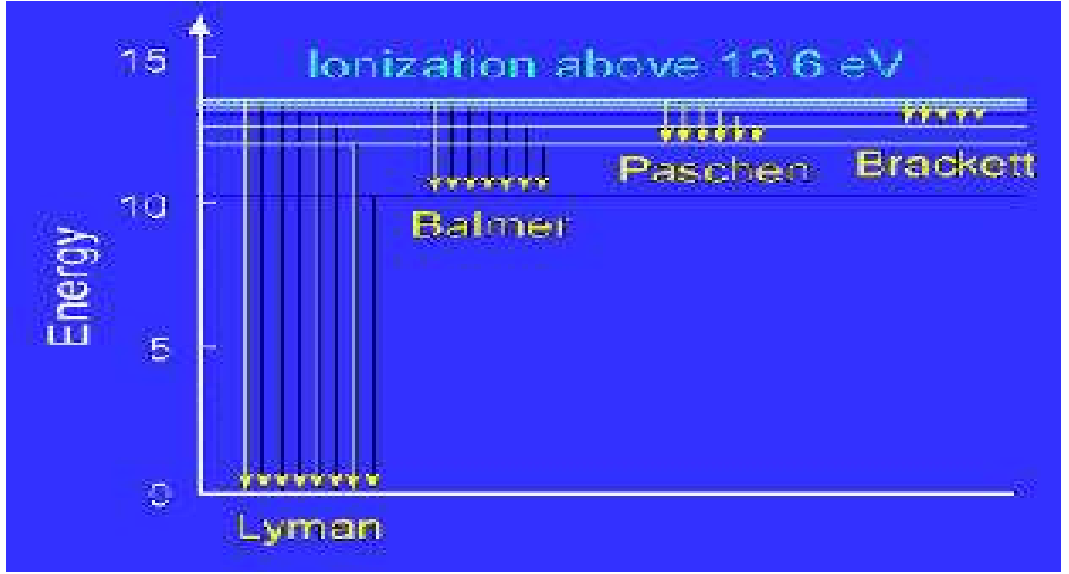
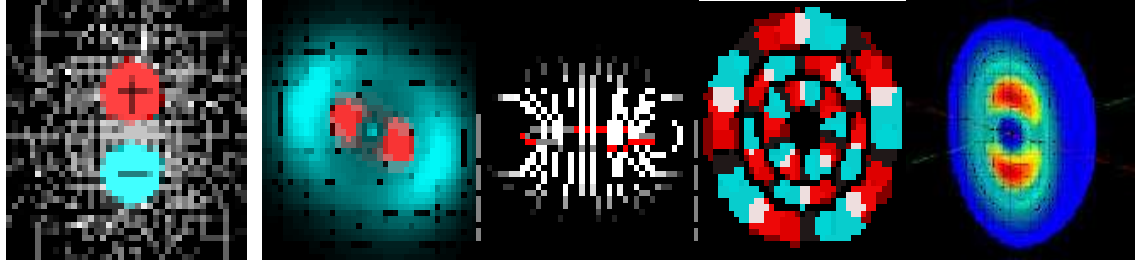




MOLEKÜL FİZİĞİ

BÖLÜM 1 MOLEKÜLLERDE BAĞLANMA ENERJİLERİ

BÖLÜM 2 MOLEKÜL SPEKTRUMLARI VE IŞIMALAR



MOLEKÜL FİZİĞİ

BÖLÜM-1

MOLEKÜLLERDE BAĞLANMA ENERJİLERİ

1) MOLEKÜLLERDE BAĞLANMA ENERJİLERİ: Aynı ya da farklı cins atomların aralarında bağ kurarak oluşturdukları yapıya **molekül** denir. Moleküller genelde, molekülü oluşturan atomlar arasında elektron paylaşımı (elektron ortaklaşması) sonucunda meydana gelirler. E_i ($i=1,2,3,\dots$) bir molekülü

$$E_m < \sum_i (E_i)$$

oluşturan atomlarla ilgili enerjiler olmak üzere, molekülün enerjisi olduğu görülür. Aradaki bu farka **bağlanma enerjisi** denir. Örneğin NaCl için bu enerji; $E(\text{NaCl}) - [E(\text{Na}) + E(\text{Cl})] = -2,3$ eV dir. Atomlar birbirlerine dört çeşit moleküler bağ ile bağlanabilirler. Bunlar: **iyonik bağ**, **kovalent bağ**, **Van der Waals bağı** ve **metalik bağ**dır. Bazı moleküller tek çeşit bağla bağlanırken bazılarında birden çok bağ görülür. Moleküler bağlar şiddet olarak birbirleri ile tablodaki gibi karşılaştırılabilirler.

Bağ türü	Molekül başına bağ enerjisi
İyonik bağ	(5-10) eV
Kovalent bağ	10 eV
Vander Waals bağı	(0,1-0,5) eV
Metalik bağ	(1-5) eV

2)İYONİK BAĞ: Elektropozitif olan alkali metaller ile elektronegatif olan halojenlerin elektron paylaşımı sonucu oluşturdukları bağa **iyonik bağ** denmektedir. I.grup alkalilerin en dış yörüngelerinde bir elektron fazlalığı, VII.grup halojenlerde ise en dış yörüngede bir elektron eksikliği vardır. Bu nedenle alkali atomu bir elektronunu halojen atomuna vererek bağ yapar ve kararlı duruma geçer. Kararlı durumdaki atomların son yörüngeleri tamamen doludur (soy-gazlar).

Bir Na atomunun son yörüngesinden (orbitalinden) bir elektron sökmek için gerekli enerji 5,1 eV kadardır. Öte yandan bir Cl atomunun elektron ilgisi (affinity) $-3,8$ eV kadardır. Buradan Na^+ ve Cl^- iyonlarının oluşum denklemi; $\text{Na} + \text{Cl} + 1,3 \text{ eV} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ şeklinde bulunur. buradaki iyonlar birbirinden çok uzaktadırlar. İki iyon arasındaki uzaklık 4Å olduğunda iyonlar kararlı bir NaCl molekülü oluştururlar. Kararlı molekülün Coulomb potansiyeli $U(r) = -ke^2/r = -3,6$ eV kadardır. Bu durumda tepkime denklemi $\text{Na} + \text{Cl} + 1,3 \text{ eV} \rightarrow (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-) + 3,6 \text{ eV}$ dur. Sonuçta; $\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{NaCl} + 2,3 \text{ eV}$ bulunur, ki bu durum molekülün oluşum süreci sonunda $2,3$ eV'luk enerjinin ortaya çıktığını gösterir. $2,4 \text{ Å}$ uzaklıkta molekülün tam kararlı olduğu gözlenmiştir. Molekül atomları birbirine bu uzaklıkta iken Coulomb potansiyeli -6 eV kadardır. Buradan molekülün çözülme enerjisi (dissociation) de $D = -(6 - 1,3) = -4,7$ eV olarak bulunur. Bu durumdaki oluşum denklemi ise $\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{NaCl}(r_0 = 2,4 \text{ Å}) + 4,7 \text{ eV}$ şeklindedir.

NaCl molekülünün kimyasal yapısı daha ayrıntılı incelendiğinde potansiyel enerjinin salt Coulomb potansiyelinden ibaret olmadığı görülür. Öncelikle potansiyel kristalin yapısına bağlı α **Madelung sabitine** bağlıdır. Ayrıca iyon bulutlarının katlanması sonucu çekiciliğin azalması ve nükleer kuvvetlerin

$$U(r) = -\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} + Ae^{-r/\rho}$$

itici etkisinin ortaya çıkması söz konusudur. Buna göre gerçek potansiyel şeklindedir. Burada birinci terim çekici, ikinci terim itici potansiyeldir. İyonik bağlı moleküller aynı zamanda **elektrik dipolar moleküller** dir. NaCl molekülünde Na^+ ile Cl^- iyonları minimum uzaklıkta iken dipol moment; $\vec{P} = e\vec{r}_0 = 3,84 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$ dir.

3)KOVALENT BAĞ:Aynı türden ya da farklı atomların bir veya iki elektronu paylaşmaları ile oluşan bağa **kovalent bağ** denmektedir. Kovalent bağın açıklaması tamamen kuantum mekanikselidir. N₂, O₂, H₂O, SiC,.....gibi moleküllerde ya da kristallerde atomlar kovalent bağ ile bağlanırlar. İki atomlu bir molekül olan H₂ nin elektron spinleri birbirine zıt yönelmiş olup, pauli dışarlama ilkesine uyarlar. Bu molekül için kovalent bağ enerjisi Schrödinger denklemi çözümlerinden bulunur.

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{11}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{21}} - \frac{1}{r_{22}} + \frac{1}{r_e} + \frac{1}{r_p} \right)$$

Denklemdaki potansiyel enerji r_{11} , r_{12} , r_{21} , r_{22} protonlarda elektronlara olan uzaklık, r_e elektronlar arası uzaklık, r_p ise protonlar arası uzaklıktır. Hidrojen molekülü için yazılan Schrödinger denklemindeki dalga fonksiyonlarının **simetrik** ya da **anti-simetrik** olması durumunda farklı çözümler elde edilir ve bulunan sonuçlar kuantum mekaniksel olarak yorumlanır (Ayrıntı için kuantum fiziği ve katıhal fiziğine bakınız).

Kovalent bağ, komşu atomların valans elektronlarının paylaşılmasıyla oluşan bir bağ olduğu için genellikle periyodik cetvelin III., IV, ve V.gruplarını teşkil eden elementlerde görülür. Ge, Si ve C gibi periyodik cetvelin IV.grubunu oluşturan kristallerin, 4 değerlikli atomlarının bir araya gelmesinde dış yörüngelerdeki 4 elektronu ortaklaşarak kovalent bağ şeklinde bağlanırlar ve böylece saf kristalleri oluştururlar. Bu kristallerin içine 1/10⁵ oranında In, Ga, Al gibi +3 değerlikli katkı maddeleri konduğunda **p-tipi** ve aynı oranda As, P, Sb gibi +3 değerlikli katkı maddeleri konduğunda **n-tipi** kristal elde edilmesi de kovalent bağ ile açıklanır. Bu tip kristaller **yarı-iletken** teknolojisinde kullanılır.

4)VAN DER WAALS BAĞI: Van der Waals tipi bağlanma, dışarıya karşı nötr olan gaz ortamlarda görülür. Örneğin; (H₂)₂, (O₂)₂, Ar-HF, Ar-HCl, H₂-Ne, H₂-Ar, H₂-Kr ve H₂-Xe gibi ikili molekül bağları oluşturan yapılar (dimerler) sayılabilir. Bu tip, atom yada moleküller belli bir uzaklığa geldiğinde aralarında etkileşme başlar. Bir atomun dipol momentinin zaman ortalaması sıfır olmasına rağmen çok küçük bir zaman aralığında ise sıfır olmaz. Bu nedenle atomlar arası uzaklık belli bir r_0 değerine geldiğinde kararlı bir bağlanma oluşur. İşte buna **Van der Waals bağlanma** denir. Bu durumda elektrik

$$U_C(r) = -\frac{2P_1P_2}{r^3} = -\frac{4\beta P_1^2}{r^6} = -\frac{4\beta^2 e^2 r_0^2}{r^6} = -\frac{B}{r^6}$$

dipollerinin oluşturduğu potansiyel enerji, B olur. Burada P dipol moment, β elektronik kutuplanma sabiti, r ise uzaklıktır. Bu enerji **çekici Van der Waals etkileşme** potansiyelidir. Atomlar bir birlerine daha da yaklaştıklarında (+) ve (-) iyon bulutlarının katlanması sonucunda $Ae^{-r/\rho}$ **itici potansiyel** etkili olmaya başlar ve bu durumda **gerçek potansiyel**

enerji
$$U(r) = -\frac{B}{r^6} + Ae^{-r/\rho}$$
 olur.

5)METALİK BAĞ: Metal atomları metal içinde bir birine çok yakın olduğundan, herhangi bir metal atomunun elektronu komşu atom çekirdeğinin de etkisinde kalır. Çünkü metal atomlarında valans elektronları atomun çekirdeğine çok zayıf bağlıdır. bu nedenle valans elektronları metal içinde belirli süreler de olsa hangi atoma ait olduklarını nerede ise şaşırırlar. Böylece metal içinde bir “ serbest elektronlar denizi “ oluşur. metale küçük bir gerilim uygulandığında bunlar kolayca hareket ederler. Metallerin iyi iletlen olmasının nedeni budur. Metal atomları arasında bu valans elektronlarının paylaşımı da metallere özgü bir bağ türü ortaya çıkarır ve buna da **metalik bağ** denir (ayrıntı için katihal fiziğine bakınız).

BÖLÜM-2

MOLEKÜL SPEKTRUMLARI VE İŞİMLER

1)İKİ ATOMLU MOLEKÜL SPEKTRUMLARI: Bir molekül içerisinde söz konusu hareketler ve bunların enerji mertebeleri tablodaki gibidir.

Hareketin türü	Enerji mertebesi
Dönme (rotasyon) hareketi	$E_r \rightarrow 10^{-4}$ eV
Titreşim (vibrasyon) hareketi	$E_v \rightarrow 10^{-1}$ eV
Uyarılma (eksitasyon) hareketi	$E_e \rightarrow (1-10)$ eV

a)Dönme spektrumları:

İki atomlu bir molekülde, atomlar molekülün kütle merkezi etrafında dönme hareketi yaparlar. Kütleleri m_1 ve m_2 , kütle merkezine uzaklıkları r_1 ve r_2 olan ve sabit ω açısal hızıyla dönen bir molekül için kütle merkezine göre toplam eylemsizlik momenti $I = \mu(r_1 + r_2)^2 = \mu r_0^2$ dir. Burada μ indirgenmiş küttedir. Bunun

klasik açıl momentumu $L_r = I\omega = \mu r_0^2 \omega$ dir. Kuantum mekaniğinde açıl momentum $r=0,1,2,3\dots$ olmak üzere,

$L_r = \sqrt{r(r+1)}\hbar$ şeklindedir. Bu iki bağıntıdan molekülün dönme enerjisi $E_r = r(r+1)\frac{\hbar^2}{2I}$ olarak bulunur.

Dönme hareketlerindeki enerji seviyeleri arasında moleküler geçiş frekansları $\Delta E = E_s - E_i = h\nu$ den bulunur.

Bu durumda geçiş enerjisi $h\nu_r = \frac{\hbar^2}{2I}[r_s(r_s+1) - r_i(r_i+1)]$ olur. $\Delta r = +1$ için **soğurma geçişleri**, $\Delta r = -1$ için

salma geçişleri söz konusudur. Bu durumda $\Delta r = +1$ için geçiş frekansı, $\nu_r = (r+1)\frac{\hbar}{2\pi I}$ şeklinde olur.

b) Titreşim spektrumları:

İki atomlu moleküller sanki esnek bir yayla birbirine bağlanmış gibi titreşim hareketi yaparlar. Bu

durumda molekülün potansiyel enerjisi $U(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 = \frac{1}{2}kx^2$ dir. Sistemin Schrödinger denklemini

bu potansiyele göre çözülürse; $\psi_v(x) = N_v H_v \left(\sqrt{\frac{\mu\omega_0}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{\mu\omega_0}{2\hbar} x^2}$ şeklinde dalga fonksiyonu, $E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_0$ şeklinde de sistemin enerjisi bulunur (ayrıntı için kuantum fiziğinde harmonik titreşiciye bakınız). İki

atomlu moleküllerin titreşim seviyeleri arasındaki geçiş enerjisi, $h\nu_v = \left(v_s + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_0 - \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_0$ şeklinde bulunur. Burada ν_v geçiş frekansı, $v=0,1,2,\dots$ şeklinde titreşim kuantum sayılarıdır. $\Delta r = \pm 1$ için

geçiş frekansı $\nu_v = \nu_0 \pm \frac{\omega_0}{2\pi}$ şeklindedir. Burada (+) **soğurmaya**, (-) **ışık almaya** karşılık gelir. $v=0$ durumundaki titreşim enerjisine **sıfır noktası enerjisi** denir.

İyonik bağla bağlı moleküllerde (NaCl, HCl,...) yalnız dönme, yalnız titreşim hareketleri gözlemlendiği halde kovalent bağ ile bağlı moleküllerde (H₂, N₂,...) her iki hareket te birlikte görülür.

c) Dönme ve titreşim spektrumları: Dönme ve titreşim hareketlerini birlikte yapan bir molekülün

hareket enerjisi $E_{vr} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_0 + r(r+1)\frac{\hbar^2}{2I}$ şeklindedir. Bileşik enerji seviyeleri arasında geçiş

enerjisi $h\nu_{vr} = (E_{vr})_s - (E_{vr})_i = (v_s - v_i)\hbar\omega_0 + [r_s(r_s+1) - r_i(r_i+1)]\frac{\hbar^2}{2I}$ şeklinde bulunur. $\Delta v = \pm 1$ ve $\Delta r = \pm 1$ geçişleri için

geçiş frekansı $\nu_{vr} = \nu_0 + (r+1)\frac{\hbar^2}{2\pi I}$ bağıntısı elde edilir.

d) Uyarma, titreşim ve dönme spektrumları: Bir molekül uyarma ile birlikte, titreşim ve dönme hareketlerini, yani her üç hareketi birlikte yapıyor olabilir. Bu durumda molekülün toplam enerjisi

$E_t = E_e + \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_0 + r(r+1)\frac{\hbar^2}{2I}$ şeklinde yazılır. Toplam enerji seviyeleri arasındaki geçişlerde ortaya

çıkan enerji değişimi ise $\Delta E_t = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r$ dir. Buradan da toplam geçiş frekansı $\nu_t = \nu_e + \left[\left(\nu_s + \frac{1}{2} \right) \nu_{os} - \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \nu_{oi} \right] + \left[r_s (r_s + 1) \frac{\hbar}{4\pi I_s} - r_i (r_i + 1) \frac{\hbar}{4\pi I_i} \right]$ olarak bulunur. Bu bağıntı daha sade bir şekilde $\nu_t = \nu_e + \nu_v + \nu_r$ olarak da yazılabilir.

2)ATOM VE MOLEKÜLLERDE ELEKTRONİK IŞIMA TÜRLERİ:

Elektromanyetik ışınım ile uyarılmaya çalışılan bir atomik sistem, bu dış uyarmaya çok-kutuplu ışınım ile tepki gösterir. Bu çok kutuplu ışınımardan sadece elektrik dipol ışınımının (birinci dereceden yaklaşımın) oluşum mekanizmaları; **rezonans**, **floresans**, **fosforesans** ışınım ile **Raman ışınımı** ve **ışınımız geçişlerdir**.

a)Rezonans ışınımı: Bir atom ya da molekülden yapılabilecek en olası ışınımdır. Bu ışınım ilk ve son seviyeler arası geçişte soğurulan foton, 10^{-8} saniye gibi bir zaman sonra aynen salınır ve sonra atom ya da molekül ilk enerji seviyesine geri döner. Bu ışınım salınan ve soğurulan fotonların frekansları eşittir. Optik spektrumlar, karakteristik x-ışınları rezonans geçişlere örnek oluşturur. Bu tür ışınım saçılma teorisinde **Rayleigh saçılmaları** olarak bilinir.

b)Floresans ışınımı: Bu ışınım da rezonans ışınımı gibi bir elektrik dipol geçiş sonucu oluşur. Ancak burada uyarılan atom ya da molekül yine pariteyi koruyarak **basamaklı olarak** ilk seviyeye döner. Parite korunumundan dolayı geçişler ancak tekli \leftrightarrow tekli ya da üçlü \leftrightarrow üçlü seviyeler arasında olabilir. Bu ışınım daima $\nu_s < \nu_i$ olur. Bu tür ışınımaya, cıva buharlı floresans lambalar iyi örnek oluştururlar.

c)Fosforesans ışınımı: Bu tür ışınım floresans ışınımının geciktirilmiş durumudur. Yani uyarılmadan sonra atom ya da molekül bir ara **metastabil** seviyeye geçer ve orada 10^{-8} saniyeden çok daha uzun süre kalarak tekrar aşağıdaki ilk seviyeye döner. Fosforesans ışınımında uyarıcı fotonla saçılan fotonlar arasındaki ilişki $\nu_i = \nu_{s1} + \nu_{s2}$ şeklindedir. Böylece tek foton soğurulan atom bir gecikmeli olan iki foton salmış olur. Bu ışınım triplet \leftrightarrow singlet seviyeler arasında oluşur. Bu ışınımaya örnek ise osiloskop, TV ekranları ve elektrik düğmeleridir. Rezonans, floresans ve fosforesans ışınım **çizgi spektrumu** olarak gözlenir.

d)Raman ışınımı: Raman olayında, uyarıcı ve saçılan ışınların frekanslarının, molekülün kuantum seviyelerinin öz-frekansları ile bir bağlantısı yoktur. Molekülün ışınlandığı keyfi bir frekans molekülü bir **ilk** ve **son** seviye arasında uyarılmakla birlikte artan enerji de ν_R **Raman frekansı** ile saçılır.

$\nu_{is} = \frac{E_i - E_s}{h} + \nu_R$ şeklinde çok değişik frekanslı **Raman fotonları** oluşacağından **saçılma spektrumu band şeklindedir**.

e)Işınımız geçişler: bilindiği gibi elektrik dipol geçişlerin yasak olduğu durumlar vardır. Elektrik dipole yasak olan bu geçiş manyetik dipole veya elektrik kuadrupolle ..izinli olabilir. Bunlara **yüksek**

mertebeden ışımlar denir. Bunlarda da bir foton (ışım) oluşur. Hiçbir ışım oluşmaksızın, yasaklanmış bir geçiş **çarpışma yolu ile** oluşabilir. Bunlara da **çarpışma uyarmalı ışımsız geçişler** denir. Atom ya da molekül, enerjisini çarpışma yaptığı yüzeye veya oradan söktüğü elektrona aktarır ve geçiş olduğu halde herhangi bir tür foton salınımı olmaz. Işımsız geçişler genellikle metastabil seviyeler için söz konusudur.

3)LASER IŞINLARI:

Laser kelimesi, “**Light Amplification by Stimulated Emission of radiation**” ifadesinin baş harflerinden oluşmuştur. Bu ifade uyarmalı ışınım salınması ile ışık yükseltilmesi anlamına gelir. Laser olayı 1958 de Rusya’da N.Basov ve arkadaşları, Amerika’da C.Townes ve A.Schawlow tarafından keşfedilmiş, ilk üretimi ise 1960 yılında T.Maiman tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu olay kısaca şöyle oluşur: Alt enerji seviyelerinde daha fazla bulunan atomlar (gaz, sıvı, katı atomları) optik, elektrik ya da enjeksiyon yollarıyla uyarılarak **nüfus terslenimi** oluşturulur (bunun için en az üç seviye gereklidir). Metastabil seviyede yığılan atomlar, oradan taban durumuna geçer. Bu durumda her gelen bir foton için birisi kendisi olmak üzere iki tane koherent (uyumlu) foton salınır(üç-seviyeli laser için). Böylece ışık koherent bir şekilde çoğaltılmış olur. Laser ışınları; denetlenebilir şiddete, monokromatikliğe , zaman ve yerel olarak uyuma sahip olduğundan teknolojinin bir çok alanında kullanılır.

Mehmet TAŞKAN

KAYNAKLAR:

1)”**Kuantum Fiziği**” –Prf.Dr.Erol AYGÜN-Doç.Dr.D.Mehmet Zengin, Ankara Üniversitesi Yayınları-2.Baskı-1992

2)”**Atom ve Molekül Fiziği**”- Prf.Dr.Erol Aygün-Doç.Dr.D.Mehmet Zengin-Ankara Üniversitesi yayınları-1992

3)”**Çağdaş Fiziğin Kavramları**”-Arthur Beiser-Çev:Doç.Dr.M.Çetin-Doç.Dr.H.yıldırım-Prf.Dr.Z.Gülsün. Dicle Ün.v.yayınları-2,baskı-1989.....

4)**Atom ve Molekül Fiziği**, Prf Dr B:H:Bransden, Prf Dr C.J.Joachain, **Çevirenler:**Prf Dr F.Köksal, Prf Dr H.Gümüş, On dokuz Mayıs Ün.v.

5)**Fizikte matematik metotlar** ,Prf Dr C.Önem, Erciyes Ün.v, 3.baskı, Birsen Yay.

6)**Physics-part 2**, Prf Dr D.Halliday, Prf Dr R.Resnick, Wiley International Edition.

7) **Katıhal fiziğine giriş**, Prf Dr T.Nuri Durlu, Ankara Ünvy, 1992 2.Baskı.