

**BARYUM ÇALKOJENLERİN YAPISAL, TERMODİNAMİK,
ELASTİK VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO
YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

Ebru TUNÇEL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2007
ANKARA**

Ebru TUNÇEL tarafından hazırlanan BARYUM ÇALKOJENLERİN YAPISAL, TERMODİNAMİK, ELASTİK VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO YÖNTEMLE İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oybirliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Basri ÜNAL

Üye : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU (Danışman)

Üye : Prof. Dr. Bülent KUTLU

Üye : Prof. Dr. Mehmet ÇİVİ

Üye : Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAK

Tarih : 18/01/2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

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

Ebru TUNÇEL

BARYUM ÇALKOJENLERİN YAPISAL, TERMODİNAMİK, ELASTİK VE ELEKTRONİK ÖZELİKLERİNİN AB İNİTİO YÖNTEMLE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Ebru TUNÇEL

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ocak 2007

ÖZET

Bu çalışmada baryum çalkojenlerin bazı yapısal termodinamik, elastik ve elektronik özellikleri norm-conserving pseudo potensiyel ve yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan ab initio metodla hesaplandı. Her bileşiğin, iki fazı içinde örgü parametreleri, Debye sıcaklığı, erime sıcaklığı, elastik sabitleri, band yapıları, durum yoğunlukları hesaplandı ve mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla kıyaslandı. Ayrıca elastik sabitlerin ve band aralığının basınç ile değişimi incelendi. Kullandığımız metodun baryum çalkojenlerin bu özelliklerini oldukça doğru bir şekilde tahmin ettiği görüldü.

Bilim Kodu : 202.1.073

Anahtar Kelimeler : Ab initio yöntem, Baryum çalkojenleri, norm-conserving pseudopotensiyel, yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Sayfa Adedi : 108

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

**THE INVESTIGATION SOME THE STRUCTURAL,
THERMODYNAMICS, ELASTIC AND ELECTRONIC PROPERTIES OF
BARIUM CHALCOGENIDES BY AB INITIO METHOD
(M.Sc. Thesis)**

Ebru TUNÇEL

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
January 2007**

ABSTRACT

In this work, some of the structural, thermodynamics, elastic and electronic properties of barium chalcogenides are calculated by using ab initio calculations within norm-conserving pseudopotentials and density functional theory. For these compounds, the lattice parameters, Debye temperature, melting temperature, elastic constants, band structures, density of states are calculated. The obtained results are compared with the available experimental and theoretical data. The pressure-dependence of elastic constants and the pressure-dependence of band gaps are also presented. The used method predicts, these properties of barium chalcogenides, quite well.

Science Code : 202.1.073

**Key Words : Ab initio method, barium chalcogenides, norm-conserving
pseudopotential, density functional theory**

Page Number: 108

Adviser : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında ve yüksek lisans öğrenimim boyunca değerli yardım ve karkılarıyla bana yol gösteren ve hiçbir konuda yardımını esirgemeyen, çok değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, sorunlarıma çözüm bulan, çalışmalarımı daha verimli bir şekilde tamamlamamı sağlayan, Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAK, Yard. Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ, Engin DELİGÖZ ve Hacı ÖZİŞİK'a teşekkür ederim.

Bugüne kadar bana maddi ve manevi her konuda destek vererek sabırlarını esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim. Çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan sevgili dostlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1.GİRİŞ	1
2. TEMEL TEORİK BİLGİLER	4
2.1.Kristalografik Özet.....	4
2.1.1.Ötelenme (Translations) örgüsü.....	5
2.1.2. Bir hücredeki atomların temeli (basis).....	10
2.2. Ters Örgü ve Brilloulin Bölgesi.....	11
2.2.1. İndirgenemeyen(Irreducible) BZ	16
3. YAPISAL VE ELASTİK ÖZELLİKLER: ÖZET TEORİK BİLGİ.....	17
3.1. Kohesif Enerji (Dissociation enerji /ayrışma enerjisi).....	17
3.2. Faz Geçiş Basıncı.....	17
3.3. Elastik Modülleri.....	20
3.3.1. Elastik sabitleri.....	20
3.3.2. Bulk modülü.....	23
3.3.3. Tetragonal kayma (shear) modülü	24
3.3.4. Trigonal kayma (shear) modülü	25

Sayfa

3.3.5. Young modülü, Zener Anisotropy faktörü ve Poisson oranı	26
3.4. Debye Sıcaklığı	27
4. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ	28
4.1. Hohenberg ve Kohn Teoremleri.....	31
4.2. Kohn-Sham Eşitlikleri.....	35
4.3. Spin-Polarize Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	40
4.4. Değiş tokuş-Korelasyon (Exchange-Correlation) Fonksiyoneli	40
5. BAND YAPISI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	44
5.1. Pseudopotansiyeller ve Ortogonalize Düzlem Dalgalar (OPW).....	44
5.2. Atomik Orbitalerin Lineer Bileşimi (LCAO)	51
5.3. Lineer Muffin-tin orbital (LMTO) teori	55
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	57
6.1. Yapısal Özellikler	57
6.1.1. Örgü sabiti, bulk modülü ve bulk modülü türevinin hesaplanması.....	57
6.1.2. Faz geçişi basıncının hesaplanması.....	61
6.1.3. Hacmin basınçla değişimi	64
6.2. Elastik Özellikler.....	68
6.2.1. Elastik sabitlerin hesaplanması	68
6.2.2. Elastik sabitlerin ve bulk modülünün basınçla değişimi.....	73
6.2.3. Young modülü, Zener Anisotropy faktörü ve Poisson oranının hesaplanması	79
6.3. Termodinamik Özellikler	84
6.3.1. Debye ve Ergime sıcaklıkları ve dalga hızlarının hesaplanması.....	84

	Sayfa
6.4. Elektronik Özellikler	91
6.4.1. Band yapılarının hesaplanması	91
6.4.2. Enerji band aralığının basınçla değişimi	98
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	102
KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ	108

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. $c_{\alpha\beta}$ ve c_{ijkl} 'nın indisleri arasındaki Voig bağıntıları.....	22
Çizelge 6.1. BaS, BaSe ve BaTe için hesaplanan örgü sabiti a_0 (Å), Bulk modülü B(GPa) ve Bulk modülünün basınç türevi (B') ile ilgili diğer çalışmalar, deneysel değerler	60
Çizelge 6.2. BaS, BaSe ve BaTe için hesaplanan geçiş basınçları ve deneysel bulgular ve diğer çalışmalar	64
Çizelge 6.3. B ₁ yapıda elastik sabitleri hesaplamak için kullanılan strain matrisleri.....	70
Çizelge 6.4. B ₂ yapıda elastik sabitleri hesaplamak için kullanılan strain matrisleri.....	71
Çizelge 6.5. B ₁ yapıdaki BaS, BaSe ve BaTe için T =0 K ve P= 0'daki elastik sabitler.....	72
Çizelge 6.6. B ₂ yapıdaki BaS, BaSe ve BaTe için T =0 K ve P= 0'daki elastik sabitler.....	72
Çizelge 6.7. BaS B ₁ yapı için farklı basınç değerleri için elastik sabiti ve Bulk modülü değerleri.....	73
Çizelge 6.8. BaS B ₂ yapı için farklı basınç değerleri için elastik sabiti ve Bulk modülü değerleri.....	74
Çizelge 6.9. BaSe B ₁ yapı için farklı basınç değerleri için elastik sabiti ve Bulk modülü değerleri.....	74
Çizelge 6.10. BaSe B ₂ yapı için farklı basınç değerleri için elastik sabiti ve Bulk modülü değerleri.....	74
Çizelge 6.11. BaTe B ₁ yapı için farklı basınç değerleri için elastik sabiti ve Bulk modülü değerleri.....	75
Çizelge 6.12. BaTe B ₂ yapı için farklı basınç değerleri için elastik sabiti ve Bulk modülü değerleri.....	75
Çizelge 6.13. Hesaplanan Zener Anisotropy faktörü (A), Poisson oranı (v), Shear modülü (C') ve Young's modülü (Y).....	80

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.14. BaS, BaSe ve BaTe için hesaplanan dalga hızları	85
Çizelge 6.15. BaS, BaSe ve BaTe için Debye (θ_D) ve Ergime (T_m) sıcaklıkları	85
Çizelge 6.16. BaS (B_1) için Debye (θ_D) ve Ergime (T_m) sıcaklıklarının basınçla değişimi	89
Çizelge 6.17. BaSe (B_1) için Debye (θ_D) ve Ergime (T_m) sıcaklıklarının basınçla değişimi	89
Çizelge 6.18. BaTe (B_1) için Debye (θ_D) ve Ergime (T_m) sıcaklıklarının basınçla değişimi	89
Çizelge 6.19. BaS (B_2) için Debye (θ_D) ve Ergime (T_m) sıcaklıklarının basınçla değişimi	90
Çizelge 6.20. BaSe (B_2) için Debye (θ_D) ve Ergime (T_m) sıcaklıklarının basınçla değişimi	90
Çizelge 6.21. BaTe (B_2) için Debye (θ_D) ve Ergime (T_m) sıcaklıklarının basınçla değişimi	90
Çizelge 6.22. BaS BaSe BaTe B_1 yapı için hesaplanan elektron indirect-band gap değerleri ve diğer teorik çalışmalar	95
Çizelge 6.23. BaS BaSe BaTe B_2 yapı için hesaplanan elektron indirect-band gap değerleri ve diğer teorik çalışmalar	96
Çizelge 6.24. BaS, BaSe ve BaTe B_1 yapı için bazı simetri noktalarında hesaplanan enerji değerleri	97
Çizelge 6.25. BaS, BaSe ve BaTe B_2 yapı için bazı simetri noktalarında hesaplanan enerji değerleri	97

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1 İki boyutlu kristalin örgü noktaları	4
Şekil 2.2. İki boyutlu genel durumlar için gerçek ve ters örgüler.....	6
Şekil 2.3. Basit kübik ve hexagonal Bravais örgüleri	7
Şekil 2.4. Cisim merkezli kübik (bcc) örgü	8
Şekil 2.5. Yüzey merkezli kübik (fcc) örgü	9
Şekil 2.6. Hücre başına 2 atomu olan NaCl yapıda bir kristal	10
Şekil 2.7. Basit kübik örgünün birinci Brillouin bölgesi	14
Şekil 2.8. bcc örgünün birinci Brillouin bölgesi	15
Şekil 2.9. fcc örgünün birinci Brillouin bölgesi.....	15
Şekil 3.1 Atomik düzenlenmeye bağlı olarak Gibbs serbest enerjisi değişimi	19
Şekil 5.1. Ascroft'un empty-core potansiyeli	47
Şekil 5.2. Gümüşün 5s, 5p ve 5d seviyelerine ait “gerçek(reel) ve pseudo dalga fonksiyonları	49
Şekil 5.3. Gümüşün 5s, 5p ve 4d seviyelerinin pseudopotansiyelleri	50
Şekil 6.1. BaS, BaSe, BaTe için B ₁ yapı ve B ₂ yapıda toplam enerji-hacim grafikleri.....	58
Şekil 6.2. BaS, BaSe ve BaTe için entalpinin basınçla değişimi	62
Şekil 6.3. BaS için hacmin basınçla değişimi	65
Şekil 6.4. BaSe için hacmin basınçla değişimi	66
Şekil 6.5. BaTe için hacmin basınçla değişimi	67
Şekil 6.6. BaS için elastik modüllerinin basınçla değişimi.....	76
Şekil 6.7. BaSe için elastik modüllerinin basınçla değişimi	77
Şekil 6.8. BaTe için elastik modüllerinin basınçla değişimi.....	78

Şekil	Sayfa
Şekil 6.9. BaS için Young ve Shear Modülünün basınçla değişimi.....	81
Şekil 6.10. BaSe için Young ve Shear Modülünün basınçla değişimi.....	82
Şekil 6.11. BaTe için Young ve Shear Modülünün basınçla değişimi.....	83
Şekil 6.12. BaS için boyuna (v_l) , enine (v_t) ve ortalama dalga hızı (v_m) değerlerinin basınçla değişimi	86
Şekil 6.13. BaSe için boyuna (v_l) , enine (v_t) ve ortalama dalga hızı (v_m) değerlerinin basınçla değişimi	87
Şekil 6.14. BaTe için boyuna (v_l) , enine (v_t) ve ortalama dalga hızı (v_m) değerlerinin basınçla değişimi	88
Şekil 6.15. BaS için hesaplanan band yapıları ve durum yoğunlukları	92
Şekil 6.16. BaSe için hesaplanan band yapıları ve durum yoğunlukları.....	93
Şekil 6.17. BaTe için hesaplanan band yapıları ve durum yoğunlukları	94
Şekil 6.18. BaS, BaSe ve BaTe için yasak enerji aralığının (E_g) basınçla değişimi.....	98
Şekil 6.19. NaCl yapıdaki BaS, BaSe ve BaTe için enerji aralıklarının basınçla değişimi.....	99

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
bcc	Cisim merkezli kübik örgü
fcc	Yüzey merkezli kübik örgü
ν	Poisson oranı
B	Bulk Modülü
A	Zener anisotropy faktörü
Y	Young's Modülü
θ_D	Debye sıcaklığı
C	Elastik sabiti
a_0	Örgü sabiti
P_T	Geçiş basıncı
C'	Shear modülü
Kısaltmalar	Açıklama
SIESTA	The Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atom
BZ	Brillouin bölgesi
IBZ	İndirgenemeyen Brillouin bölgesi
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
LDA	Local Yoğunluk Yaklaşımı
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
OPW	Ortogonalize Düzlem Dalgalar
LCAO	Atomik Orbitalerin Lineer Bileşimi
LMTO	Lineer Muffin-tin orbital teori

1. GİRİŞ

II-VI bileşikleri büyük band aralığına sahip olduklarından teknolojik önemi olan malzemelerdir. Bu bileşikler özellikle, mavi-yeşil lazer diyotların yapımında kullanıldıklarından bunların fiziksel özelliklerine olan ilgi artmıştır. Elektriksel ve optiksel cihazların değişik uygulamaları için band aralıkları bize faydalı bilgiler sağlar. Malzemeye yeterli elektrik enerjisi verilirse elektronlar valans bandından iletken bandına çıkarlar. Uyarılmış elektronlar temel duruma döndüklerinde, band aralığındaki enerjiye eşlik eden dalga boyu ile orantılı ışık fotonu yayarlar. Çıkan ışığın rengi band aralığındaki enerjiye bağlıdır. Yani elektromanyetik spektrumda görünür bölgede yer alan her rengin bir enerjisi vardır. BaS, BaSe, BaTe mavi-yeşil ışığa karşılık gelen band aralık enerjisine sahiptir. Örneğin bileşikte yer alan sülfür miktarı artışıyla band aralığı artar ve böylece yayımlanan ışığın enerjisi artar.

Bu bileşiklerin elastik ve elektronik özelliklerinin tam ve karşılaştırmalı olarak bilinmesi son derece önemlidir. Çünkü atomlar arası kuvvetler, faz geçişi ve elektron- fonon etkileşimi gibi bazı materyal özelliklerinde önemli rol oynarlar. Baryum çalkojenler ((BaX) X=S, Se, Te) de II-VI bileşiklerine üyedir. Baryum toprak alkali metalidir. Baryum element halinde beyaz-gri metalik rengindedir. Fakat yüksek reaktivitelerden dolayı element halinde bulunmaz. Baryumun bütün bileşikleri zehirlidir. BaS; baryum metalinin elementel sülfür ile reaksiyonu sonucunda elde edilir. Oda koşullarında beyaz veya çok açık sarı renkli kristal katıdır. BaSe; baryum metalinin selenit ile reaksiyonu sonucunda elde edilir. Oda koşullarında beyaz açık kahverengi renklidir. BaTe ise baryum metalinin tellürit ile reaksiyonu sonucu oluşur. Baryum çalkojenler kapalı kabuk iyonik sistemindedir ve çevreleyen durumlarda rock-salt (B_1) yapısındadırlar ve hidrostatik basınç altında CsCl (B_2) yapısına geçerler [1- 3].

Baryum çalkojenlerin yapısal, elastik ve elektronik özellikleri ile ilgili literatürde çok az deneysel ve teorik çalışmalar vardır. Khenata FP-LAPW metodunu ve Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımını kullanarak BaS için; her iki fazındaki örgü sabiti, bulk modülü, bulk modülünün basınç türevi, elastik sabitleri, band yapısı,

yasak enerji aralığı, geçiş basıncı, metalizasyon basıncı ve hacmini hesapladı [4]. Lin CASTEP kullanarak BaS, BaSe ve BaTe için yalnız B_1 fazında örgü sabiti, yasak enerji aralığını hem GGA hem de LDA ile hesapladı [5]. Kang VASP kullanarak her üç bileşiğin NaCl yapıdaki örgü sabitini hesapladı [6]. Cervantes BaS (B_2)'nin band yapısı ve yasak enerji aralığını deneysel olarak elde etti [7]. Jha ASW kullanarak BaSe ve BaTe'in bulk modülü ve geçiş basıncını buldu [8]. Kaplana TB-LMTO kullanarak üç bileşiğin örgü sabiti, bulk modülü, yasak enerji aralığı, band yapısı ve geçiş basınçlarını hesapladı [9]. Straub BaS BaSe BaTe için TB kullanarak B_1 yapıda Bulk modülü, elastik sabiti ve kohesif enerjiyi hesapladı [10]. Weir üç bileşiğin yapısal özelliklerini deneysel olarak hesapladı [11, 12]. Wei [13] LAPW ile BaSe, BaTe (B_1 - B_2) bulk modülü, bulk modülünün basınç türevi, yasak enerji aralığı ve geçiş basıncını buldu. Carlsson [14], Grzybowski [15, 16] ve Yamaoka [17] üç bileşiğin yapısal özelliklerini deneysel olarak hesapladılar. BaS, BaSe, BaTe için elastik modüllerinin, B_2 yapıda elastik sabitleri, debye ve ergime sıcaklıkları, durum yoğunlukları, simetri noktaları, ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu tezde benzer yapılardaki BaS, BaSe, BaTe bileşiklerinin yapısal, termodinamik, elastik ve elektronik özellikleri çalışıldı. Çalışmada ilk olarak bir ab- initio kodu olan SIESTA (The Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atom) metodu kullanılarak baryum çalkojenlerin kristalik yapısal özellikleri ve elastik sabitleri hesaplandı. Bileşiklerin her iki fazı için band yapıları ve durum yoğunlukları çizildi. Elastik modüllerinin ve enerji band aralığının basınçla değişimi incelendi. Debye ve ergime sıcaklıkları hesaplandı. Elde edilen sonuçlar önceki teoriksel hesaplamalarla ve mevcut deneysel bulgularla karşılaştırıldı. Baryum çalkojenlerin elastik ve elektronik özellikleri hakkında şimdiye kadar teorik ve deneysel olarak çok az çalışmalar yapılmıştır. Bu yüzden bu bileşiklerin elastik ve elektronik özelliklerinin tam ve karşılaştırmalı tanımları son derece önemlidir.

Bu çalışmanın 2. ve 3. bölümlerinde bazı temel kavramlar kısaca kristolografik özet adı altında verildi. 3. bölümde, tezde sıkça kullanılan terimlerin tanımlarına yer verildi. 4. bölümde hesaplamalarımızın temeli olan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin tarihçesi ve dayandığı ilkeler özetle anlatıldı.

5. bölümde, katıların *Band yapılarını* hesaplamak amacı ile geliştirilen çok sayıdaki sayısal (numeric) hesaplama yöntemlerinden sıkça kullanılanlardan bazıları özet olarak verildi.

6. bölümde bulgular ve tartışma kısmına yer verildi. Burada her üç bileşik için yapısal, elastik, elektronik ve termodinamik özellikler ile ilgili hesaplama sonuçlarımız, diğer teorik ve deneysel değerlerle birlikte tablo ya da grafikler halinde verildi, gerekli yorumları yapıldı.

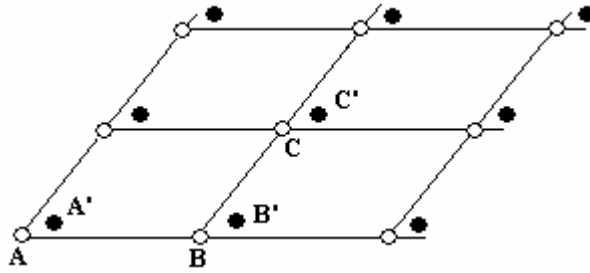
Son olarak 7. bölümde, genel sonuçlar ve öneriler kısmı yer aldı.

2. TEMEL TEORİK BİLGİLER

2.1. Kristalografik Özet

Bir katı, dışardan bakıldığında sürekli ve sert bir cisim olarak görülür. Deneyler ise katıların atomlar veya atom gruplarının oluşturduğu temel birimlerin düzenli tekrarı ile oluştuğunu göstermektedir. Bu temel birimler katının içinde rast gele dağılmış değildirler ve birbirlerine göre oldukça düzenli konumlarda bulunurlar. Atom veya atom gruplarının böyle bir düzen içinde yerleştiği katı cisimlere *kristal* denir. Kısaca; kristal, atomların üç boyutlu ve periyodik dizilişidir [18]. Düzenli yapının en küçük hacimsel birimine *birim hücre* denir. Birim hücre toplam kristalin bütün geometrik özelliklerine sahiptir [19].

İlkel birim hücredeki atomların konumlarına ve tiplerine *temel (motif)* denir. Motifi tekrarlayarak periyodik kristali tümü ile oluşturan ötelenme (translations) işlemlerinin cümlesi (seti), Bravais örgüsü denilen bir noktalar dizisi oluşturur.



Şekil 2.1. İki boyutlu kristalin örgü noktaları

Bir Bravais örgüde bütün örgü noktaları eşdeğerdir ve bunun sonucu olarak ta kristaldeki bütün atomların aynı cins olması gerekir. Bravais olmayan örgüde, örgü noktalarının bazıları eşdeğer, bazıları da eşdeğer değildir. Bu durum Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Şekildeki A,B,C,.. örgü noktaları birbirine eşdeğerdir. Aynı şekilde A',B',C',.. örgü noktaları da kendi aralarında eşdeğerdir. Bunun yanında A ve A', B ve B' gibi noktalar eşdeğer değildirler. A dan A' ne giden bir öteleme altında örgü

değişmez kalmaz. Bu durum A ve A' atomları ister aynı cins ister farklı cins olsun hep aynıdır.

Bir kristal için,

Kristal yapı = Bravais örgü + temel

şeklinde belirtilir.

Bir kristaldeki düzen (order), onun simetri işlemleri yolu ile tasvir edilir. Ötelenme simetri işlemleri seti bir grup oluşturur. Çünkü herhangi iki ötelenmenin toplamı başka bir ötelenme demektir. Ayrıca, “dönme”, “yansıma” ve “inversiyon” gibi, kristali değişmemiş (invariant) bırakabilecek başka nokta işlemleri de bulunabilir. Bunlar da,

Uzay grubu = ötelenme grubu + nokta grubu

olarak özetlenebilir.

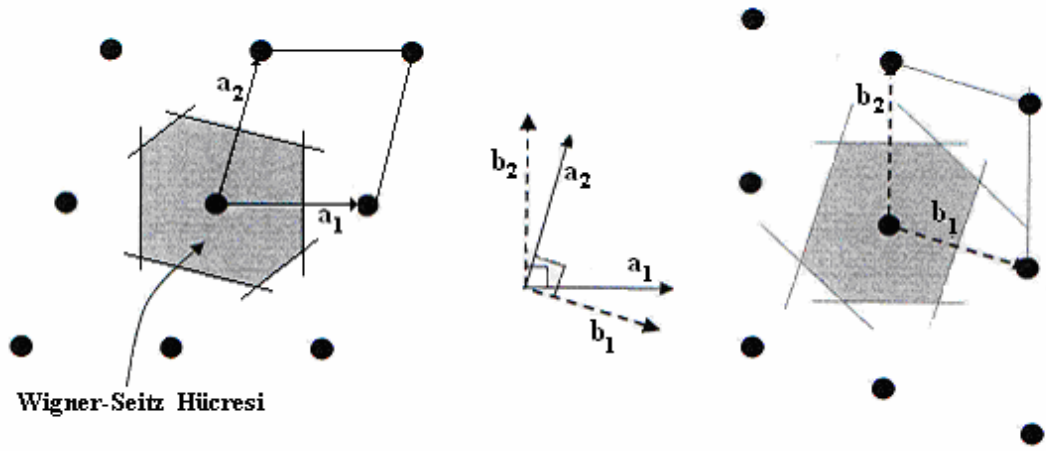
2.1.1. Ötelenme (Translations) örgüsü

Öteleme, kristallerin önemli bir özelliğidir. Tüm öteleme seti (takımı) uzayda bir örgü oluşturur, ve bu uzaydaki herhangi bir ötelenme, ilkel vektörlerin tam-katları olarak,

$$\mathbf{T}(\mathbf{n}) \equiv \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots) = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + \dots \quad (2.1)$$

şeklinde yazılabilir [17]. Burada $\mathbf{a}_i$, $i = 1, \dots, d$ ilkel öteleme vektörleridir ve d uzayın boyutları anlamındadır. Uygunluk için herhangi bir boyutta ve her olası durumda geçerli olacak şekilde n için, $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_d)$ yazılabilir.

Bir boyutta, ötelenmeler, a gibi bir uzunluk periyodikliğinin $T(n) = na$ olacak şekilde tam katları olabilir; burada n herhangi bir tamsayı olabilir. İlkel hücre, a uzunluklu herhangi bir hücresi olabilir; fakat en simetrik hücre, orijini $(-a/2, a/2)$ olacak şekilde seçilebilir, böylece her bir hücre örgü noktası n , üzerinde merkezlenir. Tüm noktaların yerleri bu örgü noktasına diğer noktalardan çok daha yakın olur. Bu Wigner-Seitz hücresinin yapılanmasına da bir örnektir.

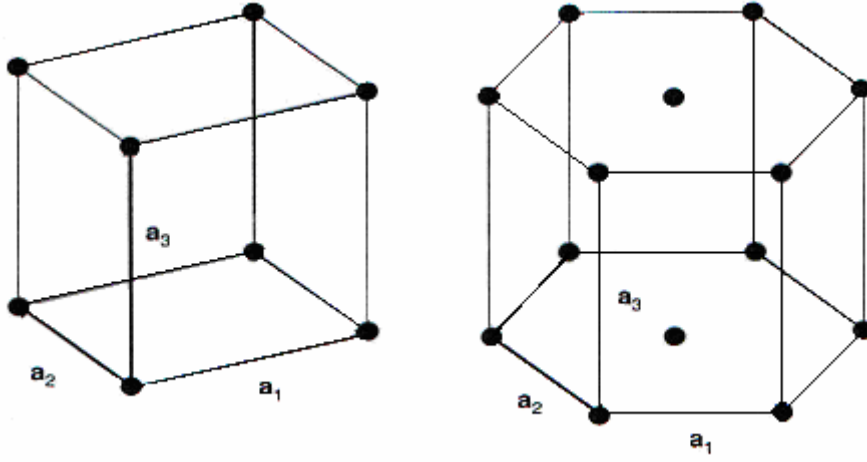


Şekil 2.2. İki-boyutlu genel durumlar için gerçek ve ters örgüler. Ortada; gerçek uzayda a_1 ve a_2 , Bravais örgüleri için ilkel vektörlerin olası seçenekleri ve bunlara karşılık gelen ters örgü vektörleri b_1 ve b_2 verilmektedir

Şekil 2.2'in sol tarafında iki boyutta genel örgünün bir kısmı görülmektedir. Uzay, ilkel hücrenin olası seçeneklerinin sonsuz sayıdaki tüm ötelenmelerin bir seti tarafından doldurulmuştur. İlkel hücrenin bir seçimi, iki ilkel ötelenme vektörü ($\mathbf{a}_i$) ile oluşturulan paralelyüz olabilir. Bu hücre mutad uygulamalarda ve yapının sadeleştirilmesi amacı ile sıkça kullanılır. Ancak, bu hücre seçeneklerden biridir. Çünkü $\mathbf{a}_i$ 'nin sonsuz sayıda seçimi mümkündür. Daha yaygın bir seçenek ise Wigner-Seitz hücresidir ki bu hücre, orijine göre simetriktir ve mümkün olan en küçük alanlı hücredir. Bu, tüm olası örgü vektörleri ($\mathbf{T}$)'nin orta dikmeleri kullanılarak çizilir ve bu doğruların kapattığı bölge Wigner-Seitz hücresi olarak bilinir.

Her iki-boyutta ilkel vektörler arasındaki açılar 90^0 ya da 60^0 olduğunda, örgü ilave simetrilere sahip olur ve örgünün seçimi daha da özel olur. a uzunluk boyutunda olmak üzere, öteleme vektörleri aşağıdaki gibi olur:

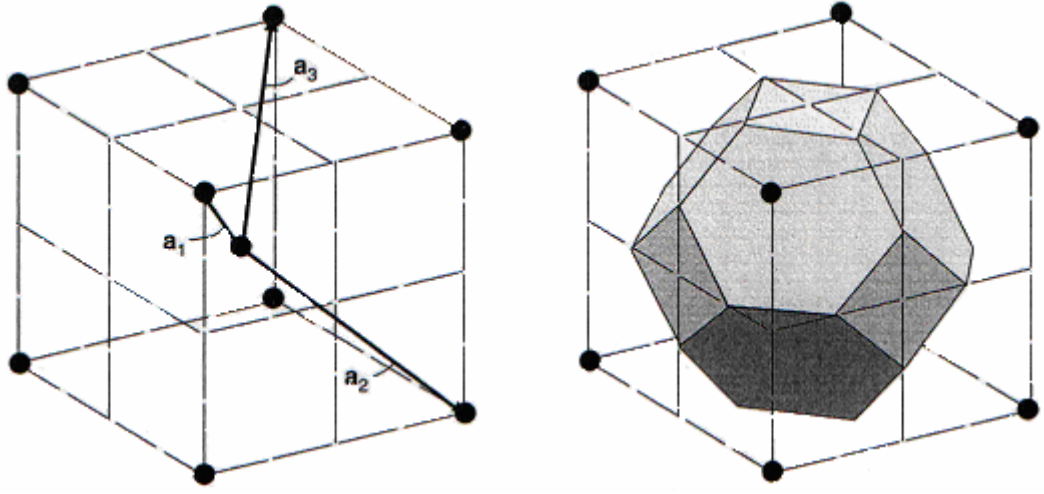
$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= (1,0) & (1,0) & (1,0) \\ \mathbf{a}_2 &= (0,1) & (0, \frac{b}{a}) & (\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}) \end{aligned} \quad (2.2)$$



Şekil 2.3. Basit kübik ve hexagonal Bravais Örgüleri

Şekil 2.3 ve Şekil 2.5, bir çok kristalde meydana gelen üç-boyutlu örgü örneklerini göstermektedir. Şekil 2.3'te basit kübik halde çizilen hücre bir Wigner-Seitz hücresidir ve Brillouin bölgesi de aynı şekle sahip olur. Hekzagonal durumda, gösterilen hacimde üç atom bulunur; Wigner-Seitz hücresi de hekzagonaldır fakat 90^0 dönmüş ve hacmi de $1/3$ 'e düşmüştür. Ters örgüsü de 90^0 dönmüş bir hekzagonaldır. Basit hekzagonal, fcc ve bcc örgüler için ilkel vektörler sırası ile aşağıdaki şekilde seçilebilir (a biriminde):

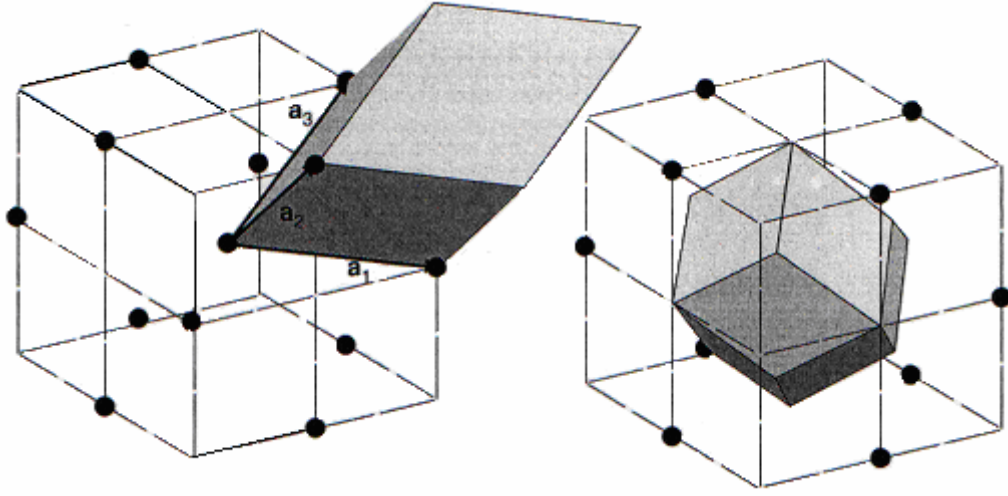
Basit kübik	Basit Hex.	fcc	bcc	
$\mathbf{a}_1 = (1,0,0)$	$(1,0,0)$	$\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	
$\mathbf{a}_2 = (0,1,0)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$	$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	(2.3)
$\mathbf{a}_3 = (0,0,1)$	$\left(0, 0, \frac{c}{a}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$	



Şekil 2.4. Cisim merkezli kübik (bcc) örgü, örgü vektörlerinin çeşitli seçimlerinden biri.

Şekil 2.4'te, cisim merkezli kübik (bcc) örgüler gösterilmiştir. Klasik kübik hücrenin merkezi atomunun en-yakın sekiz komşu atomu ve bunların $\sqrt{3}/2a$ mesafeleri verilmiştir (a mesafesine 6 tane ikinci en-yakın komşuları bulunmaktadır). Sağdaki şekilde, örgü vektörlerinin orta-dikmeleri yolu ile oluşturulan Wigner-Seitz hücresi görülmektedir (bu ayrıca fcc örgünün Brillouin bölgesidir). Klasik (konvensiyonel) kübik hücreler, merkezleri ile birlikte kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Merkeze en-yakın komşu sayısı bcc için sekiz, fcc örgü için 12 tanedir. Her biri için ilkel vektörlerin bir seçimi gösterilmiştir; fakat başka türlü ama buna özdeş (denk) vektörler de seçilebilirdi. Fcc durumunda, Şekil 2.5'in sol tarafı, ilkel vektörlerle oluşmuş *paralelyüzlü* bir ilkel hücreyi göstermektedir. Bu oluşturulması en kolay hücredir; fakat bu hücre kübik simetriye sahip değildir ve ilkel vektörlerin farklı seçilişi farklı hücreler oluşturur. Her bir Bravais örgünün Wigner-Seitz hücresi, Şekil

2.4 ve Şekil 2.5'te gösterilmiştir ve bu hücre, merkezi noktadan itibaren çizilen öteleme vektörlerinin orta dikme düzlemlerinin kapattığı bölgedir. Bu hücre hesaplamalarda çok yararlı olur. Çünkü bu hücre, bir merkezi örgü noktasına en yakın noktaların oluşturduğu çok özel ve tek hücredir ve ilkel ötelemelerin seçiminden bağımsız olup Bravais örgünün tüm simetri özelliklerine sahiptir.



Şekil 2.5. Burada merkezi bir konuma göre sıkı-paket yapılı 12 komşunun yüzey merkezli kübik (fcc) örgüsü vurgulanmaktadır.

Şekil 2.5'te sağdaki şekil, ilkel örgü vektörleri ve paralelyüzlü ilkel birim hücresinin çeşitli seçilişlerinden sadece biridir; bunun simetrisi örgünün simetrisinden daha azdır. Sağdaki şekil ise, aynı yapının Wigner-Seits hücresidir; ki bu aynı zamanda bcc örgünün Brillouin bölgesidir.

Bilhassa bilgisayar programları için formal bağıntılar türetmek açısından, ilkel vektörlerin setini bir kare matrisi $a_{ij} = (\mathbf{a}_i)_j$ şeklinde bir kare matrisle ifade etmek yararlıdır; burada j kartezyen bileşeni, i ilkel vektörü gösterir. Tüm ilkel birim hücrelerin hacmi aynı olmalıdır, çünkü bu türden bir hücre ötelenmesi tüm boşluğu kaplamaktadır. Hacminin ifade edilmesi açısından en uygun olanı, ilkel vektörlerin belirlediği paralelyüzlü bir birim hücreyi seçmektir. Eğer $\Omega_{\text{hücre}}$, herhangi bir d boyutundaki hacim olarak tanımlanırsa (d uzunluk boyutunda olmak üzere)

$$\Omega_{\text{hücre}} = |a_1| \quad (d=1); \quad |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|, \quad (d=2); \quad \text{ve} \quad |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|, \quad (d=3)$$

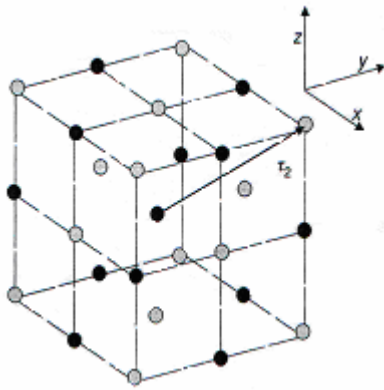
olarak alınabilir [17]. Bu da herhangi bir boyut için, a matrisinin determinantı olarak yazılabilir:

$$\Omega_{hücre} = \det(a) = |a| \quad (2.4)$$

2.1.2. Bir hücredeki atomların temeli (basis)

Temel (basis/motif), her bir birim hücredeki atomların seçilen bir orjine göre konumlarını tanımlar. İlkel birim hücre başına s tane atom varsa o zaman temel, τ_s ($s=1$) ile belirtilen atomik konum vektörleri ile belirlenir.

NaCl ve ZnS fcc Bravais örgülü ve temeli iki atomlu olan iki kristal örneğidir (Şekil 2.6). Küb kenarı ve ilkel ötelenme vektörleri de şekilde gösterilmiştir. NaCl durumu için, atomlardan birini $\tau_1 = (0,0)$ merkezinde seçmek uygundur; çünkü burada bir inversiyon (terslenme) ve dönme simetrisine sahip olur. İkinci temel vektör $\tau_2 = (1/2, 1/2, 1/2) a$ olarak seçilir. İlkel örgü vektörleri cinsinden Şekil 2.6'da görüldüğü üzere $\tau_2 = \sum_{i=1}^d \tau_{2i}^L a_i$ olur ve burada $\tau_2^L = [1/2, 1/2, 1/2]$ 'dir. Ayrıca eğer τ_1 ve τ_2 konumundaki iki atom aynı ise, o zaman kristal, basit kübik Bravais örgüye sahip olacaktı ve kübün bir kenarı $a_{sc} = 1/2 a_{fcc}$ olacaktı. ZnS ve başka yapılardaki atomların konumları da benzer yolla ifade edilebilir.



Şekil 2.6. Hücre başına 2 atomu (temel) olan NaCl yapıda bir kristal

2.2. Ters (karşıt/reciprocal) Örgü ve Brilloulin Bölgesi

Her bir birim hücresindeki elektron yoğunluğu aynı olan bir kristali tanımlayan herhangi bir fonksiyon $f(\mathbf{r})$ olsun. Aşağıda yazılan

$$f(\mathbf{r} + T(n_1, n_2, \dots)) = f(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

ilginç özelliklere sahiptir. Burada $\mathbf{T}$ bir ötelenmeyi tanımlar. Böyle bir periyodik fonksiyon, ters uzayda tanımlanan $\mathbf{q}$ dalga vektörlü Fourier bileşenleri yardımı ile Fourier dönüşümü ile temsil edilebilir. Fourier bileşenleri, periyodik Ω_{kristal} kristali $N_{\text{hücre}} = N_1 \times N_2 \times \dots$ şeklinde hücrelerinden oluşacak şekilde sınırlanırsa formüller çok basitleşir. O zaman her bir bileşen Born-Von Karmen periyodik sınır şartlarını sağlaması gerekir:

$$\exp(i \mathbf{q} \cdot N_1 \mathbf{a}_1) = \exp(i \mathbf{q} \cdot N_2 \mathbf{a}_2) \dots = 1 \quad (2.6)$$

Böylece $\mathbf{q}$, her bir ilkel $\mathbf{a}_i$ vektörü için $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \frac{\text{tam}}{N_i}$ 'i sağlayan vektörler setine sınırlanmış olur. Hacim (Ω_{kristal}) çok büyükse, son ifade sınır şartlarının seçiminden bağımsız olur. Sonuçlar sınırlandırılmış durumların başlıca seçiminden bağımsız olmalıdır.

Fourier dönüşümü aşağıdaki şekilde ifade edilirse;

$$f(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega_{\text{kristal}}} \int_{\Omega_{\text{kristal}}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.7)$$

Periyodik bir fonksiyon için şu şekilde yazılabilir:

$$\begin{aligned}
 f(\mathbf{q}) &= \frac{1}{\Omega_{kristal}} \sum_{n_1, n_2, \dots} \int_{\Omega_{hücre}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots))} \\
 &= \frac{1}{N_{hücre}} \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots)} \frac{1}{\Omega_{hücre}} \int_{\Omega_{hücre}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Orta sıradaki tüm örgü noktaları üzerinden alınan toplam, bütün $\mathbf{T}$ ötelemeleri için, $\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots) = 2\pi \times \text{tam}$ dışındaki tüm $\mathbf{q}$ 'lar için sıfır olur. $\mathbf{T}(n_1, n_2, \dots)$, $\mathbf{a}_i$ ilkel ötelemelerinin tam katları olduğundan, $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \times \text{tam}$ yazılabilir. $\mathbf{q}$ 'nın bu şartı sağlayan Fourier bileşenleri seti “ters örgü” oluşturur. İlkel öteleme vektörleri ($\mathbf{a}_i$) nin ters vektörleri $\mathbf{b}_i$ olarak alındığında ($i = 1, \dots, d$)

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \tag{2.9}$$

şartını ancak $f(\mathbf{r})$ 'nin sıfırdan farklı bir Fourier bileşeni yani $\mathbf{q} = \mathbf{G}$ sağlar. Burada $\mathbf{G}$, ters örgü uzayının “örgü vektörüdür”:

$$\mathbf{G}(m_1, m_2, \dots) = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + \dots \tag{2.10}$$

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

$$f(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{hücre}} \int_{\Omega_{hücre}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \tag{2.11}$$

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

$$b^T a = 2\pi \mathbf{1} \rightarrow b = 2\pi (a^T)^{-1} \text{ veya } a = 2\pi (b^T)^{-1} \tag{2.12}$$

$\mathbf{a}_i$ ve $\mathbf{b}_i$ vektörlerinin birbiri arasında daha yaygın olarak kullanılan bağıntılar da vardır; örneğin $\mathbf{b}_1$ için;

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{|a_1 \cdot (a_2 \times a_3)|} \quad (2.13)$$

olur. $\mathbf{b}_2$ ve $\mathbf{b}_3$ de benzer şekilde yazılabilir. İki boyutta ters örgünün geometrik kurgusu Şekil 2.2’de gösterilmiştir.

Bir kare örgünün (basit kübik) ters örgüsü de, bir kenarı $2\pi/a$ olan basit kübik bir kare örgü olur. bcc ve fcc örgüleri biri diğerine göre birbirinin ters örgüsüdür. Eş. 2.3’ teki üç boyutlu örgülerin her biri için ters örgülerinin ilkel vektörleri, $2\pi/a$ birimleri ile şu şekilde verilir:

Basit kübik	b.hex.	fcc	bcc	
$b_1 = (1,0,0)$	$\left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}, 0\right)$	$(1,1,-1)$	$(0,1,1)$,	
$b_2 = (0,1,0)$	$\left(0, \frac{2}{\sqrt{3}}, 0\right)$	$(1,-1,1)$	$(1,0,1)$,	(2.14)
$b_3 = (0,0,1)$	$\left(0, 0, \frac{a}{c}\right)$	$(-1,1,1)$	$(1,1,0)$.	

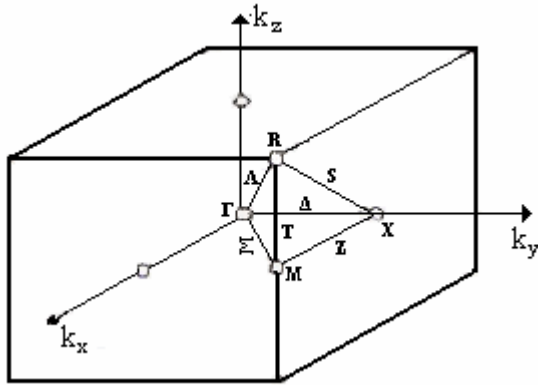
Ters örgünün herhangi bir ilkel hücresinin hacmi de gerçek uzaydaki Bravais örgüsü için kullanılan mantıkla hesaplanır. Bu hacim, birinci Brillouin bölgesinin Ω_{BZ} hacmidir ve herhangi bir d boyut için Eş. 2.4’e benzer bir şekilde

$$\Omega_{BZ} = \det(b) = |b| = \frac{(2\pi)^d}{\Omega_{hücre}} \quad (2.15)$$

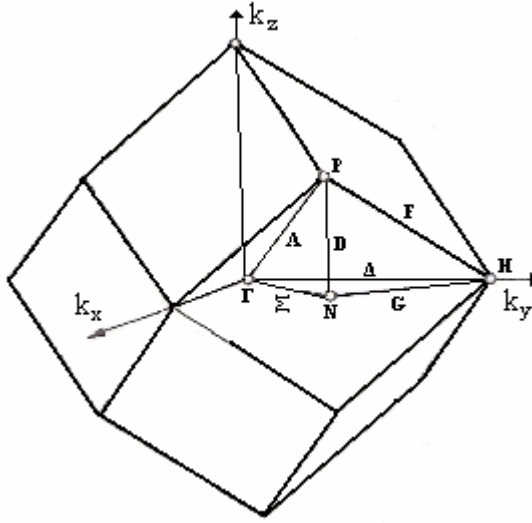
olarak verilir. Bu eşitlik, Ω_{BZ} ve $\Omega_{hücre}$ arasındaki ilişkiyi de gösterir. Bu formüller, $\Omega_{BZ} = |b_1|$ ($d=1$); $|b_1 \times b_2|$, ($d=2$); ve $|b_1 \cdot (b_2 \times b_3)|$, ($d=3$) şeklinde geometrik biçimde de gösterilebilir.

Birinci Brillouin bölgesi (BZ) ters örgünün Wigner-Seitz hücresidir. Merkezden karşılıklı örgü noktalarına vektörlerin dikey ikili vektörleri olan düzlemler tarafından

tanımlanır. Bu Bragg durumu elastik dağılıma için [20, 21] gerçekleştirildiği düzlemler üzerindedir. BZ içerisindeki dalga vektörleri ile birlikte düzen parçaları için Bragg dağılımı bulunmayabilir. BZ'nin yapısı Şekil 2.2 ve Şekil 2.5'te gösterilmektedir ve sc, bcc, fcc kristallerinin BZ'si içerisindeki noktalarda kullanılan ifadeler Şekil 2.7, Şekil 2.8, Şekil 2.9'da verilmektedir.



Şekil 2.7. Kartezyen koordinatlarda simetri noktaları ve simetri çizgileri verilen basit kübik örgünün birinci Brillouin bölgesi ($a=b=c$)
 $\Gamma : (000)$; $X : (\pi/a, 0, 0)$; $M : (\pi/a, \pi/a, 0)$; $R : (\pi/a, \pi/a, \pi/a)$.
 $\Delta : [0\xi 0]$; $\Sigma : [\xi\xi 0]$; $\Lambda : [\xi\xi\xi]$ ve $0 < \xi < 1$
 Mesafe: $\overline{\Gamma X} = \pi/a$; $\overline{\Gamma M} = \sqrt{2}\pi/a$; $\overline{\Gamma R} = \sqrt{3}\pi/a$



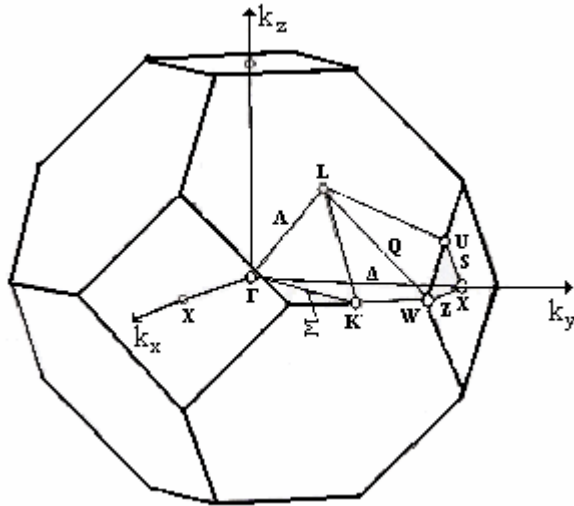
Şekil 2.8. Kartezyen koordinatlarda simetri noktaları ve simetri çizgileri verilen bcc örgünün birinci Brillouin bölgesi

$$\Gamma(000); H(010); N : (1/2 \ 1/2 \ 0); P : (1/2 \ 1/2 \ 1/2).$$

$$\Delta : [0\xi 0]; \ 0 < \xi < 1; F : [\xi\xi\xi]; \ 1/2 < \xi < 1$$

$$\Sigma : [\xi\xi 0]; \Lambda : [\xi\xi\xi]; G : [\xi\xi 1]; D : [1/2 \ 1/2 \ \xi]; \ 0 < \xi < 1/2$$

$$\text{Mesafe: } \overline{\Gamma H} = 2\pi/a; \overline{\Gamma N} = \sqrt{2}\pi/a; \overline{\Gamma P} = \sqrt{3}\pi/a$$



Şekil 2.9. Kartezyen koordinatlarda simetri noktaları ve simetri çizgileri verilen fcc örgünün birinci Brillouin bölgesi

$$\Gamma(000); X(010); L : (1/2 \ 1/2 \ 1/2); W : (1/2 \ 1 \ 0); K : (3/4 \ 3/4 \ 0);$$

$$U : (1/4 \ 1 \ 1/4).$$

$$\Delta : [00\xi]; \ 0 < \xi < 1; \Sigma : [\xi\xi 0]; \ 0 < \xi < 3/4, \Gamma \xrightarrow{\Sigma} K$$

$$\Sigma : [\xi\xi 0]; \ 0 < \xi < 1, \Gamma \xrightarrow{\Sigma} K \xrightarrow{S} X'; \Lambda : [\xi\xi\xi]; \ 0 < \xi < 1/2$$

$$\text{Mesafe: } \overline{\Gamma X} = 2\pi/a; \overline{\Gamma KX} = \sqrt{2}2\pi/a; \overline{\Gamma L} = \sqrt{3}\pi/a$$

2.2.1. İndirgenemeyen (Irreducible) Brillouin bölgesi (IBZ)

BZ üzerinden alınan integraller, sadece IBZ üzerinden alınan integrallerle yer değiştirebilir. Örneğin, toplam enerjide gerekli olan toplamalar;

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_k f_i(\mathbf{k}) \quad (2.16)$$

$$\bar{f}_i = \sum_k^{IBZ} w_k f_i(\mathbf{k}) \quad (2.17)$$

formuna sahiptir. Yoğunluk ise;

$$\rho(r) = \frac{1}{N_k} \sum_k \rho_k(r) = \frac{1}{N_{grup}} \sum_{R_n} \sum_k^{IBZ} w_k \rho_k(R_n r + t_n) \quad (2.18)$$

biçiminde yazılabilir. Simetri işlemleri kullanılarak hesaplamalar basitleştirilebilmektedir. İyi bir örnek, kübik kristallere uygulanan Monkhorst-Pack “mesh”leridir; burada 48 simetri işlemi (operasyonu) vardır, öyleki IBZ, toplam BZ’unun 1/48’i olur. $N_i = 2$ ile tanımlanan bir setin BZ’u içinde $2^3 = 8$ tane nokta vardır; ki bu IBZ’u içinde 1 tek noktaya indirgenir. Benzer şekilde BZ içinde $N_i = 4$ için $4^3 = 64$ nokta olacak bu da IBZ içinde 2’ye inecektir. $N_i = 6$ için $6^3 = 216$ ve BZ’undaki nokta sayısı IBZ’unda 10 olacaktır. Örnek olarak, fcc için 2-nokta seti $(2\pi/a)(1/4, 1/4, 1/4)$ ve $(2\pi/a)(1/4, 1/4, 3/4)$ olarak alındığında özellikle yarıiletkenlerin enerjilerini doğru olarak verdiği görülmüştür. 10-nokta setinin pek çok malzeme özelliğinin hesaplanmasında yeterli olduğu görülmüştür.

3. YAPISAL VE ELASTİK ÖZELLİKLER: ÖZET TEORİK BİLGİ

3.1. Kohesif Enerji (dissociation enerji /ayırışma enerjisi)

Bir kristalin kohesif enerjisi, kristali oluşturan atomları, sonsuz uzakta, nötr, durgun ve serbest atomlar haline getirebilmek için kristale verilmesi gereken enerjidir. Ya da, denge konumunda (r_0), bir potansiyel enerji çukurundaki enerji minimumunun derinliği olup, bu değer, kararlı haldeki bir kristaldeki herhangi bir atomu kristalden söküp uzaklaştırmak için yapılması gereken iştir. En basit tanımıyla da; Kohesif enerjinin bir başka adı da atomizasyon enerjisidir. Bunun için bir sistemi atomlarına ayırıştırmak için gerekli enerji de denilebilir. Kohesif enerji;

$$E_{coh}^{AB} = [E_{atom}^A + E_{atom}^B - E_{top}^{AB}] \quad (3.1)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır. Burada E_{top}^{AB} sistem için Siesta'da hesaplanan toplam enerji, E_{atom}^A ve E_{atom}^B atomların tek başınayken ki enerjileridir.

3.2. Faz Geçiş Basıncı

Sabit basınç ve sıcaklıkta bir sistemin kararlılığı *serbest entalpi fonksiyonu* ile belirlenebilir. Sabit basınç ve sıcaklıkta meydana gelen evrensel entropi değişimi dikkate alınarak

$$-TdS_{evr} = dH - T dS \quad (3.2)$$

eşitliği yazılabilir. Burada H entalpi, T mutlak sıcaklık, S entropidir. Sabit sıcaklıkta ($dT=0$),

$$d(TS) = T dS + S dT = T dS \quad (3.3)$$

ve

$$-T dS_{evr} = dH - d(TS) = d(H - TS) \quad (P, T \text{ sabit}) \quad (3.4)$$

şeklinde, evrendeki entropi değişimine doğrudan bağımlı $H-TS$ niceliği yazılabilir. Bu nicelik Gibbs serbest enerjisi olarak bilinmektedir [22].

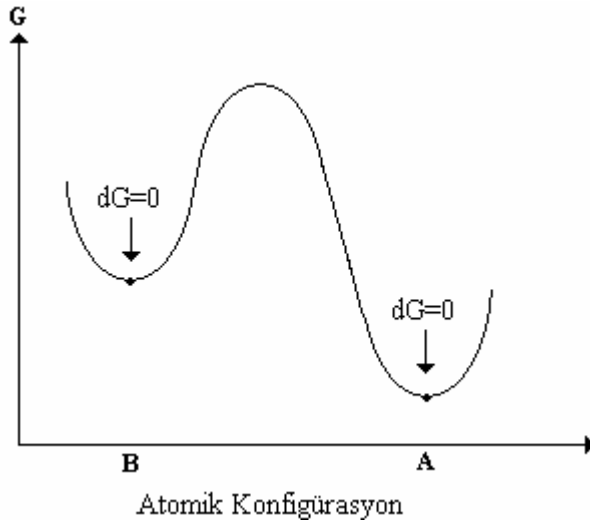
$$G = H - TS \quad (3.5)$$

Entalpi $H = E + PV$ ile verilir. E sistemin iç enerjisi, P basıncı, V hacmi gösterir. İç enerji, sistem içerisindeki atomların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamıdır. Katı veya sıvılarda kinetik enerji, atomik öteleme ve dönme hareketleri sonucu ortaya çıkarken, potansiyel enerjinin kaynağı, sistem içerisindeki atomlar arası bağlar ve çeşitli elektronik etkileşimlerdir. Eğer bir faz dönüşümü veya reaksiyon meydana gelirse, ısı soğurulmasına veya atılmasına bağlı olarak sistemin iç enerjisine bağlı olarak sistemin iç enerjisi değişir. Bu durum, sistemin hacim değişimine bağlı olarak bir PV terimine bağlı olarak açıklanır. $G = H - TS$ fonksiyonundaki diğer bir nicelik entropi olup, sistemin düzensizliğinin bir ölçüsüdür [23].

Eğer sistem olası en düşük Gibbs serbest enerjisi değerine sahip ise kararlı bir yapıya sahiptir ve bu sistem dengede kalır. Bu durum, $dG=0$ şeklinde ifade edilir. Eş. 3.5'te yüksek entropi ve düşük entalpi değerleri arasında en yüksek denge durumu gözlemlenebilir. Böylece, düşük sıcaklıklarda katı fazlar en iyi kararlı duruma gelirler ve atomlar kuvvetlice bağlanırlar, dolayısıyla iç enerjileri oldukça düşüktür. Bu nedenle, yüksek sıcaklıklarda $-TS$ terimi etkili olur ve atomik hareket serbestliği büyük olan fazlar (sıvılar ve gazlar) daha kararlı duruma ulaşırlar [22, 23].

Bir fazın denge durumu $dG=0$ şeklinde tanımlanır. Eğer belirli bir sistem için serbest enerji konfigürasyonları değerlendirilirse, sistemin kararlı denge konfigürasyonu en düşük serbest enerjiye sahip olur. Şekil 3.1'deki farklı atomik konfigürasyonlar için Gibbs enerjisinin değişimi gösterilmiştir. Şekil 3.1'de A konfigürasyonu kararlı

denge durumunda olup, bu noktada atom konumlarının küçük değişimleri G serbest enerjisini önemli ölçüde etkilemez. B konfigürasyonu bölgesel minimum enerjiye sahiptir, fakat en düşük değere sahip değildir [22].



Şekil 3.1. Atomik düzenlenmeye bağlı olarak Gibbs serbest enerjisi değişimi

Ara durumlar için $dG \neq 0$ olduğunda sistem kararsızdır. Eğer sıcaklık ve basınç değiştirilirse, sistem kararlıdan kararsız duruma geçme eğiliminde olabilir ve bu süreç sonunda yeni kararlı denge durumları oluşabilir. Böyle bir dönüşüm sonucunda Gibbs serbest enerjisinde muhtemel bir azalma olur. Bu nedenle herhangi bir faz dönüşümü için,

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (3.6)$$

şeklinde bir kriter tanımlanabilir. Burada G_1 ve G_2 sırası ile Gibbs serbest enerjilerinin başlangıç ve son değerleridir. Bu tür bir dönüşüm doğrudan kararlı denge durumlarına gidemez, fakat bir ara kararsız durumlar serisinden geçerek kararlı denge durumuna ulaşabilir [22].

3.3. Elastik Modülleri

3.3.1. Elastik sabitleri

Katıların elastik sabitleri, kristalin mekaniksel ve dinamiksel davranışları arasında bağlantı kurar ve katıdaki kuvvetlerin doğası hakkında önemli bilgiler verir. Malzemenin sertlik ve kararlılığı hakkında da bilgi verir ve elastik sabitlerinin teorik ve deneysel değerlerinin karşılaştırılması, kullanılan bir potansiyelin güvenilirliğinin testi için de önemlidir. Bu yüzden hesaplanan elastik sabitlerinin doğruluğu mevcut metodun doğruluğu için de önemli bir kriterdir.

Bir malzemenin, bilinen kristal yapılarından yola çıkarak ab- initio toplam enerji yöntemi kullanılarak, elastik sabitlerini hesaplamak amacı ile iki popüler metod geliştirilmiştir. Bunlardan biri, kristalin birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulamak, diğeri de elastik sabitlerini, zor-zorlanma (Hooke Yasası) ilişkisinin orantı katsayısı olarak almaktır.

Küçük atomik yer değiştirmeler için interatomic kuvvetlerin harmonik tabiatı katıların makroskopik davranışına da bir anlam kazandırır. Bir katının sıkışması veya gerilmesi, esneklik sınırı aşılmadıkça katının yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır. Birim alan başına uygulanan kuvvet zor (stres) tensörü ile katının şeklinde oluşan değişme zorlanma (strain) matrisi ile ifade edilir. Bu iki matris birbiri ile orantılıdır ve orantı katsayısına esneklik sabiti denir. Katının önemli mekanik özellikleri bu sabitlere bağlıdır.

Tersinir (reversible) bir deformasyon olayında, uygulanan bir zorun yaptığı iş, iç enerji artışına eşit olmalıdır. Einestein’in “toplam kuralı“ na göre bu ifadenin matematik ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$dW = \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} = dU \equiv \frac{\partial U}{\partial \epsilon_{ij}} d\epsilon_{ij} \quad (3.7)$$

buradan da

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.8)$$

olacağı anlaşılır. Esnekliğin lineer (doğrusal) olduğu varsayılırsa, zor tensörü (σ) zorlanma tensörüne (ε) aşağıdaki gibi bağlı olur:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (3.9)$$

Zor ikinci mertebe tensör σ_{ij} 'de ilk indis kuvvetin yönünü ikinci indis ise uygulandığı yüzeyi etiketler. Zorun büyüklüğü kuvvetin yüzey alanına oranıdır. Zor tensörünün diagonal elemanları numuneyi germe eğiliminde ise pozitif, sıkıştırma eğiliminde ise negatif olur. Negatif bir diagonal eleman basıncı temsil eder. Katıdaki deformasyonlar zorlanma matrisi ile tasvir edilir. Numune zorlandığında madde $r' = r + u$ kadar hareket eder.

Eş. 3.9 ε_{kl} 'ye göre diferansiyelleyip Eş. 3.8'den elde edilen σ_{ij} yerine konursa:

$$c_{ijkl} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.10)$$

elde edilir.

Yukarıdaki esneklik (elastisite) tensörü olan c 81 elemanlıdır. Fakat zor (stres) ve zorlanma (strain) tensörleri simetrik olduğundan $c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{ijlk}$ yazılabilir; bu durumda c 'nin bağımsız eleman sayısı 36'ya düşer. Dahası, elastik deformasyon sırasında yapılan iş, sadece strain'in fonksiyonu olduğundan ve "yol /path" dan bağımsız olduğundan,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.11)$$

yazılabilir; bu sonuç Eş. 3.10 ile birlikte düşünüldüğünde $c_{ijkl} = c_{klij}$ olacağı anlamına gelir. Bu da c 'nin bağımsız eleman sayısını 21'e düşürür. Bu elemanlarda çoğu kez kısaca 6x6'lık $c_{\alpha\beta}$ matrisi şeklinde gösterilir. $c_{\alpha\beta}$ ile c_{ijkl} arasındaki ilişkiler aşağıdaki tabloda özetlenmiştir:

Çizelge 3.1. $c_{\alpha\beta}$ ve c_{ijkl} 'nin indisleri arasındaki Voig bağıntıları

ij veya kl	11	22	33	23 veya 32	13 veya 31	12 veya 21
α veya β	1	2	3	4	5	6

Bu ilişkiler kullanıldığında Eş. 3.9;

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 c_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta} \quad (3.12)$$

olarak yazılabilir. Burada aşağıdaki bağıntılar geçerlidir:

$$\sigma_{\alpha} = \sigma_{ij} \quad (3.13)$$

$$\varepsilon_{\beta} = \begin{cases} \varepsilon_{kl}, & \beta \in \{1,2,3\}; \\ 2\varepsilon_{kl}, & \beta \in \{4,5,6\}. \end{cases} \quad (3.14)$$

Sistemin simetrisine bağlı olarak, $c_{\alpha\beta}$ 'nin bağımsız eleman sayısı azalır. Mesela kübik kristaller için sadece üç tane bağımsız elastik sabiti olabilir [24]:

$$\begin{aligned} c_{11} &\equiv c_{22} \equiv c_{33}, \\ c_{12} &\equiv c_{13} \equiv c_{23}, \\ c_{44} &\equiv c_{55} \equiv c_{66}, \\ \text{diğerleri için } c_{\alpha\beta} &\equiv 0 \end{aligned} \quad (3.15)$$

Kübik kristaller için üç elastik sabiti (c_{11} , c_{12} , c_{44}) onların esneklik özelliklerini belirlemede yeterli olur.

Bu simetriye göre $c_{\alpha\beta}$ matrisinin özdeğerleri

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= c_{11} + 2c_{12}, \\ \lambda_2 &= c_{11} - c_{12}, \\ \lambda_3 &= c_{44}\end{aligned}\tag{3.16}$$

özvektörleri de;

$$\begin{aligned}\mathbf{e}_1 &= (\varepsilon_1, \varepsilon_1, \varepsilon_1, 0, 0, 0), \\ \mathbf{e}_2 &= (\varepsilon_2, \varepsilon_3, -\varepsilon_2 - \varepsilon_3, 0, 0, 0), \\ \mathbf{e}_3 &= (0, 0, 0, 2\varepsilon_4, 2\varepsilon_5, 2\varepsilon_6).\end{aligned}\tag{3.17}$$

olur.

3.3.2. Bulk modülü

Bulk modülü; bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılması halinde onun hacminde oluşacak değişime karşı gösterdiği direnci tanımlayan bir özelliğidir. Bu yüzden hem teorik hem de deneysel açıdan, bir malzemenin, özellikle kübik kristallerin, sertliğini temsil eden yegane malzeme özelliğidir. Bulk modülü ayrıca katıların hal denklemi (eos) içinde önemli bir parametredir. Bir katı maddenin bulk modülünün tanımı aşağıdaki gibi verilir:

$$\mathbf{e} = (\gamma_1, \gamma_1, \gamma_1, 0, 0, 0),\tag{3.18}$$

olarak bir strain (zorlanma) seçilirse, o zaman birim hücre başına enerji artışı Hooke yasasına göre;

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^6 \sum_{\beta=1}^6 c_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha} \varepsilon_{\beta} = \frac{3}{2} \gamma_1^2 (c_{11} + 2c_{12}). \quad (3.19)$$

olarak verilir [25]. U 'nun γ_1 'e göre ikinci türevi alınır;

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \gamma_1^2} = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} = B_0 \quad (3.20)$$

elde edilir; burada $B_0 = \frac{1}{3} (c_{11} + 2c_{12})$ bulk modülüdür.

3.3.3. Tetragonal kayma (shear) modülü

Tetragonal shear modülü; hacmi koruyan tetragonal shear zorlanması (strain) altında kristalin gösterdiği tepkinin bir ölçüsüdür. Mesela; ZrN ve ZrC için, metal –N ve –C bağlarının gerilmesini ve metal-metal bağlarının bükülmesini temsil eder.

$$= (-\gamma_2 / 2, -\gamma_2 / 2, \gamma_2, 0, 0, 0), \quad (3.21)$$

şeklinde bir strain (zorlanma) seçip yukarıdakilere benzer işlemler yapılırsa

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \gamma_2^2} = \frac{c_{11} - c_{12}}{6} = \frac{C'}{3}, \quad (3.22)$$

gibi bir ifade elde edilir ki buradaki $C' = \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12})$ 'ye de *tetragonal kayma modülü* denir.

3.3.4. Trigonal kayma (shear) modülü

Trigonal shear modülü; sertlik ölçüsünü belirleyen en önemli parametredir. Bir malzemenin sertliği, onun yüzeyi üzerine başka bir malzemenin gerginliğine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür.

$$= (0,0,0,2\gamma_3,0,0), \quad (3.23)$$

şeklinde bir strain seçilip yukarıdakilere benzer işlemler yapılırsa

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \gamma_3^2} = 4c_{44}, \quad (3.24)$$

elde edilir; buradaki $G=c_{44}$ 'e de *trigonal kayma modülü (sabiti)* denir.

Hesaplamaları kolaylaştırmak için, hacmi koruyan (volume-conserving) bir deformasyondan elde edilen

$$= \left(0, 0, \frac{\gamma_3^2}{1-\gamma_3^2}, 2\gamma_3, 0, 0 \right), \quad (3.25)$$

strain'i kullanılabilir. Bu deformasyon, birim hacim başına iç enerjide

$$U = 2\gamma_3^2 c_{44} + \frac{\gamma_3^4}{(1-\gamma_3^2)^2} c_{11}, \quad (3.26)$$

olarak verilen bir artış meydana getirir; ve bunun da γ_3 'e göre ikinci türevi

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \gamma_3^2} = 4c_{44} + c_{11} O(\gamma_3^2), \quad (3.27)$$

şeklindedir ve buradan da c_{44} için

$$c_{44} = \frac{1}{4} \frac{\partial^2 U}{\partial \gamma_3^2} \bigg|_{\gamma_3=0} \quad (3.28)$$

elde edilir.

G ; $[010]$ yönündeki (100) düzleminin kayma deformasyonuna karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. C' ; $[1,-1,0]$ yönündeki (110) düzleminin kayma deformasyonuna karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür.

3.3.5. Young modülü, Zener Anisotropy faktörü ve Poisson oranı

Poisson oranı (ν); serbest yanal yüzeye (lateral surface) sahip bir numunenin, tek yönlü bir stres altında iken kesit çapındaki azalma olarak tanımlanır.

Anizotropi faktörü (A); elastik anizotropluk derecesinin bir ölçüsüdür. Madde elastik olarak izotrop ise A 'nın değeri bir, değilse birden farklı olur.

Bilhassa mühendislik uygulamalar için ilginç elastik özellikler olan *Zener anisotropy faktörü* A , *Poisson oranı* ν ve *Young's Modülü* Y aşağıdaki eşitliklerden hesaplanabilir [26].

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3.29)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{B - \frac{2}{3}G}{B + \frac{1}{3}G} \right] \quad (3.30)$$

$$Y = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (3.31)$$

$G = (G_V + G_R)/2$ shear modülleri olduğunda; G_V Voigt's shear modülleri G değerlerinin üst sınırına denk gelir ve G_R Reuss's shear modülleri G değerlerinin alt

3.4. Debye Sıcaklığı

Debye sıcaklığı (θ_D) temel bir fiziksel özelliktir. Katıların yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerini ayırmak için kullanılır. Eğer $T > \theta_D$ ise bütün modların $k_B T$ enerjisine sahip olduğunu, eğer $T < \theta_D$ ise yüksek frekans modlarının donmuş olduğu söylenir [27]. Debye sıcaklığı (θ_D), elastik sabitleri vasıtası ile aşağıdaki yaygın olarak kullanılan popüler bir formülden hesaplanabilir [28]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (3.32)$$

Eş. 3.32’de v_m ortalama dalga hızıdır ve yaklaşık olarak;

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (3.33)$$

ile verilir. Burada v_l ve v_t boyuna ve enine dalga hızlarıdır ve Bulk ve Shear modülü ile bulunur [29]:

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad (3.34)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.35)$$

4. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT)'nin atası, 1927'lerde Thomas ve Fermi tarafından geliştirilen *Thomas-Fermi* modelidir. Bu kişiler, atomun kinetik enerjisini elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak temsil etmek sureti ile bir atomun enerjisini hesapladılar ve bunu çekirdek-elektron ve elektron-elektron etkileşmelerine ait klasik ifadelerle birleştirdiler (bu iki etkileşmede elektron yoğunluğu cinsinden ifade edilebilir). Bu önemli bir ilk adım olmasına rağmen, Thomas-Fermi denkleminin doğruluğu sınırlı idi, çünkü Hartree-Fock teorisince öngörülen bir atomun değiş-tokuş (exchange) enerjisini dikkate almamıştı. Değiş-tokuş enerjisini 1928'de *Dirac* ekledi. Fakat yine de Thomas-Fermi teorisi pek çok uygulamada tam doğru sonuçlar vermedi. Hatanın büyük bir kısmı kinetik enerjinin temsilinden, bir kısmı değiş-tokuş enerjisinden, bir kısmı da elektron korelasyonu'nun tümünden ihmal edilışinden kaynaklanıyordu. Genellikle, çok-cisimli (many-body) elektronik yapı hesaplamalarında, molekül veya grupların çekirdeklerinin hareketsiz oldukları ve statik bir dış (external) potansiyel (V) oluşturdukları, elektronların da bu potansiyel içinde hareket ettikleri düşünülür (Born-Openheimer yaklaşımı). O zaman kararlı bir elektronik durum (state), $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ dalga fonksiyonu ile tasvir edilir ve aşağıdaki çok-elektronlu (many-electron) Schrödinger denklemi ile ifade edilebilir:

$$H\Psi = [T + V + U]\Psi = \left[\sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

Buradaki H elektronik moleküler Hamiltonian, N elektron sayısı, U da elektron-elektron etkileşmesini ifade eder. T ve U evrensel operatörlerdir çünkü bunlar her tür sistem için aynıdır; fakat V sisteme bağlı (veya non-evrensel)dir. Görülebileceği üzere, tek-parçacık problemi ile oldukça karmaşık olan çok-parçacık (many-particle) problemi arasındaki gerçek fark tamamen U ile gösterilen etkileşme teriminden ileri gelir. Çok-cisimli Schrödinger denklemi, Slater determinantlarındaki dalga fonksiyonlarının açılımına dayalı olarak çok sayıdaki karmaşık yöntemden biri ile çözülebilir. En basit olanı Hartree-Fock yöntemi, daha karmaşık olanları Hartree-

Fock ötesi (post-Hartree-Fock) metodları olarak bilinir. Bu metodların pratik uygulamaları büyük emek ve hesaplama zorluğu çıkarmakta, hatta karmaşık ve büyük sistemlere uygulanışını iyice zorlaştırmaktadır. DFT ise, U 'yu da içeren bir many-body problemin çözümüne, U 'suz tek-parçacık problemine göre çok daha cazip ve verimli olan sistematik bir alternatif yöntem getirir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT); atom, molekül ve katıların elektronik yapılarını hesaplayabilen, katıhal fiziği ve malzeme biliminde çok yaygın, güncel ve deneylerle uyumlu sonuçlar veren başarılı bir teoridir. Bu başarısı, metodların tamamen ilk prensiplere (First-principles) dayalı olması (hesaplamalar için sadece atom numarası ve kristal yapının bilinmesi yeterlidir), temel kuantum mekanik yasalarından yararlanarak malzeme özelliklerini nicel olarak anlamayı amaçlamasından kaynaklanmaktadır. Geleneksel elektronik yapı metodları, atom çekirdeklerince oluşturulan elektrostatik potansiyel gibi bir dış potansiyel alanında hareket eden N tane elektronun Schrödinger denklemini yaklaşık olarak çözmeye çalışır. Fakat bu yaklaşımların çok ciddi sınırlamaları vardır: (1) N sayısı çok küçük bile olsa problem hala açık seçik olmaz (nontrivial), bileşke dalga fonksiyonları da karma karışık olur, (2) hesaplama süresi N arttıkça çok hızlı bir şekilde artar, dolayısı ile büyük N 'li sistemlerin çözümü iyice zorlaşır.

Çekirdek ve sistemdeki tüm diğer elektronlarla etkileşim halinde olan bireysel elektronların etkileşmelerini ele alarak başlayan Hartree-Fock teorisinin tersine, yoğunluk fonksiyoneli teorisi bütün elektron sistemini göz önüne alır. Yani DFT temel değişken olarak, çok cisim (many-body) dalga fonksiyonu yerine, elektronik yoğunluğu (electronic density) kullanır. Çok cisim dalga fonksiyonu N tane elektronun her birisi için bir tane olmak üzere $3N$ tane değişkene bağlı olmasına rağmen, DFT, bir 'dışsal' (external) $V_{\text{dış}}(r)$ potansiyeli içerisinde etkileşen elektron sisteminin elektronik yapısı, elektronik yük yoğunluğu $\rho(r)$ tarafından belirlenmektedir. Bu durumda yük yoğunluğu sadece üç tane değişkenin fonksiyonudur ve hem kavramsal hem de pratik olarak daha kolaydır.

DFT’de, toplam enerji üç ana terimden oluşur; bunlar kinetik enerji, sistemdeki bütün yüklü parçacıklar arasındaki elektrostatik etkileşmelerden kaynaklanan Coulomb enerjisi ve tüm çok cisim (many-body) etkileşmelerini içeren değiş-tokuş korelasyon (Exchange-corelation) enerjileridir. DFT’nin esas sorunu buradaki çok cisim ve değiş-tokuş korelasyon enerjileri tam ve kesin bir doğrulukta bilinmemesidir. Fakat bazı fiziksel nicelikleri gayet doğru bir şekilde hesaplamayı mümkün kılan yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation) (LDA) olarak bilinen bir yöntemin hesaplama kolaylığı da verdiği görülmüştür. Bu yaklaşımda, değiş-tokuş korelasyon enerjisi, sabit yoğunluklu (“homojen elektron gazı”) elektron sistemindeki çok elektron etkileşmelerine ait bilinen sonuçları kullanır. LDA’da, bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve her noktadaki elektronun çevresindeki aynı yoğunluklu öteki elektronlarla aynı many-body etkileşmeye maruz kaldığı varsayılır. O zaman tüm moleküllerin veya bir katı maddenin toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak verilir. Her bir hacim elemanından gelen katkı yerel elektron yoğunluğuna bağlı olarak farklı olabilir. LDA, sabit elektron yoğunluğuna sahip olduklarından saf metaller için doğru sonuçlar verdiği halde, değişen elektron yoğunluğuna sahip olan sistemlerde daha az doğru sonuçlar vermektedir.

DFT’de şu noktalar özellikle söylenmeye değerdir:

- Orijinal DFT bir taban durum (ground state) teorisidir.
- DFT geliştirilerek uyarılmış durumlara ve zaman-bağılı potansiyellere de uygulanabilmektedir.
- DFT açık-kabuklu sistemlere (spin-polarize DFT) ve manyetik karakterli katılara da uygulanabilmektedir.
- Hybrid DFT / Hartree-Fock metodları bulunmaktadır.
- DFT, hem yerel (genellikle Gaussians) hem de yerel olmayan (sade dalgalar) temel fonksiyonlarının her ikisininide kullanabilmektedir.

DFT ile Hartree-Fock metodunun ortak bir noktası da vardır. DFT’de, toplam elektron yoğunluğu, her biri bir elektron yoğunluğuna sahip olan tek-elektron yoğunluklarına ayrıştırılabilir. Bu tek-elektron dalga fonksiyonları Hartree-Fock teorisindekilere benzer moleküler sistemler için moleküler orbital (MO) tasvirine götürür. Hartree-Fock veya LDA yaklaşımlarından hangisinin daha iyi sonuçlar verdiği çok da açık değildir. Aslında, Hartree-Fock yaklaşımının LDA’ya göre uygulanabilirliği, elektronlar arasındaki çok-cisim(many-body) etkileşmelerinin etkin mesafesine bağlı olur. Bu etkileşmeler, atomlar arası mesafenin birçok katı kadarsa, o zaman Hartree-Fock tasviri daha iyi sonuçlar vermektedir. Many-body veya elektron korelasyon etkilerini tasvir etmek için Hartree-Fock tabanlı yaklaşımlarda kullanılan matematik objeler moleküler orbitallerdir ki bu orbitaller, oldukça büyük ve atomlar arası uzaklıkların birkaç katı kadar olabilmektedir. Fakat bu many-body (çok-cisim) etkileri daha kısa-erişimli (belki atomlar arası mesafeden daha küçük) karakterde ise, o zaman LDA yaklaşımı çok daha uygun olmaktadır. Bu durumda da, moleküler orbitaller gibi böyle kısa-erişimli olayların tasvirinde yakınsama süreci çok yavaş olmaktadır. Deneyimler, metaller, geçiş metallerinin bileşikler ve hatta inorganik bileşikler için LDA yönteminin, özellikle yapısal özelliklerin incelenmesine çok uygun olduğunu göstermiştir.

DFT’nin temeli, aşağıda özetleyeceğimiz Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham teoremlerine dayanır. Orada, DFT’nin temel nicelikleri olan değiş-tokuş (Exchange-correlation) enerji yaklaşımları özetlenecektir. Orjinal Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham teoremleri, pek çok fiziksel durumu kapsayacak biçimde genelleştirilebilir.

4.1. Hohenberg ve Kohn Teoremleri

Her şeyden önce, bir fonksiyonla *fonksiyonel* arasındaki fark iyi bilinmelidir. *Bir fonksiyonel, bir fonksiyonu, reel veya karmaşık sayılara dönüştürebilen bağıntılardır ve genellikle köşeli parentezlerle yazılır. Yani;*

$$F[f] = \int g(f(r))dr \quad (4.2)$$

ifadesinde, $g(x)$ fonksiyonu çok iyi tanımlanmış (well-defined) bir fonksiyondur. Bir fonksiyonel için en basit örnek, bir $f^2(r)$ fonksiyonuna ait eğrinin altında kalan alan (a 'dan b 'ye) olabilir:

$$F[f(r)] = \int_a^b f^2(r) dr \quad (4.3)$$

Bir fonksiyonelin diferansiyeli, df 'ye lineer olarak bağlı olan $F[f+df] - F[f]$ farkının bir parçasıdır:

$$\delta F = \int \frac{\partial F[f]}{\partial f(x)} \delta f(x) dx \quad (4.4)$$

Buradaki $\frac{\delta F[f]}{\delta f(x)}$ niceliği, x noktasında f ye göre F nin fonksiyonel türevidir.

Pratikte fonksiyonelin türevi aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$\frac{\partial F[f]}{\partial f(x)} = \int \frac{\delta g(f(x'))}{\delta f} \delta(x - x') dx' \quad (4.5)$$

Örneğin eğer,

$$T[f] = \int f^n(x') dx' \quad \text{ise, o zaman} \quad \frac{\delta T[f]}{\delta f(x)} = n f^{n-1}(x) \quad (4.6)$$

olur. Başka bir örnek,

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad \text{ise,} \quad \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} = \int \frac{\rho(r_1)}{|r_1 - r_2|} dr_1 \quad (4.7)$$

olabilir. DFT durumunda Eş. 4.1'deki $g(x)$ fonksiyonu elektron yoğunluğuna bağlıdır ki, F 'yi $\rho(\mathbf{r})$ 'nin bir fonksiyoneli yapar; en basit durumda $g(r)$ yoğunluğa özdeş olmuş olacaktır (yani $g(r) \equiv \rho(r)$). $g(r)$ fonksiyonu bir şekilde $\rho(\mathbf{r})$ 'nin gradyantına (ya da yüksek dereceli türevlerine) bağlı olduğunda, o zaman fonksiyonel, 'yerel olmayan' (non-local) ya da 'gradyent-doğrulamalı' (gradient-corrected) olarak adlandırılır. Tam tersine 'yerel fonksiyonel' $\rho(\mathbf{r})$ ye basitçe bağlı olabilirdi. DFT'nin temelleri Hohenberg ve Kohn tarafından 1964 yılında atılmıştır [25]. Orada, esasen aşağıdaki iki teorem ispat edilmiştir. Bu teoremlerin ifadesini vermeden önce, elektronik sistemin (sabit iyon alanında) Hamiltonyen'in

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) + \sum_{i=1}^N V_{du}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.8)$$

şeklinde olduğu hatırlanmalıdır; burada

$$V_{du}(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (4.9)$$

i . elektrona etkiyen 'dış'(external) potansiyeldir. Potansiyel, çekirdeğin Z_{α} yükünden kaynaklanır. Temel durum (ground state) enerjisi ve dalga fonksiyonu, enerji fonksiyoneli $E(\psi)$ minimize ederek belirlenir:

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (4.10)$$

N elektronlu bir sistemi için dışsal potansiyel $V_{dış}(\mathbf{r})$ Hamiltonyeni tamamen sabit hale getirir; o zaman N ve $V_{dış}(\mathbf{r})$ taban-durumlarının bütün özelliklerini belirleyebilmektedir. $\rho(\mathbf{r})$ ve N birbirine aşağıdaki normalizasyon şartı ile bağlıdır:

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.11)$$

yerine, Birinci Hohenberg-Kohn teoremi, N ve $V_{dış}(\mathbf{r})$ yerine elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ 'yi temel değişken olarak kullanır. İfade şöyledir:

Teorem I. Dışsal potansiyel $V_{dış}(\mathbf{r})$, küçük bir sabitle toplanan elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ vasıtası ile belirlenir.

Bu sabit hiç bir şeyi değiştirmemektedir, çünkü Hamiltonyeni H olan Schrödinger denklemi ile, Hamiltonyeni $(H+sabit)$ olan denklem tam olarak aynı özfonksiyonları verir ve bütün özenerjiler (enerji özdeğerleri) sadece bir sabit kadar kaymış olurlar.

Teoremin başka bir (alternatif) formülasyonu şudur: Kararlı bir kuantum mekanik sisteminin her bir gözlenebilir (enerji dahil), ilke olarak taban-durum yoğunluğundan hesaplanabilir; yani her gözlenebilir, taban-durumu yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılabilir.

O halde $\rho(\mathbf{r})$, N ve $V_{dış}(\mathbf{r})$ 'ı tayin edebilmekte, dolayısı ile de taban–durumun (temel seviye) kinetik enerjisi $T[\rho(\mathbf{r})]$, potansiyel enerjisi $V[\rho(\mathbf{r})] = U_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{du}[\rho(\mathbf{r})]$ burada U_{ee} elektron-elektron etkileşmesi anlamındadır) ve toplam enerjisi $E[\rho(\mathbf{r})]$;

$$E[\rho(\mathbf{r})] = V_{du}(\rho) + T[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (4.12)$$

belirlenebilmektedir. Buna göre fonksiyoneller gruplandırıldığında toplam enerji için kısaca,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = V_{du}[\rho] + F_{HK}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})V_{du}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad (4.13)$$

yazılabilir. Hohenberg-Kohn fonksiyoneli F_{HK} sadece yoğunluk üzerine etkimektedir ve evrenselidir; yani, F_{HK} 'nin biçimi (formu), incelenen belirli bir sisteme bağlı değildir. Elektronların sayısı, Eş. 4.11'den, yoğunluğun kendisinden kolaylıkla elde edilebilir.

İkinci Hohenberg-Kohn teoremi, enerjinin varyasyonel prensibini verir; ifadesi şöyledir:

Teorem II: $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ ve $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ olmak üzere, bir $\rho(\mathbf{r})$ deneme yoğunluğu için;

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (4.14)$$

dir. Burada $E[\tilde{\rho}]$, enerji fonksiyoneli.

Başka bir deyişle, eğer bir yoğunluk, elektron sayısını (N) doğru olarak temsil edebiliyorsa, bu yoğunluktan hesaplanan toplam enerji, temel-seviyenin (taban-durum) gerçek enerjisinden daha az olamaz; ve taban duruma ait yoğunluk ilke olarak sadece yoğunluk içeren varyasyonel metod kullanılarak hesaplanabilir. Yani temel seviyenin enerjisi önceki nicelikler cinsinden

$$\langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) V_{du}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0 \quad (4.15)$$

olmaktadır.

4.2. Kohn-Sham Denklemleri

$E[\rho]$ 'nin diferansiyellenebilir olduğu farzedilerek varyasyonal ilkesinin [26] yoğunluğa göre diferensiyeli Eş. 4.11'de dikkate alınarak, taban-durumu yoğunluğunun aşağıdaki eşitliği sağlaması gerekmektedir:

$$\delta \left\{ E[\delta] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (4.16)$$

burada μ , elektronların toplam sayısının (N) tam doğru olarak bulunmasını sağlamak amacı ile yoğunluğu sınırlayan Lagrange parametresidir.

μ niceliği aslında kimyasal bir potansiyeldir. Yukarıda anlatılan fonksiyonelin yani Eş. 4.13'ün diferansiyeli alındığında aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{du}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (4.17)$$

Eğer $F_{HK}[\rho]$ 'in kesin (exact) formu bilinseydi, Eş. 4.16 taban-durumu elektron yoğunluğunun bir kesin denklemi olacaktı. Daha önceden de belirtildiği gibi, $F_{HK}[\rho]$, dışsal potansiyel $V_{du}(\mathbf{r})$ 'den bağımsız olarak tanımlanmıştır, dolayısı ile $F_{HK}[\rho]$, $\rho(\mathbf{r})$ 'nin evrensel bir fonksiyoneli. $F_{HK}[\rho]$ 'in açık formu (yaklaşık ya da doğru olarak) bilindiğinde, bu metod herhangi bir sisteme uygulanabilir.

Fakat DFT'nin tam olarak doğru hesaplanması o kadar kolay olmamaktadır; çünkü $F_{HK}[\rho]$ 'yi kesin (explicite) formda yazabilmek oldukça zordur.

Etkileşmeyen (non-interacting) elektronlar için, $F_{HK}[\rho] = T[\rho]$ olarak alınır, burada $T[\rho]$ elektron kinetik enerjisine karşılık gelir. Öte yandan, herhangi bir “dışsal” potansiyelde (ve potansiyel yokken) etkileşmeyen elektronların taban-durumu, etkileşimsiz durumda, $E[\rho]$ 'ye katkı, kinetik enerji ve dışsal potansiyelden gelir. Yani:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{du}[\rho] = T[\rho] + \int V_{du}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.18)$$

Yine bilinir ki, sistemin taban durumu, spin-orbitaller aşağıdaki tek-parçacık Schrödinger denklemini sağlayacak şekilde Slater determinantları olarak da yazılabilir:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{du}(\mathbf{r}) \right] \psi_m(\mathbf{r}) = \varepsilon_m \psi_m(\mathbf{r}) \quad (4.19)$$

O zaman taban-durumu yoğunluğu, dolu seviyeler üzerinden bir toplam olarak;

$$\rho(r) = \sum_m^{occup} |\psi_m(\mathbf{r})|^2 \quad (4.20)$$

olarak verilir. Buradaki $\psi_m(\mathbf{r})$ spin orbitalleri normalizedir; çünkü o zaman yoğunluk, parçacık sayısı (N)'na ait normalizasyon şartını tam olarak sağlar.

Buna göre, taban durumu (temel seviye) şu şekilde yazılabilir:

$$\sum_m^{occup} \varepsilon_m = T[\rho] + \int V_{du}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.21)$$

Şimdi buradan etkileşen elektronlarının durumuna geçilebilir. O zaman, elektronik etkileşmelerin dahil edildiği çok-elektronlu bir sistemin enerji fonksiyoneli için Eş. 4.13 aşağıdaki biçimde verilir:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{du}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.22)$$

Buradaki son terim, değiş tokuş korelasyon enerjisi olup tanım gereği, ilk üç terimde dikkate alınmayan bütün katkıları içerir. İlk üç terim sırası ile, etkileşmeyen elektron gazının kinetik enerjisi, “dışsal” ve Hartree enerjileridir. Tanımlanan tüm diğer katkılarla etkileşimsiz elektron gazının kinetik enerji fonksiyoneli, dışsal ve Hartree enerjisini göstermektedir. Burada şu ana kadar hiçbir yaklaşıklık yapılmadı, bütün bilinmeyen korelasyonlar, sadece $\rho(\mathbf{r})$ yoğunluğuna bağlı olan E_{xc} 'ye, aktarılmış olmaktadır. Eş. 4.22 yoğunluk cinsinden yazılırsa aşağıdaki ifade elde edilebilir:

$$\mu = \frac{\partial T[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{du}(\mathbf{r}) \quad (4.23)$$

Bu Eş.4.17 ile aynı forma sahiptir, tek fark potansiyelin daha karmaşık olan bir diğeri, ‘etkin potansiyel’ (V_{eff}) ile yer değiştirmiş olmasıdır:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{du}}(\mathbf{r}) + \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4.24)$$

farklı notasyonlar kullanılarak V_{eff} tekrar yazılırsa;

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{du}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) \quad (4.25)$$

olur; buradaki

$$V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4.26)$$

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (4.27)$$

dir. Bu durumda Eş. 4.19’un bir benzeri şu şekildedir:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_m(\mathbf{r}) = \varepsilon_m \psi_m(\mathbf{r}) \quad (4.28)$$

böylece;

$$\sum_m^{\text{occup}} \varepsilon_m = T[\rho] + \int V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.29)$$

ulaşılır. Eş. 4.25, Eş. 4.22’de yerine konulursa

$$E[\rho] = T[\rho] + \int [V_{eff}(\mathbf{r}) - V_{Hartree}(\mathbf{r}) - V_{xc}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.30)$$

elde edilir; ve Eş. 4.29 dikkate alınır, toplam enerji için aşağıdaki ifadeye ulaşılır:

$$E[\rho] = \sum_m^{occup} \varepsilon_m - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \int V_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.31)$$

Yoğunluk fonksiyoneli işlemi, Eş. 4.20, 4.24, 4.28, 4.31 ile verilmektedir. Bu eşitlikler ilk kez Kohn ve Sham [27] tarafından türetilmiştir. Eş. 4.28 $\psi_m(\mathbf{r})$ çoğu kez Kohn-Sham denklemleri denir ve $\psi_m(\mathbf{r})$ Kohn-Sham spin-orbitalleri olarak adlandırılır.

Eş. 4.31'in yerine, bazen $E[\rho]$ için aşağıdaki benzer ifade de kullanılmaktadır:

$$E[\rho] = \sum_m^{occup} \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int V_{du}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.32)$$

yukarıda belirtildiği gibi, değiş tokuş korelasyon potansiyelinin tam (exact) bir formu bilinmemektedir, fakat *tüm malzemeler* için çalışan bu potansiyel, yoğunluğun bir fonksiyoneli. Böylece, aşağıdaki sonuçlara ulaşılabilir:

1. Enerji fonksiyoneli Eş. 4.30'a göre ayrılırsa, $E_{xc}[\rho]$ terimi (ki kontrolümüzde olmayan tüm terimleri ona katıldı) dışsal potansiyelden bağımsızdır.
2. Enerji fonksiyonelinin minimizasyon problemi, Eş. 4.21 ile birlikte Kohn-Sham Eş. 4.28 kullanılarak yapılabilir.
3. DFT'de kullanılan Kohn-Sham orbitalleri, yoğunluğu doğru verecek şekilde fiziksel bir anlamı olmaksızın düzenlenir; ve dahası Hartree-Fock teorisinde

kullanılan orbitallere benzemezler.

4.3. Spin-Polarize Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Şimdiye kadar elektron yoğunluğunun farklı spinli elektronların sayısına nasıl bağlı olduğunu ve bu durumda DFT eşitliklerinin nasıl olduğunu belirtmedik. Çiftlenmemiş elektronları içeren sistemler için ‘mutad’ DFT’nin genelleştirilişi, “tahditli” (sınırlanmış) ve sınırlanmamış Hartree-Fock metotlarındaki yollarla gerçekleştirilmektedir. Bu teoride hem elektron yoğunluğu hem de spin yoğunluğu temel niceliklerdir; ve spin yoğunluğu, yukarı-spin ve aşağı-spinli elektronlar arasındaki farklardan oluşmakta ve net spin yoğunluğu;

$$\sigma(r) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (4.33)$$

olarak verilmektedir. O zaman toplam elektron yoğunluğu iki çeşit elektronun yoğunluğunun toplamı olmaktadır. Değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli iki durum için de farklıdır, ve bunun sonucu olarak da aşağıdaki spin-polarize Kohn-Sham denklemlerine ulaşılır:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{du}(\mathbf{r}) + \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}, \sigma) \right] \psi_m^{\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_m^{\sigma} \psi_m^{\sigma}(\mathbf{r}) \quad \sigma = \uparrow, \downarrow \quad (4.34)$$

burada $\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r)$ ’dır. Bununla, her biri bir spine ait iki dalga fonksiyonu takımına ulaşılır.

4.4. Değiş tokuş- Korelasyon (Exchange-Correlation) Fonksiyoneli

Değiş tokuş- korelasyon potansiyeli V_{xc} , DFT yaklaşımının başarısında oldukça önemli rol oynar. Değiş tokuş korelasyon potansiyeli, değiş tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevi (Eş. 4.27) olarak verilir; Homojen elektron gazı için bu, elektron yoğunluğunun değerine bağlıdır. Homojen olmayan bir sistem için, $\mathbf{r}$

noktasındaki değiştokuş- korelasyon potansiyelinin değeri, $\mathbf{r}$ noktasında sadece yoğunluğun değerine bağlı değil aynı zamanda $\mathbf{r}$ 'ye yakın olan değişime bağlıdır ve bu yüzden, değiştokuş korelasyon potansiyeli, yoğunluğun keyfi mertebeli gradyenti üzerinden açılımlı şeklinde de yazılabilir:

$$V_{xc}[\rho](\mathbf{r}) = V_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla(\nabla\rho(\mathbf{r})), \dots] \quad (4.35)$$

Enerji fonksiyonelinin tam doğru formunun bilinmemesi dışında, yoğunluk gradyentlerinin eklenmesi DFT denklemlerinin çözümünü daha da zorlaştırmaktadır. Bu katkıyı en basit şekilde elde etmenin yolu, değiştokuş korelasyon potansiyelini veren değiş-tokuş korelasyon enerjisinin, $\mathbf{r}$ 'de sadece yoğunluk değerine bağlı olduğunu (gradyente değil) farzetmektir. Bu ise *yemel yoğunluk yaklaşımıdır* ((Local Density Approximation) LDA).

$$E_{xc} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (4.36)$$

buradaki $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, $\rho(\mathbf{r})$ yoğunluklu homojen elektron gazının her bir parçacığı için değiştokuş-korelasyon enerjisidir. LDA homojen elektron gazları için tam olarak doğrudur, dolayısı ile elektron yoğunluğunun çok hızlı değişmediği sistemlerde oldukça iyi sonuçlar verir.

Değiştokuş etkileri, değiştokuş enerjisine kısaca aşağıdaki ifade ile dahil edilir:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = Cx \rho(\mathbf{r})^{1/3}(\mathbf{r}) \quad (4.37)$$

C sabitinin değeri, $C = -3/4(3/\pi)^{1/3}$ olarak verilir.

Spin-polarize DFT halinde, LDA (şimdilerde yerel spin yoğunluk yaklaşımı deniyor) birazcık farklı forma sahip olur ve Eş. 4.36 yerine, değiş-tokuş enerjisi aşağıdaki şekilde verilir:

$$E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = C_1 \int [\rho_{\uparrow}^{4/3} + \rho_{\downarrow}^{4/3}] d\mathbf{r} \quad (4.38)$$

C_1 , Eş. 4.37'deki önçarpanla hemen hemen aynı ve $C_1 = -3/2 (3/4\pi)$ 'dir. Beklendiği gibi, deġiřtokuř çiftlenmesini katmak üzere, bu ifade sadece paralel spin çiftleri arasındaki etkileşmeleri içermektedir.

Bu yerel yaklaşımların yanı sıra, çok sayıda yerel-olmayan yaklaşımlar da önerilmiştir. Bunun nedeni, bazı malzemelerde yoğunluk gradyentinin büyük değerlere sahip olmasıdır. Fakat gradyent çok küçük olmasa bile LDA çoğu zaman iyi sonuçlar vermektedir. Yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan yaklaşımlara genellikle *Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları* (GGA) denilmektedir. GGA, her tür sistemlerde LDA'dan daha iyi sonuçlar üretmez, fakat pek çok sistem için GGA kullanılarak moleküler geometriler ve taban durumu enerjileri (ground-state energies) oldukça doğru olarak hesaplanabilmektedir.

Yukarıda anlatılan DFT, vektörel potansiyel yani manyetik alan varsa geçersiz olmaktadır. Böyle durumda, elektron yoğunluğu ve dış potansiyel (external potential) arasındaki birebir eşleşme olamamaktadır. Manyetik alanın etkilerini dahil edecek şekilde genelleştirmek için iki farklı teori uygulanmaktadır: Bunlar akım (current) yoğunluğu fonksiyoneli teorisi ve manyetik alan fonksiyoneli teorisi. Her iki teoride de değiştokuş ve korelasyon için kullanılan fonksiyonel, elektron yoğunluğundan daha fazlasını içerecek şekilde genelleştirilmesi gerekmektedir. Vignale-Rasolt tarafından geliştirilen akım yoğunluğu-fonksiyoneli teorisinde fonksiyoneller, hem elektron yoğunluğuna hem de akım yoğunluğuna bağlı olmaktadır. Salsbury-Grayce-Harris tarafından geliştirilen Manyetik alan fonksiyoneli teorisinde, fonksiyonel, elektron yoğunluğu ve manyetik alana; fonksiyonelin biçimi manyetik alanın biçimine bağlı olmaktadır. Bu teorinin her ikisinde de özdeş (equivalent) LDA'larının ötesinde fonksiyoneller geliştirmek oldukça zor olmaktadır.

Pratikte, Kohn-Sham teorisi nelerin incelenmek istendiğine bağlı olarak pek çok farklı şekilde uygulanabilmektedir. Katıhal hesaplamalarında, düzlem-dalga basis

set'li yerel yoğunluk yaklaşımları hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü elektron-gazı yaklaşımı sonsuz bir katı için çok daha uygundur. Fakat kimyasal uygulamalar için moleküler hesaplamalarda daha karmaşık fonksiyoneller ve çok sayıda değiş tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri geliştirmek gerekmektedir. Bunların bir kısmı da homojen elektron-gazı yaklaşımı ile uyuşmamaktadır. Fakat elektron gazı limitlerinde LDA'ya indirgenmeleri gerekmektedir. Bu konuda popüler bir fonksiyonel BLYP (Becke, Lee, Yang ve Parr isimlerinden oluşur)'dir. Hatta B3YLP adlı başka bir hibrid teori de vardır. Bu hibrid teori ayarlanabilir parametreler içerir. Bu fonksiyonellerle elde edilen sonuçlar birçok uygulamalar için yeterli olmasına rağmen, fonksiyonelleri, geleneksel dalga fonksiyonuna dayalı yöntemler dışında daha da geliştirmenin sistematik bir yolu maalesef yoktur. Dolayısı ile mevcut DFT yaklaşımlarında hesaplamaların hatasını, başka yaklaşımlar veya deneylerle mukayese etmeksizin tahmin etmek mümkün olmamaktadır.

DFT kullanan programlardan bazıları şunlardır: Abinit, ADF, Castep, Dacapo, Gamess, Dalton, Gaussian, SIESTA, VASP, Wien2k, PWscf, vs. [17- 22].

5. BAND YAPISI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Bilindiği gibi band yapısı, kristal yapıları ve kristal bağlanmaları (iyonik, kovalent, metalik vs.) ile fiziksel özellikler arasında bir ilişki kurar. Ayrıntılı olarak hesaplanan bir band yapısı, aşağıdaki fiziksel özelliklerle doğrudan ilişkilidir:

- Elektronik iletkenlik
- Optik özellikler (renkler dahil)
- Elektronik özelliklerden kaynaklanan yapısal distorsiyonlar (bozulmalar)
- Mekanik ve manyetik özellikler
- Katalitik aktivite (catalytic activity) vs.

Katıların *Band yapılarını* hesaplamak amacı ile çok sayıda sayısal (numeric) hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Bu bölümde, sıkça kullanılanlardan bazıları özet olarak verildi.

5.1. Pseudopotansiyeller ve Ortogonalize Düzlem Dalgalar (OPW)

Band yapısı hesaplamalarının hemen hemen tümü “tek-elektron sistemi (single-electron system)” kavramı üzerine kurulur [28]. Yani katıların pek çok özelliği, bir periyodik potansiyel seçilerek, bu periyodik potansiyel içinde hareket eden bir tek-elektronun davranışını incelenerek anlaşılabilirliği varsayımına dayanır. Hemen hemen her zaman potansiyel, bu potansiyel içindeki elektron seviyelerinin (states) çözümlerine “öz-uyumlu/self –consistent” olarak bağlı alınır ve sonuçta problem tek bir elektron için çözülür. Hesaplamaların boyutu parçacık sayısının kuvveti (üssü) şeklinde oluşur. Yani N tane parçacık ihtiva eden M tane örgü konumlarına sahipsek, Schrödinger denklemi tek-parçacık problemi olarak ele alındığında M^N tane değişkenli değil, $M \times N$ değişkenli olmaktadır. Konu, periyodik tek-elektron problemine indirgendikten sonra bile Schrödinger denkleminin çözümü o kadar kolay olmaz. Mesela atom numarası 79 olan altın, atom başına bir elektron düşmek

üzere boş bir kutuya konduğu düşünülürse, bir bakıma çekirdeğin çevresindeki diğer 78 elektron tarafından “perdelenecek”tir. Bu etki hesaplamalara “*pseudopotansiyel*” kavramı yolu ile dahil edilmektedir.

Pseudopotansiyel metodunun temel ilkesi; sadece valans elektronlarını dikkate alarak DFT problemini basitleştirmektir. Kimyasal çevrenin değişmesi ile kor elektronlarının yük yoğunluklarının değişmeyeceği varsayımına dayanarak, kor elektronları dahil edilmez.

Aslında pseudopotansiyeller, aynı anda iki farklı amaca hizmet ederler. Bir taraftan katıların “Hemen hemen serbest elektron modelini”nin doğrulanmasını sağlar ve iyonik Coulomb potansiyelinin dalga fonksiyonlarının bulunma sorununa açıklık getirerek daha zayıf potansiyelli benzer problemlerin çözümünü mümkün kılar. Öte yandan, bir katıhal probleminin boyut ve çeşitliliğini önemli ölçüde artıran bir araç görevi yapar.

Bu fikrin en iyi temsili, pratiği çok kolay olmamakla birlikte *ortogonalize (dikleştirilmiş) düzlem Dalga (OPW)* yapılabilir. Burada, periyodik bir katı içindeki elektronların, kor seviyeleri (core states) ve iletkenlik seviyeleri (conduction states) olmak üzere iki gruba ayrılabilceği kabul edilir. Kor seviyeleri, belirli bir atomik konumda lokalize olurlar. Bunlar bilinenler olarak alınır ve $|\psi_c\rangle$ şeklinde gösterilir.

$\vec{k}$ indisi ile belirlenen bir ortogonalize düzlem dalga;

$$|\vec{k}_{ps}\rangle = |\vec{k}\rangle - \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \vec{k} \rangle \quad (5.1)$$

olarak tanımlanır. “*ps*” alt indisi, bunun bir pseudo $\vec{k}$ seviyesi (durumu) olduğunu gösterir. Buradaki toplam, dolu kor seviyeleri üzerindendir. Bu seviyeler üzerine değerliği (valans) Z olan bir atomun Coulomb potansiyeli $\hat{U} = Z/\hat{R}$ nin etkisi

$$\hat{U}|\vec{k}_{ps}\rangle = \hat{U}|\vec{k}\rangle - \sum_c \hat{U}\langle\psi_c|\vec{k}\rangle|\psi_c\rangle \quad (5.2)$$

olarak alınabilir. $|\psi_c\rangle$, seviyelerin komple (tam) bir seti olsaydı, o zaman $\hat{U}|\vec{k}_{ps}\rangle$ bulunmayacaktı. Çünkü muhtemelen $\hat{U}|\vec{k}_{ps}\rangle$ 'in bütün matris elemanları çok küçük olacaktı. $\vec{k}_{ps}$ seviyeleri için Schrödinger denklemi;

$$(H - \varepsilon)|\vec{k}_{ps}\rangle = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U} - \varepsilon\right)|\vec{k}_{ps}\rangle \quad (5.3)$$

$$= \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U} - \varepsilon\right)\left\{|\vec{k}\rangle - \sum_c \langle\psi_c|\vec{k}\rangle|\psi_c\rangle\right\} \quad (5.4)$$

$$= \frac{\hbar^2 k^2}{2m}|\vec{k}\rangle + (\hat{U} - \varepsilon)|\vec{k}\rangle - \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon)|\psi_c\rangle\langle\psi_c|\vec{k}\rangle \quad (5.5)$$

$$= \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U}_{ps} - \varepsilon\right)|\vec{k}\rangle = (\hat{H}_{ps} - \varepsilon)|\vec{k}\rangle \quad (5.6)$$

biçimlerinde olabilirdi. Burada,

$$\hat{U}_{ps} = \hat{U} - \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon)|\psi_c\rangle\langle\psi_c| \quad (5.7)$$

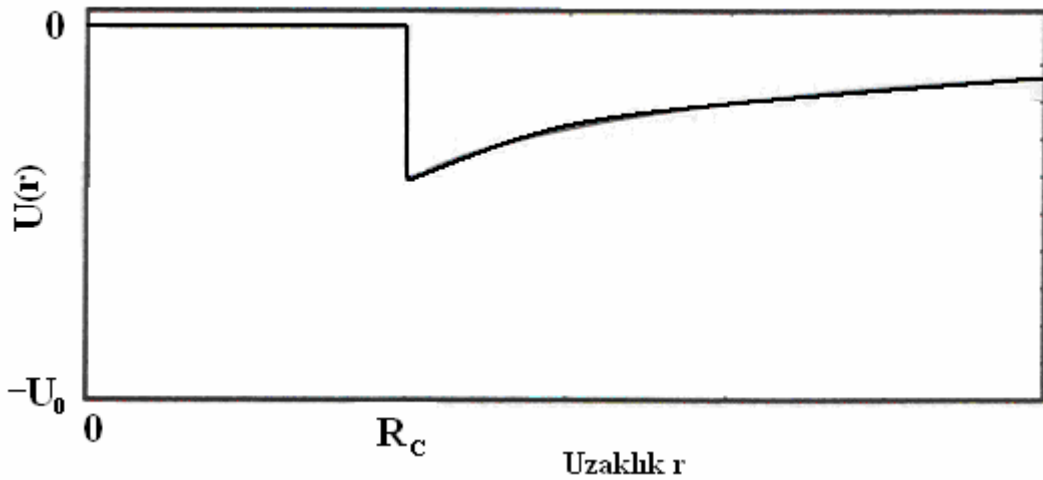
dir. Eş. 5.3- Eş. 5.7'nin kısa bir yazılışı;

$$(\hat{H} - \varepsilon)|\vec{k}_{ps}\rangle = (\hat{H}_{ps} - \varepsilon)|\vec{k}\rangle \quad (5.8)$$

dir. O halde Schrödinger denlemi $\vec{k}_{ps}$ seviyeleri vasıtası ile tasvir edildiğinde, $\hat{U}$ potansiyelli problem, daha az singüleritesi olan $\hat{U}_{ps}$ pseudopotansiyelli özdeş bir probleme dönüşmektedir. Bu basitleştirmenin bedeli, $\hat{U}_{ps}$ pseudopotansiyelinin yerel olmayışı (nonlocal)dır; yani bunun genel bir ψ seviyesi (durumu) üzerindeki etkisini

hesaplamak için integraller alınmalıdır. Ayrıca, U_{ps} bilinmeyen bir enerji özdeğerine (ε) bağlı olur; dolayısı ile ciddi bir *özdeğer problemi* çözme sorunu ortaya çıkar.

Ampirik ve First-principles Pseudopotansiyeller: Pseudopotansiyellerin geliştirilmesi, başlangıçta önerilenlerin dışı ve ötesinde iki ana çizgide ilerlemektedir. Bir yandan zahiri (görünen) “zayıf potansiyellerin varlığı” ilke olarak kabul görmekte ve bazı deneylerle de desteklenmektedir. Zayıf potansiyele verilebilecek bir örnek, aşağıdaki Şek.5.1’de gösterilen “empty-core (boş-kor)” potansiyelidir [29]. Bu potansiyel üç parametrelidir. Parametreleri U_0 , R_c ve d dir; bunlar, deneysel değerlere fit edilerek bulunurlar. Bu tür potansiyeller, bazı basit metallerin (alkali metaller, alüminyum vs.) özelliklerini deneylerle uyumlu verebilmektedir.



Şekil 5.1. Ascroft’un boş kor potansiyeli R_c kritik yarıçapına kadar sıfır, bunun ötesinde perdelenmiş Coulomb potansiyeline ($-U_0 \exp [-r/d]/r$) eşit olur

Öte yandan, katı yapılara uygun olan atomik dalga fonksiyonları hakkında bilgi almak için, *first-principles pseudopotansiyelleri* türetmek/kurmak mümkün olmuştur. Bunlara pseudopotansiyel adının verilmesi, kendisinden çok şeyler beklenmesindendir; çünkü bunların türetilişlerinde birçok değer “yaklaşık olarak doğru” kabul edilir, fakat arkalarındaki temel düşünce çok sağlamdır.

Bu pseudopotansiyeller aşağıdaki üç adımda ilerlerler:

1. Önce bir atom seçilir, sonra ona ait Kohn-Sham denklemleri yazılır. $n(\vec{r}) = \sum |\psi_i(\vec{r})|^2$ elektron yoğunluğunun çekirdek çevresinde küresel simetrik olduğu yaklaşıklığı yapılır.

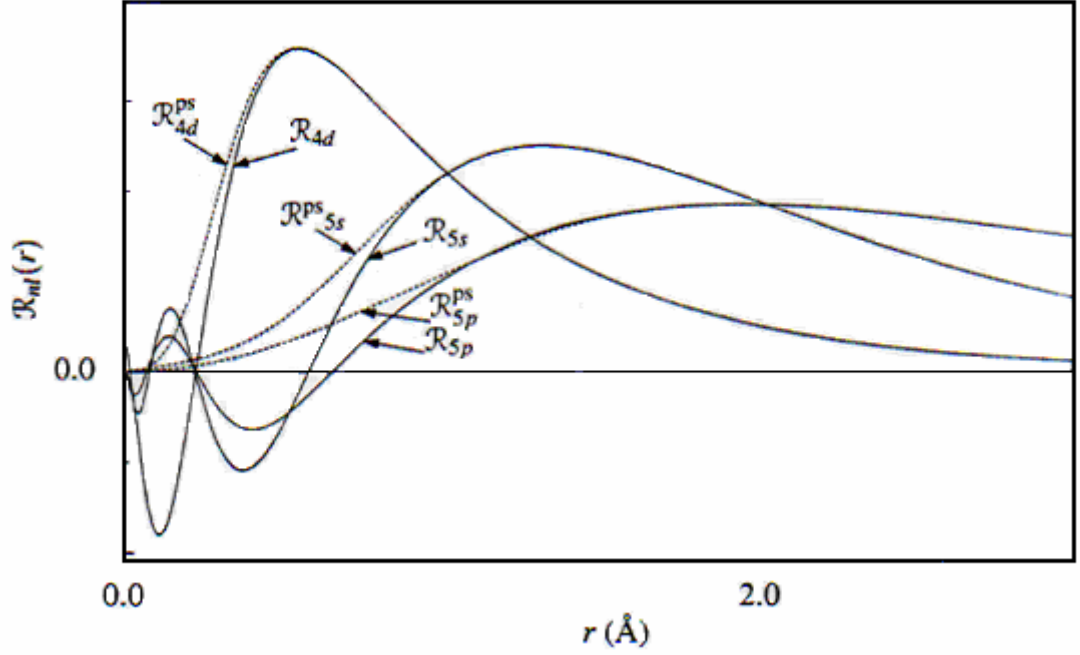
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_\ell(\vec{r}) + \left[U(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - e^2 \left(\frac{3}{\pi} n(\vec{r}) \right)^{1/3} \right] \psi_\ell(\vec{r}) = \varepsilon_\ell(\vec{r}) \quad (5.9)$$

denklemleri küresel simetrik olmaya zorlanınca, tüm çözümler $R_{nl}(r)Y_{lm}$ biçiminde olur; burada Y_{lm} küresel harmonik, R_{nl} radyal dalga fonksiyonudur. Radyal fonksiyonun denklemi aşağıdaki gibi olur:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{nl} + \left[\int \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \frac{e^2 Z}{r} + \frac{\delta \varepsilon_{XC}}{\delta n} - \varepsilon_{nl} \right] R_{nl}(r) = 0 \quad (5.10)$$

Bu denklem atomun bütün elektronları için çözülür, ve seviyelerin enerjileri ϵ_{nl} ile gösterilir.

2. Kısmen dolu olan bütün en dış s , p , d ve f seviyeleri ele alınır. Bunlar, molekül ve katılardaki atomlar arasındaki bağlanmalara katkıda bulunan seviyelerdir. Gerçek ve pseudo dalga fonksiyonlarının biçimi Gümüş için Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Şekildeki özellikleri gösteren herhangi bir fonksiyon, gümüşünki gibi uygun bir pseudo dalga fonksiyonu üretebilir.

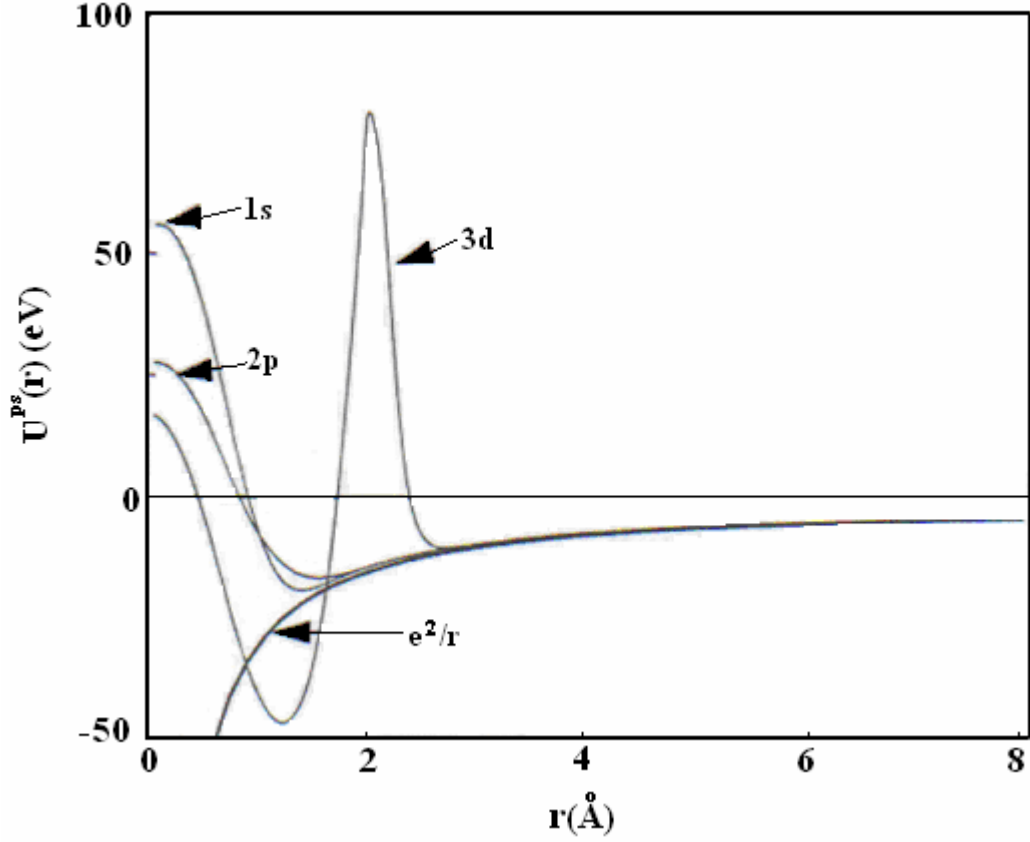


Şekil 5.2. Gümüşün 5s, 5p ve 5d seviyelerine ait gerçek (reel) ve pseudo dalga fonksiyonları. Taban-durumunda gümüşün 5p seviyesi tam olarak dolu değildir, fakat gene de pseudopotansiyele dahil edilebilir

3. Son olarak orjinal Coulomb potansiyeli ($\hat{U}$) pseudopotansiyelle ($\hat{U}^{ps}$) değiştirilip Kohn-Sham denklemleri R^{ps} bulunacak şekilde (R değil) çözülür. Bu da doğrudan Eş. 5.10'dan elde edilir. Buna göre radyal dalga fonksiyonlarına ait denklem aşağıdaki gibi olur:

$$U_l^{ps}(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r R_{nl}^{ps}} \frac{\partial^2 r R_{nl}^{ps}}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - \left[\int \frac{e^2 n^{ps}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta \varepsilon_{xc}}{\delta n^{ps}} - \varepsilon_{nl} \right] \quad (5.11)$$

Başka bir deyişle, çözüm olarak istenen R_{nl} , zorlayarak da olsa $U_l^{ps}(r)$ 'den elde edilebilir. Gümüş için bu yolla oluşturulan potansiyeller Şekil 5.3'te gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Gümüşün 5s, 5p ve 4d seviyelerinin pseudopotansiyelleri

Her bir açısai momentum seviyesi için farklı pseudopotansiyeller var olabileceğinden, Pseudopotansiyel, keyfi bir $\psi(r)$ fonksiyonuna uygulanarak, ψ , açısai momentumunun aşağıdaki gibi iki bileşenine ayrılabilir:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{l,m} Y_{lm}(\theta, \phi) \psi_{lm}(r) \quad \psi_{lm}(r) = \int d\theta d\phi Y_{lm}^*(\theta, \phi) \psi(\vec{r}) \quad (5.12)$$

Sonra, Hamiltonian'ı oluşturmak üzere $\psi_{lm}(r)$, $U_l^{ps}(r)$ ile çarpılır. Bu integrallere ihtiyaç duyulması, pseudopotansiyelin *nonlocal* olduğu anlamına gelir.

Pseudopotansiyelin biçimi daha iyileştirmek üzere analitik sonuçlar da kullanılabilir. Hartree-Fock yaklaşımı, çok-elektronlu perdeleme olayını hesaba katmaz, dolayısı ile Fermi yüzeyi civarındaki elektronlar için doğru sonuçlar üretmez. Her bir çekirdeği çevreleyen elektronlar, Coulomb potansiyelini perdelemelidir, fakat

Hartree-Fock ve ondan türeyen yaklaşımlar bu olayı tam doğru olarak vermezler. Perdelenmemiş Coulomb potansiyeli (Ze^2/r)'nin Fourier dönüşümü $4\pi Ze^2/q^2$ 'dir ve perdelemenin ana etkisi $q=0$, daki singüleriteyi yok ederek aşağıdaki pseudopotansiyeli oluşturmaktır:

$$U^{ps} = \frac{4\pi Z e^2}{q^2 + \kappa^2} \quad (5.13)$$

Buradaki κ perdeleme mesafesidir. Bir elektron bulutu yalın (bare) bir çekirdeği sardığında pseudopotansiyel için aşağıdaki eşitlik türetilenmektedir:

$$\frac{1}{\Omega} U^{ps}(q=0) = -\frac{2}{3} \varepsilon_F \quad (5.14)$$

Bu eşitlik, pseudopotansiyeller üzerinde bir sınırlama olarak kullanılabilir.

5.2. Atomik Orbitalerin Lineer Bileşimi (LCAO)

Tüm hesaplamalarımızda kullandığımız SIESTA paket programı da atomik orbitalerin lineer bileşimi yöntemini kullanır. Burada LCAO yönteminin fiziksel temeli özet olarak verilecektir.

Burada atomların bir örgü üzerinde uygun bir şekilde yerleştirildiği ve bunların pseudopotansiyellerinin bilindiğini varsayılır. Bundan sonraki iş, uygun “basis” fonksiyonları seçerek Schrödinger denkleminin ilgili çözümünü bulmak olarak görülür.

Tarihsel olarak, Schrödinger denkleminin gerçekçi çözümlerini elde etmek için kullanılan metodlardan biri, yalıtılmış atomların özfonksiyonlarını “basis” fonksiyonları olarak kullandığından *atomik orbitalerin lineer kombinasyonu (LCAO)* adı verilmiştir. Hesaplamalar, Wannier fonksiyonlarında yapılanlara benzer, fakat onlardan daha pratiktir.

Atomlar birbirinden epeyce ayrıken bunların elektronları birbiri ile zayıfca etkileşirler ve olaya $a_l^{at}(r)$ atomik orbitalleri ile katılırlar; bu orbitallere, U^{at} pseudoptansiyellerin özfonksiyonları olarak bakılır. Atomlar katıyı oluşturduğunda bile, bu atomların civarında onların dalga fonksiyonları hemen hemen değişmez ve Şekil 5.3'tekine benzer. Bu fikri uygulanabilir bir plana dönüştürmek için Schrödinger denklemi varyasyonel ilkedен türetilabilir ve bütün enerji seviyeleri Hamiltonyenin beklenen değerinin ekstremumları olarak elde edilebilir. Atomik orbital yaklaşımının lineer kombinasyonu yaklaşımı, $\psi_k(r)$ 'yi aşağıdaki gibi seçme imkanı verir:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}, l} b_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} a_l^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \quad (5.15)$$

buradaki b_l 'ler bilinmeyen katsayılar, a_l^{at} 'ler atomik dalga fonksiyonlarıdır. Eş. 5.15'deki dalga fonksiyonu, Bloch teoremini otomatik olarak sağlayan bir fonksiyon üretir. b_l 'ler,

$$\langle \psi | \hat{H} - \varepsilon | \psi \rangle \quad (5.16)$$

eşitliğini maksimize edecek şekilde seçilir. Genel süreçte, Eş.5.15, Eş.5.16'te yerine konur ve b_l katsayılarına göre türevlerin sıfır olması istenir. Böylece bilinmeyenleri b_l 'ler olan çok sayıda denklem elde edilir. Mesela 5 tane atomik dalga fonksiyonu ile çalışılıyorsa, 5 tane b_l bilinmeyen ve 5 tane çözülmesi gereken denklem olacaktır. Bu da 5×5 tane özdeğer probleminin varlığını ve her $\vec{k}$ değeri için 5 tane çözüme sahip olduğu anlamına gelir; bunlar da 5 tane banda karşılık gelir.

Bir tek b , bir tek atomik orbital (a^{at})'in varlığı farzedilerek s orbitali için, Eş.5.16'yı hesaplamak üzere aşağıdaki ifade yazılabilir:

$$\langle \psi | \varepsilon | \psi \rangle = \varepsilon \sum_{\vec{R} \vec{R}'} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (5.17)$$

$$= b^2 \varepsilon \left(1 + \sum_{\vec{\delta}} \alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \right) \quad (5.18)$$

buradaki α

$$\alpha = \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r}) a^{at}(\vec{r} + \vec{\delta}) \quad (5.19)$$

dır. Buradaki atomik dalga fonksiyonları normalize olmasına rağmen ortogonal (dik) değildir.

Bundan sonraki iş, Hamiltonyenin matris elemanlarını hesaplamaktır. Hamiltonyende görülen potansiyel enerji (U), katıdaki atomların pseudopotansiyellerinin toplamı olur. Her hangi bir $\mathbf{R}$ örgü noktası civarındaki potansiyel, öteki örgü noktalarındaki pseudopotansiyellerden (U^{at}) gelen katkıları içerir. Bu durumda Hamiltonian için aşağıdaki yazılabilir:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{\vec{R} \vec{R}'} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (5.20)$$

$$= \sum_{\vec{R} \vec{R}'} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \right] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \right\} \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (5.21)$$

$$= \int d\vec{r} \sum_{\vec{R} \vec{R}'} \varepsilon^{at} \frac{a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) a^{at}(\vec{r} - \vec{R}')}{N} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} b^2 \quad (5.22)$$

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

$\mathbf{R}$ ve $\mathbf{R}'$ en-yakın komşular olarak alınıp, Eş.5.22'deki overlap integral bırakılarak, Eş.5.18'i Eş.5.22'den çıkartıp b 'ye göre varyasyon sıfıra eşitlenirse aşağıdaki denklemler elde edilebilir:

$$\varepsilon \left(1 + \sum_{\delta} \alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \right) = \varepsilon^{at} \sum_{\delta} \alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} + U + (t - \alpha \varepsilon^{at}) \sum_{\delta} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \quad (5.23)$$

burada

$$U = \varepsilon^{at} + \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r}) [U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r})] a^{at}(\vec{r}) \quad (5.24)$$

ve

$$t = \alpha \varepsilon^{at} + \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r}) [U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r})] a^{at}(\vec{r} + \vec{\delta}) \quad (5.25)$$

Bir takım düzenlemelerden sonra enerji için nihai olarak şu ifade elde edilebilir:

$$\varepsilon = U + t \sum_{\delta} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \quad (5.26)$$

Buradaki U parametresi, elektronu bir atomik konuma yerleştirmek için gerekli olan enerji anlamına gelir, t ise elektronu bir konumdan komşu bir konuma getirmek için gerekli enerjidir.

Bu yöntemlerin dışında, yaygın olarak kullanılan pek çok başka band hesaplama yöntemleri de vardır [28].

5.3. Lineer Muffin-tin orbital (LMTO) teori

Lineer Muffin-tin orbital (LMTO) teori çok daha fazla yaklaşıklıklar kullanır. Muffin-tin (MT) potansiyelin, ilkel hücre içine bir kürenin çizildiği ve atomik potansiyelin ($V(r)$) küresel simetrik olduğu ve ara bölgede $V(r)$ 'nin sabit olduğunu farzeder. LMTO'da MT atomik küre yaklaşımı (Atomic Sphere Approximation (ASA)) ile daha basitleşir, bu küre içindeki küresel potansiyel, net arayer (interstitial) hacmini sıfır yapacak şekilde tüm atomik hacmi kapsar.

Atomik küre içinde, bütün komşu dalga fonksiyonları birbirinin etkisini yok etmesi gerektiğinden sisteme Bloch şartı yüklenir. LMTO 'daki L temel fonksiyonların enerjiden bağımsız olduğu yaklaşımını gösterir ki böylelikle özfonksiyonların tek bir diagonalizasyon adımıyla elde edilmesi mümkündür. Bu yaklaşımın hesaplama hızının 100 kat kadar artırır ki buda metodun önemli bir başarısıdır. LMTO büyük açıl momentumlu (l) ağır elementler için özellikle uygundur ve ASA toplam basıncın l 'ye bağlı kısımlarda bulunmamasını sağlar ki bu durum periyodik cetveldeki trendlerin analizinde yararlı olur. LMTO'nun önemli bir sıkıntısı, ASA'nın yüklediği yüksek simetrik kristal yapılar gerektirmesidir.

Ab initio pseudopotansiyel teoride valans elektronu-iyon etkileşmesi, serbest atomun enerji seviyelerine "fit" edilen l 'ye bağlı pseudopotansiyellerle temsil edilir. Schrödinger denkleminin momentum değişkenleri yeniden düzenlenir ve dalga fonksiyonları Bloch şartını otomatik olarak sağlayacak şekilde düzlem dalgalarında seriye açılır. Muffin-tin veya başka bir şekil yaklaşıklığı (shape approximation) kullanılmaz.

sp elektron bağlı-katılarda bu metot çok doğru sonuçlar verir. Hatta kovalent bağlı ve metalik katıları da iyi temsil eder. Daha çok lokalize olan d ve f orbitalleri için karmaşık bir temel set ve daha yoğun hesaplamalar gerekir. Ayrıca iyon korlarının overlap olduğu yerlerde pseudopotansiyel geçersiz olur.

Elektronların relativistik hareketleri yüzünden ortaya çıkan etkiler, hafif atomlarda çok küçük olur. Fakat yaklaşık olarak Z^2 ile artar. Bu etkilerde ağır element hesaplamalarında dahil edilmelidir. Full Relativistik Dirac denkleminin çözümü çok karmaşık oldundan çoğu kez Schrödinger denkleminin relativistik düzeltme terimi eklenir. Relativistik düzeltmeler, spin-orbit yarılmaları ve elektron kütlelerinin hız teriminde artışlar getirir. Kütle-hız etkisi, daralmalara ve sp orbitallerinin enerjistik stabilizasyonuna, sonuçta d ve f orbitallerinin kararsız olmalarına yol açar. Spin-orbit yarılmaları da sp hibritleşme enerjisinin artmasına sebep olur. Bu etkiler ağır elementlerin kararlı kristal yapıları üzerinde önemli değişikliklere yol açar.

Kelvinin üstündeki sıcaklıklarda maddenin denge durumu hesaplamalarında kullanılan daha genel bir metot Car-Parinello'nun Kuantum Moleküler Dinamik yöntemidir. Bu yöntemde LDA dalga fonksiyonu, keyfi bir katı veya sıvı konfigürasyonundaki az sayıdaki çekirdek için çözülür ve her bir çekirdek üzerindeki net kuvveti bulmak üzere Hellman-Feynman teoremi kullanılır. O zaman çekirdekler Newton dinamiğine uygun olarak hareket ederler ve LDA hesaplamaları çekirdeklerin yeni konfigürasyonları için tekrarlanır. Bu yöntem $T>0$ için band yapılarının tayininde ve katı ve sıvıların “bağlanma” detaylarının hesaplanmalarında özellikle başarılı olmuştur [30].

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada baryum çalkojenlerin yapısal özellikleri; relativistik olmayan formda Troullier-Martins'in norm conserving pseudopotansiyeli ve değiş-tokuş korelasyon enerjisi kullanılan yerel yoğunluk fonksiyonu (LDA) ve yoğunluk fonksiyonel teorisindeki (DFT) ab initio metodu ile incelendi. Ab initio SIESTA programı kullanıldı. Öncelikle, incelediğimiz bileşiklerin örgü sabitleri, Bulk modülleri ve bulk modüllerinin basınç türevleri her iki faz için hesaplandı. Daha sonra, bu bileşiklerin basınç altında yapısal faz geçiş basıncı iki farklı yoldan hesaplandı. Bileşiklerin hacminin basınçla değişimi incelendi, bu arada termodinamik özelliklerinden bazıları hesaplandı. İkinci mertebeden elastik sabitler (C_{ij}) hesaplandıktan sonra elastik modüllerinin basınca bağlı değişimleri incelendi. Bileşiklerin band yapıları çizilerek, belirli simetri noktalarındaki band aralıkları hesaplandı. Ayrıca yasak enerji aralığının basınca bağlı değişimleri yorumlanmaya çalışıldı. Hesapladığımız bütün sonuçlar, mevcut deneysel ve başka teorik değerlerle karşılaştırıldı.

6.1. Yapısal Özellikler

6.1.1. Örgü sabiti, bulk modülü ve bulk modülünün türevinin hesaplanması

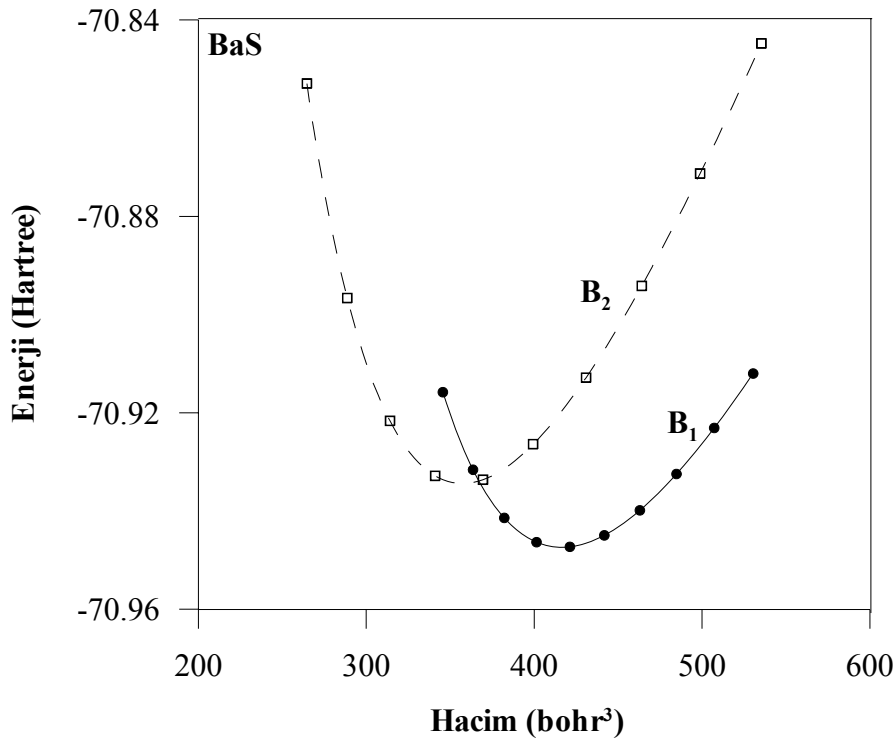
Denge durumundaki örgü sabitini belirleyebilmek için farklı enerjilerde örgü sabitlerini değiştirerek kristalin enerjileri hesaplandı, bu değerler Murnaghan Hal Denkleminde fit edildi. Murnaghan Hal Denklemi [17];

$$E_{toplama}(V) = \frac{B_0}{B'_0} V \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B_0 - 1} + 1 \right] \quad (6.1)$$

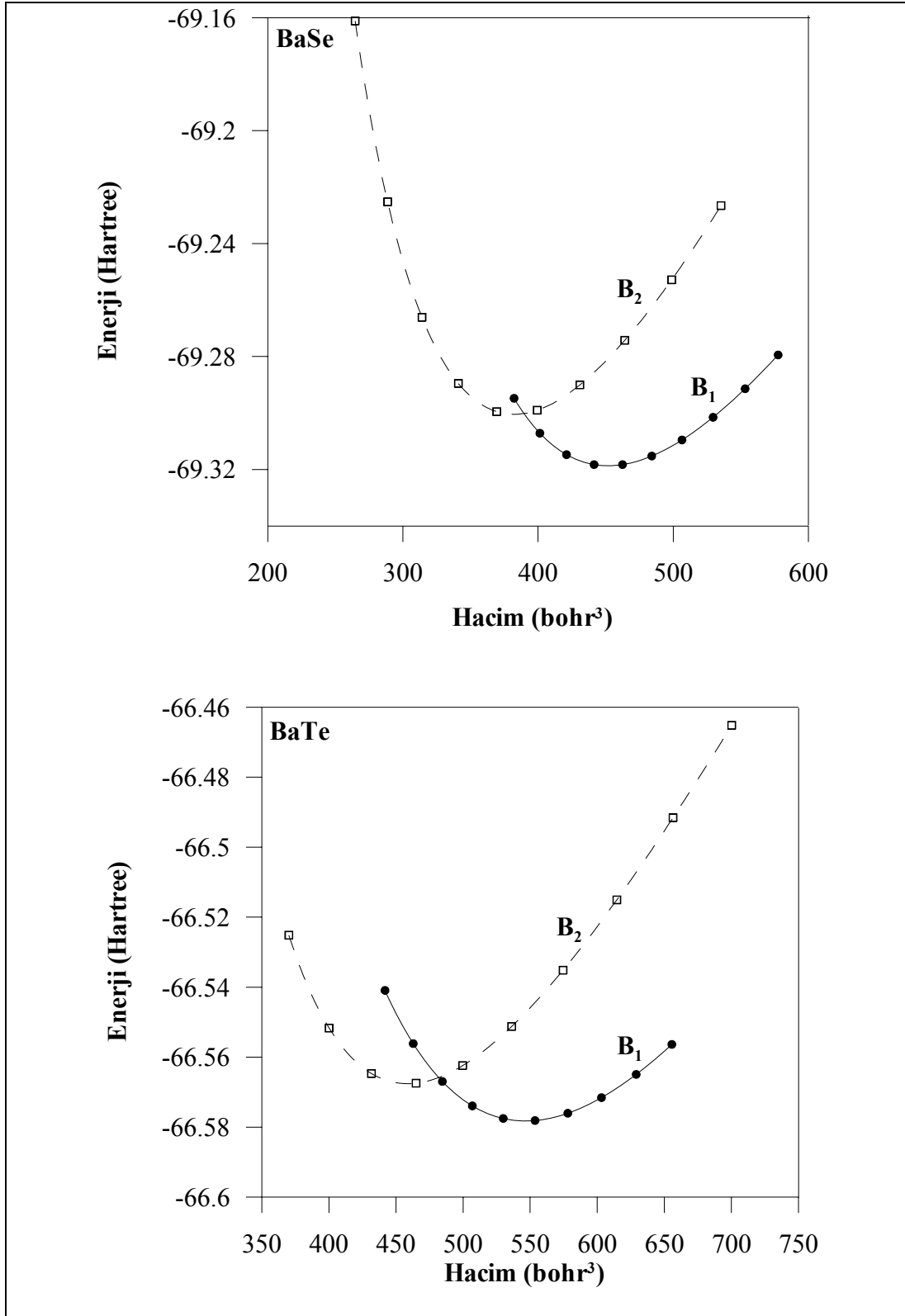
Örgü sabitlerine karşılık kristalin enerji grafiği Şekil 6.1'de çizildi. Bu enerji değerlerinde kristalin minimum enerji değerine karşılık gelen örgü sabiti bulundu. Şekil 6.1'deki grafikleri incelendiğinde BaS'ün B_1 yapı için minimum enerjideki

örgü sabiti değeri 6,27 Å dur. BaS'ün deneysel değeri olan 6,39 Å 'dan %1,9 oranında hatalıdır. BaSe için minumum enerjideki örgü sabiti değeri 6,45 Å dur. BaSe'ün deneysel değeri olan 6,58 Å 'dan %2 oranında hatalıdır. BaTe için minumum enerjideki örgü sabiti değeri 6,87 Å dur. BaTe'in deneysel değeri olan 7,01 Å 'dan %2 oranında hatalıdır. Bu hata oranları çok küçük olduğundan literatür ile uyumlu olduğunu söyleriz. Bulk Modülü ve bulk modülünün basınç türevi aynı şekilde Murnaghan Hal Denkleminde hesaplandı ve sonuçlar deneysel ve diğer teorik değerlerle Çizelge 6.1'de verildi. Bulk modülleri %10-15 civarında daha büyük bulundu. Bulk modülündeki bu farklılık LDA ve SIESTA'nın yapısından kaynaklanıyor olabilir.

Kohesif enerji hesabı, Eş. 3.1 kullanılarak hesaplandı ve Çizelge 6.1'de verildi.



Şekil 6.1. BaS, BaSe, BaTe için B₁ yapı (sürekli çizgiler) ve B₂ yapıda (kesikli çizgiler) toplam enerji-hacim grafikleri



Şekil 6.1. (Devam) BaS, BaSe, BaTe için B₁ yapı (sürekli çizgiler) ve B₂ yapıda (kesikli çizgiler) toplam enerji-hacim grafikleri

Çizelge 6.1. BaS, BaSe ve BaTe için hesaplanan örgü sabiti a_0 (Å), Bulk modülü B(GPa) ve Bulk modülünün basınç türevi (B') ile ilgili diğer çalışmalar, deneysel değerler [4- 6, 8, 9, 12, 13, 15- 17]

Madde	Yapı	Referans	a_0 (Å)	B (GPa)	B'	E_{coh} (eV/atom)
BaS	B ₁	Bu çalışma	6,27	52,39	4,92	-15,03
		Teori ^a	6,46	40,25	4,16	---
		Teori ^b	6,27	---	---	---
		Teori ^b	6,41	---	---	---
		Teori ^c	6,33	---	---	---
		Teori ^c	6,29	52,46	---	-13,41
		Teori ⁱ	6,25	30,00	---	-10,40
		Deney ^{e,f,j}	6,39	53,70	5,50	-9,40
	B ₂	Bu çalışma	3,76	57,27	4,24	---
		Teori ^a	3,85	43,60	4,12	---
		Teori ^c	---	60,84	---	---
		Deney ^{f,j}	3,71	21,70	7,70	---
BaSe	B ₁	Bu çalışma	6,45	48,98	4,06	-17,02
		Teori ^b	6,48	---	---	---
		Teori ^b	6,64	---	---	---
		Teori ^c	6,54	---	---	---
		Teori ^d	---	33,90	---	---
		Teori ^c	6,51	45,41	---	-11,04
		Teori ^g	---	46,80	6,56	---
		Teori ⁱ	6,54	23,00	---	-8,80
		Deney ^{e,f}	6,58	---	---	-10,30
	B ₂	Bu çalışma	3,84	59,82	3,90	---
		Teori ^c	---	52,90	---	---
		Teori ^f	3,61	---	---	---
		Teori ^g	---	48,60	4,84	---
		Deney	---	---	---	---

Çizelge 6.1. (Devam) BaS, BaSe ve BaTe için hesaplanan örgü sabiti a_0 (Å), Bulk modülü B(GPa) ve Bulk modülünün türevi (B') ile ilgili deneysel sonuçlar ve diğer teorik çalışmalar [4- 6, 8, 9, 12, 13, 15- 17]

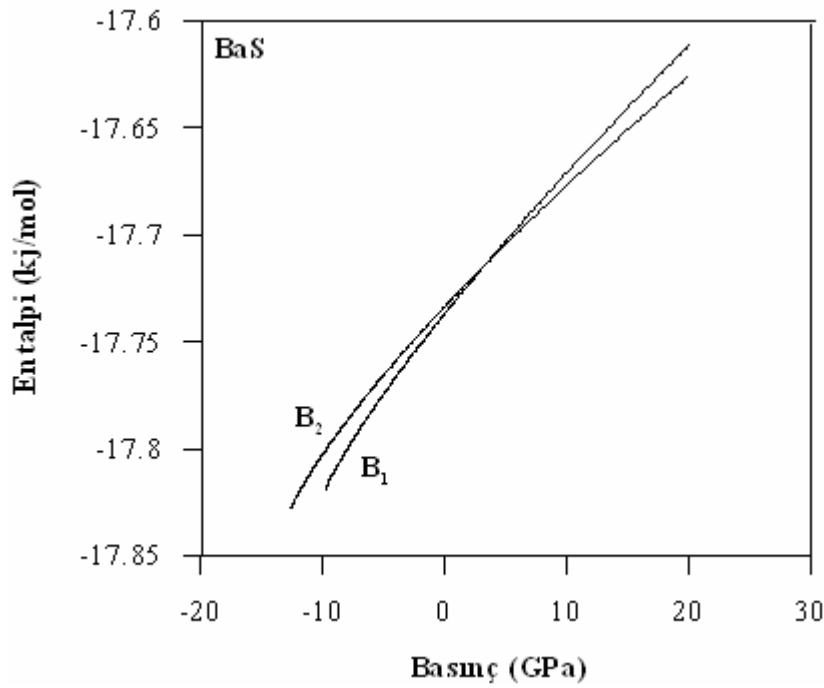
Madde	Yapı	Referans	a_0 (Å)	B (GPa)	B'	E_{coh} (eV/atom)
BaTe	B ₁	Bu çalışma	6,87	38,96	3,63	-16,07
		Teori ^b	6,87	---	---	---
		Teori ^b	6,99	---	---	---
		Teori ^c	6,92	---	---	---
		Teori ^c	6,98	33,75	---	-9,87
		Teori ^d	---	32,00	---	---
		Teori ^g	---	35,40	4,64	---
		Teori ⁱ	7,06	17,00	---	-7,00
		Deney ^{e,h}	7,01	29,40	7,4	-9,87
	B ₂	Bu çalışma	4,08	48,44	4,52	---
		Teori ^e	---	39,41	---	---
		Teori ^g	---	39,10	4,65	---
		Deney ^h	---	27,50	4,60	---

6.1.2. Faz geçişi basıncının hesaplanması

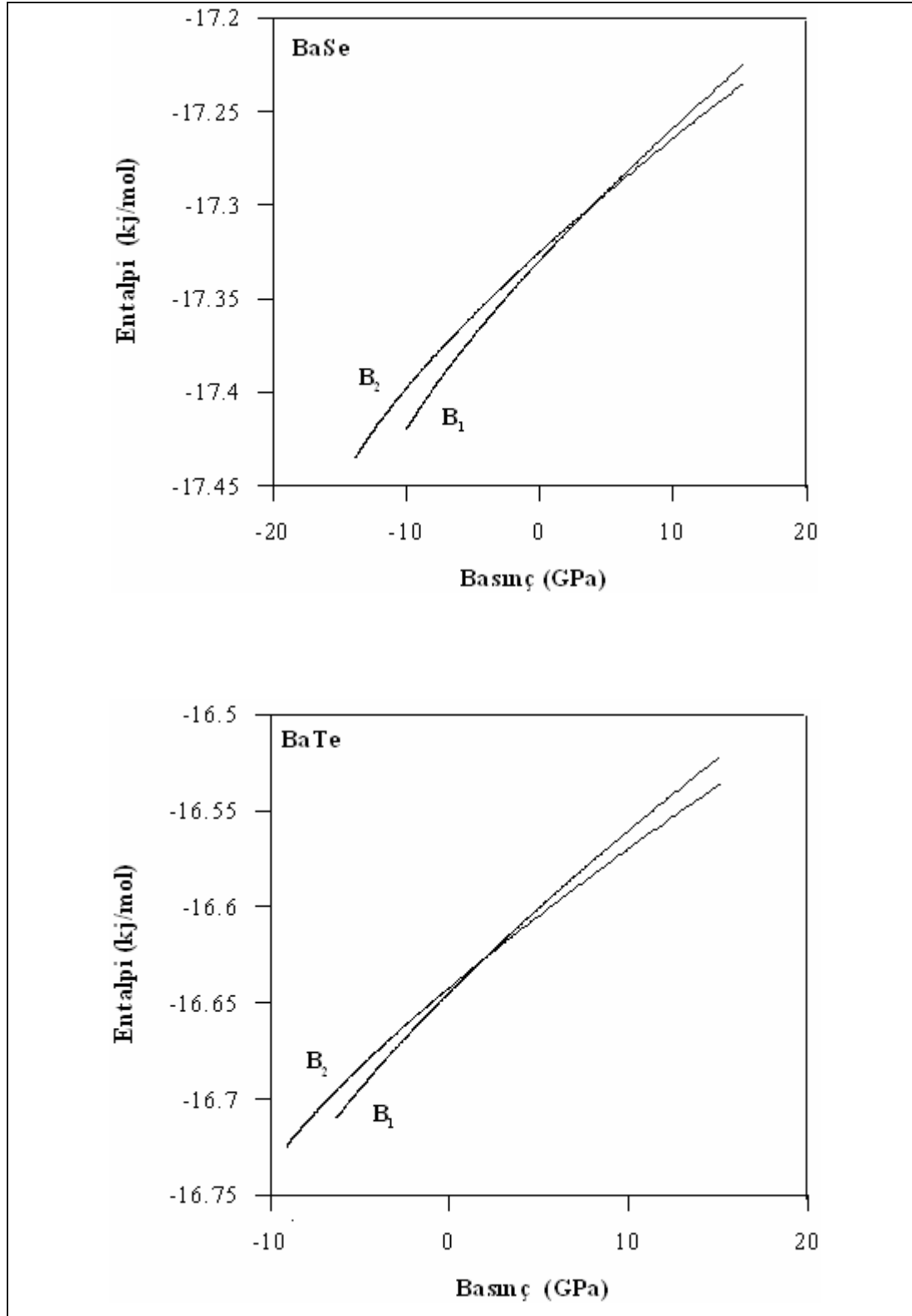
Baryum çalkojenler yüksek basınçta NaCl (B₁) yapıdan CsCl (B₂) yapısına geçerler. Sıfırın üstünde herhangi bir basınç için kristalin kararlı yapısı, entalpisinin en düşük olduğu durumdur. Dolayısıyla bileşiğin her iki fazı içinde ortak çizilen enerji-hacim grafiklerinin teğetinin eğimi bize faz geçişi basıncını verir. Ayrıca iki fazın entalpilerinin basınca göre çizilen grafiklerinin kesişim noktaları da geçiş basıncını verir.

BaS, BaSe ve BaTe için geçiş basınç değerleri iki yöntemle hesaplandı. Birinci yöntem; enerji hacim grafiklerinin (Şekil 6.1) eğimleri hesaplandı. Hesaplanan eğimler ($dE/dV=P$) bize geçiş basıncını verdi. BaS, BaSe ve BaTe için geçiş basıncı sırasıyla 6,43; 6,79; 4,67 olarak bulundu. Çizelge 6.2'de verilen deneysel geçiş basınç değerleri dikkate alındığında yapılan hata sırasıyla % 1, % 9, % 3 civarındadır.

Geçiş basıncını hesapladığımız ikinci yöntem ise entalpinin basınca karşı çizilen grafiğidir. Sabit sıcaklıkta basınç arttıkça entalpide doğru orantılı artmaktadır. Şekil 6.2’de B_1 ve B_2 yapı için entalpinin basınca göre değişim grafikleri çizildi ve grafiklerin kesim noktası bulunmuştur. Bulunan kesim noktasının basınç değeri geçiş basınç değeridir. BaS, BaSe ve BaTe için geçiş basıncı sırasıyla 6,40 GPa; 6,17 GPa ve 4,65 GPa olarak bulundu. Çizelge 6.2’de verilen deneysel geçiş basınç değerleri dikkate alındığında yapılan hata sırasıyla % 1,5, % 0, % 0 civarındadır.



Şekil 6.2. BaS, BaSe ve BaTe için entalpinin basınçla basınçla değişimi



Şekil 6.2. (Devam) BaS, BaSe ve BaTe için entalpinin basınçla değişimi

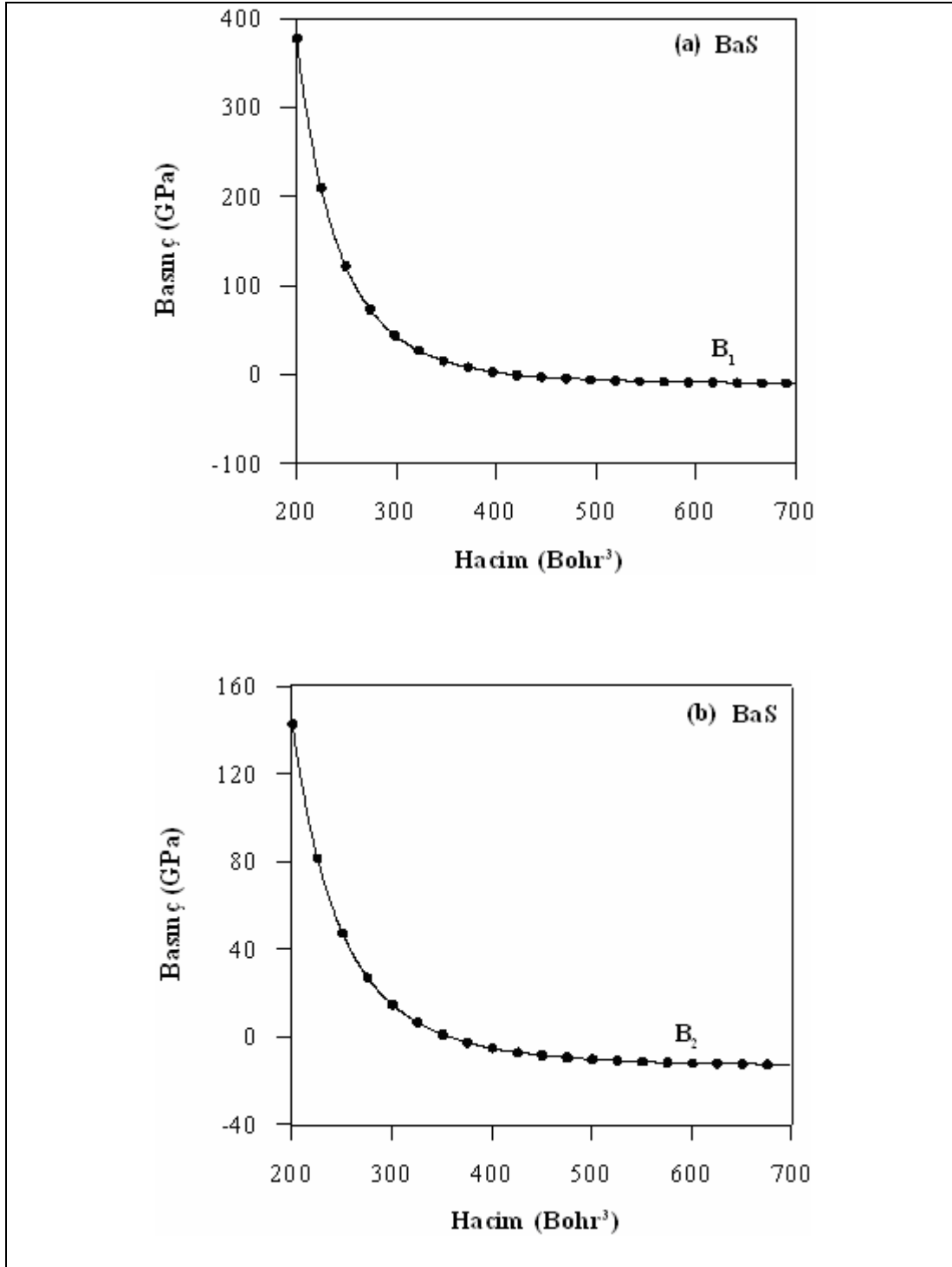
Yaptığımız bu çalışmalarda geçiş basınçları hemen hemen aynı değerde çıkmaktadır. Bulduğumuz sonuçlar literatürle uyum içindedir. Sonuçlar Çizelge 6.2’de gösterildi. Birinci yöntemle hesaplanan değerler Yöntem (1), ikinci yöntemle hesaplanan değerler Yöntem (2) ile gösterildi.

Çizelge 6.2. BaS, BaSe ve BaTe için hesaplanan Geçiş Basınçları ve deneysel bulgular ve diğer çalışmalar [4, 8, 9, 12, 13, 15- 17]

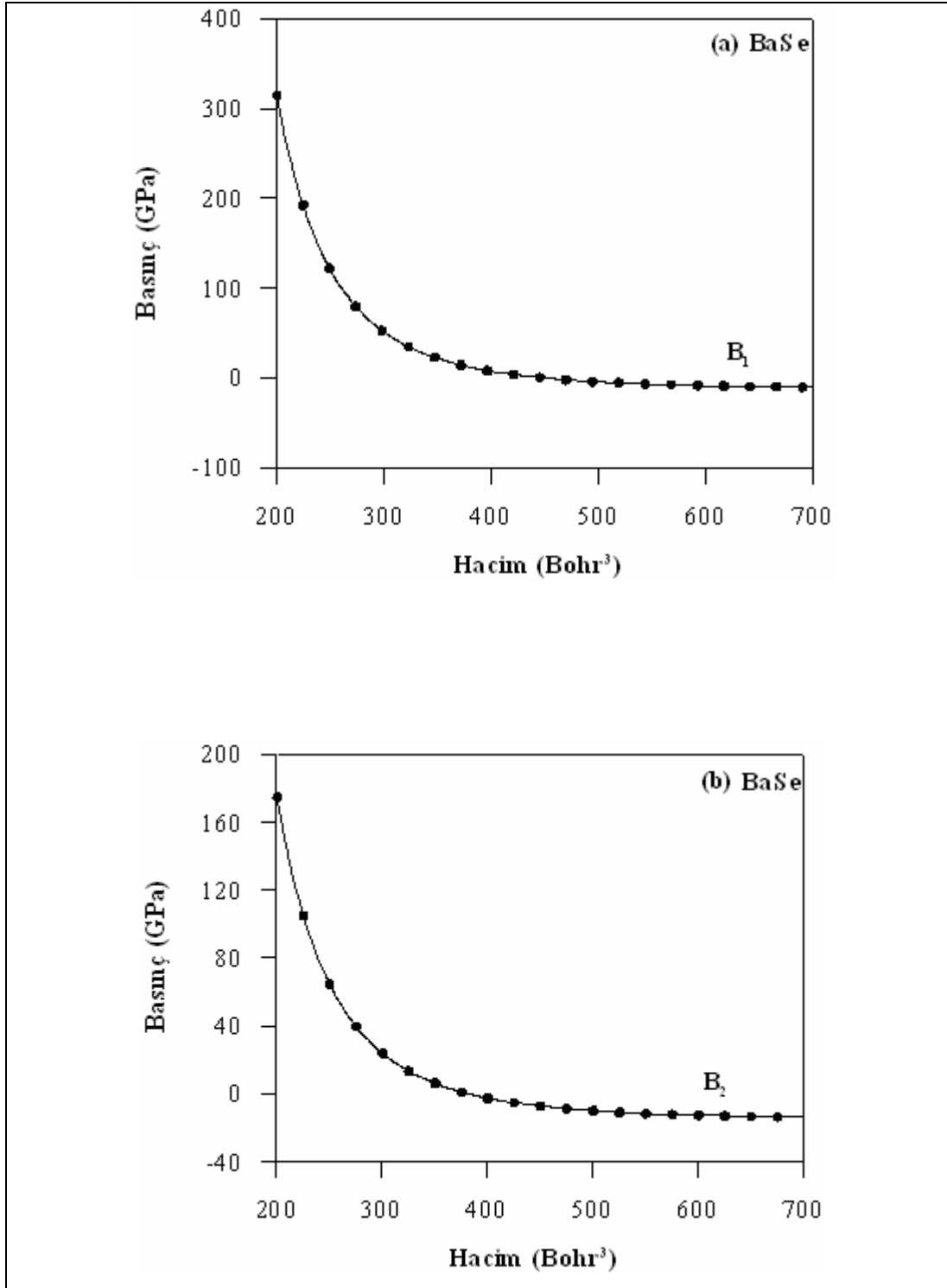
Madde	Referans	P _T (GPa)
BaS	Yöntem (1)	6,43
	Yöntem (2)	6,40
	Teori ^a	7,30
	Teori ^c	6,03
	Deney ^{d,h}	6,50
BaSe	Yöntem (1)	6,79
	Yöntem (2)	6,17
	Teori ^b	6-7
	Teori ^c	5,20
	Teori ^e	5,60
	Deney ^g	6,0 ± 0,2
BaTe	Yöntem (1)	4,67
	Yöntem (2)	4,65
	Teori ^b	5,00
	Teori ^c	3,95
	Teori ^e	3,20
	Deney ^f	4,8 ± 0,3

6.1.3. Hacmin basınçla değişimi

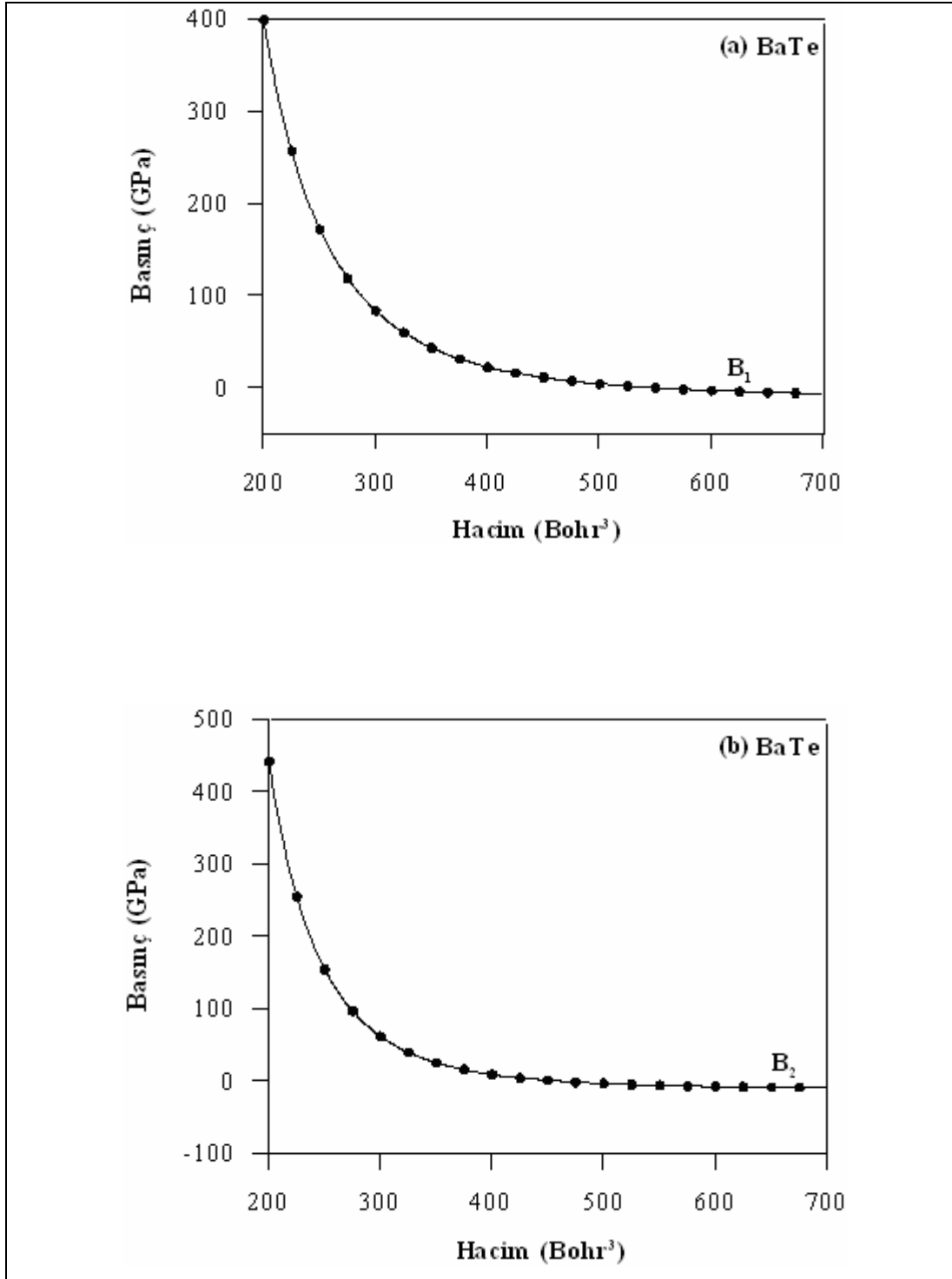
Baryum çalkojenler için 0K sabit sıcaklıkta uygulanan çeşitli basınç değerlerine karşı hacim değişimleri Şekil 6.3- Şekil 6.5’te verildi. Çeşitli basınç değerlerine karşı hacim değişimleri B₁ ve B₂ yapı için ayrı ayrı incelendi. Sabit sıcaklıkta basıncın artması ile hacimde azalma meydana gelmektedir.



Şekil 6.3. BaS için hacmin basınçla değişimi a) B_1 yapısı b) B_2 yapısı



Şekil 6.4. BaSe için hacmin basınçla değişimi a) B₁ yapısı b) B₂ yapısı



Şekil 6.5. BaTe için hacmin basınçla değişimi a) B₁ yapısı b) B₂ yapısı

6.2. Elastik Özellikler

6.2.1. Elastik sabitlerin hesaplanması

Uygulanan deformasyon dolayısıyla strain (zorlanma) kristalin toplam enerjisini aşağıdaki gibi değiştirir [31, 32].

$$\Delta E = E_{top} - E_0 = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=6}^6 C_{ij} e_i e_j$$

Burada V: birim hücrenin deformasyona uğramamış durumdaki hacmi. C: elastik sabiti matrisi. ΔE : $e=(e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$ strainden kaynaklanan enerji değişimidir. Kübik sistemler için üç bağımsız elastik sabiti C_{11} , C_{12} , C_{44} vardır ve bunların ilkel vektörleri şöyle tanımlanır. (a : örgü sabiti)

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

İlkel vektör $a_i(1, \dots, 3)$ straini altında yeni vektörlerle değiştirilmiştir (ε strain tensör).

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} * (I + \varepsilon) \quad \text{ve} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{pmatrix}$$

Kristale $e = (0, 0, 0, \delta, \delta, \delta)$ shear (kayma) straini uygulandığında C_{44} aşağıdaki gibi bulunur;

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} C_{44} \delta^2$$

Aynı şekilde shear (kayma) modülü;

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

ise birim hücrenin hacmini koruyan ortorombik $e = (\delta, \delta, (1 + \delta)^{-2} - 1, 0, 0, 0)$ strain tensörü kullanılarak;

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C'\delta^2$$

şeklinde enerji değişim ifadesi bulunabilir.

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

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2}B\delta^2 \quad \text{veya} \quad B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$$

eşitliklerinden elde edilir.

BaS, BaSe ve BaTe için hesaplanan elastik sabiti değerleri Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6'da verildi. Kübik kristallerde elastik sabitler için geleneksel mekanik denge koşulları; $C_{11}-C_{12}>0$, $C_{11}>0$, $C_{44}>0$, $C_{11}+2C_{12}>0$ olarak bilinir. Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6'daki elastik sabitler bu denge koşullarına uymaktadır. Ayrıca diğer kübik denge koşulu; $C_{12}<B<C_{11}$ koşuluna da uymaktadır. Bu bileşiklerin her iki fazı içinde literatürde deneysel değerlere rastlanmamıştır.

Çizelge 6.3. B₁ yapıda elastik sabitleri hesaplamak için kullanılan strain matrisleri

C ₁₁ -C ₁₂			C ₄₄		
$\delta=0,01$			$\delta=0,01$		
0	0,505	0,490148024	0,005	0,5025	0,5025
0,505	0	0,490148024	0,5025	0,005	0,5025
0,505	0,505	0	0,5025	0,5025	0,005
$\delta=0,02$			$\delta=0,02$		
0	0,510	0,48058439	0,01	0,505	0,505
0,510	0	0,48058439	0,505	0,01	0,505
0,510	0,510	0	0,505	0,505	0,01
$\delta=0,03$			$\delta=0,03$		
0	0,515	0,471297954	0,015	0,5075	0,5075
0,515	0	0,471297954	0,5075	0,015	0,5075
0,515	0,515	0	0,5075	0,5075	0,015
$\delta=0,04$			$\delta=0,04$		
0	0,520	0,462278106	0,020	0,510	0,510
0,520	0	0,462278106	0,510	0,020	0,510
0,520	0,520	0	0,510	0,510	0,020
$\delta=0,05$			$\delta=0,05$		
0	0,525	0,453514739	0,025	0,5125	0,5125
0,525	0	0,453514739	0,5125	0,025	0,5125
0,525	0,525	0	0,5125	0,5125	0,025
$\delta=0,06$			$\delta=0,06$		
0	0,530	0,444998220	0,030	0,5150	0,5150
0,530	0	0,444998220	0,5150	0,030	0,5150
0,530	0,530	0	0,5150	0,5150	0,030
$\delta=0,07$			$\delta=0,07$		
0	0,535	0,436719364	0,035	0,5175	0,5175
0,535	0	0,436719364	0,5175	0,035	0,5175
0,535	0,535	0	0,5175	0,5175	0,035
$\delta=0,08$			$\delta=0,08$		
0	0,540	0,428669400	0,040	0,5200	0,5200
0,540	0	0,428669400	0,5200	0,040	0,5200
0,540	0,540	0	0,5200	0,5200	0,040
$\delta=0,09$			$\delta=0,09$		
0	0,545	0,420840000	0,045	0,5225	0,5225
0,545	0	0,420840000	0,5225	0,045	0,5225
0,545	0,545	0	0,5225	0,5225	0,045
$\delta=0,1$			$\delta=0,1$		
0	0,550	0,413000000	0,050	0,5250	0,5250
0,550	0	0,413000000	0,5250	0,050	0,5250
0,550	0,550	0	0,5250	0,5250	0,050

Çizelge 6.4. B₂ yapıda elastik sabitleri hesaplamak için kullanılan strain matrisleri

C ₁₁ -C ₁₂			C ₄₄		
$\delta=0,01$			$\delta=0,01$		
1,01	0,00	0,00	1,000	0,005	0,005
0,00	1,01	0,00	0,005	1,000	0,005
0,00	0,00	0,980296	0,005	0,005	1,000
$\delta=0,02$			$\delta=0,02$		
1,02	0,00	0,00	1,00	0,01	0,01
0,00	1,02	0,00	0,01	1,00	0,01
0,00	0,00	0,961169	0,01	0,01	1,00
$\delta=0,03$			$\delta=0,03$		
1,03	0,00	0,00	1,000	0,015	0,015
0,00	1,03	0,00	0,015	1,000	0,015
0,00	0,00	0,942596	0,015	0,015	1,000
$\delta=0,04$			$\delta=0,04$		
1,04	0,00	0,00	1,00	0,02	0,02
0,00	1,04	0,00	0,02	1,00	0,02
0,00	0,00	0,924556	0,02	0,02	1,00
$\delta=0,05$			$\delta=0,05$		
1,05	0,00	0,00	1,000	0,025	0,025
0,00	1,05	0,00	0,025	1,000	0,025
0,00	0,00	0,907029	0,025	0,025	1,000
$\delta=0,06$			$\delta=0,06$		
1,06	0,00	0,00	1,00	0,03	0,03
0,00	1,06	0,00	0,03	1,00	0,03
0,00	0,00	0,889996	0,03	0,03	1,00
$\delta=0,07$			$\delta=0,07$		
1,07	0,00	0,00	1,000	0,035	0,035
0,00	1,07	0,00	0,035	1,000	0,035
0,00	0,00	0,873439	0,035	0,035	1,000
$\delta=0,08$			$\delta=0,08$		
1,08	0,00	0,00	1,00	0,04	0,04
0,00	1,08	0,00	0,04	1,00	0,04
0,00	0,00	0,857339	0,04	0,04	1,00
$\delta=0,09$			$\delta=0,09$		
1,09	0,00	0,00	1,000	0,045	0,045
0,00	1,09	0,00	0,045	1,000	0,045
0,00	0,00	0,841679	0,045	0,045	1,000
$\delta=0,1$			$\delta=0,1$		
1,1	0,00	0,00	1,00	0,05	0,05
0,00	1,1	0,00	0,05	1,00	0,05
0,00	0,00	0,826446	0,05	0,05	1,00

Çizelge 6.5. B₁ yapıdaki BaS, BaSe ve BaTe için T =0 K ve P= 0'daki elastik sabitler [4, 10]

Madde	Referans	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
BaS	Bu çalışma	125,50	15,83	25,30
	Teori ^a	86,80	16,90	31,60
	Teori ^b	179,14	58,16	53,99
	Deney	-	-	-
BaSe	Bu çalışma	126,31	10,31	25,47
	Teori ^b	139,08	45,03	42,62
	Deney	-	-	-
BaTe	Bu çalışma	106,74	5,07	23,21
	Teori ^b	105,43	35,89	34,29
	Deney	-	-	-

Çizelge 6.6. B₂ yapıdaki BaS, BaSe ve BaTe için T =0 K ve P= 0'daki elastik sabitler [4]

Madde	Referans	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
BaS	Bu çalışma	137,28	17,26	20,32
	Teori ^a	111,80	9,74	51,15
	Deney	---	---	---
BaSe	Bu çalışma	124,44	55,01	21,57
	Deney	---	---	---
BaTe	Bu çalışma	89,35	27,99	9,62
	Deney	---	---	---

6.2.2. Elastik sabitlerin ve bulk modülünün basınçla değişimi

Madde içindeki esnek dalgaların yayılmasında basınç etkisinin araştırılması, atomlararası kuvvetlerin, mekanik kararlılığın, faz geçiş mekanizması ve malzeme mukavemeti gibi birçok özelliğin anlaşılmasında önemli olmaktadır. Buna karşın, katıların yüksek basınç altında elastik davranışlarına dair deneysel veriler, özellikle klasik deneylerle oldukça sınırlı ve yetersiz kalmıştır. Ultrasonik ölçümler genellikle birkaç GPa'a kadar yapılabilmektedir. Son yıllarda Diamond anvil-cell ve Brillouin spektroskopisi deneyleri ile çok daha yüksek (25GPa ve daha yüksek) basınç altında esneklik özellikleri incelenebilmektedir. Özellikle deneysel değerlerin bulunmadığı veya karşılaştırılması gerektiği durumlarda, güvenilir yöntemlerle elde edilen teorik sonuçlar son derece önemli olmaktadır.

Biz de aşağıda görüleceği üzere, pek çok elastik özelliğin yüksek basınç altındaki davranışlarını inceledik. Sisteme etki eden basınç, sistemin hacmine etki edeceğine göre, elastik sabitlerin artması beklenmektedir. Burada baryum çalkojenler için 0K sabit sıcaklıkta uygulanan çeşitli basınç değerlerine karşı C_{ij} elastik sabit değerleri hesaplandı. Hesaplanan değerler Çizelge 6.7 - Çizelge 6.12'te, grafikleri ise Şekil 6.6- Şekil 6.8'de verildi.

Çizelge 6.7. BaS B₁ yapı için farklı basınç değerleri için elastik sabiti ve Bulk modülü değerleri

P (GPa)	B (GPa)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
0	52,39	125,50	15,83	25,30
1	57,25	134,32	18,56	26,40
2	62,22	144,44	21,11	27,50
3	67,20	152,53	24,53	27,40
4	72,10	160,31	27,98	28,10
5	77,03	168,36	31,36	29,50
6	82,70	176,26	35,92	30,40

Çizelge 6.8. BaS B₂ yapı için farklı basınç değerleri için elastik sabiti ve Bulk modülü değerleri

P (GPa)	B (GPa)	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
7	103,45	208,1	51,1	26,9
8	108,14	215,3	54,6	27,8
9	112,67	223,1	57,5	28,8
10	118,15	230,8	61,8	29,2
11	124	240,6	65,7	30,3

Çizelge 6.9. BaSe B₁ yapı için farklı basınç değerleri için elastik sabiti ve Bulk modülü değerleri

P (GPa)	B (GPa)	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
0	48,98	126,31	10,31	25,40
1	54,04	136,71	12,71	27,00
2	59,12	146,01	15,68	28,50
3	64,83	155,50	19,50	30,00
4	69,03	162,81	22,14	31,30
5	73,67	170,34	25,34	32,60
6	77,16	176,49	27,49	33,90

Çizelge 6.10. BaSe B₂ yapı için farklı basınç değerleri için elastik sabiti ve Bulk modülü değerleri

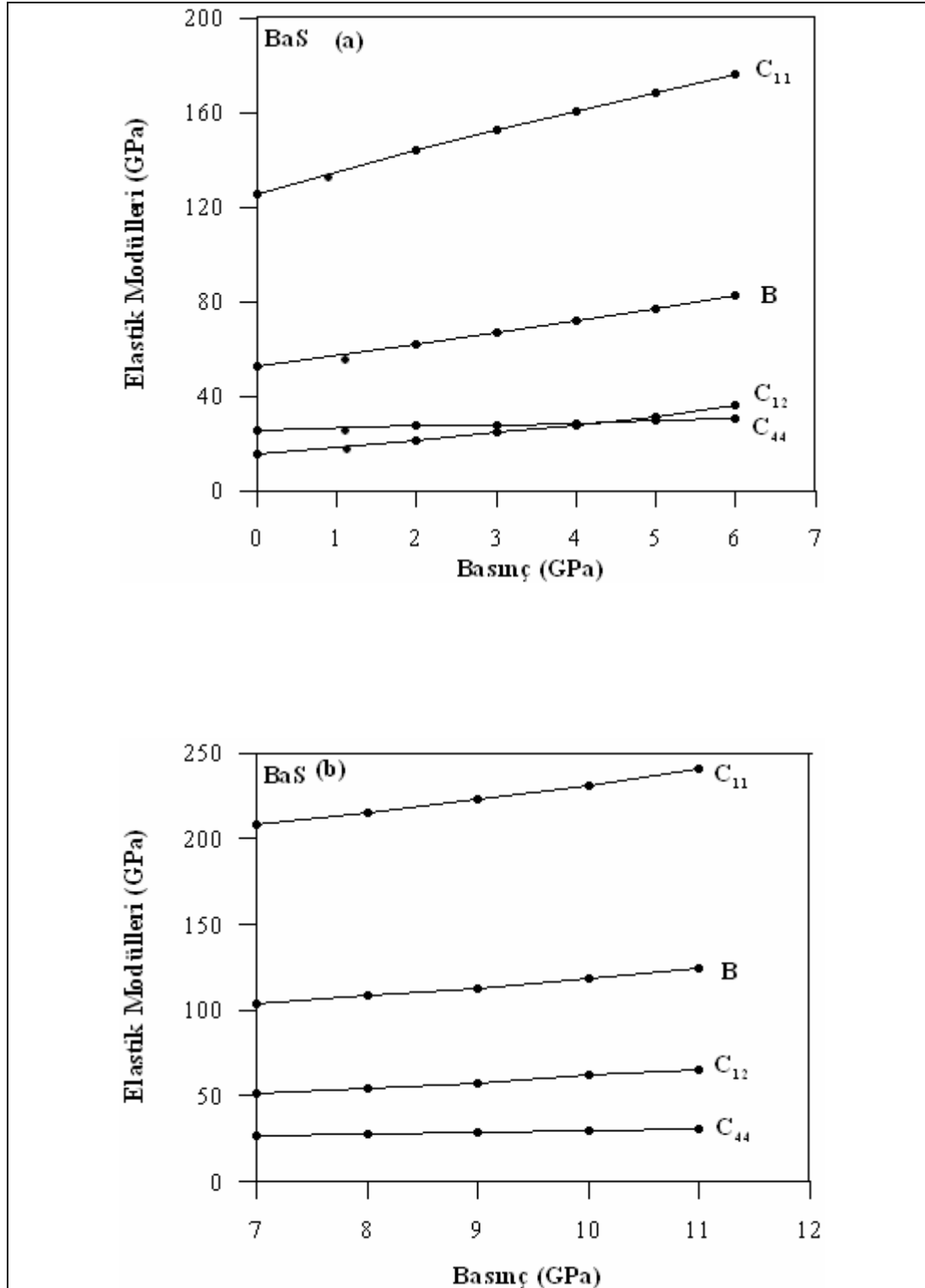
P (GPa)	B (GPa)	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
6	82,89	157,00	46,00	20,80
8	93,37	179,00	50,80	22,20
10	103,13	194,00	57,70	23,20
12	113,77	211,00	64,60	25,30
14	124,98	231,00	72,10	26,80

Çizelge 6.11. BaTe B₁ yapı için farklı basınç değerleri için elastik sabiti ve Bulk modülü değerleri

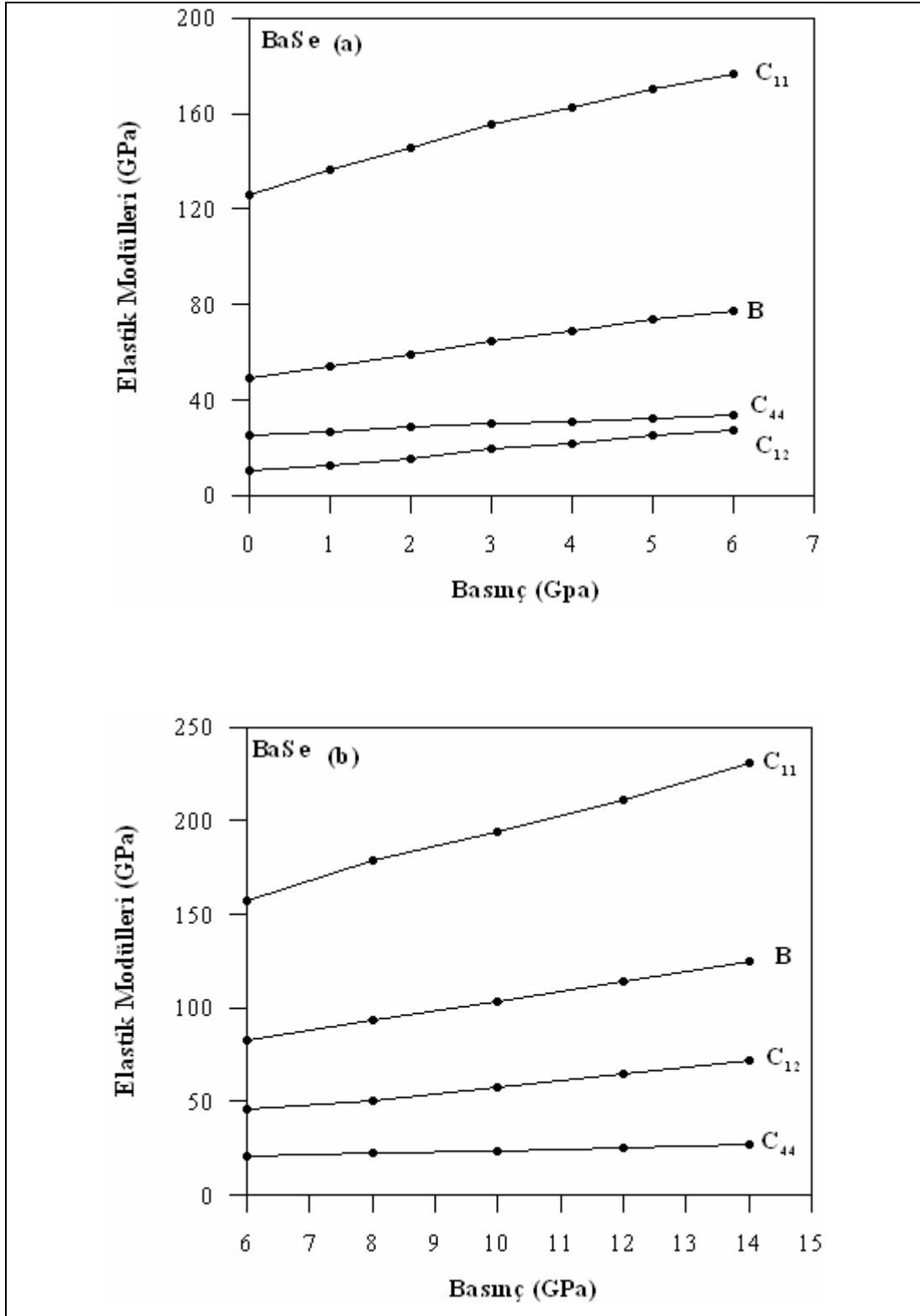
P (GPa)	B (GPa)	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
0	38,96	106,74	5,07	23,20
1	44,32	118,54	7,21	25,70
2	49,06	127,50	9,84	27,20
3	55,05	137,49	13,83	29,40
4	59,06	145,22	15,95	31,10
5	63,32	152,21	18,88	33,10

Çizelge 6.12. BaTe B₂ yapı için farklı basınç değerleri için elastik sabiti ve Bulk modülü değerleri

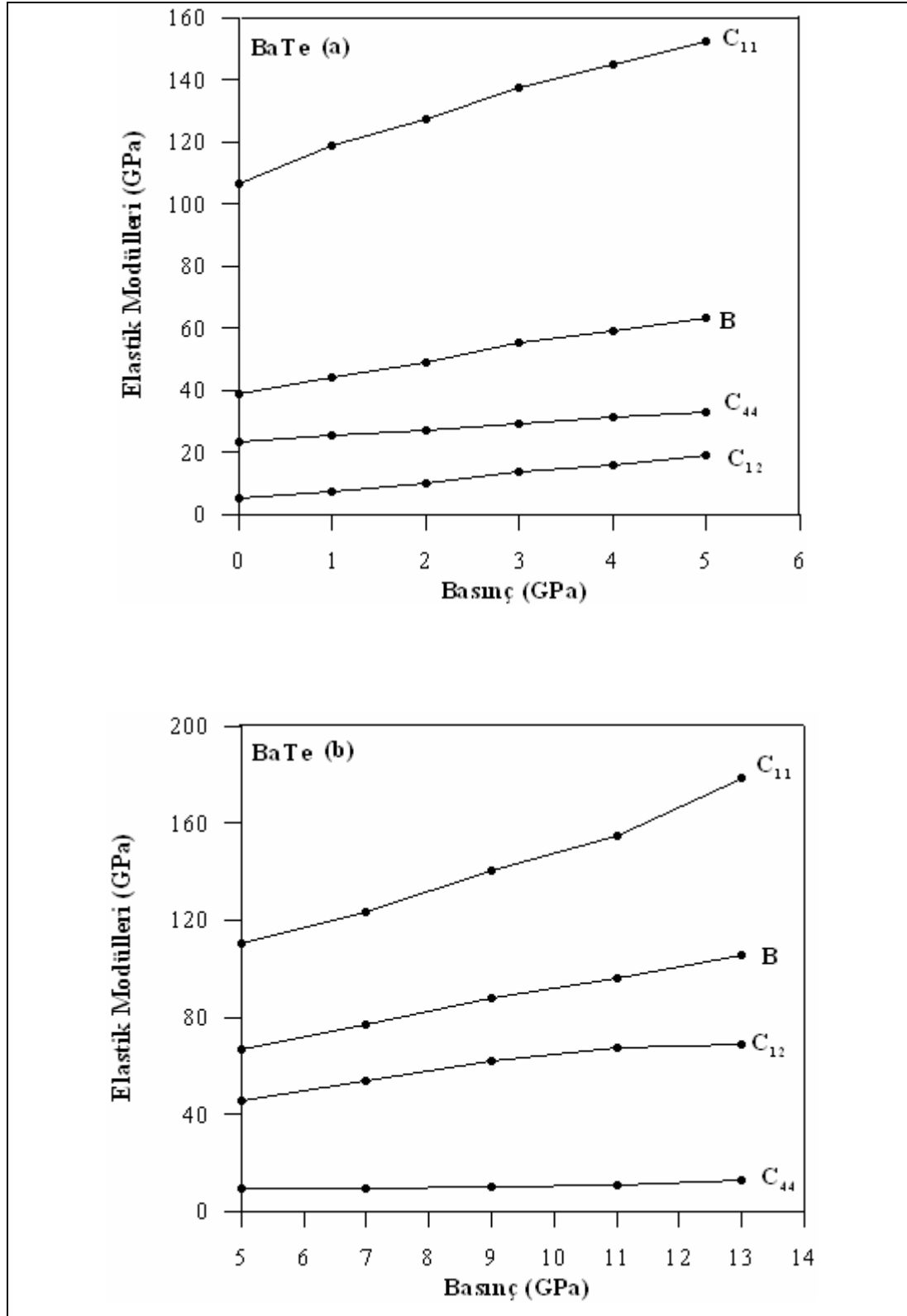
P (GPa)	B (GPa)	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
5	67,04	110,00	45,50	9,40
7	77,07	123,00	53,90	9,09
9	87,99	141,00	61,70	10,10
11	96,39	155,00	67,30	10,60
13	105,52	179,00	68,80	12,50



Şekil 6.6. BaS için elastik modüllerinin basınçla değişimi a) B_1 yapısı b) B_2 yapısı



Şekil 6.7. BaSe için elastik modüllerinin basınçla değişimi a) B_1 yapısı b) B_2 yapısı



Şekil 6.8. BaTe için elastik modüllerinin basınçla değişimi a) B_1 yapısı b) B_2 yapısı

Her üç bileşimin iki yapısı içinde çizilen elastik modüllerinin basınçla değişimlerinin literatürdeki diğer bileşiklerle uyumlu olduğu görüldü. Beklenildiği gibi, şekillerde C_{11} , C_{12} ve bulk modülünün basınçla değişimlerinin C_{44} 'e göre daha fazla olduğu görülmektedir. Çünkü, C_{11} boyuna oluşan bir esnekliği temsil eder ve boyuna bir zorlanma (strain), şekli değiştirmeksizin hacimde bir değişmeye sebep olur. Hacim değişimi de basınç ve sıcaklıkla doğrudan ilişkilidir. Dolayısı ile C_{11} 'in basınçla değişimi daha fazla olur. Öte yandan kaymaları ifade eden C_{12} ve C_{44} sabitleri “şekil esnekliği” ile ilgilidir. Enine bir zorlanma veya kayma, hacimde bir değişme yaratmaksızın bir deformasyona sebep olur. Dolayısı ile C_{12} ve C_{44} , C_{11} 'e göre sıcaklık veya basınca daha az duyarlıdır.

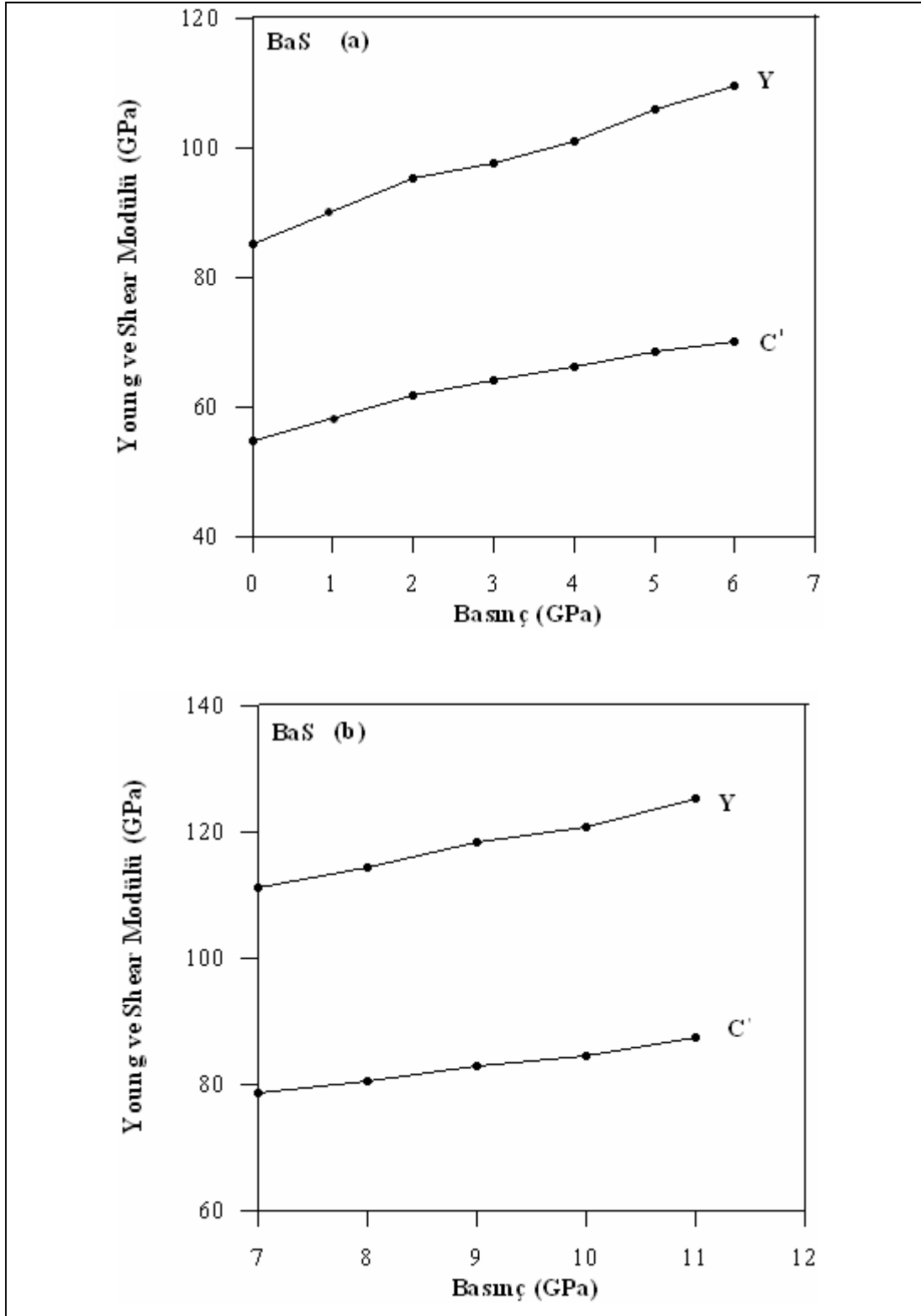
6.2.3. Young modülü, Zener anisotropy faktörü ve Poisson oranının hesaplanması

Bilindiği üzere Kayma (shear) (C') ve Young modülü (Y), polikristalik malzemelerde makroskopik olarak ölçülebilen niceliklerdir. Kayma modülü, malzemenin belirli düzlemler boyunca kaymasına karşı gösterdiği tepkinin bir ölçüsüdür. Young modülü (Y), malzemeye bir gerilme kuvveti (tensile force) uygulanması halinde oluşan *zor/zorlanma* (stres/strain) oranı olarak tanımlanır. Uygulamalar için ilginç elastik özellikler olan Zener anisotropy faktörü A , Poisson oranı ν ve Young's Modülü Y Eş. 3.29- Eş.3.31'den hesaplanabilir.

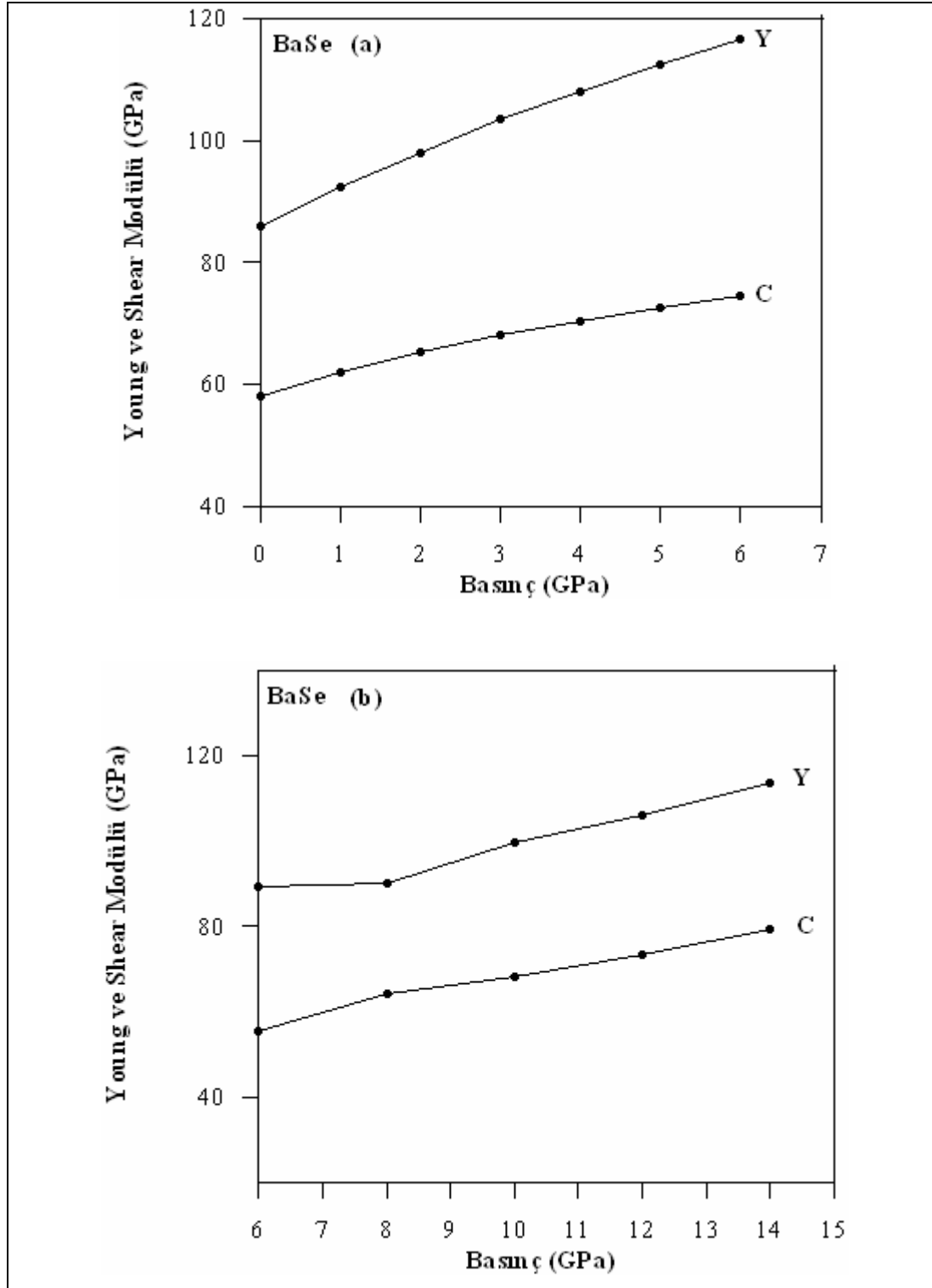
Poisson oranı, Shear modülü ve Young's modülü Çizelge 6.13'te gösterildi. Ayrıca bileşiklerin Shear modülü (C') ve Young's modülünün (Y) basınçla değişimi Şekil 6.9- Şekil 6.11'de verildi.

Çizelge 6.13. Hesaplanan Zener anisotropy faktörü (A), Poisson oranı (ν), Shear modülü (C') ve Young's modülü (Y)

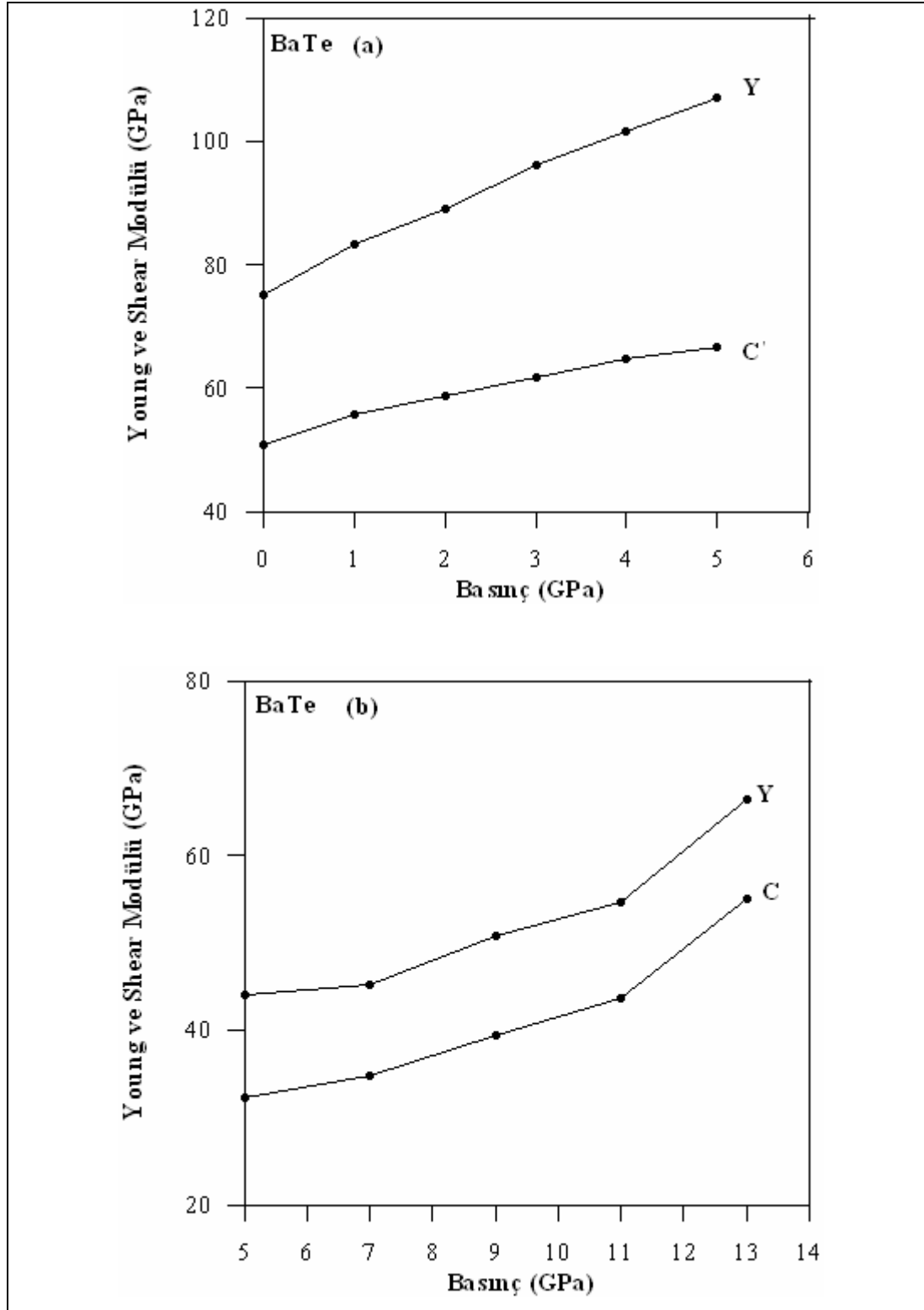
Madde	Yapı	A	ν	Y (GPa)	C' (GPa)
BaS	B ₁	0,46	0,23	85,23	54,84
	B ₂	0,34	0,27	80,74	60,01
BaSe	B ₁	0,44	0,21	85,98	58,00
	B ₂	0,62	0,31	68,41	34,72
BaTe	B ₁	0,46	0,18	75,03	50,84
	B ₂	0,33	0,35	43,12	30,68



Şekil 6.9. BaS için Young ve Shear Modülünün basınçla değişimi a) B_1 yapısı
b) B_2 yapısı



Şekil 6.10. BaSe için Young ve Shear Modülünün basınçla değişimi a) B_1 yapısı
b) B_2 yapısı



Şekil 6.11. BaTe için Young ve Shear Modülünün basınçla değişimi a) B_1 yapısı
b) B_2 yapısı

Young Modülünün basınçla değişiminin gözle görülür bir artış gösterdiği, Shear Modülünün ise basınçla daha az değişim gösterdiği gözlemlendi. Bu durum diğer bileşikler için literatürde bulunan sonuçlarla karşılaştırıldı ve sonuçların bizimkilerle uyumlu olduğu görüldü.

6.3. Termodinamik Özellikler

6.3.1. Debye ve Ergime sıcaklıkları ve dalga hızlarının hesaplanması

Bu çalışmada θ_D değerleri elastik sabitleri ve Eş.3.32 kullanılarak hesaplandı.

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

Ayrıca enine, boyuna ve ortalama dalga hızlarının basınca bağıllığı da incelendi. Basınç arttıkça değerlerin arttığı gözlemlendi. Hesaplamaların sonucu Şekil 6.12- Şekil 6.14’de verildi. Deneysel bağıntı [15], $T_m=607+9,3B\pm555$ kullanılarak ergime sıcaklığı hesap edildi. BaS için ergime sıcaklığı $1094,23 \pm 555$ K bulundu. BaSe için $1062,51 \pm 555$ K, BaTe için $969,33 \pm 555$ K bulundu. Sonuçlar Çizelge 6.15’te verildi.

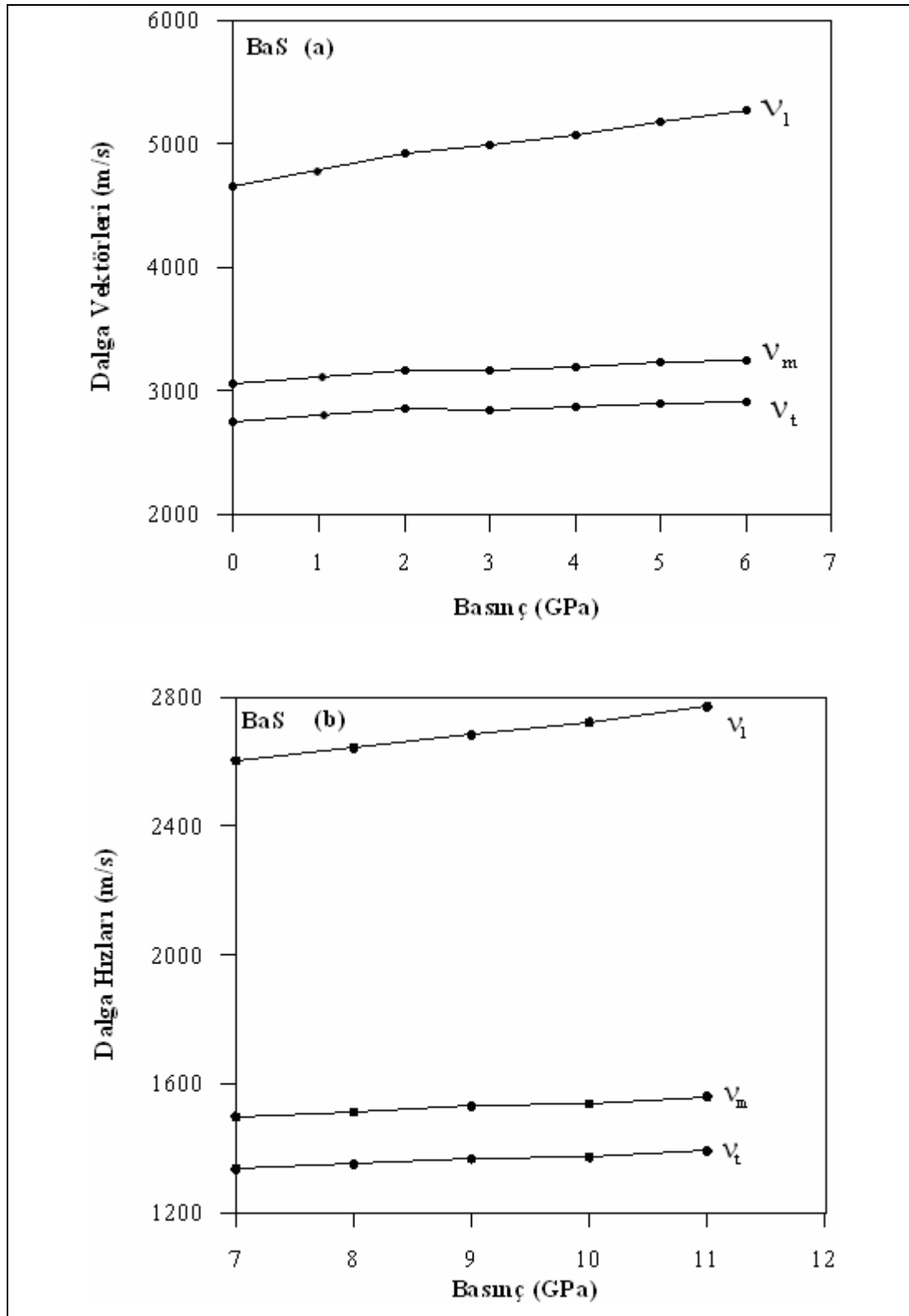
Debye sıcaklığının basınçla değişimi ilk kez bu çalışmada incelendi. Üç bileşiğin her iki fazı için debye sıcaklığının basınçla arttığı gözlemlendi. Sonuçlar Çizelge 6.16- Çizelge 6.21’de verildi.

Çizelge 6.14. BaS, BaSe ve BaTe için hesaplanan dalga hızları

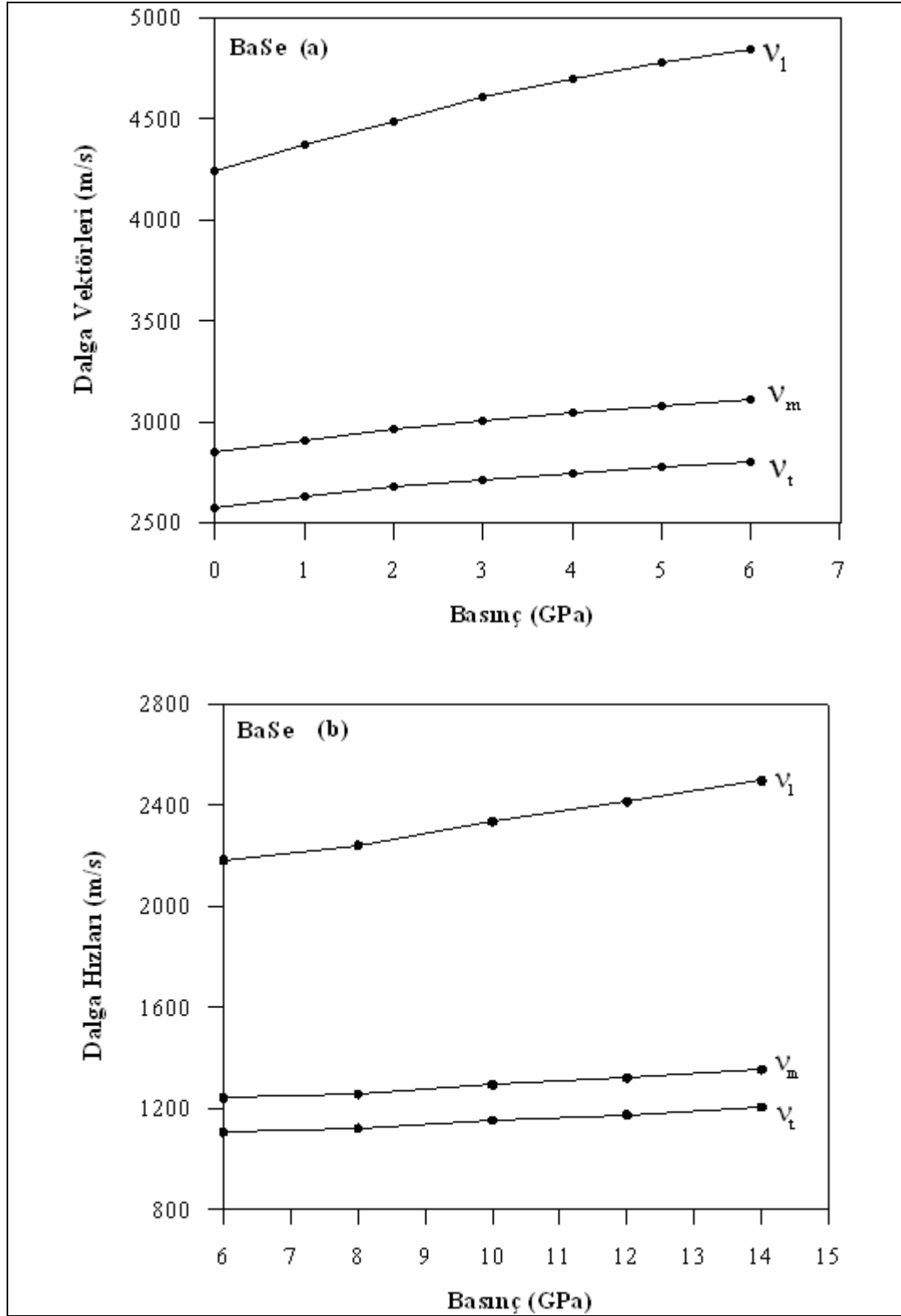
Madde	Yapı	v_l (m/s)	v_t (m/s)	v_m (m/s)	ρ (kg/m ³)
BaS	B ₁	4650,77	2757,80	3054,24	4,56
	B ₂	2167,21	1225,40	1362,85	21,25
BaSe	B ₁	4242,01	2577,29	2847,54	5,36
	B ₂	1931,84	1014,92	1135,00	25,36
BaTe	B ₁	3875,61	2425,70	2671,74	5,43
	B ₂	1636,20	777,60	874,75	25,89

Çizelge 6.15. BaS, BaSe ve BaTe için Debye (θ_D) ve Ergime (T_m) sıcaklıkları

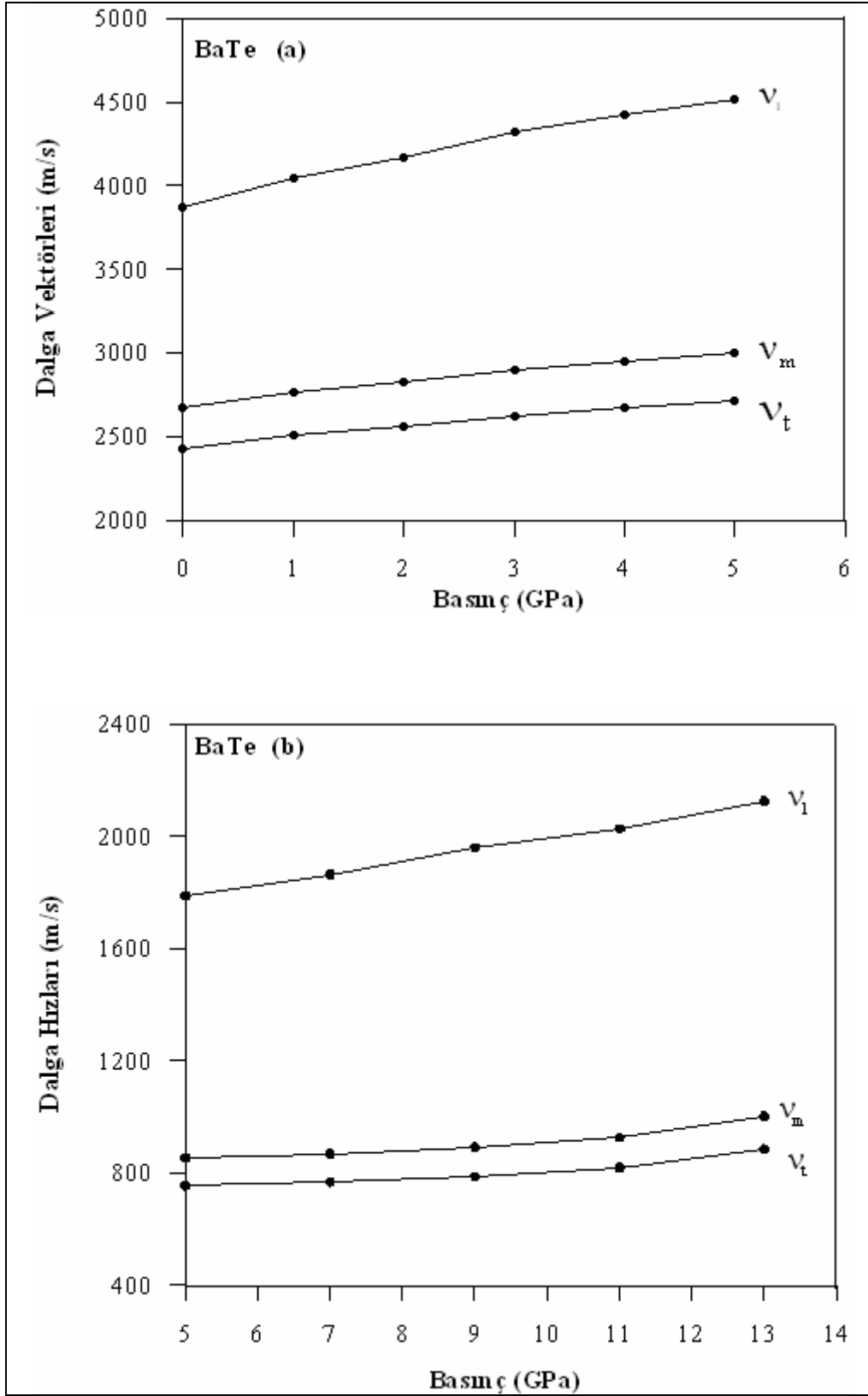
Madde	Yapı	θ_D (K)	T_m (K)
BaS	B ₁	289,96	1094,23 $\pm$ 555
	B ₂	216,12	1139,61 $\pm$ 555
BaSe	B ₁	262,99	1062,51 $\pm$ 555
	B ₂	175,98	1163,33 $\pm$ 555
BaTe	B ₁	268,85	969,33 $\pm$ 555
	B ₂	127,63	1057,49 $\pm$ 555



Şekil 6.12. BaS için boyuna (v_l), enine (v_t) ve ortalama dalga hızı (v_m) değerlerinin basınçla değişimi a) B_1 yapısı b) B_2 yapısı



Şekil 6.13. BaSe için boyuna (v_l), enine (v_t) ve ortalama dalga hızı (v_m) değerlerinin basınçla değişimi a) B₁ yapısı b) B₂ yapısı



Şekil 6.14. BaTe için boyuna (v_l), enine (v_t) ve ortalama dalga hızı (v_m) değerlerinin basınçla değişimi a) B_1 yapısı b) B_2 yapısı

Çizelge 6.16. BaS (B_1) için Debye (θ_D), Ergime (T_m) sıcaklıklarının ve yoğunluğun basınçla değişimi

P (GPa)	θ_D (K)	T_m (K)	ρ (kg/m ³)
0	289,96	1094,23 ± 555	4,56
2	303,75	1185,63 ± 555	4,68
3	305,37	1232,04 ± 555	4,77
4	309,13	1277,48 ± 555	4,86
5	314,99	1323,46 ± 555	4,95
6	318,83	1376,14 ± 555	5,03

Çizelge 6.17. BaSe (B_1) için Debye (θ_D), Ergime (T_m) sıcaklıklarının ve yoğunluğun basınçla değişimi

P (GPa)	θ_D (K)	T_m (K)	ρ (kg/m ³)
0	262,99	1062,51 ± 555	5,36
1	270,71	1109,57 ± 555	5,48
2	277,30	1156,82 ± 555	5,58
3	283,37	1209,92 ± 555	5,69
4	288,41	1248,98 ± 555	5,77
5	293,13	1292,13 ± 555	5,86
6	297,58	1324,59 ± 555	5,94

Çizelge 6.18. BaTe (B_1) için Debye (θ_D), Ergime (T_m) sıcaklıklarının ve yoğunluğun basınçla değişimi

P (GPa)	θ_D (K)	T_m (K)	ρ (kg/m ³)
0	268,85	963,73 ± 555	5,43
1	281,22	1019,22 ± 555	5,58
2	288,62	1063,23 ± 555	5,69
3	297,81	1118,97 ± 555	5,79
4	304,89	1156,25 ± 555	5,88
5	311,75	1195,91 ± 555	5,98

Çizelge 6.19. BaS (B₂) için Debye (θ_D), Ergime (T_m) sıcaklıklarının ve yoğunluğun basınçla değişimi

P (GPa)	θ_D (K)	T_m (K)	ρ (kg/m ³)
7	245,56	1569,08 ± 555	23,52
8	248,83	1612,70 ± 555	23,72
9	252,65	1654,87 ± 555	23,91
10	254,58	1705,79 ± 555	24,11
11	258,88	1760,21 ± 555	24,32

Çizelge 6.20. BaSe (B₂) için Debye (θ_D), Ergime (T_m) sıcaklıklarının ve yoğunluğun basınçla değişimi

P (GPa)	θ_D (K)	T_m (K)	ρ (kg/m ³)
6	197,80	1377,97 ± 555	26,84
8	198,42	1475,34 ± 555	27,53
10	207,35	1565,14 ± 555	28,00
12	212,82	1665,05 ± 555	28,52
14	219,66	1769,28 ± 555	29,07

Çizelge 6.21. BaTe (B₂) için Debye (θ_D), Ergime (T_m) sıcaklıklarının ve yoğunluğun basınçla değişimi

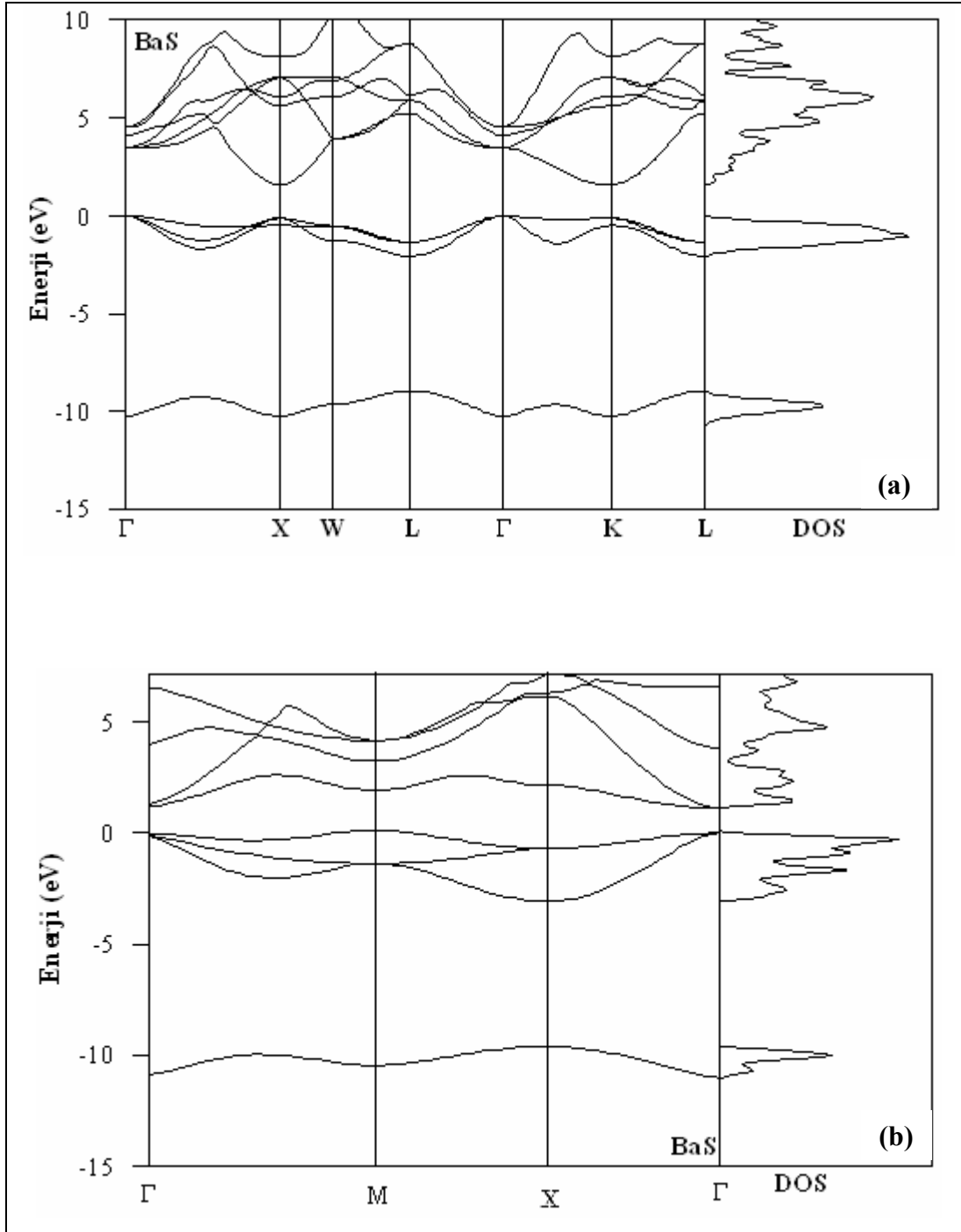
P (GPa)	θ_D (K)	T_m (K)	ρ (kg/m ³)
5	127,73	1230,48 ± 555	27,56
7	128,48	1323,71 ± 555	28,38
9	135,43	1425,34 ± 555	29,19
11	140,08	1503,38 ± 555	29,77
13	154,13	1588,31 ± 555	30,36

6.4. Elektronik Özellikler

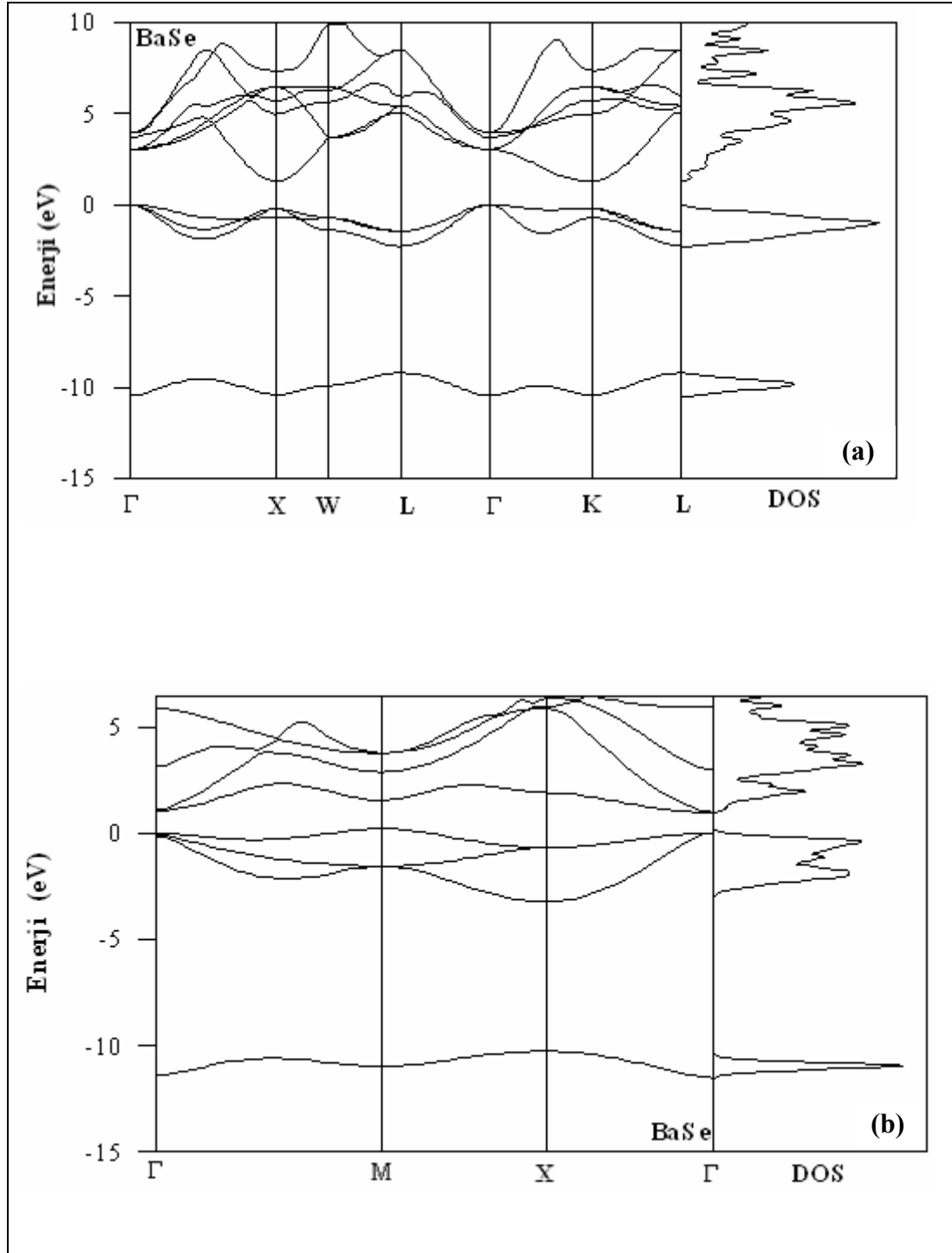
6.4.1. Band yapılarının hesaplanması

Burada incelediğimiz Baryum çalkojenlerin band yapıları, deneysel değerleri kullanılarak değil, elde ettiğimiz teorik denge örgü sabitleri kullanılarak hesaplanmıştır. Kristallerin hesaplanan band yapısı Şekil 6.16- Şekil 6.18’de verildi. En düşük enerjili band s bandıdır. BaS BaSe BaTe B₁ ve B₂ yapı için hesaplanan elektron indirect-band aralığı değerleri ve diğer teorik çalışmalar Çizelge 6.22 ve Çizelge 6.23’de verildi.

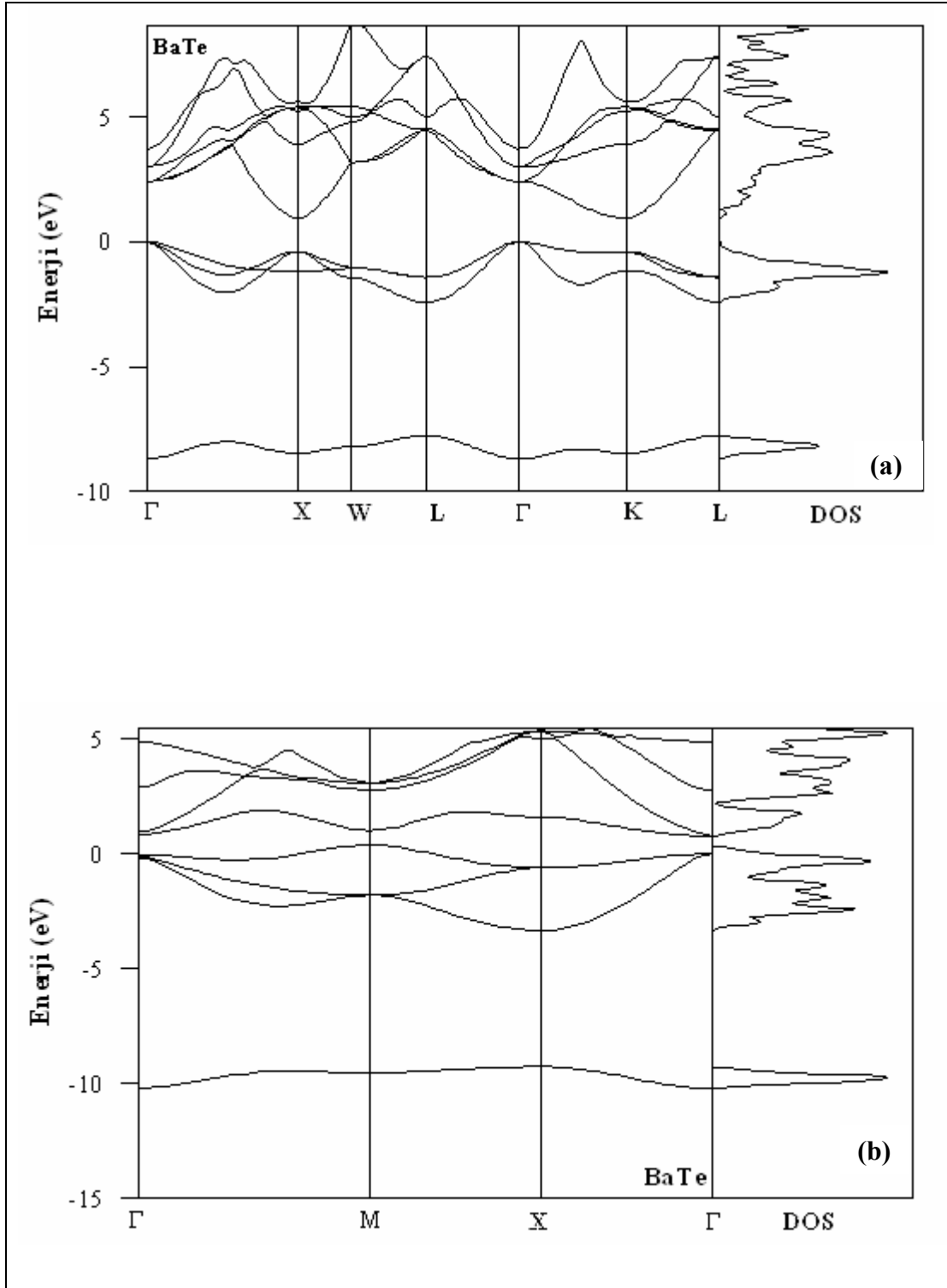
Sonuçlar, literatürdeki diğer teoriksel çalışmalarla bire bir uyum içindedir. [4, 5, 7, 9, 16]. Bu çalışmalarda ve bizim sonuçlarımızda; B₁ yapıdaki üç bileşiğinde valans band maksimumu Γ , İletkenlik band minimumu X noktasında (Ba’un 5s ve 4d bandları), B₂ yapıdaki üç bileşiğin ise valans band maksimumu M, iletkenlik band minimumu Γ noktasında bulunmaktadır. Bu sonuçlar üç bileşiğin her iki fazının indirek band aralığına sahip olduğunu göstermektedir. Şekillerden görülebileceği üzere valans bandları iki bölgede yığılmış gibidir. Üst kısımdaki valans bandları anyonun (Ba) p orbitallerinden, alttaki valans bandı ise çalkojen atomlarının s orbitallerinden kaynaklanır. İncelenen bileşiklerin durumlar- yoğunluğu eğrileri de, ilgili şeklin sağında ayrıca verilmiştir. Görüldüğü üzere her üç bileşiğin durum-yoğunluğu eğrileri hemen hemen aynıdır; fakat yapılara ve çalkojen atomlarının türüne göre piklerin büyüklükleri farklıdır Bileşiklerin her iki yapılarında simetri noktaları Çizelge 6.24 ve Çizelge 6.25’de verildi.



Şekil 6.15. BaS için hesaplanan band yapıları ve durum yoğunlukları a) B₁ yapısı
b) B₂ yapısı



Şekil 6.16. BaSe için hesaplanan band yapıları ve durum yoğunlukları a) B₁ yapısı
b) B₂ yapısı



Şekil 6.17. BaTe için hesaplanan band yapıları ve durum yoğunlukları a) B₁ yapısı
b) B₂ yapısı

Çizelge 6.22. BaS BaSe BaTe B₁ yapı için hesaplanan elektron indirect-band gap değerleri ve diğer teorik çalışmalar [5, 8, 9, 13, 14]

Madde	Referans	İndirect ($\Gamma \rightarrow X$) (eV)
BaS	Bu çalışma	1,70
	Teori ^a	1,83
	Teori ^a	2,17
	Teori ^b	1,65
	Teori ^c	2,30
	Teori ^e	2,10
	Teori ^e	1,60
	Deney ^e	3,90
BaSe	Bu çalışma	1,28
	Teori ^a	1,63
	Teori ^a	2,02
	Teori ^c	2,01
	Teori ^d	1,80
	Teori ^e	1,80
	Teori ^e	1,30
	Deney ^e	3,60
BaTe	Bu çalışma	0,95
	Teori ^a	1,28
	Teori ^a	1,65
	Teori ^c	1,58
	Teori ^d	1,50
	Teori ^e	1,40
	Teori ^e	0,90
	Deney ^e	3,40

Çizelge 6.23. BaS BaSe BaTe B₂ yapı için hesaplanan elektron indirect-band gap değerleri ve diğer teorik çalışmalar [7, 14]

Madde	Referans	İndirect ($M \rightarrow \Gamma$) (eV)
BaS	Bu çalışma	1,06
	Teori ^a	1,46
	Teori ^b	1,00
	Deney	---
BaSe	Bu çalışma	0,83
	Teori ^b	0,80
	Deneysel	---
BaTe	Bu çalışma	0,46
	Teori ^b	0,20
	Deney	---

Çizelge 6.24. BaS, BaSe ve BaTe B₁ yapı için bazı simetri noktalarında hesaplanan enerji değerleri (eV)

Madde	Γ_{1v}	Γ_{15v}	Γ_{1c}	Γ_{15c}	L_{1v}	L_{2v}	L_{3v}	L_{1c}	L_{3c}	X_{1v}	X_{3v}	X_{5v}	X_{1c}	X_{3c}
BaS	-10,24	0,00	3,49	4,11	-8,94	-2,05	-1,33	5,26	5,94	-10,24	-0,11	1,62	5,65	6,12
BaSe	-10,46	0,00	3,03	3,66	-9,22	-2,27	-1,45	5,00	5,46	-10,42	-0,73	-0,23	1,28	5,00
BaTe	-8,69	0,00	2,44	3,04	-7,78	-2,41	-1,41	4,52	5,05	-8,48	-1,15	-0,39	0,97	4

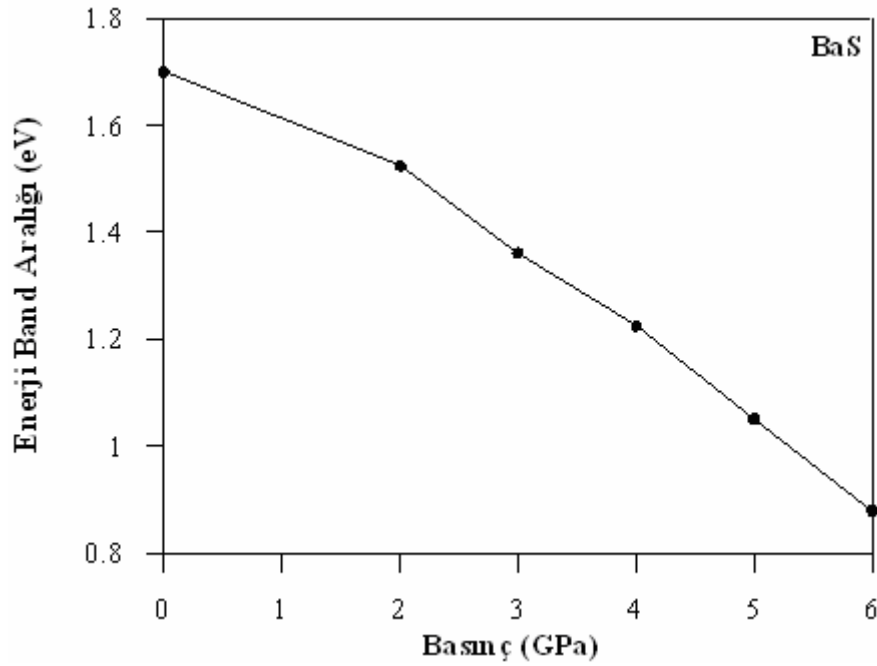
Çizelge 6.25. BaS, BaSe ve BaTe B₂ yapı için bazı simetri noktalarında hesaplanan enerji değerleri (eV)

Madde	Γ_1	Γ_{12}	$\Gamma_{25'}$	Γ_{12}	M_4	M_3	$M_{5'}$	M_1	$X_{2'}$	X_5	X_3
BaS	-11,00	0,00	1,12	3,87	-8,94	-2,05	-1,33	5,26	-9,61	-3,08	-0,70
BaSe	-11,52	0,00	0,98	3,02	-9,22	-2,27	-1,45	5,00	-10,27	-3,22	-0,67
BaTe	-10,22	0,00	0,78	2,78	-7,78	-2,41	-1,41	4,52	-9,27	-3,34	-0,60

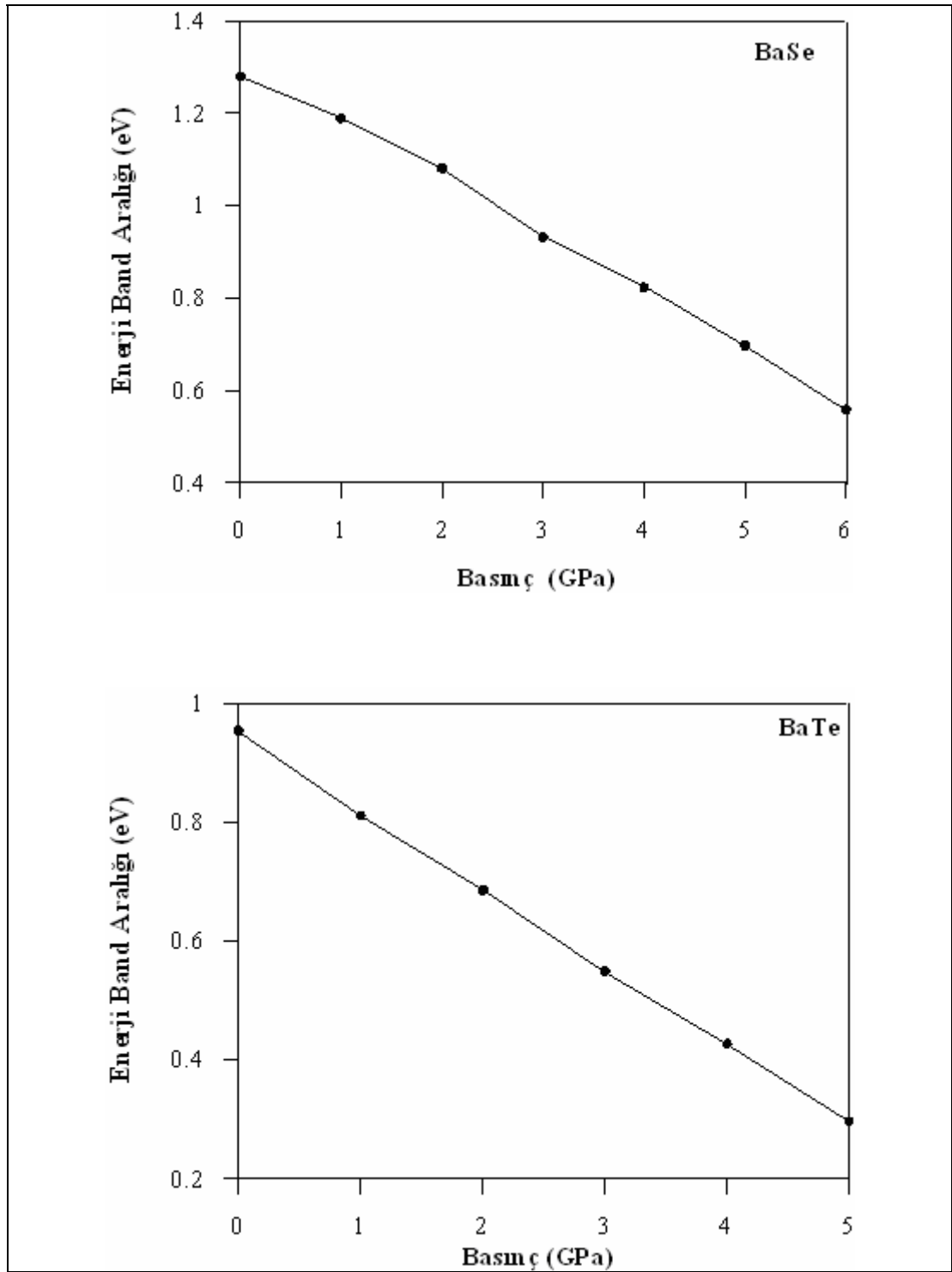
6.4.2. Enerji band aralığının basınçla değişimi

Burada Baryum çalkojenlerin B_1 yapılarında elektronik indirect-band gap aralığının basınçla değişimi incelendi. Grafikler Şekil 6.18’de verildi. Basınç arttıkça aralığın azaldığı gözlemlendi. Bu sonuç, ele alınan bileşiklerin indirect band aralığına sahip olduğunu destekler.

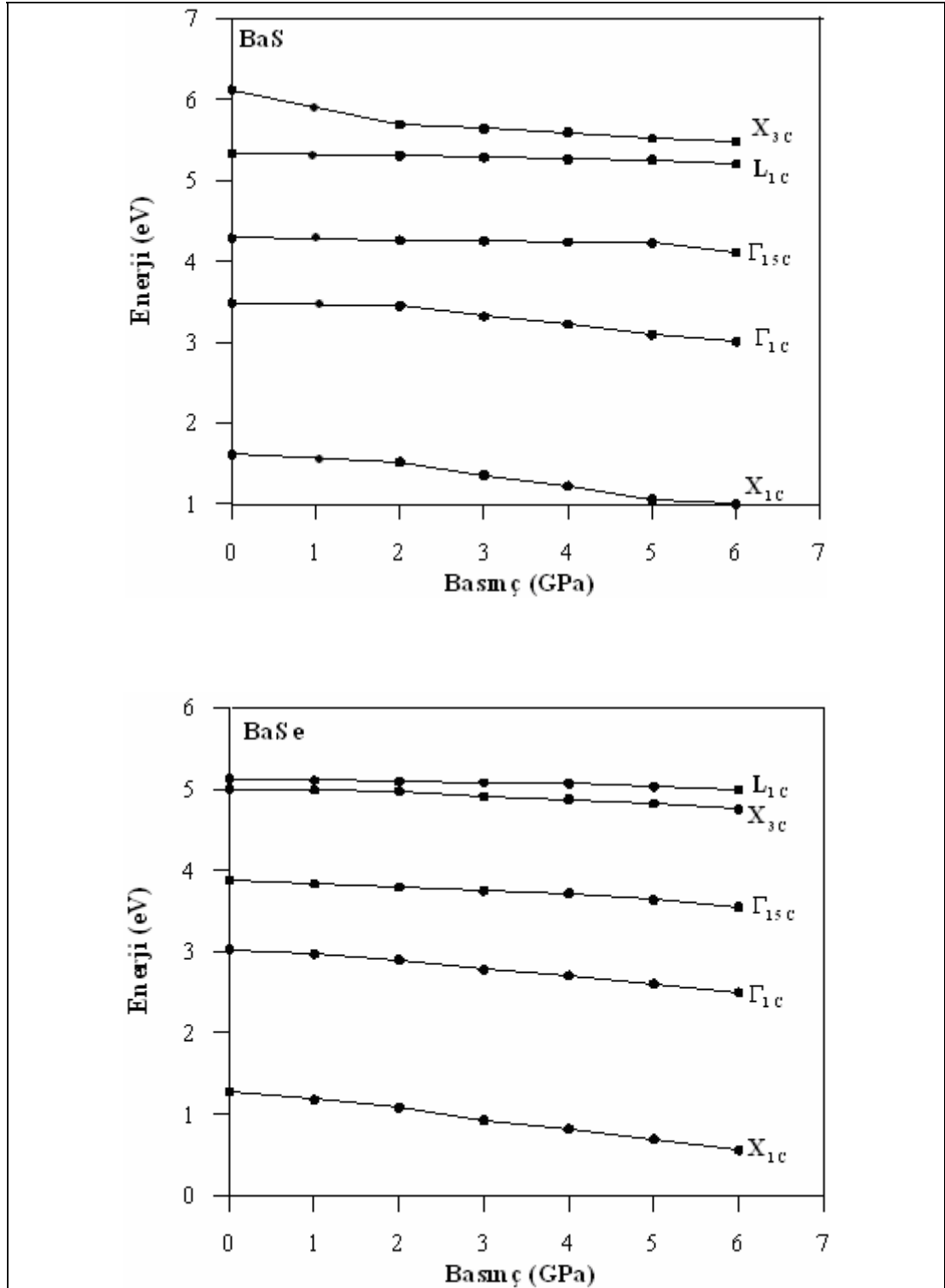
BaS, BaSe ve BaTe için enerji aralıklarının basınçla değişimi ilk kez bu çalışmada incelendi. Sonuçlar beklenildiği gibi çıktı. Bu bileşikler indirek band aralığına sahip olmasından dolayı enerji aralıklarının basınçla azaldığı gözlemlendi. Sonuçlar Şekil 6.19’da verildi.



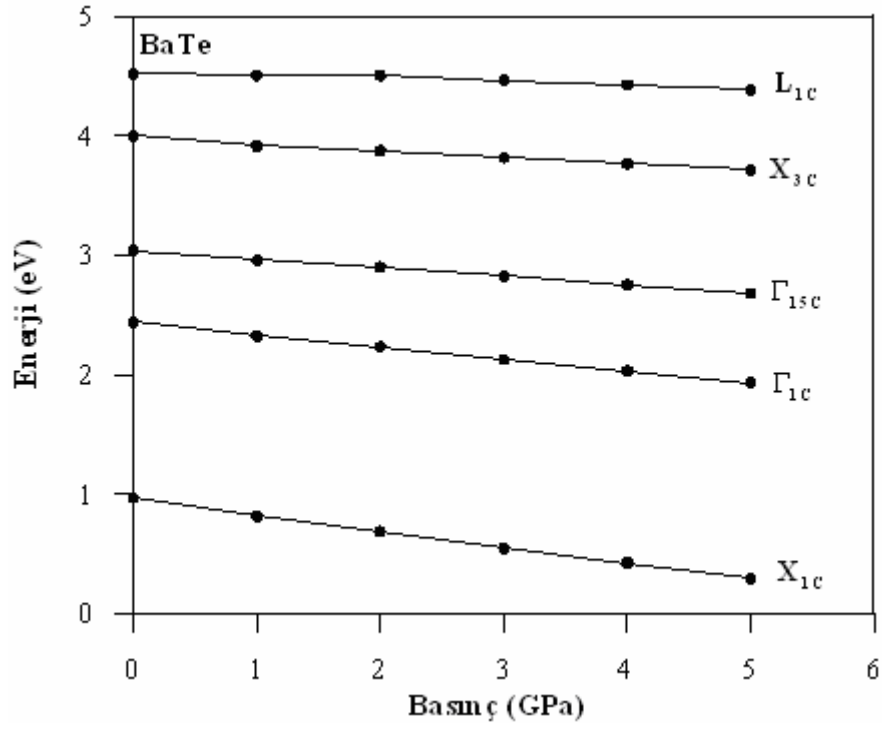
Şekil 6.18. BaS, BaSe ve BaTe için yasak enerji aralığının (E_g) basınçla değişimi



Şekil 6.18. (Devam) BaS, BaSe ve BaTe için yasak enerji aralığının (E_g) basınçla değişimi



Şekil 6.19. NaCl yapıdaki BaS, BaSe ve BaTe için enerji aralıklarının basınçla değişimi



Şekil 6.19. (Devam) NaCl yapıdaki BaS, BaSe ve BaTe için enerji aralıklarının basınçla değişimi

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Son yıllarda katıların pek çok fiziksel özelliği, yoğunluk fonksiyoneline dayalı ab initio metodlarla çalışılmaktadır. Elde edilen sonuçlar, hem deneysel sonuçların desteklenmesi, hem de deneyleri yapılamayan veya henüz yapılmamış olan fiziksel özelliklerin daha iyi anlaşılmasında kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın ilk beş bölümünde DFT ve band yapılarının hesaplama yöntemleri hakkında teorik bilgiler verildi. İlk olarak Murnaghan hal-denklemini kullanarak örgü sabitinin farklı değerleri için toplam enerji hesaplanarak denge örgü parametresi, Bulk modülü ve Bulk modülünün basınç türevi hesaplandı. Bütün diğer hesaplamalarda bu değerler kullanıldı. Daha sonraki bölümlerde baryum çalkojenlerin yapısal, elastik, elektronik ve termodinamik özellikleri incelenmiştir.

Genel hatları yukarıda verilen çalışmanın genel sonuçları aşağıda sıralanmıştır:

1. Öncelikle baryum çalkojenlerin örgü sabitleri, Bulk modülleri ve bulk modülünün türevleri, kohesif enerjileri hesaplandı. Elde edilen sonuçların deneysel değerler ve başka teorik değerlerle uyum içinde olduğu görüldü. Baryum çalkojenlerin B_1 fazından B_2 fazına olan geçiş basıncı, enerji-hacim değişimi eğrilerinin ortak teğeti çizilerek ve Gibbs enerjilerinin ($T = 0$ K alındığından dolayı) ile entalpilerinin) basınçla olan değişim grafiklerinden yararlanılarak hesaplandı. Elde edilen sonuçların literatür değerleri ile uyumlu olduğu görüldü. Bu uyum, DFT abinitio teorisinin başarısını bu çalışmada da ortaya koymuştur.

2. Elastik sabiti hesaplarımız, uygulanan deformasyon ve strain (zorlanma) matrislerinin, kristalin birim hücresinin “hacmini koruyan” (volume-conserving) bir yöntemle dayalıdır. Uygulanan deformasyon %1- 2 civarındadır. Bu yolla baryum çalkojenler için hesaplanan elastik sabitleri, literatür (teorik) değerleri ile hemen hemen uyumludur ve teorik kararlılık kriterlerini sağlamaktadır. Ayrıca beklendiği gibi, elastik sabitleri basınçla hemen hemen lineer olarak artmaktadır.

3. Baryum çalkojenlerin band yapıları çizildi, band aralıkları hesaplandı, band aralıklarının basınçla olan değişimleri grafik olarak elde edildi, basınç arttıkça, band aralıklarının basınçla azaldıkları görüldü. Sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında iyi bir uyum olduğu görüldü.
4. Baryum çalkojenler için, Debye sıcaklığı (θ_D) ve Ergime sıcaklığı hesaplamaları ilk kez bu çalışmada yapıldı.
5. Hacim, dalga hızları, Debye sıcaklığı, elastik modülleri gibi niceliklerin basınçla değişimleri incelendi.
6. Bu bileşiklerin fiziksel özelliklerinin tümü ile ve kesin olarak ortaya çıkarılması için, daha çok sayıda deneysel ve teorik çalışma yapılması gerektiğini düşünüyoruz.

KAYNAKLAR

1. Weir, S.T., Vohra, Y.K., Ruoff, A.L., "Pressure-induced metallization of BaSe", *Phys. Rev. B*, 35 (2): 874-876, (1987)
2. Weir, S.T., Vohra, Y.K., Ruoff, A.L., "High-pressure phase transitions and equation of state of BaS and BaO", *Phys. Rev. B*, 33 (6): 4221-4226, (1986).
3. Grzybowski, T.A., Ruoff, A.L., "Band-overlap metallization of BaTe", *Phys. Rev. Lett.*, 53 (5): 489-492, (1984).
4. Khenata, R., Sahnoun, M., Baltache, H., Rerat, M., Rached, D., Driz, M., Bouhafs, B., "Structural, electronic, elastic and high-pressure properties of some alkaline-earth chalcogenides: An ab initio study", *Physica B*, 371: 12-19 (2006).
5. Lin, G.Q., Gong, H., Wu, P., "Electronic properties of barium chalcogenides from first-principles calculation: Tailoring wide-band-gap II-VI semiconductors", *Phys. Rev. B*, 71 (085203): 1-5, (2005).
6. Kang, I.Y., Kim, Y.S., Chung, Y.C., Kim, H., Kim, D.S., Kim, J.J., "The evaluation of ultrasoft pseudopotential in predicting material properties of ionic systems by an ab-initio pseudopotential method", *Journal of Ceramic Processing Research*, 3 (3): 171-173, (2002).
7. Cervantes, P., Williams, Q., Cote, M., Rohlfing, M., Cohen, M.L., Louie, S.G., "Band structure of CsCl-structured BaS and CaSe at high pressure: Implications for metallization pressures of the alkaline earth chalcogenides", *Phys. Rev. B*, 58 (15): 9793-9800, (1998).
8. Jha, P.K., Sakalle, U.K., Sanyal, S.P., "High pressure structural phase transition in alkaline earth chalcogenides", *Journal Phys. Chem Solid*, 59 (9): 1633-1637, (1998).
9. Kalpana, G., Palanivel, B., Rajagopalan, M., "Electronic structure and structural phase stability in BaS, BaSe, and BaTe", *Phys. Rev. B*, 50 (17): 12318-12325, (1994).
10. Straub, G.K., Harrison, W.A., "Self-consistent tight-binding theory of elasticity in ionic solids", *Phys. Rev. B*, 39 (14): 10325-10330, (1989).
11. Wei, S.H., Krakauer, H., "Local-density-functional calculation of the pressure-induced metallization of BaSe and BaTe", *Phys. Rev. Lett.*, 55 (11): 1200-1203, (1985).
12. Carlsson, A.E., Wilkins, J.W., "Band-overlap metallization of BaS, BaSe, and BaTe", *Phys. Rev. B*, 29 (10): 5836-5839, (1984).

13. Grzybowski, T.A., Ruoff, A.L., “High-pressure phase transition in BaSe”, *Phys. Rew. B*, 27 (10): 6502-6503, (1983).
14. Yamaoka, S., Shimomura, O., Nakazawa, H., Fufunaga, O., “Pressure-Induced phase transformation in BaS”, *Solid State Commun.*, 33: 87-89, (1979).
15. Ehrenfest, P., “Bemurkung über die angenaherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik”, *Z.Phys.*, 45: 455 (1927).
16. Majewski, J.A., Vogl, P., “Simple model for structural properties and crystal stability of sp bonded solid”, *Phys. Rew. B*, 35 (18): 9666-9682, (1987).
17. Martin, R. M., “Electronic Structure”, *Cambridge Uviversty Press*, Cambridge, 73-81 (2004).
18. Dikici, M., “Kristal yapılar”, Katıhal Fiziğine Giriş, *Ondokuz Mayıs Üniv.*, Samsun, 10-12, (1993).
19. Gezci, S., “Kristal Yapı”, Katıhal Fiziği, *İTÜ*, İstanbul, 20-26, (1991).
20. Kittel, C., “Introduction to Solid State Physics”, *John Wiley and Sons*, New York, 60-64, (1996).
21. Ashcroft, N.W., and Mermin, N.D., Solid State Physics, *W.B. Saunders Company*, Philadelphia, 20-22, (1976).
22. Porter, D., A., Easterling, K., E., “Phase Transformations in Metals and Alloys” *Chapman & Hall*, U.K., 140-142, (1992).
23. Haasen, P., “Physical Metallurgy”, *Cambridge University Pres*, U.K., 78, (1992)
24. Grimvall, G., Thermophysical Properties of Materials, *North-Holland*, Amesterdam, 28, (1986).
25. Hohenberg, P., Kohn W., “Self Consistent Equation Including Ewchange and Correlation Effects”, *Phys. Rew.*, 136: B864 (1964).
26. Kurth, S., Marques, M.A.L., Gross, E.K.U., Freie, “Density Functional Theori”, *İnt. Cond. Mat. Phys.*, 5-7, (2005).
27. Kohn, W., Sham, L.J., “Self-consistent equations including Exchange and correlation effects”, *Phys. Rew.*, 140: 1133 (1965).
28. Marder, M.P., “Condensed Matter Physics”, *John Wiley&Sons*, NewYork, 229 (2000).

29. Ashcroft, N.W., "Electron-ion pseudopotentials in metals", *Physics Letters*, 23: 48-50 (1966).
30. Young, D.A., "Phase Diagrams of Elements", *University of California Press*, England, 96-100, (1991).
31. Mehl, M.,J., "Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds", *Phys. Rev.B*, 47: 2493 (1993).
32. Wang, S. Q., Ye, H. Q., "First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compound ", *Phys. Stat. Solid (b)*, 240: 45-54, (2003).
33. Ashkenazi, J., Dacorogna, M., Peter, M., Talmor Y., and Walker, E., *Phys. Rev. B* 18: 4120, (1978)
34. MacDonald, W., Dworzecka, M., Ehrlich, R., "Solid State Physics Simulations The Consortium for Upper-Level Physics Software", *John Wiley&Sons*, NewYork, 67, (1996).
35. Chrisman, J.R., Fundamentals of Solid State Physics, *John Wiley & Sons*, New York, 217-218, (1988).
36. Johnston, I., Keeler, G., Rollins, R., Spicklemire S., "Solid State Physics Simulations, The Consortium for Upper-Level Physics Software", *John Wiley*, New York, 45-59, (1996).
37. Schreiber, E., Anderson, O.L., Soga, N., Elastic Constants and their Measurements, *McGraw-Hill*, New York, 32-36, (1973).
38. Page, Y. And Saxe, P., "Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from *ab initio* calculations of stress" *Phys.Rev.B*, 65: 104104 (2002).
39. Hamann, D.R., Schlüter, M. and Chiang, C., "Norm-conserving pseudopotentials", *Phys. Rev. Lett.*, 43: 1494-1428 (1979).
40. Ackland, G.J., Warrent M.C., Clarck S.J., " Practical methods in ab initio lattice dynamics", *J. Phys. Condens. Matter*, 9: 7861- 7862 (1997).
41. Wu,Z., Chen, X.,Struzhkin,V. And Cohen, R., "Trends in elasticity and electronic structure of transition-metal nitrides and carbides from first principles", *Phys. Rev. B*, 71: 214103 (2005)
42. Murnaghan, F.D., "Electronic Structure", *Am. J. Math.*, 49:235 (1937).

43. Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J.D., Garcia, A., Junquera, J., Ordejon P. and Portal D.S., “The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation”, **J. Phys. Condens. Matter**, 14: 2745- 2779 (2002).
44. Deligoz, E., Colakoglu, K., Ciftci, Y., “Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe”, **Physica B**, 373: 124-130, (2006).
45. Bayrakçı, M., “Kalsiyum Çalkojenlerin Yapısal, Termodinamik, Elastik ve Elektronik Özelliklerinin Ab İnitio Yöntemle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, (2006).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : TUNÇEL, Ebru
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 09.09.1983 Ankara
 Medeni hali : Bekar
 e-mail : ebru_tuncel@mynet.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2007
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2004
Lise	Polatlı Lisesi	2000

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Structural , Elastic And Electronic Properties of BaS: A First Principles Study
BaS konulu poster sunumu, Ankara Üniversitesi Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı (2005).
2. The Ab Initio Study On The BaSe Compound poster sunumu, 6. Balkan fiziği toplantısı (2006).
3. The Ab Initio Study On The BaTe Compound poster sunumu, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı (2006).