

95028

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

## İYONİK KATILARIN KOHEZYON ENERJİSİ

Cenk DENKTAŞ

F.B.E. Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı Prof.Dr. İdris GÜMÜŞ

İSTANBUL, 2000

Prof. Dr. İdris GÜMÜŞ



Prof. Dr. Turgay ARMAĞAN



Prof. Dr. Enel ÇINGİ



# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ŞEKİL LİSTESİ .....	iii
ÇİZELGE LİSTESİ .....	iv
ÖNSÖZ .....	v
ÖZET .....	vi
ABSTRACT .....	vii
1. GİRİŞ .....	1
1.1 Kristal Yapı .....	1
1.1.1 Kristal Düzlemleri ve Doğrultuları .....	6
1.1.2 Örnek Kristal Yapıları .....	8
1.1.3 Kristallerin Ampirik Olarak Sınıflandırılması .....	9
1.2 Basit İyonik Katıların Kristal Yapıları .....	12
2. İYONİK KATILAR .....	16
2.1 İyonik Katılarda Bağlanma .....	16
3. EWALD YÖNTEMİ .....	18
3.1 Ewald Yöntemi İle Elektrostatik Öz-Potansiyellerinin Bulunması .....	18
3.2 Ewald Yöntemi İle Madelung sabitinin Değerini Bulma .....	23
3.2.1 CsCl Yapısının Madelung sabitinin hesabı .....	24
3.2.1.1 CsCl Yapısının Birinci Komşular İçin Madelung Sabitinin Hesabı .....	25
3.2.1.2 CsCl Yapısının İkinci Komşular İçin Madelung Sabitinin Hesabı .....	27
3.2.1.3 CsCl Yapısının Üçüncü Komşular İçin Madelung Sabitinin Hesabı .....	30
3.2.2 NaCl Yapısının Madelung sabitinin Hesabı .....	32
3.2.2.1 NaCl Yapısının Birinci Komşular İçin Madelung Sabitinin Hesabı .....	33
3.2.2.2 NaCl Yapısının İkinci Komşular İçin Madelung Sabitinin Hesabı .....	34
4. SONUÇ .....	36
KAYNAKLAR .....	37
EK.1 HATA İNTEGRALİNİN MATEMATİKSEL FORMU .....	39
ÖZGEÇMİŞ .....	40

## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	Üç-boyutlu bir örgünün ilkel hücresi .....	3
Şekil 1.2	İki boyutta beş farklı örgü türü .....	3
Şekil 1.3	Ondört uzay örgüsüne ait birim hücreler .....	4
Şekil 1.4	Üç-boyutlu bir örgü için kristalografik eksenler ve birim hücre .....	5
Şekil 1.5	İki boyutlu bir örgüde (32) düzlem takımı .....	7
Şekil 1.6	Birim hücrede Miller indisleriyle birlikte çizilen bazı kristal düzlemleri .....	7
Şekil 1.7	Cisim-merkezli kübik örgünün ilkel hücresi .....	8
Şekil 1.8	Lennard-Jones potansiyeli .....	11
Şekil 1.9	NaCl yapısının a) örgü hücresi, b) birim hücresi .....	12
Şekil 1.10	CsCl yapısının birim hücresi .....	12
Şekil 1.11	Basit kübik Bravais örgüsünün birim hücresi .....	12
Şekil 1.12	Yüzey-merkezli kübik Bravais örgüsü ve birim hücresi .....	13
Şekil 3.1	Nötr kılınan tek-boyutlu Bravais örgüsünün yük dağılımı .....	18
Şekil 3.2	Aynı değerlikli iyonlar arasındaki mesafeyi gösteren CsCl yapısı .....	28
Şekil 3.3	Üçüncü en yakın komşuları gösteren CsCl yapısı .....	30

## ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

1.1 Üç-boyutlu örgü türleri .....	4
1.2 Kristal sistemleri .....	5



## ÖNSÖZ

Tezimin danışmanlığını üstlenen ve çalışmam boyunca beni yönlendiren ve yardımlarını sakınmayan sayın hocam Prof. Dr. İdris GÜMÜŞ'e teşekkür ederim.

Bu çalışmam esnasında hiçbir yardımını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Emel ÇINGİ'ya, Yrd. Doç. Dr. Hikmet YÜKSELİCİ, Yrd. Doç. Dr. Birtan KAVANOZ, Yrd. Doç. Dr. Çetin TAŞSEVEN, Yrd. Doç. Dr. Mehmet YILMAZ, sözlüm Emre ÖZTÜMER'e ve Fizik Bölümü'ndeki tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Cenk DENKTAŞ

Haziran, 2000



## ÖZET

Bu çalışmanın amacı Ewald Yöntemi ile basit iyonik katıların Madelung sabitinin hesabıdır.

Bir kristal yapı için Madelung sabitinin değerini bulma, yapının elektrostatik öz-potansiyellerinin değerinin bulunması anlamına gelir. Elektrostatik öz-potansiyellerinin değerinin bulunması ise potansiyel kuramı ile başarılabilir. Kristal yapının öz-potansiyellerinin bulunması yardımı ile Madelung sabitinin hesaplanması için kullanılan yöntemler, Madelung Yöntemi, Doğrudan Toplama ve Ewald Yöntemi dir.

Noktasal iyonlardan oluşan NaCl ve CsCl gibi kristal yapılar içinde elektrostatik öz-potansiyellerin değerlendirilmesinde hızlı bir yaklaşıklığa sahip olan Ewald yöntemi yardımıyla Madelung sabitinin değerlendirilmesi çalışmamın özgün kısmını oluşturur.



## ABSTRACT

The aim of this study is to calculate the Madelung constant of simple ionic solids by Ewald's method.

Calculation of this constant for a crystal structure means finding the values of electrostatic eigen-potentials of that structure which in turn, can be accomplished by the potential theory. The methods used to calculate the Madelung constant by the help of finding the electrostatic eigen-potentials of the crystal structure are "Madelung", "Direct summation" and "Ewald's" methods.

The evaluation of the Madelung constant by the help of "Ewald" method that has a good approximation for the determination of the electrostatic eigen-potentials in crystal structures consisting of point ions such as NaCl and CsCl comprises the original part of this study.



kristalde (bakır, gümüş, altın, demir, aliminyum ve alkali metallar) en küçük yapısal birim birkaç atom veya molekül olabilir.

Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna **baz** denir. Bu bazın uzayda tekrarlanması ile kristal oluşur. Bu örgü  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Buna göre, atomların dizilişi bir  $\vec{r}$  konumlu yerde nasıl ise,

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (1.1)$$

olan  $\vec{r}'$  konumlu bir yerde de aynı olur. Burada  $\{u_1, u_2, u_3\}$  her değeri alabilen üç tamsayıdır. (1.1) denklemleri ile tanımlanan  $\vec{r}'$  noktaları kümesine **örgü** adı verilir.

Örgü uzayda periyodik olarak sıralanmış noktalar dizisidir. Örgü bir çeşit soyutlamadır. Atomlardan oluşan bir baz bu örgünün her düğüm noktasına yerleştiğinde kristal oluşur. Örgü, baz ve kristal yapı kavramları arasındaki bağıntı

$$\text{örgü} + \text{baz} = \text{kristal yapı} \quad (1.2)$$



şeklinde ifade edilebilir.

Herhangi iki  $\vec{r}, \vec{r}'$  noktasından bakıldığında atomların dizilişini aynı kılan bir  $\{u_1, u_2, u_3\}$  tamsayı üçlüsü her zaman bulunabiliyorsa,  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  vektörlerine ilkel öteleme vektörleri adı verilir. Bu tanıma göre, kristalin yapı taşı olabilecek en küçük hücre bu ilkel öteleme vektörleriyle oluşur. Kristal eksenlerini tanımlamakta genellikle ilkel öteleme vektörleri kullanılır.

Bir örgü öteleme operasyonu

$$\vec{T} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad (1.3)$$

ile gösterilen bir kristal öteleme vektörü ile tanımlanır. Örgü üzerindeki herhangi iki nokta bu tür vektörlerle birbirine ötelenebilir.

Bir bazdaki atom sayısı bir veya daha çok olabilir. Bazı oluşturan  $j$  atomun kendine ait olduğu örgü noktasına göre konumu

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3 \quad (1.4)$$

olur.

### İlkel Örgü Hücresi

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  ilkel vektörleriyle tanımlanan paralel kenar prizmaya **ilkel hücre** denir.

İlkel hücrelerin yanyana dizilmesiyle de kristal örgü oluşur (Şekil 1.1).

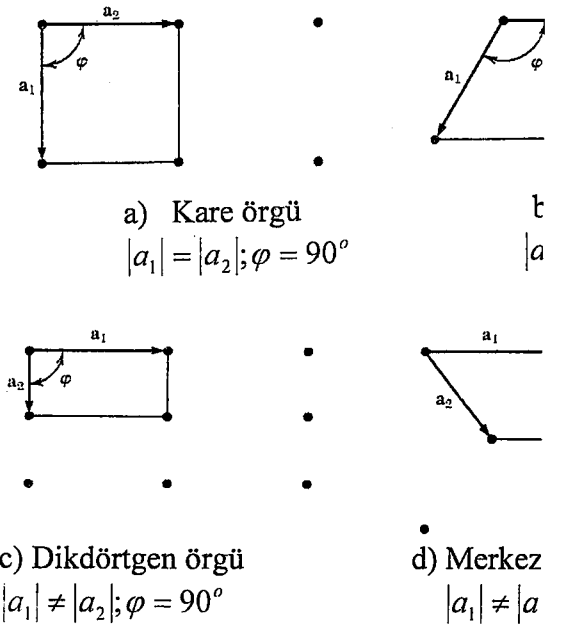
İlkel hücrenin sekiz köşesi ve herbir köşede birer yapı taşı bulunmaktadır. Fakat herbir yapı taşı da komşu sekiz tane elemanter hücreye ortak olduğundan, herbir yapı taşının yalnız  $1/8$  'i ilkel hücreye aittir. O halde herbir elemanter hücrede  $8 \cdot (1/8) = 1$  yapı taşı vardır. Yapı taşları, yapı itibari ile küreseldir. Ama bazı durumlarda küresel olmayabilir (kristal örgü oluşurken ilkel hücrelerin sıkı istiflenmelerinden dolayı).

Şekil 1.1 Üç boyutlu bir örgünün ilk

Vektörleri  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  olan bir paralel kenar prizma üzere  $V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$  dir.

### Örgü Çeşitleri

Genel olarak, elde edilen örgü türlerine Bravais ö: Bravais örgüsü vardır. İki-boyutta bir örgü  $a_1, a_2$  ve  $\varphi$  (Şekil 1.2) (Hook ve Hall, 1999).

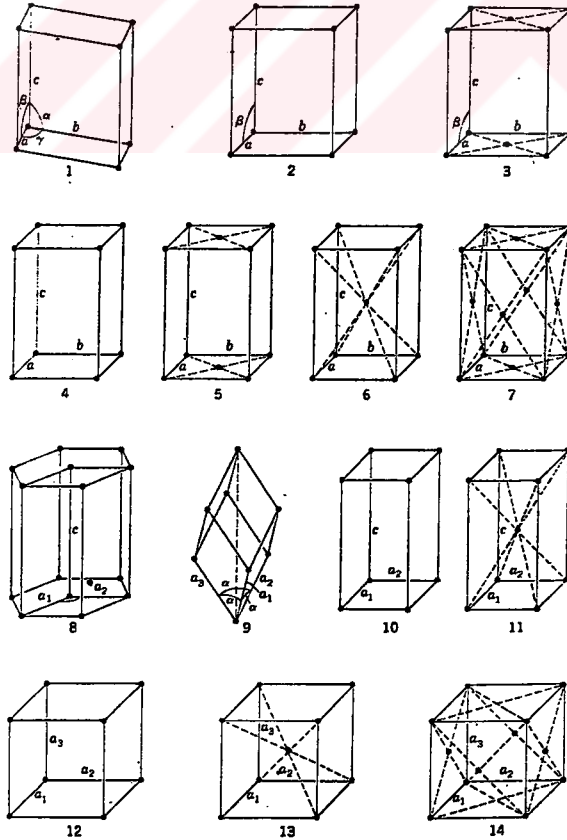


Şekil 1.2 İki boyutta beş fa

Eşdeğer noktalardan oluşan noktasal örgülerin gösterimlenmesinde Bravais geometrisinden 14 değişik tipte ilkel hücrenin yeterli olduğu anlaşılmıştır. Üç-boyutta 14 örgü türü çizelge 1.1'de görülmektedir. Birim hücrelerin şekilleri ise şekil 1.3'de gösterildiği gibidir (Durlu, 1992).

Çizelge 1.1 Üç boyutlu örgü türleri

Sistem	Uzay örgüsü	Hermann-Mauguin sembolü
Triklinik	Basit (1)	P
Monoklinik	Basit (2)	P
	Taban-Merkezli (3)	C
	Basit (4)	P
Ortorombik	Taban-Merkezli (5)	C
	Yüzey-Merkezli (6)	F
	Cisim-Merkezli (7)	I
	Basit (8)	P
Tetragonal	Cisim-Merkezli (9)	I
	Basit (10)	P (veya C)
Rombohedral	Basit (11)	P
Kübik	Basit (12)	P
	Yüzey-Merkezli (13)	F
	Cisim-Merkezli (14)	I



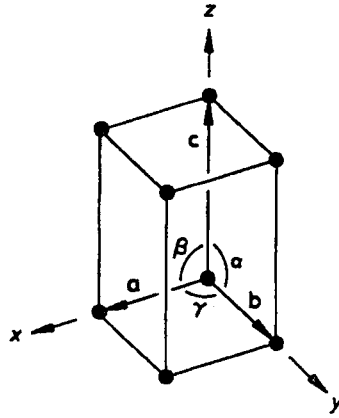
Şekil 1.3 Ondört uzay örgüsüne ait birim hücreler

## Bravais Örgülerin Elde Edilmesi

Kristallerde mümkün olabilen bütün ilkel hücrelerin gösterilmesi için gerekli olan yedi uzay eksenine simetrisine veya buna eşdeğer olan yedi uzay vektörü sistemine **Kristal Sistemleri** denir. Herbir uzay sisteminde üç eksen vardır. Bu üç eksen sistemi arasındaki  $\alpha$ ,  $\beta$  veya  $\gamma$  açıları ile ilkel hücrenin  $x$ ,  $y$ ,  $z$  eksenlerinden ayrıldığı  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  uzunluklarının (Şekil 1.4) bağıl değerleri kristal sistemlerini belirler (Çizelge 1.2). Herbir sistemden primitif, iç merkezli, taban merkezli ve yüzey merkezli örgüleri oluşturularak Bravais örgüleri elde edilir.

Çizelge 1.2 Kristal sistemleri (Durlu, 1992)

Kristal Sistemi	Eksenler	Açılar
Triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Rombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hegzagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Rombohedrik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Kübik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Şekil 1.4 Üç-boyutlu bir örgü için kristalografik eksenler ve birim hücre (Hook ve Hall, 1999)

## Ters Örgüleri

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  vektörleri ile belirlenmiş bir normal kristal örgüyü, bütün geometrik özellikleri ile temsil edebilecek şekilde bir ters örgü ile gösterebiliriz. Bu yüzden kristal örgüye karşılık gelen ve vektörel olarak  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  vektörlerine ters olan  $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*$  vektörleriyle gösterilir.

Ters örgü vektörleri  $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*, \vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  vektörleri cinsinden

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}; \vec{a}_2^* = 2\pi \frac{(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}; \vec{a}_3^* = 2\pi \frac{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (1.5)$$

tanımlanırlar.

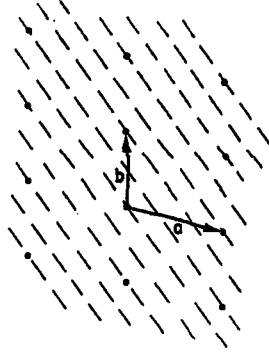
Ters örgü noktaları için en genel öteleme vektörü

$$\vec{k}_{hkl} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \quad (1.6)$$

olup  $(hkl)$  tam sayılardır.

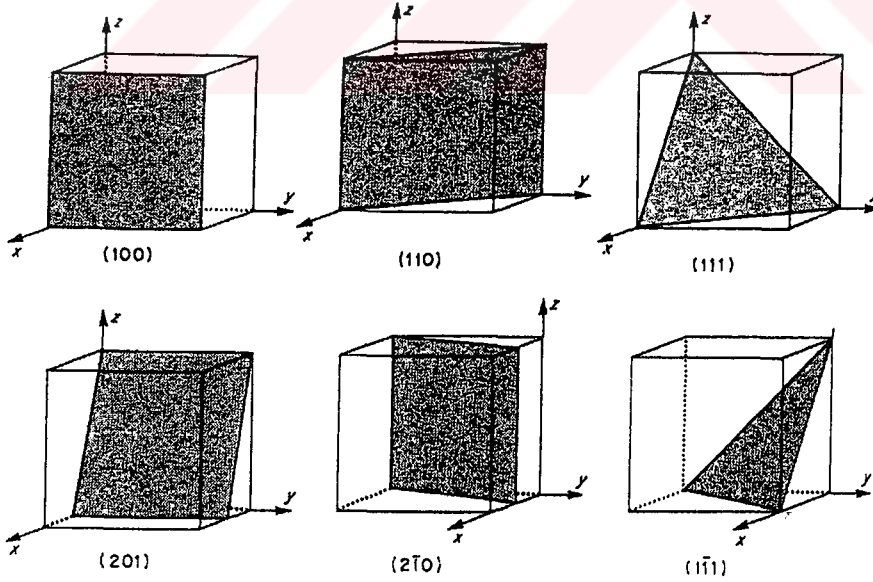
### 1.1.1 Kristal Düzlemleri ve Doğrultuları

Örgü noktalarından geçen düzlemler, kristal tarafından dalgaların kırınımı fiziğinde önemli bir rol oynarlar ve bu sebeple farklı düzlem takımlarını isimlendirmenin bir yöntemine sahip olmak gerekir. Bu gaye için Miller indisleri kullanılır. Bunlar, başlangıç noktasına en yakın düzlemin (fakat gerçekten başlangıç noktasından geçen değil) kristal eksenleri üzerindeki kesim noktalarından türetilir. Böylece şekil 1.5'de, başlangıç noktasına en yakın olan düzlemin kesim noktaları  $a_1/3$  ve  $a_2/2$  olup, bu sebeple bu düzlem takımı  $(32)$  Miller indisleriyle anılır.



Şekil 1.5 İki-boyutlu bir örgüde  $(32)$  düzlem takımı (Hook ve Hall, 1999)

Üç-boyutlu bir örgüde örgü düzlemlerinin bir takımı için başlangıç noktasına en yakın olan düzlem  $a_1/h, a_2/k, a_3/l$  kesim noktalarına sahip olur ve bu düzlem takımı  $(hkl)$  Miller indisleriyle anılır. Bazı üç - boyutlu örnekler şekil 1.6'de gösterilmiştir.  $(100)$  düzlemleri, hem  $y$  ve hem de  $z$  eksenine paraleldir ve böylece  $yz$  düzlemine paraleldirler. Negatif yöndeki kesim noktaları, bunlara karşılık gelen indislerin üslerine,  $(1\bar{1}1)$  ve  $(2\bar{1}0)$ 'da olduğu gibi, bir çizgi yerleştirilerek belirtilir.



Şekil 1.6 Birim hücrede Miller indisleriyle birlikte çizilen bazı kristal düzlemleri (Hook ve Hall, 1999)

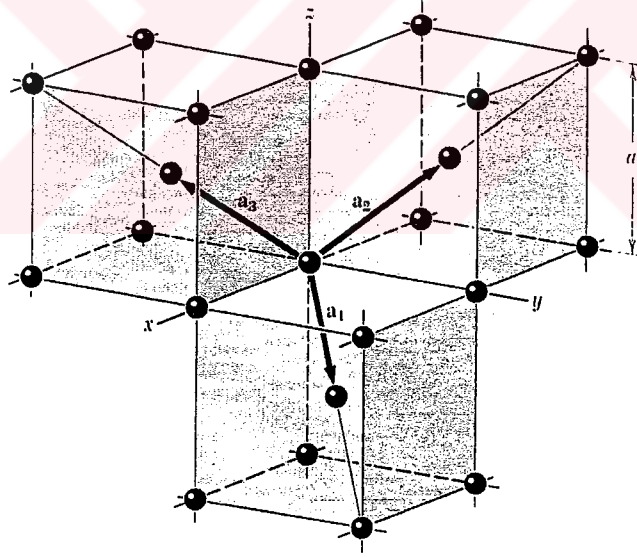
### 1.1.2 Örnek Kristal Yapıları

#### Yüzey-Merkezli Kübik Yapı

Yüzey merkezli kübik kristalde atomlar birim hücrenin köşelerine ve yüzeylerin merkezlerine yerleştirilmiştir. Yüzey-merkezli kübik yapıdaki her atomun çevresi birbirine özdeştir ve böylece kristal örgü, bu durumdaki atomik yapıya karşılık gelir. Bu örgünün İlkel öteleme vektörleri  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  orijindeki bir örgü noktasını yüzey ortalarındaki örgü noktalarına birleştirirler. İlkel eksenler arasındaki açı  $60^\circ$ 'dir (Bkz. Şekil 1.12).

#### Cisim-Merkezli Kübik Yapı

Yüzey-merkezli kübikten biraz daha az sıkı-paket olan kübik bir yapı cisim-merkezli kübik yapıdır. Cisim merkezli kübik örgünün ilkel öteleme vektörleri ve ilkel hücresi Şekil 1.7'da gösterilmektedir.



Şekil 1.7 Cisim merkezli kübik örgünün ilkel hücresi (Kittel, 1986)

Cisim-merkezli kübik örgünün ilkel öteleme vektörleri orijindeki bir örgü noktasını cisim merkezindeki örgü noktasına öteler. İlkel eşkenar prizmayı tamamlayarak elde edilir. Kübün  $a$  kenarı cinsinden ilkel öteleme vektörleri şöyledir:

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}); \quad \vec{a}_2 = \frac{1}{2}a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}); \quad \vec{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \quad (1.7)$$

### NaCl Yapısı

Sodyum klorür yapısını oluşturmak için  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonları basit kübik örgüye ardışık olarak dizilirler. Her iyon zıt yüklü altı en yakın komşuya sahiptir. Uzay örgüsü (fcc) olup hücre bazı (000)'da bir  $\text{Cl}^-$  iyonu ve  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$  da bir  $\text{Na}^+$  iyonundan oluşur (Bkz. Şekil 1.9).

### CsCl Yapısı

Sezyum klorür kristal yapısı, eşit sayıda katyon ve anyon içeren bir katıdır. Kübik birim hücre, köşelerde  $\text{Cs}^+$  iyonlarına ve merkezde ise  $\text{Cl}^-$  iyonuna sahiptir. Uzay örgüsü basit kübik olup hücre bazı (000)'da bir  $\text{Cs}^+$  iyonu ve  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$  da bir  $\text{Cl}^-$  iyonundan oluşur (Bkz Şekil 1.10).

Bu yapıdaki her iyonun koordinasyon sayısı 8'dir, böylece katyon etrafında sıkıca bağlı tam sekiz tane iyon olduğu zaman, bu yapının gerçekleşmesi olasıdır. Bu yapıdaki tüm katyonlar (veya tüm anyonlar) özdeş bir çevreye sahiptir, böylece bunların konumları bir kristal örgüsü oluşturur.

#### 1.1.3 Kristallerin Ampirik Olarak Sınıflandırılması

Bir katının bağlı durum oluşturması tamamen negatif yüklü iyonlar ile pozitif yüklü iyonlar arasındaki çekici elektrostatik etkileşmeye bağlıdır. Magnetik kuvvetlerin bağlanmaya etkisi çok zayıftır ve gravitasyon kuvveti tamamen ihmal edilebilir. Bunun için değişik bağlanma durumları kullanılır.

Bunlar sırasıyla metalik bağlanma, iyonik bağlanma, kovalent bağlanma, van der Waals bağlanma ve karışık bağlanma olmak üzere beş grup altında toplanır. Yapı taşları hidrojen bağları ile bağlı olan kristaller genellikle van der Waals bağlara dahil edilir (bunun nedeni de hidrojen bağının, bağ kuvvetlerinin büyüklüğüdür).

Metalik, iyonik ve van der Waals bağlarda, bağ kuvvetleri belirli bir yöne yönelmemiştir. Dolayısıyla bu tür bağlarda, bağ kuvvetleri küresel simetri gösterirler. İyonik bağda bunlara



ek olarak elektronötrallite şartı vardır (elektronötrallite; kristal örgüdeki (+) ve (-) iyonların düzenli dağılması olarak tanımlanabilir. +1 değerli katyon yerine +2 değerli yabancı bir katyon yerleştirilirse örgünün elektronötrallitesi bozulur).

### **Metalik Bağlanma**

Metaller yüksek elektrik iletkenliği ile tanımlanırlar. Bir metalde genellikle atom başına bir veya iki serbestçe dolaşabilen elektron bulunur ve bunlara iletkenlik elektronları adı verilir.

Metallerde bağ kuvvetleri küresel simetriktir. Bu nedenle metallere ait kristal tipinin ortaya çıkışında ana etken en büyük istiflenme sıklığının sağlanmasıdır. Metalik bağlanmanın temel özelliği valens elektronlarının enerjisinin serbest atomdaki değere göre azalmış olmasıdır ( Bu azalma Kittel'in Katıhal Fizikine Giriş kitabının bölüm 7 ve bölüm 9'da ayrıntılı olarak ele alınmıştır).

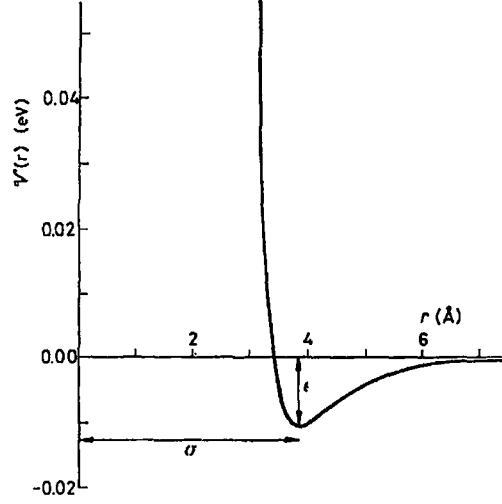
### **Kovalent Bağlanma**

Elmas, silisyum ve germanyum gibi kovalent bağlı kristallerde, bağlanma enerjisi atomlar arasında değerlik elektronlarının paylaşılmasıyla ilgilidir. Katıyı oluşturmak için atomların biraraya yaklaşması, değerlik elektronlarının durumlarını çok büyük ölçüde değişikliğe uğratar ve enerji, bir atomun birden fazla bağ oluşturduğu yerde, bu bağların yönelmesine kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Böylece kovalent bağların yönlendirilmiş oldukları söylenir.

Kovalent kristallerde kararlılık, sık istiflenmeden çok, gerekli sayıda bağın gerekli yönlerde yapılmasından doğar. Bu şart kovalent bağın yöne çok bağlı olduğunu gösterir.

### **van der Waals Bağları**

van der Waals bağlanmanın en basit türleri asal-gaz katılarıdır. Yalıtılmış asal-gaz atomlarının küresel simetrik olan dolu-kabuk elektronlarının şekillenimleri çok kararlı olup, katıyı oluşturmak için atomlar bir araya geldikleri zaman, çok az etkilenirler. Asal-gaz kristallerinin bağlanma enerjileri, atomlar arası kuvvetler ve bunlarla ilgili özellikler, kristal içinde herhangi iki atomun etkileşmesinin şekil 1.8 biçimindeki atomlararası bir potansiyelle verildiği varsayılarak, makul bir doğrulukla hesaplanabilir ( Hook ve Halll, 1999).



Şekil 1.8 İki argon atomunun etkileşmesi için  $V(r) = \epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$  Lennard-Jones potansiyeli. Potansiyeli belirten  $\epsilon$  ve  $\sigma$  parametreleri argon gazı üzerinde yapılan ölçümlerden elde edilir.

### İyonik Bağlanma

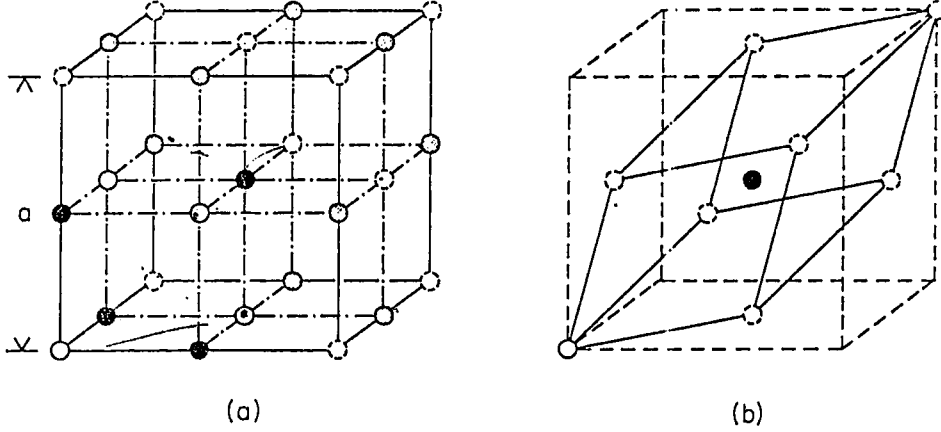
Asal-gaz katılarına benzer bir durum sodyum klorür gibi iyonik katılarda ortaya çıkar. Sodyum atomundan klor atomuna bir elektronun geçişi, sırasıyla neon ve argon asal-gazlarının kararlı elektronik şekillenimlerine sahip olan,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonlarını meydana getirir. Elektron durumları katıyı meydana getiren iyonların biraraya gelmesiyle çok az etkilenir ve katı içindeki herhangi iki iyonun etkileşmesi iki yalıtılmış iyonun iyonlararası potansiyel eğrisi yardımıyla temsil edilebilir.

### Karışık Bağlanma

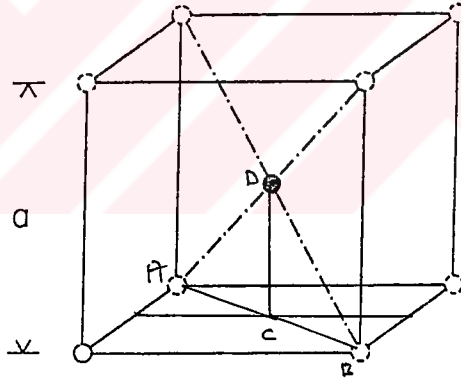
Aynı katı içinde birden çok bağlanma türü beraberce var olabilir. Örnek olarak, grafitte hegzagonal düzlemlerin içindeki karbon atomları kovalent olarak bağlanmışlardır, halbuki düzlemler arasında daha zayıf olan kuvvetler köken bakımından asal-gaz atomları arasındaki kuvvetlere benzerler.

## 1.2 Basit İyonik Katıların Kristal

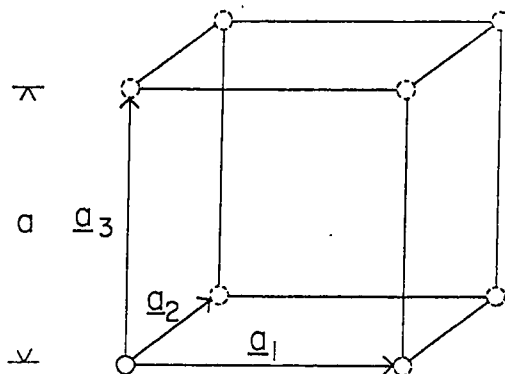
Basit iyonik katıların bazı tipik yapıları şekil 1.9– şekil 1.10’de tasvir edilirler. Bu yapıların herbiri bir takım birbirinin içine giren basit kübik (Şekil 1.11) veya yüzey–merkezli kübik (Şekil 1.12) Bravais örgülerinden oluşur.



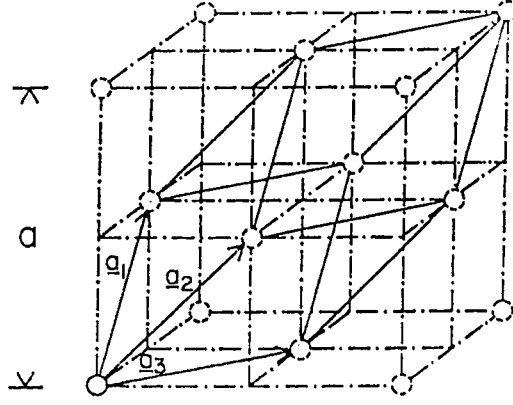
Şekil 1.9 NaCl yapısının (a) örgü hücresi ve (b) birim hücresi (Tosi, 1964)



Şekil 1.10 CsCl yapısının birim hücresi (Tosi, 1964)



Şekil 1.11 Basit kübik Bravais örgüsünün birim hücresi (Tosi, 1964)



Şekil 1.12 Yüzey-merkezli kübik Bravais örgüsü ve birim hücresi (Tosi, 1964)

Küp eksenlerine müracaatla,  $CsCl$  yapısı, birbirlerine göre  $a\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$  kadar kaymış, iyonların herbir türü için bir örgü şeklinde iki basit kübik örgüden ve  $NaCl$  yapısı da  $a\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$  kadar yüzey-merkezli kübik örgüden oluşmaktadır. Şekillerde, • ve ◦ işaretleri hücrenin iyonlarını temsil ederler.

Bir iyonik yapı birim hücresi vasıtasıyla tasvir edilir. Bu birim hücre bir paralelkenar prizmadır; prizmanın kenarları, yapının Bravis örgüsünün  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  temel öteleme vektörleridir ve prizma bileşen Bravais örgülerinin herbiri için bir iyon ihtiva eder. O zaman bu tasvirde herbir örgü yeri  $l$  hücre indisi ve  $p$  Bravais örgü indisi vasıtasıyla belirlenir; örgü yerinin ait olduğu birim hücrenin konum vektörü  $\vec{r}_l = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$  ( $l_1, l_2, l_3$  tamsayılar) ve birim hücre içinde örgü yerinin konum vektörü  $\vec{r}_p$  ile tanımlanır. Küp eksenlerine müracaat ederek, basit kübik örgünün temel öteleme vektörleri

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}, \quad \vec{a}_2 = a\hat{y}, \quad \vec{a}_3 = a\hat{z} \quad (1.8)$$

dir ve yüzey-merkezli kübik örgünün temel öteleme vektörleri

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{z}), \quad \vec{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y}) \quad (1.9)$$

dır. Yüzey–merkezli kübik örgüye dayalı yapılar için, bazen daha büyük örgü hücrelerini gözönüne almak uygundur; daha büyük örgü hücreleri gerçekte bileşen yüzey–merkezli kübik örgülerin herbiri dört basit kübik örgüye bölüldüğü takdirde bu yapıların birim hücreleridir. Kristalografik bakımdan uygun olmasa da, bu hücreler kristal potansiyelinin değerini tayin etmede avantajlı şekilde kullanılırlar.

İyonik katılarda kristal potansiyelinin matematiksel kuramı, kristal yapının Bravais peryodikliğini gösterimleyen kompleks üstel fonksiyonların kullanılmasını gerektirir. Yapının Bravais örgüsüne karşılık gelen ters örgüyü tanımlayarak bu fonksiyonlar dahil edilirler. Ters örgünün  $\vec{a}_1^*$ ,  $\vec{a}_2^*$ ,  $\vec{a}_3^*$  temel öteleme vektörleri Bravais örgünün temel öteleme vektörleri Kronecker deltası ile tanımlanırlar:

$$a \vec{i} \cdot a \vec{j}^* = a^2 \delta_{ij} \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \quad (1.10)$$

$\delta_{ij}$  Kronecker deltasıdır.

O zaman gerekli fonksiyonlar  $\exp(2\pi i \vec{k}_h \cdot \vec{r})$  fonksiyonlarıdır; burada  $\vec{r}$  yapı içinde konum vektörüdür ve  $\vec{k}_h = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^*$  ( $h, k, l$  tamsayılar) ters örgünün bir örgü noktasını tanımlar. Basit kübik ve yüzey–merkezli kübik Bravais örgülerinin ters örgüleri sırasıyla basit kübik ve cisim–merkezli kübik örgülerdir.

Küp eksenlerinin yardımıyla, bu örgülerin temel öteleme vektörleri sırasıyla

$$\vec{a}_1^* = a^{-1}\hat{x}, \quad \vec{a}_2^* = a^{-1}\hat{y}, \quad \vec{a}_3^* = a^{-1}\hat{z} \quad (1.11)$$

ve

$$\vec{a}_1^* = a^{-1}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{a}_2^* = a^{-1}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{a}_3^* = a^{-1}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad (1.12)$$

ile verilirler.

Yukarıda teze ilgili kavram ve temel bilgiler gözden geçirilmiştir. İkinci bölümde iyonik katıların bağlanma enerjisi, üçüncü bölümde de Ewald yöntemi ile elektrostatik örgü potansiyellerinin bulunma kuramı ele alınmıştır. Üçüncü bölümdeki kurama bağlı olarak, dördüncü bölümde de CsCl ve NaCl yapıların Madelung sabitlerinin hesabı ayrıntılı olarak anlatılmıştır.



## 2. İYONİK KATILAR

### 2.1 İyonik Katılarda Bağlanma

İdeal hale getirilen bir tanımlamada, bir iyonik kristale tamsayı miktarda net yükler taşıyan, küresel, örtüşmeyen iyonlardan oluşmuş gibi bakılabilir. Bu noktamsı yüklerin elektrostatik etkileşmeleri, herbir iyon zıt yüklü iyonlarla kuşatıldığından dolayı net bir bağlanmaya, ELEKTROSTATİK veya MADELUNG ENERJİSİ'ne sebep olurlar. Tipik iyonik kristallerde, Madelung enerjisi gözlenen BAĞLANMA ENERJİSİ'ne oldukça yakındır.

Bir iyonik kristalin toplam ÖRGÜ ENERJİSİ, kristali oluşturan tüm iyonları birbirinden ayırıp sonsuza götürmek için gerekli enerji olarak tanımlanır. Bir iyonik kristalin örgü enerjisini, iyonlar arasındaki etkileşmelerden doğan enerji terimlerinden oluşmuş gibi tasvir etmek uygundur. Noktamsı iyonik yüklerin elektrostatik etkileşmeleri ile sağlanan net bağlanmaya ilave olarak iyonlar içindeki elektron hareketlerinin uyumundan doğan bağlanma gözönüne alınmalıdır. van der Waals adı verilen bu etkileşmenin örgü enerjisine katkısı yüzde birkaç mertebelidir. Bir iyon çifti üzerinde karşılıklı olarak indüklenen elektronik dipollerle alakası olan POLARİZASYON ENERJİSİ ve iyonların net yüklerinin ELEKTROSTATİK ENERJİSİ arasındaki oran kesin olarak birim hacim başına iyonik polarizlenebilirlikten daha azdır.

Kristaldeki çekim kuvvetleri, iyonların birbirine nüfuz etmesine karşı koyan örtüşme itici kuvvetleri ile dengelenirler. İtici etkileşmeler bağlanma enerjisini ancak takriben % 10 kadar azaltırlar. İtme enerjisi gerçekte kısmen çekici ve kısmen itici, muhtelif enerji terimlerinin bir toplamıdır. Bu terimler şunlardır: İyonların, serbest iyon halinden bağlı iyon haline değişmesinde öz-enerjisindeki değişme terimi, iyonların değiş-tokuş etkileşme enerji terimi, ve gerçek elektron dağılımının, Madelung enerjisinin değerlendirilmesinde kabul edilen basitleştirilmiş dağılımdan sapmalarından doğan, Coulomb enerjisine ait düzeltme terimleri.

Bir iyonik kristalin örgü enerjisine elektrostatik katkı noktamsı iyonik yüklerin Coulomb etkileşmeleri ile sağlanır.  $l$  inci, birim hücre içindeki  $p$  inci iyon ve müracaat hücre içindeki  $p'$  ncü iyonla ait olan  $Z_p e$  ve  $Z_{p'} e$  noktamsı yüklerin etkileşme enerjisi

$$W_{pp'} = \frac{Z_p Z_{p'} e^2}{|\vec{r}_l + \vec{r}_p - \vec{r}_{p'}|}$$

şeklinde ifade edilir. Buna göre, kristalin molekül başına karşılık gelen elektrostatik enerjisi

$$W_e = \frac{1}{2n} \sum_l \sum_p \sum_{p'} \frac{Z_p Z_{p'} e^2}{|\vec{r}_l + \vec{r}_p - \vec{r}_{p'}|} \quad (2.1)$$

ile verilir; burada toplamdaki ' işaretleri  $l=0$  halinin  $p=p'$  için dahil edilmeyeceğini işaret eder ve  $n$  birim hücredeki moleküllerin sayısıdır. (2.1) denklemini yeniden şöyle yazılabilir:

$$W_e = -\frac{(Ze)^2 \alpha_R}{R} \quad (2.2)$$

burada  $Z$ ,  $Z_p$ 'lerin en büyük ortak çarpanıdır ve  $R$ , kristal yapının karakteristik bir uzunluğu olup birim hücrenin hacminin küp köküdür ve en yakın komşu mesafesidir. Boyutsuz bir büyüklük olan  $\alpha_R$  Madelung sabiti

$$\alpha_R = -\frac{R}{2n} \sum_{p'} \xi_{p'} \varphi(\vec{r}_{p'}) \quad (2.3)$$

olarak tanımlanır; burada  $\xi_p = \frac{Z_p}{Z}$  ve

$$R\varphi(\vec{r}_{p'}) = \sum_l \sum_p \frac{\xi_p}{|\vec{r}_l + \vec{r}_p - \vec{r}_{p'}|} \quad (2.4)$$

de kristalin  $\vec{r}_{p'}$  örgü noktasındaki elektrostatik öz-enerjisidir; burada iyonik yükler  $Ze$  birimleriyle ve iyonlararası mesafeler  $R$  birimiyle ölçülürler. Madelung sabiti sadece kristal yapıya bağlıdır.

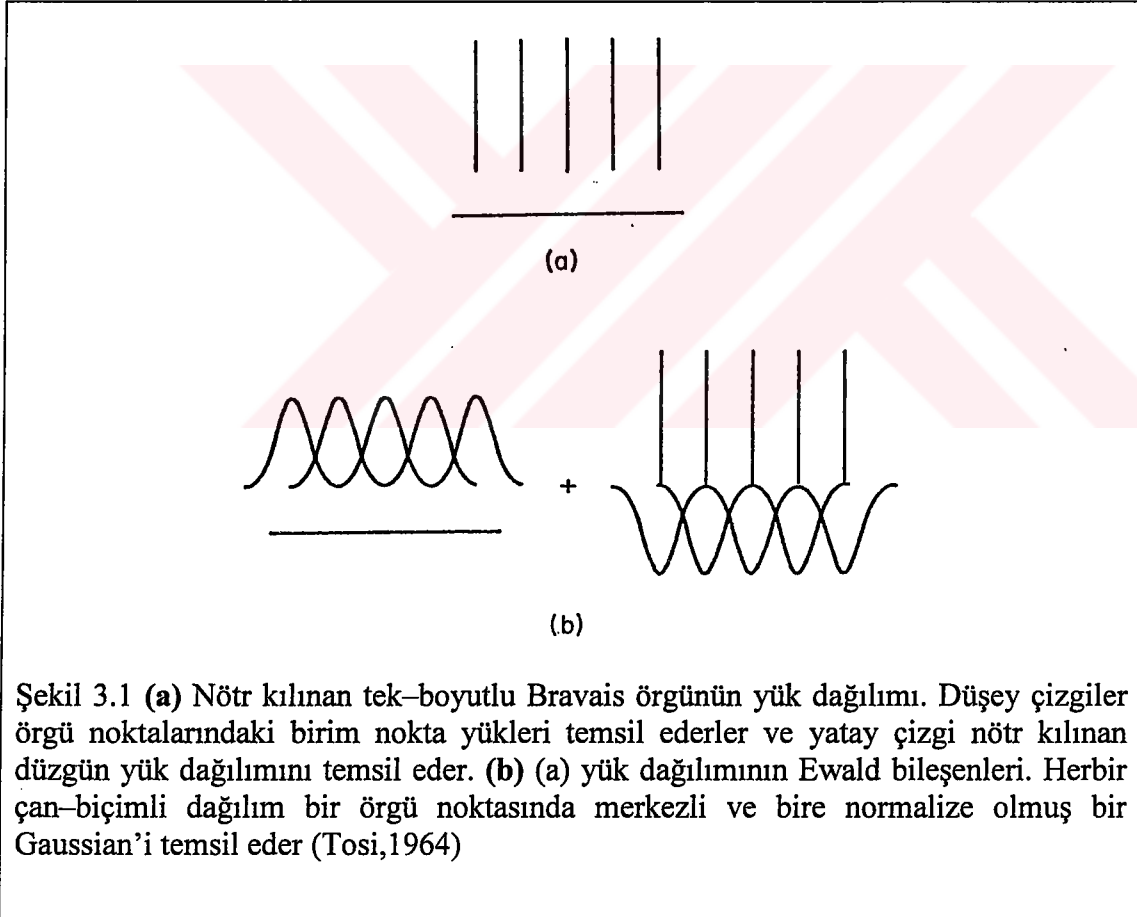
Bir kristal yapı için Madelung sabitinin değerini bulma, yapının elektrostatik öz-potansiyellerinin değerinin bulunmasını gerektirir. Elektrostatik öz-potansiyellerin değerini bulma genellikle potansiyel kuramı ile başarılabilir. Nokta iyonların bir kristal yapısı içinde elektrostatik potansiyelin değerini bulmak için Ewald Yöntemini üçüncü bölümde ve bu yöntemin sonuçlarını kullanarak bizzat Madelung sabitinin hesaplanmasını dördüncü bölümde ele alacağız.



### 3. EWALD YÖNTEMİ

#### 3. Ewald Yöntemi İle Elektrostatik Örgü Potansiyellerinin Bulunması

Sonsuz bir iyonik kristalin elektrostatik potansiyeli oldukça genel olarak bileşen Bravais örgülerinin elektrostatik potansiyellerini üstüste koyarak elde edilebilir. Her bir Bravais örgünün, potansiyelindeki ıraksamayı önlemek için, düzgün bir yük dağılımı ile nötr kılınması düşünülür; nötr kılınan dağılımlar, kristalin birim hücrelerinin nötrlüğünden dolayı, üstüste konmada birbirlerini yok ederler. Ewald yöntemi düzgün bir yük dağılımı ile nötr kılınan birim nokta yüklerin bir Bravais örgüsünün potansiyelini hızlı şekilde yakınsak iki seriden oluşan bir ifadeye dönüştürür. Bu, tek-boyutlu bir örgü için şekil 3.1'de şematik olarak tasvir edileceği gibi, gözönüne alınan yük dağılımını iki bileşene ayırarak başarılır. Yük dağılımının birinci Ewald bileşeni



düzgün, negatif bir yük dağılımı ile nötr kılınan ve  $+1$ 'e normalize olmuş Gaussian fonksiyonların bir Bravais örgüsüdür; ikinci Ewald bileşeni Gaussian fonksiyonları nötr kılınan ve birim nokta yüklerin bir Bravais örgüsüdür. İstenilen potansiyelin son ifadesinde, birinci bileşen ile üretilen potansiyelin Fourier temsili ikinci bileşenin potansiyeli ile

birinci bileşen ile üretilen potansiyelin Fourier temsili ikinci bileşenin potansiyeli ile birleştirilir ve böylece Gaussian fonksiyonun yarı genişliğinin uygun bir değeri her iki seri hızla yakınsak olacak şekilde seçilebilir. Fiziksel olarak, iki serinin hızlı yakınsaması, yük dağılımının birinci Ewald bileşeninin pürüzsüz olması gerçeğinden çıkar, halbuki ikinci bileşende nötr kılınan yükler iyonların nokta yükleri etrafında yığılırlar.

$\vec{r}$  noktasındaki yük dağılımının birinci Ewald bileşeni

$$\rho^{(1)}(\vec{r}) = \frac{1}{\eta^3 \pi^{3/2}} \sum_I \exp\left[-\frac{(\vec{r} - \vec{r}_I)^2}{\eta^2}\right] - \Delta^{-1} \quad (3.1)$$

dir; burada  $\eta$  Gaussian fonksiyonun yarı genişliğidir ve  $\Delta$  birim hücrenin hacmidir.

$\rho^{(1)}(\vec{r})$ , örgünün periyodikliği ile kompleks üstel fonksiyonların bir Fourier serisine açılır:

$$\rho^{(1)}(\vec{r}) = \Delta^{-1} \sum_h' \exp(-\pi^2 \eta^2 \vec{k}_h^2 + 2\pi i \vec{k}_h \cdot \vec{r}) \quad (3.2)$$

burada  $\vec{k}_h = 0$ 'a karşılık gelen sabit terim, (') işareti ile işaret edildiği gibi, ihmal edilir çünkü yük dağılımı nötrdür.  $\vec{k}_h \neq 0$ 'a karşılık gelen,  $\rho^{(1)}(\vec{r})$  ile üretilen potansiyel için Fourier serisinin katsayıları Poisson denklemi içinde (3.2) denklemi kullanılarak bulunurlar.  $\psi^{(1)}(\vec{r})$  potansiyeli

$$\psi^{(1)}(\vec{r}) = \frac{1}{\pi \Delta} \sum_h' k_h^{-2} \exp(-\pi^2 \eta^2 k_h^2 + 2\pi i \vec{k}_h \cdot \vec{r}) \quad (3.3)$$

ile verilir; burada sabit terim, sonsuz üç-boyutlu bir kristal içindeki potansiyel için referans potansiyelinin sıfırının keyfi olması gibi, ortalama potansiyeli sıfır olarak seçerek ihmal edilir. Diğer taraftan, yük yoğunluğunun ikinci Ewald bileşeni

$$\rho^{(2)}(r) = \sum_I \left\{ \delta(\vec{r} - \vec{r}_I) - \frac{1}{\eta^3 \pi^{3/2}} \exp\left[-\frac{(\vec{r} - \vec{r}_I)^2}{\eta^2}\right] \right\} \quad (3.4)$$

dir; burada nokta yük yoğunlukları delta fonksiyonları ile temsil edilirler. Karşılık gelen potansiyel,  $\vec{r}_1$ 'de merkezli bir Gaussian yük dağılımından dolayı  $\vec{r}$  noktasındaki elektrik alanın değerini bulmak için Gauss teoremini kullanarak ve sonra integre ederek bulunur:

$$\psi^{(2)}(r) = \sum_i \frac{1 - F(|\vec{r} - \vec{r}_i|/\eta)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} - \frac{\pi\eta^2}{\Delta} \quad (3.5)$$

burada

$$F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$$

hata integralidir ve  $F(|\vec{r} - \vec{r}_1|/\eta)/|\vec{r} - \vec{r}_1|$  ise  $\vec{r}_1$ 'de merkezli ve +1'e normalize olmuş  $\eta$  yarı genişlikli bir Gaussian yük dağılımının  $\vec{r}$  noktasındaki potansiyelidir.  $-\pi\eta^2/\Delta$  sabit terimi (3.5) denkleminde ortalama potansiyel sıfır olacak şekilde dahil edilir. Bu terimin ihmal,  $\psi^{(2)}(\vec{r})$  potansiyelinin Fourier temsilinden görülebileceği gibi, sonsuz  $\eta$  limitinde ıraksak olan potansiyelin ifadesini terk edebilecektir.

Birim nokta yüklerin nötr kılınan Bravais örgüsünün  $\psi(\vec{r})$  potansiyeli  $\psi^{(1)}(\vec{r})$  ve  $\psi^{(2)}(\vec{r})$ 'nin toplamıdır:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\pi\Delta} \sum_h' k_h^{-2} \exp(-\pi^2\eta^2 k_h^2 + 2\pi i \vec{k}_h \cdot \vec{r}) + \sum_i \frac{1 - F(|\vec{r} - \vec{r}_i|/\eta)}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} - \frac{\pi\eta^2}{\Delta} \quad (3.6)$$

$\psi(\vec{r})$  potansiyeli açık şekilde Gaussian fonksiyonun  $\eta$  yarı genişliğinden bağımsızdır.

$\psi^{(2)}(\vec{r})$  bileşeni  $\eta \rightarrow 0$  limitinde ortadan kaybolur ve küçük  $\eta$ 'lar için hızla yakınsar,

halbuki  $\psi^{(1)}(\vec{r})$  bileşeni  $\eta \rightarrow \infty$  limitinde ortadan kaybolur ve  $\eta$ 'lar için hızla yakınsar.

$\eta$ 'nın uygun bir seçimi her iki bileşen için hızlı yakınsamayı temin eder.

Birim nokta yüklerin nötr kılınan Bravais örgüsünün öz - potansiyeli de (3.3) ve (3.5) denklemlerinden kolayca elde edilir. Bu, tek boyutlu bir örgü için şekil 1.2.1a'da şematik olarak tasvir edilen gibi böyle bir yük dağılımından dolayı boş bir örgü noktasındaki

potansiyeldir. Yük dağılımı, şekil 1.14'deki gibi, iki bileşene ayrılabilir ve öz-potansiyel

$$\bar{\psi}(0) = \frac{1}{\pi\Delta} \sum_h' k_h^{-2} \exp(-\pi^2 \eta^2 k_h^2) - \frac{2}{\pi^{1/2} \eta} + \sum_l' \frac{1 - F(|\vec{r}_l|/\eta)}{|\vec{r}_l|} - \frac{\pi\eta^2}{\Delta} \quad (3.7)$$

ile verilir. Burada,  $2/\sqrt{\pi\eta}$  bir Gaussian yük dağılımı tarafından üretilen merkezindeki potansiyeldir ve  $l$  üzerinden toplam  $l=0$  terimini dahil etmez çünkü örgü noktası boştur.

Nihayet, bir iyonik kristalin elektrostatik potansiyeli ve öz-potansiyeli için Ewald formüllerini veririz. Şayet iyonik yükler en büyük ortak çarpanının birimleriyle ölçülürse, kristal içinde potansiyeli

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_p \xi_p \psi(\vec{r} - \vec{r}_p) \quad (3.8)$$

ile verilir, burada toplam kristalin birim hücresi içindeki konumlara sahip iyonlar üzerinden alınır. (3.6) denklemi

$$\varphi(r) = \frac{1}{\pi\Delta} \sum_h' S(h) k_h^{-2} \exp(-\pi^2 \eta^2 k_h^2 + 2\pi i \vec{k}_h \cdot \vec{r}) + \sum_l' \sum_p \xi_p \frac{1 - F(|\vec{r} - \vec{r}_l - \vec{r}_p|/\eta)}{|\vec{r} - \vec{r}_l - \vec{r}_p|} \quad (3.9)$$

verir; burada

$$S(h) = \sum_p \xi_p \exp(-2\pi i \vec{k}_h \cdot \vec{r}_p) \quad (3.10)$$

$x$ -ışını saçılma kuramına dahil olan yapı genliğine karşılık gelir.  $-\pi\eta^2/\Delta$  toplanabilir sabitler, farklı Bravais örgüleri için  $\eta$  'ların eşit kabul ettiğimiz zaman birbirlerini yok ederler.

Benzer şekilde, kristalin  $\vec{r}_p$  örgü noktasındaki öz-potansiyeli

$$\varphi(r_{p'}) = \xi_{p'} \bar{\psi}(0) + \sum_{p(\neq p')} \xi_p \psi(\bar{r}_{p'} - \bar{r}_p) \quad (3.11)$$

ile verilir ve (3.6) ve (3.7) denklemleri

$$\begin{aligned} \varphi(r_{p'}) = & \frac{1}{\pi\Delta} \sum_h' S(h) k_h^{-2} \exp(-\pi^2 \eta^2 k_h^2 + 2\pi i \bar{k}_h \cdot \bar{r}_{p'}) - \frac{2\xi_{p'}}{\pi^{1/2} \eta} \\ & + \sum_l' \sum_p \xi_p \frac{1 - F(|\bar{r}_{p'} - \bar{r}_l - \bar{r}_p|/\eta)}{|\bar{r}_{p'} - \bar{r}_l - \bar{r}_p|} \end{aligned} \quad (3.12)$$

verir; burada  $l=0$  hali  $p=p'$  için son toplama dahil edilmez.

Elektrostatik örgü ve kristal potansiyelleri  $\psi(\bar{r})$  ve  $\varphi(\bar{r})$  örgünün karakteristik bir uzunluğu (birim hücrenin hacminin küp kökü gibi) ile çarpıldıkları zaman örgü parametrelerinin mutlak değerinden bağımsız olurlar. Neticede ortaya çıkan boyutsuz potansiyeller sadece sırasıyla Bravais örgünün tipine ve kristal yapıya bağlıdır. Bravais simetrisi hemen bu potansiyellerin, birim hücre içerisinde bilindikleri takdirde, her yerde bilinmelerini temin eder. Benzer şekilde, dönme ve yansıma simetrisi bu potansiyellerin birim hücre içerisinde bütün noktalarda hesaplanmalarının gerekmediğini ima eder. Hund tarafından işaret edilmiş olan simetrisinin diğer sonuçları birim hücrenin farklı (kristalografik olarak eşdeğerli olmayan) noktalardaki potansiyel değerleri arasındaki lineer ilişkilerin türetilmesine imkan verir. Birim hücre içerisinde potansiyelin haritası onu örgü harmoniklerine açarak daha da basitleştirilebilir.

Sırada son bir yorum vardır. Ewald yönteminin standart formunda Gaussian yük dağılımının (veya herhangi diğer uygun dağılımın) dahil olması saf olarak bir analitik amaca sahiptir. Mamafih, yöntem kesin olarak pozitif bir nokta korartı verilen yarı genişlikli valens elektronlarının bir Gaussian dağılımından oluşan, Gaussian iyonların nötr kılınan bir Bravais örgüsünün elektrostatik potansiyelini bulma olanağını ihtiva eder. Gerçekte, böyle bir örgü içinde yük dağılımı kolayca  $\rho^{(1)}(\bar{r})$  ve  $\rho^{(2)}(\bar{r})$  iki Ewald bileşeninden kurulur ve elektrostatik potansiyelin ifadesindeki tek yeni özellik  $\psi^{(1)}(\bar{r})$  ve  $\psi^{(2)}(\bar{r})$  Ewald potansiyellerinin sırasıyla iyonların net yükü ile ve korların yükü ile çarpılmalarıdır. Şayet valens elektron dağılımı için bir üstel staler formu seçilirse, benzer düşünceler uygulanır. Böyle hallerde elektrostatik potansiyel tabii ki düzgün bir elektron denizi içine gömülmüş

pozitif nokta iyonların bir örgüsünün potansiyeline yaklaşan, valens elektron örtüşmesinin miktarına bağlıdır. De Wette ve Nijboer keyfi yük dağılımlarının örgüsünü işleme almışlardır ve bu dağılımları çok kutup momentleri cinsinden tasvir etmişlerdir. Onlar böyle bir örgünün yük dağılımlarının herhangi biri tarafından örtüşmeyen noktalarındaki elektrostatik potansiyel için genel bir formülü, uygun örgü toplamlarını Ewald yönteminin teşili ile bularak, türettirler.

### 3.1 Ewald Yöntemi ile Madelung Sabitinin Değerini Bulma

Ewald Yöntemi ile bir yapının Madelung sabitinin değerini bulmak üzere tabii ki doğrudan doğruya nokta iyonların bir bileşik kristal yapısı içinde elektrostatik öz-potansiyele ait Ewald formülü kullanılabilir [Bölüm 3.1'de (3.12) denklemi]. Elektrostatik öz-potansiyelin değerini bulma da küresel, örtüşmeyen iyonların nokta yükler ile yerdeğiştirebildikleri iyi bilinir.

Özellikle, eşit ve zıt yüklü iyonların iki Bravais örgüsünden bileşik olan bir için  $\alpha_R$  basit olarak bir negatif iyonun bulunduğu noktadaki elektrostatik öz-potansiyeldir; bütün yükler birim yüküdür ve bütün mesafeler  $R$ 'nin birimi ile ölçülürler. (3.12) denklemi doğrudan doğruya şunu verir:

$$\alpha_R(MX) = \frac{R}{\pi\Delta} \sum_h' \frac{\exp(-\pi^2\eta^2 k_h^2)}{k_h^2} \left\{ \exp\left[2\pi i \vec{k}_h \cdot (\vec{r}_- - \vec{r}_+)\right] - 1 \right\} + \frac{2R}{\pi^{1/2}\eta} + R \sum_l \frac{1 - F(|\vec{r}_- - \vec{r}_+ - \vec{r}_l|/\eta)}{|\vec{r}_- - \vec{r}_+ - \vec{r}_l|} - R \sum_l \frac{1 - F(|\vec{r}_l|/\eta)}{|\vec{r}_l|} \quad (3.13)$$

Burada,  $\Delta$  birim vektör hacmi,  $\vec{r}_-$  ve  $\vec{r}_+$  birim hücredeki pozitif ve negatif iyonun yer vektörleri,  $F(x)$  hata integrali,  $\sum_l$  bütün  $\vec{k}_h \neq 0$  ters örgü vektörlerine ve  $\sum_l$  bütün  $\vec{r}_l \neq 0$  örgü vektörlerine teşmil edilir;  $\eta$ , uzunluk boyutu, değeri hızlı yakınsamayı temsil etmek üzere seçilebilen bir parametredir. Bölüm 3.1'de verilen tartışma,  $\eta$ 'yı yaklaşıklıkla en yakın komşu mesafesinin yarısına eşit almanın makul olabileceğini işaret eder.

$NaCl$  ve  $CsCl$  yapıları için Madelung sabitlerinin değerlerini bularak yöntemin yakınsaklığının hızlılığı örneklenir:

### 3.2.1 CsCl Yapısının Madelung Sabitinin hesabı,

CsCl yapısının uzay örgüsü basit kübiktir. (000)'da  $Cs^+$  iyonu ve  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ 'de  $Cl^-$  iyonundan oluşmaktadır [Bkz. Şekil 1.10].

$\vec{r}_-$  ve  $\vec{r}_+$  birim hücredeki pozitif ve negatif iyonun yer vektörleridir. Şekil 1.10'e göre,

$$\vec{r}_+ = 0.\hat{x} + 0.\hat{y} + 0.\hat{z} \text{ ve } \vec{r}_- = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} + \frac{a}{2}\hat{z}$$

dir ve (-) ve (+) iyonlar arasındaki fark da

$$\vec{r}_- - \vec{r}_+ = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad (3.14)$$

olarak bulunur.  $\vec{r}_- - \vec{r}_+$  farkındaki birim vektörlerin katsayıları  $Cl^-$  iyonunun konumuna göre değişir. Birinci, ikinci ve üçüncü en yakın komşulara kadar Madelung sabitinin hesabında da denklem (3.14)'yi kullanacağız.

CsCl yapısı basit kübik olduğu için en yakın komşu mesafesi ve birim hücre hacmi sırasıyla ,

$$R = a \text{ ve } \Delta = a^3$$

dür.

(000)'da  $Cs^+$  iyonu ve  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ 'de  $Cl^-$  iyonu arasındaki uzaklık şekil 1.11'den  $|BD|$  dir ve

$$|AB|^2 = a^2 + a^2 = 2a^2 \text{ ve } |AB| = a\sqrt{2}, \quad |BC| = |AB|/2 \text{ ve } |BC| = a\sqrt{2}/2$$

$$|BD|^2 = |BC|^2 + |CD|^2 \text{ ve } |BD| = a\sqrt{3}/2$$

elde edilir.

$\eta$  uzunluk cinsinden bir parametredir ve en yakın komşu mesafesinin yarısıdır. En yakın komşu mesafesi  $a\sqrt{3}/2$  olduğuna göre

$$\eta = \left[ a\sqrt{3}/2 \right] / 2 \text{ ve } \eta = a\sqrt{3}/4$$

bulunur.

CsCl yapısının birinci, ikinci ve üçüncü en yakın komşulara kadar Madelung sabitinin hesabı için  $R$ ,  $\Delta$  ve  $\eta$  parametreleri değişmez çünkü yapı aynen kalır.

### 3.2.1.1 CsCl Yapısının Birinci Komşular İçin Madelung Sabitinin Hesabı

CsCl yapısının birinci en yakın komşulara kadar Madelung sabitinin hesabı için en yakın komşu sayısı 8'dir.  $Cs^+$  iyonu ve  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ 'de  $Cl^-$  iyonu arasındaki  $a\sqrt{3}/2$  mesafesine sahip  $Cl^-$  iyonuna komşu olan  $Cs^+$  iyonlarının toplam sayısından hesaplanır.

$\vec{r}_i$  ve  $\vec{k}_h$  sırasıyla örgü ve ters örgü vektörlerini temsil eder.  $\vec{r}_i$  vektörlerinin sayısı 8 tanedir ve bunlar sırasıyla aşağıdaki gibidir,

$$\vec{r}_1 = a(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \vec{r}_2 = a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \vec{r}_3 = a(-\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \vec{r}_4 = a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z})$$

$$\vec{r}_5 = a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}), \vec{r}_6 = a(-\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}), \vec{r}_7 = a(-\hat{x} - \hat{y} - \hat{z}), \vec{r}_8 = a(\hat{x} - \hat{y} - \hat{z})$$

$\vec{k}_h$  vektörlerinin sayısı 6 tanedir ve bunlar sırasıyla aşağıdaki gibidir,

$$\vec{k}_{1,2} = \pm a^{-1}\hat{x}, \vec{k}_{3,4} = \pm a^{-1}\hat{y}, \vec{k}_{5,6} = \pm a^{-1}\hat{z}$$



Bu altı düzlem bir kenarı  $1/a$  ve hacmi  $1/a^3$  olan bir kübün sınırlarıdır. Denklem 3.13'de  $\vec{k}_h$  vektörlerinin yalnız birini kullanıp denklem 3.13'deki toplam ifadesinin yerine 6 çarpanını yazacağız.  $\vec{k}_h$  vektörünün kareside,

$$k_h^2 = \vec{k}_h \cdot \vec{k}_h = (\pm a^{-1} \hat{x}) \cdot (\pm a^{-1} \hat{x}) = 1/a^2$$

bulunur.

Bulunan değerleri kullanarak Madelung sabitini hesaplayalım. Denklem 3.13'deki

$$\exp\{2\pi i \vec{k}_h \cdot (\vec{r}_- - \vec{r}_+)\} - 1 \quad (3.15)$$

ifadesinin hesabı da aşağıdaki gibidir:

$$\vec{k}_{1,2} \cdot (\vec{r}_- - \vec{r}_+) = \pm a^{-1} \hat{x} \cdot \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = \pm \frac{1}{2}$$

dir. Bu değeri exp. ifade de yerine yazarsak,

$$\exp\{2\pi i [\pm (1/2)]\} - 1 \quad \text{ve} \quad \exp\{\pm \pi i\} - 1$$

elde edilir.  $\exp\{\pm \pi i\}$ 'de Euler denklemi şeklinde yazarsak:

$$e^{\pm \pi i} = \cos \pi \pm i \sin \pi = -1$$

bulunur. Bu değerde denklem 3.15'de yerine yazarsak,

$$\exp\{2\pi i \vec{k}_h \cdot (\vec{r}_- - \vec{r}_+)\} - 1 = -2$$

buluruz. Denklem 3.13'deki diğer bir terimin, yani  $|\vec{r}_- - \vec{r}_+ - \vec{r}_l|$  ifadesinin değerde aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$|\vec{r}_- - \vec{r}_+ - \vec{r}_i| = \left| \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) - a((\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})) \right|$$

$$|\vec{r}_- - \vec{r}_+ - \vec{r}_i| = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$$

şeklinde bulunur. Bulunan sonuçları sırasıyla denklem 3.13'de yerine yazar ve bu ifadeyi düzenliyerek gerekli matematik işlemler yapıldığında

$$\alpha_1(\text{CsCl}) = \frac{a}{\pi a^3} \cdot 6 \cdot \frac{\exp\left\{-\pi^2 \cdot \frac{3a^2}{16}\right\} \cdot \frac{1}{a^2}}{1/a^2} \cdot (-2) + \frac{2 \cdot a}{\sqrt{\pi}(a\sqrt{3}/4)} + a \cdot 8 \frac{[1 - F(2)]}{(a\sqrt{3}/2)} - a \cdot 8 \frac{[1 - F(a\sqrt{3}/(a\sqrt{3}/4))]}{(a\sqrt{3})}$$

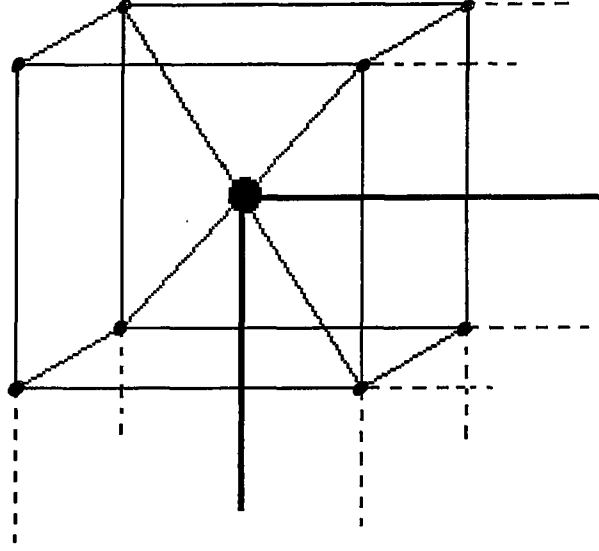
$$\alpha_1(\text{CsCl}) = \left(-\frac{12}{\pi}\right) \cdot \exp\left\{-\frac{3\pi^2}{16}\right\} + \frac{8}{\sqrt{3\pi}} + \frac{16}{\sqrt{3}} \frac{(1 - F[2])}{\sqrt{3}} - \frac{8}{\sqrt{3}} [1 - F(4)]$$

$$\alpha_1(\text{CsCl}) = 2,049 \tag{3.16}$$

bulunur. Bu değer birinci en yakın komşular için Madelung sabitidir.

### 3.2.1.2 CsCl Yapısının İkinci Komşulara İçin Madelung Sabitinin Hesabı

CsCl yapısının ikinci en yakın komşulara kadar Madelung sabitinin hesabında etkileşme aynı değerlikli iyonlar arasında söz konusu olduğu için şekil 3.2'den yararlanılır.



Şekil 3.2 Aynı değerlikli iyonlar arasındaki mesafeyi gösteren CsCl yapısı

Yine birinci yaklaşıklık için kullanılan yöntemleri kullanacağız.  $\vec{r}_i$  ve  $\vec{k}_h$  vektörleri sayısı sırasıyla 6 ve 8'dir. Bunlar sırasıyla aşağıdaki gibidir:

$$\vec{r}_1 = a\hat{x}, \vec{r}_2 = -a\hat{x}, \vec{r}_3 = a\hat{y}, \vec{r}_4 = -a\hat{y}, \vec{r}_5 = a\hat{z}, \vec{r}_6 = -a\hat{z}$$

ve

$$\vec{k}_1 = a^{-1}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}), \vec{k}_2 = a^{-1}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \vec{k}_3 = a^{-1}(\hat{x} - \hat{y} - \hat{z}), \vec{k}_4 = a^{-1}(-\hat{x} - \hat{y} - \hat{z})$$

$$\vec{k}_5 = a^{-1}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \vec{k}_6 = a^{-1}(-\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \vec{k}_7 = a^{-1}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \vec{k}_8 = a^{-1}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$$

$\vec{k}_h$  vektörünün kareside,

$$k_h^2 = a^{-1}(\pm \hat{x} \pm \hat{y} \pm \hat{z}) \cdot a^{-1}(\pm \hat{x} \pm \hat{y} \pm \hat{z}) = (3/a^2)$$

bulunur.

Denklem 3.15'ün hesabı aşağıdaki gibidir:

$$\vec{k}_h \cdot (\vec{r} - \vec{r}_+) = a^{-1}(\pm \hat{x} \pm \hat{y} \pm \hat{z}) \cdot \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = \pm \frac{3}{2}$$

bulunur. Bu değeri exp. ifade de yerine yazıp Euler denklemini kullanılarak,

$$\exp\{2\pi i(\pm 3/2)\} - 1 = -2$$

değerini buluruz.

İkinci en yakın komşulara göre Madelung sabitinin hesabında  $F\left(\frac{|\vec{r} - \vec{r}_+ - \vec{r}_i|}{\eta}\right)$  integralini

$F\left(\frac{|\vec{r}_i|}{\eta}\right)$  integraline indirgeriz. Çünkü etkileşme aynı değerlikli iyonlar arasında gerçekleşmektedir.

İkinci en yakın komşulara kadar Madelung sabitinin hesabında birinci komşular için hesaplanan  $\alpha_1(\text{CsCl}) = 2,049$  değeri de hesaba katılarak  $\alpha_2(\text{CsCl})$  değeri bulunur.

$$\alpha_2(\text{CsCl}) = 2,049 - \frac{a}{\pi a^3} \cdot 8 \cdot \frac{\exp\left\{-\pi^2 \cdot \frac{3a^2}{16}\right\} \cdot \frac{3}{a^2}}{3/a^2} \cdot (-2) \cdot a \cdot 6 \frac{[1 - F(a/(a\sqrt{3}/4))]}{(a)}$$

bu ifadeyi düzenliyip gerekli matematik işlemler yapıldığında

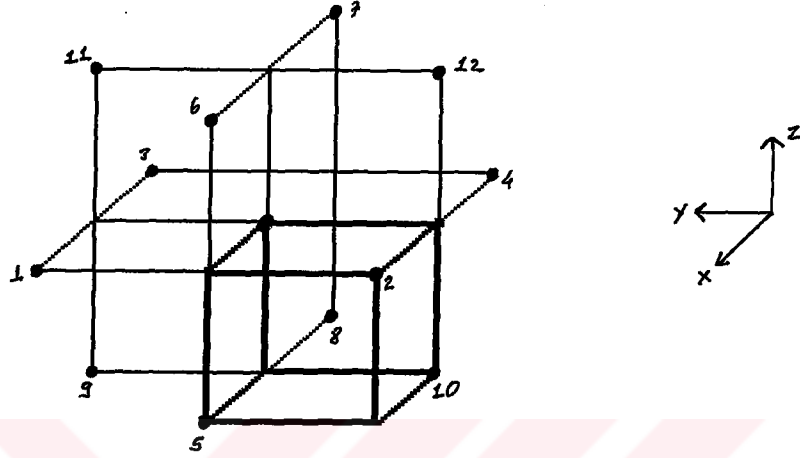
$$\alpha_2(\text{CsCl}) = 2,049 - \left(\frac{16}{3\pi}\right) \cdot \exp\left\{-\frac{9\pi^2}{16}\right\} \cdot 6[1 - F(4/\sqrt{3})]$$

$$\alpha_2(\text{CsCl}) = 2,0356 \tag{3.17}$$

bulunur. Bu değer ikinci en yakın komşular için Madelung sabitidir.

### 3.2.1.3 CsCl yapısının Üçüncü Komşulara İçin Madelung Sabitinin Hesabı

CsCl yapısının üçüncü en yakın komşulara kadar Madelung sabitinin hesabında yine etkileşme aynı değerlikli iyonlar arasında gerçekleşmektedir ve bunu için şekil 3.3'dan yararlanıyoruz.



Şekil 3.3 Üçüncü en yakın komşuları gösteren CsCl yapısı

Yine birinci ve ikinci en yakın komşular için kullanılan yöntemlerden yararlanacağız.  $\vec{r}_i$  ve  $\vec{k}_h$  vektörleri sayısı sırasıyla 12 ve 4'dir. Bunlar sırasıyla aşağıdaki gibidir:

$$\vec{r}_1 = a(\hat{x} + \hat{y}), \vec{r}_2 = a(\hat{x} - \hat{y}), \vec{r}_3 = a(-\hat{x} + \hat{y}), \vec{r}_4 = a(-\hat{x} - \hat{y}), \vec{r}_5 = a(\hat{x} - \hat{z}), \vec{r}_6 = a(\hat{x} + \hat{z})$$

$$\vec{r}_7 = a(-\hat{x} + \hat{z}), \vec{r}_8 = a(-\hat{x} - \hat{z}), \vec{r}_9 = a(\hat{y} - \hat{z}), \vec{r}_{10} = a(-\hat{y} - \hat{z}), \vec{r}_{11} = a(\hat{y} + \hat{z}), \vec{r}_{12} = a(-\hat{y} + \hat{z})$$

ve

$$\vec{k}_1 = a^{-1}(2\hat{x} + \hat{y}), \vec{k}_2 = a^{-1}(2\hat{x} - \hat{y}), \vec{k}_3 = a^{-1}(2\hat{x} + \hat{y}), \vec{k}_4 = a^{-1}(-2\hat{x} - \hat{y})$$

$\vec{k}_h$  vektörünün kareside,

$$k_h^2 = a^{-1}(\pm 2\hat{x} \pm \hat{y}) \cdot a^{-1}(\pm 2\hat{x} \pm \hat{y}) = (5/a^2)$$

dir.

Madelung sabitindeki denklem 3.15'ün hesabı da aşağıdaki gibidir:

$$\vec{k}_n \cdot (\vec{r} - \vec{r}_+) = a^{-1}(\pm 2\hat{x} \pm \hat{y}) \cdot \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = \pm \frac{3}{2}$$

bulunur. Bu değeri exp. ifade de yerine yazıp Euler denklemini kullanarak,

$$\exp\{2\pi i(\pm 3/2)\} - 1 = -2$$

değerini buluruz.

Yine üçüncü en yakın komşulara göre Madelung sabitinin hesabında  $F\left(\frac{|\vec{r} - \vec{r}_+ - \vec{r}_1|}{\eta}\right)$

integralini  $F\left(\frac{|\vec{r}_1|}{\eta}\right)$  integraline indirgeriz. Çünkü etkileşme yine aynı değerlikli iyonlar arasında gerçekleşmektedir.

Üçüncü en yakın komşulara kadar Madelung sabitinin hesabında ikinci komşular için hesaplanan sonuç  $\alpha_2(\text{CsCl}) = 2,0356$  değeri de hesaba katılarak  $\alpha_3(\text{CsCl})$  değeri bulunur.

$$\alpha_3(\text{CsCl}) = 2,0356 - \frac{a}{\pi a^3} \cdot 4 \cdot \frac{\exp\left\{-\pi^2 \cdot \frac{3a^2}{16}\right\} \cdot \frac{5}{a^2}}{5/a^2} \cdot (-2) - a \cdot 12 \frac{[1 - F(a\sqrt{2}/(a\sqrt{3}/4))]}{a\sqrt{2}}$$

bu ifadeyi düzenliyip gerekli matematik işlemler yapıldığında

$$\alpha_3(\text{CsCl}) = 2,0356 - \left(-\frac{48}{5\pi}\right) \cdot \exp\left\{-\frac{15\pi^2}{16}\right\} - 6\sqrt{2}[1 - F(4\sqrt{2}/\sqrt{3})]$$

$$\alpha_3(\text{CsCl}) = 2,0352 \tag{3.18}$$

bulunur.

### 3.2.2 NaCl Yapısının Madelung Sabitinin Hesabı,

NaCl yapısının uzay örgüsü yüzey-merkezli kübik yapıdır. (000)'da  $Cl^-$  iyonu ve  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ 'de  $Na^+$  iyonundan oluşmaktadır [Bkz. Şekil 1.9a].

$\vec{r}_-$  ve  $\vec{r}_+$  birim hücredeki pozitif ve negatif iyonun yer vektörleridir. Şekil 1.9a'ya göre,

$$\vec{r}_- = 0\hat{x} + 0\hat{y} + 0\hat{z} \text{ ve } \vec{r}_+ = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} + \frac{a}{2}\hat{z}$$

dir ve (-) ve (+) iyonlar arasındaki fark da

$$|\vec{r}_- - \vec{r}_+| = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad (3.19)$$

olarak bulunur.  $\vec{r}_- - \vec{r}_+$  farkındaki birim vektörlerin katsayıları  $Cl^-$  ve  $Na^+$  iyonunun konumuna göre değişir. Birinci ve ikinci en yakın komşulara kadar Madelung sabitinin hesabında da denklem (3.19)'yi kullanacağız.

NaCl yapısının en yakın komşu mesafesi ve hücre hacmi sırasıyla şekil 1.9b'ye göre,

$$R = a/2 \text{ ve } \Delta = a^3/8$$

dür.

$\eta$  uzunluk cinsinden bir parametredir ve en yakın komşu mesafesinin yarısıdır. En yakın komşu mesafesi  $R = a/2$  olduğuna göre,

$$\eta = a/4$$

bulunur.

NaCl yapısının birinci ve ikinci en yakın komşulara kadar Madelung sabitinin hesabı için  $R$ ,  $\Delta$  ve  $\eta$  parametreleri değişmez çünkü yapı aynen kalmaktadır.

### 3.2.2.1 NaCl Yapısının Birinci Komşular İçin Madelung Sabitinin Hesabı

NaCl yapısının birinci en yakın komşulara kadar Madelung sabitinin hesabı için şekil 1.9a'dan yararlanılır. Şekil 1.12a'ya göre en yakın komşu sayısı 6'dır. Bu sayıyı (000)'daki  $\text{Cl}^{-1}$  iyonu ile  $R = a/2$  mesafesine sahip iyonların sayılarının toplamından bulunur.

$\vec{r}_i$  ve  $\vec{k}_h$  sırasıyla örgü ve ters örgü vektörlerini temsil eder.  $\vec{r}_i$  vektörlerinin sayısı 6 tane ve denklem 3.13'de yalnız bunlardan bir tanesini kullanacağız. Kullanacağımız örgü vektöründe aşağıda belirtilmiştir:

$$\vec{r}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})$$

$\vec{k}_h$  vektörlerinin sayısı da 8 tane ve bunlar sırasıyla aşağıdaki gibidir,

$$\vec{k}_1 = a(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \vec{k}_2 = a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \vec{k}_3 = a(-\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \vec{k}_4 = a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z})$$

$$\vec{k}_5 = a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}), \vec{k}_6 = a(-\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}), \vec{k}_7 = a(-\hat{x} - \hat{y} - \hat{z}), \vec{k}_8 = a(\hat{x} - \hat{y} - \hat{z})$$

$\vec{k}_h$  vektörünün kareside,

$$k_h^2 = a^{-1}(\pm \hat{x} \pm \hat{y} \pm \hat{z}) \cdot a^{-1}(\pm \hat{x} \pm \hat{y} \pm \hat{z}) = (3/a^2)$$

bulunur.

Madelung sabitinin hesabında kullanılan denklem 3.13'ün hesabı da aşağıdaki gibidir:

$$\vec{k}_h \cdot (\vec{r} - \vec{r}_+) = a^{-1}(\pm \hat{x} \pm \hat{y} \pm \hat{z}) \cdot \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = \pm \frac{3}{2}$$



dir. Bu değeri exp. ifade de yerine yazıp Euler denklemi kullanırsak,

$$\exp\{2\pi i(\pm 3/2)\} - 1 = -2$$

değerini buluruz. Madelung sabitinin hesabında  $R=a$  alıp 4.1 denklemini 2 ile çarpalım. Çünkü şekil 1.9b'ye göre birim hücre hacmi NaCl kristal yapının hacminin yarısı kadardır. Birinci en yakın komşulara göre Madelung sabitinin hesabında aşağıdaki gibidir:

Şekil 1.9b'e göre birim hücre hacmi:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})$$

$$\Delta = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = a^3/4$$

bulunur. Bu değer hücre hacminin yarısıdır.

bu ifadeyi düzenliyerek gerekli matematik işlemler yapıldığında,

$$\alpha_1(\text{NaCl}) = \left(-\frac{64}{3\pi}\right) \cdot \exp\left\{\frac{39^2}{16}\right\} + \frac{8}{\sqrt{\pi}} + 24[1 - F(2)] - 24[1 - F(2\sqrt{2})]$$

$$\alpha_1(\text{NaCl}) = 3,5025$$

bulunur.

### 3.2.2.2 NaCl Yapısının İkinci En Yakın Komşular İçin Madelung Sabitinin Hesabı

İkinci en yakın komşulara göre Madelung sabitinin hesabında birinci yaklaşıklık için kullanılan yöntemler ve hesapların benzerleri kullanılarak Madelung sabitini hesaplarız.

İkinci komşulara göre  $\vec{r}_i$  vektörlerinin sayısı 6 tanedir ve  $\vec{k}_h = a^{-1}(\pm 3\hat{x} \pm \hat{y} \pm \hat{z})$  tipli 24 tane  $\vec{k}_h$  vektörü vardır. İkinci en yakın komşuların Madelung sabitinin hesabında birinci

komşulardan gelen katkılarda hesaba katılır. İkinci Madelung sabitinin hesabı da yine birinci yaklaşıklık için yapılan benzer yöntemlerden

$$\alpha_2(\text{NaCl}) \cong 3,5025 - \left(\frac{192}{11\pi}\right) \exp\left(-\frac{11\pi^2}{16}\right) + 12\sqrt{2} + 12[1 - F(2\sqrt{2})]$$

$$\alpha_2(\text{NaCl}) = 3,4951$$

bulunur.

CsCl ve NaCl yapılarının birinci, ikinci ve üçüncü yaklaşıklıklarının Madelung hesabı için kullanılan denklem 3.13'deki  $F(x)$  hata integrallerinin matematiksel olarak nasıl hesaplanacağı Ek.1'de ele anlatılmaktadır.

#### 4. SONUÇ

Bu tezde, basit iyonik kristallerin yapısında çok önemli bir yeri olan Madelung sabitinin hesabı yapıldı. Yapılan hesapların sonuçları aşağıdaki çizelgede gösterilmektedir (Bu sonuçlar  $a$  örgü parametresi kullanılarak bulunmuştur. Şayet  $R$  en yakın komşu mesafesi kullanılarak NaCl ve CsCl yapıları için Madelung sabitini kullanarak hesap yaparsak:  $\alpha(NaCl) = 1,7475$  ve  $\alpha(CsCl) = 1,7626$  değerlerini elde ederdik).

Kristal Yapı	Madelung Sabitinin Değeri
<i>CsCl</i>	$\alpha_1(CsCl) = 2,049$
	$\alpha_2(CsCl) = 2,0356$
	$\alpha_3(CsCl) = 2,0352$
<i>NaCl</i>	$\alpha_1(NaCl) = 3,5025$
	$\alpha_2(NaCl) = 3,4951$

Ewald yöntemi ile yapılan işlemlerde elde edilen formüllere göre de Madelung sabitinin sadece Bravais örgünün tipine ve kristal yapıya bağlı olduğu anlaşılmıştır. Fakat, Ewald yönteminin uygulamasındaki önemli soru  $\eta$  parametresinin seçimidir. Çünkü ele alınan serilerin sonuçta hızlı bir şekilde  $\eta$  parametresi sayesinde yakınsak olmaları gerekmektedir.

Bu tezin kapsamında ele alınan yöntem ile Madelung sabitinin hesabı daha da geliştirilebilir. Tezde birinci, ikinci ve üçüncü yaklaşımlar için hesap yapılmıştı. Fakat tezde kullanılan yöntemin bilgisayar programı yapılarak  $n$ . yaklaşıklığa kadar Madelung sabitinin hesabını yapmak mümkündür. Değişik iyonik kristaller ve yöntemler kullanılarak da Madelung sabitini hesaplayabiliriz. Bu yapılara birkaç örnek, çinko alaşım,  $CaF_2$ , ve  $Cu_2O$  yapıları gösterilebilir. Önerilen yöntemlerden birisi de Benson'un Madelung örgü toplamıdır. Benson'un ortaya atmış olduğu yöntem ile Ewald yöntemi arasındaki tutarlılık, kısaca aşağıdaki şekilde ifade etmek mümkündür [Tosi, 1964].

Benson'un ortaya atmış olduğu serinin yakınsama çabukluğu  $\alpha(NaCl)$ 'ya ait Ewald serisinin yakınsama çabukluğu ile karşılaştırılabilir, çünkü  $\vec{k}_h$  vektörlerinin dört kümesi, dört ondalık kısma kadar  $\alpha(NaCl)$ 'yı vermek için yeterlidir.

**KAYNAKLAR**

- Azaroff, L. V. & Brophy, J. J., (1963), *Electronic Processes in Materials*, Mc Graw. Hill
- Arfken, G., (1985), *Mathematical Methods For Physicst*, Academic Press
- Ashcroft, N. W. ve Mermin, N. D., (1976), *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia
- Blakemore, J. S., (1989), *Solid State Physics*, Cambridge University Press
- Buhler, J. P. and Crandall, R. E., (1987), "Elementary Function Expansions for Madelung Constants", *J. Phys. A:Math. Gen.*, 20: 5497-5510
- Buhler, J. and Wagon, S., (1996), "Secrets of the Madelung Constant", *Mathematica in Education and Research*, 5: 49-55
- Borwein, D., Borwein, J. M. and Pinner, C., (1998), "Convergence of Madelung-Like Lattice Sums", *Trans. Amer. Math. Soc.*, 350: 3131-3167
- Borwein, D., Borwein, J. M. and Taylor, K. F., (1985), "Convergence of Lattice Sums Madelung's Constant", *J. Math. Phys.*, 26: 2999-3009
- Crandall, R. E., (1999), "New Representations for the Madelung Constant", *Experim. Math.*, 8: 367-379
- Dekker, A. J., (1971), *Solid State Physics*, The Pitman Press Bath
- Durlu, T. N., (1992), *Katıhal Fiziğine Giriş*, Bilim Yayınları, Ankara
- Forrester, P. J. and Glasser, M. L., (1982), "Some New Lattice Sums Including an Exact Result for the electrostatıç Potential Within the NaCl Lattice", *J. Phhy. A*, 15: 911-914
- Gezici, S., (1991), *Katıhal Fiziği*, İstanbul teknik Üniversitesi Matbaası, Gümüşsuyu-İstanbul
- Hook, J. R. ve Hall, H. E., (1999), *Katıhal Fiziği* (Çev., F. Köksal, M. Dinçer, M. Altunbaş ve E. Başaran) Literatür Yayınları, İstanbul
- Kittel, C., (1986), *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York
- Şenvar, C. ve Alpagut, O., (1977), *Maddenin Üç Hali*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara
- Tosi, M. P., (1964), *Cohesion of Ionic Solids in the Born Model*, Academic Press, New York
- Wyckoff, R. W. G., (1965), *Crystal Structures* (Vol. 1), John Wiley & Sons, New York
- Zucker, I. J., (1975), "Madelung Constants and Lattice Sums for İnvariant Cubic Lattice Complexes and Certain Tetragonal Structures", *J. Phys. A: Math. Gen.*, 8: 1734-1745

Zucker, I. J., (1976), "Functional Equations for Poly-Dimensional Zeta Functions and the Evaluation of Madelung Constants", J. Phys. A: Math. Gen., 9: 499-505

Taylor, K. F., (1987), "On Madelung's Constant", J. Computant. Chem., 8: 291-295



### EK.1 Hata İntegralinin Matematiksel Formu

$$F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (\text{Ek1.1})$$

hata integralidir ve denklem 3.13'de  $F(\bar{r} - \bar{r}_1/\eta)/|\bar{r} - \bar{r}_1|$  şekli ile kullanılır.  $F(\bar{r} - \bar{r}_1/\eta)/|\bar{r} - \bar{r}_1|$  ise  $\bar{r}_1$ 'de merkezli ve +1'e normalize olmuş  $\eta$  yarı genişlikli bir Gaussian yük dağılımının  $\bar{r}$  noktasındaki potansiyelidir Hata integrali bir seri açılımı ile çözülebilir ve açık formu aşağıdaki gibidir:

$$F(x) = \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi x}} \left[ 1 - \frac{1}{2^2 x^2} + \frac{3}{2^4 x^4} - \dots \right] \quad (\text{integralin seri açılımı}) \quad (\text{Ek1.2})$$

CsCl ve NaCl yapılarının Madelung sabitlerinin hesabında kullanılan  $F(x)$  hata integrallerinin değerlerini bulmak için  $x$  değerini (Ek1.2) denkleminde yerine koyarak gerekli matematik işlemler yapılarak sonuçlar bulunur.

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi	01.07.1975	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1989-1992	İstanbul Haydarpaşa Lisesi
Lisans	1993-1997	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Yüksek Lisans	1997-2000	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı
Çalıştığı Kurum	1997-1998 (Güz Dönemi) 1998-Devam ediyor	Hava Harp Okulu Fizik Lab. Y.T.Ü. Fen-Ede. Fak. Fizik Bölümü Araştırma Görevlisi

