

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

**SEZYUM KLORÜR (CsCl) YAPIDAKİ  $IrX$  (x=Al, Sc ve Ga) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE FONON ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

**Altan CANSU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**KIRŞEHİR 2014**

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

**SEZYUM KLORÜR (CsCl) YAPIDAKİ IrX (x=Al, Sc ve  
Ga) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE  
FONON ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK  
FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

**Altan CANSU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

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

**KIRŞEHİR 2014**

**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne**

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

**Başkan : Yrd. Doç. Dr. Osman ÖRNEK**

**Üye : Yrd. Doç. Dr. Nihat ARIKAN**

**Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN**

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

... /.../20..

Doç.Dr.Mahmut YILMAZ

Enstitü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Altan CANSU

**SEZYUM KLORÜR (CsCl) YAPIDAKİ IrX (x=Al, Sc ve Ga)  
BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE FONON  
ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE  
İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Altan CANSU

Ahi Evran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Temmuz 2014

**ÖZET**

Bu tezde, IrX (X=Al, Sc and Ga) bileşiklerinin B2 (CsCl) yapısındaki elastik, elektronik ve fonon özellikleri ab initio pseudopotansiyel metodu ve Yoğunluk fonksiyonel teorisinin (YFT) genelleştirilmiş eğim yaklaşım (GEY) içerisindeki lineer tepki yaklaşımı ile detaylı olarak çalışıldı. Örgü parametresi, bulk modülü ve bulk modülünün birinci türevi gibi temel durum özellikleri değerlendirildi. Elastik sabitleri fonon dispersiyon eğrilerinden hesaplandı. IrX (X=Al, Sc and Ga) bileşiğinin elektronik bant yapılarının Fermi seviyesine ana katkısı Ir-5d durumundan geldiği görülmektedir. Fonon dağılım eğrileri ve toplam ve parçalı fonon durum yoğunlukları lineer tepki metoduna bağlı olarak tüm materyal için incelendi.

**Bilim Kodu** : 202.1.147

**Anahtar Kelimeler** : Elektronik bant yapısı, Fonon, Elastik sabiti ve Yoğunluk fonksiyonel teorisi

**Sayfa Adedi** : 49

**Tez Yöneticisi** : Yrd. Doç. Dr. Nihat ARIKAN

**THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC AND PHONON  
PROPERTIES OF IRX (X=SC, AL VE GA) COMPOUNDS IN CSCL (B2)  
PHASE USING THE DENSITY FUNCTIONAL THEORY**

**(Master's. Sc. Thesis)**

**Altan CANSU**

**Ahi Evran University Institute Of Science**

**July 2014**

**ABSTRACT**

**In this thesis, the elastic, electronic, and phonon properties of the compounds IrX (X=Al, Sc and Ga) in the B2 (CsCl) structure have been investigated in detail by employing an *ab initio* pseudopotential method and a linear-response technique within a generalized gradient approximation (GGA) of the density functional theory (DFT) scheme. The ground state quantities such as lattice parameter, bulk modulus and first-order pressure derivative of the bulk modulus, were evaluated. The elastic constants are calculated from the phonon dispersion curves. The electronic band structures of IrX (X=Al, Sc and Ga) show that at the Fermi level, a major part of the contribution comes from Ir 5d states. The phonon-dispersion curves and phonon total and partial density of states based on the linear-response method have been investigated for all materials.**

**Science Code** : 202.1.147

**Key Words** : Electronic band structure, phonon, elastic constant, density  
functional theory

**Page Number** : 49

**Adviser** : Yrd. Doç. Dr. Nihat ARIKAN

## TEŐEKKÖR

Tez alıőmalarım sırasında her tŸrlŸ yardımını esirgemeyen danıőmanım Sayın Yrd. Do. Dr. Nihat ARIKAN'a teőekkŸrlerimi bir borç bilirim.

Kıymetli arkadaşlarım Abdullah ATILGAN ve Talip ÖZBAYRAKTAR'a teőekkŸr ederim.

Hepsinden çok daha önemlisi, her tŸrlŸ maddi ve manevi desteği esirgemeyen aileme canı gŸnŸlden teőekkŸr ederim.

Altan CANSU

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
<b>ÖZET</b> .....	<b>V</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VI</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>VII</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>VIII</b>
<b>ÇİZELGELERİN LİSTESİ</b> .....	<b>X</b>
<b>ŞEKİLLERİN LİSTESİ</b> .....	<b>XI</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>XII</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2.YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (YFT)</b> .....	<b>3</b>
2.1. ÇOK PARÇACIK SİSTEMİ VE BORN-OPPENHEIMER (BO) YAKLAŞIMI.....	3
2.2. THOMAS- FERMİ- DİRAC YAKLAŞIMI.....	5
2.3. HOHANBERG-KOHN TEOREMLERİ.....	7
2.4. KOHN-SHAM (KS) YAKLAŞIMI.....	11
2.5. YEREL YOĞUNLUK YAKLAŞIMI (YYY).....	14
2.6. GENELLEŞTİRİLMİŞ EĞİM YAKLAŞIMI (GEY).....	19
2.7. PSEUDO POTANSİYEL METODU (P P).....	21
<b>3. MATERYAL VE METHOT</b> .....	<b>24</b>
3.1.QUANTUM-ESPRESSO PROGRAMI.....	24
3.2. QUANTUM-ESPRESSO PROGRAMININ KOD YAPISI.....	26
<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA</b> .....	<b>29</b>
4.1.GİRİŞ.....	29

	<b>Sayfa</b>
4.2. B2-YAPIDAKİ IrAl, IrSc Ve IrGa BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ.....	30
4.3. B2-YAPIDAKİ IrAl, IrSc Ve IrGa BİLEŞİKLERİNİN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ.....	31
4.4. B2-YAPIDAKİ IrAl, IrSc Ve IrGa BİLEŞİKLERİNİN ELASTİK ÖZELLİKLERİ.....	38
4.5. B2-YAPIDAKİ IrAl, IrSc Ve IrGa BİLEŞİKLERİNİN TİTREŞİM ÖZELLİKLERİ.....	40
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>44</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>45</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>49</b>

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
<b>Çizelge 4.1.</b> B2-yapıdaki IrAl, IrSc ve IrGa bileşiklerin örgü sabiti $a(\text{Å})$ , Bulk modülü $B$ (GPa) ve bulk modülünün basınç türevi $B'(GPa)$ .....	30
<b>Çizelge 4.2.</b> B2-yapıdaki IrAl, IrSc ve Ir Ga bileşiklerinin Bulk modülü B, elastik sabitleri $C_{11}$ , $C_{12}$ ve $C_{44}$ , Kayma modülü G değerleri. ....	39

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu.....	23
Şekil 4.1. B2-yapıdaki IrAl bileşiğinin elektronik bant yapısı.....	32
Şekil 4.2. B2-yapıdaki IrSc bileşiğinin elektronik bant yapısı.....	33
Şekil 4.3. B2-yapıdaki IrGa bileşiğinin elektronik bant yapısı.....	34
Şekil 4.4. B2-yapıdaki IrAl bileşiğinin toplam ve parçalı durum yoğunluk değerleri.....	35
Şekil 4.5. B2-yapıdaki IrSc bileşiğinin toplam ve parçalı durum yoğunluk değerleri.....	36
Şekil 4.6. B2-yapıdaki IrGa bileşiğinin toplam ve parçalı durum yoğunluk değerleri.....	37
Şekil 4.7. B2-yapıdaki IrAl bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri.....	41
Şekil 4.8. B2-yapıdaki IrSc bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri.....	42
Şekil 4.9. B2-yapıdaki IrGa bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri.....	44

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$\alpha_0$	Örgü sabiti
<b>B</b>	Yığın modülü
$B'$	Yığın modülünün birinci türevi
<b>C</b>	Elastik sabiti
$E_{kes}$	Kesme enerjisi
$E_F$	Fermi enerjisi
$E_H$	Hartree enerjisi
$E_{int}$	Temas enerjisi
$E_{xc}(\rho)$	Değiş-tokuş enerjisi
$\vec{G}$	Ters örgü vektörü
$\hat{H}$	Hamiltonyen operatörü
$F[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$	Evrensel fonksiyonel
$\rho(\vec{r})$	Elektron yoğunluğu
$R_C$	Kor yarıçapı
<b>T</b>	Kinetik enerji fonksiyoneli
$V_{exc}(\mathbf{r})$	Dışsal potansiyel
$V_H$	Hartree potansiyeli
$V_{dt-e}(\vec{r})$	Değiş-tokuş bağlanma enerjisi
$\Psi$	Dalga fonksiyonu

$\delta$

Zor miktarı

$N(E_F)$

Fermi seviyesindeki elektron yoğunluğu

## Kısaltmalar

## Açıklama

<b>BB</b>	Brillouin bölgesi
<b>BBB</b>	Birinci Brillouin bölgesi
<b>IBB</b>	İndirgenemeyen Brillouin bölgesi
<b>GGY</b>	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
<b>GM</b>	Geçiş metalleri
<b>HF</b>	Hartree fonksiyonu
<b>LA</b>	Boyuna akustik mod
<b>LO</b>	Boyuna optik mod
<b>PP</b>	Pseudo potansiyel
<b>SCF</b>	Öz uyum denklemi
<b>TA</b>	Enine akustik mod
<b>TO</b>	Enine optik mod
<b>YFT</b>	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
<b>YYY</b>	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

## 1. GİRİŞ

Yapısal uygulamalar ve kaplama alanında oksitleyici ortamlardaki yeni yüksek sıcaklık malzemeleri için araştırmalar büyük ilgi çekmektedir. Olağanüstü yüksek sıcaklık durumlarında İridyum tabanlı koruyucu alaşım kaplamaları ümit verici netlikte görölmektedir [1-2]. IrAl bileşiği, oksitlenme sonucu iridyum tabaka üzerinde koruyucu olarak bir alüminyum tabaka oluşturabilen akıllı oksidasyon dirençli bir kaplama olarak önerilmektedir [3]. İridyumun yüksek erime sıcaklığı (2739 K), yüksek elastik modülü ve diğer yüksek erime sıcaklıklı materyallere göre göreceli olarak düşük oksidasyon oranı gibi özellikleri ilgi çekicidir. Ancak, yüksek sıcaklık oksidasyon ortamlarında oksitlenebilme ortamlarında koruyucu bir oksit yerine IrO<sub>3</sub> IrO<sub>2</sub> gibi gaz halinde oksitler oluşturur [4-6].

Oksidasyon direnci geliştirmek ve Ir oksit oluşumunu bastırmak için Al ile alaşımlama düşünölmüştür. Yakın zamanda, Ir tabanlı alaşımlar, potansiyel yüksek sıcaklık yapısal uygulamalar için büyük ilgi uyandırmaya başlamıştır [7, 8]. Önceki çalışmalar gösterdi ki, Al ya da Hf (Halfenyum) konsantrasyonu yeterince büyük ise Ir-Al veya Ir-Hf sistemlerde ikili alaşımlarının dışsal oksit tabakalar oluşturabileceğini göstermiştir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9] veya HfO<sub>2</sub> gibi sürekli dışsal tabakası gaz formundaki iridyum oksit formasyonunu engelleyebilir ve oksidasyon direncini geliştirir [10]. IrAl alaşımı aynı stoichiometri kullanılarak bir eriyik söndürölmesiyle hazırlandı. Böylece bu bileşik 2,977 Å örgü sabiti ile CsCl (B2) yapıya sahip olduğu gösterildi [11]. Devamında, IrAl, 1600 ° C daki iridyumun varlığında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ün indirgenmesi ile hazırlanmış ve örgü sabiti 2,983 Å olarak ölçölmüştür [12]. Axler ve Roof, kübik CsCl yapıdaki IrAl kristallerini eriyik metal akısı içeren Th, Ir ve Cu ile üretmişler ve örgü sabitini 2,9867 Å ölçmüşlerdir [13]. Ir-Al sisteminin faz diagramı [13, 14-17] çalışımış ve Al<sub>9</sub>Ir<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>Ir, Al<sub>2.7</sub>Ir, Al<sub>13</sub>Ir<sub>4</sub> ve AlIr varlığı teyit edildi. Tüm bileşikler için peritektik(tepkime) sıcaklıklar, tespit edildi ve IrAl için yaklaşık 2120°C lik bir erime sıcaklığı bulundu [14]. Lee ve Worrell farklı oranları kullanarak değişik IrAl alaşımları hazırlamışlardır. Ir, IrAl, IrAl<sub>2.5</sub> ve IrAl<sub>3</sub> alaşımlarının tekli ve ikili fazlarının atom yüzdelerinin 40 ila 74 arasında değiştiğini buldular. IrAl<sub>2.5</sub> için 1600-1650 °C lik ve IrAl için de 1800°C' nin üzerinde bir erime

sıcaklığını önerilmektedir [18]. CALPHAD ve first-principles yaklaşımları kullanılarak ikili Al-Ir sisteminin termodinamik modellenmesi gerçekleştirildi. Al-Ir sistemindeki altı kararlı intermetalik yapı entalpilerinin tümü elde edilmiştir [19]. Dokuz 4d geçiş metali alüminidler (TmAl) için On iki farklı AB-yapı türlerine göre bağlanma enerjileri yerel yoğunluk yaklaşımı (YYA) içindeki tam potansiyel doğrusal muffin-tin orbitalleri yaklaşımı full-potential linear muffin-tin orbitals (FP-LMTO) kullanılarak bulunmuştur [20]. 1773 K de yüksek sıcaklık basınç durumlarında Ir-temelli sistemin deformasyon mekanizmaları değerlendirildi [9]. B2 yapısındaki IrAl fazı Fleischer tarafından daha iyi yüksek sıcaklığa dayanıklılık ve daha uygun sıcaklıkta uygun sertlik elde etme amacıyla gösterildi [21]. Faydalı yüksek sıcaklık materyallerinin gerçekleştirilebilmesi için IrAl' in erime noktasında gözle görülür bir yükselme beklenmektedir [22, 23]. IrAl nin oksitlenmesi üzerine çalışırken Co eklenmesi B2 faz kararlılığını arttıracak beklentisi ve bunun sonucunda oksitlenme direncinin önemli bir derecede arttığı görüldü [4]. Bu sırada Ni eklenmesinin IrAl yapısının esnekliğini geliştirdiği görüldü [3]. Intermetalik bileşikler ScB (B = Cu, Ag, Pd, Rh, Ir, Ru) nun elektronik yapıları analizleri yerel duyarlılık testleri açısından verilmiştir. ScIr grup III'e ait olduğuna göre, d spin ve yörünge katkıları A ve B gruplarından gelmektedir. d spin katkıları ise grup I ve II ye göre daha küçüktür [24]. ScRu da Ru'dan gelen ve ScIn'de her iki durumdan gelen, ScAg ve ScPd'den Sc den kaynaklanan Fermi seviyesi ( $E_F$ ) yakınlarındaki d band katkılarının varlığı bant yapısı hesapları [25] kadar yüksek çözünürlüklü ultraviyole spektra ile de uyumludur [26]. Tam otomatik yüksek sıcaklık kalorimetresinde Ir-Ga sıvı sistem entalpi oluşumu molar aralık olarak  $0 < x < 0.54$  ve  $106^0 K < T < 1471^0 K$ , arasında hesaplanmıştır [27].

Yapısal ve kaplama uygulama alanlarındaki Ir temelli ikili yapıların ümit verici performanslarına ve IrAl üzerinde mekanik özellikler (yüksek sıcaklığa dayanıklılık, sağlamlık ve esneklik gibi) geliştirmeye yönelik yoğun çalışmalara karşın, sadece IrX (X = Al, Sc and Ga) bileşik ve alaşımlarının yapısal, elektronik ve titreşimsel özellikleri hakkında sınırlı miktarda bilgi elde edilebilmiştir

## 2.YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (YFT)

Onlarca yıldan beri, yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) moleküller, proteinler, ara yüzeyler ve nano-parçacıklar gibi hem standart ve bulk materyallerin hem de karmaşık materyallerin dâhil olduğu yoğun madde sistemlerinin özelliklerini tanımlamak için yoğun madde fiziği, istatistik fizik ve kuantum kimyasında en yaygın ve geniş kullanılan metot olmuştur. Yoğunluk fonksiyonel teorinin ana düşüncesi çok parçacık dalga fonksiyonunu tanımlamaksızın onların parçacık yoğunluklarıyla etkileşen çok parçacık sistemini tanımlamaktır. Bunun temeli, parçacıkların temel durum yoğunluk fonksiyonları olarak düşünülen bir sistemin özelliklerini açıklayan Hohenberg-Kohn (H-K) teoremidir [28]. Born-Oppenheimer (B-O) [29] ve Kohn-Sham [30] yaklaşımlarıyla beraber pratik yoğunluk fonksiyonel hesaplamaları elektronların pür elektrostatik etkileşmelerinden ziyade Pauli prensibi ve Coulomb etkileşmeleriyle tanımlanan değiş-tokuş korelasyon (XC) potansiyeli için oluşturulan yaklaşımlarla mümkün olmuştur.

Yoğun madde sistemleri için pek çok durumda yoğunluk fonksiyonel teorisinin sonuçları, 1990'lardan beri değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu için deneysel veriler ve diğer teorik yaklaşımlarla oldukça tatmin edici durumdadır. Hem de, hesaplama maliyetleri açısından Hertri-Fock teorisi [31, 32] ve benzerleri gibi karmaşık çok elektron dalga fonksiyonu tabanlı geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Yoğunluk fonksiyonel teorisindeki gelişmelere rağmen, moleküller arası etkileşmenin tam tahmini, küresel potansiyel enerji yüzeyleri, yük transfer uyarımlar, geçiş durumları ve bazı yarıiletkenlerin bant aralığı hesaplamalarındaki bazı zorlular hala devam etmektedir.

### 2.1. ÇOK PARÇACIK SİSTEMİ VE BORN-OPPENHEİMER (BO) YAKLAŞIMI

Elektronlar ve çekirdeklerden oluşan çok-parçacık yoğun madde sisteminin Hamiltonyeni şu şekilde yazılır:

$$H_{top} = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} \quad (2.1)$$

Burada I ve J indisleri çekirdeği, i ve j indisleri de elektronları,  $R_I$  ve  $M_I$  çekirdeğin konumunu ve kütlelerini,  $r_i$  ve  $m_e$  elektronların,  $Z_I$  ise I. atomun atom numarasını temsil etmektedir. Birinci terim çekirdeğin kinetik enerjisini, ikinci terim elektronların kinetik enerjisini, üçüncü terim çekirdek-çekirdek Coulomb etkileşmesinin potansiyel enerjisini, dördüncü terim elektron-elektron Coulomb etkileşmesinin potansiyel enerjisini ve son terim ise elektron-çekirdek Coulomb etkileşmesinin potansiyel enerjisini temsil eder. Bu sistem için zamandan bağımsız Schöridinger denklemi aşağıdaki gibidir:

$$H_{top}\psi(\{R_I\}, \{r_i\}) = E\psi(\{R_I\}, \{r_i\}) \quad (2.2)$$

$\Psi(\{R_I\}, \{r_i\})$  burada sistemin toplam dalga fonksiyonudur. Prensip olarak, yukarıdaki Schöridinger denklemi çözülebiliyorsa, sistem hakkındaki her şey bilinebilir. Bununla birlikte, pratikte bu denklemi çözmek mümkündür. Born-Oppenheimer (BO) yaklaşımı, Born and Oppenheimer [29] tarafından 1927'de yapılmıştır. Çekirdek elektronlardan çok daha ağır oldukları için, çekirdek, elektronlardan çok daha yavaş hareket ederler. Bu nedenle, çekirdeklerin ve elektronların hareketlerini ayırabiliriz. Elektronların hareketini dikkate aldığımızda, bu çekirdeklerin pozisyonlarını sabit almak makuldür, böylece toplam dalga fonksiyonu

$$\psi(\{R_I\}, \{r_i\}) = \Theta(\{R_I\})\phi(\{r_i\}; \{R_I\}) \quad (2.3)$$

olarak yazılabilir. Burada,  $\Theta(\{R_I\})$  çekirdekleri,  $\phi(\{r_i\}; \{R_I\})$  elektronları gösterir. Born-Oppenheimer (BO) yaklaşımı ile Schrödinger denklemini iki kısma bölünebilir:

$$H_e\phi(\{r_i\}; \{R_I\}) = V(\{R_I\})\phi(\{r_i\}; \{R_I\}) \quad (2.4)$$

burada

$$H_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} \quad (2.5)$$

ve

$$\left[ -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 + V(\{R_I\}) \right] \Theta(\{R_I\}) = E' \Theta(\{R_I\}) \quad (2.6)$$

Denklem 2.4 sabit tutulmuş çekirdek ile elektronik problem kısmıdır. Enerji öz-değeri  $V(\{R_I\})$  çekirdeklerin pozisyonlarına parametrik olarak bağlıdır. Denklem 2.4 çözüldükten sonra,  $V(\{R_I\})$  bilinir ve denklem 2.6'nın uygulanmasıyla çekirdeğin hareketi elde edilir.

Born-Oppenheimer (BO) yaklaşımının önemi elektron ve çekirdeklerin hareketlerini bir birinden bağımsız kılmasıdır. Şimdi yoğunluk fonksiyonel teorisinin başlangıç noktası olarak çekirdek tarafında oluşturulan statik bir  $V_{ext}(r)$  dış potansiyelinde hareket eden elektronları düşünebiliriz. Born-Oppenheimer (BO) yaklaşımı Born ve Huang [33] yaklaşımı ile genişletilmiştir.

## 2.2. THOMAS- FERMİ- DİRAC YAKLAŞIMI

YFT'nin öncüsü 1927 yılında Thomas [34] ve Fermi [35] tarafından önerilen Tomas-Fermi modelidir. Bu yöntemde, dalga boyu yerine değişken olarak  $n(r)$  elektron yoğunluğu kullandılar. Böylece sistemin potansiyel enerjisi;

$$E_{TF}[n(r)] = A_1 \int n(r)^{\frac{5}{3}} dr \int n(r) V_{ext}(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.7)$$

bulunur.

Burada, ilk terim homojen elektron gazına (HEG) temas etmeyen elektronların kinetik enerjisidir. Bütün serbest elektron hallerini eklediğimiz zaman elde edeceğimiz Fermi dalga vektörü  $k_F=[3\pi^2n(r)]^{1/3}$

$$t_0[n(r)] = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \frac{k^2}{2} 4\pi k^2 dk = A_1 n(r)^{\frac{5}{3}} \quad (2.8)$$

İkinci terim, Coulomb etkileşmesi (elektro- çekirdek)' deki klasik elektrostatik enerjidir. Üçüncü terim klasik Hatree enerjisinin Coulomb itimi ile yuvarlanmış halidir. Esas Tomas-Fermi yönteminde, değişim ve korelasyon ihmal edilmiştir. 1930 yılında Dirac [36] bunu açarak yerel değişken terim olan  $A_2 \int n(r)^{4/3} dr$  bulmuştur.

$$E_{TFD}[n(r)] = A_1 \int n(r)^{5/3} dr + \int n(r)V_{ext}(r)dr \\ + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + A_2 \int n(r)^{\frac{4}{3}} dr \quad (2.9)$$

Temel hal yoğunluğu ve enerjisi ki bunlar Thomas- Fermi-Dirac denkleminde (2.1.19) toplam elektron sayısının minimize edilmesi ile elde edilir. Lagrange çarpanları kullanarak, çözüm istikrarlı halde:

$$\delta\{E_{TFD}[n(r)] - \mu(\int n(r)dr - N)\} = 0 \quad (2.10)$$

burada  $\mu$  Lagrange çarpanı sabit olup, fizksel anlamda potansiyel anlamına gelir ve Thomas- Fermi-Dirac denklemini;

$$\frac{5}{3}A_1 n(r)^{2/3} + V_{dış}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{4}{3}A_2 n(r)^{1/3} - \mu = 0 \quad (2.11)$$

temel hal düzeyinde direk çözülebilir hale getirir.

Tomas-Fermi yaklaşımında kullanılan yöntemler fazlaca sıkıntılıydı. Çünkü bu teori birçok sorun içermekteydi. En ciddi olanı ise bu teori atomlar arası bağlamaları açıklayamıyordu, bu yüzden moleküller ve katılar bu teoriye katılmadılar.

Elektronların hallerini tam olarak açıklayamasa da, elektron yoğunluğunu kullanarak ve temel değişiklikleriyle YFT ise yarar durumdadır.

### 2.3. HOHENBERG-KOHN TEOREMLERİ

Yoğunluk fonksiyonel teorisi 1964'de Hohenberg ve Kohn [29] tarafından çok parçacık sisteminin tam bir teorisi olarak ispatlanmıştır. YFT, hem hareketsiz çekirdeklerle elektronların yoğun madde sistemlerine hem de daha genel bir dış  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  potansiyelde etkileşen parçacıkların herhangi bir sistemine uygulanabilir. Bu teori iki teorem üzerine kurulmuştur.

Hohenberg-Kohn Teoremi I:

Harici potansiyelde ( $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ) etkileşim halindeki parçacık sistemlerindeki temel durum parçacık yoğunluğu mükemmel bir şekilde  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 'yi belirler. Bu yüzden temel durum yoğunluğu sabit enerji değişimi dışındaki Hamiltonian verir. Temelde temel ve uyarılmış haldeki tüm dalga fonksiyonları hesaplanabilir. Bu şu demek oluyor ki; temel durumki parçacık yoğunluğu sistemin tüm özelliklerini belirler.

Hohenberg-KohnI Teoreminin İspatı:

Basitçe, sadece dejenere edilmemiş temel durumu üzerinde çalışılmıştır. Ama, bunun uygunluğu dejenere sistemler içinde ispatlayabiliriz. İspat minimum

enerji prensibine bağlıdır. İki adet harici potansiyelin olduğunu düşünelim.  $[V_{\text{ext}}(r)$  ve  $V_{\text{ext}}(r')$ ] sabitten ziyade  $n_0(r)$  yani aynı temel durum yoğunluğunu gösteren değer ile farklılaşan iki değer. Bunlar iki farklı Hamiltonian verirler.  $H$  ve  $\widehat{H}'$  aynı temel durum yoğunluğuna sahip ancak farklı dağla boylarındaki  $(\Psi, \Psi')$  Hamiltoniasları temel durum yoğunluğu olmadığından dolayı, görülür ki,

$$\begin{aligned} E'_0 &< \langle \psi' | \widehat{H} | \psi' \rangle \\ &< \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \langle \widehat{\psi}' | \widehat{H} - \widehat{H}' | \psi' \rangle \\ &< E'_0 + \int n_0(r) [V_{\text{ext}}(r) - V'_{\text{ext}}(r)] dr \end{aligned} \quad (2.12)$$

aynı şekilde

$$\begin{aligned} E'_0 &< \langle \psi' | \widehat{H}' | \psi' \rangle \\ &< \langle \psi' | \widehat{H} | \psi' \rangle + \langle \widehat{\psi}' | \widehat{H}' - \widehat{H} | \psi' \rangle \\ &< E'_0 + \int n_0(r) [V'_{\text{ext}}(r) - V_{\text{ext}}(r)] dr \end{aligned} \quad (2.13)$$

(2.12) ve (2.13)' ü birleştirirsek,

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad (2.14)$$

buna göre; iki farklı harici potansiyel  $V_{\text{ext}}(r)$  aynı temel durum yoğunluğunu vermez. Temel durum yoğunluğu sabit olmayan harici potansiyel verir. Yani,  $n_0(r)$  ve  $V_{\text{ext}}(r)$  arasında birebir örtüşme yoktur. Bu yüzden kesin formül bilinmez.

Hohenberg-Kohn Teoremi II:

Yoğunluğun  $(F[n(r)])$  evrensel bir fonksiyoneli var ise,  $V_{\text{ext}}(r)$ ' nin bağımsız değişkeni minimum enerji değerini  $E[n(r)] \equiv \int n(r)V_{\text{ext}}(r)dr + F[n(r)]$

formül ile sistemin kesin temel durum enerjisini ve kesin temel durum yoğunluğunu minimize ederiz. Bu yüzden bu değerler tam olarak  $E(n(r))$  ile tespit edilir.

Hohenberg-Kohn II Teoreminin İspatı:

Evrensel fonksiyonel  $F[n(r)]$

$$F[n(r)] = T[n(r)] + E_{int}[n(r)] \quad (2.15)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $T[n(r)]$  kinetik enerji,  $E_{int}[n(r)]$  parçacıkların temas enerjisidir. Varyasyona göre, herhangi bir  $\psi$  dalga fonksiyonu için  $E[\psi']$

$$E[\psi'] \equiv \langle \psi' | \hat{T} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext} | \psi' \rangle \quad (2.16)$$

Minimum değer sadece bütün parçacıklar toplam sayısı korunduğunda ortaya çıkar. Hohenberg-Kohn I teoremine göre,  $\psi' V'_{ext}(1)$  ve  $n'(r)$  ile ilişkilendirmelidir.

Varyasyon prensibine göre;

$$\begin{aligned} E[\psi'] &\equiv \langle \psi' | \hat{T} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext} | \psi' \rangle & (2.17) \\ &= E[n(r')] \\ &= \int n'(r) V'_{ext}(r) dr + F[n'(r)] \\ &> E[\psi_0] \\ &= \int n_0(r) V_{ext}(r) dr + F[n_0(r)] \\ &= E[n_0(r)] \end{aligned}$$

Burada enerji fonksiyonu doğru temel durum yoğunluğunun fonksiyonu  $n_0(r)$   $E[n(r)] = \int n_0(r)V_{ext}(r)dr + F[n_0(r)]$ 'e göre gerçekte daha düşük değerdedir. Bu yolla  $n(r)$  yoğunluğundaki enerji fonksiyonel sistemlerdeki enerjiyi minimize ederek, net temel hal enerji ve yoğunluğunu bulabiliriz.

Hohenberg-Kohn teoremleri serbest derecedeki dönme teoreminin dönme yoğunluğuyla genellenebilir. Bu teoride iki tip yoğunluk vardır. Bunlar parçacık yoğunlukları  $n(r) = n_{\downarrow}(r) + n_{\uparrow}(r)$  ve spin yoğunluğu,  $s(r) = n_{\downarrow}(r) - n_{\uparrow}(r)$  dir. Burada  $\uparrow\downarrow$  spinlerin iki farklı durumunu temsil eder. Enerji fonksiyoneli  $E[n(r),s(r)]$  genellebiliriz. Manyetik düzen ve net dönmeye sahip sistemlerde, dönme yoğunluğu fonksiyonu kullanılmalı. Bu fonksiyon orijinal tek dönme yoğunluk fonksiyonel teorisine tercih edilmelidir.

YFT ayrıca sıcaklığa ve zamana bağlı olarak genellenebilir. Bu zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi olarak bilinir.

Hohenberg-Kohn teoremleri  $n(r)$  temel değişken olarak konmasına karşın  $F[n(r)]$  evrensel fonksiyonel teoremin hiçbir özelliğini hesaplayamayız. Bu sıkıntı Kohn ve Sham tarafından 1965'te aşılmıştır.

## 2.4. KOHN-SHAM (KS) YAKLAŞIMI

Hohenberg-Kohn teoremlerini pratik bir kullanım formuna koyan Kohn-Sham yaklaşımıdır ve hatta yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamalarını tek bir kişisel bilgisayar (PC) ile mümkün kılmıştır. Bu yüzden, yoğunluk fonksiyonel teorisi elektronik yapı hesaplamalarda en popüler araç olarak öne çıkmıştır.

Kohn-Sham yaklaşımı yardımcı bağımsız bir parçacık sistemi ile orijinal çok-parçacık sistemini yer değiştirtmiş ve iki sistemin tamamen birbirine benzer taban durum özelliklerinin olduğu varsaymıştır. Etkin bir tek parçacık Kohn-Sham potansiyeli  $V_{KS}(r)$  içinde hareket eden elektronlar sayesinde hayali etkileşmesiz bir parçacık sistem üzerinden gerçek potansiyellerle gerçek etkileşen bir sistemi eşleştirmeyi başardı. Birbiri ile etkileşmeyen parçacıklar için Hamiltonyen ifadesi,

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (2.18)$$

şeklinde yazılabilir ve atomik birimlerde  $\hbar=m_e=e=4\pi/\epsilon_0=1$  dir. N sayıda bağımsız elektronlu bir sistem için, taban durum N tane tek elektron Schrodinger denklemlerinin çözümü ile elde edilebilir.

$$\left(\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r)\right)\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (2.19)$$

Burada  $\epsilon_i$  en alt öz-değerleriyle  $\psi_i(r)$  N orbitallerinin her birinde bir elektron vardır. N-parçacıklı sistem için durum yoğunluğu,

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2.20)$$

şeklinde ifade edilebilir. Etkileşmesiz bağımsız parçacıkların kinetik enerjisi  $T_S[n(r)]$ ;

$$T_S[n(r)] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) \quad (2.22)$$

şeklinde yazılabilir. Sonrada evrensel fonksiyonel  $F[n(r)]$  aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$F[n(r)] = T_S[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{XC}[n(r)] \quad (2.23)$$

Burada  $E_H[n(r)]$  elektronların klasik elektrostatik Hartree enerjisi,

$$E_H[n(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.24)$$

ve  $E_{xc}[n(r)]$  değiş-tokuş enerjisidir ki bu net ve temas etmeyen yüzeylerin kinetik enerjisi ile elektronların temasları ve değişimi sırasında açığa çıkan enerji arasındaki farkı gösterir. Enerji fonksiyoneli  $E[n(r)] = \int n(r)V_{ext}(r)dr + F[n(r)]$  çok elektronlu sistemlerindeki temel durum enerjisini elde edemeyeceğinden dolayı elektron sayısı korunduğunda

$$\delta\{F[n(r)] + \int n(r)V_{ext}(r)dr - \mu(\int n(r)dr - N)\} = 0 \quad (2.25)$$

Sonuç olarak

$$\mu = \frac{\delta F[n(r)]}{\delta n(r)} + V_{ext}(r) = \frac{\delta T_S[n(r)]}{\delta n(r)} + V_{KS}(r) \quad (2.26)$$

$\mu$  kimyasal potansiyel olmak üzere, burada  $V_H(r)$  Hartre potansiyeli ile Kohn-Sham tek parçacık potansiyelidir.

$$\begin{aligned} V_{KS}(r) &= V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \\ &= V_{ext}(r) + \frac{\delta E_H[n(r)]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Burada, Hartree potansiyeli  $V_H(r)$ ,

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H[n(r)]}{\delta n(r)} = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad (2.28)$$

ve değiş-tokuş potansiyeli  $V_{XC}(r)$

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (2.29)$$

Böylelikle 2.19, 2.20 ve 2.27 denklemleri, hep beraber Kohn-Sham denklemleri olarak bilinir. Bu eşitlikler kendi kendini doğrularak çözülebilmektedir. Bu yüzden bunlar kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri olarak bilinirler [37].

Her ne kadar prensipte doğru sonuç verse de,  $E_{XC}[n(r)]$  değiş-tokuş enerji fonksiyoneli bilinmediğinden dolayı Kohn-Sham teorisi bir yaklaşımdır.  $E_{XC}[n(r)]$  nin örtülü bir tanımı aşağıdaki gibi verilebilir

$$E_{XC}[n(r)] = T[n(r)] - T_S[n(r)] + E_{int}[n(r)] - E_H[n(r)] \quad (2.30)$$

Burada,  $T[n(r)]$  and  $E_{int}[n(r)]$  sırasıyla etkileşen bir sistemdeki tam kinetik ve elektron-elektron etkileşme enerjileridir. Gerçekçi bir yoğun madde sisteminin tatmin edici bir tanımını vermekte doğru bir enerji fonksiyoneli  $E_{XC}[n(r)]$  veya değiş-tokuş potansiyeline  $V_{XC}(r)$  sahip olmak oldukça önemlidir. Değiş-tokuş potansiyeli

için kullanılan en yaygın yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) ve genelleştirilmiş eğim yaklaşımıdır (GEY).

## 2.5. YEREL YOĞUNLUK YAKLAŞIMI (YYY)

Khon-Sham yaklaşımı, bağımsız tek parçacık denklem seti üzerinden etkileşim halindeki çok parçacık sistemini birbiri ile etkileşmeyen elektronların oluşturduğu imgesel bir sisteme gibi kabul etmesi problemin çözümünü çok daha kolay hale getirmiştir. Bu arada, değiş-tokuş (XC) fonksiyonelinin  $E_{XC}[n(r)]$  tam formunu bilmeden Khon-Sham denklemleri çözülemez. Tam değiş-tokuş fonksiyoneli  $E_{XC}[n(r)]$  çok karmaşık olmasına rağmen, onu basit ve başarılı bir yaklaşım yapan şey hem birçok sistemin farklı özelliklerini tahmin etmesi, hem de elektronik yapı hesaplamalarında yoğunluk fonksiyonel teorisinin kullanımına öncülük eden, hesaplama maliyetlerini büyük ölçüde azaltmasıdır. Bu yaklaşımlar içinde en yaygın kullanılanı Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) dır. Yerel yoğunluk yaklaşımında, bir  $r$  noktasındaki elektron başına değiş-tokuş enerjisi  $r$  noktasındaki aynı elektron yoğunluğuna sahip homojen bir elektron gazı için aynı kabul edilir. Bu yaklaşımda, sistem homojen bir elektron gazı olarak düşünülür ve elektronik yük yoğunluğu bu sisteme göre belirlenir [38-40]. Toplam değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli  $E_{XC}[n(r)]$  aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\begin{aligned} E_{XC}^{LDA}[n(r)] &= \int n(r) \epsilon_{XC}^{hom}(n(r)) dr \\ &= \int n(r) [\epsilon_X^{hom}(n(r)) + \epsilon_C^{hom}(n(r))] dr \\ &= E_X^{LDA}[n(r)] + E_C^{LDA}[n(r)] \end{aligned} \quad (2.32)$$

Denklem 2.32 spin polarize olmayan sistemler için,

$$E_{XC}^{LSDA}[n_{\uparrow}(r), n_{\downarrow}(r)] = \int n(r) \epsilon_{XC}^{hom}(n_{\uparrow}(r), n_{\downarrow}(r)) dr \quad (2.33)$$

Denklem 2.33 Spin polarize sistemler [41] içindir. Burada, değiş-tokuş enerji yoğunluğu  $\epsilon_{XC}^{hom}(n(r))$  tek başına yoğunluğun bir fonksiyonu olmakla beraber değiş tokuş enerji yoğunluğu  $\epsilon_X^{hom}(n(r))$  ve korelasyon enerji yoğunluğu

$\epsilon_C^{hom}(n(r))$  içerisinde ayırır. Böylelikle değiş-tokuş enerji fonksiyoneli de değiş-tokuş enerji fonksiyoneli  $E_X^{LDA}[n(r)]$  ve doğrusal korelasyon enerji fonksiyoneli  $E_C^{LDA}[n(r)]$  şeklinde ayrıştırılmış olur. Önemli bir nokta  $E_{XC}^{L(S)DA}[n_\uparrow(r), n_\downarrow(r)]$  aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$E_{XC}^{LSDA}[n_\uparrow(r), n_\downarrow(r)] = \int [n_\uparrow(r)\epsilon_{XC,\uparrow}^{hom}(n_\uparrow(r)) + n_\downarrow(r)\epsilon_{XC,\downarrow}^{hom}(n_\downarrow(r))]dr \quad (2.34)$$

Değiş-tokuş enerji fonksiyoneli  $E_X^{LDA}[n(r)]$  homojen elektron gazı için ifade

$$E_X^{LDA}[n(r)] = \int n(r)\epsilon_X^{hom}(n(r))dr = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int n(r)^{\frac{4}{3}}dr \quad (2.35)$$

Burada,

$$\epsilon_x^{hom}(n(r)) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n(r)^{\frac{1}{3}} \quad (2.36)$$

Bu ifade ilk kez Dirac [36] tarafından önerilen polarize olmamış homojen elektron gazının değiş-tokuş enerji yoğunluğudur. Homojen elektron gazının korelasyon enerjisi için analitik ifadeler, yüksek ve alçak yoğunluk limitlerine denk sonsuz zayıf ve sonsuz şiddetli korelasyonlar dışında bilinmemektedir. Yüksek yoğunluk limitinde homojen elektron gazının korelasyon enerji yoğunluk ifadesi aşağıdaki forma sahip olur.

$$\epsilon_C = A \ln(r_s) + B + r_s(C \ln(r_s) + D) \quad (2.37)$$

Düşük yoğunluk limit de ise;

$$\epsilon_C = \frac{1}{2} \left( \frac{g_0}{r_s} + \frac{g_1}{r_s^{\frac{3}{2}}} + \dots \right) \quad (2.38)$$

bu formu alır. Burada  $r_s$  yoğunlukla ilgili Wigner-Seitz yarıçapı ifadesi aşağıda sunulmuştur.

$$\frac{4}{3} \pi r_n^3 = \frac{1}{n} \quad (2.39)$$

Orta yoğunluklarda korelasyon enerji yoğunluğunun doğru değerini elde etmek için doğru kuantum simülasyon programları gereklidir.  $\epsilon_C$  için kullanılan formlar bağlı olarak, Vosko-Wilk-Nusair (VWM) [42], Perdew-Zunger (PZ81) [43], Cole-Perdew (CP) [44] ve Perdew-Wang (PW92) [45] gibi farklı yerel yoğunluk yaklaşımları önerilmiştir.

Yerel yoğunluk yaklaşımında, değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu aşağıdaki şekli alır.

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta n(r)} = \epsilon_{XC}(n(r)) + n(r) \frac{\partial \epsilon_{XC}(n(r))}{\partial n(r)} \quad (2.42)$$

Yerel yoğunluk yaklaşımı içindeki bir sistemin toplam enerjisi ise :

$$\begin{aligned}
E_{top}[n(r)] &= T_S[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{XC}[n(r)] \\
&\quad + \int n(r)V_{ext}(r)dr \\
&= \sum_i^{ooc.} \left\langle \psi_i(r) \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \psi_i(r) \right\rangle + E_H[n(r)] \\
&\quad + E_{XC}[n(r)] + \int n(r)V_{ext}(r)dr \\
&= \sum_i^{ooc.} \left\langle \psi_i(r) \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(r) + V_{XC}(r) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + V_{ext}(r) \right| \psi_i(r) \right\rangle \\
&\quad - \sum_i^{ooc.} \langle \psi_i(r) | V_H(r) | \psi_i(r) \rangle \\
&\quad \quad - \sum_i^{ooc.} \langle \psi_i(r) | V_{XC}(r) | \psi_i(r) \rangle \tag{2.43} \\
&\quad \quad - \sum_i^{ooc.} \langle \psi_i(r) | V_{ext}(r) | \psi_i(r) \rangle + E_H[n(r)] \\
&\quad \quad + E_{XC}[n(r)] + \int n(r)V_{ext}(r)dr \\
&= \sum_i^{ooc.} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(r) - n(r')}{|r - r'|} dr dr' \\
&\quad \quad + \int n(r)(\epsilon_{XC}(r) - V_{XC}(r))dr \\
&= \sum_i^{ooc.} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(r) - n(r')}{|r - r'|} dr dr' \\
&\quad \quad - \int n(r)^2 \frac{\partial \epsilon_{XC}(n(r))}{\partial n(r)} dr
\end{aligned}$$

halini alır. Yerel yoğunluk yaklaşımı çok basittir çünkü elektronik yoğunlukta homojensizlik göz ardı edildiğinden dolayı değiş-tokuş korelasyon enerjisindeki düzeltmeler yapılmıştır.

Bununla birlikte, şaşırtıcı bir şekilde, başarılı ve hatta elektron yoğunluğu hızla değişen sistemlerde oldukça iyi çalışır. Bunların aksine, bağlanma enerjilerini yüksek tahmin ederken, atomik taban durum enerjilerini ve iyonizasyon enerjilerini düşük tahmin etme eğilimindedir. Bazı yarıiletkenlerin yasak bant aralıklarının tahmininde büyük hatalar yapar. Bu yönü ile de bazı eksiklikleri vardır.

## 2.6. GENELLEŞTİRİLMİŞ EĞİM YAKLAŞIMI (GEY)

Yukarıda bahsedildiği gibi, yerel yoğunluk yaklaşımı gerçek yük yoğunluklarının heterojenliğini ihmal eder. Heterojen yük yoğunluğunun değiş-tokuş korelasyon enerjisi homojen elektron gazı sonucundan önemli ölçüde farklı olabilir. Bu birçok durumda Yerel Yoğunluk Yaklaşımı'ndan daha iyi sonuçlar veren, elektron yoğunluğunun yüksek konum türevleri ve yoğunluk eğim düzeltmelerinin dahil olduğu farklı genelleştirilmiş eğim yaklaşımının gelişimine öncü olmuştur. Genelleştirilmiş eğim yaklaşımının Becke (B88) [46], Perdew ve arkadaşları [47], Perdew, Burke ve Enzerhof (PBE) [48] tarafından önerilen ve yaygın kullanılan üç formu vardır.

Bu yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımına ek olarak, her noktada elektronik yük yoğunluğunun  $n(r)$  yanı sıra bu yoğunluğun  $\nabla n(r)$  olarak ifade edilen eğiminde hesaplanması gerektiği fikrini temel alır. Bu durumda denklem (2.33) aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\begin{aligned} E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}(r), n_{\downarrow}(r)] &= \int n(r) \epsilon_{XC}^{hom}(n_{\uparrow}(r), n_{\downarrow}(r), |\nabla n_{\uparrow}(r)|, |\nabla n_{\downarrow}(r)|, \dots) dr \\ &= \int n(r) \epsilon_{XC}^{hom}(n_{\uparrow}(r), n_{\downarrow}(r), |\nabla n_{\uparrow}(r)|, |\nabla n_{\downarrow}(r)|, \dots) dr (2.44) \\ &= \int n(r) \epsilon_X^{hom}(n_{\uparrow}(r)) F_{XC}(n_{\uparrow}(r), n_{\downarrow}(r), |\nabla n_{\uparrow}(r)|, |\nabla n_{\downarrow}(r)|, \dots) dr \end{aligned}$$

Burada  $F_{XC}$  boyutsuzdur ve  $\epsilon_X^{hom}(n(r))$  denklem (2.36) de verildiği gibi polarize olmamış homojen elektron gazının değiş-tokuş enerji yoğunluğudur.  $F_{XC}$  ise elektronik yük yoğunluğunun yanı sıra onun eğimini de içeren bir düzeltme fonksiyonudur. Bu düzeltme fonksiyonu değiş-tokuş etkileşimleri ve karşılıklı etkileşimler olmak üzere iki kısma ayrılabilir.

Özellikle yük yoğunluğu hızlı değişen sistemlerde, bağ uzunluğu, bağlanma enerjisi, örgü sabitleri ve diğerleri gibi tahminlerde genelleştirilmiş eğim yaklaşımı yerel yoğunluk yaklaşımından daha iyi çalışır. Bu çalışmada bu formlardan Perdew, Burke ve Enzerhof'un birlikte geliştirdikleri (PBE) kullanılmıştır [48].

## 2.7. PSEUDO POTANSİYEL METODU (PP)

Pseudopotansiyel metodunun temel öğeleri 1966 yılında Harrison tarafından ortaya konulmuş ve 1970’de Cohen ve Heine’nin ortak çalışması olan bir araştırmasında ilk olarak ele alınmıştır [49, 50]. Burada, pseudopotansiyel metod kısaca açıklanıp bazı önemli noktaları tartışılacaktır.

Materyallerin özellikleri atomların bağlarına katılan elektronlar tarafından belirlenir. Örnek olarak, atom numarası 14 olan silisyum atomunun elektron dağılımı  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$  dir. Bu dağılımda  $1s^2 2s^2 2p^6$  yörüngelerinde bulunan elektronlar kor elektronları,  $3s^2$  ve  $3p^2$  yörüngesinde bulunan elektronlarda değerlik (valans) elektronlarıdır. Kor elektronları çekirdeğin çevresine yerleşirerek, kapalı bir enerji kabuğu oluştururlar. Öte yandan valans elektronları ise elektronik bağa katılırlar. Böylelikle materyallerin özellikleri valans elektronları tarafından belirlenir. Hesaplar da kor elektronlarının katılması düşünülemez. Materyallerin özelliklerinin belirlenmesinde kor elektronları ve iyonik potansiyelin etkisinin birleşimini ifade eden ve Coulomb iyonik potansiyelinin yerine geçecek olan pseudopotansiyel kullanılır. Pseudopotansiyel yaklaşımında, iyon korları kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde bir etki göstermezken, değerlik elektronları tamamen elektronik özelliklerin belirlenmesinde etkilidir.

Kor ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir kristal göz önüne alalım. Düşünülen böyle bir sistemdeki değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları ile kor elektronlarının dalga fonksiyonları ortogonal olsun.

Zahiri potansiyel yaklaşımına göre, böyle bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken, iyon korları hiçbir etkisi olmayacaktır. Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin  $\Psi$  dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.

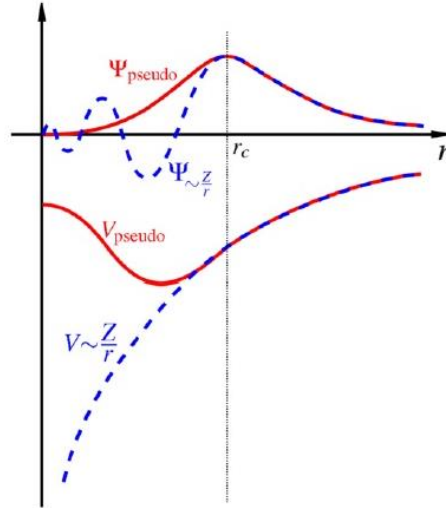
$$\psi = \phi + c \sum b_c \phi_c \quad (2.45)$$

Burada  $\phi_c$  iyon korlarının oluşturduğu dalga fonksiyonu,  $\phi$  ise değerlik elektronlarının oluşturduğu dalga fonksiyonudur ayrıca  $b_c$  katsayısı  $\psi$  ve  $\phi_c$  nin ortogonal olmasını sağlayan sabitlerdir. Sonuç olarak,

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (2.46)$$

denklemini elde edilir. Burada tanımlanan  $V_R$  itici bir operatör.  $V_{ps}$  potansiyeli de, Phillips ve Kleinman'ın çalışması [51], onlardan bağımsız bir şekilde Antoncik tarafından yapılan çalışmalar [52] neticesinde tanımlanan bir operatördür [38].

Pseudo potansiyel etkin bir potansiyel olan  $V_A$  ile itici bir potansiyel olan  $V_R$ 'nin birbirleriyle yaptıkları etkileşimlerden oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu şekilde ifade edilen  $V_{ps}$  potansiyeline yapay potansiyel ve  $\phi$ 'ye de yapay dalga fonksiyonu denir. Bu potansiyel Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



**Şekil 2.1.**Pseudo potansiyel ve dalga fonksiyonu

Şekilde, yapay dalga fonksiyonu ve yapay potansiyel gösterilmektedir. Ek olarak da gerçek dalga fonksiyonu ile potansiyel  $V_R$  'de gösterilmektedir.

Şekildeki  $r_c$  öz bölgesinin yarıçapıdır. Dikkat edilecek olursa dalga fonksiyonu ve öz-bölge dışında iki potansiyel birbirinin aynısıdır. Şekilden de görüldüğü gibi gerçek potansiyel sonsuzda yakınsarken, bu potansiyel daha çabuk yakınsamaktadır. Bu sebeple dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir.

### 3. MATERYAL VE METHOT

#### 3.1. QUANTUM-ESPRESSO PROGRAMI

Quantum-Espresso programı, birçok kristal yapıdaki metal, yarımetal ve yalıtkanların YFT içerisinde düzlem dalga temel setlerini ve pseudo potansiyelleri kullanarak hesaplamalar yapar. Program, Baroni ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [53]. Quantum-Espresso taban durum enerjisi ve tek elektron Kohn-Sham orbitallerinin hesaplarında, atomik kuvvetleri, zorlanmaları, yapısal kararlı durumları belirlemedeki hesaplarda ve taban durumu için Born-Oppenheimer yüzeyindeki moleküler dinamik çalışmaları hesaplarında kullanılır. Bu program kararsız hücre moleküler dinamik çalışmalarında, fonon frekansları ve herhangi bir genel dalga vektöründeki öz vektörleri hesaplamada, metallerde elektron-fonon katsayısı hesaplamalarında, gerçek uzayda atomlar arası kuvvet sabitleri hesaplamalarında ve üçüncü derecede harmonik olmayan fonon ömrü hesaplamalarında çok başarılı sonuçlar vermektedir. Ayrıca bu program hem klasik (Hamann-Schlüter- Chiang) pseudo potansiyeller hem de Ultrasoft (Vanderbilt) pseudo-potansiyeller kullanarak, verilen Bravais örgüsü ve grup simetrisiyle periyodik bir kristalin elektronik bant yapısını, yük yoğunluğunu ve taban durumu toplam enerjisini hesaplar. Bu program periyodik örgü kolları ve diğer valans elektronlarının oluşturduğu potansiyel içindeki bir valans elektronu için, öz-uyum'dan Kohn-Sham denklemlerini çözer. Kohn-Sham denklemleri, orbitalleri sınırlı bir düzlem dalga temel setiyle genişletilir ve bu işlem iterasyon tekniğiyle çözülen özdeğer problemini kolaylaştırır.

Quantum-Espresso, katının nokta grup simetrisi, yük yoğunluğu ve toplam enerjisi hesaplamak için gerekli olan işlem sayısına indirger. Bu niceliklerin hesabı, yapısal (örgü sabitleri, yığın 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 açıklar. Bu yaklaşım kovalent ve metalik

sistemler için oldukça iyi sonuçlar verir. Dış potansiyel  $V_{dış}(\vec{r})$  olmak üzere, denklemleri ile YFT formülasyonu içinde etkileşen bir elektronik sistemin toplam enerjisi,

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

verilir. Burada  $n(\vec{r})$  elektronik yük yoğunluğudur.  $\varepsilon_{dt-e}$  ise YYY yaklaşımının içinde bulunan değiş tokuş korelasyon enerjisidir ve yoğunluğun bir fonksiyonudur. Bu formül Kohn-Sham denklemlerinin  $\psi_i(\vec{r})$  ile çarpımıdır.

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

$\psi_i(\vec{r})$  için Kohn-Sham denklemleri, tek elektron için Schrödinger denklemine özdeşdir. 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.

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

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

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

Bu çözümlerden yeni bir  $(V_{gir}^{n+1})$  başlangıç potansiyeli oluşturulur. özuyum potansiyel  $V_{SCF}$  ifadesine yaklaştırılır ki bu ifade  $V_{gir}=V_{çik}$  potansiyeline

denktir. En basit iterasyon  $V_{gir}^{n+1}$ 'in  $V_{cik}^n$ 'a eşit olduğu durumdur. Bu problemi kararsız yapar ve öz-uyum olmayan çözüme ulaşılır. En iyi çözüm ise giriş ve çıkış potansiyellerinin

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

karışımıdır. Burada  $\beta$ , 0 ile 1 arasında bir sayıdır. Bu parametre küçük sistemler için büyük tutulmalıdır ( $\cong 0,7$ ). Fakat yakınsamanın zor olduğu durumlarda daha küçük bir değer alınabilir.

### 3.2. QUANTUM-ESPRESSO PROGRAMININ KOD YAPISI

Her bir hücre başına  $n$  tane elektron içeren  $N$  hücreli periyodik bir sistem için özuyum (SC) döngüsünün her bir iterasyonunda, Kohn-Sham 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*: birim hücre içerisindeki atom sayısını,  $\Omega$ : 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.  $N_{pw}$ : düzlem dalgaların sayısını ifade eder. Kesme kinetik enerjisi ( $E_{kes}$ ) ve kullanılan düzlem dalgalar (PW)'ler arasındaki ilişki  $\frac{1}{2}|k + G|^2 \leq E_c$  şeklindedir. Burada  $E_{kes}$ , dalga fonksiyonunun büyüklüğünü sınırlar. Verilen bir  $\vec{k}$  için Kohn-Sham denkleminin çözümü, npw boyutundaki özdeğer denkleminin çözümüne eşittir.  $E_{kes}$ ,  $\vec{k}$ 'da bağımsız olarak belirlenir dolayısıyla npw,  $\vec{k}$ 'nın bir fonksiyonudur. 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

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

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

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

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

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

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

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

dir. Birim hücrenin büyüklüğü gerçek uzayda bir örgü noktasını,

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

şeklinde tanımlar.

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

olarak verilir.  $N_1, N_2, N_3$  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)

$$f(m_1, m_2, m_3) = \sum_{\ell_1} \sum_{\ell_2} \sum_{\ell_3} f(\ell_1, \ell_2, \ell_3)$$

$$e^{i2\ell_1 m_1/N_1} e^{i2\ell_2 m_2/N_2} e^{i2\ell_3 m_3/N_3} \quad (3.13)$$

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

Quantum-Espresso programı giriş parametreleri herhangi bir dosyadan okunur ve başka parametreler hesaplanır. Bu parametreler arasında düz ve ters örgüler,  $\vec{k}$  vektörlerinin listesi, yerel ve yerel olmayan parametreler olarak sayılabilir. Küçük bir kesme enerjisinde Hamiltonyen den, Hartree değiştokuş potansiyeli elde edilir. Bu işlem varsayılan herhangi bir başlangıç dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu ön hazırlıktan sonra öz-uyum döngüsü, potansiyelin minimum olmasına kadar tekrarlanır. Her bir iterasyonda toplam enerji hesaplanır. *c-bands* işlemi iteratifi köşegenleştirmek için *cegtter* işlemi kullanır. Bu işlemden sonra  $H\psi$  çarpımını hesaplamak için *h-psi* işlemi çağrılır. Son işlem olarak; özuyum potansiyeli, Kohn-Sham dalga fonksiyonları ve bunların özdeğerleri ek analizler için diske yazılır.

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1.GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanan Quantum-ESPRESSO programı kodları ile CsCl (B2) yapısında  $Pm\bar{3}m$  uzay grubunda bulunan IrAl, IrSc ve IrGa gibi ikili bileşiklerin taban durum özellikleri Quantum-ESPRESSO programı [53] kullanılarak hesaplandı.

Hesaplamalar yapılırken, bu bileşikler için geliştirilmiş eğim yaklaşımı (GEY) içeren Perdew-Burke-Enzerhuf (PBE) [48] tarafından önerilen formda üretilmiş pseudopotansiyeller kullanıldı. Ek olarak hesaplamalarda 40 Ry'lik kinetik kesme enerjisi ve elektronik yük yoğunluğu, 400 Ry'lik kesme kinetik enerji için değerlendirildi. Fermi yüzeyinin integrasyonu  $\sigma=0,002$  Ry'lik smearing parametresi ile smearing teknik kullanılarak değerlendirildi [54]. Hesaplamalar yapılırken uygun değerlerdeki  $k$ -noktaları  $8 \times 8 \times 8$  olarak belirlendi ve tüm hesaplamalarda kullanıldı. Örgü dinamik özellikleri, öz-uyum Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon teorisi çerçevesinde incelendi [55, 56]. 8 dinamik matris,  $4 \times 4 \times 4$  q-noktası takımı kullanılmak suretiyle hesaplandı. Daha sonra bu matrisler Fourier İnterpolasyonu yapılarak fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri elde edildi.

İlk olarak yapısal özellikler kapsamında örgü sabitleri, bulk modülleri ve bulk modüllerinin basınca göre türevleri hesaplandı. Daha sonra elastik ve elektronik özellikler araştırıldı.

## 4.2. B2-YAPIDAKİ IrAl, IrSc ve IrGa BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

Bu tez çalışmasında ele alınan B2-yapıdaki IrAl, IrSc ve IrGa bileşiklerin denge durumundaki örgü sabitlerini bulmak için, kristallerin toplam enerjileri farklı örgü sabiti değerlerinde hesaplandı. Hesaplanan örgü sabitleri Çizelge 4.1'de sunuldu. Bu örgü sabitlerinin teorik ve deneysel değerlerle karşılaştırmaları da yapıldı. Hesaplanan bu değerler Murnaghan denklemini [57] kullanarak bulk modülü ve bulk modülünün türev değerleri de hesaplandı ve Çizelge 1'de sunuldu. Her üç bileşik içine de hesaplanan örgü sabitleri deneysel değerlerle iyi derecede uyum içinde olduğu görülmektedir. Bulk modülü ve bulk modülünün basınç türevinin kıyaslanması için ise ulaşabildiğimiz literatürde herhangi bir veriye rastlanılmadı.

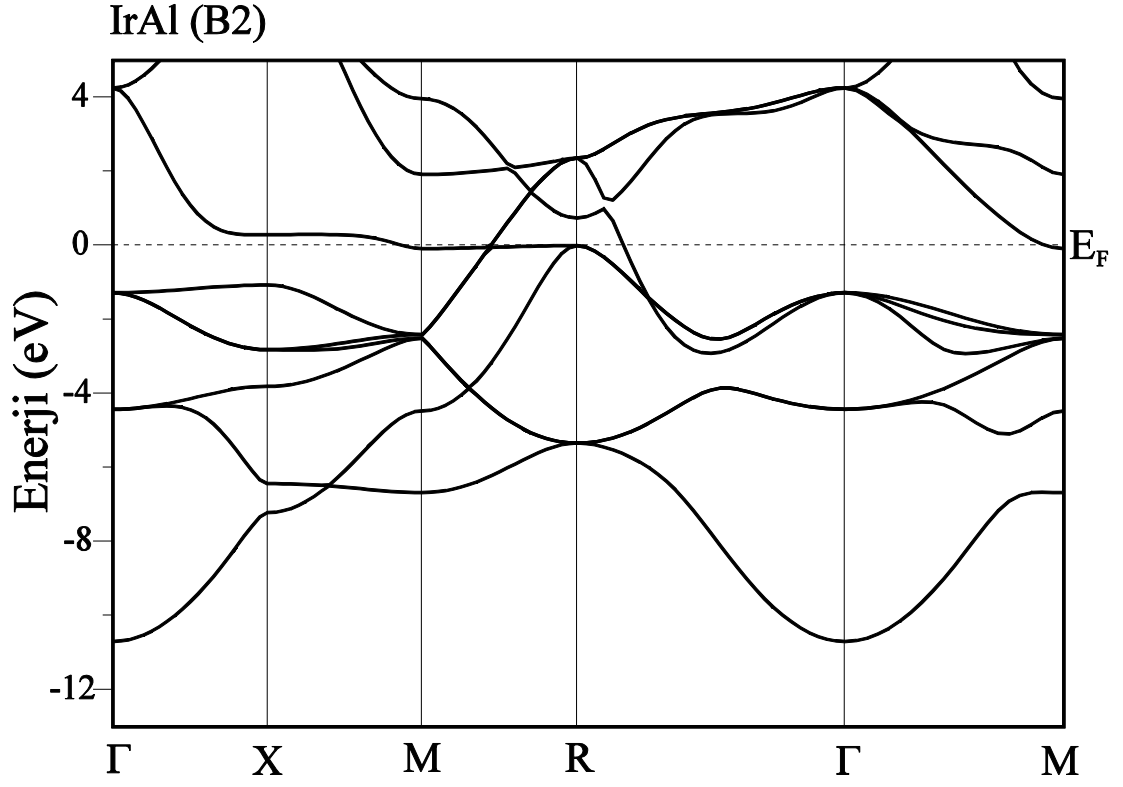
**Çizelge 4.1.** B2-yapıdaki IrAl, IrSc ve IrGa bileşiklerin örgü sabiti  $a$ , Bulk modülü  $B$  ve bulk modülünün basınç türevi  $B'$

Bileşik	Referans	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$ (GPa)
IrAl	Bu çalışma	3.012	229.3	4.55
	VASP [14]	3.020		
	Deney [10]	2.980		
	Deney [12]	2.9667		
	Deney [11]	2.978		
	Deney [21]	2.986		
IrGa	Bu çalışma	3.059	216.5	4.48
	Deney [61]	3.004		
	Deney [61]	3.010		
IrSc	Bu çalışma	3.230	168.4	4.52
	Deney [26]	3.206		

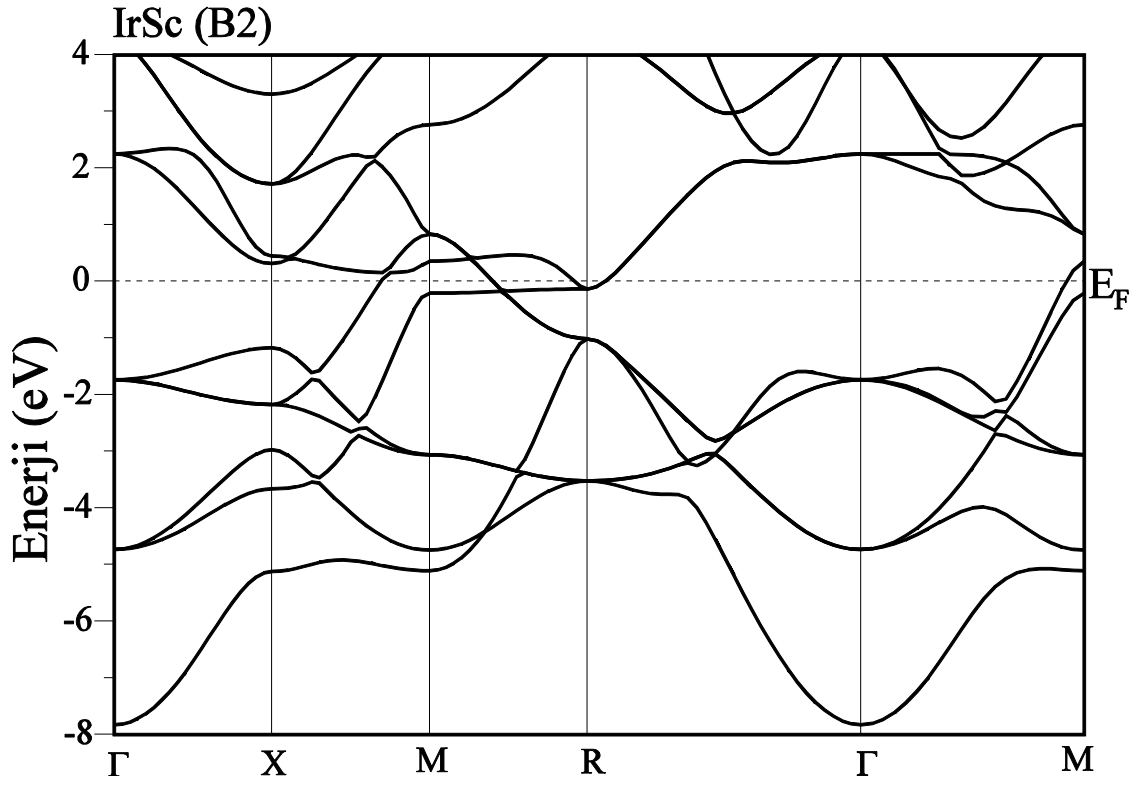
### 4.3. B2-YAPIDAKİ IrAl, IrSc ve IrGa BİLEŞİKLERİNİN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ

B2-yapıdaki IrAl, IrSc ve IrGa bileşiklerinin elektronik bant yapıları için 40 Ry'lik kesme enerjisi kullanıldı. Bileşiklerin elektronik bant yapıları kendi hesapladığımız örgü sabitleri kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan değerler yüksek simetri yönleri boyunca çizilerek Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de verildi. Bunlara ilaveten her bileşik için parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu (DOS) Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da çizilerek, sırasıyla gösterildi.

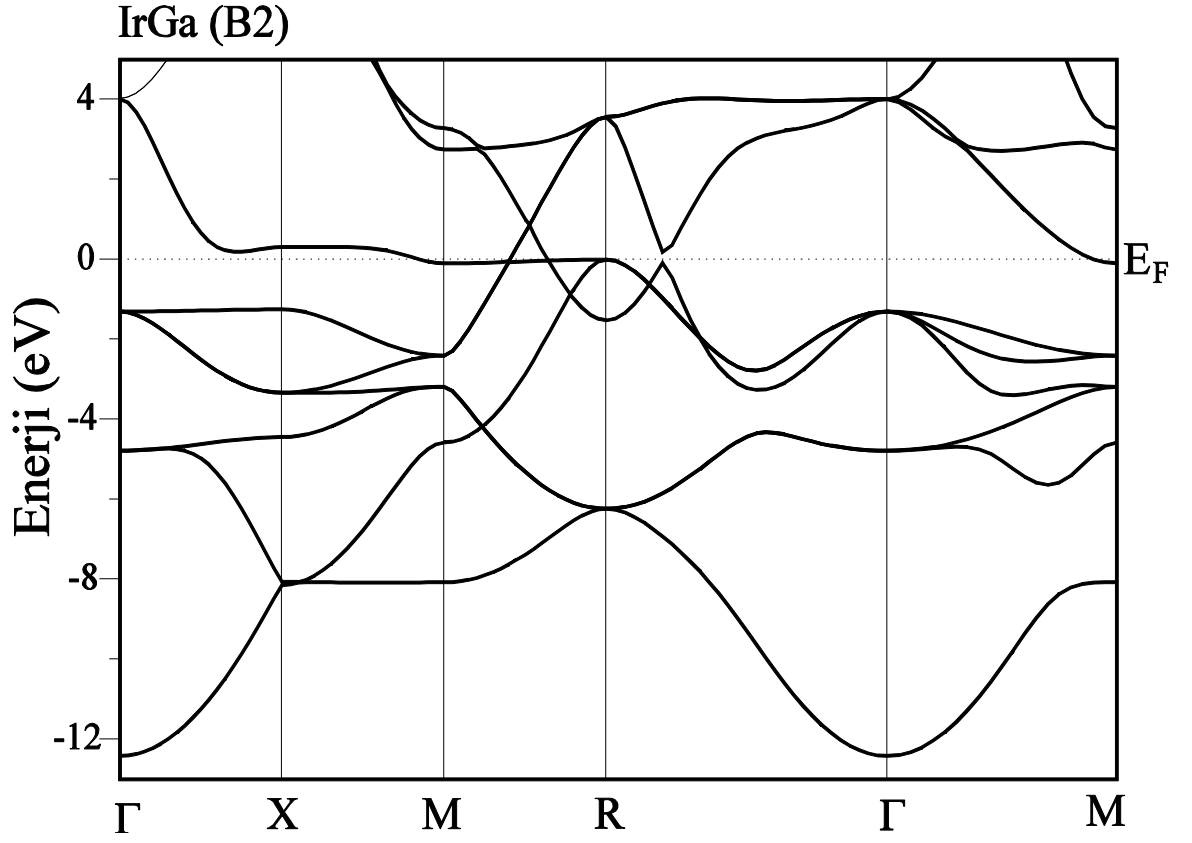
Bant yapılarından da görüldüğü gibi, her üç bileşik metalik özellik göstermektedir. Fermi enerjisi ( $E_F$ ) civarındaki bantlar IrAl ve IrGa için Ir-d orbitallerinden ve IrSc için Ir-d ve Sc-d orbitallerinden kaynaklanmaktadır. IrSc bileşiğinde Sc durumlarından kaynaklanan  $E_F$  civarındaki durum yoğunluklarına d-bant katkıları, bant yapı hesaplamalarından da görüleceği üzere, önceki çalışmalarla uyum içerisindedir [24, 25]. Fermi enerjisi  $N(E_F)$  den IrX (X=Al, Sc ve Ga) bileşiklerinin metalik dereceleri hesaplandı ve sırasıyla IrAl, IrSc ve IrGa için 0.561, 0.510 ve 0.476 states/eV olarak bulundu. Bileşiklerin kararlılıkları Fermi enerjisindeki düşük durum yoğunluğu ile ilişkilidir: böylece IrGa bileşiğinin en kararlı olduğu görülmektedir. Bant grafiklerinden de görüleceği üzere, -8 eV'den daha aşağıdaki en alt valans bantlar IrAl ve IrGa için Al (Ga) ve Ir atomlarının p-elektronlarından başlıca kaynaklandığı, IrSc için ise s, p ve d orbitallerininin bir karışımıdır.



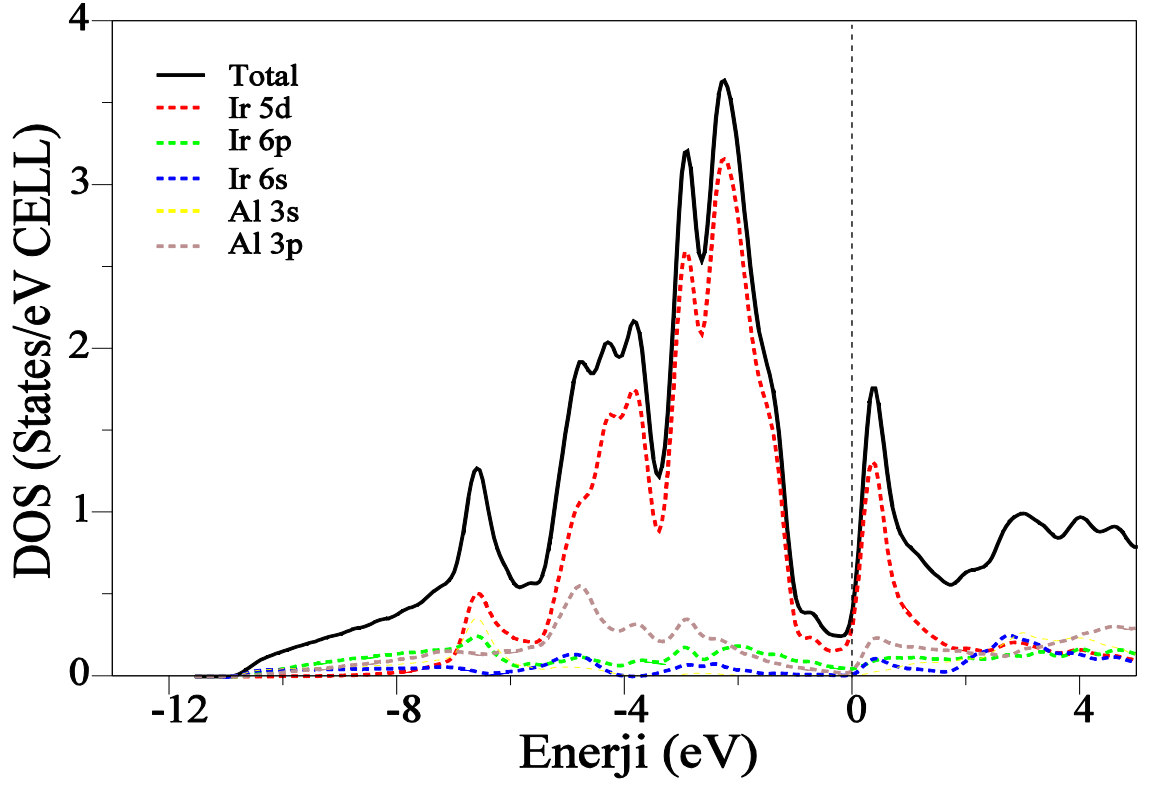
Şekil 4.1. B2-yapıdaki IrAl bileşiğinin elektronik bant yapısı.



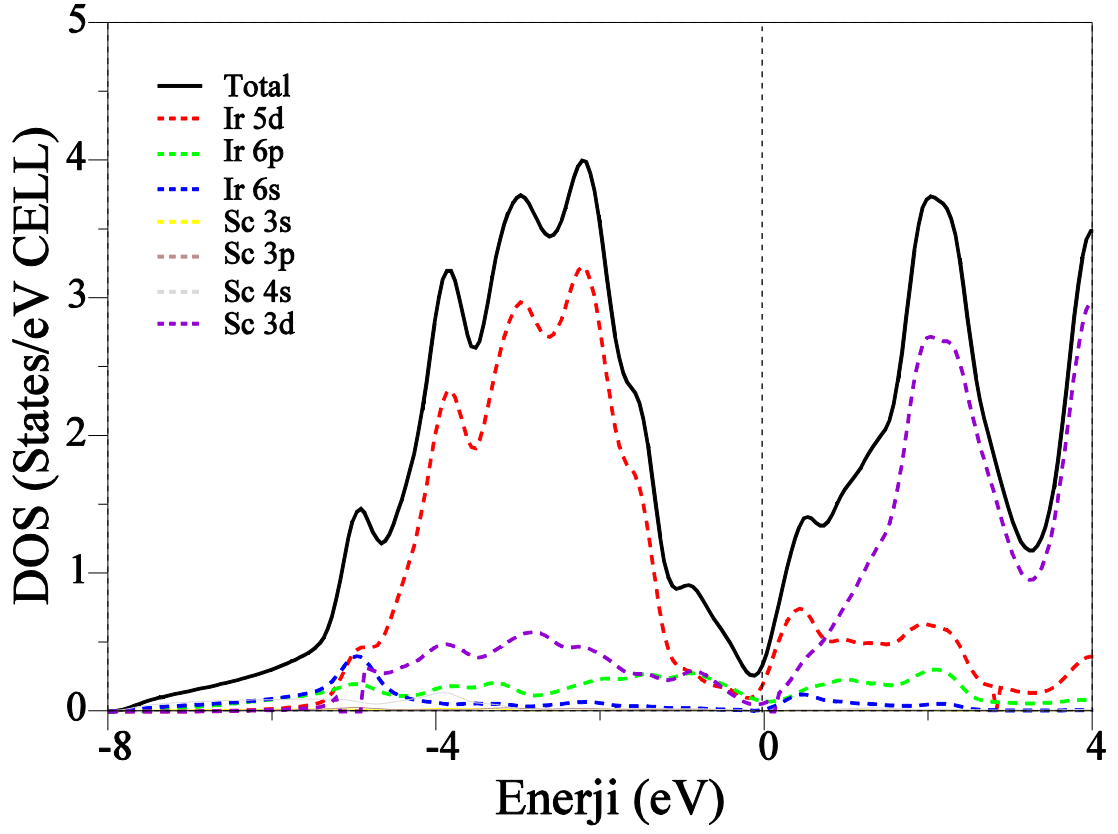
Şekil 4.2. B2-yapıdaki IrSc bileşiğinin elektronik bant yapısı.



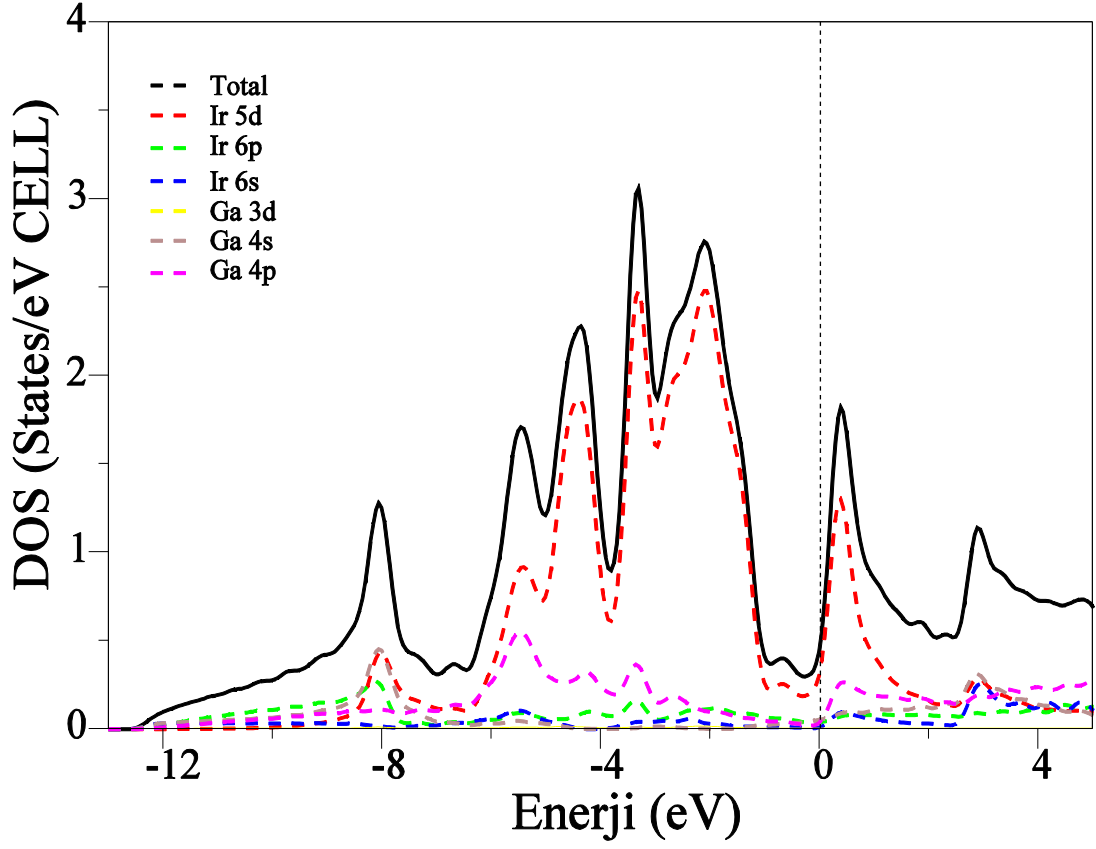
Şekil 4.3. B2-yapıdaki IrGa bileşiğinin elektronik bant yapısı.



Şekil 4. 4. B2-yapıdaki IrAl bileşiğinin toplam ve parçalı durum yoğunluk değerleri.



Şekil 4. 5. B2-yapıdaki IrSc bileşiğinin toplam ve parçalı durum yoğunluk değerleri.



Şekil 4. 6. B2-yapıdaki IrGa bileşiğinin toplam ve parçalı durum yoğunluk değerleri.

#### 4.4. B2-YAPIDAKİ IrAl, IrSc ve IrGa BİLEŞİKLERİNİN ELASTİK ÖZELLİKLERİ

Elastik sabitler bir malzemenin önemli parametreleridir ve genellikle yapısal kararlılıkla ilgili değerli bilgiler vermektedir. Ayrıca katıların elastik özellikleri Debye sıcaklığı, erime noktası, özgül ısı, ısıl genleşme katsayısı gibi fiziksel özellikler ile yakından ilgilidir.  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  ve  $C_{44}$  gibi kübik kristaller için üç tane bağımsız ikinci mertebeden elastik sabiti vardır [58].

İlk olarak; I. yöntem olan denge durumundaki örgüye küçük zorlamalar uygulanarak bulk modülü (B),  $C_{44}$  ve  $C'=(C_{11}-C_{12})/2$  değerleri elde edildi. Elde edilen bu değerlerden yararlanılarak ikinci mertebeden olan  $C_{11}$  ve  $C_{12}$  elastik sabitleri hesaplandı.

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \delta^2 e = (\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0) \quad (4.1)$$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} C_{44} \delta^2 e = (0, 0, 0, \delta, \delta, \delta) \quad (4.2)$$

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C' \delta^2 + O(\delta^3) e = (\delta, \delta, (1 + \delta)^{-2} - 1, 0, 0, 0) \quad (4.3)$$

$$G = [C_{11} - C_{12} + 3C_{44}] / 5 \quad (4.4)$$

Bu hesaplamalar yapılırken Eş. 4.1, Eş. 4.2, Eş. 4.3 ve  $C_{11} = (3B + 4C')/3$  ile  $C_{12} = (3B - 2C')/3$  bağıntıları kullanıldı [59]. Burada  $\delta$  zor miktarıdır. Hesaplamalar yapılırken 21 veri için  $\delta = 0.02$  olarak alındı. B2-yapıdaki IrAl, IrSc ve IrGa bileşikler için hesaplanan elastik sabitleri Çizelge 2'de sunuldu.

Elastik sabitleri için bir kübik kristaldeki mekanik kararlılık şartı [59] aşağıdaki kısıtlamalara yol açar.  $C_{44} > 0$ ,  $(C_{11} - C_{12})/2 > 0$  ve  $B = (C_{11} + 2C_{12})/3 > 0$  Çizelge 2'den, kübik IrAl, IrSc ve IrGa nin hesaplanan elastik sabitleri mekanik kararlılık şartlarına uyduğu görülmekle beraber, bulk modülleri ise  $C_{11}$ 'den küçük ve  $C_{12}$ 'den

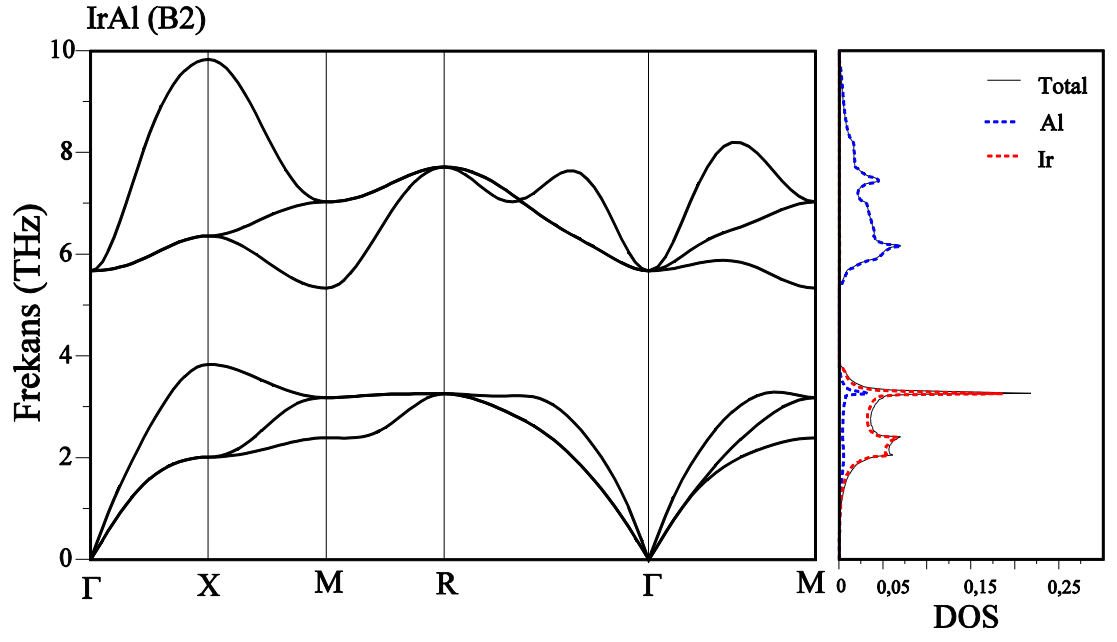
büyük oldukları görülmektedir. Böylelikle bu materyaller B2-yapıda mekanik olarak kararlı oldukları anlaşılmaktadır. Bu tez çalışmasında IrAl, IrSc ve IrGa bileşiklerinin kırılma veya süneklik özellikleri B/G oranının hesaplanmasıyla incelenmektedir. Kırılma ve sünekliği ayıran kritik değer 1.75 dir. Eğer B/G değeri 1.75'den küçük ise materyal kırılma bir yapıda davranır, diğer taraftan materyal sünek bir doğaya sahiptir [60]. Bu deneysel kurala göre, elde edilen B/G oranı IrAl ve IrSc için 1.75 değerinden küçük olduğu için her iki materya de kırılma özellik taşımaktadır ve IrGa için ise 1.75 değerinden büyük olduğundan dolayı malzeme sünek özelliktedir.

**Çizelge 4.2.** B-yapıdaki IrAl, IrSc ve Ir Ga bileşiklerinin Bulk modülü B, elastik sabitleri  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  ve  $C_{44}$ , Kayma modülü G değerler.

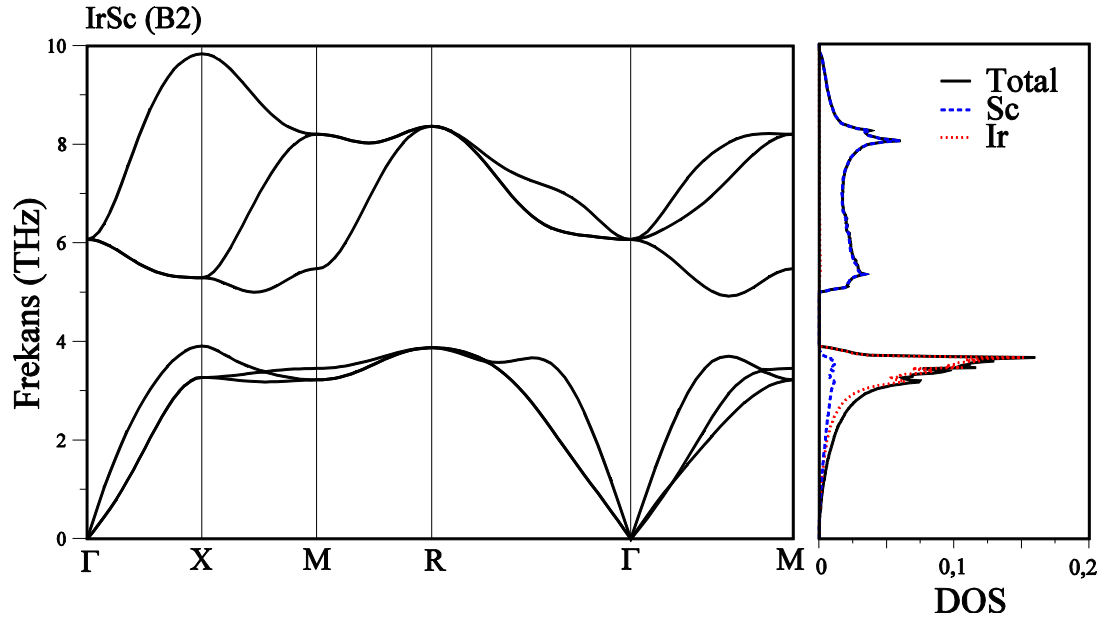
Bileşik	$B(GPa)$	$C_{11}(GPa)$	$C_{12}(GPa)$	$C_{44}(GPa)$	$G(GPa)$	$B/G$
IrAl		394.63	196.28	229.86	164.87	1.59
IrSc		316.03	207.79	137.18	95.49	2.55
IrGa		279.82	147.13	152.745	109.92	1.74

#### 4.5. B2-YAPIDAKİ IrAl, IrSc VE IrGa BİLEŞİKLERİNİN TİTREŞİM ÖZELLİKLERİ

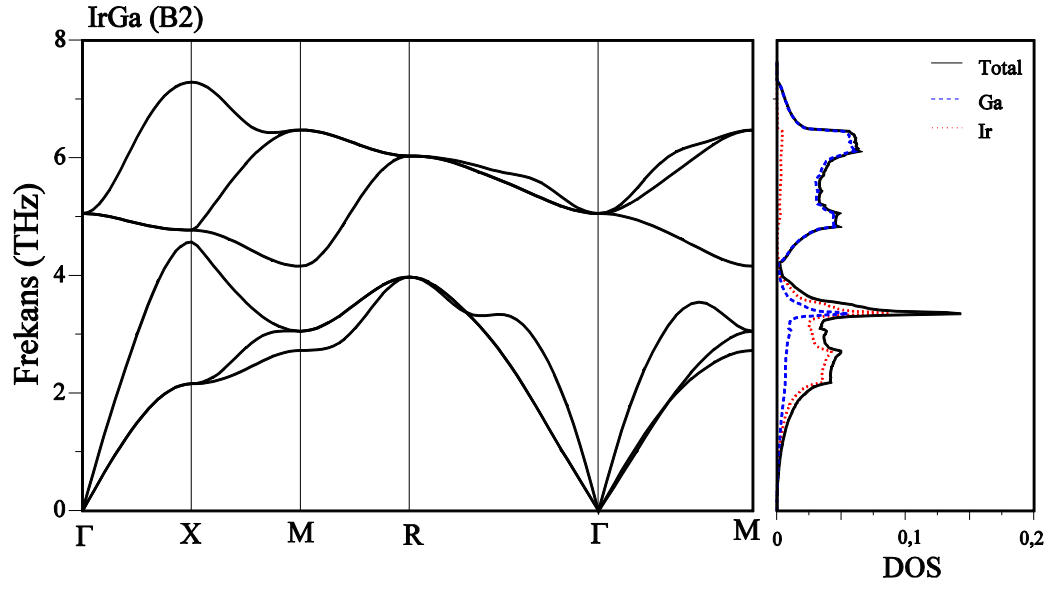
Öncelikle bu materyallerin fonon dispersiyon eğrileri hesaplandı ve Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da çizildi. Bu şekillerde fonon dağılım eğrilerinin sağ tarafları toplam ve parçalı fonon durum yoğunluklarını (DOS) göstermektedir. İlkel hücrede iki atom bulunan IrAl, IrSc ve IrGa bileşikleri için altı fonon frekansı mevcuttur. Bu frekansların 3'ü akustik, 3'ü de optiktir. Akustik dallardan iki tanesi enine (TA), bir tanesi ise boyuna (LA) dallara karşılık gelirken, optik dallardan ise iki tanesi boyuna (LO) ve bir tanesi ise enine (TO) daldır.  $\Gamma$ -X, M-R ve  $\Gamma$ -R yönlerinde simetri eksenlerinde TA ve TO fonon modları dejenerelikten dolayı dört'e düştüğü görülmektedir. Bu üç materyal için elde edilen verilerde herhangi bir deneysel veya teorik fonon verisi mevcut değildir. Tüm yönlerde imajiner olmayan fonon frekansları olmadığı için her üç bileşik dinamik olarak stabildir. Her üç bileşikte fonon durum yoğunluğuna (DOS) göre 3 THz civarında keskin bir pik mevcuttur. Bu piklerin kaynağı başlıca boyuna akustik (LA) ve enine akustik (TA) modlardır. IrAl ve IrSc bileşikleri için hesaplanan fonon durum yoğunluklarından, sırasıyla 1.628 ve 1.414 THz civarında optik ve akustik dallar arasında bir bant aralığı görülmektedir. IrGa için fonon durum yoğunluklarında optik ve akustik dallar arasında bir boşluk yoktur. Frekans aralıklarındaki farklar atomik kütle farklarından kaynaklanmaktadır. Üç bileşik için akustik dallara katkılar yaklaşık olarak Ir-durumlarından kaynaklanmaktadır. Optik dallarda ise Al, Sc ve Ga durumlarından her üç bileşik için sırasıyla kaynaklanır. IrAl, IrSc ve IrGa'nın gölge merkezindeki optik fonon modları sırasıyla 6.172, 4.749 ve 5.639 THz hesaplandı.



Şekil 4.7. B2-yapıdaki IrAl bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri.



Şekil 4.8. B2-yapıdaki IrSc bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri.



Şekil 4.9. B2-yapıdaki IrGa bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, B2 yapıdaki IrAl, IrSc ve IrGa bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve fonon özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) üzerine kurul Quantum-ESPRESSO kodu ile incelenmiştir. Bu alaşımların değişik örgü sabiti değerleri için elde edilen toplam enerjiler hesaplanıp daha sonra Murnaghan denkleminde faydalanılarak örgü sabitleri değerleri bulunmuştur. Örgü sabitleri sırasıyla, IrAl için 3.012 Å, IrSc için 3.230 Å ve IrGa için 3.059 Å değerlerinde bulundu. Elde edilen örgü sabit değerleri, IrAl için %1.128, IrSc için %0.743 ve IrGa için %1.6 hata ile deneysel değerlerden sapma göstermektedir. Her üç materyal için bulk modülleri hem Murnaghan denkleminde hemde elastik sabitlerinde hesaplandı.

Ayrıca bu materyallerin elastik sabitleride hesaplanmıştır. Daha sonra bu bileşiklerin elektronik bant yapısı temel simetri yönleri boyunca hesaplanarak çizildi. Bunlara ek olarak da toplam ve parçalı durum yoğunlukları da bulundu. Her üç bileşik için Fermi enerji düzeylerini kesen elektronik bantlar mevcut olduğundan, incelenen durumların metalik karakterde oldukları anlaşılmaktadır. Bu durum önceki çalışmalarla uyum içindedir [24, 25].

Son olarak IrAl, IrSc ve IrGa bileşikleri için fonon özellikleri incelendi. Her üç bileşik içinde fono dispersiyon eğrileri, toplam ve parçalı durum yoğunluk eğrileri hesaplanarak temel simetri yönleri boyunca çizilerek gösterildi. Ayrıca bu bileşiklerin fonon spektrumları çeşitli B2-yapıdaki ScRh, ScRu, ScPd, AgMg, ZrRu, ZrZn, AlSc ve MoTa gibi bileşiklerinin fonon spektrumları ile benzer eğilim göstermektedir [62-66].

## KAYNAKLAR

1. Sekido N., Hoshino A., Fukuzaki M., Maruko T., and Yamabe-Mitarai Y., *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 32 (2011) 219.
2. Hosoda H., Wakashima K., *Materials Science and Engineering A*, 352 (2003) 16.
3. Hosoda H., Miyazaki S., Hanada S., *Intermetallics*, 8 (2000) 1081.
4. Krier C.A. and Jaffee R.I., *Less-Common MetJ.*, 5 (1963) 411.
5. Chaston J.C., *Platinum Met. Rev.*, 9 (1965) 51.
6. Sekido N., Murakami H., and Yamabe-Mitarai Y., *Alloys CompdJ.*, 476 (2009) 107.
7. Yamabe-Mitarai Y., Gu Y., Huang C., Völkl R., and Harada H., *JOM* 56 (2004) 34-39.
8. Hill P. J., Cornish L.A., Witcomb M.J., *Journal of Alloys and Compounds*, 280 (1998) 240.
9. Yamabe Y., -Mitarai, Aoki H., Hill P.J., Harada H., *Scripta Materialia*, 48 (2003) 565.
10. Luthra K.L. and Hall E.L., *Oxid. Met.*, 26 (1986) 385.
11. Esslinger P. and Schubert K., *MetallkZ.*, 48 (1957) 126.
12. Schulz H., Ritapal K., Bronger W. and Klemm W., *AnorgZ. Allgem. Chem.*, 357 (1968) 299.
13. Axler K. M. and Roof R. B., *X-Ray Anal Adv.*, 29 (1986) 333.
14. Axler K.M., Foltyn E.M., Peterson D.E., Hutchinson W.B., *J Less-Common Met.*, 156 (1989) 213.
15. Jiang C. and Gleeson B., *Acta Materialia*, 54 (2006) 4101.
16. Hill P.J., Cornish L.A., Witcomb M.J., *Journal of Alloys and Compounds*, 280 (1998) 240.
17. Pavlyuchkov D., Grushko B., Velikanova T. Ya., *Intermetallics*, 16 (2008) 801.
18. Lee K. N. and Worrell W. L., *Oxid. Met.*, 32 (1989) 357.
19. Jiang C. and Gleeson B., *Acta Materialia* 54 (2006) 4101-4110.

20. Nguyen-Manh D., Pettifor D.G., *Intermetallics*, 7 (1999) 1095.
21. Fleischer R.L., Field R.D., Briant C.L., *Metall Trans A*, 22A (1991) 403.
22. Chiba A., Ono T., Li X. G. and Takahashi S., *Intermetallics*, 6 (1998) 35.
23. Ode M., Murakami H., Onodera H. ,*Scripta Materialia*, 52 (2005) 1057.
24. Perrin B., Descouts P., Dupanloup A. and Seipler D., *Phys J.. F: Metal Phys.*, 9 (1979) 673.
25. Seipler D., Bremicker B., Goebel U., Happel H., Hoeing H.E., Perrin B., *Phys J.. F: Metal Phys.*, 7 (1977) 599.
26. Battye F. L., Schulz H.,Goldmann A., Hiifner S., Seipler D., and Elschner B., *Phys J.. F: Metal Phys.*, 8 (1978) 709
27. Anres P., Gaune M.-escard, Bros J.P., *Journal of Alloys and Compounds*, 259 (1997) 225
28. Hohenberg P. and Kohn W.,*Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
29. Born M. and Oppenheimer R.,*Annalen der Physik* 84, 457 (1927).
30. Kohn W. and Sham L. J., *Phys. Rev.* 140: A1133 (1965).
31. Hartree D. R.,*Proc. Cam. Phil. Soc.* 24, 89 (1928).
32. V. Z. Fock, *Z. Phys.* 61, 209 (1930).
33. Born M. and Huang K.,*Dynamic Theory of Crystal Lattices. Oxford: OxfordUniversity Press* (1954).
34. Thomas L. H.,*Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23, 542 (1927).
35. Fermi E.,*Rend. Accad. Naz. Lincei* 6, 602 (1927).
36. Dirac P. A. M., *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26, 376 (1930).
37. Lazar, P., Redinger, J., Podloucky, R., Density functional theory applied to VN/TiN multilayers, *Phys. Rev. B*, 76, 174112, 2007.
38. Srivastava, G. P., The physics of phonons. *Adam Hilger*: Bristol, 1990.
39. Baroni S., De Gironcoli S., Dal Ccarson A., Giannozzi P., Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 73, 15-562, 2001

40. Giannozzi, P., De Gironcoli, S., Pavone, P., Baroni, S., Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, *Phys. Rev. B*, 43, 7231-7242, 1991
41. Von Barth U. and Hedin L., *J. Phys. C: Solid State Phys.* 5, 1629 (1972).
42. Vosko S. H., L. Wilk and Nusair M., *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
43. Perdew J. P. and Zunger A., *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
44. Cole L. A. and Perdew J. P., *Phys. Rev. A* 25, 1265 (1982).
45. Perdew J. P. and Wang Y., *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
46. Becke A. D., *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
47. Perdew J. P., J. Chevary A., S. Vosko H., Jackson K. A., Pederson M. R., and Fiolhais C., *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
48. Perdew J. P., Burke K., and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
49. Harrison W. A., Pseudopotentials in the theory of metals, *Benjamin Press*. New York, pp. 336, 1966.
50. Cohen, M. L., Heine, V., Solid state physics. Seitz F, *Turnbull D (ed)*; Vol: 24 Academic Press: New York, (1970).
51. Phillips, J. C., Kleinman, L., New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, 116 (1959) 287-294.
52. Antoncik, E., Approximate formulation of the orthogonalized plane wave method. *J. Phys. Chem. Solids*, 10 (1959) 314-320.
53. 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., Erişim: <http://www.quantum-espresso.org>
54. Methfessel M., Paxton A. *Phys. Rev. B*, 40 (1989), p. 3616
55. Baroni S., Giannozzi P., Testa A. *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987), p. 1861
56. Baroni S., De Gironcoli S., Dal Corso A., Giannozzi P. *Rev. Mod. Phys.*, 73 (2001), p. 515
57. Murnaghan F.D. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 50 (1944), p. 697
58. Born M., Huang K. Dynamical Theory of Crystal Lattices Clarendon, *Oxford* (1954)

59. Hershey A.V. *J. Appl. Mech.*, 21 (1954), p. 236
60. Pugh S.F., *Philos. Mag.*, 45 (1954), p. 823
61. Schulz J.K., Musbah O.A. and Chang Y.A., *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 11 (1990) 211-215.
62. Arıkan N., Uğur Ş., *Computational Materials Science* 47 (2010) 668-671.
63. Arıkan N., Bayhan Ü., *Solid State Communications* 152 (2012) 891-893.
64. Arıkan N., Bayhan Ü., *Physica B* 406 (2011) 3234-3237.
65. Uğur Ş., Arıkan N., soyalp F., and Uğur G., *Computational Materials Science* 48 (2010) 866-870.
66. Bayhan Ü., Arıkan N., Uğur Ş., Uğur G. And Çivi M., *Physica Scripta* 82 (2010) 015601.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı,Adı : CANSU,Altan  
Uyruğu : T.C.  
Doğum Tarihi ve Yeri : 16.11.1980ERZURUM  
e-mail : draltan\_26@hotmail.com

### Eğitim

Lise : Kırşhir Lisesi 1997  
Lisans : GaziÜniversitesi(Kırşehir) / Fizik Bölümü 2009  
Yüksek Lisans : Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 2014  
Lisans Tezi : 2009  
Yüksek Lisans Tezi : 2014  
Yabancı Dil : İngilizce