

**T.C.
AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ti₃Al VE Y₃Al BİLEŞİKLERİNİN ELEKTRONİK YAPISININ
VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK
FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

Muammer ERSEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**KIRŞEHİR
TEMMUZ 2012**

**T.C.
AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ti₃Al VE Y₃Al BİLEŞİKLERİNİN ELEKTRONİK YAPISININ
VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK
FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

Muammer ERSEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Nihat ARIKAN**

**KIRŞEHİR
TEMMUZ 2012**

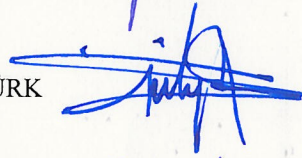
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

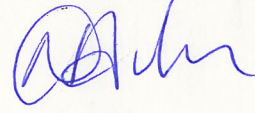
Başkan: Doç. Dr. Gökay UĞUR



Üye: Yrd. Doç Dr. Hülya ÖZTÜRK



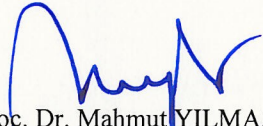
Üye: Yrd. Doç. Dr. Nihat ARIKAN



Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

17.09/2012



Doç. Dr. Mahmut YILMAZ
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	v
ABSTRACT	vi
ÖNSÖZ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. KRİSTAL YAPI	3
2.2. TEMEL ÖRGÜ TÜRLERİ.....	6
2.2.1. İki Boyutlu Örgü Türleri.....	7
2.2.2. Üç Boyutta Örgü Türleri.....	8
2.2.3. Kristal Düzlemler İçin İndis Sistemi	10
2.2.4. Basit Kristal Yapılar	11
2.2.4.1. Sodyum klorür yapı	11
2.2.4.2. Sezyum klorür yapı.....	11
2.2.4.3. Sıkı paket altıgen yapı (hcp).....	12
2.2.4.4. Elmas yapı	14
2.2.4.5. Kübik çinko sülfür yapı.....	14
2.3. KRİSTALLERDE DALGALARIN GİRİŞİMİ DİFRAKSİYONU ve TERS ÖRGÜ	15
2.3.1. Bragg Yasası	15
2.3.2. Saçılan Dalga'nın Genliği	16
2.3.3. Fourier Analizi	17
2.3.4. Ters Örgü Vektörleri	18
2.3.5. Brillouin Bölgeleri.....	20
2.4. KATILARIN ÖRGÜ DİNAMİĞİ.....	21
2.4.1. Katılarda Band Yapısı ve İki Boyutta Örgü Dinamiği	21
2.4.2. Fonon Kavramı.....	24
2.4.3. Kuantum Mekaniksel Yaklaşım	25
2.4.4. Yarı-Klasik Yaklaşım	25

2.4.5. Kristal Titreşimlerinin Normal Modları	26
2.4.6. Akustik Fononlar	27
2.4.7. Optik Fononlar	29
2.5. LİNEER TEPKİ ve ÜÇ BOYUTTA ÖRGÜ DİNAMİĞİ.....	31
2.5.1. Lineer Tepki ve Örgü Dinamiği	34
2.6. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (YFT)	38
2.6.1. Çok Cisim Problemi	38
2.6.2. Kohn-Sham (K-S) denklemleri	40
2.6.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	43
2.6.4. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı.....	44
2.6.5. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY).....	47
2.6.6. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)	48
2.7. PSEUDOPOTANSİYEL METODU.....	49
3. MATERYAL VE YÖNTEM	52
3.1. GİRİŞ.....	52
3.2. QUANTUM-ESPRESSO PROGRAMI.....	52
3.3. QUANTUM-ESPRESSO PROGRAMININ KOD YAPISI	55
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	59
4.1. GİRİŞ.....	59
4.2. Ti_3Al ve Y_3Al BİLEŞİKLERİNİN ÖRGÜ SABİTİ ve YAPISAL NİCELİKLERİNİN HESAPLANMASI.....	59
4.3. Ti_3Al ve Y_3Al BİLEŞİKLERİNİN ELEKTRONİK BANT HESABI.....	63
4.4. Ti_3Al ve Y_3Al BİLEŞİKLERİNİN FONON HESABI.....	68
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	71
6. KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	76

ÖZET

Bu çalışmada Yoğunluk Fonksiyonel Teori ve *ab-initio* pseudopotansiyel metodu ile Ti_3Al ve Y_3Al bileşiklerinin Au_3Cu (L_2) yapısında; yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi içerisinde geliştirilmiş eğim yaklaşımı (GEY) kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan denge örgü sabitleri, bulk modülleri ve bulk modüllerinin basınç türevleri daha önceki çalışmalarla karşılaştırıldı. Elde edilen örgü sabitleri kullanılarak hesaplanan ve çizilen elektronik yapısı ve durum yoğunlukları grafikleri her iki bileşiğin de metalik karakterde olduğunu gösterdi. İlk kez bu çalışmada Ti_3Al ve Y_3Al bileşiklerinin fonon frekansları Brillouin bölgesinde birkaç yüksek simetri noktaları boyunca hesaplandı ve çizildi. Her iki bileşik te $L1_2$ (Au_3Cu) yapısında fonon frekansları kararlı bulundu.

Anahtar Kelimeler: Örgü dinamiği, intermetalikler, elektronik bant yapısı, fononlar.

ABSTRACT

In this study, structural, electronic and vibrational properties of Ti_3Al and Y_3Al compounds have the structure of Au_3Cu ($L1_2$) were calculated using Generalized Gradient Approximation include in Density Functional Theory (DFT) and *ab-initio* pseudopotential method. The calculated equilibrium lattice constants, bulk modulus and the pressure derivatives of bulk modulus (dB/dP) were compared with earlier studies. From the electronic band structure and density of states spectra drawing obtained lattice constants it was absorbed that both compound exhibited metallic characters. Phonon frequencies of Ti_3Al and Y_3Al have been calculated and drawn along several lines of high symmetry in the Brillouin zone for the first time in this study. The phonon frequencies of both compounds calculated in $L1_2(Au_3Cu)$ phase come out to be stable.

Key Words: Lattice Dynamics, Intermetallics, electronic band structure, phonons.

ÖNSÖZ

Bu tezi hazırlamamda bana her türlü konuda yardımını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Nihat ARIKAN' a öncelikle teşekkür etmek istiyorum.

Üniversite öğrenimim boyunca kendilerinden çokça istifade ettiğim değerli hocalarım; Doç. Dr. Abdullah YILDIZ, Doç. Dr. Sıtkı EKER, Yrd. Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK ve Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN' a teşekkür ediyorum.

Tezim süresi boyunca gerek maddi, gerek manevi olarak bu tezi bitirmem için özverili davranan çok kıymetli Kırşehir Cumhuriyet Başsavcılığı İnfaz Kalemî çalışanları başta olmak üzere diğer tüm mesai arkadaşlarıma ve son olarak beni bu günlere getiren muhterem annem ve babama şükranlarımı sunuyorum.

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
Şekil 2.1. Öteleme vektörünün temsili.....	4
Şekil 2.2. Üç boyutlu bir örgünün ilkel hücresi.....	5
Şekil 2.3. Wigner-seitz hücresi.....	6
Şekil 2.4. Uzayın beşgenlerle doldurulması.....	7
Şekil 2.5. İki boyutta örgü türleri	7
Şekil 2.6. Örgü öteleme vektörleri arasındaki açıların temsili	8
Şekil 2.7. BCC yapının ilkel hücre vektörleri	9
Şekil 2.8. FCC yapının ilkel hücre vektörleri.....	9
Şekil 2.9. Kübik kristalde bazı önemli düzlemlerin indisleri	10
Şekil 2.10. Sodyum klorür yapısını oluşturmak için Na^+ ve Cl^- iyonları basit kübik örgüye almaşık olarak dizilirler	11
Şekil 2.11. Sezyum Klorür yapısı.....	11
Şekil 2.12. (a) ABCABCABC paketleme Yüzey Merkezli Kübik(fcc) (b) ABABABAB paketleme Hegzagonal Sıkı Paketleme(hcp)	12
Şekil 2.13. Sıkı paket altıgen yapı ve vektörler arasındaki açılar.....	13
Şekil 2.14. Elmas yapısı.....	14
Şekil 2.15. Kübik çinko sülfür yapısı	15
Şekil 2.16. Bir kristalde kırınım olayı.....	16
Şekil 2.17. Bragg kırınım şartının gerçekleşmesi.....	20
Şekil 2.18. Katılarda izinli ve yasak enerji bandları	22
Şekil 2.19. Enerji bandlarına göre katıların sınıflandırılması	23
Şekil 2.20. Boyuna akustik mod.....	26
Şekil 2.21. Enine akustik mod.....	26
Şekil 2.22. İki atomlu zincir için enine optik mod	27
Şekil 2.23. İki atomlu zincir için enine akustik mod	27
Şekil 2.25. Duran dalgalar.....	29
Şekil 2.26. Uzun dalga boyu akustik fonon titreşimleri.....	29
Şekil 2.27. İki atomlu bir zincir için fonon dispersiyon eğrisi	30
Şekil 2.28. Kohn-Sham denklemleri ile Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin ana düşüncesi	41

ŞEKİL	SAYFA
Şekil 3.1. Ti_3Al ve Y_3Al bileşiklerinin $L1_2$ fazdaki kristal yapıları	52
Şekil 4.1. $L1_2$ fazında Ti_3Al bileşiği hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık, kristalin enerjisini gösteren grafik	61
Şekil 4.2. $L1_2$ fazında Y_3Al bileşiği hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık, kristalin enerjisini gösteren grafik	62
Şekil 4.3. $L1_2$ fazında Ti_3Al bileşiği için elektronik bant yapısı	64
Şekil 4.4. $L1_2$ fazında Ti_3Al bileşiği için parçalı durum yoğunluğu	65
Şekil 4.5. $L1_2$ fazında Y_3Al bileşiği için elektronik bant yapısı	66
Şekil 4.6. $L1_2$ fazında Y_3Al bileşiği için parçalı durum yoğunluğu	67
Şekil 4.7. $L1_2$ fazında Ti_3Al bileşiği için fonon dispersiyon ve toplam durum yoğunluğu	68
Şekil 4.8. $L1_2$ fazında Y_3Al bileşiği için fonon dispersiyon ve toplam durum yoğunluğu	69

TABLolar DİZİNİ

TABLO	SAYFA
Tablo 4.1. Ti_3Al ve Y_3Al için hesaplanan örgü sabiti (\AA), bulk modülü (MBar) ve bulk modülünün basınç türevleri dB/dP	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
\vec{R}_L	Örgü vektörü
\vec{G}	Ters örgü vektörü
$\{\vec{a}_i\}$	Baz vektörü
ε	Toplam etkin potansiyel enerji
$C_{\alpha,\beta}(\vec{R}_L, \vec{R}')$	Atomlar arası kuvvet sabitleri
\vec{k}	Dalga vektörü
$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$	Dinamik matris
M	İyonik kütle
N	Birim hücrelerin sayısı
$V_{\vec{\lambda}}$	Yerel bir dış potansiyel
$v_{ext}(\vec{r})$	Dış potansiyel
$\vec{\lambda}$	Dış parametre
$\partial\varepsilon_{\vec{\lambda}}$	Elektron temel durum enerjisi

Simgeler	Açıklamalar
$n_{\bar{\lambda}}$	Elektron yoğunluğunun dağılımı
$\partial n / \partial u_{\alpha\bar{q}}$	Elektron yoğunluğunun değişimi
$V_{iyon}(\vec{r})$	İyonik potansiyel
$\partial V_{iyon}(\vec{r}) / \partial u_{\alpha\bar{q}}$	İyonik potansiyelin, örgü bozulmasına göre lineer değişimi
H^{elek}	Elektronik hamiltonyen
$E_{xc}[n]$	Değiş-Tokuş bağlanma enerjisi
V_{SCF}	Öz-uyum (SCF) yoğunluk fonksiyon potansiyeli
$f_{RL}(\vec{r}_R)$	Küresel tek elektron potansiyel
$S_{RLR'L}$	Perdeleme yapı matrisi
Ω	Birim hücrenin hacmi
$G(\mathcal{E})$	Green fonksiyonu
$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$	Elektronik dalga fonksiyonu
P_l	Legendre polinomları
m	Elektronun kütlesi
E	Elektrik alan
E_0	Sabit elektrik alan

Kısaltmalar	Açıklamalar
YFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
HFG	Hızlı Fourier geçişi
Ecut	Kesme kinetik enerjisi
GEY	Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı
K-S	Khon-Sham
YYY	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
LMTO	Lineer-Muffin-Tin yörünge
SC	Öz-uyum
PP	Pseudopotansiyel
PW	Düzlem dalga
SCF	Öz-uyum alanı
LA	Boyuna akustik
TO	Enine optik
TA	Enine akustik
LO	Boyuna optik fononlar

1. GİRİŞ

Onlarca yıldan bu yana, *ab-initio* metot ile katıların yapısal ve dinamik özelliklerini oldukça doğru bir şekilde hesaplanabilmektedir. Deneysel yöntemler ile önceden açıklanamayan katıların bazı özelliklerini açıklamak mümkün olabilmektedir. *Ab initio* metot; Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) veya Hartree-Fock yaklaşımlarından birini kullanır. Bugüne kadar ki çalışmalar yoğunluk fonksiyonel teorisinin, Hartree-Fock yaklaşımına göre daha güçlü bir metot olduğunu ortaya koymuştur.

Ti_3Al ve Y_3Al bileşikleri, nükleer güç endüstrisi ve uçak makinelerinde yüksek sıcaklık uygulamaları için hem bilimsel hem de teknolojik örneklerden dolayı çekici özelliklere sahiptir [1-4]. Ti_3Al geçmiş 20 yıl boyunca, yüksek sıcaklıklarda, düşük yoğunluk, iyi yüksek sıcaklık mukavemeti, oksidasyon direnci, elektronik, yapısal, faz kararlılığı, faz geçişleri v.b. gibi özelliklerinden dolayı yoğun bir şekilde çalışıldı [1-3,5-14].

Y_3Al için benzeri çalışmalar oldukça sınırlıdır [15-18]. Ti_3Al için elektronik yapı ve faz kararlılığı gibi özellikleri birkaç grup tarafından incelenmiştir [10-14]. Ancak Y_3Al bileşiğinin titreşim özellikleri ile ilgili eldeki verilerde teorik veya deneysel bir çalışma bulunmamaktadır. Ti_3Al için titreşim özellikleri düşük frekans bölgelerinde Zhang ve Wang [5] tarafından incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında, öncelikle *ab initio* pseudo potansiyel metodu kullanarak Ti_3Al ve Y_3Al bileşiklerinin denge örgü sabitleri hesaplandı ve daha önceki verilerle karşılaştırıldı [5,11,12,15,16]. Daha sonra, hesaplanan bu örgü sabitleri düzlem dalga öz-uyum alanı (Quantum-Espresso) simülasyon paket programı, her iki bileşiğin elektronik bant yapıları ile toplam ve durum yoğunlukları, fonon frekansları ile toplam ve parçalı fonon durum yoğunlukları (DOS) hesaplamak için kullanıldı. Hesaplamalarda Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY), pseudo potansiyel (PP)

metodu ve Lineer-tepki yaklaşımları kullanıldı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. KRİSTAL YAPI

Bir kristal, birbirine özdeş yapı taşlarının ard arda eklenmesi ile oluşur. Bu yapı taşları tek atomlar veya atom grupları olabilir. O halde kristal, atom gruplarından oluşan üç boyutlu bir örgüdür. Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar gurubuna baz denir. Bu bazın uzayda tekrarlanması ile kristal oluşur.

Bir örgü $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Bu duruma göre atomların dizilişi bir \vec{r} konumlu yerde nasıl ise,

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad (2.1)$$

olan \vec{r}' konumlu yerde de aynı olur. Burada u_1, u_2, u_3 her değeri alabilen üç tam sayıdır. Denklem (2.1) ile tanımlanan \vec{r}' noktaları kümesine örgü adı verilir.

Örgü; uzayda periyodik olarak sıralanmış noktalar dizisidir. Örgü noktaları dediğimiz bu noktalar bir matematiksel hesaplamının sonucu olup, atom ya da atom grupları olan bazın düğüm noktalarına yerleşmesi ile kristal meydana gelir [19]. Bu tanımdan yola çıkarak kristal için bir genel tanımlama yapılabilir.

$$\text{Örgü} + \text{Baz} = \text{Kristal Yapı} \quad (2.2)$$

Herhangi iki \vec{r}, \vec{r}' noktasından bakıldığında atomların dizilişini aynı kılan bir $\{u_1, u_2, u_3\}$ tam sayı üçlüsü her zaman bulunabiliyorsa, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörlerine ilkel öteleme vektörleri adı verilir. Bu tanıma göre, kristalin yapı taşı olabilecek en küçük hücre bu ilkel öteleme vektörleri ile olur [19].

Kristali tanımlamada bu ilkel öteleme vektörlerini kullanırız. Eğer kristalin simetrisinde daha basit olmasını sağlayan başka ilkel öteleme vektörleri var ise onları da kullanabiliriz. Örgü noktaları arasında geçişler yaparken de bir öteleme vektörüne ihtiyacımız vardır. Bu öteleme vektörü öyledir ki örgü noktası işlem sonunda değişmez kalır. Bunun için aşağıdaki gibi bir örgü öteleme vektörü tanımlarız.

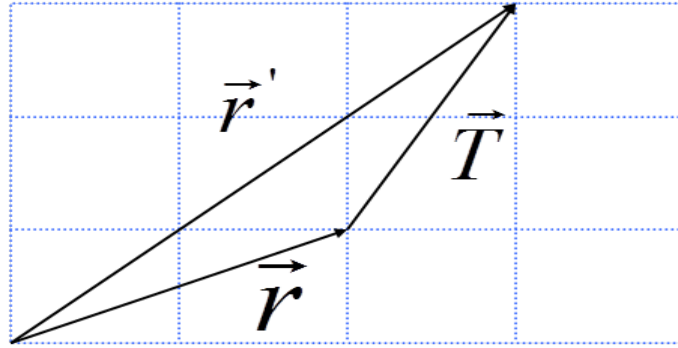
$$\vec{T} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad (2.3)$$

Bu ifade \vec{r} 'yi \vec{r}' 'ne bağlamada köprü görevi görür. Yani;

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad (2.4)$$

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{T} \quad (2.5)$$

şeklinde olur. Bu durum Şekil 2.1.'de görülmektedir.



Şekil 2.1. Öteleme vektörünün temsili.

Bir kristal üzerinde yapılan simetri işlemleri kristali tekrar eski konumuna getirir. Örgü ötelemesi de böyle bir işlemdir [19]. Bunların dışında mevcut bulunan; dönme ve yansıma işlemleri de vardır. Bu işlemler ile de kristal değişmez kalabilir.

Kristali tanımlarken, onun bir örgü ve bazdan ibaret olduğunu belirtilmiş idi. Bu baz, örgü noktalarına yerleşen atom ya da atom gurupları olmasının yanı sıra; her bir örgü noktasına yerleşiminde bazın bileşimi, yerleşimi ve yönü aynıdır. Bu durum

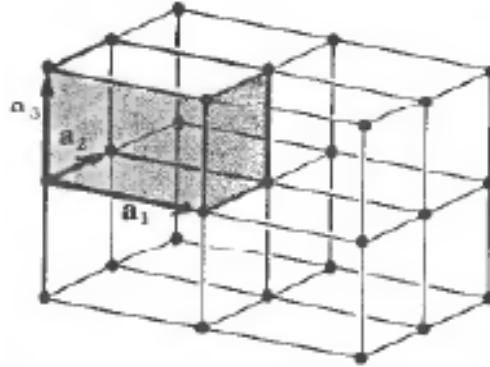
örgü öteleme vektörünün değişmez kalmasının sebebini de açıklamaktadır.

Bir bazdaki atom sayısı bir veya daha çok olabilir. Bazı oluşturan j . atomunun kendi ait olduğu örgü noktasına göre konumu

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3 \quad (2.6)$$

olur. Burada örgü noktası olarak seçtiğimiz orijini uygun şekilde yönlendirirsek $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$ olur [19].

Bir kristal yapısını tanımlarken şu üç önemli soruya cevap vermek gerekir: Örgü nedir? Hangi üç $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörlerini seçmeliyiz? Baz hangisidir? [19]. Kristali tanımlarken seçtiğimiz $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ilkel eksenleri ile oluşturulan paralel kenar prizmaya primitif (ilkel) hücre adı verilir (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Üç boyutlu bir örgünün ilkel hücresi.

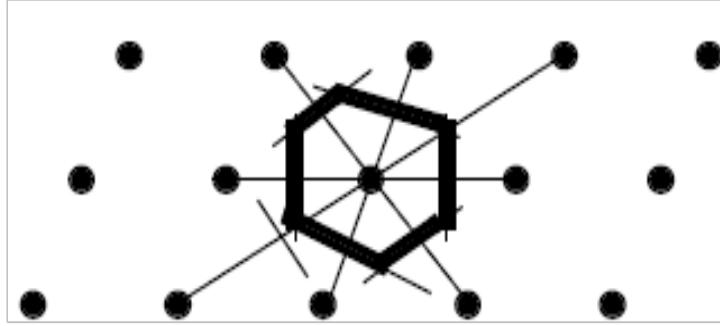
İlkel hücre ile kristal öteleme işlemini tekrarlamak sureti ile tüm uzay doldurulur. İlkel hücre aynı zamanda minimum hacimli hücredir [19]. İlkel hücrede sadece bir örgü noktası bulunur. Köşelerinde bir örgü noktası bulunan ilkel hücreye her köşeden sekizde bir katkı olduğu için toplamda bir örgü noktası kalır. Kristal için seçtiğimiz ilkel hücrenin hacmi üçlü skaler çarpımla bulunur.

$$\Omega = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.7)$$

Wigner-Seitz hücresi dediğimiz bir başka ilkel hücre seçimi daha vardır. Bu hücreyi belirlerken şu yönergeler izlenir:

- Rastgele seçtiğimiz bir örgü noktasına en yakın olan örgü noktaları arasında doğrular çizilir,
- Çizilen bu doğruların orta dikmeleri çizilir.

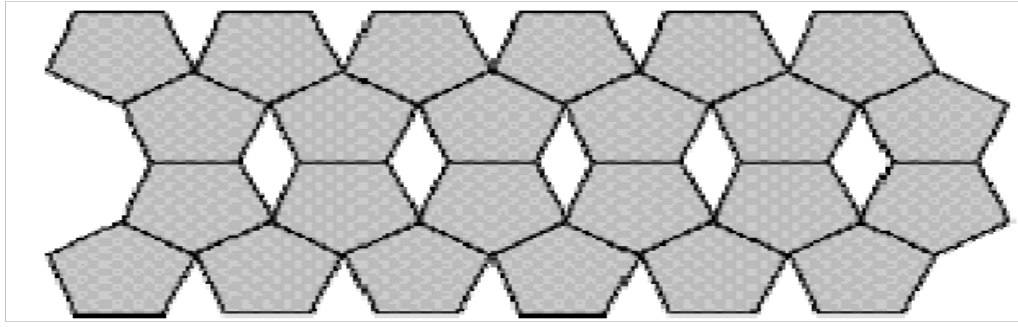
Tüm bu işlemler sonunda ortaya çıkan minimum hacimli hücre Wigner-Seitz hücresidir. Bu hücre ile de kristal öteleme işlemleri kullanılarak tüm uzay doldurulur (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Wigner-seitz hücresi.

2.2. TEMEL ÖRGÜ TÜRLERİ

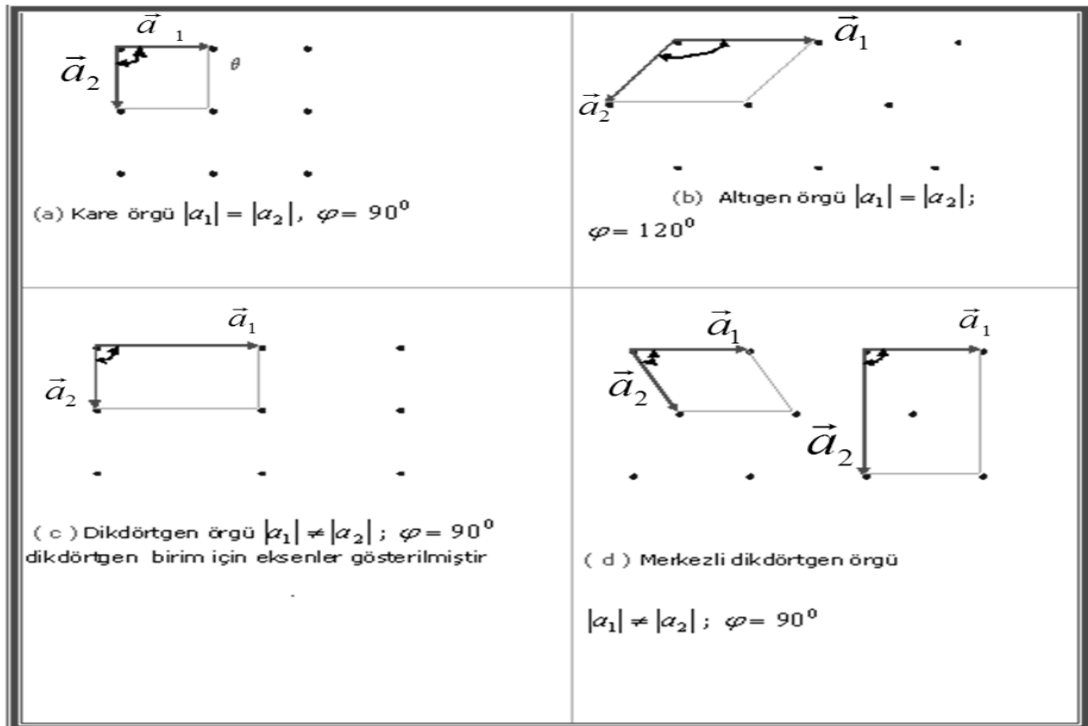
Kristal örgüleri öteleme ve diğer simetri işlemleri ile kendi üzerlerine dönüştürebilirler mi? Tipik bir simetri işlemi bir örgü noktasından geçen eksen etrafında dönme işlemidir. Tek bir molekül istenilen katlılıkta dönme simetrisinde sahip olabilir. Ama sonsuz bir örgü bu özelliğe sahip olamaz örneğin beş kat simetriye sahip moleküller kullanarak bir kristal yapılabilir. Ama bu kristalin beş kat simetri eksenine sahip olması beklenemez. Çünkü beşgenlerle tüm uzay doldurmak istendiğinde aralarında boşluklar kalmakta ve gerekli öteleme simetrisi bozulmaktadır [19]. Şekil 2.4.'te uzayı beşgenlerle doldurmak istendiğinde ortaya çıkan durum görünmektedir.



Şekil 2.4. Uzunlukta beşgenlerle doldurulması.

2.2.1. İki Boyutlu Örgü Türleri

İki boyutta örgü türlerini belirlerken örgü öteleme vektörleri ve bu vektörler arasındaki açıda sınırlama olmaması bize sonsuz sayıda örgü ortaya çıkacağını düşündürebilir. Ancak örgü üzerinde simetri işlemleri uygulandığı zaman değişmez bir örgü elde etmek ise niyetimiz o zaman \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 vektörlerine sınırlama getirmek zorundayız.

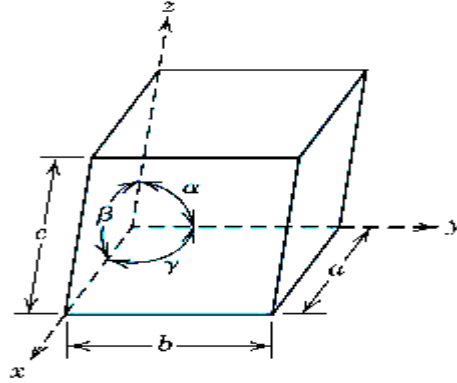


Şekil 2.5. İki boyutta örgü türleri.

Gerekli simetri işlemleri sonunda iki boyutta değişmez kalan örgü sayısı; dört adet özel örgüye ek olarak eğik örgüyü de dahil etmemiz halinde beş tanedir. Ortaya çıkan bu örgülere Bravais örgüleri denir. Sonuç olarak iki boyutta toplam beş adet Bravais örgü vardır.

2.2.2. Üç Boyutta Örgü Türleri

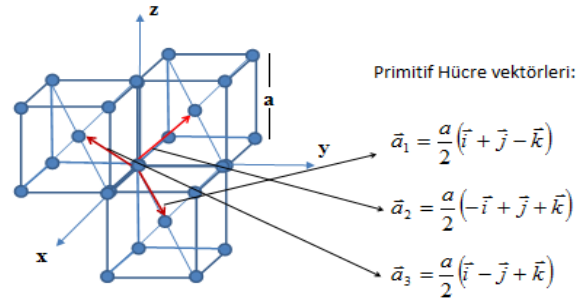
Üç boyutlu uzayda sadece 14 farklı Bravais örgü vardır. Bu sayının küçük olmasının sebebi, bir örgüye yüklenen öteleme simetrisi şartlarıdır. 14 Bravais örgü, birim hücrenin şekil ve simetrisine sahip yedi kristal sistemi olarak gruplandırılır. Bunlar; triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal(rombohedral) ve hegzagonal'dır. Gruplama geneleksi birim hücreleri için, özel eksen bağımlılıklarına göre yapılır. Paralel yüzölçümlerin kenarları \vec{a} , \vec{b} ve \vec{c} vektörleri ile belirtilir. Bu örgü öteleme vektörleri arasındaki açılar Şekil 2.6.'da görülmektedir.



Şekil 2.6. Örgü öteleme vektörleri arasındaki açılarının temsili.

Üç boyutta Bravais örgüleri temelde üç farklı tipe ayrılır.

- İlkel(Primitif) Örgü(P): Sadece üç boyutlu birim hücrenin her bir köşesinde örgü noktası içerir.
- Cisim merkezli Örgü(BCC): Sadece birim hücrenin köşelerinde değil, aynı zamanda üç boyutlu örgünün merkezinde de örgü noktası içerir. Cisim merkezli kübik örgünün ilkel öteleme vektörleri Şekil 2.7.'de gösterilmektedir.



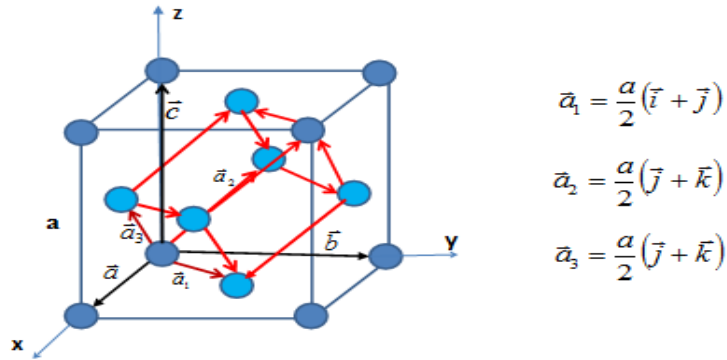
Şekil 2.7. BCC yapının ilkel hücre vektörleri.

Şekil 2.7.'deki vektörler orijindeki bir örgü noktasını cisim merkezindeki örgü noktasına ötelerler. İkel hücre eşkenar prizmayı tamamlayarak elde edilir. İkel hücrenin hacmi ise

$$\Omega_{ikel} = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{a^3}{2} \quad (2.8)$$

şeklindedir.

- Yüzey Merkezli Örgü(FCC): Sadece birim hücrenin köşelerinde değil, aynı zamanda ya sadece bir çift yüzeyde veya üç çift yüzeyinde de örgü noktası içerir.



Şekil 2.8. FCC yapının ilkel hücre vektörleri.

Yüzey merkezli kübik kristalin eşkenar prizma şeklindeki ilkel hücresi Şekil 2.8 deki gibidir. İkel öteleme vektörleri $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ orijindeki bir örgü noktasını

yüzey ortalarındaki örgü noktasına birleştirirler. İlkel eksenler arasındaki açı 60° dir. İlkel hücrenin hacmi;

$$\Omega_{ilkel} = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{a^3}{4} \quad (2.9)$$

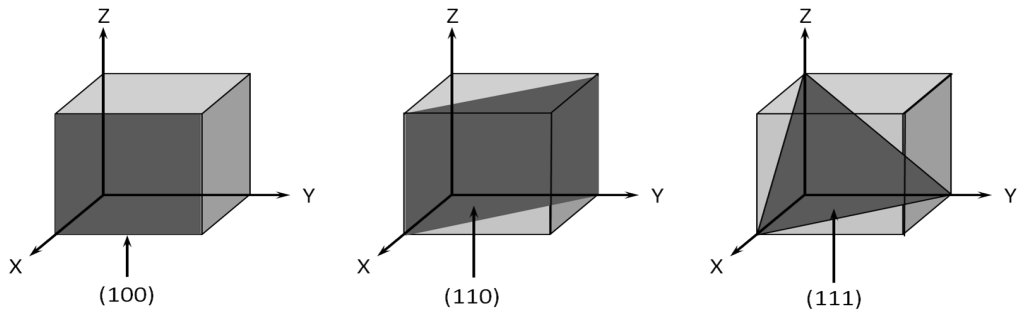
şeklindedir.

2.2.3. Kristal Düzlemler İçin İndis Sistemi

Uzayda bir kristal düzlemi, aynı doğru üzerinde olmayan üç nokta ile belirlenir. Eğer bu noktalar farklı birer kristal ekseninde yer alıyorsa, düzlemi belirten noktaların koordinatları a_1, a_2, a_3 örgü sabitleri cinsinden verilebilirler [19].

Ancak, kristal yapı analizleri için daha kullanışlı bir yöntem, her bir düzlem için indisler tanımlamaktır. Bu indisleri belirleyen kurallar şunlardır [19].

- Belirtmek istenen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktalar örgü sabitleri a_1, a_2, a_3 cinsinden bulunur. Bu eksenler ilkel hücrenin eksenleri olmayabilir.
- Bu sayıların tersleri alınır ve aynı orana sahip en küçük üç tamsayı elde edecek şekilde indirgenir. Bir parantez içinde (hkl) gösterilen bu sayı kümesi o düzlemin indisi olur [19].

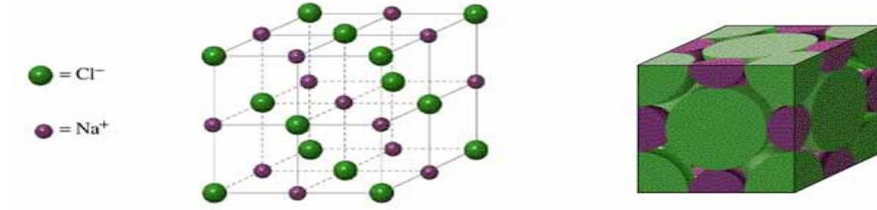


Şekil 2.9. Kübik kristalde bazı önemli düzlemlerin indisleri.

2.2.4. Basit Kristal Yapılar

Önemli basit kristal yapıları; sodyum klorür, sezyum klorür, sıkı paketli altıgen, elmas ve kübik çinko sülfür yapılarıdır [19].

2.2.4.1. Sodyum klorür yapı



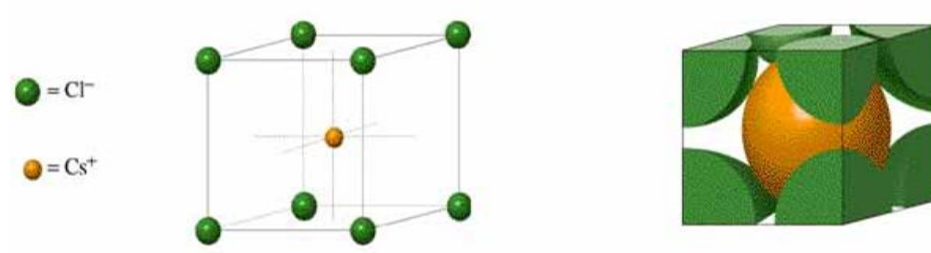
Şekil 2.10. Sodyum klorür yapısını oluşturmak için Na^+ ve Cl^- iyonları basit kübik örgüye almalı olarak dizilirler [19].

Sodyum klorür (NaCl) kristal yapısının örgüsü yüzey merkezli kübiktir (FCC). Örgü yüzey merkezli kübiktir. Bazı ise, aralarındaki uzaklık kübün cisim köşegeninin yarısı kadar olan bir Na ve bir Cl atomundan oluşur. Her ilkel küpte dört NaCl birimi olup atomların konumları şöyledir [19]:

$$\text{Cl}^-: \quad 000 \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \quad \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \quad 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \quad (2.10)$$

$$\text{Na}^+: \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \quad 00 \frac{1}{2} \quad 0 \frac{1}{2} 0 \quad \frac{1}{2} 00 \quad (2.11)$$

2.2.4.2. Sezyum klorür yapı



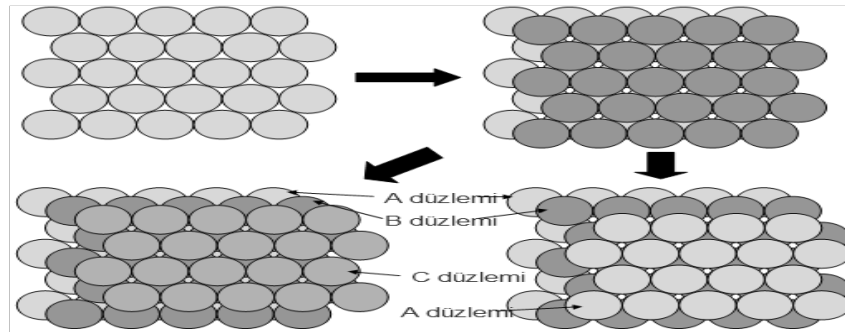
Şekil 2.11. Sezyum klorür yapı.

Sezyum klorür yapısı şekilde gösterildiği gibidir. Burada ilkel hücre başına bir molekül olup, atomlar basit kübik örgünün 000 köşesi ve cisim köşegeni üzerindeki $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ konumlu yerdedirler. Her atom karşı cinsten atomların oluşturduğu bir kübün merkezindeymiş gibi görülebilir. Bu durumda en yakın komşu sayısı sekizdir [19].

2.2.4.3. Sıkı paket altıgen yapı (HCP)

Özdeş küreleri uzayda yerleştirirken paketleme oranını maksimum kılmak için sınırsız sayıda yöntem vardır. Bunlardan biri yüzey merkezli kübik yapı, diğeri ise sıkı paketli altıgen yapıdır. Her iki yapıda da toplam hacmin kullanılma oranı 0.74 dür [19].

Küreler önce bir düzlemde, her küre komşu altı küreye değecek şekilde sıkı paketlenmiş bir A tabakasına yerleştirirler. Bu tabaka hem hcp yapısının taban düzlemine ve hem de FCC yapısının (111) düzlemine karşılık gelir. İkinci bir B tabakası bunun üstüne ve alt tabakadaki üç küreye değecek şekilde yerleştirilir. Şekilde de görüldüğü gibi üçüncü C tabakası ise iki farklı şekilde konulabilir. Eğer üçüncü tabakanın kürelerin, en alttaki tabakanın bıraktığı boşlukların üzerine ve B tabakasında boş bırakılan yerlere geliyorsa FCC yapısı elde ederiz. Tersine, üçüncü tabakanın küreleri birinci tabakadaki kürelerin tam üstüne gelecek şekilde yerleştirilirse hcp yapısı oluşur [19].



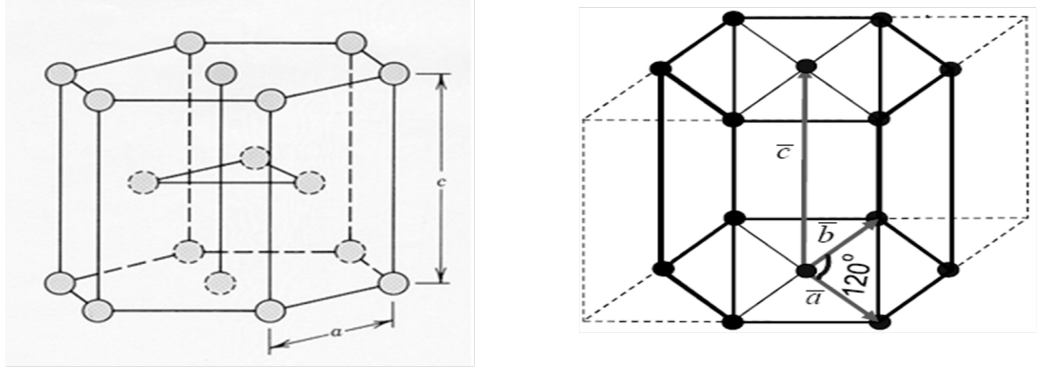
Şekil 2.12. (a)...ABCABCABC...paketleme Yüzey Merkezli Kübik (FCC)

(b) ...ABABABAB... paketleme Hegzagonal Sıkı Paketleme (HCP).

HCP yapısı altıgen örgünün ilkel hücrelerini oluşturur, ancak iki atomlu bir baza sahiptir. FCC ilkel hücresinin tek atomlu bir baza vardır [19].

Kürelerin sıkı paketli altıgen yapısında c/a (veya a_3/a_1) oranı, $\sqrt{8/3}=1.633$ dür. Gerçek bir kristalde bu teorik c/a oluşmasa bile bu yapıya hcp denilmesi yaygındır [19].

HCP ve FCC yapılarının ikisinde de en yakın komşu sayısı 12 dir. Kristalin atom başına bağlanma enerjisi (veya serbest enerjisi) sadece en yakın komşu sayısına bağlı olsaydı, FCC ve HCP yapıları arasında bir enerji farkı bulunmazdı [19].



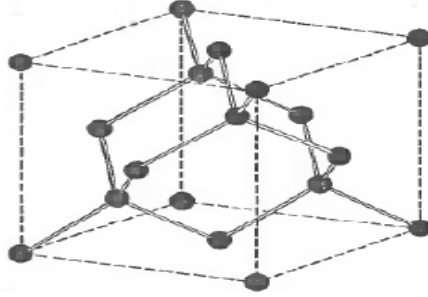
Şekil 2.13. Sıkı paket altıgen yapı ve vektörler arasındaki açılar.

İlkel hücrede $a_1=a_2$ olup aralarında 120° açı bulunur. C eksenini (veya \vec{a}_3 vektörü) \vec{a}_1, \vec{a}_2 düzlemine diktir. İdeal hcp yapısında $c=1.633a$ olur. Hücre bazındaki iki atom siyah kürelerle gösterilmiştir. Bazın bir atomu orjinde, diğeri ise

$$\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2} \text{ veya } \vec{r} = \frac{2}{3} \vec{a}_1 + \frac{1}{3} \vec{a}_2 + \frac{1}{2} \vec{a}_3 \text{ konumlu yerdedir.}$$

2.2.4.4. Elmas yapı

Elmasın uzay örgüsü FCC dir. Bu örgünün her noktasına bağlı ilkel bazda 000 ve $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ konumlarında özdeş iki atom bulunmaktadır. O halde, ilkel küp sekiz atom içerir. Elmas yapısında tek atomlu bir bazı oluşturacak şekilde ilkel hücre seçme olanağı yoktur [19].



Şekil 2.14. Elmas yapı.

Şekil 2.14'de elmas yapısının dördü bağ özelliği gösterilmiştir. Her atomun en yakın komşu sayısı 4, ikinci en yakın komşu sayısı 12 dir. Elmas yapısı nispeten boş demektir, kürelerle doldurulabilen maksimum hacim oranı sadece 0,34 dür. Bu HCP ve FCC gibi sıkı paketlenmiş, yapıların doluluk faktörünün 0,46 sı demektir. Doğada bilinen en sert malzeme elmadır[19].

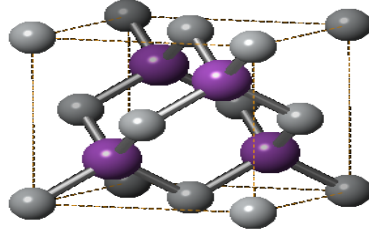
2.2.4.5. Kübik çinko sülfid yapı

Elmas yapısı diğer bir bakış açısında, birbirinde çeyrek cisim köşegeni uzunluğu kadar ötelenmiş iki FCC yapısı olarak görülebilir. Kübik çinko sülfid yapısı, Şekil 2.15'te görüldüğü gibi, bu FCC örgülerden birinde Zn atomları diğerinde ise S atomlarının yerleşmesinden ibarettir. İlkel hücre küp olur. Zn atomlarının

koordinatları 000 , $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ve S atomlarının koordinatları

$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ olur. Örgü yapısı FCC dir.

İlkel hücrede dört ZnS molekülü bulunur [19].



Şekil 2.15. Kübik çinko sülfür yapı.

2.3. KRİSTALLERDE DALGALARIN GİRİŞİMİ DİFRAKSİYONU VE TERS ÖRGÜ

Bugüne kadar kristalleri incelemek için geliştirilen yöntemler bize atomların ve onların etrafındaki elektron dağılımlarının nasıl düzenlendiğini göstermektedir. Özellikle elektron mikroskopuyla yapılan incelemelerde kristallerin yapısını doğrudan elde etmek nadiren mümkündür. Ama elektron mikroskopunun ayırma gücü bilinmeyen kristal yapılarını tam olarak doğrudan izin vermemektedir. Kristal yapıyı araştırmak için dalga boyu atomlar arasındaki uzaklık boyutunda olan ve atomlarla etkileşen dalgaları göz önüne almamız gerekir.

Kristallerin bünyesi nadiren elektron difraksiyonuyla çoğunlukla nötron veya foton difraksiyonuyla incelenir. Bir kristal tarafından herhangi bir açıda difraksiyona uğrayan dalga boyu kristalin yapısına ve kullanılan dalga boyuna bağlıdır.

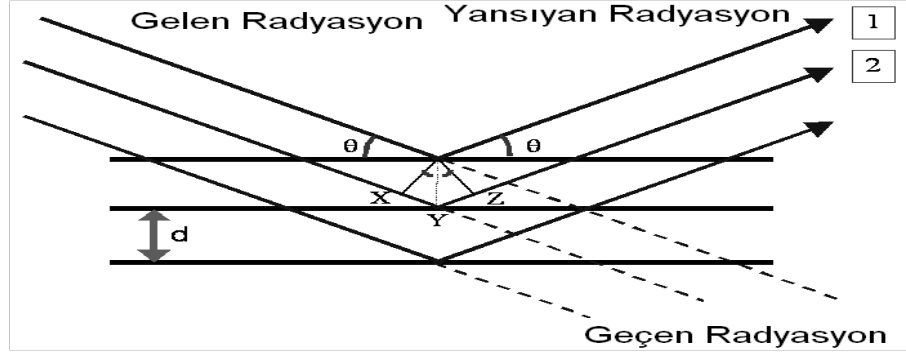
2.3.1. Bragg Yasası

Bir kristalden kırınım olayının basit bir açıklaması W.L. Bragg tarafından yapıldı. Bragg teorisi basit olmasına rağmen deneysel sonuçları doğru olarak öngörebilmektedir [19].

Kırınım kristal yapıya ve dalga boyuna bağlıdır. Işınının (X-ışınlarının) dalga boyu örgü sabiti ile aynı büyüklükte veya daha küçük ise kırınım olayı

gerçekleşecektir. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği X-ışını kırınımıdır. Bu tekniğin çok kullanılması iki nedenden dolayıdır;

1. X-ışınlarının dalga boyları, yoğunlaştırılmış maddedeki atomik mesafeler ölçüsündedir ve bu özellik yapısal araştırmada kullanılmalarını sağlar.
2. X-ışını saçılım teknikleri yıkıcı değildir ve incelenen numuneyi değiştirmez.



Şekil 2.16. Bir kristalde kırınım olayı.

Ardışık iki komşu düzlemde yansıyan ışınların arasındaki yol farkı $2d \sin \theta$ kadardır. Ardı ardına gelen paralel düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı λ dalga boyunun tam katları ise yapıcı girişim gerçekleşir.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n=1,2,3, \dots) \quad \lambda \leq 2d \quad (\text{Bragg Kanunu}) \quad (2.12)$$

Bragg kırınım olayı kesinlikle kristal örgünün periyodikliğinin bir sonucudur [19]. Bragg denklemi örgü noktalarından saçılıma uğrayan dalgaların yapıcı girişim yapılabilmesi için kırınım şartını belirler. Fakat örgü noktalarında bulunan baz atomlarının çeşidine işaret etmez.

2.3.2. Saçılan Dalganın Genliği

Bunun için baz atomlarından saçılıma uğrayan dalgaların şiddetlerini belirlemeye yönelik daha ayrıntılı bir analize ihtiyaç var. Bu da her bir birim hücredeki elektronların uzaysal dağılımının belirlenmesiyle alakalıdır.

Bir kristal $\vec{T}=u_1\vec{a}_1+u_2\vec{a}_2+u_3\vec{a}_3$ şeklindeki her ötelemeye göre değişmez kalır. Kristalin yerel her fiziksel özellikleri \vec{T} altında değişmez kalır [19].

2.3.3. Fourier Analizi

Elektron sayı yoğunluğu $n(\vec{r})$ nin \vec{r} konumuna göre ve $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ yönlerinde periyodik bir fonksiyon oluşudur. O halde,

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r}) \quad (2.13)$$

yazılabilir ve bu periyodik fonksiyon Fourier analizi için ideal bir durumdur. Bir kristalin en önemli özellikleri elektron yoğunluğunun Fourier bileşenleriyle doğrudan ilişkili olurlar [19].

Önce tek boyutta x yönünde ve a periyotlu bir $n(x)$ fonksiyonu ele alalım. Bu fonksiyonu Fourier analizi yaparsak: $n(x+a)=n(x)$ çıkacaktır. O halde $2\pi/a$ nın, fourier uzayındaki veya ters örgüsündeki bir nokta olduğunu belirtmeliyiz. Bir boyutta, bu noktalar bir doğru üzerinde sıralanırlar. Her nokta p nin bir değerine karşılık gelir. Kristalin periyodu ile uyum içinde olan bir terim, izinlidir. Ters uzaydaki diğer noktalar, bir periyodik fonksiyonun Fourier açılımına izin vermezler.

Sonuç olarak Fourier seri açılımı bir boyut için;

$$n(x) = \sum_p n_p e^{i2\pi x/a} \quad (2.14)$$

şeklinde yazılabilir. Burada n_p katsayıları komplekstir. $n(x)$ İn reel olması ancak, $n_p = n_{-p}^*$ olması ile mümkün kılar. Böylece $+p$ ve $-p$ li ikili terimlerin toplamı reel olur [19].

Fourier analizinin üç boyutlu periyodik fonksiyonlara genelleştirmek istersek; öncelikle öyle bir \vec{G} vektörü bulmalıyız ki bir boyutlu (2.14) ifadesini üç boyutlu uzayda;

$$n(\vec{r}) = \sum_G n_G e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}} \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilebilir olsun. (2.15) eşitliği ile ifade edilen üç boyutlu $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu, kristali değişmez bırakan bütün örgü ötelemeleri \vec{T} altında değişmez kalır.

2.3.4. Ters Örgü Vektörleri

Elektron yoğunluğunun Fourier analizini daha ileri götürebilmek için $n(\vec{r}) = \sum_G n_G e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}}$ ifadesindeki \vec{G} vektörlerini bulmalıyız [19]. Daha öncede bahsettiğimiz gibi, bir kristal yapıda herhangi bir birim hücre köşesine uzanan vektör, $\vec{r} = u_1 \vec{r}_1 + u_2 \vec{r}_2 + u_3 \vec{r}_3$ olacaktır. Aynı uzaklığı ters örgü uzayında tanımlayacak olursak, $\vec{G} = v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3$ olacaktır. Burada v_1, v_2, v_3 tam sayılardır. Ters örgünün \vec{b}_1 vektörünü normal kristal örgünün \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 ötelemeleri ile belirlenen düzlemine dik olarak alırsak, aynı şekilde \vec{b}_2 vektörü \vec{a}_1 ve \vec{a}_3 ün, \vec{b}_3 de \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 nin düzlemlerine dik olurlarsa;

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_2 = \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_3 = \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_1 = \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_3 = \vec{b}_3 \cdot \vec{a}_1 = \vec{b}_3 \cdot \vec{a}_2 = 0 \quad (2.16)$$

olacaktır. Bu arada \vec{b}_3 ün boyunu $\vec{b}_3 \cdot \vec{a}_3 = 1$ olarak seçebiliriz. Bu $b_3 a_3 \cos \theta = 1$ demektir. Böylece, $a_3 \cos \theta$ (001) düzlemleri arasındaki uzaklık olur. Yani, \vec{b}_3 vektörünün uzunluğu bu uzaklığın karşıtıdır. Diğer karşıt örgü eksenleri de aynı şekilde alınır;

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2 = \vec{b}_3 \cdot \vec{a}_3 = 1 \quad (2.17)$$

bulunur. Buradan görüldüğü gibi, kristal eksenleri birbirine dik ise, karşıt örgü eksenlerde birbirine diktir. Ters örgünün eksen vektörleri;

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (2.18)$$

Kristalografide $\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2 = \vec{b}_3 \cdot \vec{a}_3 = 1$ alınırken, katı hâlde 2π kullanmak oldukça işe yarar. Her kristal, ona eşlik eden iki ayrı örgüye sahiptir bunlar;

- Kristal Örgü
- Ters Örgü

Bir kristalin mikroskop altındaki görüntüsü onun kristal örgüsünü verir. Bir kristalin kırınım deseni ise, kristalin “ters örgüsünün” bir görünümüdür. İki örgü birbirine (2.18) eşitliği ile bağlıdır. Bir kristal döndürüldüğünde, hem kristal örgü hem de ters örgü döner. Kristal örgüdeki vektörler (uzunluk)⁻¹ boyutundadır.

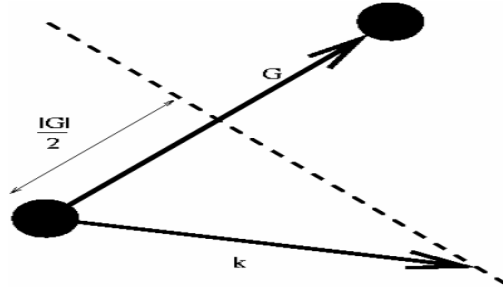
Kristal örgü, reel uzayda veya keyfi uzayda bir örgüdür. Ters örgü, ona eşlik Fourier uzayındaki bir örgüdür. Dalga vektörleri, hemen her zaman Fourier uzayında çizilir. Fourier uzayındaki her yerin bir anlamı olabilir, fakat \vec{G} ile tanımlanan noktaların özel bir önemi vardır. (2.15) eşitliği ile verilen Fourier serisindeki \vec{G} vektörleri elektron yoğunluğu için yazılan Fourier serilerinin herhangi bir kristal örgü ötelemesi altında değişmez kalmasını sağlayan ters örgü vektörleridir.

2.3.5. Brillouin Bölgeleri

Bir Brillouin bölgesi ters örgü uzayında bir Wigner-Seitz birim hücresi olarak tarif edilir. Bragg kırınım koşulu olan $2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$ denkleminin her iki tarafı 4'de bölünürse eğer;

$$\vec{k} \cdot \left(\frac{1}{2}\vec{G}\right) = \left(\frac{1}{2}G\right)^2 \quad (2.19)$$

elde edilir.



Şekil 2.17. Bragg kırınım şartının gerçekleşmesi.

Kristale gelen X-ışını demetinin, \vec{k} dalga vektörünün büyüklüğü \vec{G} ters örgü öteleme vektörünün orta noktasından geçen ve \vec{G} ye dik olan düzlemde son buluyorsa kırınım şartını sağlıyor demektir. Bu durumda X-ışını kırınıma uğrar. Ayrıca kırınıma uğrayan X-ışınının \vec{k} dalga vektörünün yönü ve büyüklüğü denklemini sağlamalıdır. Bu durumda saçılan dalga vektörü $\vec{k} - \vec{G}$ yönünde olup $\Delta\vec{k} = -\vec{G}$ olacaktır. O halde, Brillouin bölgesi Bragg yansıması veren tüm dalga vektörlerini gösterir [19].

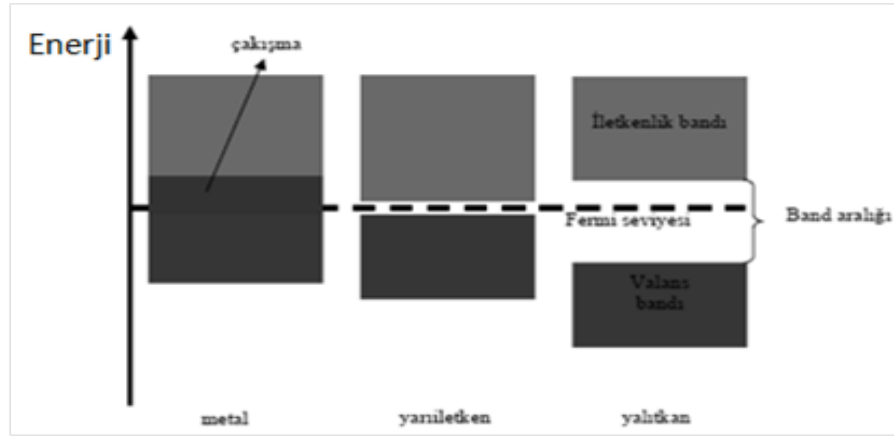
2.4. KATILARIN ÖRGÜ DİNAMIĞI

Katıların ısı sığası, elastik sabitlerinin belirlenmesi ve benzer bir çok temel özelliğinin belirlenmesinde örgü titreşimleri çok büyük öneme sahiptir. Katıların örgü dinamiğinin hesabında hiçbir deneysel veriye gereksinim duymayan *ab-initio* metodun bulunuşuna kadar, yarı deneysel, yarı kuantum mekaniksel modeller kullanılmaktaydı. Her kristal için deneysel veri bulabilmek oldukça zor olduğu için uzun yıllar bir çok kristalin titreşim özelliklerinin incelenmesi zor olmuştur. Bundan dolayı, çalışmaları oldukça hızlandırması açısından *ab-initio* metod oldukça önemlidir. Bu kısımda *ab-initio* metod ile katıların örgü dinamiği özelliklerinin belirlendiğinden bahsedeceğiz.

2.4.1. Katılarda Band Yapısı ve İki Boyutta Örgü Dinamiği

Atomlar yaklaşık 10^{-8} ile $10^{-10}m$ mertebesinde parçacıklar olup, pozitif yüklü çekirdek ve onu çevreleyen negatif yüklü elektronlardan oluşmaktadır. Elektronlar çekirdek tarafından çekilirler ve orbital denilen özel kabuklarda yüksek hızlarla hareket ederler. Çekirdeğe yakın olan elektronlar Coulomb kanununa göre bağlanırlar ve bu şekilde daha düşük bir potansiyel enerjiye sahip olurlar. Buna karşın elektronların hızı çekirdeğin yakınında daha fazladır ve bu şekilde elektronlar daha yüksek bir kinetik enerjiye sahiptirler. Elektronlar, bu kararlı olan yörüngelerde çekirdek üzerine düşmezler. Çünkü çekirdeğe yaklaşan elektron potansiyel enerji kaybedip kinetik enerji kazanacaktır ve belirli bir mesafede dengelenecektir. Bu kararlı olan yörüngedir. Genellikle çekirdeğe yakın elektronlar en düşük enerjili orbitallerde hareket ederler. Kuantum mekaniğinde orbitaller en fazla iki elektron içerirler ve bu elektronlar Pauli dışarılanma ilkesine göre zıt yönlü spinlere sahip olmalıdır. Atomlar, elektronların yerleştiği orbitallerin enerji seviyeleri ile karakterize edilirler. Buna atomun elektronik yapısı veya band yapısı denir.

Metallerde, elektronlar bir atomdan diğere sığrama yapabilirler ve katı boyunca çok veya az serbestlik derecesinde hareket edebilirler. Atomik orbitallerin enerji seviyeleri Şekil 2.19 'da gösterildiği gibi enerji bandları denilen kısımlara ayrılırlar. Elektronlar tarafından doldurulan en yüksek enerji seviyesine Fermi seviyesi denir. Bu seviye dolu ve boş durumları ayırır. Katıların pek çok özellikleri Fermi seviyesine yakın bandlardaki elektronların davranışlarıyla belirlenir. Enerji bandlarının doluluğuna bağlı olarak bir katıya metal, yarıiletken veya yalıtkan denilir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Enerji bandlarına göre katıların sınıflandırılması.

Metallerde Fermi seviyesi bir enerji bandının içindedir. Bu sayede küçük bir enerjile bir elektron, aynı band içinde daha yüksek bir enerji seviyesine çıkabilir. Bu olay bir metali karakterize eder ve elektronların bir atomdan diğere bir atoma sığrama yapabileceği anlamını verir. Yani metalin tümü boyunca atomlar yerleşmemiştir. Eğer Fermi seviyesi, tamamen dolu (valans) band ile boş (iletkenlik) band arasında bir yerde ise elektron valans bandından iletkenlik bandına sonlu bir enerji ile geçiş yapabilir. Bu durumda elektronlar daha az yerleşmiştir. Yani elektron bir atomdan diğere kolayca sığrama yapamaz. Eğer valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji oldukça büyük ise katıya yalıtkan denir. Enerjinin küçük olması durumunda ise katı, yarıiletken olarak adlandırılır. Yukarıda belirtildiği üzere katıların pek çok özellikleri Fermi seviyesindeki elektronların dinamiği ile açıklanmaktadır. Genel bir örnek katının elektromagnetik alana karşı gösterdiği hassasiyettir. Böyle bir alan, bir elektronu daha yüksek enerjili bir banda veya seviyeye geçirmek için gerekli olan

enerjiyi sağlar. Geçen elektron arkasında bir deşik (hole) bırakır. Uyarılmış elektron ve deşiğin her ikisi de serbest hareket ederler. Bu yüzden katının elektrik alanına tepkisi elektron-deşik çiftinin oluşumuna dayanır. Bu olay katı içinde elektriksel akımın akışına neden olur. Metallerde elektronlar oldukça uzak mesafelere akabilirler ve metal uygulanan alanı tamamıyla perdeleyebilir. Ancak optik frekanslarda perdeleme elektronların hareketlerinin kısıtlı olmasından dolayı kısmileşir. Yalıtkanlarda bu perdeleme elektronların bu maddelerde uzak mesafelere kadar akamamasından dolayı kısıtlanır. O zaman yük yoğunluğu sadece katılarda polarizasyon denilen kutuplanmayla değişir.

2.4.2. Fonon Kavramı

Örgü dinamiği, kristal içinde hareket edebilen sonlu kütleyle sahip atomların dizilimiyle ilgilenir. Atomların bu hareketi rasgele olmayıp onların komşu atomlarıyla etkileşmeleri nedeniyle denge durumları civarındaki titreşimlerinin bir süper pozisyonudur. Kristaldeki atomların titreşimlerinin ortak bir formu izinli bir dalga boyu ve büyüklüğe sahip dalga şeklindedir.

Işık, foton denilen parçacıkların bileşkesinden oluşan bir dalga hareketidir. Bir katı içindeki titreşimin normal modlarını parçacık benzeri düşünebiliriz. Benzer yaklaşım altında örgü titreşimlerinin kuantalanmasına fonon denir.

Örgü dinamiğinin temel problemi, kristaldeki titreşimin normal modlarını bulmaktır. Diğer bir ifadeyle örgü dinamiği, fonon enerjilerini veya ω frekanslarını \vec{k} dalga vektörlerinin bir fonksiyonu olarak hesaplar. ω ve \vec{k} arasındaki bağıntıya dispersiyon veya dağılım bağıntısı denir. Örgü dinamiği dispersiyon bağıntısını iki farklı yolla bulur. Bunlardan birincisi Kuantum-mekaniksel yaklaşım, diğeri ise yarı-klasik yaklaşımdır.

2.4.3. Kuantum Mekaniksel Yaklaşım

Fononların dispersiyon bağıntıları kuantum-mekaniksel yaklaşımın kullanılmasıyla doğrudan elde edilebilir. Burada problem, örgü titreşimleri için Schrödinger denkleminin çözümünü bulmaktır. Normal modlar için yaratılma ve yok etme operatörleri fonon hamiltoniyeninde kullanılır. Bu operatörlerin isimleri fononları yaratma ve yok etme etkilerinden dolayı gelmiştir. Kısaca kuantum-mekaniksel yaklaşımların bazı sonuçları şunlardır;

- Kristal içindeki atomlar mutlak sıfır sıcaklığında bile hareket ederler.
- Örgü titreşimlerin kuantum enerjisi $\hbar\omega$ ile verilir.
- Titreşimin normal modlarının enerjisi $\hbar\omega$ 'nın tam katlarıyla değişir.
- Atom titreşimlerinin genlikleri kuantize edilir ve değişebilir. $\sqrt{\hbar\omega}$ biriminin katlarıyla değişebilir.

2.4.4. Yarı-Klasik Yaklaşım

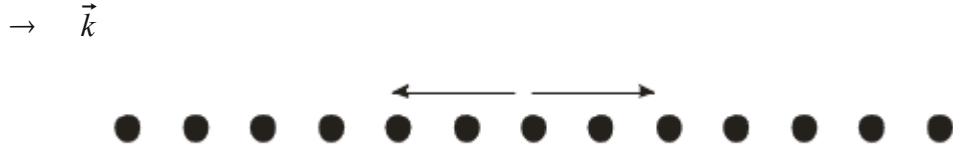
Herhangi bir atomun klasik hareketi Newton kanunlarıyla açıklanabilir. Formal olarak t zamanında atomun konumu $r(t)$ ise, herhangi bir t anında

$$\frac{\partial^2 r(t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{m} \nabla \varphi(r, t) \quad (2.20)$$

dır. Burada m , atomik kütle ve $\varphi(r, t)$, atomun ani potansiyel enerjisidir. Bu potansiyel enerji atomun kristal içindeki diğer atomlarla etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Yarı-klasik yaklaşım harmonik yaklaşımla sınırlandırılmıştır. Bu durum $\varphi(r, t)$ da potansiyel enerjisinin Taylor serisine açılımında dördüncü kuvvetler ihmal edilmiştir. Hooke kanununa göre atom üzerine etkiyen kuvvet denge konumundaki yer değiştirmesiyle doğru orantılı olacaktır. Ayrıca yarı-klasik yaklaşım, kuantum mekaniğinin kullandığı örgü titreşimlerinin kuantize olması postülasını da kullanır.

2.4.5. Kristal Titreşimlerinin Normal Modları

Kristal içindeki atomların titreşim modları boyuna ve enine olmak üzere iki türdür. Boyuna mod durumunda atomların denge konumlarından yer değiştirmeleri dalganın yönüyle paralelken, enine mod durumunda dikey yönündedir.

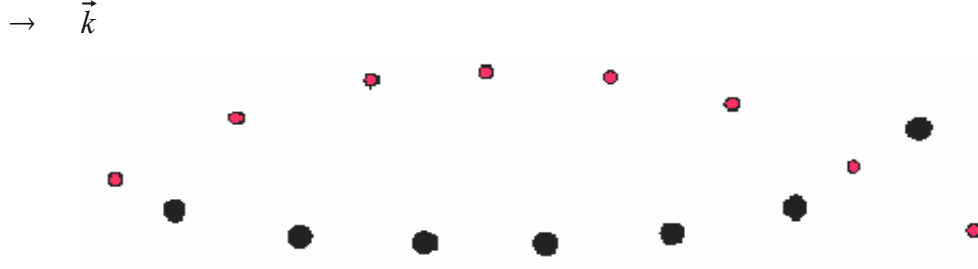


Şekil 2.20. Boyuna akustik mod.



Şekil 2.21. Enine akustik mod.

Birim hücrede tek atom olması durumunda fonon dispersiyon eğrileri sadece akustik dallarla tanımlanır. Ancak birim hücrede birden fazla atom varsa ek olarak optik dallar görünür. Akustik ve optik dallar arasındaki fark birim hücredeki atomların daha fazla titreşim seçeneklerine sahip olmasından kaynaklanır. Örneğin iki atomlu hücrede bulunan A ve B atomları aynı fazda hareket edebilirler (akustik dal) veya zıt fazda hareket edebilirler (optik dal).



Şekil 2.22. İki atomlu zincir için enine optik mod.



Şekil 2.23. İki atomlu zincir için enine akustik mod.

Genellikle birim hücrede N atom varsa 3 tane akustik dal (birisi boyuna ve ikisi enine) ve $3N-3$ tane optik dal ($N-1$ tane boyuna ve $2N-2$ tane enine) bulunur.

2.4.6. Akustik Fononlar

M kütleli özdeş atomların a uzunluğundaki aralıklarla birbirlerine Hooke kanununda olduğu gibi yaylarla bağlanıp lineer bir zincir oluşturduğunu düşünelim. Sadelik için atomların yerdeğıştirmelerinin zincire paralel olduğunu farzedelim.

$U_n = n$, $U_{n-1} = n-1$ ve $U_{n+1} = n+1$. atomun denge konumundan yerdeğıştirmesi ise n . Atoma etkiyen kuvvet kendisinin ve en yakın komşu atomlarının yerdeğıştirmesiyle

$$F_n = \beta(U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}) \quad (2.21)$$

verilir. Hareket denklemi;

$$M \frac{\partial^2 U_n}{\partial t^2} = \beta(U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}) \quad (2.22)$$

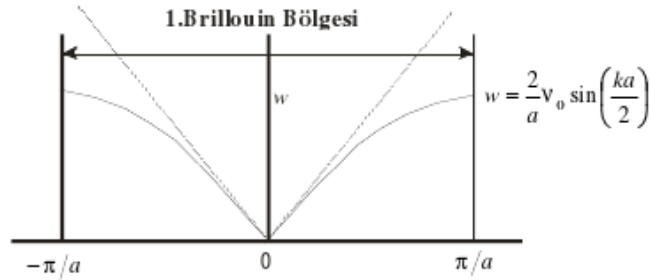
şeklindedir. Burada β yay sabitidir. Eşitlik 2.22' nin çözümü için;

$$U_n = U_{n0} \exp[i(kna \mp \omega t)] \quad (2.23)$$

şeklinde ilerleyen bir dalga çözümü önerilir. Burada $U_n = U_{n0}$ olarak alınır. Eğer dalga çözümü hareket denkleminde yerine yazılırsa tek atomlu lineer bir zincirin

$$\omega = \pm \sqrt{\frac{4\beta}{M}} \sin \frac{ka}{2} \quad (2.24)$$

şeklinde fonon dispersiyon bağıntısı bulunur. Eş. 2.24'den elde edilen dispersiyon eğrisi Şekil 2.24'te verilmiştir.



Şekil 2.24. Akustik fonon dispersiyon eğrisi.

Dispersiyon eğrisinin önemli özelliğinden birisi periyodik bir fonksiyon oluşudur. a uzunluklu birim hücre için tekrarlama periyodu $\frac{2\pi}{a}$ uzunluğuna eşittir. Bu ters örgüde birim hücre uzunluğuna eşittir. Bu yüzden $-\frac{\pi}{a} \leq \vec{k} \leq \frac{\pi}{a}$ arasında uzayan dalga vektörleri yararlı bilgiler içerir. Dalga vektörlerinin bu sıralamasına birinci Brillouin bölgesi denir.

Brillouin bölge sınırlarında zincirin en yakın komşu atomları zıt yönde titreşirler ve dalga duran dalga haline gelirler (Şekil 2.25).

→ \vec{k}



Şekil 2.25. Duran dalgalar.

\vec{k} sifira yaklaşırken (uzun dalga boyu limiti) $\sin(x) \rightarrow x$ olur. Bu durumda

$$\omega = \sqrt{\frac{4\beta}{M}} \frac{ka}{2} = v_0 \vec{k} \quad (2.25)$$

olur. Burada v_0 faz hızıdır ve kristal içindeki sesin hızına eşittir. Küçük \vec{k} limitinde fonon frekansları sifira yaklaşır ve bunlar akustik fononlar olarak adlandırılır. Uzun dalga boyu akustik fonon titreşimleri ise Şekil 2.26'da gösterilmiştir.

→ \vec{k}



Şekil 2.26. Uzun dalga boyu akustik fonon titreşimleri.

2.4.7. Optik Fononlar

İlkel hücresi iki atomlu baza sahip olan bir örgü ele alalım. Bu atomlar iki çeşit olsun. Dolayısıyla m ve M kütlelerinin yerdeğıştirmeleri için iki çözüm yazılması gerekir.

Hareket denklemleri:

$$m \frac{\partial^2 U_{2n}}{\partial t^2} = \beta (U_{2n+1} - 2U_{2n} + U_{2n-1}) \quad (2.26)$$

$$M \frac{\partial^2 U_{2n-1}}{\partial t^2} = \beta (U_{2n+2} - 2U_{2n+1} + U_{2n}) \quad (2.27)$$

şeklinde. Eş. 2.27 ve Eş. 2.28' in çözümleri;

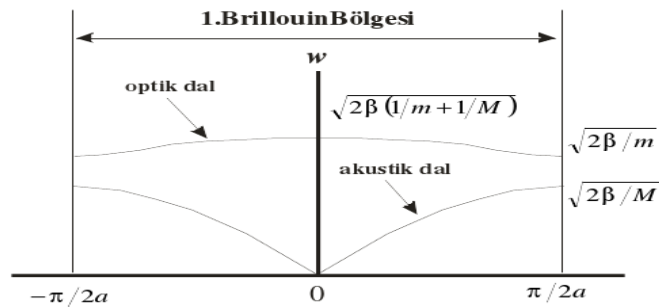
$$U_{2n} = A \exp[i(2nka \pm \omega t)] \quad (2.28)$$

$$U_{2n+1} = B \exp[i(2(n+1)ka \pm \omega t)] \quad (2.29)$$

şekilde farzedilir. Burada A ve B sırasıyla m ve M kütleli atomların titreşimlerinin büyüklükleridir. Diatomik durumda dispersiyon bağıntısının

$$\omega^2 = \beta \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \beta \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4\sin^2 ka}{Mm}} \quad (2.30)$$

şeklinde iki çözümü vardır. Bu çözümler Şekil 2.27'de çizilmiştir.



Şekil 2.27. İki atomlu bir zincir için fonon dispersiyon eğrisi.

Yayılan dalgaının izinli frekansları, optik fonon olarak bilinen en üstteki dal ve akustik fonon olarak bilinen en düşük dal olmak üzere ayrılırlar. Burada iki dal arasında yayınının olamayacağı bir frekans bandı vardır. Bu yasak bandın genişliği

kütleler arasındaki farka bağlıdır. Eğer iki kütle eşitse iki dal $\frac{\pi}{2a}$ da birleşir. Başka bir deyişle dejenere olur. Birinci Brillouin bölgesinde $\vec{k} = -\frac{\pi}{a}$ an, $\vec{k} = \frac{\pi}{a}$ ya doğru uzanır. Burada a , örgü sabitidir. Akustik dal tek atomik örgü için benzerdir. Fakat optik dal farklı dalga hareketi formu gösterir.

Optik dalda (uzun dalga boyu limiti), birim hücre içindeki iki atom birbirlerine göre zıt yönde hareket eder ve hafif kütleli atom daha büyük genlikle hareket eder. Akustik dalda (uzun dalga boyu limitinde) her iki atomun yer değiştirmeleri aynı büyüklükte, yönde ve fazdadır. Bu anlatım akustik ve optik dallar arasındaki farkı açıklar.

2.5. LİNEER TEPKİ VE ÜÇ BOYUTTA ÖRGÜ DİNAMIĞI

Fonon dispersiyon bağıntıları, denge konumundaki atomların klasik hareket denkleminin çözülmesiyle bulunur. Birim hücresinde n atom bulunan, N tane hücrenin üç boyutlu bir kristali oluşturduğu göz önüne alınırsa, kristal içindeki i . atomun konumu

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_L + \vec{\tau}_i \quad i=1,2,3,\dots,n \quad (2.31)$$

olarak verilir. Her bir birim hücre, \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 olmak üzere baz vektörleri cinsinden lineer bağımsız vektörler olarak tanımlanır. $l=(0,0,0)$ orjin olmak üzere, örgü vektörü \vec{R}_L , ($\{\vec{a}_l\}$ baz vektörleri cinsinden)

$$\vec{R}_L = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad L \equiv \{n_1, n_2, n_3\} \quad (2.32)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada n_l 'ler tamsayı ve birim hücre içindeki i . atomun konumu ise;

$$\tau_i = x_1^i \vec{a}_1 + x_2^i \vec{a}_2 + x_3^i \vec{a}_3 \quad 0 \leq x_l^i < 1 \quad (2.33)$$

dir. Harmonik yaklaşımda, denge konumundan itibaren küçük yer değiştirmeler hesaba katılır. Bu yüzden kristalin toplam etkin potansiyel enerjisi, yer değiştirmelerin bir fonksiyonu olarak yazılabilir. Yerdeğiştirme;

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_{L,i} + u_i(\vec{R}_L) \quad (2.34)$$

şeklinde verilir. Kristalin toplam etkin potansiyel enerjisi Taylor serisine açılıp 2. dereceye kadar olan terimler dikkate alınırsa

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{L,L'} \sum_{i,j} \vec{u}_i(\vec{R}_L) C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}_L') \vec{u}_j(\vec{R}_L') + \sigma(u^3) \quad (2.35)$$

elde edilir. Burada $C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_L')$ kat sayılarına atomlar arası kuvvet sabitleri denir.

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_L') = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}_L)} \right|_0 \quad (2.36.a)$$

ve

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_L') = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}_L) \partial u_{\beta j}(\vec{R}_L')} \right|_0 \quad (2.36.b)$$

eşitliği ile verilir. Eş. 2.36.b'deki ikinci turev denge konumunda hesaplanmaktadır. Eş. 2.35'in $\partial u_{\alpha i}(\vec{R}_L)$ 'ye göre turevi, \vec{R}_i' konumundaki bir atomun üzerine etkileyen kuvvete eşittir.

$$\vec{F}'_i(\vec{R}) = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial u_i(\vec{R})} = - \sum_{R',j} C_{i,j}(\vec{R}, \vec{R}') u_j(\vec{R}') + \sigma(u^2) \quad (2.37)$$

Eş. 2.36.b ile verilen atomik kuvvet sabitleri bağımsız nicelikler olmadığı gibi, kristalin simetri özelliklerinden dolayı birbirleriyle ilişki içindedir. Özellikle kristalin öteleme simetrisine sahip olması nedeniyle kuvvet sabitleri sadece $\vec{R}-\vec{R}'$ farkına bağlıdır. Bu ilişki,

$$\sum_{R,j} C_{i,j}(\vec{R},\vec{R}')=0 \quad (2.38)$$

şeklinde verilir. Son eşitlik kristalin öteleme simetrisi altında potansiyel enerjisinin değişmeyeceğini ifade eder. Eş. 2.37'ye göre klasik hareket denklemi,

$$M_i u(\vec{R}) = - \sum_{R,j} C_{i,j}(\vec{R},\vec{R}') u_j(\vec{R}') \quad (2.39)$$

şeklindedir. Eş. 2.39'un çözümü

$$u_i(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_i e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}-i\omega t} \quad (2.40)$$

formunda yazılabilir ve \vec{q} 'nun izinli değerleri Born-Von Karman periyodik sınır şartlarına göre seçilir. Eş. 2.39'da, Eş. 2.40 kullanılırsa

$$\omega^2 u_i = - \sum_{R',j} \tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) u_j \quad (2.41)$$

sonucu elde edilir. Burada farklı bir Fourier transformu tanımlanabilir:

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_R C_{i,j}(\vec{R}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} \quad (2.42)$$

$3n \times 3n$ boyutunda olan $\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$ matrisine, kristalin dinamik matrisi denir. Bu matris aynı zamanda

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = (\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})^*)^T \quad (2.43)$$

$$\tilde{D}_{i,j}(-\vec{q}) = \tilde{D}_{i,j}(\vec{q})^* \quad (2.44)$$

hermitik özellik gösterir [15].

Eş. 2.41'in özdeğer problemi Brillouin bölgesinde her bir \vec{q} noktasındaki ω^2 için, $3n$ çözüme sahiptir ve $\omega_m^2(\vec{q})$ ile gösterilir. Burada $m=1,2,\dots,n$ 'dir ve $\omega^2(\vec{q})$ fonksiyonunun dalları olarak ifade edilir. $\omega = \omega_m^2(\vec{q})$ eşitliği dağılım (dispersiyon) bağıntısı olarak bilinir. $\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$ matrisinin hermitik olması nedeniyle $u_{i,\vec{q}}^2$, özvektörleri ortanormallik ve kapalılık bağıntılarını,

$$\sum_i (u_{i,\vec{q}}^m)^* \cdot u_{i,\vec{q}}^{m'} = \delta_{mm'} \quad (2.45)$$

$$\sum_m (u_{\alpha i,\vec{q}}^m)^* \cdot u_{\alpha' j,\vec{q}}^m = \delta_{ij} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (2.46)$$

sağlayacak olanlardan seçilirler.

2.5.1. Lineer Tepki ve Örgü Dinamiği

Harmonik kuvvet sabitleri, kristallerin statik, lineer ve elektronik tepkisiyle belirlenmiştir [21,22]. Dolayısıyla, adyabatik yaklaşımda örgü bozukluğu, elektron üzerine etkileyen statik bir pertürbasyon olarak görülebilir. Bu Hellmann-Feynman teoreminin [23] basit bir uygulamasıdır. Amaç, bir dış statik pertürbasyonun uygulaması üzerinde elektron yoğunluğunun lineer değişimi, pertürbasyonda ikinci dereceden değişimini göstermesi içindir [24].

Bir kristal yapı içerisinde elektron üzerine etkiyen bir dış potansiyel ($V_{\vec{\lambda}}$), $\vec{\lambda} \equiv \{\lambda_i\}$ parametrelerinin sürekli bir fonksiyonu olarak düşünülürse, Hellmann-Feynman teoremi, $\vec{\lambda}$ dış parametrelerinin bir fonksiyonu olarak kuvveti, $V_{\vec{\lambda}}$ 'nın türevinin temel durum beklenen değeriyle verilmesini ifade eder;

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int n_{\vec{\lambda}}(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} \quad (2.47)$$

Burada $\varepsilon_{\vec{\lambda}}$ elektron temel durum enerjisi, $n_{\vec{\lambda}}$ ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Toplam enerjideki değişimler Eş. 2.47'den elde edilir. Bu denklemi Taylor serisine açtığımızda, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int \left(n_0(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} + \sum_j \frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_0(\vec{r}) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) d\vec{r} + \sigma(\lambda^2) \quad (2.48)$$

Yukarıdaki denklemdeki türevlerin hepsi $\vec{\lambda}=0$ 'da hesaplanarak, integralinin alınması sonucunda aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\vec{\lambda}} &= \varepsilon_0 + \sum_i \lambda_i \int n_0(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left(\frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.49)$$

Kullandığımız $\vec{\lambda}$ parametreleri, $u_{\alpha i}(\vec{R})$ şeklinde gösterilen iyon yer değiştirmelerini ifade eder. Böylece $\varepsilon_{\vec{\lambda}}$ enerjisinin ikinci dereceden türevi, kuvvet sabitleri matrisi ile ilişkilidir ve bu ilişki aşağıdaki şekilde verilebilir:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i} \partial u_{\beta j}(\vec{R}^l)} = C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R} - \vec{R}^l) = C_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(\vec{R} - \vec{R}^l) + C_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(\vec{R} - \vec{R}^l) \quad (2.50)$$

Buradaki ilk terim, kuvvet sabitlerine olan iyonik katkıdır ve sistemin toplam enerjisinin iyon-iyon katkısının ikinci türevine

$$C_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(\vec{R}-\vec{R}') = \frac{\partial^2 \mathcal{E}_{iyon-iyon}}{\partial u_{\alpha i} \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \quad (2.51)$$

eşittir. Burada, son yazdığımız denklemdeki $\mathcal{E}_{iyon-iyon}$ terimi:

$$\mathcal{E}_{iyon-iyon} = \sum_{i,j} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R} + \tau_i + \vec{R}' - \tau_j|} \quad (2.52)$$

şeklinde verilir. Denklemdeki eZ_i hücre içindeki i . iyonun valans yüküdür. Sonlu sistemler için $\mathcal{E}_{iyon-iyon}$ teriminin değerlendirilmesi problem oluşturmaz. Buna karşın sonsuz bir kristal için Eş. 2.52'in toplamı yakınsamaz. Benzer durumlar elektron-iyon ve elektron-elektron etkileşme terimlerinde de vardır. Ancak kristalin yük nötrlüğü nedeniyle bu gibi problemler göz ardı edilmektedir. Tekil olmayan $\mathcal{E}_{iyon-iyon}$ ifadesi Ewald yöntemiyle değerlendirilir. Kuvvet sabitlerine elektronik katkı,

$$C_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(\vec{R}-\vec{R}') = \int \left(\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R})} \frac{\partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\beta j}(\vec{R}')} + n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \right) d\vec{r} \quad (2.53)$$

şeklinde verilir. Burada $V_{iyon}(\vec{r})$ elektronlar üzerine etkiyen iyonik potansiyeldir.

$$V_{iyon}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, i} v_i(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_i) \quad (2.54)$$

Eş.2.53'deki $\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R})}$; \vec{R} 'deki birim hücre içinde bulunan i . iyonun

α - yönündeki yer değiştirmesine olan elektron-yoğunluk tepkisidir. Kuvvet sabitlerinin matrisi ters uzayda;

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}(\vec{q}) \quad (2.55)$$

olarak verilir. Bu eşitlikteki N kristal içindeki birim hücrelerin sayısıdır. İyonik katkı için verilen

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(\vec{q}) &= \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G}, \vec{q}+\vec{G} \neq 0} \frac{e^{-(\vec{q}+\vec{G})^2/4\eta}}{(\vec{q}+\vec{G})^2} Z_i Z_j e^{i(\vec{q}+\vec{G})(\tau_i-\tau_j)} (q_\alpha - G_\alpha)(q_\beta - G_\beta) \\ &\frac{-2\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{e^{-\vec{G}^2/4\eta}}{\vec{G}^2} \left[Z_i \sum_l Z_l e^{i\vec{G} \cdot (\tau_i - \tau_l)} G_\alpha G_\beta \right] \delta_{ij} \end{aligned} \quad (2.56)$$

eşitliğinde η , Ewald enerjisinde gerçek uzay teriminin ihmal edilmesine izin vermek için yeterince büyük seçilen bir parametredir. $\tilde{C}(\vec{q})$ 'ya elektronik katkı,

$$\tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(\vec{q}) = \int \left(\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}}} \right)^* \left(\frac{\partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\beta j \vec{q}}} \right) d\vec{r} + \delta_{ij} \int \left(n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}=0} \partial u_{\beta j \vec{q}=0}} \right) d\vec{r} \quad (2.57)$$

ifadesi ile verilir. Burada $\partial V_{iyon}(\vec{r})/\partial u_{\alpha i \vec{q}}$ terimi dış iyonik potansiyelin, örgü bozulmasına göre lineer değişimidir.

$$u_{\alpha i}(\vec{R}) = u_{\alpha i \vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad (2.58)$$

olmak üzere; $\partial n/\partial u_{\alpha i \vec{q}}$ ifadesi, elektron yoğunluğunun değişimini tanımlar. Eş. 2.57 örgü bozulmalarına karşı elektron yoğunluğunun tepkisini gösterir ve kristalin harmonik kuvvet sabitlerini hesaplamayı sağlar. Fonon frekansları dinamik matrisin köşegenleştirilmesiyle

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{\tilde{C}_{i,j}(\vec{q})}{\sqrt{M_i M_j}} \quad (2.59)$$

elde edilir. Burada M iyonik kütledir.

2.6. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (YFT)

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin temelleri 1960’larda çok elektronlu sistemlerin temel durum özelliklerini açıklamak için yararlı bir metod olarak ortaya atılmıştır. Bu metod, Hohanberg-Kohn teoremi [25] ve onun devamı olarak ta Kohn-Sham teoremi [26] temellerinde kurulmuştur [27]. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların taban durum özelliklerini tanımlamak için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin başarısı, sadece bulk materyallerde değil, proteinler ve karbon nano tüpler gibi kompleks materyallere de uygulanmasıdır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi’nin ana önerisi, çok parçacık dalga fonksiyonu tanımlanmaksızın, yoğunlukların yardımı ile fermiyonların etkileştiği bir sistemi tanımlamaktadır. Bir dış potansiyelden elektron yoğunluğunu değerlendiren bir metod tanımlamak istendiğinde, sistemin Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Çok elektronlu sistemlerin serbestlik derecesi büyük olacağından bu denklemin çözümü oldukça karmaşık olacaktır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Schrödinger denkleminin çözümü dışında, taban durum özelliklerini açıklamak için de oldukça iyi bir teorik çerçevedir. Bu kesimde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin esas aldığı temel teoremler, elektronik enerji fonksiyonu ve çok parçacık probleminden bahsedeceğiz [28].

2.6.1. Çok Cisim Problemi

Çok-cisim problemini açıklamak için, uzaysal ve zamansal olarak değişimi zayıf olan ve çeşitli kuvvetlerin alanında hareket eden sert bir küre ele alalım. Ancak bu alanların kürenin hareketine bağlı olmadığını da göz önünde bulunduralım. Eğer uzayın her noktasında kürenin üzerindeki kuvvet bilinirse, Newton kanunlarıyla kürenin yörüngesi kolaylıkla hesaplanabilir. Bu durum dış alanda hareket eden, bir parçacığın durumuna benzerdir. Değişim kürenin konumuna ve hızına bağlı olmadığı sürece ortaya konulan problemin çözümü kolaydır. Daha sonra bu probleme ikinci bir sert küre eklendiğini ve ayrıca yay aracılığıyla birinci küreye birleştiğini düşünelim. Yay doğal uzunluğundayken küreler arasında bir kuvvet olmayacaktır. Fakat genellikle yay gerilme ve sıkışma hareketleri yapacağından birinci küre, ikinci

küreye bir kuvvet uygular ve bu durumun terside söz konusu olur. Kürelerin hareketi hala Newton' un klasik hareket kanunlarıyla tanımlanabilir. Fakat birinci kürenin hareketi, ikinci kürenin hareketiyle oldukça yakından ilişkilidir. Bu durumda kürelerin yörüngeleri bağımsız olarak çözülemez. Eğer pek çok küre probleme dahil edilirse, problemin çözümü çok zorlaşır. Kürelerin hareketleri yine Newton kanunlarına bağlıdır. Fakat bağlanmalar nedeniyle bu kanunların sayısının hızla artması denklemlerin çözümünü güçleştirmektedir. Bu ifade çok cisim probleminin temelini oluşturur.

Eğer kürelerin birbirlerine yaylarla bağlı olmadığını düşünürsek bu durumda; küreler birbirleriyle çarpışana kadar tek bir parçacık olarak hareket edeceklerdir. Bu düşünce tarzı problemi tekrar kolay hale getirir ve artık her bir kürenin yörüngesini açıklamak için tek parçacık teorisi kullanabilir. Küreler birbirlerine uzaklarsa önemli bir etkileşme içinde olmazlar. Fakat birbirlerine yaklaşırlarsa biri diğerine kuvvet uygular. Sınırlamalarda, yaklaşma oranı oldukça küçükse bu durum tek parçacık durumuna indirgenir aksi durumda ise durum çok cisim probleminin doğru bir halidir. Tek-parçacık yaklaşımı, verilen çok-cisim problemi için parçacıklar arası kuvvetin oranına büyük ölçüde bağlıdır.

Katı içindeki elektronlar, kristal yapısını oluşturan iyon kollarıyla ve birbirleriyle güçlü bir etkileşim içindedir. Ancak iyonların, aslında elektronların hareketinin zamanına göre hareket etmediği düşünülürse, elektron-iyon kolları etkileşimi sürekli bir çok-cisim problemi değildir. Başka bir ifadeyle elektronların hareket denklemi, elektrostatik etkileşimlerle oldukça sıkı bağlıdır. Elektrostatik etkileşmelerin uzun erişimli doğası tek-parçacık açıklaması için iyi bir yaklaşım değildir. Yine de katı içindeki elektronik yapıyı açıklamak için en başarılı metod, tek parçacık davranışının yaklaşımı üzerine kurulmuştur.

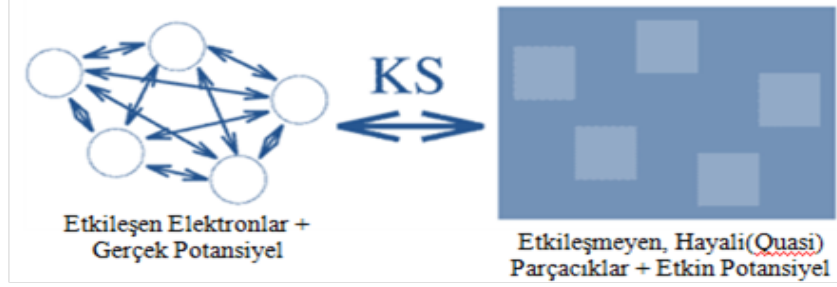
2.6.2. Kohn-Sham (K-S) denklemleri

Gerek Hartree-Fock gerekse Born-Oppenheimer yaklaşımlarının her ikisi de değişim ilkesine bağlıdır. 1964 yılında Hohenberg ve Kohn [25], çok-elektron dalga fonksiyonu problemini çözmek için değişim yaklaşımı içinde, temel bir değişken almayı önerdiler ve değişken olarak da elektron yoğunluğunu kullandılar. Bunun anlamı; sistemin temel durumunun toplam enerjisiyi minimize eden elektron yoğunluk dağılımıyla tanımlanabilmesiydi. Ayrıca sistemin tüm diğer temel durum özelliklerini (örgü sabiti, kohesiv enerji v.b) temel durum elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gösterdiler. Bu durumda temel durum elektron yoğunluğu bilinirse, diğer tüm temel durum özellikleri hesaplanabilir.

1965 yılında, Kohn ve Sham [26] değişimsel yaklaşıma basit bir form vererek Hamiltoniyen denklemini yeniden yazdılar. Kohn-Sham denklemi denilen bu denklem zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin benzer bir formudur. Aradaki fark elektronların potansiyeli, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmesidir. Elektron-iyon etkileşmesinden gelen katkı eklenir ve elektron-elektron etkileşme potansiyeli başlıca 2 parçaya ayrılır. Hartree potansiyeli ve değiş-tokuş bağlanma korelasyon potansiyelidir. Değiş-tokuş bağlanma korelasyon potansiyelinin formu genellikle bilinmez. Yıllardır Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi katının bulk formunda ve yüzeyara yüzey formunda temel durum özelliklerini ortaya çıkarmak için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak bu yaklaşım, sistemin uyarılmış durumlarını açıklamada başarılı değildir.

Elektronların etkileştiği bir sistemde çok-cisimli dalga fonksiyonunun hesaplanması elektronların sayılarının az olduğunda tanımlanabilir [29]. Çok-cisim dalga fonksiyonlarını hesaplamak oldukça zordur. Ancak bu zorluğu aşmanın bir yolu, tanımlanan nicelikleri elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazmaktır. YFT içinde genellikle Kohn-Sham [26] denklemleri kullanılır. Bu denklemler etkin bir potansiyel içinde hareket eden bağımsız parçacıkları açıklar. Bu şekilde YFT, Kohn-Sham elektronları denilen etkileşmeyen hayali bir sistem üzerinde etkileşen gerçek bir sistemin açıklanmasını sağlayan Kohn-Sham denklemlerini hesaba katar.

Elektron-elektron etkileşmesinin (Coulomb potansiyeli) bilinmesi nedeniyle çok-elektronlu kuantum mekaniksel sistemin Hamiltoniyen operatörü, elektronların hareketiyle tanımlanan $V_{ext}(r)$ dış potansiyeliyle açıklanır. Bu durum Şekil 2.28'de gösterilmiştir.



Şekil 2.28. Kohn-Sham denklemleri ile Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin ana düşüncesi.

Problemin en temel yaklaşımı, benzer taban durum yoğunlukları ile etkileşmesiz bir sistem olarak çok parçacık probleminin ana hatlarını Kohn-Sham denklemleriyle ortaya çıkartmak olası görünmektedir. Bu anlayışla, Schrödinger denklemi yeniden yazılabilmekte ve Kohn-Sham denklemi diye bilinen tek parçacık denklemi elde edilebilmektedir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisini kuran Hohenberg ve Kohn teoremi [25], temel durum elektron yoğunluğu $n(r)$ ve $V_{ext}(r)$ arasındaki ilişkiyi açıklar.

Born-Oppenheimer yaklaşımında [30], bir dış potansiyelde etkileşen elektronlar sisteminin temel durum özellikleri Schrödinger denklemiyle aşağıdaki gibi verilir.

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi \quad (2.60)$$

$$\left[\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad (2.61)$$

Burada, \vec{r}_i parçacıkların koordinatlarını ve spinlerini belirtir. Temel durumda sistemin herhangi bir fiziksel özelliği, elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak

$$E[n] = \min \left(F[n] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \right) \quad (2.62)$$

yazılabilir. Burada $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$ toplam elektron sayısıdır ve değeri sabittir.

$F[n]$, $V_{ext}(\vec{r})$ potansiyelinden bağımsız genel bir fonksiyondur. $n(\vec{r})$ yoğunluklu etkileşmeyen elektron sisteminin kinetik enerjisi olarak tanımlanan $T_0[n]$ terimi cinsinden $F[n]$ ifade edilecek olursa

$$F[n] = T_0[n] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n] \quad (2.63)$$

yazılabilir. Burada $E_{xc}[n]$ 'ne değiş-tokuş bağlanma enerjisi denir. Tek parçacık öz-uyum denkleminin bir seti, $E[n]$ toplam temel durum enerjisinin değişikliğinden elde edilebilir [25].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{SCF}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.64)$$

Burada V_{SCF} , öz-uyum (SCF) yoğunluk fonksiyon potansiyelidir. İyonların dış potansiyeli içinde hareket eden elektronların bir sistemi için

$$V_{SCF}(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.65)$$

şeklinde verilir. Eşitlikteki $n(\vec{r})$ ve $v_{xc}(\vec{r})$ nin açık ifadeleri

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(n)}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.66)$$

olarak verilir. Eşitlik 2.64, 2.65 ve 2.66 Kohn-Sham öz-uyum denklemleri olarak bilinir.

Genel olarak Kohn-Sham (K-S) denklemleri etkileşmeyen parçacıkların sistemini tanımlar. Bu sistem K-S denklemlerinin kolay çözümlü olmasını sağlar. Ancak K-S elektronlarının etkin bir potansiyelde hareket etmeleri nedeniyle, çok-cisim korelasyon etkileri K-S denklemlerinde tanımlanır. Dolayısıyla K-S denklemleri, çok-elektron sisteminin tam olarak açıklanmasına imkan verir.

2.6.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bir sistem içerisindeki elektronların oluşturduğu çok parçacık sisteminin Schrödinger denklemini çözmek için çeşitli yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Born-Oppenheimer [30] yaklaşımı bir veya iki elektronlu sistemlerden daha karmaşık yapılara sahip olan sistemlerin Schrödinger denklemini çözmeye çalışan yaklaşımlardan biridir. Bu yaklaşımda ana düşünce, çekirdeğin kütlesinin elektronun kütlesinden daha fazla olması nedeniyle çekirdekleri sabit, çakılı parçacıklar olarak kabul etmesi temeline dayanmaktadır. Elektronlar, çekirdeğin konumundaki değişimlerden ani olarak etkilenirler. Bir moleküler sistem için tam Hamiltoniyen denklemi aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$H = T^{elek}(r) + T^{çekirdek}(R) + V^{çekirdek-elek}(R, r) + V^{elek}(r) + V^{çekirdek}(R) \quad (2.67)$$

Burada ilk iki terim sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri, üçüncü terim çekirdek-elektron etkileşme potansiyeli, dördüncü terim elektron-elektron etkileşme potansiyeli ve son terim ise çekirdek-çekirdek etkileşme potansiyelidir. Ancak elektronik Hamiltoniyen için ise,

$$\begin{aligned}
H^{elek} = & -\frac{1}{2} \sum_i^{elek} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \\
& - \sum_i^{elek} \sum_j^{cek} \left(\frac{Z_j}{|R_j - r_j|} \right) + \sum_i^{elek} \sum_{j\pi i}^{elek} \left(\frac{Z_j}{|r_j - r_j|} \right) + \sum_i^{cek} \sum_{j\pi i}^{cek} \left(\frac{Z_j Z_i}{|R_i - R_j|} \right)
\end{aligned} \tag{2.68}$$

eşitliği kullanılır. Burada, çekirdekler sabit parçacıklar olması nedeniyle, çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilir. Sabitlenmiş çekirdeğin alanındaki elektronların hareketini açıklamak için, Schrödinger denkleminde kullanılan Hamiltoniyen aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$H^{elek} \psi^{elek}(r, R) = E^{eff}(R) \psi^{elek}(r, R) \tag{2.69}$$

Elektronik dalga fonksiyonu için bu denklemin çözümü etkin nükleer potansiyel fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi üretilecektir.

$$H^{cek} = T^{cek}(R) + E^{eff}(R) \tag{2.70}$$

E^{eff} etkin nükleer Hamiltoniyen için potansiyel olarak kullanılır. Bu Hamiltoniyen, çekirdeğin titreşimsel, dönme ve ötelenme durumlarını açıklayan çekirdek hareketleri için kullanılır.

2.6.4. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı

Katı içindeki elektronların tamamıyla kuantum mekaniksel davranışını açıklamak için, sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplamak kural gereğidir. Prensip olarak bu, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde elde edilebilir. Fakat pratikte potansiyel, katı içindeki diğer elektronların davranışlarıyla belirlenir. Gerçekte birbirlerine yakın elektronlar, uzak olan elektronlardan daha güçlü etkileşmeler içindedir. Tüm elektronların Schrödinger denklemini çözebilmek için aynı anda 10^{23} civarında diferansiyel denklemi çözmek gerekir. Günümüzde bu tür hesaplamalar bilgisayarların kapasitesinden oldukça yüksektir fakat gelecekte bu

problem çözülebilir görünmektedir.

Problemi çözmek için ilk adım Hartree [31] tarafından atılmıştır. Hartree çok-cisim dalga fonksiyonlarının formu hakkında bir varsayım yaparak çok-cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir seti olarak üretmiştir. Homojen, değişmeyen bir sistem içinde, bu dalga fonksiyonları basit düzlem dalgalar olarak alınabilir. Bu varsayımın yapılmasıyla değişim ilkelerini kullanmak mümkün olmaktadır. Toplam enerjiyi minimize eden parametreler aynı zamanda sistemin taban durum özelliklerini oldukça doğru bir şekilde açıklayan parametre değerlerinin bir setidir.

Hartree değişim metodunu kullanarak, çok-elektronlu sistemin Hamiltoniyen denklemini ifade etti. N-elektronlu sistem için, N tane denklem vardır. N tek-elektron dalga fonksiyonlarının her biri, çarpım şeklinde çok-elektron dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu denklemler zamandan bağımsız Schrödinger denklemine oldukça benzer. Diğer elektronların hareketi sistemin elektron dağılımının zaman ortalamasına yakından bağlıdır. Bu önemli faktör herbir elektronu tek parçacık olarak ayırmaya imkan verir. Dolayısıyla Hartree yaklaşımı, kristal içindeki elektronlar için yaklaşık olarak tek-parçacık dalga fonksiyonlarını hesaplamamıza izin verir ve böylece diğer ilgili özellikler de hesaplanabilir. Fakat Hartree yaklaşımı; nötral homojen bir sistemde, katı içindeki elektronları tutan bağlanma enerjileri olmayacağını ifade ettiğinden iyi sonuçlar vermez. Aynı zamanda bu ifade elektronları katılardan koparmak için, onlara sonlu bir enerji verilmesi gerektiğini ispat eden deneysel bulgularla ters düşer [31].

Pauli dışarlama ilkesine göre, uzayın aynı noktasında aynı kuantum sayılarına sahip iki fermiyon bulunamaz. Bu ilke açıkça, aynı kuantum setlerine sahip özdeş fermiyon çiftleri arasındaki etkin itmeyi ifade eder. Matematiksel olarak Pauli dışarlama ilkesi, parçacık çiftlerinin değiş-tokuşu sırasında antisimetrik olan dalga fonksiyonlarını sağlamak için kullanılır. Fermiyonların değiş-tokuş işlemi sırasında sadece işaretleri değişir. Hartree dalga fonksiyonları antisimetrikten ziyade simetrik bir özelliktedir. Yani Hartree yaklaşımı, Pauli dışarlama ilkesini ihmal eder.

Hartree-Fock yaklaşımı ise antisimetrik dalga fonksiyonlarını kullanarak tek-elektron dalga fonksiyonlarından, çok-elektron dalga fonksiyonunu Hartree teorisinden daha iyi ifade etti. Bu yaklaşımda dalga fonksiyonu, Hartree dalga fonksiyonundan daha karmaşıktır. Fakat bu fonksiyon Slater determinantı ile tanımlanabilir. Bu önerinin başlamasıyla değişim ilkesi boyunca sistem için, Hamiltoniyen denklemini açıklamak tekrar mümkün hale geldi. Burada bir elektronla, ortalama elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşmesini tanımlayan Hartree potansiyeli vardır. Elektronlara etki eden bu potansiyele değiş-tokuş potansiyeli adı verilir. Antisimetrik dalga fonksiyonu kullanan değiş-tokuş potansiyeli doğrudan Pauli dışarlama ilkesiyle ilgilidir ve bu potansiyel yüksüz bir homojen sistemdeki elektronların bağlanma enerjilerine katkıda bulunur. Böylece Hartree teorisinin başlıca yetersizliği düzeltilmiş olur. Fakat Hartree-Fock teorisi fiziğin bazı dallarının ihmal edildiği basit durumlarda Hartree teorisinden daha kötü sonuçlar verir. Bir yere kadar değiş-tokuş etkisi ihmal edilirse o zaman Hartree teorisini kullanmak daha uygun sonuçlar verir. Yukarıdaki iki metod katı içindeki elektronların çok-cisim problemini çözmede başarılı olmasalar da iki önemli fiziksel işlemi (değiş-tokuş ve korelasyon) açıkladılar.

Hartree-Fock yaklaşımı aynı zamanda, öz uyum alanı metodu (SCF), (self consistent field) olarak bilinir [31]. Bu yaklaşım kısaca özetlenirse;

1. Sistem içindeki tüm elektronlar, yaklaşık orbitallerin bir setiyle tanımlanır.
2. Bir elektron seçilir ve potansiyel diğer elektronların dağılımının sabit olarak alınmasıyla hesaplanır.
3. Schrödinger denklemi bu potansiyel için çözülür ki bu onun için yeni bir orbital verir.
4. İşlem sistem içindeki diğer tüm elektronlar için tekrarlanır. Burada potansiyel kaynağı olarak sabitlenmiş orbitaller içindeki elektronların hareketi kullanılır.
5. Bir döngünün sonunda başlangıç setinden yeni orbitaller vardır.
6. İşlemler orbitaller içinde değişim olmadığı veya çok küçük olduğu duruma kadar tekrar edilir.

2.6.5. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY)

Elektron yoğunluğunun yerel değerleri üzerindeki değiş-tokuş korelasyon enerjisinin işlevsel bağıllığını ihmal etmek için yerel tanımlamaların sınırlandırılmasına GEY yaklaşımı denir. GEY açıkça elektron yoğunluğu eğrisi üzerinde değiş-tokuş korelasyonunun bağıllığıdır. Bu işlemler için pek çok araştırmacı tarafından kurallar geliştirildi. Ancak en iyi GEY yaklaşımı üzerinde bir fikir birliği yoktur. Perdew ve arkadaşları tarafından [32-34], katıhal uygulamaları için, kullanılması önerilen yaklaşım YYY' nın eksiklerini oldukça başarılı bir şekilde giderdi. GEY büyük örgü sabitleri ve düşük bağlanma enerjileri için kullanıldı. Ferromanyetik Cr ve Mn için [35-37] temel manyetik seviyelere uygulandı. Soygazlar ve N_2 kristalleri GEY' ya göre sınırlı değillerdir. Moleküller, homojen elektron gazı değillerdir ve çekirdek yakınında şiddetlenen ve elektronların homojen olmayan dağılımlarını içerir. Bu özellik kimyasal bağlanmaya yol açar. Öyleyse homojensizliği iyi bir şekilde tanımlamamız gerekir. Yerel yoğunluk fonksiyonunun eğimini alarak, yoğunluğun değişim hızını bulabiliriz. Böylece korelasyon enerjisi,

$$E_c = \sum_i F(\rho(\vec{r}_i)) \nabla \rho(\vec{r}_i) \quad (2.71)$$

şeklinde yazılabilir.

Daha önce YYY yaklaşımında elektron yoğunluğunun yavaş değişmesi bir şart olarak alınmıştı. Oysa moleküller içinde yoğunluk oldukça yavaş olarak değişmemektedir. Bu yüzden YYY fonksiyonlarının ötesinde bir yaklaşım fonksiyonu gereklidir. Bu fonksiyon ise GEY yaklaşımı olarak tanımlanmaktadır. GEY; genellikle moleküller içindeki homojen olmayan yoğunluk dağılımları için, diğer yaklaşımlar içinde daha doğru sonuçlar verir. Bu sistemlerin örgü sabitleri ve temel durum özellikleri doğru bir şekilde bulunabilir. Ayrıca her değiş-tokuş fonksiyonu herhangi bir korelasyon fonksiyonuyla birleştirilebilir.

2.6.6. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

Kohn-Sham denklemlerinde en çok problemlili terim şu anda değiş tokuş korelasyon terimidir $(v_{xc}(\vec{r}))$ ve değiş-tokuş bağlanma potansiyel enerjisi bilinmediğinden dolayı bir yaklaşımla tanımlanmadıkça, Kohn-Sham denklemi pratik bir yaklaşım olmaz. Bu durum için en çok kullanılan yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımıdır (YYY) [38]. Bu yaklaşımda değiş-tokuş enerjisi, $n(\vec{r})$ yerel yoğunluğuna eşit yoğunluktaki homojen elektron gazının enerjisine

$$E_{xc}^{YYY}[n] = \int \epsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.72)$$

eşittir. Burada ϵ_{xc} , n homojen yoğunluklu elektron gazının her bir parçacığının değiş-tokuş bağlanma enerjisidir. Böylece Eş. 2.70 yeniden düzenlenirse

$$v_{xc}(\vec{r}) = \mu_{xc}(n(\vec{r})), \quad \mu_{xc}(n) = \frac{d}{dn}[n\epsilon_{xc}(n)] \quad (2.73)$$

şeklinde yazılabilir.

YYY, bant hesaplamalarında oldukça geniş bir şekilde kullanılır [39]. Temel durum özellikleri (örgü sabiti, bulk modülü v.b.) YYY ile iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. YYY'nın performansı moleküler hesaplamalar için daha az etkileyicidir. YYY genellikle makroskopik özelliklerde tahmin edilen yapılarda oldukça başarılıdır. Fakat başarısının yanı sıra noksanlıkları da vardır;

1. Uyarılmış enerji durumları, yarı iletkenlerde ve yalıtkanlarda yasak band aralıkları gerçek değerinin altındadır. Bu sürpriz değildir. Çünkü YFT temel durum seviyesini baz alır.
2. Kohesif enerjiler gerçek değerinin üzerinde çıkarken örgü sabitleri gerçek değerinin altında çıkar. Bu yaklaşık olarak %3 kadardır.
3. Bazı manyetik sistemler için gerçek olmayan uyarılmış durumlar belirlenir. Örneğin Fe, cisim-merkezli kübik ve ferromanyetik olacağına, hegzagonal ve antiferromanyetik olarak görülmüştür. Benzer şekilde sıkı bağlı NiO ve

La_2CuO_4 yalıtkanları da YYY uygulamalarında metalik olarak görülmüştür.

4. Vander-Waals etkileşimleri YYY ile uygun bir şekilde tanımlanamaz. ancak son zamanlarda bazı öneriler getirilmiştir.

En sade biçimde değiş-tokuş enerjisini ve korelasyon enerjisini (bağlanma enerjisini) YYY kullanarak elde edebiliriz. Bu metod temelde homojen elektron gazı için kullanılır ve elektron yoğunluğu uzay boyunca sabittir. Bu sınır şartına göre elektron yoğunluğu oldukça yavaş değişir.

2.7. PSEUDOPOTANSİYEL METODU

Periyodik sınır şartı kullanıldığı zaman düzlem dalga baz setleri kullanıldığı bir önceki kesimde anlatıldı. Kohn-Sham denklemleri bilinen baz fonksiyonlarının setiyle çözülebilir. Periyodik bir sistem tanımlanacağı zaman düzlem dalgalar nümerik çözümler sağlarlar ve kavramsal olarak açıklarlar. Düzlem dalgalar, Hartree potansiyelinin hesaplanması için Poisson denkleminin integrasyonuna izin verirler ve kinetik enerjinin hesaplanmasını da mümkün kılarlar. Atomların civarında kor orbitallerinin büyük titreşimleri nedeniyle düzlem dalgalar Kohn-Sham formalizminde doğrudan kullanılamazlar. Bu titreşimlere uygun bir çözüm elde edebilmek için, büyük baz setlerine gerek vardır. Ancak, kor orbitalleriyle bağlı toplam enerjiler, valans bandı dalga fonksiyonlarına bağlı enerjiden birkaç kat daha büyüktür.

Ayrıca kimyasal reaksiyonlar çekirdekten oldukça uzakta olan valans elektronlarını da içerir. Bu sonuca göre, kor elektronları kimyasal bağlanma durumunda hemen hemen etkisiz kalmaktadır. Onlar kor diziliminde yaklaşık olarak donmuş veya hareketsiz olarak alınırlar. Bu yaklaşım Kohn-Sham denklemlerinin çözümünde kullanılan bir kavramdır ve kor orbitalleriyle ilgili serbestlik derecelerinin tümüyle ihmal edilmesiyle oluşturulur. Eş. 2.48' nin dışında kor elektronlarının haritasını çıkarma işlemi, Pseudopotansiyelin temelidir. Hamiltoniyende çekirdek potansiyeli, tüm elektron hesaplamalarında valans elektronlarının enerjilerine karşılık gelen en düşük enerjilerine sahip yeni bir

potansiyelle yer değiştirilir. Ek olarak, bu Pseudopotansiyele çekirdekten uzaktaki bölgelerde, valans dalga fonksiyonlarının Őeklini üretmeye ihtiyaç vardır.

Çekirdeğe yakın bölge içinde güçlü potansiyelin neden olduğu hızlı dalga fonksiyonu titreşimleri ve farklı durumlar arasındaki ortogonallik Şartı büyük bir kesme enerjisi anlamına gelir ki bu Şart baz setlerini kullanmayı gerekli kılar. Fizik ve kimya çalışmaları, kor elektronlarının atomlardan hemen hemen bağımsız olduğunu ve sadece valans elektronlarının atomlarla güçlü etkileşmeler gerçekteŐirdiđini göstermiŐtir. Böylece kor elektronlarının durumları sabitlenmiş olarak kabul edilir ve çekirdek ile kor elektronlarını her bir atomik tür için hesaba katan bir Pseudopotansiyel türetilir. Bu modifiye potansiyele bağlı Pseudo dalga fonksiyonları doğru dalga fonksiyonlarının hızlı salınımları gibi davranmaz. Onların gösterimi için düzlem dalgaların sayısının azaltılmasına ihtiyaç vardır. Hesaplamalar o zaman sadece valans elektronları kavramını içermektedir.

Bir potansiyel verilen bir kor yarıçapının dıŐındaki doğru potansiyele denkleŐtirilerek yapılır. Benzer Şekilde, her bir Pseudo dalga fonksiyonu bu uzaklığın ötesindeki dalga fonksiyonuna denkleŐtirilmelidir. Ayrıca kor bölgesinin dışında elde edilen yük yoğunlukları, doğru yük yoğunluğuna özdeş olmalıdır. Bu Şart norm-korunumu olarak bilinir. Elementin atomik özellikleri faz kaymaları içerecek Şekilde korunmalıdır. Faz kaymaları kor yönündeki saçılmalardandır. Bu faz kaymaları farklı açısai momentum durumları için farklı olacaktır. Bu yüzden genel olarak bir Pseudopotansiyel farklı açısai bileŐenleri için izdüŐümleri yerel olmamalıdır. Pseudopotansiyel için genel form yarı yerel

$$v_i(\vec{r}, \vec{r}') = v_{i,loc}(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}') + \sum_l v_{i,l}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (2.74)$$

bir ifadedir.

Burada;

$$v_i(\vec{r}-\vec{r}') = \frac{2l+1}{4\pi} v_{i,l}(r) P_l(\hat{r} \cdot \hat{r}') \delta(\vec{r}-\vec{r}') \quad (2.75)$$

şeklindedir. P_l ise l . dereceden Legendre polinomları ve farklı açısal momentum durumlarının öz-fonksiyonları üzerine, elektronik dalga fonksiyonlarının iz düşümüdür. $v_{i,loc}(\vec{r})$ potansiyelinin seçimi keyfidir.

Pseudopotansiyeller ab-initio işlemi kullanımıyla yapılır [39-41]. Doğru dalga fonksiyonu tüm-elektron YFT yaklaşımı kullanılarak yalıtılmış atom için hesaplanır. Valans dalga fonksiyonlarının sonuçlanmasıyla, norm korunumu izin verdiği müddetçe salınımları ortadan kaldırmak için kor bölgesinde değişim yapılır. Bu işlem çok değişkenli sistemler arasında geçişi sağlayan bir Pseudopotansiyel üretir.

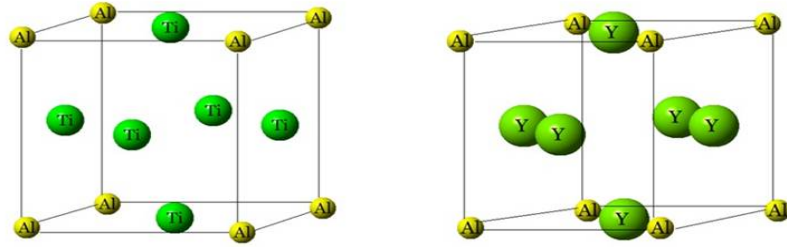
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. GİRİŞ

Geçiş metal alüminidler, nükleer güç endüstrisi, havacılık endüstrisi, otomotiv ve uçak makinelerinde; türbin kanatları, makine parçaları ve hızlı şarj cihazlarındaki kullanım gibi özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklık uygulamaları için hem bilimsel hem de teknolojik önemi açısından çekici özelliklere sahiptir. Titanyum ve yitrium alimunidler düşük yoğunluk, yüksek erime noktası, oksidasyon direnci ve iyi yüksek sıcaklık özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklık yapısal materyallerinin yeni jenerasyonu için umut verici aday bileşiklerdendir [42-51].

Şekli 3.1’de görüldüğü gibi birim hücrelerinde 4 atom bulunan Ti_3Al ve Y_3Al kübik $L1_2$ - $AuCu_3$ ($Pm3m$) yapıda kristalleşmiştir. Ti (Y) ve Al atomları sırasıyla,

$\tau_{Al}=(0,0,0)$, $\tau_{Ti(Y)}=(0,1/2,1/2 ; 1/2,0,1/2 ; 1/2,1/2,0)$ atomik konumlarına yerleşmişlerdir.



Şekil 3.1. Ti_3Al ve Y_3Al bileşiklerinin $L1_2$ fazdaki kristal yapıları.

3.2. QUANTUM-ESPRESSO PROGRAMI

S. Baroni ve arkadaşları [52] tarafından geliştirilen Quantum-Espresso programı, pek çok kristal yapıdaki metaller ve yalıtkanların, verilen Bravais örgüsü ve grup simetrisiyle Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi içerisinde düzlem-dalga baz setlerini ve klasik (Hamann-Schlüter-Chiang) [40] ve Vanderbilt [53] ultrasoft

pseudopotansiyelleri kullanarak, elektronik band yapısını, elektronik durum yoğunluğunu ve toplam enerjisini hesaplayan bir programdır. Bu program;

- Taban durum enerjisi ve tek-elektron (K-S) orbitallerinin hesaplanmasında,
- Atomik kuvvetlerin, zorlanmaların, yapısal kararlı durumların belirlenmesinde,
- Taban-durum Born-Oppenheimer yüzeyindeki moleküler dinamik çalışmalarında,
- Kararsız-hücre moleküler dinamik çalışmalarında,
- Fonon frekansları ve herhangi bir genel dalga vektöründeki özvektörlerin hesaplanmasında,
- Metallerde elektron-fonon katsayısı hesaplamalarında,
- Gerçek uzayda atomlar arası kuvvet sabitleri hesaplamalarında,
- Üçüncü derecede harmonik olmayan fonon ömrü hesaplamalarında,

çok başarılı sonuçlar vermektedir.

Program periyodik örgü kolları ve diğer valans elektronlarının oluşturduğu potansiyel içindeki bir valans elektron için, öz-uyum'dan K-S denklemlerini çözer. K-S denklemleri, orbitalleri sınırlı bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir ve bu işlem iterasyon tekniğiyle çözülen özdeğer problemini kolaylaştırır.

Program, katının nokta grup simetrisi, yük yoğunluğu ve toplam enerjisi hesaplamak için gerekli olan işlem sayısına indirger. Bu niceliklerin hesabı, yapısal (örgü sabitleri, bulk modülü ve elastik sabitleri) ve dinamiksel (fonon frekansları) özelliklerini, yapısal faz geçişlerini ve katı üzerindeki basınç etkilerini açıklamaya izin verir.

Hesaplamalarda kullanılan YYY yaklaşımı, deneysel bir parametreye ihtiyaç duymadan değiş-tokuş enerjisini ifade eder. Bu yaklaşım kovalent ve metalik sistemler için oldukça iyi sonuçlar verir ve *ab-initio* yaklaşımının güçlü bir koludur. Dış potansiyel $V_{ext}(\vec{r})$ olmak üzere, K-S denklemleri ile YFT formülasyonu içinde etkileşen bir elektronik sistemin toplam enerjisi,

$$E_{tot} = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.1)$$

şeklinde verilir. Burada $n(\vec{r})$ elektronik yük yoğunluğudur. ε_{xc} ise YYY yaklaşımının içinde bulunan değiş-tokuş korelasyon enerjisidir ve yoğunluğun bir fonksiyonudur. Quantum-Espresso kodları, yük yoğunluğunu ve bunun sonucunda toplam enerjiyi hesaplamak için Eş. 2.70 kullanarak Eş. 2.65'i çözer. Bunlar için Eş. 3.1'e eşit bir formül kullanılır. Bu formül K-S denklemlerinin $\psi_i(\vec{r})$ ile çarpımıdır.

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) (\varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) - \mu_{xc}(n(\vec{r}))) d\vec{r} \quad (3.2)$$

$\psi(\vec{r})$ için K-S denklemleri, tek-elektron için Schrödinger denkleminin özdeşidir. Burada dış potansiyel, diğer bütün denklemlerin çözümleri üzerinde özuyum (SC) ifadesine bağlıdır. Bu denklemlerin çözümleri iterasyon ile belirlenir. Keyfi bir $V_{gir}^0(\vec{r})$ iç potansiyel ile iterasyon başlatılarak aşağıdaki yol izlenir.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{gir}^{(n)}(\vec{r}) \right] \psi_{gir}^{(n)}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{(n)} \psi_{gir}^{(n)}(\vec{r}) \quad (3.3)$$

$$n^n(\vec{r}) = \sum |\psi_i^{(n)}(\vec{r})|^2 \quad (3.4)$$

$$V_{cik}^n(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n^{(r)}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{xc}(n^{(n)}(\vec{r})) \quad (3.5)$$

Bu çözümlerden yeni bir (V_{gir}^{n+1}) başlangıç potansiyeli oluşturulur. Öz-uyum potansiyel V_{SCF} ifadesine yaklaştırılır ki bu ifade $V_{gir}=V_{çık}$ potansiyeline denktir. En basit iterasyon V_{gir}^{n+1} 'in $V_{çık}^n$ 'a eşit olduğu durumdur. Bu problemi kararsız yapar ve öz-uyum olmayan çözüme ulaşılır. En iyi çözüm ise giriş ve çıkış potansiyellerinin

$$V_{gir}^{(n+1)}=(1-\beta)V_{gir}^{(n)}+\beta V_{çık}^n \quad (3.6)$$

karışımıdır. Burada β , 0 ile 1 arasında bir sayıdır. Bu parametre küçük sistemler için büyük tutulmalıdır (≈ 0.7). Fakat yakınsamanın zor olduğu durumlarda indirgenmelidir.

3.3. QUANTUM-ESPRESSO PROGRAMININ KOD YAPISI

Her bir hücre başına n tane elektron içeren N hücreli periyodik bir sistem için öz uyum (SC) döngüsünün her bir iterasyonunda, K-S denklemleri sabit bir potansiyelde çözülmelidir. Bu problem sınırlı baz seti üzerindeki özdeğer problemine dönüştürülebilir. Quantum Espresso kodları arasında sayılan ntyp: kristal yapı içerisindeki farklı tipteki atomların sayısını, nat: brim hücre içerisindeki atom sayısını, Ω : birim hücre hacmini ve \vec{R} : örgü vektörü, periyodik bir kristali tarif eder. Her bir atom bir valans yükü, $Z_{\mu(s)}$ ve PP ile karakterize edilir.

Bloch teoremi, Brillouin bölgesi içindeki \vec{k} -vektörleri ile elektronik durumların sınıflandırılmasına izin verir. Dalga fonksiyonları sonlu bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir. Npw: düzlem dalgaların sayısını ifade eder. Kesme kinetik enerjisi (Ecut) ve kullanılan düzlem dalgalar (PW)'ler arasındaki ilişki Eş. 2.71 ile verilir. Burada Ecut, dalga fonksiyonunun büyüklüğünü sınırlar. Verilen bir \vec{k} için K-S denkleminin çözümü, Npw boyutundaki özdeğer denkleminin çözümüne eşittir. Ecut, \vec{k} 'dan bağımsız olarak belirlenir dolayısıyla Npw, \vec{k} 'nın bir fonksiyonudur. PP matris elemanının içindeki en son terim yerel olmayan dağılımdan, yerel bir terimi ayırır. Matris elemanların tam olarak ifadesi PP'nin

tipine bağlıdır. Program, Eş. 2.74 ve Eş. 2.75 eşitliklerinde görüldüğü gibi yarı yerel bir PP tipini kullanır. Her bir iterasyonda yük yoğunluğunu $n(\vec{r})$ 'yi hesaplamak için, farklı noktalar üzerinden toplam alınır. Bu teknik özel noktalar tekniği olarak bilinir. Birinci Brillouin bölgesi içindeki bütün noktalar

$$n(\vec{r}) = \sum_{k \in IBZ} \sum_v \omega_{\vec{k}} |\psi_v(\vec{r}; \vec{k})|^2 \quad (3.7)$$

eşitliği ile belirtilen antisimetrik yük yoğunluğudur. Burada $\omega_{\vec{k}}$, Brillouin bölgesi içindeki toplam noktaların sayısına eşittir. Simetrize işlemi yapıldığında ise,

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{N_s} \sum_{m=1}^{N_s} n((s^m)^{-1} \vec{r} - f^m) \quad (3.8)$$

eşitliği elde edilir. Burada $(s^m | f^m)$, kristalin örgü grubunun N_s simetrik operatörleridir. Yük yoğunluğunu hesaplamamanın etkili bir yolu hızlı fourier geçişini (HFG) kullanmaktır. Bu işlem için \vec{G} uzayında

$$\vec{G}_{m_1, m_2, m_3} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (3.9)$$

bir örgü girilir. Burada $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ ters örgü vektörleridir ve

$$m_1 = -\frac{N_1}{2}, \dots, \frac{N_1}{2} - 1; \quad m_2 = -\frac{N_2}{2}, \dots, \frac{N_2}{2} - 1; \quad m_3 = -\frac{N_3}{2}, \dots, \frac{N_3}{2} - 1 \quad (3.10)$$

dir. Birim hücrenin büyüklüğü gerçek uzayda bir örgü noktasını,

$$\vec{\sigma}_{m_1, m_2, m_3} = \frac{m_1 - 1}{N_1} \vec{a}_1 + \frac{m_2 - 1}{N_2} \vec{a}_2 + \frac{m_3 - 1}{N_3} \vec{a}_3 \quad (3.11)$$

şeklinde tanımlar.

Burada $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$; 2. bölümde tanımlanan üç temel öteleme vektörüdür ve

$$m_1=1, \dots, N_1; \quad m_2=1, \dots, N_2; \quad m_3=1, \dots, N_3 \quad (3.12)$$

olarak verilir. N_1, N_2 ve N_3 tam sayıları, gerçek uzayla (düz örgüyle) ters uzay arasında bir ilişki kurar. \vec{G} Uzayında verilen bir fonksiyon

$f(m_1, m_2, m_3) = f(\vec{G}_{m_1, m_2, m_3})$ noktaları üzerinde tanımlıdır. Bu fonksiyonun 3-boyutlu Fourier geçişleri (3D-HFG)

$$f(m_1, m_2, m_3) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{l_3} f(l_1, l_2, l_3) e^{i2\pi l_1 m_1 / N_1} e^{i2\pi l_2 m_2 / N_2} e^{i2\pi l_3 m_3 / N_3} \quad (3.13)$$

ile elde edilebilir. Bu fourier geçişleri; yük yoğunluğunu hesaplamak için, ters uzaydaki $\psi_v(m_1, m_2, m_3, \vec{k})$ örgüleri üzerindeki $\psi_{\vec{k}, v}(\vec{k})$ K-S orbitallerini hesaplar. Daha sonra bir HFG fourier geçişi ile birini düz uzaya dönüştürür. Böylece dalga fonksiyonunun karesi ve toplam yük hesaplanır.

Programda giriş parametreleri bir dosyadan okunur ve başka parametreler hesaplanır. Bunlar arasında düz ve ters örgüler, \vec{k} vektörlerinin listesi, yerel ve yerel olmayan PP olarak sayılabilir. Küçük bir kesme enerjisinde Hamiltoniyenden, Hartree değiş-tokuş potansiyeli elde edilir. Bu işlem tahmini bir başlangıç dalga fonksiyonunu da oluşturur. Bu ön hazırlıktan sonra öz-uyum döngüsü, potansiyelin yakınsamasına kadar (minimum olmasına kadar) tekrarlanır. Her bir iterasyonda toplam enerji hesaplanır. *c-bands* işlemi iteratifi köşegenleştirmek için *cegter* işlemini kullanır. Bundan sonra $H\psi$ çarpımını hesaplamak için *h-psi* işlemini çağırılır. Son olarak; öz-uyum potansiyeli, K-S dalga fonksiyonları ve bunların özdeğerleri ek analizler için diske kaydedilir.

Giriş listesindeki değişkenler iki tipe ayrılır. Bunlardan birincisi herhangi bir beklenen değere sahip olmayan ve kullanıcı tarafından girilen değerlerdir. Örneğin: İlk *celldm(1)*, a_0 örgü parametresidir. *Ibrav* ve *celldm(i)*, $i > 2$ programın

başlangıcında açıklanır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. GİRİŞ

Bu çalışmadaki tüm hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi üzerine kurulu Quantum-Espresso kodu ile yapıldı [52]. Pseudo potansiyeller iki bileşik için de Perdew-Burke-Erzerhof (PBE) [54] tarafından önerilen form içerisinde Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı uygulanarak kullanıldı. Kohn-Sham [26] tek parçacık fonksiyonları bir düzlem dalga seti içinde genişletildi. Kohn-Sham denklemlerinin öz-uyumlu çözümü indirgenemez Brillouin bölgesinde 40 Ryd kesme enerjisine kadar hesaplandı.

Bileşiklerimizin örgü dinamiği özellikleri, öz uyumlu Yoğunluk Fonksiyoneli perturbasyon kuramı çerçevesinde incelendi [55]. 8 adet dinamik matris, 4x4x4 q-noktası takimi kullanılarak hesaplandı [56]. Ardından bu matrisler Fourier-interpolasyon yapılarak fonon dağılım ve durum yoğunluğu eğrileri elde edildi.

4.2. Ti_3Al ve Y_3Al BİLEŞİKLERİNİN ÖRGÜ SABİTİ ve YAPISAL NİCELİKLERİNİN HESAPLANMASI

Bu tez çalışmasında, Ti_3Al ve Y_3Al bileşiklerinin yapısal, elektronik ve titreşimsel özelliklerini Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılarak hesaplandı.

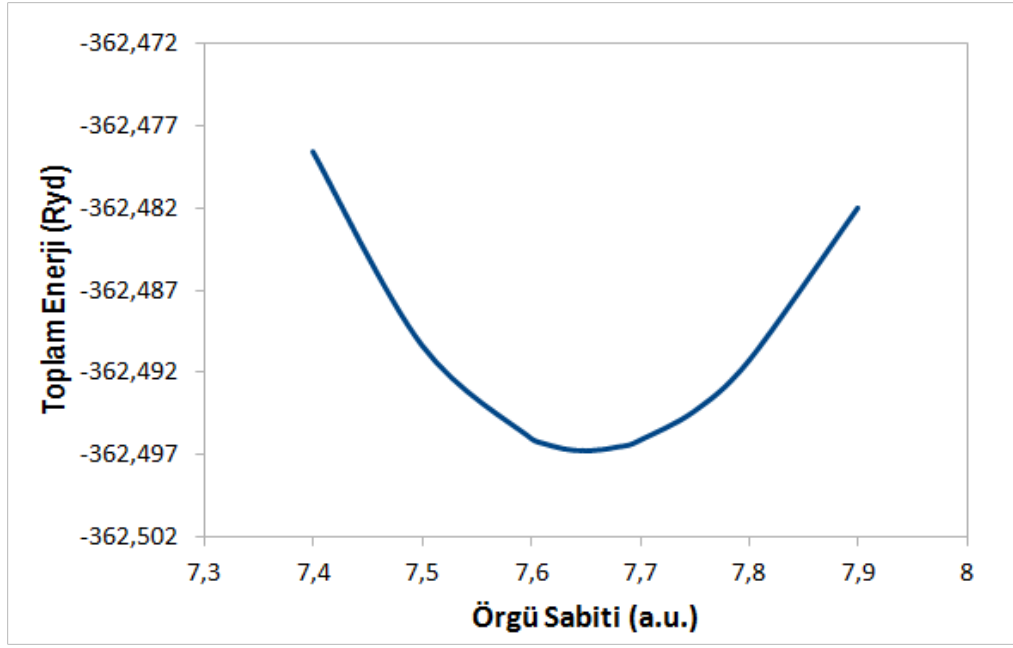
Çalışmamızda öncelikle Lineer Tepki Yaklaşımı çerçevesinde Farklı kesme enerjisinde sistemin toplam enerji hesabı yapılarak ve yakınsama değeri görülerek örgü sabitleri bulundu. Örgü sabitlerini bulurken kesme enerjisi (Ecut) değerlerinde kristalin minimum enerjisi değerine karşılık gelen örgü sabitleri bulundu. Şekil 4.1

ve Şekil 4.2'de gösterilen grafikler elde edildi. Bu grafiklerde minimum enerji değerine karşılık gelen örgü sabitleri Ti_3Al için 4,048 Å ve Y_3Al içinse 4.770 Å olduğu bulundu. Eldeki verilere göre Ti_3Al için deneysel bir veri bulunamadı. Teorik değerlerde [5,11] uyum içinde olduğu görülmektedir. Y_3Al için 4.784 Å [15] deneysel değerleriyle oldukça uyum içindedirler. Bu kesme enerjilerindeki farklı örgü sabitlerine göre hesaplanan toplam enerjiler Murnaghan[57] denklemlerinden yararlanarak Ti_3Al ve Y_3Al bileşikleri için örgü sabitleri, bulk modülü ve onun basınca göre 1. türevi elde edildi. Bu hesaplamalar sonunda hacim modülleri Ti_3Al için 0.999 MBar ve Y_3Al 'nin ise 0.547 MBar olarak bulundu. Hacim modülünün basınca göre türevleri ise Ti_3Al için 2.75 MBar Y_3Al için 3.42 MBar değerlerinde bulundu. Ti_3Al için hesaplanan basınç modülü teorik değerlerine [2,11] göre daha küçük bulundu. Y_3Al için ise eldeki verilerde herhangi bir hacim modülü mevcut değil.

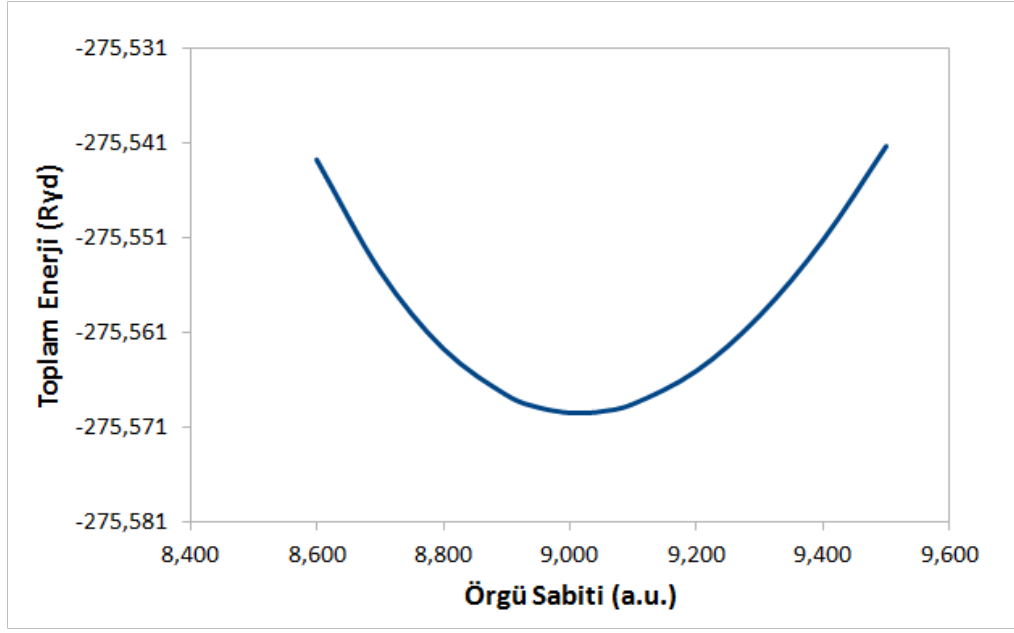
Çalışmamızda $L1_2$ yapıdaki Ti_3Al ve Y_3Al bileşikleri için örgü sabitleri, hacim modülleri ve onların basınç türevlerinin bulduğumuz sonuçları, diğer eldeki çalışmalar arasında büyük oranda benzerliğin olduğu görüldü ve Tablo 4.1'de verildi.

Tablo 4.1. Ti_3Al ve Y_3Al için hesaplanan örgü sabiti (Å), bulk modülü (MBar) ve bulk modülünün basınç türevi dB/dP.

Malzeme	Referanslar	a (Å)	B (MBar)	dB/dP
Ti_3Al	Bu çalışma	4,046	0,999	3,42
	LMTO-ASA [11]	3,991	1,590	
	YYY [5]	4,115		
	TB-LMTO [2]	4,098	1,258	
Y_3Al	Bu çalışma	4,768	0,547	2,75
	Deney [15]	4.785		
	Deney [18]	4,818		
	FLASTO[17]	4,729		



Şekil 4.1. $L1_2$ fazında Ti_3Al bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık, kristalin enerjisini gösteren grafik.



Şekil 4.2. L₁₂ fazında Y₃Al bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık, kristalin enerjisini gösteren grafik.

4.3. Ti_3Al ve Y_3Al BİLEŞİKLERİNİN ELEKTRONİK BANT HESABI

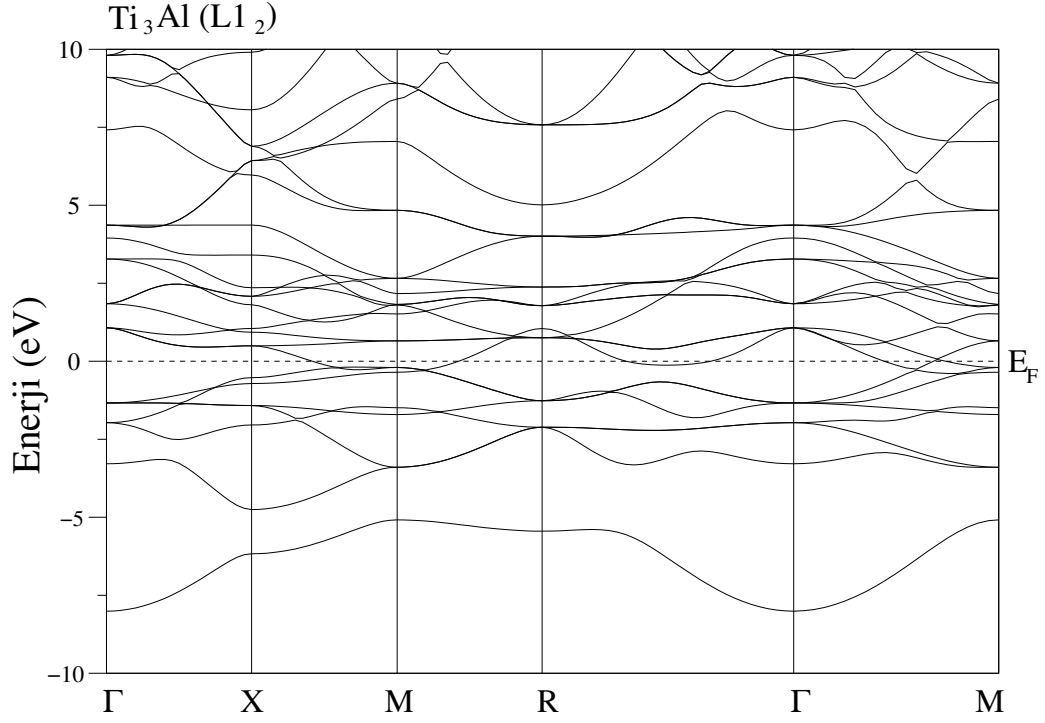
Ti_3Al ve Y_3Al bileşikleri $L1_2$ yapıda kristalleşmektedir. $L1_2$ yapıdaki bu bileşiklerin birim hücrelerinde dört atom bulunmaktadır. Değişik kesme enerjileri kullanılarak minimum enerji değerine karşılık gelen örgü sabitini bulduktan sonra bulduğumuz bu örgü sabitlerini kullanarak Ti_3Al ve Y_3Al bileşikleri $L1_2$ fazında elektronik bant yapısı, toplam durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri çizildi. (Bkz. Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6)

Her iki bileşik için de elektronik bant yapısından görüleceği üzere Fermi Seviyesinde (E_F) bir bant aralığı yoktur. Ayrıca her iki bileşik için, valans ve iletkenlik bantları önemli bir şekilde üst üste binmiştir. Sonuç olarak, Ti_3Al ve Y_3Al bileşikleri metalik karakter gösterir, dolayısı ile bileşikler elektriksel iletkenlikleri oldukça yüksektir. Ti_3Al ve Y_3Al bileşiklerinin elektronik bant yapısı oldukça birbirine benzemektedirler ve Ti_3Al 'nin bant yapısı daha erken çalışmalardakilerle büyük uyum içerisindeyken, Y_3Al için elde edilen verilerde bant yapısıyla ilgili bir sonuca rastlayamadık.

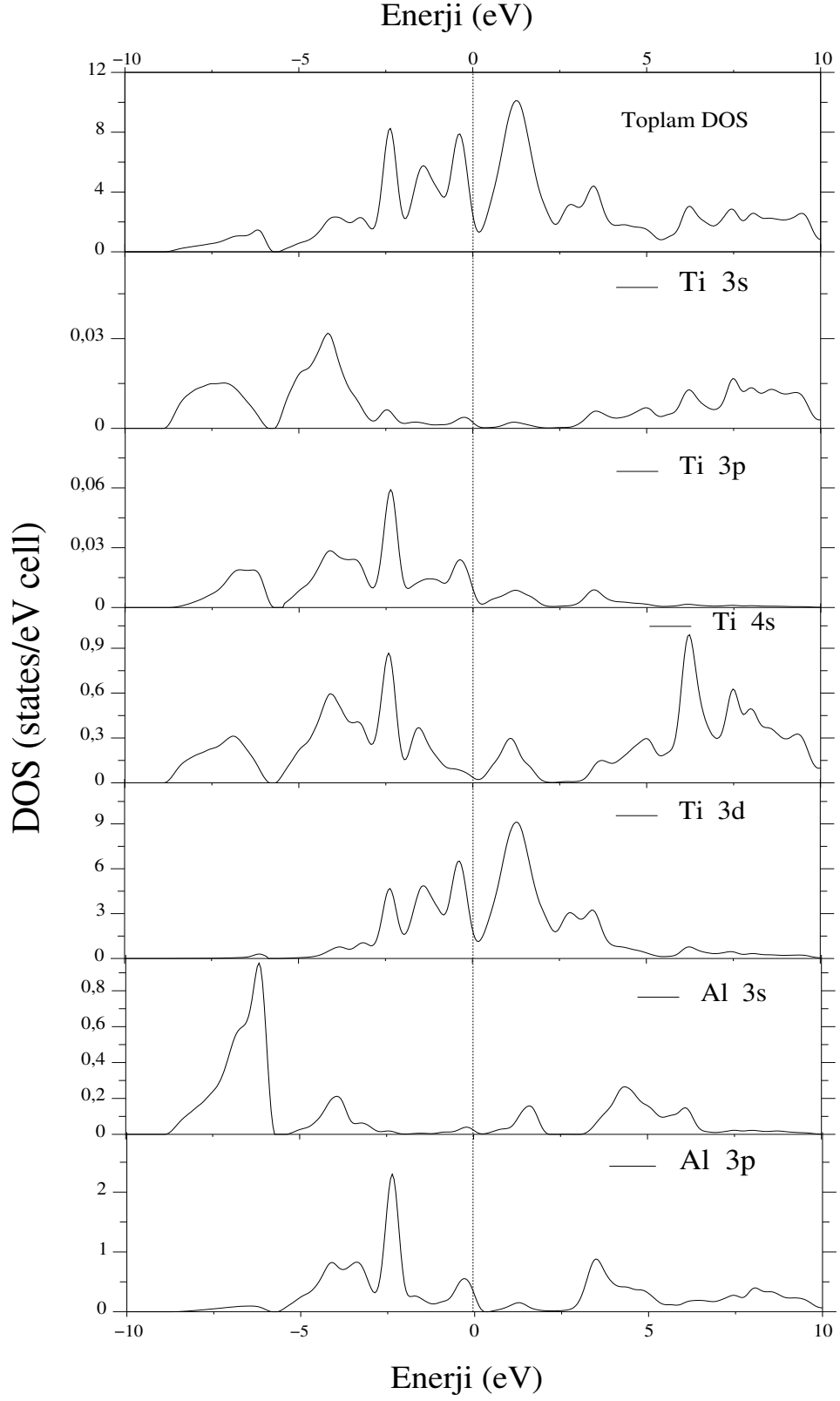
Aşağıdaki Şekil 4.3-6. 'ya kadar olan şekillerde $L1_2$ yapıda Ti_3Al ve Y_3Al bileşikleri için elektronik bant yapısı, toplam durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu gösterilmiştir.

Burada Ti_3Al için Fermi Enerji Seviyesine en büyük katkının Ti ($3d$) bandından ve küçük katkılarından $Ti(4s)$ ve $Al(3p)$ bantlarından olduğu görülmektedir. Y_3Al için en büyük katkının $Y(4d)$ bandından ve küçük katkıların da $Y(5s)$, $Y(5p)$ ve $Al(3p)$ bantlarından geldiği görülmektedir. Bunun manası her iki bileşiğin de metalik karakter gösterdiğidir. Çünkü metallerde Fermi enerjisi (E_F) izinli bir bant içinde bulunur ve iletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki boşluk, yani yasak aralık

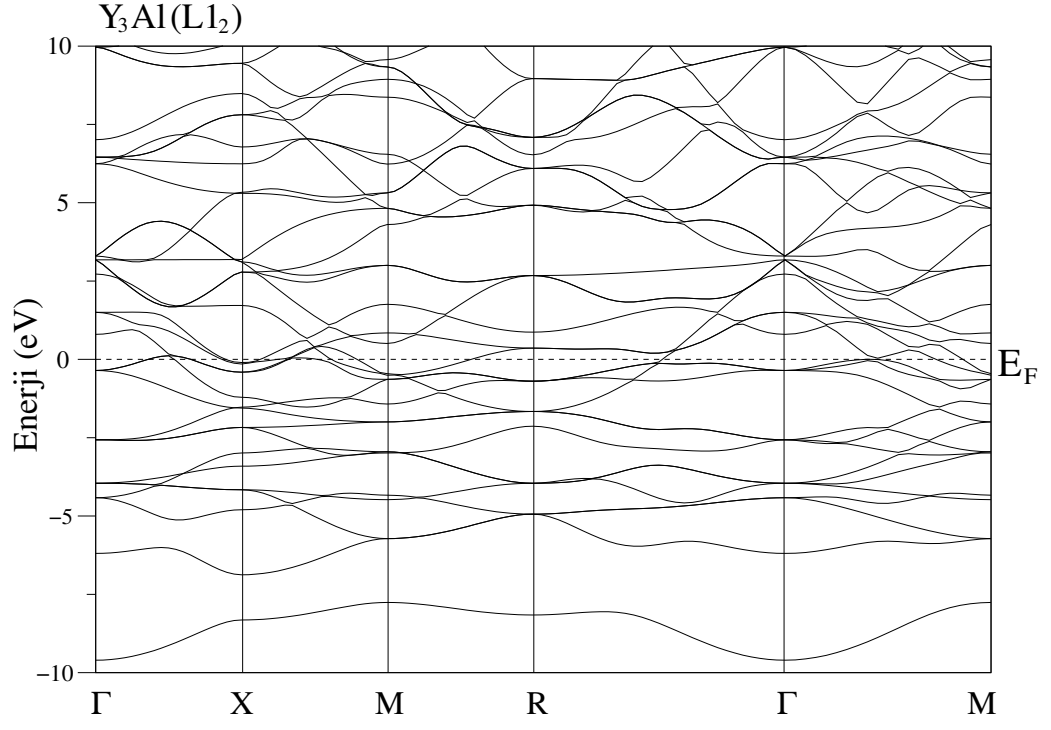
hemen hemen yok denecek kadar azdır, dolayısı ile her iki bileşimin elektriksel iletkenlikleri oldukça yüksektir.



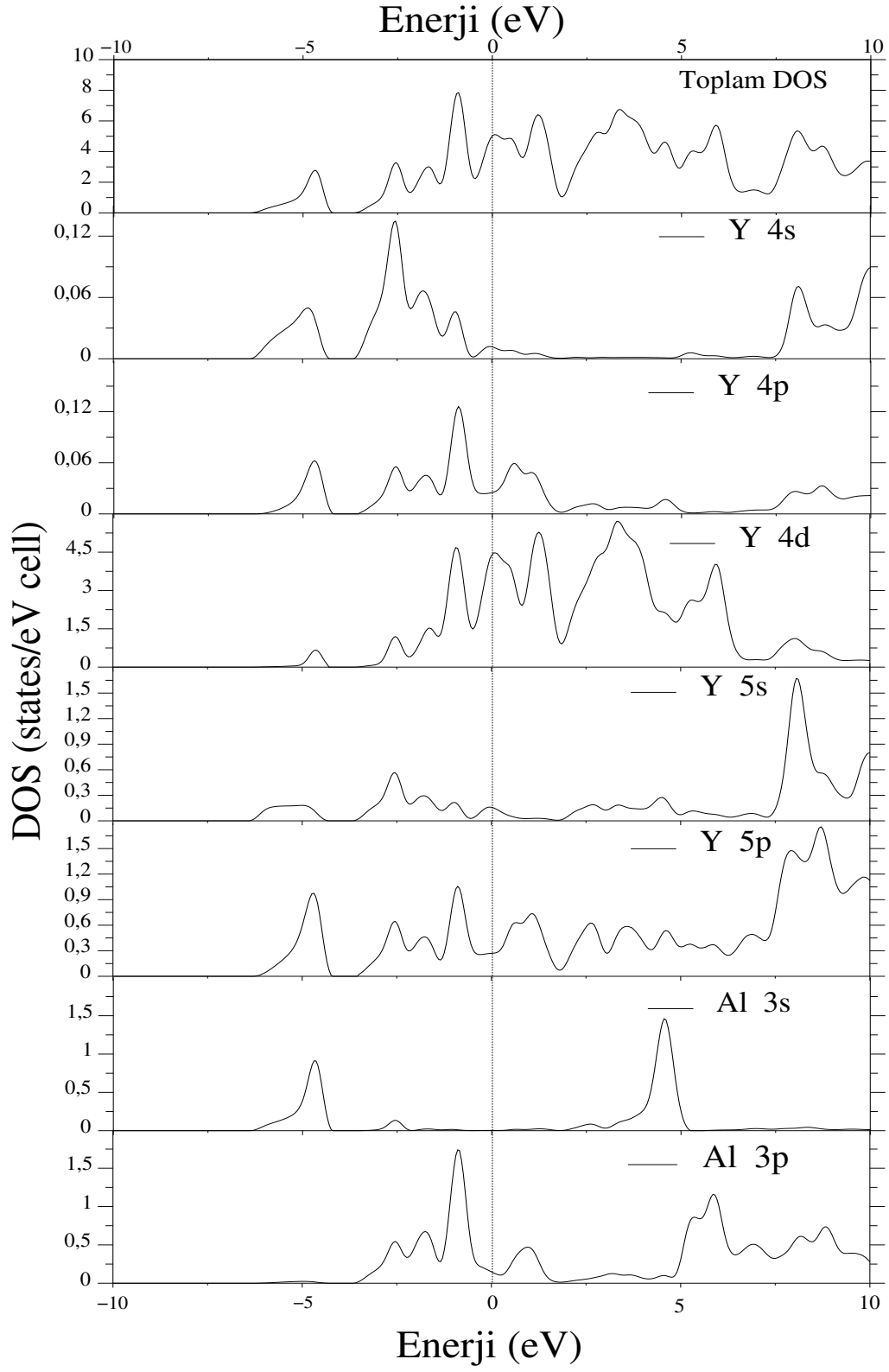
Şekil 4.3. L1₂ fazında Ti₃Al bileşiği için elektronik bant yapısı.



Şekil 4.4. L_{12} fazında Ti_3Al bileşiği için parçalı durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 4.5. $L1_2$ fazında Y_3Al bileşiği için elektronik bant yapısı.



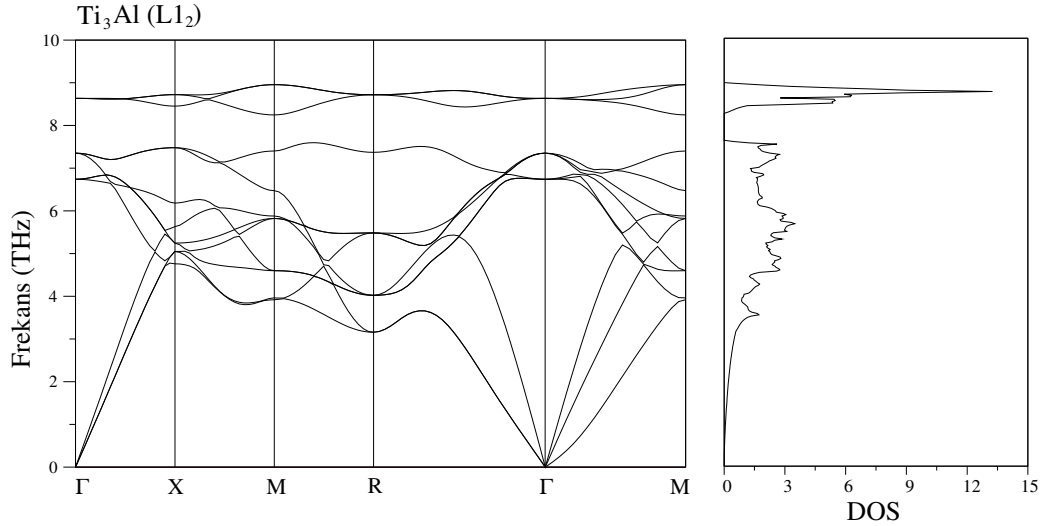
Şekil 4.6. $L1_2$ fazında Y_3Al bileşiği için parçalı durum yoğunluğu eğrileri.

4.4. Ti₃Al ve Y₃Al BİLEŞİKLERİNİN FONON HESABI

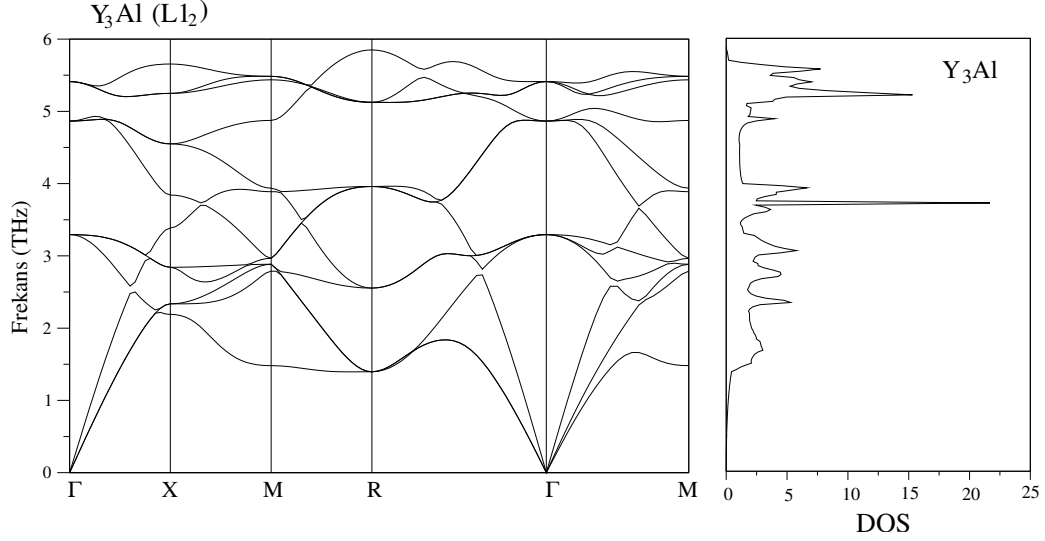
Ti₃Al ve Y₃Al bileşiklerinin ilkel hücresinde 4 atom bulunduğundan ve her atomun üç serbestlik derecesi olduğundan bir tane dalga vektörü için 12 adet frekans değeri bulunur. Bu frekanslardan 3 tanesi akustik, 9 tanesi ise optik daldır. Akustik frekanslardan iki tanesi enine (TA), bir tanesi de boyuna (LA) titreşim frekanslarına karşılık gelmektedir. Optik frekanslarda ise 2 tanesi boyuna (LO) diğerleri de enine titreşim (TO) yapmaktadırlar.

Bu iki bileşiminde, L₁₂ fazında fonon dispersiyon eğrileri ile durum yoğunluğu (DOS) eğrileri hesaplanarak Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de gösterildiği gibi çizildi.

Her iki bileşik içinde elde edilen verilerde deneysel fonon değeri mevcut değildir. Bütün simetri yönlerindeki fonon frekansları pozitif olduğu için bu bileşikler dinamik olarak kararlıdır.



Şekil 4.7. L₁₂ fazında Ti₃Al bileşiği için fonon dispersiyonu ve toplam durum yoğunluğu eğrisi.



Şekil 4.8. L_{12} fazında Y_3Al bileşiği için fonon dispersiyonu ve toplam durum yoğunluğu.

Ti_3Al bileşiği için L_{12} yapıda fonon dağılım eğrileri incelendiğinde Γ -M ve X-M yönünde fonon kipleri çakışık olmadığından 12 tane fonon kipi gözlenirken, Γ -X ve M-R- Γ yönlerinde TA ve TO fonon kiplerinin ikili çakışık olması nedeniyle 8 veya 9 adet fonon modu gözlenir. Hem akustik hem de optik fonon modlarındaki enine modların dejenerasyonundan dolayı temel simetri yönlerinden Γ -X ve Γ -M boyunca ikisi akustik ve altı tanesi de optik modu mevcuttur. Anyon ve katyonlar arasındaki kütle farkı akustik ve optik kiplerinin maksimum ve minimumu değerlerini etkilediği bilinmektedir. Optik kipler için fonon frekanslarının maksimum değerleri Ti ve Y için gittikçe azalacaktır.

L_{12} fazda Ti_3Al için Γ optik fonon kipleri 6.700, 7.324 ve 8.590 THz aralığındadır. Fonon durum yoğunluğundaki 8.590 THz civarında keskin pik optik daldan kaynaklanmaktadır. Ti_3Al için, en üstteki optik dallar fonon durum yoğunluğundan da görüldüğü gibi diğer fonon dallarından ayrılmıştır. Bundan dolayı oluşan bant aralığı X noktasında 1.002 THz olarak hesaplandı. Parçalı fonon durum yoğunluğundan optik frekans bölgesi Al atomları tarafından oluşturulurken, akustik

frekans bölgesi de başlıca Ti (Y) atomları ve çok az bir katkı ile de Al atomlarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

L_{12} fazda, Y_3Al için, Optik ve Akustik fonon kipleri arasında boşluk bulunmayıp iç içedir ve bölge merkezi (Γ) optik fonon kipleri 3.260, 4.848 ve 5.392 THz aralığındadır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, Ti_3Al ve Y_3Al bileşiklerinin yapısal, elektronik ve titreşimsel özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi üzerine kurulu Quantum-Espresso paket programı ile yapıldı. $L1_2$ fazında bu bileşiklerin örgü sabiti değerleri, Ti_3Al için 4,046 Å ve Y_3Al için 4,764 Å olarak hesaplandı.

Bu arada bulk modülü ve basınca göre türevi de bulundu. Daha önce bu bileşikler üzerinde yapılan diğer çalışmalar ile kıyaslama yapıldı. Bulduğumuz orgu sabitlerini kullanarak malzemelerimizin elektronik ve titreşimsel özelliklerine ilişkin hesaplamalar yapıldı ve eğrileri çizildi. Ti_3Al ve Y_3Al bileşiklerinin $L1_2$ fazında fonon frekansları ilk defa bu çalışmada ve temel simetri eğrileri boyunca çizildi. Yaptığımız çalışmada Ti_3Al ve Y_3Al bileşikleri $L1_2$ yapıda kararlı bir yapı sergilediklerini; özellikle fonon dispersiyon eğrilerinin pozitif çıkmasından dolayı görmüş olduk.

$L1_2$ yapıda Ti_3Al ve Y_3Al bileşikleri için ise tam fonon özellikleri ilk kez bu tez çalışması kapsamında incelenmiş olup diğer teorik ya da deneysel çalışmalarla karşılaştırma olanağı bulunmamaktadır. Bundan dolayı bu hesaplamalarımızın gelecekteki deneysel çalışmalara çok büyük ışık tutacağına inanmaktayım.

6. KAYNAKLAR

- [1] Sahu, P.C. ; Chandra Shekar, N.V. ; Yousuf, M. and Rajan, K.G. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1054.
- [2] Ravi, C. and Asokamani, R. *Bull. Mater. Sci.* **2003**, 26, 97.
- [3] Lipsitt, H.A. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1985**, 39, 351.
- [4] Maruyama, K. ; Yamaguchi, M. ; Suzuki, G. ; Zhu, H.L. ; Kim, H.Y. and Yoo, M.H. *Acta Mater* **2004**, 52, 5185.
- [5] Zhang, H. and Wang, S. J. *Mater. Sci. Technol* **2010**, 26, 1071.
- [6] Tadić, S. ; Cvetković, R.P. ; Balać, I. ; Jančić, R.H. ; Bojić, K. ; Sedmak, A. *MTASEC9* **2010**, 44, 357.
- [7] Magnusson, P. ; Chen, J. and Hoffelner, W. *Metalurgical and Materials Transactions A* **2009**, 40A, 2837.
- [8] Colinet, C. *Intermetallics* **2003**, 11, 1095.
- [9] Colinet, C. and Pasturel, A. *Intermetallics* **2002**, 10, 751.
- [10] Chen, C.L. ; Lu, W. ; He, L.L. ; Ye, H.Q. *J. Mater. Res.* **2009**, 24, 1662.
- [11] Sonradurai, D. ; Panigrahi, B. ; Ramani, *Journal of Alloys and Compounds* **2000**, 305, 35-42.
- [12] Ravindran, P. and Asokamani, R. *Bull. Mater. Sci.* **1997**, 20, 613.
- [13] Hong, T. ; Watson-Yang, T.J. ; Guo, X.Q. ; Freeman, A.J. ; Oguchi, T. And Xu, J.H. *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 1940.
- [14] Hong, T. ; Watson-Yang, T.J. ; Freeman, A.J. ; Oguchi, T. and Xu, J.H. *Phys. Rev. B* **1990**, 41, 12462.
- [15] Zeng, L. ; Wang, S. *Journal of Alloys and Compounds*, **2003**, 351-176.
- [16] Ferro, R. ; Saccone, A. *Intermetallic Chemistry Pergamon Materials Series*, Series Editor: R.W. Cahn, Elsevier, 2008
- [17] Watson, R.E. ; Weinert, M. and Alatalo, M. *Phys. Rev. B*, **2001**, 65, 014103.
- [18] Dagerhamn, T. *Arkiv Kemi (Stockholm)* **1967**, 27, 363.
- [19] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley&Sons, Inc., 1986.
- [20] Wilson, J. ; Hawkes, J.F.B. *Optoelectronics*, Prentice Hall, New York, 1989.
- [21] De Cicco, P.D. and Johnson, F.A., *The quantum theory of lattice dynamics.IV* Proc. R. Soc. London Ser. A., **1969**, 310, 111.

- [22] Pick, R. ; Cohen, M.H. and Martin, R.M. “Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation” *Phys. Rev. B.* **1970**, 1, 910.
- [23] Hellmann, H. “Einführung in die Quantenchemie”, *Deticke, Leipzig*, 1937, 78 and Feynman, R.P., *Phys. Rev.* **1939**, 340, 56.
- [24] Gonze, X. and Vigneron, J.P. “Density-functional approach to nonlinear response coefficients of solids” *Phys. Rev. B.* **1989**, 39, 13120.
- [25] Hohenberg, P. and Kohn, W. “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- [26] Kohn, W. and Sham, L.J. “ Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects” *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133.
- [27] Srivastava, G.P. “The Physics of Phonons”, Adam Hilger, Bristol, 1990.
- [28] Arıkan, N. *MgAuSn Bileşiğinin Elektronik Yapısının ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle İncelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 81s, **2006**.
- [29] Kohn, W. “ Electronic structure of matter-wave functions and density functionals” *Rev. Mod. Phys.*, **1999**, 71, 1253.
- [30] Oppenheimer, J.R. ; Born, M. “Zur Quantentheorie der Molekeln”, *Ann Phys.* **1927**, 84, 457.
- [31] Haug, A. “Theoretical Solid State Physics”, *Pergamon Press*, Oxford 2: 24-65, (1972).
- [32] Perdew, J.P. “Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas” *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [33] Perdew, J.P. ; Burke, K. and Ernzerhof, M. ”Generalized gradient approximation made simple” *Phys.Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [34] Becke, A.D. “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior” *Phys. Rev.* **1988**, A38, 3098.
- [35] Asada, T. and Terakura, K. “Generalized-gradient-approximation study of the magnetic and cohesive properties of bcc, fcc, and hcp Mn” *Phys. Rev, B* **1993**, 47, 15992.
- [36] Eder, M. ; Moroni, E.G. and Hafner, J. “Structural, electronic, and magnetic properties of thin Mn/Cu(100) films” *Phys. Rev.B* **2000**, 17, 1492.

- [37] Eder, M. ; Moroni, E.G. and Hafner, J. “ Structure and magnetic properties of thin Mn/Cu(001) and CuMn/Cu(100) films” *Surf. Sci.Lett.* **1999**, 243, 244.
- [38] Gazis, D.C. and Wallis, R.F. “Conditions for Rotational Invariance of a Harmonic Lattice” *Phys. Rev.* **1966**, 151, 578-580.
- [39] Bachelet, G.B. ; Hamann, D.R. and Schlüter, M. “Pseudopotentials that work: From H to Pu” *Phys. Rev. B*, **1982**, 26, 4199.
- [40] Hamann, D.R. ; Schlüter, M. and Chiang, C. “Norm-Conserving Pseudopotentials” *Phys. Rev.Lett.* **1979**, 43, 1494.
- [41] Von Barth, U. “Local-density theory of multiplet structure” *Phys. Rev. A* **1979**, 20, 1693.
- [42] Ma, Y. ; Fan, Q. ; Zhang, J. ; Shi, J. ; Xiao, G. and Gu, M. *Journal of Wuhan University of Techonology* **2008**, 23, 381-385.
- [43] Ghosh, G. and Asta, M. *Acta Mater* **2005**, 53, 3225.
- [44] Asta, M. and de Fontaine, D. *J. Mater. Res.*, **1993**, 8, 2554.
- [45] Amador, C. ; Hoyt, J.J. ; Chakoumakors, B.C. and de Fontaine, D. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 4955.
- [46] Hanada, Y. and Dunand, D.C. *Acta Materialia* **2000**, 48, 3477.
- [47] Hanada, Y. and Dunand, D.C. *Materials Science and Engineering* **2002**, A329-331, 686.
- [48] Zhang, T. and Li, D.Y. *Wear* **2001**, 251, 1250-1256.
- [49] Kim, J.G. ; Choi, Y.J. and Lee, D.B. ; Nakamura, M. *Scripta Materialia* **2000**, 43, 579.
- [50] Kogachi, M. and Kameyama, A. *Intermetallics*. **1995**, 3, 327.
- [51] Chen, S. and Zhang, W. *Scripta Materialia*. **1992**, 27, 455.
- [52] Baroni, S. ; dal Corso, A. ; de Gironcoli, S. ; Giannozzi, P. ; Cavazzoni, C. ; Ballabio, G. ; Scandolo, S. ; Chiarotti, G. ; Focher, P. ; Pasquarello, A. ; Laasonen, K. ; Trave, A. ; Car, R. ; Marzari, N. ; Kokalj, A. <http://www.quantum-espresso.org>. Erişim: Mart 2012.
- [53] Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1990**, 41, 7892.
- [54] Perdew, J.P. ; Burke, K. and Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 891.

- [55] Baroni, S. ; de Gironcoli, S. ; dal. Corso, A. ; Giannozzi, P. “Phonons and Related Crystal Properties From Density-Functional Perturbation Theory” *Rev. Mod. Phys.* **2001**, 73, 515-562.
- [56] Monkhorst, H.J. ; Pack, J.D. “Special points for Brillouin-zone integrations” *Phys. Rev. B.* **1976**, 13, 5188-5192.
- [57] Murnaghan, F.D. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1944**, 50, 697.

ÖZGEÇMİŞ

21/10/1988 tarihinde Bitlis'te doğdu. İlk öğrenimi Bitlis'te olmak üzere orta okul ve liseyi İzmir'de tamamladı. 2006-2010 yılları arasında Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans öğrenimini tamamladı. 2010 yılında aynı üniversitede açılan Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans programını kazandı.