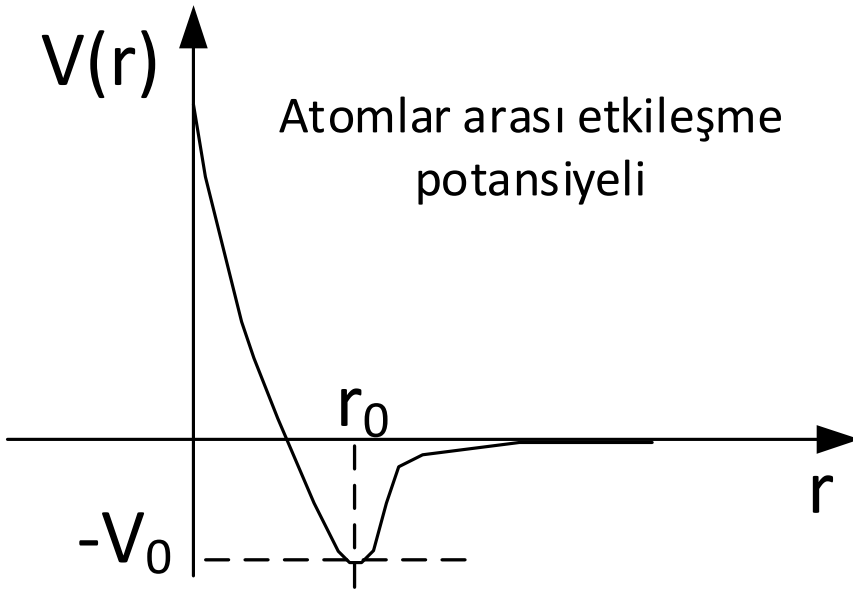


BÖLÜM 2-Kristallerde bağlanmanın Etkileşme Potansiyel Enerjisi İncelenmesi

- $r > r_0$ bölgesinde, $r \rightarrow \infty$ giderken potansiyel enerji sıfıra gider,
- $r < r_0$ bölgesinde $r \rightarrow 0$ giderken, potansiyel enerji sonsuza gider,
- $r = r_0$ 'da potansiyel enerji minimumdadır, bu konuma denge konumu denir. Denge konumunda potansiyel enerji $-V_0$ 'dır ve $-V_0 < 0$ olduğu için, bu durumda sistem kararlıdır.



$E_{ser.Atom}$ = Serbest atomların toplam enerjisi ;

$E_{kristal}$ = Kristalin toplam enerjisi

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

BÖLÜM 2-Kristallerde Bağlanma Etkileşme Potansiyel Enerjisi ve Kuvvet

Atomlar arası etkileşmeden doğan $F(r)$ kuvveti, $V(r)$ potansiyel enerji fonksiyonundan türetilebilir:

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

- $r > r_0$ bölgesinde, çekici kuvvet atomların birbirini çekmesini sağlar,
- $r < r_0$ bölgesinde, itici kuvvet atomların birbirini itmesini sağlar,
- $r = r_0$ 'da atomların birbirine etkiledikleri kuvvet sıfırdır, sistem denge konumundadır, potansiyel enerji $-V_0$ 'dır ve $-V_0 < 0$ olduğu için, bu durumda sistem kararlıdır.

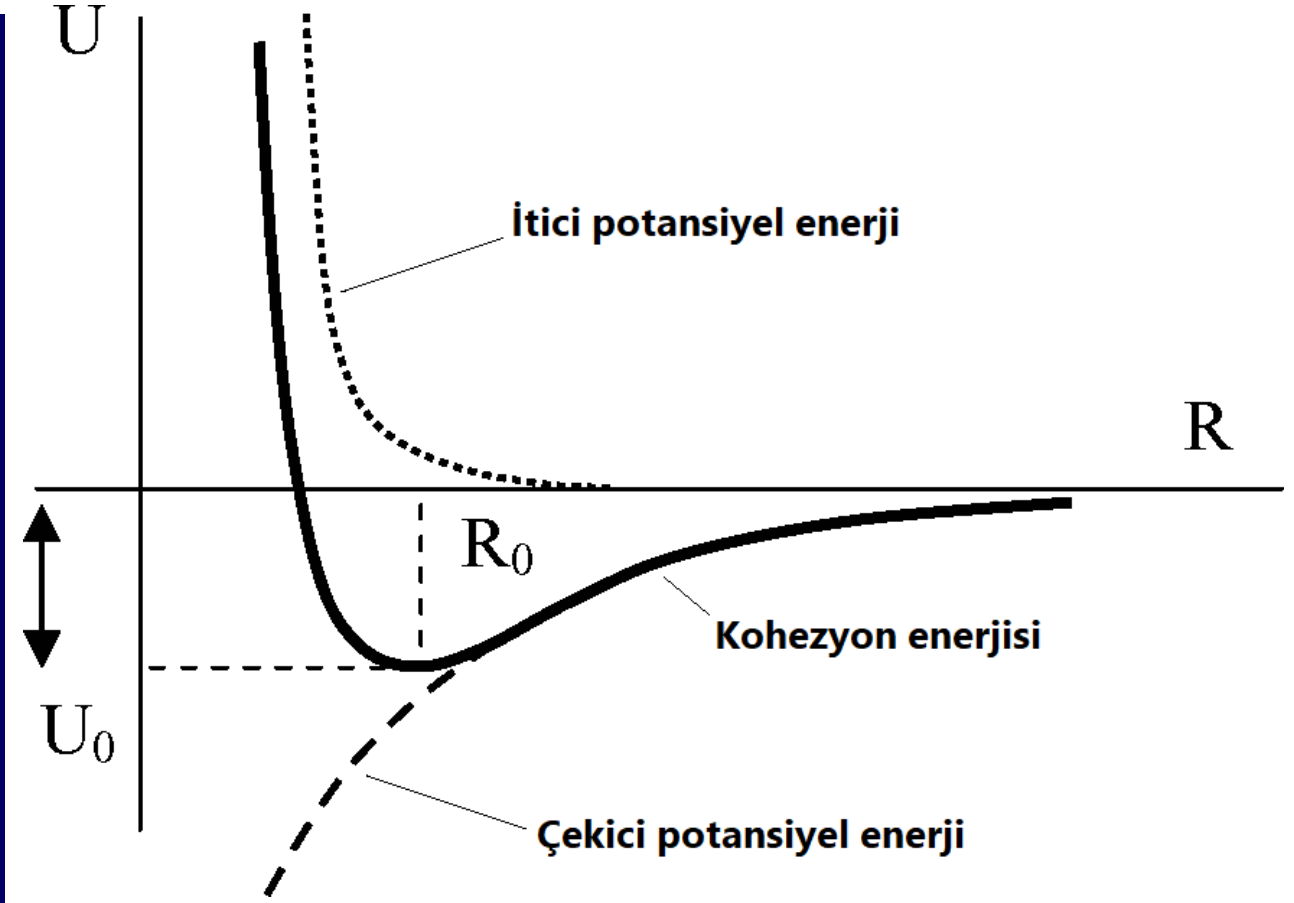
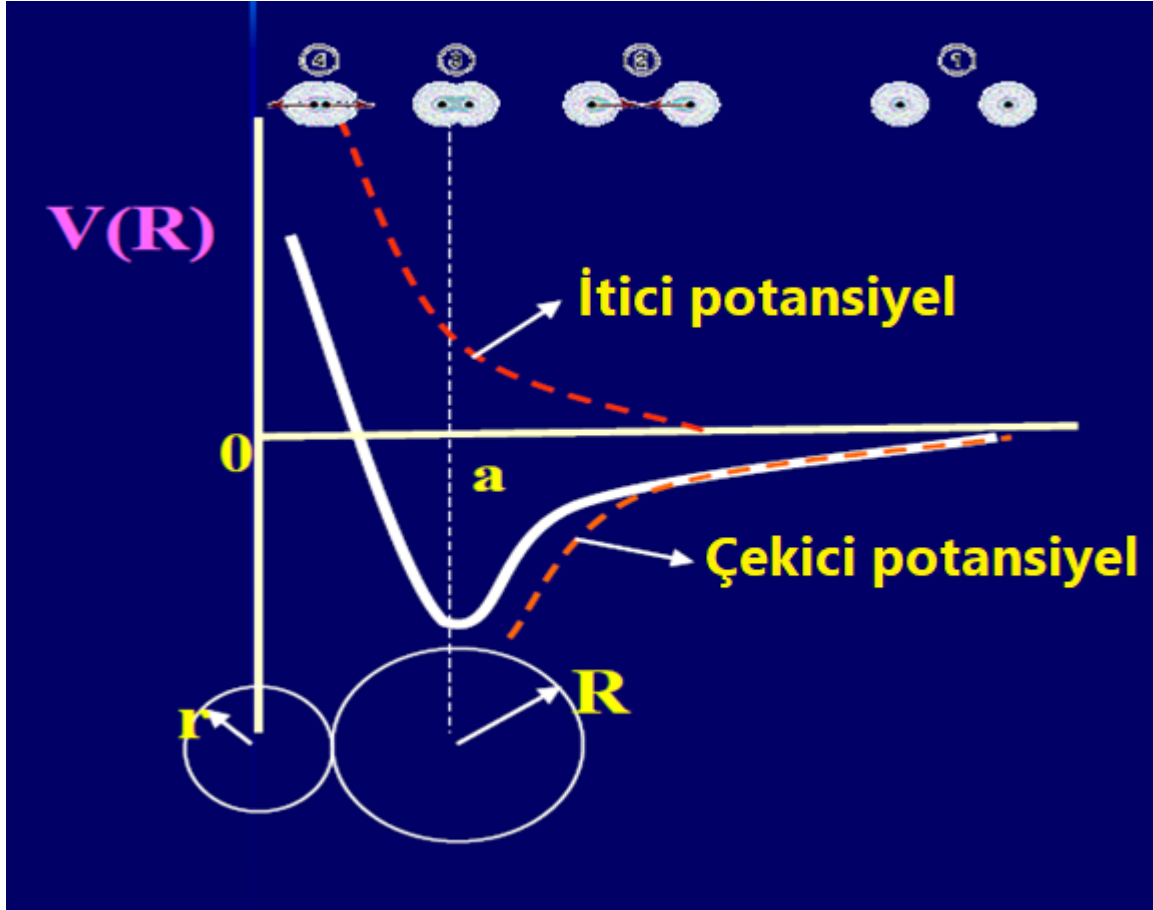
BÖLÜM 2-Kristallerde Bağlanma Etkileşme Potansiyel Enerjisi ve Kuvvet

Atomlar arası etkileşmeden doğan $F(r)$ kuvveti, $V(r)$ potansiyel enerji fonksiyonundan türetilebilir:

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

- $r > r_0$ bölgesinde, çekici kuvvet atomların birbirini çekmesini sağlar,
- $r < r_0$ bölgesinde, itici kuvvet atomların birbirini itmesini sağlar,
- $r = r_0$ 'da atomların birbirine etkidikleri kuvvet sıfırdır, sistem denge konumundadır, potansiyel enerji $-V_0$ 'dır ve $-V_0 < 0$ olduğu için, bu durumda sistem kararlıdır.

Bölüm 2 - İtici ve Çekici kuvvetlerin oluşturduğu potansiyel bölgeleri



Bölüm 2 – İtici etkileşmeler

Elektron yörüngeleri dolu olan bir atom daha yüksek enerjili durumlara/seviyelere geçerse yakınındaki atomun elektron yörüngeleri ile üst üste gelebilir/çakışabilir. Elektronların daha yüksek enerji seviyelerine geçmeleri sistemin toplam enerjisini artırır ve atomlar birbirlerini iterler.

$V(r) = \frac{C}{R^{12}}$ → asal gazlar için deneysel olarak elde edilmiş atomların birbirini itici potansiyel terimi

İtici kuvvetin kaynağı esas olarak Pauli dışlama ilkesinden kaynaklanmaktadır. Bu ilkenin temel ifadesi, iki elektronun aynı yörüngeyi işgal edemeyeceğidir. İyonlar birbirine yeterince yaklaştıkça, elektronların yörüngeleri örtüşmeye başlar, yani bazı elektronlar zaten başkaları tarafından işgal edilmiş yörüngeleri işgal etmeye çalışır.

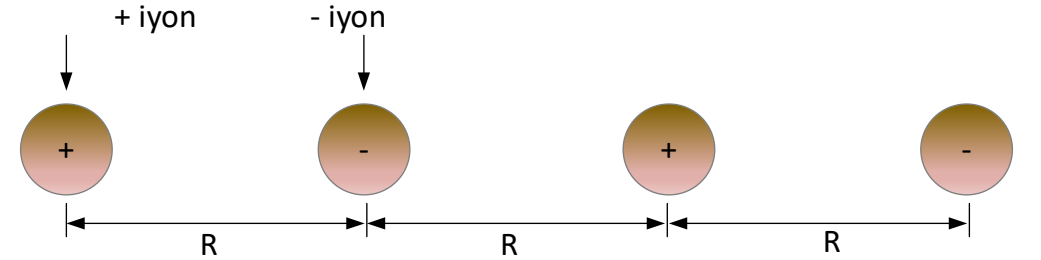
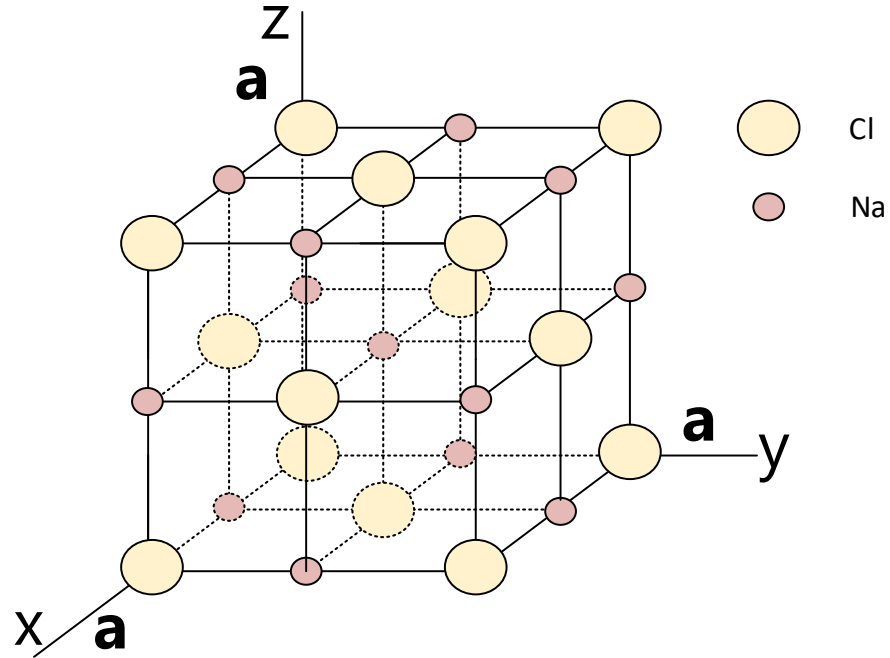
Bölüm 2 – İtici etkileşmeler

İtici etkileşme potansiyel enerjisiyle ilgili başka bir deneysel formül ve daha genel ifade aşağıda verilmektedir:

$$V(r) = Ae^{-\frac{r}{\rho}} \rightarrow \rho \text{ etki(leşme) uzaklığı, } A \text{ pozitif bir sabittir.}$$

BÖLÜM 2-İyonik kristallerde bağlanma enerjileri

- İyonik kristallerdeki iyonlar arasında oluşan itici etkileşmeler, kristal haldeki asal gaz atomları arasındaki itici etkileşmelerin benzeridir. Çekici etkileşme için daha önceki van der Waals-London terimi kullanılırsa bu terim bağıl olarak 0.01 veya 0.02 civarında iyonik kristallerde bağlanma enerjisine bir katkıda bulunur (yani çok küçük katkı). Oysa iyonik kristalin bağlanma enerjisine en önemli katkı elektrostatik etkileşmelerden gelmektedir.



Na⁺ iyonu (atom numarası 11, atomik yarıçapı 0.191 nm)

Cl⁻ iyonunun (atom numarası 17, atomik yarıçapı 0.099 nm),

BÖLÜM 2-İyonik kristallerde bağlanma enerjileri

$\text{Na}^+ 5.1\text{eV}$ (iyonizasyon enerjisi) $\rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$

$\text{e}^- + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^- + 3.6\text{eV}$ (elektron çekiciliği)

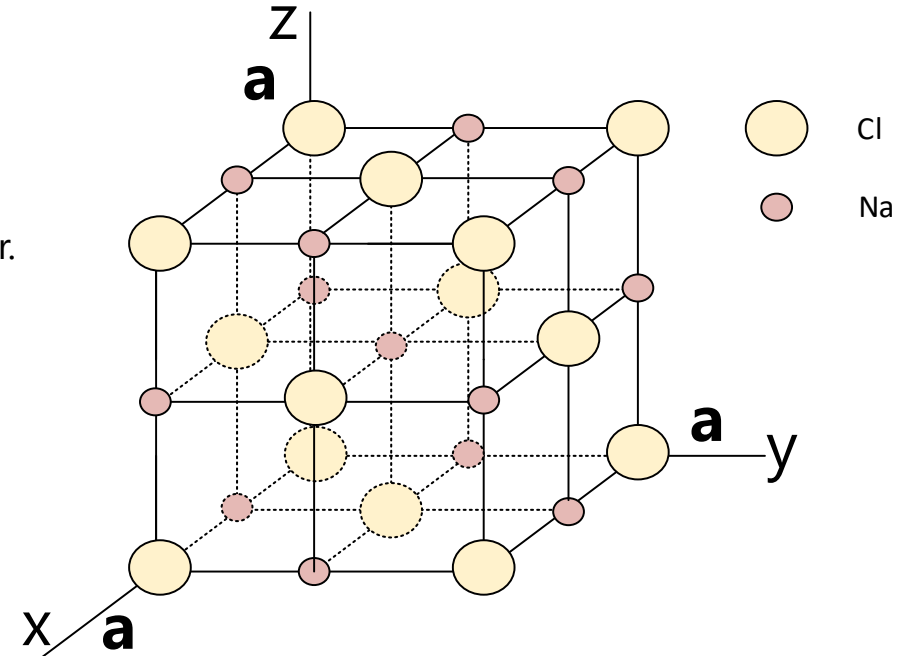
$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NaCl} + 7.9\text{eV}$ (elektrostatik enerji)

Nötr atomlara göre kohezif enerjileri hesaplanırsa $7.9\text{eV} - 5.1\text{eV} + 3.6\text{eV}$, vb.

$\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{NaCl} + 6.4 \text{ eV}$ (kohezif enerji).

NaCl'ün yapısı Na^+ ve Cl^- iyonlarından oluşan iki fcc yapının bir birine geçmiş şeklindedir.

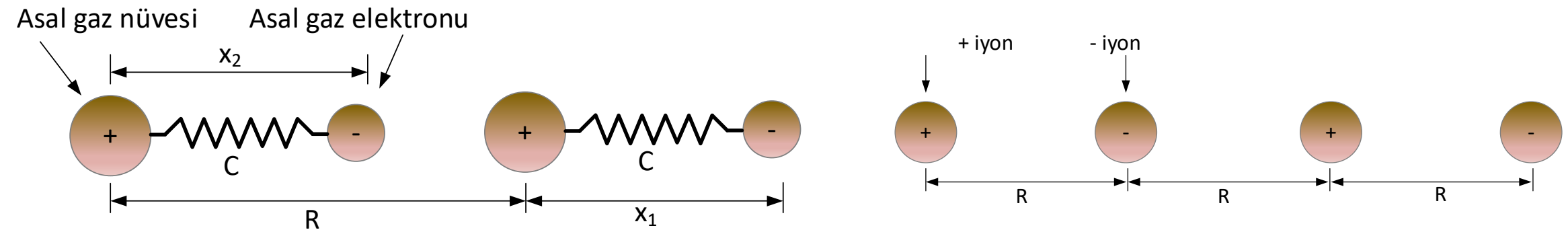
Na^+ iyonu 6 adet Cl^- iyonu tarafından sarılmıştır. Bu durum iyonik bağlanmanın kuvvetli olmasının nedenidir.



Na^+ iyonu (atom numarası 11, atomik yarıçapı 0.191 nm)
 Cl^- iyonunun (atom numarası 17, atomik yarıçapı 0.099 nm),

BÖLÜM 2-İyonik kristallerde bağlanma enerjileri

- İyonik kristallerdeki iyonlar arasında oluşan itici etkileşmeler, kristal haldeki asal gaz atomları arasındaki itici etkileşmelerin benzeridir. Çekici etkileşme için daha önceki van der Waals-London terimi kullanılırsa bu terim bağıl olarak 0.01 veya 0.02 civarında iyonik kristallerde bağlanma enerjisine bir katkıda bulunur (yani çok küçük katkı). Oysa iyonik kristalin bağlanma enerjisine en önemli katkı elektrostatik etkileşmelerden gelmektedir.
- İyonik kristaldeki i ve j iyonları arasındaki itici ve çekici etkileşmelerden doğan etkileşme enerjisi U_{ij} şeklinde tanımlarsak, i iyonunu ilgilendiren bütün etkileşmelerin toplamı olan $U_i = \sum'_j U_{ij}$ tanımlarız.
- Buradaki toplam $i = j$ iyonları dışındaki diğer iyonları içermektedir.



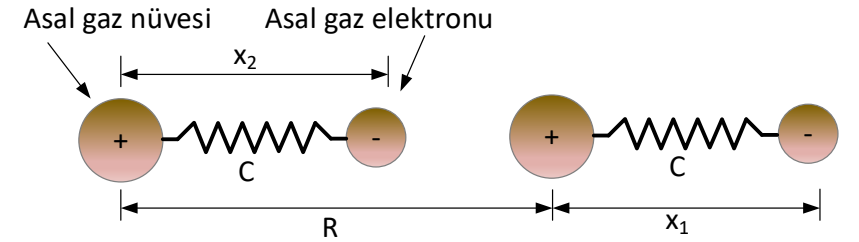
BÖLÜM 2-İyonik kristallerde bağlanma enerjileri

- Burada U_{ij} terimini, $\lambda e^{-r_{ij}/\rho}$ şeklinde merkezi itici potansiyel ve $\pm \frac{q^2}{r_{ij}}$ şeklinde Coulomb potansiyelinin toplamı yazılabilir. Coulomb ifadesindeki \pm işareti aynı ve zıt elektriksel yüklü iyonların etkileşmesini göstermektedir.
- $U_{ij} = \lambda e^{-r_{ij}/\rho} \pm \frac{q^2}{r_{ij}}$ bu ifadede benzer elektriksel yüklerde + işareti, zıt yüklerde ise – işareti kullanılmalıdır.

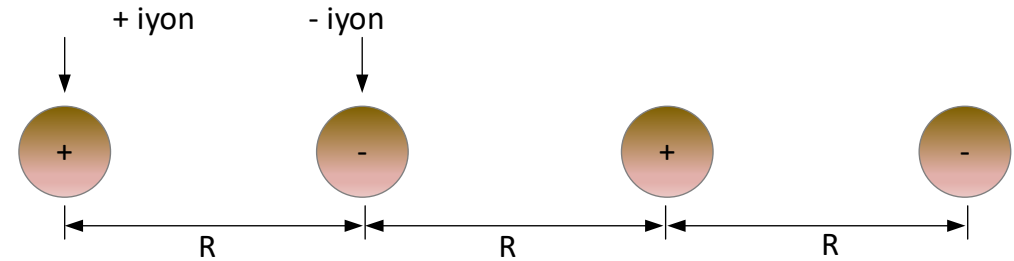
Denklemden λ –itme şiddetini, ρ –etki uzaklığını göstermektedir.

Not: Asal gaz için kullanılan R^{-12} formu yerine burada $e^{-r_{ij}/\rho}$ üstel formu kullanılmıştır.

$$\text{Asal gaz durumunda } U(r_{ij}) = \frac{1}{2} N(4\varepsilon) \left[\sum_j' \left(\frac{\sigma}{P_{ij} r_{ij}} \right)^{12} - \sum_j' \left(\frac{\sigma}{P_{ij} r_{ij}} \right)^6 \right]$$



$$\text{İyonik kristal durumunda } U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{i,j}$$

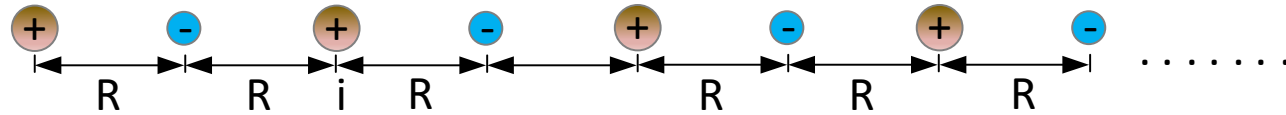


BÖLÜM 2-İyonik kristallerde bağlanma enerjileri

$$U_T = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{i,j} = \sum_j^N \left(\lambda e^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} \pm \frac{q^2}{r_{ij}} \right)$$

Bu formüldeki $\frac{1}{2}$, her etkileşim çiftinin yalnızca bir kez sayılması gerektiği gerçeğinden kaynaklanmaktadır. İkinci eşitlik, NaCl yapısındaki toplamın j 'nin toplam atom sayısını veren, referans iyon i 'nin pozitif veya negatif olmasına bağlı olmaması gerçeğinden kaynaklanmaktadır. İkincisi ikiye bölünür, bir pozitif ve bir negatif iyondan oluşan N molekülünün sayısını verir. Basitlik için, itici etkileşimin sadece en yakın komşular için sıfır olmadığını varsayıyoruz (itici atomlar arasındaki mesafe artınca bu terimin etkisi hızlı bir şekilde düşer).

$$U_T = N \left(Z \lambda e^{-\frac{R}{\rho}} - \alpha \frac{q^2}{R} \right)$$



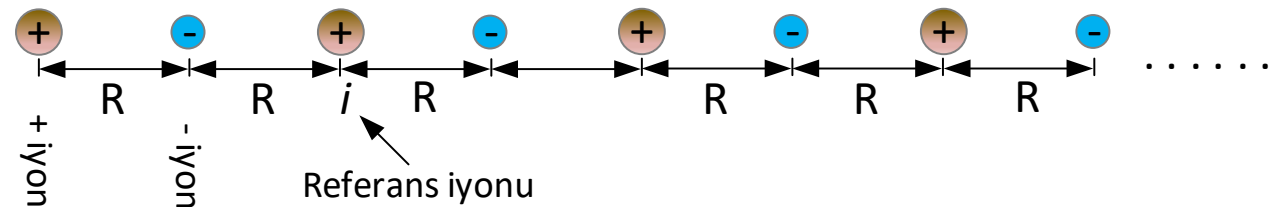
Denklemdaki

R -en yakın komşuluktaki atomlar arası uzaklıktır veya örgü parametresi,

Z -en yakın komşu sayısı,

α - Madelung sabiti

j -atom sıra numarası



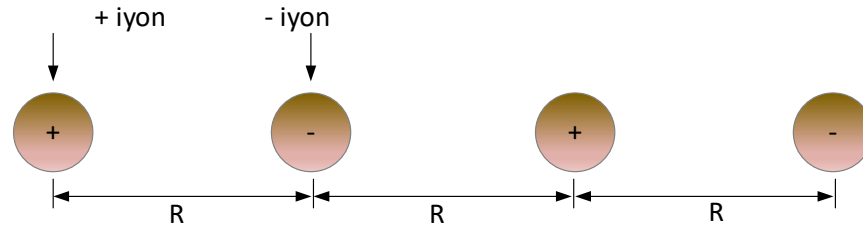
$$\alpha = \sum_{j \neq i}^{\prime} \frac{(\pm 1)}{P_{ij}} \text{ ve } P_{ij} = \frac{r_{ij}}{R}$$

BÖLÜM 2-iyonik kristallerde bağlanma enerjileri-Madelung Sabiti

Madelung sabitinin değeri, iyonik kristaller teorisinde önemli bir rol oynar. Genelde Madelung sabitini analitik olarak hesaplamak mümkün değildir. Örgüdeki atomlar üzerinden Madelung sabitinin toplamının hesaplanması için iyi bir yöntem Ewald tarafından geliştirilmiştir, buna Ewald toplamı denir.

$$r_{ij} = P_{ij}$$

$$\alpha = \sum_j' \frac{(\pm)}{P_{ij}}$$



$$\alpha = \sum_j' \frac{R(\pm)}{r_{ij}} \quad \text{ve} \quad \frac{\alpha}{R} = \sum_j' \frac{(\pm)}{r_{ij}} \quad r_{ij} - \text{referans iyon konumu}$$

$$\ln(1 + r) = r - \frac{r^2}{2} + \frac{r^3}{3} - \frac{r^4}{4} + \dots \quad \text{ve } r = 1 \text{ alınarak}$$

$$\ln(1 + 1) = 1 - \frac{1^2}{2} + \frac{1^3}{3} - \frac{1^4}{4} \quad \text{ve} \quad \frac{\alpha}{R} = \sum_j' \frac{(\pm)}{r_{ij}} = \frac{2}{R} - \frac{2}{2R} + \frac{2}{3R} + \dots = \frac{1}{R} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \dots\right) = 2\ln(2)$$

$$\alpha = 2\ln(2) = 2 \times 0.69 = 1.39 \text{ olarak elde edilir.}$$

BÖLÜM 2-İyonik kristallerde bağlanma enerjileri

N tane molekülden veya $2N$ iyondan oluşan çizgisel kristalin toplam örgü enerjisi

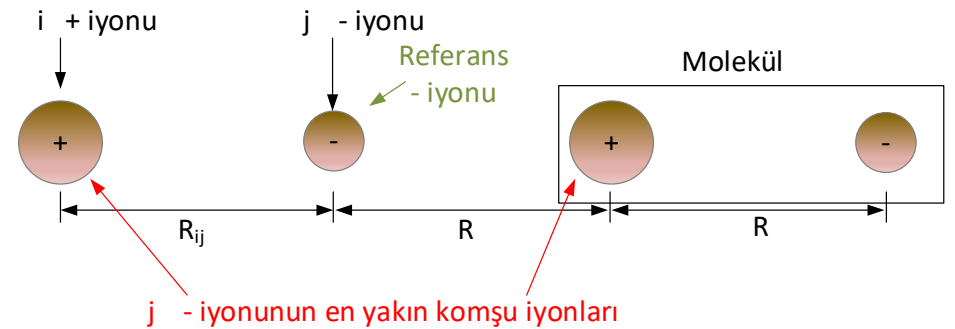
$$U_T = NU_i = N \left(Z\lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha q^2}{R} \right)$$

Madelung sabiti ve en yakın komşu iyonlardan gelen katkı sabiti

$$\alpha = 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \dots \right] = 2 \ln 2$$

$\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{x^n}{n}$ logaritmik açılımı kullanılırsa,

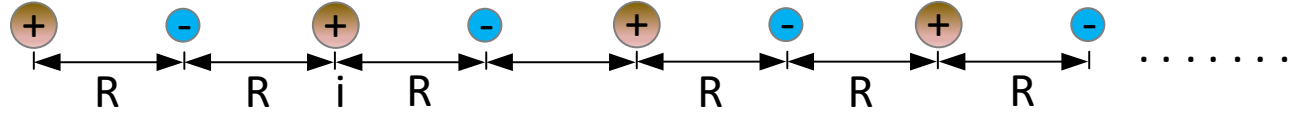
$x = 1$ alınırsa $\ln(1+1) = \sum_{n=1}^5 (-1)^{n-1} \frac{1^n}{n} = \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} \right)$ Madelung sabiti çizgisel bir örgü için elde edilebilir. Madelung sabitinin değişik katılar için hesaplanması ile ilgili bilgiler literatürde bulunabilir.



BÖLÜM 2-iyonik kristallerde bağlanma enerjileri

N tane molekülden veya $2N$ iyondan oluşan çizgisel NaCl kristalini toplam örgü enerjisini aşağıdaki denklemle verildiğini kabul edelim. Sistem dengede olduğunda $\frac{dU_T}{dR} = 0$ olacaktır.

$$U_T = NU_i = N \left(Z\lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha q^2}{R} \right)$$



Sistem dengede olduğunda $\frac{dU_T}{dR} = 0$ olacaktır. Öyleyse

$$\left. \frac{dU_T}{dR} \right|_{R_0} = \left. \frac{d \left(Z\lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha q^2}{R} \right)}{dR} \right|_{R_0} = Z\lambda \left(-\frac{1}{\rho} \right) e^{-R_0/\rho} + \frac{\alpha q^2}{R_0^2} = 0$$

$$Z\lambda \left(-\frac{1}{\rho} \right) e^{-R_0/\rho} = \frac{\alpha q^2}{R_0^2} \quad , \quad R_0^2 e^{-R_0/\rho} = \frac{\alpha q^2}{Z\lambda \left(\frac{1}{\rho} \right)} \quad , \quad R_0^2 e^{-R_0/\rho} = \frac{\alpha \rho q^2}{Z\lambda}$$

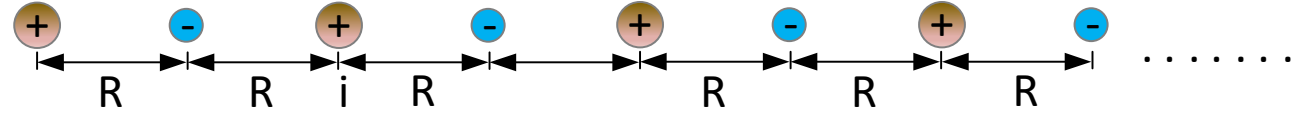
ρ ve λ itici potansiyel parametreleridir. NaCl sisteminin kohezyon enerjisi ise

$$U_0 = N \left(Z\lambda \frac{\alpha \rho q^2}{Z\lambda R_0^2} - \frac{\alpha q^2}{R_0} \right) = -N \frac{\alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right)$$

BÖLÜM 2-iyonik kristallerde bağlanma enerjileri

ρ ve λ itici potansiyel parametreleridir. NaCl sisteminin kohezyon enerjisi ise

$$U_0 = N \left(Z\lambda \frac{\alpha \rho q^2}{Z\lambda R_0^2} - \frac{\alpha q^2}{R_0} \right) = -N \frac{\alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right)$$



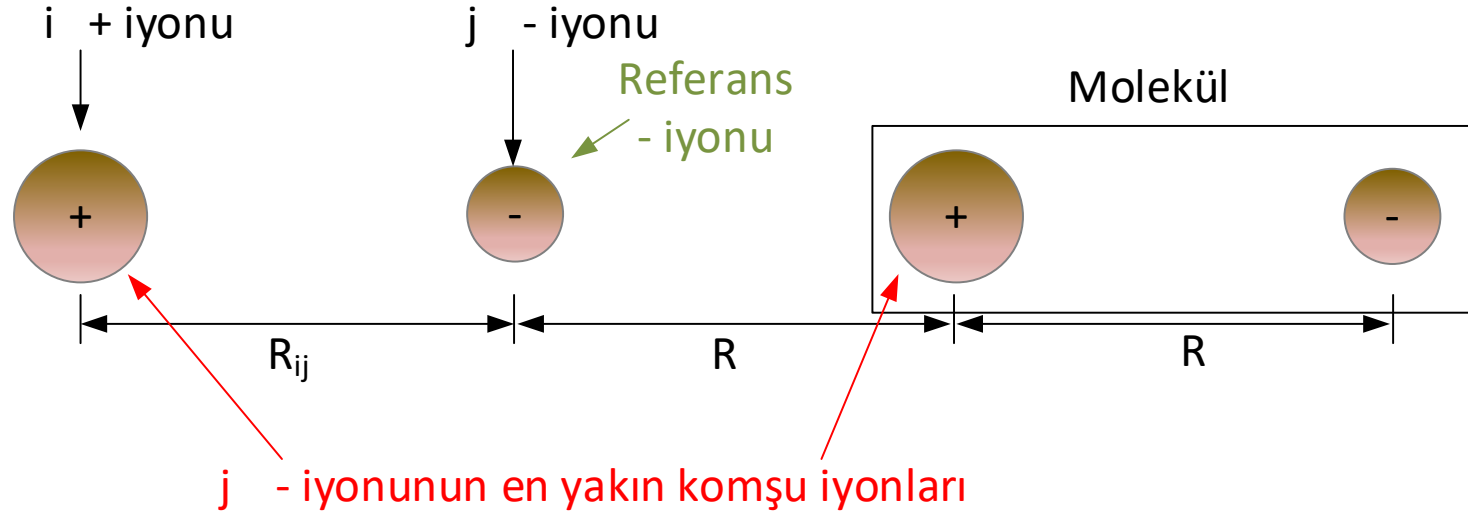
$$\alpha = 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \dots \right] = 2 \ln 2 = 2 * 0.69 = 1.39$$

Madelung sabiti $\alpha = 1.75$, iyonlar arası mesafe $R_0 = \frac{a}{2} \approx 2.8\text{\AA}$, $q = e$ elektron yükü, $\rho = 0.1R_0$ kısa erimli itici terim olarak alınır ,

$$\frac{U_0}{N} \approx - \frac{\alpha}{(R_0/a_0) a_0} \frac{e^2}{a_0} \left(1 - \frac{0.1R_0}{R_0} \right) \approx - \frac{1.8}{6} 27 \times 0.9 eV \approx -8 eV$$

Atom çifti başına bağlanma enerjisinin tipik değerinin yaklaşık 8eV olduğunu görüyoruz. Bu, iyonik bağın çok güçlü olduğu anlamına gelir. Deneysel olarak, bu mukavemet, nispeten yüksek erime sıcaklıkları ile karakterize edilir. Örneğin, NaCl'nin erime sıcaklığı yaklaşık 1100° iken Na metali için erime sıcaklıkları yaklaşık 400°dir.

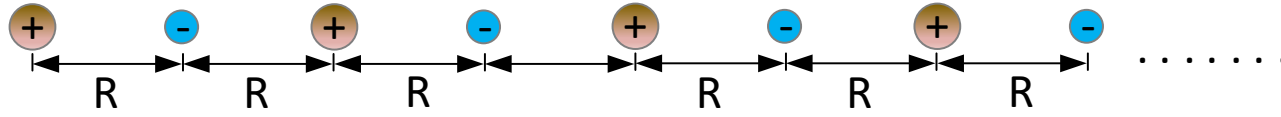
BÖLÜM 2-iyonik kristallerde bağlanma-Referans iyonu



$$\frac{\alpha}{R} = \sum_j' \frac{(\pm 1)}{r_{ij}} = \left[\frac{2}{R} - \frac{2}{2R} + \frac{1}{3R} + \dots \right] = \frac{4}{3}$$

BÖLÜM 2-İyonik kristallerde bağlanma-Örnek 1

- Bir çizgi üzerinde aralarındaki uzaklık R olan N tane $+$, N tane $-$ yüklü ($2N$ tane) iyondan oluşan sistemin toplam örgü enerjisi $U_T = N \left(\frac{1}{R^3} - \frac{\alpha q^2}{R} \right)$ şeklinde verilmektedir. Bağlanma enerjisini R_0 cinsinden bulunuz.



- Çözüm:** Sistemin kararlı/denge durumunda olduğunda iyonlar arası mesafe $\frac{dU_T}{dR} = \frac{-3}{R^4} + \frac{\alpha q^2}{R^2} = 0$ eşitliğinden hesaplanabilir. Bu eşitlikten $\frac{1}{R_0^3} = \frac{\alpha q^2}{3R_0}$ ifadesi elde edilir ve U_T toplam örgü enerjisi ifadesinde kullanılırsa

$U_T = N \left(\frac{\alpha q^2}{3R_0} - \frac{\alpha q^2}{R_0} \right) = -\frac{2N\alpha q^2}{3R_0}$ olarak elde edilir. İyon başına bağlanma enerjisini bulmak için, bu ifade N 'ye bölünürse

$$E_b = \frac{U_T}{N} = -\frac{2\alpha q^2}{3R_0} \text{ elde edilir.}$$