

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Emrumiye ARLI**

**SUYUN HİDROJEN BAĞI VE ÖZELLİKLERİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ADANA, 2007**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SUYUN HİDROJEN BAĞI VE ÖZELLİKLERİ**

**Emrumiye ARLI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

Bu Tez 17/01/2007 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği ile Kabul Edilmiştir.

İmza .....  
**Prof.Dr.Yüksel UFUKTEPE**  
DANIŞMAN

İmza.....  
**Prof.Dr. Metin ÖZDEMİR**  
ÜYE

İmza.....  
**Prof.Dr. Şermin GÜL**  
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.  
Kod No:..

**Prof.Dr. Aziz ERTUNÇ**  
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç.Ü.Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmektedir.  
Proje No: FEF2006YL41

Not:Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**ÖZ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SUYUN HİDROJEN BAĞI VE ÖZELLİKLERİ**

**Emrumiye ARLI**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**Danışman : Prof.Dr.Yüksel UFUKTEPE**

**Yıl : 2007, Sayfa 112**

**Jüri : Prof. Dr. Yüksel UFUKTEPE**

**Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR**

**Prof. Dr. Şermin GÜL**

Son yıllarda deneysel tekniklerde meydana gelen olumlu gelişmeler suyun yapısı ve hidrojen bağı ile ilgili özelliklerini ilk kez ayrıntılı biçimde ve önceki bilgilerden farklı olarak ortaya koydu. Bu bilgiler önceki bilgilerle çelişen ve tartışmalı bazı sonuçları ortaya koyması açısından büyük öneme sahiptir. Suyun ilk koordinasyon kabuğu içindeki moleküler düzenlemeler X-ışınları soğurma spektroskopisi ve X-ışınları Raman spektroskopisi ile belirlenebildi. Yakın zamanda X-ışınları soğurma spektroskopisi ile ilgili pek çok deney hidrojen bağının şekillenimi, spektral özellikleri ve hidrojen bağının yapısını ayrıntılı biçimde ortaya koydu. Bu çalışmanın amacı ortaya çıkan yeni bilgiler ışığında suyun ve hidrojen bağının yeni fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemektir.

**Anahtar Kelimeler : Sıvı Su, XAS, XRS, Moleküler Orbital Teori, Hidrojen Bağları**

## ABSTRACT

### MASTER THESIS

# HYDROGEN BONDING AND PROPERTIES OF WATER

Emrumiye ARLI

DEPARTMENT OF PHYSICS  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
UNIVERSITY OF CUKUROVA

Supervisor : **Prof.Dr.Yüksel UFUKTEPE**

Year : 2007, Pages 112

Jury : **Prof.Dr. Yüksel UFUKTEPE**

**Prof.Dr. Metin ÖZDEMİR**

**Prof.Dr. Şermin GÜL**

Recent developments in experimental techniques have shown directly for the first time, confirming a controversial prediction of great importance to understanding water and hydrogen bonds in water. X-ray absorption spectroscopy and x-ray Raman scattering were used to probe the molecular arrangement in the first coordination shell of liquid water.

In recent years, a number of x-ray absorption spectroscopy (XAS) and related experiments have begun to characterize the H-bond structure in detail by assigning the observed spectral features to specific H-bonding configurations. The aim of this study to investigate new unique chemical and physical properties of liquid water and hydrogen bonding.

*Key words* : Liquid water, XAS, XRS, Molecular Orbital Theory, Hydrogen bonding

## **TEŞEKKÜR**

Tez konusunun seğimi ve yazımı sırasında benden her türlü bilgi, beceri ve yardımını esirgemeyen bana rehberlik yapan sayın hocam Prof. Dr. Yüksel Ufuktepe'ye özellikle teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım süresince her türlü desteği esirgemeyen aileme de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İsmi tezimden alan kızım İrem Su Arlı'ya da sonsuz sevgilerimi bildiririm.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kuantum Fiziği ve Modern Fiziğe Kısa Bir Bakış.....	1
1.1.1 Kuantum Fiziğinin Doğuşu.....	1
1.1.2 De Broglie Teorisi (1923) : Elektronun Dalga Özelliği.....	2
1.1.3 Heisenberg Belirsizlik İlkesi (1926).....	5
1.1.4 Kuantum Mekanikinin Temel Yaklaşımları.....	6
1.1.5 Küresel Koordinatlarda Schrödinger Eşitliği.....	11
1.1.6 Kuantum Sayıları.....	13
1.1.7 Bazı Orbitalerin Şekilsel Gösterimleri.....	16
1.1.8 Çok Elektronlu Atomlar ve Hund Kuralı.....	21
1.2 Kimyasal Bağlar.....	25
1.3 Değerlik Bağı Teorisi (Dbt).....	28
1.4 Moleküler Arası Etkileşimler.....	35
1.5 Molekül Orbital Teorisi (MOT).....	38
2. MATERYAL ve METOD.....	43
2.1. Suyun Moleküler Yapısına Işık Tutan Temel Analiz Teknikleri.....	43
2.1.1 Core Level (Çekirdek Seviyesi) Spektroskopileri (XAS ve XES).....	43
2.1.2 XRS: Raman Spektroskopisi (X-ray Raman Spectroscopy).....	52
2.1.3 PES (Fotoelektron Spektroskopisi) .....	57

2.1.4 İnfrared (IR) Spektroskopisi.....	58
3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	61
3.1 Su ve Hidrojen Bağı Araştırmalarının Tarihsel Gelişimi.....	61
3.2. Suyun Bilinen Genel ve Kimyasal Özellikleri.....	63
3.2.1 Suyun Oluşması.....	63
3.2.2 Suyun Kimyasal Yapısı ve Özellikleri.....	64
3.2.3 Suyun Hidrojen Bağları.....	68
3.2.4 Suyun İlginç Özellikleri.....	69
3.2.5 Suyun Fiziksel Özellikleri.....	72
3.2.6 Suyun Simetri Özellikleri.....	73
3.2.7 Suyun Moleküler Orbitaleri ve Dalga Fonksiyonları.....	75
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	77
4.1. Modern Teoriler Işığında Suyun Özellikleri.....	77
4.1.1 Giriş .....	77
4.1.2 Hidrojen Bağları Suya tipik Özellikler Kazandırır.....	78
4.2. Su Hakkında Şimdiye Kadar Bilinmeyenler, Yeni Tartışmalar, Yeni Yorumlar.....	84
4.2.1 Sıvı Su.....	84
4.2.2 XAS Tekniği ile Sıvı Su ve Hidrojen Bağları.....	85
4.3. Son Teoriler ve Tartışmalar.....	87
4.3.1 Giriş.....	87
4.3.2 Sıvı Su Hakkındaki Tartışmalar, Yeni yorumlar ve Yeni Sonuçlar .....	87
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	103
KAYNAKLAR.....	107
ÖZGEÇMİŞ.....	112

## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

<b>Çizelge 1.1</b> Kütle ile dalga parçacık ilişkisi.....	5
<b>Çizelge 1.2</b> Zeeman yarılmasının şematik gösterimi.....	15
<b>Çizelge 1.3</b> Hund Kuralı ve Çokluk (Multiplicity).....	23
<b>Çizelge 4.1</b> HB cutoff (kesilimini) tanımını kullanarak, farklı MD simülasyonlarına uyan 25 C <sup>o</sup> deki sıvı sudaki (DD,SD,ND) lokal konfigürasyonlarının relatif miktarları.....	96

## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

Şekil 1.1 Maddenin kesikli parçacıklar şeklinde gösterimi.....	1
Şekil 1.2 Elektromanyetik dalga gösterimi.....	2
Şekil 1.3 Çift yarıktaki kırınım deseni [McGraw Hill Copanies, 1998].....	4
Şekil 1.4 Elektron X ışını kırınım desenleri [McGraw Hill Copanies, 1998].....	4
Şekil 1.5 Olasılık fonksiyonunun ve mutlak değer karesinin gösterimi.....	6
Şekil 1.6 Dalga boyuna göre duran dalga gösterimi.....	8
Şekil 1.7 Duran dalgaların dairesel bir yörüngede kararlılık hallerinin gösterimi.....	8
Şekil 1.8 Tek boyutlu potansiyel kuyusu.....	9
Şekil 1.9 İhtimal fonksiyonu, mutlak değer karesi, enerji düzeylerinin gösterimi.....	10
Şekil 1.10 (a) Atom çekirdeğinde $e^-$ $p^+$ etkileşimi (b) V-r grafiği (c) Enerji düzeyleri.....	11
Şekil 1.11 Küresel koordinatların $r$ , $\Theta$ , $\Phi$ küre üzerinde gösterimi.....	11
Şekil 1.12 Küresel koordinatların $r$ , $\Theta$ , $\Phi$ nin kartezyen koordinatlarla gösterimi.....	11
Şekil 1.13 Yörüngesel kuantum sayısı orbital gösterimleri (a) $l=0$ s orbitali (b) $l=1$ p orbitali (c) $l=2$ d orbital (d) $l=3$ f orbitali.....	13
Şekil 1.14 Manyetik kuantum sayılarının gösterimleri.....	14
Şekil 1.15 Açıl momentumun kuantlamasının gösterimi [Gary, Donald, 1999].....	14
Şekil 1.16 Radyal olasılık fonksiyonu gösterimi [Gary, Donald, 1999].....	15
Şekil 1.17 Olasılık fonksiyonuyla 3d, 3p, 3s orbitallerinin $r$ ye bağlı grafiğinin gösterimi [Gary, Donald, 1999].....	16
Şekil 1.18 s orbitalleri [Gary, Donald, 1999].....	16
Şekil 1.19 s orbitallerinde radyal düğümler (a) Olasılık yoğunluğunun 1s,2s,3s deki $r$ 'ye bağlı grafiği (b) 1s,2s,3s orbitallerinin düğüm bölgeleri.....	17
Şekil 1.20 2p ( $l=1$ ) orbitalleri [Gary, Donald, 1999].....	18
Şekil 1.21 3d ( $l=2$ ) orbitalleri [Gary, Donald, 1999].....	18
Şekil 1.22 3p Orbitalleri.....	19
Şekil 1.23 4f ( $l=3$ ) Orbitalleri [Gary, Donald, 1999].....	19
Şekil 1.24 H Atomu Dalga Fonksiyonları.....	20

Şekil 1.25 Dalga Fonksiyonlarının Kuantum Sayılarıyla Beraber Gösterimi.....	21
Şekil 1.26 (a) Stern-Gerlach deneyi (b) Spin gösterimi [Gary, Donald, 1999].....	22
Şekil 1.27 Dış manyetik alanda spin yönelimi [Gary, Donald, 1999].....	22
Şekil 1.28 Elektron-elektron itmesi, $\Pi_c$ 'nin minimum olduğu gösterimi.....	24
Şekil 1.29 Değişim enerjisi için değişimler gösterimi.....	25
Şekil 1.30 İyonik bileşiklerin yapısı.....	26
Şekil 1.31 Periyodik tablo.....	26
Şekil 1.32 Kovalent bağın doğası (a) H <sub>2</sub> oluşumu (b) Çekim ve itme kuvvetleri.....	27
Şekil 1.33 HCl oluşumun lewis gösterimi [Gary, Donald, 1999] .....	27
Şekil 1.34 Koordine kovalent bağ gösterimi [Gary, Donald, 1999] .....	28
Şekil 1.35 Sigma bağı ve pi bağı gösterimi [Gary, Donald, 1999] .....	28
Şekil 1.36 Sigma bağı oluşumu gösterimi [Gary, Donald, 1999] .....	29
Şekil 1.37 Pi Bağı Oluşumu [Gary, Donald, 1999] .....	29
Şekil 1.38 H <sub>2</sub> Oluşumunun Kuantum Mekaniksel İzahı [Gary, Donald, 1999] .....	30
Şekil 1.39 Hibritleşme (a) sp hibritleşmesi (b) sp hibritleşmesinin düzlemsel gösterimi (c) s+p <sub>z</sub> hibritleşmesi [Gary, Donald, 1999] .....	32
Şekil 1.40 H <sub>2</sub> O'nun bağ açısının gösterimi.....	33
Şekil 1.41 Bağ Polarlığı.....	34
Şekil 1.42 O-H dipol gösterimi.....	34
Şekil 1.43 Suyun molekül polaritesinin dipollü gösterimi .....	35
Şekil 1.44 (a) Su ve metanın kaynama noktaları (b) Su ile çevrelenmiş anyon ve katyon gösterimi.....	35
Şekil 1.45 London Kuvvetleri.....	36
Şekil 1.46 Dipol-dipol çekim kuvveti örnek gösterimi.....	36
Şekil 1.47 Hidrojen bağı (a) DNA sarmalı gösterimi (b) Hidrojen bağı örnekleri [Nelson, Cox, 2004] .....	37
Şekil 1.48 Atom Orbitallerinin Doğrusal Bileşimi.....	39
Şekil 1.49 Atom Orbitallerinin Doğrusal Bileşimi [Gary, Donald, 1999] .....	39
Şekil 1.50 Atomik orbital örtüşmesi ve oluşan bağlar [Gary, Donald, 1999] .....	40

Şekil 1.51 $\sigma$ MO'nun lob örtüşmesi (a) $\sigma_u$ (b) $\sigma_g$ .....	41
Şekil 1.52 $\pi$ MO'nun lob örtüşmesi (a) $\pi_u$ (b) $\pi_g$ .....	41
Şekil 1.53 $\delta$ MO'nun lob örtüşmesi.....	41
Şekil 1.54 Bağ yapmayan Orbitaler.....	42
Şekil 2.1 (a) X ışınlarının x kalınlığındaki bir engelden geçişi (b) XAS'ın atomik seviyede gösterimi [Naslund, 2004a] .....	45
Şekil 2.2 Bohr atom modeli kabuk gösterimi.....	47
Şekil 2.3 XAS'ta kenar piklerinin atomik seviyelerden geçişleri.....	47
Şekil 2.4 XAS'ta kenar piklerinin dalga boyu ile kütle soğurma katsayısı ilişkisi [Skoog, Holler, Nieman, 1998].....	48
Şekil 2.5 XAS'ta kenar piklerinin enerji ile ilişkisi [Naslund, 2004] .....	48
Şekil 2.6 (a) XAS'ta kenar piklerinin XANES, NEXAFS, ve EXAFS ile gösterimi (b) XAS'ta kenar piklerinin saçılmalarla gösterimi [Rehr, Albers,2000].....	49
Şekil 2.7 Direkt fotoiyonizasyon ve çekirdek-deşik'de ki gecikme tarafından yaratılan XES ve PES'teki aynı değerlik-deşik son durumları [Stöhr, Sette, Johnson, 1984].....	51
Şekil 2.8 XAS ve XES'in $1 e^-$ için oluşumunun gösterimi .....	51
Şekil 2.9 Son olarak XAS ve XES'in moleküler orbitallerdeki geçişleriyle kıyası.....	52
Şekil 2.10 Stokes ve antistokes türü Raman saçılma olaylarının moleküler enerji diagramı ile açıklanması [Skoog, Holler, Nieman, 1998].....	54
Şekil 2.11 Stokes ve antistokes türü aman saçılma olaylarının frekansla ilişkisi [Skoog, Holler, Nieman, 1998].....	54
Şekil 2.12 Raman saçılması temel düzeneği [Skoog, Holler, Nieman, 1998].....	56
Şekil 2.13 PES (Fotoelektron Spektroskopisi) gösterimi.....	57
Şekil 2.14 Ne atomunun Fotoelektron Spektrumu [Skoog, Holler, Nieman, 1998].....	57
Şekil 2.15 Moleküllerdeki titreşim hareketleri ve gerilmeler.....	58
Şekil 2.16 İnfrared spektumundaki bölgeler [Skoog, Holler, Nieman, 1998].....	59
Şekil 2.17 İnfrared Spektroskopisi fiziksel düzeneği [Skoog, Holler, Nieman, 1998].....	59
Şekil 3.1 Suyun orbitallerinin genel gösterimi.....	65

<b>Şekil 3.2</b> Suyun bağ açısının gösterimi.....	66
<b>Şekil 3.3</b> Suyun sıvı ve katı halinin moleküler gösterimi [Cavalleri, 2004].....	71
<b>Şekil 3.4</b> H <sub>2</sub> O da C <sub>2</sub> dönme işlemleri [Gary, Donald, 1999].....	73
<b>Şekil 3.5</b> H <sub>2</sub> O da ki yansıma düzlemleri [Gary, Donald, 1999] .....	74
<b>Şekil 3.6</b> H <sub>2</sub> O molekülüne ait moleküler orbitaller ve Mulliken Tablosu (İndirgenmiş Gösterimi) [Gary, Donald, 1999].....	75
<b>Şekil 3.7</b> H <sub>2</sub> O molekülüne ait moleküler orbitallerin dalga fonksiyonları.....	76
<b>Şekil 4.1</b> Su molekülünün tüp ve çubuk gösterimi. Kesikli çizgiler bağ yapmayan orbitalleri göstermektedir.....	78
<b>Şekil 4.2</b> Hidrojen bağları kovalent O-H bağlarıyla daha uzun ama daha zayıf bağlardır. ....	79
<b>Şekil 4.3</b> Buzun moleküler yapısının H bağı kavramıyla gösterimi.....	80
<b>Şekil 4.4 (a)</b> Tetrahedral gösterim <b>(b)</b> H <sub>2</sub> O enerji seviyeleri ve orbitallerin gösterimi (Cavalleri, 2004a) .....	82
<b>Şekil 4.5</b> Gaz, sıvı su ve hacimsel buzun deneysel XAS spektrumu (Doymum etkileri düzeltilmiş ve floresans kazanımı yoluyla elde edilmiştir.).....	88
<b>Şekil 4.6</b> Buzun hesaplanan XAS spektrumu (44'lü Su Kümesi) ve üç tip HB konfigürasyonu : Full koordinatlı (SYM,DD), 1 H kenarı kırılmış (SD) ve akseptör HB eksikliği olan (A-ASYM ya da DD).....	89
<b>Şekil 4.7</b> SD (D-ASYM), DD'in SYM ve A-ASYM türlerinin gösterimi [Mynei ve ark., 2002].....	91
<b>Şekil 4.8</b> "Single Acceptor" molekülleri için 20 $\eta$ m çaplı sıvı jetinden elde edilmiş olan TIY spektrumu ile gaz fazındaki suyun XAS spektrumunun karşılaştırması. [Wilson ve ark., 2002].....	92
<b>Şekil 4.9</b> Oda koşullarındaki sıvı suyun ve buz yüzeyinin (AEY)'in deneysel XAS spektrumu: Orbital eş yüzey çizgileri SD türlerinin ön-kenardan gelen uyarımlarına uymaktadır. Sağ taraftaki şekil ise HB cutoff (kırılım)	

konisinin geometrik sunumudur. [Wernet ve ark, 2004].....	94
<b>Şekil 4.10</b> Model A ve B için hesaplanmış XAS ve RDF'ler [Soper, 2000].....	97
<b>Şekil 4.11</b> Klasik (SPC) MD ve ab initio MD (CPMD) yöntemleriyle tipik HB konfigürasyonlarının üzerine olan özet spektrumları:.....	99
<b>Şekil 4.12 (a)</b> CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O ve HF gibi izoelektronik hidridlerin deneysel spektrumları Sıvı suyun kırılmış donör (SD,D-ASYM) ve akseptör (DD,A-ASYM) türlerinin buzla kıyaslanan hesaplanmış spektrumu. Toplam spektrumun altında p <sub>x</sub> , p <sub>y</sub> , p <sub>z</sub> ve s bileşenlerinin katkıları görülmemektedir. [Nordlund, 2004].....	100
<b>Şekil 4.13</b> Su moleküllerinin 2 HB'li yapısı.....	102
<b>Şekil 5.1</b> Su moleküllerinin 2 HB'li yapısı.....	105

## 1. GİRİŞ

Bu çalışmada incelenen konuların anlaşılabilir olması için temel bir takım bilgilerin verilmesi gerekmektedir. Kuantum Mekaniği, Modern Fizik, İnorganik Kimya gibi bilim dallarının bağ yapılarını inceleyen veya incelenmesi için gerekli formalizmi ve mantığı veren konularının hemen hemen hepsi burada ele alındı. Bu konuların anlaşılabilir şekilde olması için gerek görsel gerek simgesel nesnelere en optimum düzeyde derlenerek sunuldu.

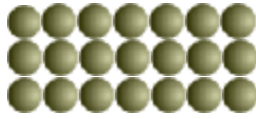
### 1.1. Kuantum Fiziği ve Modern Fiziğe Kısa Bir Bakış

#### 1.1.1 Kuantum Fiziğinin Doğuşu

1900-1930 yıllarında Fizikte Devrimler yaşandı:

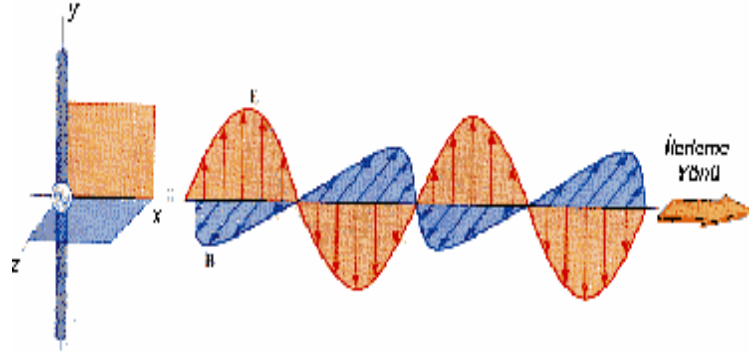
- Işığın ve atomların deneysel gözlemlerdeki davranışları Newton'un klasik mekaniksel yöntemleriyle açıklanamıyordu.
- Yeni bir fiziğin yaratılması gerekiyordu (modern fizik)
- Klasik fizik makroskopik dünyanın fiziğiydi
- Kuantum fiziği çok küçük parçacıkların fiziğiydi. (elektronlar, fotonlar gibi)

Klasik fizik'te yirminci yüzyılın başlangıcına kadar madde: Ayrı (kesikli) parçacıklardı.



**Şekil 1.1** Maddenin kesikli parçacıklar şeklinde gösterimi

Elektromanyetik Radyasyon: Şekil 1.2'de görüldüğü gibi elektrik ve manyetik alan bileşenlerinin harmonik titreşerek birbirini üretmesi esasına dayanan sürekli dalgalardı.



**Şekil 1.2** Elektromanyetik dalga gösterimi

Yeni fiziğin inşasında, Max Planck (1900) önemli rol oynadı.

Madde enerjinin sadece herhangi bir kısmını soğurup (absorbe edip) yayamazdı. Enerji sadece “quanta” adı verilen birbirinden ayrı birimlerin eşliğinde (enerji paketçikleri) taşınırdı. Enerji sürekli değildi. Enerji kuantize edilmişti.

### **Tarihsel süreç içinde Modern Fiziğin Doğum Sancıları :**

Siyah cisim ışıması	(1900, Max Planck)
Fotoelektrik olay	(1905, Albert Einstein)
Alfa saçılması ve atom modeli	(1911, Ernest Rutherford)
Atom spektrumunun açıklanması	(1913, Niels Bohr)
Madde dalgası kavramı	(1923, Louis de Broglie)
Dalga denklemi	(1926, Erwin Schrödinger)
Belirsizlik ilkesi	(1926, Werner Heisenberg)
Relativistik kuantum mekaniği	(1932, Dirac)

#### **1.1.2 De Broglie Teorisi (1923) : Elektronun Dalga Özelliği**

De Broglie sadece fotonun değil *elektron, çekirdek, atom, top..v.s. gibi* momentuma sahip diğer taneciklerin de dalga özelliği göstermesi gerektiği varsayımında bulundu.

$\lambda$ : taneciğin dalga boyu  $h$ : Planck sabiti  $m$ : taneciğin kütlesi  $p$ : taneciğin momentumu  $v$ : taneciğin hızı olmak üzere  $E$ : Toplam enerji olmak üzere

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \text{ 'dir.} \quad (1.1)$$

Davisson ve Germer (1927) : elektronun da foton gibi kırınımına uğradığını gösterdiler. (elektron mikroskobu)

Fotonlar yani ışık Einstein'ın öngörüsüyle söylediği gibi fotonlardan (enerji yüklü dalga paketçikleri) oluşmaktaydı, hem dalga hem de parçacık özelliğine sahipti. Elektronlarda aynı çift karakterli yapıda olduğunu De Broglie öngördü.

Enerji için :

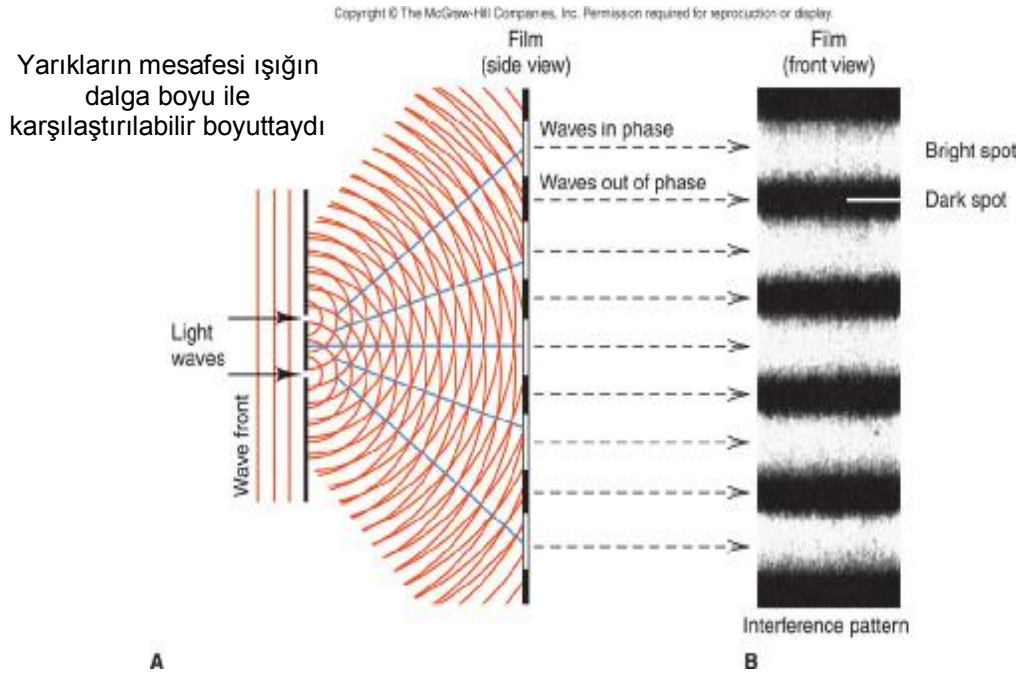
Planck (1900):  $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.2)$

Einstein (1908):  $E = mc^2 \quad (1.3)$

fotonun momentumu:  $mc = \frac{hc}{\lambda} \quad \lambda = \frac{h}{mc} = \frac{h}{p} \quad (1.4)$

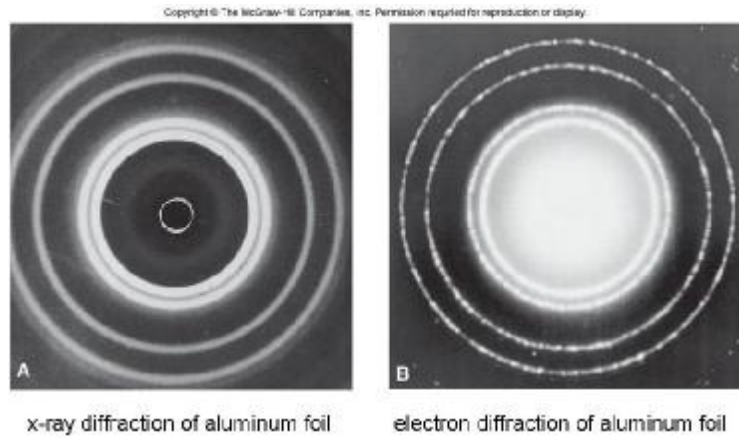
elektronun momentumu:  $\lambda_e = h/m_e v = h/p \quad \text{De Broglie (1929)} \quad (1.5)$

Işığın iki ayrı yakın mesafeli yarıktan geçirilmesi sonucu kırınımına uğradığı Young tarafından gözlendi. Elektron demetleri de aynı kırınımı gösterdi, bu bir dalga özelliğiydi [Gary, Donald, 1999].



Şekil 1.3 Çift yarıқта kırınım deseni [McGraw Hill Copanies, 1998]

Elektron demetleri de aynı kırınımı gösterdi, bu ise bir dalga özelliği idi.

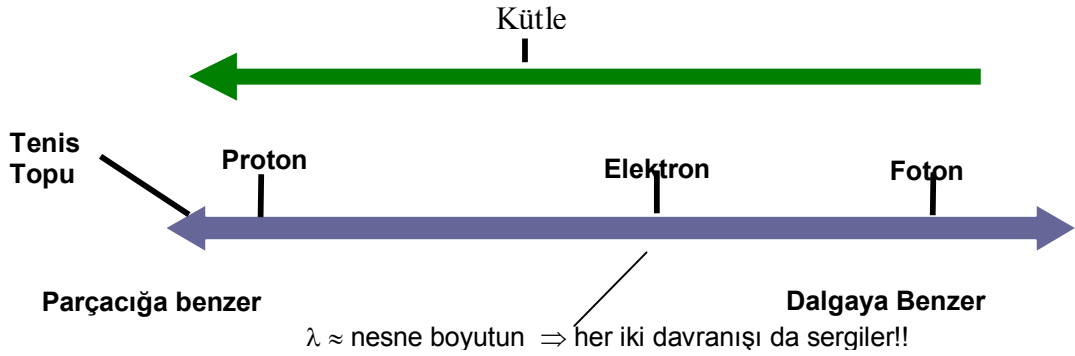


(Al 'da atomlar arası mesafe (s) ~ x ışınları dalgaboyu)

Şekil 1.4 Elektron X ışını kırınım desenleri [McGraw Hill Copanies, 1998]

### Dalga Parçacık Dualizmi :

Bütün madde ve enerjiler hem dalga hem de parçacık özellikleri gösterirler.

**Çizelge 1.1** Kütle ile dalga parçacık ilişkisi

Büyük madde parçaları çoğunlukla parçacık özelliği gösterirler ve çok küçük dalga boylarına sahiptirler.

Küçük madde parçaları daha çok dalga özelliği gösterirler ve daha büyük dalga boylarına sahiptirler.

### 1.1.3 Heisenberg Belirsizlik İlkesi (1926)

Bir ölçüm yapılırken mutlaka bir hata yapılır. Gelişmiş aletler ve ölçüm teknikleri ile bu hata azaltılabilir. Heisenberg yapılacak hatanın bir alt limiti olduğunu göstermiştir.

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{4\pi} \quad (1.6)$$

$\Delta x$  : Yerdeki belirsizlik

$\Delta p$  : Momentumdaki belirsizlik

Bir taneciğin yerini ve momentumunu aynı anda sonsuz duyarlıkta ölçebilmek imkansızdır. Bu imkansızlık, ölçme işleminin kendisinden kaynaklanır.

#### Sonuç:

- Mikroskopik dünyada foton veya elektron kolayca tanımlanmaz.
- Foton ve elektron hem dalga hem tanecik özelliği gösterir.
- Mikroskopik dünyayı anlamaya çalışırken her iki özelliği birden dikkate almalıyız.

### 1.1.4 Kuantum Mekanikinin Temel Yaklaşımları

Makroskopik dünyaya yaklaşırken kuantum mekaniği, klasik mekanik ile bütünleşir. Buna karşılığı bulunma ilkesi (**correspondence principle**) denir.

Birinci varsayım: Bir fiziksel sistemin belirli bir  $t$  anındaki durumu  $\Psi(r,t)$  dalga fonksiyonu ile belirlenir.

İlerleyen dalgaya, bir dalga fonksiyonu eşlik eder.

$\Psi(r,t)$  = yer ve zamanın fonksiyonu olarak dalganın genliği :

$$\Psi(x,t) = e^{-i(\alpha t - kx)} = e^{\frac{i}{\hbar}(Et - px)} \quad (1.7)$$

$\Psi$ , ışık ile mukayese edilebilir.

- Işık dalga gibi düşünülürse, ışık şiddeti elektrik alan şiddetinin karesi ile orantılıdır.
- Işık bir tanecik akımı gibi düşünülürse, ışık şiddeti foton sayısı ile orantılıdır.
- Foton sayısı ve alan şiddetinin karesi birbiri ile orantılıdır.

$$I \propto E^2 \propto N \quad (1.8)$$

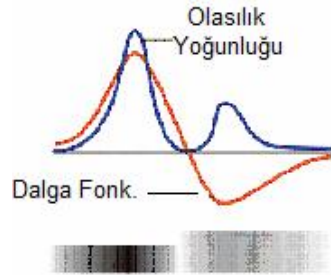
$\Psi$  ışık ile mukayese edildiğinde, mutlak değerinin karesi  $\Psi^2$ , tanecik sayısı veya benzeri bir şey olmalıdır.

Uzayda bir yerde fotonların bulunma olasılığı  $E^2$  ile orantılıdır. Uzayda bir yerde taneciklerin bulunma olasılığı  $\Psi^2$  ile orantılıdır.

$|\Psi|^2 = \Psi\Psi^*$  bir taneciğin belirli bir yerde bulunma olasılığı

$\Psi^2(xyz) \approx$  elektronun  $(x,y,z)$  de bulunma olasılığı

$\Psi^2(xyz)$ , her zaman pozitiftir, ( $\Psi$  negatif olsa bile).



Şekil 1.5 Olasılık fonksiyonunun ve mutlak değer karesinin gösterimi

***Ψ'nin fiziksel gerçek bir çözümü için gereken bazı şartlar...***

1. Ψ dalga fonksiyonu tek değerli olmalıdır.

Uzayın herhangi bir noktasında bir elektron için iki olasılık mevcut olmaz.

2. Ψ dalga fonksiyonu ve onun birinci türevi sürekli olmalıdır.

Uzayın tüm noktalarında olasılık tanımlı olmalıdır ve bir noktadan diğerine geçişte ani bir şekilde değişemez.

3. r sonsuza giderken Ψ dalga fonksiyonu sifıra yaklaşmalıdır.

Çekirdekten uzak mesafelerde, olasılık gittikçe küçülmelidir.

4. Uzayın herhangi bir yerinde elektronun toplam bulunma olasılığı 1 dir.

Buna dalga fonksiyonunun normalizasyon şartı denir.

$$\int_{\text{tüm uzay}} \psi \cdot \psi^* d\tau = 1 \quad (1.9)$$

5. Bir atomdaki tüm orbitaller birbirleriyle ortogonal olmalıdır.

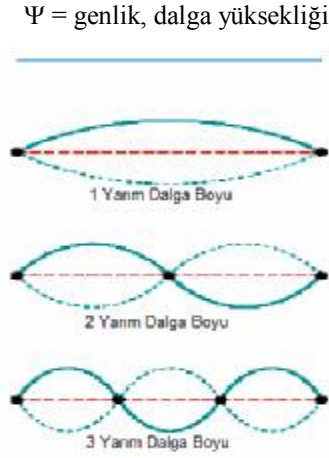
$$\int \Psi_A \cdot \Psi_B d\tau = 0 \quad (1.10)$$

Örneğin,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  orbitalleri birbirine diktir.

***Kararlı Dalga veya Duran Dalga (Standing Wave):***

- ◆ Dalga mekaniğine göre, belirli bir enerji seviyesinde bulunan elektron “duran dalga” gibi kabul edilebilir.
- ◆ Çekirdeğin etrafında sadece belirli dalgalar mevcut olabilir. Bunlara kararlı dalga veya duran dalga adı verilir.
- ◆ Her kararlı dalga belirli bir enerji seviyesine sahiptir.
- ◆ Schrödinger H atomundaki elektronun enerjisini hesaplamak için duran dalgaları kullanmış ve bir eşitlik geliştirmiştir.

Duran dalga, gitar teli gibi, dalganın ilerlemediği bir harekettir. Duran dalga düğüm noktaları içerir ve bu noktalarda hareket etmez. Dalga boyunun tam veya yarım katları duran dalgalara karşılık gelir.

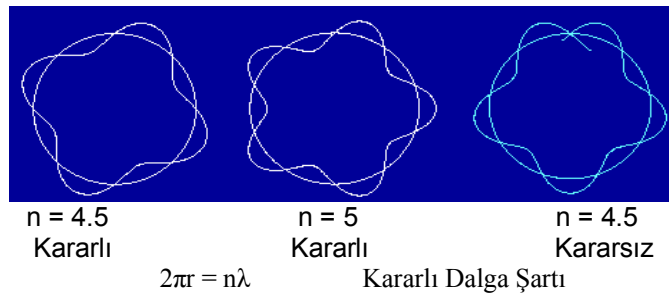


**Şekil 1.6** Dalga boyuna göre duran dalga gösterimi

De Broglie, Bohr'un öngördüğü izinli yörüngelerin duran dalga şartlarını sağlayan yörüngeler olduğunu ileri sürmüştür.

### Madde Dalgaları ve Bohr Atomu

Eğer elektron dalga gibi davranırsa yol uzunluğu dalga boyunun tam katları olmak zorundadır. Aksi takdirde elektron dalgaları kararsız olacaktır.



**Şekil 1.7** Duran dalgaların dairesel bir yörüngede kararlılık hallerinin gösterimi

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (1.11)$$

Bir sistemin  $\Psi(r,t)$  dalga fonksiyonunun zaman içindeki gelişmesi Schrödinger denklemi ile belirlenir.

*Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi*

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.12)$$

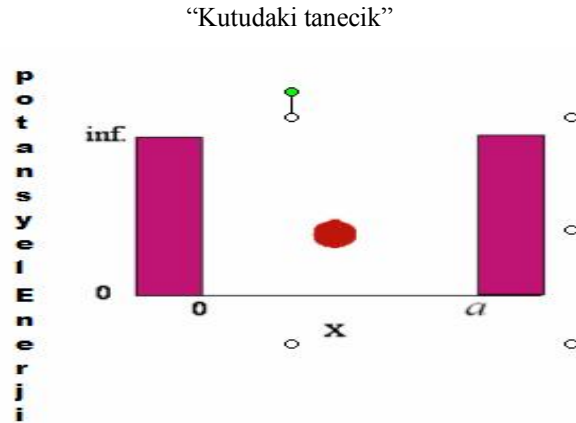
Hamiltonian operatörü

Toplam enerji özdeğeri

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V_{(r)}\Psi = E\Psi \quad (3 \text{ boyutta S. Denklemi}) \quad (1.13)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + V_{(x)}\Psi = E\Psi \quad (\text{Tek boyutta S. Denklemi}) \quad (1.14)$$

Tek doğrultuda (x) hareket eden (1 boyutlu), kütlesi m olan bir taneciğin enerjisi  $E$  = taneciğin özdeğer (eigenvalue) enerjisi,  $m$  = kütle  $\Psi$  = özfonksiyonlar (eigenfunction)  $x$  = konum.

*Bir potansiyel tarafından sınırlandırılırsa taneciğin yeri ne olur?*

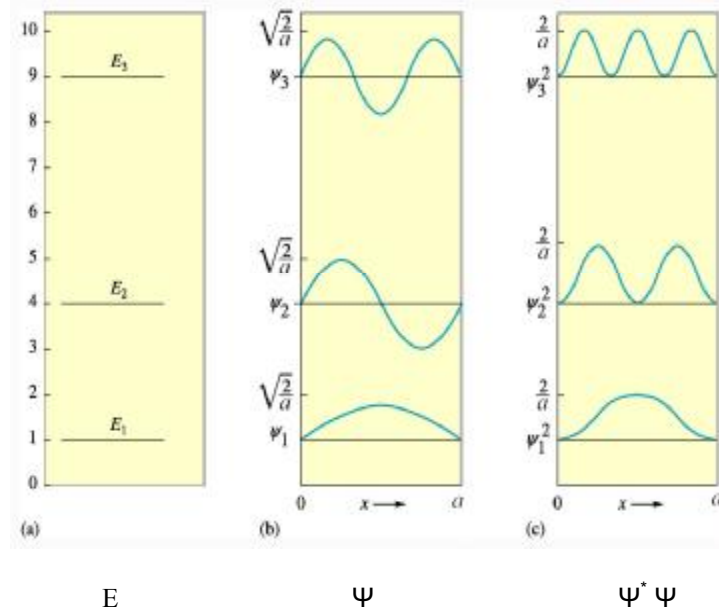
**Şekil 1.8** Tek boyutlu potansiyel kuyusu

Potansiyel  $E = 0$  ,  $0 \leq x \leq a$  için

$= \infty$  , diğer x değerlerinde

- Bu durumda, taneciğin yeri kutunun boyutuna göre sınırlanmıştır.

*Dalga fonksiyonu neye benzer?*



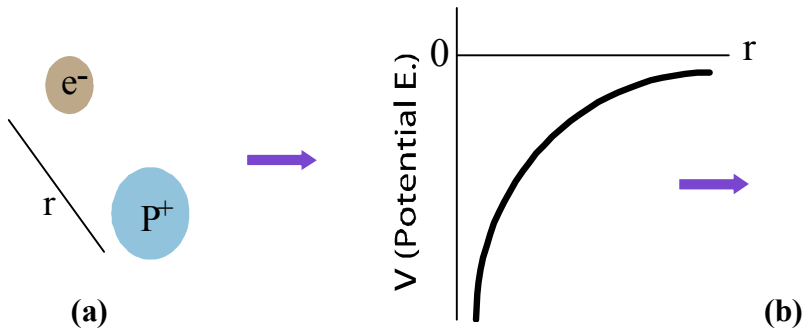
**Şekil 1.9** Olasılık fonksiyonu, mutlak değer karesi, enerji düzeylerinin gösterimi.

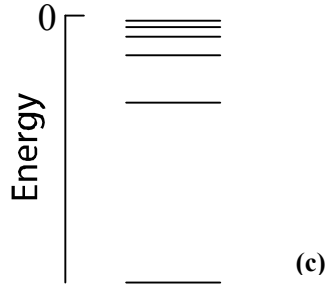
$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \text{ dir. ve} \quad (1.15)$$

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad \text{dir.} \quad (1.16)$$

Burada  $n = 1, 2, \dots$  gibi tam sayıdır. dolayısıyla enerji kuantizedir. Sonuç olarak : Potansiyel enerji sınırlandırılırsa, sistemin enerjisi kuantlaşır.

• **Hidrojen atomunda**

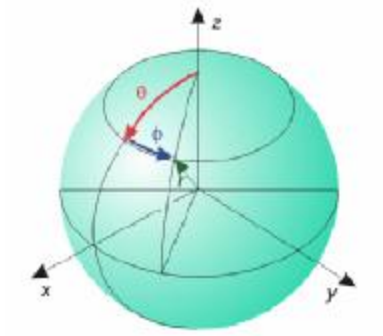




Şekil 1.10 (a) Atom çekirdeğinde  $e^- p^+$  etkileşimi (b) V-r grafiği (c) Enerji düzeyleri

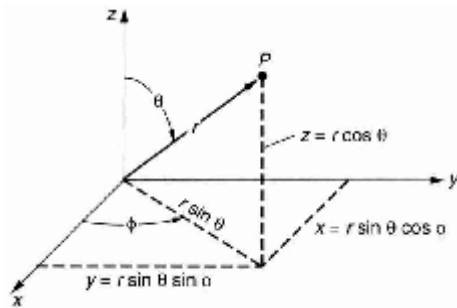
$$\text{Potansiyel } V(r) = \frac{-e^2}{r} \quad (1.17)$$

### 1.1.5 Küresel Koordinatlarda Schrödinger Eşitliği



Şekil 1.11 Küresel koordinatların  $r, \Theta, \Phi$  küre üzerinde gösterimi

Küresel sistemlerde küresel polar koordinatlar  $r, \Theta$  (teta),  $\Phi$ (fi) ortogonal kartezyen koordinatlardan daha kullanışlıdır.



Şekil 1.12 Küresel koordinatların  $r, \Theta, \Phi$  nin kartezyen koordinatlarla gösterimi

**“Schrödinger Eşitliği”**3 Boyutlu Kartezyen :

$$\begin{array}{ccc} \text{Kinetik enerji} & \text{Potansiyel enerji} & \text{Toplam enerji} \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi(x) + V(x, y, z) \psi(x) & = & E \psi(x) \end{array} \quad (1.18)$$

3 Boyutlu Küresel :

$$\begin{array}{ccc} \text{Kinetik enerji} & \text{Potansiyel enerji} & \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] & + V(r) \psi & \\ = E \psi & & \\ \text{Toplam enerji} & & \end{array} \quad (1.19)$$

Küresel Koordinatlarda Schrödinger Eşitliği :

$$\frac{\hat{p}^2}{2\mu} \psi(r, \theta, \phi) + V_{eff} \psi(r, \theta, \phi) = E_n \psi(r, \theta, \phi) \quad (1.20)$$

$$\text{burada } \hat{p}^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right]$$

Öz fonksiyonlar

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_n(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.21)$$

Laguerre Küresel  
Polinomları Harmonikler

Özdeğerler

$$E_n = \frac{-z^2 E_0}{n^2} \quad \text{where } E_0 = \frac{1}{2} \left( \frac{ke^2}{\hbar} \right)^2 \mu \approx 13.6 eV \quad (1.22)$$

(Ψ) dalga fonksiyonunun çözümü radyal ve açısal fonksiyonların çarpımıdır.

Ψ= R<sub>nl</sub>(r)Y<sub>lm</sub>(θ,φ) Toplam dalga fonksiyonuR<sub>nl</sub>(r) – Radyal Fonksiyon (Orbital büyüklüğünü verir)

$Y_{lm}(\theta, \phi)$  – açısal fonk. ( s,p,d orbitallerinin şeklini tayin eder)  
n, l, ve  $m_l$  ünlü kuantum sayılarıdır.

Bu dalga denklemlerinin çözümleri atomik orbitalleri verir. Bir atomik orbital üç kuantum sayısıyla belirlenir.

### 1.1.6 Kuantum Sayıları

**n** = baş kuantum sayısı, ortalama yarıçap, enerji seviyelerini belirler.

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots \quad \text{Kabuklar}$$

**l** = açısal momentum kuantum sayısı, orbitallerin şeklini belirler.

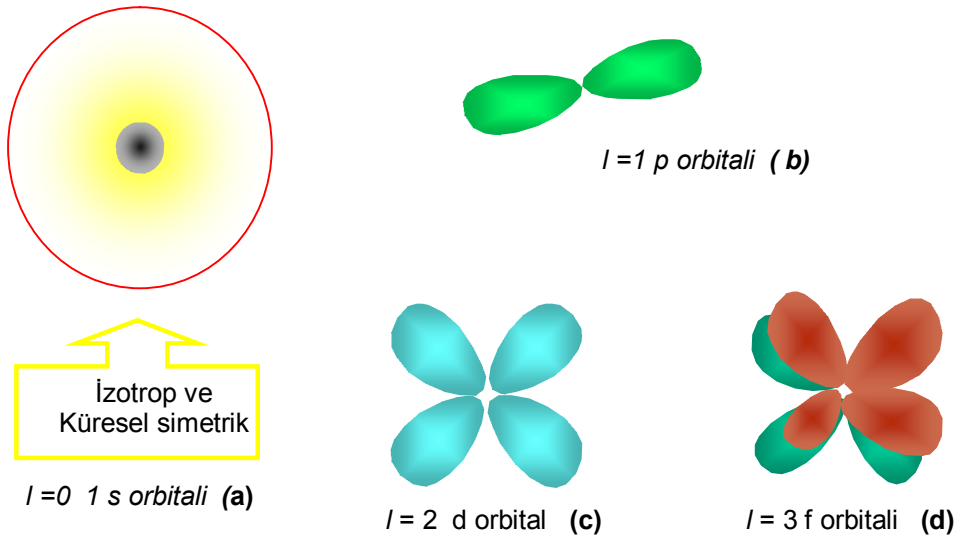
$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots (n - 1)$$

$$s \quad p \quad d \quad f \quad g \quad h \quad \text{Altkabuklar}$$

**m** = manyetik kuantum sayısı, l nin z bileşeni, yönelmeleri belirler.

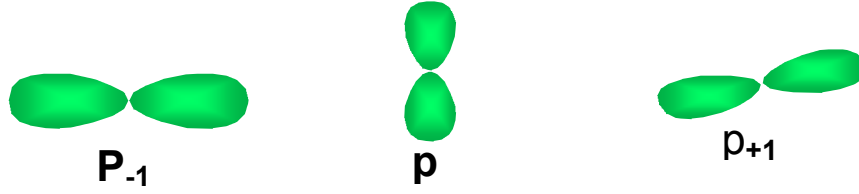
$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad \text{Orbitaller}$$

**Yörüngesel Kuantum sayısı:  $l = 0, \dots, n-1$  (s,p,d,f,...)**



**Şekil 1.13** Yörüngesel kuantum sayısı orbital gösterimleri **(a)**  $l=0$  s orbitali **(b)**  $l=1$  p orbitali **(c)**  $l=2$  d orbital **(d)**  $l=3$  f orbitali [Gary, Donald, 1999]

### Manyetik Kuantum Sayısı



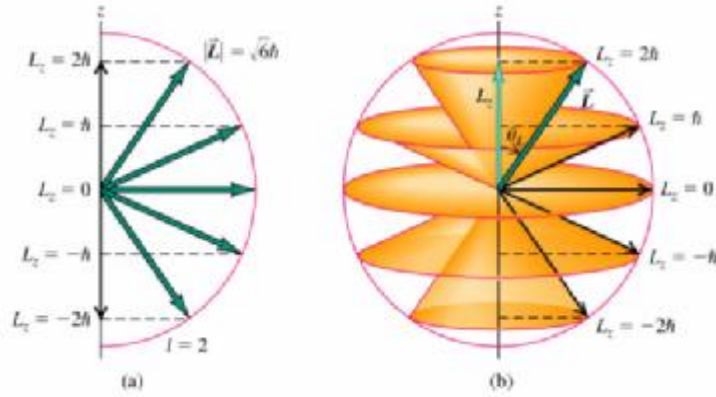
Şekil 1.14 Manyetik kuantum sayılarının gösterimleri

$$m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l \text{ 'dir}$$

Aynı  $n$  ve  $l$  kuantum sayılarına sahip orbitalleri farklıdır. Manyetik alan  $z$ -ekseni doğrultusunda yönelmiştir.

$2p_z$  orbitallerindeki elektronlar manyetik alan doğrultusunda yönelirler.

Yörüngesel açısal momentum  $L = [l(l+1)]^{1/2} \hbar / 2\pi$  ve quantize olmuştur  $d$  elektronları için  $l = 2$ , ve  $[l(l+1)]^{1/2} \hbar / 2\pi = \hbar / 2\sqrt{\pi} 6$   $m_l$  'in değerleri  $+l$  den  $-l$  aşağıda gösterildiği gibi basamaklanır.

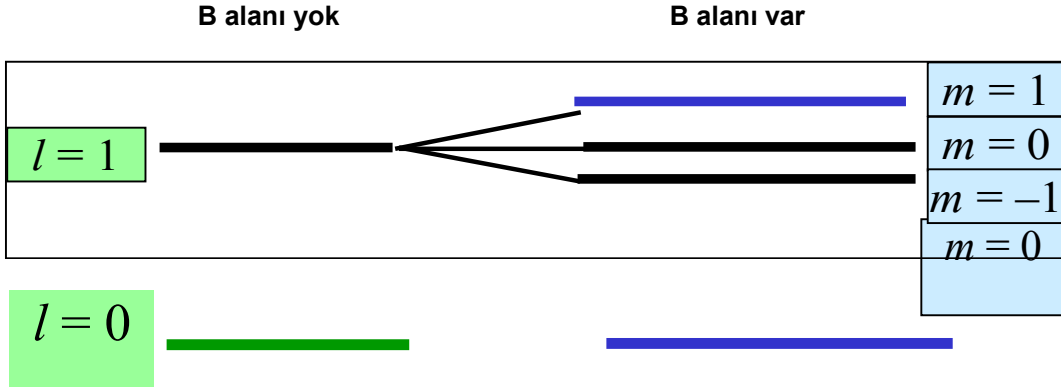


Şekil 1.15 Açısal momentumun kuantlamasının gösterimi [Gary, Donald, 1999]

### Zeeman Etkisi

Enerji seviyelerinin manyetik alan tarafından yarılmasıdır ( $m_s$  değerlerinin yarılması)

Çizelge 1.2 Zeeman yarılmasının şematik gösterimi



Sadece  $r$  ye bağlıdır  
Elektronun çekirdeğe uzaklığını verir  
Orbitalin büyüklüğünü belirler

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_n(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.23)$$

$\Phi$  ve  $\theta$  ye bağlıdır  
Orbitalin şekli verir  
Orbitalin yönünü belirler

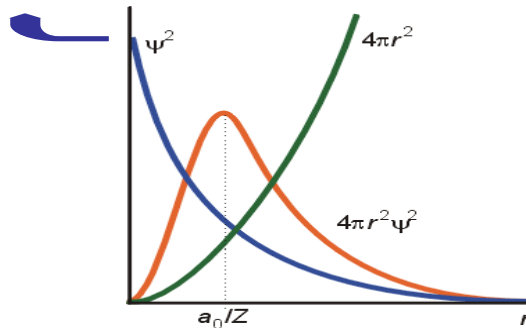
**Düğüm** : elektron yoğunluğunun sıfır olduğu yer

Radyal Düğüm Sayısı:  $n-l-1$

Açısal Düğüm Sayısı :  $l$

### Radyal Olasılık Fonksiyonu (Radial Probability Function)

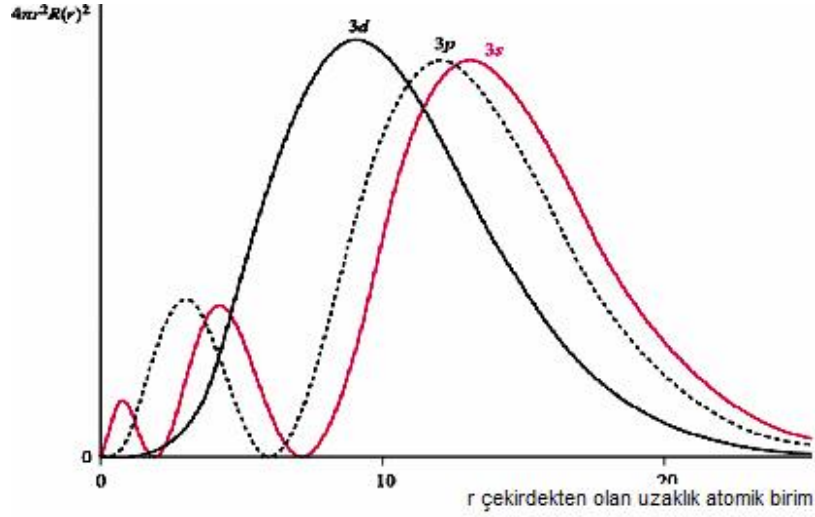
$\Psi^2$ 'ye göre elektronun  $r = 0$  da bulunma olasılığı en büyüktür.



Şekil 1.16 Radyal olasılık fonksiyonu gösterimi [Gary, Donald, 1999]

$$\Psi = \text{dalga fonksiyonu, } \Psi^2 = \text{olasılık/birim hacim } V = 4/3(\pi r^3) \quad dV = 4\pi r^2 dr$$

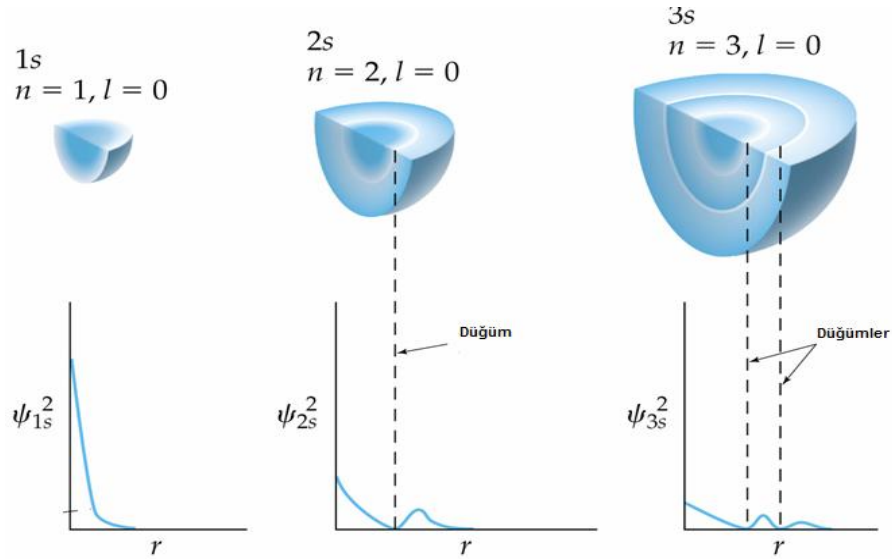
$$\Psi^2 dV = 4\pi r^2 \Psi^2 dr = \text{olasılık (Radyal Dağılım Olasılığı)} \quad (1.24)$$



Şekil 1.17 Olasılık fonksiyonuyla 3d, 3p, 3s orbitallerinin r ye bağlı grafiğinin gösterimi [Gary, Donald, 1999]

### 1.1.7 Bazı Orbitallerin Şekilsel Gösterimleri

#### *s orbitalleri*



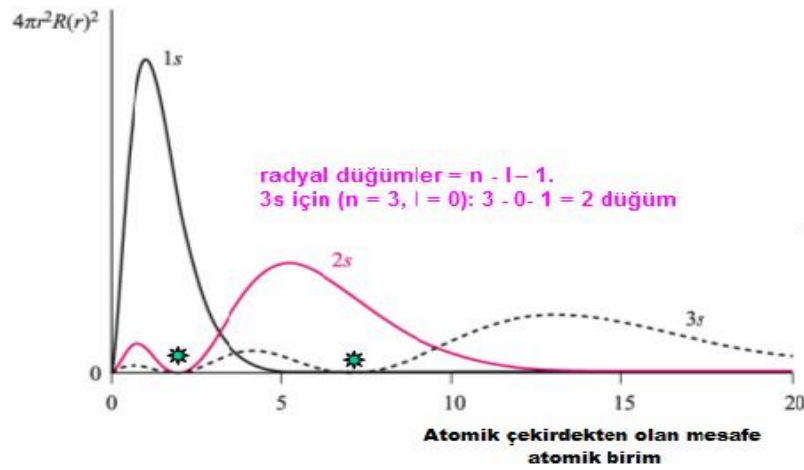
Şekil 1.18 s orbitalleri [Gary, Donald, 1999]

$\Psi^2$  = yoğunluk fonksiyonu veya olasılık yoğunluğu (probability density)

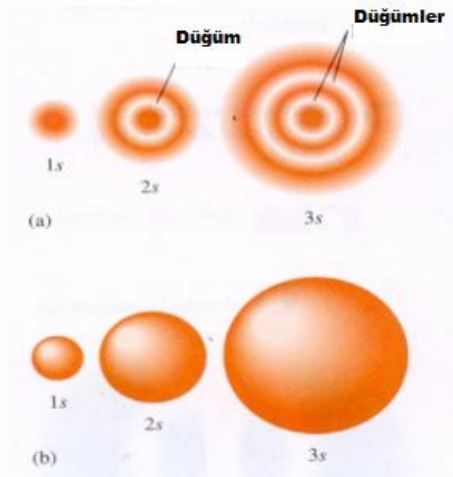
$4\pi r^2\Psi^2$  = Radyal olasılık fonksiyonu (radial probability function)

1s, 2s, ve 3s orbitalleri için .Radyal dağılım Fonksiyonu

Dikkat edilirse 2s ve 3s orbitalleri 1 ve 2. düğümler karşılaştırmalı gösterilmektedir.

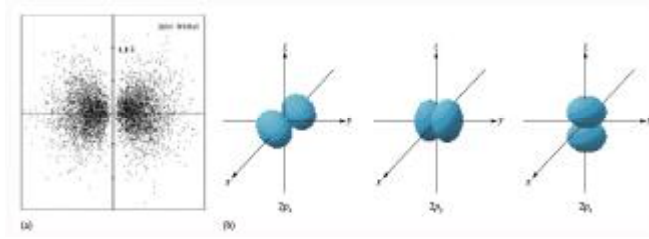


(a)



(b)

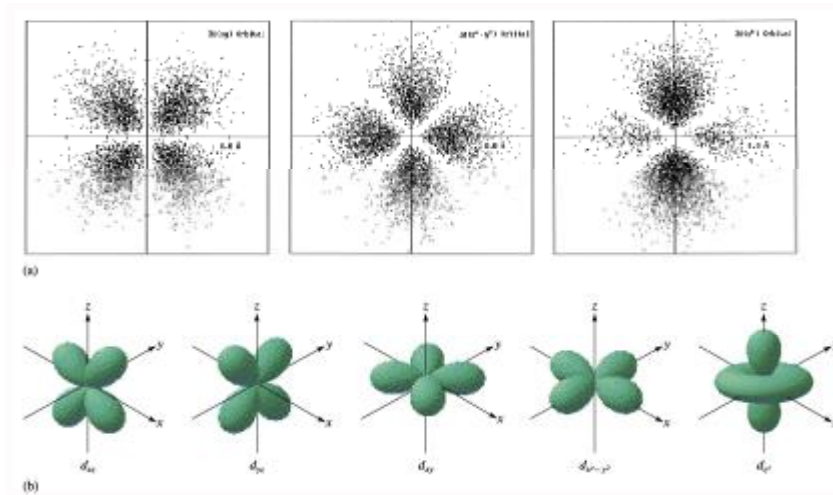
**Şekil 1.19** s orbitallerinde radyal düğümler (a) Olasılık yoğunluğunun 1s,2s,3s deki r'ye bağlı grafiği (b) 1s,2s,3s orbitallerinin düğüm bölgeleri

**2p (l = 1) orbitalleri**

Şekil 1.20 2p (l = 1) orbitalleri [Gary, Donald, 1999]

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_o} \right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos\theta \quad \text{anizotropik} \quad (1.25)$$

x, y, ve z doğrultularında yönelmişlerdir.

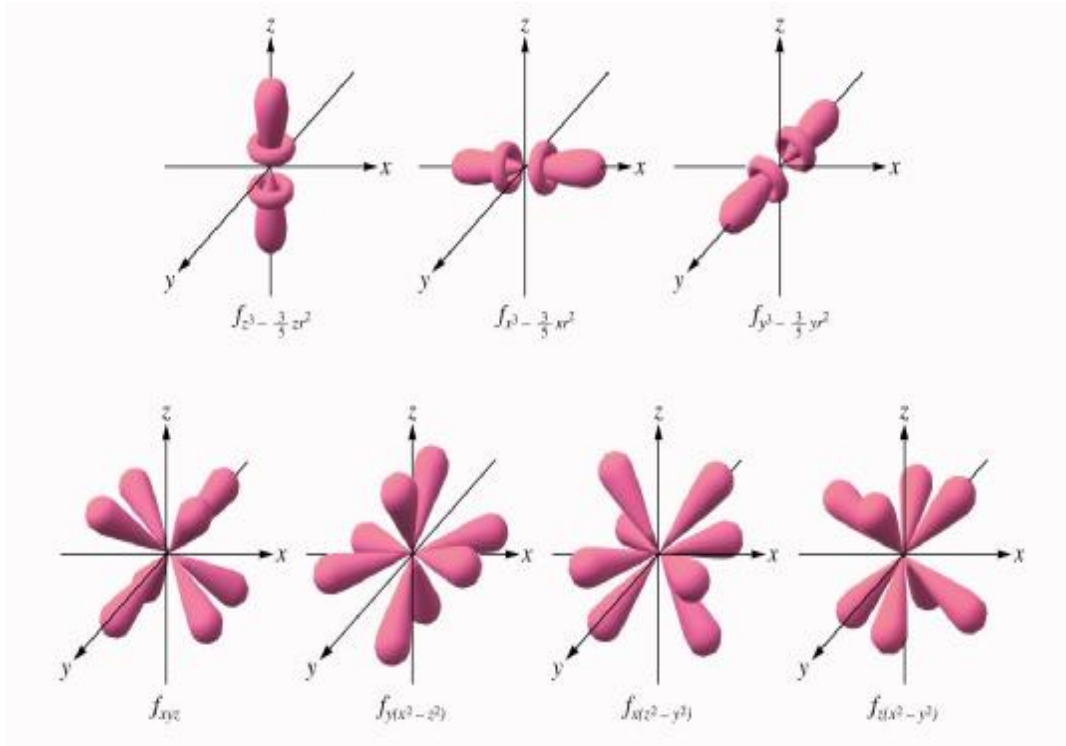
**3d (l = 2) orbitalleri**

$d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  and  $d_z^2$ .

Şekil 1.21 3d (l = 2) orbitalleri [Gary, Donald, 1999]

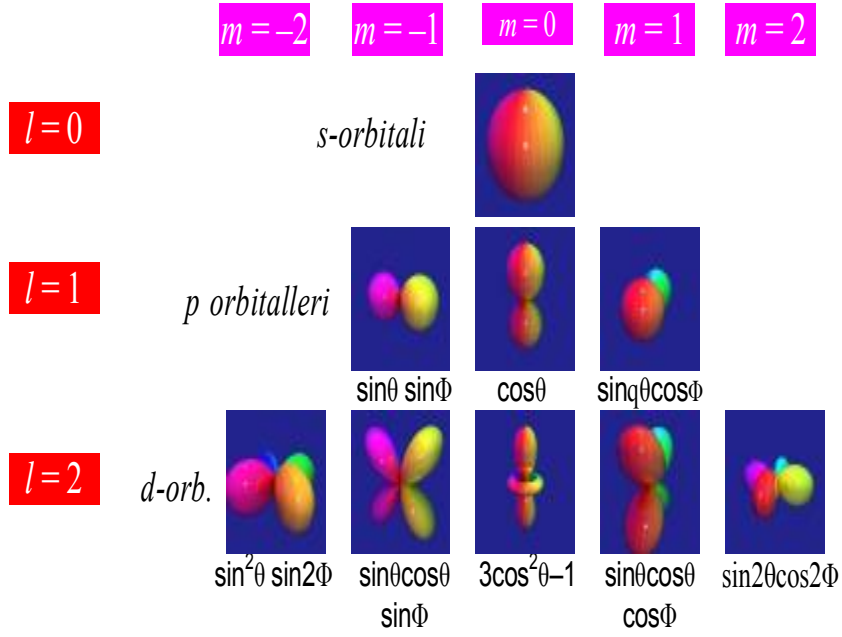
**3p Orbitalleri****Şekil 1.22** 3p Orbitalleri

$$\psi_{3p_z} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6\sigma - \sigma^2) e^{-\sigma/3} \cos\theta \quad \text{Elektron yoğunluk yüzeyleri} \quad (1.26)$$

**4f (l = 3) Orbitalleri****Şekil 1.23** 4f (l = 3) Orbitalleri [Gary, Donald, 1999]

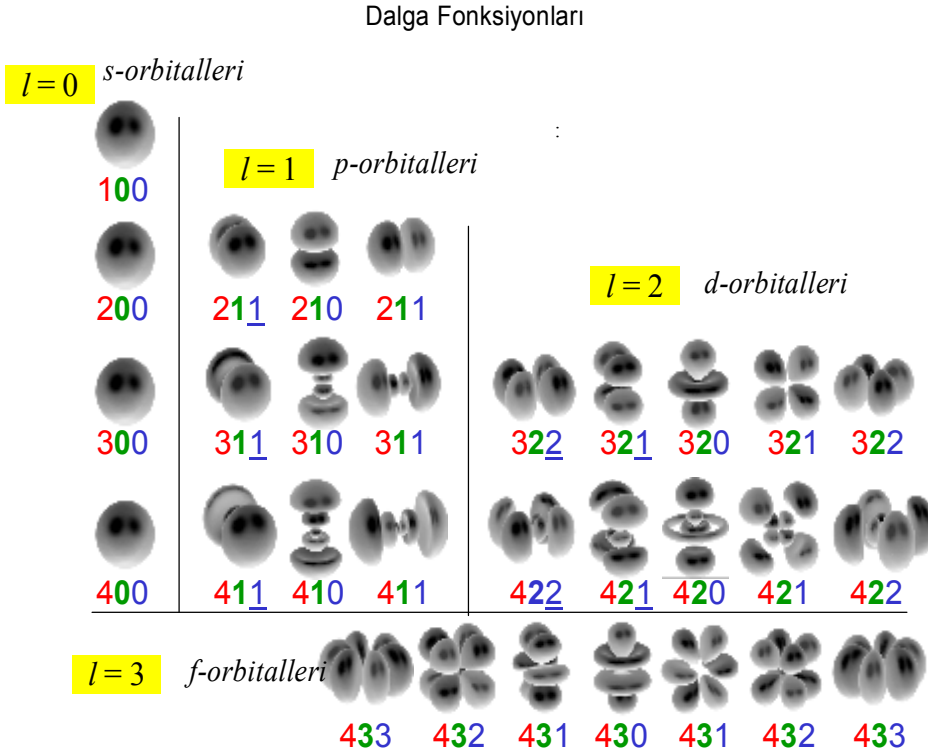
## H Atomu Dalga Fonksiyonları

H atomu Dalga Fonksiyonları



Şekil 1.24 H Atomu Dalga Fonksiyonları

## Dalga Fonksiyonlarının Kuantum Sayılarıyla Beraber Gösterimi



Şekil 1.25 Dalga Fonksiyonlarının Kuantum Sayılarıyla Beraber Gösterimi

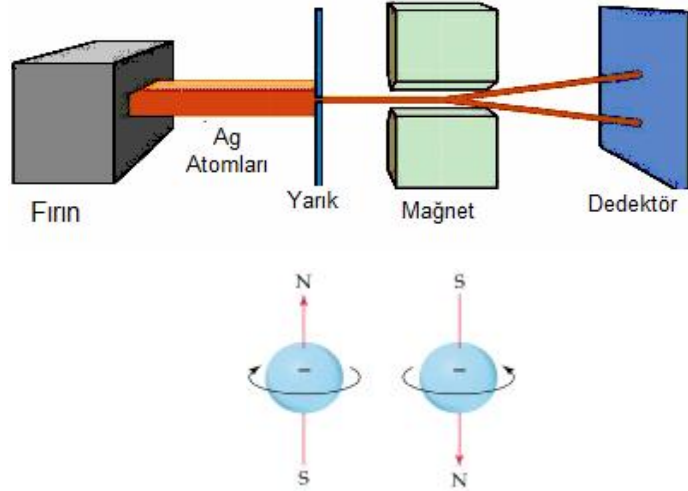
### 1.1.8 Çok Elektronlu Atomlar ve Hund Kuralı

- Spin
- Pauli Dışarlama İlkesi
- Aufbau (Katıyapı) İlkesi
- Hund Kuralı
- Elektron dizilişleri

#### Spin

Şekil 1.26'da gösterilen Stern-Gerlach deneyinde bir fırından ısıtılan gümüş atomlarının bir manyetik alandan geçirildiğinde dedektörde bir kısmının yukarı bir kısmının aşağı saptığı gözlemlendi. Şimdiye kadar bilinen  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  kuantum sayılarının yanında  $m_s$  spin manyetik kuantum sayısının da olması gerektiği anlaşıldı.  $m_s$

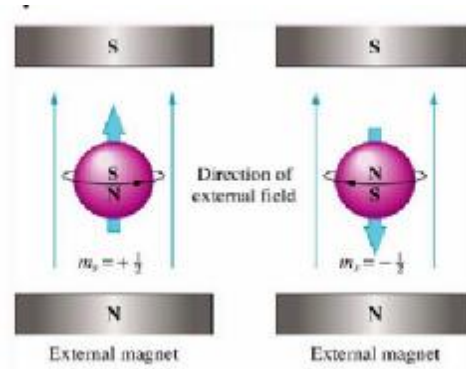
elektronların kendi eksenini etrafında dönüşlerinin sağa veya sola olmasıyla ikiye ayrılmaktadır.



Şekil 1.26 (a) Stern-Gerlach deneyi (b) Spin gösterimi [Gary, Donald, 1999]

Stern-Gerlach deneyi, bir kuantum sayısına daha ihtiyaç olduğunu göstermiştir. Elektronların doğasında açısal momentum mevcuttur.

$$\text{Spin Kuantum Sayısı } m_s : \pm 1/2 \quad (1.27)$$



Şekil 1.27 Dış manyetik alanda spin yönelimi [Gary, Donald, 1999]

Tek elektron manyetik alana konulduğunda iki farklı şekilde yönelirler.

$$\text{Dış manyetik alana paralel ise } m_s = + 1/2$$

$$\text{zıt ise } m_s = - 1/2$$

### Pauli Dışarlama İlkesi

Bir atomda, aynı dört kuantum sayısına sahip birden fazla elektron bulunamaz. Bir orbitalde en çok iki elektron bulunabilir. Bu elektronların spinleri birbirine zıttır.

### Aufbau (Katyapı) İlkesi

- Çok elektronlu atomlarda, Schrodinger Eşitliğinin tam bir çözümü mümkün değildir.
- Elektronlar, hidrojen-benzeri orbitallere en düşük enerjili orbitallerden başlayarak yerleşir ve çok elektronlu atomları oluştururlar.
- Orbitalerin enerji sırası deneysel Madelung Kuralları ile belirlenir.

1.  $n + l$  değeri arttıkça, orbitalerin enerjileri artar.

2.  $n + l$  değeri aynı ise,  $n$  sayısı küçük olan orbitalin enerjisi düşüktür.

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p$$

$$n + l \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 3 \quad 4 \quad 4 \quad 5 \quad 5 \quad 6 \quad 6 \quad 6 \quad 7 \quad 7 \quad 7$$

### Hund Kuralı ve Çokluk (Multiplicity)

Hund kuralına göre; Alt kabuktaki eş-enerjili orbitallere, elektronlar maksimum paralel spin verecek şekilde yerleşir. Spin Çokluğu, eşleşmemiş elektron sayısının bir ölçüsü.

**Çizelge 1.3** Hund Kuralı ve Çokluk (Multiplicity) [Gary, Donald, 1999]

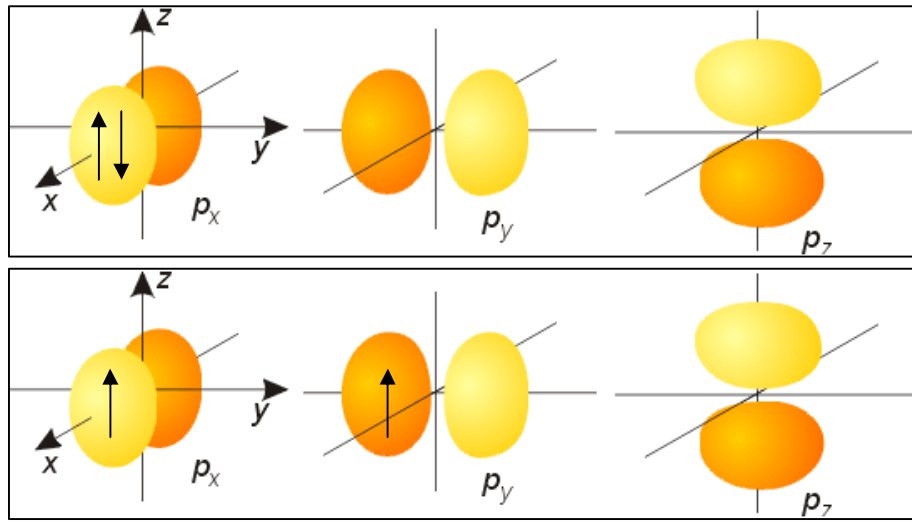
eşleşmemiş e <sup>-</sup> sayısı	Çokluk	İsim
0	1	Tekli (singlet)
1	2	İkili (doublet)
2	3	Üçlü (triplet)
3	4	Dörtlü (quartet)

$$\text{Çokluk} = 2S + I \quad (S : \text{toplam } m_s \text{ değeri}) = \text{eşleşmemiş elektron sayısı} + 1$$

### Maksimum Çokluk Kavramının Temelindeki Teoriler

1. Elektron-elektron itmesi,  $\Pi_c$  minimum olmalıdır.

Farklı orbitallerde bulunan elektronlar arasındaki itme en azdır. Bundan dolayı daha kararlıdır.

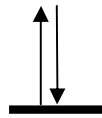


Şekil 1.28 Elektron-elektron itmesi,  $\Pi_c$ 'nin minimum olduğu gösterimi

2. Değişim enerjisi (*exchange energy*),  $\Pi_e$  maksimum olmalıdır.

- Kuantum mekaniksel bir etkidir, *aynı enerjili ve aynı spinli* sistemleri daha kararlı yapar.

- Değişim ihtimali arttıkça, altkabuktaki elektron dizilişi daha kararlı olur.



s-orbitalinde (altkabuklar) spinler farklı olmalıdır, bu nedenle değişim mümkün değildir.

p altkabuğunda, aynı enerjili farklı orbitaller bulunur ve değişim mümkündür.

Zıt spinli iki elektronda, değişim mümkün değildir.



Aynı spinli iki elektronda, üç değişim mümkündür.



Şekil 1.29 Değişim enerjisi için değişimler gösterimi

## 1.2 Kimyasal Bağlar

Atomları bir arada tutan ve yaklaşık 40 kJ/mol den büyük olan çekim kuvvetlerine kimyasal bağ denir. Kimyasal bağlar atomlardan bileşikler oluştururlar ve kabaca üç gruba ayrılır:

**İyonik** — Bir veya daha fazla elektron bir atomdan diğerine transfer olur.

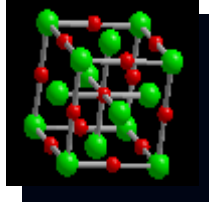
**Kovalent** — Bazı değerlik elektronları atomlar arasında ortaklaşa kullanılır.

**Metal** — Metal atomları arasında bulunur.

Pek çok bağ, hem iyonik hem kovalent karakter taşır. Çekim kuvvetleri 40 kJ/mol den küçükse etkileşim adı verilir. Bu etkileşimler, moleküller arası çekim kuvvetlerini oluşturur. Molekül oluşturamazlar, ancak molekülleri bir arada tutabilirler.

## İyon Bağı

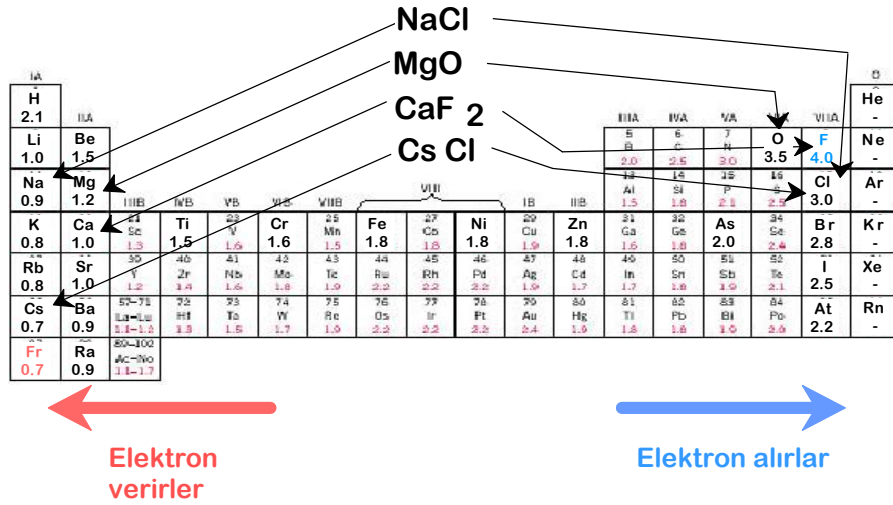
Elektronlar, düşük iyonlaşma enerjisine sahip metal atomundan yüksek elektron ilgisine sahip ametal atomuna aktarılır.



Şekil 1.30 İyonik bileşiklerin yapısı

İyonik bileşiklerde formül birimleri (*formula units*) bulunur.

Bir formül birimi, iyonik bileşiği oluşturan katyonlar ve anyonlar arasındaki en küçük orandır.

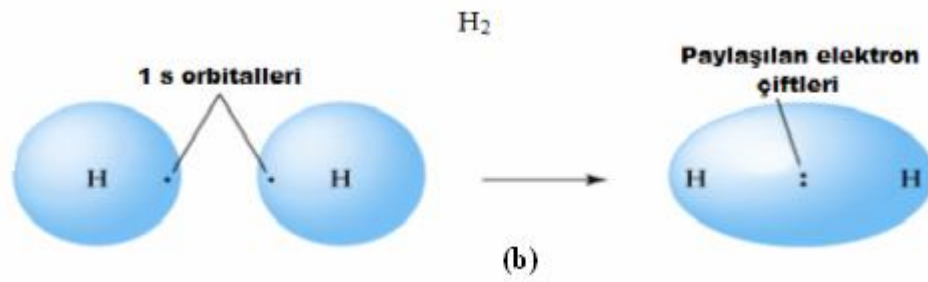
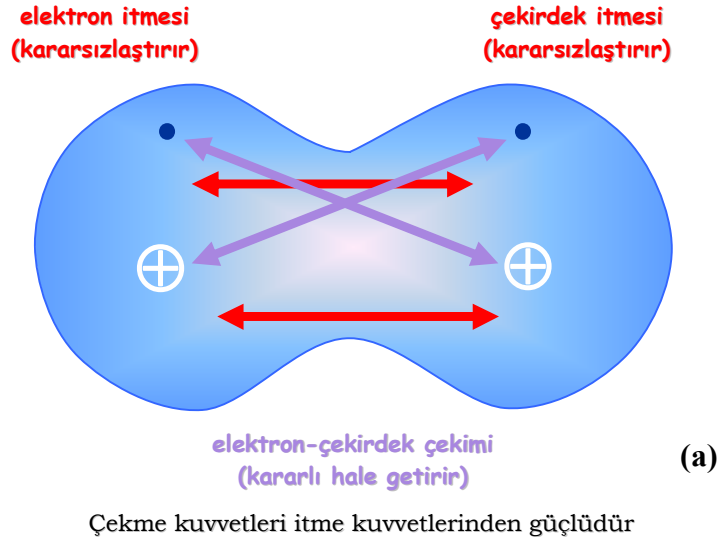


Şekil 1.31 Periyodik tablo

İyonik bileşikler genellikle IA ve IIA grup katyonları ile Al<sup>3+</sup> katyonları VII A ve VII A grup anyonları ile N<sup>3-</sup> anyonları arasında oluşur.

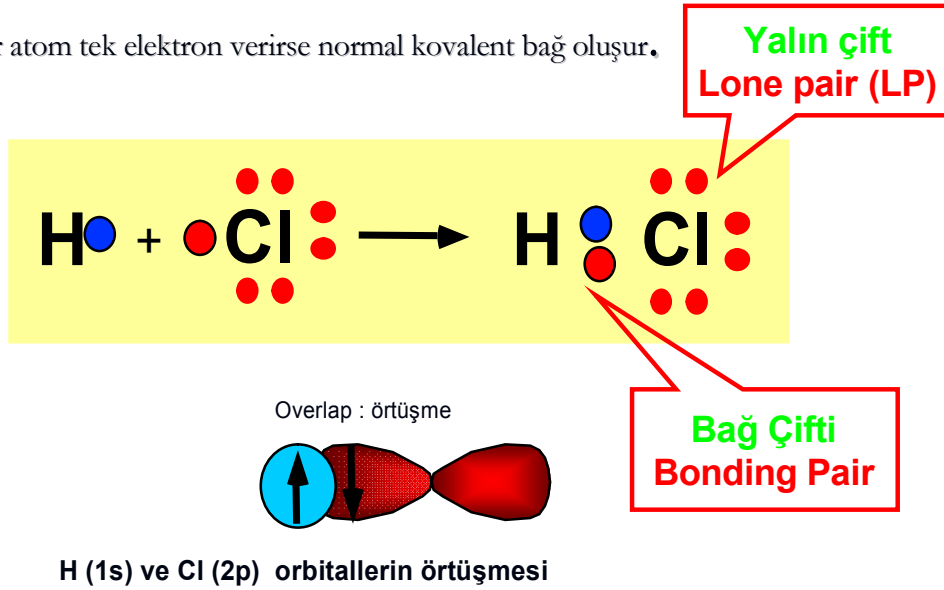
## Kovalent Bağ

Atomlar elektronlarını ortaklaşa kullanır



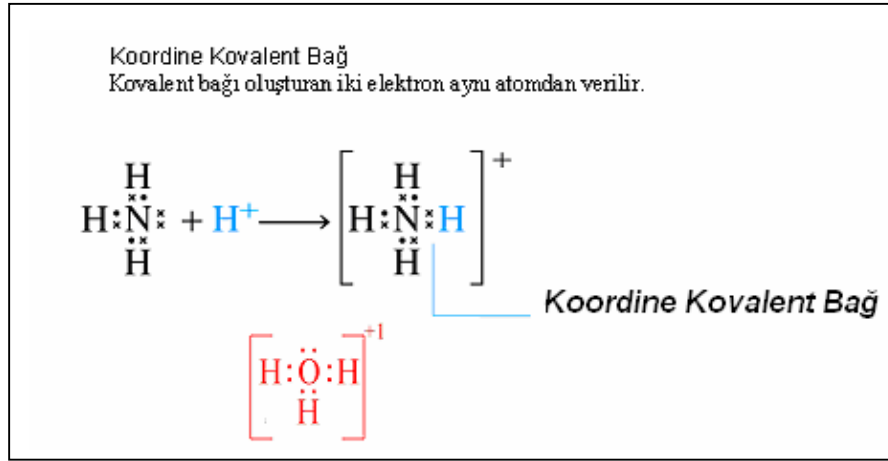
Şekil 1.32 Kovalent bağın doğası (a) Çekim ve itme kuvvetleri (b) H<sub>2</sub> oluşumu

Her atom tek elektron verirse normal kovalent bağ oluşur.



Şekil 1.33 HCl oluşumunun lewis gösterimi [Gary, Donald, 1999]

Değerlik Elektronları : Dolu olmayan kabuktaki elektron toplamı değerlik elektronlarıdır.



Şekil 1.34 Koordine kovalent bağ gösterimi [Gary, Donald, 1999]

### 1.3 Değerlik Bağı Teorisi (DBT)

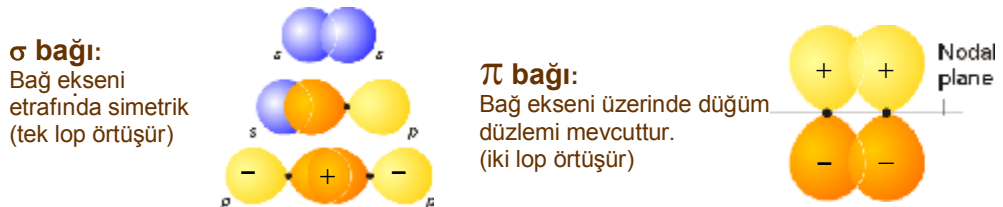
#### “Kovalent Bağın Doğası”

DBT, moleküllerdeki kovalent bağlanmayı kuantum mekaniği ile izah eder.

DBT, Lewis'in “atomlar arasında bağ oluşturan elektron çiftleri” kavramına matematiksel yorum getirir.

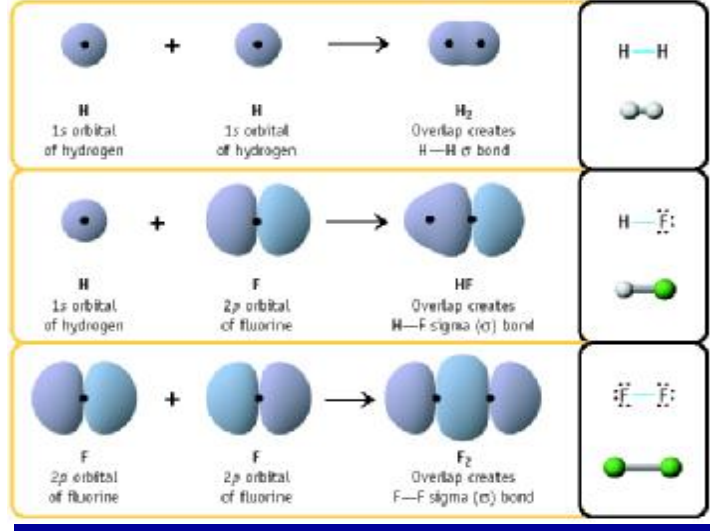
DBT, göre iki atomun orbitalleri örtüşürse bir kovalent bağ meydana gelir.

Atom çevresindeki orbitallerin yönelmeleri geometriyi belirler ve VSEPR teorisini matematiksel olarak yorumlar.



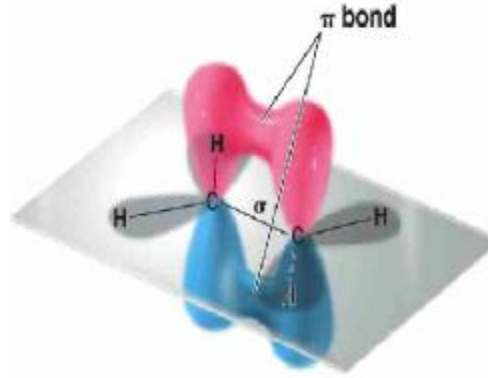
Şekil 1.35 Sigma bağı ve pi bağı gösterimi [Gary, Donald, 1999]

## Sigma Bağı Oluşumu



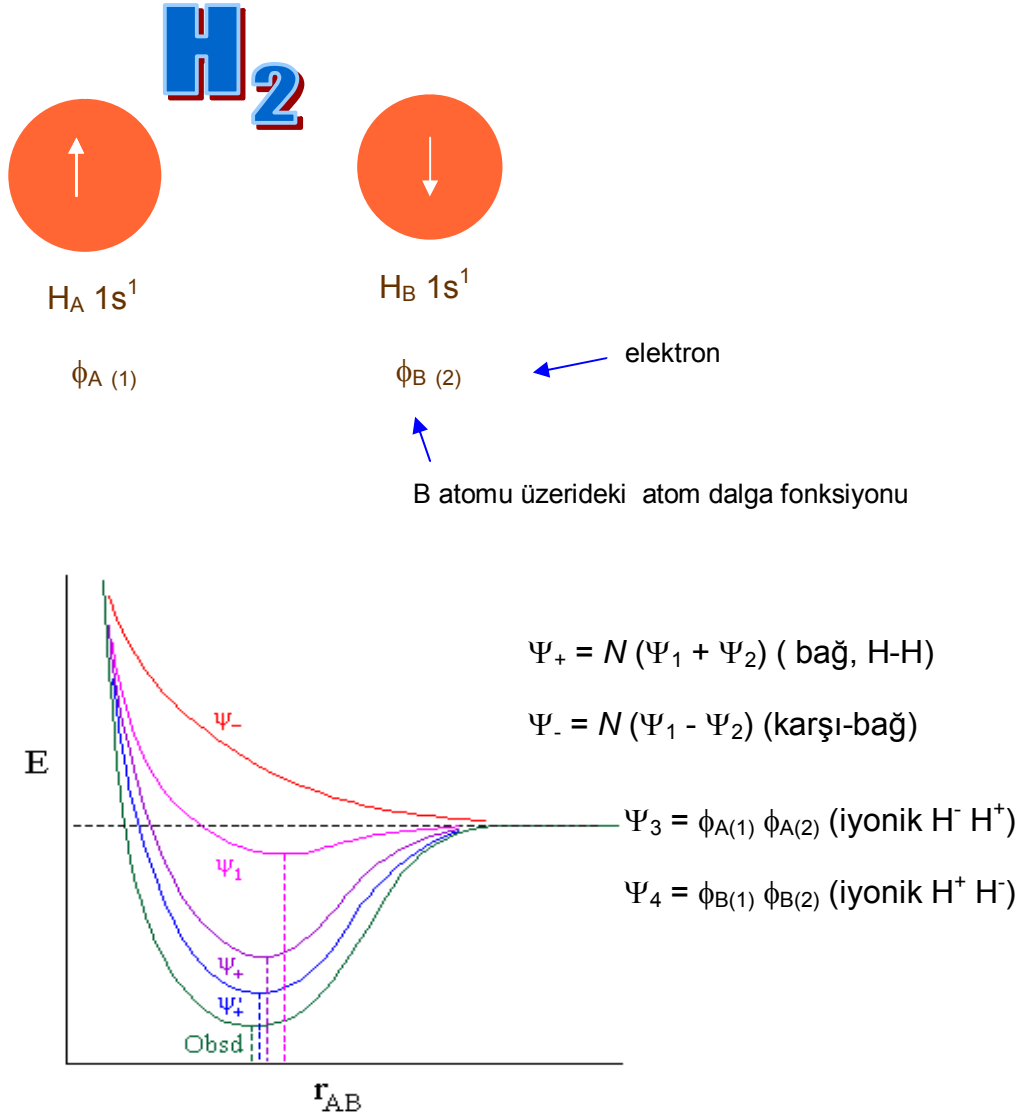
Şekil 1.36 Sigma bağı oluşumu gösterimi [Gary, Donald, 1999]

## Pi Bağı Oluşumu



Şekil 1.37 Pi Bağı Oluşumu [Gary, Donald, 1999]

## H<sub>2</sub> Oluşumunun Kuantum Mekaniksel İzahı



Şekil 1.38 H<sub>2</sub> Oluşumunun Kuantum Mekaniksel İzahı [Gary, Donald, 1999]

$$\Psi_2 = \phi_{A(2)} \phi_{B(1)} \quad \Psi_1 = \phi_{A(1)} \phi_{B(2)} \quad (1.28)$$

Kuantum mekaniğine göre elektronlar yer değiştirebilirler, bu durumda

$\Psi_1$  ve  $\Psi_2$  nin doğrusal bileşimi (linear combination) kullanılmalıdır.

$N$  : normalizasyon sabiti       $C$  : iyonik karakter ile ilgili katsayı

$$\Psi_{\text{molekül}} = N [\Psi_1 + \Psi_2] + (C [\Psi_3 + \Psi_4])$$

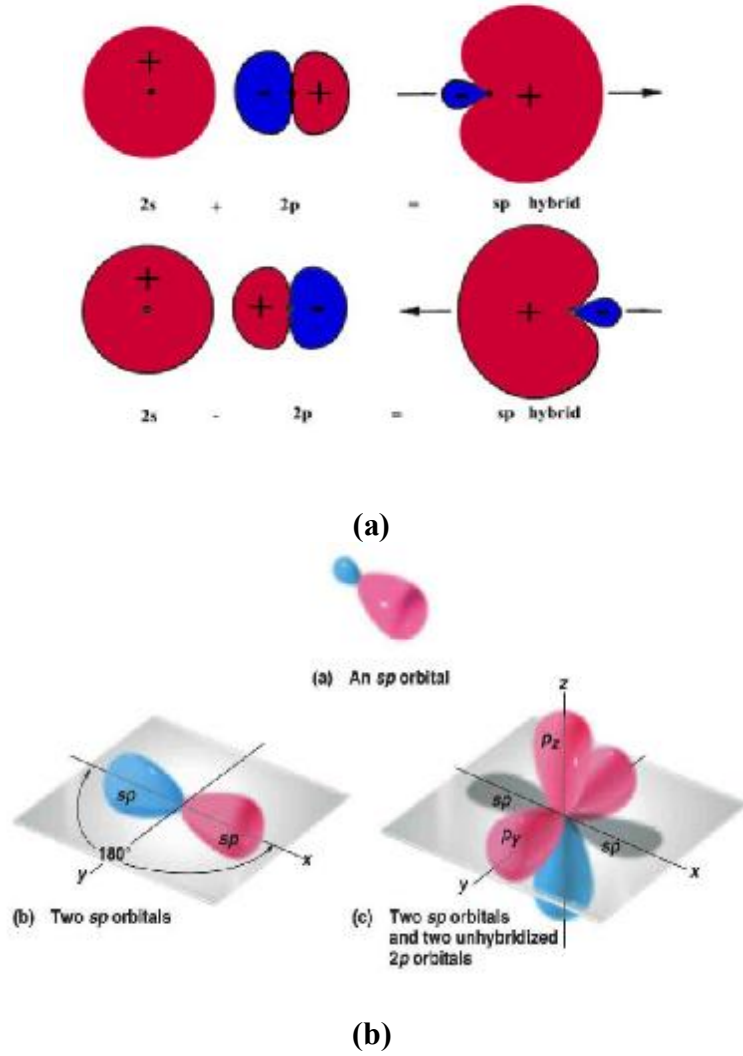
$$\Psi_{\text{molekül}} = N [\Psi_{\text{kovalent}} + (C \Psi_{\text{iyonik}})]$$

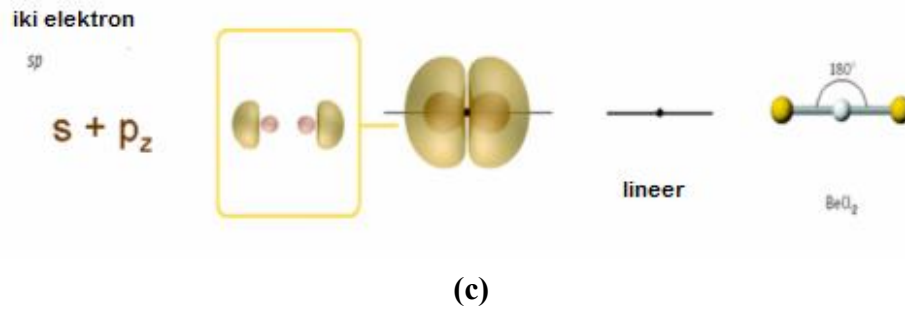
(1.29-30)

## Hibritleşme

Hibrit orbitalleri atom orbitallerinin karışımıdır. Matematiksel olarak uygun s, p ve d atom orbitallerinin doğrusal bileşimi şeklinde ifade edilir.

Doğrusal sp hibrit orbitalleri





**Şekil 1.39** Hibritleşme (a) sp hibritleşmesi (b) sp hibritleşmesinin düzlemsel gösterimi (c) s+p<sub>z</sub> hibritleşmesi [Gary, Donald, 1999]

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_p \quad \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_p \quad (1.31-32)$$

1/√2 normalizasyon katsayılarıdır

### Değerlik Bağı Teorisi (DBT) ile Yorumlanan Molekül Özellikleri

- 1- Bağ uzunluğu
- 2- Bent kuralı
- 3- Bağ enerjisi
- 4- Kuvvet sabiti
- 5- Dipol moment

#### **Bağ Uzunluğu**

- Örtüşme integrali değeri arttıkça, çekirdekler arasında elektronların bulunma olasılıkları artar, bağ kuvvetlenir ve bağ uzunluğu kısalmır.
- Örtüşme integrali sırası: sp > sp<sup>2</sup> > sp<sup>3</sup> > s-s >> p-p
- Bağdaki s karakteri arttıkça örtüşme artar ve bağ uzunluğu azalır.

#### **Bent Kuralı**

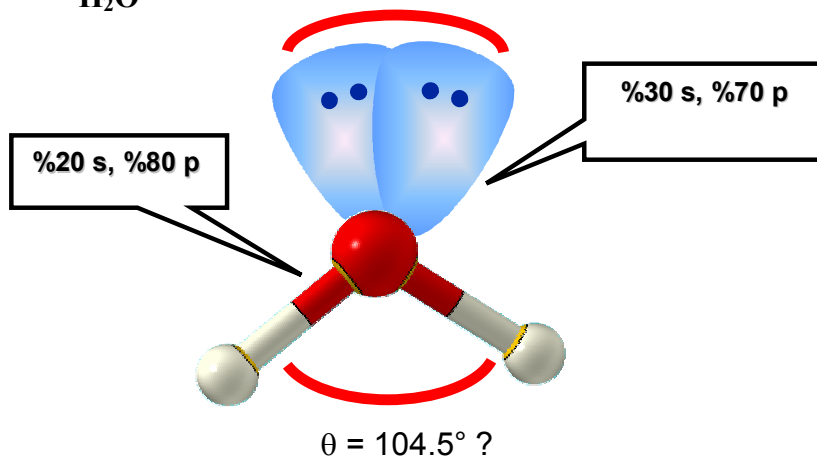
Elektronegatif süstitüentler daha az s karakterine sahip orbitallerini tercih ederler ve elektropozitif süstitüentler daha çok s karakterine sahip orbitalleri tercih eder.

$$\text{Bağ açısı} \quad \cos\theta = \frac{S}{S-1} = \frac{P-1}{P} \quad (1.33)$$

S : hibritteki s karakteri

P : hibritteki p karakteri

$$\phi = 115.5$$

H<sub>2</sub>O $\phi$  : yalnız çiftler arasındaki açıŞekil 1.40 H<sub>2</sub>O'nun bağ açısının gösterimi

$$\cos\phi = \frac{P-1}{P} = \frac{0.70-1.00}{0.70} = -0.429 \quad (1.34)$$

**Bağ enerjisi**

Bağ kısaltıkça kuvvetlenir ve bağ enerjisi artar.

**Kuvvet sabiti**

İki atomlu moleküllerde titreşim frekansı:

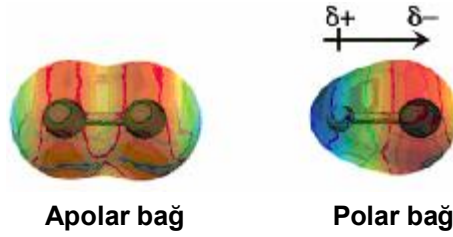
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.35)$$

k: kuvvet sabiti

 $\mu$ : indirgenmiş kütle

Bağın kuvvet sabiti arttıkça, titreşim frekansı artar. İndirgenmiş kütle azaldıkça, titreşim frekansı azalır. [Gary, Donald, 1999]

### Bağ Polarlığı



Şekil 1.41 Bağ Polarlığı

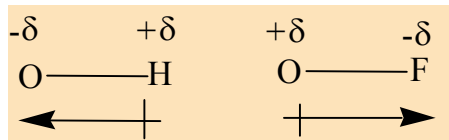
Bağların polarlığı, bağ elektronlarının eşit olarak paylaşılmamasından kaynaklanır. Bütün farklı atomlu bağlar, bir miktar polariteye sahiptir.

Atom arasındaki elektronegatiflik farkı arttıkça ( $\chi\Delta$ ) polarite artar.

Hangi bağ daha polardır?

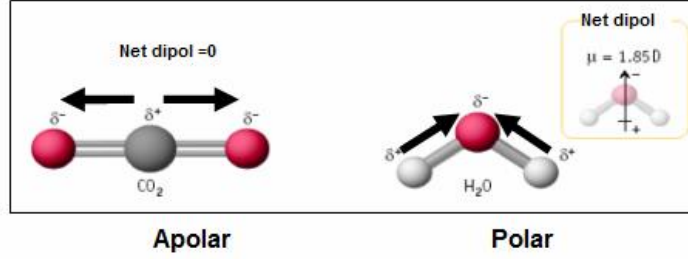
	O—H	O—F
$\chi$	3.5 - 2.1	3.5 - 4.0
$\Delta$	1.4	0.5

OH bağı, OF den daha polardır ve polaritesi ters yönlüdür.



Şekil 1.42 O-H dipol gösterimi

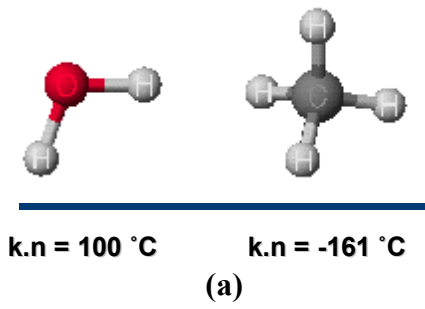
### Molekül Polaritesi



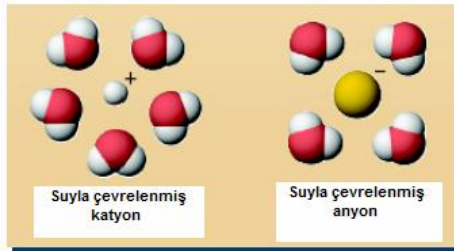
Şekil 1.43 Suyun molekül polaritesinin dipollü gösterimi

Polar moleküller, net dipol momente sahiptir.

### 1.4 Moleküler Arası Etkileşimler



Su ve metanın kaynama noktası niçin çok farklıdır?



(b)

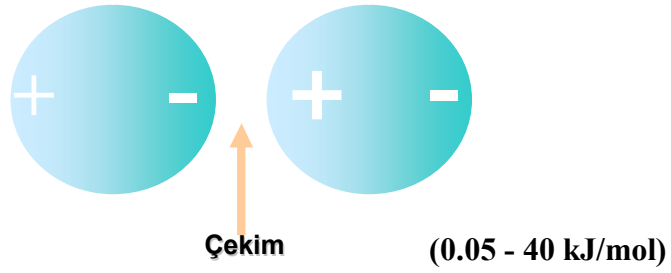
Şekil 1.44 (a) Su ve metanın kaynama noktaları (b) Su ile çevrelenmiş anyon ve katyon gösterimi

İyonik bileşikler suda niçin çözünür? Bu gibi soruların cevapları moleküller arası çekim kuvvetlerinde yatmaktadır. Bunlar :

### Moleküller Arası Çekim Kuvvetleri

- 1- Ani Dipol-indüklenmiş Dipol Çekimi
- 2- Dipol-Dipol Çekimi
- 3- Hidrojen Bağı
- 4- Çok Zayıf Etkileşimler

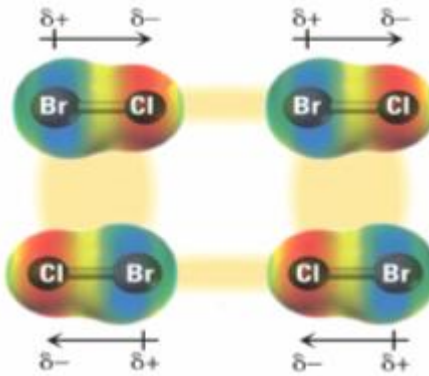
### London Kuvvetleri



Şekil 1.45 London Kuvvetleri

- 1-Atom ve apolar moleküllerde ani yük ayrımı ile oluşur.
- 2-Oldukça kısa mesafelerde etkilidir.
- 3-Çekim kuvvetinin gücü atom ve moleküldeki elektron sayısına bağlıdır. (*Polarizlenme*)

### Dipol-Dipol Çekim Kuvveti

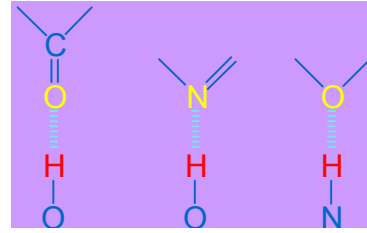
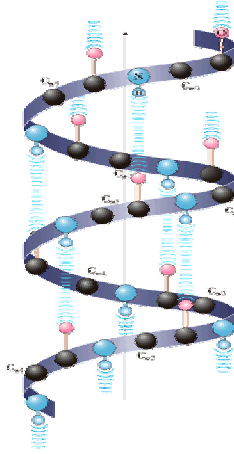


Şekil 1.46 Dipol-dipol çekim kuvveti örnek gösterimi

- 1-Polar moleküllerdeki daimi yük ayrımından kaynaklanır.
- 2-Orta mesafelerde etkilidir.
- 3-Çekim kuvveti, molekül geometrisi ve atomların elektronegatifliğine bağlıdır

### Kısaca Hidrojen Bağı

- 1-Dipol-dipol çekiminin özel bir halidir.
- 2-Moleküldeki büyük yük ayrımından kaynaklanır.
- 3-Oldukça uzak mesafelerde etkindir.
- 4-Hidrojen bağı, H atomunun F, O ve N gibi elektronegatif atoma bağlı olduğunda meydana gelir.



(b)

Şekil 1.47 Hidrojen bağı (a) DNA sarmalı gösterimi (b) Hidrojen bağı örnekleri [Nelson, Cox, 2004]

### Diğer Moleküller Arası Etkileşimler

Supramolekül yapıların oluşumunda etkin olan kuvvetler

- |                               |   |                           |
|-------------------------------|---|---------------------------|
| ● Hidrofobik etkileşimler     | } | Hydration (Solvation)     |
|                               |   | <40 kJ/mol                |
| ● Elektrostatik etkileşimler  |   | Association (Interaction) |
| ● hidrojen bağı etkileşimleri |   | ~20 kJ/mol                |
| ● van der Waals etkileşimleri |   | 12-30 kJ/mol              |
| ● katyon -p etkileşimleri     |   | 0.4-4 kJ/mol              |
| ● p-p yığılması (stacking)    |   | 5-80 kJ/mol               |
|                               |   | 0-50 kJ/mol               |

## 1.5 Molekül Orbital Teorisi (MOT)

### MOT ve DBT Arasındaki Farklar

Moleküler yapıyı anlamada 2 büyük teorimiz vardır. 1. teori Değerlik Bağı Teorisi (DBT) diğeri Moleküler Orbital Teori (MOT) dir.

### Değerlik Bağı Teorisi (Valence Bond Theory)

- Elektronlar, çekirdekler arasındaki bölgede eşleşmiş olarak bulunur.
- Elektronlar “*lokalize*” (*bölgesel*)’ dir.
- DBT, Lewis yapıları, rezonans ve hibritleşme temeline dayanır.
- Molekül yapılarının öngörülmesinde iyi, bağ enerjilerinin hesaplanmasında kötü bir teoridir.

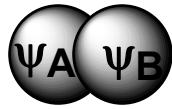
### Molekül Orbital Teorisi (Molecular orbital theory)

- MO dalga fonksiyonu, AO dalga fonksiyonlarının “doğrusal bileşimi” ile elde edilir.
- Elektronlar, oluşan MO’lerini “aufbau” ilkesine göre doldururlar.
- Elektronlar “*delokalize*” dir.
- MOT kullanılarak bağ enerjileri deneysel verilere yakın elde edilebilir.

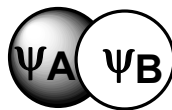
Dihidrojen molekül iyonu,  $H_2^+$  için  $\psi_{AO}$  lerinin doğrusal bileşimi (LCAO)

$$\psi_{MO,j} = \sum_i c_{ij} \psi_{AO,i} \quad (1.36)$$

$\psi_A$  ve  $\psi_B$  iki AO den iki tane MO oluşur .



$$\psi_g = \psi_A + \psi_B \quad g: \textit{gerade} \quad (1.37)$$



$$\psi_u = \psi_A - \psi_B \quad u: \textit{ungerade} \quad (1.38)$$

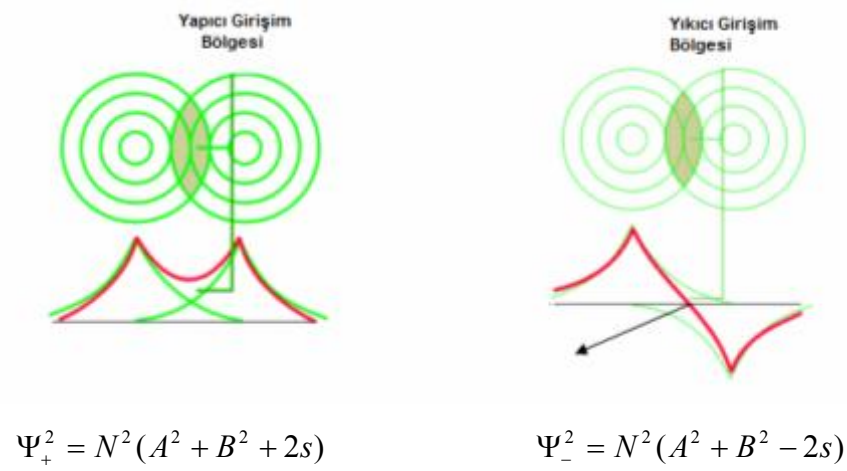
$\psi_g$  orbitalinde elektronun bulunma olasılığı [Gary, Donald, 1999]

$$N^2 \int \psi_g^2 dv = N^2 \left( \int \psi_A^2 dv + 2 \int \psi_A \psi_B dv + \int \psi_B^2 dv \right) = N^2 (1 + 2S + 1) = 2N^2 (1 + S) = 1 \quad (1.39)$$

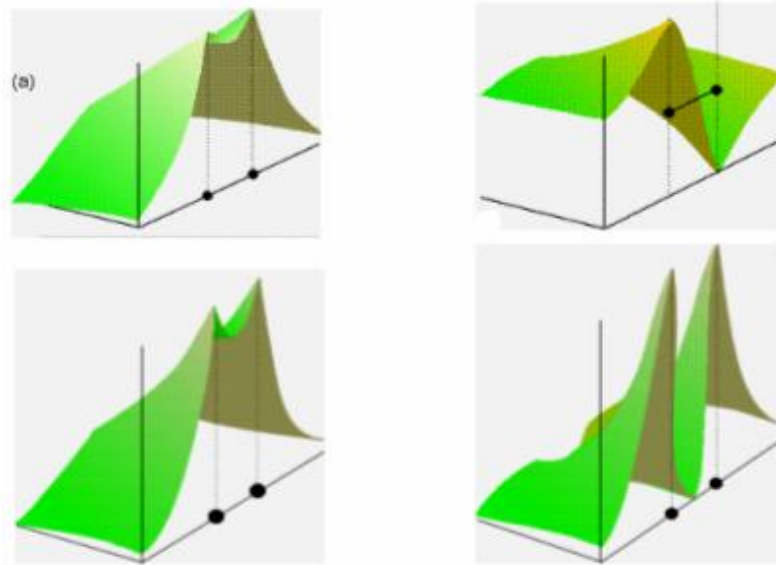
N: Normalizasyon sabiti      S: örtüşme integrali

S > 0 bağ orbitali ( $\sigma_g$ )      S < 0 karşıbağ orbitali ( $\sigma_u$ )

Atom Orbitallerinin Doğrusal Bileşimi (LCAO)



Şekil 1.48 Atom Orbitallerinin Doğrusal Bileşimi



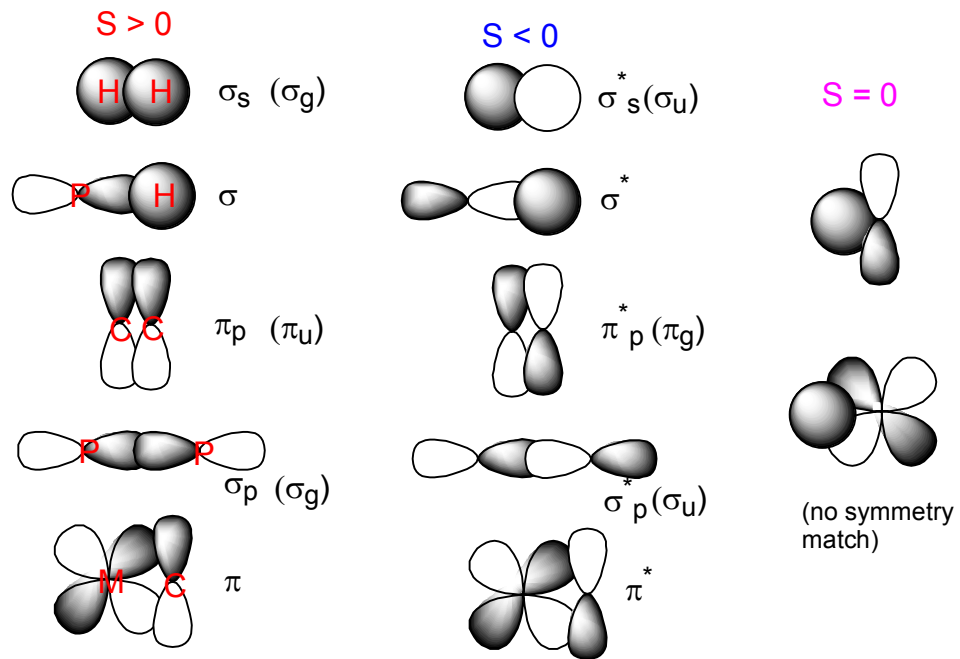
Şekil 1.49 Atom Orbitallerinin Doğrusal Bileşimi [Gary, Donald, 1999]

### Atomik Orbital Örtüşmesi

$$S = \int \psi_A \psi_B dV \quad (1.40)$$

$\Psi_A$  ve  $\Psi_B$  AO arasındaki örtüşme,  $S$  örtüşme integrali ile karakterize edilir.

Simetrilerine ve iki orbital arasındaki uzaklığa bağlı olarak,  $S$  örtüşme integrali, pozitif (bağ), negatif (karşıbağ) ya da sıfır (bağ-yapmayan) olabilir.

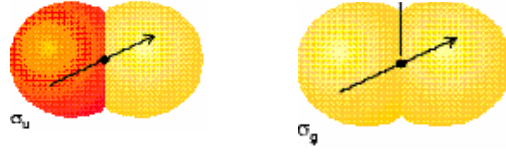


Şekil 1.50 Atomik orbital örtüşmesi ve oluşan bağlar [Gary, Donald, 1999]

### Bağ Türlerini Özetletirsek :

#### $\sigma$ (sigma) Molekül Orbitali

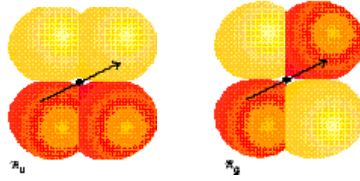
- ❖ Bağ eksenini etrafında simetriktir.
- ❖  $C_\infty$  işlemi ile işaret değiştirmez.
- ❖ Tek lop örtüşmesidir.



Şekil 1.51  $\sigma$  MO'nin lob örtüşmesi (a)  $\sigma_u$  (b)  $\sigma_g$

### $\pi$ ( $\pi$ ) Molekül Orbitali

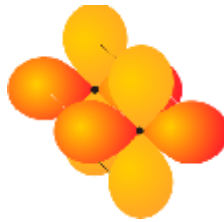
- ❖ Çekirdeklerarası eksen etrafında simetrik değildir.
- ❖ Bağ eksenini etrafında  $C_2$  işlemi ile işaret değiştirir.
- ❖ İki top örtüşmesidir.



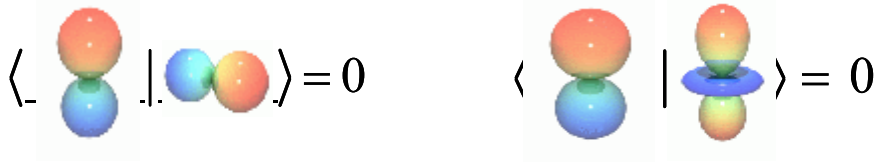
Şekil 1.52  $\pi$  MO'nin lob örtüşmesi (a)  $\pi_u$  (b)  $\pi_g$

### $\delta$ (delta) Molekül Orbitali

- ❖ Dört lob örtüşmesidir.
- ❖ Bağ eksenini etrafındaki  $C_4$  işlemi ile işaret değiştirir.



Şekil 1.53  $\delta$  MO'nin lob örtüşmesi

**Bağ yapmayan Orbitaller****Şekil 1.54** Bağ yapmayan Orbitaller

Örtüşme integrali değeri sıfırdır.

Bağ yapmayan orbitallerin enerjisi, AO lerin enerjisine eşittir.

Bağ-yapmayan MO şu şartlarda meydana gelir:

- Simetrisi uygun olmayan AO
- Simetrisi uygun olsa bile enerjileri uygun olmayan AO'leri
- Simetri ve enerjileri uygun olan atomlar arasındaki uzaklık çok büyükse

bağ yapmayan MO oluşturur.

## 2. MATERYAL ve METOD

Sudaki hidrojen bağının yerel yapısını incelemek için yapılan pek çok çalışmaya rağmen halen bazı şeyler bir sır olarak kalmaktadır.

Alışılmış deneysel teknikler “reel” sistemin makroskopik davranışları ve özellikleri hakkında sadece ortalama bir bilgi sağlayabilmektedir. Ancak atomik seviyelerdeki sistemin resmini de gerçek anlamda sunabilmektedir. Yalnız tüm doğru sonuçlar, seçilen yöntemlerdeki yapılan yaklaşımlarına bağlıdır. Bazı nadir durumlarda teori ve deney arasındaki bağlantı belirsiz olabilmektedir.

Tam doğru spektrum hesaplamaları bize teorik modellerin geçerliliğine ve çeşitli katkılarına olanak verir. Bu bölümde hidrojen bağlı sistemlerin yerel yapılarının aydınlatılmasında büyük öneme sahip deneysel teknikler kısaca tanıtıldı.

### 2.1. Suyun Moleküler Yapısına Işık Tutan Temel Analiz Teknikleri

#### 2.1.1 Core Level (Çekirdek Seviyesi) Spektroskopileri (XAS ve XES)

Diğer teknikler arasında XAS (X-ray absorption spectroscopy) ve XES'in (X-ray emission spectroscopy) Core Level (Çekirdek Seviyesi) Spektroskopileri olarak adlandırılmasının nedeni, çekirdek-deşik oluşumu ve onların birinden diğerine geçişinin ölçülebilmesine olanak veren özel iki teknik olmasıdır. [Stöhr, 1992]

Core-Level spektroskopileri, uyarılmış atomun çekirdeği herhangi bir moleküler hareketten daha hızlı bir şekilde uyarıldığından dinamik sistemlerin yerel çevresi hakkında da sağlam bilgiler sunabilmektedir. Core-Level spektroskopileriyle, elemente özgü olarak özel bir atomun çevresindeki yerel elektronik yapı araştırılabilmektedir. Bu karakteristik durum bize alt tabakalardan gelen soğurma katkılarını bir ayırt edebilmemize olanak tanır [Nilsson, Pettersson, 2004].

Core Level Spektroskopilerinin uygulamaları H bağlı sıvılardaki oksijen ve karbonun K kenarlarına (1s) açıklık getirmektedir. Özellikle XAS'ın durumu burada aşılabilir ve aşılması gereken engellerden dolayı önemlidir. Çünkü soft X-ray bölgesindeki dedektörlerde özellikle yüksek vakum gereklidir ve bu ise suyun

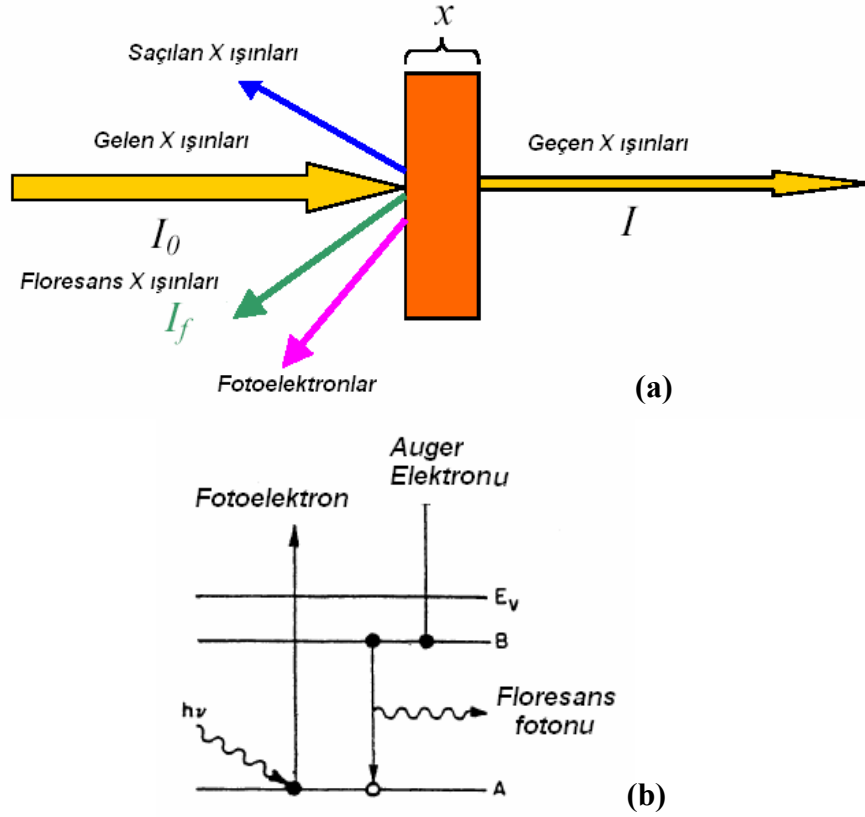
yüksek buhar basıncıyla uyumlu bir durum değildir. Üçüncü kuşak sinkrontron ışık kaynaklarının gelişimi ve numune içeren yüksek basınç hücrelerinden ultra yüksek vakumu ayırmak için ultra ince camların (filmler) kullanılmasıyla gelişen dedektasyon yöntemleri bu sorunu aşmamızda yardımcı olmuştur. Bundan başka ambient (oda) koşullarında ölçümler yapılabilmesi bize sıvı suyun, sulu çözeltilerin ve ara yüzeylerinin XRS (x-ray spectroscopy) verileri kadar XAS'ta da oksijenin K kenarını kaydetmemize imkan vermiştir [Naslund, 2005a].

### **XAS: X Işını Soğurma Spektroskopisi (X-ray Absorption Spectroscopy)**

X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlamasıyla veya atomun iç orbitallerindeki elektronların elektronik geçişleriyle oluşturulan kısa dalga boylu elektromanyetik ışınlardır. X-ışınlarının dalga boyu aralığı yaklaşık  $10^{-5} \text{Å}^0$  dan  $100 \text{Å}^0$ 'a kadardır. Ancak klasik X-ışınları spektroskopisi; yaklaşık  $0,1 \text{Å}^0$  ile  $25 \text{Å}^0$  ( $1 \text{Å}^0 = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$ ) arasındaki bölgeyi kapsar [Skoog, Holler, Nieman, 1998].

Bir X-ışınları demeti ince bir tabakadan geçirildiğinde soğurulma ve saçılma sonucu ışının şiddeti veya gücü genellikle azalır. (Şekil 2.1.a) En hafifler dışında bütün elementlerde saçılmanın etkisi küçük olup soğurma uygulamalarında kullanılan dalga boyu bölgelerinde ihmal edilebilir [Naslund, 2004].

Bir elementin soğurma spektrumu emisyon spektrumu gibi basittir ve belli dalga boylarındaki birkaç soğurma maksimumu (pik)'ndan oluşmuştur. Burada da yine maksimumların olduğu dalga boyları elementin karakteristiği olup, genellikle onun kimyasal durumundan bağımsızdır. [Naslund, 2004]



**Şekil 2.1 (a)** X ışınlarının  $x$  kalınlığındaki bir engelden geçişi **(b)** XAS'ın atomik seviyede gösterimi [Naslund, 2004]

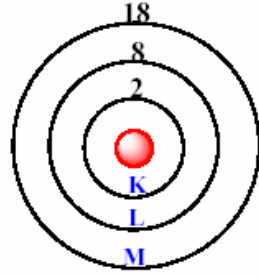
X-ışınları soğurma spektrumunda soğurma maksimumlarının hemen yanındaki dalga boylarında soğurma kenarı (edge) adı verilen keskin maksimumlar ortaya çıkmıştır. [Naslund, 2004]

X-ışını spektroskopisi, bir atomdaki elektronların, o atoma özgün bir yapıya sahip kesikli enerji düzeylerine karşılık gelen farklı yörüngelerde bulunması esasına dayanır. Elektronlar, yörüngeler arasında, yani bir enerji düzeyinden diğerine geçiş yapabilir. Örneğin, bir elementin atomu, X-ışınlarına tabi tutulduğunda; atomdaki elektronlardan birisi X-ışını fotonlarından birini soğurmak suretiyle, daha yüksek enerjili bir yörüngeye geçebilir veya serbest elektron haline (continuum) geçerek iyonlaşabilir. Bunun gerçekleşmesi için, X-ışını frekansının uygun; yani her bir fotonunun taşıdığı enerji miktarının, elektronun geçiş öncesi ve sonrasındaki enerji düzeylerinin arasındaki farka eşit olması gerekir. Tam tersine atomdaki elektronlardan birisi bulunduğu yörüngeden, daha düşük enerjili bir yörüngeye geçiş

yaptığında, aradaki enerji farkına eşit miktarda enerji taşıyan bir foton ışıır.

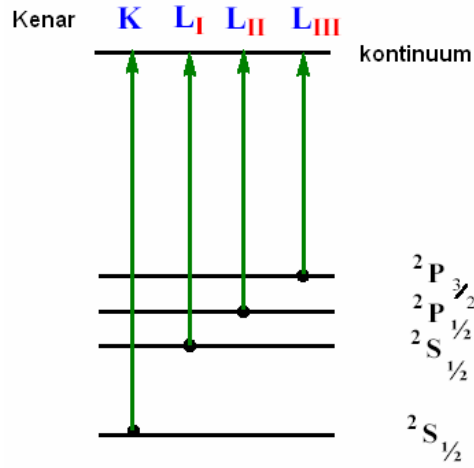
Bu hatırlatmalardan sonra, şimdi; belli bir elementin atomlarına, üzerlerine x-ışınları düşürmek suretiyle enerji veya yörünge sıçramaları yaptırıyor olduğumuzu düşünelim. Dış yörüngelerin enerji düzeyleri birbirine daha yakın olduğundan, bu yörüngeler arasında elektron geçişini sağlayacak fotonun enerjisinin görece düşük, (yani x-ışını frekansının, örneğin morötesi bölgesinde küçük) olması gerekir. Bu türden enerjisi düşük x-ışınlarının “yumuşak (soft) x-ışını” olduğu söylenir. Halbuki, en iç yörüngeler arasında elektron geçişi sağlayacak olan fotonların daha yüksek enerjili, yani x-ışını frekansının daha yüksek olması gerekir ve böyle, 1keV düzeyinde enerjiye sahip fotonlardan oluşan x-ışınlarının “sert (hard) x-ışını” olduğu söylenir. Kısacası sert x-ışınları kullanıldığında atomun ‘iç kabuk’ elektronları, yumuşak x-ışınları kullanıldığında da ‘dış kabuk’ elektronları uyarılmış olur. Yörüngelerin enerji dizilimi ve fotonların soğurulmasına bakarak, hangi elemente ait olduğunu belirlemek mümkündür. Buna ‘x-ışını soğurma spektroskopisi’ denir. Bu yöntemin bir bakıma tersini kullanıp, bilinmeyen bir atomdaki elektronların daha düşük enerjili yörüngelere düşerken ışıdıkları fotonların enerjilerine bakarak, o atoma ait yörüngelerin enerji dizilimi, dolayısıyla da atomun hangi elemente ait olduğu belirlenebilir. Buna da ‘X-ışını ışıma (yayınım) spektroskopisi’ (XES) denir [Skoog, Holler, Nieman, 1998].

Atomik soğurma spektroskopisiyle de çoklu analiz yapmak mümkündür. Fakat, soğurulması amaçlanan x-ışınlarını üreten tüpler farklı farklı olup, herhangi biri, belli frekansta X-ışınları üretir. Belli bir tüpün ürettiği frekans aralığı da çoğu zaman, yalnızca bir veya birkaç elementte elektron geçişlerini uyarabilecek frekansları barındırır. Dolayısıyla böyle bir tüp ancak bir veya birkaç elementin analizine yönelik olarak kullanılabilir. Halbuki ‘atomik ışıma spektroskopisi’nde atomlar, elementlere özgün ışın tüpleri yerine, yüksek sıcaklıktaki bir alevin ısıyla uyarılarak ışımaya zorlanır. Hal böyle olunca, atomlardaki elektronlar olası geçişlerin hepsini zaten farklı sıklıklarla da olsa yapmaktadır. Bu geçişlerin ürettiği fotonların frekanslarına bakıp, bunları, elementlerin enerji düzeylerini veren tablolarla kıyaslayarak, ışıyan malzeme örneğindeki atomların türleri ve sayısal oranları belirlenebilir. [Naslund, 2004]



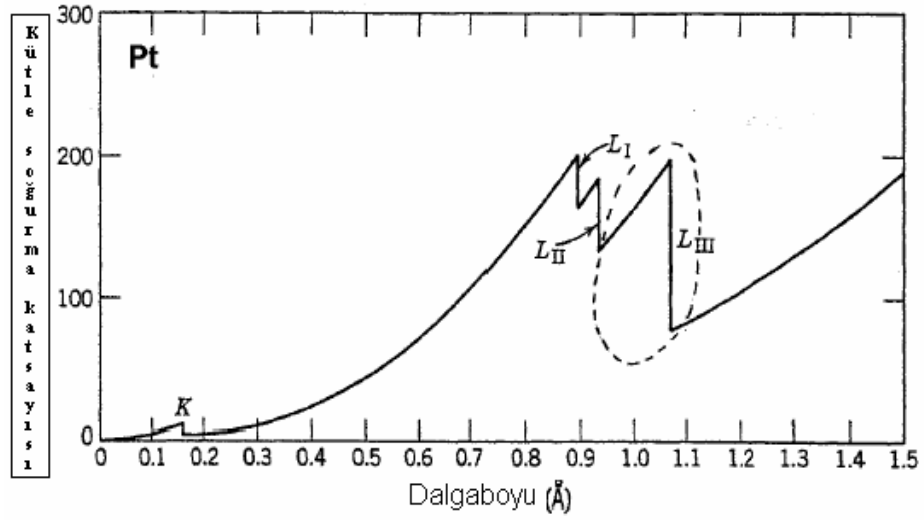
Bohr Atom Modeli

Şekil 2.2 Bohr atom modeli kabuk gösterimi



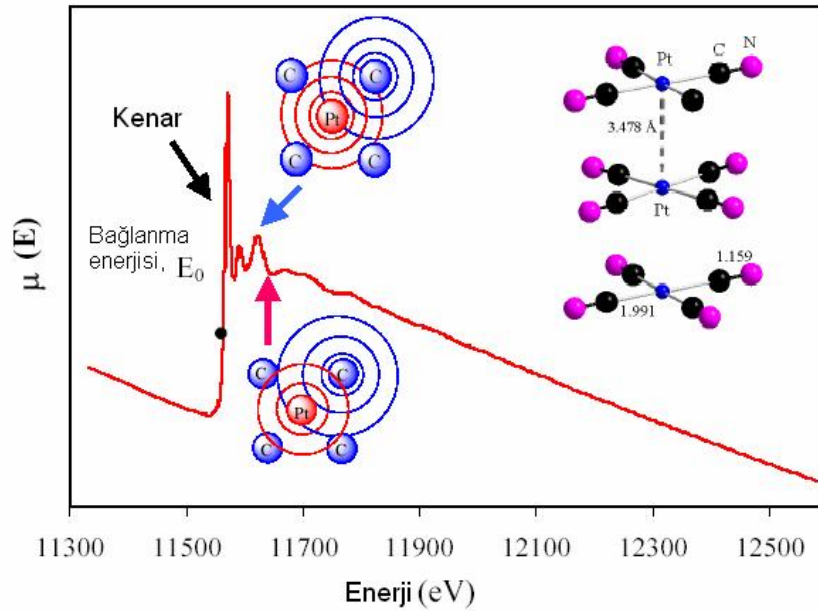
Şekil 2.3 XAS'ta kenar piklerinin atomik seviyelerden geçişleri

XAS'ta oluşan kenarlar, soğurulan ışının enerjileri ile elementlerin kabuk içindeki (K,L,M,...) (Şekil 2.2) elektronlarının bağlayıcı enerjilerine uymaktadır. Soğurma kenarları sırasıyla  $1s$ , ( $^2S_{1/2}$ ),  $2s$  ( $^2S_{1/2}$ ),  $2p$  ( $^2P_{1/2}$ ),  $2p$  ( $^2P_{3/2}$ ),  $3s$  ( $^2S_{1/2}$ ), orbital durumlarında bir elektrona karşılık K,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $M_1$ , artan enerjileri ile Şekil 2.3'de bir düzen içinde verildi.



**Şekil 2.4** XAS'ta kenar piklerinin dalga boyu ile kütle soğurma katsayısı ilişkisi [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

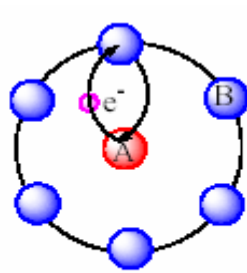
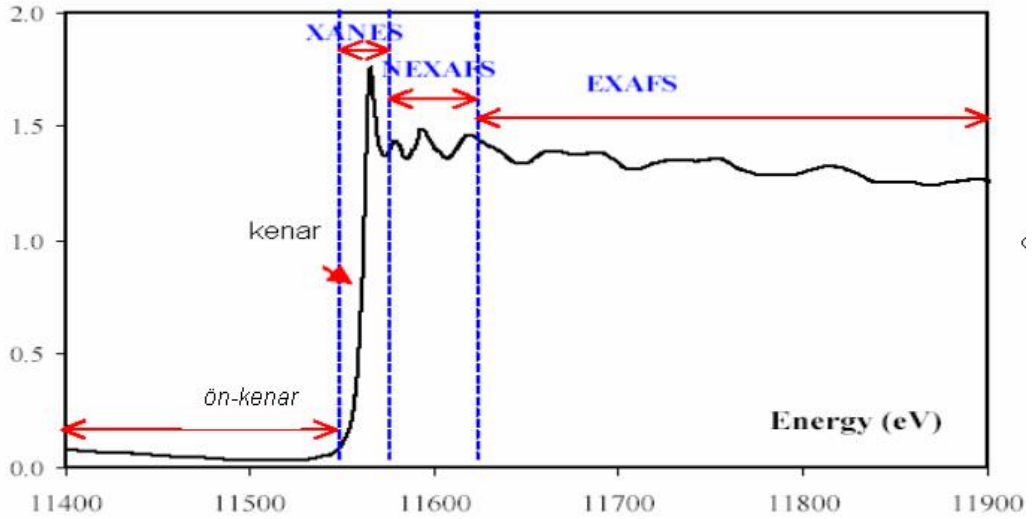
Örneğin artan foton enerjisiyle birlikte  $K_2[Pt(CN)_4]$  içinde platin  $PtL_3$  kenarının X-ışını soğurması içinde aniden arttığı aşağıdaki şekilde görülmektedir [Naslund, 2004].



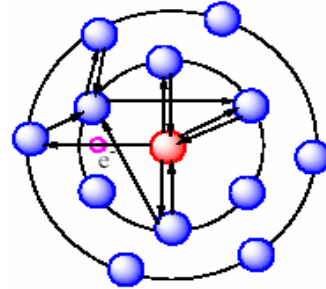
**Şekil 2.5** XAS'ta kenar piklerinin enerji ile ilişkisi [Naslund, 2004]

### X-ışını soğurma spektrumu 4 bölüme ayrılır:

- 1- Pre-edge (ön-kenar) bölgesi ( $E < E_0$ )
- 2- X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES) Burada gelen X-ışını enerjisi ( $E=E_0 \pm 10$  eV) olup yakın kenar soğurma bölgesi incelenir.
- 3- Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) 10 eV'la 50 eV arasındaki bölgenin üstünde olup yakın kenar soğurma bölgesi içinde ince yapı incelenir.
- 4- Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) 50 eV'dan 1000eV 'a kadar olan bölgedir. Genişletilmiş x-ışını soğurma yakın kenar bölgesi çözümlenir.



Tekli Saçılma



Çoklu Saçılma

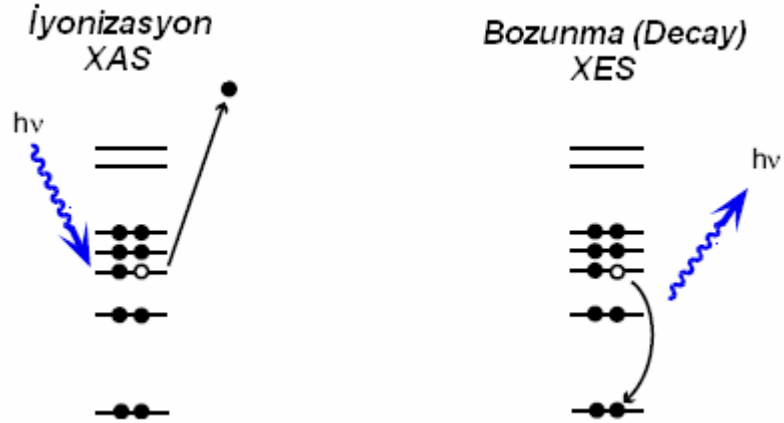
(b)

**Şekil 2.6 (a)** XAS'ta kenar piklerinin XANES, NEXAFS, ve EXAFS ile gösterimi  
**(b)** XAS'ta kenar piklerinin saçılmalarla gösterimi [Rehr, Albers, 2000]

Soğurulan atomdan fotoelektron ayrıldığı zaman, ayrılan fotonun dalgası komşu atomlar tarafından saçılır. Şekil 2.6.b'de görüldüğü gibi merkez atomun çevresindeki atomlar, dışarı doğru yayılan fotoelektronun ilerlemesini engeller ve geri saçılıp merkez atoma dönmesine neden olur. Bu saçılma yolları tekli, ikili, üçlü saçılma şeklinde olabilir. Tekli saçılma yolu, katılar ve moleküllerde yakın komşu uzaklıkları belirlemede kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, komşu atomların türü ve atom numarası hakkında da ayrıntılı bilgi vermektedir. Tekli saçılma sürecinde fotoelektronun aldığı yol, atomlar arası uzaklığın (komşu atomun merkez atoma olan uzaklığı) iki katına eşittir. Diğer bir saçılma çeşidi de çoklu saçılmalardır. Çoklu saçılmalar, çevredeki iki yada daha fazla atomdan fotoelektronun saçılması olayıdır [Rehr, Albers, 2000].

### **XES : X-ışınları Yayınım Spektroskopisi (X-ray Emission Spectroscopy)**

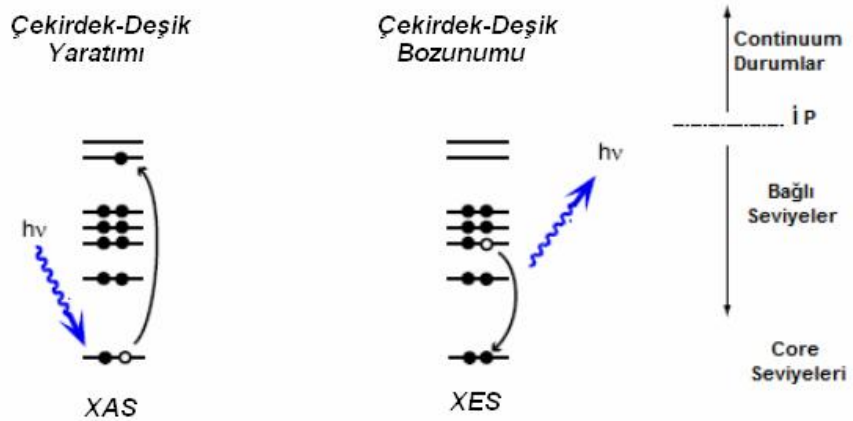
Bir atomdaki bir elektron başka bir enerji seviyesine uyarıldığında arkasında deşik (hole) diye adlandırılan boşluklar bırakır. Bu uyarılmalar sonucunda eğer yeterli enerjiye sahipse (Şekil 2.7'de gösterilmektedir.) bu elektronu serbest hale getirir (iyonlaştırır) yada bir üst enerji seviyesine uyarılma oluşur ve bu kararsız durumdan femtosaniye ( $10^{-15}$ ) süresince eski haline dönerek (Şekil 2.8'de gösterilmektedir.) uyarıldığı enerji seviyelerindeki fark kadar bir foton ışıması yapar. XES, aynı XAS ve PES (Fotoelektron Spektroskopisi)te ki gibi bir element atomunun enerji seviyelerinin (ayrıt edici bir özellik olarak) diğerlerinden farklı karakteristikte olması özelliğinden yararlanarak söz konusu bu ışımının hangi atomdaki enerji seviyelerinden bu ışımının gerçekleştiğini tespit eder.



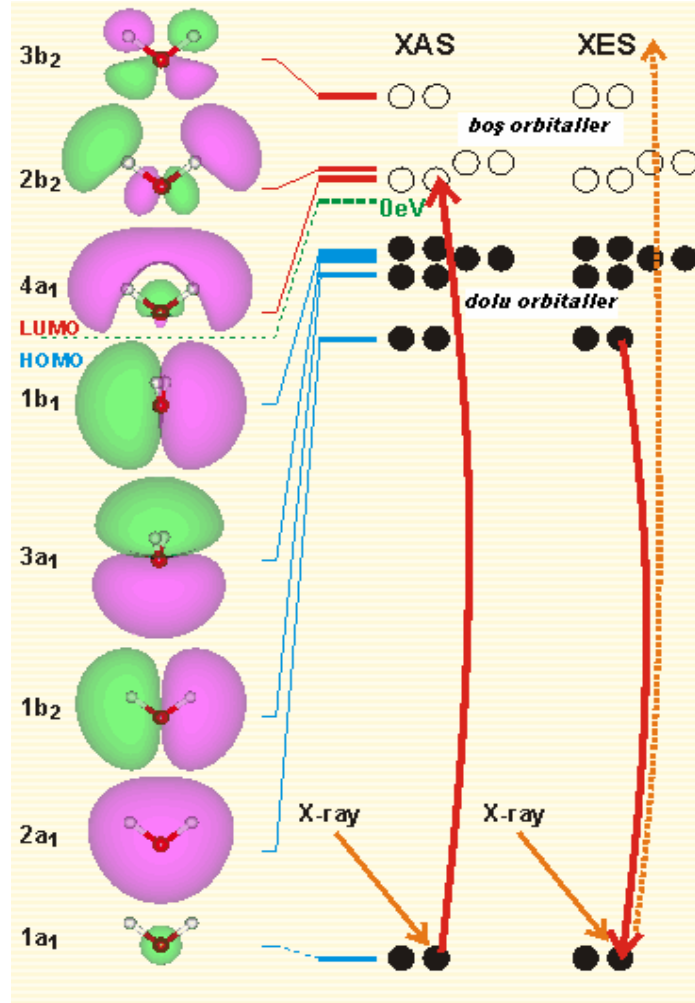
**Şekil 2.7** Direkt fotoiyonizasyon ve çekirdek-deşik'de ki gecikme tarafından yaratılan XES ve PES'teki aynı değerlik-deşik son durumları [Stöhr, Sette, Johnson, 1984]

Şekil 2.8'de görüldüğü gibi XES'te yerleşmiş valans (değerlik) durumlarında ki dipol seçim kuralını izleyen çekirdek-deşik geçişleri oluşmaktadır. Bu geçişlerden oluşan fotonların enerji dağılımlarının ölçülmesiyle bir özel atomun izdüşümünde işgal edilmiş değerlik (valans) durumlarını belirler. Ayrıca bu teknik alışılmışın dışında yüksek şiddetli ve çözünürlüklü (Sinkrontron kaynakları gibi) X ışını kaynakları kullanılmasını gerektirir [Stöhr, Sette, Johnson, 1984].

Son olarak Şekil 2.9'da ise XAS ve XES'te ki elektronik geçişlerin moleküler orbitaller üzerinde gösterimini görmekteyiz.



**Şekil 2.8** XAS ve XES'in  $1e^-$  için oluşumunun gösterimi [Stöhr ve ark.,1984]



Şekil 2.9 Son olarak XAS ve XES'in moleküler orbitallerdeki geçişleriyle kıyası

### 2.1.2 XRS: Raman Spektroskopisi (X-ray Raman Spectroscopy)

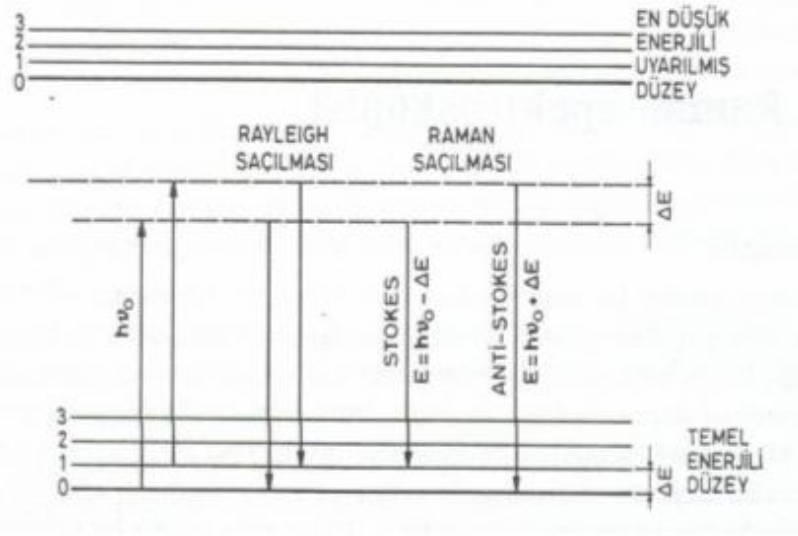
Bir numunenin güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanması sonucu saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık soğurma olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür esnek saçılma olayına Rayleigh saçılması denir. Esnek saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı esnek olmayan şekilde saçılma olayı ise Raman saçılması adını alır. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre 104-105 kez daha şiddetli bir saçılmış

ışık oluşur. Ancak Rayleigh saçılması tek bir maksimum verir ve, titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığına göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem Raman spektroskopisi adını alır. [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

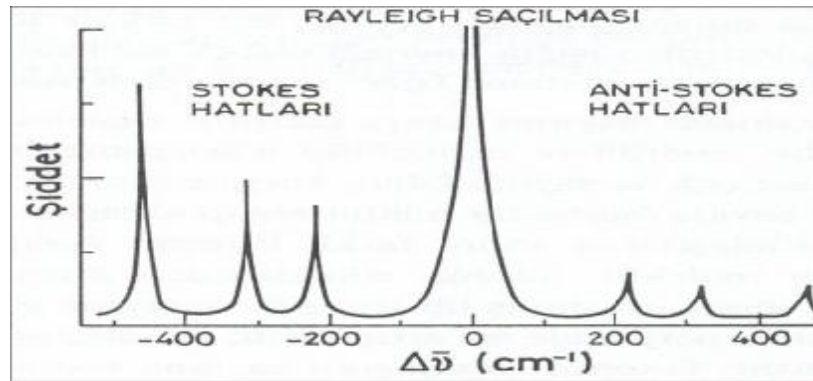
Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak özellikle son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yönteme Lazer Raman Spektroskopisi adı da verilir. [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizine uygulanır. [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

Şekilde 2.10'da Raman saçılmasının ortaya çıkışının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi görülmektedir.  $h\nu_0$  enerjili ve molekülün soğurmadığı bir foton molekül ile etkileştiğinde saçılmadan önce çok az sayıda foton enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar. [Skoog, Holler, Nieman, 1998]



**Şekil 2.10** Stokes ve antistokes türü Raman saçılma olaylarının moleküler enerji diagramı ile açıklanması [Skoog, Holler, Nieman, 1998]



**Şekil 2.11** Stokes ve antistokes türü aman saçılma olaylarının frekansla ilişkisi [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

Stokes türü saçılma hatları Rayleigh hattına göre daha negatif  $\Delta\nu$  değerlerinde, anti-Stokes türü saçılma hatları ise pozitif  $\Delta\nu$  değerlerinde gözlenir. Bir molekülde gözlenen Raman hatlarının mutlak  $\Delta\nu$  değerleri hattın Stokes veya anti-Stokes türü olmasına bağlı olmayıp her iki durumda da aynıdır. [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşmesine girebilmesi için molekülün titreşimi sırasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi yani periyodik ve geçici

bir dipol momentinin oluşması gereklidir. Raman hatlarının şiddeti, titreşen molekülün fotonla etkileşirken oluşan polarlanabilme değişim hızının karesi ile orantılıdır. [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

### **Normal Raman piklerinin şiddeti:**

Normal bir Raman pikinin şiddeti veya gücü, molekülün polarizlenebilirliğine, kaynağın şiddetine, aktif grubun derişimine ve diğer faktörlere karmaşık şekilde bağlıdır. Soğurma yokluğunda, Raman emisyonunun gücü kaynağın frekansının dördüncü kuvvetiyle artar, ancak UV ışınlamasının ışınla bozunmaya yol açtığından bu bağıntıdan pek yararlanılmaz. Raman çizgilerinin şiddetleri genelde aktif türlerin derişimleri ile doğru orantılıdır. [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

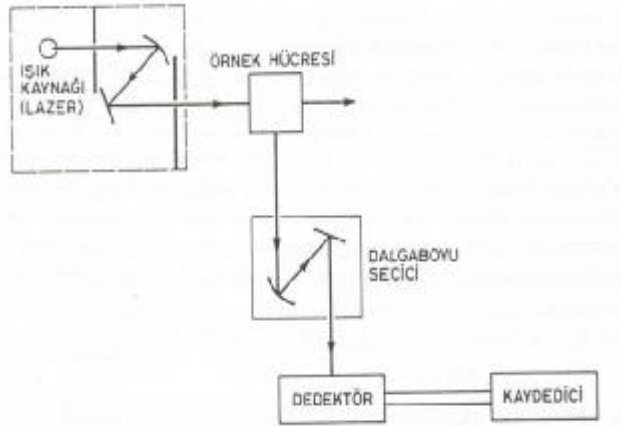
Molekül ile etkileşen fotonun enerjisi, molekülün soğuracağı foton enerjisinden daha az olduğu durumda oluşan Raman hatlarının şiddetleri çok azdır. Eğer molekülün saçacağı ışığın enerjisi molekülün soğuracağı fotonun enerji değerine çok yakın ise, saçılan ışığın şiddetinde büyük bir artış olur. Bunun temel nedeni, saçılan ışığın şiddetinin, saçılan ışığın frekansının dördüncü kuvveti ile orantılı olarak artmasıdır. Bu yöntemle rezonans Raman spektroskopisi (RRS) denir. Normal Raman spektroskopisi ile ancak saf sıvı ve katılar ile çok derişik (0,10 M) çözeltilerden sinyal alınabilirken, rezonans Raman spektroskopisi ile 10-6 M gibi çok seyreltik çözeltilerle bile Raman kaymaları ölçülebilir. Yöntemde gerçekleştiren bu duyarlık artışına ek olarak, bu tür bir uygulamada yöntemin seçimliliği de artar, çünkü rezonans Raman spektrumunda sadece ışığı soğuran kromofor grubun rol aldığı titreşimlere ait bantların şiddeti artar. Böylece, çok karmaşık bir yapıya sahip moleküllerin sadece kromoforlarla ilgili kaymaları gözlenir ve bunların Raman spektrumları daha basit bir biçimde elde edilir. Rezonans Raman spektroskopisi, floresans özelliği olan moleküller için uygun bir yöntem değildir. Floresans ışınması, Raman saçılmasına göre çok daha şiddetli olduğundan Raman hatları ile örtüşür ve ölçümü güçleştirir. [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

Floresans özelliğine sahip moleküllere Raman spektroskopisinin uygulanabilmesi için Stokes hatları yerine anti-Stokes hatlarının ölçülmesi gerekir,

çünkü bir moleküle ait anti-Stokes hattı o molekülün floresans bandından daha büyük frekanslardadır ve bunlar birbirleri ile örtüşmez. Anti-Stokes hatları normal yoldan ölçüldüğü zaman, çok zayıf hatlar oldukları için genellikle kullanılmazlar. Öte yandan, koherent anti-Stokes Raman spektroskopisi (CARS) adı verilen bir yöntemle anti-Stokes hatlarının şiddetleri arttırılabilir. Bu yöntemde örneğe şiddetli iki lazer ışınması birden gönderilir. Bunlardan birisinin yaydığı ışının frekansı sabit olup ikincisinin frekansı değiştirilebilmektedir. [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

Raman spektroskopisinde ışık kaynağı olarak genellikle lazerler kullanılmaktadır. [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

Raman spektrofotometre 3 ana bileşenden oluşur. Bir (ışın) lazer kaynağı, bir numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometre. Raman saçılma sinyali Rayleigh saçılma sinyalinden zayıf olduğundan spektrometrenin iyi olması gerekir. [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

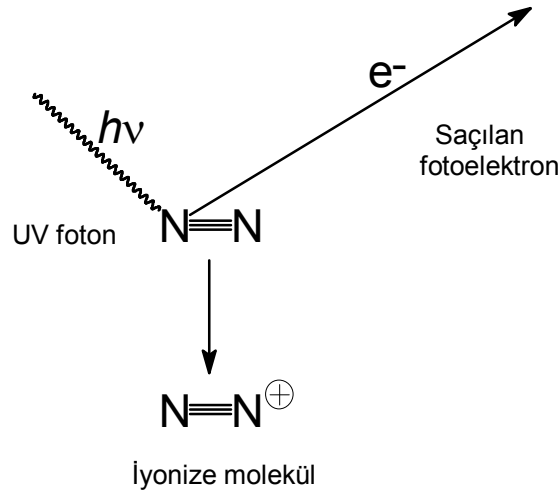


Şekil 2.12 Raman saçılması temel düzeneği [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

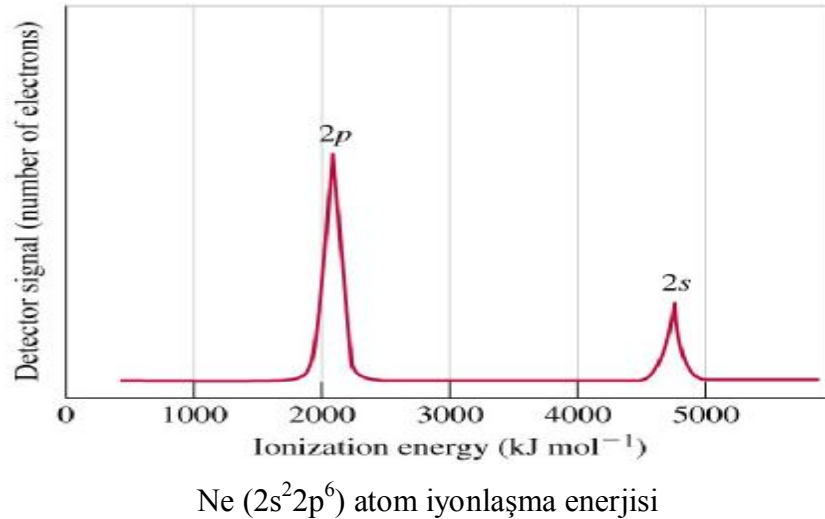
### 2.1.3 PES (Fotoelektron Spektroskopisi)

Atomun veya molekülün enerji seviyeleri fotoelektron spektroskopisi ile deneysel olarak tayin edilmektedir.

Bu metotta molekül, yüksek enerjili UV fotonları (genellikle 21.1eV) ile bombalanır. Orbitalden sökülen elektronun kinetik enerjisi ölçülür. Aradaki fark o molekül orbitalinin enerjisine (I) karşılık gelir.



Şekil 2.13 PES (Fotoelektron Spektroskopisi) gösterimi



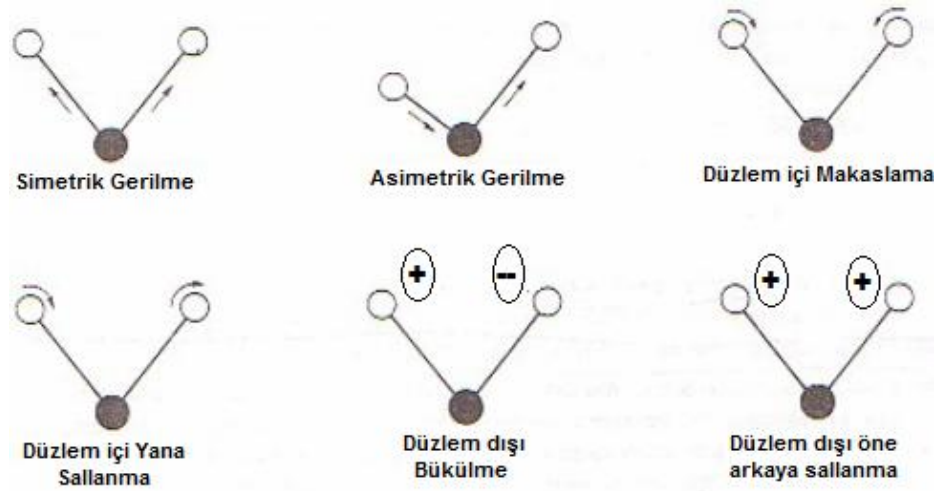
Şekil 2.14 Ne atomunun Fotoelektron Spektrumu [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

### 2.1.4 İnfared (IR) Spektroskopisi

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içinde olduklarından, molekülün öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açıların periyodik olarak değişmesine neden olan **titreşim hareketleri** doğar. Moleküllerde ortaya çıkan titreşimler, gerilme ve eğilme hareketlerini oluşturur.

$v=0$  titreşim düzeyinde bulunan ve  $v$  frekansı ile titreşmekte olan bir molekülü  $v=1$  ile belirlenen titreşim düzeyine çıkarmak için, yani titreşim enerjisini arttırmak için bu molekülü titreşim frekansına eşit frekansa sahip bir foton ile etkileştirmek gerekir. [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

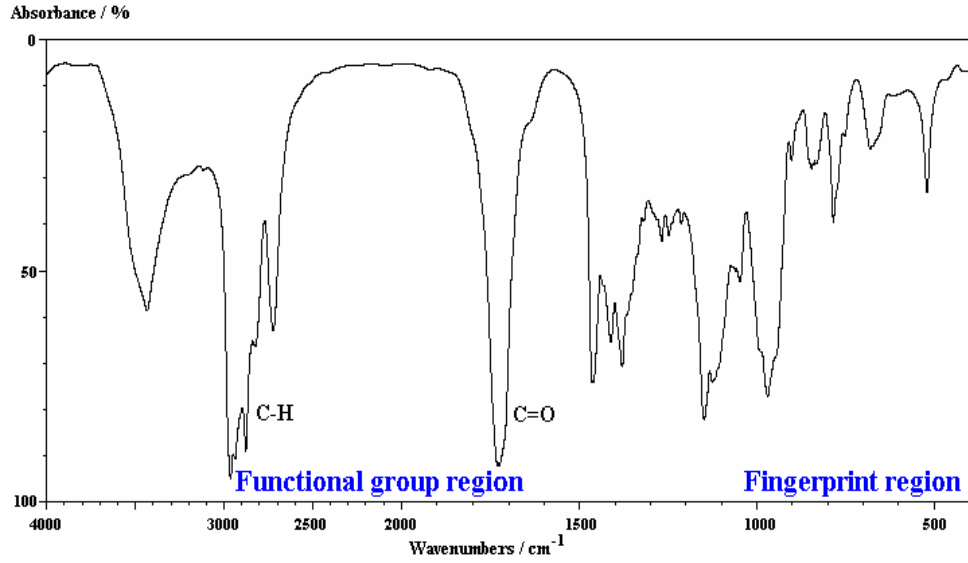
Moleküllerde titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri gerçekleştirecek fotonlar, elektromanyetik ışımının infrared bölgesinde yer alırlar. [Skoog, Holler, Nieman, 1998]



**Şekil 2.15** Moleküllerdeki titreşim hareketleri ve gerilmeler [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

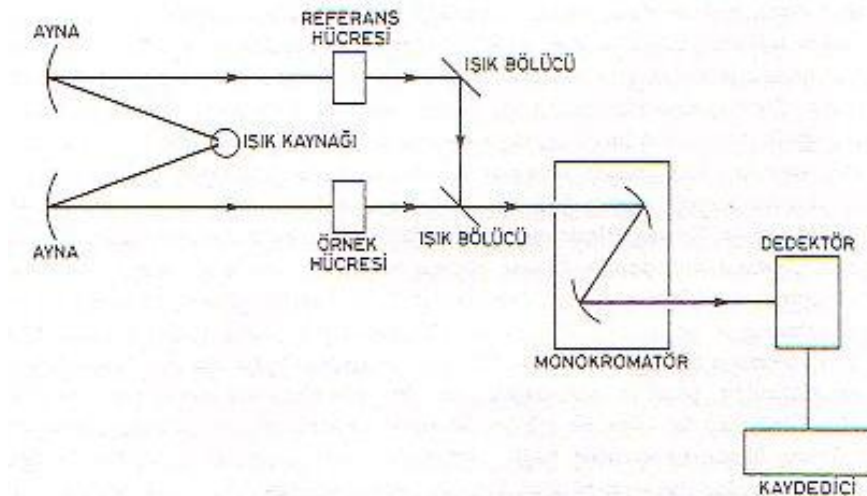
Moleküller için infrared soğurma spektrumları tanımlanmıştır.

Moleküllerin infrared soğurma bandlarında iki bölge tanımlanır. İnfared bölgesinin  $4000-1000 \text{ cm}^{-1}$  arasında kalan kısmı fonksiyonel grup bölgesidir;  $< 1000 \text{ cm}^{-1}$  bölgesi parmak izi bölgesidir.



Şekil 2.16 İnfrared spektumundaki bölgeler [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

İnfrared bölgesinin parmak izi bölgesinde gözlenen bandların tümü incelenen moleküle özgüdür. Moleküllerin infrared spektrumları yardımıyla yapılarının aydınlatılması bu yöntemin en yaygın olarak kullanıldığı alandır. Bilinmeyen maddelerin infrared spektrumları, şüphelenen maddelerin aynı koşullarda çekilen spektrumları ile veya kataloglarda bulunan spektrumlarla karşılaştırılır. Bunun için kullanılan cihazlar, infrared soğurma spektrofotometreleridir. [Skoog, Holler, Nieman, 1998]



Şekil 2.17 İnfrared Spektroskopisi fiziksel düzeneği [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

İnfrared soğurma spektrofotometrelerinde ışık kaynağı olarak, elektrik akımı yardımı ile ısıtıldıkları zaman siyah cisim ışıması yapan ve yüksek sıcaklıklarda bozunmayan katılar kullanılır. [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

İnfrared ışınlarının şiddetinin ölçülmesi, foton dedektörleri veya ısısız dedektörlerle yapılır. [Skoog, Holler, Nieman, 1998]

### 3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu bölümün birinci kısmında su ve suyun hidrojen bağlarıyla ilgili olarak su hakkında yapılmış araştırmaların kısa tarihinden bahsedeceğiz. İkinci kısımda ise suyun ve Hidrojen bağlarının bugüne dek bilinen özelliklerini özetlemeye çalışacağız.

#### 3.1 Su ve Hidrojen Bağı Araştırmalarının Tarihsel Gelişimi

Doğada neredeyse her yerde mevcut olan su, bilimsel literatür içinde de her yerde karşımıza çıkmaktadır. Suyun yaşamla ilişkisi ilk çağdan beri insanoğlunun dikkatinden kaçmamıştır. Tabiat bilimciler suyun büyüleyici özellikleri hakkında düşünüp tarih boyunca devamlı bilgiler nakletmişlerdir.

Su ilk çağdan beri maddenin temel bileşimi ve hayatın vazgeçilmez varlığı olarak bilinmektedir [P. Ball, 1999]. İyonya filozofu Thales, suyu [6.yy M.Ö] bütün maddeleri türetmeye imkan sunan tek bir elemantel varlık olarak tanıtmaktadır. Onun modeli, suyun gaz ve katı formlarına dönüşebilme kabiliyetini gözlemlemesi esasına dayanıyordu. Su, Thales'den beri evreni açıklamak için filozoflar tarafından temel varlıklar ailesinin bir parçası olarak itibar görmektedir.

Ariston'un modeli ise ortaçağın sonuna kadar fen bilimciler üzerinde tesirli olan bir model olmuştur. Bu modele göre su, toprak, hava ve ateşin birleşmesiyle oluşmuştur. Eski Antik Çin geleneklerine göre M.Ö. 350 civarında yaşamış Tson Yen'in söylemleriyle 5 temel element vardı. Bunlar toprak, metal, tahta, ateş ve sudur.

Rönesansın erken dönemlerde, Leonardo de Vinci çok sıkı bilimsel bir yaklaşımla suyun dinamiğini çalışan ilk kişilerden olmuştur [Leonardo de Vinci, Sellerio Editore, 2001].

Modern su araştırmalarının tarihi ise 1783 yılına dayanır. Cavendish Priestley'in öncü deneylerini Antoine Laurent Lavoisier tamamlamış ve suyun bir oksijen ve hidrojenden ibaret olduğunu teyit ederek, antik bakış açısıyla temel element olan su fikrini mezarına gömmüştür [Lavoisier, 1783].

Dalton ilk kez suyun kimyasal formülünü tahminde bulunan kişidir. Suyun bir O ve bir H'den oluşan ikili bir yapıda olduğunu söylemiştir. İsveçli kimyager Jöns Jakob Berzelius açık bir şekilde izahı ile suyun 2 H ve 1 O içermesi gerektiği bilim dünyası tarafından kabul görmüştür.

Berzelius, kimyasal bileşikler isimleri Latin formlarında türetilen her biri kendine has element sembollerinin ardı ardına sıralanmasını gösteren bir tablo oluşturmaya başlayan (ilk periyodik cetvel oluşumu) ilk bilim insanıdır ve eğer molekül içinde birden fazla atom varsa her bir atomun sayısını üs karakter olarak göstermiştir ( $H^2O$ ). Suyun bilinen (yaygın) sembolik yazılımına ( $H_2O$ ), 19yy'dan sonra üst karakterlerin yerine alt karakterlerin yazılması ortak tercihiyle kavuşulmuştur.

Suyun gizemli özelliklerinin nereden kaynaklandığını açıklamak amacıyla ilk makale 1892'de yazıldı. Bundan dolayı bir çok yayın deneysel ve teorik ölçümlerle katkıda bulundu Ama verilen cevaplar tatmin edici olmadı 1930'a kadar suyun bir çok sıra dışı özelliğinin bilindiği sanılmaktaydı fakat suyla ilgili termodinamik gözlemlerin dışında çok az deneysel data kullanışlı durumdaydı. 1930'lu yıllar su araştırmalarının altın çağının yaşandığı yıllardır. İlk önce sıvı su üzerindeki X-ray kırınım dataları birbirinden bağımsız bir şekilde 1930'da Meyer (Meyer, 1930).ve 1931'de Stewart [Stewart, 1931] ve Amaldi [Amaldi, 1931] tarafından yayımlandı.

Su molekülünün V şeklindeki geometrisinin spektroskopik kanıtları 1932'de bulundu (Mecke, Baumann, Freudenberg, Physik, 1933) ve 1933'ün başlarında Bernal, Fowler, 1933) su için itici dağılım terimine ek olarak basit elektrostatik düşünceleri temel alan gerçekçi etkileşim potansiyelini ilk kez önerdi [Bernal ve Fowler].

1935'te Linus Pauling (son yüzyılın en etkili kimyacı) buzun entropisini izah edebilmek için H bağı terimiyle bilim dünyasını tanıştırdı [Pauling, 1935].

Sıvı suyun ilk bilgisayar simülasyonları 1960'ların sonlarında meydana geldi. Barker ve Watts, Rahman ve Stillinger ve onlardan sonrakiler tarafından geliştirilen teorik modellemeler su, alkoller ve diğer H bağlı sıvıların deneysel datalarının yorumunda giderek artan bir rol oynamaya başladı.

Simulasyonlar için etkileşim potansiyellerinin sayısı başlangıç zamanlarından beri hala literatürde tartışılmaktadır [Guillot, Molec, 2002]. 1993'te sıvı moleküller suyun dinamiğini ilk kez açıklayan "ab initio" formu literatürde bir kilometre taşı olarak anılmaktadır [Laasonen, Sprik, Car, Parrinello, 1993].

### 3.2. Suyun Bilinen Genel ve Kimyasal Özellikleri

Su, tüm biyolojik aktivitelerin devamı için gerekli, hayatın olmazsa olmazı olan bir moleküldür. Saydam, tatsız, kokusuz, dünyamızın %70'ini, vücudumuzunsa %56-%65'ini kaplayan su basit yapılı bir molekül olmasına rağmen, bilim adamları suyun gizemini ve olağan dışı özelliklerini tam olarak çözebilmiş değillerdir.

#### 3.2.1. Suyun Oluşması

Yeryüzündeki hayatın temeli olan suyun, normal oda koşullarında oluşması imkansız derecede zordur. Bir deney yapmak isteyelim. Suyun bileşenleri olan, hidrojen ve oksijen moleküllerini, bir cam tüpün içine koyalım. Bu tüpün içinde, çok uzun bir süre bırakalım. Bu gazlar tüpün içinde yüzlerce yıl kalsa dahi hiçbir zaman su oluşturamayabilirler. Oluştursalar da, çok yavaş olarak, binlerce yıl sonra, tüpün dibinde çok az su damlası fark edilecektir. Böyle bir durumda suyun bu derecede yavaş oluşmasının sebebi düşük sıcaklıktır. Oda sıcaklığında, oksijen ve hidrojen çok yavaş tepkime olasılığına sahiptir.

Oksijen ve hidrojen serbest halde iken;  $H_2$  ve  $O_2$  molekülleri halinde bulunurlar. Bu moleküllerin, su molekülünü oluşturmaları için, ancak çarpışarak birleşmeleri gerekir. Bu çarpışma sonucunda hidrojen ile oksijen molekülünü oluşturan bağlar zayıflar. Oksijen ve hidrojen atomlarının birleşmesine engel kalmaz. Sıcaklık, bu moleküllerin enerjisini dolayısıyla hızlarını arttırdığı için, çarpışmalarının sayısını da büyük ölçüde artırır. Böylece sıcaklık tepkimenin hızlı ilerlemesini sağlar. Ancak şu anda yeryüzünde suyun oluşmasını sağlayacak kadar yüksek ısı yoktur. Suyun oluşması için gerekli olan ısının, Dünya'nın başlangıcındaki dönemlerde (bir ateş topu olan dünyanın soğumaya başladığı) sağlandığı

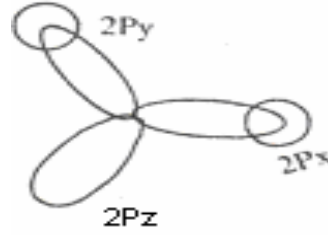
düşünülmektedir. Dünyanın, dörtte üçlük kısmını meydana getiren suyun bu devrede olduğu tahmin edilmektedir. Daha sonra su, Dünya'da çevrimsel halde dolaşmaktadır. Bilindiği gibi buharlaşarak atmosfere yükselen su; orada soğuyarak yağmur şeklinde yeniden yeryüzüne dönmektedir. Böylece bu döngü adeta bir devri daim makinesi olarak çalışmaktadır. [Pratt, 2002 ; Nelson, Cox, 2004]

### 3.2.2 Suyun Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

Su, kimyasal olarak pek çok olağanüstü özelliğe sahiptir. Her bir su molekülü, 2 hidrojen ve 1 oksijen atomunun birleşmesiyle oluşmaktadır. Biri yakıcı, diğeri de yanıcı olan iki gazın, birleşerek suyu oluşturuyor olmaları oldukça ilginçtir. Hidrojen atomunun çekirdeğinin etrafında yalnız bir elektron vardır. Halbuki bu tabakada, normal olarak iki elektron olması gerekir. Eğer hidrojen atomu, bir elektron daha alacak olursa; bu tabaka, elektron bakımından dolacak ve hidrojen daha kararlı bir yapı kazanacaktır. Oksijen atomunun ise ilk yörüngesinde 2, ikinci yörüngesinde 6 elektron olmak üzere toplam 8 elektron bulunur. Ancak oksijenin daha kararlı bir hale gelmesi için son yörüngesini 8'e tamamlaması gerekmektedir. Oksijen atomu, dış yörüngesindeki boş olan iki elektronun yerini, iki ayrı hidrojen atomunun elektronlarıyla doldurur. Aynı anda oksijen atomunun dış yörüngesindeki iki elektron, iki hidrojen atomunun yörüngelerindeki boş olan birer elektronun yerini doldurur. Böylece oksijen ve hidrojen atomları elektronlarını ortaklaşa kullanarak (Kovalent bağla); oldukça kararlı bir molekül olan su molekülünü oluştururlar.

Bu şekilde, atomların, birbirlerinin elektronlarını ortak kullanmalarıyla oluşan bağa, kovalent bağ dendiğini giriş bölümünden de biliyoruz. Kovalent bağlar kuvvetli bağlardır. Bu bağların kırılması için yaklaşık 50-110 kcal/mol'lük bir enerji gerekmektedir. Bu nedenle sağlamdırlar ve genellikle kendiliklerinden kopmazlar. Kovalent bağlar iki hidrojen atomunu oksijen atomuna 0.957Å uzaklıkta bağlar ve 104.5°'lik bir açı ile ayrılırlar. Su molekülü V şeklindedir. Kovalent bağlarda bağlayıcı kuvvet ortak kullanılan elektronların, her iki atomun çekirdeği tarafından çekilme kuvvetleridir. [Nelson, Cox, 2004]

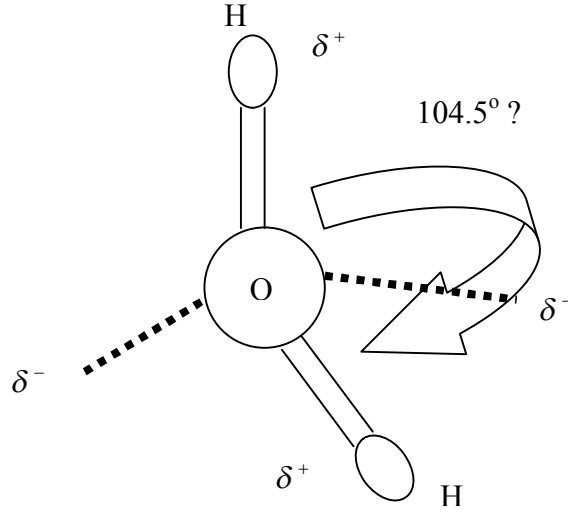
Su ( $H_2O$ ), dalga mekaniğine göre iki hidrojen atomunun 1S orbitallerinin Oksijenin yarı dolu olan  $2P_x$  ve  $2P_y$  orbitalleri ile maksimum çakışmasından oluşur. ( $2P_z$  orbitalleri doludur ve bağa iştirak etmez.)



**Şekil 3.1** Suyun orbitallerinin genel gösterimi

Su ( $H_2O$ ) molekülü simetrik değildir. Oksijen atomu çok elektronegatif olduğundan hidrojen atomunun elektronlarını üzerine çeker. İki hidrojen çekirdeğinin üzerinde kalan pozitif yükler karşılıklı itme oluşturur. Bu durum hidrojen atomları arasındaki açının büyümesine yol açar. ( $90^\circ$  değil,  $104.5^\circ$ ) Su molekülünü oluşturan atomlar arasındaki bağ aynı zamanda polardır. Polar oluşunun nedeni ise bu elektronların tercihen oksijenin etrafında yoğunlaşmasından ileri gelir. O halde su molekülünde, pozitif yüklerin ağırlık merkezi ile negatif yüklerin ağırlık merkezi çakışmaz. Bunun sonucu olarak su molekülü yüksek dielektrik momentine sahip kalıcı bir dipolden (çift kutup)'tan ibarettir. Suyun iyi bir çözücü olma nedeni işte bu polar karakteridir.

Su molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri ve suyun az da olsa iyonlaşmaya olan eğilimi biyomoleküllerin yapı ve görevlerinin oluşmasında başlıca öneme sahiptir. Biyomoleküllerin “tanınma” özgülüğünden ve gücünden sorumlu olan non-kovalent etkileşimlere suyun çözücü özelliği yön verir. [Nelson, Cox, 2004]



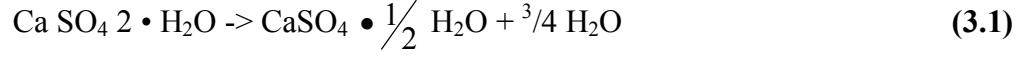
**Şekil 3.2** Suyun bağ açısının gösterimi

Suyun kaynama sıcaklığının  $100^{\circ}\text{C}$  gibi oldukça yüksek oluşu, su moleküllerinin birbirinden ayrılmaya karşı isteksiz olduklarını gösterir. Bu isteksizlik su moleküllerini bir arada tutan bir kuvvetin varlığını gösterir. Bu kuvvet sudaki hidrojen bağlarından ileri gelir. HF,  $\text{NH}_3$  ve düşük sayıda C ihtiva eden alkollerde de hidrojen (H) olmasına rağmen bunların hiçbiri suyun gösterdiği özellikleri göstermezler. [Gül, 1998]

$\text{H}_2\text{O}$  moleküllerinden başka hiçbir yabancı madde ihtiva etmeyen saf su bir polimerdir ve  $(\text{H}_2\text{O})_n$  formülü ile gösterilir. N değeri henüz bilinmemektedir. Ancak n'nin değeri sıcaklık ve basınç gibi bir takım parametrelere ve su örneğinin alındığı yere bağlıdır. Örneğin iyonik ve apolar yapıda çözünen madde ihtiva eden sulu çözeltilerde n değişik değerler alır. Yapısal olarak su değişik türler gösterir.

- a. Monomer Su ( $\text{H}_2\text{O}$ ).
- b. Küçük polimer haldeki su,  $(\text{H}_2\text{O})_n$  burada.  $n=2-4$ 'tür.
- c. Büyük polimer haldeki suda  $n>4$ 'tür.
- d. Buz halindeki su.
- e. Sulu çözeltilerde iyonları çevreleyen hidrasyon suyu.

f. Kristal (Billur) suyu,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$  gibi. Bu su bazı minarelerin yapılarında bulunur ve ısıtılınca uzaklaşır. Örneğin;



g. Buhar halinde su.

h. Apolar moleküllerin yapılarında bulunan ve maddeyi çit şeklinde saran su.

[Gül, 1998]

Suyun polimer özelliği 19.yy'dan beri bilinmektedir. Suyu, monomer ve küçük polimerler karışımı olarak ele alan birtakım teoriler ortaya atılmıştır. Genel olarak "Karışım (Mixed) modelleri" ve "sürekli (Continum) modeller" olmak üzere iki büyük teori vardır. Fakat bunlar arasında kesin bir ayırım henüz aydınlığa kavuşmamıştır. [Gül, 1998]

Suyun sanayide kullanımının bu kadar elverişli olması dipol karakterinden ileri gelir. Ayrıca çözücülüğünün polimerizasyon yeteneği de önemlidir. Su molekülünün oksijeni diğer molekülün protonunu çekmek suretiyle gruplaşmalar yapar. Oksijenler hidrojene göre simetriktir ve aralarındaki uzaklık 2.76 Å'dır. Bu bağlara hidrojen bağları ya da hidrojen köprüleri denir. HF ve NH<sub>3</sub> gibi bileşiklerde de görülen bu bağlar kovalent bağlardan zayıf, Wan der Waals kuvvetlerinden daha kuvvetlidir. Bir gruptaki molekül sayısı sıcaklık yükseldikçe azalır. Sıvı sudaki moleküllerin 4-8 katı kadardır. İşte bu gruplaşmadan ötürü su, periyodik cetvelin 6A grubu elementlerinin (Se, Te, S gibi) hidrojenli bileşiklerinden (H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Te) farklı özellikler gösterir ve normal şartlarda sıvıdır. Çünkü su molekülünün geometrik biçimi olan tetraedrinin (Düzgün dört yüzlü) iki köşesi negatiftir. Bu yüzden suyun H köprüleri üç boyutta bir ağ meydana getirme özelliğindedirler. Bu türlü H köprülerinin ortadan kalkması için büyük enerji gerekir. Sonuç olarak suyun erime noktası, kaynama noktası, spesifik ısısı, buharlaşma ve erime gizli ısıları HF ve NH<sub>3</sub> gibi diğer moleküllere göre çok yüksektir. NH<sub>3</sub> ve HF molekülleri de H köprüleriyle birbirleriyle bağlanabilen dipollü moleküllerdir. Ancak hem HF hem de NH<sub>3</sub> zincirleme assosiyasyon (birleşme) yapabilirler, çünkü moleküllerindeki zıt kutuplar tetraedrin köşelerini sudaki gibi iki iki değil, bire bir veya bire üç olarak tutmuşlardır. İşte HF ve NH<sub>3</sub>'in sudan daha düşük kaynamalarının nedeni assosiyasyonun üç boyutta değil bir veya iki boyutta oluşudur [Gül, 1998].

Buz, X ışınlarıyla incelendiğinde her molekülün yalnız 4 molekülle çevrildiği anlaşılmaktadır. Bu oldukça aralıklı, gevşek bir istiflenmedir. Böyle bir düzende her hidrojen atomu iki oksijen atomu arasında yer alır. Su, buz haline dönünce moleküller içi boş bir hekzagonal yapı biçiminde düzenlenirler. Yapısındaki geniş boşluklardan ötürü buzun yoğunluğu suyunkinden düşüktür. Buz ısıtılırsa artan enerji, molekül ve atomların daha hızlı titreşimlerine neden olur ve H bağları gerilir, buz ısındıkça genişler. Erime noktasına varılınca artan enerjiden dolayı kristal yapı bozulur ve buz su haline geçer. 0°C'de ki suda H bağlarının buzdakinden daha uzun olmasına rağmen daha çok eğilip bükülebilmelerinden dolayı sıvı moleküllerin grupları buzdakinden daha yoğun olarak bir araya gelebilirler. Bu yoğunlaşma +4 °C'ye kadar devam eder. Fakat bu sıcaklığın üstünde moleküllerin artan enerjisi gruplanmalara karşı direnç gösterir ve yoğunluk gitgide azalır. Bu grupların tek H<sub>2</sub>O moleküllerine bölünmeleri için gereken enerjiye ancak kaynama noktasında ulaşılır. [Gül, 1998]

Suyun başka moleküllerden farklı bir özelliği de nötral karakter göstermesidir. Diğer hiçbir hidrojenli bileşikte bu özellik görülmez. Örneğin NH<sub>3</sub> bazdır. HF asittir. Bu bileşikler yeryüzünde bol olsalardı atmosferdeki asitler ya da topraktaki CaCO<sub>3</sub> tarafından nötralleştirilirlerdi. Suyun nötral oluşu bu tür kimyasal yollarla uzaklaştırılmaya karşı koyar. [Gül, 1998]

### 3.2.3 Suyun Hidrojen Bağları

Oksijen atomu, hidrojenden daha büyük olduğundan hidrojen elektronlarına yaptığı çekim etkisi daha büyüktür. Böylece elektronlar, daha büyük olan oksijen atomunun yapısına yakın, hidrojen atomundan uzakta olacak şekilde çekilmektedirler. Sonuçta, suyun oksijen tarafında eksi yüklü iki bölge ile hidrojen tarafında artı yüklü iki bölge oluşur. Birden fazla su molekülü bir araya geldiğinde, artı ve eksi yükler birbirini çekerek; "hidrojen bağı" denen çok özel bir bağ oluştururlar. Dolayısıyla her su molekülündeki oksijen, iki hidrojen bağının alıcısı (acceptör), ikisinin de vericisi (donör) konumundadır. Her su molekülünün, dört komşu molekülle hidrojen bağı oluşturma yeteneği vardır. Ancak son yıllarda,

ABD'li, Alman, İsveç ve Norveçli bilim adamlarından oluşan bir ekip, sıvı haldeki suyun yapısıyla ilgili yüz yıllık bilgilerin, yanlış olabileceğini iddia etmektedir. Bu araştırma grubu, sinkroton X-ışınları'ndan yola çıkarak yaptıkları çalışmada, 'bir su molekülünün hidrojen bağıyla 2 ayrı molekülle birleştiği' tezini ortaya atmıştır. Ancak, konu ile ilgili tartışmalar (İşte bunları tam olarak tezimin tartışma ve öneriler kısmında incelemekteyim) halen yoğun bir şekilde sürdüğü için, kimya kitaplarının henüz değişmesi söz konusu değildir. Bir hidrojen atomu, kendi molekülünün oksijenine, kovalent bağla bağlıyken diğer bir molekülün oksijeniyle, zayıf bir bağ oluşturabilmektedir. Buna benzer biçimde, bir molekülün oksijeni, diğer moleküllerin hidrojen taraflarıyla zayıf bir bağ oluşturabilmektedir. Su moleküllerinin, bu polar (kutuplu) yapıya sahip olmaları sebebiyle, su devamlı bir kimyasal oluşum olarak varlığını sürdürmektedir. Suyun kutuplu yapısı suyu, hayatın vazgeçilmez maddesi yapan en önemli özelliğidir. [Nelson, Cox, 2004]

Hidrojen bağı çok zayıf bir bağıdır ve ömrü aklımızın alamayacağı kadar kısadır. Bir hidrojen bağının ömrü, yaklaşık olarak, bir saniyenin yüz milyarda biri kadardır. Ancak çok büyük sayılarda oldukları zaman, buldukları bileşiğin özellikleri üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olurlar. Yapısal durumu ile su, çok değişik katı maddeleri çözebilmekte ve biyolojik çözücü olarak görev yapmaktadır. Bağlardan biri kırıldığında hemen bir diğer bağ oluşur. Bireysel moleküllerdeki bağ değişse de, tüm sistemde hidrojen bağı miktarı sabit kalır. Böylece su molekülleri, birbirlerine yapışırken, diğer taraftan, zayıf bir bağla birbirlerine bağlandıklarından, akışkan olurlar. Bu bağlar, tam da gereken miktarda yapışkanlığa sahiptirler. Bağlar, daha da zayıf olsaydı su molekülleri parçalanır ve işe yaramaz hale gelirdi. Olduğundan güçlü olsalardı su yeterince akışkan olmazdı. [Nelson, Cox, 2004]

### 3.2.4 Suyun İlginç Özellikleri

Herhangi bir molekülün pozitif yüklü kısımları, suyun oksijeniyle, negatif yüklü kısımları da hidrojeniyle bağ kurar. Çoğu zaman bu bağlar O molekülünü bağlı bulunduğu diğer moleküllerden ayıracak kadar güçlüdür. Böylece çözülme dediğimiz olay gerçekleşir. Su, fiziksel özellikleri dolayısıyla, evrensel bir çözücüdür. Teorik

olarak her madde su içerisinde az veya çok çözünür. Yapı itibarıyla, iki hidrojen atomuyla birleşen başka elementler de vardır; ancak dipol (ikiz elektrik kutbu) oluşturmadıkları için, su moleküllerinin fiziksel özellikleri, bu elementlerde yoktur.

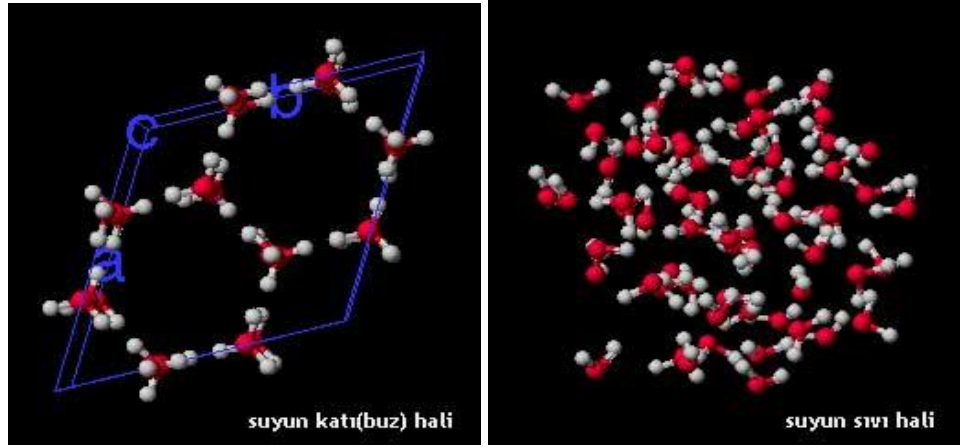
Sıvı haldeki su, oldukça hiperaktif görülebilir. Oraya buraya sıçrar, akar, birikir, damlalar oluşturur. Ancak biyokimyasal terimlerle açıklandığında, bu özellikler, kaosu değil, düzenin bir işaretidir. Su, bir hücredeki proteinlerin diziliş yapısını düzenler ve böylece yaşamın organize olmasına yardımcı olur [Cavalleri, 2004a].

Eğer su ısıtılırsa moleküllerin ısı enerjisi artar. Böylece moleküllerin hareketleri de artar. Bu durum hidrojen bağlarının oluşmasından daha çok, hidrojen bağlarının kırılması ile sonuçlanır. Su buharında hidrojen bağları yoktur. Buna karşılık su molekülleri bağımsız birimler halindedir. Su molekülleri arasındaki ortalama uzaklık sıcaklıktan etkilenir. Sıcaklıktaki artışla, su moleküllerinin kinetik enerjileri de artar ve daha hızlı hareket ederler. Hem sıcaklık, hem de molekül hareketlerindeki artış, suyun yoğunluğunu etkilemektedir.

Hidrojen bağlarının, suya kattığı bir başka özellik de, suyun sıcaklık değişimlerine direnç göstermesidir. Havanın sıcaklığı aniden artsa bile suyun sıcaklığı yavaş yavaş artar. Aynı şekilde havanın sıcaklığı, aniden düşse bile, suyun sıcaklığı yavaş yavaş düşer. Suyun sıcaklığının önemli miktarda artması için, çok büyük ısı enerjisine ihtiyaç vardır. Suyun ısınması için, gerekli olan ısı enerjisinin, bu derece yüksek olması, canlı hayatında önemli rol oynar. Örneğin, vücudumuzda çok büyük oranda su vardır. Su, eğer havadaki ani sıcaklık iniş ve çıkışlarıyla orantılı değişseydi; aniden ateşimiz çıkardı veya aniden donardık [Cavalleri, 2004a].

Aynı şekilde suyun buharlaşması için de çok büyük bir ısı enerjisine ihtiyacı vardır. Su buharlaşırken çok ısı enerjisi kullandığı için suyun sıcaklığında eksilme olur. Yine vücudumuzun normal sıcaklığı 36 derecedir ve dayanabileceğimiz en yüksek sıcaklık 42 derecedir. Aradaki bu 6 derecelik aralık çok küçük bir aralıktır. Birkaç saat Güneş altında çalışmak vücut sıcaklığını bu kadar arttırabilir. Ancak vücudumuz terleyerek; yani içindeki suyu buharlaştırarak, çok büyük miktarda ısı enerjisi harcar ve arkasından vücut sıcaklığı düşer. Vücudumuz otomatik olarak

çalışan böyle bir mekanizmaya sahip olmasaydı, birkaç saat güneş altında bulunmak bile bizler için öldürücü olacaktı.



**Şekil 3.3** Suyun sıvı ve katı halinin moleküler gösterimi [Cavalleri, 2004a]

Hydrojen bağlarının suya kazandırdığı bir başka olağanüstü özellik ise suyun, sıvı halinde iken katı haline göre daha yoğun olmasıdır. Halbuki yeryüzündeki maddelerin çoğunun katı hali, sıvı haline oranla daha yoğundur. Ancak su, diğer maddelerin tersine, donarken genişir. Bunun sebebi ise hidrojen bağlarının su moleküllerinin birbirlerine sıkı şekilde bağlanmasını engellemesi ve arada kalan boşluklardır. Su sıvı halinde iken, hidrojen bağları kırıldığında bu durum buzun sudan daha hafif olmasını da beraberinde getirir. Normalde herhangi bir metali eritip, içine aynı metalden birkaç katı parça atsanız, bu parçalar hemen dibе çöker. Ancak durum suda farklıdır. Tonlarca ağırlıktaki buz dağları, suyun üzerinde gemi misali yüzmektedirler.

Havalar çok soğuduğunda ırmaktaki suyun tamamı değil, sadece üzeri donar. Su, +4 °C de en ağır haldedir ve bu dereceye ulaşan su hemen dibе çöker. 0°C ile +4°C arasındaki su, daha sıcak sudan hafiftir ve bu yüzdende yüzeyde kalır. Suyun üzerinde, 'katman halinde buz' oluşur. Bu katmanın altında su akmaya devam eder. +4°C, canlıların yaşayabileceği bir sıcaklık olduğu için sudaki canlılar bu sayede hayatlarını sürdürürler [Cavalleri, 2004a].

Su molekülleri az da olsa bir hidrojen iyonu ( $H^+$ ) ve bir hidroksil iyonu ( $OH^-$ ) vermek üzere, reverzibl (geri dönüşümlü) olarak iyonlaşma eğilimindedirler: Bu reverzibl iyonizasyon, sellüler fonksiyonlarda suyun rolü için çok önemlidir [Gül, 1998].

Elektrik akımı, suda yalnızca suyun dissosiasyonu (ayrışması) sonucu oluşan  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları vasıtasıyla iletilir ve bu iyonlar için yüksek mobiliteli taşımaya sahiptir [Gül, 1998].

Suyun diğer ilginç durumları da global bir önem taşır. Yüksek ısı kapasitesi canlı metabolizmasının termal kararlılığına ve ılık okyanus sularının olağanüstü bir şekilde ısı miktarının taşınmasına yol açtığını söyleyebiliriz. Buna Gulf akıntısı sayesinde kuzey Avrupa kıyılarının aynı enlemde olmasına rağmen Kanada kıyılarından daha ılık olması örnek olarak verilebilir. Ayrıca yüksek yüzey gerilimi sayesinde suyun ağaç köklerinden metrelerce yukarıdaki yapraklara ulaşabilmesini de sağlar. Birçok sıvının vizkozitesi basınç altında artarken su sıkıştırıldığı zaman daha hızlı akar [Cavalleri, 2004a].

Su yukarda bahsettiğimiz olağandışı özellikleri gösteren elbetteki tek bileşik değildir. Ama bu özelliklerin kombinasyonunun tümünü içinde barındıran yegane moleküldür.

### 3.2.5 Suyun Fiziksel Özellikleri

Su, bütün sıvılar içinde, doğada en çok bulunan maddedir. Su, çok yaygın bulunması nedeni ile adeta -değersiz- olarak düşünülür. Oysaki su, benzer molekül yapısı ve ağırlığına sahip bileşiklerden özellikleriyle ayrılmakta ve öne çıkmaktadır.

Hidrojenin bir oksidi olan ve  $H_2O$  formülü ile gösterilen suyun katı sıvı ve gaz olmak üzere üç faz hali vardır. 1 atmosfer basınçta,  $0^\circ C$ 'nin altında katı (buz),  $0^\circ C$  ile  $100^\circ C$  arasında sıvı,  $100^\circ C$ 'nin üzerinde buhar halindedir. Buzun  $0^\circ C$ 'de iken sıvı haline dönüşmesi için hidrojen bağlarının kırılması gerekir ve bu nedenle enerjiye gerek vardır. Buz sıvıya dönüşüncüye kadar sıcaklıkta değişme olmaz. Suyun kaynama sıcaklığı, hava basıncına bağlı olarak değişir. Hava basıncı düştükçe suyun kaynama sıcaklığı da düşer. Yükseklerle çıktıkça hava basıncı düştüğü için

buralarda su, 100 °C'den daha düşük sıcaklıklarda kaynamaya başlar. Su kaynadıktan sonra sıcaklığı artmaz. Hidrojen bağlarının uzunluğu nedeni ile suyun donma ve kaynama noktaları, benzer bileşiklerden daha yüksektir

Bir su kütesinin içindeki bir su molekülü, her yönden komşu moleküllerden gelen ve birbirlerini karşılayan, aynı büyüklükte, çekim kuvvetlerinin (hidrojen bağları) etkisi altındadır. Su yüzeyindeki bir molekül ise, içeriye doğru tek yanlı bir kuvvet tarafından etkilenir. Böylece yüzey molekülleri aşağıya doğru, bir lastik zarın yaptığı gibi, çekim kuvveti uygularlar. Bu suretle, gergin bir yüzey oluşur. Buna “suyun yüzey gerilimi” denir. Tüm bunlar su moleküllerinin birbirine tutunma özelliği (kohezyon) sayesinde olur.

Su;

İzotermik olarak 46 derecede minimum sıkıştırılabilirliğe sahiptir.

Yüksek dielektrik sabite sahiptir

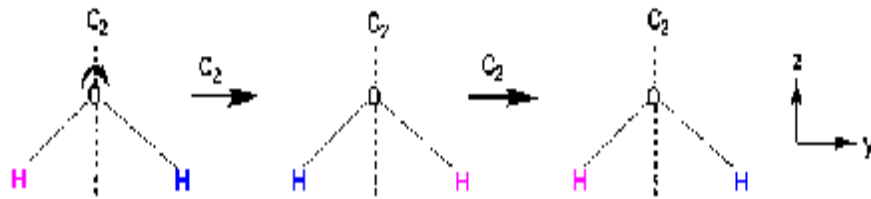
Pek çok sayıda kristalli polimorfa sahiptir.

Artan dış basınçla artan bir akışkanlığa sahiptir.

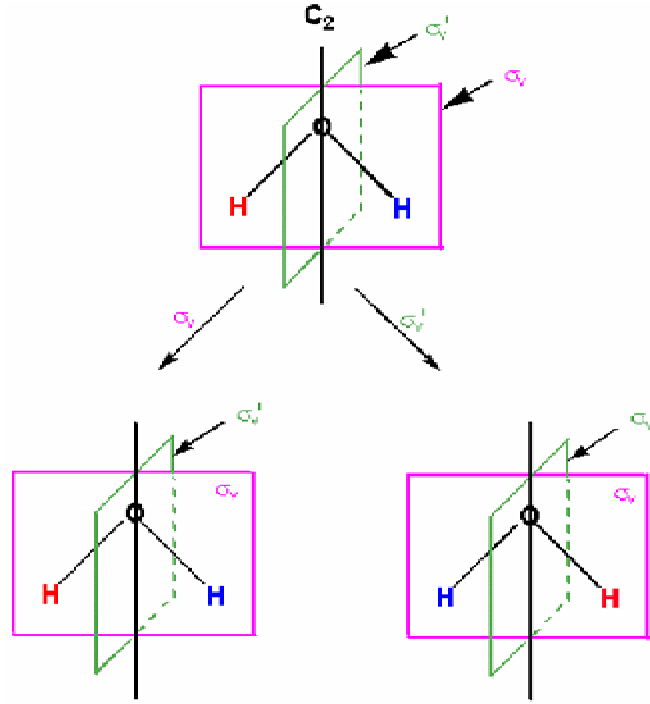
Benzeri çözücülerle kıyaslandığında anormal yüksek erime kaynama ve kritik sıcaklıklara sahiptir. [Naslund, 2004]

### 3.2.6 Suyun Simetri Özellikleri

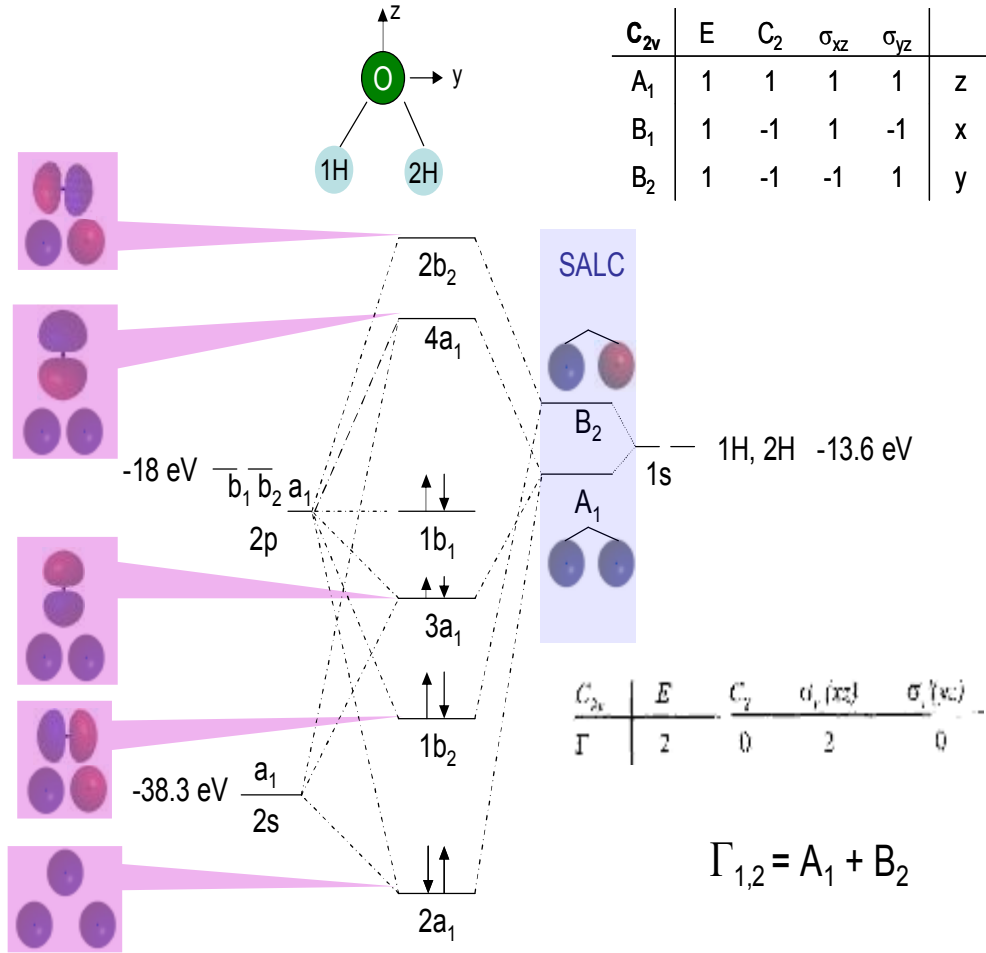
Su  $C_2$  dönme simetrisi ( $180^\circ$ ) (Şekil 3.4) ve iki adet ayna yansıma simetrisine (Şekil 3.5) sahiptir.

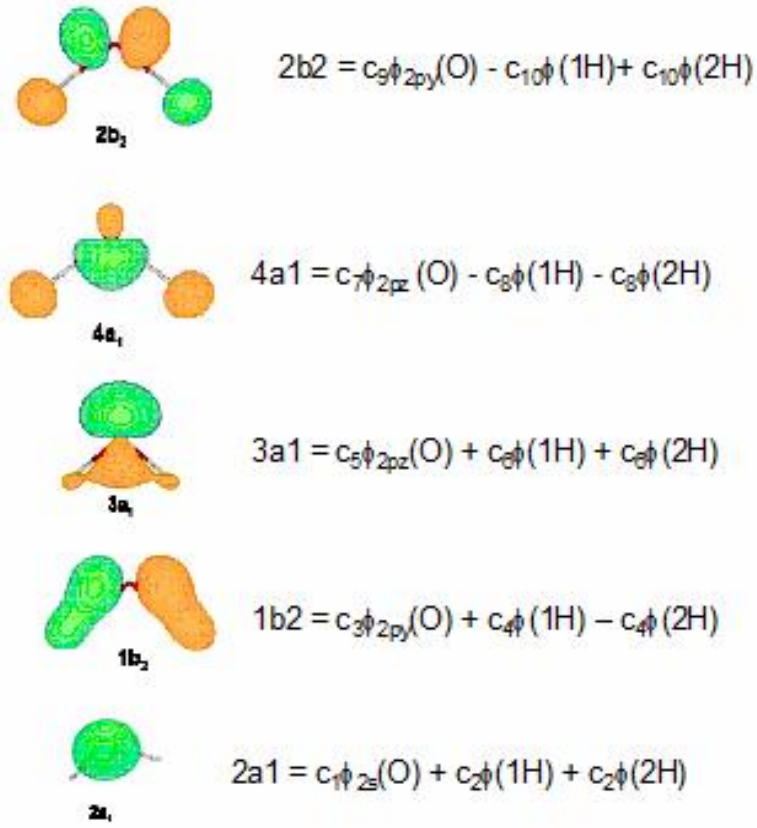


Şekil 3.4 H<sub>2</sub>O da C<sub>2</sub> dönme işlemleri [Gary, Donald, 1999]

**H<sub>2</sub>O da ki Yansıma Düzlemleri :****Şekil 3.5** H<sub>2</sub>O da ki yansıma düzlemleri : [Gary, Donald, 1999]

## 3.2.7 Suyun Moleküler Orbitaleri ve Dalga Fonksiyonları

H<sub>2</sub>O molekülüne ait Moleküler Orbitaleri ve Mulliken Tablosu İndirgenmiş GösterimiŞekil 3.6 H<sub>2</sub>O molekülüne ait moleküler orbitaler ve Mulliken Tablosu (İndirgenmiş Gösterimi) [Gary, Donald, 1999]

**H<sub>2</sub>O Molekülüne Ait Moleküler Orbitalerin Dalga Fonksiyonları**

Şekil 3.7 H<sub>2</sub>O molekülüne ait moleküler orbitalerin dalga fonksiyonları [Gary, Donald, 1999]

## 4 BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, su ve hidrojen bağları hakkında yeni deneysel yöntemlerle elde edilen bulgular sunulacaktır. Teknolojinin gelişmesiyle daha önceden yapılması mümkün olmayan deneylerin günümüzde yapılabilmesi ile sıvı suyun ve hidrojen bağının özelliklerine yeni yorumlar eklenmiştir. Ayrıca yeni geliştirilen bilgisayar simülasyonları ile deneysel sonuçlar kıyaslanarak sıvı haldeki su ve H bağının bilinmeyen yeni yapısı açıklanabildi.

### 4.1 Modern Teoriler Işığında Suyun Özellikleri

#### 4.1.1 Giriş

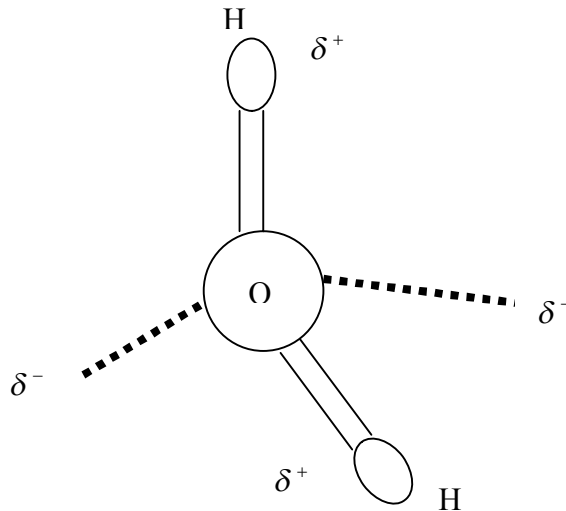
Suda ki H bağları, komşu moleküllere, yöne bağımlı olarak, yönelimleri ve konumları üzerinde yapısal zorlamalar getirmektedir. Ayrıca H bağı buharlaşmaya engel olmak için ek olarak moleküler kohezyonu da sağlamaktadır. Bu nedenle yoğunluk, ısı kapasitesi ve viskozite gibi fiziksel özellikleri de etkiler. Su bir sıvıdan daha çok bir kristal gibi davranır ve itici kuvvetlerin yerine çekici kuvvetleri vardır. H bağları sadece sıvı suyun özelliklerini ve yapısını etkilemez aynı zamanda suda çözülmüş iyonların sudaki düzenlenmesini de etkiler. Hidrojenin bağ yapma kabiliyeti sadece suya özgü değildir, fakat sadece su dörde kadar H bağı (bazen hatta 5) oluşumuna uygundur. H bağları uzayda tüm yönler (3 boyutta) boyunca ağlar şeklinde genişlemektedir [Pratt, 2002].

Alkoller donör (verici) [Bir molekülün H atomunun yaptığı H bağı] ve bir akseptör (alıcı) [Bir molekülün elektronegatif atomunun (O, N, F vs) yaptığı H bağı] H bağına sahiptir. Dolayısıyla moleküller, üç boyutlu daha karmaşık bağlardan ziyade iki boyutlu zincirler ve halkalar şeklinde bağlıdır. Sıvı sudaki H bağlarının dayanıklılığı yanında esnekliği de vardır. Önceki çalışmalar bölümünde de bahsettiğimiz gibi su molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri ve suyun az da olsa iyonlaşmaya olan eğilimi biyo-moleküllerin yapı ve görevlerinin oluşmasında başlıca öneme sahiptir. Su molekülleri arasındaki hidrojen bağları; kristal haldeki su (buz) da olduğu gibi molekülleri çok düzenli bir halde tutan ve suyu oda sıcaklığında sıvı

halde muhafaza eden kohesif (bağlayıcı) kuvvetleri oluşturduğu için polar yapıdaki biyomoleküller suda çabucak çözünür. Çünkü bunlar su-su etkileşmeleri yerine enerji bakımından daha uygun olan su-katı etkileşmelerini ortaya koyarlar. Polar olmayan biyomoleküller ise, su-katı etkileşimini oluşturmadıklarından suda çok zayıf çözünürlük gösterirler. Polar olmayan moleküller sulu çözeltilerde bir araya gelerek kümeler oluşturma eğilimlerindedirler. Hidrojen bağları, hidrofobik ("sudan korkan") ve Van der Waals etkileşmeleri tek tek zayıf etkileşmelerdir. Ancak birlikte proteinlerin, nükleik asitlerin, polisakkaritlerin ve zar lipidlerinin üç boyutlu yapıları üzerinde çok belirgin etkileri vardır [Nelson, Cox, David, 2000].

#### 4.1.2 Hidrojen Bağları Suya tipik Özellikler Kazandırır

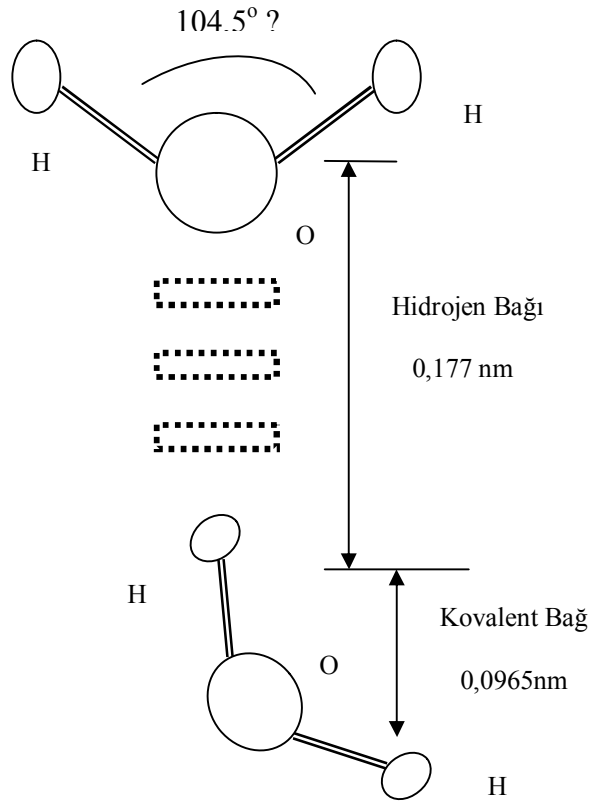
Suyun erime, kaynama ve buharlaşma sıcaklığı diğer çözücülerin çoğundan daha fazladır. Bunun nedeni önceki kesimlerde belirtildiği gibi sıvı suya büyük iç kohezyon kuvvetleri sağlayan, bitişik su molekülleri arasındaki çekimlerin sonucudur. H<sub>2</sub>O moleküllerinin e<sup>-</sup> yapısı bu moleküler çekimlerin nedenini ortaya koyar. Su molekülünün hidrojen atomlarından her biri oksijen atomuyla bir e<sup>-</sup> çiftini paylaşır. Molekülün geometrisi karbonun bağlanma orbitaline benzerlik gösteren oksijenin dış elektron orbitallerinin şekliyle saptanır.



**Şekil 4.1** Su molekülünün tüp ve çubuk gösterimi. Kesikli çizgiler bağ yapmayan orbitalleri göstermektedir

Bu orbitaller her iki köşede birer H ve diğer iki köşede paylaşılmamış  $e^-$  taşıyan kaba bir tetrahedral yapı oluşturur.

Eski bilinenlere göre H-O-H bağ açısı gerçek bir tetrahedrindeki  $109,5^\circ$  den biraz daha küçük değer  $104,5^\circ$  olduğu sanılmaktadır (Bu açı değeri son yıllarda tartışma konusu olmuştur). Bunun nedeni oksijen atomunun bağlanmamış orbitallerinin kalabalıklığıdır. Oksijen çekirdek elektronlarını H çekirdeğinden (proton) daha kuvvetli çektiğinden O, H'den daha elektronegatiftir.  $e^-$ ların H ve O arasındaki dağılımı bu nedenle eşit değildir.  $e^-$ lar, O atomu üzerinde H den daha yoğun bulunurlar.  $e^-$ ların bu eşit olmayan dağılımı, su molekülünün her bir H-O bağı boyunca iki elektrik çift kutup (dipol) oluşturmasına neden olur.



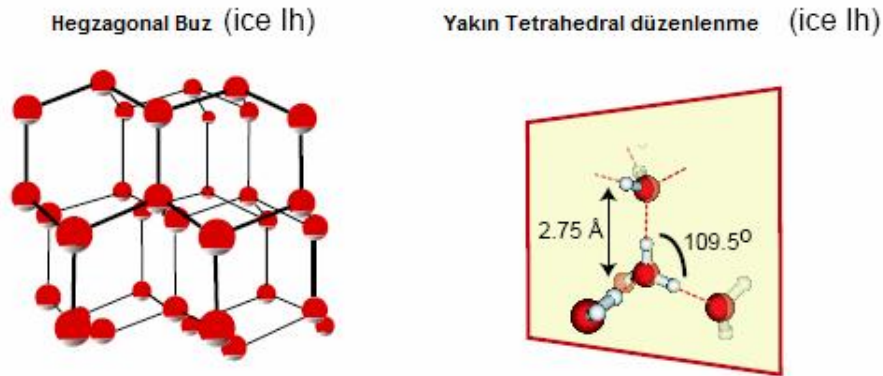
**Şekil 4.2** Hidrojen bağları kovalent O-H bağlarıyla daha uzun ama daha zayıf bağlardır.

O atomu kısmi bir negatif yük ( $2\delta^-$ ) ve hidrojenlerin her biri kısmi pozitif yük ( $\delta^+$ ) taşır. Sonuç olarak bir su molekülünün O atomu ile diğer molekülün

hidrojeni arasında hidrojen bağı denilen elektrostatik bir çekim oluşmaktadır. Hidrojen bağları kovalent bağlardan daha zayıf olduğunu (~onda biri), sıvı su içerisindeki H bağlarının bağ disosiyasyon enerjisi (bağları parçalayabilmek için gerekli min. enerji: yaklaşık olarak  $20 \text{ kJ/mol}$  civarındadır)'inden anlaşılmaktadır [Nelson, Cox, David, 2000].

Oda sıcaklığındaki bir sulu çözeltinin ısısal enerjisi, H bağlarını kırmak için gerekli enerjiye eşdeğerdir. Sıvı suda moleküllerinin çoğu hidrojen bağlarıyla bağlanmış olmasına rağmen her bir H bağının ömrü  $1 \times 10^{-19}$  sn'den daha azdır. Moleküller arasındaki H bağlarının toplamı sudaki büyük iç kohezyon kuvvetini oluşturur [Nelson, Cox, David, 2000].

O atomunun orbitallerinin tetrahedral bir dizilişte olması diğer dört komşu su molekülüyle H bağı oluşturmasına olanak sağlar. Ancak oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta sıvı suda, su molekülleri düzenli değildir ve sürekli hareket halindedirler, bu nedenle her bir molekül yalnızca ortalama diğer 3,4 molekülle hidrojen bağı oluşturur. Diğer taraftan buzda ise her bir su molekülü sabitlenmiştir ve 4 su molekülüyle H bağı yaparak düzgün kristal bir yapı oluşturur [Nelson, Cox, David, 2000].

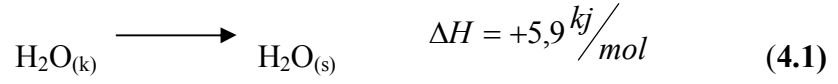


**Şekil 4.3** Buzun moleküler yapısının H bağı kavramıyla gösterimi [Cavalleri, 2004a]

Buzun kristal yapısının bozulmasına yetecek sayıda H bağının kırılması için daha fazla ısı enerjisi gerekir. Suyun yüksek erime noktası oluşturmasının nedeni budur.

Buz eridiğinde veya su buharlaştığında, ısı sistem tarafından alınır. Denklem 4.1'de katı haldeki bir miktar su kütlelerinin (buz) eriyip sıvı hale dönüşüm

reaksiyonu ile denklem 4.2’de sıvı haldeki bir miktar su kütlesinin gaz hale dönüşüm (buhar) reaksiyonunu ortamdaki ısı enerjileriyle (Entalpi) beraber gösterilmiştir.



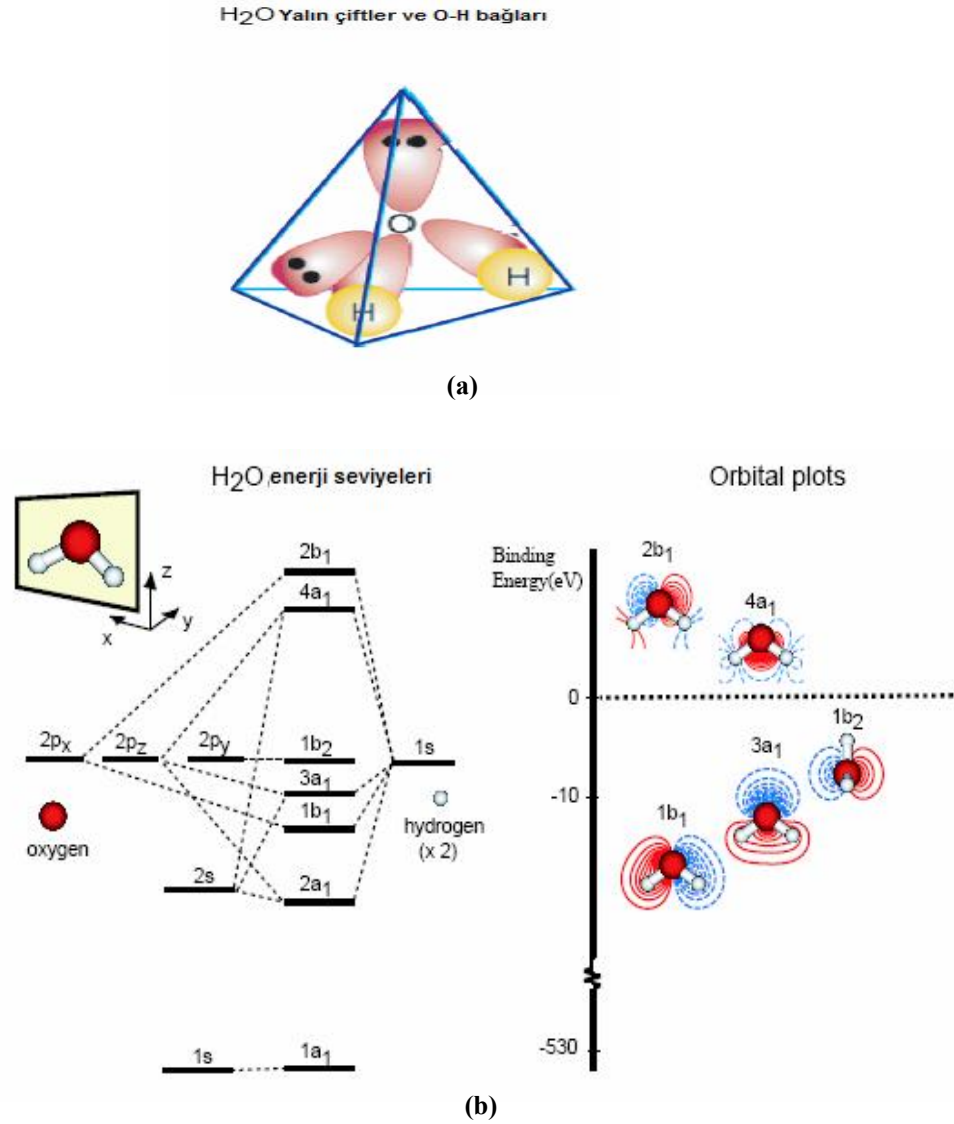
Erime veya buharlaşma sırasında sulu sistemin entropisi su moleküllerinin daha düzenli yapısından sıvı sudaki H bağlı ancak daha az düzenli ve gaz hali gibi tamamen düzensiz şekline doğru gittikçe artar. Oda sıcaklığında düzensizliğe götüren enerjilik itme su moleküllerini H bağlarıyla bir araya getirme eğilimine baskın geldiğinden, buzun erimesi veya suyun buharlaşması kendiliğinden olur.

Kendiliğinden yürüyen bir işlemde serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) negatif olmalıdır.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (4.3)$$

burada  $\Delta G$  işlemi yürüten kuvveti,  $\Delta H$  bağları yapan ve kıran entalpi değişikliğini ve  $\Delta S$ ’de düzensizlik değişimini gösterir. Erime ve buharlaşma için  $\Delta H$  pozitif olduğundan entropideki artma  $\Delta G$ ’yi negatif hale getirir ve bu dönüşümleri yürütür [Nelson, Cox, David, 2000].

Su molekülündeki O-H bağ uzunluğu  $0,957 \text{ \AA}$  (moleküler arası O-H bağını kırmak için gerekli min. enerji :  $5,2 \text{ eV}$ )’dir [Naslund, 2004].



**Şekil 4.4 (a)** Tetrahedral gösterim **(b)** H<sub>2</sub>O enerji seviyeleri ve orbitallerin gösterimi (Cavalleri, 2004a)

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi atomik oksijendeki p ve hidrojendeki s orbitallerinin  $sp^3$  hibridizasyonu yapması, O atomu civarında sıra ile elektronların tetrahedral dağılmasının sebebidir. Bu üç boyutlu H bağı ağlarının iki hidrojen bağının verici, ikisinin de alıcı olmasına uygun olabilmesi için böyle bir şekil oluşturmasına olanak tanır. (Şekil 4.4.a) [Gary, Donald, 1999].

Elektron yoğunluğu çoğunlukla elektronegatif olan O atomunun üzerine merkezlenmiştir. Özellikle yalın çift orbitalleri oldukça güçlü moleküller arası dipol moment göstermektedirler (1,855 Debye (D)). Bu dipol momentini CO (0,1 D) ve NO

(0,16 D) gibi diğer benzer moleküllere nazaran oldukça yüksek bir değerdir ve suyun doğadaki en önemli polar çözücü olmasından sorumludur. [Muller, Hobza, 2000]

Geleneksel bir yaklaşımla; H bağı, pozitif yüklü bir H atomunun elektronegatif ve negatif yüklü bir O, F yada N atomuyla arasındaki elektrostatik etkileşimi olarak tanımlamak H bağının doğasını anlatmada yetersizdir. H Bağları her biri diğerinden bağımsız bir şekilde oluşup kırılmaz tam tersi oldukça uyum içerisinde bir dinamiğe sahiptir [Woutersen ve ark. 1997]. IR (infra-red) spektroskopik çalışmaları artan hacimle su kümelerinin içerisindeki O-O hidrojen bağı mesafesinin değiştiğini göstermektedir. Mesela dimer (iki moleküllü su kümesi) sudaki O-O mesafesi  $2.95 \text{ \AA}^0$  iken trimer (üçlü) suda HB uzunluğu kayda değer bir şekilde  $2.85 \text{ \AA}^0$ 'e azalmaktadır. Bu da göstermektedir ki kümeleşmeye diğer bir su molekülünün eklenmesi bile H bağına daha güçlü yapmaktadır. Tetramerde (4'li) ( $2.79 \text{ \AA}^0$ ) O-O mesafesinin azalması daha fazladır, bu değer pentamerdeki (5'li) hacimsel bir buz kitlesine ( $2.75 \text{ \AA}^0$ ) yaklaşmaktadır [Ojamae ve ark., 1994].

Su molekülünün elektronik yapısı H bağı oluşumundan etkilenmektedir. Sıvı su ve buz içindeki 2,6-3,1 D'ye karşın, gaz fazının yoğunlaşması (Gaz fazında bütün H bağları kırılmıştır) esnasında dipol momenti 1,855 D'ye kadar değişmektedir [Silvestrelli, Parrinello, 1999]. H bağları oluşurken bazı yük seviyelerinin geçiş işlemleri [Reed ve ark., 1998 ; Kashtanov ve ark., 2004; Barbiellini, Shukla, 2002] ve çevrelenmiş moleküllerin alanından iç kutuplanma gibi saf elektrostatik faktörlerde de değişiklikler olabileceği hesaba katılmalıdır [Singh, Kollmann, 1985; Dang, 1998; Astrand ve ark, 1998, Korchowicz, Uchimaru, 2000]. H bağının kovalent doğası olduğu, X-ışını Compton saçılma deneylerindeki anizotropi analizlerine dayanmaktadır [Isaacs ve ark, 1999a-b; Ghanty ve ark., 2000].

## 4.2 Su Hakkında Şimdiye Kadar Bilinmeyenler, Yeni Tartışmalar, Yeni Yorumlar

### 4.2.1 Sıvı Su

Bugünün kimyager ve fizikçileri için buz içindeki tetrahedral yerel moleküler düzenlemeye rağmen sıvı suyun ayrıntılı yapısı halen anlaşılır olmaktan uzaktır.

Suyun yapısı deneysel olarak ilk kez x ışınları kırınımı (XRD) ve nötron kırınımı ile belirlendi. Sonuç olarak elde edilen en önemli yapısal bilgi, radyal dağılım fonksiyonu (RDF)'dur. Bu fonksiyon sıvıdaki moleküller arası uzaklığın izotropik olarak dağılımını temsil etmektedir. Oksijen-Oksijen RDF analizinden, su moleküllerinin hidrasyon kabuğunu oluşturan ortalama komşu molekül sayısını elde etmek mümkündür. Son zamanlardaki XRD [Gordon, Hura, 2002] deneylerinin çoğundan elde edilen O-O RDF'si, nötron kırınımından elde edilen RDF [Soper, 2000] ile uyumaktadır. Dolayısıyla ölçümler yüksek hassasiyetli doğrulukla elde edilebilmiştir. Yapılan incelemelerde sıvı suyun içerisindeki merkezlenmiş bir molekülün yaklaşık  $2,75\text{\AA}$  [Gordon, Hura, 2002] kadar etrafındaki uzaklık dağılımında ortalama 4,7 komşu atoma sahip olduğu bilinmektedir. Dikkat edilmesi gereken başka bir husus; RDF, açısal bilgidен yoksundur ve bundan dolayı çizgisellikten sapmak suretiyle H bağlarının bozulmasına karşı duyarsızdır. Hidrojen bağ açıları ve uzunlukları teorik bir hesaplama tekniği olan DFT (Density Functional Teori) ile elde edilebilmektedir.

IR (infra-red) spektroskopisinden elde edilen yapısal bilgiler, genellikle H bağının uzunluğu ve O-H gerilme frekansı arasındaki korelasyona dayanmaktadır. Ne yazık ki sıvı su için bu yöntem ve XRS'ten elde edilen bilgiler belirsizdir [Stenger ve ark., 2001].

Son yıllarda moleküler dinamik (MD) simülasyonlar suyun ve sulu çözeltilerin atomik seviyelerdeki yapısının ve özelliklerinin anlaşılabilmesi için çok önemli bilgileri açığa çıkarmıştır [Guillot, 2002]. Güvenilir deneysel radyal dağılım fonksiyonlarının (RDF) hassas bir doğrulukla üretilebilmesi için bilimsel anlamda doğruluğu kanıtlanmış bilgisayar simülasyonları ile kıyaslanması gerekmektedir.

Simülasyonlar için sıvı sudaki etkileşimlerin bütün duyarlılıkla donanımına uygun klasik potansiyelleri geliştirmek çok kolay ve açık değildir [Ireta ve ark., 2004].

XAS ve XRS'te ki deneysel sonuçlarda oksijenin K kenarı, suyun katı fazındaki molekülerin hidrojen tarafındaki (donör) hidrojen bağı kırılmalarına karşı duyarlıdır [Naslaund ve ark., 2002]. Buzdan (Dört tetrahedral hidrojen bağı düzenlenmesiyle karakterizedir) alınan spektrumla buz yüzeyi (Moleküllerin bir kısmı serbest O-H grubuna sahiptir) [Du ve ark., 1993] ve sıvı su bilgisayar spektrum simülasyonları karşılaştırıldığında; sıvı suyun içerisindeki moleküllerde, suyun hacimsel buz örneğindeki gibi baskın bir şekilde dörtlü koordinatlanmış lineer hidrojen bağlarına sahip olmadığı görüldü [Woutersen ve ark., 1997]. Şekil 4.6 ve 4.8 ile Bölüm 4.3'te daha ayrıntılı olarak tartışılacaktır. Sıvı suyun spektrumu daha çok buz yüzeyinden alınan spektrumla uyuşmaktadır. Sonuçlar sıvı suyun elektronik yapısının anlamlı bir şekilde katı ve gaz hallerinden farklı olduğunu işaret etmekte ve birinci koordinasyon basamağındaki yapılanışı buz yüzeyindeki 2 hidrojen bağı görünüşe çok benzemektedir Bu keşif sıvı sudaki bir çok molekülün, bir donör ve bir akseptör hidrojen bağıyla 2 hidrojen bağına sahip bir görünüşte olmasını önermiştir ve bu durum buzun 4 hidrojen bağı tetrahedral yapısının sıvı suyun yapısına çok benzediği genel görüşüyle ihtilaflıdır. Elde edilen sonuçlar güvenilir X-ışını ve nötron kırınımı verilerinden alındığı halde geçerli sandığımız moleküler dinamik simülasyonlarını temel alan yapılarla da ciddi ayrılıklar göstermektedir. [Cavalleri, 2004a]

Ayrıca su kısaca IR çalışmalarından elde edilen sonuçla da iki güçlü ve iki zayıf veya kırılmış hidrojen bağı şeklinde asimetrik hidrojen bağları yapılanışına sahiptir denilebilir. [Cavalleri, 2004a]

#### 4.2.2 XAS Tekniği ile Sıvı Su ve Hidrojen Bağları

X ışınları soğurma spektroskopisi (XAS)'nin sıvılar üzerindeki uygulamaları güncelliğini korumaktadır. Deney tekniği incelendiğinde Bölüm 2.1.1'de bahsedildiği gibi X-ışını bölgesindeki dedektörlerde özellikle yüksek vakum gereklidir ve bu durum suyun yüksek buhar basıncıyla bağdaşmaz. Üçüncü

jenerasyon sinkrontron ışık kaynaklarının gelişimiyle ve numune içeren yüksek basınç hücrelerinden ultra yüksek vakumu ayırmak için ultra ince camların (filmler) kullanılmasıyla gelişen deneysel yöntemler bu sorunun aşılmasında yardımcı olmuştur. Bundan başka ambient (oda) koşullarında ölçümler yapılabilmesi imkanı bize sıvı suyun, sulu çözeltilerinin ve ara yüzeylerinin XRS verileri kadar XAS'ta da oksijenin K kenarının incelenmesine olanak tanımıştır [NÄSLUND, 2005a].

Bir başka bir problem de oksijenin yüksek soğurma kesitine sahip olmasıdır. Yani soğurma kenarlarının oluşma olasılığı yüksektir ve bundan dolayı sıvının içine nüfuzu sınırlı olabilir. Örnek olarak özellikle sıvıya, sudaki oksijen gibi soğuran atomların egemen olması gösterilebilir.

XAS yöntemi soğuran atomun bağlanma biçimine ve bölgesel çevresine duyarlı bir yöntem olduğu için sudaki hidrojen bağı ayrıntılı biçimde inceleyebilir.

X-ışını soğurma işlemleri femto saniyeden ( $10^{-15}$  s) daha hızlıdır ve bu nedenle su molekülleri civarındaki sabit bölgesel geometrideki moleküler orbital yapıları da yansıtır.

Bundan başka sulu çözeltilerdeki suyun XAS çalışmaları da iyon hidrasyonunun büyük bir kısmının hidrojen bağı etkilemediğini göstermektedir. Hidrojen bağındaki değişimler sadece su moleküllerinin iyonlara yakın çevresinde olanlarda gözlenir. Birinci hidrasyon küresi içerisindeki su moleküllerinin elektronik yapısının tasarlanması ve protonlanmış farklı türler arasındaki ayırımı yapmak için Floresans kazanımı FY (Flouresans Yield) yöntemi ile elde edilmiş XAS verileri yeterli duyarlılığa sahiptir. Sıvı su içerisindeki su moleküllerinin suyun buz ve gaz fazındaki hallerinden önemli ölçüde farklı bir elektronik yapıya sahip olduğu buradaki verilerden de görülmektedir. Bu yüzden denilebilir ki; XAS hidrojen bağı sıvıların yerel elektronik yapılarını iyice anlamak için çok kullanışlı bir araçtır ve ilk kez su hakkındaki yüksek öneme sahip bilgilerin açığa çıkartılmasında kullanılmıştır. [NÄSLUND, 2005a]

### 4.3 Son Teoriler ve Tartışmalar

#### 4.3.1 Giriş

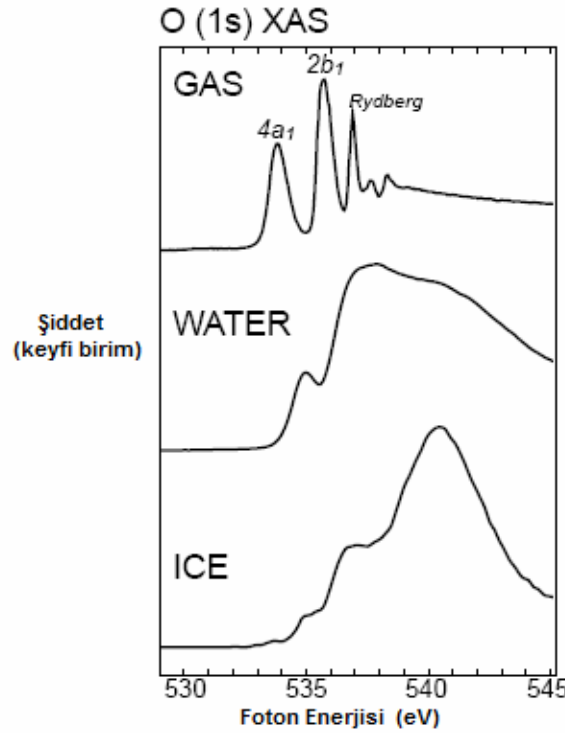
Çekirdek seviyesi (Core-level) spektroskopileri, materyal ve yüzey bilimlerinde oldukça önemlidir. Bu yöntemle yerel işgal edilmiş (XES ile) ve işgal edilmemiş (XAS ile) valans elektronik yapı hakkında doğrudan bilgi elde edilir.

Bir molekül komşu molekülle etkileştiğinde molekülün uzaydaki ilişkili pozisyonuna ve etkileşim tipine bağlı olarak doğası ve kapsamına göre valans boşluklarında değişiklikler oluşabilir. Bundan dolayı bu değişimlerin incelenmesiyle core-level spektroskopileri, sistemin geometrisi hakkında da dolaylı olarak doğru bilgiler verir. Bu olaylar Bölüm 2.1’ de ayrıntılı olarak incelendi. Bu bölüm ise DFT hesaplamaları ve core-level spektroskopilerinden elde edilmiş verilerle H bağlı sıvıların, elektronik ve geometrik yapılarının incelenmesini kapsamaktadır.

#### 4.3.2 Sıvı Su Hakkındaki Tartışmalar, Yeni yorumlar ve Yeni Sonuçlar

Şekil 4-5’de x-ışınları soğurma spektroskopisi ile su, buz ve buhar için Oksijen’in (1s) K kenarından elde edilen spektrumlar gösterilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde her üç yapının birbirinden farklı olduğu şekilden de açıkça görülmektedir.

Gaz fazındaki spektrum oksijenin 1s seviyesinden anti-bağlı (anti bonding) O-H  $4a_1$  ve  $2 b_1$  moleküler orbitallerine, yani daha düşük enerjili seviyelere geçişi (534 ve 536 eV) ile daha yüksek enerjili Rydberg orbitallerine geçişin sonucu meydana gelmektedir [Wernet ve ark, 2004]

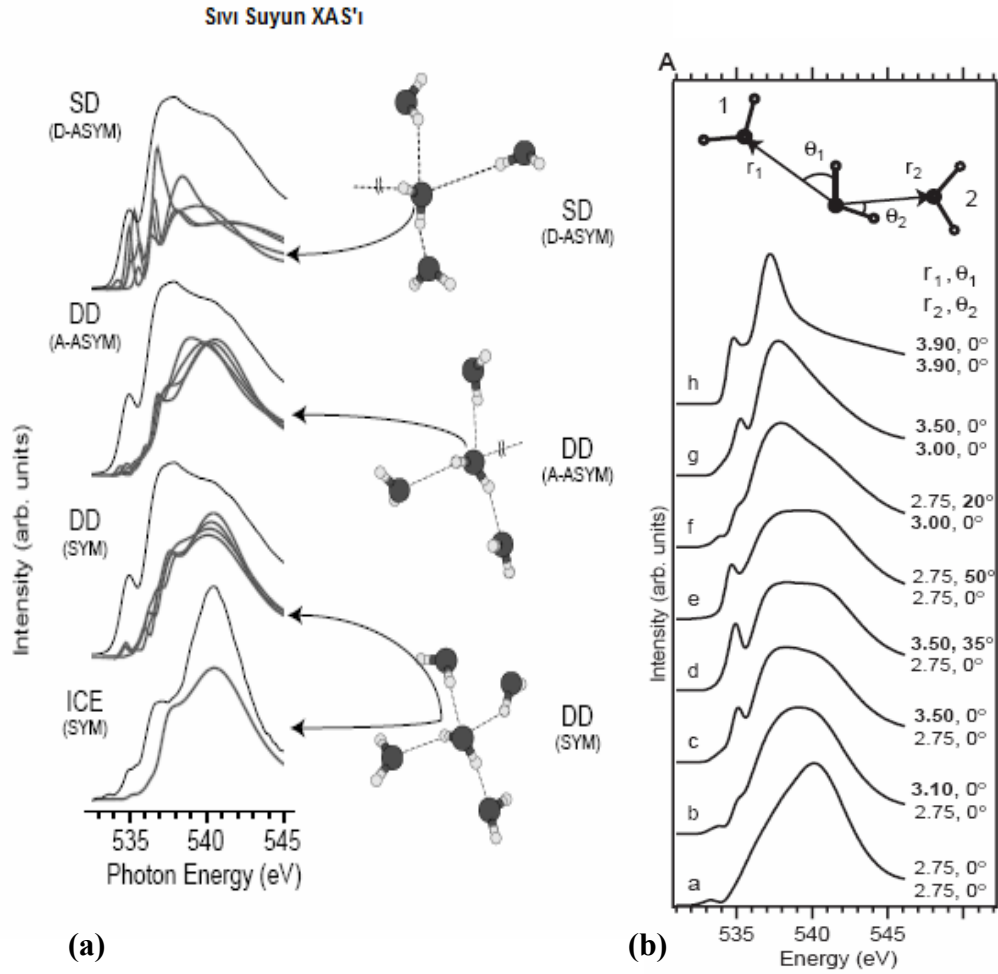


**Şekil 4.5** Gaz, sıvı su ve hacimsel buzun deneysel XAS spektrumu (Doyum etkileri düzeltilmiş ve floresans kazanımı yoluyla elde edilmiştir.) [Wernet ve ark., 2004]

Su yoğunlaştığında spektrumun iletim bandına genişlemesi, onun şeklinin su molekülleri tarafından yerel bir şekilde bulunan H bağı konfigürasyonunun şiddeti ve tipine güçlü bir şekilde bağlı olduğunu göstermektedir [Bowron, 2000].

Buz ve sıvı haldeki suyun spektrumları karşılaştırıldığında; 535 eV'luk ön kenar bölgesinde farklılık gözlenmektedir. İletkenlik bandının alt kısmında hafif bir artma (537 eV) ve çok az belirgin bir artış mevcuttur.

Katı fazdaki soğurma sinyali iyonlaşma enerjisi üzerindeki (continuum) bölgede (~540.5 eV) belirgin maksimum tarafından karakterize edilmiştir. Esnek olmayan X-ışınları saçılma yöntemiyle sıvı su ile buz yapısı kıyaslanmaya çalışılmış olsa da ön kenar bölgesinde yüksek çözünürlük sağlanamamıştır [Cavalleri, 2004a].



**Şekil 4.6 (a)** Buzun hesaplanan XAS spektrumu (44'lü Su Kümesi) ve üç tip HB konfigürasyonu : Tam (SYM,DD), 1 H kenarı kırılmış (SD) ve akseptör HB eksikliği olan (A-ASYM ya da DD) **(b)** en yakın iki komşu molekülün O-O mesafeleri ve H'leri boyunca yaptığı açıları [Wernet ve ark., 2004]

Deneysel çalışmalardan bağımsız olarak, klasik MD (Moleküler Dinamik) simülasyonlarından türetilen, sıvı su yapılanması içerisinde olmasını beklediğimiz H bağı konfigürasyonlarının çeşitli açı ve uzunluklardaki hesaplanmış dört adet spektrumlarıyla (Şekil 4.6'daki birbirine sarılı dört adet eğri) hacimsel buzun XAS spektrumunun kıyasını Şekil 4.6.a'da görmekteyiz. Bu çalışmada elde edilen, yaklaşık 30 su molekülü içeren bir kümenin (cluster) en az bir veya ikinci hidrasyon kabuğunun merkezine yerleştirilmiş su molekülü için spektrum hesaplamalarının sonuçları Şekil 4.6'da gösterilmiştir. [Ojamae, Shavitt, Singer, 1998].

Bir su molekülünün oksijen atomu tarafından yaptığı H bağları akseptör (alıcı) H bağları olarak adlandırılırken, H atomu tarafındaki yaptığı H bağları ise donör (verici) H bağı olarak adlandırılmaktadır. Şekil 4.6'da gösterildiği biçimde literatürde ortak terminoloji için farklı molekül sınıfları özellikle aynı terimlerle belirtilmiştir. Bundan dolayı akseptör taraftaki H bağlarının sayısına bakılmaksızın (akseptör H bağları şeklindeki konfigürasyonlar XAS'dan ayırt edilemez) iki tam O-H koordinasyonu ortak spektral özelliklere (parmak izlerine) sahip moleküller Double Donör (DD) olarak tanımlandı. Spektrumdaki keskin ön-kenar maksimumları tarafından karakterize edilen ve bir donör H bağı eksikliği olan (bir donör H bağı kırılmış) moleküller de Single Donör (SD) türleri olarak sınıflandırıldı. [Myneni, 2002]

Şekil 4.6(b)'de ise bir su molekülünün oksijeninin diğer iki moleküller ile yaptığı H bağı mesafelerini ( $r_1, r_2$ ) ve bunların doğrultusunun hidrojen atomları doğrultusundaki açıların ( $\theta_1, \theta_2$ ) değiştirilmesiyle elde edilen teorik spektrumlar görülmektedir. a eğrisi tetrahedral koordinatlanmış (buz) düzenlenmenin teorik spektrumudur ve 540eV'ta yaptığı maksimum ile ayırt edilebilir. Değişik  $\theta$  ve  $r$ 'ler de elde edilen diğer spektrumlar; Şekil 4.6 (b) de, b'den e'ye kadar olan eğriler H tarafında (donör) sadece bir bozulmuş H bağına sahip iken f, g, h, eğrilerinde 2 donör bağda da bozulmalar oluşmaktadır. a eğrisinden b eğrisine geçtiğimizde bağ uzamalarının 540eV'taki maksimumu yaydığı görülmektedir. Bir donör H bağının bozulmasını daha iyi analiz edebilmek için c'den e'ye doğru bakıldığında 535eV'ta a'daki ön-kenar maksimumunun belirlediğini, ana-kenar maksimumun 537eV'ta doğru geliştiğini ve arka (post)-kenar maksimumun şiddetinin ise zayıfladığı görülmektedir.

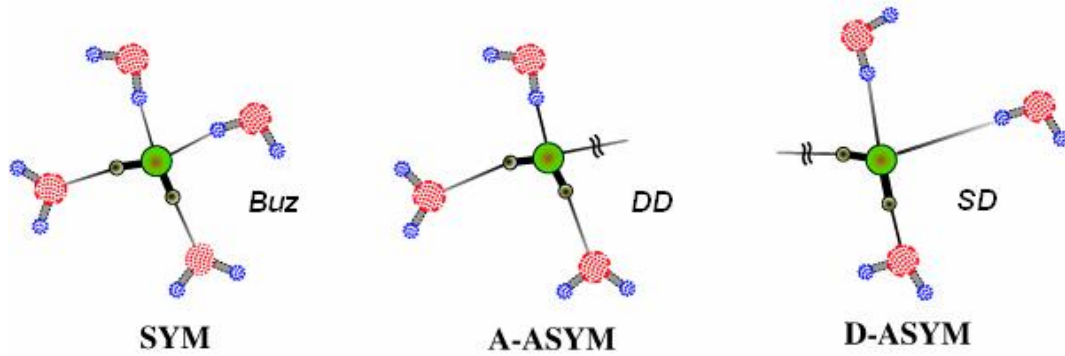
İkinci donör H bağı bozulmasına baktığımızda; f ve g eğrilerinde ön- ve ana-kenar bölgelerinde kayda değer bir değişiklik olmaksızın 540eV'tun yukarısındaki şiddeti azalmaktadır. c ve e eğrilerinde dikkat edilirse; r sabitken  $\theta$  değişken ve  $\theta$  sabitken r değişken durumu için benzer spektrumlar elde edilir.

Şekil 4.6b'de c'den e'ye, g'den h'ye giderken donör H bağı bozulmalarının oksijenin K kenarından alınan XAS spektrumunda ayrı ön-kenar maksimumu ve şiddetli ana kenar maksimumu gözlenmektedir. Bu ön- ve ana-kenar özelliklerini daha önce de buz yüzeyi moleküllerinden alınan spektrumdaki bir kırılmış donör H

bağının da aynı özellikleri göstermesinden yola çıkarak bu bozulmaların aslında tamamen H bağındaki kırılmalar (broken) olduğunu söyleyebiliriz.

Buradaki eğrilerden sıvı sudaki iki tam bozulmamış H bağıyla DD türlerini olmayan ön-kenar maksimumlarıyla (a, b, f eğrileri) XAS spektrumundan ayırt edebilmekteyiz. Bir bozulmamış tam ve bir kırılmış donör H bağıyla tanınan SD türlerini ise, ayrı ön-kenar maksimumları ve şiddetli ana-kenar maksimumlarıyla (c, d, e, h eğrileri) XAS spektrumu içerisinde tanınabilmektedir. İki kırılmış H bağına sahip ND (Non-Donör) türlerini ise sıvı yüzeyindeki ve gaz fazındaki spektrumlara benzer şekilde gösterdiği iki ayrı keskin maksimumuyla (h eğrisi) tespit edilir [Wernet ve ark., 2004].

Literatürde tetrahedral simetrisinin H bağı kırılmalarından dolayı bozulmasını referans olarak Simetrik (SYM) ve Asimetrik (ASYM) isimlendirilmesi de kullanılmaktadır. (Şekil 4.7) Buna göre DD türleri oksijen atomu tarafında kırılma olup olmamasına göre iki türdür. Biri buzdaki gibi tam dörtlü simetriye sahip olan D-SYM iken diğeri oksijen atomu tarafında kırılmış H bağı konfigürasyonu ile A-ASYM (Akseptör asimetrisi) olarak isimlendirilmektedir. Donör H Bağı kırılımı ile simetrisi zaten bozulmuş bulunan SD türlerine ise D-ASYM (Donör asimetrisi) de denilmektedir [Mynei ve ark., 2002].

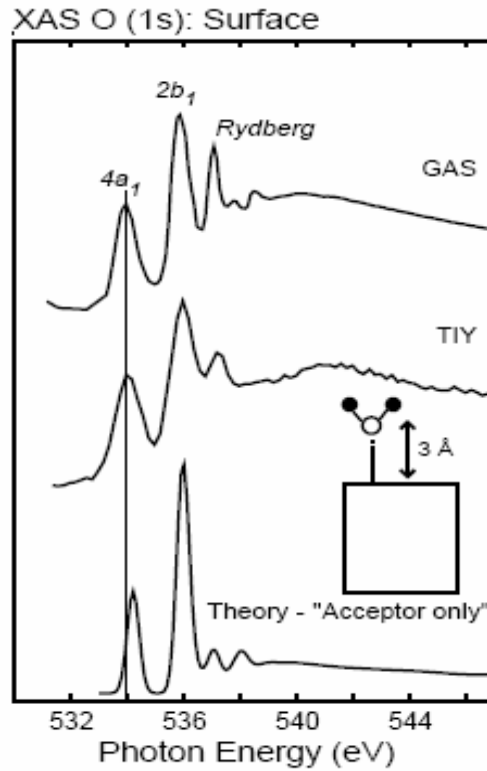


**Şekil 4.7** SD (D-ASYM), DD'in SYM ve A-ASYM türlerinin gösterimi [Myneni ve ark., 2002].

Moleküllerin donör H bağlarının her ikisi birlikte buzdan pek farklı olmayan eksiksiz bir spektrum üretirken, Şekil 4.6'da ki sıvı suyun XAS spektrumlarındaki

keskin pre-edge (ön-kenar) maksimumunun düzensiz O-H bağlarına sahip moleküllerden dolayı oluştuğu saptanmaktadır. Hesaplanan spektrum oksijenin yalnız çift tarafındaki su moleküllerinin düzenlenmesinden çok az bir miktarda (ihmal edilebilir) etkilenebilir [Mynei ve ark., 2002].

Şekil 4.8’de, Single Acceptor moleküllerini tespit edebilmek için  $20\text{ nm}$  çaplı sıvı jetinden elde edilmiş olan TIY (Total-İon-Yield) (spektrumuyla gaz fazındaki suyun XAS spektrumu görülmektedir. (Hesaplamalar 30 adet su molekülü içeren bir küme üzerinde yapılmıştır.) Ayrıca teorik olarak yapılan hesaplamalara su buhar katkılarının eklenmesiyle elde edilen sonuç şekil içinde en altta ki eğriyle temsil edilmektedir [Wilson ve ark., 2002].



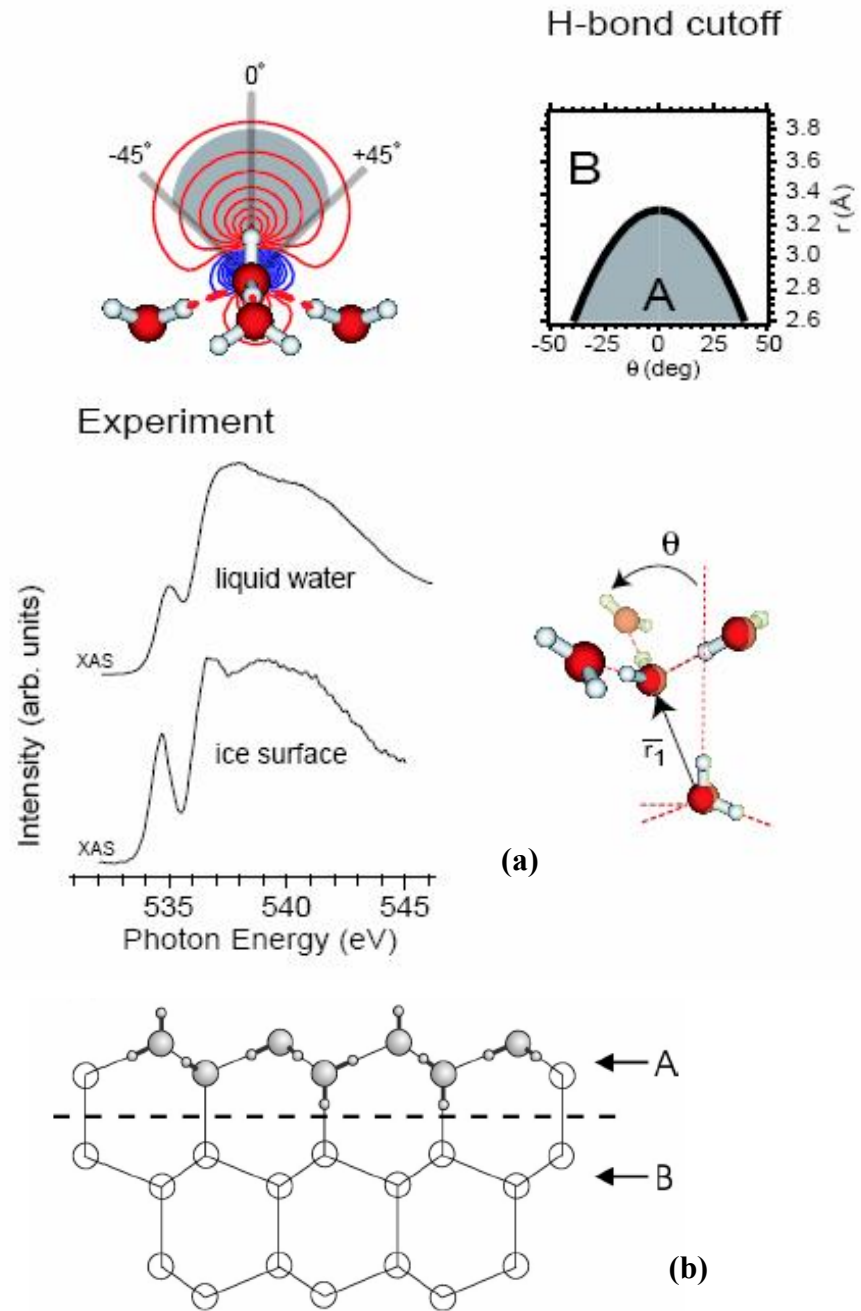
**Şekil 4.8** “Single Acceptor” molekülleri için  $20\text{ nm}$  çaplı sıvı jetinden elde edilmiş olan TIY spektrumu ile gaz fazındaki suyun XAS spektrumunun karşılaştırması. [Wilson ve ark., 2002]

Şekil 4.8 incelendiğinde bu teorik spektrumunda gaz ve sıvı yüzeyi spektrumlarından çok farklı olduğu ortaya çıkmaktadır. Yüzey bölgesi içerisinde ki

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Spektrum) sonuçlarından [Wilson ve ark., 2001] anlaşıldığı gibi spektrum hesaplamaları için sıvı yüzeyi modelleri, su yüzeyine  $3\text{Å}$  O-O mesafesinde konuşlanmış farklı koordinasyon çevrelerindeki su moleküllerinden alınmış kümelerin TIY spektrumunun (541-543 eV)'da ki geniş özelliklerinden (eğrideki bozulmalar, küçük pikler) de sorumlu olduğu tahmin edilen Single Donör konfigürasyonlarının üzerine yapılan ek hesaplamalarla elde edilen daha önce de SFG (Sum Frequency Generation) çalışmaları tarafından ispatlanan su yüzeyinde sallanan iki serbest O-H grubu (Non-Donör, ND) türleriyle daha önce tanınmayan (acceptor-only) tipleri ortaya çıkarılmıştır [Du ve ark., 1993] Son zamanlarda bu bulgular yüzey moleküllerin %19'unun "acceptor-only" olduğunu keşfeden Kuo and Mundy tarafından ortaya konmuş [Kuo and Mundy, 2004] ve sıvı yüzeyi "ab initio" MD simülasyonları ile geniş bir aralıkta bunu doğrulanmıştır. İzole  $\text{H}_2\text{O}$  ve "acceptor-only" türlerinin deneysel spektrumları arasındaki dikkate değer bu kapsamlı benzerliklerinden, XAS'ın H bağlarının düzenlenmesinde oksijen tarafından ziyade hidrojen tarafına olan duyarlılığını da kanıtlamıştır.

Bugüne kadar yapılan klasik simülasyonlar tüm yüzey hakkındaki bu ayrıntıyı ortaya çıkartamamıştır. Bunun nedenin hacimsel fazdaki özellikleri yeniden oluşturmak için, yapılan dört alanlı etkileşime benzetme yapılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sıvı suyun Şekil 4.6'daki XAS spektrumlarının ön-kenarda daha az şiddet vermesiyle, baskın bir ana-kenarıyla ve keskin ön-kenarıyla hacimsel buzun spektrumundan ayrılmakta olduğu daha önce belirtildi. Oysa Şekil 4.8'de görüldüğü gibi buz yüzeyi ve sıvı su birbirine çok benzer XAS spektrumları verir. [MYNENİ, S. ve ark., 2002] Sıvı suyun ve buzun yüzeyinin Şekil 4.8'de gördüğümüz soğurma spektrumlarında ortak karakteristiklerinin gözlemlenmesi, oda koşullarındaki suyun genel yapısal çevresi hakkında çok önemli bilgiler vermektedir. Gerçekte buz yüzeyinin tüm H bağı çevresi hakkında tartışmalar olmasına rağmen, buz ( $I_h$ ) yüzeyinin birinci tabakasındaki moleküllerin büyük oranının sadece bir serbest O-H bağına sahip olması gereği bilim dünyasının ortak fikridir.



**Şekil 4.9 (a)** Oda koşullarındaki sıvı suyun ve buz yüzeyinin (AEY)'in deneysel XAS spektrumu: Sağ üstteki şekil ise HB kırılıma konisinin geometrik yapısıdır **(b)** Buz yüzeyi [Wernet ve ark, 2004]

Sıvı suyun XA spektrumunun hacimsel buzun aksine, buz yüzeyine benzemesi (Şekil 4.9) ve dolayısıyla hacimsel sıvı su içerisindeki moleküllerin buz tabakasının yüzeyi ile karşılaştırılabilir güçlü ve bir kırılmış zayıf bağlı O-H

gruplarıyla (SD) yerel düzenlenme sergilemesi dikkat çekici olan önemli bir sonuçtur.

Suyun XA spektrumundaki H bağlarının uzama ve bozulmalarının etkilerini sistematik bir şekilde göstermek için 11 moleküllü küçük bir küme (cluster) kullanıldı [Wernet ve ark, 2004]. Çalışmaların sonucunda H bağlarının Şekil 4.9'da görülen H bağı kırılma konisi (H-bond cutoff) belirlendi. Bölgeler arası sınırlar, en yakın komşu atom gri bölgenin dışarısındaki siyah hattın ötesinde olduğu zaman ana- ve ön-kenarın kuvvetli bir şekilde meydana gelmesi ile belirlenmiştir. Bu şekilde tanımlanan “hidrojen bağı kırılım konisi” sıvı sudaki ayrı XAS sinyalleri veren üç grup konfigürasyonun sınıflandırılabilmesi için kullanılmaktadır. İki bozulmamış donör H bağı ile DD (Double Donör) türleri (her ikisi de gri bölgenin içerisinde) yok olmuş ön-kenar maksimumuyla ve post-kenar maksimumlarının şiddetlerindeki keskin artışla XAS spektrumundan tespit edilebilir. Ayrıca acceptor-only ara yüzey türleri ile gaz fazının spektrumuna benzer iki ayrı maksimum sunan her ikisi de kırılmış donör H bağlarına sahip ND (Non Donör) türlerinin tespiti ve verdiği şiddeti artan ön- ve ana-kenar maksimumlarının yanında sadece bir O-H bağı koordinasyonunu muhafaza etmesiyle tanınan SD türlerinin belirlenmesi XAS yöntemi ile yapılmaktadır [Wilson ve ark., 2002].

Enerjitik yönden bakılırsa aynı bir moleküllü kümenin MP2 seviyelerinin hesaplamalarından H bağının direnme gücünün gri koninin sınırlarında % 40 oranında azalmakta olduğu ortaya çıkmaktadır.

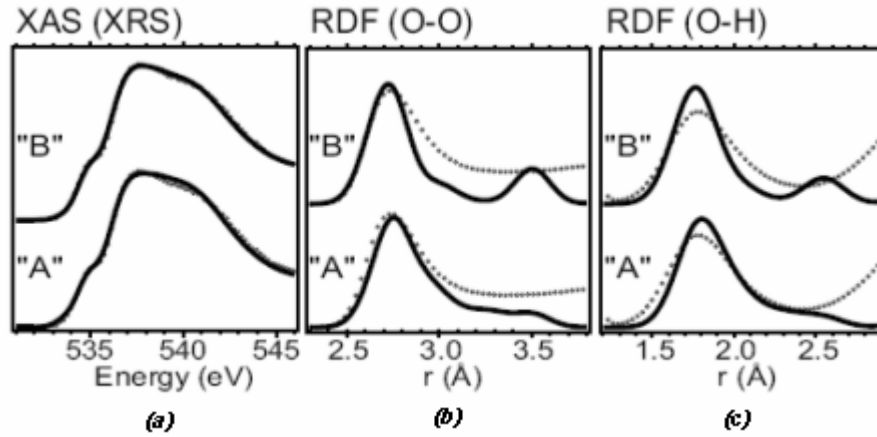
Sıvı suyun ve buz yüzeyinin deneysel spektrumu arasındaki benzerlik, moleküllerin çoğunun SD konfigürasyonuna sahip olması gerektiğine işaret eder. Sıvı suda ki DD, SD, ve ND türlerinin oranlarını tahmin edebilmek için hesaplanan spektrumun toplamıyla deneysel verilerin uyuşmasını amaçlandı. Sonuçlar Çizelge 4.1'de özetlendi. [Cavalleri, 2004b]

**Çizelge 4.1** HB cut-off (kesilimini) tanımını kullanarak ve farklı MD simülasyonlarına uyan 25 C°'de ki ve 90 C° sıvı sudaki (DD,SD,ND) yerel konfigürasyonlarının oranları XA spektra fitting yönteminden elde edilen deneysel değerler 2. sütunda görülmektedir. [Wenet ark,2004]

Tip	Metot			
	Deney+Teo. fit	SPC	MCYL	CPMD
25°C				
DD	15 <sup>+25</sup> <sub>-15</sub>	70	50	79
SD	80 ± 20	27	41	20
ND	5 ± 5	3	9	1
90°C				
DD	10 <sup>+25</sup> <sub>-10</sub>	56	39	63
SD	85 <sup>+15</sup> <sub>-20</sub>	37	47	34
ND	5 ± 5	7	14	3

Çizelge 4.1'de bir sıvı su kümesi içerisindeki olası su türlerinin (DD, SD, ND) bulunma oranları görülmektedir. Sınırlı sayıdaki su molekülünden oluşmuş bir kümenin sıvı suyun deneysel spektrumunun eğilimini ve tüm genel şekillerini üretebilmesine rağmen küme boyutunun sınırlı olmasından kaynaklı belirsizliklerden dolayı hesaplanan spektrumlara tam anlamıyla bir uyuşma beklemek yanlış olur. Çünkü küme sayısını sınırladığımızda ele alınmayan diğer komşu moleküllerin toplam sisteme etkisini ihmal etmiş bulunmaktayız. Bu belirsizlikler Çizelge 4.1'deki birinci sütunda hata oranlarıyla gösterilmiştir. Burada sıcaklığın artmasıyla SD türlerinde yaklaşık % 5'lik bir artma olduğunu görmekteyiz. Bundan sıcaklığın artmasıyla H bağlarının bozulmalarının arttığı sonucunu kesin olarak çıkarabiliriz. [Wenet ve ark.2004].

Bulguların geçerliliği için X-ışını ve Nötron kırınımından elde edilen RDF'in (Radyal Dağılım Fonksiyonu) elverişli bir şekilde tanımlanabilmesi gerekmektedir.



**Şekil 4.10** Model A ve B için hesaplanmış XAS ve RDF'ler, [Soper, 2000]

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi A ve B şeklinde aynı küme dengelerine sahip iki modelin hesaplanmış XAS ve RDF'leri ele alınmıştır. XAS ve RDF'ler 11 su molekülü içeren bir kümenin merkezinde bulunan su moleküllerinden elde edildi. Deneysel RDF'ler ise nötron kırınımı yönteminden elde edildi. [Soper, 2000]

Sonuç olarak XAS datalarındaki ölçümlerle uyumlu bir şekilde sırasıyla %10 DD, %85 SD ve %5 ND oranında hesaplandı [Soper, 2000].

Model A daha çok açısız bir şekilde kırılmış (bükülme, eğilme) H bağlarına ve daha az uzamadan (esnemedi) kaynaklı H bağ kırılımı mevcuttur. Model B' de ise eğilmekten ziyade uzamalar (esnemeler) tarafından kırılmış H bağları hakimdir. Her iki model XRS spektrumundan üretilmiş olmasına rağmen yalnızca A, birinci çözünürlük kabuğu içerisinde RDF eğrisiyle uyuşmaktadır. (Bak. Şekil 4.10.b ve c)

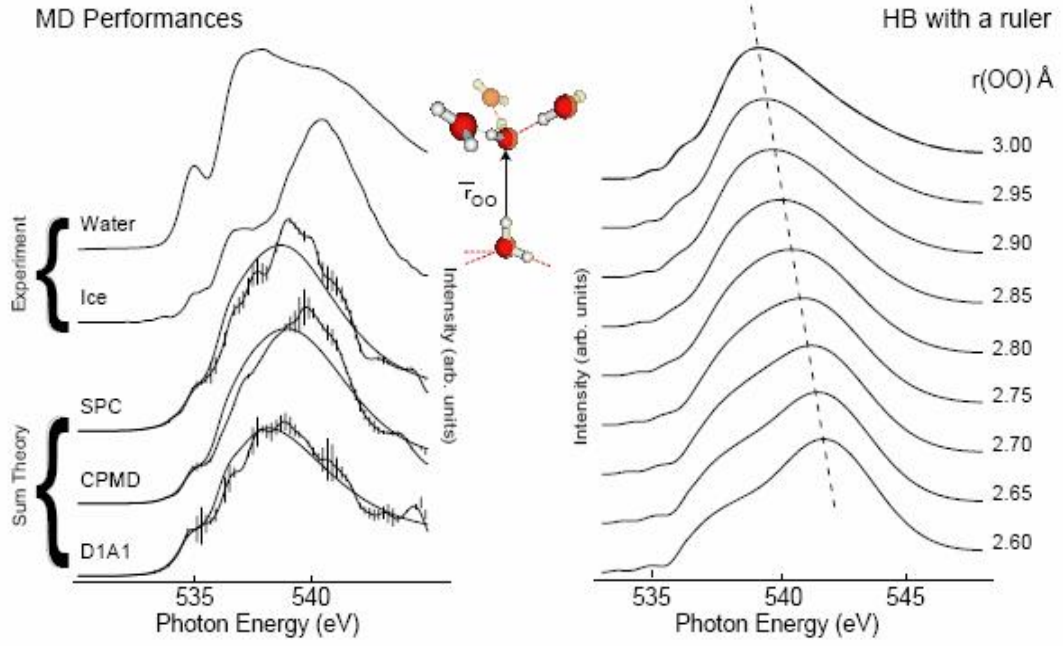
XAS ve kırınım sonuçları karşılaştırıldığında sıvı sudaki bir çok molekülün, iki güçlü ve iki kırılmış yada zayıf H bağı ile (H bağı enerjisi kesilme sınırlarında %40'a düşer) asimetrik hidrojen bağı konfigürasyonunda olduğu görülür [Woutersen ve ark., 1997]. Suda aynı zamanda biri güçlü, diğeri zayıf H bağı olan iki farklı O-H grubunun olduğu bir yerel yapı olması, femto saniyedeki IR çalışmalarından bilinmektedir. Bundan başka enerjilik olarak dört katlı koordinasyonda ortalama bağlardan daha güçlü olduğu bilinen SD konfigürasyonunda H bağlarının bozulmamış olduğu beklenir [Ojamae ve ark, 1994 ; Weinhold, 1998].

Sıvı su modelleri baskın bir şekilde asimetrik H bağı konfigürasyonunda olduğu görülmektedir. Bir güçlü ve bir zayıf HB. Bu durum dolaylı olarak suyun, ve buzun yerel tetrahedral düzenlenmesine yakın düzeni korumakta olmasının yerine önerilen hem klasik, hem de ab. initio potansiyelleriyle yapılan Moleküler Dinamik sonuçlarının aleyhine bir durumdur. Ab initio MD simülasyonları (Moleküler dinamikte kullanılan en modern simülasyon yazılımı) H bağlarının açılma bozulunun betimlemesindeki belirsizlikleri kadar geçerli DFT fonksiyonellerindeki olası Van der Waals gibi non-lokal etkilerin tanımlanmasının eksik olmasından doğan etkileri de hesaba katar [İreta ve ark., 2004].

Şekil 4.10'da klasik (SPC) Moleküler dinamik ve ab initio moleküler dinamik (CPMD, Car-Parinello Molecular Dynamic) hesaplama yöntemlerinden tipik HB konfigürasyonlarının üzerine olan özet spektrumlarını göstermektedir. [Odelius ve ark., 2004] Simülasyon spektrumları 32 moleküllü bir kümeden elde edilir. Aynı hesaplama spektrumundaki hata çubukları deneysel spektrumdan olan standart sapmaları göstermektedir. Sadece biri O, diğeri H deki 2 HB'lı moleküller (DD) D1A1 özet spektrumu için seçilmiştir. Şeklin Sağ tarafında ise 17 su molekülü için donör HB (O-O,  $r(OO)$ ) mesafesi fonksiyonu şeklinde XAS simülasyonunu göstermektedir.

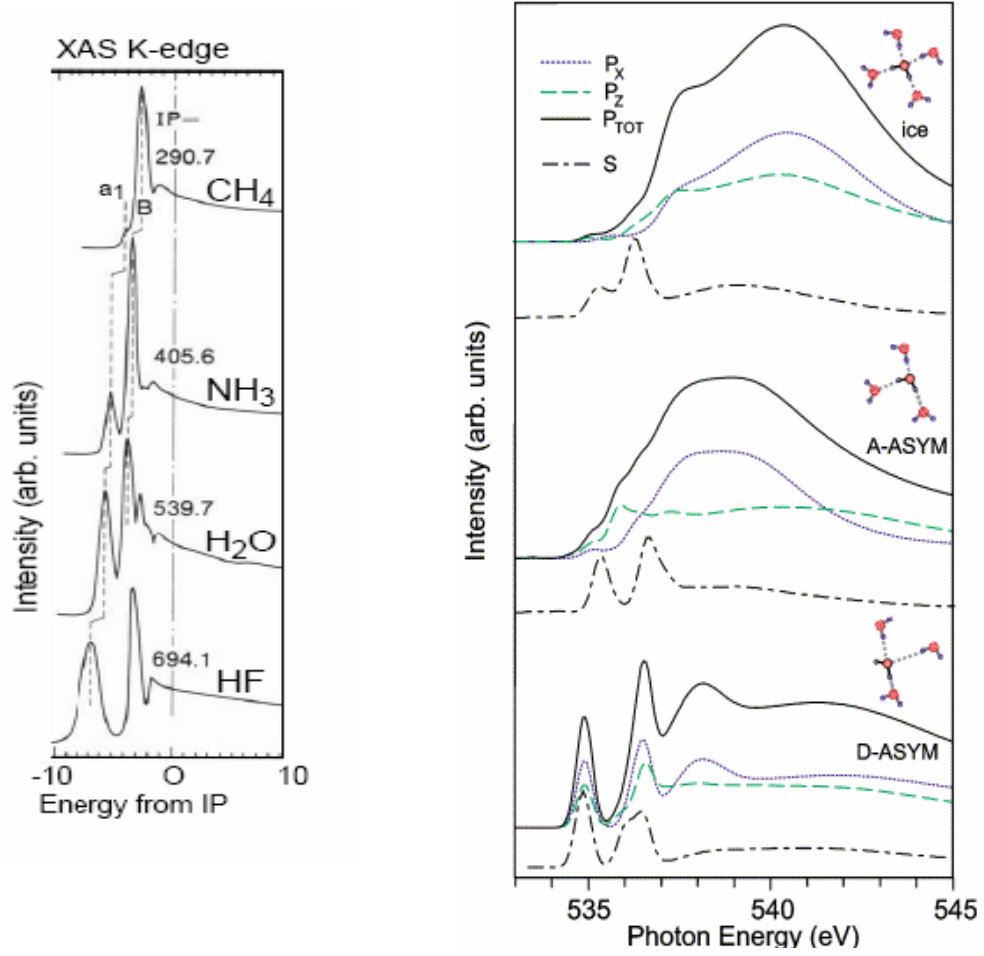
Burada sıvı sudaki DD türlerinin hakim yapısı MD simülasyonlarının önerdiği şekilde sıvı sudan beklediğimiz ana-kenarda baskın bir şiddet ve keskin ön-kenar vermektense hacimsel buza daha yakın XAS spektrumu üretmesi dikkat çekicidir. Bu sonuçlardaki spektrum gerçekte deneylerle iyi uyum göstermektedir fakat 535 eV'ta ki sıvı su spektrumunun keskin ön-kenar şiddetini tam anlamıyla üretmekte başarısızdır.

Bulgular, sıvı su içerisindeki olası yerel konfigürasyonlarını sunan "HB-Koni"si şeklinde yapılan basit tanımının ötesinde ekstra zorlamalı yerler de içerir [Odelius ve ark., 2004].



**Şekil 4.11** Klasik (SPC) MD ve ab initio MD (CPMD) yöntemleriyle tipik HB konfigürasyonlarının üzerine olan özet spektrumları [Odelius ve ark,2004]

DFT hesaplamalarının sağladığı teorik analizler yardımıyla sıvı su ve buz spektrumundaki iletim bandı ön-kenar maksimumuna ek olarak H bağı ağı için faydalı sonuçlar çıkarılabilmektedir. Bu bandın konumu Şekil 4.11 da özetlendiği gibi gerçekte H bağı uzunluğuna oldukça güçlü bir şekilde bağlı olmaktadır.



**Şekil 4.12 (a)** CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O ve HF gibi izoelektronik hidridlerin deneysel spektrumları Sıvı suyun kırılmış donör (SD,D-ASYM) ve akseptör (DD,A-ASYM) türlerinin buzla kıyaslanan hesaplanmış spektrumu. Toplam spektrumun altında p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>, p<sub>z</sub> ve s bileşenlerinin katkıları görülmektedir. [Nordlund, 2004]

Şekil 4.12.a'da CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O ve HF gibi izoelektronik hidridlerin deneysel spektrumları görülmektedir. CH<sub>4</sub>'te ki a<sub>1</sub> işgal edilmemiş en düşük enerjili moleküler orbitali (LUMO), molekülün sadece s karakteri içermesinden kaynaklanan tetrahedral bir simetriye sahiptir. Bundan dolayı metan kırılan simetrisiyle asimetric C-H bağ gerilmesinde çiftli titreşimlerinden yükselen sadece ihmal edilebilir nitelikteki ön-kenar şiddetini göstermektedir. a<sub>1</sub> durumundaki daha büyük p katkıları içeren amonyak ve sudaki gibi simetri merkez atom civarında yarılmaktadır ve a<sub>1</sub> LUMO orbitalinin neredeyse tamamı p karakteri olan lineer HF molekülünün dev

rezonans çizgilerini yok eden ön-kenar bölgesindeki spektral şiddetinin monoton bir şekilde artmasıyla sonuçlanır [Nordlund, 2004].

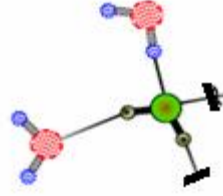
Ayrıca hacimsel buzun XA spektrumundaki ön-kenar bölgesinin yok olması, metanın yapısına benzer bir şekilde her bir O atomu etrafında ki protonların yakın tetrahedral düzenlenmesi ile alakalıdır. Bunun aksine sıvı sudaki tetrahedral simetriden sapma, H bağlarının kırılmasına yada zayıflamasına neden olmaktadır. Ön-kenar piklerinin şiddetlerin artmasıyla, metan ve amonyağın XAS spektrumları arasında benzer değişiklikleri görmeyi beklemekteyiz [Nordlund, 2004].

Şekil 4.12.b'de Sıvı suyun kırılmış donör (SD (D-ASYM)) ve akseptör (DD (A-ASYM)) türlerinin buzla kıyaslanan hesaplanmış spektrumu. Toplam spektrumun altında  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  ve s bileşenlerinin katkıları görülmektedir. p-s izdüşümleriyle farklı HB konfigürasyonlarındaki su moleküllerinin toplam XAS spektrumu değişik teorik simülasyonlarla ayrıştırılabilmektedir ve bundan dolayı suyun farklı durumlardaki moleküler orbitallerinin s-p rehibridizasyonunun doğasını izlenebilmektedir. Özellikle buzdaki tetrahedral düzenlenme hem 2s hem de 2p karakterlerindeki orbitallerinden dolayı bölgesel simetrisinin artmasına neden olur Nordlund, 2004].

Şekil 4.12b'de görüldüğü gibi buz iki donör H bağı ile H atomuna iki akseptör H bağı ile oksijen atomuna bağlı tetrahedral düzenlemedeki dört molekül sistemidir. Hesaplanan spektrum 540.5 eV da geniştir ve 537 ev da.  $p_x$ ,  $p_y$  ve  $p_z$  ye benzer şekilde hafif bir omuz yapmaktadır. 535 eV'da ki küçük titreşim şiddeti serbest su molekülünün  $4a_1$  orbitaline denk düşmektedir. Dikkat edilmesi gerek bir şeyde s bileşenlerinin her üç türün spektrumuna da benzer katkılar verdiğiidir. Oysa özellikle  $p_x$  ve  $p_z$  bileşenleri spektrumdaki farklılaşmalara neden olmaktadır [Nordlund, 2004].

Şekil 4.12.b'den açıkça görüldüğü gibi kırılmış bir H bağıyla D-ASYM (SD) türleri özellikle düşük enerji bölgesinde diğer türlerden çok farklı bir spektrum vermektedir. D-ASYM türündeki kırılmış bir HB, yerel simetrisinin bozulmasını provake eder ve XAS spektrumunda düşük enerji bölgesindeki p katkılarının nedeni olan suyun moleküler orbitallerinin s-p rehibridizasyonuna neden olur. Bu rehibridizasyon sonucunda O-H bağları boyunca yerleşmiş antibağ orbitalleri çoğunlukla H atomuna doğru bir polarize olur ve bundan dolayı XAS spektrumu

özellikle akseptör taraftaki H bağlarındansa donör taraftan bağlanan moleküllerin koordinasyonuna duyarlıdır [Nordlund, 2004].



**Şekil 4.13** Su moleküllerinin 2 HB’li yapısı

Sonuç olarak; H bağlarının bir güçlü ve bir zayıf donör H bağı ile asimetric var oluşu, sıvı suyun spektral analizinin halen geliştirilmeye ihtiyacı olduğunu göstermektedir. Burada söyleyebileceğimiz en önemli kavram; su moleküllerinin çoğunun single donör (SD) olduğu ve bu türlerinde büyük bir oranının Şekil 4.1’de görüldüğü gibi bir kırılmış veya zayıflatılmış donör ve akseptör hidrojen bağıyla iki H bağı konfigürasyona sahip olduğudur. [Naslund, 2004]

**5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER**

Su ile ilgili yeni deneysel teknikler ve teorik araçların suyun hidrojen bağları hakkındaki belirsizliğini çözebilmesi için hızlı dinamik hesaplar ve yüksek çözünürlüklü ekipmanlar gerekir. Gelişen bu tekniklerin ve araçlarının ortaya koyduğu sonuçlar irdelendi. Değişik teorik modellemelerle deneysel verilerin kıyaslanması suretiyle özellikle sıvı haldeki su içinde yer alan hidrojen bağı ve suyun yapısı açıklandı.

Pek çok araştırma sonucu 70 parametrede ve 50'yi aşkın modelde tanımlanamayan dirsekli şekilde bağlı iki hidrojen atomu ve bir oksijen atomu resmi halen açık ve net değildir. Fakat suyun şu anki durumunda araştırmaların iyi noktalara geldiği, gelişen teknikle paralel bir şekilde bunun devam edeceği de aşıkardır. Esneklik, dinamiklik, komplekslik gibi değişik engellere meydan okumak için yeni deneysel teknik ve teorik araçların gelişmesinde özel bir gayret harcanması da gerekmektedir.

Son zamanlarda sıvı suyun XAS ölçümlerinden elde edilen sonuçlar, önceki bilgileri tamamlayıcı nitelikte olduğu gibi yeni teorik çalışmalara da yol göstermektedir. Günümüzde hızla gelişen bilgisayar teknolojisi sudaki anormalliklerin kıyaslanması için oluşturduğu yeni yaklaşımlarla gerçeklerin ortaya çıkmasını mümkün kılabilmektedir.

Su ve sudaki hidrojen bağlarını anlamamız için gereken bilimsel alt yapı günümüzde çok gelişmiştir. Özellikle sıvı suyun yapısının incelenmesinin ne derece zorluklarla dolu olduğunu ayrıca su hakkında bildiğimizi sandığımız bir çok şeyin aslında net olarak anlaşamadığı ve ispatlanamadığı görüldü. Son otuz yıldır hızla gelişen bilgisayar ve deney teknolojilerinin paralelinde eskiden yapılamayan veya verimsiz olan deneylerin günümüzde yapılabilmesi eski bilinen teorik bilgilerin sınanmasına olanak tanıdı. Bu çalışmada deneysel sonuçlara açıklık getirmekte olan önemli bulgulardan bazıları sunulmuştur. Ayrıca su molekülünün sıvı halinin hala araştırmaya ihtiyacı olduğuna ve daha hassas çözünürlüklü, daha verimli deneysel yöntemlerin geliştirilmesi gerektiğine tekrar vurgu yapılmaktadır. Suyun ne denli gizemli özelliklere sahip olduğu burada yinelenmiş olup, su hakkında bilmemiz

gerekenlerin daha da fazla olması gerektiği anlaşılmıştır. Modern gelişmiş teknikler ışığında suyun ve hidrojen bağlarının yapısı kısaca tartışılmış ve elde edilen deneysel sonuçların bilgisayar simülasyonlarıyla sınanması ile oluşturulan teorik modellerden bazıları tanıtılmıştır.

**Aşağıda bazı sonuçlar özetlenmektedir.**

■ Sıvı su içerisinde hacimsel buz örneğindeki gibi 4'lü koordinasyonun olmadığı SD, DD, ND gibi simetrik veya asimetrik koordinasyon türlerinin kombinasyonu şeklinde olması gerektiği deneysel sonuçlarla kıyaslanarak açıklanmıştır. Buna göre 25 C°'de 1 atm basınçtaki sıvı sudaki H bağlarının deneysel spektrumlarla en uyumlu kombinasyon oranı %80 SD, %15 DD ve %5 ND şeklinde 25 C°'de 1 atm basınçta ise %85 SD, %10 DD ve %5 ND olması gerektiği savunulmuştur. Buradan artan sıcaklıkla H bağı bozulmalarının arttığı sonucu çıkarıldı. [Nilsson 2004]

■ Oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta sıvı suda, su molekülleri düzenli deşillerdir ve sürekli hareket halindedirler, bu nedenle her bir molekül yalnızca ortalama diğer 3,4 molekülle hidrojen bağı oluşturduğu söylenmiştir. Diğer taraftan buzda ise her bir su molekülü sabitlenmiştir ve 4 su molekülüyle H bağı yaparak düzgün kristal bir yapı oluşturmaktadır. [Nelson, Cox, David, 2000].

■ Literatürde tetrahedral simetrisinin H bağı kırılmalarından dolayı bozulmasını referans olarak Simetrik (SYM) ve Asimetrik (ASYM) isimlendirilmesi de kullanılmaktadır. Buna göre buzdaki gibi tam dörtlü simetriye sahip olan konfigürasyonlar SYM iken, oksijen atomu tarafında kırılmış H bağı konfigürasyonu ile DD'ler, A-ASYM (Akseptör asimetrisi) olarak da isimlendirilmektedir. Donör H Bağı kırılımı ile simetrisi zaten bozulmuş bulunan SD türlerine ise D-ASYM (Donör asimetrisi) denilmektedir [Mynei ve ark., 2002].

■ Elektron yoğunluğu çoğunlukla elektronegatif olan O atomunun üzerine merkezlendiğinden dolayı özellikle yalnız çift orbitalleri oldukça güçlü moleküller arası dipol moment göstermektedirler ve bu özelliği suyun doğadaki en önemli polar çözücü olmasından sorumludur. [Muller, Hobza, 2000]

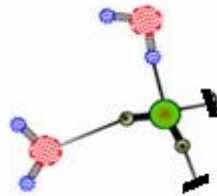
■ IR (infra-red) spektroskopik çalışmaları artan hacimle su kümelerinin içerisindeki O-O hidrojen bağı mesafesinin değişmesini göstermektedir. Bu sonuçlardan kümeleşmeye diğer bir su molekülünün eklenmesi bile H bağına daha güçlü yaptığı ortaya çıkmıştır. Mesela dimer (iki molekülü su kümesi) sudaki O-O mesafesi  $2.95 \text{ \AA}$  iken trimer (üçlü) suda HB uzunluğu kayda değer bir şekilde  $2.85 \text{ \AA}$ 'e azalmaktadır.

■ Çekirdek seviyesi (Core-level) spektroskopileri, materyal ve yüzey bilimlerinde oldukça önemlidir. Bu yöntemle yerel işgal edilmiş (XES) ve işgal edilmemiş (XAS) valans elektronik yapı hakkında doğrudan bilgi elde edilir.

■ Sulu çözeltilerdeki suyun XAS çalışmaları da iyon hidrasyonunun büyük bir kısmının hidrojen bağına etkilemediğini göstermektedir. Hidrojen bağındaki değişimler sadece su moleküllerinin iyonlara yakın çevresinde olanlarda gözlenir

■ Sınırlı sayıdaki su molekülünden alınan spektrumlarda küme boyutunun sınırlı olmasından dolayı hesaplanan spektrumlarda bir takım hatalar olması muhtemeldir. Çünkü küme sayısı sınırladığında ele alınmayan diğer komşu moleküllerin toplam sisteme etkisi ihmal edilmiş bulunmaktadır.

■ Sıvı suyun elektronik yapısının katı, sıvı, ve gaz formlarından elde edilen spektrumlar karşılaştırıldığında; üç formun spektrumlarının birbirinden çok farklı olduğunu anlaşılmaktadır. Sıvı suyun spektrumu daha çok buz yüzeyinden alınan spektrumla uyumaktadır. Buna göre sıvı suyun birinci koordinasyon basamağındaki yapılışı buz yüzeyindeki 2 hidrojen bağına göre çok benzerdir. Bu keşif sıvı sudaki bir çok molekülün, bir donör ve bir akseptör hidrojen bağıyla 2 hidrojen bağına sahip bir görünüşte olmasını önermiştir ve bu durum buzun 4 hidrojen bağı tetrahedral yapısının sıvı suyun yapısına çok benzediği genel görüşüyle ihtilafıdır.



Şekil 5.1 Su moleküllerinin 2 HB'li yapısı

Sonuç olarak; H bağlarının bir güçlü ve bir zayıf veya kırılmış donör H bağı ile asimetrik var oluşu, sıvı suyun spektral analizinin halen geliştirilmeye ihtiyacı olduğunu göstermektedir. [Naslund, 2004]

## KAYNAKLAR

- ASTRAND,P.O., RUUD,K., MİKKELSEN,K.V. and HELGAKE,T.,1998,  
J.Phys.Chem.102,7686.
- BAGUS,P.S.,HERMANN,K. andBAUSCHLİCHER,JR,C.W.,1984,J.Chem.Phys.81,1996.
- BARBIELLİNİ.B.,and SHUKLA,A.,2002,Phys.Rev.B.66,235101.
- BARKER, J.A and WATTS.R.O, 1969, Chem.Phys Lett.3,144.
- BERGMANN, U., WERNET, Ph., GLATZEL, P., CAVALLERİ, M., PETTERSSON, L.  
G. M., NİLSSON, A. and CRAMER, S. P. ,2002, "X-ray Raman spectroscopy at  
the oxygen K edge of water and ice: Implications on local structure  
models" ,*Phys.Rev. B*.66 092107
- BOWRON, D.T.,KRİSCH,M.H.,BARNES,A.J.,FİNNEY,J.L.,KAPROLAT,A. and  
LORENZEN,M.,2000,Phys.Rev.B.62,R9223.
- BRENA,B.,NORDLUND,D.,ODELİUS,M.,OGASAWARA,H.,NİLSSON,A., and  
PETTERSSON,L.G.M.,2004, Phys.Rev.Lett.93,148302.
- HÜFFNER,S., 1996, Photoelectron Spektroskopy, Springer Ser.Sol.Stat.Sci. (Springer-  
Verlag,Berlin)
- CAVALLERİ, M., OGASAWARA, H. , PETTERSSON, L. G. M. and NİLSSON,  
A.,2002,"The interpretation of X-ray absorption spectra of water and ice" *Chem.  
Phys. Lett.* 362 ,363
- CAVALLERİ, M., 2004a, Local Structrue of Hydrogen-Bonded Liquids, Stockholm  
Universty.
- CAVALLERİ, M., ODELİUS, M.,NİLSSON,A.,and PETTERSSON,L.G.M.,2004b, X-  
ray absorption spectra of water within a plane-wave Car-Parrinello moleculer  
dynamics framework, *J.Chem.Phys.*121,Issue 19.
- DANG,L.X.,1998, J.Phys.Chem.B.102,620.
- DU,O., SUPERFINE,R., FREYSZ,E., and SHEN,Y.R., 1993, Phys.Rev.Lett.70,2313.
- FECKO,C.J.,EAVES,J.D.,LOPARO,J.J.,TOKMAKOFF,A.,and GEİSSLER, P.L.,  
2003, Science,301,1698.

GARY, L.M.; DONALD, A.T., 1999, *Inorganic Chemistry*, Prentice-Hall, Inc., St. Olaf College Northfield, Minnesota, 642

GLEBOV, A., GRAHAM, A.P., MENZEL, A., TOENNIES, J.P., and SENET, P., 2000, *J.Chem.Phys.*, 112, 11011.

GHANTY, T.K., STAROVEROV, V.N., KOREN, P.R., and DAVIDSON, E.R., 2000, *J.Am.Chem.Soc.*, 122, 1210.

GORDON, T.HEAD., and HURA, G., 2002, *Chem.Rev.*, 102, 2651.

GUÏLLOT, B., and GUISSANI, Y. 1998, *J.Phys.Chem.*, 108, 10162.

GUÏLLOT, B., 2002, *J.Molec.Liquids.*, 101, 219.

GÜL, Ş., 1998, *Su Kalitesi ve Kimyası, Çukurova Üniv., Adana*, 225

HETENYI, B., DE ANGELIS, F., GIANOZZI, P., and CAR, R., 2004, *J.Chem.Phys.* 120, 8632.

IRETA, J., NEUGEBAUER, J., and SCHEFFLER, M., 2004, *J. Phys Chem. A* 108, 5692.

ISAACS, E.D., SHUKLA, A., PLATZMAN, P.M., HAMANN, D.R., BARBIELLINI, B., and TULK, C.A., 1999a, *Phys.Rev.Lett.*, 83, 4445.

ISAACS, E.D., SHUKLA, A., PLATZMAN, P.M., HAMANN, D.R., BARBIELLINI, B. and TULK, C.A., 1999b, *Phys.Rev.Lett.*, 82, 600.

KASHTANOV, S., AUGUSTSSON, A., LUO, Y., GUO, J.G., SATHE, C., RUBENSSON, J.E., SIEGBAHN, H., NORDGREN, J. and AGREN, H., 2004, *Phys.Rev.B*, 69, 024201.

KORCHOWIEC, J., and UCHIMARU, T., 2000, *J.Chem.Phys.*, 112, 1623.

KUO, L-F. W., and MUND, C.J., 2004, *Science* 303, 658.

LAASONEN, K., SPRİK, M., PARRINELLO, M and CAR, R., 1993, *J.Chem.Phys.*, 99, 9080.

LIE, G.C., and CLEMENTI, E., 1986, *Phys.Rev.A*, 33, 2679.

LOBAUGH, J., and VOTH, G.A., 1997, *J.Chem.Phys.* 106, 2004.

LUDWIG, R., 2001, *Angew.Chem.Int., Ed.*, 40, 1808.

MARGARITONDO, G., 1988, *Introduction to Synchrotron Radiation*, Oxford university press, New York, 280

MULLER-DETHLEFS, K., and HOBZA, P., 2000, *Chem.Rev.* 100, 143.

MODING, K., PFROMMER, B.G., and HALLE, B., 2003, *Phys.Rev.Lett.* 90, 075502.

- MYNENI, S., NASLAUND, L. A., CAVALLERI, M., OJAMAE, L., OGASAWARA, H., PELM  
 ENSCHIKOV, A., VATERLEIN, P., HESKE, C., PETTERSSON, L. G. M., and  
 NILSSON, A., 2002, Spectroscopic probing of local hydrogen bonding structures  
 in liquid water, *J. Phys. Cond. Matt.* 14, L213.
- NÄSLUND, L. Å., CAVALLERI, M., OGASAWARA, H., NILSSON, A., PETTERSSON,  
 L. G. M., WERNET, P., EDWARDS, D. C., SANDSTRÖM, M. and MYNENI, S.,  
 2003, "Direct evidence of orbital mixing between water and solvated transition  
 metal ions: An oxygen 1s XAS and DFT study of aqueous systems", *J. Phys. Chem.*  
*A* 107 6869.
- NÄSLUND, L. Å., 2004, Probing Unoccupied Electronic States In Aqueous Solutions,  
 Stockholm University, Sweden
- NÄSLUND, L. Å., LUNING, J., OGASAWARA, H., UFUKTEPE, Y., WERNET, Ph.,  
 BERGMANN, U., PETTERSSON, L. G. M. and NILSSON, A., 2005a, "X-ray  
 Absorption Spectroscopy Measurements of Liquid Water", *J. Phys. Chem. A* in  
 press.
- NÄSLUND, L. Å., EDWARDS, D. C., BERGMANN, P. W. U., OGASAWARA, H.,  
 PETTERSSON, L. G. M., MYNENI, S. and NILSSON, A., 2005b, X-ray absorption  
 spectroscopy study of the hydrogen bond network in the bulk water of aqueous  
 solutions, *Journal Of Chemical Physics*, 123 (15): Art. No. 154503 , p5995 -6002
- NELSON, D. L., COX, M. M., DAVID, L., 2000, *Lehninger principles of biochemistry* ,  
 Newyork, 1152p.
- NILSSON, A. and PETTERSSON, L. G. M., 2004, *Surf. Sci. Reports* 55, 49.
- NORDLUND, D., 2004, *Core Level Spectroscopy of Water and Ice*, Stockholm Univ.,  
 Sweden
- O DELIUS, M., CAVALLERI, M., NILSSON, A., and PETTERSSON, L. G. M., 2004, Modeling  
 the x-ray absorption spectrum of liquid water by molecular dynamics  
 simulations, Submitted to , *J. Chem. Phys.*
- OJAMAE, L., and HERMANSSON, K., 1994, *J. Phys. Chem.*, 98, 4271.
- OJAMAE, L., SHAVITT, I., and SINGER, S., 1998, *J. Chem. Phys.* 109, 5547.

- PETTERSSON L. G. M., NILSSON, A., MYNENI, S., LUO, Y., NYBERG, M.,  
CAVALLERÌ, M., OJAMÄE, L., NÄSLUND, L., OGASAWARA, H., ODELIUS,  
M. and PELMENSCHIKOV, A.G., 2001, " Electronic Structure Effects from  
Hydrogen Bonding in the Liquid Phase and in Chemisorption: an Integrated Theory  
and Experimental Effort, *J.Synch.Rad.* 140, 131.
- PRATT, L.R., 2002, Introduction water, *Chem.Rev.* 102, 2625.
- RAHMAN, A and STILLINGER, F.II., 1971, *Chem.Phys.* 55, 3336.
- REED, A.E., CURTISS, L.A., and WEINHOLD, F., 1988, *Chem.Rev.* 88, 899.
- REHR, J.J., and ALBERS, R.C., 2000, *Rev.Mod.Phys.* 72, No.3, 621-654.
- ROOT, J.H., EGELSTAFF, P.A., and HÏME, A., 1986, *Chem.Phys.*, 109, 5164.
- SILVESTRELLI, P.L., and PARRINELLO, M., 1999a, *J.Chem.Phys.*, 111, 3572.
- SILVESTRELLI, P.L., and PARRINELLO, M., 1999b, *Phys.Rev.Lett.* 82, 3308.
- SINGH, U.C., and KOLMANN, P.A., 1985, *J.Chem.Phys.* 83, 4033.
- SKOOG, D.A; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A., 1992, *Principles of Instrumental Analysis*,  
Saunders Golden Sunburst Series, Philadelphia, 849
- SOPER, A.K., 2000, *Chem.Phys.* 258, 121.
- STENGER, J., MADSEN, D., HAMM, P., NÏBBERING, E.T.J., and ELSAESSER, 2001, *Phys.*  
*Rev.Lett.* 87, 027401.
- STÖHR, J., SETTE, F., and JOHNSON, A.L., 1984, *Phys.Rev.Lett.* 53, 1684.
- STÖHR, J., 1992, *NEXAFS Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin)
- TAILLEFUMIER, M., CABARET, D., FLANK, A.M., and MAURÌ, F., 2002,  
*Phys.Rev.B.* 66, 195107.
- TOMBERLÌ, B., BENMORE, C.J., EGELSTAFF, P.A., NEUEFEIND, J., and HONKIMAKI,  
V., 2000, *J.Phys.Cond.Matt.*, 12, 2597.
- WEINHOLD, F., 1998, *J. Chem. Phys.* 109, 373.
- WERNET, Ph., NORDLUND, D., BERGMANN, U., OGASAWARA, H., CAVALLERÌ,  
M., NÄSLUND, L.Å., HIRSCH, T. K., OJAMÄE, L., GLATZEL, P., ODELIUS,  
M., PETTERSSON, L.G.M. and NILSSON, A., 2004, " The structure of the first  
coordination shell in liquid water" , *Science.* 304, 995.

WILSON, K. R., RUDE, B. S., CATALANO, T., SCHALLER, R. D., TOBIN, J. G., CO, D. T., and SAYKALLY, R. J., 2001, *J. Phys. Chem. B.* 105, 3346.

WILSON, K. R., CAVALLERÌ, M., RUDE, B. S., SCHALLER, R. D., NILSSON, A. PETERSSON, L. G. M., GOLDMAN, N. T., CATALANO, J., BOZEK, D. and SAYKALLY, R. J., 2002, "Characterization of the Hydrogen Bond Acceptor Molecules at the Water Surface using Near-Edge X-ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy and Density Functional Theory" *J. Phys. Condens. Matter.* 14, 221

WOUTERSEN, S., EMMERICH, U., and BAKKER, H. J., 1997, *Science.* 278, 658.

## ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Erzurum'un İspir ilçesinde Kaçkar dağlarının eteklerinde bir köy olan Aksu da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antalya'da tamandıktan sonra 1998-2002 yılları arasında Akdeniz Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü Birincilikle tamamladı. Lisans dönemi boyunca Türk Eğitim Vakfı (TEV) bursiyeri olarak ödülleri aldı. Bir süre özel sektörde matematik ve fizik öğretmenliği yaptı. 2003-2004 yılında Çukurova Üniversitesi Yabancı Diller Merkezinde İngilizce eğitimini aldı ve birincilikle hazırlık eğitimini tamamladı. 2004 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Yüksek Lisans eğitime başladı. Yüksek Lisans ders aşamasını 3.85 yüksek ortalamayla bitirdi. 2003 yılı kasım ayında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde uzmanlık sınavını kazanarak aynı bölümde göreve başladı ve halen aynı bölümde görevini sürdürmektedir.

İyi derecede bilgisayar, İngilizce ve tarih bilmektedir.