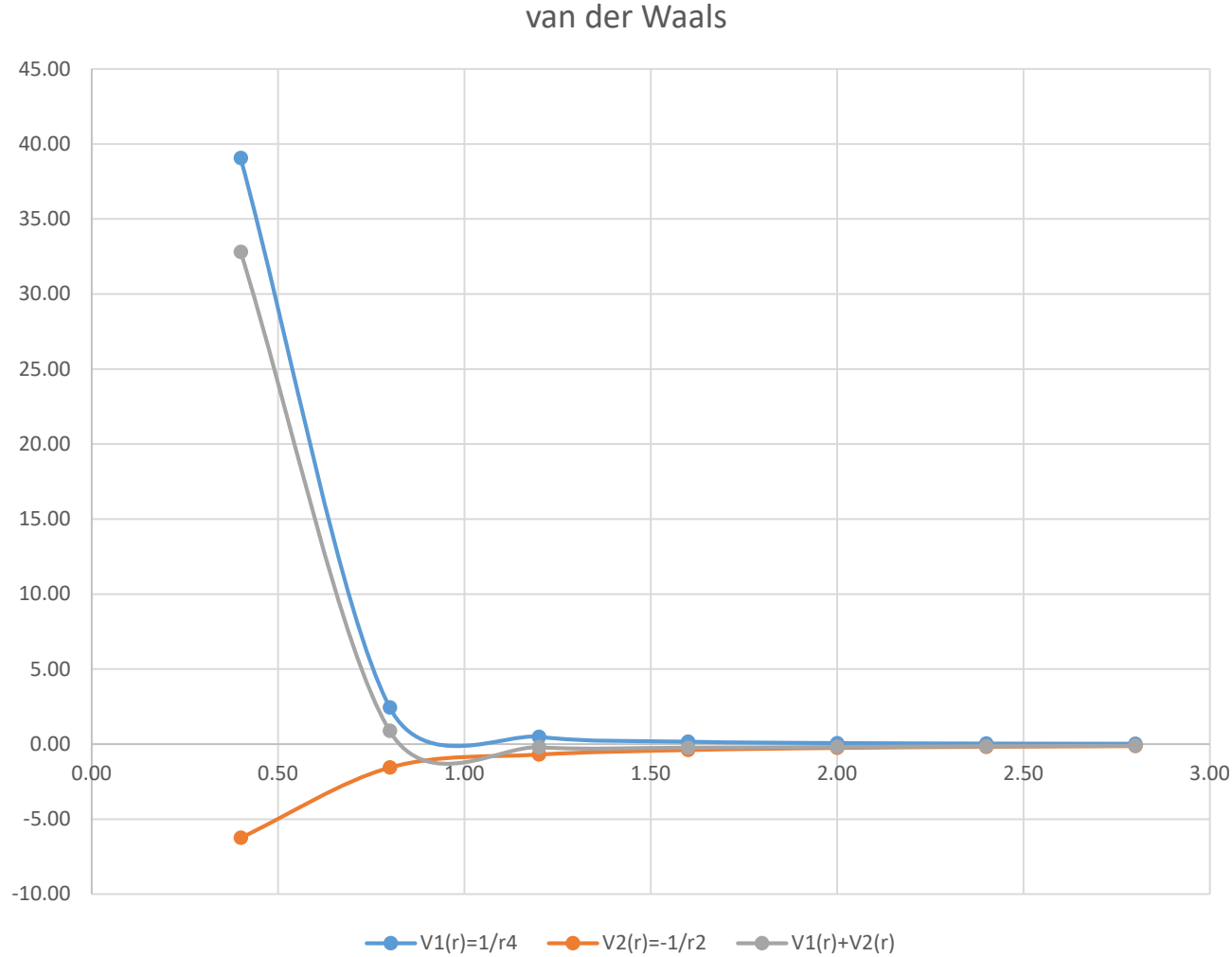
Bölüm 2-Atomların Birbiri İle Bağlanması



Şekil 3.2 (a) homonükleer ve (b) heteronükleer diatomik molekül için bağlanma ve anti-bağ durumları. Örtüşen itme nedeniyle enerji seviyelerindeki kayma gösterilmemiştir. (Bonding and Structure of Molecules and Solids, D.G. Pettifor, 1995, p54)

Şekil 3.7 Heitler-London konfigürasyonu $PA(1)PB(2)$ ve $PA(2)PB(1)$ (a) ve (b) sırasıyla, burada PA ve PB , sırasıyla A ve B atom merkezli atomik $1s$ orbitallerini temsil eder. ve 1 ve 2 , iki (ayrıt edilemez) elektronun koordinatlarını temsil eder. (c) Elektronların 1 olduğu singlet durumda moleküler yörünge temel fonksiyonu ve 2 'si ters dönüğe sahiptir. (d) A ve B üzerindeki zıt işaretli yerel değişim alanlarına karşılık gelen yukarı ve aşağı dönüş özfonksiyonları. (Bonding and Structure of Molecules and Solids, D.G. Pettifor, 1995, p54)

BÖLÜM 2-KRİSTALLERDE van der Waals BAĞLANMASI



- **ETKİLEŞME POTANSİYEL ENERJİSİ İNCELENMESİ:**

- $r > r_0$ bölgesinde, r sonsuza giderken potansiyel enerji sıfıra gidecek.
 - $r < r_0$ bölgesinde $r \rightarrow 0$ giderken, potansiyel enerji sonsuza gidecek.
 - $r = r_0$ da potansiyel enerji minimumdur, bu konuma denge konumu denir. Denge konumunda potansiyel enerji $-V_0$ dir.
- $-V_0 < 0$ olduğu için, bu durumda sistem karalıdır.

$$E_{bağ} = E_{kristal(toplam)} - E_{ser.Atom(toplam)}$$

$$E_{ser.Atom} = \text{Serbest atomların toplam enerjisi ;}$$
$$E_{kristal} = \text{Kristalin toplam enerjisi}$$

BÖLÜM 2-Kristallerde bağlanmanın van der Waals enerjisi ile açıklanması

Asal gaz kristallerinin özellikleri (0 K ve 0 basınca göre ekstrapole edilmiştir.)

| | En yakın komşu potansiyelindeki atoma uzaklık (Å) | Üstel kohezif enerjisi | | Erime noktası K | Serbest atomun iyonizasyon potansiyeli (eV) | Lenard-Jones parametreler | |
|----|---|------------------------|---------|-----------------|---|------------------------------|--------------|
| | | kJ/mol | eV/atom | | | ϵ (10^{-16} erg) | σ (Å) |
| He | (0 basınçta sıvı) | | | | 24.58 | 14 | 2.56 |
| Ne | 3.13 | 1.88 | 0.02 | 24.56 | 21.56 | 50 | 2.74 |
| Ar | 3.76 | 7.74 | 0.080 | 83.81 | 15.76 | 167 | 3.40 |
| Kr | 4.01 | 11.2 | 0.116 | 115.8 | 14.00 | 225 | 3.65 |
| Xe | 4.35 | 16.0 | 0.17 | 161.4 | 12.13 | 320 | 3.98 |