



**T.C.  
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ÜÇLÜ TALYUM KALKOJENLERİNİN T12MQ3(M=ZR,HF,Q=S,SE)  
MEKANİK KARARLIKLARININ VE ELEKTRONİK YAPILARININ AB-  
İNİTİO METODU İLE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Oğuzhan OKVURAN**

**DANIŞMAN**

**Doç. Dr. Engin ATEŞER**

**AKSARAY, 2017**

## ÖNSÖZ

Yoğunluk fonksiyonel teorisi, malzemelerin elektronik yapısını hesaplamak için fizik, kimya ve malzeme biliminde kullanılan oldukça popüler ve çok yönlü bir yaklaşımdır. Özellikle yeni sentezlenen ya da sentezlenmesi muhtemel olan veya fiziksel özellikleri tam olarak bilinmeyen sistemlerin çalışılmasında ön plana çıkmaktadır. Deneysel sistemler de ortam şartları, maliyet ve zaman bir malzemenin özelliklerinin belirlenmesinde kısıtlayıcı unsurlardır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi; henüz sentezlenmemiş ve/veya ileride sentezlenebilecek malzemelerin, deneysel olarak incelenebilmesi için gerekli verimli ortam şartlarının hazırlanmasına gerek kalmaksızın, çeşitli fiziksel özelliklerini daha az maliyet ve daha kısa sürede belirlenmesi amacı ile kullanılabilir. Dolayısıyla Yoğunluk fonksiyonel teorisi hem deneysel araştırmaları tamamlayıcı hem de bağımsız uygulamalar için kullanılan bir yöntemdir.

Bu tez çalışmasında henüz yeni sentezlenmiş bazı  $Tl_2MQ_3$  ( $M=Zr, Hf$ ;  $Q=S, Se, Te$ ) tip üçlü Talyum Kalkojenlerin yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özellikleri kendini kanıtlamış bir metod olan Yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmiştir. Bu bileşiklerin çeşitli fiziksel özellikleri önceden belirlenerek deneysel çalışan bilim adamlarına öngörü kazandıracığı düşünülmektedir. Dolayısıyla bu malzemelerin kullanım alanlarının belirlenmesinde mühendislere yol gösterici olacaktır.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez aşamasında karşılaştığım tüm zorlukların çözümünde bilgi, görüş ve deneyimlerini esirgemeyen, karşılaştığım zorlukları aşmamda bana cesaret veren, hem akademik alanda hem de kültürel alanda fikirlerini sabırla paylaşan değerli danışman hocam Doç. Dr. Engin ATEŞER'e en içten duygularıyla teşekkür eder ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana sürekli yol gösteren Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Engin DELİGÖZ hocama, bana her zaman vakit ayıran Sayın Doç. Dr. Hacı ÖZİŐIK hocama ve akademik bilgilerinden istifade ettiğim Sayın Doç. Dr. Havva ÖZİŐIK hocama teşekkür ediyorum.

Ayrıca bugüne kadar eğitim hayatımda katkılarını esirgemeyen başta annem ve babama, bu çalışmanın hazırlanmasında bana sürekli destek olan eşime teşekkür ediyorum.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

İÇİNDEKİLER .....	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT .....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	ix
1. GİRİŞ .....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	5
3.1 Temel Teorik Bilgiler .....	5
3.1.1 Kristal yapılar .....	5
3.1.2 Ters örgü vektörleri .....	9
3.1.3 Brillouin bölgesi ve indirgenemeyen brillouin bölgesi.....	12
3.2 Temel Özellikler.....	13
3.2.1 Elastik sabitler.....	13
3.2.2 Bulk modülü .....	19
3.2.3 Kayma (Shear) modülü.....	22
3.2.4 Poisson oranı.....	24
3.2.5 Young modülü .....	25
3.2.6 Debye sıcaklığı .....	25
3.3 Kuantum Fizikinde Çok Cisim Problemini Çözmek İçin Kullanılan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....	26
3.3.1 Birinci yaklaşım: Born- Oppenheimer yaklaşımı .....	27
3.3.2 İkinci yaklaşım: yoğunluk fonksiyoneli teorisi .....	27
3.3.2.1 Hohenberg ve Kohn teoremleri.....	28
3.3.2.2 Kohn- Sham eşitlikleri.....	29
3.3.2.3 Değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli.....	33
3.3.3 Üçüncü düzey denklemlerin çözümleri .....	35
3.4 Yalancı Potansiyel Metodu .....	36
3.5 Genişletilmiş Düzlem Dalgalar (APW) Metodu .....	39
3.6 LAPW Metodu .....	45
3.6.1 LAPW metodu .....	45
3.6.2 LAPW ve yerel orbitaller (LAPW+LO) .....	47

3.7 APW Ve lo Metodu .....	49
3.7.1 Genişletilmiş Düzlem Dalgalar (APW) ve Yerel Orbital (LO) Metodu....	49
3.7.2 Birleştirilmiş LAPW/APW+lo baz setleri .....	50
3.7.3 APW +lo +LO.....	50
3.8 PAW metodu .....	51
3.9 Bant Yapısı Hesaplama Yöntemleri .....	54
3.9.1 Bant yapısı .....	55
3.9.2 Ortogonalize düzlem dalgalar (OPW) metodu .....	56
3.9.3 Atomik orbitallerin lineer bileşimi (LCAO) metodu.....	58
3.9.4 Lineer Muffin-tin orbital (LMTO) metodu.....	61
3.10 Durum Yoğunluğu.....	62
4. BULGULAR VE DEğERLENDİRME.....	64
4.1 Yapısal Özellikler .....	64
4.2 Elektronik Özellikler .....	69
4.3 Mekanik Özellikler .....	79
4.3.1 Elastik sabitleri .....	79
4.3.2 Polikristal özellikler .....	80
4.3.3 Elastik anizotropi .....	82
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	84
KAYNAKLAR .....	86

**BAZI  $Tl_2MQ_3$  (M=Zr, Hf; Q=S, Se, Te) TİP ÜÇLÜ TALYUM  
KALKOJENLERİN YAPISAL, ELEKTRONİK, MEKANİK VE  
TİTREŞİMSSEL ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO YÖNTEMLERLE  
İNCELENMESİ  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Oğuzhan OKVURAN**

**AKSARAY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Temmuz 2017**

**ÖZET**

Bu tez çalışmasında  $Tl_2MQ_3$  (M=Zr, Hf; Q=S, Se, Te) tip üçlü talyum kalkojenlerin yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özellikleri genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı (GGA) kullanılarak yoğunluk fonksiyoneli teorisine (DFT) dayalı ab-initio metotlarla hesaplandı. İncelenen bu bileşiklere ait örgü parametreleri, bant yapıları, elastik sabitleri, Debye sıcaklıkları, ses hızları, kayma modülü, Poison oranı, Young modülü gibi bazı temel fiziksel parametreler hesaplandı. Ayrıca bu bileşiklerin fonon dağılımları ve fonon durum yoğunlukları hesaplandı. Elde edilen veriler mevcut deneysel ve teorik değerlerle karşılaştırıldı. Görüldü ki kullanılan yöntem, incelenen bileşiklerin fiziksel özelliklerini belirlemede doğru sonuçlar vermektedir.

**Anahtar Kelimeler** : Talyum kalkojenler, ab-initio, mekanik özellikler  
**Sayfa Adedi** : 132  
**Tez Yöneticisi** :Doç. Dr. Engin ATEŞER

**THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONICAL,  
MECHANICAL, AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF  $Tl_2MQ_3$  (M=Zr, Hf;  
Q=S, Se, Te) TYPE TERNARY THALLIUM CHALCOGENES USING AB  
INITIO METHOD**

**(M.Sc. Thesis)**

**Oğuzhan OKVURAN**

**AKSARAY UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**July2017**

**ABSTRACT**

In this thesis study, we have studied the structural, electronical, mechanical, and vibrational properties of  $Tl_2MQ_3$  (M=Zr, Hf; Q=S, Se, Te) type ternary thallium chalcogenes by using an initio method in the framework of density functional theory (DFT). We have calculated the lattice parameters, band structures, elastic constants, Debye temperatures, sound velocities shear modulus, poisson ratio, Young modulus etc. of the compounds. Also, the phonon dispersion and phonon density of states curves are investigated found. We have concluded that the results are good agreement with the literature. We can say that this method is very useful for obtaining the physical properties of the studied compounds.

**Keywords** : Thallium chalcogenes, ab-initio, mechanical properties  
**Number of pages** : 132  
**Adviser** : Assoc.Prof. Dr. Engin ATEŞER

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 3.1: Wigner-Seitz ilkel hücresi .....	6
Şekil 3.2: İki boyutlu kristalin örgü noktaları.....	7
Şekil 3.3: Yedi kristal sisteme ait toplam 14 farklı kristal örgü geometrisi .....	9
Şekil 3.4: Hartree - Fock veya Kohn - sham denklemlerinin çözümünde kullanılan öz uyumluluk iterasyon şeması.....	32
Şekil 3.5: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)'nın Grafiksel İzahı .....	34
Şekil 3.6: Dalga Fonksiyonunun radyal kısmı a) Radyal ihtimal dağılımı b) Ca atomunda 3s'de bulunan elektronun radyal ihtimal dağılımı.....	38
Şekil 3.7: Birim hücrenin elektronların hareketine göre bölgelere ayrılması.....	40
Şekil 3.8: Küresel koordinat sisteminde $\phi$ ve $\theta$ açıları .....	42
Şekil 3.9: Seküler denklemin köklerinin araştırılması.....	44
Şekil 3.10: APW metodunun akış şeması.....	45
Şekil 3.11: 3.129 eşitliğinin grafiksel yorumu.....	52
Şekil 4.1: $Tl_2MQ_3$ bileşiklerinin $Na_2FeO_3$ -tipi yapıda birim hücre görünümü .....	64
Şekil 4.2: $Tl_2HfS_3$ için enerji-hacim eğrisi .....	66
Şekil 4.3: $Tl_2HfSe_3$ için enerji-hacim eğrisi .....	66
Şekil 4.4: $Tl_2HfTe_3$ için enerji-hacim eğrisi .....	67
Şekil 4.5: $Tl_2ZrS_3$ için enerji-hacim eğrisi.....	67
Şekil 4.6: $Tl_2ZrSe_3$ için enerji-hacim eğrisi.....	68
Şekil 4.7: $Tl_2ZrTe_3$ için enerji-hacim eğrisi .....	68
Şekil 4.8: Monoklinik $P2_1/m$ yapılar için Brillion Bölgesi .....	69
Şekil 4.9: $Tl_2HfS_3$ için bant yapısı ve PDOS eğrisi.....	71
Şekil 4.10: $Tl_2HfSe_3$ için bant yapısı ve PDOS eğrisi .....	71
Şekil 4.11: $Tl_2HfTe_3$ için bant yapısı ve PDOS eğrisi.....	72
Şekil 4.12: $Tl_2ZrS_3$ için bant yapısı ve PDOS eğrisi .....	72
Şekil 4.13: $Tl_2ZrSe_3$ için bant yapısı ve PDOS eğrisi .....	73
Şekil 4.14: $Tl_2ZrTe_3$ için bant yapısı ve PDOS eğrisi .....	73
Şekil 4.15: $Tl_2HfS_3$ için hesaplanan durum yoğunluğu eğrisi.....	74
Şekil 4.16: $Tl_2HfSe_3$ için hesaplanan durum yoğunluğu eğrisi.....	75
Şekil 4.17: $Tl_2HfTe_3$ için hesaplanan durum yoğunluğu eğrisi.....	75



<b>Şekil 4.18:</b> $Tl_2ZrS_3$ için hesaplanan durum yoğunluğu eğrisi .....	76
<b>Şekil 4.19:</b> $Tl_2ZrSe_3$ için hesaplanan durum yoğunluğu eğrisi .....	76
<b>Şekil 4.20:</b> $Tl_2ZrTe_3$ için hesaplanan durum yoğunluğu eğrisi .....	77
<b>Şekil 4.21:</b> $Tl_2HfS_3$ bileşiğinin (0-10) ve (1-1-2) yüzeylerinde yük yoğunluğu grafikleri.....	77
<b>Şekil 4.22:</b> $Tl_2HfSe_3$ bileşiğinin (010) ve (1-1-2) yüzeylerinde yük yoğunluğu grafikleri.....	78
<b>Şekil 4.23:</b> $Tl_2HfTe_3$ bileşiğinin (010) ve (1-1-2) yüzeylerinde yük yoğunluğu grafikleri.....	78
<b>Şekil 4.24:</b> $Tl_2ZrS_3$ bileşiğinin (0-10) ve (1-1-2) yüzeylerinde yük yoğunluğu grafikleri.....	78
<b>Şekil 4.25:</b> $Tl_2ZrSe_3$ bileşiğinin (0-10) ve (1-1-2) yüzeylerinde yük yoğunluğu grafikleri.....	79
<b>Şekil 4.26:</b> $Tl_2ZrTe_3$ bileşiğinin (010) ve (1-1-2) yüzeylerinde yük yoğunluğu grafikleri.....	79
<b>Şekil A.1:</b> $\cos(\omega_0 t)$ 'in fourier dönüşümü .....	91
<b>Şekil A.2-a, b, c:</b> Şekil A.2-a'da XY düzlemi boyunca kesilmiş olarak gerçek ve ters uzay örgüleri üst üste gösterilmiştir. Şekil A-2 b'de merkeze yakın ters örgülerin detayı gösterilmiştir. Benzer şekilde ters uzaydaki herhangi bir nokta için ayrıca ters örgüdeki noktalar için gerçek uzayda düzlem dalgalar tanımlanabilir. Şekil A.2-c'de $a^*$ , $3a^*$ ve $a^* + b^*$ 'ye karşılık gelen dalga deseni gösterilmiştir .....	95
<b>Şekil B.1:</b> n kuantum sayılarına karşılık gelen enerji öz durumları vedurum yoğunluğu fonksiyonu.....	99
<b>Şekil B.2 Sol:</b> Serbest tek elektronlu atom için n kuantum sayısı fonksiyonu olarak verilen Öz değerler (Aynı n kuantum sayısına sahip fakat farklı l ve m kuantum sayılarına sahip dejenere durum). <b>Sağ:</b> Serbest tek bir elektrona sahip atom için enerji fonksiyonu cinsinden DOS grafiği (soldaki grafik ile kolay karşılaştırılması için $90^\circ$ döndürülmüştür) .....	100
<b>Şekil B.3Sol:</b> Tek boyutlu bir kutuda hapsolmuş bir parçacık için p kuantum sayısı fonksiyonu olarak verilen Öz değerler. <b>Sağ:</b> tek boyutlu bir kutuda hapsolmuş bir parçacık için enerji fonksiyonu cinsinden DOS grafiği (soldaki grafik ile kolay karşılaştırılması için $90^\circ$ döndürülmüştür) .....	101
<b>Şekil B.4:</b> Bütün kristal ile uyumlu düzlem dalgaların dalga cephesi ve periyodik sınır koşulları.....	103
<b>Şekil B.5Alt:</b> Bir bcc örgünün birinci Brillouin bölgesi 4 tane yüksek simetri noktası ile verilmiştir ( $\Gamma$ , H, N ve P). Bu noktalar $\Delta$ , G, $\Sigma$ ve $\Lambda$ çizgileri ile birleştirilmiştir.	

Bu dört çizgi Brillion bölgesi boyunca bir hat oluşturur. **Sol Üst:** Hat boyunca k-vektörlerinin bütün öz değerleri çizilmiştir. (bazı bcc bileşikleri için bcc-Fe spin yukarı) **Sağ Üst:** DOS grafiği aynı malzeme için bant grafiği ile enerji skalaları örtüşecek şekilde çizilmiştir..... 103

**Şekil C.1** Bir  $\hat{A}$  operatörü her vektörü saatin ters yönünde  $45^\circ$  döndürür. Orijinal baz vektörleri kullanılarak döndürülmüş  $X'Y'$  yeni eksenini gösterilmiştir. .... 108

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
<b>Çizelge 3.1:</b> İki boyutta beş örgü türü [71, 72].....	7
<b>Çizelge 3.2:</b> Üç boyutta 14 örgü türü [71, 72].....	8
<b>Çizelge 3.3:</b> Üç boyutlu örgülerin her biri için ters örgülerinin ilkel vektörleri.....	11
<b>Çizelge 4.1:</b> Tl <sub>2</sub> MQ <sub>3</sub> (M=Zr, Hf; Q=S, Se, Te) bileşikleri için hesaplanan temel durum örgü sabitleri (a, b, c; Å), optimize enerji (E <sub>0</sub> , eV/f.u.), hacim (V <sub>0</sub> , Å <sup>3</sup> ), bulk modülü (B, GPa), bulk modülünün birinci türevi B' ve deneysel değerler.....	81
<b>Çizelge 4.2:</b> Tl <sub>2</sub> MQ <sub>3</sub> (M = Zr, Hf; Q = S, Se, Te) bileşiklerinin hesaplanan temel durum atomik örgü koordinatları (x/a, y/b, z/c) ve deneysel değerler. Tüm koordinatlar 2e (x, 1/4, z) Wyckoff konumundadır.....	82
<b>Çizelge 4.3:</b> Band hesabında kullanılan monoklinik P2 <sub>1</sub> /m uzay grubu için yüksek simetri noktalarının koordinatları.....	87
<b>Çizelge 4.4:</b> Tl <sub>2</sub> ZrS <sub>3</sub> , Tl <sub>2</sub> ZrSe <sub>3</sub> , Tl <sub>2</sub> ZrTe <sub>3</sub> , Tl <sub>2</sub> HfS <sub>3</sub> , Tl <sub>2</sub> HfSe <sub>3</sub> ve Tl <sub>2</sub> HfTe <sub>3</sub> bileşikleri için hesaplanan enerji bant aralıkları.....	87
<b>Çizelge 4.5:</b> Tl <sub>2</sub> MQ <sub>3</sub> (M = Zr, Hf; Q = S, Se, Te) bileşiklerinin hesaplanan ikinci dereceden elastik sabitleri (C <sub>ij</sub> , GPa) .....	97
<b>Çizelge 4.6:</b> Tl <sub>2</sub> MQ <sub>3</sub> (M = Zr, Hf; Q = S, Se, Te) bileşiklerinin hesaplanan polikristal elastik modülleri; bulk modülü (B, GPa), kesme modülü (G, GPa), Young modülü (E, GPa), Poisson oranı (ν), Vicker sertliği (H <sub>v</sub> , GPa), Debye sıcaklığı (Θ <sub>D</sub> , K), boyuna, enine ve ortalama ses hızları (ϑ <sub>l</sub> , ϑ <sub>t</sub> , ϑ <sub>m</sub> , m/s).....	98
<b>Çizelge 4.7:</b> Tl <sub>2</sub> MQ <sub>3</sub> (M = Zr, Hf; Q = S, Se, Te) Bileşiklerinin hesaplanan anizotropi faktörleri (A <sub>1</sub> , A <sub>2</sub> , A <sub>3</sub> ), bulk ve kayma modüllerinin anizotropik % değerleri (A <sub>B</sub> , A <sub>G</sub> ) .....	100

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
<b>S</b>	Seebeck Etkisi
<b><math>\sigma</math></b>	Elektriksel İletkenlik
<b><math>\kappa</math></b>	Termal İletkenlik
<b>T</b>	Mutlak Sıcaklıktır
<b><math>V_{\text{kristal}}</math></b>	Kristal Hacmi
<b><math>\varepsilon</math></b>	Zorlanma Tensörü
<b>c</b>	Esneklik (Elastisite) Tensörü
<b>bcc</b>	Cisim Merkezli Kübik Örgü
<b>fcc</b>	Yüzey Merkezli Kübik Örgü
<b><math>F_{\text{HK}}</math></b>	Hohenberg- Kohn Fonksiyoneli
<b><math>E_e</math></b>	Tam Hamiltonyeni
<b><math>E_{\text{HF}}</math></b>	Hartree- Fock Hamiltonyeni
<b><math>T_0</math></b>	Etkileşmeyen Bir Elektron Gazının Kinetik Enerjisi
<b><math>V_{\text{H}}</math></b>	Hartree Operatörü
<b><math>E_g</math></b>	Yasak Enerji Aralığı
<b><math>E_F</math></b>	Fermi Enerjisi
<b><math>A_B</math></b>	Hacim modülünün elastik anizotropi yüzdesi
<b><math>A_G</math></b>	Kayma modülünün elastik anizotropi yüzdesi
<b>B</b>	Bulk modülü
<b><math>B_R</math></b>	Bulk modülünün Reuss alt sınırı

<b>B<sub>v</sub></b>	Bulk modülünün Voigt üst sınırı
<b>C<sub>ij</sub></b>	İkinci dereceden elastik sabitler
<b>E</b>	Young modülü
<b>G</b>	Shear (Kayma) modülü
<b>G<sub>R</sub></b>	Shear modülünün Reuss alt sınırı
<b>G<sub>v</sub></b>	Shear modülünün Voigt üst sınırı
<b>H<sub>v</sub></b>	Vicker Sertliği
<b>ϑ<sub>l</sub></b>	Boyuna ses hızı
<b>ϑ<sub>m</sub></b>	Ortalama ses hızı
<b>ϑ<sub>t</sub></b>	Enine ses hızı
<b>V</b>	Hacim
<b>ρ</b>	Yoğunluk
<b>v</b>	Poisson oranı
<b>θ<sub>D</sub></b>	Debye sıcaklığı
<b>E<sub>0</sub></b>	Optimize Enerji
<b>B/G</b>	Pugh Oranı

#### **Kısaltmalar Açıklama**

<b>TE</b>	Termoelektrik
<b>STEJ</b>	Solar Termoelektrik Jeneratörler
<b>BZ</b>	Brillouin Bölgesi
<b>IBZ</b>	İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi
<b>DFT</b>	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
<b>GGA</b>	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
<b>HF</b>	Hartree-Fock

<b>LDA</b>	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
<b>PAW</b>	İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga
<b>PBE</b>	Perdew Burke Ernzerhof
<b>APW</b>	Genişletilmiş Düzlem Dalgalar
<b>LAPW</b>	Lineerleştirilmiş Genişletilmiş Düzlem Dalgalar
<b>RVH</b>	Reuss-Voigt-Hill yaklaşımı
<b>OPW</b>	Ortogonalize Düzlem Dalgalar
<b>LCAO</b>	Atomik Orbitalerin Lineer Bileşimi
<b>LMTO</b>	Lineer Muffin-Tin Orbital
<b>VASP</b>	Vienna Ab initio Simulation Package
<b>ASA</b>	Atomik Küre Yaklaşımı
<b>DOS</b>	Durum Yoğunluğu Eğrisi

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda, bilim adamları artan enerji ihtiyacını karşılamak için alternatif yeşil enerji üretim teknolojileri geliştirmeye çalışmaktadır. Gelişen rüzgâr türbini, biokütle, güneş pili ve hidro enerji teknolojileri yanında yeni nesil ısı pompaları ve güç kaynaklarında kullanılan termoelektrik teknoloji uygulamaları da gelecekteki çevre dostu enerji üretimi için aday olmaktadır [1]. Geleneksel düşük verimliliğe sahip termoelektrik malzemeler (TE) şimdiye kadar enerji kaybına neden oldukları için alternatif enerji üretim teknolojisinde sınırlı kullanılmıştır. Bununla beraber TE malzemelerdeki gelişmeler, solar termoelektrik Jeneratörler (STEJ), foto voltaik sistemler ve solar güç üretim sistemleri gibi yeni nesil elektrik üretim teknolojilerinde bu malzemelerin direkt olarak kullanılma ihtimalini arttırmaktadır [2].

Malzemelerin iç özelliklerinden biri olan  $ZT$  değeri TE malzemelerin verimliliğini belirlemede önemli rol oynar. Günümüzde yapılan araştırmalar bu değeri artırmak üzerine yoğunlaşmıştır.  $ZT$  değeri,

$$ZT = TS^2\sigma/\kappa \quad (1.1)$$

ifadesi ile verilir. Burada,  $S$  Seebeck etkisi,  $\sigma$  elektriksel iletkenlik,  $\kappa$  termal iletkenlik ve  $T$  mutlak sıcaklıktır.

Bu değer artırılmasının iki yolu vardır. Birincisi,  $\kappa$  termal iletkenlik değerini azaltmak gerekir. Termal iletkenlik, örgüden gelen  $\kappa_L$  ve elektronik yapıdan gelen  $\kappa_e$  büyüklüklerini içerir. Elektronik iletkenliği yüksek tutmak gerektiği için  $\kappa_e$  değerini düşürmek uygun olmaz. Bu nedenle  $\kappa_L$ , örgü termal iletkenliğinin azaltılması gerekir. [3]. Kristal yapının küçültülmesi ve yapı kompleksliğinin artırılması da  $\kappa_L$  değerinde bir düşüşe dolayısıyla da  $ZT$  değerinin artmasına neden olabilir [4]. İkincisi,  $ZT$  değeri ile doğru orantılı olan elektriksel iletkenliği arttırmaktır. Yük konsantrasyonundaki bir artış elektriksel iletkenliği artırarak  $ZT$  değerini yükseltebilir [5]. Yakın zamanda %15 verimliliğe sahip bir solar TE güç kaynağı projesi yapılmıştır [6].

Şimdiye kadar bilinen en verimli TE malzemeler yarıiletken ağır metal kalkojenleri ve antimonlarıdır. Kalkojen (chalcogen) terimi 1930'larda kimyacı Werner Fischer tarafından önerilmiştir [7]. Bu öneri kısa süre önce Alman kimyacılar tarafından ve daha sonra da uluslararası düzeyde kabul görmüştür. Bu öneriye göre Kalkojenler; periyodik tablonun 6A grubunda bulunan elementlerdir. Bu grup aynı zamanda 'oksijen ailesi' olarak da bilinir. Oksijen içeren bu grupta yer alan atomların kalkojen olarak tanımlanmasına rağmen, çoğu kaynakta Oksijen kalkojenlere dahil edilmez ve kalkojen terimi daha çok Sülfür, Selenyum ve Tellür atomları için kullanılır [8].



## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Talyum elementi içeren ağır metal yarı iletken alkojenler ve antimonlar, karmaşık kristal yapılarının atomik titreşim frekansında bir azalma olması ve dolayısıyla da düşük ısı iletkenliğe sahip ortalama yüksek atomik kütleli olmaları nedeniyle verimli TE malzemeler olarak değerlendirilmiştir. [9,10]. Örneğin  $Tl_2ZrTe_3$  p tipi yarıiletken malzemeler P 213 uzay grubunda büyük bir kübik yapıya sahiptir. Bu bileşik sentezlenmiş ve 420 K de 0.18 ZT değeri bulunmuştur [5]. Yakın zamanda p tipi polikristal talyum lantanitler  $Tl_9LnTe_6$  (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb) ve  $Tl_{10-X}LaxTe_6$  ( $x = 0-90, 0-95, 100, 1-05$ ) sentezlenmiş olup, farklı lantanit elementleri kullanılmak ve elektrik yük konsantrasyonu değiştirilmek suretiyle ZT değeri arttırılmaya çalışılmıştır [11]. 500 K civarında ZT değeri 1'in üzerinde birçok üçlü Talyum Tellürlerinin olduğu rapor edilmiştir [12]. K, Rb veya Cs gibi alkali metal atomlarına göre Talyum (Tl) yüksek elektronegatifliğe sahip olduğu ve  $Tl^+$  iyonu yalnız olduğu için Talyum elementi, dar bant aralığına sahip ve kompleks yapıda yeni kalkojenler elde etmek için de kullanılmıştır [13]. Yapılan çalışmalarda 715 K'de 0,87 ZT değerine sahip  $TlSbTe$  bileşiği, 500 K'de 1,2 ZT değerine sahip  $Tl_9BiTe_6$  bileşiği elde edilmiştir [14]. Bu ağır metal kalkojenlerin bir kısmının topolojik yarıiletkenler olarak kullanılması düşünülürken [15], geniş bant aralığına sahip olanların da  $\gamma$ -ray dedektörlerinde kullanılmaları düşünülmektedir. [16-18]. M=Zr, Hf Q=S, Se olmak üzere  $Tl_2MQ_3$  formülüne sahip üçlü talyum kalkojenleri olan dört bileşik sentezlenmiş, kristal yapıları, elektronik yapıları belirlenmiş ve termoelektrik enerji dönüşümü için uygun olup olmadıkları elektriksel iletkenliklerine bakılarak araştırılmıştır [12]. Yüksek verimliliğe sahip TE malzemelerin geliştirilmesinde süper örgü yapısı, plazma iyileştirme ve nanoteknoloji gibi metotların yanında teorik çalışmalarda oldukça önemli bir yer tutmaktadır.

Bu tezde,  $Tl_2MQ_3$  (M = Zirkonyum(Zr), Hafniyum(Hf); Q = Sülfür(S), Selenyum(Se), Tellür(Te) formülü ile verilen üçlü Talyum kalkojenlerin yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özellikleri, hassas hesaplamalar yapabilen ab-

initio metod kullanılarak belirlenmiştir. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi; fizik, kimya ve malzeme biliminde çok elektronlu atom, molekül ve katı faz sistemlerin taban durum elektronik yapısını bulmaya yarayan bir kuantum mekaniksel modelleme olmakla beraber, atomik boyutta sentezlenmek istenilen malzemelerin fiziksel özellikleri üzerinde çalışılarak, sentezlenme öncesi detaylı bilgilere sahip olunması içinde kullanılmaktadır.

Bildiğimiz kadarıyla  $Tl_2HfS_3$ ,  $Tl_2HfSe_3$ ,  $Tl_2HfTe_3$ ,  $Tl_2ZrS_3$ ,  $Tl_2ZrSe_3$ ,  $Tl_2ZrTe_3$  bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve dinamik özellikleri hakkında yapılan sistematik bir çalışma henüz bulunmamaktadır. Biz bu çalışmada, ab-initio toplam enerji hesaplamaları yapan VASP (*Vienna Ab-initioSimulationPackage*) program paketi [19-22] kullanarak bu bileşiklerle ilgili var olan fiziksel bulgulara ilaveten yeni veriler elde ettik. Çalışmamızda, özellikle bu malzemelerin mekanik, elektronik ve dinamiksel davranışları ortaya çıkartmamızı sağlayacak yapısal parametreler, elastik modüller, oluşum enerjileri, yapısal faz geçişleri, yönelime bağlı lineer sıkışabilirlikleri, elastik anizotropileri gibi fiziksel özelliklerini inceledik. Ayrıca, hesaplanan tüm özellikleri, önceki çalışmalarla karşılaştırarak yorumladık.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1 Temel Teorik Bilgiler

##### 3.1.1 Kristal yapılar

Bir katı dışarıdan bakıldığında sürekli ve sert bir cisim olarak görünmesine rağmen, deneylerde görülmüştür ki katılar, atomlar veya atom gruplarından meydana gelen temel birimlerin tekrarı ile oluşmuştur. Bu temel birimlerin konumlarının katı içerisinde rastgele olmadığı, birbirlerine göre oldukça düzenli olduğu görülür. Atom veya atom gruplarının böyle düzenli bir şekilde yer aldığı katı cisimlere kristal denir. Kısaca kristal, üç boyutlu ve periyodik dizilişe sahip atomlardır [30]. Atomların denge konumları aynı desen tekrar edecek şekilde kristal boyunca düzenlenmiştir. Atomların yerlerinin bu düzende belirlenmesikolaydır. Çoğukristalin atomik yapıları karakteristik bir biçimde yüksek bir simetriye sahiptir ve genellikle kristal yapıların sınıflandırılması gösterdikleri simetriye göre yapılır.

Üç boyuta sahip bir kristalde,  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  gibi üç temel öteleme vektörüörgüyü tanımlar. Böylecekristalin görünümü r konumunda yer alan atomdan bakıldığında  $r'$  konumunda yer alan atomdan bakıldığında da aynı olur ve konum vektörü,

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (3.1)$$

şeklinde verilir. Buradaki  $n_1$ ,  $n_2$  ve  $n_3$  tam sayıları her değeri alabilir. Herhangi iki noktadan ( $r$  ve  $r'$ ) bakıldığında, aynı atom dizilişine sahip olacak şekilde  $\{n_1, n_2$  ve  $n_3\}$  tamsayıları bulunabiliyorsa  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  vektörlerine ilkel *öteleme vektörleri* denir [31]. Bu ilkel örgü vektörleri kristalin yapı taşı olabilecek olan en küçük hücreyi oluşturur.

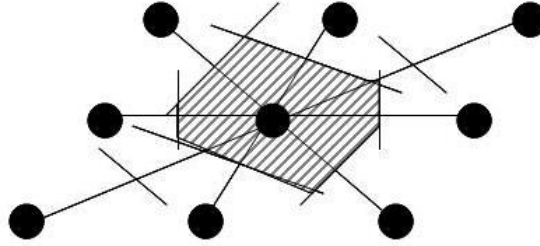
Kristallerin önemli bir özelliğide ötelemedir. Uzayda bir örgüyü, öteleme seti (takımı) oluşturur ve bu uzaydailkel vektörlerin tam katları olan herhangi bir öteleme,

$$\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (3.2)$$

3.2 eşitliği ile verilen bir kristal öteleme vektörü ile tanımlanır. Örgü üzerinde yer alan rastgele iki nokta böyle vektörlerle birbirine ötelenebilir. İlkel eksenler ile tanımlanmış olan prizma, ilkel hücre adını alır. Kristal öteleme işlemini tekrarlayarak ilkel hücre tüm uzayı doldurur [31]. Bu hücre aynı zamanda en küçük hacme sahip hücre olacaktır ve bu hacim ise,

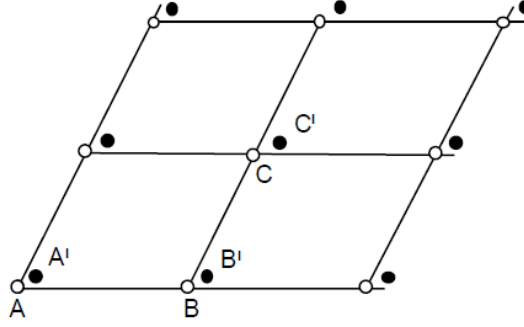
$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilir. Wigner-Seitz hücresi de bir başka ilkel hücre türüdür. Orijine göre simetrik olan bu hücre mümkün olan en küçük alana sahip hücredir. Böyle bir hücre için, örgü noktası merkez olarak seçilir ve bu örgü noktasından en yakın diğer örgü noktalarına çizgiler çizilir. Ardından çizilen bu çizgilerin orta dikmeleri belirlenir ve bu doğruların kapattığı bölge düzlemde kurulmuş olan Wigner – Seitz hücresi olarak bilinir. (Şekil 3.1)



**Şekil 3.1:**Wigner-Seitz ilkel hücresi [31].

İlkel birim hücreyi oluşturan atomlara ait konumlar ve tipleri, *temel(motif)* olarak adlandırılır. Motif tekrarlanarak periyodik kristali tümü ile oluşturan ötelenme(tranlations) işlemlerinin cümlesi(seti) bir noktalar dizisi oluşturur. Bu dizi Bravais örgüsü adıyla anılır.



**Şekil 3.2:** İki boyutlu kristalin örgü noktaları.

Bravais örgüdeki örgü noktalarının tamamı birbirlerine eşdeğerdir ve bu durumneticede kristaldeki bütün atomların aynı cins olmasını gerektirir. Bravais olmayan örgüde ise örgü noktalarının kimisi eşdeğer, kimisi ise eşdeğer değildir. Bu durumaŞekil 3.2. 'de yer verilmiştir. Şekildeki örgü noktalarından A,B,C eşdeğerdir. Benzer olarak A', B' ve C' örgü noktaları da kendi aralarında eşdeğerdir. Öte yandan A ve A', B ve B' noktaları birbirinin eşdeğeri değildirler. A örgü noktasından A' örgü noktasına giden bir öteleme altında örgü değişmez kalacaktır. A ve A' atomları aynı ya da farklı cins olsalarda bu durum değişmeyecektir [32]. Bir kristal için;

Kristal yapı = Bravais örgü+temel

şeklindeverilir.

“Dönme”, “yansıma” ve “inversiyon” gibi, örgü yapısını değiştirmeyecek başka nokta işlemleri de söz konusudur. Bunlarda;

Uzay grubu= ötelenme grubu+nokta grubu

olarak özetlenebilir. Her örgü noktası simetri işlemi neticesinde, aynı görünüm ve komşuluklara sahip olmalıdır [33].

Örgü öteleme vektörlerinin boyları ve vektörler arasındaki  $\phi$  açısının değeri kısıtlanmadığı takdirde sınırsız sayıdaörgü türü olabilecektir. Bravais örgüleri ise belirli kısıtlamalarla elde edilir. İki boyutta beş Bravais örgüsü bulunur. Bunlar Çizelge 3.1 ile verilmiştir.

**Çizelge 3.1:** İki boyutta beş örgü türü [31, 34].

Örgü Türü	Örgü Sayısı	Birim Hücre Eksen ve Açılarının Özellikleri
Kare Örgü	1	$a_1 = a_2 ; \phi = 90^\circ$
Altıgen Örgü	1	$a_1 = a_2 ; \phi = 120^\circ$
Dikdörtgen Örgü	1	$a_1 \neq a_2 ; \phi = 90^\circ$
Merkezli Dikdörtgen Örgü	2	$a_1 \neq a_2 ; \phi = 90^\circ$

Örgü parametrelerinin değişik kombinasyonlar ile bir araya getirilmesi sonucu ortaya çıkan ve birbirinden farklı geometrik şekillere sahip olan kristal yapılar mevcuttur. Yedi kristal sistemi vardır bunlar Kübik, hekzagonal, tetragonal, rombohedral, ortorombik, monoklinik ve triklinik olarak adlandırılır. Bu yedi kristal sistemi ise toplamda 14 farklı Bravais örgüsüne ayrılır ve bunların geometrileri Şekil 3.3'te gösterilmektedir. Çizelge 3.2'de ise bu kristal sistemde tanımlı örgülerin birim hücre eksenleri ile bunlar arasındaki açılar gösterilmiştir.

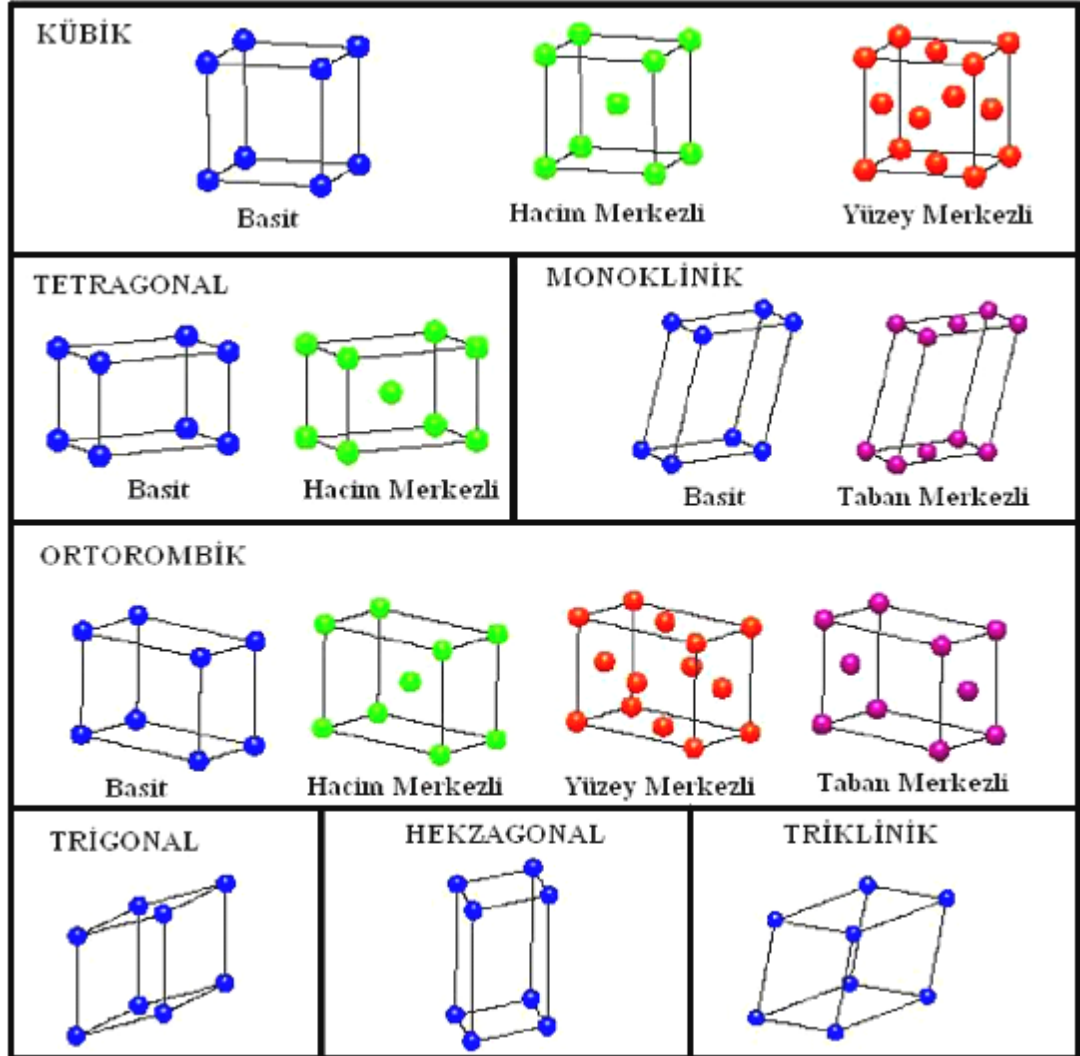
**Çizelge 3.2:** Üç boyutta 14 örgü türü [31, 34].

Sistem	Örgü Sayısı <sup>1</sup>	Birim Hücre Eksen ve Açılarının Özellikleri
Triklinik	1 (P)*	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoklinik	2 (P, C)*	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorombik	4 (P, C, I, F)*	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2 (P, I)*	$\vec{a}_1 = \vec{a}_3 \neq \vec{a}_2 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	3 (P, I, F)*	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal (Rombohedral)	1 (P)*	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hekzagonal (Altıgen)	1 (P)*	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 120^\circ$

Kübik kristal sistem için üç farklı tipte yapı söz konusudur basit kübik, yüzey merkezli kübik ve hacim merkezli kübik. Tetragonal kristal sistemde ise basit tetragonal ve hacim merkezli tetragonal olmak üzere iki farklı tipte yapı bulunmaktadır. Ortorombik kristal sistem ise basit ortorombik, hacim merkezli

<sup>1</sup>Basit (P), Cisim merkezli (I), Yüzey merkezli (F), Taban merkezli (C)

ortorombik, taban merkezli ortorombik ve yüzey merkezli ortorombik olmak üzere dört tip yapıya ayrılır. Monoklinik kristal sistemin basit monoklinik ve taban merkezli monoklinik olmak üzere iki farklı tipi söz konusudur [34].



Şekil 3.3: Yedi kristal sisteme ait toplam 14 farklı kristal örgü geometrisi.

### 3.1.2Ters örgü vektörleri

$f(r)$  elektron yoğunluğu, her birim hücrede aynı olan kristali tanımlayan herhangi bir fonksiyon olsun.  $f(r)$  fonksiyonu,

$$f(r + T(n_1, n_2, \dots)) = f(r) \quad (3.4)$$

şeklinde yazılır ve bu fonksiyon ilgi çekici özelliklere sahiptir. Burada **T**ilebir ötelenme tanımlanır. Ters uzayda tanımlı olan **q** dalga vektörlü Fourier bileşenlerinin yardımı ile bu şekildeki bir periyodik fonksiyon, Fourier dönüşümü ile temsil edilebilir. Fourier bileşenleri, periyodik  $\Omega_{kristal}$  kristali  $N_{hücre} = N_1 \times N_2 \times \dots$  şeklinde hücrelerinden oluşacak şekilde sınırlanır formüller çok basite indirgenir. Bu durumda her bir bileşenin Born-Von Karmen periyodik sınır şartlarını sağlaması gereklidir:

$$\exp(i\mathbf{q} \cdot N_1 \mathbf{a}_1) = \exp(i\mathbf{q} \cdot N_1 \mathbf{a}_1) \dots = \mathbf{1} \quad (3.5)$$

Böylece **q** dalga vektörü, bütün ilkel **a<sub>i</sub>** vektörleri için  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \frac{tam}{N_i}$  eşitliğini sağlayan vektörler setine sınırlanmış olur. Kristal hacminin ( $V_{kristal}$ ) çok büyük olduğu durumda, son ifade sınır şartlarının seçiminden bağımsız olacaktır.

$$f(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega_{kristal}} \int_{\Omega_{kristal}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.6)$$

Fourier dönüşümü eşitlik 3.6 ile ifade edilirse periyodik bir fonksiyon için aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{q}) &= \frac{1}{\Omega_{kristal}} \sum_{n_1, n_2, \dots} \int_{\Omega_{hücre}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots))} \\ &= \frac{1}{N_{hücre}} \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots)} \frac{1}{\Omega_{hücre}} \times \int_{\Omega_{hücre}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.7) \end{aligned}$$

Orta sıradaki örgü noktalarının tamamı üzerinden toplam alınır, bütün **T** ötelemeleri için,  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots) = 2\pi \times tam$  haricindeki tüm **q**'lar için sıfır olacaktır.  $\mathbf{T}(n_1, n_2, \dots)$ , **a<sub>i</sub>** ilkel ötelemelerinin tam katları olduğundan,  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \times tam$  yazılabilir.

**q** dalga vektörünün bu şartı sağlayan Fourier bileşenleri seti “ters örgü” oluşturur. İlkel öteleme vektörleri (**a<sub>i</sub>**)’nin ters vektörleri **b<sub>i</sub>** olarak alındığında ( $i = 1, \dots, d$ )

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (3.8)$$



şartı sağlanır. Ancak bu şart  $f(\mathbf{r})$ 'nin sıfırdan farklı bir Fourier bileşeni ile yani  $\mathbf{q} = \mathbf{G}$  durumundasağlanır. Burada  $\mathbf{G}$ , ters örgü uzayının “örgü vektörüdür”:

$$\mathbf{G}(m_1, m_2 \dots) = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + \dots \quad (3.9)$$

Burada  $m_i, i = 1, d$  tamsayılarıdır. Her bir  $\mathbf{G}$  için, periyodik fonksiyonun Fourier dönüşümü

$$f(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{\text{hücre}}} \int_{\Omega_{\text{hücre}}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.10)$$

olarak yazılabilir. Bir kare matris  $b_{ij} = (\mathbf{b}_i)_j$  şeklinde tanımlanacak olursa (aynen  $a_{ij}$  matrisinde olduğu gibi), ilkel vektörler birbirine şu şekilde bağlı olur:

$$\mathbf{b}^T \mathbf{a} = 2\pi \mathbf{1} \rightarrow \mathbf{b} = 2\pi (\mathbf{a}^T)^{-1} \text{veya } \mathbf{a} = 2\pi (\mathbf{b}^T)^{-1} \quad (3.11)$$

$a_i$  ve  $b_i$  vektörlerinin aralarında daha yaygın olarak kullanılan bağıntılar da vardır. Bu bağıntılar  $b_1, b_2$  ve  $b_3$  için

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (3.12)$$

şeklinde verilir. Burada  $V_c$ ,

$$V_c = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (3.13)$$

Eşitliği ile ifade edilen hacim ifadesidir.  $\vec{b}_1, \vec{b}_2$  ve  $\vec{b}_3$  ters örgünün temel yer değiştirme vektörleridir. Ters örgüsünün hacmi ise

$$V_c' = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)| \quad (3.14)$$

şeklinde verilir. Bir kare örgünün (basit kübik) ters örgüsü de bir kenarı  $2\pi/a$  olan basit kübik bir kare örgü olur. bcc ve fcc örgüleri birbirlerinin ters örgüsüdürler. Eş. 3.12'deki üç boyutlu örgülerden her biri için ters örgülerinin ilkel vektörleri,  $2\pi/a$  birimleri ile, aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

**Çizelge 3.3:** Üç boyutlu örgülerin her biri için ters örgülerinin ilkel vektörleri.

Basit kübik	b.hex.	fcc	bcc
$b_1 = (1, 0, 0)$	$\left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}, 0\right)$	$(1, 1, -1)$	$(0, 1, 1)$
$b_2 = (0, 1, 1)$	$\left(0, -\frac{2}{\sqrt{3}}, 0\right)$	$(1, -1, 1)$	$(1, 0, 1)$
$b_3 = (0, 0, 1)$	$\left(0, 0, \frac{a}{c}\right)$	$(-1, 1, 1)$	$(1, 1, 0)$

### 3.1.3 Brillouin bölgesi ve indirgenemeyen brillouin bölgesi

Birinci Brillouin bölgesi (BZ) ters örgünün Wigner-Seitz hücresi olarak tanımlanır. BZ üzerinden alınan integraller ile yalnızca İndirgenemeyen Brillouin bölgesi (IBZ) üzerinden alınan integraller yer değiştirebilir. Örneğin, toplam enerji için gerekli olan toplamlar;

$$\bar{f}_i = \sum_k^{IBZ} w_k f_i(\mathbf{k}) \quad (3.15)$$

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_k f_i(\mathbf{k}) \quad (3.16)$$

formuna sahiptir. Yoğunluk ise;

$$n(r) = \frac{1}{N_k} \sum_k n_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{grup}} \sum_{R_n} \sum_k^{IBZ} w_k n_k(R_n r + t_n) \quad (3.17)$$

biçiminde yazılabilir. Öte yandan simetri işlemleri yardımıyla hesaplamalar basitleştirilebilir. Kübik kristallere uygulanan Monkhorst-Pack “mesh”leri bunaiyi bir örnek teşkil eder. Burada 48 simetri işlemi vardır, şu kadar ki IBZ, toplam BZ’un  $1/48$ ’ine tekabül eder.  $N_i = 2$  ile tanımlanan bir setin BZ’u içinde  $2^3 = 8$  tane nokta bulunur. Bu IBZ’u içindetek bir noktaya indirgenir. Bunabenzer şekilde BZ içinde  $N_i = 4$  için  $4^3 = 64$  nokta olacaktır. Bu da IBZ içinde 2 noktaya iner.  $N_i = 6$  için  $6^3 = 216$  ve BZ’undaki nokta sayısı IBZ’unda 10 olacaktır. Örnek verecek olursak, fcc için 2-nokta seti  $(2\pi a)(1/4, 1/4, 1/4)$  ve  $(2\pi a)(1/4, 1/4, 3/4)$  olarak alındığı durumda özellikle yarıiletkenlerin enerjileri için doğru değerlere ulaşılır. 10-nokta setinin ise pek çok malzeme özelliğinin hesaplanmasında yeterli olduğu görülmüştür [35].

### 3.2 Temel Özellikler

#### 3.2.1 Elastik sabitler

Katıların temel fiziksel özellikleri arasında yer alan elastik modülleri, toplam enerjinin türevleri cinsinden özet olarak aşağıda açıklanmıştır[36-38]. Bu özellikler kullanılarak bir katının mekaniksel ve dinamiksel davranışları hakkında bilgi edinilebilir. Malzemenin sertliği, mekaniksel kararlılığı ve yapıyı oluşturan komşu atomlar arasında oluşan bağ şiddetleri incelenmek istenirse bu malzemenin elastik modülleri hesaplanmalıdır. Bu hesap için dış zorlanmaya karşı malzemenin gösterdiği tepki ölçülmelidir. Esneklik sınırı aşılmadıkça bir katının sıkışması veya gerilmesi, katı yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılı olacaktır. Birim alana uygulanan kuvvet, zor (stres) tensörü ile, katının şeklinde meydana gelen değişme ise zorlanma (strain) matrisi ile ifade edilir. Birbiri ile orantılı olan bu iki matris arasındaki orantı katsayısına *elastik sabiti* denilmektedir. Bir katının çeşitli basınç ve sıcaklıklardaki elastik özellikleri ab-initio kuantum mekaniksel yöntemlerle hesaplanabilir. Bir malzemeye ait bilinen kristal yapılardan yola çıkılarak ve ab-initio toplam enerji yöntemi kullanılarak, elastik sabitlerin hesaplaması amacı ile yaygın kullanıma sahip metotlar geliştirilmiştir. Kristal birim hücre hacmi korunacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulamak bunlardan biridir, bir diğeri ise elastik sabitlerinin, zor-zorlanma (Hooke Yasası) ilişkisinin orantı katsayısı olarak alınmasıdır.

Hacmin korunduğu elastik hesabı için; kristal birim hücrenin hacmi korunarak belirli bir küçük deformasyon uygulanırsa bu deformasyona karşı kristalde meydana gelen tepki, kristalde iç enerji artışına sebep olur. Einstein “toplam kuralı”na göre bu durumun matematiksel ifadesi şu şekilde yazılabilir:

$$dW = \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij} = dU \equiv \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \partial \varepsilon_{ij} \quad (3.18)$$

Bu eşitlikte;

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.19)$$

olduğu görülür.

Zor-zorlanma ilişkisi ile elastik hesabında; esnekliğin lineer (doğrusal) olduğu kabul edilirse, zor tensörü ( $\sigma$ ) ile zorlanma tensörü ( $\varepsilon$ ) ilişkisi

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (3.20)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitliğin sol tarafında yer alan  $\sigma_{ij}$ 'de ilk indis kuvvet yönünü, ikinci indis uygulandığı yüzeyi temsil eder. Burada Zorun büyüklüğü kuvvetin yüzey alanına oranı ile hesaplanır. Numuneyi germe eğiliminde pozitif olan Zor tensörünün diagonal elemanları, sıkıştırma eğiliminde negatif olacaktır. Negatif diagonal eleman ile basınç temsil edilirken katıdaki deformasyonlar zorlanma matrisi ile tasvir edilir. Numunenin zorlanması durumunda madde  $r' = r + u$  kadar hareket edecektir. Eş. 3.20'de verilen ifade  $\epsilon_{kl}$  'ye göre diferansiyellenerek Eş. 3.19'dan elde edilen  $\sigma_{ij}$ 'de yerine konursa

$$c_{ijkl} = \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_{kl} \partial \epsilon_{ij}} \quad (3.21)$$

elde edilir. Eşitlikte yer alan ve 81 elemanlı olan c, esneklik (elastisite) tensörüdür. Ancak zor (stres) ve zorlanma (strain) tensörleri birbirlerine göre simetrik olduğundan  $c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{ijlk}$  yazılabilecektir; bu durumda isec'nin bağımsız eleman sayısı 36'ya düşer. Öte yandan, elastik deformasyon sırasında yapılan iş “yol/path” dan bağımsız ve sadece strain'in fonksiyonu olduğundan,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_{kl} \partial \epsilon_{ij}} \quad (3.22)$$

yazılabilir [36-38]. Bu sonuç Eş. 3.21 ile birlikte düşünülürse  $c_{ijkl} = c_{klij}$  olacağı sonucuna varılır. Böylece c'nin bağımsız eleman sayısı 21'e düşer. Sistemin simetrisine bağlı olarak,  $c_{\alpha\beta}$  'nin bağımsız eleman sayısı azalır. Örneğin; kübik kristaller için üç ( $c_{11}, c_{12}, c_{44}$ ), tetragonal, heksagonal ve trigonal kristaller için beş ( $c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{33}, c_{44}, c_{66}$ ) ortorombik kristaller için dokuz ( $c_{11}, c_{22}, c_{33}, c_{12}, c_{13}, c_{23}, c_{44}, c_{55}, c_{66}$ ) bağımsız elastik sabitinden söz edebiliriz. Buelemanlar ise çoğu durumda yalnızca 6x6'lık  $c_{\alpha\beta}$  matrisi şeklinde gösterilir. Bütün bu yapıları için kapsamlı 6x6'lık  $c_{\alpha\beta}$  matris elemanları aşağıda gösterilmiştir [38-40];

Kübik simetri için  $6 \times 6$  'lık  $C_{\alpha\beta}$  matris:

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (3.23)$$

$$C_{11} = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}), C_{12} = \frac{1}{3}(C_{12} + C_{23} + C_{31}), C_{44} = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66})$$

değerlerine bu eşitlikler ile ulaşılabilir.

Tetragonal simetri için  $6 \times 6$  'lık  $c_{\alpha\beta}$  matris:

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(C_{11} + C_{22}) & C_{12} & \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}) & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & \frac{1}{2}(C_{11} + C_{22}) & \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}) & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}) & \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}) & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{44} + C_{55}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{44} + C_{55}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (3.24)$$

şeklinde verilir.

Trigonal ve hekzagonal simetri için  $6 \times 6$  'lık  $c_{\alpha\beta}$  matris:

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & \sqrt{2}C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}C_{14} & C_{11} - C_{12} \end{bmatrix} \quad (3.25)$$

Trigonal simetri matrisi ile hekzagonal simetri benzer özellik göstermektedir sadece hekzagonal simetride  $c_{14} = 0$  şeklindedir.

$$C_{11} = \frac{1}{8}(3C_{11} + 2C_{12} + 3C_{22} + 2C_{66}), C_{13} = \frac{1}{2}(C_{13} + C_{23}), C_{44} = \frac{1}{2}(C_{44} + C_{55})$$

$$C_{12} = \frac{1}{8}(C_{11} + 6C_{12} + C_{22} - 2C_{66}), C_{14} = \frac{1}{4}(C_{14} - C_{24} + \sqrt{2}C_{56}), \text{ de\u011ferleri bu e\u015fitliklerden elde edilebilir.}$$

Ortorombik simetri i\u00e7in  $6 \times 6$  'lık  $c_{\alpha\beta}$  matris:

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (3.26)$$

Monoklinik simetri i\u00e7in  $6 \times 6$  'lık  $c_{\alpha\beta}$  matris:

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & 0 & 0 \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & C_{56} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \quad (3.27)$$

olarak bulunur.

\u0130kinci mertebeden elastik sabitlerinin pozitif olması bir kristalin mekaniksel kararlı olabilmemesinin ko\u015fuludur. Born kararlılık kriteri olarak anılan bu tanıma g\u00f6re \u00f6rne\u011fin, k\u00fcbik yapılar i\u00e7in;

$$C_{11} > 0, C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{12} > C_{44}, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ ve } C_{11} - C_{12} > 0 \quad (3.28)$$

olmalıdır [41].

Hekzagonal yapılar i\u00e7in;

$$C_{11} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0 \text{ ve } (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2 > 0 \quad (3.29)$$

olmalıdır. [42].

Tetragonal yapılar için;

$$\begin{aligned} C_{11}-C_{12}>0, C_{11}-2C_{13}+C_{33}>0, C_{11}>0, C_{11}>0, C_{33}>0, C_{44}>0, \\ C_{66}>0, 2C_{11}+2C_{12}+4C_{13}+C_{33}>0 \end{aligned} \quad (3.30)$$

olmalıdır. [43].

Trigonal yapılar için;

$$C_{11}-|C_{12}|>0, (C_{11}+C_{12}) C_{33}-2C_{13}^2>0 \text{ ve } (C_{11}-C_{12}) C_{44}-2C_{14}^2>0 \quad (3.31)$$

Olmalıdır.

Ortorombik yapılar için;

$$\begin{aligned} C_{ii}>0 \text{ (} i=1-6 \text{)}, (C_{11}+C_{12}-2C_{12}>0), (C_{11}+C_{33}-2C_{13}>0), (C_{22}+C_{33}-2C_{23}>0) \text{ ve} \\ (C_{11}+ C_{22}+ C_{33}+C_{12}+2C_{12}+2C_{13}+2C_{23}>0) \end{aligned} \quad (3.32)$$

olmalıdır [44].

Monoklinik yapılar içinse;

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0 \\ [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0 \text{ ve} \\ (C_{33}C_{55} - C_{35}^2) > 0, (C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0, (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \end{aligned} \quad (3.33)$$

şeklinde olmalıdır.

Bu çalışmada bileşiklere ait elastik sabitlerin hesaplanmasında iki yöntemde kullanılmıştır. Hacim korunarak bir kristale ait elastik sabitlerin nasıl hesaplanacağı aşağıda özetlenmiştir.

Bir kristalin birim hücrenin hacmi korunacak şekilde küçük bir deformasyon uygulanıp bu deformasyona karşı meydana gelen enerji değişiminden yararlanarak elastik sabitler hesaplanmıştır. Bir zorlanma (strain) altındaki katının elastik enerjisi;

$$\Delta E = E_{Top} - E_0 = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=6}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (3.34)$$

şeklinde ifade edilir [45,46]. Eşitlik 3.34'de  $V$ , birim hücrenin deformasyona uğramamış durumda sahip olduğu hacim;  $C$ , elastik sabitleri matrisi.  $\Delta E$  ise  $e = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$  zorlanmadan (strainden) kaynaklanan enerji değişimidir. Örneğin fcc yapı için ilkel hücre vektörlerini,

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & a/2 & a/2 \\ a/2 & 0 & a/2 \\ a/2 & a/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

matrisi tanımlar. Burada örgü sabiti  $a$  ile ifade edilir. İlkel hücre vektörleri  $a_i (i=1, \dots, 3)$  bir zorlanma (strain) altında

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \times (I + \varepsilon) \quad (3.36)$$

eşitliği ile ifade edilen  $a_1, a_2$  ve  $a_3$  vektörleri ile yer değiştirir. Burada  $I$  birim matrisi,  $\varepsilon$  ise;

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

şeklinde ifade edilen zorlanma matrisini ifade eder. Shear (kayma) modülü  $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$  olmak üzere, ortorombik bir strain  $e = (\delta, \delta, (1 + \delta)^{-2} - 1, 0, 0, 0)$  uygulandığı zaman

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C'\delta^2 + O(\delta^3) \quad (3.38)$$

eşitliğinde edilir. Bu eşitlik ve  $B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$  eşitliği birlikte kullanılarak  $C_{11}$  ve  $C_{12}$  hesaplanır. Benzer şekilde bir tri-axial shear straini  $e = (0, 0, 0, \delta, \delta, \delta)$  uygulandığı zaman

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2}C_{44}\delta^2 \quad (3.39)$$

şeklinde ifade edilir ve buradan da  $C_{44}$  hesaplanır.



Hidrostatik basınç altında bulk modülü ( $B$ ) için  $(\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$  zorlanması kullanılarak

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \delta^2 \quad (3.40)$$

eşitliğinden elde edilir. Aynı zamanda  $C_{11}$  ve  $C_{12}$

$$C_{11} = \frac{3B-4C'}{3} \quad (3.41)$$

$$C_{12} = \frac{3B-2C'}{3} \quad (3.42)$$

eşitliklerinde de hesaplanabilir. Literatürde hacmi koruyan farklı zorlanma (strain) matrisleri bulunmaktadır [46,47]. Elastik sabitler hesaplanırken, farklı zorlanmalara (strainlere)  $(\delta)(0,01; 0,02; 0,03; \dots)$  karşılık gelen  $\frac{\Delta E}{V}$  değişimi hesaplanır. Bu değişimin  $\delta^2$ 'ye göre grafiği çizilir. Hesaplanan doğrunun eğimi ile yukarıda verilen eşitlikler kullanılarak elastik sabitler hesaplanır.

### 3.2.2 Bulk modülü

Bir malzeme hidrostatik basınç altında sıkıştırılırsa malzemenin hacminde oluşacak değişime karşı gösterdiği direnç veya bir deformasyon oluşturmak için gerekli olan enerjinin bir ölçüsü *Bulk modülü* olarak adlandırılır. Bulk modülü, bir malzemenin (özellikle kübik kristallerin) hem teorik hem de deneysel açıdan sertliğini temsil eder. Bir malzemenin bulk modülü,

$$B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{X} \quad (3.43)$$

eşitliği ile tanımlanır. Burada  $X$  sıkışabilirliktir. Mutlak sıfırda entropi sabit olduğundan ve

$$\partial \phi = -P \partial V \quad (3.44)$$

termodinamik eşitliğinden yararlanarak

$$\frac{\partial P}{\partial V} = - \frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} \quad (3.45)$$

$$B = V \frac{\partial^2 \phi}{\phi V^2} \quad (3.46)$$

elde edilir. Bulk modülünün, malzemenin sertliği ile doğrudan ilişkili olmasından dolayı basınç ile değişimi önem arz eder. Bulk modülünün basınç ile değişimi hacme bağlı olarak,

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial V}{\partial P} \frac{\partial B}{\partial V} \quad (3.47)$$

biçiminde yazılabilir. Katıların hal-denklemleri (EOS) için de Bulk modülü önemli bir parametredir. Bunun için incelenen yapı optimize edilmeli ve farklı hacimlere karşı gelen enerji değerleri hesaplanmalıdır. Hesaplanan enerji ve hacim değerleri Murnaghan hal denklemine [37] fit edilir. Elde edilen hacim-enerji eğrisinde minimum, teorik örgü sabitine karşılık gelir. Ayrıca Bulk modülü ve Bulk modülünün birinci türevi hesaplanır. Murnaghan hal denkleminin analitik bir ifadesi

$$P = \frac{3B(1-X)}{X^2} \exp\left[\left(\frac{3}{2}B' - 1\right)(1-X)\right] \quad (3.48)$$

eşitliği ile verilir. Burada  $B$  bulk modülü,  $B'$  bulk modülünün birinci türevi,  $X$  ise  $\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3}$  şeklindedir. Literatürde farklı şekilde ifade edilen Murnaghan hal denklemlerine rastlamak mümkündür. Örneğin

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[ \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (3.49)$$

şeklinde de ifade edilebilir.

Mekanik olarak kararlı bileşikler için adyabatik bulk modülünü aşağıda verilen eşitliklerle hesaplamak mümkündür. Bu eşitliklerde  $V$  ve  $R$  alt indisleri sırasıyla Voigt ve Reuss sınır değerlerine karşılık gelir [48, 49]. Voigt ve Reuss sınır değerleri, gerçek etkin elastik modüllerin üst ve alt limitleridir ve bir polikristal boyunca uniform zorlama altında ortalama polikristal modülleri olarak ifade edilebilir [50].

*Kübik yapı için ( $C_{11}$ ,  $C_{44}$ , ve  $C_{12}$ ):*

$$B_V = B_R = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad (3.50)$$

*Hekzagonal yapı ( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$  ve  $C_{13}$ ):*

$$B_V = \frac{2C_{11}+C_{12}+4C_{13}+C_{33}}{9} \quad (3.51)$$

$$B_R = \frac{C_{11}+C_{12} \cdot C_{33}-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \quad (3.52)$$

*Tetragonal yapı için ( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$  ve  $C_{13}$ ):*

$$B_V = \frac{2C_{11}+C_{12}+C_{33}+4C_{13}}{9} \quad (3.53)$$

$$B_R = \frac{C_{11}+C_{12} \cdot C_{33}-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \quad (3.54)$$

*Ortorombic yapı için ( $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  ve  $C_{23}$ ):*

$$B_V = \frac{C_{11}+C_{22}+C_{33}+2C_{12}+C_{13}+C_{23}}{9} \quad (3.55)$$

$$a = C_{11}C_{22} + C_{33} - 2C_{23} + C_{22}C_{33} - 2C_{13} - 2C_{33}C_{12} \quad (3.56)$$

$$b = C_{12}2C_{23} - C_{12} + C_{13}2C_{12} - C_{13} + C_{23}2C_{13} - C_{23} \quad (3.57)$$

$$\Delta = C_{13}C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22} + C_{23}C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11} + C_{33}C_{11}C_{22} - C_{12}^2 \quad (3.58)$$

$$B_R = \frac{\Delta}{a+b} \quad (3.59)$$

*Monoklinik yapı için ( $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{55}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{15}$ ,  $C_{25}$ ,  $C_{35}$ ,  $C_{46}$ ):*

$$B_V = \frac{C_{11}+C_{22}+C_{33}+2C_{12}+C_{13}+C_{23}}{9} \quad (3.60)$$

$$a = C_{33}C_{55} - C_{35}^2, b = C_{23}C_{55} - C_{25}C_{35}, c = C_{13}C_{35} - C_{15}C_{35} \quad (3.61)$$

$$d = C_{13}C_{55} - C_{15}C_{35}, e = C_{13}C_{25} - C_{15}C_{23} \quad (3.62)$$

$$f = C_{11}C_{22}C_{55} - C_{25}^2 - C_{12}C_{12}C_{55} - C_{15}C_{25} + C_{15}C_{12}C_{25} - C_{15}C_{22} + C_{25}C_{23}C_{35} - C_{25}C_{33} \quad (3.63)$$

$$g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23} \quad (3.64)$$

$$\Omega = 2 \left[ \begin{array}{c} C_{15}C_{25}C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23} + C_{15}C_{35}C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23} \\ + C_{25}C_{35}C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13} \end{array} \right] \quad (3.65)$$

$$- \left[ \begin{array}{c} C_{15}^2 C_{22} C_{33} - C_{23}^2 + C_{25}^2 C_{11} C_{33} - C_{13}^2 + \\ C_{35}^2 C_{11} C_{22} - C_{12}^2 \end{array} \right] + g C_{55}$$

$$B_R = \Omega / \left[ \begin{array}{c} a C_{11} + C_{22} - C_{12} + b 2 C_{12} - 2 C_{11} - C_{23} + c C_{15} - 2 C_{25} \\ + d 2 C_{12} + 2 C_{23} - C_{13} - 2 C_{22} + 2 e C_{25} - C_{15} + f \end{array} \right] \quad (3.66)$$

*Bulk modülü (B)*, uygulanan basınç altında hacim değişimine karşı gösterilen direncin bir ölçüsüdür. Katıların sertliğini ifade eden önemli bir parametredir [51]:

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (3.67)$$

### 3.2.3 Kayma (Shear) modülü

Mekanik olarak kararlı bileşikler için Kayma modülünü aşağıda verilen eşitliklerle hesaplamak mümkündür. Bu eşitliklerde V ve R alt indisleri sırasıyla Voigt ve Reuss sınır değerlerine karşılık gelir [48, 49]. Voigt ve Reuss sınır değerleri, gerçek etkin elastik modüllerin üst ve alt limitleridir ve bir polikristal boyunca uniform zorlama altında ortalama polikristal modülleri olarak ifade edilebilir [50].

*Kübik yapı için ( $C_{11}$ ,  $C_{44}$ , ve  $C_{12}$ ):*

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (3.68)$$

$$G_R = \frac{5 C_{11} - C_{12} C_{44}}{4 C_{44} + 3 C_{11} - C_{12}} \quad (3.69)$$

*Hekzagonal yapı ( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{12}$  ve  $C_{13}$ ):*

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}}{30} \quad (3.70)$$

$$G_R = \frac{5[C_{11} + C_{12} C_{33} - 2C_{13}^2 C_{44} C_{66}]}{6B_V C_{44} C_{66} + 2 C_{11} + C_{12} C_{33} - 2 C_{13}^2 C_{44} + C_{66}} \quad (3.71)$$

*Tetragonal yapı için ( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$  ve  $C_{13}$ ):*

$$G_V = \frac{4C_{11}-2C_{12}+2C_{33}-4C_{13}+12C_{44}+6C_{66}}{30} \quad (3.72)$$

$$G_R = \frac{15}{\frac{18B_V}{C_{11}+C_{12}C_{33}-2C_{13}^2} + \frac{6}{C_{11}-C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}}} \quad (3.73)$$

Ortorombic yapı için ( $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}$  ve  $C_{23}$ ):

$$G_V = \frac{C_{11}+C_{22}+C_{33}+3C_{44}+C_{55}+C_{66}-C_{12}+C_{13}+C_{23}}{15} \quad (3.74)$$

$$c = C_{11}C_{22} + C_{33} + C_{23} + C_{22}C_{33} + C_{13} + C_{33}C_{12} \quad (3.75)$$

$$d = C_{12}C_{23} + C_{12} - C_{13}C_{12} + C_{13} - C_{23}C_{13} + C_{23} \quad (3.76)$$

$$\Delta = C_{13}C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22} + C_{23}C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11} + C_{33}C_{11}C_{22} - C_{12}^2 \quad (3.77)$$

$$G_R = 15 \left\{ 4 \frac{c-d}{\Delta} + 3 \left[ \frac{1}{C_{44}} + \frac{1}{C_{55}} + \frac{1}{C_{66}} \right] \right\}^{-1} \quad (3.78)$$

Monoklinik yapı için ( $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{15}, C_{25}, C_{35}, C_{46}$ ):

$$G_V = \frac{C_{11}+C_{22}+C_{33}+3C_{44}+C_{55}+C_{66}-C_{12}+C_{13}+C_{23}}{15} \quad (3.79)$$

$$a = C_{33}C_{55} - C_{35}^2, b = C_{23}C_{55} - C_{25}C_{35}, c = C_{13}C_{35} - C_{15}C_{35} \quad (3.80)$$

$$d = C_{13}C_{55} - C_{15}C_{35}, e = C_{13}C_{25} - C_{15}C_{23} \quad (3.81)$$

$$f = C_{11}C_{22}C_{55} - C_{25}^2 - C_{12}C_{12}C_{55} - C_{15}C_{25} + C_{15}C_{12}C_{25} - C_{15}C_{22} + C_{25}C_{23}C_{35} - C_{25}C_{33} \quad (3.82)$$

$$g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23} \quad (3.83)$$

$$\Omega = 2 \left[ \begin{aligned} &C_{15}C_{25}C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23} + C_{15}C_{35}C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23} \\ &+ C_{25}C_{35}C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13} \end{aligned} \right] \quad (3.84)$$

$$- \left[ \begin{aligned} &C_{15}^2C_{22}C_{33} - C_{23}^2 + C_{25}^2C_{11}C_{33} - C_{13}^2 + \\ &C_{35}^2C_{11}C_{22} - C_{12}^2 \end{aligned} \right] + gC_{55}$$

$$G_R = 15 \left\{ 4 \left[ a \frac{C_{11}+C_{22}+C_{12}+bC_{11}-C_{12}-C_{23}+cC_{15}+C_{25}}{\Omega} + a \frac{dC_{22}-C_{12}-C_{23}-C_{13}+eC_{15}-C_{25}+f}{\Omega} \right] + 3 \left[ \frac{g}{\Omega} + \frac{C_{44}+C_{66}}{C_{44}C_{66}-C_{46}^2} \right] \right\}^{-1} \quad (3.85)$$

*Kayma modülü (Shear Modülü, G)*, makaslama zorlanmasına karşı malzemenin verdiği tepkidir ve tersinir deformasyonlara karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Bundan dolayı izotropik kayma modülü, bulk modülüne göre sertliği daha iyi tahmin eder.

$$G = \frac{G_V+G_R}{2} \quad (3.86)$$

### 3.2.4 Poisson oranı

Poisson oranı, serbest yanal yüzeye sahip olan numune için, bu numune tek-yönlü (tek-eksenli) bir zor (stres) altında bulunurken kesit çapında meydana gelen azalma olarak tanımlanır [52]. Poisson oranı 0.5 değerine yaklaşırken, hacim modülü kayma modülünden çok büyük hale gelir, yani malzeme sıkıştırılmaz olarak nitelendirilir. Poisson oranı 1 değerine yaklaşırken ise malzeme son derece sıkıştırılabilir olur ve kesme gerilmeleri etkisinde şekil değişikliğine karşı direncinde aşırı şekilde artış gözlenir. Poisson oranı bir numunenin bağ kuvvetleri hakkında diğer elastik sabitlerine nazaran çok daha fazla bilgi verir. Poisson oranı yaygın bir şekilde aşağıda yer alan formüllerden biri ile hesaplanır:

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11}+C_{12}} \quad (3.87)$$

Veya

$$\nu = \frac{1}{2} \left[ \frac{\left( B - \frac{2}{3}G \right)}{\left( B + \frac{1}{3}G \right)} \right] \quad (3.88)$$

Burada B bulk modülü, G ise izotropik kayma modülüdür.

### 3.2.5 Young modülü

Young modülü, malzeme bir gerilme veya sıkışma kuvveti altında iken oluşan *zor / zorlanma* (stres/strain) oranı olarak tanımlanır. Bulk modülü ve Poisson oranının hesaplanan değerlerinden ( $E = 3B(1 - 2\nu)$ ) hesaplanabileceği gibi

$$E = \frac{9GB}{G+3B} \quad (3.89)$$

ifadesi ile de hesaplanabilir.

### 3.2.6 Debye sıcaklığı

Debye sıcaklığı temel bir fiziksel özellik olup, debye sıcaklığı ile öz ısı, elastik sabitler ve erime sıcaklığı arasında ilişki bulunur. Katıların yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerinin ayırt edilmesinde kullanılır.  $T > \theta_D$  olması durumunda bütün modların  $k_B T$  enerjisine sahip olduğu,  $T < \theta_D$  olması durumunda ise yüksek frekans modlarının donmuş olduğu söylenir [53]. Bu Debye sıcaklığının üzerindeki fononların dalga boylarının küçük, altındakilerin ise büyük olduğu anlamına gelmektedir. Düşük sıcaklıklarda titreşimsel uyarılma yalnızca akustik titreşimlerden meydana gelir ve düşük sıcaklıklarda Debye sıcaklığının elastik sabitlerden yararlanılarak hesaplanması mümkündür. Bu durumda ise Debye sıcaklığının hesaplanması için yaygın kullanılan ifade [54]

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (3.90)$$

şeklinde verilir. Burada,  $h$  Planck sabiti,  $k$  Boltzmann sabiti,  $N_A$  Avogadro sayısı,  $M$  moleküler ağırlık,  $\rho$  yoğunluk,  $n$  moleküldeki atom sayısı,  $V_m$  ise ortalama ses hızıdır. Yaklaşık olarak ortalama ses hızı ise

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (3.91)$$

ifadesi ile verilir. Burada,  $V_l$  ve  $V_t$  boyuna ve enine dalga hızlarıdır ve Navier denkleminde [55] elde edilir ve

$$V_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad (3.92)$$

$$V_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.93)$$

eşitlikleri ile ifade edilir. Eşitliklerde yer alan  $G$  kayma modülüdür ve

$$G = \frac{1}{2} \left[ \frac{(C_{11}-C_{12})+C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \right] \quad (3.94)$$

eşitliği ile verilir.

Bu eşitlik ise

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (3.95)$$

şeklinde de tanımlanır. Bu durumda,  $G_V$  Voigt's shear modülleridir ve  $G$  değerlerinin üst sınırına karşılık gelmektedir.  $G_R$  ise Reuss's shear modülleri olup,  $G$  değerlerinin alt sınırına karşılık gelir ve

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (3.96)$$

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{C_{11}-C_{12}} + \frac{3}{C_{44}} \quad (3.97)$$

eşitlikleri ile ifade edilir.

### 3.3 Kuantum Fiziğinde Çok Cisim Problemini Çözmek İçin Kullanılan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Bir katı, pozitif yüklü çekirdekte bulunan protonlardan ve daha hafif olan, negatif yüklü elektronlardan oluşur.  $N$  tane proton varsa, sistemde  $N+ZN$  tane elektromanyetik etkileşme yapan parçacık vardır. Bu bir, çok cisim problemidir ve parçacıklar çok küçük oldukları için kuantum mekaniğine ihtiyaç vardır [56]. Böyle bir sistem için çok cisim Hamiltonyeni aşağıdaki biçimdedir:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (3.98)$$



$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$$

$\vec{R}_i$  koordinatındaki proton kütlesi  $M_i$ ,  $\vec{r}_i$  koordinatındaki elektron kütlesi  $m_e$  dir. Son üç terim sırasıyla elektron ve çekirdek arasındaki Coulomb etkileşmesi, elektronların kendileriyle etkileşmesi ve çekirdeğin kendisi ile etkileşmeleridir. Böyle bir problemi analitik olarak çözmek mümkün değildir. Kabul edilebilir öz fonksiyonları bulmak için üç farklı yaklaşım yapılması gerekir.

### 3.3.1 Birinci yaklaşım: Born- Oppenheimer yaklaşımı

Çekirdek, elektronlara göre çok daha ağır, dolayısıyla çok daha yavaştır. Bu nedenle protonları sabit, hareketsiz gibi düşünüp elektronların protonlarla olan etkileşmesini anlık dengede olarak kabul edebiliriz. Böylece protonlarla elektronların etkileşmesi yerine, elektronların bir dış alanla etkileştiği düşünülebilir. Bu yaklaşımdan sonra NZ tane negatif yüklü elektron, çekirdeğin oluşturduğu bir dış alanda hareket etmektedir.

Born-Oppenheimer Yaklaşımı'nın [57] denklem 3.98'e etkisi nedir? Artık çekirdek hareket etmez ve kinetik enerjisi sıfırdır. Böylece 3.98'in ilk terimi sıfır son terimi ise bir sabit olur. Sonuçta 3.98 eşitliği; elektronların kinetik enerjisinin, elektron-elektron etkileşme potansiyelinin ve çekirdeğin oluşturduğu bir dış potansiyelde bulunan elektronların potansiyel enerjilerinin toplamı olarak aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (3.99)$$

Böylece Born- Oppenheimer Yaklaşımında eşitlik 3.99'da birinci ve ikinci terimler sadece elektronlarla ilgilidir. Son terimde ise elektronların, protonların oluşturduğu bir dış alan ile etkileşmeleri dikkate alınmıştır.

### 3.3.2 İkinci yaklaşım: yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Born-Oppenheimer yaklaşımından sonra elde edilen hamiltonyen, başlangıçtakinden çok daha basittir. Bununla beraber hala analitik olarak çözülemez. Nümerik çözümler için birçok metot kullanılmıştır. Bunların içinde en önemlilerinden birisi Hattie-Fock (HF) metodudur[URL-2, 60]. Bu metot atom ve moleküllerle ilgili problemlerin

çözümünde oldukça başarılıdır. Bu nedenle Kuantum kimyasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber, burada katı cisimler için daha uygun olan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi açıklanmaya çalışılacaktır.

Bu teori tarihsel olarak 1930'lu yıllara gitmesine rağmen Hohenberg ve Kohn'un 1964 yılında yazdıkları İki teorem üzerine kurulmuştur [58].

### 3.3.2.1 Hohenberg ve Kohn teoremleri

Birinci Teorem: Atomlarda, moleküllerde veya katılarda bulunan elektron sisteminin taban durum yoğunluğu ile dış potansiyel arasında birebir ilişki vardır. Bunun sonucu olarak bir taban durum operatörünün beklenen değeri tam taban durum elektron yoğunluğuna bağlı bir fonksiyoneldir.

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle \geq O[\rho] \quad (3.100)$$

İkinci teorem: Operatör Hamiltonyen ise, taban durum toplam enerji fonksiyoneli aşağıdaki formda olacaktır.

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \underbrace{\langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (3.101)$$

$$= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.102)$$

Burada  $F_{HK}[\rho]$  Hohenberg-Kohn yoğunluk fonksiyoneli herhangi bir çoklu elektron sistemi için geçerlidir.  $E_{V_{ext}}[\rho]$ , taban durum  $V_{ext}$  dış potansiyeli için minimum değerine ulaşır.

Burada taban durum elektron yoğunluğu ile dış potansiyel arasında birebir bir ilişki vardır. 3.99 eşitliğindeki Hamiltonyen'de verilen herhangi bir çoklu elektron sisteminin kendisine ait bir dış potansiyeli ve taban durum dalga fonksiyonu vardır. Bu dalga fonksiyonundan yararlanılarak ona karşılık gelen elektron yoğunluğu kolaylıkla bulunabilir. Böylece özel bir dış potansiyel sadece ona karşılık gelen bir taban durum elektron yoğunluğu kullanılarak oluşturulabilir. İlk bakışta elektron yoğunluğunun dalga fonksiyonundan daha az bilgi içerdiği düşünülebilir. Bu doğru olsa, verilen bir taban durum elektron yoğunluğu için bir dış potansiyel bulmak mümkün olmazdı. Hohenberg-Kohn'un 1. teoremi bunun tamamıyla mümkün

olabileceğini belirtir. Elektron yük yoğunluğubir dalga fonksiyonu kadar bilgi içerir bu bilgi bir atom, molekül veya katı için yeterlidir. Böylece bütün operatörler elektron yük yoğunluğu fonksiyonu cinsinden yazılabilir.

İkinci olarak  $F_{HK}[\rho]$ 'nın bütün çok cisim sistemleri için geçerli olduğu aşağıdaki şekilde açıklanabilir. Eşitlik 3.102 aşağıdaki şekilde bir yoğunluk operatörü ile yazılabilir;

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \quad (3.103)$$

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \langle \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{\rho}(\vec{r}) | \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \quad (3.104)$$

$$= \langle \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) | \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \quad (3.105)$$

$$= \sum_{i=1}^N \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i \equiv \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i \equiv \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_i \dots d\vec{r}_N \quad (3.106)$$

ve taban durum yoğunluğu biliniyorsa, toplam enerjiye dış potansiyelden gelen katkı tam olarak hesaplanabilir.  $F_{HK}$ (Hohenberg- Kohn fonksiyoneli)'nin açık bir formu yoktur. Fakat bu fonksiyonel çekirdek ve onların konumları hakkında bilgi içermediği için herhangi bir çoklu elektron sistemi için evrensel bir fonksiyondür. Yani, teoride herhangi bir atom, molekül ya da katı için bir  $F_{HK}[\rho]$  fonksiyoneli vardır.

Üçüncü olarak, ikinci teorem Rayleigh- Ritz varyasyonel prensibi kullanılarak taban durum elektron yoğunluğu bulunması sağlanır. Mümkün olansonsuz sayıda yoğunluk dışında sadece  $E_{V_{ext}}[\rho]$ 'yi minimize eden taban durum elektron yoğunluğu doğru olanıdır. Tabii ki bunun için bir  $F_{HK}[\rho]$ 'nin bilinmesi gerekir.

Burada  $E_{V_{ext}}[\rho]$  enerji fonksiyonelinin ne anlama geldiğinin belirtilmesi faydalı olacaktır. Bir özel dış potansiyele karşılık gelen elektron yoğunluğu için hesapladığında taban durum enerjisini verir.

### 3.3.2.2 Kohn- Sham eşitlikleri

Kohn ve Sham denklemleri 1965 yılında yayınlandı ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'nin pratik bir uygulama aracı olarak kullanıldı [59]. Taban durum yoğunluğunu elde etmenin pratik bir yöntemi vardır. İlk önce Hohenberg- Kohn

fonksiyoneli yeniden yazılmalıdır. Korelasyon enerjisi, Hartree-Fock çözümünde olmayan, tam çözümün içinde toplam enerjinin bir kısmı olarak tanımlanır. Tam ( $E_e$ ) ve Hartree-Fock ( $E_{HF}$ ) hamiltonyenlerine karşılık gelen enerji fonksiyonelleri sırasıyla;

$$E_e = T + V \quad (3.107)$$

$$E_{HF} = T_0 + \underbrace{(V_H + V_x)}_V \quad (3.108)$$

Şeklinde verilir. Burada  $T$  ve  $V$  kinetik ve potansiyel enerji fonksiyonelleri,  $T_0$ , etkileşmeyen bir elektron gazının kinetik enerjisi,  $V_H$  Hartree katkısı ve  $V_x$  değiş tokuş katkısıdır. 3.108 eşitliği 3.107'den çıkarılırsa korelasyon fonksiyoneli aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$V_c = T - T_0 \quad (3.109)$$

Hartree fonksiyoneli;

$$E_H = T_0 + V_H \quad (3.110)$$

$$V_x = V - V_H \quad (3.111)$$

Eşitliği ile tanımlanabilir. Böylece Hohenberg-Kohn fonksiyoneli aşağıdaki şekilde değiştirilmiştir. Burada  $V_{xc}$  değiş tokuş enerji fonksiyoneli.

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 = T_0 + V + \underbrace{(T + T_0)}_{V_c} = T_0 + V + V_c + V_H - V_H \\ &= T_0 + V_H + V_c + \underbrace{(V + V_H)}_{V_x} = T_0 + V_H + \underbrace{(V_x + V_c)}_{V_{xc}} \end{aligned}$$

Bu terim sadece değiş tokuş ve korelasyondan gelen katkıları içerdiği için nasıl bir yapıda olduğunun bilinmesi mümkün değildir. Bununla beraber  $V_{xc}$ 'nin yapısı bilinebilseydi, enerji fonksiyoneli açık olarak aşağıdaki gibi yazılabilirdi;

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (3.112)$$

Ayrıca, ikinci Hohenberg-Kohn teoremi kullanılarak taban durum elektron yoğunluğu bulunabilirdi. Böyle olsaydı, yapılan dönüşümden hiçbir şey elde

edilemezdi. Bunun yerine 3.112 ifadesi birbiri ile etkileşmeyen klasik elektron gazının enerji fonksiyoneli olarak düşünülebilir. Burada iki tane dış potansiyelden söz edilebilir bunlardanbiri çekirdek etkileşmesinden gelen, diğeri ise değiş tokuş ve korelasyon etkilerinden gelen potansiyeldir. Böyle bir enerji fonksiyoneline karşı gelen Hamiltonyen Kohn-Sham Hamiltonyeni olarak adlandırılır.

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (3.113)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} + V_{ext} \quad (3.114)$$

Burada değiş tokuş korelasyon potansiyeli fonksiyonel türevi de;

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.115)$$

ifadesiile verilir. Böylece Kohn-Sham teoremi aşağıdaki şekilde formüle edilebilir. Bir N elektronlu sistemin taban durum elektron yoğunluğu;

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (3.116)$$

şeklindedir, burada tek parçacık dalga fonksiyonları  $\phi_i(\vec{r})$ , Kohn-Sham eşitliğinin N tane en düşük enerji çözümleridir.

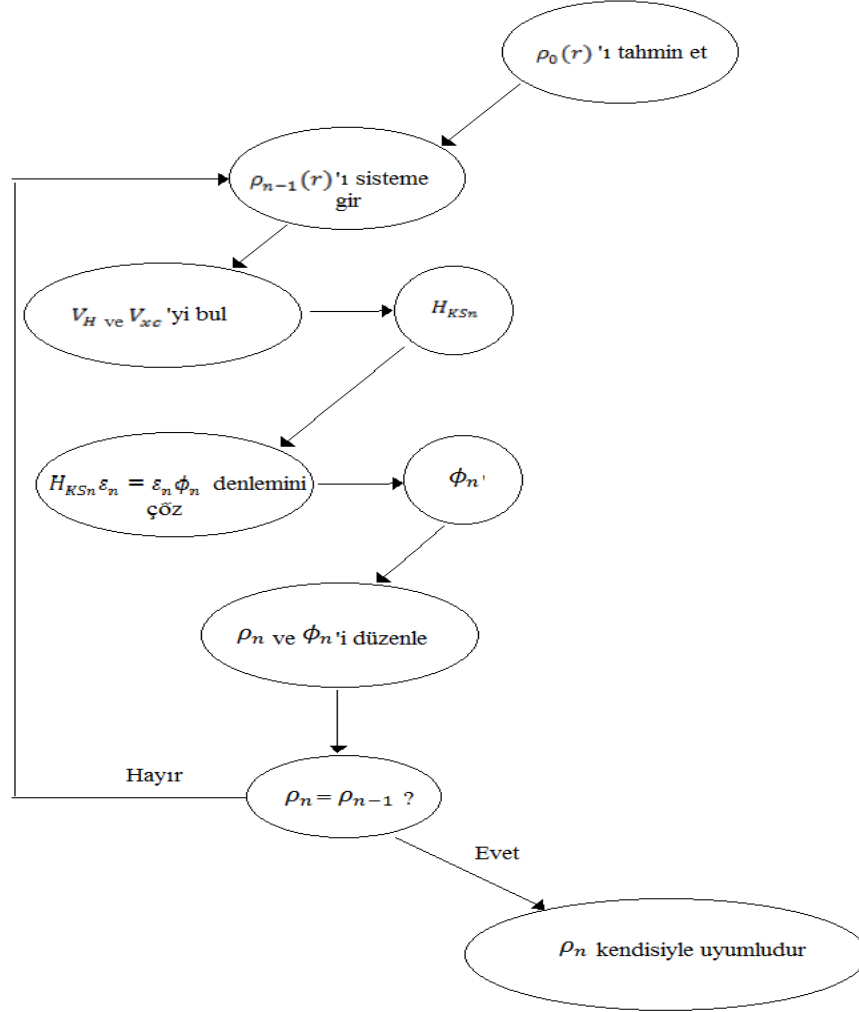
$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (3.117)$$

Böyle düşünülürse buradaki amaç gerçekleştirilmiş olur. Taban durum yoğunluğunun elde edilmesi için artık ikinci Hohenberg-Kohn teoreminin kullanılmasına gerek yoktur. Bunun yerine Schrödinger denkleminin benzer etkileşmeyen tek parçacık problemi çözülebilir. Öte yandan bilinen Schrödinger denklemi çözülmeye çalışılırdı elektron-elektron etkileşmeleri olan çok daha zor diferansiyel denklemler elde edilirdi.

$\phi_i$  tek parçacık dalga fonksiyonu elektronların dalga fonksiyonu değildir. Bunlar direk bir fiziksel anlamdan çok, matematiksel olarak kuantum parçacıklarını tanımlar. Sadece bu kuantum parçacıklarının bütün yoğunlukları üzerinden doğru

elektron yoğunluğu elde edilir. Ayrıca  $\epsilon_i$  tek parçacık enerjileri de tek elektron enerjileri değildir.

Hem  $V_H$  Hartree operatörü, hem de değiş tokuş korelasyon operatörü  $V_{xc}, \phi_i$ 'lerle tanımlanan  $\rho(\vec{r})$  yoğunluğuna bağlıdır. Yani burada kendisi ile uyumlu olması gereken bir yapı vardır. Bir başka deyişle  $\phi_i$  çözümleri orijinal denklemdeki  $V_H, V_{xc}$ 'yi belirler. Ayrıca denklem çözümü bilinmeden önce yazılıp, çözülemez.



**Şekil 3.4:**Hartree- Fock veya Kohn - sham denklemlerinin çözümünde kullanılan öz uyumluluk iterasyon şeması [56].

Bu iterasyonun sağlanması için başlangıçta bir  $\rho_0$  tahmin edilmeli ve bu kullanılarak  $H_{KS1}$  birinci Kohn sham Hamiltonyeni elde edilmelidir. Özdeğer problemi çözüldükten sonra ve  $\phi_1$  setindeki sonuçlar kullanılarak  $\rho_1$  yoğunluğu türetilir. Büyük bir olasılıkla  $\rho_0, \rho_1$ 'den farklı olacaktır. Şimdi  $\rho_1$  kullanılarak  $H_{KS2}$ , oradan  $\rho_2$

elde edilerek işleme devam edilir. Bu iterasyon yoğunluğu belli bir  $\rho_{son}$  gibi bir yoğunluğa yakınsayınca kadar devam eder. Bu son yoğunluk Hamiltonyen ile uyumlu olmalıdır.

### 3.3.2.3 Değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli

Yukarıda belirtilen Kohn-Sham şeması analitik çözümdür. Born-Oppenheimer Yaklaşımından başka bir yaklaşım yapılmamıştı ancak buraya kadar değiş tokuş korelasyon fonksiyonelinin bilinmediği dikkate alınmadı. Burada yeni yaklaşımlar teoriye dahil edilecektir. Genel olarak sıkça kullanılan yaklaşım, yerel yoğunluk yaklaşımıdır(LDA) [61]. Bu yaklaşıma göre değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli aşağıdaki formdadır.

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.118)$$

homojen elektron gaz için verilen değiş tokuş korelasyon fonksiyonu  $\epsilon_{xc}(\rho)$  nümerik olarak bilinir. Homojen elektron gazı, bütün nükleer yükün yüzeye homojen yayıldığı ideal bir katı modelidir. Bu malzeme tamamıyla izotropiktir ve uzunluğa göre özdeştir [62]. Sonuçta elektron yoğunluğu sabittir.

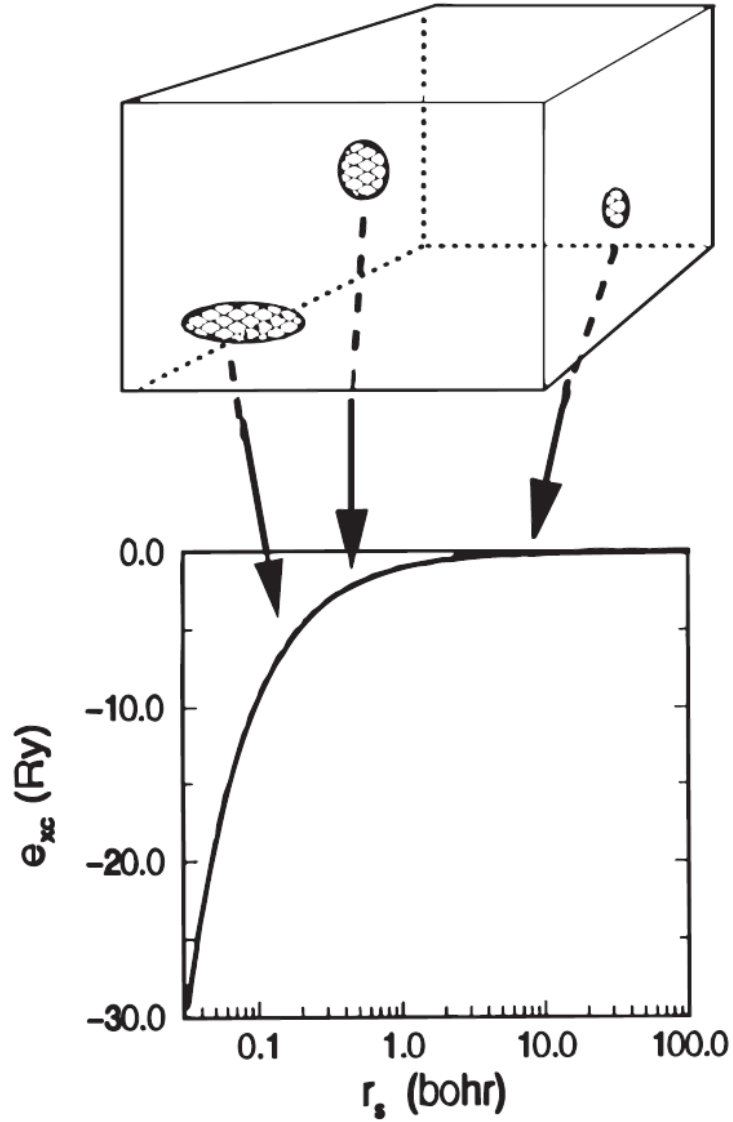
$$\rho(\vec{r}) \equiv \rho \equiv \frac{N}{V} \quad (E.1)$$

Burada N malzemedeki elektron sayısı, V ise hacmidir. Böyle ideal bir katı modeli için tanımlamamız gereken parametre sadece yoğunluktur. Elektronlar birbirleri ile etkileşmiyorsa serbest elektron gazı durumu elde edilir ki bu analitik olarak kolaylıkla çözülebilir. Problem birbiri ile etkileşen elektronlar için çok daha zordur. Burada toplam enerjinin bulunması için kuantum Monte Carlo yaklaşımı kullanılarak nümerik hesaplamalar yapılır. Birbiri ile etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisi ve Hartree enerjisi yerine konularak nümerik değiş tokuş korelasyon enerjisi için bir sonuç elde edilebilir. Bu farklı yoğunluklar için tekrarlanırsa  $\epsilon_{xc}(\rho)$  elde edilir. Burada  $\epsilon_{xc}, \rho$ ' nun bir fonksiyonudur, fonksiyoneli değildir.

Bu ifadeye göre, sabit bir yoğunlukta malzeme sonsuz küçük hacme bölünerek değiş tokuş korelasyon enerjisi bir yoğunluğa göre bulunabilir. Bu şekilde her küçük hacmin toplam değiş tokuş korelasyon enerjisine katkısı, bir homojen elektron gaz ile

doldurulmuş bir özdeş hacmin değiş tokuş korelasyon enerjisi ile aynıdır. Doğa kanunlarının hiçbirini doğru  $E_{xc}$ 'nin bu formda olduğunu garanti etmez. Yerel yoğunluk yaklaşımının doğası gereği, yapısında yavaş değişen yoğunluklar içeren sistemler için iyi sonuçlar vermesi gerekir. Fakat daha şaşırtıcı olanı birçok reel durumda çok hassas sonuçlar vermiştir [61].

LDA'da geliştirilmesi gereken diğer bir mantıksal aşama da değiş tokuş korelasyon enerjisine sadece her küçük hacimdeki yerel yoğunluklardan katkı gelmediği, aynı zamanda komşu hacimlerdeki yoğunluklardan da katkı geldiğini hesaplamalara dahil etmektir. Diğer bir ifadeyle, Yoğunluğun gradyeni burada hesaba katılmalıdır. Bu yaklaşım bu nedenle genelleştirilmiş gradyent yaklaşım (GGA) olarak adlandırılır.





### Şekil 3.5: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)'nın Grafıksel İzahı.

LDA'nın anlamı, malzemenin her küçük hacminden değiş tokuş korelasyon enerjisine gelen katkı, aynı küçük hacimde bulunan bir homojen elektron gazından gelen katkıya eşittir. Ayrıca orijinal malzemenin yük yoğunluğu ile aynı toplam yük yoğunluğuna sahiptir. Yatayeksen homojen elektron gaz l yoğunluğu ile orantılıdır. Düşey eksen ise homojen elektron gaz l'in değiş tokuş korelasyon enerjisidir.

#### 3.3.3Üçüncü düzey denklemlerin çözümleri

İster HF ister DFT yaklaşımları kullanılsın aşağıdaki şekilde tek elektronlu sistemlerin sonsuz bir seti elde edilir. Aşağıdaki eşitlikte  $m$  set sayısını veren bir tamsayıdır [56].

$$\left( \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_m^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_\alpha + V_{ext}}_{\hat{H}_{sp}} \right) \phi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \phi_m(\vec{r}) \quad (3.119)$$

$\hat{H}_{sp}$  tek parçacık hamiltonyenidir. HF için  $V_\alpha$  değiş tokuş operatörüdür.  $\phi_m$ 'ler HF için tek elektron orbitalleridir. Değiş tokuş analitik olarak incelenebilir, fakat korelasyon etkileri dahil değildir. HF metodunun detayları için bu katkı eklenebilir.

DFT için  $V_\alpha$  LDA, GGA veya başka bir yaklaşımda değiş tokuş korelasyon operatörüdür. Değiş tokuş ve korelasyon beraber fakat nümerik hesaplanır.  $\phi_m$ 'ler matematiksel tek parçacık orbitalleridir.

Hartree-Fock ile Kohn-Sham Eşitlikleri arasındaki benzerlik, aynı matematiksel teknikle çözülebilmeleridir. Verilen bir temel sette  $\phi_p^b, \phi_m$ 'leri tanımlamamızı sağlayan  $c_p^m$  katsayılarını bulmaktır.

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p^b \quad (3.120)$$

$\phi_m$  dalga fonksiyonları sonsuz boyuta sahip bir fonksiyon uzayında tanımlanabilir. P bu nedenle teoride sonsuzdur. Pratikte belli miktarlardaki temel setlerle çalışılır. Tabii ki sınırlı temel set  $\phi_m$ 'leri analitik olarak tanımlayamaz, fakat  $\phi_m$ 'leri yaklaşık olarak üretebilecek bir fonksiyonun bulunabilmesini sağlar.

Bir temel set seçilerek 3.119 eşitliği bir özdeğer problemine dönüştürülür. Verilen bir  $m$  için 3.120, 3.119'da yerine konular ve eşitliğin sol tarafı ile çarpılır.

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_i^b | \hat{H}_{sp} | \phi_j^b \rangle - \epsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^m \\ \vdots \\ c_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.121)$$

Burada baz durumlardaki tek parçacık hamiltonyeni'nin matris elemanları  $S_{ij}$ 'nin matris elemanlarına karşılık gelir. Bilindiği gibi bir baz ortonormal ise örtüşen matris bir birim matristir. Hamiltonyen matrisinin diagonalleşmesi ile  $P$  öz değer ve  $P$  katsayılar seti verilen bazda  $P$  öz fonksiyonlarına karşılık gelir.  $P$  artarsa daha hassas özfonksiyon değerleri elde edilebilir. Fakat bu 3.121 matrisinin köşegenleştirilmesi için daha çok zaman gerekmesi anlamına gelir.

İyi bir temel set (baz seti) nasıl olmalıdır? Temel setin fonksiyonları  $\phi_m$ 'lere çok benzer ise dalga fonksiyonunu tanımlamak için bu setlerin çok azı yeterli olacaktır ve böylece  $P$  ve matris büyüklüklerinin değerleri, küçük olacaktır. Böyle bir baz set verimli olur. Bununla beraber bu durum aynı zamanda problem daha çözülmeyen, çözümün bilinmesi anlamına gelir. Böyle bir baz seti bu nedenle asla çok genel olamaz, bazı özel problemler için çok çabuk bir çözüm bulunabilirken, çoğu problemde özfonksiyonları hassas bir şekilde tanımlayamaz. Bu durumda  $P$  sayısı hesaplanabilenden çok daha fazladır.  $P$  sayısının sınırlanması durumundaysa özfonksiyonlar yeterli hassasiyette olmaz. Bu yaklaşımlar baz fonksiyonların gereğinden fazla özelliğini taşır, bu nedenle etkileşmiş temel set olarak tanımlanır. Teorik katı hal fiziği bu nedenle yeterli ve etkilenmemiş baz setleri bulmayı amaçlar. Gelecek bölümde iki bilinen baz seti incelenecektir düzlem dalgalar ve miktarı arttırılmış düzlem dalgalar.

### 3.4 Yalancı Potansiyel Metodu

Bir önceki bölümde bir katı malzemenin hamiltonyeni'nin öz fonksiyonlarını açmak için gereken bir baz setin iki önemli özelliği belirtildi. Baz set etkilenmiş olmamalı ve  $P$  olabildiğince düşük seçilmelidir. Dahası bu baz setler matematiksel olarak basit

olursa çok daha iyi olur. Bu hem teori hem de programlama süreçlerini kolaylaştırır. Etkilenmemiş ve basit bir baz seti düzlem dalga baz setidir. Ek A.22 eşitliği, bir periyodik hamiltonyenin herhangi bir özfonksiyonunu bir sonsuz  $c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$  katsayılar seti cinsinden tam olarak gösterilebileceğini söyler [63].

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (3.122)$$

Bu 3.120 denklemindeki genel formülasyonla karşılaştırılırsa  $m$ ,  $(n, \vec{k})$  ve  $P$ ,  $\vec{k} + \vec{K}$  ya karşılık gelir. Böylece  $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$  veya  $\vec{K}$  için bir baz fonksiyonu

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = |\vec{K}\rangle = e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (3.123)$$

formundadır. Bu baz seti  $\vec{k}$ 'ya bağlıdır. Bütün öz durumlar ( $\psi_{\vec{k}}^n$ ) (aynı  $\vec{k}$ 'ya fakat farklı  $n$ 'ye karşılık gelen) baz sette  $\vec{k}$ değeri cinsinden ifade edilecektir. Bir başka  $\vec{k}$  ile verilen öz durumlar için bu yeni  $\vec{k}$ 'yı içeren yeni bir baz setinin kullanılması gerekir.

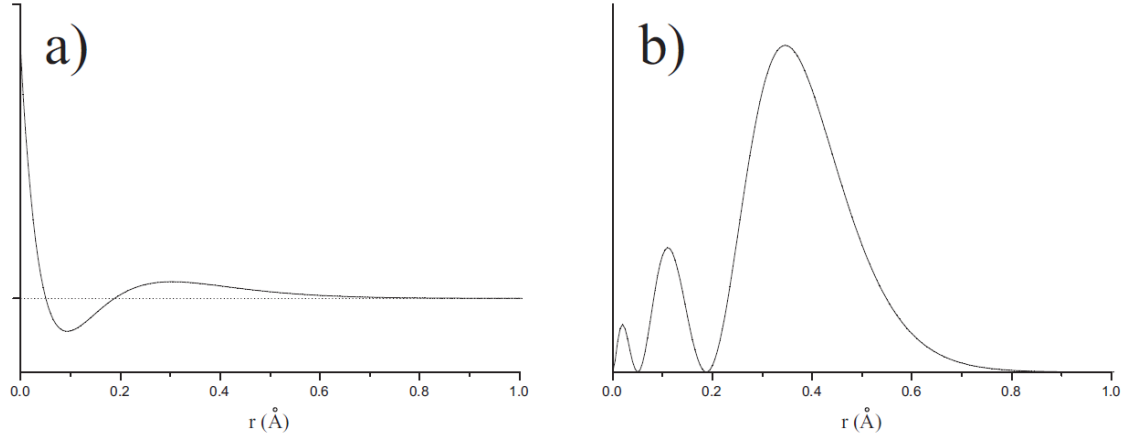
Pratikte sonsuz bir baz seti ile çalışılmaz.  $P$  değerinin bir şekilde sınırlanması gerekir. Düzlem dalgalar için bu, kolaylıkla baz setini bütün  $\vec{K}$  lar  $K \leq K_{max}$  olacak şekilde limitlendirilerek yapılabilir. Bu  $K$  uzayının merkezine yerleştirilmiş yarıçapı  $K_{max}$  olan bir küreye karşılık gelir. Bütün ters uzay vektörleri (kürenin içinde olan) baz setin içine alınır.  $K_{max}$  'ın yerine  $K_{max}$  'a karşılık gelen serbest elektron enerjisi, kesilme enerjisi olarak tanımlanır.

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{max}^2}{2m_e} \quad (3.124)$$

Düzlem dalgalar ortogonal'dir

$$\langle \vec{K}_1 | \vec{K}_2 \rangle = \int e^{i(\vec{K}_2 + \vec{K}_1)\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (3.125)$$

$$= \delta(\vec{K}_2 + \vec{K}_1) \quad (3.126)$$



**Şekil 3.6:** Dalga Fonksiyonunun radyal kısmı a) Radyal ihtimal dağılımı b) Ca atomunda 3s'de bulunan elektronun radyal ihtimal dağılımı.

Böylece C.18'deki veya 3.121'deki  $S$  matrisi ile uyum halindedir. Etkin tek parçacık hamiltonyeni'nin (Kohn-Sham hamiltonyeni) matris elemanları düzlem dalga bazında hesaplanır ve elde edilen matris köşegenleştirilir. Her  $\epsilon^{n,\vec{k}}$  özdeğerine bir özvektör karşılık gelir. Aslında sonsuz özvektörü, bir reel sayı ile çarpılarak yine bir özvektör elde edilir (EK C). Bu serbestlik derecesi kullanılarak bu öz vektör için 3.122 denkleminde  $\phi_{\vec{k}}^n$ 'lerin normalize fonksiyonlar oldukları anlaşılır.

Amaç  $\psi_{\vec{k}}^n$ 'nin  $\epsilon^{n,\vec{k}}$  özdeğerlerinin elde edilmesiydi. Bir özdeğer yerine  $P$  adet bulundu, bunlardan her birinin kendi katsayılar seti vardır ve sonuçta her biri başka bir öz fonksiyona karşılık gelmektedir ( $\psi_{\vec{k}}^n$ ). Her öz fonksiyon  $n$  ve  $\vec{k}$  cinsinden elde edilmiştir. 3.122 eşitliği ile aynı  $\vec{k}$  değeri bütün çözümlere uygulanır. Böylece bütün özfonksiyonlar için denklemlerde açıkça görülmeyen  $n$  farklı değer almak zorundadır. Burada aynı  $k$  değeri fakat farklı bir bant sayısı için  $P$  tane farklı özfonksiyon bulunur.

Bu işlem olabildiğince fazla  $\vec{k}$  noktası için tekrarlanmalıdır ki ilk Brillouin bölgesinin her yerini kapsayabilsin.

Hala bir düzlem dalga baz setinin verimliliği tartışılmadı. Çok mu fazla yoksa birkaç tane mi düzlem dalga setine ihtiyaç duyulur? Düzlem dalga sayısı en küçük uzunluk skalası (bir reel uzayda tanımlı) ile belirlenir. Örneğin Ca atomunun 3s dalga fonksiyonunun radyal kısmı ele alınsın. (Şekil 3.6-a) Çekirdeğe yakın dalga fonksiyonu bir minimum çukur noktasına sahiptir. Bu noktanın açıklanabilmesi için 0 ile 0.1 Å arasında, periyodu olabildiğince küçük, dalga boyu 0.01 Å olan düzlem dalgalara ihtiyaç duyulur.

Bu durum  $K_{max} = 6.3 \cdot 10^{12} m^{-1}$  alınmasından dolayıdır. Hacim  $10^{39} m^{-3}$  alınıp ilk Brillouin bölgesinin yaklaşık  $9.2 \cdot 10^{30} m^{-3}$  hacmine bölünürse, kübik örgü için örgü sabiti 3 Å ve birinci Brillouin bölgesi  $1\vec{K}$  içerdiği için  $10^8$  düzlem dalgaya ihtiyaç olur.

Bu  $10^8 \times 10^8$  matrisin köşegenleştirilmesi demektir. Tabii ki bu Süper bilgisayarların kapasitesi ile bile yapılamaz. Bunun yerine incelendiğinde dalga fonksiyonunun en çok iniş çıkış yapan, titreşen kısımlarının çekirdeğin yakınına ulaşan kuyruk (uç kısmı) olduğu görülür.

Dalga fonksiyonunun kuyruk kısmı (uç kısmı) çekirdeğe yakın bölgede titreşmektedir. Fakat malzemenin bu bölgesi, elektronların serbestçe hareket ettiği, etkileşmelerin olduğu atomun daha dış bölgesinden tamamıyla uzaktadır. Bu nedenle atomun çekirdeğe yakın bölgelerinde dalga fonksiyonunun böyle çok titreşmesini önleyecek yalancı potansiyel kullanılabilir, bu da birkaç tane düzlem dalga ile sağlanabilir. Atomun daha dış bölgelerinde bu yalancı potansiyel sürekli gerçek potansiyele dönüşecektir. Bu şekilde örnek verilen kübik örgü için 270 tane düzlem dalga gereklidir. Buda rahatlıkla hesaplanabilir ölçülerdedir.

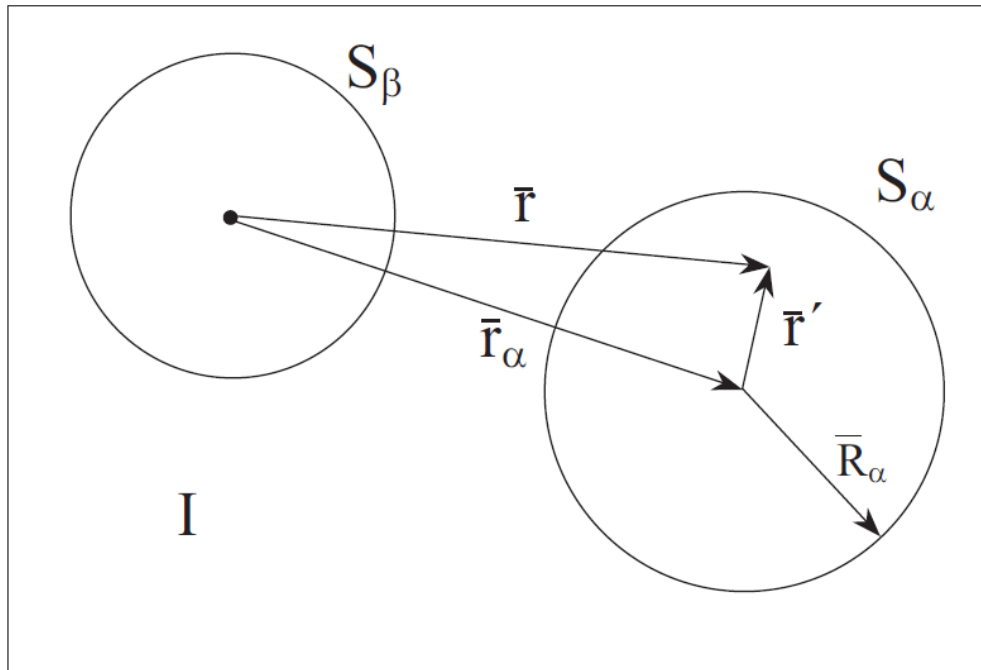
Bir malzeme için bir yalancı potansiyel seçilmesinin belli bir yolu yoktur. Sonsuz seçim yapılabilir. İki kriter dikkate alınabilir. Bunlardan ilki, olabildiğince az düzlem dalga içermesidir; ikincisi ise molekül yüzey, katı, yalıtkan, metal gibi her malzeme için kullanılabilir olması gerekir.

### 3.5 Genişletilmiş Düzlem Dalgalar (APW) Metodu

Yalancı potansiyel yaklaşımı oldukça faydalı olmasına rağmen, bazı durumlarda çekirdeğe yakın bölgelerdeki hesaplamaların da dahil edilmesi gerekir. Örneğin aşırı

ince yapı etkileşmeleri veya valans bandının altında dolu enerji düzeylerindeki uyarılmalar. Bu durumda baz setleri daha verimli, genişletilmiş olabilir mi? Bu durumda düzlem dalga olmayan ve yalancı potansiyel kullanımına gerek olmayan başka baz fonksiyonlar tanımlamak gerekir. Böyle bir baz seti çok daha genel, verimli olacaktır. Günümüzde genişletilmiş düzlem dalga metodu artık kullanılmamakla beraber teorik gelişimi incelemek adına genel özelliklerinden bahsetmek gerekir [56, 64].

Genişletilmiş düzlem dalga baz setleri, yalancı potansiyelde kullanılan yöntemle çok benzer şekilde geliştirilebilir. Çekirdekten çok uzak bölgelerde elektronlar daha serbesttir. Serbest elektronlar düzlem dalgalarla ifade edilir. Bilindiği gibi düzlem dalgalar sıfır potansiyele sahip Hamiltonyenin öz fonksiyonlarıdır. Çekirdeğe yakın elektronlar serbest durumdaki gibi davranamayacakları için farklı fonksiyonlarla tanımlanır. Böylece uzay iki bölgeye bölünür. Her atomun etrafı  $R_\alpha$  yarıçapına sahip bir küre, ki  $S_\alpha$  uzayı olarak adlandırılır. Geriye kalan bölge ise ara bölgeyi oluşturur (*I*)



Şekil 3.7 Birim hücrenin elektronların hareketine göre bölgelere ayrılması.

Şekil 3.7’de  $S_\alpha$  ve  $S_\beta$  küreleri çekirdeğe yakın bölgeleri, I ise ara bölgeyi göstermektedir. Siyah nokta atom merkezidir ve çekirdek ile üst üste gelmesi gerekmez.

Genişletilmiş düzlem dalga aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır.

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.127)$$

$\vec{k}$ ,  $\vec{K}$  ve  $\vec{r}$  sembolleri her zamanki anlamlarını korurlar, V birim hücrenin hacmidir. Bu baz seti  $\vec{k}$  ya bağlıdır (düzlem dalga baz setinde olduğu gibi). Kürelerin içindeki konumlar her kürenin merkezine göre verilir.  $\vec{r}'$ ,  $r'$  uzunluğundadır,  $\theta'$  ve  $\phi'$  küresel koordinatlarda  $\vec{r}'$  yönünde belirlenir.  $Y_m^l$  küresel harmoniklerdir.  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  daha hesaplanmamış parametrelerdir.  $u_l^\alpha$ ,  $\alpha$  serbest atomunun Schrodinger denkleminin radyal kısmının çözümleridir. Bir doğru serbest atom için  $u_l^\alpha(r, E)$  sınır koşulları,  $r \rightarrow \infty$ ’a giderken sıfır olur.  $E$  enerjilerinin sayısı limitlenerek radyal kısmın çözümü bulunabilir. Burada sınır koşulları olmadığı için  $E$  nümerik çözülebilir. Sonuçta radyal kısmın kendisinin fiziksel bir karşılığı olmamakla beraber bunun bir zararı yoktur, bunlar baz fonksiyonların bir kısmıdır.

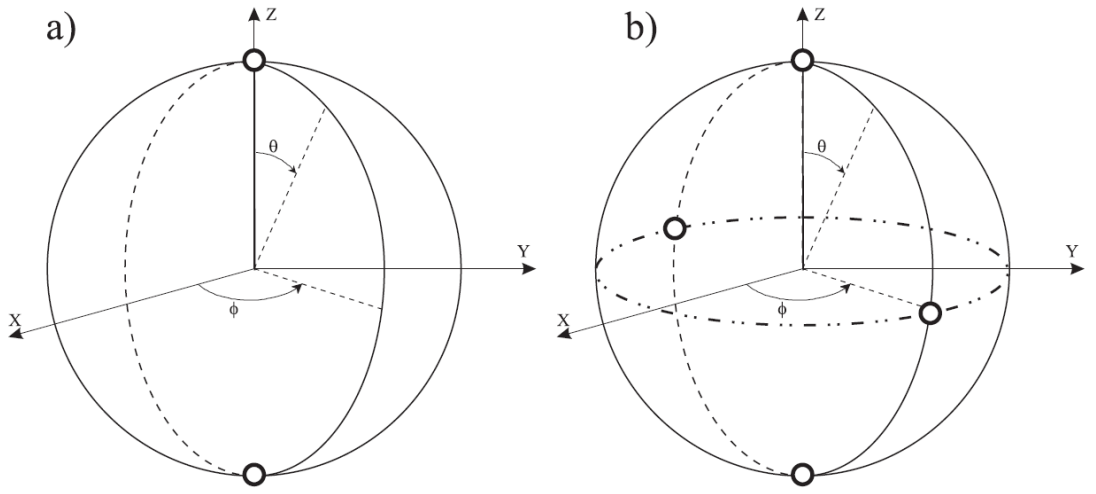
Bir öz fonksiyon sürekli değilse kinetik enerji iyi tanımlanamaz. Böyle bir durumda kürenin dışındaki düzlem dalganın kürenin içindeki fonksiyonla eşleşmesi gerekir. Bu zor gibi gözükabilir. Bir düzlem dalga titreşir ve belli bir yönü vardır. Kürenin bütün yüzeyinde nasıl küresel harmoniklerle tanımlı bir fonksiyonla eşleşebilir? Bunun nasıl mümkün olabileceğini görmek için  $\alpha$  atomunun küre merkezi etrafında düzlem dalgayı küresel harmonikler cinsinden seriye açarız.

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{k} + \vec{K}| |\vec{r}'|) Y_m^{l*}(\widehat{\vec{k} + \vec{K}}) Y_m^l(\hat{r}') \quad (3.128)$$

$j_l(x)$ ,  $l$  mertebesinde Bessel fonksiyonudur. Kürenin sınırlarında  $\vec{r}' = \vec{R}_\alpha$  alınırsa 3.127 denkleminin  $lm$  kısmı:

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_\alpha) Y_m^{l*}(\vec{k} \hat{+} \vec{K}) \quad (3.129)$$

ifadesi ile verilir. Burada hala enerji hesaplanmamıştır. Teorikte Eşitlik 3.128'de sonsuz terim sonsuz  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$  ile eşleşme yapmak için kullanılabilir. Pratikte ise bazı  $l_{max}$  değerlerinde sınırlama getirilmesi gerekir. Mantıklı bir seçim nedir? Verilen bir  $l_{max}$  değeri için  $Y_m^{l_{max}}(\theta, \phi)$  küresel harmonikler en fazla  $2l_{max}$  değeri alabilir (sabit bir  $\phi$  için  $\theta = 0 \rightarrow 2\pi$ 'ye kadar) ( $\alpha$  küresi için Şekil 3.9'a bakınız).



Şekil 3.8: Küresel koordinat sisteminde  $\phi$  ve  $\theta$  açıları.

Şekil 3.8'da keyfi  $\phi$  ve  $\theta$  değerleri için bir küre çizilmiştir. Kürenin üzerindeki noktalar a)  $Y_{m=2}^{l=2}$  b)  $Y_{m=1}^{l=2}$  için 0 dır. Bu noktalar içi boş küçük halkalar şeklindedir. a)  $Y_{m=2}^{l=2}$  dışında 0 olan başka nokta yoktur. b) Yatay dairede  $\theta = \pi/2$  iki nokta daha vardır. Her iki durumda büyük küre boyunca 0 olan nokta sayısı  $2 \cdot l$  dir. Şu eşitlikler hatırlanırsa;

$$Y_{m=2}^{l=2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi} \text{ ve } Y_{m=1}^{l=2} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$$

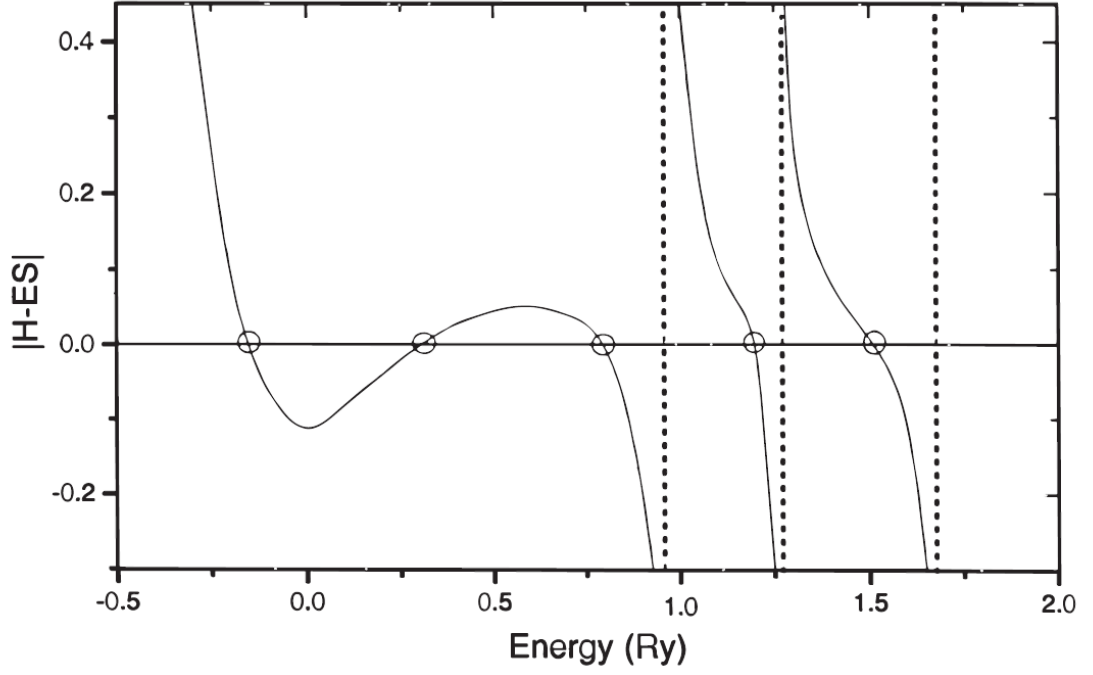
Düğüm noktaları birim uzunluk başına çevrilirse, yani  $2l_{max}/(2\pi R_\alpha) = l_{max}/(\pi R_\alpha)$  olacaktır. Bir düzlem dalga böyle bir koşulu sağlarsa; birim uzunluk başına, düğüm noktalarının en azından benzer sayıda olan düzlem dalgalarına ihtiyaç vardır. En kısa periyoda sahip düzlem dalga  $2\pi/K_{max}$ ,  $2/(2\pi/K_{max}) = K_{max}/\pi$



birim uzunluk başına düğüm noktasına sahiptir. Düzlem Dalgalar için cut-off değeri ( $K_{max}$ ) ve açıl fonksiyonlar için ( $l_{max}$ ), birim uzunluk başına düğüm noktası sayısı özdeşse karşılaştırılabilir. Böylece  $R_{\alpha}K_{max} = l_{max}$  olacaktır. Bu şart verilen bir  $K_{max}$  için bir  $l_{max}$  değeri bulunabilmesini sağlar.  $l_{max}$ 'ın sonlu değerleri her genişletilmiş düzlem dalga küresinin sınırları ile tam eşleşmeye de nümerik çözüm yapılabilmesini sağlar.  $l_{max}$ 'ın yukarıdaki koşuldan daha büyük seçilmesi faydalı değildir. Çünkü küre sınırında kararlı olmayan durumlara neden olabilir, bu nedenle çalışılacak kürenin yarıçapı farklı atomlar için çok fazla değişiklik göstermez. Öyle olsa her atom için uygun olan bir  $l_{max}$  değeri var olmazdı.

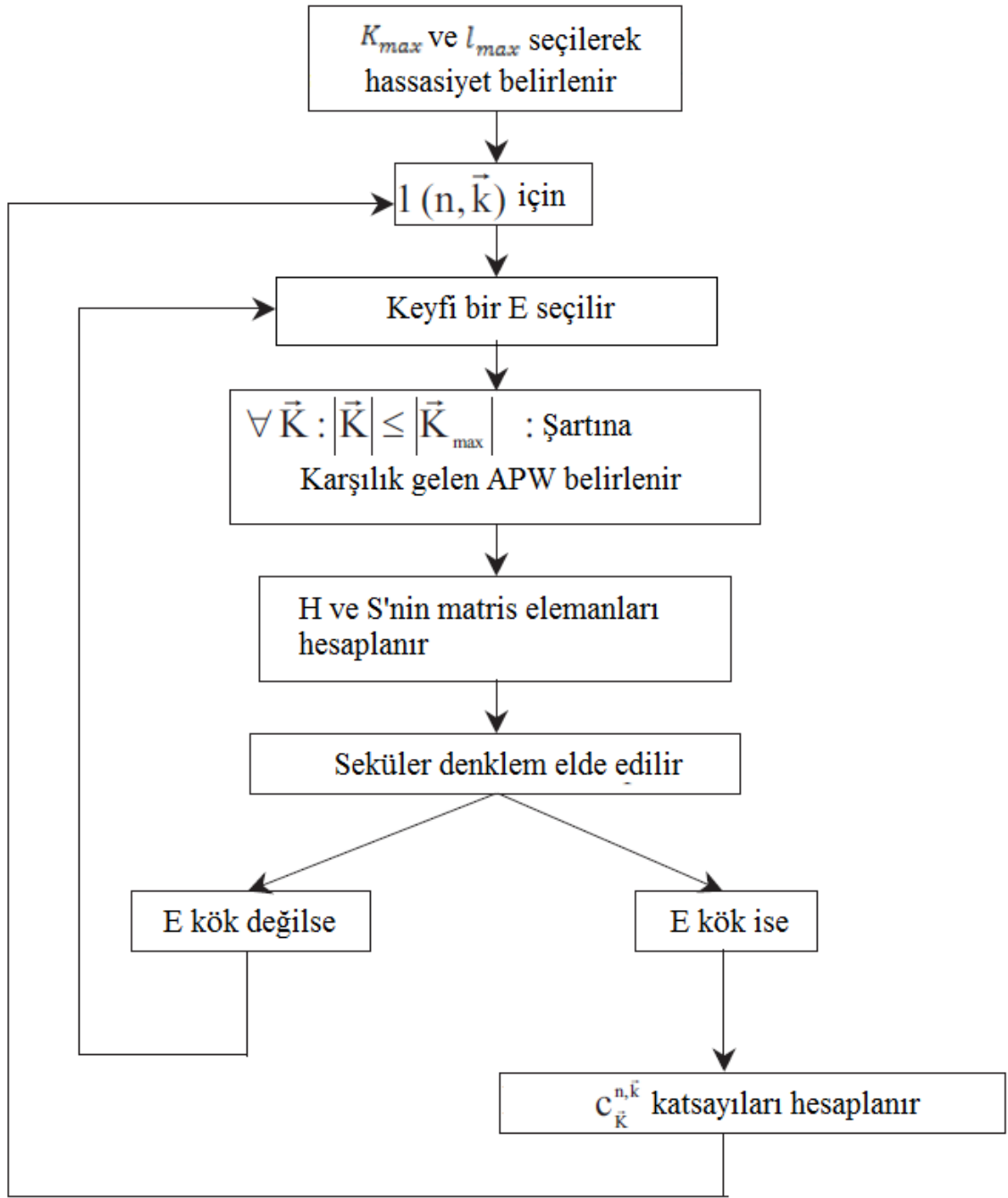
Artık 3.127 denklemleri ile verilen Genişletilmiş düzlem dalgada  $\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E)$ 'nin anlamı verilebilir. Bu birim hücre boyunca ilerleyen titreşen bir fonksiyondur. Yolu üzerinde ne zaman bir atomla karşılaşırsa atomun içinde, etkileşmenin olduğu küre içinde dalga fonksiyonu çok daha karmaşık bir yapıya sahiptir. Bununla beraber, fonksiyon değerleri kürenin içinde ve dışında kolayca eşleşir, bunlar her atom için farklı olan  $\sum_{l=1}^{l_{max}} 2l_{max} + 1 A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$  katsayıları ile belirlenir. Atom  $\alpha$ 'yı belirler, genişletilmiş düzlem dalgalar  $\vec{k}$  ve  $\vec{K}$  yi belirler, bütün  $l$  den  $l_{max}$ 'a kadar değerler karşılık gelen  $m$  değerleri ile belirlenir.

İlk bakışta, genişletilmiş düzlem dalgaların bir baz seti olarak kullanılabilceği düşünülebilir. Aynı düzlem dalga baz setinde araştırılan öz fonksiyonların seriye açılmasında  $C_{\vec{K}}^{n, \vec{k}}$  katsayıların elde edilmeye çalışılması gibi. Fakat kullanılamaz. Çünkü daha  $E$  için bir parametre tanımlanmadı. APW ile hassas bir şekilde bir öz fonksiyonun tanımlanabilmesi için  $E$ 'nin ilgili öz fonksiyonun öz değerine atanması gerekir. Fakat bu tam olarak burada hesaplanmaya çalışılan durumdur. Bunun için bir öz fonksiyon değeri tahmin edilir ve bu  $E$  olarak alınır. Şimdi APW'lar hesaplanabilir ve hamiltoniyel matrix elemanları kurulur ve APW'lar ortogonal olmadıkları için matrix çakışık yapılıdır. Seküler denklem elde edilir ve başlangıçta tahmini verilen öz fonksiyon değerinin bu denklemin kökü olup olmadığı kontrol edilir. Genellikle değildir ve ikinci bir tahmin yapmak zorunda kalınır. Bu yeni  $E$ 'ye göre yine APW'lar bulunur ve bütün işlemler tekrarlanır, kök bulma algoritmaları ile tahmini bir kök bulunulana kadar devam edilir. İkinci kök için bütün süreç tekrarlanır.



**Şekil 3.9:** Seküler denklemin köklerinin araştırılması.

Pratikte,  $K_{max} \approx 3.5 au^{-1}$  gereken hassasiyet için yeterlidir. Bu değer düzlem dalga ve yalancı potansiyel için gerekli olan 5.5 değerinden daha azdır. APW için gereken baz set sayısı yaklaşık  $P= 131$  iken bu düzlem dalgalar için  $P = 270$  tir. Bu da hesaplama zamanının APW için yalancı potansiyele göre 10 kat daha hızlı olduğunu gösterir. Bununla beraber düzlem dalga baz seti ile  $P$  öz değerleri tek bir köşegenleştirmeye bulunurken APW'de her özdeğer için bu köşegenleştirme gereklidir. Buda APW metodunu yalancı potansiyel metoduna göre çok daha yavaş yapar [65].



Şekil 3.10: APW metodunun akış şeması.

### 3.6 LAPW Metodu

#### 3.6.1 LAPW metodu

APW metodundaki problem, araştırılan öz fonksiyonda  $E = \epsilon_k^n$  öz enerji değerleri daha bilinmeden  $u_l^\alpha(r', E)$ 'nin tanımlanmak zorunda olmasıydı. Eğer bilinen büyüklükler kullanılarak  $u_l^\alpha(r', \epsilon_k^n)$  yeniden tanımlanabilse çok faydalı olurdu. Bu tam olarak Lineerleştirilmiş Genişletilmiş Düzlem Dalgalar metodu ile yapılmak

istenen şeydir.  $E_0$  enerjisinde  $u_l^\alpha$  hesaplanırsa, bir Taylor serisi açılarak  $E_0$  enerjisine yakın enerji değerlerinde bu elde edilebilir [66].

$$u_l^\alpha(r', \epsilon_{\vec{k}}^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0}}_{\dot{u}_l^\alpha(r', E_0)} + O(E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n)^2 \quad (3.130)$$

APW'de serinin ilk iki terimi, sabit bir  $E_0$  için yerine koyulursa bu LAPW metodunu verecektir. Bu işlem sonucunda  $E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n$  enerji farkının bilinmediği, ayrıca  $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ 'nin tanımlanması gerektiği görülür.

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left( A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.131)$$

Hem  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  hem de  $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  nin tanımlanması için küre içindeki fonksiyonun düzlem dalga ile ayrıca sınır değerlerindeki türevinin de küre sınır değerlerinde eşleştirilmesi gerekir. Bu ancak 3.128 eşitliğine benzer bir seri açılımı ve bunun radyal türevi ile elde edilebilir. Bu da bütün katsayıların çözülebilmesi için 2 x 2 sistemi gerektirir.

3.131 eşitliği LAPW metodunun son hali değildir.  $\alpha$  atomu için başlangıçta p karakteri ( $l=1$ ) gösteren bir  $\psi_{\vec{k}}^n$  öz durumunun tanımlanmak istenildiği düşünülün. Yani, bu LAPW 'de seriye açıldığı zaman  $A_{(l=1)m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  büyük olur. Bu nedenle p bandının merkezine yakın bir  $E_0$  seçmek avantajlı olacaktır. Bu yolla  $O(E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n)^2$  terimi 3.130 eşitliğinde küçük kalır ve lineer terim tamamıyla izinli olduğu zaman sonlandırılır. Her atom için fiziksel önemi olan  $l$  (s-, p-, d-, f- durumları için yani  $l=3$ 'e kadar) aynı yol için tekrar edilebilir. Sonuçta bir tane evrensel  $E_0$  seçilmesi gerekmez, fakat iyi seçilmiş  $E_{1,l}^\alpha$  seti  $l=3$ 'e kadar elde edilebilir. Böylece LAPW metodunun son hali aşağıdaki şekilde olur;

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left( A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.132)$$

$E_{1,l}^\alpha$  sabit tutularak baz fonksiyonları hesaplanabilir. Düzlem dalgalar için uygulanan işlemlerin aynısı burada kullanılabilir. Bir köşegenleştirme bu  $\vec{k}$  için farklı band enerjileri içeren P gerektirir.

Düzlem dalgaların baz setlerinin hassasiyeti  $K_{max}$  ile belirlenirdi. APW ve LAPW baz setlerinde de aynı kriteri kullanmak yanlış olmaz. Bununla beraber, hassasiyeti belirleyecek daha iyi bir kriter burada  $R_\alpha^{min} K_{max}$  çarpımı olabilir (en küçük yarıçapa sahip küre ile  $K_{max}$  çarpımı), bu aşağıdaki şekilde açıklanabilir. En küçük kürenin yarıçapı artarsa, düzlem dalganın çekirdeğe gelebileceği en yakın nokta çekirdekten uzaklaşmış olur. Böylece düzlem dalga ile tanımlanması gereken dalga fonksiyonunun bir kısmı ara bölgede dalgalı inişli çıkışlı değerler alabilirken, dalga fonksiyonunun daha kararlı kısmını tanımlamak için daha az düzlem dalgaya ihtiyaç olabilir. Böylece  $K_{max}$  değeri azaltılmış olur ve hassasiyeti sağlamak için gerekli olan  $R_\alpha^{min} K_{max}$  çarpımı sabit kalır.  $K_{max}$  değerinin azalması matrisin büyüklüğünün azalması demektir ve matris köşegenlestirmesi zaman aldığı için daha büyük  $R_\alpha^{min}$  değeri hesaplama zamanını oldukça azaltacaktır. Diğer taraftan  $R_\alpha^{min}$  çok büyük seçilemez çünkü çekirdekten çok uzaktaki bölgelerde küresel harmonikler dalga fonksiyonlarını çok iyi tanımlayamaz.

Düzlem dalga baz setleri ile karşılaştırıldığında LAPW baz setleri sayısı çok daha azdır. Gereken  $K_{max}$  değeri  $K_{max} = \frac{7.5 \leftrightarrow 9.0}{R_\alpha^{min}} \approx 4au^{-1}$  istenilen hassasiyete göre bu,  $P \approx 195$  olması demektir. Bu düzlem dalgalar da  $P \approx 270$  idi. Buda LAPW metodunun düzlem dalga metoduna göre 2 veya 3 kat daha hızlı olması demektir. Diğer taraftan LAPW baz setlerinin ortogonal olmaması bir dezavantajdır [67].

### 3.6.2 LAPW ve yerel orbitaller (LAPW+LO)

Hangi elektron kuantum sayılarının hesaplanacağı LAPW ile daha belirtilmedi. Örneğin cisim merkezli kübik Fe (demir) atomunun 1s orbitalinin hesaplanması mantıklı olur mu? Hayır, çünkü bu elektron çekirdeğe tamamıyla bağlıdır (-514 Ry) ve sanki bir serbest Fe atomundaki elektron gibi davranır. Bu düzey bir kimyasal etkileşmenin olmadığı core düzeydir. Bu nedenle tamamıyla atomun içinde tanımlanan kürenin içinde olmalıdır. Kürenin dışına taşan durumlar valance durumlarıdır ki burada elektromanyetik etkileşmeler sonucu kimyasal bağlar oluşur,

bu durumların LAPW metodu ile hesaplanması gerekir. Core bölgelerinde durum sanki serbest atomdaki gibidir fakat valance bölgesinde potansiyel etki altında kalırlar.

Bu tanım uygulandığında, aynı  $l$ 'ye fakat farklı  $n$  baş kuantum sayısına sahip durumlar valance durumlarıdır. Örneğin, hibritleşmeden dolayı, bcc-Fe'de Fe valance bölgesinde ihmal edilemeyen miktarda 4p karakterine sahip olacaktır. (Fermidüzeyinin altında 0.2 Ry kadar) Fakat Fermi düzeyinin altında 3 p durumunda 4.3 Ry kadar olan durumlarda tamamıyla iç (çekirdeğe yakın) bölgesinde değildir. Bu daha düşük seviyedeki valans bölgelerine yarı iç bölgeler denir.  $E_{1,(l=1)}^{Fe}$ 'nın nasıl seçileceği açık değildir. 3 p'ye mi yakın 4 P'ye mi yakın alınmalı? Bu ikilem LAPW baz setlerine başka bir tür baz seti eklenmesiyle aşılr. Yerel Orbitaler baz seti. Bir yerel orbital

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ \left( A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha}) \right) Y_m^l(\hat{r}) & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (3.133)$$

şeklinde belli bir atom için  $l$  ve  $m$  değerine göre tanımlanır. Diğer atomların küre içinde ve ara bölgelerinde yerel orbital sıfır alınır. Sonuçta ismi bu nedenle yerel orbital baz seti olarak adlandırılmıştır. Bir  $\alpha$  atomu içinde bulunan kürede LAPW baz setinde kullanıldığı gibi aynı  $u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha})$  ve  $u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha})$  lineerleştirme enerjisi  $E_{1,l}^{\alpha}$  en üst iki valans bölgesine uygun şekilde seçilerek kullanılır (örneğimizde 4 p). Daha düşük valans bölgesi, daha çok etkilemeyen halde olan bölge keskin bir şekilde  $E_{2,l}^{\alpha}$  değerinde maksimum olur. Bu enerji değerinde bir tek radyal fonksiyonu  $u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha})$  bu bölgeyi ifade etmek için yeterlidir. Yerel orbitaller ara bölgede düzlem dalgalara bağlanmaz, bu nedenle  $\vec{k}$ - veya  $\vec{K}$ - ya bağlı değildir.  $A_{lm}^{\alpha,LO}$ ,  $B_{lm}^{\alpha,LO}$  ve  $C_{lm}^{\alpha,LO}$  üç katsayı LO normalize edilerek belirlenir ve kürenin sınırında sıfır değerine ve sıfır eğime sahiptir. Yani LO kürenin dışına çıkmaz.

Yerel orbitaller eklendikçe LAPW baz set sayısı artar. Her atom için p- ve d- durumları için yerel orbitaller eklenirse baz set sayısı, birim hücrede atom başına  $3+5=8$  fonksiyonla artar. Bu sayının, tipik bir LAPW baz set büyüklüğü ile karşılaştırılırsa daha az olduğu görülür. Bu, hesaplama zamanını az da olsa arttırır da

yerel orbital yaklaşımı çok daha hassas sonuçlar verdiği için nümerik hesaplamalarda sürekli kullanılır.

### 3.7 APW Ve lo Metodu

#### 3.7.1 Genişletilmiş Düzlem Dalgalar (APW) ve Yerel Orbital(LO) Metodu

APW metodunun problemi baz setinin enerjiye bağlı olmasıydı. Bu bağıllık LAPW + LO metodu ile giderilebilir (daha büyük baz setleri oluşturularak). APW+lo metodunda baz setleri enerjiden bağımsız ve APW'deki kadardır. Böylece APW+lo metodu APW ve LAPW + LO metotlarının iyi bir kombinasyonudur [68].

Bu metot iki tür fonksiyon içerir. İlki sabit  $E_{1,l}^\alpha$  enerjisi ile APW fonksiyonları

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.134)$$

3.5 bölümünde anlatıldığı üzere sabit enerji değerleri ile bu baz seti, öz fonksiyonları hassas bir şekilde tanımlayamamaktaydı. Bu nedenle bu baz setleri yerel orbital baz setleri kullanılarak genişletilmiştir. Fakat bu yerel orbitaller LAPW'da kullanılanlardan farklıdır. Bu nedenle lo baz setleri olarak adlandırılır ve aşağıdaki gibi tanımlanır [69].

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_\alpha \\ \left( A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.135)$$

Karşılık gelen APW'ler için aynı  $E_{1,l}^\alpha$  enerji setleri gerekli olmamasına rağmen kullanılabilir.  $A_{lm}^{\alpha,lo}$  ve  $B_{lm}^{\alpha,lo}$  katsayıları normalizasyon ile bulunur ve yerel orbital kürenin sınırlarında sıfır olur. Sonuçta hem APW hem de yerel orbitaller kürenin sınırlarında süreklilyken I. türevleri sürekli değildir.

Hassas hesaplamalar için APW sayısı kadar APW+lo baz setleri kullanılabilir. ( $K_{max} \approx 3.5 au^{-1}, P \approx 130$ ) Burayı LAPW da kullanılanlardan daha azdır. ( $K_{max} \approx 4 au^{-1}, P \approx 200$ ) Bununla beraber  $P$  özdeğeri LAPW+LO metodunda tek bir köşegenleştirme ile elde edilebilmektedir.

### 3.7.2 Birleştirilmiş LAPW/APW+lo baz setleri

LAPW metodunda APW+lo metoduna göre neden daha büyük  $K_{max}$  değeri kullanıldığı şu şekilde açıklanabilir; LAPW ile aşağıdaki durumlar için hesaplama yapılması zordur. Bunlar:

- Değerlik d- ve f- kuantum sayıları
- Kuantum durumlarındaki atomların içindeki küreler, birim hücre içinde bulunan atomların küre büyüklüklerinden çok daha küçük olduğu durumda

Bu nedenle bu kuantum durumlarının APW+lo metodu kullanılarak yapılması hesaplamaların geri kalan kısımlarında ise LAPW kullanılması uygun olacaktır. Neden? APW + lo metodunun kullanılması demek atom başına  $2l+1$  tane orbitalin baz setine eklenmesi demektir. Bu aynı  $R_{\alpha}^{min} K_{max}$  değeri için APW + lo baz setleri sayısının LAPW baz setleri sayısına göre oldukça fazla olmasıdır. Bu nedenle gerektiği yerde hangi metod avantajlı ise onun kullanılması mantıklı olacaktır. Bütün  $\alpha$  atomları ve  $l$  değerleri için 3.131 denklemi kullanılırken birkaç tane  $\alpha_0$  atomu için  $(r \in S_{\alpha_0})$  3.135 eşitliği kullanılır. 3.135 eşitliğine göre karşılık gelen  $\phi_{\alpha_0}^{l_0 m}$  baz setine eklenir. Böyle bir birleştirilmiş set WIEN 2K programı için uygundur [70, 71].

### 3.7.3 APW +lo +LO

APW + lo ile de 3.6.2 bölümünde bahsedilen yarı kor bölgelerini tanımlamaktaki zorluk aşılamamıştır. Bu problemi aşmak için baz setlerine LO yerel orbitaller eklenir.

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ (A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha})) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (3.136)$$

LAPW + LO metoduna zıt olarak burada  $u_l^{\alpha}$ 'nın türevi yoktur.  $A_{lm}^{\alpha,LO}$  ve  $C_{lm}^{\alpha,LO}$  katsayıları LO normalize edilerek bulunur ve türevi değil, sadece kendisi kürenin sınırlarında süreklidir [72].



### 3.8 PAW metodu

3.4 bölümünde düzlem dalgalar ve 3.5-3.7 bölümlerinde APW kullanılarak geliştirilmiş metotlar hassas nümerik hesaplamalar yapmak için kullanılan metotlardır. Aynı amaca ulaşmayı sağlayan üçüncü bir metot ise PAW İzdüşümsel Genişletilmiş Dalga Metodudur [73]. Daha önce bahsedilen metotlar gibi PAW'in amacı tek parçacıklı bütün elektronların Kohn-Sham dalga fonksiyonunu ( $\psi_n(\vec{r})$ ) tanımlamaktır. PAW bunu bütün elektron dalga fonksiyonunu bazı diğer fonksiyonların bir toplamı şeklinde, her biri bir doğal yolla bir baz kullanılmak suretiyle başarır. PAW tanımı aşağıdaki gibidir.

$$\psi_n(\vec{r}) = \tilde{\psi}_n(\vec{r}) + \sum_a \sum_i \left( \underbrace{\phi_i^a(\vec{r})}_1 - \underbrace{\tilde{\phi}_i^a(\vec{r})}_2 \right) \left( \underbrace{\tilde{P}_i^a}_3 \left| \tilde{\psi}_n \right. \right) \quad (3.137)$$

Bu eşitlik şöyle açıklanabilir; bu ifade sayılarla belirtilmiş, her biri için bir seçim yapılması gereken üç farklı değişkene bağlıdır. Seçim yapıldıktan sonra 3.137 eşitliğinin sağ tarafı seriye açılarak yazılabilir.

3.137 eşitliğinin sağ tarafındaki ilk terim ( $\tilde{\psi}_n(\vec{r})$ ) yalancı dalga fonksiyonudur. Bu fonksiyon bütün elektron tek parçacık Kohn-Sham dalga fonksiyonu için aynıdır (içerideki genişletilmiş küreler için hariç). Geriye kalan terimler farklılıkları belirler. Atom merkezli genişletilmiş kümeler APW metotlarında kullanılan küreler gibidir. 'a' indisi, bir birim hücrede bütün genişletilmiş küreler (atomların) üzerinden toplamı belirtir. Bu kürelerin içinde, yalancı dalga fonksiyonu bütün elektron dalga fonksiyonuna göre daha karardır (aynı yalancı potansiyel kullanımında olduğu gibi). Bütün elektron ve yalancı dalga fonksiyonu arasındaki ilişki  $\mathcal{T}^a$  dönüşüm operatörleri ile sağlanır (karşılık gelen genişletilmiş kürede tanımlı olan).

$$\psi_n(\vec{r}) = \underbrace{\left( 1 + \sum_a \mathcal{T}^a \right)}_{\mathcal{T}} \tilde{\psi}_n(\vec{r}) \quad (3.138)$$

Bu dönüşüm operatörleri öyledir ki, bir a küresi içindeki yalancı dalga fonksiyonunu bütün elektron dalga fonksiyonuna dönüştürür. Bu operatörlerin özellikleri 3.137 eşitliği ile verilen üç değişkene bağlıdır [74]:

- 1)  $\phi_i^a(\vec{r})$  bütün elektron kısmi dalgaları. Bunlar  $i$  indisi ile verilen bütün elektron dalga fonksiyonunun seriye açıldığı baz setleridir. Bu baz seti sadece kürenin içinde ifade edilmesi gerektiğinden her atom için  $a$  üst indisi ile belirtilen farklı baz setleri kullanılabilir. Örneğin Serbest atom için Schrödinger denkleminin radyal çözümleri baz setleri olabilir. Bu APW metodunda, atom içindeki kürelerde uygulanan yola çok benzer bir uygulamadır.

Aynı operatör  $\mathcal{T}$  (bütün elektron dalga fonksiyonunu yalancı dalga fonksiyonuna dönüştüren) yalancı kısmi dalgalar  $\tilde{\phi}_i^a(\vec{r})$  olarak adlandırılan bütün elektron kısmi dalgalarının yalancısını (sahtesini) oluşturmak için kullanılabilir.

$$\phi_i^a(\vec{r}) = (1 + \mathcal{T}^a)\tilde{\phi}_i^a(\vec{r}) \quad (3.139)$$

Bir atoma bakıldığı zaman atomlar üzerinden toplama olmadığı görülür. Hatırlanırsa daha  $\mathcal{T}^a$  operatörünün yapısı belirlenmedi. Bu bir yapıda sahte kısmi dalga seçilerek yapılabilir. Aslında, önceki eşitlik aşağıdaki gibi yazılırsa:

$$\mathcal{T}^a \tilde{\phi}_i^a = \phi_i^a - \tilde{\phi}_i^a \quad (3.140)$$

Görüldüğü gibi bütün elektron dalga fonksiyonu ve sahte kısmi dalgalar belirlenir belirlenmez operatör uygulanabilir. Bütün elektron kısmi dalgaları (bölüm 3.3) yukarıda seçilmişti. Sahte kısmî dalgaların seçimi genişletilmiş kürenin içinde ve dışında olacak şekilde ayrı ayrı yapılır.

- 2)  $\tilde{\phi}_i^a(\vec{r})$  sahte kısmî dalgalar (kürenin dışında): bunlar bütün elektron kısmî dalgaları ile özdeştir.
- 3) Projeksiyon fonksiyonları (kürenin içinde sahte kısmî dalgalar): Bunlar genişletilmiş kürenin içinde sahte dalga fonksiyonu için bir baz oluşturacak şekilde seçilir.

$$\tilde{\psi}_n(\vec{r}) = \sum_i C_{ni}^a \tilde{\phi}_i^a(\vec{r}) \vec{r} \in \text{sphere } a' \quad (3.141)$$

$\psi_n$ 'nin  $\phi_i^a$  bazı ile  $C_{ni}^a$  katsayıları kullanılarak seriye açılabileceği kolaylıkla gösterilebilir. Sahte kısmî dalgalarla ortanormal olan projeksiyon fonksiyonları ( $\langle \tilde{P}_i^a | \tilde{\phi}_j^a \rangle = \delta_{ij}$ ) seçilirse,  $C_{ni}^a$  katsayıları projeksiyon fonksiyonu ile sahte dalga fonksiyonunun iç çarpımına eşit olur.

$$\langle \tilde{P}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle = C_{ni}^a \quad (3.142)$$

(Şu belirtilmelidir ki periyodik tablodaki bütün elementler için uygun projeksiyon fonksiyonu seçmek bir sanattır ve bu seçim DFT hesaplamalarının hızını ve hassasiyetini etkiler. PAW tabanlı DFT kodlarında bir veya daha fazla projeksiyon dalga fonksiyon seçimi mümkündür. VASP'da bu POTPAW dosyalarında bulunur [75].)

Bu üç değişken belirlendikten sonra 3.137 eşitliği seriye açılıp yazılabilir (eşitliğin sağındaki ilk terim olan sahte dalga fonksiyonundan ( $\tilde{\psi}_n$ ) ayrı olarak). Bununla beraber  $\phi$  ve  $\tilde{\phi}$ 'nin (ve  $\tilde{\phi}$ 'yi tanımlayan  $\tilde{P}$ 'nin) seçimleri kendiliğinden  $\tilde{\psi}_n$ 'nin belirlenmesini sağlar. Aslında,  $\phi$  ve  $\tilde{\phi}$ 'nin seçimi 3.138 eşitliği ile verilen  $\mathcal{T}$  operatörünü tanımlar. 3.138 eşitliğiyle Kohn-Sham denklemlerinde  $\psi_n$ 'nin yerine  $\mathcal{T}\tilde{\psi}_n$  kullanılarak tamamıyla bilinen bir yapıya dönüştürülüp  $\tilde{\psi}_n$  için çözülebilir. Bu nedenle 3.137 ile verilen eşitliğin sağ kısmındaki değişkenlerin ayrı ayrı bilinmesi gerekir.

3.137 eşitliği yeniden düzenlenerek fiziksel olarak ne anlama geldiğini açıklamak için:

$$\sum_i \langle \tilde{P}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle \tilde{\phi}_i^a(\vec{r}) = \psi_n^a(\vec{r}) \quad (3.143)$$

Eşitliği incelenirse, bu toplam bütün elektron kısmi dalgaları üzerinden olduğu için  $a$  genişletilmiş küresi içindeki bütün elektron Kohn-Sham dalga fonksiyonları olarak düşünülebilir (herhangi bir titreşen veya ekstrem kısımları eklenerek). Bu yeni  $\psi_n^a(\vec{r})$  sembolün anlamını açıklamak için

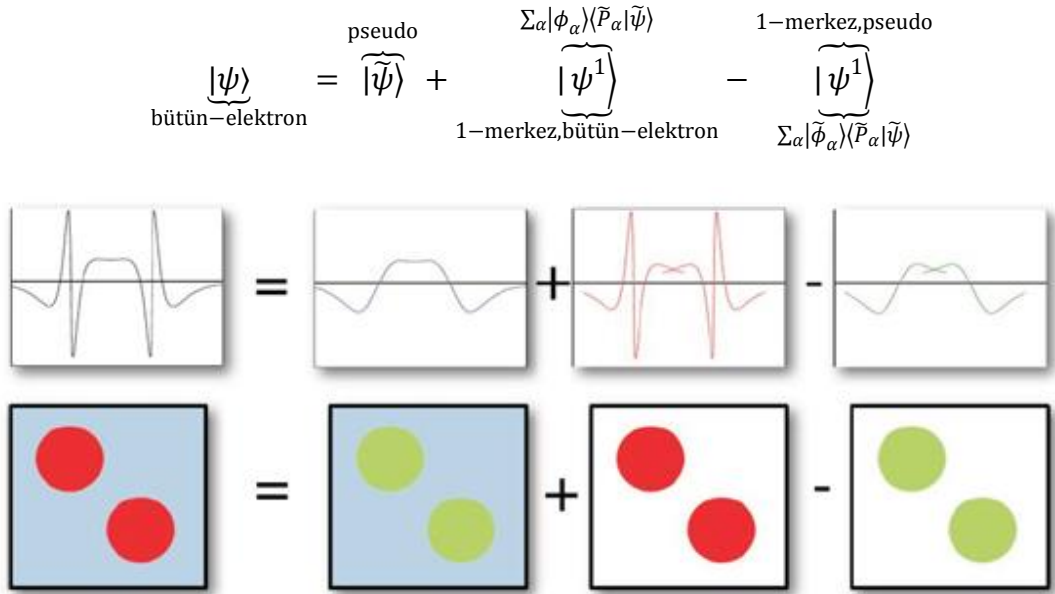
$$\sum_i \langle \tilde{P}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle \tilde{\phi}_i^a(\vec{r}) = \tilde{\psi}_n^a(\vec{r}) \quad (3.144)$$

eşitliği incelenirse, bütün sahte kısmi dalgalar üzerinden toplam içerdiği görülür. Bu yeni  $\tilde{\psi}_n^a(\vec{r})$  sembol bu nedenle genişletilmiş  $a$  küresinin içindeki bütün elektron dalga fonksiyonunun kararlı kısımlarıdır. Bu iki yeni sembol ile 3.137 eşitliği aşağıdaki şekilde yeniden yazılabilir.

$$\psi_n(\vec{r}) = \tilde{\psi}_n(\vec{r}) + \sum_a \psi_n^a(\vec{r}) - \sum_a \tilde{\psi}_n^a(\vec{r}) \quad (3.145)$$

Bunun yorumu şöyledir: Bütün elektron tek parçacık Kohn-Sham dalga fonksiyonu [74] (çekirdeğe yakın titreşen, diğer her yerde kararlı olan)

1. Her yerde kararlı olan bir sahte dalga fonksiyonu
2. Genişletilmiş kürenin içinde kararsız olan (steep fonksiyon) (salınan titreşen inişleri çıkışları olan) bir dalga fonksiyonu
3. Kürenin içinde kararlı olan bir dalga fonksiyonunun toplamı şeklinde yazılabilir.
  1. Kolaylıkla bir düzlem dalga bazında
  2. Kısmi dalgalar bazında
  3. Bir sahte kısmı dalgalar bazında tanımlanabilir.



Şekil 3.11: 3.129 eşitliğinin grafiksel yorumu.

### 3.9Bant Yapısı Hesaplama Yöntemleri

Katılara ait bant yapılarının hesaplanması amacı ile birçok sayısal hesaplama yöntemi geliştirilmiştir. Bunların bazıları şunlardır:

- Düzlem dalga (plane wave) metodu
- Ortogonalize düzlem dalgalar (OPW) metodu

- Linear genişletilmiş düzlem dalga (Linear Augmented Plane Wave) metodu
- Atomik orbitallerin lineer bileşimi(LCAO) metodu
- Lineerleştirilmiş muffin tin orbital (LMTO) metodu
- Green fonksiyonuna dayalı metodlar
- Sıkı-bağ (Tight-Binding) metodu
- Hubbard modeli

Bu bölümde öncelikle katıların bant yapıları ile ilgili özet bilgi verilmiş olup devamında sıklıkla kullanılan bant yapısı hesaplama yöntemlerinden Ortogonalize Düzlem Dalgalar (OPW), Atomik Orbitallerin Lineer Bileşimi (LCAO) ve Lineerleştirilmiş muffin tin orbital (LMTO) metodu [76]'dan yararlanarak açıklanmıştır.

### 3.9.1 Bant yapısı

Durgun olan bir serbest atomun elektronları ile atomik orbitaller doldurulur ve bu orbitaller tarafından kesikli enerji seviyeleri oluşturulur. Bu şekilde birçok atom birleşirse, bunlara ait atomik orbitaller yarılarak atomların sayıları ile orantılı bir şekilde moleküler orbitaller oluşacaktır. Böylece üst üste örtüşen dalga fonksiyonu meydana gelir. Çok sayıdaki atom ( $10^{20}$  mertebesinde ya da çok daha fazla) bir katıyı meydana getirmek üzere bir araya geldiğindeyse orbitallerin sayıları çok büyük değerlere ulaşacak ve bunların enerjileri arasındaki fark da çok küçülecektir. Ancak bazı enerji aralıkları, atom sayısı ne kadar olursa olsun orbital içermez. Böyle enerji seviyeleri, ayırt edilemeyecek kadar çok olur. Bir katıya ait enerji seviyeleri arasındaki fark, atomik titreşimlerin (fononların) enerjiler seviyesinde olan elektronların enerjileri mertebesinde olacaktır. Öte yandan bu aralık, uzun bir süreçte, Heisenberg ilkesine bağlı olarak enerjideki belirsizlikle kıyaslanabilir değerde olur. Bir katı, bir atomun sonsuz sayıda enerji seviyesine sahip olması gibi çok sayıda bant ihtiva eder. Bir katının sahip olduğu elektronik bant yapısı bazı “yasak” ve “izinli” enerji bantları ihtiva etmektedir.

Yalıtkanlarda ise bu bantlar tamamıyla elektronlar tarafından doldurulmuş olup bunun üzerinde yer alan bant ise tamamen boştur. Bu her iki bant da birbirinden uzun

bir yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) ile ayrılmıştır. Fermi enerjisi ( $E_F$ )'de buyasak enerji aralığında yer almaktadır. Yalıtkanların elektrik iletkenliği göstermemelerinin sebebi de bir elektronun yakınında, bu elektronun geçebileceği izinli bir enerji düzeyi olmamasıdır. Metaller ise  $E_F$  izinli bir bant içinde bulunduğundan iletken özellik gösterirler yani metaller için birçok izinli durum söz konusudur. Bir yarıiletkenin bant yapısı yalıtkan bant yapısı ile benzer özellik göstermesine rağmen yasak enerji aralığı daha azdır. Bu yüzden de valans bandından iletkenlik bandına elektron geçişleri mümkündür. Bu şekilde yarıiletken, elektron iletkenlik bandında birçok izinli enerji seviyesi bulunduğu elektrikçe iletken özellik gösterecektir.

Bir kristalin bant yapısı ile o malzemenin sahip olduğu

- Elektronik iletkenlik
- Optik özellikler (renkler dahil)
- Elektronik özelliklerden kaynaklanan yapısal distorsiyonlar (bozulmalar)
- Mekanik ve manyetik özellikler

gibi elektronik, optik ve başka bir çok özelliği belirlenebilir.

### **3.9.2 Ortogonalize düzlem dalgalar (OPW) metodu**

Bant yapısı için yapılan hesaplamaların neredeyse tamamı “tek-elektron sistemi” kavramı üzerine kuruludur. Bunun anlamı şudur; bir periyodik potansiyel seçilir ve bu periyodik potansiyel içinde hareket eden bir elektronun davranışının incelenmesiyle katıların pek çok özelliğinin anlaşılabilmesi varsayılır. Neredeyse her zaman potansiyel, bu potansiyel içindeki elektron seviyelerinin çözümlerine “öz-uyumlu” olarak alınır ve sonuç olarak problem tek bir elektron için çözülmüş olur. Hesaplamaların boyutu ise parçacık sayısının kuvveti (üssü) şeklinde olur. Yani  $N$  parçacık içeren  $M$  tane örgü konumuna sahip durum için, Schrödinger denklemi tek-parçacık problemi olarak ele alındığında  $M^N$  tane değişkenli değil,  $M \times N$  değişkenli olacaktır. Durum periyodik tek-elektron problemine indirgenildiğinde bile Schrödinger denkleminin çözümü için kolay olduğu söylenemez. Örneğin atom numarası 79 olan altının, atom başına bir elektron düşecek şekilde boş bir kutuya konulduğu düşünüldüğünde, bu durumda sanki çekirdeğin çevresinde yer alan diğer 78 elektron tarafından “perdelenecek”tir. Bu etki “*pseudopotansiyel*” kavramı yolu ile hesaplamalara dahil edilir.

Pseudopotansiyellerasında aynı anda iki farklı amaca hizmet etmektedirler. Bir yandan katıların “Hemen hemen serbest elektron modeli”nin doğrulanmasını sağlarken diğer yandan iyonik Coulomb potansiyelinin dalga fonksiyonları için bulunma sorununa açıklık getirir ve daha zayıf potansiyelli diğer benzer problemlerinde çözümünü mümkün kılar. Öte yandan, bir katıhal problemi için boyut ve çeşitliliği önemli ölçüde artıran bir araç görevi de yapar.

Pratiği çok kolay olmasa dahi düşüncenin en uygun temsili, *ortogonalize (dikleştirilmiş) düzlem Dalga (OPW)* ile yapılabilir. OPW’de periyodik bir katı içinde bulunanelektronların, kor seviyeleri ve iletkenlik seviyeleri olarak iki gruba ayrılabilmesi kabul edilmektedir. Kor seviyeleri, belirli bir atomik konumda lokalize olmaktadır. Bunlar, bilinen olarak alınıp,  $|\Psi_C\rangle$  şeklinde gösterilir.  $\vec{k}$  indisi ile belirlenmiş olan bir ortogonalize düzlem dalga

$$|\vec{k}_{ps}\rangle = |\vec{k}\rangle - \sum_c |\Psi_C\rangle \langle \Psi_C | \vec{k}\rangle \quad (3.146)$$

Eşitliği ile tanımlanır. “ps” alt indisi, bunun bir pseudo  $\vec{k}$  seviyesi (durumu) olduğunu göstermektedir. Burada toplam, dolu kor seviyeleri üzerinden hesaplanır. Değerliği (valans)  $Z$  olan bir atomun Coulomb potansiyeli ( $\hat{U} = Z/\hat{R}$ )’nin bu seviyeler üzerine olan etkisi

$$\hat{U}|\vec{k}_{ps}\rangle = \hat{U}|\vec{k}\rangle - \sum_c \hat{U} \langle \Psi_C | \vec{k}\rangle |\Psi_C\rangle \quad (3.147)$$

şeklinde alınabilir.  $|\Psi_C\rangle$ ’nin seviyelerin komple (tam) bir seti olduğu durumda,  $\hat{U}|\vec{k}_{ps}\rangle$  bulunmayacaktır. Çünkü  $\hat{U}|\vec{k}_{ps}\rangle$ ’in bütün matris elemanları muhtemelen çok küçük olacaktır.  $\vec{k}_{ps}$  seviyeleri için Schrödinger denklemi;

$$(H - \varepsilon)|\vec{k}_{ps}\rangle = \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U} - \varepsilon \right) |\vec{k}_{ps}\rangle \quad (3.148)$$

$$= \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U} - \varepsilon \right) \left\{ |\vec{k}\rangle - \sum_c \langle \Psi_C | \vec{k}\rangle |\Psi_C\rangle \right\} \quad (3.149)$$

$$= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} |\vec{k}\rangle + (\hat{U} - \varepsilon) |\vec{k}\rangle - \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon) |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | \vec{k}\rangle \quad (3.150)$$

$$= \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U}_{ps} - \varepsilon \right) |\vec{k}\rangle = (\hat{H}_{ps} - \varepsilon) |\vec{k}\rangle \quad (3.151)$$

şeklinde olabilirdi. Burada,

$$\hat{U}_{ps} = \hat{U} - \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon) |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| \quad (3.152)$$

dir. Eş. 3.148- Eş. 3.152'nin kısa bir yazılışı;

$$(\hat{H} - \varepsilon) |\vec{k}_{ps}\rangle = (\hat{H}_{ps} - \varepsilon) |\vec{k}\rangle \quad (3.153)$$

biçimindedir. Bu durumda Schrödinger denlemi  $\vec{k}_{ps}$  seviyeleri yardımı ile tanımlandığında,  $\hat{U}$  potansiyelli problem, daha az singüleritesi olan  $\hat{U}_{ps}$  pseudopotansiyelli özdeş bir probleme dönüşecektir. Bu basitleştirmenin bedeli ise  $\hat{U}_{ps}$  pseudopotansiyelinin yerel olmayışıdır; yani bunun genel bir  $\Psi$  seviyesi (durumu) üzerindeki etkisini hesaplamak integraller alınmasıyla mümkündür. Öte yandan,  $U_{ps}$  bilinmeyen bir enerji özdeğerine ( $\varepsilon$ ) bağlı olur; yani ciddi bir *özdeğer problemi* çözme sorunu söz konusu olur.

### 3.9.3 Atomik orbitallerin lineer bileşimi (LCAO) metodu

Bu yöntem, atomların bir örgü üzerine uygun bir biçimde yerleştirildiği ve bunların pseudopotansiyellerinin bilindiği varsayımına dayanır. Daha sonra, uygun “basis” fonksiyonları seçilerek Schrödinger denkleminin ilgili çözümü bulunur.

Tarihsel olarak ele alınırsa, Schrödinger denkleminin çözümlerine ulaşmak için kullanılan gerçekçi metodlardan biri, yalıtılmış atomların özfonksiyonlarını “basis” fonksiyonları olarak kullandığından *atomik orbitallerin lineer bileşimi (LCAO)* adını almıştır. Buradaki hesaplamalar, Winnier fonksiyonlarındaki hesaplamalara benzer özellik gösterirler, ancak onlardan daha pratiktir.

Atomlar birbirlerinden epey ayırık durumda bulunurken, bu atomların elektronları birbirleriyle zayıfça etkileşirler ve olaya  $a_l^{at}(r)$  atomik orbitalleri ile katılırlar; bu orbitaller,  $U^{at}$  pseudopotansiyellerin özfonksiyonları olarak ele alınır. Atomlar bir



katıyı meydana getirdiğindebile, bu atomların civarında onların dalga fonksiyonları neredeyse değişmez. Schrödinger denklemi, bu fikrin uygulanabilir bir plana dönüştürülmesi için varyasyonel ilkedен türetilebilir ve enerji seviyelerinin hepsi Hamiltonyenin beklenen değerine ekstremumları olarak hesaplanabilir. Atomik orbital yaklaşımın lineer kombinasyonu yaklaşımı,  $\Psi_k(r)$ 'nin aşağıdaki gibi seçilmesine olanak tanır:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}, l} b_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} a_l^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \quad (3.154)$$

Bu eşitlikte  $b_l$ 'ler bilinmeyen katsayılar,  $a_l^{at}$ 'ler ise atomik dalga fonksiyonlarıdır. Eş. 3.154'deki dalga fonksiyonu, Bloch teoremini otomatikman sağlayan bir fonksiyon üretir.  $b_l$ 'ler,

$$\langle \Psi | \hat{H} - \varepsilon | \Psi \rangle \quad (3.155)$$

ifadesini maksimize edecek şekilde seçilir. Genel süreçte, Eş.3.154, Eş.3.155'de yerine yazılır ve  $b_l$  katsayılarına göre türevlerin sıfır olması beklenir. Bu şekilde bilinmeyenlerinin  $b_l$ 'ler olduğu birçok denklem elde edilir. Örneğin 5 atomik dalga fonksiyonu ile çalışılıyorsa, 5 tane  $b_l$  bilinmeyen ve 5 tane çözülmesi gereken denklem söz konusudur. Bu ise,  $5 \times 5$  tane özdeğer probleme ve her  $\vec{k}$  değeri için 5 tane çözüme sahip olunması anlamına gelir; bunlar da 5 tane banda karşılık gelecektir.

Tek bir  $b$ 'nin ve tek atomik orbital ( $a^{at}$ )'in bulunduğu varsayılarak  $s$  orbitali için, Eş.3.155'i hesaplamak üzere aşağıdaki eşitlik yazılır:

$$\langle \Psi | \varepsilon | \Psi \rangle = \varepsilon \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (3.156)$$

$$= b^2 \varepsilon \left( 1 + \sum_{\vec{\delta}} \alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \right) \quad (3.157)$$

buradaki  $\alpha$

$$\alpha = \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r}) a^{at}(\vec{r} + \vec{\delta}) \quad (3.158)$$

şeklinde. Buradaki atomik dalga fonksiyonları normalizedir ancak ortogonal (dik) değildir.

Artık, Hamiltonyenin matris elemanları hesaplanacaktır. Hamiltonyende görülen potansiyel enerji ( $U$ ), katıyı oluşturan atomların pseudopotansiyellerinin toplamıdır. Herhangi bir  $R$  örgü noktası civarında potansiyel, diğer örgü noktalarının pseudopotansiyellerinin ( $U^a$ ) katkılarına içerir. Bu durumda ise Hamiltonyen için aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle =$$

$$\sum_{\vec{R}\vec{R}'} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (3.159)$$

$$= \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \left\{ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \right] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \right\} \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (3.160)$$

$$= \int d\vec{r} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \varepsilon^{at} \frac{a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) a^{at}(\vec{r} - \vec{R}')}{N} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} b^2$$

$$+ \int d\vec{r} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) [U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r} - \vec{R}')] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (3.161)$$

$R$  ve  $R'$  birbirlerine en yakın komşular olarak ele alınıp, Eş.3.161'teki overlap integral bırakılarak, Eş. 3.157, Eş. 3.161'den çıkartılıp  $b$ 'ye göre varyasyon sıfıra eşitlenirse aşağıdaki eşitlikler elde edilecektir:

$$\varepsilon \left( 1 + \sum_{\delta} \alpha e^{i\vec{k} \cdot \delta} \right) = \varepsilon^{at} \sum_{\delta} \alpha e^{i\vec{k} \cdot \delta} + U + (t - \alpha \varepsilon^{at}) \sum_{\delta} e^{i\vec{k} \cdot \delta} \quad (3.162)$$

Burada

$$U = \varepsilon^{at} + \int d\vec{r} a^{at}(r) [U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r})] a^{at}(\vec{r}) \quad (3.163)$$

ve

$$t = \alpha \varepsilon^{at} + \int d\vec{r} a^{at}(r) [U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r})] a^{at}(\vec{r} + \delta) \quad (3.164)$$

Bazı düzenlemelerin ardından enerji için son olarak şu eşitlik elde edilir:

$$\varepsilon = U + t \sum_{\delta} e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}} \quad (3.165)$$

Burada  $U$  parametresi, elektronun bir atomik konuma yerleştirilmesi için gereken enerjidir,  $t$  ise elektronun bir konumdan komşu bir konuma getirilmesi için gerekli olan enerji olarak ifade edilebilir.

### 3.9.4 Lineer Muffin-tin orbital (LMTO) metodu

Lineer Muffin-tin orbital (LMTO) teorisi çok daha fazla yaklaşıklıkları hesaba katmayı gerektirir. Muffin-tin (MT) potansiyel, ilkel hücre içerisine bir kürenin çizildiğini ve atomik potansiyelin ( $V(r)$ ) küresel simetrik olduğunu ayrıca ara bölgede de  $V(r)$ 'nin sabit olduğunu varsayar. LMTO'da MT atomik küre yaklaşımı (Atomic Sphere Approximation (ASA)) ile daha da basitleşmiş olur. Bahsedilen küre içinde küresel potansiyel tüm atomik hacmi kapsar öyle kinet arayer hacmi sıfır olur.

Atomik küre içinde, bütün komşu dalga fonksiyonların birbirinin etkisini yok etmesi gerektiğinden sisteme Bloch şartı yüklenir. Lineer muffin-tin orbital metodunda  $L$ , temel fonksiyonların enerjiden bağımsız olduğu yaklaşımını vemektedir ki bu şekilde özfonksiyonların tek bir diagonalizasyon işleminde elde edilmesi mümkün olur.

Bu da yaklaşımın hesaplama hızını 100 kat kadar artıracaktır ki bu durum bu metodun önemli bir başarısıdır. LMTO büyük açısız momentuma ( $l$ ) sahip olan ağır elementler için özellikle uygundur ve de ASA toplam basıncın  $l$ 'ye bağlı olan kısımlarda bulunmamasını sağlar ki bu durum da periyodik cetveldeki trendlerin analizinde yararlı olur. ASA'nın yüklediği yüksek simetrik kristal yapıların gerekmesi LMTO'nun önemli bir sıkıntısıdır.

Valans elektronu-iyon etkileşmesi, Ab initio pseudopotansiyel teorideserbest atomun enerji seviyelerine "fit" edilen  $l$ 'ye bağlı pseudopotansiyellerle temsil edilmektedir. Schrödinger denkleminin momentum değişkenleri de yeniden düzenlenir ve dalga fonksiyonları Bloch şartını otomatikman sağlayacak biçimde düzlem dalgalarda seriye açılır. Muffin-tin ya da herhangi bir şekil yaklaşıklığı kullanılmaz.

Bu metot  $sp$  elektron bağı katılarda çok iyi sonuçlar vermektedir. Hatta kovalent bağı ve metalik katılar da bu metotile iyi temsil edilir. Ancak daha lokalize olan  $d$  ve  $f$  orbitalleri karmaşık bir temel set ve daha yoğun hesaplamalar gerektirir. Öte yandan iyon korlarının overlap olduğu yerler pseudopotansiyeli geçersiz kılar.

Elektronların relativistik hareketleri sonucundameydana gelen etkiler, hafif atomlarda çok küçük olmaktadır. Ancak yaklaşık olarak  $Z^2$  şeklinde artış sözkonusudur. Bu etkiler ağır elementlerin hesaplamalarında işleme dahil edilmelidir. Full Relativistik Dirac denkleminin çözülmesi oldukça karmaşık olması sebebiyle çoğu zaman Schrödinger denklemine relativistik düzeltme terimi eklenir. Relativistik düzeltmeler ile spin-orbit yarıması ve elektron kütesinin hız terimine artışlar getirilir. Kütle-hız etkisi burada daralmalara,  $sp$  orbitallerinin enerjetik stabilizasyonuna ve sonuçta  $d$  ve  $f$  orbitallerinin kararsız olmalarına sebep olur. Spin-orbit yarıması da  $sp$  hibritleşme enerjisinin artmasına sebep olacaktır. Ağır elementlerin kararlı kristal yapıları bu etkiler nedeniyle önemli değişikliklere uğrar.

Car-Parinello'nun Kuantum Moleküler Dinamik yöntemi, maddenin denge durumu hesaplamaları için kullanılan daha genel bir metottur. Bu yöntem, LDA dalga fonksiyonunun keyfi bir katı veya sıvı konfigürasyonundaki az sayıda çekirdek için çözülmesine dayanır ve bütün çekirdeklerin üzerindeki net kuvveti bulmak için Hellman-Feynman teoremi kullanılır. Böylece çekirdeklerin Newton dinamiğine uygun hareket ettikleri görülür ve LDA hesaplamaları çekirdeklerin yeni konfigürasyonları için de tekrarlanır. Bu yöntemin özellikle  $T > 0$  durumu için bant yapılarının tayininde ve katı ve sıvıların "bağlanma" detaylarının hesaplanmalarında başarılı olduğu söylenebilir.

### 3.10 Durum Yoğunluğu

Bir kristal yapı içerisinde, birinci Brillouin bölgesinde seçilen  $\vec{k}$  dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadarının bulunduğu durum yoğunluğu eğrisi (DOS) ile gösterilir. Durum yoğunluğu

$$g(\omega) = \frac{1}{n d \Delta\omega} \sum_{kj} \delta_{\Delta\omega}(\omega - \omega(k, j)) \quad (3.166)$$

ifadesinden elde edilir. Burada

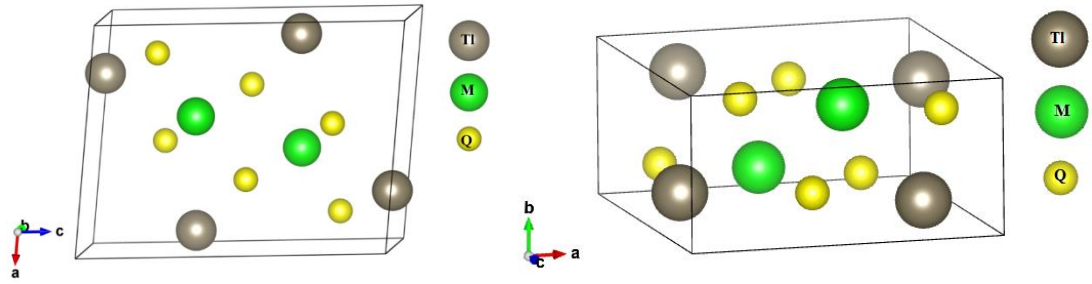
$$\delta_{\Delta\omega}(x) = \begin{cases} 1 & \text{eğer } \frac{\Delta\omega}{2} < x \leq \frac{\Delta\omega}{2} \\ 0 & \text{diğer durumlarda} \end{cases} \quad (3.167)$$

Şeklinde verilir.  $k$  dalga vektörleri için fonon frekanslarını,  $j$  fonon modunu,  $d$  dinamik matrisin boyutunu,  $n$  ise dalga vektörlerinin sayısını gösterir. Toplama işlemi tüm  $k$  dalga vektörleri üzerinden yapılır. Hesaplamaların sonucunda frekans farkının sabit olduğu noktalarda pikler oluşur. Oluşan bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir.

## 4. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

### 4.1 Yapısal Özellikler

Bu tez çalışmasında incelenen  $Tl_2MQ_3$  ( $M=Zr, Hf$ ;  $Q=S, Se, Te$ ) bileşikleri  $Na_2FeO_3$ -tipi ( $P2_1/m$  uzay grubu, No: 11) monoklinik yapıda kristalize olmaktadır [12].  $Tl_2MQ_3$  bileşiklerinin bu yapıda genel kristal görünümü Şekil 4.1 ile verilmiştir. Bu yapıda birim hücrede 12 atom bulunmaktadır ( $Z=2$ ). Tüm atomlar  $2e(x, \frac{1}{4}, z)$  bazını işgal etmektedir.



Şekil 4.1:  $Tl_2MQ_3$  bileşiklerinin  $Na_2FeO_3$ -tipi yapıda birim hücre görünümü.

Deneysel değerler, örgü için gerekli giriş parametreleri olarak alınmıştır [12]. Bileşiklere ait denge durumu örgü sabitlerinin bulunması amacıyla enerji minimizasyonu işlemi gerçekleştirilmiş ve örgü parametreleri, temel durum hacim ve enerji değerleri belirlenmiştir. Enerji minimizasyonu sonucu elde edilen yapı parametreleri mevcut deneysel verilerle birlikte Çizelge 4.1 ve 4.2’de listelenmektedir.

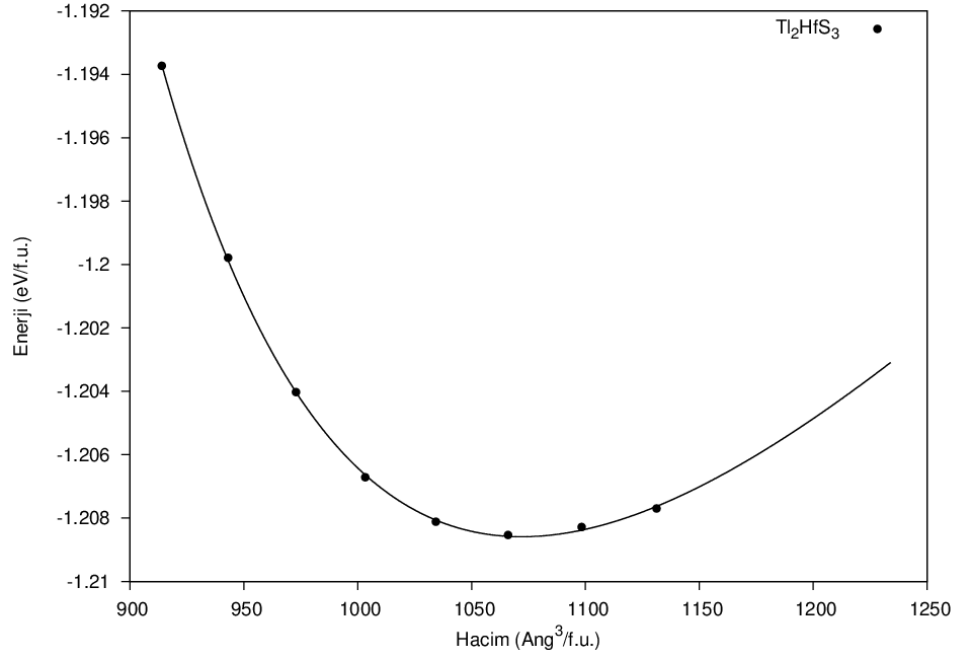
**Çizelge 4.1:**  $Tl_2MQ_3$  ( $M=Zr, Hf$ ;  $Q=S, Se, Te$ ) bileşikleri için hesaplanan temel durum örgü sabitleri ( $a, b, c$ ; Å), optimize enerji ( $E_0$ , eV/f.u.), hacim ( $V_0$ , Å<sup>3</sup>), bulk modülü ( $B$ , GPa), bulk modülünün birinci türevi  $B'$  ve deneysel değerler.

Malzeme	$a$	$b$	$c$	$\beta$	$E_0$	$V_0$	$B$	$B'$	Kaynak
$Tl_2ZrS_3$	7.940	3.818	10.559	96,9	-31,302	158,9	23,1	8,33	Bu tezde
	7.916	3.765	10.276	97,5		151,8			Deney [12]
$Tl_2ZrSe_3$	8.168	3.967	10.916	96,4	-28,849	175,7	22,9	7,46	Bu tezde
$Tl_2ZrTe_3$	8.528	4.227	11.550	95,4	-26,028	207,2	21,5	5,54	Bu tezde
$Tl_2HfS_3$	7.979	3.775	10.580	97,6	-32,885	157,9	20,5	9,27	Bu tezde
$Tl_2HfSe_3$	8.211	3.931	10.927	97,0	-30,282	175,0	21,4	8,13	Bu tezde
	8.154	3.881	10.622	97,4		166,7			Deney [12]
$Tl_2HfTe_3$	8.568	4.208	11.536	95,9	-27,300	206,9	21,0	6,28	Bu tezde

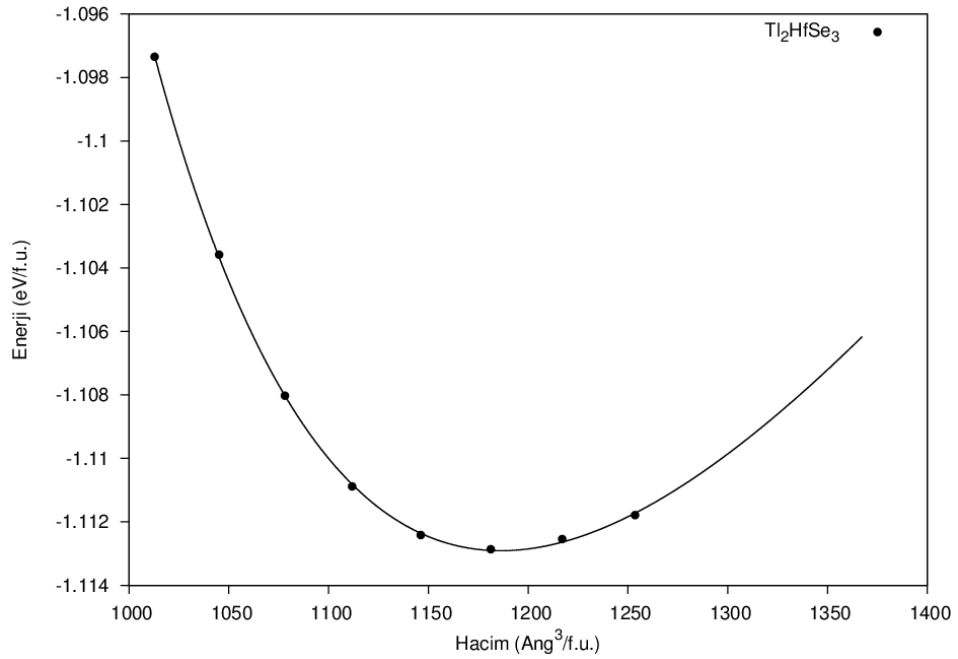
**Çizelge 4.2:**  $Tl_2MQ_3$  (M=Zr, Hf; Q=S, Se, Te) bileşiklerinin hesaplanan temel durum atomik örgü koordinatları ( $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$ ) ve deneysel değerler (Tüm koordinatlar  $2e$  ( $x$ ,  $1/4$ ,  $z$ ) Wyckoff konumundadır.)

Bileşik	Atom	$x/a$	$z/c$	Kaynak
$Tl_2ZrS_3$	Tl1	0,06444	0,65755	Bu tezde
		0,06374	0,66029	Deneysel [1]
	Tl2	0,74519	0,99169	Bu tezde
		0,75009	0,00227	Deneysel [1]
	Zr	0,41287	0,33828	Bu tezde
		0,41111	0,33548	Deneysel [1]
	S1	0,13803	0,19800	Bu tezde
		0,13620	0,19270	Deneysel [1]
	S2	0,45252	0,78083	Bu tezde
		0,45650	0,78680	Deneysel [1]
	S3	0,68777	0,51615	Bu tezde
		0,68880	0,51506	Deneysel [1]
$Tl_2ZrSe_3$	Tl1	0,06630	0,65468	Bu tezde
		0,74286	0,99422	Bu tezde
	Zr	0,40828	0,33511	Bu tezde
	Se1	0,12987	0,19383	Bu tezde
	Se2	0,44756	0,78583	Bu tezde
	Se3	0,69213	0,51429	Bu tezde
$Tl_2ZrTe_3$	Tl1	0,06642	0,64949	Bu tezde
		0,73944	0,99555	Bu tezde
	Zr	0,40439	0,32996	Bu tezde
	Te1	0,11789	0,18901	Bu tezde
	Te2	0,43834	0,79280	Bu tezde
	Te3	0,69469	0,51228	Bu tezde
$Tl_2HfS_3$	Tl1	0,06171	0,65820	Bu tezde
		0,74584	0,98982	Bu tezde
	Hf	0,41420	0,33995	Bu tezde
	S1	0,14146	0,20003	Bu tezde
	S2	0,45484	0,77661	Bu tezde
	S3	0,68425	0,51687	Bu tezde
$Tl_2HfSe_3$	Tl1	0,06439	0,65512	Bu tezde
		0,06445	0,65805	Deneysel [1]
	Tl2	0,74433	0,99267	Bu tezde
		0,74973	0,00293	Deneysel [1]
	Hf	0,40988	0,33667	Bu tezde
		0,40960	0,33423	Deneysel [1]
	Se1	0,13323	0,19602	Bu tezde
		0,13036	0,19044	Deneysel [1]
	Se2	0,45006	0,78219	Bu tezde
		0,45271	0,78917	Deneysel [1]
	Se3	0,68854	0,51489	Bu tezde
		0,69076	0,51355	Deneysel [1]
$Tl_2HfTe_3$	Tl1	0,06594	0,64938	Bu tezde
		0,74184	0,99473	Bu tezde
	Hf	0,40608	0,33119	Bu tezde
	Te1	0,12096	0,19129	Bu tezde
	Te2	0,44097	0,78994	Bu tezde
	Te3	0,69097	0,51299	Bu tezde

Denge durumu hacmi beş basamak (%1) artırılarak ve azaltılarak yapılan hesaplamalardan elde edilen enerji ve hacim değerleri, Murnaghan hal denkleminde (bkz. Denklem 3.48) fit edildi. Buradan bulk modülü ( $B$ ) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi ( $B'$ ) elde edildi. Elde edilen enerji-hacim eğrileri Şekil 4.2-7'de verilmektedir.

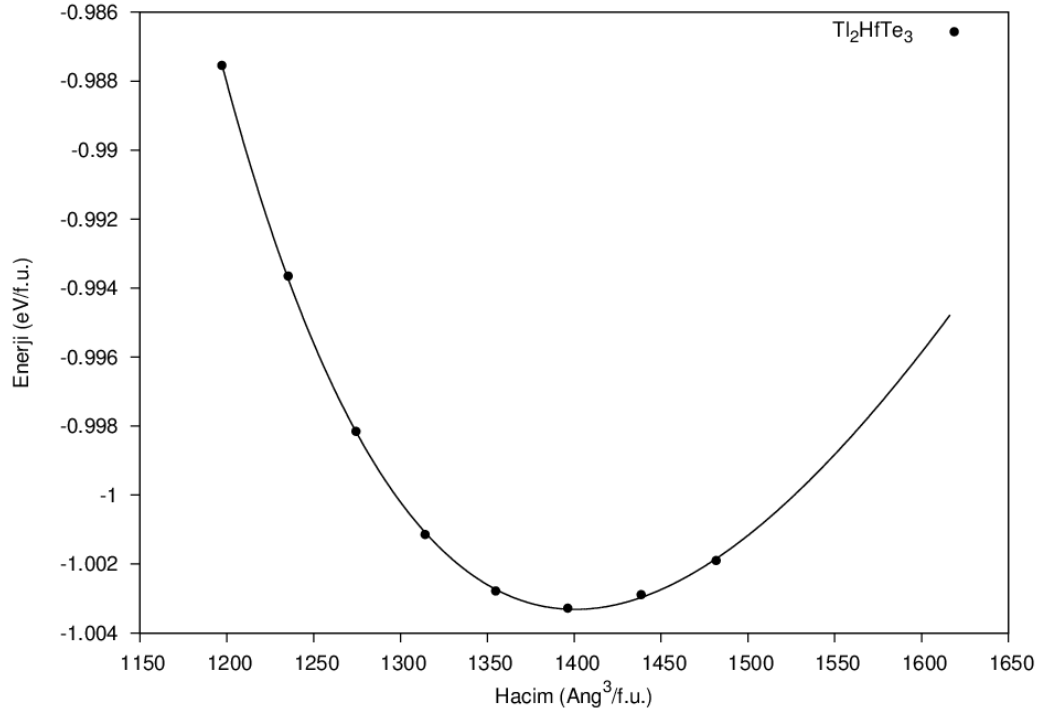


Şekil 4.2: Tl<sub>2</sub>HfS<sub>3</sub> için enerji-hacim eğrisi.

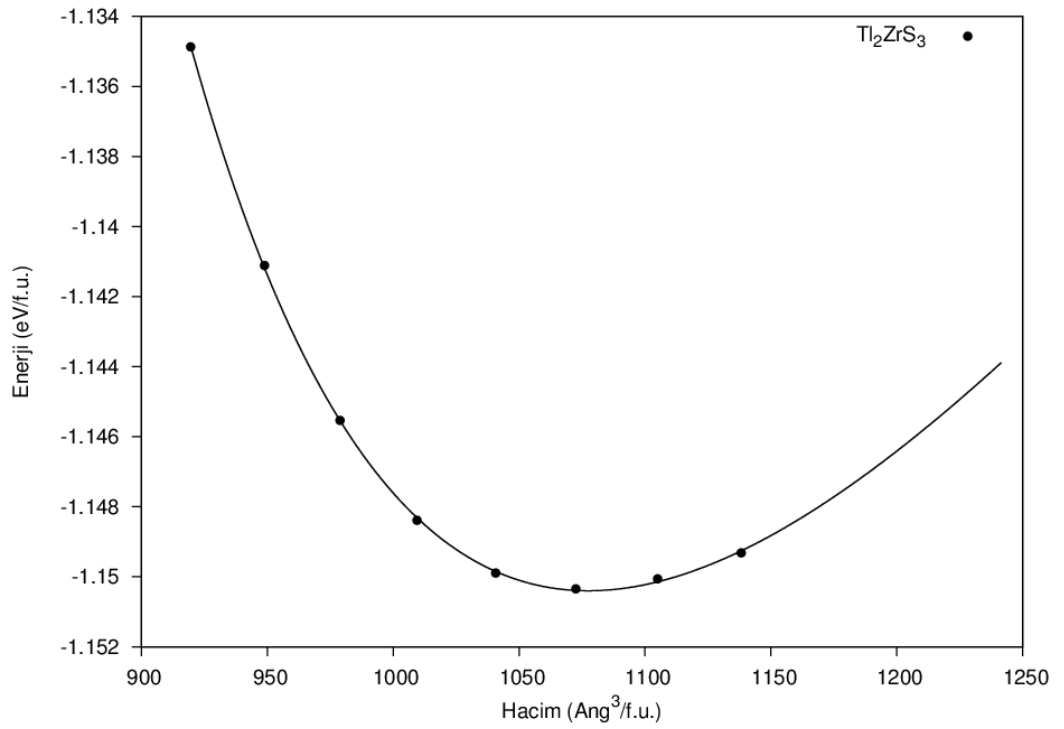




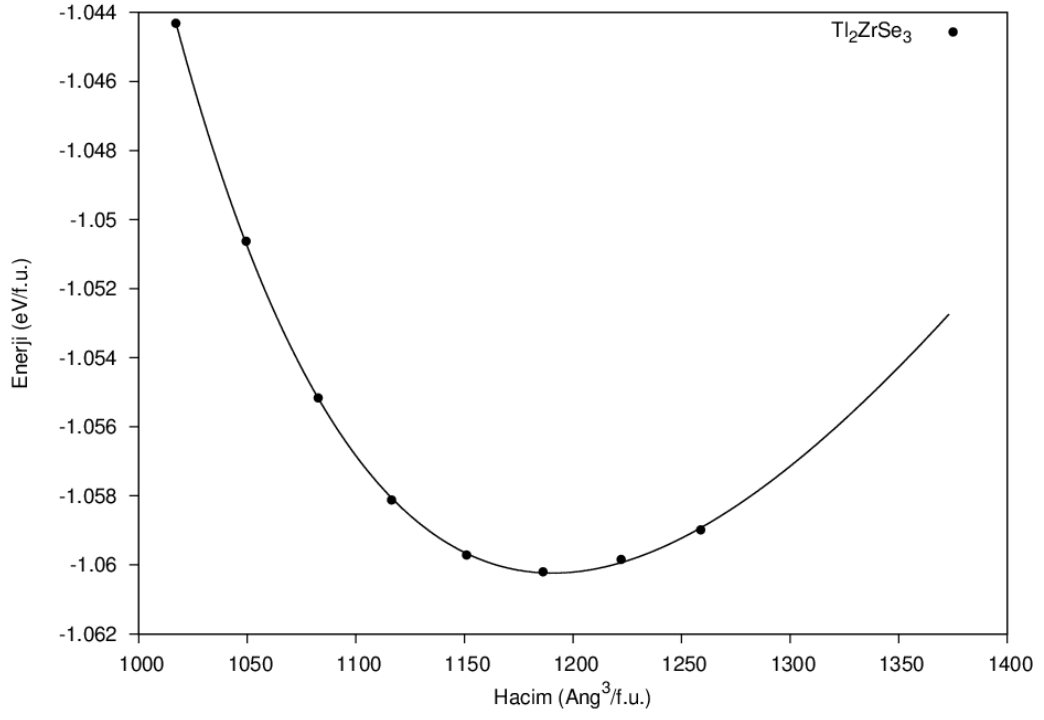
Şekil 4.3:  $Tl_2HfSe_3$  için enerji-hacim eğrisi.



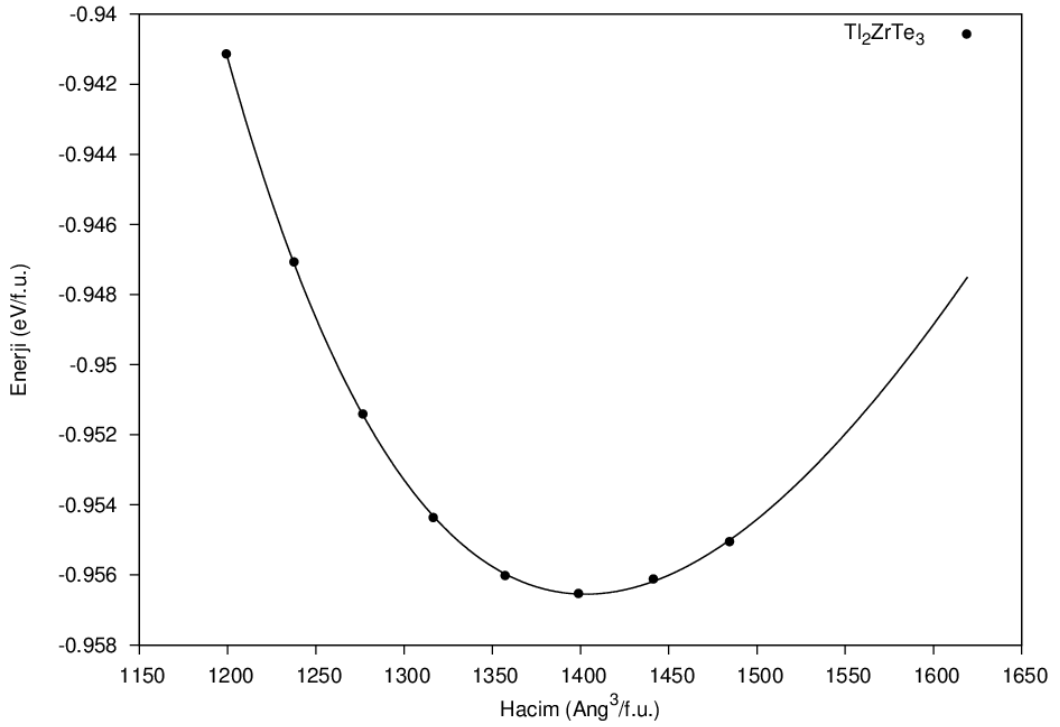
Şekil 4.4:  $Tl_2HfTe_3$  için enerji-hacim eğrisi.



Şekil 4.5:  $Tl_2ZrS_3$  için enerji-hacim eğrisi.



Şekil 4.6: Tl<sub>2</sub>ZrSe<sub>3</sub> için enerji-hacim eğrisi.

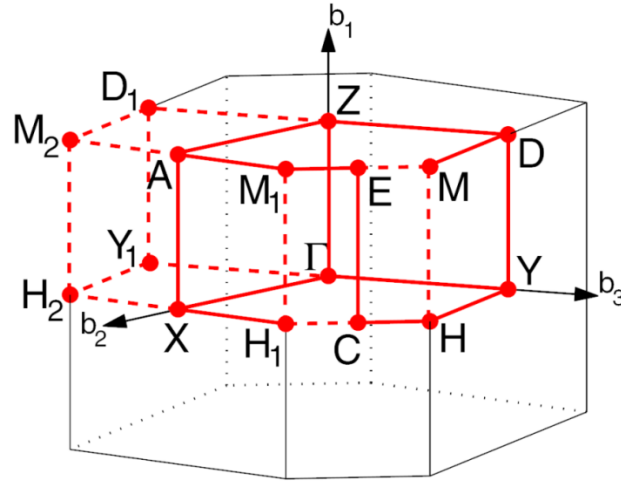


Şekil 4.7: Tl<sub>2</sub>ZrTe<sub>3</sub> için enerji-hacim eğrisi.

Hesaplamalar sonucu tespit edilen temel durum örgü parametrelerinin deneysel veriler ile uyumlu olması, hesaplanacak diğer fiziksel özelliklerin güvenilirliği açısından önem taşımaktadır. Elde edilen verilerin (örgü parametreleri ve atomik koordinatlar) mevcut deneysel çalışmalar [12] ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Kullanılan yaklaşımdan (GGA-PBE) dolayı her iki bileşik için de örgü parametreleri deneysel değerlerden çok az yüksek hesaplanması beklenen bir durumdur.

#### 4.2 Elektronik Özellikler

$Tl_2MQ_3$  ( $M=Zr, Hf$ ;  $Q=S, Se, Te$ ) bileşikleri  $P2_1/m$  uzay grubundadır. Şekil 4.8’de monoklinik  $P2_1/m$  uzay grubunun birinci Brillouin Bölgesi gösterilmektedir.



Şekil 4.8: Monoklinik  $P2_1/m$  yapılar için Brillouin Bölgesi [URL-1].

Band yapısı hesabında kullanılan  $\Gamma$ -Y-H-C-E- $M_1$ -A-X- $\Gamma$ -Z-D-M yüksek simetri noktalarının koordinatları ise Çizelge 4.3’de listelenmektedir. Her bir bileşiğin elektronik band yapıları yüksek simetri noktaları boyunca hesaplanarak Şekil 4.9-14’de toplam durum yoğunluklarıyla beraber verilmiştir. Gösterimde kolaylık olması amacıyla Fermi enerji düzeyi  $E_f=0$  eV olarak alınmıştır.

Şekil 4.9-14’den de görüldüğü gibi tüm bileşiklerimiz bu yapıda yarıiletken karakter sergilemektedir ve band yapıları ile uyumlu bulunan toplam durum yoğunlukları bu durumu doğrulamaktadır.  $Tl_2ZrS_3$  bileşiği direk band aralığına sahipken, diğer bileşikler ise indirekt band aralığına sahiptir. İlgili bileşikler arasında Te içeren bileşiklerin daha düşük band aralığına sahipken ( $\sim 0.15$  eV), Se içeren bileşiklerin band aralığının yükseldiği ( $\sim 0.60$  eV), S içeren bileşiklerde ise en büyük band

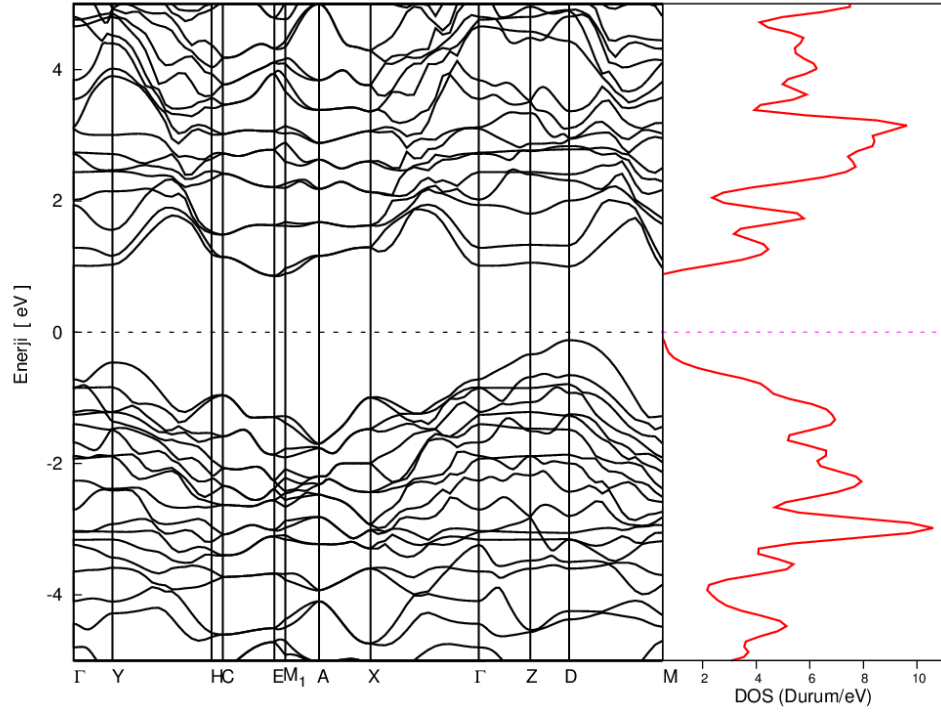
aralığına (~0.90 eV) sahip oldukları görülmektedir. Kullandığımız GGA-PBE yaklaşımı band aralığını deneysel değerlerden daha düşük tahmin ettiği bilinmektedir [23].  $Tl_2ZrS_3$  için hesaplanan değer beklentilere uymakta iken,  $Tl_2HfSe_3$  için hesaplanan band aralığı deney sonucundan daha yüksek bulunmuştur.

**Çizelge 4.3:** Band hesabında kullanılan monoklinik  $P2_1/m$  uzay grubu için yüksek simetri noktalarının koordinatları.

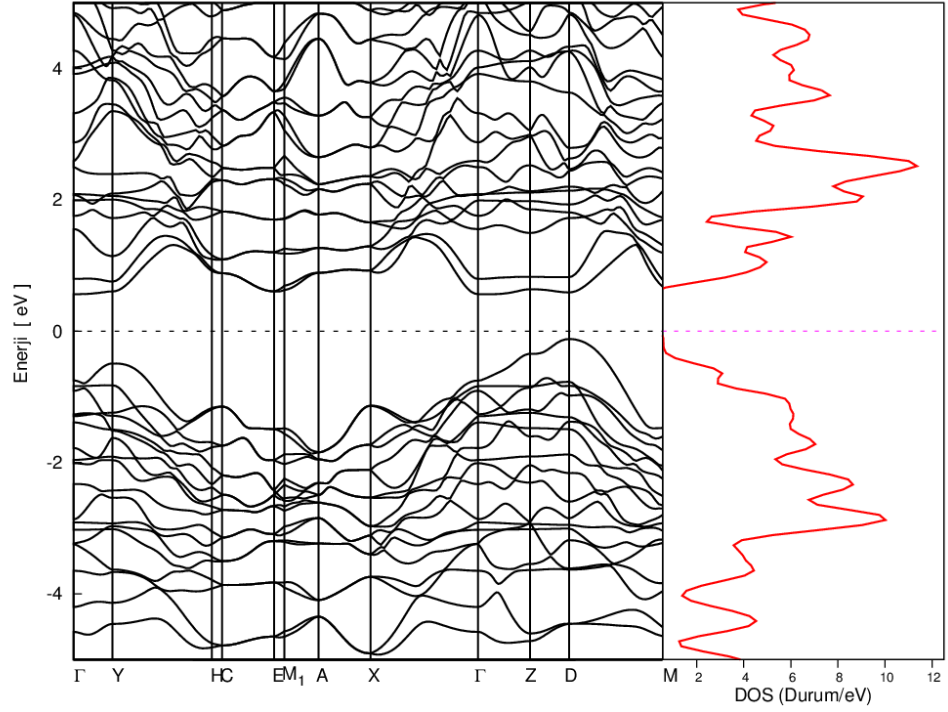
Yüksek Simetri Noktası	$x$	$Y$	$z$
$\Gamma$	0	0	0
$Y$	0	0	$\frac{1}{2}$
$H$	0	0.461	0.574
$C$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$E$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$M_1$	$\frac{1}{2}$	0.534	0.426
$A$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
$X$	0	$\frac{1}{2}$	0
$\Gamma$	0	0	0
$Z$	$\frac{1}{2}$	0	0
$D$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
$M$	$\frac{1}{2}$	0.461	0.574

**Çizelge 4.4:**  $Tl_2ZrS_3$ ,  $Tl_2ZrSe_3$ ,  $Tl_2ZrTe_3$ ,  $Tl_2HfS_3$ ,  $Tl_2HfSe_3$  ve  $Tl_2HfTe_3$  bileşikleri için hesaplanan enerji bant aralıkları.

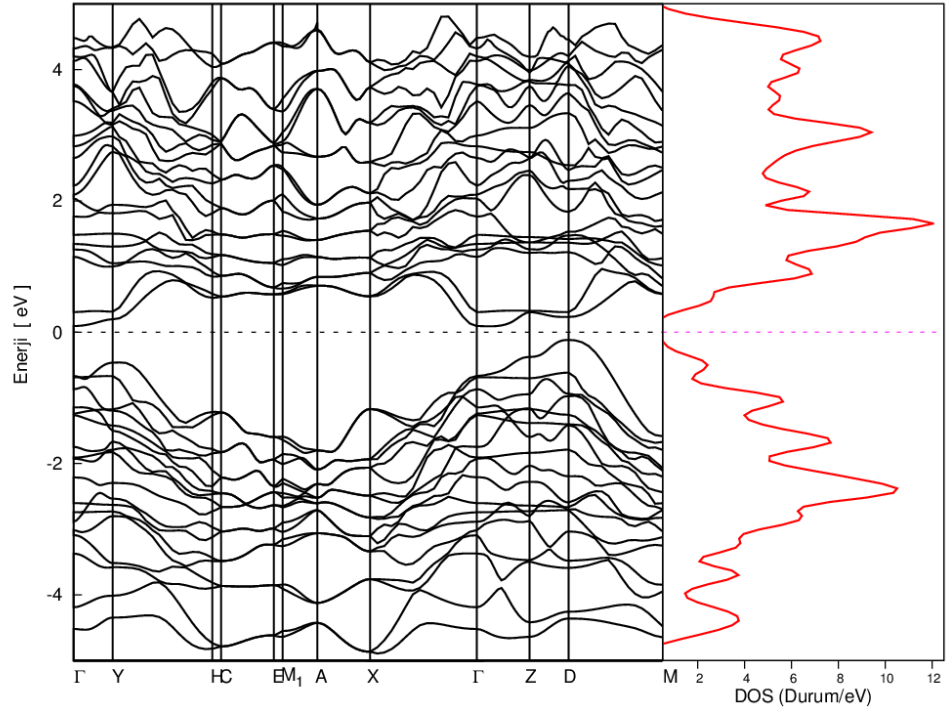
Bileşik	$E_g$ (eV)	Tip	Kaynak
$Tl_2ZrS_3$	0,87	Direk ( $D \rightarrow D$ )	Bu çalışma
	1,13		Deneysel [1]
$Tl_2ZrSe_3$	0,50	İndirek ( $\Gamma \rightarrow D$ )	Bu çalışma
$Tl_2ZrTe_3$	0,17	İndirek ( $\Gamma \rightarrow D$ )	Bu çalışma
$Tl_2HfS_3$	0,98	İndirek ( $E \rightarrow D$ )	Bu çalışma
$Tl_2HfSe_3$	0,68	İndirek ( $\Gamma \rightarrow D$ )	Bu çalışma
	0,57		Deneysel [1]
$Tl_2HfTe_3$	0,21	İndirek ( $\Gamma \rightarrow D$ )	Bu çalışma



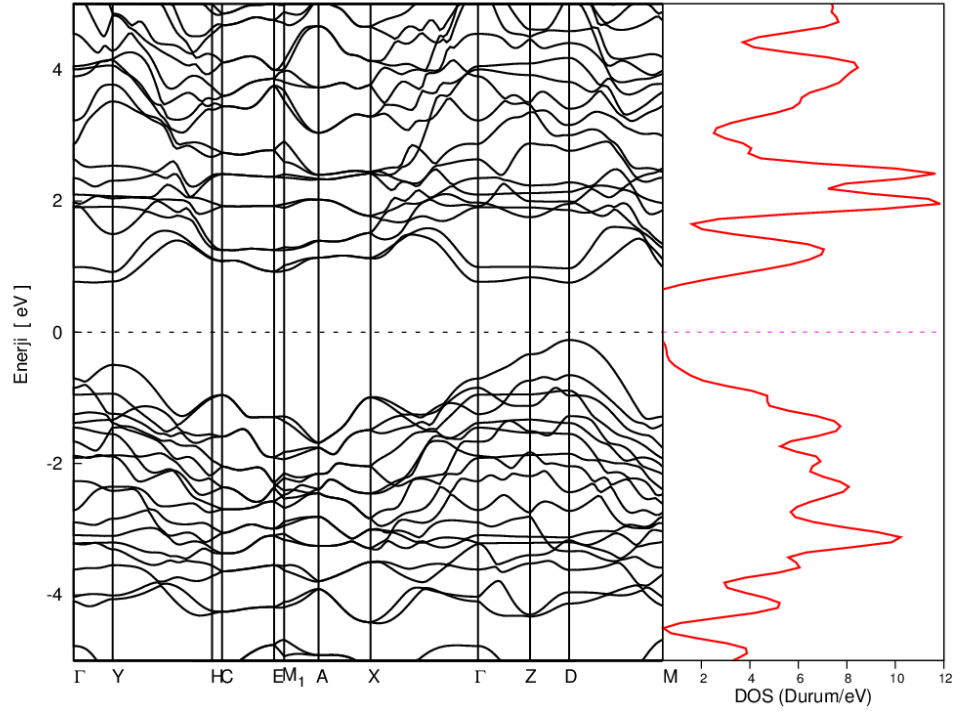
**Şekil 4.9:**  $Tl_2HfS_3$  için bant yapısı ve PDOS eğrisi.



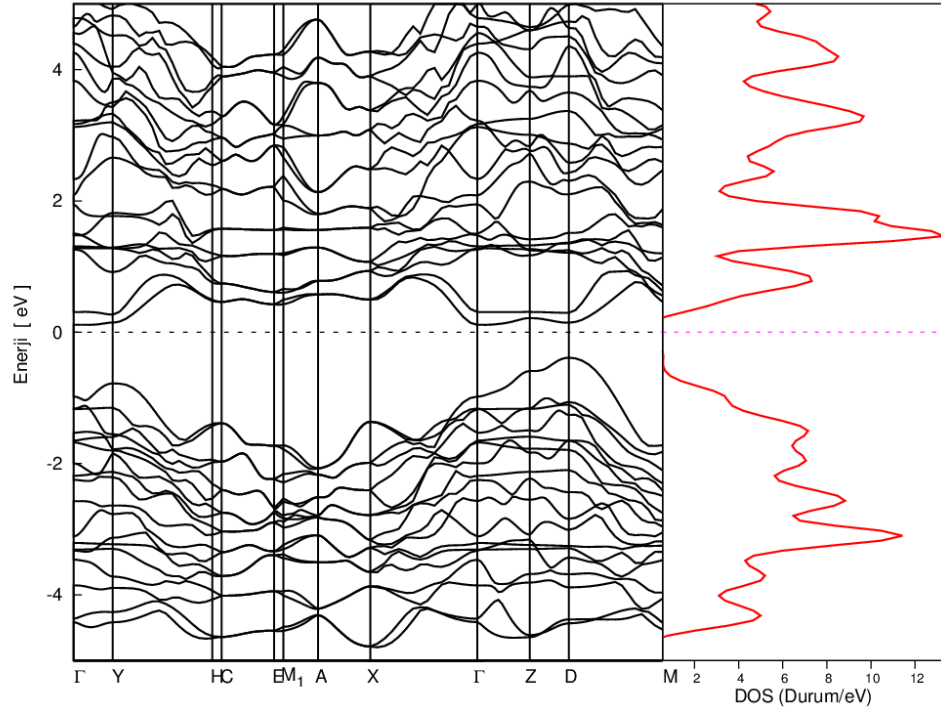
**Şekil 4.10:**  $Tl_2HfSe_3$  için bant yapısı ve PDOS eğrisi.



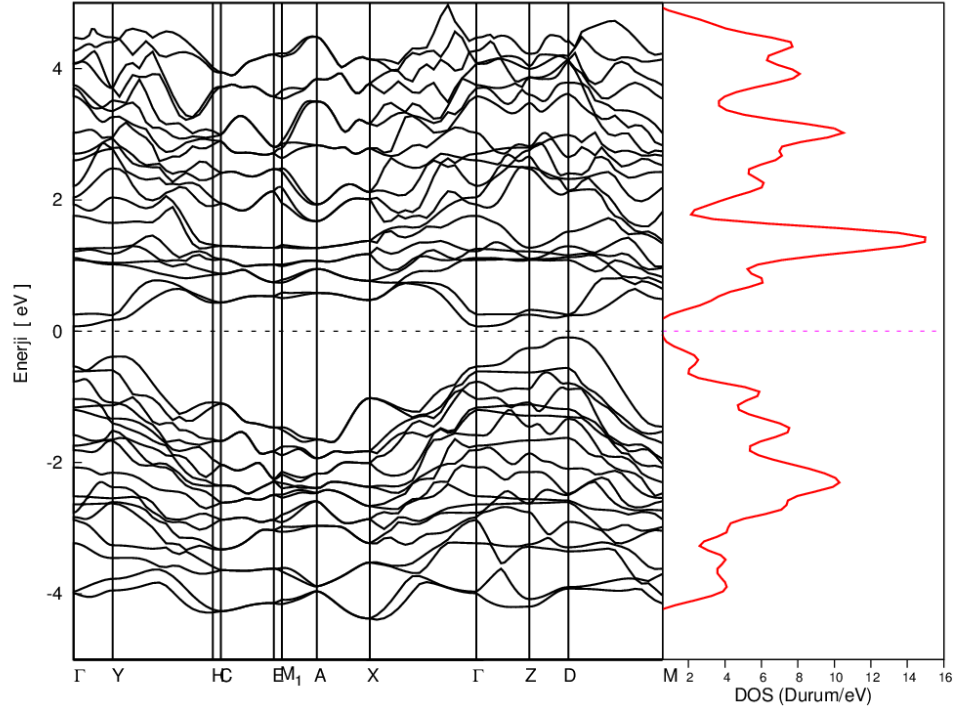
**Şekil 4.11:**  $Tl_2HfTe_3$  için bant yapısı ve PDOS eğrisi.



**Şekil 4.12:**  $Tl_2ZrS_3$  için bant yapısı ve PDOS eğrisi.

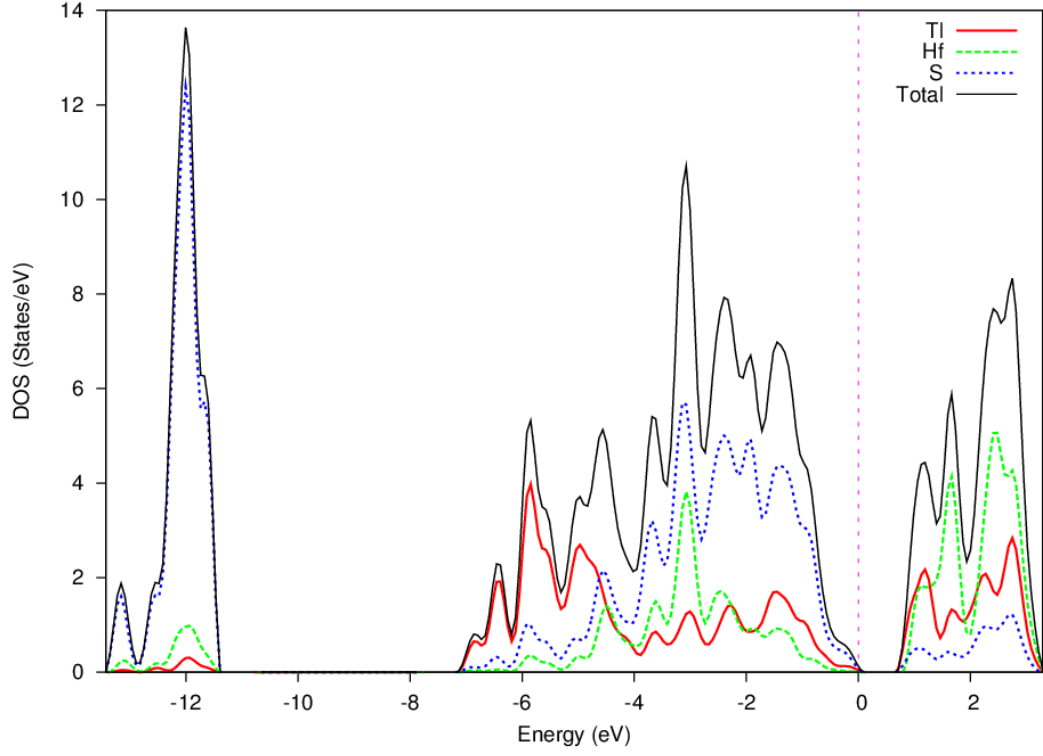


**Şekil 4.13:**  $Tl_2ZrSe_3$  için bant yapısı ve PDOS eğrisi.



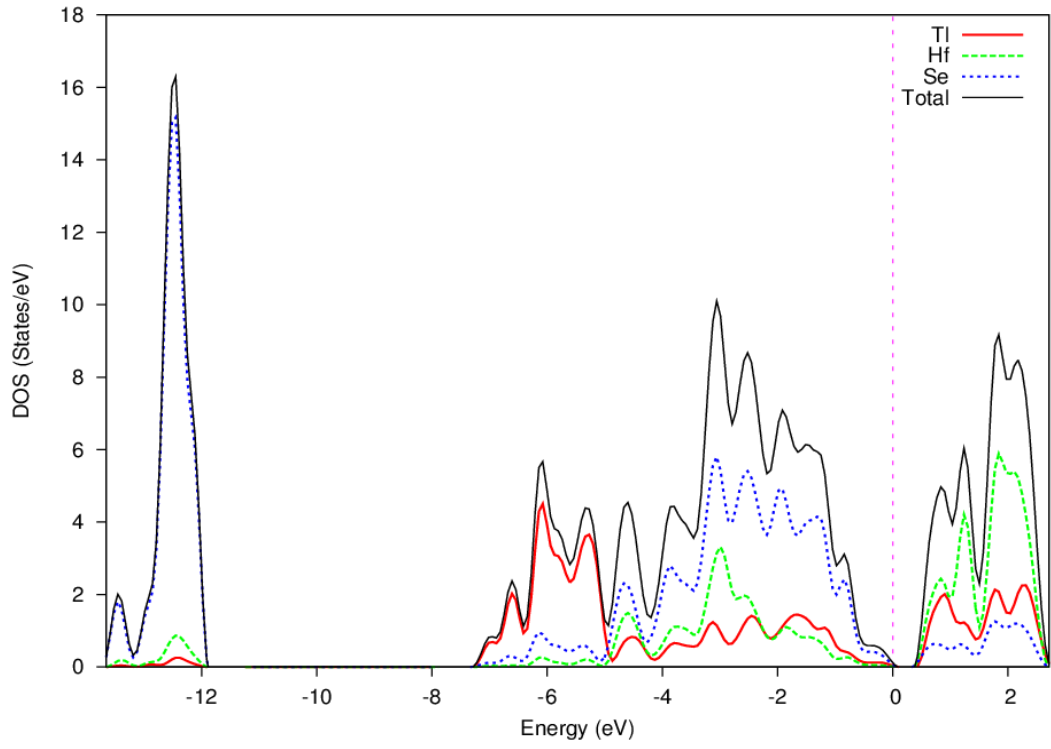
**Şekil 4.14:**  $Tl_2ZrTe_3$  için bant yapısı ve PDOS eğrisi.

Bu tez çalışmasında ayrıca ilgili bileşiklerimizin parçalı durum yoğunluğu eğrileri hesaplanarak Şekil 4.15-20'da görselleştirildi. Durum yoğunluğu eğrileri incelediğinde iletkenlik bandında tüm  $Tl_2MQ_3$  ( $M=Zr$  ve  $Hf$ ,  $Q=S$ ,  $Se$  ve  $Te$ ) yapısındaki bileşikler için Q (S, Se ve Te) atomunun baskın olduğu, değerlik bandında ise M (Hf ve Zr) atomunun baskın olduğu görülmektedir.

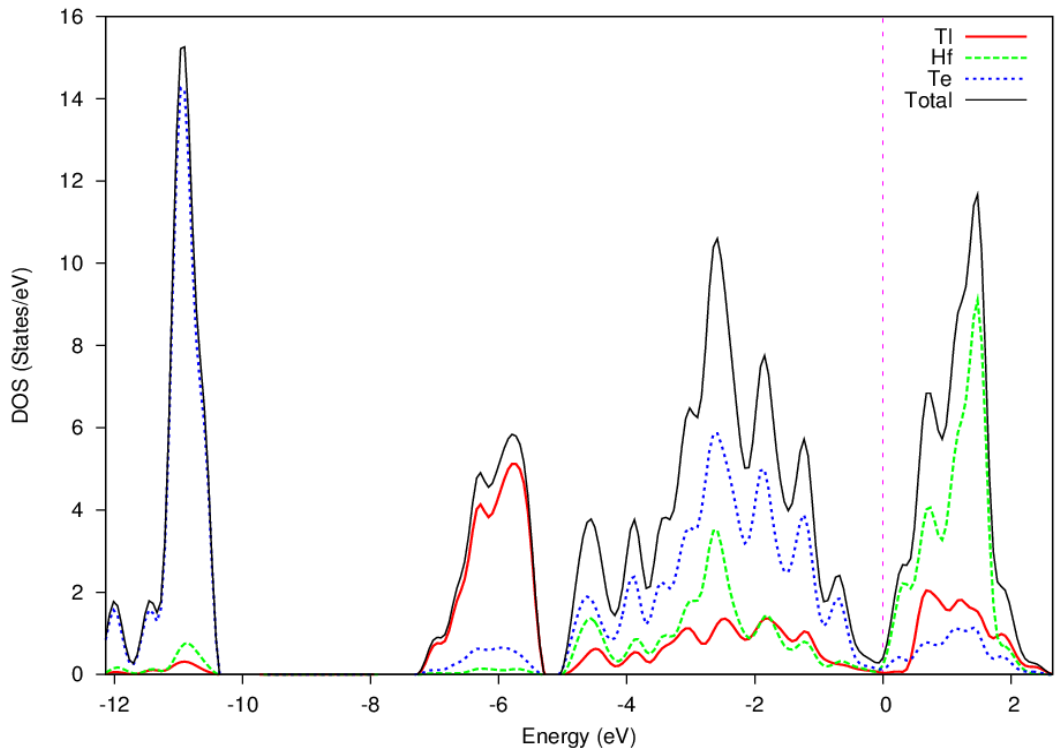


Şekil 4.15:  $Tl_2HfS_3$  için hesaplanan durum yoğunluğu eğrisi.

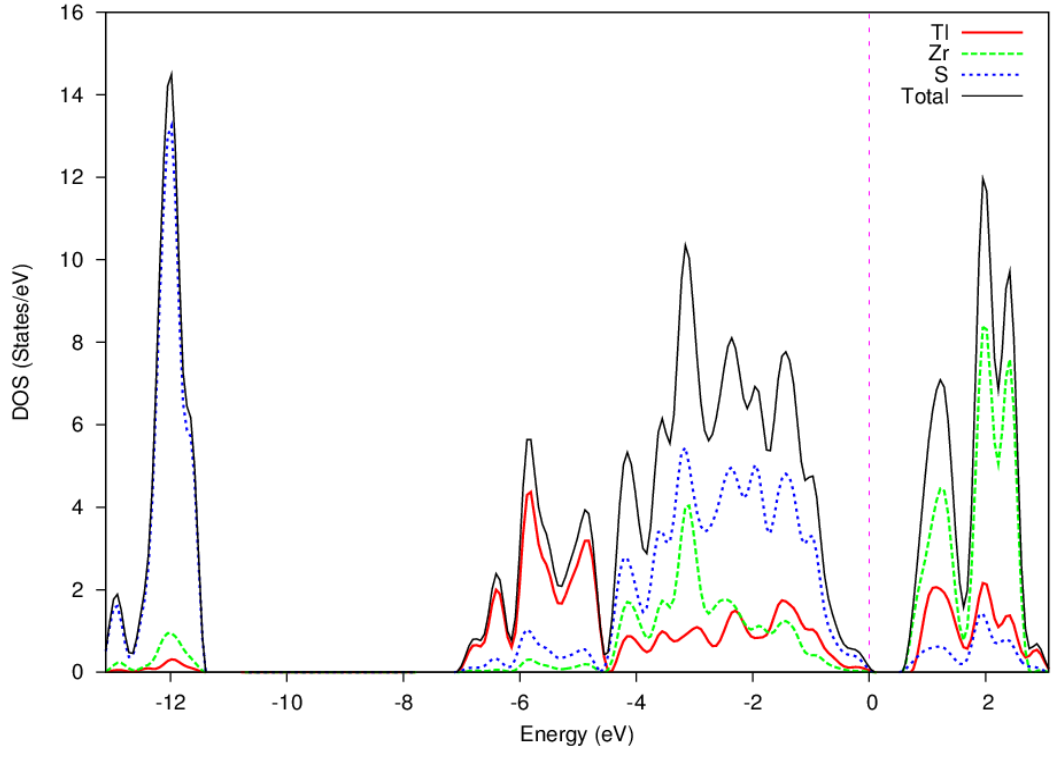




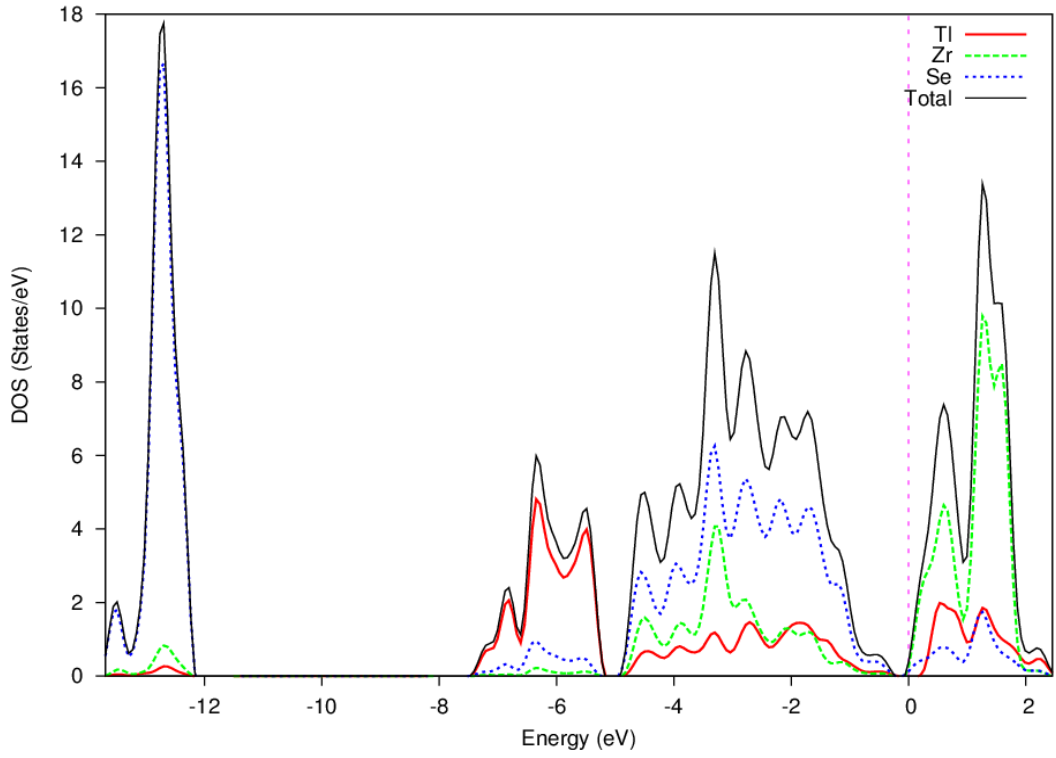
Şekil 4.16:  $\text{Tl}_2\text{HfSe}_3$  için hesaplanan durum yoğunluğu eğrisi.



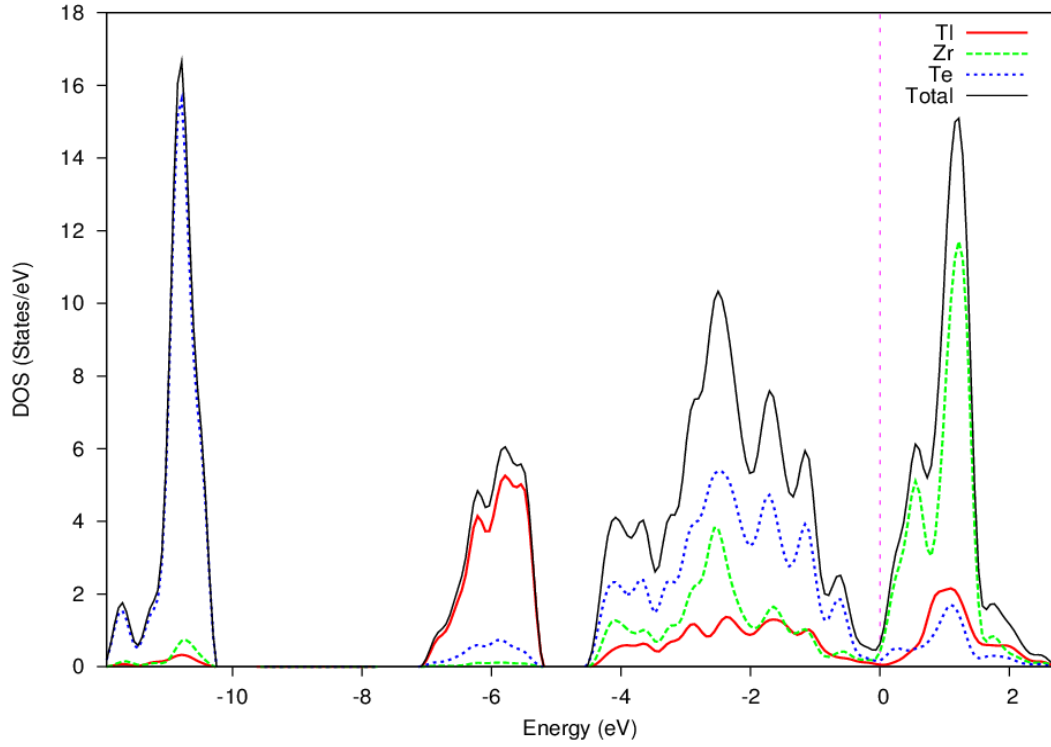
Şekil 4.17:  $\text{Tl}_2\text{HfTe}_3$  için hesaplanan durum yoğunluğu eğrisi.



**Şekil 4.18:**  $Tl_2ZrS_3$  için hesaplanan durum yoğunluğu eğrisi.



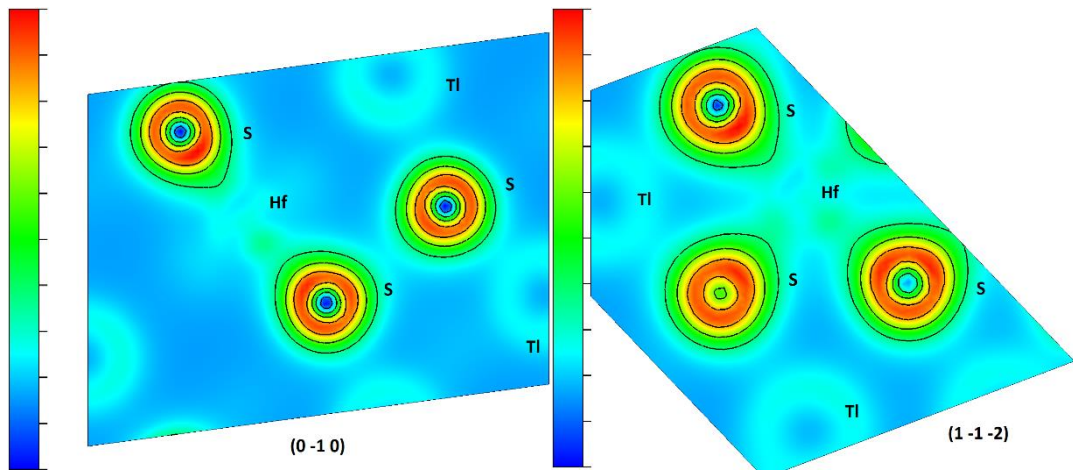
**Şekil 4.19:**  $Tl_2ZrSe_3$  için hesaplanan durum yoğunluğu eğrisi.



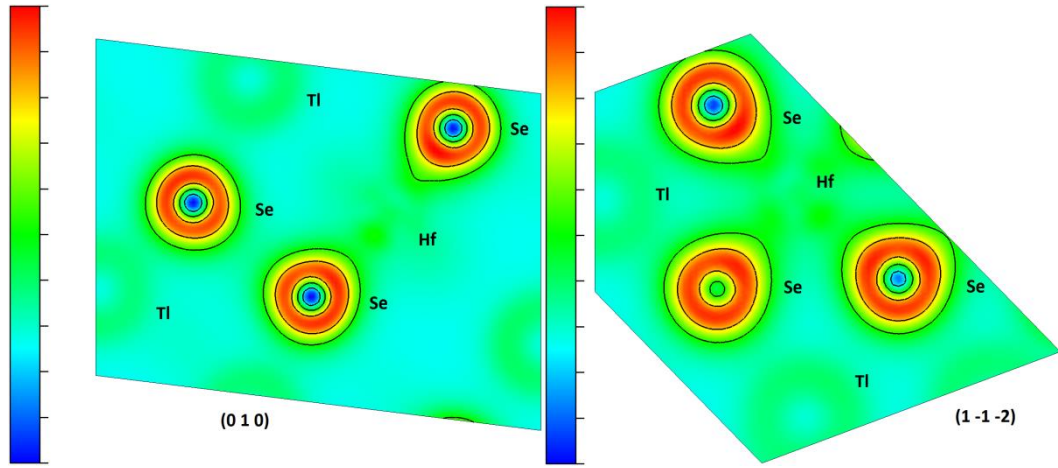
**Şekil 4.20:**  $Tl_2ZrTe_3$  için hesaplanan durum yoğunluğu eğrisi.

İlgili bileşiklerimizin bağ yapılarını ortaya koymak amacıyla (0 -1 0) ve (1 -1 -2) yüzeylerinde elektronik yük yoğunluğu hesaplanarak Şekil 4.21-26'da verildi.

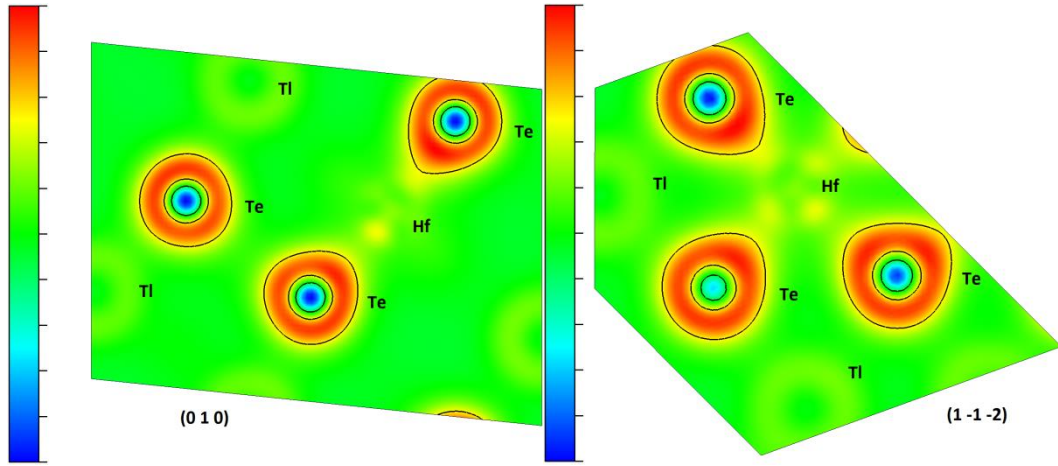
Şekillerden  $Tl_2HfS_3$ ,  $Tl_2ZrS_3$  ve  $Tl_2ZrSe_3$  için (010) yüzeyinde;  $Tl_2HfSe_3$ ,  $Tl_2HfTe_3$  ve  $Tl_2ZrTe_3$  içinse (0-10) yüzeyinde iyonik bağ baskın olmakla beraber kovalent katkının da olduğu görülmektedir.



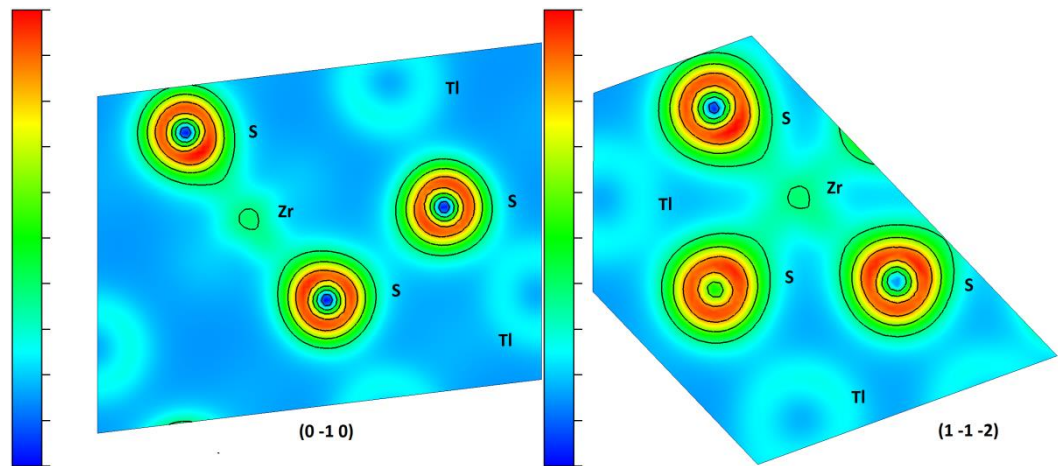
**Şekil 4.21:**  $Tl_2HfS_3$  bileşiğinin (0-10) ve (1-1-2) yüzeylerinde yük yoğunluğu grafikleri.



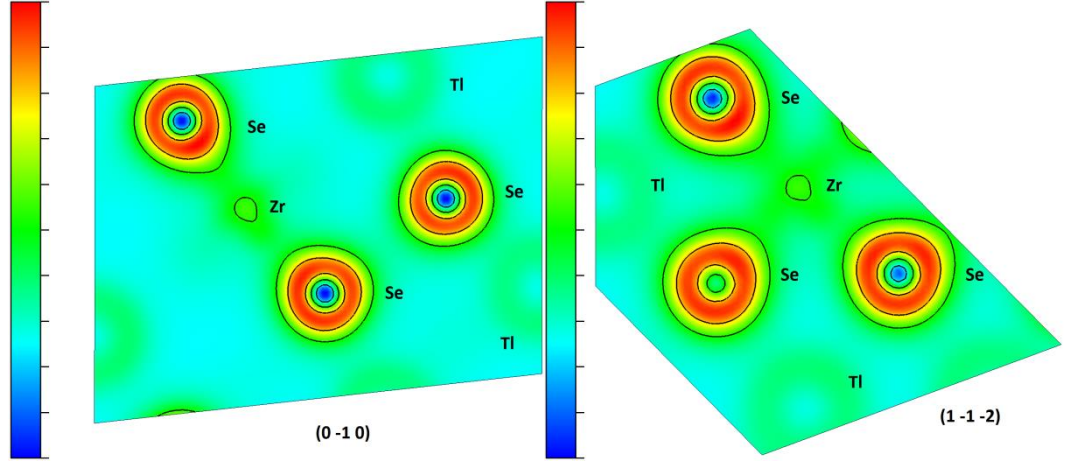
Şekil 4.22:  $Tl_2HfSe_3$  bileşiğinin (010) ve (1-1-2) yüzeylerinde yük yoğunluğu grafikleri.



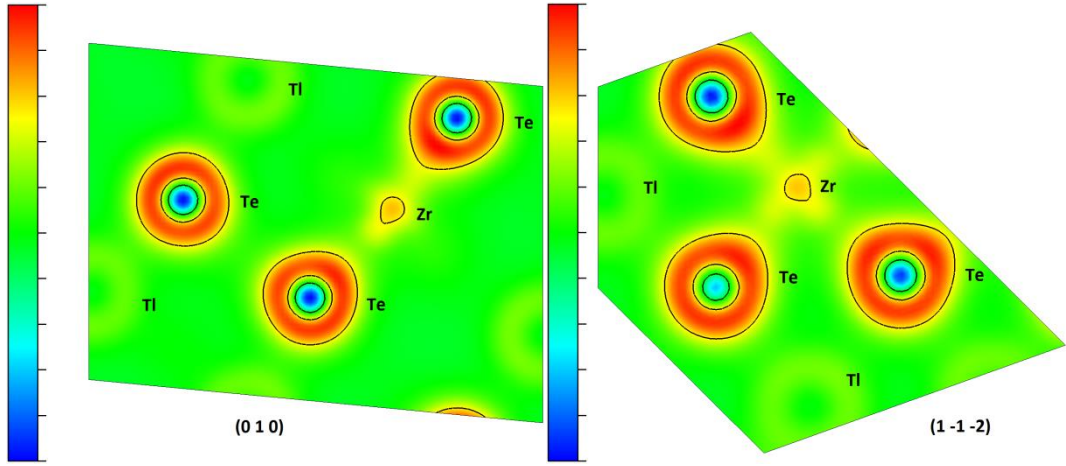
Şekil 4.23:  $Tl_2HfTe_3$  bileşiğinin (010) ve (1-1-2) yüzeylerinde yük yoğunluğu grafikleri.



Şekil 4.24:  $Tl_2ZrS_3$  bileşiğinin (0-10) ve (1-1-2) yüzeylerinde yük yoğunluğu grafikleri.



Şekil 4.25:  $Tl_2ZrSe_3$  bileşiğinin (0-10) ve (1-1-2) yüzeylerinde yük yoğunluğu grafikleri.



Şekil 4.26:  $Tl_2ZrTe_3$  bileşiğinin (010) ve (1-1-2) yüzeylerinde yük yoğunluğu grafikleri.

### 4.3 Mekanik Özellikler

#### 4.3.1 Elastik sabitleri

$Tl_2MQ_3$  ( $M=Zr, Hf$ ;  $Q=S, Se, Te$ ) bileşiklerinin ikinci dereceden elastik sabitleri ( $C_{ij}$ ) VASP paket programında yer alan zor-zorlanma [77] yöntemi ile hesaplandı. Hesaplamalar sonucu elde edilen veriler Çizelge 4.5'te listelendi. Tüm bileşiklerin Bölüm 3.2.1'de verilen mekaniksel kararlılık ölçütlerini sağladıkları görüldü.

**Çizelge 4.5:**  $Tl_2MQ_3$  ( $M = Zr, Hf; Q = S, Se, Te$ ) bileşiklerinin hesaplanan ikinci dereceden elastik sabitleri ( $C_{ij}$ , GPa).

Bileşik	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{15}$	$C_{23}$	$C_{25}$	$C_{35}$	$C_{46}$
$Tl_2HfS_3$	52,3	77,0	26,2	12,7	15,0	12,1	10,7	12,7	-4,0	9,9	-6,7	-2,2	-4,1
$Tl_2HfSe_3$	47,7	64,3	28,4	14,6	16,0	13,0	11,0	12,8	-3,8	11,5	-7,3	-1,4	-5,1
$Tl_2HfTe_3$	38,9	50,2	30,5	16,4	17,2	13,1	10,4	13,1	-4,4	13,7	-7,8	-0,3	-7,0
$Tl_2ZrS_3$	53,4	72,8	29,4	14,7	16,0	13,6	11,7	13,4	-3,4	11,2	-7,2	-1,6	-4,7
$Tl_2ZrSe_3$	48,5	61,2	32,5	16,3	18,0	13,8	11,8	14,5	-3,4	13,0	-7,4	-0,4	-6,2
$Tl_2ZrTe_3$	38,7	48,4	31,8	17,6	18,0	13,6	10,8	13,9	-4,1	14,8	-8,1	0,6	-8,2

$C_{11}$ ,  $C_{22}$  ve  $C_{33}$  elastik sabitleri malzemelerin  $x$ -,  $y$ -,  $z$ - eksensel sıkıştırılabilirliklerinin bir ölçüsü olarak değerlendirilir [78]. Yüksek değerler için sıkışabilirlik az, düşük değerler için ise sıkışabilirlik fazladır. Tüm bileşiklerin  $y$ -ekseni boyunca  $x$ -ekseni ve  $z$ -eksenine göre sıkışmaya karşı daha fazla dirençli oldukları belirlendi. Bu malzemeler için sıkışabilirliklerin büyüklükleri  $\beta_z > \beta_x > \beta_y$  şeklindedir.

$Tl_2MQ_3$  ( $M=Zr, Hf; Q=S, Se, Te$ ) bileşikleri için sıkışmaya karşı direnç  $x$ - ve  $y$ -eksenleri boyunca, Kükürt(S) elementinden Tellür(Te) elementine doğru azalmaktadır.  $z$ -eksenleri boyunca ise sıkışmaya karşı dirençte önemli bir değişikliğin olmadığı gözlemlenmiştir.

#### 4.3.2 Polikristal özellikler

Bölüm 3.2.2-3.2.6'da verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanan polikristal etkin elastik modülleri (bulk modülü, kesme modülü, Young modülü, Poisson oranı,  $B/G$  oranı, Debye sıcaklığı, boyuna, enine ve ortalama ses hızları) Çizelge 4.6'da verildi.

Bulk modülü, hidrostatik basınç altındaki malzemenin hacminin değişime karşı gösterdiği zorlanmanın oranıdır, şeklinde ifade edilebilir [79].  $Tl_2ZrSe_3$  bileşiğinin bulk modülü (23,7 GPa) diğer bileşiklerin bulk modülü değerlerinden daha büyük olduğundan hidrostatik basınca nispeten daha dayanıklı denilebilir (daha az sıkışabilir). İncelenilen bileşikler arasında hidrostatik basınca daha dayanıklı olandan sıkışabilir olana doğru sıralanırsa sıralama şu şekilde olacaktır;  $Tl_2ZrSe_3$ ,  $Tl_2ZrS_3$ ,  $Tl_2HfS_3$ ,  $Tl_2HfSe_3$ ,  $Tl_2ZrTe_3$ ,  $Tl_2HfTe_3$ .

**Çizelge 4.6:**  $Tl_2MQ_3$  ( $M = Zr, Hf; Q = S, Se, Te$ ) bileşiklerinin hesaplanan polikristal elastik modülleri; bulk modülü ( $B$ , GPa), kesme modülü ( $G$ , GPa), Young modülü ( $E$ , GPa), Poisson oranı ( $\nu$ ), Vicker sertliği ( $H_v$ , GPa), Debye sıcaklığı ( $\Theta_D$ , K), boyuna, enine ve ortalama ses hızları ( $\vartheta_l, \vartheta_t, \vartheta_m$ , m/s).

Bileşik	$B$	$G$	$E$	$\nu$	$B/G$	$H_v$	$\Theta_D$	$\vartheta_l$	$\vartheta_t$	$\vartheta_m$
$Tl_2ZrS_3$	23,6	15,6	38,3	0,23	1,51	3,1	175,0	2669	1582	1752
$Tl_2ZrSe_3$	23,7	15,3	37,7	0,23	1,55	2,9	158,7	2516	1483	1643
$Tl_2ZrTe_3$	21,5	13,6	33,6	0,24	1,58	2,4	140,4	2366	1386	1536
$Tl_2HfS_3$	22,3	14,6	36,0	0,23	1,53	2,9	158,2	2413	1427	1581
$Tl_2HfSe_3$	22,0	14,6	35,8	0,23	1,51	2,9	146,4	2304	1367	1514
$Tl_2HfTe_3$	20,9	13,6	33,4	0,23	1,54	2,6	133,9	2239	1321	1464

Tersinir deformasyonlara ve makaslama zoruna karşı gösterilen direncin bir ölçüsü Kesme modülüdür [79]. Aynı zamanda bu modül bağ yapısı ile ilgilidir. Atomlar arası kuvvetli bağın olması sonucunda yüksek kesme modülü meydana gelir. Bütün bileşikler nispeten düşük kesme modülüne sahiptir (Bkz. Çizelge 4.6).  $Tl_2ZrS_3$  nispeten daha fazla kesme modülüne sahip olduğundan, diğer bileşiklere göre atomlar arası bağ daha kuvvetlidir denilebilir.

Young modülü malzemenin sertliğinin bir ölçüsü olarak dikkate alınır [78]. Yine  $Tl_2ZrS_3$  için hesaplanan değer (38,3 GPa), diğer bileşiklerden daha büyüktür. Buradan da  $Tl_2ZrS_3$  malzemesinin daha sert ve deformasyona daha dayanıklı olması beklenir.

Bağlanma kuvvetlerinin karakteristikleri hakkında bilgiyi Poisson oranı verir. Bu değer 0,5'e yaklaşması ile malzemenin plastiklik özelliği artacaktır [80]. Kovalent bağ yapısına sahip malzemelerde 0,1; iyonik bağın baskın olduğu malzemelerde ise 0,25; metalik bağın baskın olduğu malzemelerde ise 0,33 civarındadır [81]. Hesaplanan değerler ( $\sim 0,23$ ) bileşiklerimizde iyonik bağ karakterinin baskın olduğunu gösterir. Bu sonuç Bölüm 4.2'de yüksek yoğunluğundan elde edilen sonuçlar ile de desteklenmektedir.

Mekanik özellikler için önemli olan ölçütlerden bir tanesi de Pugh oranıdır ( $B/G$ ). Pugh oranı 1,75'den az ise malzeme kırılğan (gevrek), yüksek ise esnek bir yapı sergileyecektir. İncelenilen bileşikler için hesaplanılan değerler sonucunda bütün malzemelerin de kırılğan olduğu söylenebilir.

Vicker sertlik skalasında; 10 GPa'dan küçük değerler için malzeme yumuşak, 10-40 GPa arası değerler için sert ve 40 GPa'dan daha yüksekse çok sert malzeme olarak sınıflandırılabilir [82]. Tüm bileşikler için bulunan sertlik değerleri 10 GPa'dan düşük olduğundan bu malzemelerin yumuşak oldukları söylenebilir.

Hesaplanan ve Çizelge 4.6'da gösterilen Debye sıcaklıklarına bakılarak bu malzemelerin oda sıcaklığının altındaki değerlerde tüm titreşim modlarının aktif ve düşük termal iletkenliğe sahip malzemeler olduklarını söylemek mümkündür.  $Tl_2HfTe_3$  bileşiği diğerlerine göre nispeten daha düşük bir termal iletkenliğe sahiptir.

Öte yandan bu bileşiklerin ortam ses hızlarının birbirine yakın ve düşük hızlara sahip oldukları söylenebilir.

### 4.3.3 Elastik anizotropi

Hesapladığımız anizotropi faktörleri ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ), bulk ( $A_B$ ), kesme ( $A_G$ ) modüllerinin elastik anizotropi yüzdeleri Çizelge 4.7'de verildi.

**Çizelge 4.7:**  $Tl_2MQ_3$  ( $M = Zr, Hf$ ;  $Q = S, Se, Te$ ) Bileşiklerinin hesaplanan anizotropi faktörleri ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ), bulk ve kayma modüllerinin anizotropik % değerleri ( $A_B$ ,  $A_G$ ).

Bileşik	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_B$ (%)	$A_G$ (%)
$Tl_2ZrS_3$	1,05	0,80	0,53	8	8
$Tl_2ZrSe_3$	1,26	1,06	0,64	4	8
$Tl_2ZrTe_3$	1,64	1,42	0,83	2	11
$Tl_2HfS_3$	0,95	0,72	0,45	10	10
$Tl_2HfSe_3$	1,16	0,92	0,58	6	8
$Tl_2HfTe_3$	1,51	1,29	0,77	3	9

Çizelge 4.7 incelendiğinde  $A_1$  değerleri için  $Tl_2ZrS_3$ 'den  $Tl_2ZrTe_3$ 'e gittikçe 1'den uzaklaşması anizotropi'nin arttığını göstermektedir.  $A_2$  değerleri için ise  $Tl_2ZrSe_3$  ve  $Tl_2HfSe_3$  neredeyse izotropiktir denilebilir.  $A_3$  değerlerinde ise  $Tl_2ZrS_3$ 'den  $Tl_2ZrTe_3$ 'e gittikçe anizotropide azalma görülür.



$Tl_2HfQ_3$  bileşikleri için ise  $A_1$  ve  $A_3$  değerlerinin  $Tl_2ZrQ_3$  ile aynı karakterde olduğu söylenebilir,  $A_2$  de ise değerler  $Tl_2ZrQ_3$  bileşiklerine göre 1'den daha uzak olduğundan daha anizotropik şekilde yorum yapılabilir.

Bulk modülünün yüzde anizotropisinin, her iki bileşik grubu ( $Tl_2ZrQ_3$  ve  $Tl_2HfQ_3$ ) içinde S'den Te'e gittikçe azalmakta olduğu görülür, Te içeren bileşiklerin en az bulk anizotropisi sergiledikleri söylenebilir.

Kayma anizotropi ise her iki bileşik grubu içinde %10 a yakın değerler vermektedir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında  $TL_2MQ_3$  (M= Zr, Hf; Q=S, Se) bileşiklerine aityapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özellikleri incelemek amacıyla yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) ve genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı kullanılmıştır.

Tez çalışmasının ilk üç bölümünde temel fiziksel bilgiler ayrıca DFT ve band yapılarının hesaplamasına yönelik yöntemler hakkında teorik bilgiler ele alınmıştır. Öncelikle Murnaghan hal-denkleminin kullanılmasıyla örgü sabitinin farklı değerleri için toplam enerji hesaplanarak denge örgü parametresi, Bulk modülü ve Bulk modülünün basınç türevi hesaplanmıştır. Hesapların tamamında bu değerler kullanılmıştır. Tezin daha sonraki bölümlerinde  $TL_2MQ_3$  (M=Zr, Hf; Q=S, Se) bileşiklerinin yapısal, elastik, elektronik, termodinamik ve optik özellikleri temel prensipleri baz alan VASP programı ile incelenmiştir.

Enerji minimizasyonu işlemi gerçekleştirilerek örgü parametreleri, temel durum hacim ve enerji değerleri belirlendi. Enerji minimizasyonu sonucu elde edilen yapı parametreleri  $Tl_2ZrS_3$  ve  $Tl_2HfSe_3$  bileşiklerine ait deneysel verilerle birlikte verilmiştir, incelenilen diğer bileşiklere ait deneysel verilere literatürde rastlanılmamıştır. Hesaplamalar sonucu tespit edilen yapısal parametreler ile elde edilen deneysel verilerin uyumlu olduğu görüldü.

İncelenen tüm bileşiklerin bu yapıda yarıiletken karakter sergiledikleri ve band yapıları ile uyumlu bulunan toplam durum yoğunluklarının da bu durumu doğruladığı görülmüştür.  $Tl_2ZrS_3$  bileşiği direk band aralığına sahipken, diğer bileşikler ise indirekt band aralığına sahiptir.

Bu tez çalışmasında ayrıca ilgili bileşiklerin parçalı durum yoğunluğu eğrileri hesaplanmıştır. Durum yoğunluğu eğrileri incelediğinde iletkenlik bandında tüm  $Tl_2MQ_3$  (M=Zr ve Hf, Q=S, Se ve Te) yapısındaki bileşikler için Q (S, Se ve Te) atomunun baskın olduğu, değerlik bandında ise M (Hf ve Zr) atomunun baskın olduğu görülmektedir.

Tüm bileşikler için hesaplanan elastik sabitleri bu bileşiklerin mekanik kararlı olduklarını göstermiştir. Tüm bileşiklerin  $y$ - eksenine boyunca  $x$ -ekseni ve  $z$ -eksenine göre sıkışmaya karşı daha fazla dirençli oldukları belirlenmiştir.

Mekanik özelliklerinin incelenmesi sonucunda tüm bileşiklerin yumuşak ve kırılabilir (gevrek) yapıda olduğu belirlendi. Öte yandan polikristal etkin bulk, kesme, Young modülleri ve Poisson oranı hesaplanarak tezin ilgili bölümlerinde yorumlandı. İncelenilen bileşikler arasında hidrostatik basınca daha dayanıklı olandan sıkışabilir olana doğru sıralanırsa sıralama şu şekilde olacaktır;  $Tl_2ZrSe_3$ ,  $Tl_2ZrS_3$ ,  $Tl_2HfS_3$ ,  $Tl_2HfSe_3$ ,  $Tl_2ZrTe_3$ ,  $Tl_2HfTe_3$ . Malzemelerin hidrostatik basınca karşı neredeyse izotropik, kesme zoruna karşı ise %10 civarında anizotropik karakter sergilediği belirlendi.

Bütün bileşikler nispeten düşük kesme modülüne sahiptir (Bkz. Çizelge 4.6).  $Tl_2ZrS_3$  nispeten daha fazla kesme modülüne sahip olduğundan, diğer bileşiklere göre atomlar arası bağ daha kuvvetlidir denilebilir.

Bileşiklerin fonon durum yoğunlukları çizdirilerek yorumlandı. 0-600 K aralığında sıcaklığa bağlı serbest enerji, entropi ve ısı kapasiteleri incelenerek yorumlandı.

$Tl_2MQ_3$  (M=Zr, Hf; Q=S, Se) bileşiklerine ait elastik, elektronik ve titreşimsel özellikleri ilk kez bu tez çalışmasında incelenmiştir. Bu incelemelerden elde edilen verilerin bundan sonra yapılacak çalışmalara kaynak olacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

1. X.F.Zheng, C.X.Liu, Y.Y.Yan, Q.Wang,
2. A review of thermoelectrics research – Recent developments and potentials for sustainable and renewable energy applications, *Energy Procedia* 49 ( 2014 ) 1460 – 1469
3. M. L. Olsen, E. L. Warren, P. A. Parilla, E. S. Toberer, C. E. Kennedy, G. J. Snyder, S. A. Firdosy, B. Nesmith, A. Zakutayev, A. Goodrich, C. S. Turchi, J. Netter, M. H. Gray, P. F. Ndione, R. Tirawat, L. L. Baranowski, A. Gray, and D. S. Ginley, A high-temperature, high-efficiency solar thermoelectric generator prototype, *Energy Procedia* 49 (2014) 1460 – 1469
4. G.J. Snyder, E.S. Toberer, *Nat. Mater.* 7 (2008) 105–114.
5. Cheriye dath Raj Sankar, Mykhailo Guch, Abdeljalil Assoud, and Holger Kleinke, Structural, Thermal, and Physical Properties of the Thallium Zirconium Telluride  $Tl_2ZrTe_3$ , *Chem. Mater.* 2011, 23, 3886–3891
6. H. Kleinke, *Chem. Mater.* 22 (2010) 604–611.
7. Werner Fischer , A Second Note on the Term "Chalcogen", *J. Chem. Educ.*, 2001, 78 (10), p 1333
8. William B. Jensen, *Journal of Chemical Education* • Vol. 74 No. 9 , 1063-1064, September 1997
9. Q. Guo, M. Chan, B.A. Kuropatwa, H. Kleinke, *Chem. Mater.* 25 (2013) 4097–4104.
10. Toberer, E. S.; May, A. F.; Snyder, G. J. *Chem. Mater.* 2010,22, 624–634.
11. Quansheng Guo, Holger Kleinke *Journal of Alloys and Compounds* 630 (2015) 37–42
12. Cheriye dath Raj Sankar, Bryan A. Kuropatwa, Abdeljalil Assoud and Holger Kleinke, *Dalton Trans.*, 2012, 41, 9646
13. Cheriye dath Raj Sankar, Savitree Bangarigadu-Sanasy, Abdeljalil Assoud and Holger Kleinke *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 7485-7490
14. Ken Kurosaki, Hironori Uneda, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, *Journal of Alloys and Compounds* 376 (2004) 43–48
15. A. Owens, *J. Synchrotron Radiat.*, 2006, 13, 143–150.
16. D. Kahler, N. B. Singh, D. J. Knuteson, B. Wagner, A. Berghmans, S. McLaughlin, M. King, K. Schwartz, D. Suhre and M. Gotlieb, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 2011, 652, 183–185.
17. S. Johnsen, Z. F. Liu, J. A. Peters, J. H. Song, S. C. Peter, C. D. Malliakas, N. K. Cho, H. S. Jin, A. J. Freeman, B. W. Wessels and M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 3120–3128.
18. S. Johnsen, S. C. Peter, S. L. Nguyen, J. H. Song, H. Jin, A. J. Freeman and M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 4375–4383.

19. Kresse, G. ve Hafner, J., 1993. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47, 558.
20. Kresse, G. ve Hafner, J., 1994. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B*, 49, 14251.
21. Kresse, G. ve Furthmüller, J., 1996. Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane wave basis set, *Comp. Mat. Sci.*, 6, 15-50.
22. Kresse, G. and Furthmüller, J., 1996. Efficient iterative schemes for ab initio totalenergy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B*, 54, 11169-11186.
23. Perdew, J. P., Burke, K. ve Ernzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77: 3865-3868.
30. Othman, M., Kasap, E., 2008. TAC IR FEL Deney İstasyonları, V.YUUP Çalıştay, İstanbul, Bildiriler Kitabı 36 - 38.
31. Kittel, C., 1996. *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons., NewYork, USA.
32. Gezci, S., 1991. *Kristal Yapı, Katıhal Fiziği*, İTÜ, İstanbul.
33. Martin, R.M., 2004. *Electronic Structure*, Cambridge University Press, Cambridge, England.
34. Özayman, M., 2011. TbX (X = As, Bi, N, P, Sb) VE Na<sub>2</sub>Se Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Termodinamik Özelliklerinin Ab-Initio Yöntem ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
35. Deligöz, E., 2007. Bazı ikili (CdS, CdSe, CdTe, CdF<sub>2</sub>, AlBi, BBi) bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik, ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
36. Murnaghan, F.D., 1944. The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 30, 9, 244-247.
37. Grimvall, G., 1986. *Thermophysical Properties of Materials*, North-Holland, Amsterdam, Holland.
38. Nguyen Manh, D., Pettifor, D.G., 1999. Electronic structure, phase stability and elastic moduli of AB transition metal aluminides, *Intermetallics*, 7, 10, 1095-1106.
39. Cowin, S. C., Yang, G., Mehrabadi, M.M., 1999. Bounds on the Effective Anisotropic Elastic Constants, *Journal of Elasticity*, 57, 1–24.

40. Wang J., Yip S., Phillpot, S.R., Wolf D., 1993. Crystal instabilities at finite strain, *Phys.Rev.Lett.*,71, 4182-4185.
41. Shein, I. R., Alexander, L. I., 2008. Elastic properties of mono and polycrystalline hexagonal AlB<sub>2</sub>-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations, *J. Phys.: Condens. Matter*, 20, 41, 415218-415226.
42. Wallace D. C., 1972. *Thermodynamics of Crystals*, John Wiley and Sons, New York, USA.
43. Chenliang L., Wang, B., Wang R., Wang H., Lu, X., 2008. First-principles study of structural, elastic, electronic, and optical properties of orthorhombic BiGaO<sub>3</sub>, *Computational Materials Science*, 42, 4, 614–618.
44. Wang, S. Q., Ye, H. Q., 2003. First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds, *Phys. Status Solidi B*, 240, 1, 45-54.
45. Mehl, M., J., 1993. Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds, *Phys. Rev. B*,47, 5, 2493-2500.
46. Gülseren, O., Cohen, R. E., 2002. High-pressure thermoelasticity of body-centeredcubic tantalum, *Phys. Rev. B*, 65, 6, 064103-064108.
47. Voigt, W., 1928. *Lehrburch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, Germany.
48. Reuss, A., 1929. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, *Z. Angew. Math. Mech.*, 9, 1, 49-58.
49. Wu, Z., Zhao, E., Xiang, H., Hao, X., Liu, X., Meng, J., 2007. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN<sub>2</sub> and IrN<sub>3</sub> from first principle, *Phys. Rev. B*, 76, 5, 054115.
50. Nye, J. F., 1985. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Clarendon Press, Oxford, UK.
51. Pugh, S.F., 1954. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philosophical Magazine Series 7*, 45, 823-843.
52. Chrisman J.R., 1988. *Fundamentals of Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, USA.
53. Johnston I., Keeler G., Rollins R., Spicklemire S., 1996. *Solid State Physics Simulations*, The Consortium for Upper-Level Physics Software, John Wiley, New York, USA.
54. Schreiber, E., Anderson, O. L. ve Soga, N., 1973. *Elastic Constants and their Measurements*, McGraw-Hill, New York, USA.
55. Cottenier, S., 2013. *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, Ghent University, Zwijnaarde, Belgium

56. Born, M. ve Oppenheimer, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Phys.*, 389, 20, 457-484.
57. Hohenberg, P. ve Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*, 136, 3B, 864.
58. Kohn, W. and Sham, L. J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140, 4A, 1133.
59. Fock, V., 1930. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik*, 61, 1-2, 126-148.
60. Kohano, J. ve Gidopoulos, N., 2003, *The Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry "Density Functional Theory: Basics, New Trends and Applications*, John Wiley and Sons, 2, 5, (26), 532-568.
61. Koçak, B., 2009. Bazı İkili Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik Ve Titreşimsel Özelliklerinin Ab-Initio Yöntem İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
62. Pickett, W. E., 1989. Pseudopotential methods in condensed matter applications, *Computer Physics Reports*, 9, 3, 115-197.
63. Loucks, T. L., 1967. *Augmented Plane Wave method: a guide to performing electronic structure calculations*, W. A. Benjamin, New York, USA.
64. Dimmock, J.O., 1971. The calculation of electronic energy bands by the augmented plane wave method, pp.103-273, in: Ehrenreich, H., Seitz, F. ve Turnbull, D. (Editor), *Solid State Physics*, Academic Press, Massachusetts, USA.
65. Singh, D.J. ve Nordstrom, L., 2006. *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW-method* (2nd edition), Springer Science, USA.
66. Koelling, D. D. ve Arbman, G. O., 1975. Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5, 11.
67. Sjöstedt, E., Nordström, L. ve Singh, D.J., 2000. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, *Solid State Communications*, 114, 1, 15-20.
68. Madsen, G.K.H., Blaha, P., Schwarz, K., Sjöstedt, E. ve Nordström, L., 2001. Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Physical Review B*, 64, 19, 195134.
69. Schwarz, K., Blaha, P., Madsen, G.K.H., 2002. Electronic structure calculations of solids using the wien2k package for material science, *Computer Physics Communications*, 147, 1-2, 71-76.

70. Schwarz, K., 2003. DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k, *Journal of Solid State Chemistry*, 176, 2, 319-328.
71. Schwarz, K., Blaha, P., Trickey, S.B., 2010. Electronic structure of solids with wien2k, *Molecular Physics*, 108, 21-23, 3147-3166.
72. Blöchl, P.E., 1994. Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50, 50, 24.
73. Blöchl, P.E., Först, C.J. & Schimpl, J., 2003. Projector augmented wave method: ab initio molecular dynamics with full wave functions, *Bulletin of Materials Science*, 26, 1, 33-41.
74. Kresse, G. and Furthmüller, J., 2005. Files used by VASP, Vienna Ab-initio Simulation Package, Institut für materialphysik, Vienna, Austria.
75. Marder M. P., 2000. *Condensed Matter Physics*, John Wiley&Sons, NewYork, USA.
76. Page, Y.L. ve Saxe, P., 2002. Symmetry general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress, *Phys. Rev. B*, 65, 104.
77. Deligoz, E., Ozisik, H. ve Colakoglu, K., 2014. Theoretical predictions of the structural, mechanical and lattice dynamical properties of XW<sub>2</sub> (X=Zr, Hf) Laves phases, *Philosophical Magazine*, 94, 1379-1392.
78. Özışık, H., 2011. GeI<sub>2</sub>, Re<sub>2</sub>C, La-Bi ve Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln=Sc, Y, La-Lu) bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ankara.
79. Liu, Y., Hu, W.C., Li, D.J., Li, K., Jin, H.L., Xu, Y.X., Xu, C.S. ve Zeng, X.Q., 2015. Mechanical, electronic and thermodynamic properties of C14-type AMg<sub>2</sub> (A=Ca, Sr and Ba) compounds from first principles calculations, *Comp. Mater. Sci.*, 97, 75-85.
80. Bannikov, V., Shein, V. ve Ivanovskii, I.R., 2007. Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN<sub>3</sub>, *Phys. Stat. Sol.*, 3, 89-91.
81. Özyar, Ü., 2014. TiSiSb, TiGeSb, ZrSiSb, ZrGeSb, HfSiSb ve HfGeSb bileşiklerinin elastik, elektronik ve titreşimsel özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.

URL-1 <http://materials.duke.edu/awrapper.html>, alındığı tarih: 25.04.2017.

URL-2 Akıncı, Ü., 2005, Kuantum Monte Carlo Yöntemi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Alındığı tarih: 16.04.2017, adres: <http://kisi.deu.edu.tr/umit.akinci/kmc/node3.html>





## EKLER

### EK A. Fourier Dönüşümleri, Düzlem Dalgalar, Ters Örgü, Bloch.'S Teoremi

#### A.1 Fourier Dönüşümleri

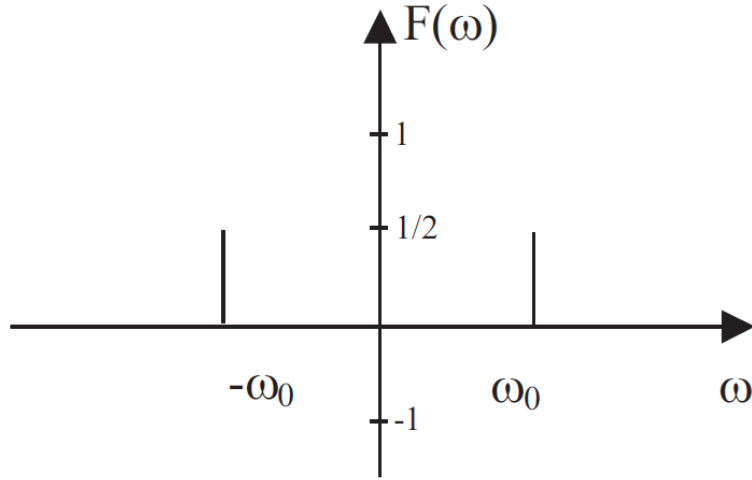
Bir zamana bağlı  $f(t)$  fonksiyonunun Fourier dönüşümü frekansa bağlıdır.

$$F(\omega) = \mathcal{F}\{f\} = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt \quad (A.1)$$

$$f(t) = \mathcal{F}^{-1}\{F\} = \frac{-1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega)e^{-i\omega t} d\omega \quad (A.2)$$

Eğer  $f(t), e^{i\omega t}$ , ye farklı fonksiyonlar eklenerek elde etmek istenirse  $f(t)$ 'nin Fourier dönüşümü  $F(\omega)$  her fonksiyonun tanımını verir. Örneğin  $f(t) = \cos(\omega_0 t)$  ise  $F(\omega)$ 'nin aşağıdaki ifadeye eşit olduğu gösterilebilir.

$$F(\omega) = \frac{1}{2} \delta(\omega_0 + \omega) + \frac{1}{2} \delta(\omega_0 - \omega) \quad (A.3)$$



Şekil A.1:  $\cos(\omega_0 t)$ 'in fourier dönüşümü.

Bu nedenle  $\cos(\omega_0 t), e^{i\omega t}$ , nin toplamına eşit olur.

$$\cos(\omega_0 t) = \frac{1}{2} e^{i(-\omega_0)t} + \frac{1}{2} e^{i\omega_0 t} \quad (\text{A.4})$$

Gerçekten de;

$$e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i \sin(\omega t) \quad (\text{A.5})$$

dir. Bu örnekte  $F(\omega)$ 'nin sıfırdan farklı olduğu kesikli  $\omega$  değerleri seti vardır. Genelde bu herhangi bir periyodik fonksiyon için geçerlidir. Yani periyodik fonksiyonun Fourier Dönüşümü kesikli frekanslar seti için sıfırdan farklıdır. Bu nedenle bir periyodik fonksiyon  $e^{i\omega t}$  fonksiyonlarının toplamı olarak yazılabilir. Eğer  $f(t)$  periyodik değilse,  $F(\omega)$  sürekli frekans değerlerinin oluşturduğu bir set için sıfırdan farklı değerler alır ve bu nedenle sadece  $e^{i\omega t}$ 'nin integrali olarak yazılabilir.

## A.2 Düzlem Dalgalar

Fourier dönüşümleri gerçek uzayda tanımlı  $f(\vec{r})$  fonksiyonlarının dönüşümü içinde kullanılabilir. Böylece  $\omega$  yerine boyutu 1/uzunluk olan ters uzay vektörü  $\vec{g}$  alınır. Aynı yolla sonsuz konum vektörü gerçek uzayı tanımlarken, sonsuz ters uzay vektörleri ters uzayı tanımlar. Böylece gerçek ve ters uzay arasındaki Fourier Dönüşümleri

$$F(\vec{g}) = \mathcal{F}\{f\} = \int f(\vec{r}) e^{-i\vec{g}\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (\text{A.6})$$

$$f(\vec{r}) = \mathcal{F}^{-1}\{F\} = \frac{-1}{2\pi} \int F(\vec{g}) e^{i\vec{g}\vec{r}} d^3\vec{g} \quad (\text{A.7})$$

Şeklinde yazılabilir. Gerçek uzayda tanımlı fonksiyonlardan biri bir düzlem dalgadır ve

$$f(\vec{r}) = e^{i\vec{g}_0\vec{r}} \quad (\text{A.8})$$

şeklindedir.  $\vec{g}_0$  ters uzayda herhangi bir vektördür. Bilindiği gibi bir düzlem dalga periyodiktir ( $\vec{g}_0$  dalga vektörü olmak üzere,  $\vec{g}_0$ 'a paralel bir  $2\pi/|\vec{g}_0|$  uzunluğu boyunca gidilirse, düzlem dalga aynı değeri alır).  $\vec{g}_0$ 'a dik herhangi bir düzlem ele alınır, o düzlemin her yerinde düzlem dalga aynı değeri alır. Ters uzayda sadece bir

tek  $\vec{g}_0$  noktasında bir düzlem dalğanın Fourier dönüşümü sıfırdan farklı bir değer alır.

$$F(\vec{g}) = \int e^{i(\vec{g}_0 - \vec{g})\vec{r}} d^3\vec{g} \quad (\text{A.9})$$

$$= \delta(\vec{g}_0 - \vec{g}) \quad (\text{A.10})$$

$\vec{g} = \vec{g}_0$  da ağırlığı 1 alan  $e^{i\vec{g}_0\vec{r}}$  fonksiyonu elde edilmek istendiği için bu sonuç çok mantıklıdır. Gerçek uzayda düzlem dalğanın daha düşük bir periyodu ters uzayın merkezinden  $\vec{g}_0$  noktasından daha uzak bir noktaya karşılık gelir.

Gerçek uzayda periyodik olan fonksiyonlar mümkün sonsuz sayıdaki noktada sadece belli noktalarda sıfırdan farklı değer alır. Periyodik olmayan dalga fonksiyonları ise ters uzayın her noktası için sıfırdan farklı bir Fourier dönüşümüne sahiptir.

### A.3 Ters Örgü

Burada gerçek ve ters uzayda tanımlı noktalar arasındaki fark belirtmeye çalışılmıştır. Gerçek uzayda özel noktaların düzenli ve sonsuz örgüsü (Bravais) aşağıda incelenmiştir (*gerçek örgü* veya *direk örgü* olarak adlandırılır). Örnek olarak aşağıdaki vektörler incelenmiştir.

$$\vec{a} = (5, 0, 0) |\vec{a}| = 5 \quad (\text{A.11})$$

$$\vec{b} = (5\sqrt{2}, 5\sqrt{2}, 0) |\vec{b}| = 10 \quad (\text{A.12})$$

$$\vec{c} = (0, 0, 1) |\vec{c}| = 1 \quad (\text{A.13})$$

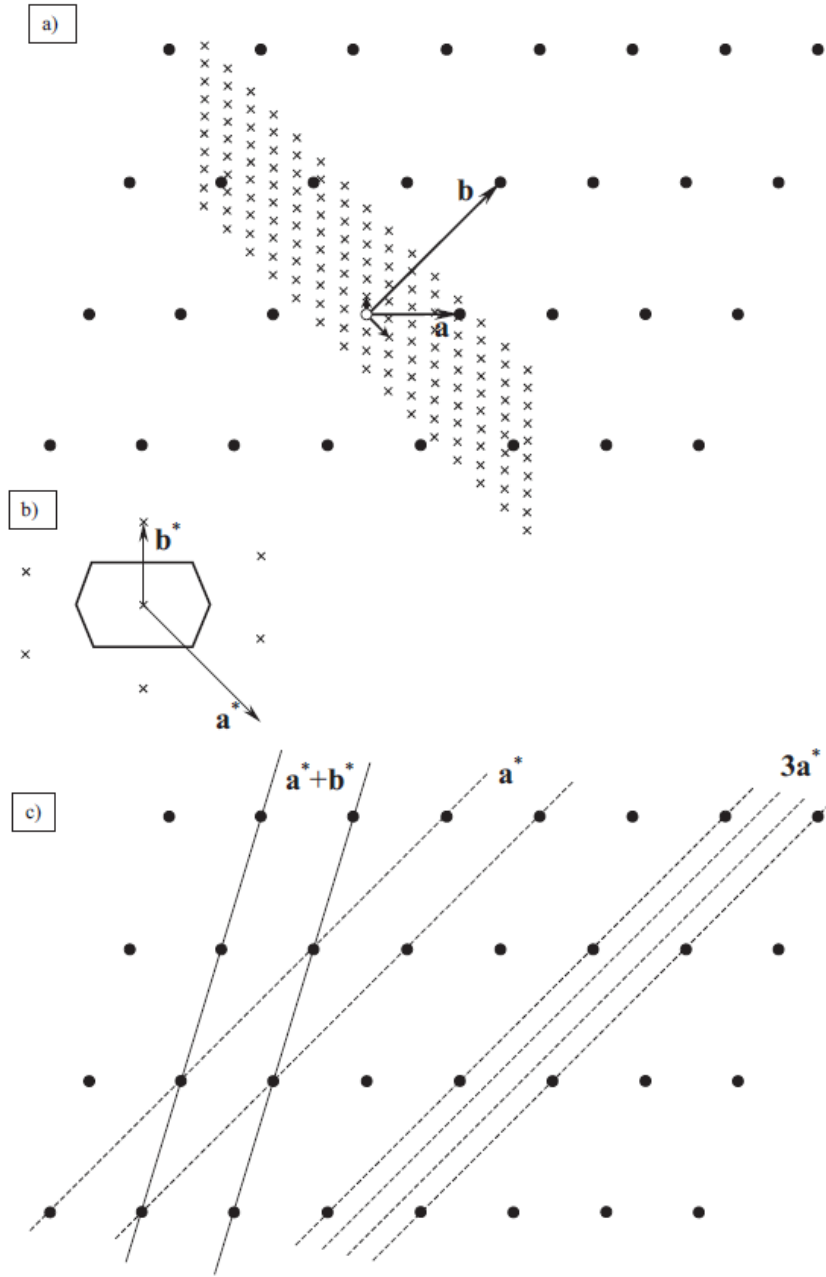
Bu örgü Şekil A.2-a da görüldüğü gibi XY düzlemi boyunca kesilir ters uzayda özel örgü noktalarını tanımlamak için

$$a^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} a^* = \frac{2\pi}{5/\sqrt{2}} \left( \frac{\sqrt{2}}{2}, -\frac{\sqrt{2}}{2}, 0 \right) \frac{2\pi}{|a^*|} = \frac{5}{\sqrt{2}} \approx 3.536 \quad (\text{A.14})$$

$$b^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})} b^* = \frac{2\pi}{10/\sqrt{2}} (0, 1, 0) \frac{2\pi}{|b^*|} = \frac{10}{\sqrt{2}} \approx 7.071 \quad (\text{A.15})$$

$$c^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})} c^* = 2\pi(0, 0, 1) \frac{2\pi}{|a^*|} = 1 \quad (A.16)$$

eşitliklerini yazılabilir. Tanım gerçek uzayın detaylarına bağlıdır. Gerçek örgünün bu özel noktalarına karşılık gelen bu baz vektörlerle tanımlanmış uzaya ters örgü adı verilir. Bu özel noktalar  $\vec{K}$  ters uzay örgü vektörleri ile gösterilir (belirtiriz) Şekil A.2-a'de XY düzlemi boyunca kesilmiş olarak gerçek ve ters uzay örgüleri üst üste gösterilmiştir. Şekil A-2 b'de merkeze yakın ters örgülerin detayı gösterilmiştir. Benzer şekilde ters uzaydaki herhangi bir nokta için ayrıca ters örgüdeki noktalar için gerçek uzayda düzlem dalgalar tanımlanabilir. Şekil A.2-c'de  $\vec{a}^*$ ,  $3\vec{a}^*$  ve  $\vec{a}^* + \vec{b}^*$  karşılık gelen dalga deseni gösterilmiştir. Bunun anlamı: Belli bir dalga deseni üzerindeyseniz ve  $n\vec{a} + m\vec{b} + p\vec{c}$  boyunca bir yer değiştirme yapmışsanız aynı değere sahip bir dalga deseninde hareketinizi tamamlarsınız. Ters örgünün alternatif tanımı bu nedenle düzlem dalgalara karşılık gelen ters uzaydaki noktalar gerçek örgü noktaları ile uyum halindedir (commensurate)



**Şekil A.2-a, b, c:** Şekil A.2-a'da XY düzlemi boyunca kesilmiş olarak gerçek ve ters uzay örgüleri üst üste gösterilmiştir. Şekil A-2 b'de merkeze yakın ters örgülerin detayı gösterilmiştir. Benzer şekilde ters uzaydaki herhangi bir nokta için ayrıca ters örgüdeki noktalar için gerçek uzayda düzlem dalgalar tanımlanabilir. Şekil A.2-c'de  $a^*$ ,  $3a^*$  ve  $a^* + b^*$ 'ye karşılık gelen dalga deseni gösterilmiştir.

Herhangi bir örgü için ters örgüde birçok eşdeğer ilkel birim hücre tanımlanabilir. Bu seçeneklerden biri ters örgüde bulunan noktalara göre merkeze daha yakın noktaların oluşturduğu bir hücre seçimidir. (Bak Şekil A.2 -b) Böyle bir ilkel birim hücre seçimi birinci Brillouin bölgesi olarak adlandırılır. Teorik olarak ikinci Brillouin bölgesi merkeze en ikinci yakın noktalardan oluşur. Ters örgü uzayındaki her nokta böylece

herhangi bir Brillouin bölgesinde tanımlanabilir. Birim hücrenin tanımından  $n$ . Brillouin bölgesindeki herhangi bir nokta ters uzay örgü vektörü ile 1. Brillouin bölgesindeki bir noktaya bağlanabilir.

#### A.4 Bloch's Teoremi

Kuantum Mekaniksel Hamiltonyenin kuantumlu öz fonksiyonlar seti daima kuantum sayıları ile verilir. Bloch teoremi bunun periyodik bir örgü için nasıl yapılabileceğini açıklar. Teorem der ki, herhangi bir öz fonksiyon  $\psi(\vec{r})$  örgü de periyodik olan  $u_{\vec{g}}(\vec{r})$  fonksiyonu ve ters uzayda  $\vec{g}$  vektörü ile verilen bir düzlem dalga ( $e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}}$ ) ile tanımlanabilir.

$$\psi(\vec{r}) = u_{\vec{g}}(\vec{r})e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} \quad (A.17)$$

Ters uzayda sonsuz sayıda vektör olduğu için böyle bir hamiltonyen için sonsuz sayıda öz durumlar vardır. Ters örgü vektörleri  $\vec{g}$  bu öz durumların kuantum sayılarıdır, bu nedenle  $\psi(\vec{r})$  yerine  $\psi_{\vec{g}}(\vec{r})$  şeklinde yazılabilirler. Her  $\vec{g}$  1. Brillouin bölgesindeki vektörün toplamı olarak yazılabilir ( $\vec{k}$ ) ve ters örgü vektörü  $\vec{K}$

$$\vec{g} = \vec{k} + \vec{K} \quad (A.18)$$

Bloch teoremi bu nedenle aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\psi_{\vec{g}}(\vec{r}) = \left\{ u_{\vec{g}}(\vec{r})e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \right\} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (A.19)$$

$e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$  örgü ile uyumlu olması gerektiği için köşeli parantez içindeki fonksiyon hala örgünün periyodikliğine sahiptir, bu nedenle  $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$  olarak yeniden adlandırılabilir. Burada  $n$ ,  $\vec{g}$ 'nin olduğu  $n$ . Brillouin bölgesini belirtir.  $n=1$  için  $\vec{k}$  ve  $\vec{g}$ 'ler özdeşdir. İkinci Brillouin bölgesinde  $\vec{g}$  için  $\vec{k}$  seti yeniden kullanılabilir fakat  $n=2$  yükselmiştir. Bu şekilde devam eder. Her  $\vec{k}$  için Sonsuz sayıda  $n$  mümkündür.  $n$  parametresi band indisi olarak adlandırılır.

Bloch teoremi bu nedenle en çok kullanıldığı şekilde yeniden tanımlanabilir. Herhangi bir  $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$  öz fonksiyonu örgüde periyodikliği olan bir  $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$  fonksiyonu

ile  $\vec{k}$ 'lar 1.Brillion bölgesinde olan bir düzlem dalganıne  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  çarpımı olarak yeniden yazılabilir.

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{A. 20})$$

Aslında öz durumdan bilinen  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  kısmı ayrılarak sadece bilinmeyen  $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ 'nin hesaplanması yeterli olmuştur. Bunun önemli bir avantajı bu bilinmeyen kısmın örgünün periyodik kısmını taşımasıdır (Bu  $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ 'nin kendisi için doğru değildir.) Bir düzlem dalga baz seti kullanılırsa bu bir toplam şeklinde verilebilir, bu aynı periyodikliğe sahip düzlem dalgalar üzerinden hesaplanmıştır ve bunlar hassas bir şekilde ters uzay vektörlerine karşılık gelen düzlem dalgalarıdır.

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (\text{A. 21})$$

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (\text{A. 22})$$

Aynı bazda  $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ 'nin açılımı ve bulmak zorunda olduğumuz  $c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$  katsayılarıdır.



## EK B

### Kuantum Sayıları ve Durumların Yoğunluğu

#### B.1 Örnekler

Kuantum mekaniğinde çalışılmak istenen her fiziksel durum karşılık gelen Hamiltonyen ile tanımlanır. Böyle bir problemin her kararlı durumu Hamiltonyenin öz durumunu ifade eden  $\psi_{\kappa}$  öz fonksiyonu ile ifade edilir. Bu öz fonksiyonun çözümü aşağıdaki özdeğer denklemi ile verilir.

$$\hat{H}\psi_{\kappa} = E_{\kappa}\psi_{\kappa} \quad (B.1)$$

Bu zamandan bağımsız Schrodinger denklemi olarak adlandırılır. Bir fiziksel durumda her zaman için sınır koşulları vardır. Bu mümkün öz değerleri sınırlar ve sadece kuantumlu, fakat sonsuz sayıda  $E_{\kappa}$  setini mümkün kılar.  $\kappa$  sınır koşullarını sağlayan farklı özdeğer ve öz fonksiyonları ifade eder.

En iyi bilinen örnekler:

- *Tek boyutta basit harmonik hareket.*

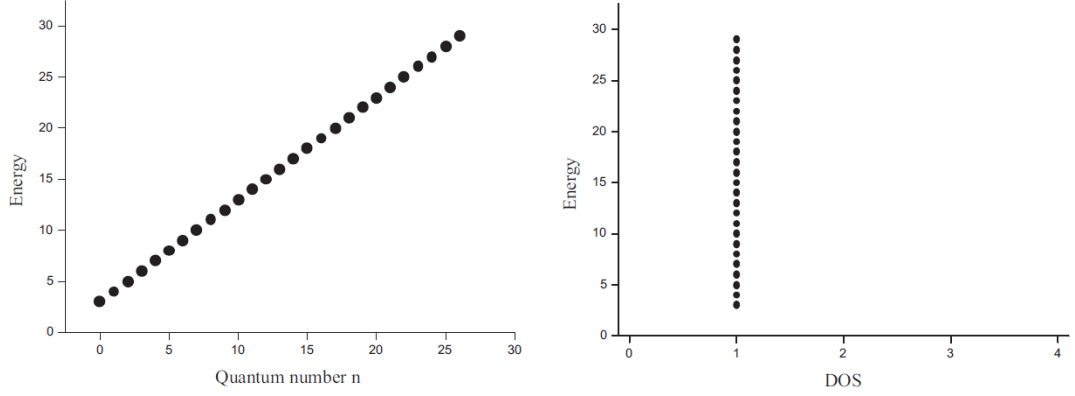
Potansiyel  $V(x) = (Cx^2)/2$  olmak üzere Schrodinger denklemi:

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{Cx^2}{2}\right)}_{\hat{H}} \psi_n(x) = E_n \psi_n(x) \quad (B.2)$$

parçacığın bağlı olduğu sınır koşulları  $x \rightarrow \infty$  iken parçacığın bulunma ihtimali sıfıra gider. Kuantum Enerji öz değerleri  $E_n$  ve  $\psi_n(x)$  öz fonksiyonları aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır.

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (B.3)$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{1}{\sqrt{\pi}2^n n!}} e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi) \quad (B.4)$$



**Şekil B.1:** n kuantum sayılarına karşılık gelen enerji öz durumları ve durum yoğunluğu fonksiyonu.

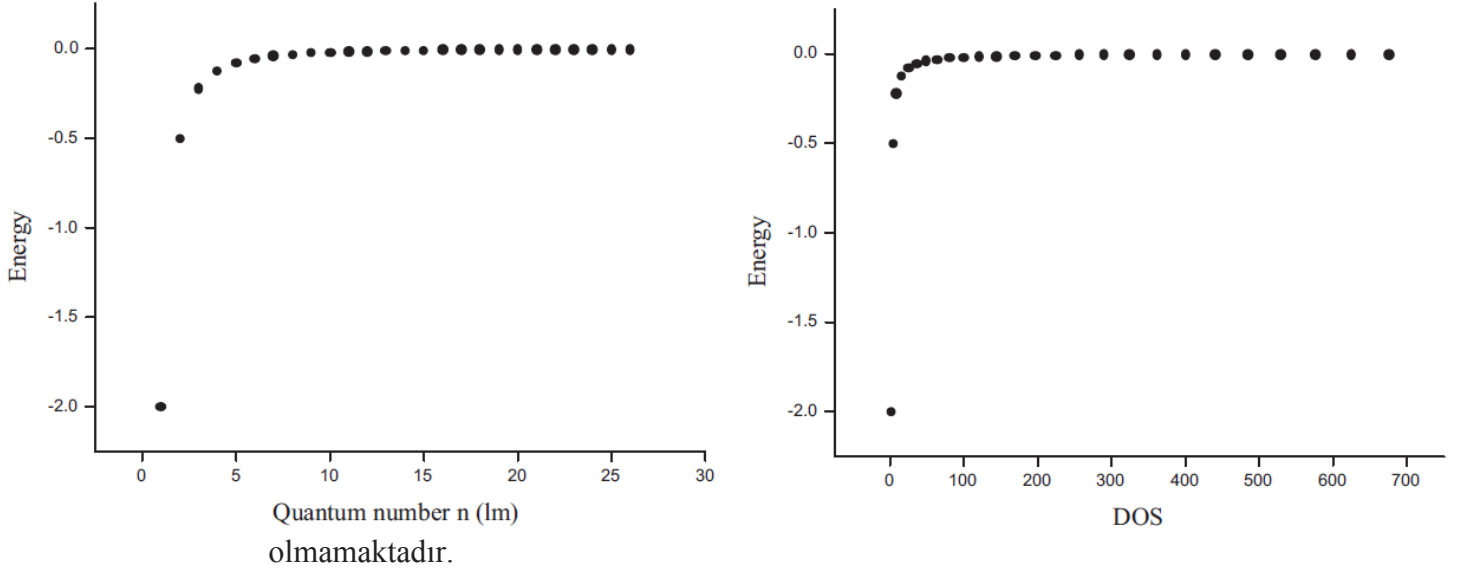
Titreşim frekansı  $\nu$  tamamıyla  $C$  ve  $M'$ 'ye bağlıdır.  $\xi = \sqrt{\alpha}x$  değişkeni  $\alpha$ 'da  $C$  ve  $M'$ 'ye bağlıdır.  $H_n(\xi)$ ,  $n$ . mertebeden *Hermit polinomudur*.

Şekil B.1, n kuantum sayılarına karşılık gelen enerji öz durumlarını gösterir. Özdeğer spektrumu olarak adlandırılır. Sağ kısımda durum yoğunluğu fonksiyonu vardır. Burada  $\delta$  Dirac delta fonksiyonudur. Ne zaman  $E$  bir öz değere karşılık gelse, DOS sıfırdan farklı bir değere karşılık gelir. Eğer iki öz değer dejenere ise (bu örnekte değil) DOS bu enerji değeri için iki kat yükseklikte olur. Eğer bazı enerji bölgelerinde birçok özdeğer varsa, DOS bu enerji bölgesinin birçok yerinde sıfırdan farklı değerler alır. Açıkça öz değer spektrumu problemin fiziksel durumu hakkında bütün bilgiye sahiptir. DOS özdeğer spektrumundan daha az bilgiler içerse de özdeğer spektrumunun yetersiz olduğu durumlarda problemi açıklamak için kullanılır.

- *Sonsuz kütleyle sahip bir çekirdek etrafında dönen tek bir elektron*  
Bu durum EK D bölümünde incelenmiştir. Hamiltonyen D.1 ve D.2 denklemleri ile verilmiştir. Üç farklı diferansiyel denklem için sınır koşulları tek değerli  $\Phi$  için, her yerin sonlu olduğu  $\Theta$  için ve  $r \rightarrow \infty$  giderken sıfıra giden  $u$  için çözümlere sahiptir. Öz fonksiyonlar ve öz değerler  $n, l, m$  kuantum sayıları ile verilir.

Şekil B.2 harmonik harekettekinden tamamıyla farklı bir öz değer spektrumunu göstermektedir. Verilen bir  $n$  için  $l$  sıfırdan  $n-1$  e kadar dejenere değerler alır.

Bunların her birinde  $l$ 'nin kendisi  $m$  değerine göre  $2l + 1$  kat daha dejeneredir. Bu her  $n$  değerini  $\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1)$  kat dejenere yapar ki buda DOS'ta artan değere karşılık gelir. Artık DOS un sıfırdan farklı olduğu enerji değerleri artık tek bir değer için



**Şekil B.2 Sol:** Serbest tek elektronlu atom için  $n$  kuantum sayısı fonksiyonu olarak verilen Öz değerler (Aynı  $n$  kuantum sayısına sahip fakat farklı  $l$  ve  $m$  kuantum sayılarına sahip dejenere durum). **Sağ:** Serbest tek bir elektrona sahip atom için enerji fonksiyonu cinsinden DOS grafiği (soldaki grafik ile kolay karşılaştırılması için  $90^\circ$  döndürülmüştür)

- Genişliği  $L$  olan bir tek boyutlu kutuda bulunan bir serbest parçacık

Schrödinger denklemi

$$\underbrace{\left( -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx^2} \right)}_{\hat{H}} \psi_p(x) = E_p \psi_p(x) \quad (B.6)$$

$M$  parçacığın kütlesidir. Sınır koşulları öyle ki parçacık kutu dışına çıkamaz.  $p$  ile gösterilen öz değerler ve öz fonksiyonlar aşağıdaki değerleri alabilir.

$$p = \frac{2\pi n}{L} \quad (B.7)$$

$n$  herhangi bir tamsayı olmak üzere ( pozitif, negatif, veya sıfır ) Özdeğerler ve özfonksiyonlar

$$E_p = \frac{\hbar^2 p^2}{2M} \quad (B.8)$$

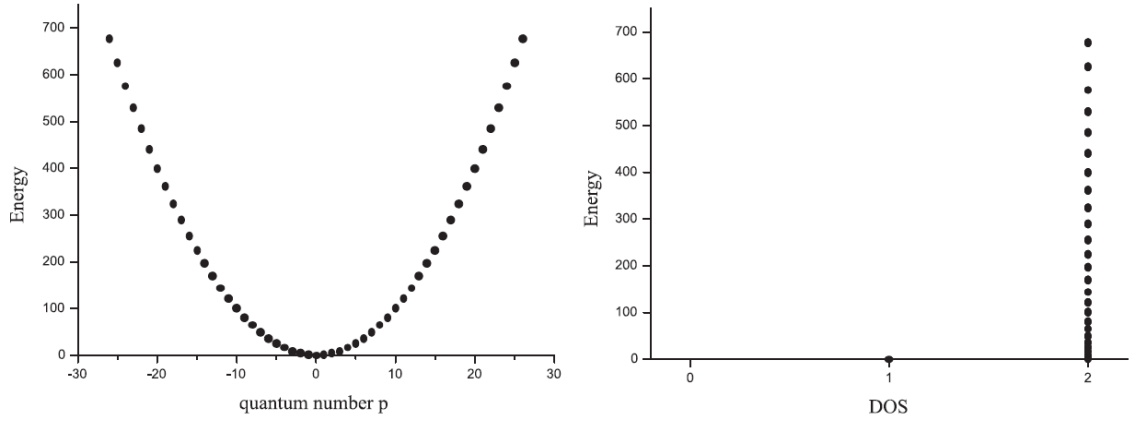
$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ipx} \quad (B.9)$$

özdeğer ve DOS spektrumları şekil B.3'te verilmiştir.  $\psi_p = 0$  hariç bütün durumlar çift dejeneredir. Daha yüksek enerjiler için öz değerler arasındaki aralık artar.

## B.2 Kristaller

Kristallerin genel bir özelliği çekirdeğe göre potansiyellerinin periyodik olmasıdır.

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (B.10)$$



**Şekil B.3 Sol:** Tek boyutlu bir kutuda hapsolmuş bir parçacık için  $p$  kuantum sayısı fonksiyonu olarak verilen Öz değerlerdir. **Sağ:** tek boyutlu bir kutuda hapsolmuş bir parçacık için enerji fonksiyonu cinsinden DOS grafiği (soldaki grafik ile kolay karşılaştırılması için  $90^\circ$  döndürülmüştür.)

$\vec{R}$  Bravais örgüsünde herhangi bir vektör olmak üzere, Hamiltonyenin kinetik kısmı için bu özelliğin sağlandığı gösterilebilir. Bu nedenle potansiyel periyodik ise, Hamiltonyenin tümü periyodiktir. Şimdi makroskobik bir kristal parçası için periyodik sınır koşullarının geçerli olduğu durumu inceleyelim. Şekil B.4'teki gibi bir kristal uzayı periyodik olarak doldurur. Bu koşullarda bir periyodik hamiltonyenin özdeğer ve öz fonksiyonları  $n$  ve  $\vec{k}$  kuantum sayıları ile verilebilir. Bir düzlem dalgaya karşılık gelen 1. Brillouin bölgesindeki  $n$  ve  $\vec{k}$  değerleri bir makroskobik kristal ile uyumludur. Her geçerli  $\vec{k}$  değeri için bütün  $n$  değerleri sağlanır. Geçerli  $\vec{k}$  vektörlerinin sayısı makroskobik kristaldeki birim hücre sayısına

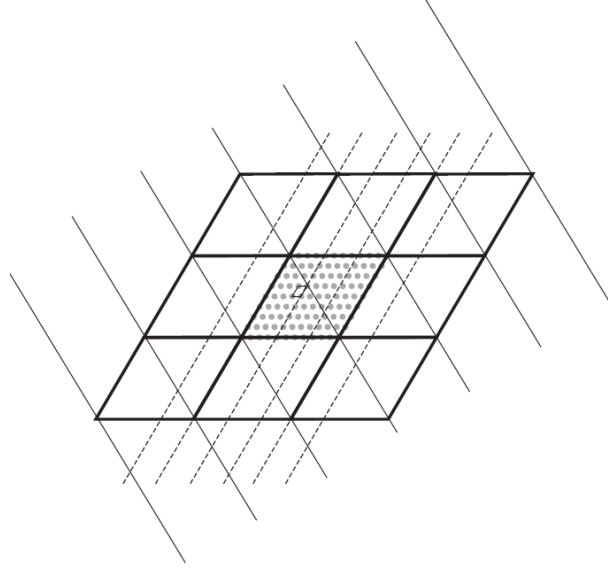
eşittir. Gerçek katılar için bu sayı oldukça büyüktür. ( $10^{23}$  mertebesinde). Bu nedenle  $\vec{k}$  vektörleri birbirine çok yakın konumlanmış oldukları ve 1. Brillouin bölgesini sürekli olarak doldurdıkları varsayılır. A.3 bölümünde bahsedilen  $\vec{K}$  vektörlerinden bunlar farklıdır. Onlar ters uzayı oluşturur. Ayrıca onlar bir kristalin birim hücresi ile uyumlu düzlem dalgalara karşılık gelir. Burada, birinci Brillouin bölgesinde bulunan seçilmiş özel  $\vec{k}$  vektörleri bir makroskopik kristal parçası ile tamamiyle uyumludur. Öz fonksiyonlar  $\psi_{\vec{k}}^n$  ve öz değerler ise  $\epsilon_{\vec{k}}^n$  (ya da  $E_{\vec{k}}^n$ ) şeklinde verilir.

Öz değerlerin spektrumunu görselleştirmek istendiği zaman bir problemle karşılaşılır. Özdeğerler dört farklı sembolle verilir. ( $n, k_x, k_y, k_z$ ) öyle ki önceki örneklerin grafiklerini çizmek için 5 boyut gerekir. Açıkça bu imkânsızdır. Alternatif bir yol birinci Brillouin bölgesi boyunca bir yol seçmek ve  $\vec{k}$  (bu hat üzerine düşen)'nin  $\epsilon_{\vec{k}}^n$  enerjilerinin her  $n$  değeri için grafik çizmek pratik olacaktır. Şekil B.5 Hat seçme yöntemi oldukça gelenekseldir. Hat üzerinde aralıklar geleneksel büyük Yunan harfleri ve birinci Brillouin bölgesindeki özel noktalar geleneksel büyük Latin harfleri ile verilir. Şekil B.5 özdeğer spektrumunun tamamını değil ama gerekli bilgileri göstermektedir.

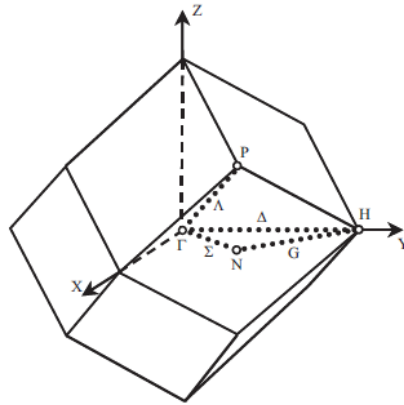
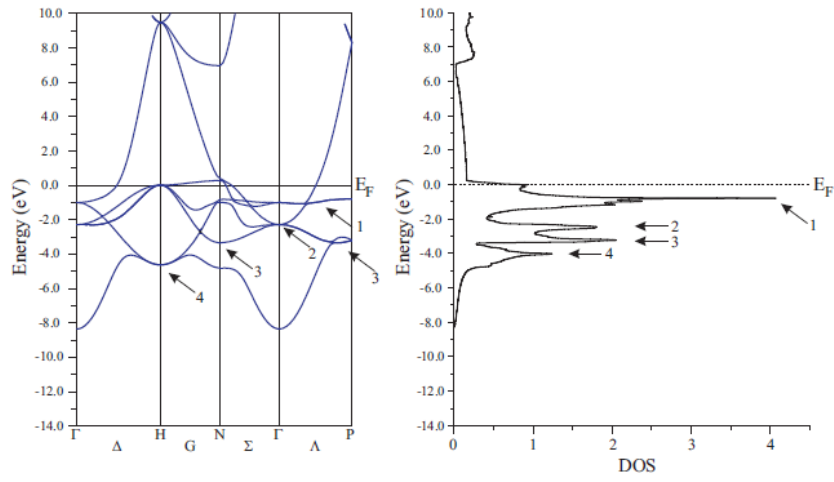
Önceki örnekler de olduğu gibi burada da DOS grafiği verilebilir. DOS sadece enerjinin bir fonksiyonudur. Sonuçta çok yüksek boyutlardan etkilenmez. Sürekli ekstra  $\vec{k}$  kuantum sayısı olduğu için DOS'un tanımı genişletilebilir.

$$g(E) = \frac{2}{V_{BZ}} \sum_n \int \delta(\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}^n) d\vec{k} \quad (B.11)$$

Burada  $V_{BZ}$  birinci Brillouin bölgesinin hacmi ve integral birinci Brillouin bölgesi üzerindedir. 2 çarpanı dejenere spini işlemlere dahil etmek için konulmuştur. DOS  $\vec{k}$  ya göre sürekli fonksiyon olarak şekil B.5 de gösterilmiştir. Spagetti grafiğinde düz bölgeler olduğu zaman bu DOS grafiğinde bir atma olarak gözlenir.



**Şekil B.4:** Bütün kristal ile uyumlu düzlem dalgaların dalga cephesi ve periyodik sınır koşulları.



**Şekil B.5 Alt:** Bir bcc örgünün birinci Brillouin bölgesi 4 tane yüksek simetri noktası ile verilmiştir ( $\Gamma$ , H, N ve P). Bu noktalar  $\Delta$ , G,  $\Sigma$  ve  $\Lambda$  çizgileri ile birleştirilmiştir. Bu dört çizgi Brillouin bölgesi boyunca bir hat oluşturur.

**Sol Üst:** Hat boyunca  $k$ -vektörlerinin bütün öz değerleri çizilmiştir. (bazı bcc bileşikleri için bcc-Fe spin yukarı) Bu bant yapısı grafiğidir ve bütün öz değerlerin  $\vec{k}$ 'ya göre grafiğinden daha az bilgi içerir fakat bunu da çizebilmek için 5 boyut gerekir. Farklı  $n$  değerlerine göre her  $\vec{k}$  değeri için birden fazla öz değer olabilir.

**Sağ Üst:** DOS grafiği aynı malzeme için bant grafiği ile enerji skalaları örtüşecek şekilde çizilmiştir. DOS bütün öz değerlerin  $\vec{k}$ 'ya göre grafiğinden daha az bilgi içerir fakat bant yapısı ile karşılaştırılarak diğer bilgiler dahil veya ihmal edilir. DOS bütün Brillion bölgesi üzerinden bir integraldir (ve sadece tek boyutlu bir hat ile sınırlı değildir) fakat belli bir  $\vec{k}$  değeri için bilgi vermez. DOS'daki zirveler birçok  $\vec{k}$  vektörünün aynı öz değere sahip olduğu gösterir.

## EK C

### Özdeğer Problemi

#### C.1 Özdeğer ve Özvektörler

Temel özelliklerin açıklanması için  $n = 2$  olmak üzere bir  $\mathbb{R}^n$  vektör uzayı varsayalım. Baz setleri birbirine dik olmak zorunda olmayan  $\vec{e}_1$  ve  $\vec{e}_2$  olsun, bu baza göre her vektör  $x_1$  ve  $x_2$  ile verilir.  $\hat{H}$  operatörünü  $\vec{x}$  vektörüne uygulandığı zaman yeni bir  $y_1$  ve  $y_2$  vektörünü versin

$$\hat{H}\vec{x} = \vec{y} \quad (C.1)$$

$\hat{H}$  öyle bir işlemci olsun ki  $\vec{x}$  vektörünü kendisine paralel bir vektöre dönüştürsün.

$$\hat{H}\vec{x} = \lambda\vec{x} \quad (C.2)$$

Bu şart baz vektörleri kullanılarak yeniden yazılsın ve şartı sağlayan  $x_1$  ve  $x_2$  vektörleri bulunmaya çalışılsın;

$$\hat{H}(x_1\vec{e}_1 + x_2\vec{e}_2) = \lambda(x_1\vec{e}_1 + x_2\vec{e}_2) \quad (C.3)$$

Şimdi bu denklemi  $\vec{e}_1$  ile çarpılırsa

$$x_1\vec{e}_1 \cdot (\hat{H}\vec{e}_1) + x_2\vec{e}_1 \cdot (\hat{H}\vec{e}_2) = \lambda(x_1\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_1 + x_2\vec{e}_2 \cdot \vec{e}_2) \quad (C.4)$$

Aynı işlem  $\vec{e}_2$  ile yapıldığında aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$x_1\vec{e}_2 \cdot (\hat{H}\vec{e}_1) + x_2\vec{e}_2 \cdot (\hat{H}\vec{e}_2) = \lambda(x_1\vec{e}_2 \cdot \vec{e}_1 + x_2\vec{e}_2 \cdot \vec{e}_2) \quad (C.5)$$

C.4 ve C.5 denklemleri matris notasyonunda yazılırsa

$$\begin{bmatrix} \vec{e}_1 \cdot (\hat{H}\vec{e}_1) & \vec{e}_1 \cdot (\hat{H}\vec{e}_2) \\ \vec{e}_2 \cdot (\hat{H}\vec{e}_1) & \vec{e}_2 \cdot (\hat{H}\vec{e}_2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} - \lambda \begin{bmatrix} \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_1 & \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 \\ \vec{e}_2 \cdot \vec{e}_1 & \vec{e}_2 \cdot \vec{e}_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (C.6)$$

Skaler çarpımdan dolayı birinci matrisin  $ij^{th}$  elemanı  $H_{ij}$  bir sayıdır. Bu matris,  $\hat{H}$  işlemcisinin baz vektörlere uygulanarak bulunan sonuçlarla tamamıyla çözülebilir. İkinci matrisin elemanları  $S_{ij}$  sadece bazlar kullanılarak bulunabilir. Bu notasyonla uygun  $x_1$  ve  $x_2$ 'leri bulmak için



$$\begin{bmatrix} H_{11} - \lambda S_{11} & H_{12} - \lambda S_{12} \\ H_{21} - \lambda S_{21} & H_{22} - \lambda S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (C.8)$$

Soldaki matris  $\lambda$  bir parametre olmak üzere tamamıyla bilinir.  $\lambda$ 'nın her değeri için C.8 eşitliği  $x_1$  ve  $x_2$  için çözülebilir.  $\lambda$ 'nın değerlerinin çoğu için matrisin determinanı sıfırdan farklıdır. C.8 denklemini böylece tek bir özel çözüm içerir  $(0, 0)$  olan. Bu vektör orijinal  $X$  vektörüne paraleldir. Diğerleri daha ilginç sonuçlar doğurur  $\lambda$ 'nın determinanı sıfır yapan değerleri için bulunabilir.

$$\begin{bmatrix} H_{11} - \lambda S_{11} & H_{12} - \lambda S_{12} \\ H_{21} - \lambda S_{21} & H_{22} - \lambda S_{22} \end{bmatrix} = 0 \quad (C.9)$$

Yukarıdaki denklem  $\hat{H}$ 'in seküler bir denklemdir. En yüksek mertebeden bizim örneğimizde  $n=2$  bir polinom denklemdir.  $\hat{H}$ 'in öz değerleri seküler denklemin kökleridir. Eğer  $\lambda = \lambda_1$  ise  $[H - \lambda_1 S][x] = [0]$  sonsuz sayıda çözüme sahiptir. Aslında  $x_1 = a, x_2 = b$  bir çözüm ise,  $\beta$  reel bir sayı olmak üzere  $\beta a \beta b$ 'de bir çözümdür. Bu başlangıç şartına uygundur. Eğer  $\hat{H}, \vec{x}$  vektörünü  $\vec{x}'$  e paralel bir vektöre dönüştürüyorsa, bunu herhangi bir  $\beta \vec{x}$  vektörü için de yapabilir. Bunlar  $\hat{H}$ 'in öz vektörleri olarak adlandırılır ( $\lambda_1$  öz değerine sahip). Genellikle vektör setini ifade etmek için bir birim vektör seçilir. Bu öz değerlere karşılık gelen öz vektörler birbirlerine dik oldukları gösterilebilir. Bu nedenle vektör uzayı için farklı  $n$  değerlerine karşılık gelen birim vektörler ortanormal baz olarak seçilebilir.

Bu yeni bazda  $\hat{H}$  işlemcisinin matris gösterimi nasıl olur. C.6 eşitliğine göre matris elemanları:

$$H_{ij} = \vec{e}_i^{\lambda_i} \cdot (\hat{H} \vec{e}_j^{\lambda_j}) \quad (C.10)$$

$$= \vec{e}_i^{\lambda_i} \cdot (\lambda_j \vec{e}_j^{\lambda_j}) \quad (C.11)$$

$$= \lambda_j \delta_{ij} \quad (C.12)$$

Bu elemanları öz değerler olan bir diagonal matristir.

$$[H] = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix} \quad (C.13)$$

Bu yeni bazda bu operatörün özdeğer ve özvektörleri bulunmaya çalışılırsa (yukarıdaki aynı yol izlenerek), açıkça özvektörleri (1, 0) ve (0, 1) olan aynı  $\lambda_1$  ve  $\lambda_2$  öz değerleri bulunur (Yani eski öz vektörler şimdi baz vektörler olurlar). Bu öz değer ve öz vektörlerin operatörlerin iç özelliği olduğunu ve baz seçimine bağlı olmadığını belirtir.

Başlangıçta kullanılan baz zaten ortanormal ise overlap matrisi bir birim matris olur. Bu C.6 eşitliğini sadeleştirir.

Seküler denklemin 2. kökü çakışabilir. Bu durumda öz değer bir hat üzerinde bulunan özvektörlere değil de bir düzlem üzerinde bulunan öz vektörlere sebep olur. Bu durumda o düzlemde birbirine dik baz vektörler rahatlıkla seçilebilir.

## C.2 Baz Dönüşümleri

$\mathbb{R}^n$  vektör uzayında (normalize fakat ortogonal olması gerekmeyen  $(\vec{e}_1^\alpha, \dots, \vec{e}_n^\alpha)$  bazlarından oluşan) bir  $\hat{A}$  operatör ele alınsın. Bu operatör her vektörü yeni bir vektöre dönüştürmektedir. Ayrıca baz vektörler dönüştürülür ve bu yolla A'nın J inci sütunu orijinal bazda dönüştürülmüş J inci elemanı ifade eden katsayıları içerir.

$$\begin{bmatrix} \dots & a_{1j} & \dots \\ \dots & \vdots & \dots \\ \dots & a_{jj} & \dots \\ \dots & \vdots & \dots \\ \dots & a_{nj} & \dots \end{bmatrix}_{n \times n} \begin{bmatrix} a_{1j}^\alpha = 0 \\ \vdots \\ a_{jj}^\alpha = 1 \\ \vdots \\ a_{nj}^\alpha = 0 \end{bmatrix}_{n \times 1} = \begin{bmatrix} a_{1j} \\ \vdots \\ a_{jj} \\ \vdots \\ a_{nj} \end{bmatrix}_{n \times 1} \quad (C.14)$$

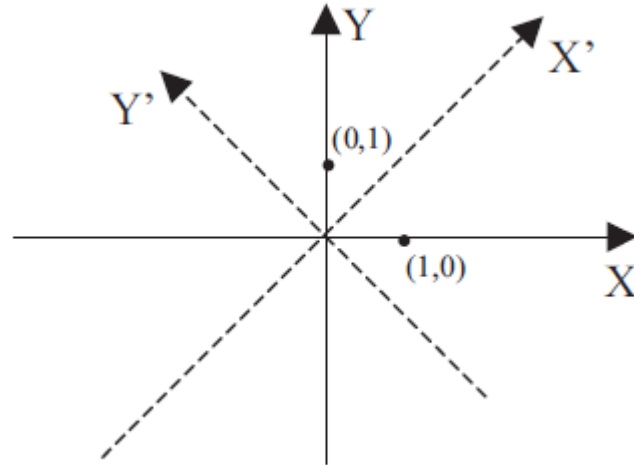
Bu bir operatörün matris gösterimi için güzel bir yoldur ki böylece  $\vec{e}_j^\alpha$  baz vektörleri  $\vec{e}_j^\beta$  yeni baz seti ile yazılabilir. Her  $\vec{e}_j^\beta$  bazı eski  $\vec{e}_j^\alpha$  bazında yazılıp A'nın sütununu oluşturan katsayılar elde edilir. Bu yolda ortogonal olmayan bazlar ortogonal yapılabilir. Bütün bazlar ortogonal ise A matrisi üniter bir matris olur.

Ters olarak ters matrisin  $A^{-1}$  J. Sütunu  $\vec{e}_j^\alpha$  eski bazdaki vektörü yeni  $\vec{e}_j^\beta$  bazında gösterir. Bu Şekil C.1 de bir operatör için gösterilmiştir.

$$A = \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \end{bmatrix} A^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \end{bmatrix} \quad (C.15)$$

Bu  $\mathbb{R}^2$  deki her vektörü saatin ters yönünde  $45^\circ$  döndürür. Eski bazlar  $\vec{e}_1^\alpha, \vec{e}_2^\alpha$  yeni bazlara dönüşür  $\vec{e}_1^\beta, \vec{e}_2^\beta$  Her durumda bu 4 vektörün koordinatları aşağıdaki tablodaki şekilde olacaktır:

	eski	yeni
$\vec{e}_1^\alpha$	(1, 0)	$\left(\frac{\sqrt{2}}{2}, -\frac{\sqrt{2}}{2}\right)$
$\vec{e}_2^\alpha$	(0, 1)	$\left(\frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{\sqrt{2}}{2}\right)$
$\vec{e}_1^\beta$	$\left(\frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{\sqrt{2}}{2}\right)$	(1, 0)
$\vec{e}_2^\beta$	$\left(-\frac{\sqrt{2}}{2}, \frac{\sqrt{2}}{2}\right)$	(0, 1)



**Şekil C.1:** Bir  $\hat{A}$  operatörü her vektörü saatin ters yönünde  $45^\circ$  döndürür. Orijinal baz vektörleri kullanılarak döndürülmüş  $X'Y'$  yeni ekseni gösterilmiştir.

Tablo ve şekil C.1 incelenerek

$$AX = Y \quad (C.16)$$

Yazılabilir.  $X$  ve  $Y$  ( $n \times 1$ ) matrisleridir ve aşağıdaki iki yolla ifade edilebilir:

- 1. Yorum: X eski bazda ifade edilen herhangi bir vektörün katsayılarını içerir. Daha sonra Y eski bazda gösterilen  $\hat{A}$  altında X dönüşümünün katsayılarını içerecektir.
- 2. Yorum: X yeni bazda verilen herhangi bir vektörün katsayılarını içerir. Daha sonra Y eski bazda ifade edilen aynı vektörün katsayılarını içerecektir.

Benzer şekilde

$$A^{-1}X = Y \quad (C.17)$$

iki türlü açıklanabilir.

- 1. Yorum: X eski bazda gösterilen  $\hat{A}$  işlemcisi etkisinde dönüşen herhangi bir vektörün katsayılarını içerir. Böylece Y eski bazda dönüşümden önceki ordinal vektörün katsayılarını içerecektir.
- 2. Yorum: X eski bazda ifade edilen herhangi bir vektörün katsayılarını içerir. Böylece Y yeni bazda ifade edilen aynı vektörün katsayılarını içerecektir.

### C. 3 Öz Değer Ve Öz Vektörleri Bulmanın Pratik Bir Yolu

Ortogonal olmayan normalize bazlara sahip bir  $\mathbb{R}^n$  uzayında  $\hat{H}$  işlemcisinin öz değer ve öz vektörlerini bulmak istiyoruz. Hoperatörünün ve S matrisinin  $H_{ij}$  ve  $S_{ij}$  matris elemanları daha önce açıklandığı gibi bulunabilir. Bunların her ikisi de  $n \times n$  matristir. Bulmak istediğimiz, verilen bazda j. normalize öz vektör ile ifade edilmiş  $c_{ij}$  katsayılarıdır. Toplamda  $c_{ij}$  katsayıları bütün öz vektörleri belirtmek için gereklidir. Ve bunlar bir  $n \times n$  matrisi ile verilebilir. Böylece C.8 denklemini

$$HC = SCE \quad (C.18)$$

ifadesine genişletilebilir. Burada E bir  $n \times n$  diagonal matristir ki J. özvektöre karşılık gelen J. öz değere karşılık gelir. C.18 eşitliğinde  $n^2$  katsayıları olan  $c_{ij}$ 'ler aynı n özdeğerli  $E_{jj}$  gibi bilinmemektedir. C.18 eşitliği  $n^2$  bağımsız eşitlik içerir ve  $n^2 + n$  tane bilinmeyeni hesaplanmak zorundadır. Bu kalan n tane denklem her sınıf öz vektör için normalize olanın seçilmesi gerektiği ilkesinden gelmektedir.

$$[c_{1j} \quad c_{2j} \quad \cdots \quad c_{nj}]_{1 \times n} [S_{ij}]_{n \times n} \begin{bmatrix} c_{1j} \\ c_{2j} \\ \vdots \\ c_{nj} \end{bmatrix}_{n \times 1} = 1 \quad (C.19)$$

C.18 ve C.19 eşitlikleri problemin çözümü için yeterlidir.

Burada C.18 in sol tarafın  $\times nA^{-1}$  matrisi ile çarpılarak diğer iki yerde de birim matris tanımı ile bir çarpım koyularak aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$\underbrace{A^{-1}HA}_{H_0} \underbrace{A^{-1}C}_{C_0} = \underbrace{A^{-1}SA}_{S_0} \underbrace{A^{-1}C}_{C_0} E \quad (C.20)$$

$\hat{H}$  işlemcisi için daima  $H_0=A^{-1}HA$  köşegen matrisi vardır. Bilindiği gibi köşegen elemanları  $\hat{H}$  'ın öz değerleridir. Sonuçta  $H_0 = E$  dir. Fakat  $H_0$  köşegense öz vektörlerin bulunduğu bir bazla ifade edilmelidir. Sonrada  $\hat{A}$  operatörü orijinal bazı yeni öz vektörlerden oluşan yeni baza dönüştürür.  $C$  eski bazda özvektörlerin bilinmeyen katsayılarını içerdiği için,  $C_0=A^{-1}C$  Öz vektörler bazında öz vektörlerin katsayılarını içerir.  $C_0$  köşegen olmalıdır ( $C_0$ 'ın birim matris olması gerekmez. Çünkü C.18 eşitliğine göre öz vektörlerin katsayılarını içermesi gerekir. Normalize öz vektörlerin değil). C. 20 eşitliği C.18 ile özdeştir fakat yeni özvektörler bazında yazılmıştır.

$$H_0C_0 = S_0C_0E \quad (C.21)$$

$H_0=E$  ile  $C_0$  köşegendir. Öz vektörler kendiliğinden ortogonal oldukları için bu yeni baz ortanormaldir ve  $S_0$  bir birim matristir. Sonuçta

$$EC_0 = C_0E \quad (C.22)$$

eşitliği doğrudur, çünkü köşegen matris boyunca çarpım birleşme özelliğine sahiptir.

Sonuçta,  $H'$ ı köşegenleştirecek bir  $A$  matrisi bulabilirsek, özdeğerler köşegenlerden okunur ve öz vektörler

$$C = AC_0 \quad (C.23)$$

denkleminde hesaplanabilir. Burada  $C_0$  köşegenleri üzerinde  $n$  tane bilinmeyen değer C.19 da henüz kullanılmamış normalizasyon şartı ile elde edilebilir. Hamiltonyen matrisini köşegenleştirmek özdeğer problemini çözenin anahtarıdır. Bu matrisi köşegenleştirmek için birçok yöntem vardır. Dikkat edilmesi gereken bir hususta bilgisayarda hesaplama süresidir.

## Ek D

### Radyal Schrödinger Denklemi'nin Çözümü

Birçok kuantum mekaniği kitabında Schrödinger denklemi tek bir elektronlu sistem için açık bir şekilde çözülmüştür (elektron yükü  $-e$ , kütlesi  $m_e$  olan bir çekirdeğin Coulombik potansiyel etkisinde  $Ze$  çekirdek yükü olmak üzere). Küresel koordinatlarda  $\vec{r} = (r, \theta, \phi)$  olmak üzere Schrödinger denklemi

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi(r, \theta, \phi) + V(r) = E\psi(r, \theta, \phi) \quad (D.1)$$

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_0 r} \quad (D.2)$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (D.3)$$

olmak üzere diferansiyel denklem değişkenlerine ayrılarak aşağıda genel çözümler verilebilir.

$$\psi(r, \theta, \phi) = u(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (D.4)$$

$\Phi(\phi)$ ,  $\Theta(\theta)$  ve  $u(r)$  diferansiyel denklemlerin çözümleri

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2\Phi \quad (D.5)$$

$$-\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m^2\Theta}{\sin^2 \theta} = l(l+1)\Theta \quad (D.6)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{du}{dr} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} (E - V(r))u = l(l+1) \frac{u}{r^2} \quad (D.7)$$

Burada  $l$  ve  $m$  boyutsuz parametrelerdir. Aşağıdaki  $l$  ve  $m$  değerleri ile  $\Theta(\theta)$  ve  $\Phi(\phi)$  çarpımı bir küresel harmonik  $Y_m^l(\theta, \phi)$  olarak adlandırılır.

$$Y_m^l(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (D.8)$$

Küresel harmonikler birçok yerde farklı  $l$ ,  $m$  değerleri için tablolandırılmıştır. D.7 denklemi radyal Schrödinger denklemidir. Değişken dönüşümü yaparak çözümü

$$\psi(r, \theta, \phi) = u_l(r)Y_m^l(\theta, \phi) \quad (D.9)$$

$$\rho = 2\beta r \quad (D.10)$$

$$\beta^2 = -\frac{2m_e E}{\hbar^2} \quad (D.11)$$

$$\gamma = \frac{m_e Z e^2}{\hbar^2 \beta} \quad (D.12)$$

çözümler

$$u_l(r) = e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l G_\gamma(\rho) \quad (D.13)$$

ile verilebilir. Burada  $G_\gamma(\rho)$  yukarıdaki bağıntıda tanımlanır. Bu çözüme olduğu gibi serbest elektron için radyal denklemin sınır koşulları  $r \rightarrow \infty$  iken  $u_l(r) \rightarrow 0$  (ya da benzer şekilde  $\rho \rightarrow \infty$  iken) şeklindedir. Bu koşullar ancak  $\gamma = n$  ( $n$  tamsayı olmak üzere) ise mümkündür.

$$n = l + 1, l + 2, l + 3, \dots \quad (D.14)$$

$\gamma$ 'nın bu değerleri için  $G_\gamma(\rho)$  artık  $G_n(\rho)$  olarak yazılır ve Asosiye Laguerre fonksiyonları olarak adlandırılır. Böylece radyal çözümler çift indeksli olur,  $u_{nl}(r)$  ve D.1 ile verilen Schrödinger denkleminin çözümü  $n, l$  ve  $m$  kuantum sayıları ile

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = u_{nl}(r)Y_m^l(\theta, \phi) \quad (D.15)$$

Karşılık gelen enerji öz değerleri

$$E_{nlm} = E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (D.16)$$

bu özdeğerler  $l$  ve  $m$  için dejeneredir.

APW, LAPW + LO ve APW + lo metotlarında D.7 denkleminin çözümleri olan radyal fonksiyonları kullanırız. Fakat bu fonksiyonlara sadece muffin tin küreleri içinde ihtiyaç duyarız.  $r \rightarrow \infty$  iken bu fonksiyonların davranışları önemli değildir. Bu bölgede bu fonksiyonları hiç kullanmayız.  $u_l(r)$ 'nin sınır koşulu olan sonsuzda sonlanması şartı böylece ortadan kaybolur. Sonuçta  $\gamma$ 'nın tamsayı olma şartı da (kuantumlar enerji değerlerine karşılık gelen) ortadan kalkar. Sınır koşulu yoksa

$u_l(r)$  çözümleri her  $E$  değeri için olabilir.  $n$  alt indisi sınır koşulu olmadığı için artık kullanılmaz.



## **EK E Homojen Elektron Gazı**

Homojen elektron gazı, düzenli elektron gazı veya Jellium modelinde bütün nükleer yük homojen olarak bütün uzaya yayılmıştır. Bu malzeme bütünüyle izotropik ve bütün uzunluk skalası üzerinden özdeştir. Bu nedenle elektron yoğunluğu sabittir.

$$\rho(\vec{r}) \equiv \rho \equiv \frac{N}{V} \quad (E.1)$$

$N$  malzemedeki elektron sayısı ve  $V$  ise hacmidir.

Elektronlar birbiri ile etkileşmezse serbest elektron gazı modeli vardır. Ki bu model doğrudan analitik olarak çözülebilir. Problem birbiriyle etkileşen elektron gaz modeli için çok daha zordur. Bu durumda Monte Carlo yaklaşımı ile nümerik hesaplamalar toplam enerji değeri için bulunabilir. Etkileşmeyen kinetik enerji ve Hartree enerji ifadeleri çıkarılarak değiş tokuş korelasyon enerjisi için bir nümerik çözüm elde edilebilir. Bu birçok  $\rho$  yoğunluk için tekrar edilirse  $\epsilon_{xc}(\rho)$  fonksiyonu elde edilir.

## EK F Fonksiyoneller

### F.1 Tanım ve Örnekler

$F$ 'nin  $f(\tau)$ 'nin bir fonksiyoneli olduğunu söylemek için  $F$ 'nin  $f(\tau)$ 'ya bağlı bir sayı olması gerekir. Diğer bir deyişle, her  $f$  fonksiyonu için  $F[f]$  tek bir sayıya karşılık gelir.

$$F: \mathcal{F} \rightarrow \mathbb{R}: f \rightarrow F[f] \quad (F.1)$$

Burada  $\mathcal{F}$  fonksiyon uzayıdır. Bu nedenle bir fonksiyonel fonksiyonların fonksiyonudur. Fonksiyonele bazı örnekler:

- $F[f] = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau)e^{-\tau^2} d\tau$

Açıkça  $f$  değiştirilirse, integralin değeri dolayısıyla  $F[f]$ 'de değiştirilir.  $F, \tau$ 'nin ve  $f$ 'nin koordinatlarına bağlı değildir, sadece  $f$ 'nin yapısı önemlidir.

- $F[f] = f(0)$

Bu sadece  $f$ 'nin  $\tau = 0$  değerine bağlı olan çok basit bir fonksiyoneldir. Farklı  $f$  değeri farklı  $F[f]$  değeri verir.

- Bir fonksiyonun integrali bir fonksiyoneldir. Bir başka fonksiyon, bir başka integral sonuçta başka bir fonksiyonel değerine sahiptir.
- Bir kuantum sisteminin toplam enerjisi yoğunluğun bir fonksiyonelidir. (Hohenberg ve Kohn'un birinci teoreminde belirtildiği gibi). Yoğunluk  $\mathbb{R}^3$ 'de tanımlıdır.

### F.2 Fonksiyonelin Türevi

Bir  $f(x)$  fonksiyonunun türevi  $\frac{df(x)}{dx}$  ile verilirken bir fonksiyonelin türevi  $\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho}$  ile verilir. Örnek olarak toplam enerji fonksiyonelinin çekirdek elektron kısmının fonksiyonel türevini verelim. Bu metot diğer fonksiyonellere de uygulanabilir.

$$E_{V_{ext}}^{n-e}[\rho] = \int_a^b \rho(x)V_{ext}(x)dx \quad (F.2)$$

Fonksiyonelin alalım. Burada  $V_{ext}(x)$  verilen bir fonksiyondur. İntegral tek boyutlu hacim  $[a, b]$  Üzerinden alınır (bunlar 3 boyuta genişletilebilir).

$E_{V_{ext}}^{n-e}[\rho]$ 'nin  $\rho(x)$ 'e göre değişimi

$$\delta E_{V_{ext}}^{n-e}[\rho] = E_{V_{ext}}^{n-e}[\rho + \delta\rho] - E_{V_{ext}}^{n-e}[\rho] \quad (F.3)$$

$$= \left( \int_a^b \rho(x)V_{ext}(x)dx + \int_a^b \delta\rho(x)V_{ext}(x)dx \right) - \int_a^b \rho(x)V_{ext}(x)dx \quad (F.4)$$

$$= \int_a^b \delta\rho(x)V_{ext}(x)dx \quad (F.5)$$

Matematikte  $n$ - boyutlu yüzeyde tanımlı bir  $f(\vec{x})$  fonksiyonunun türevi zincir kuralı ile verilir.

$$df = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i \quad (F.6)$$

Fonksiyon cebirinde domainin boyutu sonsuzdur. Bir  $[a, b]$  aralığı  $\{x_1 = a, x_2, \dots, x_{n-1}, x_p = b\}$  seti ile tanımlanan alt aralıklara bölünürse,  $\delta\rho(x)$  değişimi yaklaşık her aralık için sabit olur, böylece F.5 eşitliği yaklaşık

$$\delta E_{V_{ext}}^{n-e}[\rho] \approx \sum_{i=1}^p V_{ext}(x_i)[\delta\rho(x_i)\Delta x] \quad (F.7)$$

$\rho \rightarrow \infty$  iken F.5 yeniden düzenlenir ve F.6 eşitliği ile karşılaştırılırsa

$$dx_i \rightarrow \delta\rho(x)dx \quad (F.8)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} \rightarrow V_{ext}(x) = \frac{\delta E_{V_{ext}}^{n-e}[\rho]}{\delta\rho} \quad (F.9)$$

Bu Fonksiyonellere genelleştirilirse

$$E_{V_{ext}}^{n-e}[\rho] = \int_{vol} \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (F.10)$$

ifadesindeki fonksiyonel türev

$$\frac{\delta E_{V_{ext}}^{n-e}[\rho]}{\delta\rho} = V_{ext}(\vec{r}) \quad (F.11)$$

olarak elde edilir.