

ERİME VE DONMA NOKTALARI AYNI OLMAYINCA...

Atomik kümeler, donma ve erime olaylarını açıklayan anahtarlar sunuyor. Birkaç taneden birkaç yüz taneye kadar giden atom ya da molekülden oluşan kümeler, katı ve sıvı olarak bir arada bulunabilirler.

Stephen BERRY

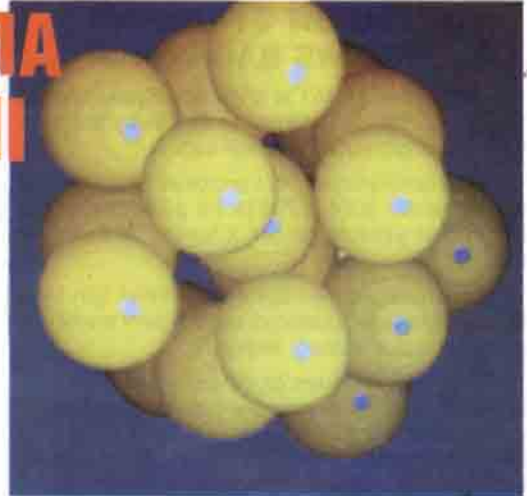
ATOM VE MOLEKÜL KÜMELERİ

Hemen hemen her katının bir erime noktası, hemen hemen her sıvının da bir donma noktası vardır. Farklı incelemeler, bu iki noktanın aynı olduğunu göstermektedir: Buz 0°C 'de erir (buzun, kararlı bir katı olarak kalabildiği en yüksek sıcaklık); buna karşılık, su, 0°C 'de donar (suyun, kararlı bir sıvı olarak kalabildiği en düşük sıcaklık).

Ancak, bu görünüm bazen aldatıcıdır. Atom ve moleküllerin küçük kümeleri, erime ve donma noktaları ile ilgili yeni anahtarlar sunmaktadır; böylece, erime ve donma noktalarının aynı olmadığı anlaşılmaktadır. Sayıları, dört beş taneden 100 ya da 200'e kadar giden atom ya da molekül toplulukları, geniş bir sıcaklık aralığında, katı ve sıvı olarak bir arada bulunabilmektedir; ayrıca, bu toplulukların erime ve donma noktaları da birbirlerinden iyice farklı olabilmektedir.

Bu kümelerin şu özellikleri, araştırmacılara, erime ve donma noktalarındaki gizleri ortaya çıkarma olanağı vermektedir: Bu kümeler, tek tek moleküllerin her birinden büyük; ama sonsuz sayıda gibi düşünülebilecek kadar çok atomdan oluşmuş, gözlediğimiz **toplu maddeden** ise küçüktür. Böylece, her ikisinin de özelliklerini sergilerler. Orta büyüklükte oldukları için, kendilerini oluşturan atom ve moleküller türünden, hemen hemen tüm ayrıntıları ile incelenebilirler; buna karşılık, toplu maddenin de bazı özelliklerini gösterirler.

Gelecekte, atomik kümeler, yeni madde türleri yapmanın ve yeni kimyasal tepkime türleri oluşturanın olanaklarını bile sağlayabileceklerdir. Kümeler, farklı birçok kararlı biçimde, örneğin, 55-atomlu ikosaedron (yirmiyüzlü) ya da 60-atomlu "futbol topu" biçimlerinde bulunabileceklerinden, şimdiki bildiklerimize benzemeyen katılar oluşturmak üzere yoğunlaştırılabileceklerdir. Malzeme bilimcileri ise, atomik ya da moleküler kümelerle, istenen belirli mikroelektronik, mekanik ya da katalitik özellikleri olan malzemeler yapılabileceğini umuyorlar.

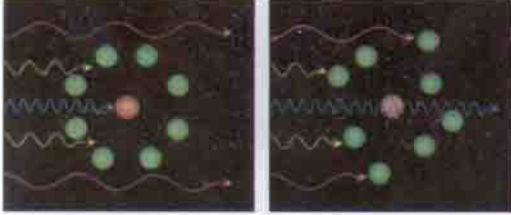


Üstteki bilgisayar görüntüsü, 19 argon atomundan oluşmuş bir KÜME'nin katı durumunu (solid state); alttaki ise, aynı kümenin bir sıvı durumunu (liquid state) gösteriyor. Katı durumdaki kümelerin küçük, sert titreşimler yapabilmelerine karşılık, sıvı kümeler, belirli geometrik yapıları olmadığından, kendiliklerinden rahatça yeniden düzenlenebilirler.

KÜMELERİN YAPISI

Atomik kuramın genellikle benimsendiği, 19.yy'ın başlarında yaşayan İngiliz bilim adamı John Dalton'un zamanından beri, maddenin davranışı ile ilgili incelemeler ikiye bölünmüştü. İndirgemeciler, tek tek atom ve moleküllerin özellikleri üzerinde duruyorlardı. Bu eğilim, 1930'larda, çekirdek fiziğine ve sonra da parçacık fiziğine yöneldi. Öbür araştırmacılar ise, toplu maddeyi inceliyorlar; atom ve moleküllerin büyük topluluklarının özelliklerini araştırıyorlardı. İşte

Bilim adamları, kümelere gömülen GÖSTERGE ATOMLAR ya da MOLEKÜLLERLE, katı ve sıvı kümeleri birbirlerinden ayırt edebilirler. Yandaki şekilde, bir sodyum atomu, GÖSTERGE olarak, 54 atomlu bir argon kümesine gömülmüştür. Gösterge atom ya da molekül, kümenin katı (alt solda) ya da sıvı (alt sağda) olmasına bağlı olarak, farklı dalgaboylarında ışınım yayar.



kümeler, bu iki araştırma alanı arasında bir köprü oluşturmaktadır. Bu yeni araştırma alanının ilerlemesi ise, ancak 1970'lerin başlarından beri kurulmaya başlanan deneysel ve kuramsal tekniklerin gelişmesine bağlıdır.

Belirli bileşimleri ve çoğu zaman da belirli yapıları olan moleküllerden farklı olarak, kümeler, moleküller kadar kısıtlanmış değildir. Örneğin, bir silikon atomları kümesi, 3 ya da 10 veya 100 atomdan oluşabilir. Ayrıca, çoğu küme, biri öbüründen daha kararlı olan, çeşitli kararlı yapılar gösterebilir.

Kümelerin toplu maddeden başka bir farkı ise, yüzeyde yer alan atom ya da molekül sayıları ile ilgilidir. Toplu maddede, tüm atomların yalnızca küçük bir kesir yüzeyde bulunurken, kümelerde, bu kesir oldukça büyük olabilir. Örneğin, 55 argon atomundan oluşan bir kümede, en az 42 atom yüzeyde yer alır.

POTANSİYEL KUYUSU

Kümelerdeki farklı erime ve donma noktalarının kuramsal temelinde, çeşitli kavramlar vardır; bu kavramların başında, **potansiyel kuyusu** gelir. Bu düşünce, yerçekimi ile ilgili günlük deneyimlerimizin genelleştirilmesinden çıkmıştır. Tepeleri ve vadileri ile, Dünya'yı düşünelim. Bir vadinin dibi (kuyu), kütleli her cisim için, yerçekim kuvveti nedeni ile, en düşük potansiyel enerji noktasıdır. Dipteki bir top, hep orada kalır. Yerçekim kuvveti, herhangi bir cismi, onun potansiyel enerjisini düşürecek doğrultuda çeker.

Tam denge konumundaki bir molekül ya da bir kümenin de, bir potansiyel kuyusunun dibinde bulunduğu düşünülebilir. Yalnız bu kez, potansiyel enerjiyi düşürmeye çalışan kuvvet, kütleçekim kuvveti değil, elektriksel itme ya da çekme kuvvetidir. Atomu oluşturan elektronlarla protonlar arasında, elektriksel çekme; elektronlarla elektronlar ya da protonlarla protonlar arasında ise, elektriksel itme kuvvetleri vardır. Bu itme ve çekme kuvvetleri, ortaklaşa etkileriyle, atomların çaplarını belirlerler: Bu çap-



lar, atomların birbirleri ile "çarpmışma" uzaklıklarıdır. Atomlar, bilyeler gibi sert küreler değildir; yumuşak küreler gibi çarpışırlar.

Bir bağ kurmak üzere etkileşen iki atomun potansiyel kuyusu şöyledir: Atomlar birbirlerinden çok uzaktayken potansiyel enerji sabit bir değerdedir; atomlar birbirlerine yaklaşırken, elektron-proton çekim kuvvetleri yüzünden potansiyel enerji azalır. Sonunda atomlar çarpıştıkları zaman ise, potansiyel enerjinin birdenbire yükselen bir değeri vardır. Potansiyel kuyusu kavramını, karşılıklı etkileşen üç ya da daha çok atomdan oluşan bir sisteme genelleştirmek kolay gibi görünse de, boyut sayısı çok fazla olacağından, böyle bir kuyuyu çizmek zordur. Başka bir deyişle, üç-boyutlu bir model bile yapılırsa, kuyu, kâğıt üzerinde gösterilmesi gereken pek çok bağımsız değişkene bağlı olacaktır. Yine de, potansiyel kuyusu kavramını kullanan dil ve resimleme, moleküllerin ve birçok atomdan oluşan kümelerin davranışını düşünmek ve anlatmak için yararlıdır.

KUANTUM MEKANİKSEL ANLATIM

Buraya kadar, kümeleri, klâsik mekaniğin anlatımıyla tanıttık. Oysa gerçek dünya, kuantum mekaniği ile daha iyi anlatılabilir. Bu yeni anlatımdaki en büyük değişiklik, bir kümenin mümkün enerjilerinin kuantumlu olması, enerjinin herhangi bir değeri değil, yalnız belirli değerleri alabilmesidir. Klâsik mekanik anlatımında, bir kümenin enerjisi kendi potansiyel kuyusundaki her değeri alabilir. Kuantum mekaniği anlatımında ise, bir kümenin enerjisi, kesikli bir düzeyler takımına kısıtlanmıştır. Enerji düzeyleri, düzgün olmayan bir el merdivenine benzer.

Bu merdivenin düzgün olmayan basamakları (kuantumlu enerji düzeyleri), kümelerin erime ve donma noktalarının farklı olmasında önemli bir rol oynar: Derin ve dik bir potansiyel kuyusundaki adım-



Farklı sabit enerjilerdeki 13-atomlu argon kümesinin ortalama sıcaklığının zaman içindeki gelişiminin, BİLGİSAYAR BENZETİMİ, sıvı ve katı kümelerin bir arada bulunabildiğini gösteriyor. Küme, düşük enerjilerde, katı-gibidir (solda); yüksek enerjilerde, sıvı-gibidir (ortada); orta enerjilerde ise, hem katı-gibi, hem sıvı-gibi (sağda) davranır. Kümenin sıcaklığı, onun kinetik enerjisi ile doğru orantılıdır. Şekildeki her nokta, 5×10^{-12} saniyeyi göstermektedir.

ların geniş aralıklı olmasına karşılık, yaygın bir potansiyel kuyusundakiler birbirlerine yakındır. Bir kümenin merkezindeki kuyular, derin ve dik; sıfır kuyularındakiler, yaygındır. Böylece, düşük enerji düzeyleri geniş aralıklı, yüksek enerji düzeyleri ise sıkışiktır.

Derin kuyulara, katı kümelerde rastlanır. Katı kümelerin titreşimleri serttir; yalnızca, toplardan ve çubuklardan yapılmış oyuncaklar gibi dönebilirler. Oysa, sıvı kümelerde esnek, dalgalanan ovalar görülür. Sıvı kümelerin belirli bir geometrik biçimleri yoktur; dolayısıyla, kolayca yeniden düzenlenebilirler. Katı kümelerin enerji düzeyleri oldukça geniş aralıklıdır; sıvı kümelerinkiler ise, sıkışiktır. Farklı erime ve donma sıcaklıklarının nedeni, potansiyel kuyularındaki derin ve dar vadilerin, dalgalanan yaygın ovalardan, geçişsiz olarak ayrılmış olmasıdır.

SERBEST ENERJİ

Farklı erime ve donma noktalarını açıklamak için bir de **serbest enerji kavramı gerekir. Serbest enerji, sistemin enerjisi, eksi onun sıcaklığı ile entropisinin (rastgeleliliğinin) çarpımı olarak tanımlanmıştır.** Bir kümenin doğal davranışı, serbest enerjisini küçültecek biçimde, kendini yeniden düzenlemeye çalışmaktır; bunu, ya enerjisini küçülterek, ya entropisini büyütür, ya da her iki yoldan yapar. **Madde, düşük enerjiye ve yüksek entropiye doğru eğilim gösterir.** Serbest enerji, enerji ve entropi arasındaki rekabetin bir göstergesi gibidir.

Şimdi, içindeki tüm kümelerin katı halde olması için, yeterince düşük bir sıcaklıkta tutulan kümelerden oluşmuş bir **istatistik topluluk** düşünelim. Böyle bir sıcaklıkta, her bir kümenin entropisi düşüktür; çünkü enerji düzeyleri birbirlerinden olabildiğince uzaktır ve yalnızca az sayıda düzey doludur. Bu durumda, her bir kümenin serbest enerjisi bir minimum değerdedir.

Böyleyken, sıcaklığın biraz arttığını varsayalım. Her küme, daha yüksek enerji düzeylerine geçer ve böylece entropisi de artar (entropisinin artması, potansiyel olarak serbest enerjinin azalmasına neden olur); ancak sıcaklık artışı az olduğundan kümeler yine de katı fazda kalırlar; yalnız dolu enerji düzeylerinin sayısı artmıştır. Sıcaklık daha da artarsa, her küme daha yüksek enerji düzeylerine çıkarak, sıvı faza geçer; sıvı fazın enerji düzeyleri, enerji arttıkça birbirlerine daha çok yaklaşır. Böylece, tek bir kümenin rastgeleliliği iyice artar. Entropideki bu artış, sıvı faz düzeylerine ulaşmak için gereken enerjiyi karşılamaya yetecek olandan fazladır. Bu nedenle, sıvı fazdaki kümelerin serbest enerjisinde bir minimum oluşur.

Bu koşullarda, bazı şaşırtıcı sonuçlar doğar. Katı fazdaki kümelerin serbest enerjisindeki minimum da varlığını sürdürür. Sonuç olarak, serbest enerjide iki minimum bulunduğundan, katı ve sıvı kümelerin ikisi de bir arada bulunabilir.

Sıcaklık artmaya devam ederse, enerji-entropi dengesi sıvı kümelere doğru kayar ve katı fazdaki serbest enerji minimumu önemini yitirir. Yeterince yüksek sıcaklıklarda, bu minimum tümüyle kaybolur; yalnızca, sıvı fazdaki minimum kalır. Enerji-entropi dengesi de, tümüyle sıvı kümelere geçer. Böylece, yalnız sıvı kümeler var olabilir.

Sonuç olarak, enerji düzeyleri yoğunluğu ve enerji-entropi etkileşmesi nedeniyle, bir kümenin farklı erime ve donma noktaları bulunabilir: Donma noktasının altında, yalnız katı faz kararlıdır; erime noktasının üstünde de, yalnız sıvı faz kararlıdır. Donma ve erime noktaları arasındaki sonlu sıcaklık aralığında ise, iki faz da kararlıdır. Böylece, erime ve donma noktaları birbirlerinden ayrılmıştır.

Erime ve donma noktalarının farklı olması, görünür bir paradokstur; çünkü günlük deneyimlere göre, bu iki sıcaklık aynıdır. İşte kümeler, ara boyutlarda olmalarına eşlik eden özellikleriyle, bu görünür çelişkiyi ortadan kaldırırlar. Küçük bir sistemin (10, 100 ya da en fazla 10 000 kadar atom ya da molekülden oluşan) davranışı, büyük bir sistemin (trilyon kadar atom ya da molekülden oluşan) davranışından çok farklıdır. 10 ya da 20 atom ya da molekülük küçük bir kümenin katı ve sıvı fazlarının birkaç derecelik bir sıcaklık aralığı ile ayrılmış olmaları beklenirken, bir milyon atom ya da molekülük bir "süperküme" için, katı ve sıvı fazların ayrıldığı sıcaklık aralığının, binde biri dereceden küçük olacağı öngörülmektedir. Toplu maddede ise, erime ve donma noktaları o kadar yakındır ki, birbirlerinden ayırtılmak olanaksızdır. Bu nedenle, bu iki noktanın aynı olduğu kabul edilir.

KÜMELERLE İLGİLİ DENEYSEL OLANAKLAR

Kümeler, laboratuvarında iki yoldan elde edilebilir: 1) Yapıtaşı olan atom ya da moleküllerin buharından, yapıtaşlarını bir araya toplamakla; 2) Kümeyi toplu maddeden ayırmakla.

Katı kümeler, bir düzenlenişten öbürüne, ancak yeterli enerjileri varsa, geçebilirler. Sıvı kümeler ise, bir düzenlenişten öbürüne (bir vadiden, bir başkasına) kolayca geçebilirler. Bu yüzden, katı kümeler, buldukları herhangi bir geometrik düzenlenişte, çok sayıda ($10^6 - 10^{10}$) titreşim yaparlarken, sıvı kü-

meler, az sayıda (10 - 1 000) titreşim yapabilirler; sonra başka bir düzenlenişe geçerler. Bu farklılıklar, katı kümelerin, sert; sıvı kümelerin ise, yumuşak olmalarından gelir.

Katı ve sıvı kümeleri görebilmek için, kümeler, bu durumlarında yeterince uzun kalmalıdır. Katı ve sıvı kümeleri tanımak için, bu kümelerin içine, kendi atom ve moleküllerinden farklı bir yabancı atom ya da molekül katmak gerekir. Bu yabancı atom ya da molekül, **gösterge** görevi yapacaktır. Gösterge atom ya da molekülün spektrumu (gösterge atom ya da molekülün yaydığı veya soğurduğu ışınımın belirtgen dalga boyları), o atom ya da molekülün kendine bağlı olduğu gibi, biraz da, küme içinde, kendini çevreleyen atom ya da moleküllere bağlı olacaktır. Sonuç olarak, katı bir küme içine gömülen bir gösterge atom ya da molekülün spektrumu, sıvı bir küme içine gömüleninkinden farklı olmalıdır.

Bir kümeyi tanımak için en iyi yol, gösterge atom ya da molekülü, bilinen bir enerji düzeyine uyarmak için, lazer kullanmaktır. Gereken lazer ışınımının dalgaboyu, gösterge atom ya da molekül ile, kümedeki onu çevreleyen atomların yapısına duyarlı olarak bağlıdır. Sonra da, ikinci bir lazer, uyarılmış durumdaki gösterge atom ya da molekülü iyonlaştıracak bir dalgaboyuna ayarlanır. Böylece, ikinci lazer, göstergenin dış elektronlarından birini koparır. Serbest kalan elektron, göstergeyi ve onun gömülü bulunduğu kümeyi artı yüklü bırakarak, kümeden kaçır. Artı yüklü olarak kalmış küme ise, bir elektrik alan uygulanarak hızlandırılabilir; dolayısıyla, kümeyi, karışımından ayırmak için bir yöntem elde edilmiş olmaktadır. Ayrılan küme ise, kütlesi, yani içindeki atom ve molekül sayıları yardımı ile tanınabilir.

20°K ile 30°K (-253°C ile -243°C) sıcaklıklar aralığında, küçük argon kümeleri, geniş spektrumlu sıvı türü; büyük kümeler ise, keskin spektrumlu katı türü yapı gösterirler. Ara boyutlardaki kümelere gelince, bunların spektrumları, katı ve sıvı türü kümelerin bir arada bulunduğunu gösterir.

Kuramın başka bir sınanma yolu, kümelerin bilgisayar benzetimleri (simulations) dir. Bu benzetimler, yeni olaylar tasarlamaya ve laboratuvara göre daha ucuz "deneyler" yapmaya yarar. Ayrıca, bilgisayar modelleri, laboratuvarında yapılacak deneyler tasarlamaya da yardım edebilir.

Özellikle de, kâğıt kalemle hesabı çok karmaşık olan güvenilir kuramsal küme modelleri bilgisayar benzetimi ile hesaplanabilir. Örneğin, 52-55 atomlu argon kümelerinin bilgisayar benzetimleri ile, bu kümelerin yüzeylerinin, kümelerin kendilerinden çok daha düşük sıcaklıklarda eridiği bulunmuştur. Bu da, kümelerin yüzey özelliklerinin, toplu maddenin yüzey özelliklerinden çok farklı olduğunu gösterir.

Scientific American'dan kısaltarak çev.:
Doç.Dr. Hanaslı GÜR



POTANSİYEL KUYUSU, kümelerin davranışının açıklanmasında yararlı bir kavramdır. Bir molekül, ya da dengedeki bir kümenin, bir vadinin dibinde bulunan bir topun orada kalması gibi, bir potansiyel kuyusunun dibinde oturduğu düşünülebilir. Klâsik mekanikte, bir küme, potansiyel kuyusundaki her enerjide bulunabilir; oysa kuantum mekaniğinde, kümenin kuyudaki enerjisi, bir kesikli düzeyler takımına (şekildeki yatay düzlemler) kısıtlanmıştır. Bu enerji düzeyleri, adımları gitgide daralan bir merdivene benzer. Katı kümelerin yer aldığı, derin ve dik kuyuların enerji düzeyleri geniş aralıktır; buna karşılık, sıvı kümelerin yer aldığı, sığ ve geniş kuyuların enerji düzeyleri dar aralıktır.