

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HfX (X=Rh, Ru, Tc) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL,
ELEKTRONİK, ELASTİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN
AB-INITIO YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

Murat ÜNSAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR 2017

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

**HfX (X=Rh, Ru, Tc) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL,
ELEKTRONİK, ELASTİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN
AB-INITIO YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

Murat ÜNSAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Nihat ARIKAN**

KIRŞEHİR 2017

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

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

Başkan (İmza)

Prof. Dr. Gökay UĞUR

Üye (İmza)

Doç. Dr. Nihat ARIKAN

Üye (İmza)

Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum

.../.../2017

Prof. Dr. Levent KULA

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez çalışmalarım içerisindeki bütün akademik kuralların ve bilgilerin dolaylı olarak eksiksiz bulunarak sunulduğunu, tez çalışmasında tez kurallarına uygun bir şekilde yazıldığına, ayrıca bana ait olmayan farklı kaynaklara eksiksiz olarak atıf yapıldığını bildiririm.

Murat ÜNSAL



HfX (X=Rh, Ru, Tc) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN AB-INITIO YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Murat ÜNSAL

**AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Şubat 2017

ÖZET

Sezyum klorür fazındaki HfX'in (X = Rh, Ru ve Tc) yapısal, elektronik, elastik ve fonon özellikleri genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) içerisinde yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak araştırılmıştır. Optimize edilmiş örgü sabiti (a_0), bulk modülü (B) ve elastik sabitler (C_{ij}) değerlendirilmiş olup sonuçları ise literatürdeki mevcut deneysel ve teorik verilerle iyi bir uyum içerisinde. Söz konusu bileşiklerin elektronik bant yapıları ve durum yoğunlukları çizilmiştir. Bant yapısı hesaplamalarından CsCl-fazındaki, HfX (X = Rh, Ru ve Tc) bileşiklerinin metalik özellik gösterdiği sonucuna varılmıştır. Fonon dispersiyon eğrileri ve bunlara karşılık gelen toplam ve kısmi durum yoğunlukları direkt yöntem kullanılarak ilk defa bu çalışmada elde edilmiştir. Fonon sonuçları, bu bileşiklerin sezyum-klorür fazında dinamik olarak kararlı olduğunu göstermektedir.

Bilim Kodu : 202.1.306
Anahtar Kelimeler : Yapısal, Elastik, Fonon Dispersiyon, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
Sayfa Adedi : 68
Danışman : Doç. Dr. Nihat ARIKAN

**INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC, ELASTIC AND
VIBRATIONAL PROPERTIES OF HfX (X = Rh, Ru, Tc) COMPOUNDS BY
AB-INITIO METHOD**

(Master of Science Thesis)

Murat ÜNSAL

Ahi Evran University, Institute of Science

February 2017

ABSTRACT

The structural, elastic, electronic, and phonon properties of HfX (X=Rh, Ru and Tc) in the CsCl phase have been investigated using the density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA). The optimized lattice constant (a_0), bulk modulus (B) and the elastic constants (C_{ij}) are evaluated. The results are in a good agreement with the available experimental and theoretical data in the literature. Electronic band structures and densities of states have been derived for these compounds. The present band structure calculations indicate that the phases of CsCl HfX(X=Rh, Ru and Tc) compounds are metals. Phonon dispersion curves and their corresponding total and partial density of states have been obtained for the first time by using the direct method. The phonon spectra suggest that these compounds are dynamically stable in the caesium-chloride phase.

Science Code : 202.1.306

Key Words : Structural, Elastic, Phonon Dispersion, Density Functional Theory

Page Number : 68

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Nihat ARIKAN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla bana destek olan, her zaman bilgisiyle beni yönlendiren, tüm zorlukların çözülmesinde maddi ve manevi şahsıma karşı en ufak bir ilgisini esirgemeyen değerli hocam ve danışmanım Sayın Doç. Dr. Nihat ARIKAN'a ve yüksek lisans çalışmalarım sırasında çalışmalarımın daha verimli geçmesi konusunda her türlü desteği sağlayan değerli hocam Sayın Dr. Ahmet İYİGÖR'e sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında benden desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr. Abdullah CANDAN ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN, hocalarıma teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca bana maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen canımdan çok sevdiğim biricik babam Remzi, annem Habibe, abim Mahmut ÜNSAL'a ve tüm aile bireyelerine tek tek teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans süresi boyunca hep yanımda olan Abdullah ÜNSAL, Kübra KILIÇ, Burak GÜNDÜZ, Mevlüt BİLİR, Sümeyye KÖYBAŞI, Buket ÖZDEMİR ve tüm AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ Fizik bölümünün bir birinden değerli akademik personeline en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından PYOEGF.4001.14.003, FEF.A3.16.022 ve PYO-FEN.4001.14.018 nolu projelerle desteklendirilmiştir.

Murat ÜNSAL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
SEMBOLLER DİZİNİ	xii
KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. <i>Ab-initio</i> YÖNTEMLERİ	4
2.2. DALGA FONKSİYONU YAKLAŞIMI.....	4
2.2.1. Hartree Metodu	4
2.2.2. Hartree-Fock Yaklaşımı	7
2.3. BORN-OPPENHEIMER YAKLAŞIMI	7
2.4. THOMAS- FERMİ DİRAC TEORİSİ.....	9
2.5. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (DFT).....	10
2.5.1. Hohenberg-Kohn Yaklaşımı (HK).....	11
2.5.2. Kohn-Sham Denklemleri (KS).....	13
2.5.3. Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi	17
2.5.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA).....	17
2.5.3.2. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA).....	19
2.5.4. Pseudopotansiyel Metodu	19
3. MATERYAL VE METOT	23
3.1. MedeA (MATERIALS DESIGN) PROGRAMI.....	23
3.2. VASP PROGRAMI (VIENNA <i>Ab-initio</i> SIMULATION PACKAGE)	25
3.3. ELASTİK ÖZELİKLERİN HESAPLANMASI.....	26
3.3.1 Elastik Sabitlerin Hesaplanması.....	27
3.3.2. Voigt-Reuss-Hill Metot	28
3.3.2.1. Bulk modülü	28

	Sayfa
3.3.2.2. Kayma modülü (shear modülü) (G).....	29
3.3.2.3. Young modülü (E)	29
3.3.2.4. Poisson oranı (σ).....	29
3.3.2.5. Ses hızları (v)	30
3.4. PHONON PROGRAMI VE DOĞRUDAN METOT	30
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	33
4.1. GİRİŞ.....	33
4.2. HfX (X= Rh, Ru, Tc) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ...	34
4.3. HfX (X= Rh, Ru, Tc) BİLEŞİKLERİNİN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ	35
4.4. HfX (X= Rh, Ru, Tc) BİLEŞİKLERİNİN ELASTİK ÖZELLİKLERİ	39
4.5. HfX (X= Rh, Ru, Tc) BİLEŞİKLERİNİN FONON ÖZELLİKLERİ	41
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	44
KAYNAK	46
ÖZGEÇMİŞ	53

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Hohenberg-Kohn Yaklaşımının şematik gösterimi	11
Şekil 2.2. Bir kristalin toplam enerjisini kendi doğrulama metodu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış şeması	16
Şekil 2.3. Pseudopotansiyel ve Pseudo dalga fonksiyonu.....	22
Şekil 4.1. CsCl fazında Pm-3m uzay grubundaki HfX (X= Rh, Ru, Tc) Bileşiğinin Kristal yapısı.....	33
Şekil 4.2. HfRh bileşiğinin CsCl yapıdaki elektronik bant, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	36
Şekil 4.3. HfRu bileşiğinin CsCl yapıdaki elektronik bant, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	37
Şekil 4.4. HfTc bileşiğinin CsCl yapıdaki elektronik bant, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri	38
Şekil 4.5. CsCl-tipi kristal yapısındaki HfRh bileşiğinin fonon dispersiyon eğrileri, toplam ve kısmi durum yoğunlukları	42
Şekil 4.6. CsCl-tipi kristal yapısındaki HfRu bileşiğinin fonon dispersiyon eğrileri, toplam ve kısmi durum yoğunlukları.....	42
Şekil 4.7. CsCl-tipi kristal yapısındaki HfTc bileşiğinin fonon dispersiyon eğrileri, toplam ve kısmi durum yoğunlukları	43

TABLULAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 4. 1. HfX (X=Rh, Ru, Tc) bileşiklerinin hesaplanan örgü sabitleri (a;Å) ve bulk modülü (B; GPa).....	34
Tablo 4.2. HfX (X=Rh, Ru, Tc) bileşiklerinin Elastik sabitleri (C _{ij} ; GPa)	39
Tablo 4.3. HfX (X=Rh, Ru, Tc) bileşiklerinin bulk modülü (B; GPa) ve kayma modülü (G; GPa), B/G oranı, young modülü (E; GPa) ve poisson's oranı (σ)	40



SEMBOLLER DİZİNİ

E_{TH}	Thomas Fermi enerjisi
Z_I	Çekirdeklerin Atom numarası
B^I	Yığın modülün birinci türevi
C_{ij}	Elastik sabitleri
M_I	Çekirdek kütlesi
E_g	Yasak enerji aralığı
E_H	Hartree enerjisi
E_{int}	Temas enerjisi
P_0	Taban durum yoğunluğu
$F[n(r)]$	Evrensel fonksiyonel
\hat{H}	Hamiltonyen operatörü
E_{HF}	Hartree –Fock enerjisi
$n(\vec{r})$	Elektron yoğunluğu
E_C	Korelasyon enerjisi
$V_{exc}(r)$	Dışsal potansiyel
V_H	Hartree potansiyeli
$E_{XC}[n]$	Değiş – Tokuş bağlanma enerjisi
ψ	Dalga fonksiyonu
δ	Zor miktarı
\vec{G}	Ters örgü vektörü
G	Kayma modülü (shear modülü)
E	Young modülü
V_{ps}	Pseudopotansiyel
σ	Poisson oranı

B

v_t

v_m

v_l

Bulk modülü

Boyuna ses hızı

Ortalama ses hızı

Enine ses hızı



KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
BBB	Birinci Brillouin Bölgesi
BB	Brillouin Bölgesi
GM	Geçiş Metalleri
GGA	Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
HF	Hartree-Fock metodu
KS	Kohn-Shom
TO	Enine Optik Mod
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
IBB	İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi
TA	Enine Akustik Mod
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
Hf	Hafniyum Elementi
MedeA	Materials Desing Paket Programı
VASP	(Vienna Ab Initio Simulation Package) Programı
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
HK	Hohenberg - Kohn
LAPW	Lineer Arttırılmış Düzlem Dalgaları
PP	Pseudopotansiyel
XRD	X-Işını Kırınımı
MSA	Mikro Analizi
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EMPA	Elektron Mikro Analizi
(VRH)	Voigt- Reuss- Hill Yaklaşımı

1. GİRİŞ

Katıhal fiziği, maddeler veya katılarla ilgili bir alandır. Katıhal fiziğinde teori ve deneysel araştırmalarda en yoğun olarak çalışılan konular arasında kristaller ilk sırada gelir. Çünkü bir kristalin atomları dzeneli periyodik dizilime sahiptir. Bu dzeneli yapıya kristalin karakteristik özelliği denir. Katıhal fiziğinin yoğun olarak çalıştığı kristaller periyodik cetveldeki geçiş grubu metallere dir. Geçiş metalleri arasında bulunan çoğu element gүнümüz teknolojisinde, elektronik cihazlarda hem de haberleşmede kullanılan birçok elektronik aygıtta kullanılmaktadır. Geçiş metalleri arasında bulunan Hafniyum elementi için literatür taraması yapıldığında geçmişte nadir olarak deneysel ve teorik çalışmaların konusu olmuştur [1].

Hafniyum (Hf), bir element olarak periyodik tabloda IV B grubunda yer alan ve atom numarası 40 olan zinkoryuma çok benzeyen bir metaldir. 1923’de Norveç ve Grönland’dan elde edilen zirkonların yapısını ve özelliklerini inceleyen Hollandalı fizikçi Dirk Coster [2] ve Macar asıllı İşve kimyacı George von Heves [3] tarafından bulunmuştur. Adını bulunduğu yer olan Kopenhag’dan (yeni Latince’de Hafnia) alır. Hafniyum elementinin atomik özelliği ise şu şekildedir; Yarıçapı 2.16 Å, atomik hacmi 13.6 cm³/mol, kristal yapısı hegzagonal, iyonik apı 0.71 Å, doldurulan orbital 5d², elektron sayısı 72, nötron sayısı 106, proton sayısı 72, valans elektronlarının dizilimi 5d² 6s² şeklindedir [4].

Hafniyum, yüksek nötron kesitleri nedeniyle nükleer santrallerin kontrol çubukları ve emniyet mekanizmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [5]. Buna ek olarak, yüksek korozyon özellikleri ve biyolojik uyumluluk özelliği, tıbbi araçlarda ve diğer tıbbi endüstri uygulamalarında kullanılmasını sağlar [6]. Hf bileşiklerinin artan öneminden dolayı bu bileşikler gүнümüzde pek çok teorik ve deneysel çalışmalara konu olmuştur. Hidrojen depolama malzemesi olarak Hafniyum (Fe, Co, Pd, Pt, Ru, Rh vb.) gibi geçiş metalleri içeren bazı intermetalik bileşikler kullanır [7]. Bununla birlikte, yapısal, elektronik, kohezif enerji, entalpi, faz kararlılığı, yapısal kararlılık ve termodinamik özellikleri açısından Hf-X bileşikleri (X = Fe, Co, Pd, Pt, Ru, Rh) ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır [2, 14].

Levy ve arkadaşları [2] Hafniyum ikili sistemlerini, *ab initio* hesaplamalarını kullanarak metaller, geçiş metalleri ve alkali metallerle incelemişlerdir. Guo ve arkadaşları [8, 9] Hafniyumunda dahil olduğu intermetalik bileşiklerin standart entalpileri üzerine deneysel olarak çalışmalar yürütmüşlerdir. Novakovic ve arkadaşları [10], tam potansiyel LAPW (Lineer arttırılmış düzlem dalgaları) yöntemini kullanarak HfRh ve HfRu bileşiklerinin faz diyagramlarını, bağlanma enerjisini, oluşum entalpisini, yapısal ve elektronik özelliklerini incelemişlerdir. HfRh bileşiğinin oluşumunun standart entalpileri Topor ve Kleppa tarafından 1400 K'de deneysel olarak belirlenmiştir [11]. Diğer taraftan Xing ve arkadaşları tarafından VASP koduyla araştırılan TM ve TM₃ (T = Hf, Ti, Zr, M = Ir, Os, Pd, Pt, Ru, Rh) oluşumunun yapısal faz kararlılığını ve entalpilerini incelemişlerdir [12]. Bir diğer çalışmada Kryklya ve arkadaşları [13], X-ışını kırınımı (XRD), mikro analizi (MSA), diferansiyel termal analiz (DTA) ve elektron mikro analizi (EMPA) kullanarak HfRu ve HfRh sistemlerinin deneysel olarak yapısal ve faz denge özelliklerini belirlemişlerdir. Ancak HfX (X = Rh, Ru ve Tc) bileşikleri üzerine teorik ve deneysel çalışmalar yapılmış olsa bile bu bileşiklerin dinamik özellikleri hakkında literatürde herhangi bir çalışma mevcut değildir. Örgü dinamiğini anlamak için tam fonon dağılım eğrileri elde etmek gereklidir. Fonon spektrumu, termodinamik kararlılık, faz geçişi ve termal özellikler gibi materyal özelliklerini belirlemede çok önemlidir.

HfX (X = Rh, Ru ve Tc) bileşiklerin titreşim özellikleri tam olarak literatürde olmadığından, bu tez çalışmasının temel amacı; HfX (X = Rh, Ru ve Tc) bileşiklerinin 1. Brillouin bölgesinde tüm simetri yönleri boyunca tam fonon frekansları hesaplayarak dispersiyon eğrilerini elde etmektir. Bunun yanı sıra deneysel ve teorik çalışmada daha iyi bir verim sağlamak için HfX (X = Rh, Ru ve Tc) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özellikleri *ab-initio* yöntemi ile çalışılmıştır.

Bu çalışmada, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) üzerine kurulu lisanslı bir program olan MedeA (Materials Design Paket Programı) paketi ile VASP kodları kullanarak yapıldı [15, 16]. Pseudopotansiyeller HfX (X= Rh, Ru, Tc) kübik bileşikler

için Perdew-Burke-Ernzerhof [17] tarafından önerilen form içinde Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) uygulanarak kullanılmıştır.

Bu çalışma, HfX (X = Rh, Ru ve Tc) bileşiklerinin tam fonon özellikleri, doğrudan metot yöntemi kullanılarak ilk kez incelendi. Bu tez çalışmanın Bölüm 2’de, çalışmanın temelini oluşturan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve dayandığı temel ilkeler açıklandı. Bölüm 3’de ise kullanılan materyal, metot ve hesaplamalar tanıtıldı. Bölüm 4’de ise elde edilen sonuçlar yorumlandı.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. *Ab-initio* YÖNTEMLERİ

Ab-initio yöntemlerinin temeli deneysel verilere dayanmayıp teorik ilkeler üzerine kurulu olan kuantum mekaniğine dayanır. *Ab-initio* yönteminde genellikle karmaşık olan bir fonksiyon ifadenin, daha basit bir fonksiyona indirgenmesine yönelik matematiksel ifadeler kullanır. Ayrıca moleküllerin veya kristallerin yapısını ve bunlara bağlı olarak özelliklerini hesaplar. Hesaplamaları nitel sonuçlar verir ve sistem küçüldükçe nitel sonuçların kesinliği artar. *Ab-initio* yönteminde iki matematiksel yaklaşım söz konusudur. Bunlar Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) dir [18]. HF modelinde elektron-elektron etkileşmesi için ortalama bir potansiyel esas alınırken DFT modelinde ise dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ esas alınır.

2.2. DALGA FONKSİYONU YAKLAŞIMI

Bu yaklaşım da dalga fonksiyonu temelinde değişken olarak ortalama bir potansiyel esas alınarak kullanılır. Hartree-Fock [19, 20] ve Hartree [21] yaklaşımı olmak üzere iki ana form adı altında incelenir.

2.2.1. Hartree Metodu

Hartree ve Hartree-Fock yaklaşımı sabit olmayan dalga fonksiyonlarıdır [19-21]. Katı bir cisim içindeki elektronların tümüyle kuantum mekaniysel hareketleri bulmak için, sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplamak gerekir. Bu hesaplama metodu için de zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kullanılır. Çok elektronlu sistemler için Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir. Buradan çok elektronlu sistem için Hamiltonyen ifadesi,

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee} \quad (2.2)$$

şeklinindedir. Schrödinger denklemi kullanılarak bu etkileşimi hesaplamak neredeyse denklem yönünden ve çözüm açısından imkânsıza yakındır.

Bu tür problemleri çözme fikri özellikle Thomas ve Fermi [22, 23] tarafından yapılan çalışmalarda ortaya atılmış olsa da, sonraki yıllarda çözülmesi imkansız gibi görülen Schrödinger denkleminin çözümü Hartree [21] tarafından yapılmıştır. Bu teoremden çok-elektronlu Schrödinger denklemi, tek-elektronlu Schrödinger denklemine indirgeme yaparak çözülen bir dizi teoremdir. Daha sonra Hartree, değişim metodunu kullanarak Hamiltonyen denklemlerini elde etmiştir.

Hartree [21] yaklaşımında, çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır bu durumda dalga fonksiyonu ;

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod \quad (2.3)$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilir. Eş.2.4'deki i. elektrona etki eden potansiyel,

$$V_i(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (2.5)$$

eşitliği ile verilir. Potansiyel, Hartree ve iyon potansiyelin toplamıdır. Eş.2.3'den yararlanılarak Hartree ve iyon potansiyelleri;

$$V_{iyon}(\vec{r}) = - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{r}_a|} \quad (2.6)$$

$$V_H(\vec{r}) = - \int d\vec{r}' \frac{r(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.7)$$

şeklinde elde edilir. i. elektrona etkiyen Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimi,

$$\rho(\vec{r}') = \sum_{i \neq j} |\Psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (2.8)$$

şeklinde verilir.

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \quad (2.9)$$

şeklinde ifade edilen Hamiltonyenin Eş.2.8 ile alınan beklenen değerini, en küçük yapan tek elektronlu dalga fonksiyonları Hartree eşitliği ile verilir. Bu eşitlik,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}') = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}') \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilir. Eş. 2.10 orbitaller için öz uyumlu çözüldüğünde Eş. 2.4 ile sistemin dalga fonksiyonları elde edilmiş olacaktır [24].

Hartree yöntemi [21] , Pauli ilkesine uymamaktadır. Çünkü Pauli teoremine göre uzayın belirli bir (aynı) noktasında aynı kuantum sayısına sahip iki fermiyon bulunamaz. Öyle ki iki fermiyon arasındaki bu özellik sayesinde etkin itme söz konusu meydana geldiğini söylenebilir. Pauli prensibi parçacık çiftlerinin değiş-tokuş sırasında antisimetrik dalga fonksiyonları sağlamak amacıyla kullanılır. Hartree yöntemi, Pauli prensibine nazaran daha simetrik bir yaklaşım şeklidir. Hartree yaklaşımına göre sistemdeki etkileşim halindeki elektronların çözümü zorlaştırmıştır. Elektron dalga fonksiyonu şeklinde çarpılması, elektronların hareketlerinin (yer değişimi) simetrik olması durumu Pauli ilkesine göre tüm kuantum sayıları aynı olan elektronlar, aynı enerji seviyesinde bulunmazlar.

2.2.2. Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree-Fock yaklaşımı etkileşmeyen elektron orbitallerine karşı gelen dalga fonksiyonlarını temsil eden bir yaklaşımdır. Hartree-Fock yaklaşımın temel prensibi elektronlar, diğer elektronlar tarafından meydana gelen alan içerisinde hareket etme olayıdır. Ancak Coulomb prensibine göre bu ters düşmektedir, çünkü Coulomb prensibi elektronların hareketini birbirine bağlı olduğunu ifade eder. Bir başka ifade ise Pauli ilkesidir. Bu ilkeye aykırı olan simetri durumlarını da düşünecek olursak dalga fonksiyonların antisimetrik yapıya sahip olmasıdır. Bu sorun Hartree ve Fock [19, 20] tarafından çalışılmıştır. Daha sonra bu çalışmalarını geliştirerek küçük sistemler üzerinde yoğunlaşmaya başladılar ve katıhal sistemleri üzerinde hesaplama yapmayı kolay hale getirmek için elektron gazını kullanma fikrini ortaya attılar. Böylece katıların elektron yapılarını hesaplamak mümkün hale geldi. Bu fikir 1951 yılında Slater [25] tarafından sağlanmıştır. Elektronlardan oluşan bir sistemin dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.11)$$

şeklinde tanımlanır. Eş. 2.11'i sağlayan en basit dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 n_1) & \Psi_1(\vec{r}_2 s_2) & \Psi_1(\vec{r}_3 n_3) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1 n_1) & \Psi_N(\vec{r}_2 s_2) & \Psi_N(\vec{r}_3 n_3) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N s_N) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

Slater determinanı olarak temsil edilmektedir. Bu determinant deneme dalga fonksiyonu içermektedir, bu determinantın başka bir özelliği de oluşturduğu dalga denklemi ile Hartree – Fock ifadesine ulaşmak mümkündür [20].

2.3. BORN-OPPENHEİMER YAKLAŞIMI

Born-Oppenheimer yaklaşımının geçerliliği [26], parçacıkların kütleleri ile yakından alakalı olup kuantum kimyası [27] ve moleküler fiziğin [28] en temel yaklaşımını oluşturmaktadır. Pratik bir bakış açısı ile Born-Oppenheimer yaklaşımı,

bir molekülün nükleer parçasının belli bir konfigürasyonu içinde elektronik yapısını hesaplamamızı sağlar.

Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, çekirdek ve elektronlar arasında ki fiziksel durum, çekirdeğin elektronlardan çok daha ağır olmasıdır. Bu nedenle, çekirdek konum koordinatlarını, elektronlar için geçerli Hamiltonyenini tanımlayan parametreler olarak düşünebiliriz. Çekirdeklerin sabit bir şekilde yapılandırılması için, yalnızca elektronik serbestlik derecelerini içeren bir Schrödinger denklemi çözülmelidir. Bir kristaldeki elektron ve çekirdeklerin davranışları göz önüne alındığında N_e elektron ve N_i çekirdekte oluşan bir sistemin Hamiltonyeni;

$$H = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla^2_i - \sum_{k=1}^{N_i} \frac{1}{2m_k} \nabla^2_k - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{k=1}^{N_i} \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{j>k}^{N_i} \frac{Z_k Z_j}{|\vec{R}_k - \vec{R}_j|} \quad (2.14)$$

şeklinde verilir, Eş. 2.14 daha sade hale getirecek olursak;

$$H = T^{\text{elek}}(\vec{r}_i) + T^{\text{çekir}}(\vec{R}_k) + V^{\text{çekir-elek}}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\}) + V^{\text{elek}}(\vec{r}_i) + V^{\text{çekir}}(\vec{R}_k) \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilir.

Eş. 2.15'de ki ifadeler ise; Birinci terim elektronun kinetik enerjilerini, ikinci terim çekirdeğin kinetik enerjisini, üçüncü terim çekirdek ve elektron arasındaki coulomb çekiminden kaynaklanan enerjiyi, dördüncü ve beşinci terimler ise sırasıyla elektronlar ve çekirdekler arasındaki coulomb itme enerjisini temsil etmektedir. Ayrıca m_k çekirdeğin kütlelerini, Z_k çekirdeklerin atomik kütle numaralarını \vec{r}_i ve \vec{R}_k ise elektron ve çekirdeğin koordinatlarını ifade etmektedir.

Buna göre N_e tane elektronun hareket etmeyen N_i tane çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülür. Eş. 2.14'deki ikinci terim ihmal edilip ve en son terim sabit alınırsa Born-Oppenheimer yaklaşımında [26] dalga fonksiyonu;

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\}) = \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\}) \chi(\{\vec{R}_k\}) \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edilir. Eş. 2.16 daki ifadeler ise; $\chi(\{\vec{R}_k\})$ nükleer dalga fonksiyonu, $\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\})$ elektronik dalga fonksiyonunu temsil etmektedir. Ayrıca $\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\})$ tek düzen içinde sabitlenmiş ve taban durumunda olan elektronların durağan potansiyel içindeki hareketini ifade etmektedir. Böylece Hamiltonyeni;

$$H_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{k=1}^{N_i} \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.17)$$

şeklinde ifade edilir. N_e tene elektronun, N_i tene çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülüp elektronik Hamiltonyeni de içine alan Schrödinger dalga denkleminin çözümü aşağıdaki gibidir [28].

$$H_e \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\}) = E_e \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_k\}) \quad (2.18)$$

2.4. THOMAS- FERMİ DİRAC TEORİSİ

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinde (DFT), rölativistik olmayan çok parçacıklı sistemlerin tartışılması için çok sayıda çalışmalar yapılmıştır [29-30]. Rölativistik yoğunluk fonksiyonel teorisinin temelleri Rajagopal tarafından kuruldu [31,32], Vosko ve Mac Donald [33], Hohenberg ve Kohn'un [34] temel teoreminin göreceli alana genişletilebileceğini gösterdiler. Özellikle Salpeter'in [35], ve Jancovici'nin [36], katkılarından bu yana bir ilgi ve tartışma noktası olan, yerel bir göreceli enerji değişimi biçiminde, açıkça göreceli yerel yoğunluk şemaları oluşturmak için çeşitli girişimler yapılmıştır. Bu girişimlerde $n(\vec{r})$ elektron yük yoğunluğu dikkate alınmıştır. Bu tanımlardan yola çıkacak olursak Thomas-Fermi yaklaşımına [22,23] göre toplam kinetik enerji;

$$\langle T \rangle = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} n(\vec{r})^{5/3} \quad (2.19)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifadeyi de kapsayan Thomas-Fermi enerjisi;

$$E^{\text{TF}} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} n(\vec{r})^{5/3} + \int d\vec{r} \left(\frac{n(\vec{r})Z}{|\vec{r} - \vec{R}|} \right) + \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.20)$$

ifade edilir. Bu denkleme ek olarak gelen ikinci ifade ise çekirdek-elektron etkileşme üçüncü ifade ise Hartree ifadesidir.

Bu yaklaşım şeklini özetleyecek olursak; atomlar arasındaki uyumu açıklamaya yeterli olduğu halde, elektronlar arasında pek fazla korelasyon sağlayamadığı için yetersiz bir yaklaşım şekli olarak ifade edilmiştir. Ayrıca değiş-tokuş korelasyon yaklaşımı formülize olmasına rağmen bu teori pek çok problem ve uygulamada sonuçlar açısından yetersiz olmuştur. Bu teoremin en dikkat çeken tarafı ise atomlar arası bağlanmaların açıklanamamasıdır. Bundan dolayı katı ve moleküller bu teoremden bulunmazlar [23].

2.5. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (DFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), 1927 yıllarında Thomas ve Fermi [22, 23] tarafından yapılan çalışmalarla başlamıştır. Daha sonra bu çalışmaların devamı niteliğinde olan 1964 yılında Hohenberg ve Kohn [34] teoremleri, 1965 yılında ise Kohn-Sham [37] teoremleri süre gelmiştir.

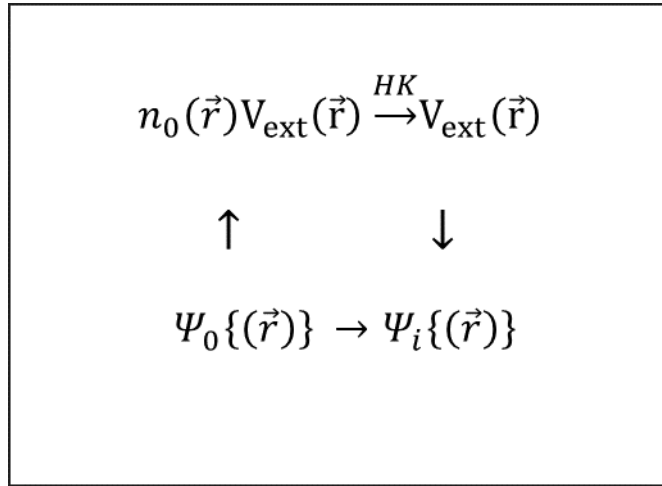
Elektronlar arasındaki etkileşimler, moleküllerden katıya doğru maddenin yapısını ve özelliklerini belirler. Etkileşen elektronları tanımlamak için, son derece basit üç boyutlu elektron yoğunluğu, DFT’de temel değişken olarak kullanılmıştır [37, 38]. Çok boyutlu dalga fonksiyonları işlevinden ötürü inkâr edilse de DFT hesaplamalarında tam verimli olduğu ve elektron yoğunluğunu tam olarak tanımlayan belirleyici bir unsur olduğu göze çarpmıştır.

DFT’nin yaygın olarak kullanılması ve uygulanması tahmin edilen özelliklerde kalitatif başarısızlıklara neden olan büyük çaplı yaygın hatalarla karşı karşıya kalınabilir. Fakat bunlar, teoremin kendisini bozmasını sağlamaz, yalnızca mevcut

olarak kullanılan değiş-tokuş korelasyon fonksiyonlarının eksiklikleriyle alakalıdır. Evrensel olarak uygulanabilir, fakat fonksiyonellerin oluşturulması için sistematik yaklaşım açısından oldukça zor bir sorun olup kaçınılmaz olarak nitelendirilmiştir [37].

2.5.1. Hohenberg-Kohn Yaklaşımı (HK)

Yoğunluk fonksiyoneli Teorisi (DFT), Hohenberg ve Kohn'un teoremlerine dayanmaktadır [34]. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin kavramsal kökleri Thomas-Fermi modelinde olmasına rağmen DFT [22,23], Hohenberg-Kohn teoremlerine Pierre Hohenberg ve Walter Kohn'dan sonra sağlam bir teorim olarak temelde yer almadı. Bu yaklaşımların ilkin de, taban elektron-elektron yoğunluğu ile çok parçacıklı bir sistemin taban durumu, dalga fonksiyonu arasında birebir eşlemenin varlığını göstermektedir. İkinci yaklaşımında ise Hohenberg-Kohn yaklaşımı teoremi taban durum yoğunluğunun sistemin toplam elektronik enerjisini en aza indirdiğini kanıtlar. Özgün Hohenberg-Kohn yaklaşım teoremleri, o zamandan beri genelleştirilmiş olmasına rağmen, yalnızca manyetik alan yoğunluğunda temel durum için geçerlidir.



Şekil 2.1. Hohenberg-Kohn yaklaşımının şematik gösterimi

Şekil 2.1'de $\Psi_0(\{\vec{r}\})$ taban durumunu, $n_0(\vec{r})$ taban durum yoğunluğunu, $\Psi_i(\{\vec{r}\})$ sistemdeki i . durumu, $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ ise dış potansiyeli olan Schrödinger dalga fonksiyon denkleminin çözümünü belirtir. DFT, Kohn ve

Hohenberg teoremleri tarafından iki ana teorem altında incelenir bu ilişki Şekil 2.1’de görülmektedir. Bu iki teoremi kısaca açıklayacak olursak;

Hohenberg-Kohn Teoremi I: Bir dış potansiyeli $V_{ext}(\vec{r})$ altında etkileşen çok parçacık sistemi için, bu dış potansiyel $V_{ext}(\vec{r})$ taban durum elektron yoğunluğu $n_0(\vec{r})$ tarafından benzersiz bir şekilde tanılanır. Benzer $n_0(r)$ yoğunluğunda verilen diğer bir sabit ile farklı olan $V'_{ext}(\vec{r})$ olarak düşünüldüğünde, iki farklı dalga fonksiyonlarının $\Psi^1_{ext}(\vec{r})$ ve $\Psi^2_{ext}(\vec{r})$ ’ye karşılık gelen $V^1_{ext}(\vec{r})$ ve $V^2_{ext}(\vec{r})$ sahip iki farklı dış potansiyel olduğunu söylenebilir [39]. Öyle ise temel durum enerjileri E^1 ve E^2 , ye karşılık gelen $\hat{H}^{(1)}$ ve $\hat{H}^{(2)}$ olmak üzere iki farklı Hamiltonyen yazılabilir. E^1 için;

$$E^1 = \langle \Psi^1 | \hat{H}^{(1)} | \Psi^1 \rangle \quad (2.21)$$

$$E^1 = \langle \Psi^1 | \hat{H}^{(1)} | \Psi^1 \rangle < \langle \Psi^2 | \hat{H}^{(1)} | \Psi^2 \rangle \quad (2.22)$$

eşitliklerine göre $\hat{H}^{(1)}$ Hamiltonyenine sahip $\Psi^1_{ext}(\vec{r})$ dalga fonksiyonun enerjisinden daha küçük olmalıdır. Yukardaki değerlerin beklenen değerleri ise;

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \int d\vec{r} [V^{(1)}_{ext}(\vec{r}) - V^{(2)}_{ext}(\vec{r})] n_0(\vec{r}) \quad (2.23)$$

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \int d\vec{r} [V^2_{ext}(\vec{r}) - V^1_{ext}(\vec{r})] n_0(\vec{r}) \quad (2.24)$$

şeklinde verilmektedir, denklemden çıkan sonuç ile;

$$E^1 + E^2 < E^2 + E^1 \quad (2.25)$$

elde edilebilir. Eş. 2.25 Hamiltonyen ve sistemin tüm elektronik özellikleri dış potansiyeli belirleyen yoğunluk tarafından belirlenebilir [40].

Hohenberg-Kohn Teoremi II: Dış potansiyel $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ için, geçerli olan $n(\vec{r})$ yoğunluğuna bağlı enerji için, $E[n]$ şeklinde bir fonksiyonel tanımlanır $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ için sistemin tam taban durum enerjisi, bu fonksiyonelin minimum değeridir. Bu fonksiyonu minimize eden $n(\vec{r})$ taban parçacık yoğunluğu $n_0(\vec{r})$ dir. Hohenberg-Kohn teoreminde dış potansiyeli, yoğunluk tarafından belirlendiği için ve değişen potansiyel, taban durum dalga fonksiyonuyla belirlendiği için sistemin kinetik enerjisi gibi tüm değerlerini belirlemek mümkündür. Enerji, yoğunluğun fonksiyoneli olarak yazılacak olursa;

$$E[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + E_{11} \equiv F[n] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + E_{11} \quad (2.26)$$

şeklinde ifade edilir. E_{11} , çekirdekler arası etkileşim enerjisi olup, $F[n]$ ise evrensel fonksiyoneldir. Nedeni ise kinetik enerji ve iç potansiyel enerjilerin işleyişi tüm sistemler için aynıdır. Taban durumda enerjisi, tek taban durum yoğunluğu olan $n^1(\vec{r})$ ile ifade edilir.

$$E[n^1] = \langle \Psi^1 | \hat{H}^{(1)} | \Psi^1 \rangle \quad (2.27)$$

Varyasyon ilkesine göre; daha yüksek bir enerji vermesi açısından farklı bir $n^2(\vec{r})$ yoğunluğuna ihtiyaç duyulur.

$$E^1 = E[n^1] = \langle \Psi^1 | \hat{H}^{(1)} | \Psi^1 \rangle < \langle \Psi^2 | \hat{H}^{(1)} | \Psi^2 \rangle = E^2 \quad (2.28)$$

Sonuç olarak enerjinin minimize edilmesiyle oluşturulan doğru yoğunluk, taban durum yoğunluğudur [41].

2.5.2. Kohn-Sham Denklemleri (KS)

Kohn-Sham yaklaşımı [37], çok parçacıklı, etkileşen zor bir sistemin yerine, Hamiltonyenler ile uyuşan ve kolayca çözülebilen yardımcı bir sistemin koyulmasıdır. Başlangıçta Kohn-Sham metodu olarak anılan yoğunluk fonksiyonel teorisi şimdi

birçok bilim insanı tarafından kullanılır. Bununla birlikte, fiziksel Kohn-Sham orbitallerin ve öz değerlerinin anlamı bir tartışma konusudur [42]. Kohn ve Sham denklemlerinin çözümlerinin, sadece üç uzay değişkenine bağlı olan $\varphi_i(\vec{r})$ tek-elektron dalga fonksiyonları bulunmasıdır. Kohn ve Sham denkleminin sol tarafında V, V_H, V_{XC} olmak üzere 3 tane potansiyel terim vardır. Potansiyeli $V_{KS}(r)$ içinde hareket halindeki elektronlar tarafından, gerçek olmayan ve etkilenmeyen sistem üzerinde etkileşen gerçek potansiyel bir sistem oluşmuştur.

Etkileşen çok parçacıklı sistemlerin çözümleri için kullanılan Kohn-Sham teoreminde ki amaç tabandaki durum enerjilerinin yoğunlukları cinsinden yazılacak olursa;

$$E_{KS} = T_i[p(\vec{r})] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})p(\vec{r}) + E_H[p(\vec{r})] + E_{XC}[p(\vec{r})] \quad (2.29)$$

şeklinde ifade edilir. Eş.2.29'de yeralan E_H Hartree enerjisini, E_{XC} değiş-takuş korelasyon enerjisini, $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli, T_i ise bir biri ile etkileşim halinde olmayan elektron sistemindeki kinetik enerjiyi ifade etmektedir.

Hamiltonyen operatörü, elektronların hareketliyle tanımlanan $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli ile tanımlanır problemin en temel yaklaşımı olan Schrödinger denkleminin tam olarak çözümünü elde etmiş olunur. DFT kuran Hohenberg ve Kohn teoremi [34], taban durum elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ ve $V_{ext}(\vec{r})$ arasındaki ilişkiyi açıklar [43].

Born-Oppenheimer yaklaşımında [26] bir dış potansiyelde etkileşen elektronlar sistemin taban durum özellikleri Schrödinger denklemi ile;

$$H\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = E\psi_e \quad (2.30)$$

$$E\psi_e = \psi_e \left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \quad (2.31)$$

ifade edilir. Eş.2.31'deki \vec{r}_i parçacıkların spinlerini ve koordinatlarını belirler. Temel durumda sistemin herhangi bir fiziksel özelliği, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu;

$$E[n] = \left(F_{H-K}[n] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \right) \quad (2.32)$$

şeklinde tanımlanır. $F_{H-K}[n]$, $V_{ext}(\vec{r})$ potansiyelinden bağımsız bir fonksiyondur. $n(\vec{r})$ ise yoğunluklu etkileşmeyen elektron sisteminin kinetik enerjisi olarak tanımlanan $T[n]$ terimi cinsinden $F_{H-K}[n]$ ifade edilecek olursa;

$$F_{H-K}[n] = T[n] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r},\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] \quad (2.33)$$

şeklinde verilir. Eş. 2.33 deki $E_{xc}[n]$, değiş-tokuş bağlanma enerjisidir. Tek parçacık öz uyum denkleminin bir seti olan $E[n]$ ise, taban durum enerjisinin değişikliğinden elde edilir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{SCF}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.34)$$

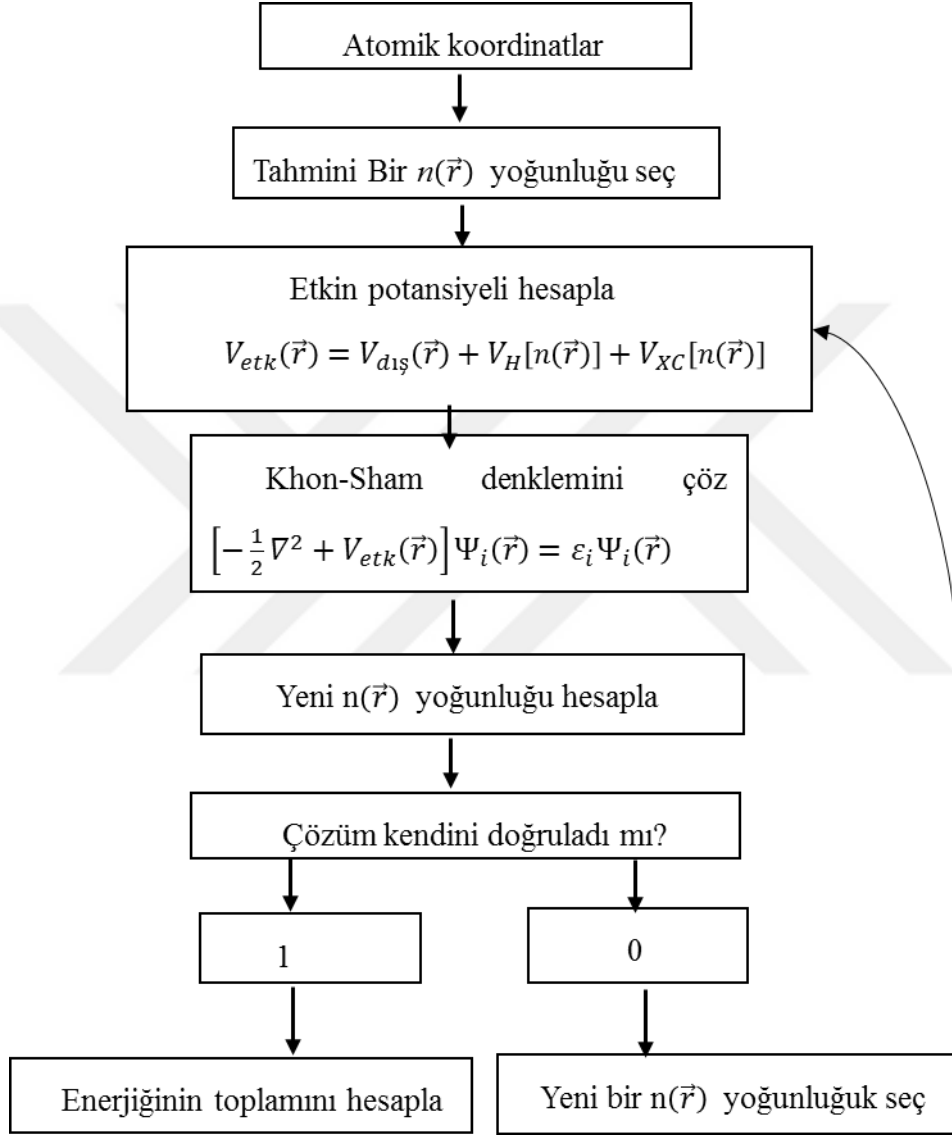
Yukarıda ki ifadede $V_{SCF}(\vec{r})$ öz-uyum yoğunluk potansiyelidir. İyonların dış potansiyel içinde hareket eden elektronların bir sistemi için verilen ifade ise;

$$V_{SCF}(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r},\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.35)$$

şeklinde tanımlanır. Eş 2.35'de ki ifadelerden $V_{xc}(\vec{r})$ ve $n(\vec{r}')$ ayrı ayrı yazacak olursak;

$$V_{xc}(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i|^2 \quad ; \quad n(\vec{r}') = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta [n]} \quad (2.36)$$

bu iki ifade öz-uyum denklemleri olarak bilinir [44]. Bu ifade de Schrödinger dalga denkleminde nazaran elektron yoğunluğu kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu ifade için Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) ve Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) yapılması durumunda sistemin çözümü bulunabilir.



Şekil 2.2. Bir kristalin toplam enerjisini kendi doğrulama metodu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış şeması

Ayrıca şemada bir kristalin taban durum enerjisi hesaplama kullanılan bir sistem diyagramıdır.

2.5.3. Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi

Hartree potansiyeli, aynı zamanda toplam elektron yoğunluğunun bir parçası olan Kohn-Sham denklemiyle tanımlanan elektron için kendi kendine etkileşime katkısı içermektedir [45]. Bu yüzden V_H 'nin bir kısmı, elektron ve kendisi arasında bir Coulomb etkileşmesi gerektirir. Bu kendi kendine etkileşme fiziksel değildir ve bir kaç düzeltme ile tek-elektron denklemlerinde değiş-tokuş ve korelasyon katkılarını tanımlayan Kohn-Sham denklemlerindeki en son potansiyel olan V_{xc} içerisine katılır. V_{xc} , biçimsel olarak değiş-tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevi olarak tanımlanabilir [46].

$$E_{xc}[n] \cong \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) \quad (2.37)$$

Denklemin ifadesinde ki sabitler $n(\vec{r})$ bağlı \vec{r} noktasında elektron başına düşen enerjiyi, $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ yoğunluğu ifade etmektedir. Değiş-tokuş korelasyon enerji ise;

$$V_{xc}(\vec{r}) \cong E_{xc}[n] + n(\vec{r}) \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.38)$$

şeklinde. Bu eşitsizlik E_{xc} 'nin fonksiyonel türevi olarak bilinir. Denklemin birinci terimi Eş.2.37 ile verilen ifadenin formu olarak adlandırılır, ikinci terim ise değiş-tokuş korelasyon yoğunluğundan kaynaklanan bir ifadedir [47].

2.5.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Kohn-Sham denklemlerinde en çok problem olan terim değiş-tokuş korelasyon enerji ifadesidir. $V_{xc}(\vec{r})$ ile değiş-tokuş bağlanma potansiyel enerjisi bilinmediğinden dolayı Kohn-Sham denklemi pratik bir yaklaşım olmaz. Bu yüzden en çok kullanılan yaklaşım Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) dır. Bu yaklaşımda değiş-tokuş enerjisi, $n(r)$ yerel yoğunluğuna eşit yoğunluktaki homojen elektron gazının enerjisine eşittir.

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \epsilon_{xc}[n(r)] dr \quad (2.37)$$

Eş. 2.37'deki E_{xc} , n homojen yoğunluklu elektron gazının her bir parçacığının değiş-tokuş bağlanma enerjisini ifade etmektedir. Eş.2.37 düzenlenecek olursa aşağıdaki eşitsizlik elde edilir.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta n(r)} = \epsilon_{xc}[n(r)] + n(r) \frac{\partial \epsilon_{xc}(n)}{\partial n} \quad (2.38)$$

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) bant hesaplamalarında oldukça geniş bir şekilde kullanılır. Taban durum özellikleri (bulk modülü, örgü sabiti vb.) LDA ile hesaplanabilir. Ancak malzeme hesaplamalarında daha az etkileyicidir. LDA mikroskobik özelliklerdeki yapılarda daha başarılıdır [48,49].

Eş.2.38'de verilen $\epsilon_{xc}[n(r)]$ korelasyon için gerekli kısım tam olup QUANTUM MONTE CARLO çözümlerinde kullanılmakta olup hesaplama ise Alder ve Ceperley tarafından çalışılmıştır [50].

En sade biçimde korelasyon enerjisini ve değiş-tokuş enerjisini LDA kullanarak elde edebiliriz. Bu metot temelde homojen elektron gazı için kullanılır. Ayrıca uzay boyunca elektron yoğunluğu sabittir. Bu sınır şartına göre elektron yoğunluğu oldukça yavaş değişir.

LDA'nın iyi sonuçlar vermesinin aksine bazı sıkıntılarda vardır. Bunları özetleyecek olursak;

1. Bazı manyetik sistemle için gerçek olmayan uyarılmış durumlar belirlenir. Örneğin Fe, cisim merkezli kübik ferromanyetik olacağına, hekzagonal ve antiferromaanyetik olarak görülmüştür.
2. Wan der-Waals etkileşimleri LDA için uygun tanımlanmaz.
3. Uyarılmış enerji durumları, yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda yasak bant aralıkları gerçek değerinin altındadır. Bu durum sürpriz değildir. Çünkü DFT taban temel durum seviyesini baz almaktadır [48].

2.5.3.2. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)

Yerel Yoğunluk Yaklaşımının (LDA) başarısı, Genelleştirilmiş Grandyent Yaklaşımın (GGA) bulunması ve genelleşmesine katkıda sağlamıştır. GGA, LDA'dan farklı olarak yoğunluğun grandyent şeklinde değişimi kullanılmıştır. Bu yaklaşım ise;

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n, |\nabla n|) \quad (2.39)$$

$$\equiv \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n) F_{xc}(n, |\nabla n|) \dots \quad (2.40)$$

şeklinde ifade edilir [51]. Eş. 2.40'daki F_{xc} boyutsuz ve $\epsilon_{xc}^{hom}(n)$ polarize olmamış gazın değiş-tokuş korelasyon enerjisini ifade etmektedir. Ayrıca F_{xc} tanımlamak için [17, 52, 53] çeşitli fonksiyoneller önermişlerdir. Bu fonksiyonellerin hangisi daha iyi sonuç verdiği ise, sistemlerin farklılığına göre farklı sonuçlar ile göstermektedir.

2.5.4. Pseudopotansiyel Metodu

Pseudopotansiyel başlangıçta, atomik çekirdek etrafında ve bunları bağlamaktan sorumlu güçlü potansiyellerin gerekliliğini ortadan kaldırarak elektronik yapı hesaplamalarını basitleştirmek için sunulmuştur. Deneysel sahte potansiyel yöntemle ile yarıiletkenlerin ve basit metallerin yapısını tanımlamada önemli başarılar elde etmiştir. Bu yaklaşım, Coulomb'da dahil olmak üzere elektronlara etki eden toplam etkin potansiyel ve iyonik kısımlar arasındaki değişim korelasyon katkıları bir Fourier genişlemesinde birkaç terimle ile temsil edilmektedir [54].

Katsayılar, enerji bantlarının bazı deneysel olarak belirlenmiş özellikleri ile aynı olacak şekilde ayarlanamamaktadır [55]. Yarıçap (R) içindeki sahte potansiyel, öz değer enerjisindeki (ve tabii ki tartışılan dalga fonksiyonunun özel açılal momentumu için), R içindeki tam potansiyelin saçılma özelliklerini doğru şekilde taklit eder.

Bir potansiyelin tek bir atom halini tek başına üretme kabiliyeti, onu yararlı kılmaz. Yararlı kılmak için, çekirdek kısmı, moleküller, katılar veya atomik konfigürasyonlar gibi dış potansiyelin değiştiği diğer durumlara aktarılabilir ve farklı enerjilerde olduğu yerde olmalıdır [56].

Kor ve değerlik elektronlardan meydana gelen her hangi bir kristali düşünecek olursak ve bu kristalin değerlilik elektronlarının dalga fonksiyonları ile kor elektronlarının dalga fonksiyonları birbirine dik olsun. Bu kristalin taban durum özelliklerine bakılacak olursa bu kor elektronları çekirdeğe bağlı elektronlar olduklarından bağ kurmada etken olmazlar fakat değerlik elektronları bağ kurmada ve dışarıdaki diğer sitemlerle etkileşimde öncelikli rol oynarlar [57]. Örneğin: Si elementi incelenecek olursa; bu elementteki elektronların dizilişi $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ şeklindedir. Bu elektron dizilişinde $1s^2 2s^2 2p^6$ dizilimi kapalı kabuk içerisindeki kor elektronlarıdır bu elektronlar kapalı kabuk içerisinde yer aldığından dışarı ile doğrudan bir etkileşme söz konusu değildir. Fakat $3s^2 3p^4$ şeklindeki elektron dizilimi valans yani değerlik elektronlarına aittir ve dışarı ile doğrudan etkileşim halindedir. Yani bağ kurarak bileşik oluşturma gibi kimyasal veya fiziksel olaylar ile doğrudan alakalıdır [58]. Bundan dolayı pseudopotansiyel oluşturulurken kor elektronları ihmal edilir. Bu elektronların özellikleri zamandan bağımsız Schrödinger dalga fonksiyonu;

$$H\psi = \epsilon\psi \quad (2.41)$$

şeklinde ifade edilir. Eş. 2.41'de yer alan H hamiltoniyeni, V etkin potansiyeli ve T kinetik enerjisinin toplamı şeklindedir. Ayrıca ψ dalga fonksiyonu ise, değerlik elektronlarından kaynaklanan bir ϕ fonksiyonu ve iyon korlarından gelen ϕ_c fonksiyonlarının toplamı;

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (2.42)$$

şeklinde yazılır [17].

Ayrıca ifadeden dalga fonksiyonunda ϕ_c iyon korlarının meydana getirdiği dalga fonksiyonu ϕ ise değerlik elektronların meydana getirdiği dalga fonksiyonudur, b_c katsayısı ise ψ ile ϕ_c dik olmasını sağlayan sabitlerdir [58]. Eşitlikteki toplam içerisinde bulunan b_c katsayıları ψ ile ϕ_c ise;

$$\langle \psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (2.43)$$

şeklinde ortogonalite koşullarından kaynaklanan normalizasyon sabitleridir. Bu durumda Eş. 2.41, Eş. 2.42 ve 2.43'ten yararlanılarak yeniden yazılırsa;

$$H\phi + \sum (\epsilon - E_c) \langle \phi_c | \phi \rangle \phi_c = \epsilon \phi \quad (2.44)$$

Kor bölgesindeki öz değerlerden biri Eş. 2.44'deki E_c terimidir. Ayrıca bu eşitlikten aşağıdaki gibi iki eşitlik yazılabilir [59].

$$(H + V_R)\phi = \epsilon \phi \quad (2.45)$$

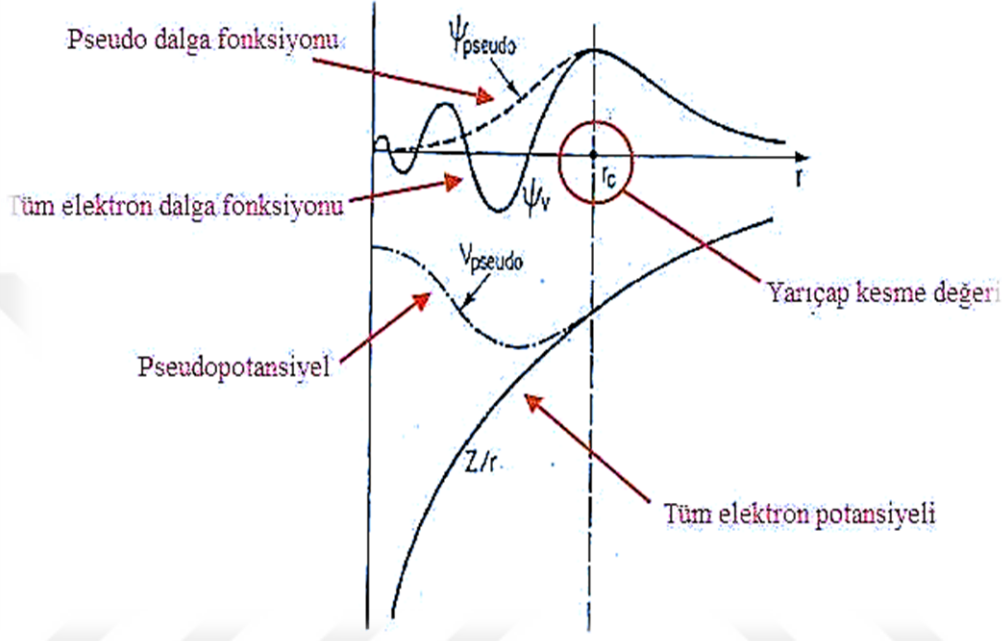
$$(T + V_{ps})\phi = \epsilon \phi \quad (2.46)$$

Eş. 2.46'de V_A etkin potansiyeli ile V_R itici potansiyeli bir araya gelmesiyle zayıf bir V_{ps} şeklinde yapay potansiyel meydana gelir. V_{ps} ise Kleinman ile Phillips'in ortak çalışmaları [60], dışında ayrı bir şekilde Antoncik'in yapmış olduğu [61], çalışmalar neticesinde ki bir operatördür [59].

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (2.47)$$

Eşitlikte yer alan V_{ps} potansiyeli, V_R itici potansiyeli ile V_A etkin potansiyelinin birbirleriyle yaptıkları etkileşimler sonucunda oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir [62]. Böyle verilen V_{ps} potansiyeline pseudopotansiyel ve ϕ 'ye ise pseudo dalga fonksiyonu denir [63]. Bu pseudopotansiyel ve pseudo dalga fonksiyonu Şekil 2.3'de verildi. Gerçek potansiyel sonsuzda yakınsarken pseudopotansiyelin daha çabuk

yakınsadığı şekilden görülmektedir. Bundan dolayı hesaplama yapılırken dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir [64].



Şekil 2.3. Pseudopotansiyel ve Pseudo dalga fonksiyonu

3. MATERYAL VE METOT

3.1. MedeA (MATERIALS DESIGN) PROGRAMI

MedeA modelleme paketi, atomik ölçekli malzemelerin simülasyonu için gerekli olan bir yazılım paketidir. Modülerdir ve çevresel olan diğer tüm modüllerin en temel parçasıdır. Paket programın en önemli bileşenleri (informatica, ana kademe, iş sunucu ve görev sunucu) şeklindedir [65]. Lisans gerektiren zengin bir veri tabanına sahip ve temel analiz yetenekleri içerir. Veri tabanı yapısı seti içinde;

1. Yüzey Hazırlayıcı
2. Molekül Oluşturucu
3. Polimer Oluşturucu
4. Nanopartikül ve Nanotüp Üreticileri
5. Rastgele Değişirmeler
6. Özel Quasirandom Yapılar (SQS)

şeklinde analizler mevcuttur. Bir diğer işlev ise klasik simülasyonlar için kuvvet alanları MedeA ortamı içinde yönetilir.

Modelleme paketi yazılımı üç kısımdan meydana gelir, bir grafik kullanıcı ara birimi, veri tabanları ve simülasyon programlarından oluşur. Katmanlar arasındaki iletişimi iş sunucusu ve görev sunucusu [65] sağlamaktadır. MedeA'nın çeşitli bileşenleri büyük ölçekli süper bilgisayarlarda dahil olmak üzere bir bilgisayar ağı üzerinden dağıtılabilir. Alternatif olarak, MedeA'nın tüm bileşenleri basitçe bir dizüstü bilgisayar gibi tek bir makineye kurulabilir.

Basit kurulum sonucunda grafik kullanıcı arayüzü olarak, Windows masaüstlerinde veya dizüstü bilgisayarlarda bulunur. Yapısal olarak veri tabanı merkezi bir sunucuya kurulmuştur. LAMMBS, GIBBS ve VASP gibi kodlar ile LINUX çalıştıran hesap kümeleri üzerinde uygulanır [65], ayrıca Windows altında yerel olarak da yüklenip çalıştırılabilir.

64-bit Linux/Windows yazılımlı masaüstü veya dizüstü bilgisayarda yükleme yapılarak çalışılabilir. Ayrıca Windows 7, Windows server 2003, Vista, Windows XP, Windows 8, Windows 10 yazılımlarda çalışılabilir. Linux tabanlı SUSE, Redhat Enterprise Linux, Fedora, Oracle Linux, Debian, Fedora, Centos, Ubuntu yazılımlarla sağlanabilir.

Çalışılan sayısal değerlerin yoğun olan sürenin yürütülmesi için, görev sunucusu yada kuyruk sistemleri vasıtasıyla hesaplama üst düzey bir sistem ile iletişim kuran bir iş sunucusu tarafından denetlenir. Hesaplama işlerinin yürütülmesi sırasında MedeA arayüzü kesilebilir ve ilerlemeleri iş sunucusunun web tarayıcı arayüzü kullanılarak izlenebilir.

Ayrıca MedeA kuyruklama sistemleri ile entegrasyonu destekler, bunun sonucunda PBS/OpenPBS/Torque, LSF, GridEngine, SLURM gibi IntelMPI ve OpenMP ile paralel yürütme yapılıır.

Phonon; IR/Raman verileri, Termodinamik fonksiyonlar, titreşim özellikleri
Fermi; elektronik eş enerji yüzeyi, Brillouin bölgelerini görme, etkin kütleleri, fermi yüzeyleri görme.

Vasp; DFT analizi, elektronik yapılar, kuvvet ile gerilme tensör çözümü.

MedeA-VASP, VASP hesaplamalarını kurmak, çalıştırmak ve analiz etmek için kapsamlı bir grafik ara yüzü içerir. MedeA, otomatik yakınsama işlemleri ve elektronik tablo tabanlı kombinasyonlu tarama gibi daha karmaşık hesaplama görevlerinin otomasyonu için araçlar sağlar. Ayrıca, faz dengeleri, nötron saçılmalar, yer değiştirme, kararlılıkları, iletkenlikleri, elastik, örgü sabiti, yapı tahminleri gibi deneysel yapılara teorik uyumluluk konularında bize önemli katkılar sağlar. Akıllı yeniden başlatma ve yeniden bağlanma, donanım, yazılım veya ağ sorunları nedeniyle kaybolan veya erişilemeyen hesaplanan verileri kurtarmanıza ya da yeniden ulaşmamızı sağlar [65].

3.2. VASP PROGRAMI (VIENNA *Ab-initio* SIMULATION PACKAGE)

2012 yılının sonlarında ilk kez piyasaya sürülen VASP 5.3, yarıiletkenler ve endüstriyel anlamda önem taşıyan elektronik ve optik özellik hesaplamasında bir açılım oluşturmuştur. VASP'ın anahtar yazarları ve geliştiricileri şu anda Prof. Georg Kresse ve Martijn Marsmann grubudur. VASP 5.3, maddelerin özelliklerini hiçbir laboratuvar şartlarına gereksinim duymadan teorik olarak belirlemiş sonuçlar bulan program çeşididir [66, 67]. Hibrid işlevlerin ve GW yöntemlerinin etkili bir şekilde uygulanmasına dayanır. Ayrıca, VASP 5.3, Born etkin yük tensörü ve piezoelektrik tensörler gibi kendinden gelen tepkiler neticesinde hesaplamaları sunar.

Program ile hesap yapmak için sistemde 4 giriş dosyası bulunmalıdır. Bu dosyalar POTCAR, INCAR, POSCAR, KPOINTS adı altındadır. Bu giriş dosyaları sistem içerisindeki önemini özetleyecek olursak;

1. POTCAR; hesaplanan her maddenin farklı yaklaşımlarda ki (LDA, GGA, potpaw_GGA) pseudopotansiyellerin bulunduğu dosya.
2. INCAR; Gerekli giriş parametrelerinin ve hesaplama türlerin olduğu dosya.
3. POSCAR; Atomik koordinatlar ve örgü geometrilerin olduğu dosya.
4. KPOINTS; Brillouin bölgesinde kaç tane k-noktası olacağını belirleyen dosya.

VASP, yerel ve yarı-yerel yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan, Pseudopotansiyelleri, Kohn-Sham denklemlerini farklı yaklaşımlarda ve malzemelerin özelliklerinin belirlenmesinde hesaplama yapmak için son derece iyi test edilmiş, sağlam ve kanıtlanmış bir yazılım çeşididir [37, 68]. VASP5.3, katılar, yüzeyler ve ara yüzler için birinci öncelikli, katıların elektronik yapısını bulmak için bize kolaylık sağlar [66, 16].

Hibrit işlevleri sayesinde, dağılım etkileşimlerini birleştirme yeteneği, kapsamlı ve geçerliliği onaylanmış kendi kendine tutarlı PAW potansiyelleri de dahil olmak üzere kapsamlı bir dizi gelişmiş özellik barındıran kodlamaya sahiptir. Simülasyon yöntemlerine ve kullanımı kolay paketlerdir.

Gelişmiş özellikler olarak, örgü parametresi, faz geçişi, bulk modülü gibi (maddenin yapısal özelliklerini), young modülü gibi (mekanik özellikleri), metal, yarı iletken, yalıtkan gibi (bant yapılarını), manyetik ve optik özellikleri, etkin yükler, dielektrik ve NMR kimyasal kaymalar gibi özellikler için doğrusal yanıt hesaplamaları içerir.

3.3. ELASTİK ÖZELİKLERİN HESAPLANMASI

Bir kristalin elastik sabitlerini belirlemek için, bir gerilme matrisi kullanarak bozulmamış $R = (a, b, c)$ değiştirilerek $R' = (a' b' c')$ bravais örgü vektörlerini tarafından birim hücrenin deformasyonunu oluştur [65].

$$R' = R \begin{pmatrix} 1 + e_{xx} & \frac{1}{2}e_{xy} & \frac{1}{2}e_{xz} \\ \frac{1}{2}e_{yx} & 1 + e_{yy} & \frac{1}{2}e_{yz} \\ \frac{1}{2}e_{zx} & \frac{1}{2}e_{zy} & 1 + e_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

Elastik sabitlerin hesaplanmasında kristalin birim hücreninin hacmi sabit tutularak küçük bir deformasyon uygulanır. Bu deformasyon sonucunda bir kristalin toplam enerjisinde değişme meydana gelir. Birim hacim başına düşen enerji;

$$U = \frac{E_{top} - E_0}{V_0} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlikte ki E_0 gerilme uygulanmamış örgünün toplam enerjisini, V_0 hacmi, C_{ij} elastik sabitleri matrisi şeklinde ifade edilir [65].

Eş. 3.2 bakıldığında i ve j 1 den 6'ya kadar, $\{xx, yy, zz, yz, xz, xy\}$ olacak şekilde uygulandığında toplam 36 tane elastik sabit oluşur ancak kristallerin simetri özeliğinden dolayı en fazla 21 tane elastik sabiti vardır.

Bu elastik sabitler, kübik yapılar için 3, hekzagonal yapılar için 5, tetragonal ve rombohedral yapılar için 6 veya 7, ortorombik yapılar için 9, monoklinik yapılar için 13, triklinik yapılar için ise 21 tanedir [65].

3.3.1 Elastik Sabitlerin Hesaplanması

Kübik sistemler için toplam üç tane bağımsız elastik sabiti vardır bunlar C_{11} , C_{12} ve C_{44} şeklindedir. Bu göre Eş. 3.2'deki matris ifadeleri için $e_{xx} = e$ alınıp diğer ifadeler sıfır alındığında enerjideki değişim $U = C_{11} \frac{e^2}{2}$ olur. Bu ifadede C_{11} belirlenmesini sağlar. Bulk modülü için kübik yapıda $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = e$ alınıp gerilme alanı düzgün bir sıkışma ile $U = \frac{B e^2}{2}$ hesaplanır. Kayma modülü için, $e_{zz} = e$; $e_{xx} = e_{yy} = -\frac{e}{2}$ gerilme alanı ile $U = 3C' \frac{e^2}{2}$ hesaplanır. Aynı şekilde diğer matris ifadelerine bakılacak olursa $e_{yz} = e_{zy} = \frac{e}{2}$ alınıp diğer ifadeler sıfır alınırsa $U = C_{44} \frac{e^2}{2}$ de C_{44} , Aşağıdaki iki denklem yardımı ile de C_{12} hesaplanır.

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.3)$$

$$C' = (C_{11} - C_{12}) \frac{1}{2} \quad (3.4)$$

Bu iki eşitliğin kullanımı hesaplama sonuçlarının doğruluğu konusunda büyük öneme sahiptir. Bir simetrinin, elastik sabitlerin hesaplanması, toplam enerjinin hesaplanması Le Page ve Saxe dayanmaktadır [69].

Kristallerin mekaniksel olarak kararlı olabilmesi için, ikinci mertebeden elastik sabitlerinin pozitif olması gerekmektedir. Born kararlılık ilkesi olarak bilinen bu tanıma göre,

$$C_{11} > 0, C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}| \text{ ve } (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (3.5)$$

ifade kübik yapılar için Born karalılık ilkesidir [70].

3.3.2. Voigt-Reuss-Hill Metot

Voigt-Reuss, sınır değerleri gerçek etkin elastik modüllerin alt ve üst limitleri ifade etmektedir. Bunlar bir polikristalin zorlanma altında ifade edilen polikristal modülleridir [71]. Mekanik açıdan kübik kristaller için kayma ve bulk modülü aşağıdaki eşitlikler ile ifade edilir. Bu ifadelerde V ve R alt indisleri sırasıyla Voigt ve Reuss ise sınır değerlerini belirtir [72, 73].

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + C_{12}}{3} \quad (3.6)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (3.7)$$

$$G_R = \frac{5 (C_{11} - C_{12}) C_{44}}{3 (C_{11} - C_{12}) + 4 C_{44}} \quad (3.8)$$

Voigt ve Reuss sınır değerlerin aritmetik ortalaması ile polikristalin elastik modüllerin hesaplanmasında kullanılır. Polikristal bulk modülü ve izotropik kayma modülleri Voigt- Reuss- Hill (VRH) yaklaşımı ile polikristallerin bir diğer özellikleri olan (Young modülü, Poisson oranı, Debye sıcaklığı ve Ses hızları) hesaplanır [74].

3.3.2.1. Bulk modülü (B)

Bulk modülü (B), bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılması halinde onun hacimde meydana gelecek değişime karşı gösterdiği direnci tanımlayan bir özelliktir. Bir deformasyon oluşturmak için gerekli olan enerjinin bir ölçüsüdür. Kristal yapının sertliği ile doğrudan ilişkili olduğu için basınç ile değişimi önemlidir [75,76].

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (3.9)$$

3.3.2.2. Kayma modülü (shear modülü) (G)

Kayma modülü (G), sertlik ölçüsünü belirleyen parametredir, bir malzemenin sertliği onun yüzeyinin başka bir malzemenin esnemesine karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür [75].

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (3.10)$$

3.3.2.3. Young modülü (E)

Young modülü (E), malzemenin kuvvet altında elastik şekil değiştirmesinin ölçüsüdür. Birimi MPa veya N/mm^2 dir. Çekme gerilmesinin birim uzamaya oranı olan Young modülü (E) ise;

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad (3.11)$$

şeklinde tanımlanır. Ayrıca Young modülü ne kadar büyükse ise malzeme o kadar serttir [77].

3.3.2.4. Poisson oranı (σ)

Poisson oranı (σ), kovalent bağlanmanın derecesinin bir göstergesidir, malzemenin (kristalin) aksenal deformasyonun yanal deformasyona oranı ile hesaplanır. Poisson oranı (σ) ;

$$\sigma = \frac{1}{2} \left[\frac{B - \frac{2}{3}G}{B + \frac{1}{3}G} \right] \quad (3.12)$$

şeklinde ifade edilir. Poisson oranı (σ), iyonik malzemeler için 0,25, kovalent malzemeler için 0,1 civarındadır [78].

3.3.2.5. Ses hızları (v)

Bulk modülü (B), Kayma modülü (G) ve Yoğunluğu (ρ) hesaplanan bir malzemeler için, boyuna (v_t), ortalama (v_m), ve enine (v_l) ses hızları aşağıdaki eşitlikler ile elde edilir [79,75].

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad , \quad v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad , \quad v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (3.13)$$

3.4. PHONON PROGRAMI VE DOĞRUDAN METOT

PHONON, ab-initio yöntemi ile kuvvet sabitleri yolu yardımıyla hesaplanmış kuvvetlerden yararlanılarak kristallerin fonon durum yoğunlukları eğrileri ve fonon dispersiyon eğrileri elde etmemize yarayan programdır [80]. Kristal yapıları oluşturmak için bu yazılım programı var olan 230 adet kristalogafik uzay grubundan birini seçer. Bunla birlikte komşuluk listesini ve kuvvet sabitlerin matrisini bularak dinamik matrisi oluşturur. Ayrıca toplam enerjinin birinci türevinden türetilen Hellman-Feynman kuvvetlerden faydalanarak denge konumlarından ayrıldıklarında oluşan kuvvet sabitleri elde edilir.

Kuvvet sabitleri ve fonon modları, belirli bir metot ve belirli bir enerji modeli kullanarak hesaplanır. Fonon hesaplanmaları için çokça kullanılan bir metot olan doğrudan (direkt) metodu kullanır. Diğer bir ifade ile bu metoda süperhücre metodu denilmektedir. Hellmann-Feynman kuvvetleri bu metotta, süper hücredeki atomlar arasında oluşan süperhücre kuvvetlerin hesaplanmasında kullanılır. Bu süperhücre kuvvetleri süperhücrenin periyodik sınır şartların göz önüne alındığında bilinen klasik kuvvet sabitlerinden farklı olduğu görünür.

Ab-initio hesabı yapan VASP, WIEN2k, CASTEP, SIESTA ve ABINIT programlarda sınır şartların kullandığı için Hellmann-Feynman kuvvetlerinin belirlemede kullanılır. Doğrudan metot aşağıdaki gibi özetlenebilir [65].

Temel enerji düzeyi (E); Atomik yer değiştirmelerin R (n, μ) bir fonksiyonudur. Burada n indislenen birim hücreyi, μ ise indislenen atomu göstermektedir. R (n, μ) tüm küçük yer değiştirmeler cinsinden;

$$E[. . R(n, \mu), . . R(m, \nu), . .] = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{n, \mu, m, \nu} \Phi(n, \mu; m, \nu) U(n, \mu) U(m, \nu) + O(U^3) \quad (3.15)$$

ifadesi edilir [65]. Eş. 3.15'deki $\Phi(n, \mu; m, \nu)$ ise, kuvvet sabitlerin Matris elemanlarını ifade etmektedir.

$$\Phi_{i,j}(n, \mu; m, \nu) = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial R_i(n, \mu) \partial R_j(m, \nu)} \right]_0 \quad (3.16)$$

İfadedeki 0 indisi denge türevlerin denge konumunda ki atomlar için hesaplandığını gösterir. Dinamik matris ise;

$$D(k; \mu, \nu) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} \sum_m \Phi(0, \mu; m, \nu) \exp\{-2\pi i k [R(0, \mu) - R(m, \nu)]\} \quad (3.17)$$

ifadesindeki m kristal de yer alan tüm atomlar üzerinden toplam olup, k dalga vektörü, M_μ, M_ν ise atomların kütleleridir. Dinamiğin öz değeri;

$$\omega^2(k, j) e(k, j) = D(k) e(k, j) \quad (3.18)$$

şeklinde olup, polarizasyon vektörü $e(k, j)$, fonon frekanslarını $\omega^2(k, j)$ 'yi verir. $U(m, \nu)$ atomik yer değişimler tüm atomlar için;

$$F(n, \mu) = - \frac{\partial E}{\partial R(n, \mu)} \quad (3.19)$$

ifadesi ile Hellmann-Feynman kuvvetlerini oluşturur. Eş. 3.17 kullanarak;

$$F_i(n, \mu) = - \sum_{m,v,j} \Phi_{i,j}(n, \mu; m, v) U_j(m, v) \quad (3.20)$$

Bu eşitlik atomik yer değiştirmeler ve atomik kuvvet sabitleri matrisi tarafından oluşturulan kuvvetler ile alakalıdır. İlk olarak atomik pozisyonlar girilir ve örgü sabitleri kullanılarak kristalin toplam enerjisinin minimize edilmesi ile titreşimsel özelliklerin hesaplanması başlar. Minimize uygulandığı durumda Hellmann-Feynman kuvvetlerinin tamamı yok olmalı ve denge konumundaki tek bir atomun yer değiştirmesi sonucunda oluşan yapılandırma ile hesaplanmalıdır. Sonuçta süperhücresinin periyodik sınır şartlarını göz önüne alınarak Hellmann-Feynman kuvvetleri elde edilir. PHONON programı kuvvet sabitlerinin kristalin uzay grubunun gerektirdiği doğru simetriye sahip olmasını sağlar [65, 81].

İlk ilkeler yöntemiyle fonon hesaplamaları $T=0$ K ile sınırlıdır ve fonon özellikleri kullanarak kristallerin termodinamik özellikleri incelenir. PHONON programı [64] ile hesaplanan fononların durum yoğunluklarını kullanarak termodinamik fonksiyonlar yardımı ile entropi, ısı sığası, serbest enerji, iç enerji ve termal genişleme gibi termodinamik özellikler de hesaplanabilir [65]. PHONON programının kullandığı harmonik yaklaşımda her bir ilkel birim hücre için fononlardan yola çıkarak sıcaklığa bağlı iç enerji, serbest enerji, entropi hesaplanabilir.

$$E = \frac{1}{2} r \int_0^\infty g(w) (\hbar w) \coth h \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) dw \quad (3.21)$$

$$F = r k_B T \int_0^\infty g(w) \ln \left[2 \sin h \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) \right] dw \quad (3.22)$$

$$S = r k_B \int_0^\infty g(w) \left\{ \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) \left[\coth h \left(\frac{\hbar w}{2k_B T} \right) - 1 \right] - \ln \left[1 - \exp \left(\frac{-\hbar w}{2k_B T} \right) \right] \right\} dw \quad (3.23)$$

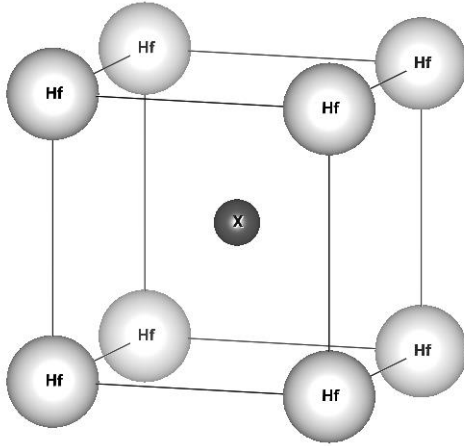
Eş. 3.21’de sıcaklığa bağlı iç enerji, Eş. 3.22’de serbest enerji, Eş. 3.23’de ise entropi denklemleri ile hesaplanabilir. Buradaki eşitliklerde kullanılan r birim hücrenin serbestlik derecesi, \hbar Planck sabiti, k_B Boltzmann sabiti ve T ise sıcaklıktır [81].

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine (DFT) dayalı MedeA-VASP paket programı üzerinden düzlem dalga pseudopotansiyel (DFT) ile CsCl fazındaki $Pm-3m$ uzay grubunda bulunan HfX (X=Rh, Ru, Tc) bileşiklerinin taban durum özellikleri incelendi.

Hesaplamalar sırasında değiş-tokuş koreslayon fonksiyonu için Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) içindeki Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [17] seçildi. İlk olarak CsCl fazındaki $Pm-3m$ uzay grubunda yer alan HfX (X=Rh, Ru, Tc) bileşiklerinin Wgckoff sitelerini dolduracak şekilde Hf ve X atomları sırasıyla 1a (0,0,0) ve 1b (0.5,0.5,0.5) koordinatlarına yerleştirilerek Şekil 4.1'deki gibi kristal yapı oluşturuldu. Oluşturulan kristal yapının optimizasyonu için literatürdeki yer alan deneysel örgü sabitine yakın bir değer rasgele seçilerek MedeA paket programı yardımıyla yakınsama hesabı yapıldı. Yakınsama sonucunda bileşiklerin diğer hesaplamalarında kullanılacak olan kesme enerjisi 500 eV, Methfessel-Paxton göre [84] smearing parametresi 0.225 eV ve Monkhorst - Pack [82] metodu ile oluşturulan k-point değerleri $8 \times 8 \times 8$ olarak elde edildi. Elde edilen bu değerler diğer hesaplamalarda optimize olmuş örgü sabiti değeri ile birlikte kullanıldı.



Şekil 4.1. CsCl fazında $Pm-3m$ uzay grubundaki HfX (X= Rh, Ru, Tc) bileşiğinin kristal yapısı

4.2. HfX (X= Rh, Ru, Tc) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

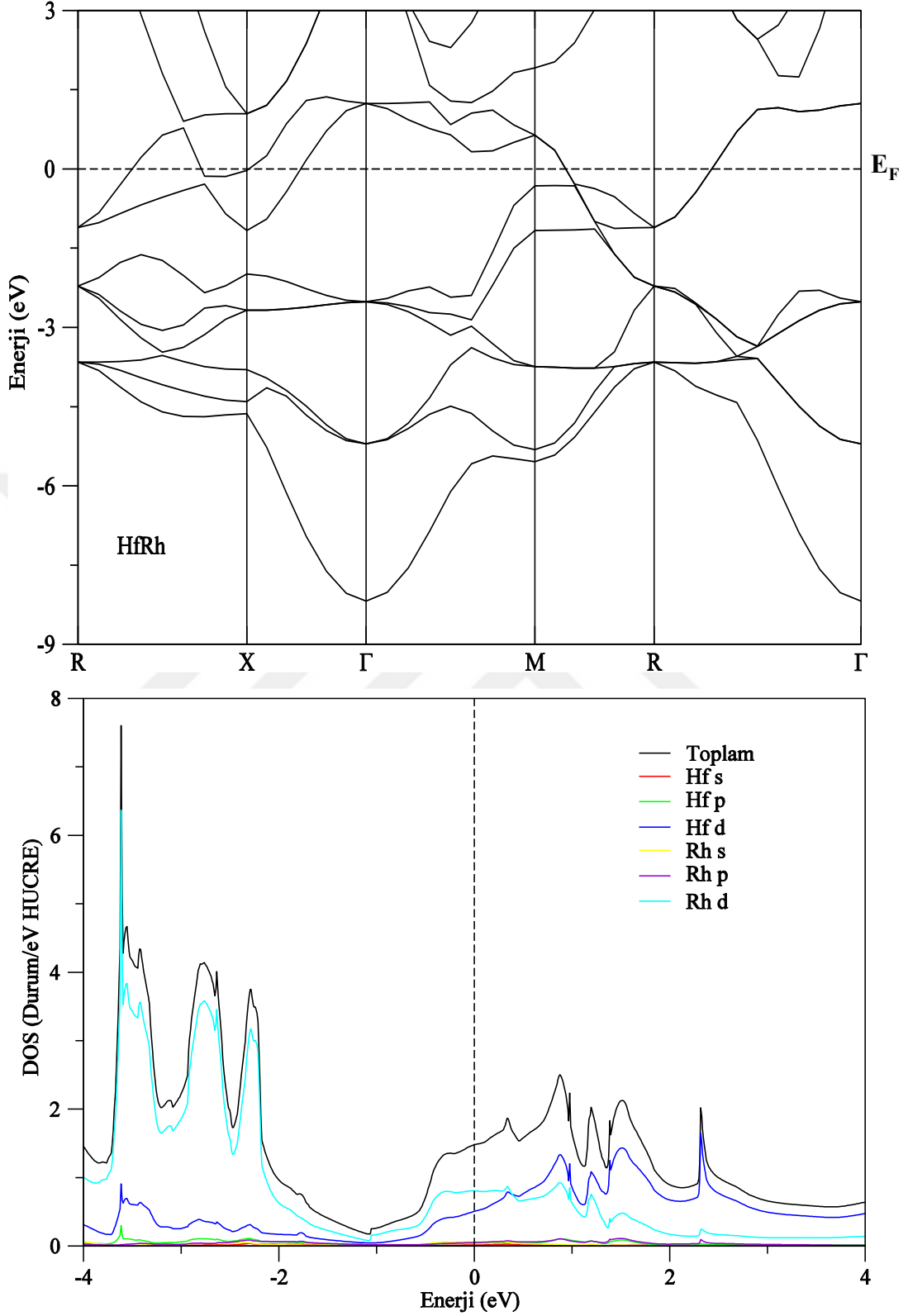
HfX (X= Rh, Ru, Tc) bileşikleri için MedeA paket programı ile yakınsama yapılarak denge durumundaki örgü sabitleri elde edildi. Elde edilen bu örgü sabitleri bu bileşikler için yapılan diğer hesaplamalarda kullanıldı. Ayrıca bu bileşiklerin örgü sabiti ve Bölüm 4.4’de hesaplanan elastik sabitlerinden yararlanılarak elde edilen bulk modülleri, literatürde yer alan deneysel ve diğer teorik hesaplama verileriyle birlikte Tablo 4.1 verildi. Bu çalışmada elde edilen örgü sabiti değerleri literatürdeki deneysel çalışma ile karşılaştırıldığında HfRh için %1.08, HfRu için %0.43 ve HfTc için %0.06’lık bir farkla deneysel değerlerden büyük olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu sonuç ise GGA için normal bir durumdur. Bu ise örgü sabiti değerlerinin literatürdeki deneysel çalışmadaki değerler ile oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu bileşiklerin örgü sabitleri arasında $a_{Rh} > a_{Tc} > a_{Ru}$ bir bağıntı olduğu, bulk modülleri arasında ise $B_{Rh} < B_{Tc} < B_{Ru}$ gibi örgü sabitleri ile ters bir bağıntıya sahip oldukları Tablo 4.1’deki değerlerden açıkça görülmektedir. Bu durumda örgü sabiti değerleri artarken bulk modülü değerleri beklenildiği gibi düşmektedir. Bunların yanı sıra, HfRh ve HfRu bileşikleri için hesaplanan bulk modülleri literatürdeki teorik verilerle kıyaslandığında %4’lük bir fark olduğu bu farkın ise bulk modülü hesabı için normal bir değer olduğu söylenebilir. Bu doğrultuda bulk modülü için yapılan hesaplama sonuçlarının literatürdeki teorik çalışma sonucu ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmaktadır [8, 9].

Tablo 4.1. HfX (X=Rh, Ru, Tc) bileşiklerinin, hesaplanan örgü sabitleri a (Å) ve bulk modülü B (GPa)

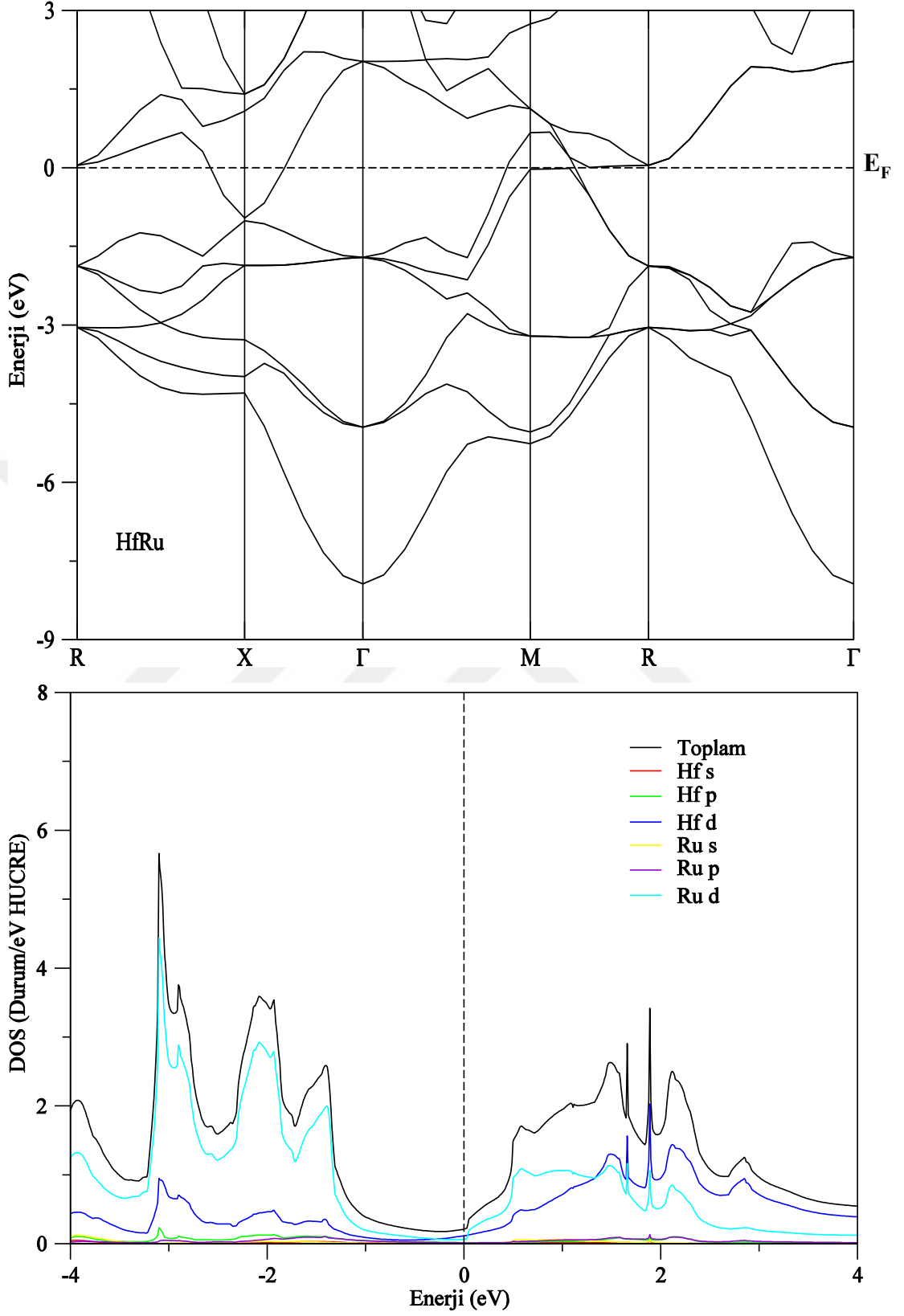
Bileşikler	Kaynaklar	a (Å)	B (GPa)
HfRh	Bu çalışma	3.262	180.142
	Deney [12]	3.227	-
	Kay. 8	-	173
	Kay. 13	3.280	-
HfRu	Bu çalışma	3.239	197.694
	Deney [12]	3.225	-
	Kay. 9	-	206
	Kay. 11	3.240	-
HfTc	Bu çalışma	3.258	185.469
	Deney [21]	3.256	-

4.3. HfX (X= Rh, Ru, Tc) BİLEŞİKLERİNİN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ

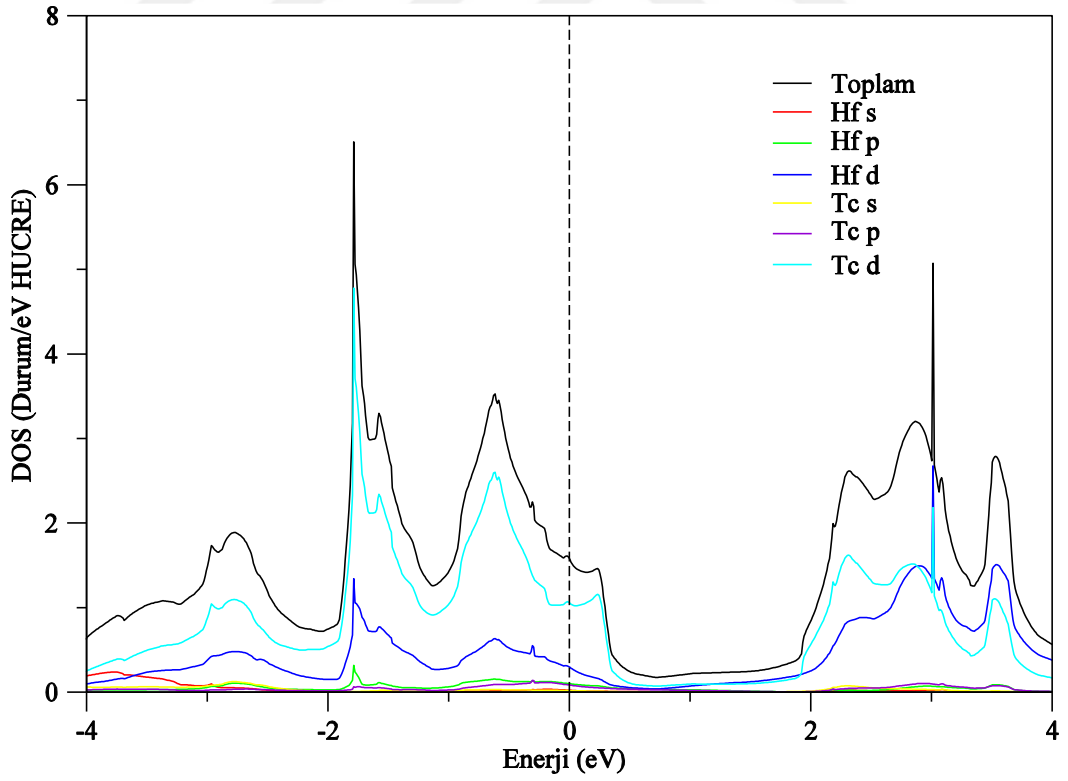
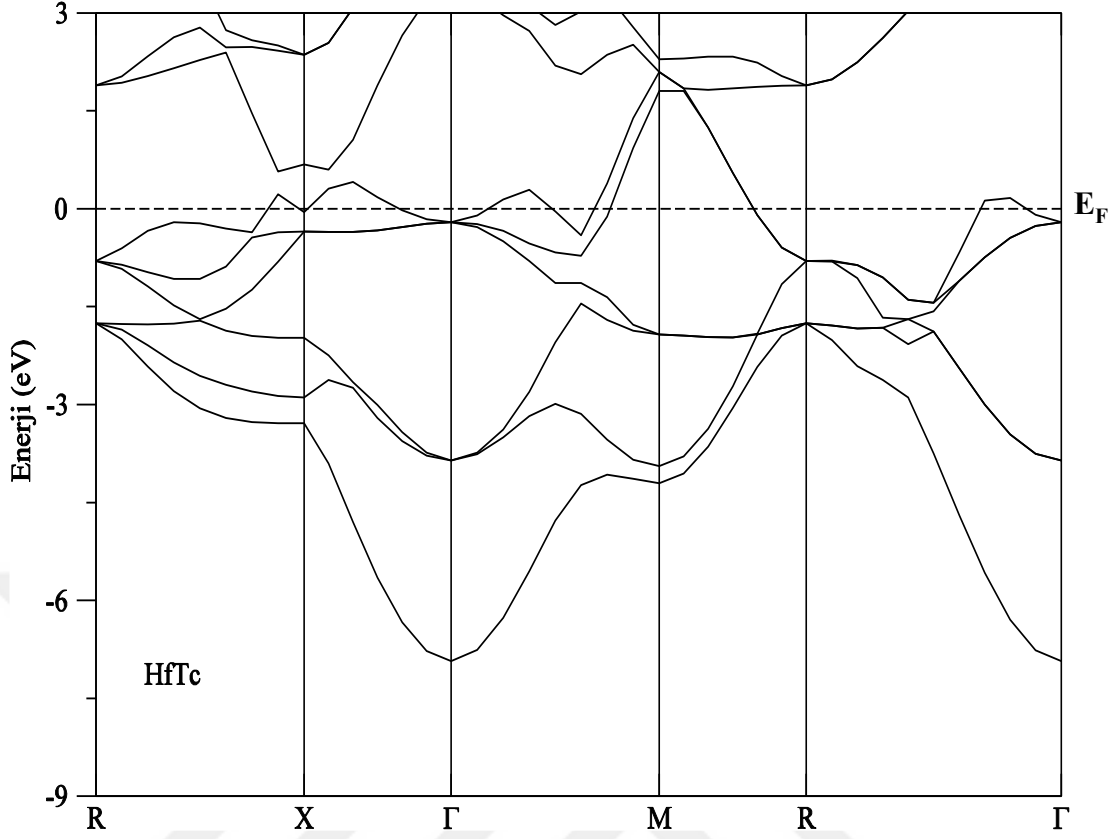
CsCl-tipi kristal yapıda $Pm-3m$ kristal simetrisindeki HfX (X=Rh, Ru, Tc) bileşiklerinin yapısal özellikler kapsamında hesaplanan denge durumundaki örgü sabiti değerleri ve diğer parametreler (smearing parametresi, kesme enerjisi ve k-noktaları) kullanılarak elektronik özellikleri hesaplandı. Elektronik özellikler kapsamında HfX (X=Rh, Ru, Tc) bileşiklerinin elektronik bant enerjileri, kısmi ve toplam durum yoğunlukları hesaplanarak sırasıyla Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de verildi. Bu bileşikler için Fermi enerjisi HfRh için 8.405 eV, HfRu için 8.582 eV ve HfTc için 7.876 eV olarak hesaplandı. Ayrıca hesaplanan Fermi enerjileri tüm enerji değerlerinden çıkartılarak sıfır olacak biçimde şekillerde kesikli çizgilerle gösterilmiştir. HfX (X=Rh, Ru, Tc) bileşiklerinin elektronik bant eğrileri, kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri incelendiğinde bu üç bileşiğinde valans ve iletkenlik bantlarının Fermi seviyesini keserek valans ve iletkenlik seviyelerine geçtikleri Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de açıkça görülmektedir. Bundan dolayı bu üç bileşiğinde iletkenlik bakımından metalik karakterde olduğunu söylenebilir. Ayrıca bu bileşiklerin $n(E_F)$ değerleri HfX (X=Rh, Ru, Tc) için sırasıyla 1.483, 0.206 ve 1.570 (Durum /eV Hücre) olarak hesaplandı. İletkenliğe yapılan elektronik katkının daha iyi incelenmesi için toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrilerine bakıldığında Fermi seviyesini Rh-4d, Ru-4d ve Tc-4d orbitallerinin daha yukarıda hemen altında ise Hf-5d orbitalinin kestiği şekillerden görülmektedir. Bundan dolayı iletkenliğe en fazla katkı sırasıyla X (X=Rh, Ru, Tc) ve Hf atomlarına ait d orbitallerindeki elektronlardan gelmekte olduğu söylenebilir. Durum yoğunluğu şekilleri bileşikler için ayrı ayrı incelendiğinde ise HfRh bileşiğinin -4 eV ile 0.5 eV arasında oluşan keskin tepeler için Rh atomunun 4d orbitallerindeki elektronların daha baskın durumdayken 0.5 eV ile 4 eV arasında ise Hf atomunun 5d orbitallerindeki elektronların daha baskın hale geçtiği Şekil 4.2’den görülmektedir. Benzer şekilde Şekil 4.3’de -4 eV ile 1.5 eV arasında Ru-4d orbitaline ait elektronlar daha baskın iken 1.5 eV ile 4 eV arasında ise Hf-5d orbitalindeki elektronlar daha baskın duruma geçtiği ve Şekil 4.4’de ise -4 eV ile 3 eV arasında Tc-4d orbitalindeki elektronlar daha baskın durumda iken 3 eV ile 4 eV arasında ise Hf-5d orbitalindeki elektronların daha baskın duruma geçtiği görülmekte ve bu aralıkta oluşan keskin tepelere daha fazla katkı sağlamakta olduğu söylenebilir.



Şekil 4.2. HfRh bileşiminin CsCl yapıdaki elektronik bant, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.3. HfRu bileşiğinin CsCl yapıdaki elektronik bant, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.4. HfTc bileşiğinin CsCl yapısındaki elektronik bant, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri

4.4. HfX (X= Rh, Ru, Tc) BİLEŞİKLERİNİN ELASTİK ÖZELLİKLERİ

Elastik sabitler, genellikle yapısal ve mekaniksel kararlılıkla ilgili katı haldeki bir bileşik veya alaşım için önemli bilgiler içeren parametrelerdir. Debye sıcaklığı, erime noktası, ısı sığası, termal genişleme katsayısı gibi fiziksel özellikler ile katı bir malzemenin elastik özellikleri yakından ilgilidir. Kübik yapıdaki CsCl-tipi kristal yapısında $Pm-3m$ uzay grubunda yer alan HfX (X= Rh, Ru, Tc) bileşiklerin birbirinden bağımsız C_{11} , C_{12} ve C_{44} gibi üç tane ikinci mertebeden elastik sabiti vardır. Bu tez çalışmasında MedeA paket programı içerisinde bulunan VASP kodları kullanılarak (Örneğin: IBRION=6, ISIF=5) zor-zorlanma tekniği ile HfX (X= Rh, Ru, Tc) bileşiklerin elastik sabitleri elde edildi. Elde edilen elastik sabitleri Tablo 4.2’de verildi. Kübik yapıdaki kristaller için,

$$C_{11} > 0, \quad (C_{11}/C_{12} > 1), \quad (C_{11}^2 - C_{12}^2 > 0), \quad (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (4.1)$$

mekaniksel kararlılık şartlarını oluşturan Born kararlılık ilkeleri Eş. 4.1’deki gibidir [70]. Born kararlılık ilkeleri göz önüne alındığında Tablo 4.2’deki elastik sabitleri verilen bu bileşiklerin kararlılık şartlarını sağladığı görülmektedir. Bundan dolayı HfX (X= Rh, Ru, Tc) bileşiklerinin mekaniksel olarak kararlı oldukları söylenebilir. Bu bileşiklerin elastik sabitleri arasında C_{11} ve C_{44} HfRu bileşiğinde, C_{12} ise HfRh bileşiğinde daha yüksek çıktığı tablodan görülmektedir. Ayrıca Bu Bileşiklerin C_{11} sabitleri arasında ise bulk modülleri ile doğru örgü sabitleri ile de ters orantılı olduğu Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’deki değerlerden anlaşılmaktadır. Bunların yanı sıra, bu bileşikler için yapılan literatür taramasında maalesef daha önce çalışılmış bir elastik sabiti sonucuna ulaşamadı. Bundan dolayı elastik sabitleri için herhangi bir karşılaştırma yapılamadı.

Tablo 4.2. HfX (X=Rh, Ru, Tc) bileşiklerinin Elastik sabitleri C_{ij} (GPa)

Bileşikler	C_{11}	C_{12}	C_{44}
HfRh	204.050	168.188	58.828
HfRu	368.617	112.233	82.547
HfTc	312.678	121.864	58.142

Malzemelerin kırılğan veya sünek doğası ile ilgili bilgi sağlamak için yaygın olarak kullanılan bir yöntem Pugh'un B/G oranı kriteridir [83]. Pugh'un kriterine göre B/G oranı sertlik için önemli bilgiler içermektedir ve bu değer 1.75'den büyük ise malzeme sünek, küçük ise malzeme kırılğan bir yapıya sahip olduğu söylenir. HfX (X=Rh, Ru, Tc) bileşikleri için hesaplanan ve Tablo 4.3'de verilen B/G oranlarının bu üç bileşik içinde 1.75'den büyük değerde çıktığı görülmektedir. Buna göre bu bileşiklerin sünek oldukları söylenebilir. Ayrıca bu bileşikler arasında HfRh bileşiği en fazla süneklığe sahiptir. HfX (X=Rh, Ru, Tc) bileşikleri için Tablo 4.3'de verilen bulk, kayma ve young modülü değerlerini incelendiğinde aralarında doğru bir orantı olduğu görülmektedir. Buna göre HfRu bileşiği en yüksek değerlerde iken HfRh bileşiği en düşük değerlerdedir. Sertliğin bir göstergesi olan young modülü incelendiğinde bu üç bileşik arasından HfRu bileşiğinin en sert olduğu söylenebilir. Çünkü bir malzeme ne kadar sert ise young modülünde o kadar yüksektir. Ayrıca bulk ve kayma modülü değerleri incelendiğinde sıkışabilirlik düzeyleri arasında en sıkışabilir bileşiğin daha düşük değerlerde olduğundan HfRh bileşiği olduğu anlaşılmaktadır. Yani bu malzemelerin sertlikleri ile sıkışabilirlikleri arasında ters bir orantı olduğu söylenebilir. Aynı zamanda bu bileşikler için hesaplanan Poisson's oranlarının değerleri (bkz. Tablo 4.3) incelendiğinde genel olarak kovalentliğin bir ölçüsü olan Poisson's oranı, kovalent malzemeler için 0.1'e yakın iken iyonik malzemeler için ise 0.25'e yakın değerlerdedir. Merkezi kuvvetler için alt ve üst limit değerleri sırasıyla 0.25 ile 0.5'dir [78,83]. Bundan dolayı, Poisson's oranları (0.29 – 0.40) 0.25'den büyük olduğu görülen bu bileşiklerin iyonik karakterde oldukları söylebilir. Aynı zamanda bu bileşikler arasında iyonik karakterin en baskın olduğu bileşik HfRu bileşiğidir.

Tablo 4.3. HfX (X=Rh, Ru, Tc) bileşiklerinin Bulk modülü B (GPa), ve Kayma modülü G (GPa), B/G oranı, Young modülü E (GPa) ve Poisson's oranı (σ)

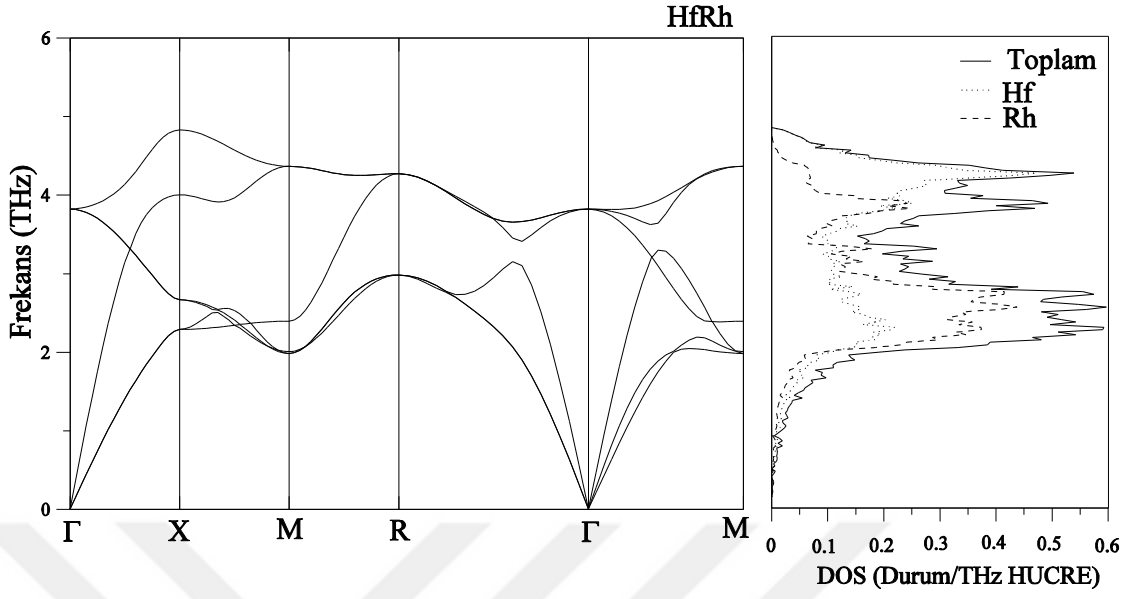
Bileşikler	B	G	B/G	E	σ
HfRh	180.142	36.616	4.919	102.878	0.40
HfRu	197.694	98.531	2.006	253.481	0.29
HfTc	185.469	70.978	2.613	188.844	0.33

4.5. HfX (X= Rh, Ru, Tc) BİLEŞİKLERİNİN FONON ÖZELLİKLERİ

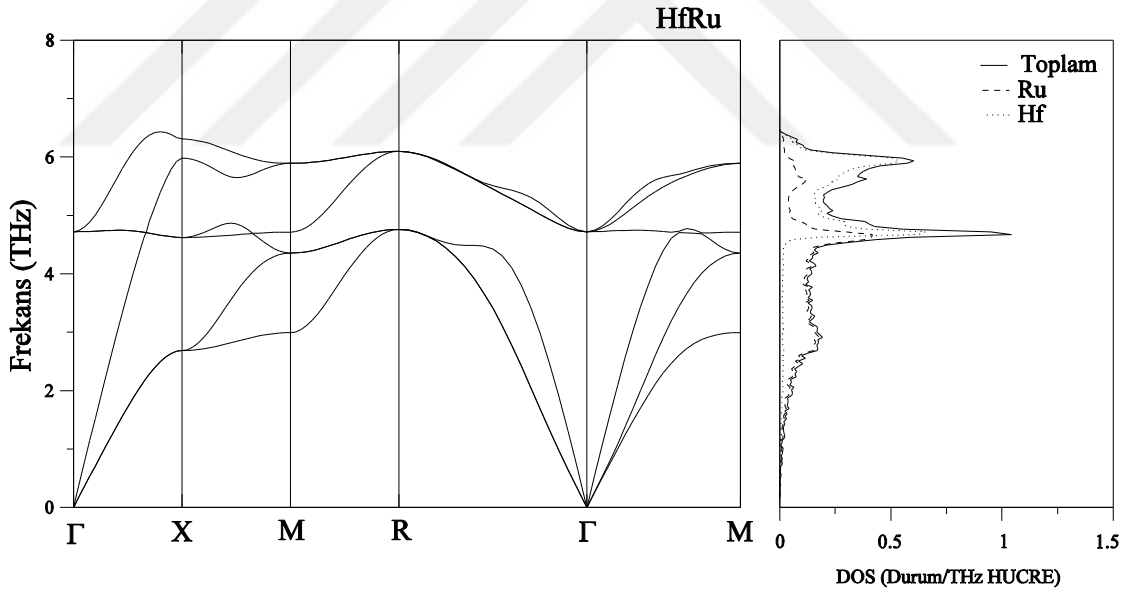
CsCl-tipi kristal yapısındaki $Pm-3m$ uzay grubunda yer alan HfX (X= Rh, Ru, Tc) bileşiklerinin titreşim frekanslarının fonon dispersiyon eğrileri, toplam ve kısmi durum yoğunlukları MedeA paket programı içindeki VASP kodları yardımıyla elde edilen kuvvetler ile “doğrudan-metot” kullanılarak PHONON programı ile hesaplandı. Hesaplamalarda, CsCl-tipi kristal yapısındaki $Pm-3m$ uzay grubunda 54 atom içeren $3 \times 3 \times 3$ 'lük süperhücre kullanıldı. Hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler kullanılarak HfX (X= Rh, Ru, Tc) bileşikleri için sırasıyla Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'deki titreşim frekanslarına ait fonon dispersiyon eğrileri, toplam ve kısmi durum yoğunlukları çizildi.

Birim hücrelerinde iki atom bulunan CsCl-tipi kristal yapısındaki HfX (X= Rh, Ru, Tc) bileşiklerinin $3N$ serbestlik derecesinden dolayı toplamda üçü akustik üçü ise optik olmak üzere altı fonon dalı vardır. Bu alaşımların fonon dispersiyon eğrileri incelendiğinde (bkz. Şekil 4.5 - 4.6 - 4.7); Γ -X ve M-R- Γ temel simetri yönleri boyunca fonon modlarının ikili dejenerelikten dolayı 4'e düştüğü görülmektedir. Ayrıca bu bileşiklerin Γ temel simetri eksenindeki optik fonon modları HfRh için 3.821 THz, HfRu için 4.719 THz ve HfTc için 5.095 THz olarak hesaplandı. Brillouin merkezindeki optik fonon frekansları olarak adlandırılan bu frekans değerlerinde infrared (kızılötesi) aktif moda sahip oldukları yapılan hesaplamalardan görüldü. Kısmi durum yoğunlukları incelendiğinde fonon dispersiyon eğrilerindeki akustik ve optik fonon modların HfRu ve HfTc bileşikleri için beklenildiği gibi ağır olan atom daha düşük frekansta titreştiği görülürken, HfRh bileşiğinde ise tam tersinin olduğu bir durum görülmektedir.

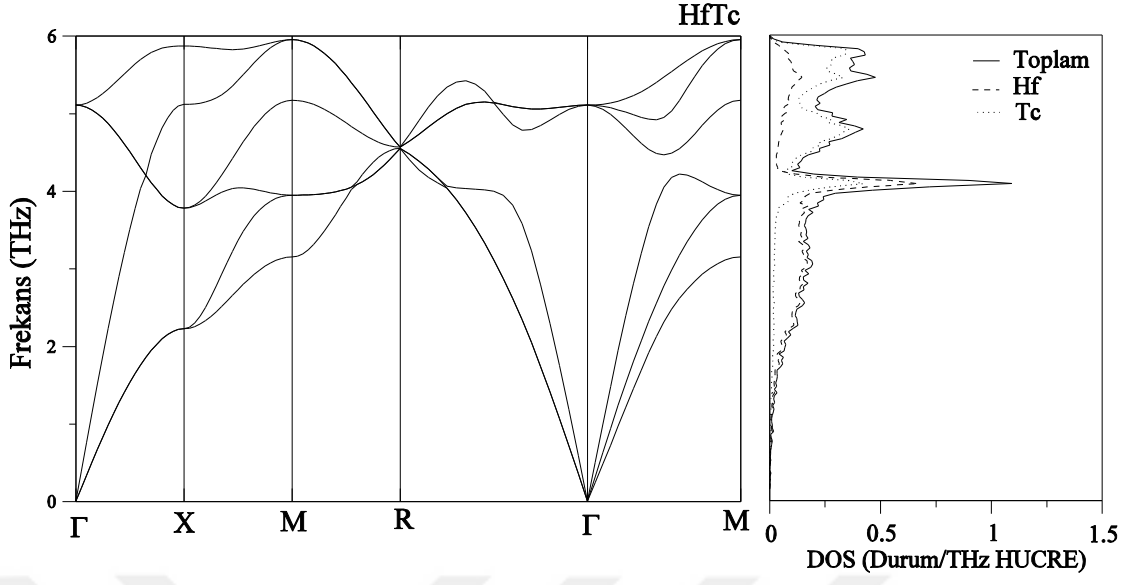
Bu tez çalışmasında, fonon özellikleri incelenen HfX (X= Rh, Ru, Tc) bileşiklerinin fonon frekansları beklenildiği gibi pozitif değerlerde çıktığı şekillerden açıkça görülmektedir. Bundan dolayı bu bileşiklerin dinamik olarak kararlı oldukları söylenebilir. Ayrıca bu bileşikler için yapılan literatür taramasında fonon özellikleri ile ilgili daha önce yapılan bir çalışmaya rastlanamadığından her hangi bir karşılaştırma maalesef yapılamadı.



Şekil 4.5. CsCl-tipi kristal yapısındaki HfRh bileşiğinin fonon dispersiyon eğrileri, toplam ve kısmi durum yoğunlukları



Şekil 4.6. CsCl-tipi kristal yapısındaki HfRu bileşiğinin fonon dispersiyon eğrileri, toplam ve kısmi durum yoğunlukları



Şekil 4.7. CsCl-tipi kristal yapısındaki HfTc bileşiğinin fonon dispersiyon eğrileri, toplam ve kısmi durum yoğunlukları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, HfX (X=Rh, Ru, Tc) bileşikleri Yoğunluk Fonsiyoneli Teorisi (DFT) yer alan Genelleştirilmiş Grandyent Yaklaşımı (GGA) ile yapısal, elektronik, elastik ve fonon özellikleri incelendi. Bu bileşikler için yapılan tüm hesaplamalar için CsCl-tipi kristal yapısındaki $Pm-3m$ uzay grubunda yer alan kristal simetrisinde atomların yerleri sabit tutularak yapıldı.

Yapısal özellikler kapsamında örgü sabiti değerleri hesaplanan bu bileşikler deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldığında HfRh için %1.073, HfRu için %0.42 ve HfTc için %0.06lık bir farkla deneysel değerlerden büyük olarak hesaplanmıştır. Bu fark ise deney ve teorik sonuç arasında normal bir durumdur. Bundan dolayı literatürdeki deneysel sonuçlar ile bu çalışmadaki sonuçların oldukça uyumlu olduğu söylenebilir. Ayrıca bu bileşiklerin örgü sabitleri arasında $a_{Rh} > a_{Tc} > a_{Ru}$ bir bağıntı olduğu, bulk modülleri arasında ise $B_{Rh} < B_{Tc} < B_{Ru}$ gibi örgü sabitleri ile ters bir bağıntıya sahip oldukları görülmüştür. Bu ise beklenen bir durumdur. Bunların yanı sıra, HfRh ve HfRu bileşikleri için hesaplanan bulk modülleri literatürdeki teorik verilerle kıyaslandığında %4'lük bir fark olduğu bu farkın ise bulk modülü hesabı için normal bir sonuç olduğu söylenebilir. Bu doğrultuda bulk modülü için yapılan hesaplamalar literatürdeki teorik çalışmanın sonucu ile uyumludur.

Elektronik özellikleri incelendiğinde ise HfX (X=Rh, Ru, Tc) bileşiklerinin metalik karakterde oldukları görüldü. Toplam durum yoğunluğu eğrileri yardımıyla hesaplanan $n(E_F)$ değerlerinden iletkenliği en yüksek HfTc bileşiği olduğu söylenebilir. Ayrıca, kısmi durum yoğunluklarından Fermi enerjisi seviyesini Rh-4d, Ru-4d ve Tc-4d orbitallerinin daha yukarıda hemen altında ise Hf-5d orbitalinin kestiği şekillerden görülmektedir. Bundan dolayı iletkenliğe en fazla katkı X-d (X=Rh, Ru, Tc) orbitalindeki daha sonrasında ise Hf-d orbitalindeki elektronlardan geldiği söylenebilir. Kısaca, elektronik katkıyı bu bileşikler için baskın olarak d orbitalinin elektronları sağlamaktadır.

Elastik özellikleri hesaplanan bu bileşiklerin elde edilen elastik sabitleri değerlerinden hepsinin Born kararlılık ilkelerinin sağladığı ve mekanik olarak kararlı oldukları görüldü. Ayrıca, B/G oranının 1.75 sınır değerinden büyük olduğu ve bu bileşiklerin her birinin sünek bir yapıda olduğu anlaşıldı. Aynı zamanda Bulk, Kayma ve Young modülleri arasında doğru bir orantı olduğu görüldü. Yani daha sert olanının daha az sıkışabilirliğe sahip olduğu anlaşıldı. Buna göre Young modülü en yüksek olan HfRu bileşiğinin en sert ve en az sıkışabilirlikte, HfRh bileşiğinin ise en az sertlikte en fazla sıkışabilirlikte olduğu söylenebilir. Elastik özellikleri kapsamında hesaplanan Poisson's oranlarının ise iyonik malzemeler (~ 0.25) olan değer civarında çıktığı ve bu bileşiklerin iyonik karakterlerinin baskın olduğu görüldü.

Tüm temel simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri hesaplanarak çizilen HfX (X=Rh, Ru, Tc) bileşiklerinin hepsinin dinamiksel olarak kararlı oldukları sonucuna varıldı. Ayrıca durum yoğunluğu eğrilerinden ise HfRu ve HfTc bileşiklerinin Hf atomunun akustik modda daha baskın iken HfRh bileşiğinde ise optik modda daha baskın olarak titreştiği görüldü.

Bu tez çalışması kapsamında yapılan hesaplamalardan elastik ve fonon özellikleri hesaplanan HfX (X=Rh, Ru, Tc) bileşiklerinin elastik sabitleri ve tüm temel simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon özellikleri ile ilgili yapılan literatür çalışmasında her hangi bir deneysel veya teorik sonuca rastlanamadı. Bundan dolayı herhangi bir karşılaştırma yapılamadı. Ayrıca bu hesaplamalar bu tez çalışmasında ilk defa yapılarak literatüre kazandırıldı ve bu tez çalışmasındaki yapılan hesaplamaların bir kısmı yayına dönüştürüldü [85, 86]. Araştırma bulgularımızın ve sonuçlarımızın gelecekte yapılmasını umduğumuz birçok çalışmaya ışık tutacağını düşünüyoruz.

KAYNAKLAR

1. Yablonovitch, Eli. "Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics." *Physical review letters*, 58.20, **1987**, 2059-2060.
2. Bohr, N. ; Coster, D. *Röntgenspektren und periodisches System der Elemente*, *Zeitschrift für Physik*, 12, **1923**, 342-374.
3. Von Hevesy, G. *Chemical Analysis by X-rays and its Applications*, **1932**.
4. Cairon, O. ; Chevreau, T. Quantitative. *FTIR studies of hexagonal and cubic faujasites by pyridine and CO adsorption Numbers and relative acidity of the HF and LF zeolitic hydroxy groups*, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94, **1998**, 323-330.
5. Wallenius, J. ; Westlén, D. *Hafnium clad fuels for fast spectrum BWRs*, *Annals of Nuclear Energy*, 35, **2008**, 60-67.
6. Levy, O.; Hart, G.L. ; Curtarolo, S. *Hafnium binary alloys from experiments and first principles*, *Acta Materialia*, 58, **2010**, 2887-2897.
7. Baudry, A. ; Boyer, P. ; Ferreira, L. ; Harris, S. ; Miraglia, S. ; Pontonnier, L. *A study of muon localization and diffusion in Hf₂Co and Hf₂CoH₃*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4, **1992**, 5025.
8. Guo, Q. ; Kleppa, O. *Standard enthalpies of formation of some alloys formed between group IV elements and group VIII elements, determined by high-temperature direct synthesis calorimetry: II. Alloys of (Ti, Zr, Hf) with (Co, Ni)*, *Journal of alloys and compounds*, 269, **1998**, 181-186.
9. Guo, Q. ; Kleppa, O.J. *The standard enthalpies of formation of the compounds of early transition metals with late transition metals and with noble metals as determined by Kleppa and co-workers at the University of Chicago—A review*, *Journal of alloys and compounds*, 321, **2001**, 169-182.
10. Novaković, N.; Ivanović, N.; Koteski, V.; Radisavljević, I.; Belošević-Čavor, J. ; Cekić, B. *Structural stability of some CsCl structure HfTM (TM= Co, Rh, Ru, Fe) compounds*, *Intermetallics*, 14, **2006**, 1403-1410.
11. Topor, L. ; Kleppa, O. *Standard enthalpies of formation of RhTi, RhZr and RhHf*, *Journal of the Less Common Metals*, 135, **1987**, 67-75.
12. Xing, W.; Chen, X.Q.; Li, D.; Li, Y.; Fu, C.L.; Meschel, S. ; Ding, X. *First-principles studies of structural stabilities and enthalpies of formation of refractory intermetallics: TM and TM₃ (T= Ti, Zr, Hf; M= Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)*, *Intermetallics*, 28, **2012**, 16-24.

13. Krylya, L. S.; Kornenko, K. E.; Khoruzkaya, V. G.; M. Petyukh V.; Duma, L. A. ; Sobelov, V. B. *Povder Metallurgy and Metal Ceramics*, 54, **2016**, 568-582.
14. Paufler, P.; Villars, P. *LD Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society for Metals. Metals Park. Ohio. 1986. Vols. 1-3. 3258 pp, US \$495.00 ISBN 0-87170-217-7, Crystal Research and Technology*, 22, **1987**, 1436-1436.
15. Kresse, G.; Furthmüller, J. ; Hafner, J. *Ab initio Force Constant Approach to Phonon Dispersion Relations of Diamond and Graphite, EPL (Europhysics Letters)*, 32, **1995**, 729.
16. Kresse, G. ; Furthmüller, J. *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, Computational Materials Science*, 6, **1996**, 15-50.
17. Perdew, J.P.; Burke, K. ; Ernzerhof, M. *Generalized gradient approximation made simple, Physical review letters*, 77, **1996**, 3865.
18. Vanhoof, V. *Density functional theory studies for transition metals: small (Fe, Co)-clusters in fcc Ag, and the spin density wave in bcc Chromium*, **2006**.
19. Fock, V. *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, Zeitschrift für Physik*, 61, **1930**, 126-148.
20. Fock, V. „*Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium, Zeitschrift für Physik*, 62, **1930**, 795-805.
21. Hartree, D. R. *(The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. Theory and methods. In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge University*, 24(01), **1928**, 89-110.
22. Fermi, E. *A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements. Zeitschrift für Physik*, 48,1-2, **1928**, 73-79.
23. Fermi, E. *Statistical method to determine some properties of atoms. Rendiconti Accademia Nazionale dei Lincei*, 6, **1927** , 602-607.
24. Yapıörer, E. *TeO2 Kristalin Lineer Ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fizik Adana, Türkiye (2010)*, 14-16.
25. Slater, J.C. *Note on Hartree's method, Physical Review*, 35, **1930**, 210.
26. Born, M. ; Oppenheimer, R. *Zur quantentheorie der molekeln, Annalen der Physik* ,389, **1927**, 457-484.

27. McQuarrie, D.A. *Quantum chemistry*, University Science Books, **2008**.
28. Zhao, M. ;Babikov, D. *Anharmonic properties of the vibrational quantum computer*, *The Journal of chemical physics* 126, **2007**, 204102.
29. Callaway, J. ; March, N. *Density functional methods: theory and applications*, *Solid State Physics* 38, **1984** ,135-221.
30. Engel, E. ; Dreizler, R. *Field-theoretical approach to a relativistic Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker model*, *Physical Review*, A 35, **1987**, 3607.
31. Rajagopal, A. ; Callaway, J. *Inhomogeneous electron gas*, *Physical Review*, B 7, **1973**, 1912.
32. Card, H. ; Rhoderick, E. *Studies of tunnel MOS diodes I. Interface effects in silicon Schottky diodes*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 4, **1971**, 1589.
33. MacDonald, A.H. ; Vosko, S. *A relativistic density functional formalism*, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 12, **1979**, 2977.
34. Hohenberg, P. ; Kohn, W. *Inhomogeneous electron gas*, *Physical Review*, B864, **1964**, 136.
35. Salpeter, E.E. *Energy and Pressure of a Zero-Temperature Plasma*, *The Astrophysical Journal*, 134 ,**1961**, 669.
36. Jancovici, B. *On the relativistic degenerate electron gas*, *Il Nuovo Cimento* (**1955-1965**) 25 (**1962**) 428-455.
37. Kohn, W. ; Sham, L.J. *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, *Physical Review*, A1133, **1965**, 140.
38. Parr, R. ;Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*Oxford Univ, Press, New York, **1989**.
39. Perdew, J.P. *in: Density Functional Methods in Physics*, Springer, **1985**.
40. Ashcroft, N. ;Stroud, D. *Theory of the thermodynamics of simple liquid metals*, *Solid State Physics* 33 (**1978**) 1-81.
41. Smith, J.R. *Self-consistent many-electron theory of electron work functions and surface potential characteristics for selected metals*, *Physical Review* 181 (**1969**) 522.
42. Van Mourik, T. ; Gdanitz, R.J. *A critical note on density functional theory studies on rare-gas dimers*, *The Journal of chemical physics*, 116, **2002**, 9620-9623.

43. Altuntas, H. *AuAl₂ Bileşiminin Elektronik Yapısının ve Titreşim Özelliklerinin YFT ile İncelenmesi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye. **2004**, 13-15.
44. Selman, Y. *Zirkonyum Dioksit Kristalinin Yapısal ve Mekaniksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, Türkiye. **2012**, 14-16.
45. Vashishta, P. ; Kalia, R. *Universal behavior of exchange-correlation energy in electron-hole liquid*, *Physical Review*, B 25, **1982**, 6492.
46. Langreth, D.C. ; Perdew, J.P. *The exchange-correlation energy of a metallic surface*, *Solid State Communications* 17, **1975**, 1425-1429.
47. Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H. ; Preuss, H. *Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr*, *Chemical Physics Letters* 157, **1989**, 200-206.
48. Mutlugeldi, C. *Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle Be ve Ti Bazlı Sistemlerin Elektronik Yapılarının İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye. **2009**, 14-16
49. Perdew, J.P. *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*, *Physical Review B* 33, **1986**, 8822.
50. Ceperley, D.M. ; Alder, B. *Ground state of the electron gas by a stochastic method*, *Physical review letters* 45, **1980**, 566.
51. Perdew, J.P. ; Burke, K. *Comparison shopping for a gradient-corrected density functional*, *International journal of quantum chemistry* 57, **1996**, 309-319.
52. Becke, A.D. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, *Physical Review A* 38, **1988**, 3098.
53. Perdew, J.P. ;Wang Y. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, *Physical Review B* 45, **1992**, 13244.
54. Hamann, D.; Schlüter, M. ; Chiang, C. *Norm-conserving pseudopotentials*, *Physical review letters* 43, **1979**, 1494.
55. Harrison, W. A. *Pseudopotentials in the theory of metals*. New York: Benjamin Press, **1966**, 336.
56. Durand, P. J. C. *Barthelat, A theoretical method to determine atomic pseudopotentials for electronic structure calculations of molecules and solids*, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* 38, **1975**, 283-302.

57. Wimmer, E.; Krakauer, H.; Weinert, M. ; Freeman, A. *Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule*, *Physical Review B* 24, **1981**, 864.
58. Vanderbilt, D. *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*, *Physical Review B* 41, **1990**, 7892.
59. Srivastava, G. P. *The physics of phonons*. Adam Hilger: Bristol, **1990**, 375-387.
60. Phillips, J. C. ; Kleinman, L. *New method for calculating wave functions in crystals and molecules*. *Physical Review*, **1959**, 116, 287-294.
61. Antoncik, E. *Approximate formulation of the orthogonalized planewave method*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1959**, 10, 314-320.
62. Heine, V. ;Abarenkov, I.V. *A new method for the electronic structure of metals*, *Philosophical Magazine* 9, **1964**, 451-465.
63. Cohen, M.L. ; Bergstresser, T. *Band structures and pseudopotential form factors for fourteen semiconductors of the diamond and zinc-blende structures*, *Physical Review* 141, **1966**, 789.
64. Sütü, A. *BeO'nun Çinko Sülfür Ve Wurtzite Fazlarının Yapısal, Elektronik Ve Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, **2008**, 17-27.
65. İnternet: *Materials Desing Kullanım Kılavuzu (2016)*. "Materials Desing Manual"URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.materialsdesign.com%2Fmedia%2Fmedia-vasp&date=2016-02-03>, Son Erişim Tarihi: 03.02.2016.
66. Kresse, G. ;Hafner, J. *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*, *Physical Review B* 47, **1993**, 558.
67. İnternet: Kresse, G., Marsman, M., Furthmüller, J. (October, **2015**). *Vasp KullanımKılavuzu "VaspManual"*.URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fcms.mpi.univie.ac.at%2Fvasp%2Fvasp%2Fvasp.html&date=2016-01-31>, Son Erişim Tarihi: 31.01.2016.
68. Kresse, G. ; Joubert, D. *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*, *Physical Review B* 59, **1999**, 1758.
69. Le Page, Y. ; Saxe, P. *Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress*, *Physical Review B* 65, **2002**, 104104.

70. Born, M. ; Huang, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattice*. İngiltere: Clarendon Press, Oxford, **1940**, 140-153.
71. Wu, Z.j., Zhao, E.-j., Xiang, H.-p., Hao, X.-f., Liu, X., j and Meng, J. *Crystal structures and elastic properties of superhard Ir N 2 and Ir N 3 from first principles*, *Physical Review B* 76, **2007**, 054115.
72. Voigt, W. *Lehrbuch der Kristallphysik (Second edition)*. Berlin-Leipzig: Teubner Verlag, **1928**, 954-964.
73. Reuss, A. *Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle*, *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 9, **1929**, 49-58.
74. Hill, R. *The elastic behaviour of a crystalline aggregate*, *Proceedings of the Physical Society. Section A* 65, **1952**, 349.
75. Özışık, H. (. *GeI2, Re2C, La-Bi ve Ln2O3 (Ln= Sc, Y, La-Lu) Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik, Mekanik ve Titreşimsel Özelliklerinin Ab İnitio Yöntemlerle İncelenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2011*, 21-22.
76. Nye, J.F. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices* (Oxford university press, **1985**.
77. Schreiber, E.;Anderson, O. L. ; Soga, N. *Elastic Constants and Their Measurements*. New York: McGraw-Hill, **1973**, 82-125.
78. Pugh, S. F. XCII. *Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367), **1954**, 823-843.
79. *Materials Design Kullanım Kılavuzu, Medea Manual v2.10*, **2012**, 3-298.
80. İnternet: Parlinski, K. (January, **2008**). *PHONON Software*. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwolf.ifj.edu.pl%2Fphonon%2F&date=2016-02-03>, Son Erişim Tarihi: 03.02.2016.
81. Deligöz, E. *Bazı ikili (CdS, CdSe, CdTe, CdF2, AlBi, BBi) Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik Ve Titreşimsel Özelliklerinin Ab İnitio yöntemle incelenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007*, 79-80.
82. Monkhorst, H. ; Pack, J. *Special points for brillouin-zone integrations*. *Physical Review B*, 13, **1976**, 5188-5192.

83. Haines, J. ; Leger, J. M. ; Bocquillon, G. *Synthesis and Design of Superhard materials. Annual Review of Materials Research*, **2001**, *31*, 1-23.
84. Methfessel, M. ;Paxton, A. T. *High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals. Physical Review B*, *40*, (6), **1989**, 3616-3621.
85. İyigör, A. ; Özduran, M. ; Ünsal, M. ; Örnek, O. ; Arıkan, N. *Ab-initio Study of the Structural, Electronic, Elastic and Vibrational Properties of HfX (X=Rh, Ru and Tc), Philosophical Magazine Letters* *97*:3, **2017**, 110-117.
86. Ünsal, M. ; İyigör, A. ; Özduran, M. ; Arıkan, N. "Ab-initio Study of the Structural, Electronic, Elastic and Vibrational Properties of HfX (X = Rh, Ru and Tc)" (Oral Presentation / OP31), *2nd International Congress on The World of Technology and Advanced Materials (WITAM-2016), Ahi Evran University, Kırşehir-Turkey, (28 September-02 October 2016).*

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, Soyadı : Murat ÜNSAL

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 19.06.1985, ANKARA

Medeni hali : Bekar

Telefon : 0 (553) 473 81 53

E-Posta : muratrutzgarunsal@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Ahi Evran Üniversitesi /FİZİK	Şubat 2017
Formasyon	Ahi Evran Üniversitesi /FİZİK	Şubat- 2015
Lisans	Ahi Evran Üniversitesi/FİZİK	Şubat - 2015
Lise	Yunus Emre Lisesi	Haziran - 2004

İş Deneyimi

-

Yabancı Dil

İngilizce

YAYINLAR

A. SCI, SCI-EXP., SSCI, AHCI Tarafından Taranan Makaleler

1. İyigör, A.; Özduran, M. ; **Ünsal, M.** ; O. Örnek, ; N. Arıkan, *Ab-initio Study of the Structural, Electronic, Elastic and Vibrational Properties of HfX (X=Rh, Ru and Tc)*, *Philosophical Magazine Letters*, 97:3, **2017**, 110-117

B. Uluslararası Toplantılar, Konferanslar ve Seminerler

1. **Ünsal, M.** ; İyigör, A. ; Özduran, M. ; Arıkan, N. "*Ab-initio Study of the Structural, Electronic, Elastic and Vibrational Properties of HfX (X = Rh, Ru and Tc)*" (Oral Presentation / OP31), *2nd International Congress on The World of Technology and Advanced Materials (WITAM-2016)*, Ahi Evran University, Kırşehir-Turkey, **(28 September-02 October 2016)**.