

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

Mesude BAYRAKÇI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2006

ANKARA

Mesude BAYRAKÇI tarafından hazırlanan KALSİYUM 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 Fizik Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Basri ÜNAL

Üye : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

Üye : Doç. Dr. Bülent KUTLU

Üye : Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAK

Üye : Doç. Dr. Şemsettin ALTINDAL

Tarih : 12/06/2006

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.

Mesude BAYRAKÇI

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

(Yüksek Lisans Tezi)

Mesude BAYRAKÇI

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2006**

ÖZET

Bu çalışmada kalsiyum çalkojenlerin bazı yapısal termodinamik, elastik ve elektronik özellikleri norm-conserving pseudo potensiyel ve yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan ab initio methodla hesaplanmıştır. Her bileşiğin, örgü parametreleri, Debye sıcaklığı, erime sıcaklığı, elastik sabitleri, band yapıları hesaplanmış ve fonon dispersiyon eğrileri çizilerek mevcut deneysel sonuçlarla kıyaslanmıştır. Ayrıca elastik sabitlerin ve band aralığının basınç ile değişimi incelenmiştir. Kullandığımız metodun kalsiyum çalkojenlerin bu özelliklerini oldukça doğru bir şekilde tahmin ettiği görülmüştür.

Bilim Kodu : 202.1.073
Anahtar Kelimeler : Ab initio yöntem, Kalsiyum çalkojenleri, norm-conserving pseudopotensiyel, yoğunluk fonksiyoneli teorisi
Sayfa Adedi : 84
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

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

Mesude BAYRAKÇI

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
June 2006**

ABSTRACT

In this work, some the structural, thermodynamics, elastic and electronic properties of calcium 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 are calculated, and phonon dispersion curves are plotted. The obtained results are compared with the available experimental data. The pressure-dependence of elastic constants and the pressure-dependence of band gaps are also presented. The used method presents, quite well, these properties of calcium chalcogenides.

Science Code : 202.1.073

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

Page Number: 84

Adviser : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında bana yol gösteren ve hiçbir konuda yardımını esirgemeyen, saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarım sırasında sorunlarıma çözüm bulan Engin DELİGÖZ ve Ebru TUNCEL'e 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 dostum Şükriye AYSEL'e ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
1.GİRİŞ.....	1
2. TEMEL TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1.Kristalografik Özet.....	3
2.1.1.Ötelenme (Translations) örgüsü.....	3
2.1.2. Bir hücredeki atomların temeli(basis).....	8
2.2. Ters Örgü ve Brilloulin Bölgesi.....	9
2.2.1. İndirgenemeyen(Irreducible) BZ.....	12
2.3. Elastik Sabitler.....	13
2.4. Fonon Dispersiyonu.....	15
3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ.....	19
3.1. Hohenberg ve Kohn Teoremleri.....	21
3.2. Kohn-Sham Eşitlikleri.....	25
3.3. Spin-polarize Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	29
3.4. Değiş tokuş-Korelasyon(Exchange-Correlation) Fonksiyoneli.....	30
4.BAND YAPISI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	32
4.1. Pseudopotansiyeller ve Ortogonalize Düzlem Dalgalar (OPW)	32

Sayfa

4.2. Atomik Orbitalerin Lineer Bileşimi (LCAO)	39
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	44
5.1. Yapısal Özellikler.....	44
5.1.1. Örgü sabiti, bulk modülü ve bulk modülü türevinin hesaplanması.....	44
5.1.2. Faz geçişi basıncının hesaplanması.....	48
5.2. Termodinamik Özellikler.....	52
5.2.1. Hacmin basınçla değişimi(Hal Denklemi).....	52
5.2.2. Ergime sıcaklıkları ve dalga vektörlerinin hesaplanması.....	54
5.3. Elastik Özellikler.....	59
5.3.1. Elastik sabitlerin hesaplanması.....	59
5.3.2. Elastik sabitlerin ve bulk modülünün basınçla değişimi.....	63
5.3.3. Young modülü, zener anisotropy faktörü ve poisson oranının hesaplanması.....	66
5.4. Fonon Dispersiyon Eğrileri	68
5.5. Band Yapıları.....	71
5.5.1. Band yapılarının hesaplanması	71
5.5.2. Enerji band gap aralığının basınçla değişimi.....	77
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	79
KAYNAKLAR.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	84

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. CaS, CaSe ve CaTe için hesaplanan örgü sabiti a_0 ($\text{\AA}$), Bulk modülü B(GPa) ve Bulk modülünün türevi (B') ilgili deneysel sonuçlar ve diğer teorik çalışmalar	47
Çizelge 5.2. CaS, CaSe ve CaTe için hesaplanan geçiş basınç değerleri ve deneysel sonuçlar ve diğer çalışmalar.....	51
Çizelge 5.3. CaS için boyuna (v_l) , enine (v_t) ve ortalama dalga hızı (v_m) değerlerinin basınçla değişimi.....	56
Çizelge 5.4. CaSe için boyuna (v_l) , enine (v_t) ve ortalama dalga hızı (v_m) değerlerinin basınçla değişimi.....	56
Çizelge 5.5. CaTe için boyuna (v_l) , enine (v_t) ve ortalama dalga hızı (v_m) değerlerinin basınçla değişimi.....	56
Çizelge 5.6. CaS, CaSe ve CaTe için Debye ve Ergime Sıcaklıkları.....	58
Çizelge 5.7. Elastik sabitleri hesaplamak için kullanılan strain matrisleri.....	62
Çizelge 5.8. B1 yapıdaki CaS, CaSe ve CaTe için elastik sabitler.....	63
Çizelge 5.9. CaS için 0; 10; 20; 30; 40; 50 GPa'da elastik sabiti ve Bulk modülü değerleri.....	64
Çizelge 5.10. CaSe için 0; 10; 15; 25; 30; 35 GPa'da elastik sabiti ve Bulk Modülü değerleri.....	64
Çizelge 5.11. CaTe için 0; 10; 20; 30 GPa'da elastik sabiti ve Bulk modülü değerleri.....	64
Çizelge 5.12. Hesaplanan Zener anisotropy faktörü(A). Poisson oranı (ν) ve Young's Modülü (Y).....	67
Çizelge 5.13. CaS, CaSe ve CaTe için fonon frekanslarının Γ , X ve L'de yüksek simetri noktaları.....	70
Çizelge 5.14. CaS, CaSe ve CaTe B1 yapı için hesaplanan elektron direct-band gap değerleri ve diğer teorik çalışmalar.....	74

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.15. CaS, CaSe ve CaTe B2 yapı için hesaplanan elektron band gap değerleri ve diğer teorik çalışmalar.....	75
Çizelge 5.16. CaS, CaSe ve CaTe B1 yapı için hesaplanan enerjilerin(eV) simetri noktaları.....	76

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İki boyutlu genel durumlar için gerçek ve ters örgüler.....	4
Şekil 2.2. Basit kübik ve hexagonal Bravais örgüleri.....	5
Şekil 2.3. Cisim merkezli kübik (bcc) örgü.....	6
Şekil 2.4. Yüzey merkezli kübik (fcc) örgü.....	7
Şekil 2.5. Hücre başına 2 atomu olan NaCl yapıda bir kristal.....	8
Şekil 2.6. Çeşitli örgülerin Brillouin bölgeleri.....	12
Şekil 4.1. Ascroft'un empty-core potansiyeli.....	35
Şekil 4.2. Gümüşün 5s ,5p ve 5d seviyelerine ait “gerçek(reel) ve pseudo dalga fonksiyonları.....	37
Şekil 4.3. Gümüşün 5s , 5p ve 4d seviyelerinin pseudopotansiyelleri.	39
Şekil 5.1. CaS, CaSe ve CaTe için B1 yapı ve B2 yapıda toplamenerji-hacimgrafikleri	45
Şekil 5.2. CaS, CaSe ve CaTe için entalpinin basınçla basınçla değişimi.....	49
Şekil 5.3. CaS için hacmin basınçla değişimi.....	52
Şekil 5.4. CaSe için hacmin basınçla değişimi.....	53
Şekil 5.5. CaTe için hacmin basınçla değişimi.....	54
Şekil 5.6. CaS, CaSe ve CaTe için boyuna (v_l), enine (v_t) ve ortalama dalga hızı (v_m) değerlerinin basınçla değişimi	57
Şekil 5.7. CaS, CaSe ve CaTe için elastik sabitlerin basınçla değişimi.....	65
Şekil 5.8. CaS, CaSe ve CaTe için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri.....	68
Şekil 5.9. CaS, CaSe ve CaTe için B1 yapıda hesaplanan band yapıları ve DOS eğrileri.....	71
Şekil 5.10. CaS, CaSe ve CaTe için B2 yapıda hesaplanan band yapıları ve DOS eğrileri.....	73

Şekil**Sayfa**

Şekil 5.11. CaS, CaSe ve CaTe için gap enerjisinin(E_g) basınçla değişimi.....	77
---	----

1. GİRİŞ

II-VI bileşikler büyük band aralığına sahip olmasından dolayı teknolojik önemi olan malzemelerdir. Mavi-yeşil lazer diyotların yapımında da kullanıldığından [1-2] bu bileşiklerin fiziksel özelliklerine olan ilgi arttırmıştır. Elektriksel ve optiksel cihazların değişik uygulamalarında band aralıkları faydalı bilgiler sağlar. Bu bileşiklerin elastik ve elektronik özelliklerinin tam ve karşılaştırmalı olarak incelenmesi bu yüzden son derece önemlidir. Çünkü atomlar arası kuvvetler, faz geçişi basıncı ve elektron-fonon etkileşimi gibi bazı malzeme özelliklerinde önemli rol oynarlar. Kalsiyum çalkojenler ($(CaX)X=S,Se,Te$) de bu bileşiklerdendir. CaS ; kalsiyum metalinin elementel sülfür ile reaksiyonu sonucunda elde edilir. Oda koşullarında beyaz veya çok açık sarı renkli kristaldirler. $CaSe$; kalsiyum metalinin selenit ile reaksiyonu sonucunda elde edilir. Oda koşullarında beyaz açık kahverengi renklidir. $CaTe$ ise kalsiyum metalinin tellürit ile reaksiyonu sonucu oluşur. Kristal yapıya sahiptir. Kalsiyum çalkojenler kapalı kabuklu iyonik sistemlerdendir ve normal şartlarda sodyum klorür(rock-salt/ B_1) yapıdadırlar ve hidrostatik basınç altında $CsCl$ (B_2) yapıya geçerler[3].

Kalsiyum çalkojenlerin yapısal ve band yapıları ile ilgili deneysel ve ab initio metod kullanılarak pek çok teorik çalışma yapılmıştır. Luo [4] çalışmasında yüksek-basınç enerji-dispersif X-ışını kırınımı ölçümleri yolu ile hal denklemlerini, yüksek basınç altında kristal yapısını deneysel olarak incelemiştir. Ancak elastik özelliklerinin deneysel olarak çalışılmaması dikkat çekicidir. Cortana ve Mosti [5] ab initio FP-LAPW metodunu kullanarak kohesif özellikleri (örgü parametreleri, bulk modülleri, kohesif enerjiler ve geçiş basıncı) hesaplamışlardır. Prafulla ve Sanyal [3] üçlü-etkileşim (three-body) potansiyel yaklaşımını kullanarak hal denklemlerini ve B_1 yapıdan B_2 yapıya geçiş basıncını hesaplamışlardır. Marinelli [6] deneysel örgü sabitini kullanarak ab initio yöntemle elastik ve elektronik özellikleri hesaplamıştır. Charifi [7] FP-LAPW metodunu kullanarak elastik ve elektronik davranışlarını incelemiştir. Literatürde, Bulk modülünün ve elastik sabitlerinin basınçla değişimi ve fonon frekansları hakkında bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu tezde benzer yapılardaki CaS, CaSe, CaTe bileşiklerinin yapısal, termodinamik ve elektronik özellikleri çalışıldı. Çalışmada ilk olarak ab initio kodu SIESTA(The Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atom)[8] metodu kullanılarak kalsiyum çalkojenlerin yapısal ve elastik sabitleri hesaplandı. Bileşiklerin fonon dispersiyon eğrileri ve band yapıları çizildi. Bulk modülleri, elastik sabitleri ve enerji band gap aralıklarının basınçla değişimi incelendi. Elde edilen sonuçlar önceki teorik hesaplamalarla ve mevcut deneysel bulgularla karşılaştırıldı. Kalsiyum çalkojenlerinin 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 olarak bilinmesinin son derece önemli olduğunu düşünüyoruz.

2. TEMEL TEORİK BİLGİLER

2.1. Kristalografik Özet

Kristal, atomlarının konumları (dolayısı ile bütün özellikleri) uzayda periyodik olarak tekrarlanan maddenin düzenli bir yapısıdır. Bir kristal, ilkel birim hücreindeki çekirdeklerin konumları ve türleri vasıtası ile tamamen belirlenebilir ve birim hücrenin tekrarlanmaları (veya ötelenmeleri) belirli kurallara dayanır.

İkel 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. 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.

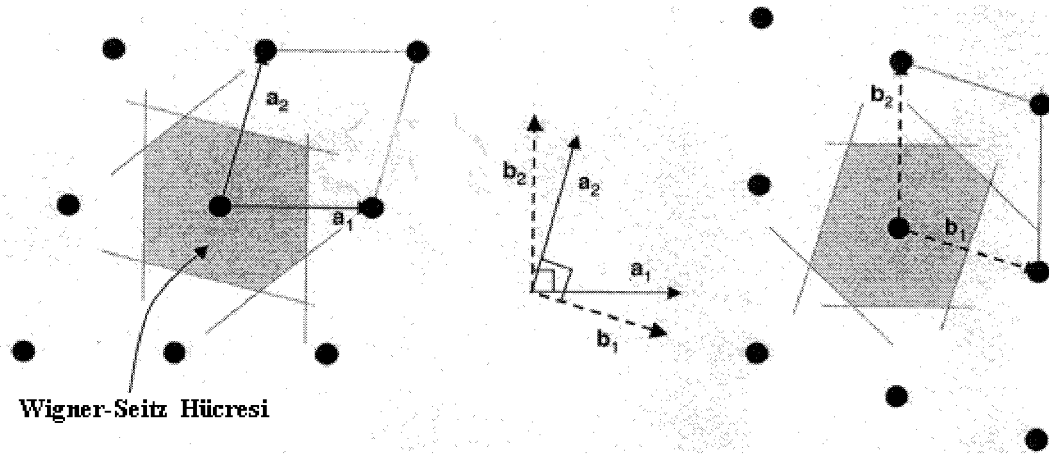
2.1.1. Ötelenme (Translations) örgüsü

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[9]. 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.



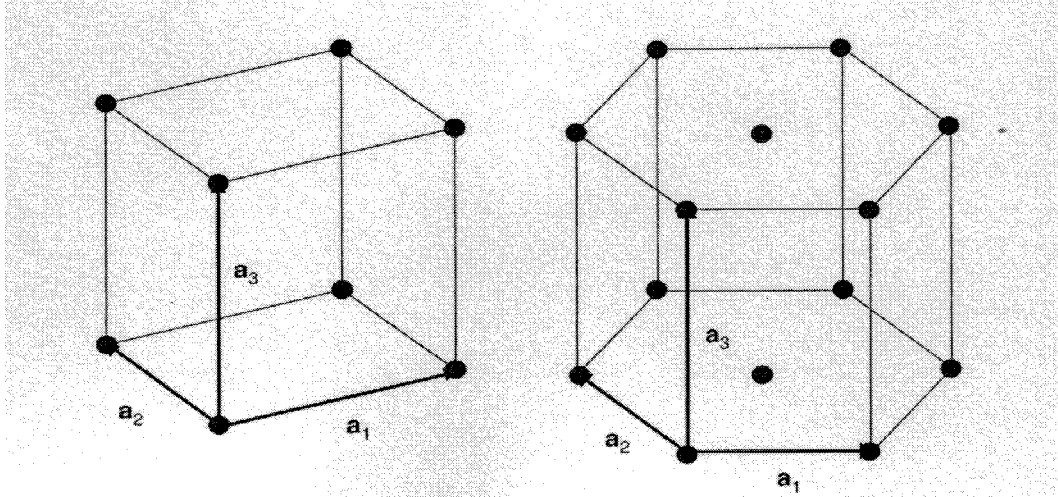
Şekil 2.1. İki-boyutlu genel durumlar için gerçek ve ters örgüler. Ortada; gerçek uzayda $\mathbf{a}_1$ ve $\mathbf{a}_2$, Bravais örgüleri için ilkel vektörlerin olası seçenekleri ve bunlara karşılık gelen ters örgü vektörleri $\mathbf{b}_1$ ve $\mathbf{b}_2$.

Şekil 2.1'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 ortadikmeleri kullanılarak çizilir ve bu doğruların kapattığı bölge Wigner-Seitz hücresi olarak bilinir.

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

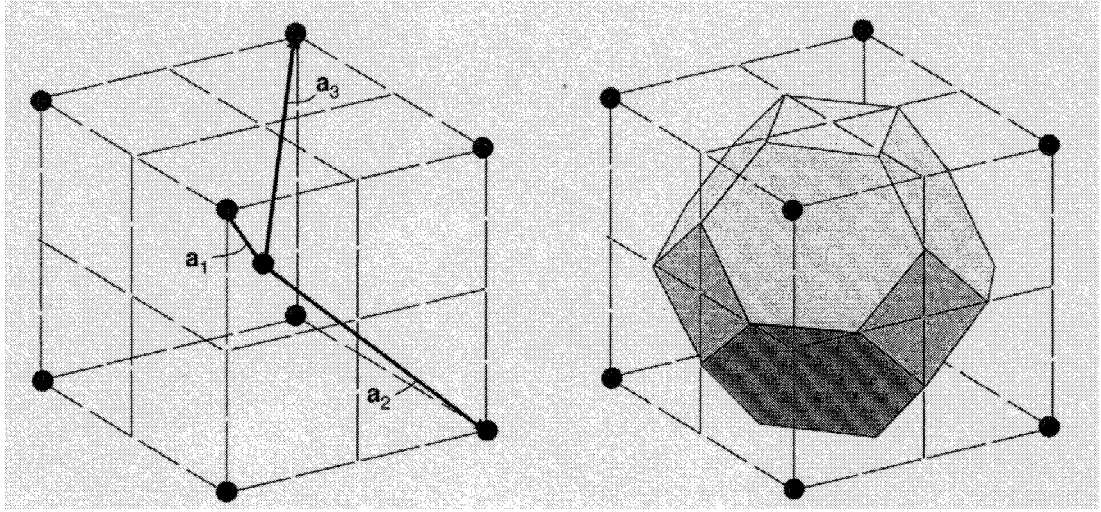
$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= (1,0) & (1,0) & (1,0) \\ \mathbf{a}_2 &= (0,1) & (0, \frac{b}{a}) & (\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}) \end{aligned} \quad (2.2)$$



Şekil 2.2. (Sol) Basit kübik ve (sağ) hexagonal Bravais Örgüleri. 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° dönmüş ve hacmi de $1/3$ 'e düşmüştür. Ters örgüsü de 90° dönmüş bir hekzagonaldır.

Şekil 2.2 ve Şekil 2.4, bir çok kristalde meydana gelen üç-boyutlu örgü örneklerini göstermektedir. Basit kübik, basit hekzagonal, fcc ve bcc örgüler için ilkel vektörler sırası ile aşağıdaki şekilde seçilebilir (a biriminde):

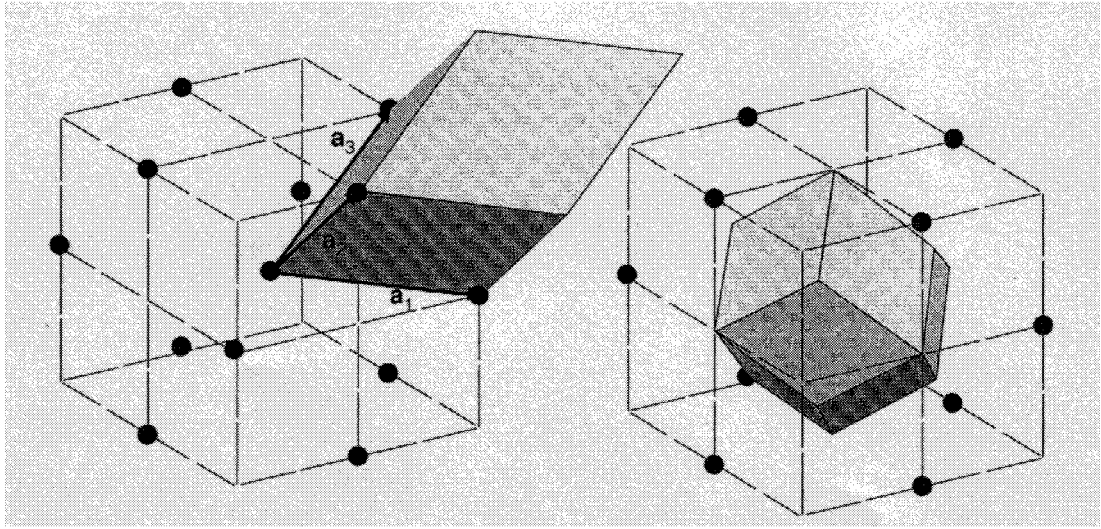
Basit kübik	Basit Hex.	fcc	bcc	
$\mathbf{a}_1 = (1,0,0)$	$(1,0,0)$	$\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	
$\mathbf{a}_2 = (0,1,0)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$	$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	(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 2.3. Cisim merkezli kübik (bcc) örgü, örgü vektörlerinin çeşitli seçimlerinden biri. Klasik kübik hücrenin merkezi atomunun en-yakın sekiz komşu atomu ve bunların $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ mesafeleri (a mesafesine 6 tane ikinci en-yakın komşuları bulunmaktadır). Sağdaki şekilde, örgü vektörlerinin ortadikmeleri yolu ile oluşturulan Wigner-Seitz hücresi görülmektedir (bu ayrıca fcc örgünün Brillouin bölgesidir.)

Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'te, cisim merkezli kübik (bcc) ve yüzey merkezli kübik (fcc) örgüler gösterilmiştir. 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 2.4'ün 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 2.3 ve Şekil 2.4'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 2.4. Burada merkezi bir konuma göre sıkı-paket yapılı 12 komşunun yüzey merkezli kübik (fcc) örgüsü vurgulanmaktadır. Sağdaki şekil, ilkel örgü vektörleri ve paralelyüzlü ilkel birim hücrenin 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) $\Omega_{\text{hücre}} = |a_1|$ ($d=1$); $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$, ($d=2$); ve $|\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|$, ($d=3$)

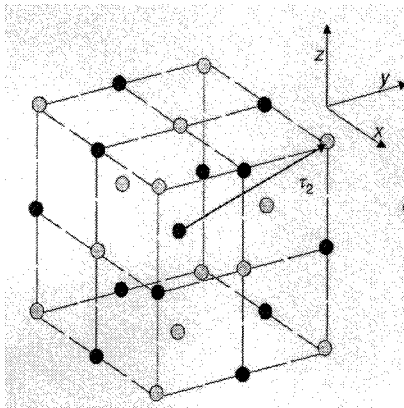
olarak alınabilir[9]. Bu da herhangi bir boyut için, a matrisinin determinantı olarak yazılabilir:

$$\Omega_{cell} = \det(\mathbf{a}) = |\mathbf{a}|. \quad (2.4)$$

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 2.5.). 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 2.5’de görüldüğü üzere $\tau_2 = \sum_{i=1}^d \tau_{2i}^L \mathbf{a}_i$ 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 2.5. 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 $m_i, i = 1, d$ 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:

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

$\mathbf{a}_i$ 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. b_2 ve b_3 de benzer şekilde yazılabilir. İki boyutta ters örgünün geometrik kurgusu Şekil 2.1.'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

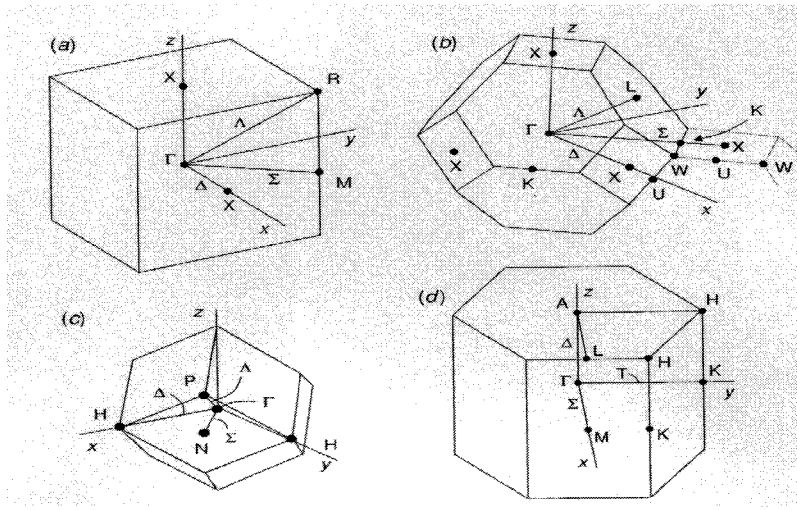
$$\Omega_{BZ} = \det(b) = |b| = \frac{(2\pi)^d}{\Omega_{hücre}} \quad (2.15)$$

olarak verilir. Bu eşitlik, Ω_{BZ} ve $\Omega_{hücre}$ arasındaki ilişkiyi de gösterir. Bu formüller,

$$\Omega_{BZ} = |b_1| \quad (d=1); \quad |b_1 \times b_2|, \quad (d=2); \quad \text{ve} \quad |b_1 \cdot (b_2 \times b_3)|, \quad (d=3)$$

şeklinde geometrik biçimde de gösterilebilir.

Birinci Brillouin bölgesi (BZ) ters örgünün Wigner-Seitz hücresidir. Merkezden karşılıklı örgü noktalarına vektörlerin dikey ikili sektörleri olan düzlemler tarafından tanımlanır. Bu Bragg durumu elastik dağılma için [10,11] gerçekleştirildiği düzlemler üzerindedir. BZ içerisindeki dalga vektörleri ile birlikte düzen parçaları için Bragg dağılımı bulunmayabilir. BZ'nin yapısı Şekil 2.1 ve Şekil 2.4'de gösterilmektedir ve birçok kristalin BZ'si içerisindeki noktalarda kullanılan ifadeler Şekil 2.6'da verilmektedir.



Şekil 2.6. Çeşitli örgülerin Brillouin bölgeleri: (a) basit kübik (sc), (b) yüzey merkezli kübik (fcc), (c) cisim merkezli kübik (bcc), ve (d) hekzagonal.

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;

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

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.

2.3. Elastik Sabitler

Küçük atomik yer değiştirmeler için atomlararası kuvvetlerin harmonik tabiatı katıların makroskopik davranışına da bir anlam kazandırır. Bir katının sıkışması esneklik sınırı aşılmadıkça katının yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır. Birim alan başına uygulanan kuvvet zor tensörü ile, katının şeklindeki genişleme de zorlanma matrisi ile ifade edilebilir. Bu iki matris birbiri ile orantılıdır ve orantı katsayısına esneklik sabiti denir. Katının önemli mekanik özellikleri bu sabitlere bağlıdır. Zor, ikinci mertebe bir tensör ($T_{\alpha\beta}$) ile tanımlanabilir[12]. İlk 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. Daima $T_{\alpha\beta} = T_{\beta\alpha}$ farzedilir. Katıdaki deformasyonlar $e_{\alpha\beta}$ elemanlı zorlanma (strain) matrisi ile tasvir edilir. Numune zorlandığında madde

$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{u}$ kadar hareket ediyor. Bir zorlanmış katının farklı kısımları farklı miktarda yer değiştirir. Bu yüzden $\mathbf{u}$ yer değiştirmesi maddenin orijinal konumunun fonksiyonudur. $\mathbf{u}$ ’nun orijinal koordinatlara göre türevleri zorlanma matrisinin elemanlarını verir. Yani;

$$e_{\alpha\alpha} = \partial u / \partial r_{\alpha} \quad (2.19)$$

demektir. $\alpha = x, y, z$ 'dir.

$$e_{\alpha\beta} = \partial u_{\alpha} / \partial r_{\beta} + \partial u_{\beta} / \partial r_{\alpha} . \quad (2.20)$$

e_{xx}, e_{yy}, e_{zz} diagonal elemanları katının sıkışmasını veya uzamasını tasvir eder. Diğer elemanlar kesmeleri tasvir eder. Tanım $e_{\alpha\beta} = e_{\beta\alpha}$ olduğunu garanti eder. Esneklik sınırları içinde geçerli olan zor ve zorlanma arasında bir bağıntı vardır:

$$T_i = \sum c_{ij} e_j \quad (J=1,6) \quad (2.21)$$

Buradaki c_{ij} 'ler elastik sabitlerdir. Elastisite (esneklik), en-yakın komşu atomlar arasındaki bağ –şiddetleri (bonding strength) hakkında çok önemli bilgiler verir. Bu yüzden, esneklik sabitlerinin doğru bir şekilde hesaplanmasından elde edilen bilgiler, katının makroskopik mekaniksel özelliklerinin anlaşılmasında ve sert malzeme (hard materials) tasarımında çok önemli olur. Şimdilerde, elastik özellikleri ab initio kuantum mekaniksel yöntemlerle çeşitli basınç ve sıcaklıklarda hesaplamak mümkün olabilmektedir[13].

Katıların elastik özellikleri, atomlararası potansiyeller, hal-denklemleri, fonon spektrumları gibi bir çok temel katıhal olayları arasında ilişki kurar. Hatta, bunlar, spesifik ısı, termal genleşme, Debye sıcaklığı ve Grüneisen sabiti ile de ilintilidir. Elastik sabitlerinin bilinmesi, bir katının mekanik özellikleri ile ilgili pek çok pratik uygulamaların temelidir. Bu uygulamalardan bazıları, bir dış (harici) yük altındaki davranış, termoelastik stres, iç zorlanma (internal strain), ses hızları ve kırılma tokluğu (fracture toughness) sayılabilir[14].

36 tane elastik sabit vardır. Fakat $C_{ij} = C_{ji}$ olacağından sayı 21'e düşer. Katı simetri eksenleri ve simetri düzlemlerine sahip olacak şekilde kristalikse, bağımsız esneklik

sabitlerinin sayısı 21'den az olur. Mesela kristal kübik simetriye sahipse $C_{11}=C_{22}=C_{33}$, $C_{12}=C_{13}=C_{23}$, $C_{44}=C_{55}=C_{66}$ ve diğer bütün elemanlar sıfır olur. Böyle bir kristal için sadece C_{11} , C_{12} , C_{44} gibi üç tane bağımsız yeterli olur. Kübik kristaller için elastik stabilite kriterleri aşağıdaki gibi verilir:

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

Bütün bulk (B), shear (kayma) ($G = C_{44}$) ve tetragonal shear ($G' = (C_{11} - C_{12})/2$), modülleri pozitifdir. Genel olarak $B > G' > G$ dir.

Tetragonal shear modülü (G'), hacmi koruyan (volume conserving) tetragonal shear zorlanması (strain) altında kristalin gösterdiği tepki (response)'nin bir ölçüsüdür. G (shear modülü), sertlik (hardness) ölçüsünü belirleyen en önemli parametredir. Bir malzemenin sertliği, onun yüzeyi üzerine başka bir malzemenin girginliğine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür ve dislokasyonların mobilitesinden tayin edilir.

2.4. Fonon Dispersiyonu

Örgü titreşimleri, kristallerin içinde yayılan esnek dalgalardır. Kuantize olan bu esnek dalgalara fononlar denir. Elektromanyetik titreşimlerin kuantum birimi fotonlarsa, bir örgüdeki atomik titreşimlerin kuantum birimi de fononlardır ve bir kristaldeki termal titreşimler termal (ısı) olarak uyarılan fononlardır.

Örgü dinamiğinin temel problemi kristaldeki titreşiminin normal modlarını bulmaktır. Diğer bir ifadeyle örgü dinamiği fonon enerjilerini veya ω frekanslarını $\vec{k}$ dalga vektörlerinin bir fonksiyonu olarak hesaplar. ω ve $\vec{k}$ arasındaki bağıntıya dispersiyon (dağıtım) bağıntısı denir. Örgü dinamiği dispersiyon bağıntısını iki farklı yolla bulur. Bunlardan birincisi kuantum-mekaniksel yaklaşım diğeri ise yarı-klasik yaklaşımdır[15].

Fonon frekanslarını elde etmek için kuantum mekaniksel yaklaşımda en yaygın olarak “lineer respons”, sonlu farklar (finite differences) ve Dierk metodu kullanılmaktadır. Bu çalışmada fonon frekansları, Siesta Paket programının bir “arayüz” programı olan VİBRA’da kullanılan “Sonlu farklar” yöntemi yardımı ile hesaplanmıştır. Ab initio metodlarda atomlara küçük bir yer değiştirme yaptırılarak öteki atomlar üzerindeki kuvvetler hesaplanır. Böyle hesaplamalarda N tane atomdan oluşan sistemin $3N$ tane kuvvet sabiti matrisi oluşur. Böylece elektronik yapı hesaplamaları yolu ile atomlara etkiyen kuvvetler bulunur. Bu yolla hesaplanan kuvvet sabitleri “gerçek(true)” atom-atom kuvvet sabiti değil, atomlar arasındaki kuvvetlerin supercell üzerinden toplamını temsil eder.

Kuvvet sabiti matrisi $(\Phi_{i\alpha,j\beta}(k))$ (i ve j atomları, α ve β kartezyen doğrultuları etiketler))in elemanları j .inci atom üzerindeki $F_{j\beta}$ kuvvetleri hesaplanarak bulunabilir. $u_{i\alpha}$, i .nci atomun α .nci doğrultusundaki yerdeğiştirmesi olmak üzere bu kuvvet sabiti aşağıdaki şekilde verilir[16]:

$$\Phi_{i\alpha,j\beta} = \frac{\partial F_{j\beta}}{\partial u_{i\alpha}} = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}} \quad (2.22)$$

Buradaki $D_{i\alpha,j\beta}(k)$ dinamik matrisi k dalga vektöründeki $\Phi_{i\alpha,j\beta}$ ’nin fourier dönüşümüdür.

Kuvvet sabitleri ayrıca komütatif bir özellik gösterir; yani

$$\Phi_{i\alpha,j\beta} = \Phi_{j\beta,i\alpha} \quad (2.23)$$

dir. Ayrıca Newton’un 3. yasası gereği aşağıdaki toplam kuralına da uyarlar:

$$\Phi_{i\alpha,j\beta} = -\sum_{j \neq i} \Phi_{i\alpha,j\beta} \quad (2.24)$$

Hesaplamalar doğru ise bu şartlar otomatik olarak gerçekleşir.

Kuvvet hesaplamalarında sonlu “basis set”, sonlu k “point set” yapısal parametrelerin yakınsaması, yuvarlama hataları gibi kabullerden kaynaklanan çok düşük hatalar olabilir. Kuvvet sabiti matrisinin hesaplanmasında çok küçük yerdeğiştirmeler (%1-%2) alınır. Kuvvet sabitinin cut off’unu ilgili supercellin boyutu belirler. Anharmonik etkileri en aza indirebilmek için yerdeğiştirmelerin büyüklükleri ve işaretleri dikkate alınır. $\alpha = \beta$ için Eş. 2.24 otomatik sağlanır. O zaman sadece α farklı β ’yı incelemek kafi gelir.

Kuvvet sabitlerinin kısa erişimli olduğu varsayımıyla ab initio kuvvet hesaplamaları yoluyla tüm dispersiyon bağıntılarını hesaplamak mümkündür. Periyodik sınır şartları kullanıldığında hesaplanan kuvvet sabitleri aslında bütün tekrarlanan süpercellerin toplamı üzerinden alınmış anlamında olur. Yani;

$$\Phi_{i\alpha,j\beta}^{\Gamma} = \sum_l \Phi_{l,i\alpha,j\beta} \quad (2.25)$$

dir. Buradaki λ bütün tekrarlanan hücreler üzerindedir. Kısa-erişim yaklaşımı atomlar arası uzaklıklar çok büyükse bunlar arasındaki etkileşmelere ait kuvvet sabitlerinin sıfır olduğunu varsayar. Atomlar arasındaki en kısa mesafeler birbirine özdeşse ve supercellin boyutlarının yarısı kadarsa o zaman $\Phi_{i\alpha,j\beta}^{\Gamma}$ ’nin bir kabuktaki (koordinasyon küresi) özdeş atomların her birinden kaynaklanan matris elemanlarının toplamına eşit olduğu varsayılır. O zaman kısa-erişimli kuvvet sabitleri yaklaşık olarak;

$$\Phi_{l,i\alpha,j\beta} = N^{-1} \Phi_{i\alpha,j\beta}^{\Gamma} \quad (\text{kısa erişimli})$$

$$\Phi_{l,i\alpha,j\beta} = 0 \quad (\text{uzun erişimli})$$

gibi olur.

Fonon frekansları $D(\mathbf{k})$ dinamik matrisini diagonalize ederek;

$$w^2(k, j)e(k, j) = D(k)e(k, j) \quad (2.26)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada $w^2(k, j)$; $\mathbf{k}$ dalga vektörlü j modundaki fonon frekanslarını gösterir. $e(k, j)$; polarizasyon vektörleridir. Fonon dispersiyon eğrileri kristalin ters örgü uzayını seçilen belirli doğrultularında ($[1\ 0\ 0]$, $[1\ 1\ 0]$, $[1\ 1\ 1]$ gibi) hesaplanır ve genellikle THz ($1\text{THz}=10^{-12}\text{ s}^{-1}$) birimleriyle ifade edilir.

Bir supercell içinde hesaplanan Hellmann-Feynman kuvvetlerinden kaynaklanan dinamik matris supercell kuvvet sabitleri ($\Phi_{i\alpha,j\beta}$)'ni kullanarak aşağıdaki genel şekilde ifade edilebilir[17]:

$$D^{(SC)}(k) = (D(k; \mu\nu)) \quad (2.27)$$

$$D^{(SC)}(k; \mu\nu) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} \sum_{m \in SC} \Phi^{(SC)}(O; \mu, m, \nu) \times \exp\{-2\pi i k [R(0, \mu) - R(\mu, \nu)]\} \quad (2.28)$$

m üzerinden alınan toplam yüzeylerdeki, kenarlardaki ve köşelerdeki atomlar da dahil olmak üzere bütün atomlar üzerinden alınır.

3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) metodlarının, hesaplamalara dayalı teorik katıhal fiziği ve malzeme biliminde çok yaygın, güncel, oldukça deneylerle uyumlu sonuçlar veren yöntemleri olduğu bilinmektedir. Bunun nedeni, metodların tamamen ilk prensiplere (First-principles) dayalı (yani input olarak sadece atom numarası ve kristal yapı girilmektedir) olması ve tamamen kuantum mekaniksel yöntemler kullanmasıdır denebilir. Bu bölümde verilen özet bilgi, R.Martin'in kitap[9] konferans ve seminerlerinden[18] derlenmiştir. Buna göre:

Çekirdek ve sistemdeki tüm diğer elektronlarla etkileşim halinde olan bireysel elektronların etkileşmelerini ele alarak başlayan Hartree-Fock teorisine, yoğunluk fonksiyoneli teorisinde bütün elektron sistemi göz önüne alınır. Sistemde N tane elektron varsa, elektron sisteminin dalga fonksiyonu $3N$ tane değişkenin fonksiyonudur. DFT'de, bir 'dışsal'(external) $V_{\text{dış}}(\mathbf{r})$ potansiyeli içerisinde etkileşen elektron sisteminin elektronik yapısı, elektronik yük yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ vasıtası ile tamamen belirlenebilmektedir. Bu durumda yük yoğunluğu sadece üç tane değişkenin fonksiyonudur.

DFT'de, toplam enerji üç ana terimden oluşur; bunlar kinetik enerji, sistemdeki tüm yüklü parçacıklar arasındaki elektrostatik etkileşmelerden ileri gelen Coulomb enerjisi ve tüm çok-cisim (many-body) etkileşmelerini içeren *değiş-tokuş korelasyon* (Exchange-correlation) enerjileridir. Fakat buradaki çok-cisim ve değiş-tokuş enerjileri tam ve kesin bir doğrulukla bilinmezler. Fakat *Yerel-yoğunluk Yaklaşımı* (*Local Density Approximation (LDA)*) olarak bilinen bir yöntemin, hem hesaplama kolaylığı hem de şaşırtıcı derece doğru sonuçlar verdiği görülmüştür. Bu yaklaşımda, değiş-tokuş korelasyon enerjisi, sabit yoğunluklu ("homojen elektron gazı") elektron sistemindeki çok-elektron etkileşmelerine ait bilinen sonuçları kullanır. LDA yaklaşımında, 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(pür) metaller için kesin-doğru (exact) sonuçlar verdiği halde, değişen elektron yoğunluğuna sahip olan sistemlerde daha az doğru sonuçlar vermektedir. DFT’de şu hususlar özellikler söylenmeye değer:

- Orijinal DFT, bir *taban durum* (temel seviye/ground state) teorisidir.
- DFT, geliştirilerek uyarılmış durumlara ve zamana-bağılı potansiyellere de uygulanabilmektedir.
- DFT, açık-kabuklu sistemlere (spin-polarize DFT) ve manyetik karakterli katılara da uygulanabilmektedir.
- Hybrid DFT / Hartree-Fock metodları bulunmaktadır.
- DFT, lokalize (ekseriya Gaussian) ve delokalize basis (temel) fonksiyonlarının her ikisini de 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(bir)-elektron dalga fonksiyonları, Hartree-Fock teorisindekilere benzer. Moleküler sistemler için DFT, bizi Hartree-Fock yaklaşımındakine benzer moleküler orbital (MO) tasvire 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, atomlararası 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 atomlararası 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 bileşikleri ve hatta inorganik bileşikler için LDA yönteminin, özellikle yapısal özelliklerin incelenmesine çok uygun olduğunu göstermiştir.

3.1. 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;*

$$F[f] = \int g(f(r))dr \quad (3.1)$$

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:

$$F[f(r)] = \int_a^b f^2(r)dr \quad (3.2)$$

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

$$\delta F = \int \frac{\partial F[f]}{\partial f(x)} \delta f(x) dx \quad (3.3)$$

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

Pratikte fonksiyonelin türevi aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$\frac{\partial F[f]}{\partial f(x)} = \int \frac{\delta g(f(x'))}{\delta f} \delta(x-x') dx' \quad (3.4)$$

Örneğin, eğer,

$$T[f] = \int f^n(x') dx' \quad \text{ise, o zaman} \quad \frac{\delta T[f]}{\delta f(x)} = n f^{n-1}(x) \quad (3.5)$$

olur. Başka bir örnek,

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 \quad \text{ise,} \quad \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} = \int \frac{\rho(r_1)}{|r_1-r_2|} dr_1 \quad (3.6)$$

olabilir. DFT durumunda Eş.3.1'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 (yada yüksek dereceli türevlerine) bağlı olduğunda, o zaman fonksiyonel, 'yerel olmayan'(non-local) yada '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[19]. Orada, esasen aşağıdaki iki teorem ispat edilmiştir. Bu teoremlerin ifadesini vermeden önce, elektronik sistemin (sabit iyon alanında) Hamiltonyen'in

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) + \sum_{i=1}^N V_{du}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.7)$$

şeklinde olduğu hatırlanmalıdır; burada

$$V_{du}(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (3.8)$$

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:

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (3.9)$$

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:

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.10)$$

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 $H + \text{sabit}$ 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 yoğunluğu (ground-state density)’ndan 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–durum (temel seviye) kinetik enerjisi $T[\rho(r)]$, 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 $E[\rho(\mathbf{r})]$;

$$E[\rho(\mathbf{r})] = V_{du}(\rho) + T[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (3.11)$$

belirlenebilmektedir. Buna göre fonksiyoneller gruplandırıldığında toplam enerji için kısaca,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = V_{du}[\rho] + F_{HK}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})V_{du}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad (3.12)$$

yazılabilir. Hohenberg-Kohn fonksiyoneli F_{HK} sadece yoğunluk üzerine etkimektedir ve evrenseldir; yani, F_{HK} 'nin biçimi (formu), incelenen belirli bir sisteme bağlı değildir. Elektronların sayısı, yoğunluğun kendisinden kolaylıkla elde edilebilir(Eş.3.10).

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;

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (3.13)$$

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

$$\langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) V_{du}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0 \quad (3.14)$$

olmaktadır.

3.2. Kohn-Sham Eşitlikleri

$E[\rho]$ 'nin diferansiyellenebilir olduğu farzedilerek varyasyonel ilkesinin[20] yoğunluğa göre diferansiyeli Eş. 3.10 da dikkate alınarak, taban-durumu yoğunluğunun aşağıdaki eşitliği sağlaması gerekmektedir:

$$\delta \left\{ E[\delta] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (3.15)$$

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.3.13'ün diferansiyeli alındığında aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{du}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.16)$$

Eğer $F_{HK}[\rho]$ 'in kesin (exact) formu bilinseydi, Eş.3.15 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:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{du}[\rho] = T[\rho] + \int V_{du}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad . \quad (3.17)$$

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

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{du}(\mathbf{r}) \right] \psi_m(\mathbf{r}) = \varepsilon_m \psi_m(\mathbf{r}) \quad . \quad (3.18)$$

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

$$\rho(r) = \sum_m^{occup} |\psi_m(\mathbf{r})|^2 \quad (3.19)$$

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:

$$\sum_m^{occup} \varepsilon_m = T[\rho] + \int V_{du}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.20)$$

Şimdi buradan etkileşen elektronlarının durumuna geçilebilir. O zaman, elektronik etkileşmelerin dahil edildiği çok-elektronlu bir sistemin enerji fonksiyoneli için Eş.3.12 aşağıdaki biçimde verilir:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{du}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.21)$$

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.3.21 yoğunluk cinsinden yazılırsa aşağıdaki ifade elde edilebilir:

$$\mu = \frac{\partial T[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{du}(\mathbf{r}) \quad (3.22)$$

bu Eş.3.16 ile aynı forma sahiptir, tek fark potansiyelin daha karmaşık olan bir diğeri, ‘etkin potansiyel’ (V_{eff}) ile yer değiştirmiş olmasıdır:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{du}(\mathbf{r}) + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.23)$$

farklı notasyonlar kullanılarak V_{eff} tekrar yazılırsa;

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{du}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

olur; buradaki

$$V_{Hartree}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.25)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (3.26)$$

dir. Bu durumda Eş. 3.18'nin bir benzeri şu şekildedir:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_m(\mathbf{r}) = \varepsilon_m \psi_m(\mathbf{r}) \quad (3.27)$$

böylece;

$$\sum_m^{occup} \varepsilon_m = T[\rho] + \int V_{eff}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.28)$$

ye ulaşılır. Eş. 3.24 , Eş. 3.21'de yerine konulursa

$$\begin{aligned} E[\rho] = T[\rho] + \int [V_{eff}(\mathbf{r}) - V_{Hartree}(\mathbf{r}) - V_{xc}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (3.29)$$

elde edilir; ve Eş. 3.28 dikkate alınır, toplam enerji için aşağıdaki ifadeye ulaşılır:

$$E[\rho] = \sum_m^{occup} \varepsilon_m - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \int V_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.30)$$

Yoğunluk fonksiyoneli işlemi, Eş.3.19,3.23,3.27,3.30 ile verilmektedir. Bu eşitlikler ilk kez Kohn ve Sham [21] tarafından türetilmiştir. Eş.3.27 $\psi_m(\mathbf{r})$ çoğu kez Kohn-Sham denklemleri denir ve $\psi_m(\mathbf{r})$ Kohn-Sham spin-orbitalleri olarak adlandırılır.

Eş.3.30'un yerine, bazen $E[\rho]$ için aşağıdaki benzer ifade de kullanılmaktadır:

$$E[\rho] = \sum_m^{occup} \int \psi_m^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int V_{du}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.31)$$

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

1. Enerji fonksiyoneli Eş.3.29'a göre ayrılırsa, $E_{xc}[\rho]$ terimi (ki kontrolümüzde olmayan tüm terimleri ona katıldı) dışsal potansiyelden bağımsızdır.
2. Enerji fonksiyonelinin minimizasyon problemi, Eş.3.20 ile birlikte Kohn-Sham Eş. 3.27 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.

3.3. 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;

$$\sigma(r) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (3.32)$$

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:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{du}(\mathbf{r}) + \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}, \sigma) \right] \psi_m^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_m^\sigma \psi_m^\sigma(\mathbf{r}) \quad \sigma = \uparrow, \downarrow \quad (3.33)$$

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

3.4. 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. 3.26) olarak verilir; Homojen elektron gazı için bu, elektron yoğunluğunun değerine bağlıdır. Homojen olmayan bir sistem için, $\mathbf{r}$ noktasındaki değiş tokuş-korelasyon potansiyelinin değeri, $\mathbf{r}$ noktasında sadece yoğunluğun değerine bağlı değil aynı zamanda $\mathbf{r}'$ ye yakın olan değişime bağlıdır, ve bu yüzden, değiş tokuş korelasyon potansiyeli, yoğunluğun keyfi mertebeli gradyenti üzerinden açılımı şeklinde de yazılabilir:

$$V_{xc}[\rho](\mathbf{r}) = V_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla(\nabla\rho(\mathbf{r})), \dots] \quad (3.34)$$

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

$$E_{xc} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.35)$$

buradaki $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, $\rho(\mathbf{r})$ yoğunluklu homojen elektron gazının her bir parçacığı için değiştokuş-korelasyon enerjisidir. **LDA** yaklaşımı 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:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = C_x \rho(\mathbf{r})^{1/3}(\mathbf{r}) \quad (3.36)$$

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. 3.35 yerine, değiştokuş enerjisi aşağıdaki şekilde verilir:

$$E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = C_1 \int [\rho_{\uparrow}^{4/3} + \rho_{\downarrow}^{4/3}] d\mathbf{r} \quad (3.37)$$

C_1 , Eş.3.36'daki önçarpanla hemen hemen aynı ve $C_1 = -3/2(3/4\pi)$ 'dir. Beklendiği gibi, değiştokuş çiftlenmesini katmak üzere, bu ifade sadece paralel spin çiftleri arasındaki etkileşimleri 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 özellikle bağ uzunlukları ve toplam enerjiyi daha iyi tahmin ettiği gösterilmiştir.

4. 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 verilmiştir.

4.1. Pseudopotansiyeller ve Ortogonalize Düzlem Dalgalar (OPW)

Band yapısı hesaplamalarının hemen hemen tümü “tek-elektron sistemi(single-electron) sistemi” kavramı üzerine kurulur. Yani katıların pek çok özelliği, bir periyodik potansiyel seçilerek, bu periyodik potansiyel içinde hareket eden bir tek-elektronun davranışını incelenerek anlaşılabilceği 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.

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 k indisi ile belirlenen bir ortogonalize düzlem dalga

$$|k_{ps}\rangle = |k\rangle - \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | k \rangle \quad (4.1)$$

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

$$\hat{U} |k_{ps}\rangle = \hat{U} |k\rangle - \sum_c \hat{U} \langle \psi_c | k \rangle |\psi_c\rangle \quad (4.2)$$

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

$$(H - \varepsilon)|k_{ps}\rangle = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U} - \varepsilon \right) |k_{ps}\rangle \quad (4.3)$$

$$= \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U} - \varepsilon \right) \left\{ |k\rangle - \sum_c \langle \psi_c | k \rangle |\psi_c\rangle \right\} \quad (4.4)$$

$$= \frac{\eta^2 k^2}{2m} |k\rangle + (\hat{U} - \varepsilon) |k\rangle - \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon) |\psi_c\rangle \langle \psi_c | k \rangle \quad (4.5)$$

$$= \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U}_{ps} - \varepsilon \right) |k\rangle = (\hat{H}_{ps} - \varepsilon) |k\rangle \quad (4.6)$$

biçimlerinde olabilirdi. Burada,

$$\hat{U}_{ps} = \hat{U} - \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad (4.7)$$

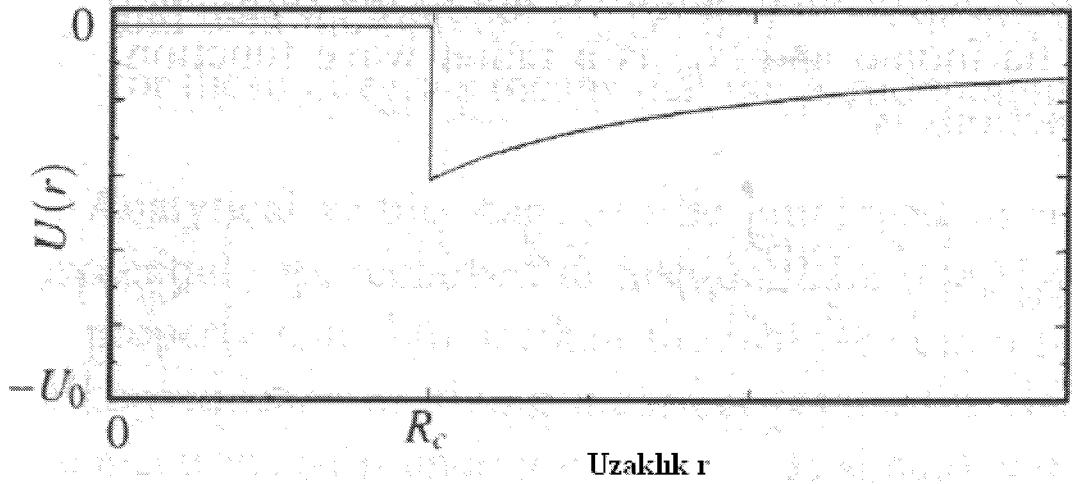
dir. Eş. 4.3- Eş. 4.7'nin kısa bir yazılışı;

$$(\hat{H} - \varepsilon) |k_{ps}\rangle = (\hat{H}_{ps} - \varepsilon) |k\rangle \quad (4.8)$$

dir. O halde Schrödinger denlemi 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.4.1’de gösterilen “empty-core (boş-kor)” potansiyelidir [22]. 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 4.1. Ascroft’un empty-core 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 bir çok 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. $n(\mathbf{r}) = \sum |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ elektron yoğunluğunun çekirdek çevresinde küresel simetrik olduğu yaklaşıklığı yapılır.

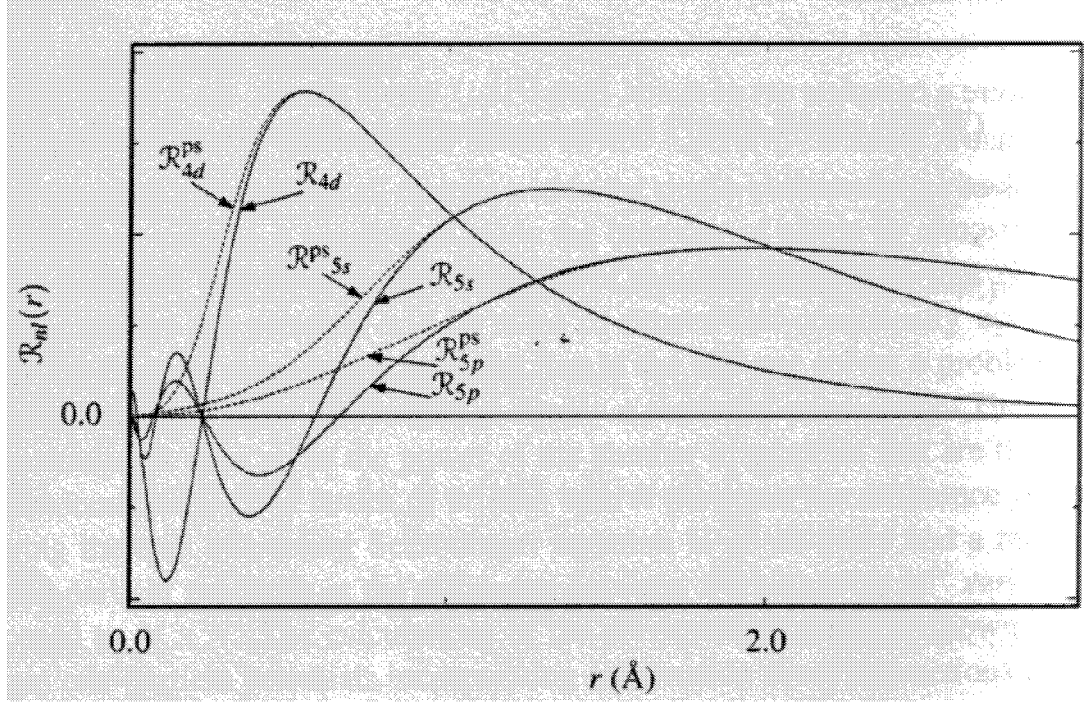
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_\lambda(\mathbf{r}) + \left[U(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - e^2 \left(\frac{3}{\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \right] \psi_\lambda(\mathbf{r}) = \epsilon_\lambda(\mathbf{r})$$

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 :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{nl} + \left[\int \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \frac{e^2 Z}{r} + \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta n} - \epsilon_{nl} \right] R_{nl}(r) = 0 \quad (4.9)$$

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 Şek.4.2'de gösterilmiştir. Şekildeki özellikleri gösteren herhangi bir fonksiyon, gümüşünkü gibi uygun bir pseudo dalga fonksiyonu üretebilir.



Şekil 4.2. 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. 4.9’dan elde edilir. Buna göre radyal dalga fonksiyonlarına ait denklem aşağıdaki gibi olur :

$$U_l^{ps}(r) = \frac{\eta^2}{2m} \left[\frac{1}{r R_{nl}^{ps}} \frac{\partial^2 r R_{nl}^{ps}}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - \left[\int \frac{e^2 n^{ps}(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta n^{ps}} - \epsilon_{nl} \right] \quad (4.10)$$

Başka bir deyişle, çözüm olarak istenen R_{nl} , zorlayarak da olsa $U_l^{ps}(r)$ ’den elde edilebilir. Gümüş için bu yolla oluşturulan potansiyeller Şek.4.3’te gösterilmiştir. Her bir açıl momentum seviyesi için farklı pseudopotansiyeller var olabileceğinden, Pseudopotansiyel, keyfi bir $\psi(r)$ fonksiyonuna uygulanarak, ψ , açıl momentumunun aşağıdaki gibi iki bileşenine ayrılabilir:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \psi_{lm}(r) \quad \psi_{lm}(r) = \int d\theta d\phi Y_{lm}^*(\theta, \phi) \psi(\vec{r}) \quad (4.11)$$

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

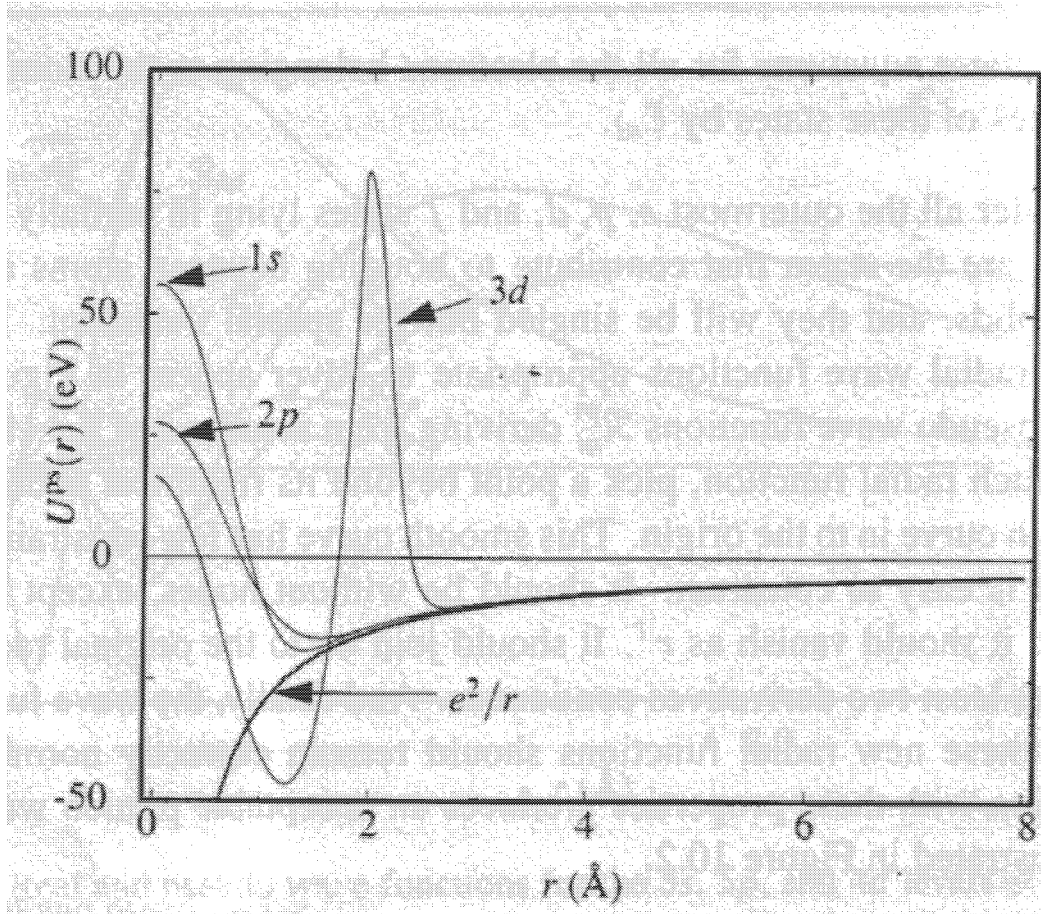
Pseudopotansiyelin biçimi daha iyileştirmek üzere analitik sonuçlar da kullanılabilir. Hartree-Fock yaklaşımı, çok-elektronlu perdeleme olayını hesaba katmaz, dolayısı ile Fermi yüzeyi civarındaki elektronlar için doğru sonuçlar üretmez. Her bir çekirdeği çevreleyen elektronlar, Coulomb potansiyelini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

$$U^{ps} = \frac{4\pi Z e^2}{q^2 + \kappa^2} \quad (4.12)$$

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

$$\frac{1}{\Omega} U^{ps}(q=0) = -\frac{2}{3} \epsilon_F \quad (4.13)$$

Bu eşitlik, pseudopotansiyeller üzerinde bir sınırlama olarak kullanılabilir.



Şekil 4.3. Gümüşün $5s$, $5p$ ve $4d$ seviyelerinin pseudopotansiyelleri.

4.2. 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 varsayalım. 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 orbitallerin lineer kombinasyonu (LCAO)* adı verilmiştir. Hesaplamalar, Winnier fonksiyonlarında yapılanlara benzer, fakat onlardan daha pratiktir.

Atomlar birbirinden epeyce ayıkken bunların elektronları birbiri ile zayıfca etkileşirler ve olaya $a_l^{at}(r)$ atomik orbitalleri ile katılırlar; bu orbitallere, U^{at} pseudopotansiyellerin özfonksiyonları olarak bakılır. Atomlar katıyı oluşturduğunda bile, bu atomların civarında onların dalga fonksiyonları hemen hemen değişmez ve Şek.4.3’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:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l,i} b_l e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l} a_l^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \quad (4.14)$$

buradaki b_l ’ler bilinmeyen katsayılar, a_l^{at} ’ler atomik dalga fonksiyonlarıdır. Eş. 4.14’deki dalga fonksiyonu, Bloch teoremini otomatik olarak sağlayan bir fonksiyon üretir. b_l ’ler,

$$\langle \psi | \hat{H} - \epsilon | \psi \rangle \quad (4.15)$$

eşitliğini maksimize, edecek şekilde seçilir. Genel süreçte, Eş.4.14, Eş.4.15’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 $\mathbf{k}$ 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.4.15'i hesaplamak üzere aşağıdaki ifade yazılabilir:

$$\langle \psi | \varepsilon | \psi \rangle = \varepsilon \sum_{\vec{k} \vec{k}'} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (4.16)$$

$$= b^2 \varepsilon \left(1 + \sum_{\delta} \alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \right) \quad (4.17)$$

buradaki α

$$\alpha = \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r}) a^{at}(\vec{r} + \vec{\delta}) \quad (4.18)$$

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:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{\vec{k} \vec{k}'} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (4.19)$$

$$= \sum_{\vec{k} \vec{k}'} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \right] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \right. \\ \left. + [U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r} - \vec{R})] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \right\} \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned}
&= \int d\mathbf{p} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \varepsilon^{at} \frac{a^{at}(\mathbf{p}-\mathbf{k}) a^{at}(\mathbf{p}-\mathbf{k}')}{N} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{p}-\mathbf{k}')} b^2 \\
&+ \int d\mathbf{p} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a^{at}(\mathbf{p}-\mathbf{k}) [U(\mathbf{p}) - U^{at}(\mathbf{p}-\mathbf{k}')] a^{at}(\mathbf{p}-\mathbf{k}') \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{p}-\mathbf{k}')}}{N} b^2
\end{aligned} \tag{4.21}$$

$\mathbf{R}$ ve $\mathbf{R}'$ 'en-yakın komşular olarak alınıp, Eş.4.21'deki overlap integral bırakılarak, Eş.4.17'yi Eş.4.21'den çıkartıp b 'ye göre varyasyon sıfıra eşitlenirse aşağıdaki denklemler elde edilebilir:

$$\varepsilon \left(1 + \sum_{\delta} \alpha e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} \right) = \varepsilon^{at} \sum_{\delta} \alpha e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} + U + (t - \alpha \varepsilon^{at}) \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} \tag{4.22}$$

burada

$$U = \varepsilon^{at} + \int d\mathbf{p} a^{at}(\mathbf{r}) [U(\mathbf{p}) - U^{at}(\mathbf{p})] a^{at}(\mathbf{p}) \tag{4.23}$$

ve

$$t = \alpha \varepsilon^{at} + \int d\mathbf{p} a^{at}(\mathbf{r}) [U(\mathbf{p}) - U^{at}(\mathbf{p})] a^{at}(\mathbf{p} + \delta) \tag{4.24}$$

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

$$\varepsilon = U + t \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} \tag{4.25}$$

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[23]. Bunlardan bazıları başlıklar halinde aşağıda verilmiştir.

- Düzlem dalga (plane wave) metodu
- Lineer genişletilmiş düzlem dalga (Lineear Augmented Plane Wave) metodu
- Lineerleştirilmiş muffin tin orbital (LMTO) metodu
- Green fonksiyonuna dayalı metodlar
- Sıkı-bağ (Tight-Binding) metodu
- Hubbard modeli vs.

5.BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada Kalsiyum çalkojenlerin yapısal özellikleri; relativistik olmayan formdaki 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 incelenmiştir. Ab initio kodu olarak SIESTA kullanılmıştır. Öncelikle malzemelerin örgü sabitleri, Bulk modülleri ve bulk modülünün türevleri hesaplanmıştır. Sonra bu bileşiklerin B₁ fazından B₂ fazına olan geçiş basınçları iki farklı yoldan hesaplanmıştır. Bileşiklerin hacminin basınçla değişimi incelenmiş, ses hızları ve termodinamik özelliklerinden bazıları (Ergime sıcaklığı vs.) hesaplanmıştır. Elastik sabitlerini basınçla olan değişimleri, faz değiştirme basıncına yakın basınçlara kadar ayrıca grafik olarak gösterilmiştir. Çalışılan bileşiklerin fonon dispersiyon eğrileri çizilmiştir. Bileşiklerin band yapıları elde edilmiş, belirli simetri noktalarındaki band aralıkları hesaplanmıştır. Ayrıca, yasak enerji aralığının basınçla olan değişimi incelenmiştir. Bütün bu hesaplamaların sonuçları literatür ile karşılaştırılmış, pek çok özelliğin deney ve başka teorik çalışmalarla uyum içinde olduğu görülmüştür.

5.1.Yapısal Özellikler

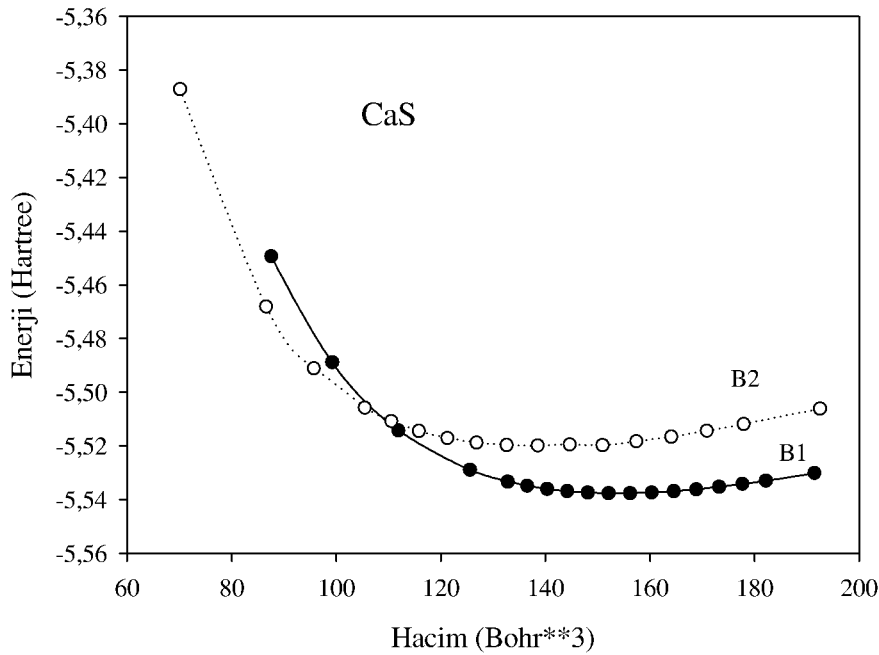
5.1.1. Örgü sabiti, Bulk modülü ve Bulk modülü türevinin hesaplanması

Denge durumundaki örgü sabitini belirleyebilmek için farklı enerjilerde örgü sabitlerini değiştirerek kristalin enerjileri hesaplanmış, bu değerler Murnaghan Hal Denkleminde fit edilmiştir. Murnaghan Hal Denklemi[24]:

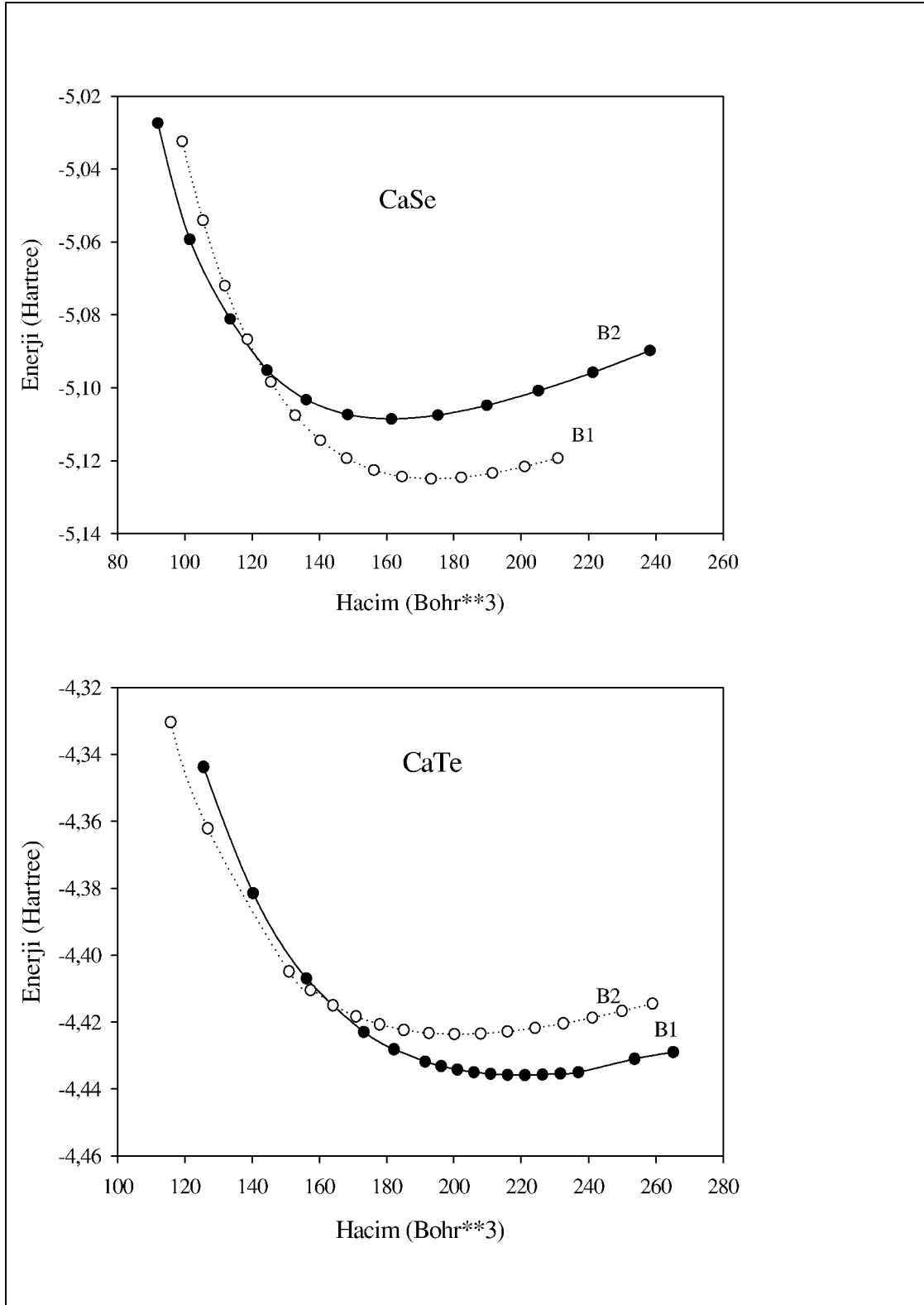
$$E_{toplama}(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B_0 - 1} + 1 \right]$$

dir. Örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerji-hacim grafiği Şekil 5.1'de çizilmiştir. Bu enerji değerlerinde kristalin minimum enerji değerine karşılık gelen

örgü sabiti bulunmuştur. Şekil 5.1'deki grafikleri incelendiğinde, CaS için minumum enerjideki örgü sabiti değeri $5,67 \text{ \AA}$ olduğu görülür. Çizelge 5.1'e bakıldığında, CaS için örgü sabiti $5,68 \text{ \AA}$ 'dur. Burada % 0,17'lik bir hata görülmektedir. CaSe için minumum enerjideki örgü sabiti değeri $5,90 \text{ \AA}$ 'dur. Çizelge 5.1'e baktığımızda CaSe için örgü sabit değeri $5,91 \text{ \AA}$ 'dur. Burada da % 0,17'lik bir hata görülmektedir. CaTe için ise minumum enerjideki örgü sabiti değeri $6,37 \text{ \AA}$ 'dur. Çizelge 5.1'e baktığımızda CaTe için örgü sabit değeri $6,34 \text{ \AA}$ 'dur. Burada % 0,47'lik bir hata görülmektedir. 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 5.1'de verildi. Bulk modülleri %10-15 civarında daha büyük bulunmuştur. Bulk modülündeki bu farklılık LDA ve SIESTA'nın yapısından kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 5.1. CaS, CaSe ve CaTe için B1 yapı(sürekli çizgiler) ve B2 yapıda(kesikli çizgiler) toplam enerji-hacim grafikleri



Şekil 5.1. (Devam) CaS, CaSe ve CaTe için B1 yapı(sürekli çizgiler) ve B2 yapıda(kesikli çizgiler) toplam enerji-hacim grafikleri

Çizelge 5.1. CaS, CaSe ve CaTe için hesaplanan örgü sabiti a_0 (Å), Bulk modülü B(GPa) ve Bulk modülünün türevi (B') ilgili deneysel sonuçlar ve diğer teorik çalışmalar

Madde	Yapı	Referans	a_0 (Å)	B (GPa)	B'
CaS	B1	Çalışma	5,67	69	4,2
		Teori ^a	5,56	67,40	4,4
		Teori ^b	5,66	70	4,07
		Teori ^c	5,59	65,2	4,01
		Deneysel ^e	5,68	64	4,2
	B2	Çalışma	3,45	66	3,94
		Teori ^a	3,49	60,67	3,5
		Teori ^b	3,44	65	4,03
		Deneysel ^e	3,46	64	4,2
CaSe	B1	Çalışma	5,90	61	4,4
		Teori ^a	5,79	57,21	4,4
		Teori ^b	5,89	66	4,1
		Teori ^c	5,82	56,2	4,1
		Teori ^d	5,96	52,28	3,34
		Deneysel ^e	5,91	51	4,2
	B2	Çalışma	3,62	57	4,4
		Teori ^a	3,65	51,41	3,8
		Teori ^b	3,58	64	3,6
		Teori ^d	3,65	58,29	4,12
		Deneysel ^e	3,61	51	4,2
CaTe	B1	Çalışma	6,37	56	3,61
		Teori ^a	6,20	44,3	4,3
		Teori ^b	6,33	53,8	3,77
		Teori ^c	6,23	45,4	4,2
		Teori ^d	6,41	43,26	3,08
		Deneysel ^e	6,34	41,8	4,3
	B2	Çalışma	3,90	50	4,5
		Teori ^a	3,93	38,78	3,8
		Teori ^b	3,89	50,9	4,04
		Teori ^d	3,94	42,6	3,32
		Deneysel ^e	3,93	41,8	4,3

^aRef.[4], ^bRef.[5], ^cRef.[3], ^dRef.[6], ^eRef[4].

5.1.2. Faz geişı basıncının hesaplanması

Kalsiyum alkojenler, yüksek basınçta NaCl (B1) yapıdan CsCl (B2) yapısına geçerler[3]. Basınç, kristalin hacminde bir değişikliğe neden olur ve sonuçta elektron kabuklarının yük dağılımını değiştirir. Bir sistemin belirli basınç, sıcaklık ve hacmindeki toplam enerjisi;

$$G = E_0 + PV + TS$$

ifadesi ile verilir. Burada E_0 : 0 K'de örgü enerjisine karşılık gelen i enerji; S, T sıcaklığındaki titreşimsel entropidir. Gibbs serbest enerjisi her iki faz için ayrı ayrı hesaplayarak elde edilir. Teorik hesaplamalar $T = 0$ K civarında yapıldığından, Gibbs serbest enerjisi;

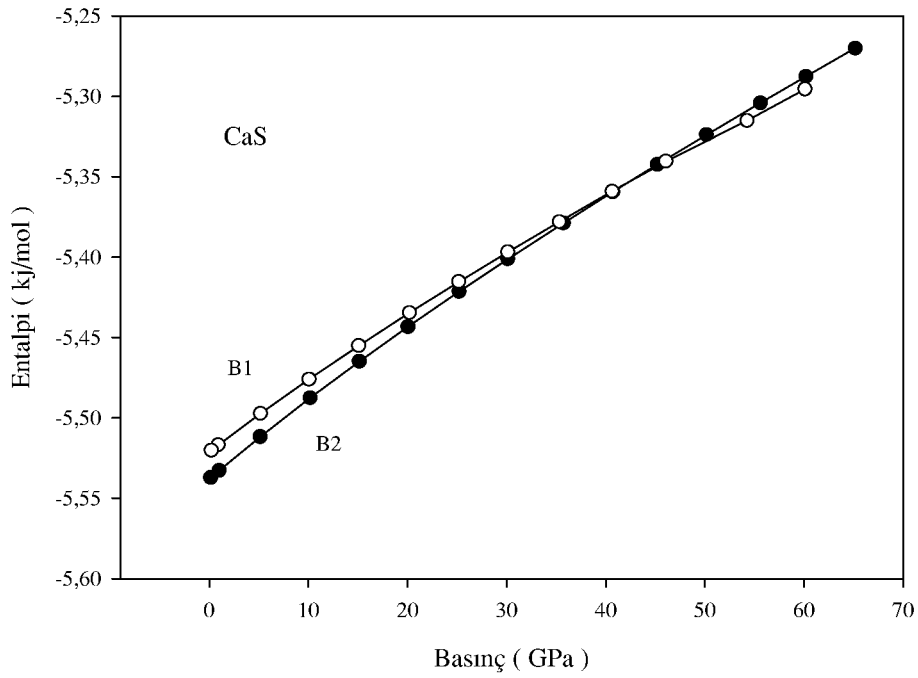
$$H = E_0 + PV$$

şeklinde entalpi olarak alınabilir. Sıfırın üstünde herhangi bir basınç için kristalin kararlı yapısı, entalpisinin en düşük olduğu durumudur. Dolayısı ile enerji-hacim eğrilerinde çizilecek ortak teğetin eğimi faz geişı basıncını verir ya da iki fazın entalpilerinin basına göre çizilen grafiklerinin kesişme noktaları geçiş basıncını verir.

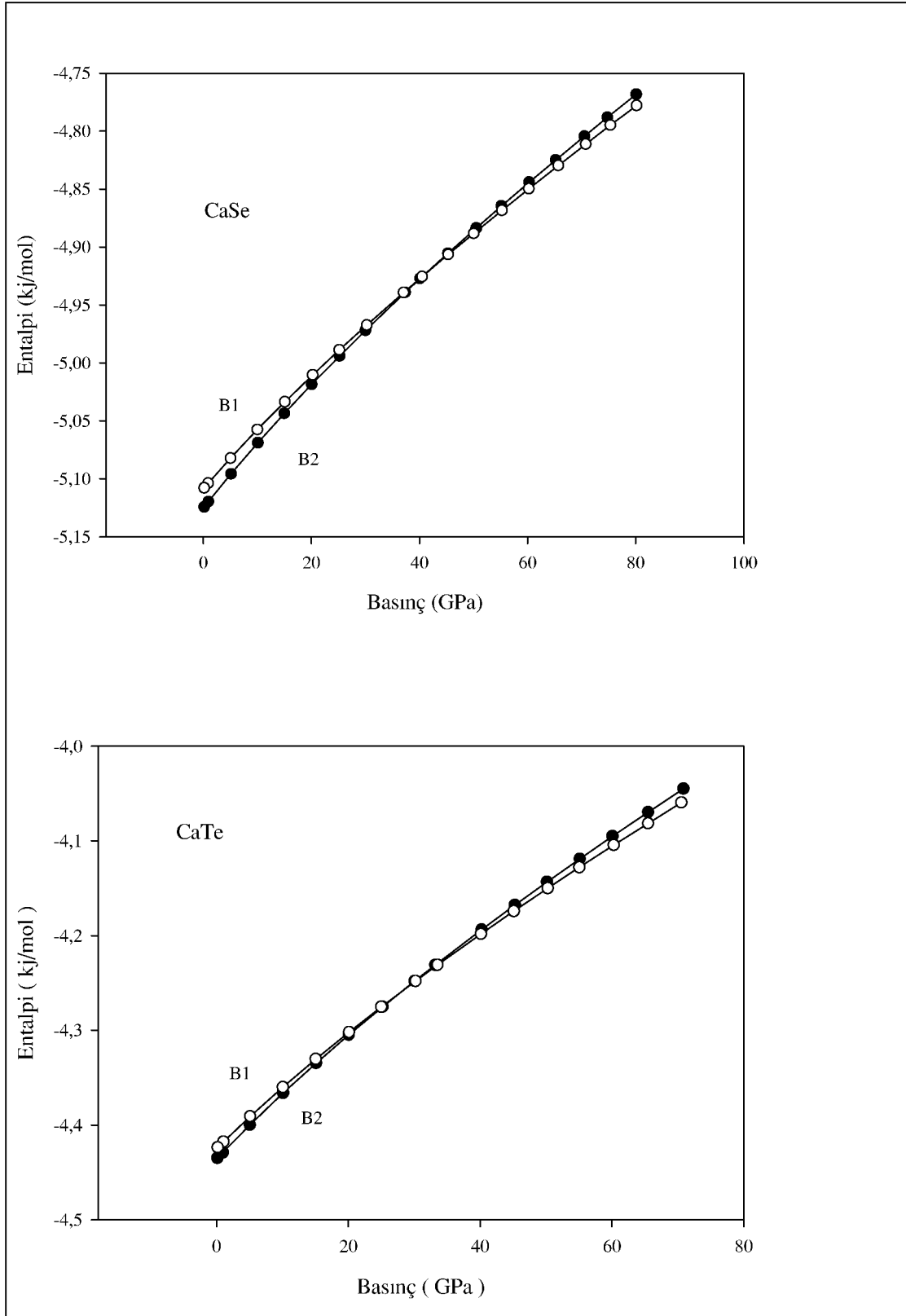
CaS, CaSe ve CaTe için geçiş basınçları aslında aynı formülasyona dayanan iki yaklaşımla hesaplanmıştır. Birinci yaklaşım; enerji hacim grafiklerinin (şekil 5.1) eğimleri hesaplanmıştır. Hesaplanan eğimler ($dE/dV=P$) bize geçiş basıncını verir. CaS, CaSe ve CaTe için geçiş basıncı sırasıyla 38,4 GPa; 35,5 GPa ve 30,3 GPa olarak bulunmuştur. Çizelge 5.2. de verilen deneysel geçiş basınç değerleri dikkate alındığında yapılan hata sırasıyla % 4, % 6, % 8 civarındadır.

Geçiş basıncını hesapladığımız ikinci yaklaşım ise entalpinin basına karşı çizilen grafiklerinin kesişme noktaları hesaplanmıştır. Sabit sıcaklıkta basınç arttığa entalpi

de doğru orantılı artmaktadır. Şekil 5.2.'de B1 ve B2 yapı için entalpinin basınca göre değişim grafikleri çizilmiş ve grafiklerin kesim noktası bulunmuştur. Bulunan kesim noktasının basınç değeri geçiş basınç değeridir. CaS, CaSe ve CaTe için geçiş basıncı sırasıyla 40 GPa; 37,3 GPa; ve 30 GPa olarak bulunmuştur. Çizelge 5.2.'de verilen deneysel geçiş basınç değerleri dikkate alındığında yapılan hata sırasıyla %0 %1,8, %9 civarındadır.



Şekil 5.2. CaS, CaSe ve CaTe için entalpinin basınçla değişimi



Şekil 5.2. (Devam) CaS, CaSe ve CaTe için entalpinin basınçla değişimi

bu çalışmada bulunan geçiş basınçları hemen hemen aynı değerlerde çıkmaktadır. Bulduğumuz sonuçlar literatürle uyum içindedir. Sonuçlar Çizelge 5.2’de gösterilmiştir. Birinci yaklaşımla hesaplanan değerler Yaklaşım(1), ikinci yaklaşımla hesaplanan değerler Yaklaşım(2) ile gösterilmiştir.

Çizelge 5.2. CaS, CaSe ve CaTe için hesaplanan Geçiş Basınçları ve deneysel bulgular ve diğer çalışmalar

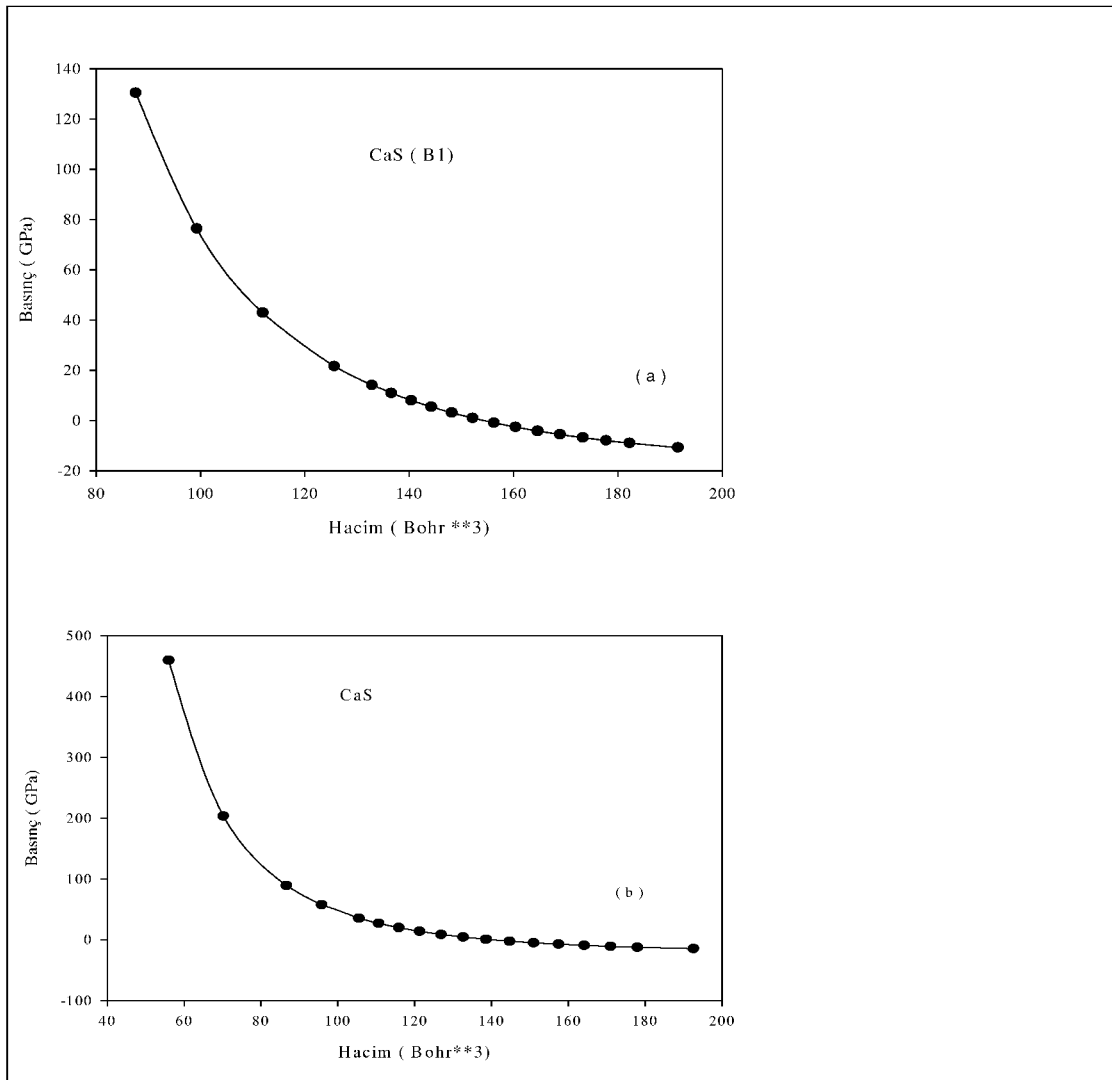
Madde	Referans	P_T (GPa)
CaS	Yaklaşım(1)	38,4
	Yaklaşım(2)	40
	Teori ^a	42
	Teori ^b	49,8
	Teori ^c	36,85
	Teori ^d	39
	Teori ^e	45
	Deneysel ^f	40
CaSe	Yaklaşım(1)	35,5
	Yaklaşım(2)	37,3
	Teori ^c	35
	Teori ^d	37
	Teori ^e	45
	Deneysel ^f	38
CaTe	Yaklaşım(1)	30,3
	Yaklaşım(2)	30
	Teori ^c	31,2
	Teori ^d	34,5
	Teori ^e	27
	Deneysel ^f	33

^aRef[25], ^bRef[26], ^cRef[27], ^dRef[3], ^eRef[5], ^fRef[4].

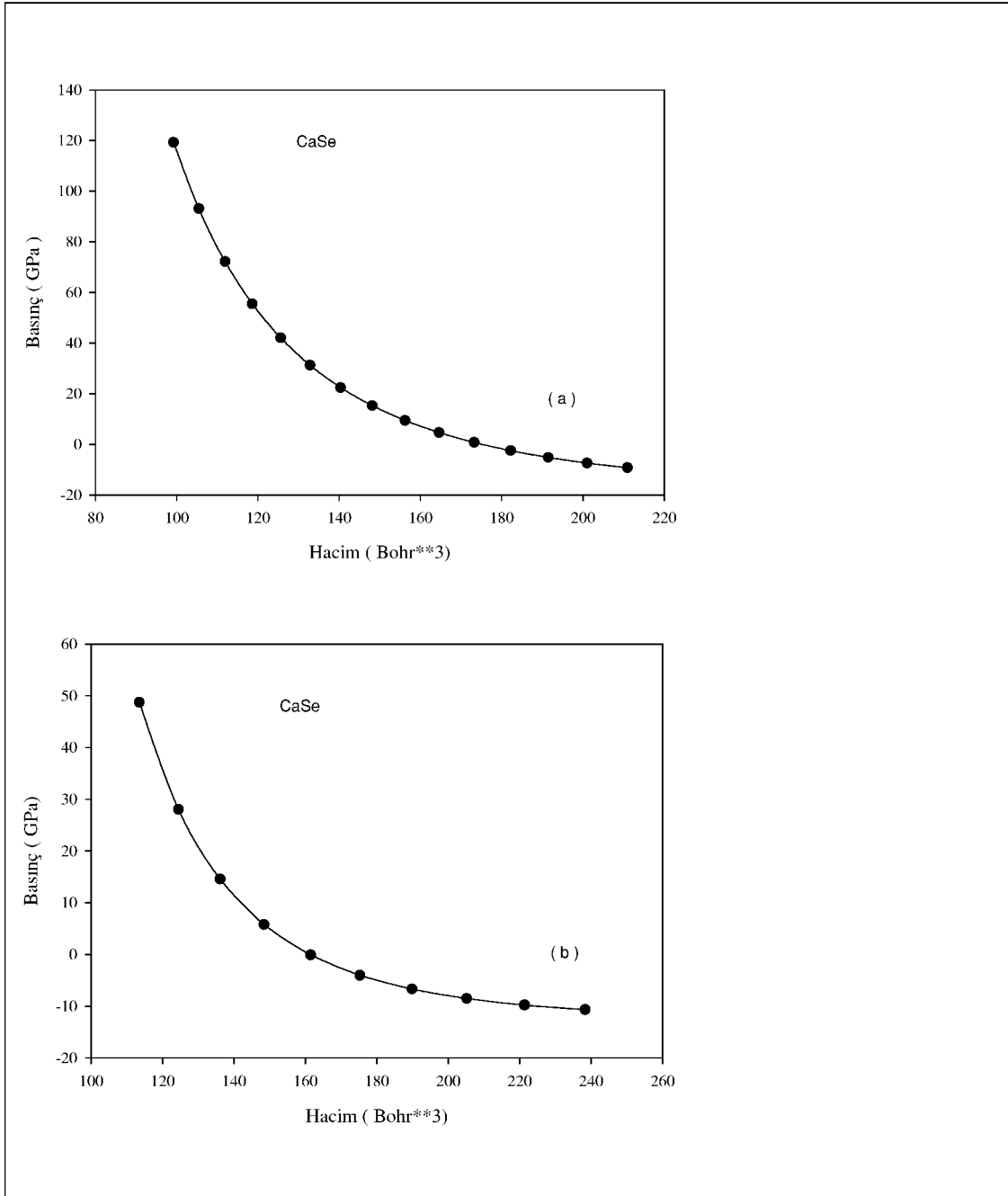
5.2. Termodinamik Özellikler

5.2.1. Hacmin basınçla değişimi (hal denklemi)

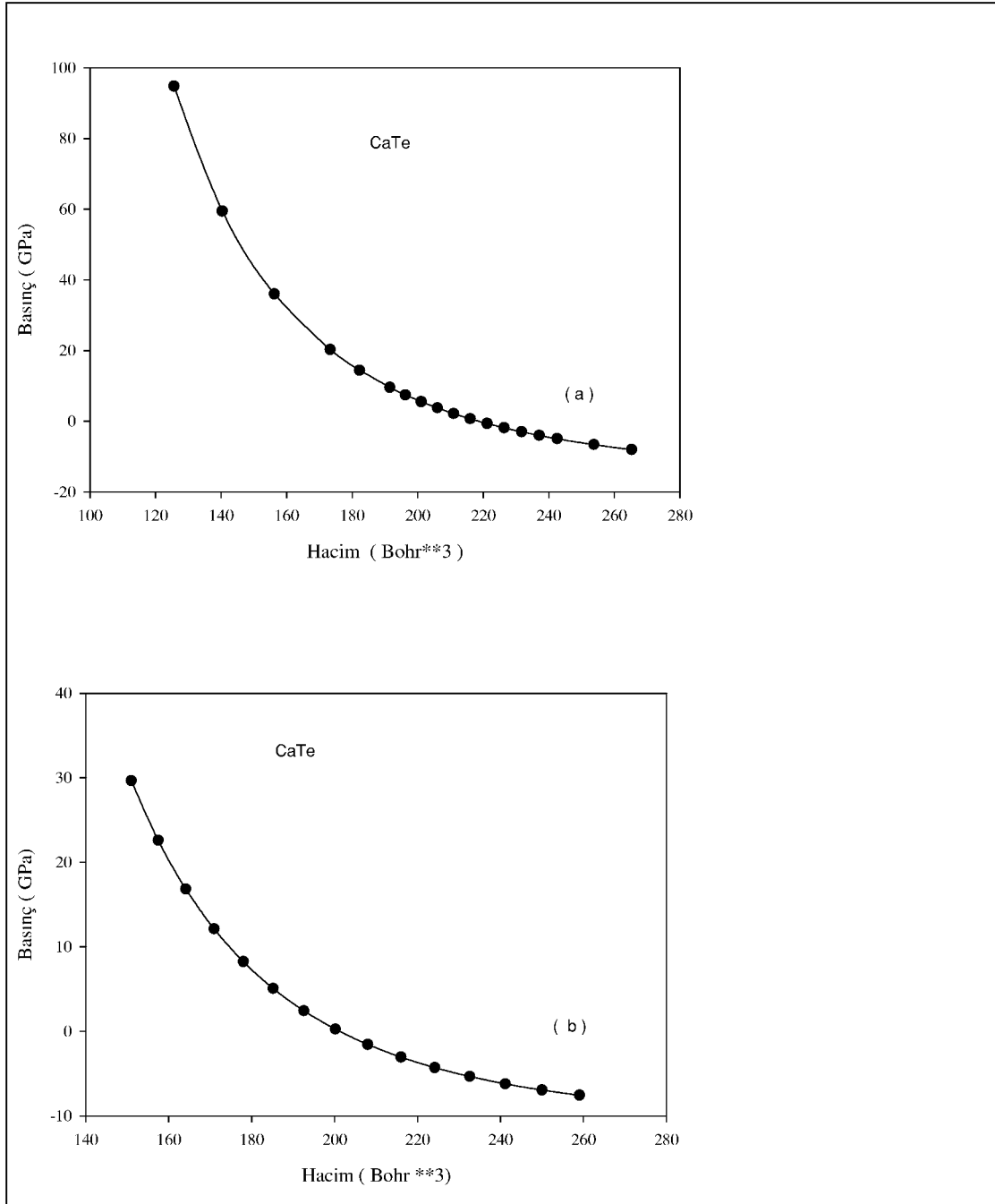
Kalsiyum bileşikleri için 0 K sabit sıcaklıkta uygulanan çeşitli basınç değerlerine karşılık gelen hacim değişimleri Şekil 5.3., Şekil 5.4. ve Şekil 5.5.'te verilmiştir. Çeşitli basınç değerlerine karşılık gelen hacim değişimleri B1 ve B2 yapı için ayrı ayrı incelenmiştir. Sabit sıcaklıkta basınç arttığında, beklendiği gibi hacimde azalma meydana gelmektedir.



Şekil 5.3. CaS için hacmin basınçla değişimi a) B1 yapı b) B2 yapı için



Şekil 5.4. CaSe için hacmin basınçla değişimi a) B1 yapı b) B2 yapı için



Şekil 5.5. CaTe için hacmin basınçla değişimi a) B1 yapı b) B2 yapı için

5.2.2. Ergime, Debye sıcaklıkları ve dalga hızlarının hesaplanması

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 olduğu, $T < \theta_D$ ise yüksek frekans modlarının “donmuş” olduğu söylenir. Bu çalışmada θ_D ’yı bulduğumuz elastik sabitlerini kullanarak aşağıdaki klasik[28] bağıntıdan hesapladık.

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

burada v_m ortalama dalga hızıdır ve yaklaşık olarak;

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

ile verilir. v_l ve v_t boyuna ve enine dalga hızlarıdır ve Bulk (B) ve Kayma (Shear) modullerinin aşağıdaki ifadelerinden bulunur:

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{ve} \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$

Bu çalışmada, enine, boyuna ve ortalama dalga hızlarının basınca bağlılığı da incelenmiştir. Basınç arttıkça ilgili değerlerin arttığı gözlemlendi. Hesaplamaların sonucu Çizelge 5.3, Çizelge 5.4., Çizelge 5.5; grafikler ise Şekil 5.6.’da verilmiştir.

Ampirik bir bağıntı olan $T_m=607+9,3B\pm555$ kullanılarak ergime sıcaklığı da tahmin edildi. CaS için ergime sıcaklığı 693,7 K olarak bulundu. Bu değer S’in değeri (385,8 K)’nden büyük, Ca’nın değeri (1112 K)’nden küçüktür. Bu bağıntı sayesinde ergime sıcaklığı kabaca tahmin edilebilir. CaSe için 619,3 K, CaTe için 572,8 K bulunmuştur. Sonuçlar Çizelge 5.6.’da verilmiştir.

Çizelge 5.3. CaS için boyuna (v_l) , enine (v_t) ve ortalama dalga hızı (v_m) değerlerinin basınçla değişimi

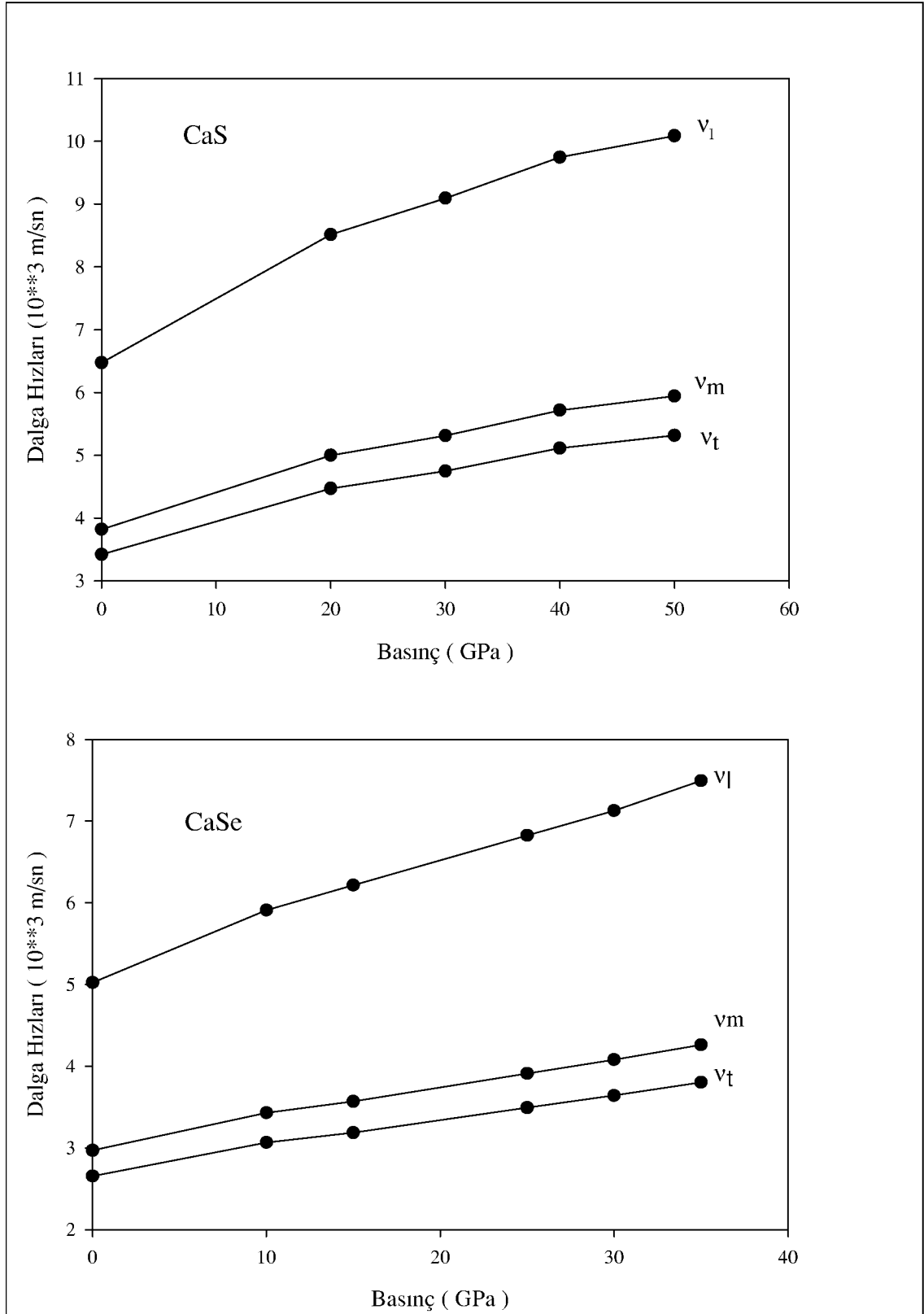
Basınç (GPa)	v_l ($\times 10^3$ m/sn)	v_t ($\times 10^3$ m/sn)	v_m ($\times 10^3$ m/sn)
0	6,475678	3,417972	3,8210
20	8,515144	4,470587	4,9990
30	9,094728	4,746943	5,3109
40	9,747477	5,111351	5,7168
50	10,09036	5,315139	5,9429

Çizelge 5.4. CaSe için boyuna (v_l) , enine (v_t) ve ortalama dalga hızı (v_m) değerlerinin basınçla değişimi

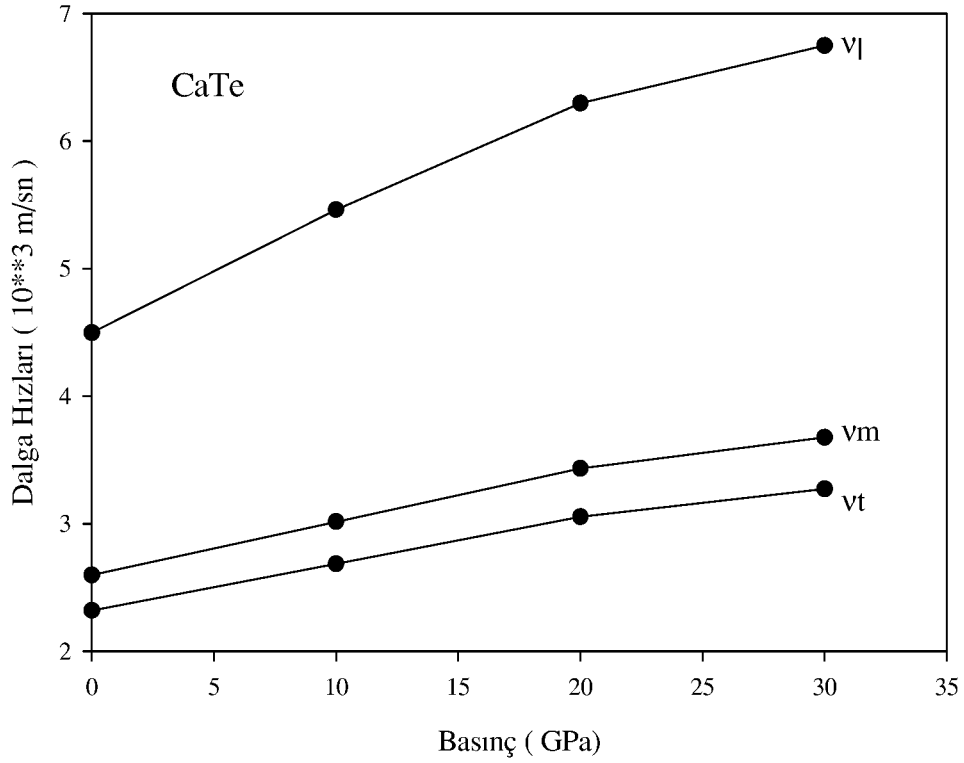
Basınç (GPa)	v_l ($\times 10^3$ m/sn)	v_t ($\times 10^3$ m/sn)	v_m ($\times 10^3$ m/sn)
0	5,025004	2,655707	2,9687
10	5,910997	3,065308	3,4309
15	6,217708	3,186138	3,5689
25	6,82595	3,492722	3,9126
30	7,128779	3,642675	4,0810
35	7,496761	3,80443	4,2640

Çizelge 5.5. CaTe için boyuna (v_l) , enine (v_t) ve ortalama dalga hızı (v_m) değerlerinin basınçla değişimi

Basınç (GPa)	v_l ($\times 10^3$ m/sn)	v_t ($\times 10^3$ m/sn)	v_m ($\times 10^3$ m/sn)
0	4,497807	2,320299	2,5979
10	5,462643	2,685056	3,0150
20	6,296081	3,054614	3,4325
30	6,749269	3,271825	3,6767



Şekil 5.6. CaS, CaSe ve CaTe için boyuna (v_l), enine (v_t) ve ortalama dalga hızı (v_m) değerlerinin basınçla değişimi



Şekil 5.6. (Devam) CaS, CaSe ve CaTe için boyuna (v_l) , enine (v_t) ve ortalama dalga hızı (v_m) değerlerinin basınçla değişimi

Çizelge 5.6. CaS, CaSe ve CaTe için Debye (θ_D) ve Ergime(T_m) sıcaklıkları.

Madde	θ_D (K)	T_m (K)
CaS	407	693,7
CaSe	305	619,3
CaTe	263	572,8

5.3. Elastik Özellikler

5.3.1. Elastik sabitlerin hesaplanması

Katıların elastik sabitleri, kristalin mekaniksel ve dinamiksel davranışları arasında bağlantı kurar ve katıdaki doğal kuvvetler hakkında önemli bilgiler verir.

Malzemenin sertlik ve kararlılığı hakkında da bilgi verir ve elastik sabitlerin teorik ve deneysel değerlerinin karşılaştırılması kullandığımız potansiyelin güvenilirliğinin testi için önemli olur . Bu yüzden hesaplanan elastik sabitlerinin doğruluğu mevcut metodun kalitesi için de bir kriterdir. Elastik(esneklik) sabitlerinin fiziksel temeli 2.Bölümde verilmişti.

Kristalik maddelerin kristal yapıları bilindiğinde, elastik sabitleri, ab initio toplam enerji değerleri kullanılarak iki popüler yöntemle hesaplanmaktadır. Bunlardan biri, kristale birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulamak, diğeri de elastik sabitlerini, stres-strain (zor-zorlanma) ilişkisinin (Hooke Yasası) orantı katsayısı olarak almaktır. Bu çalışmada birinci yöntem kullanıldı. Birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde seçilen kübik ve tetragonal strain matrislerine çok küçük (%1-2) deformasyonlar uygulayarak elastik sabitleri aşağıda verildiği gibi hesaplandı. Elastik modulleri (Elastik sabitleri, bulk modülü vs.), toplam enerjinin strainlere göre ikinci türevi olduğu bilindiğinden, bu yöntemin oldukça doğru sonuçlar verdiği bilinmektedir.

Uygulanan deformasyon dolayısı ile strain(zorlanma), kristalin toplam enerjisini aşağıdaki gibi değiştirir[29,30]:

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

Burada V , birim hücrenin deformasyona uğramamış durumdaki hacmidir. ΔE , $e=(e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$ ise strainden kaynaklanan enerji artışıdır. C : elastik sabiti matrisidir. Bir kübik sistem üç bağımsız elastik sabitine (C_{11}, C_{12}, C_{44}) sahip olur.Kübik sisteminin ilkel örgü vektörleri;

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

olarak tanımlanır. Buradaki a örgü sabitidir $\mathbf{a}_i$ ($i=1,\dots,3$), ilkel örgü vektörleri verilen ifadeye göre kristale strain uygulandığında aşağıda verilen bağıntıya uygun olacak şekilde yeni örgü vektörleri oluşturur[31]:

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

burada I birim matris, ε ise

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

strain matrisidir. Kristale $e = (0,0,0,\delta,\delta,\delta)$ shear(kayma) straini uygulandığında, C_{44} aşağıdaki bağıntıdan bulunabilmektedir:

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

$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ shear(kayma) modülü ise birim hücrenin hacmini koruyan

ortorombik $e = (\delta, \delta, (1 + \delta)^{-2} - 1, 0, 0, 0)$ strain tensörünü kullanarak,

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

şeklindeki enerji değişimi ifadesinden bulunabilir.

Bulk modülünü;

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

“fit işlemi” ile zaten bulmuştuk. Bunu ve C' yü kullanarak C_{11} ve C_{12} hesaplandı. $(\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$ gibi bir strain uygulayarak bulk modülü (B)’nü

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \delta^2$$

gibi ifadeden benzer şekilde hesaplayabilirdik. Biz bu tezde “fit işlemi” sonucunu kullandık.

CaS, CaSe ve CaTe için hesaplanan elastik sabiti değerleri Çizelge 5.6.’da verilmiştir. Kübik kristallerde elastik sabitler için mekanik kararlılık koşulları; $C_{11}-C_{12}>0, C_{11}>0, C_{44}>0, C_{11}+2C_{12}>0$ olarak bilinir. Çizelge 5.7.’deki elastik sabitler bu denge koşullarına uymaktadır. Bizim hesapladığımız elastik sabitlerde bu denge koşullarına uymaktadır. Ayrıca diğer kübik denge koşulu; $C_{12}<B<C_{11}$ koşuluna da uymaktadır.

Bu bileşikler için elastik sabitlerinin literatürde deneysel değerlerine rastlanmamıştır. Hesaplanan değerler mevcut teorik değerlerle uyum içindedir.

Çizelge 5.7. Elastik sabitleri hesaplamak için kullanılan strain matrisleri

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

Çizelge 5.8. B1 yapıdaki CaS, CaSe ve CaTe için elastik sabitler

Madde	Referans	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
CaS	Çalışma	88,39	59,70	50,79
	Teori ^a	108,23	32,01	36,08
	Teori ^b	135	20	38
	Teori ^c	202,35	72,42	67,45
	Deneysel	-	-	-
CaSe	Çalışma	77,549	52,426	45,517
	Teori ^a	95,17	25,56	27,11
	Teori ^b	115	18	31
	Teori ^c	155,25	55,75	53,51
	Deneysel	-	-	-
CaTe	Çalışma	68,18	50,25	42,89
	Teori ^a	89,26	14,77	18,52
	Teori ^c	116,96	45,18	43,90
	Deneysel	-	-	-

^aRef[7], ^bRef [6], ^cRef[32]

5.3.2.Elastik sabitlerin ve bulk modülünün basınçla değişimi

Sisteme etki eden basınç, sistemin hacmine etki edeceğine göre, elastik sabitlerin artması beklenmektedir. Burada kalsiyum bileşikleri için 0 K sabit sıcaklıkta uygulanan çeşitli basınç değerlerine karşı C_{ij} elastik sabit değerleri hesaplanmıştır.Hesaplanan değerler Çizelge 5.9.- Çizelge 5.11’de verilmiştir. Şekil 5.7.’de ise grafik olarak gösterilmiştir.

Çizelge 5.9. CaS için 0; 10; 20; 30; 40; 50 GPa’da elastik sabiti ve Bulk modülü değerleri

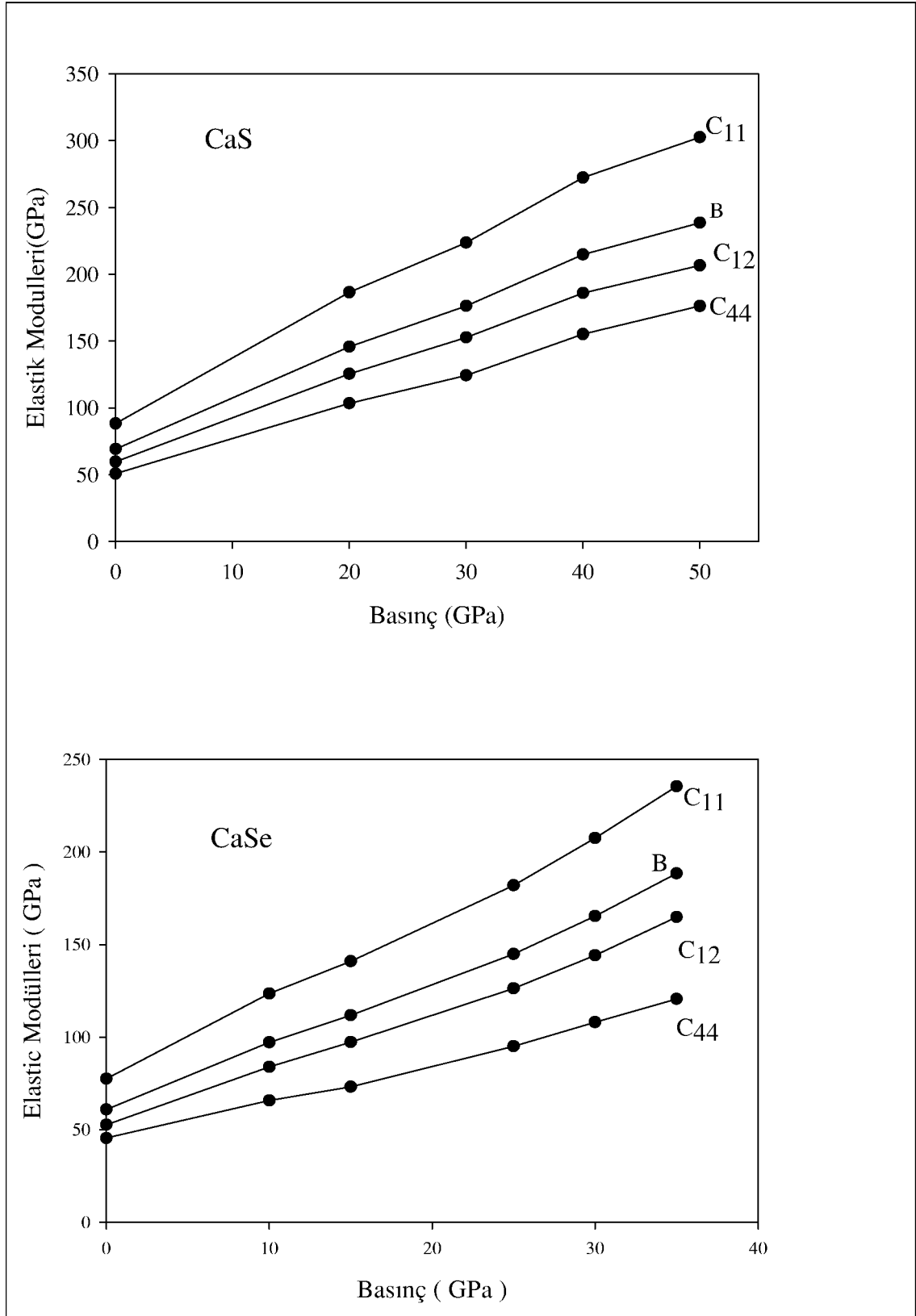
P (GPa)	B (GPa)	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
0	69,268	88,39242	59,705	50,795
10	98,902	128,963	83,872	74,066
20	145,879	186,537	125,549	103,479
30	176,39	223,691	152,739	124,374
40	214,778	272,279	186,027	155,226
50	238,63	302,616	206,637	176,326

Çizelge 5.10. CaSe için 0; 10; 15; 25; 30; 35 GPa’da elastik sabiti ve Bulk modülü değerleri

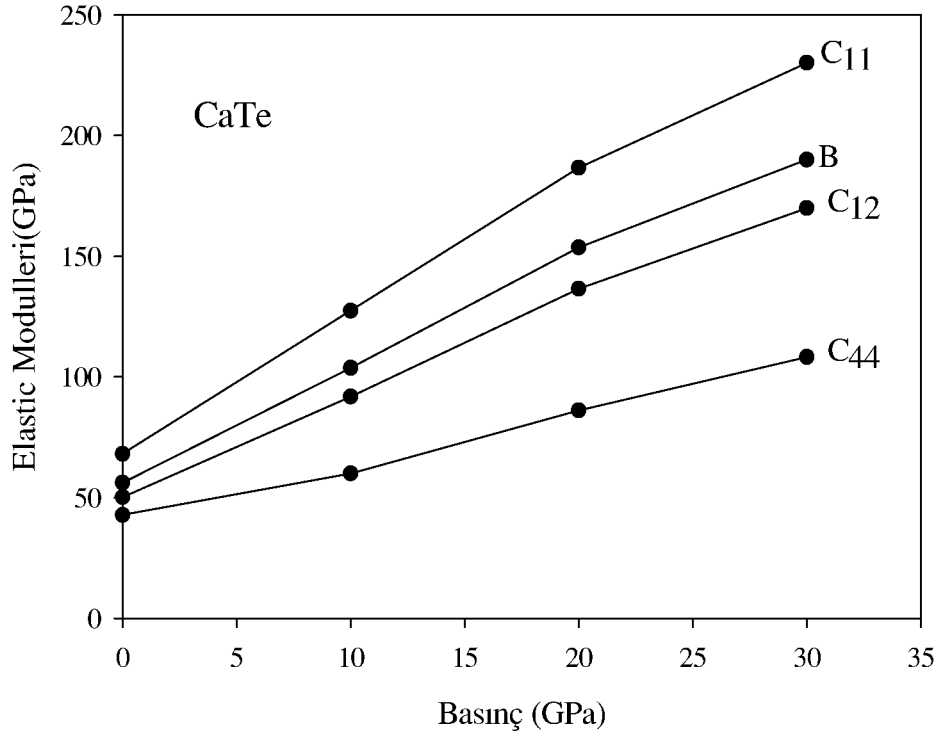
P (GPa)	B (GPa)	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
0	61,000	77,549	52,726	45,517
10	97,200	123,607	83,997	65,785
15	111,900	141,045	97,327	73,227
25	144,900	182,047	126,327	95,070
30	165,400	207,622	144,289	108,067
35	188,400	235,416	164,892	120,653

Çizelge 5.11. CaTe için 0; 10; 20; 30 GPa’da elastik sabiti ve Bulk modülü değerleri

P (GPa)	B (GPa)	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
0	56,232	68,1885	50,253	42,894
10	103,765	127,473	91,911	60,109
20	153,647	186,768	136,586	86,193
30	190,083	230,215	170,001	108,252



Şekil 5.7. CaS, CaSe ve CaTe için elastik sabitlerin basınçla değişimi



Şekil 5.7.(Devam) CaS, CaSe ve CaTe için elastik sabitlerin basınçla değişimi

5.3.3. Young modülü, zener anisotropy faktörü ve poisson oranının hesaplanması

Mühendislik uygulamalarında önemli elastik özellikler olarak bilinen Zener anisotropy faktörü A, Poisson oranı ve Young's Modülü E, aşağıda verilen eşitliklerden hesaplanabilir.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$$

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

$$E = \frac{9GB}{G + 3B}$$

$G = (G_V + G_R)/2$ 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 sınırına karşılık gelir ve $G_V = (c_{11} - c_{12} + 3c_{44})/5$ ve $5/G_R = 4/(c_{11} - c_{12}) + 3/c_{44}$ olarak yazılabilir. Hesaplanan Zener anisotropy faktörü, Poisson oranı ve Young's Modülü Çizelge 5.12' de gösterilmiştir.

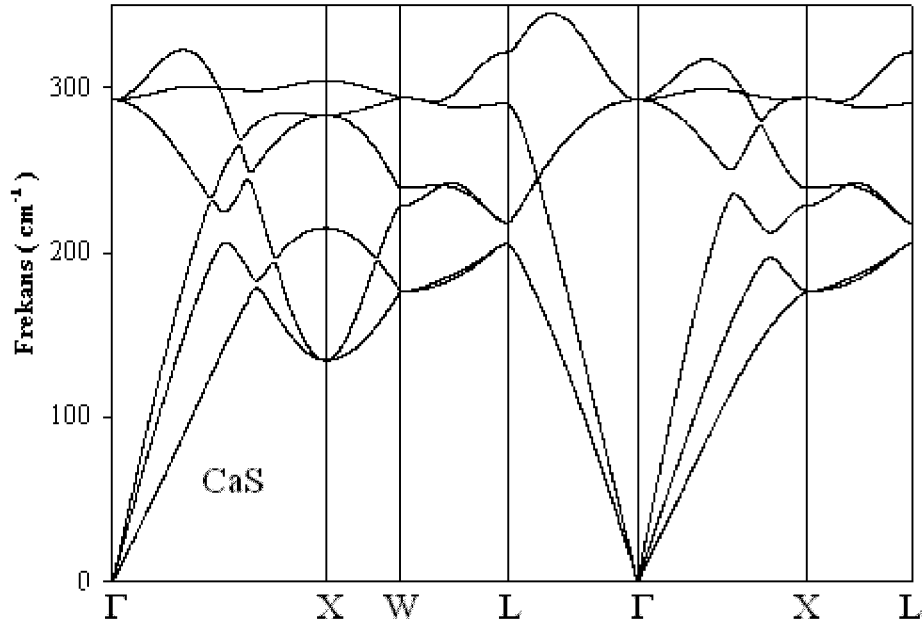
Çizelge 5.12. Hesaplanan Zener anisotropy faktörü(A), Poisson oranı (ν) ve Young's Modülü(Y)

Madde	A	ν	Y (GPa)
CaS	3,54	0,3064	80,14
CaSe	3,66	0,3062	70,92
CaTe	4,78	0,318	61,131

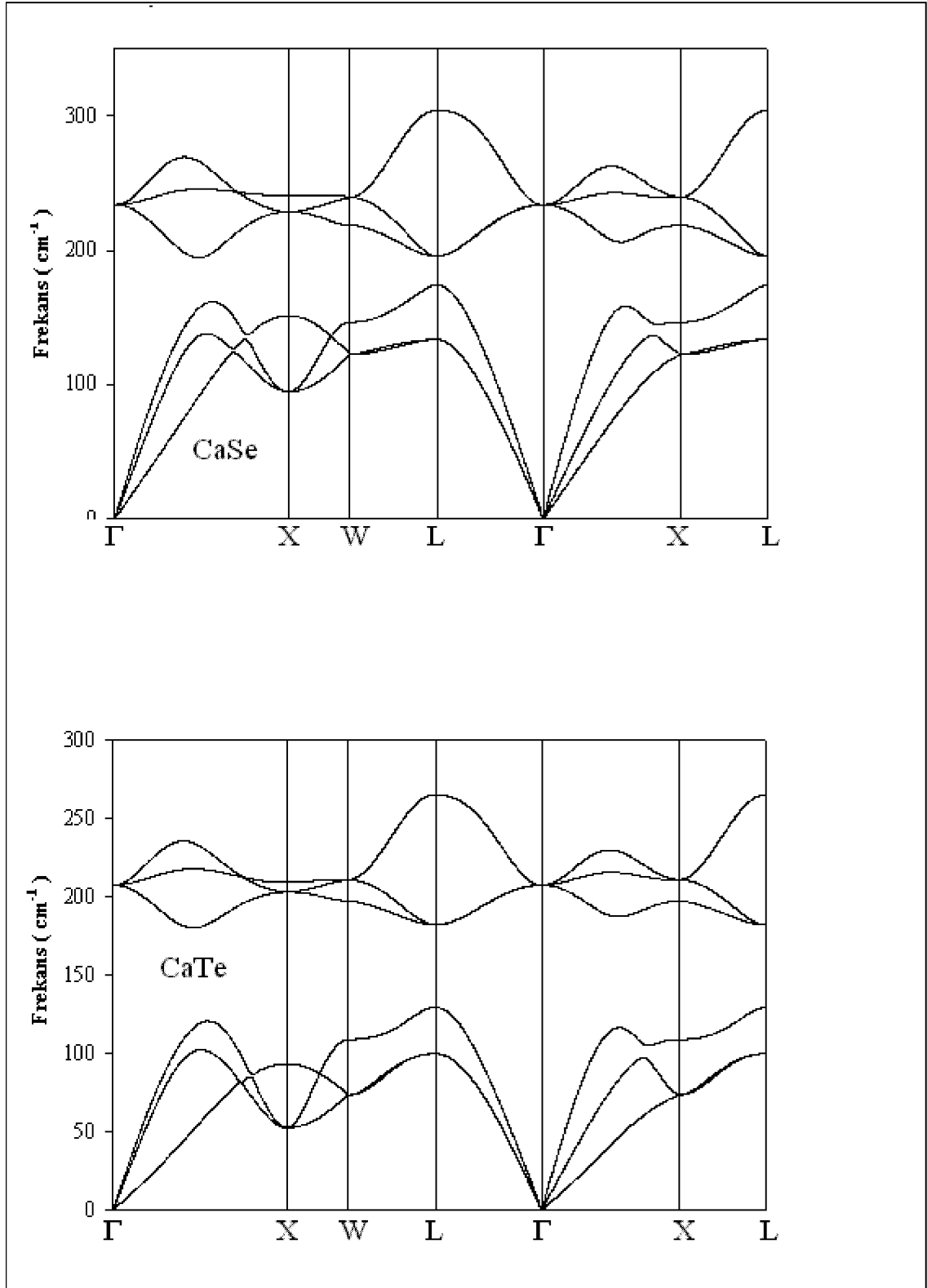
5.4. Fonon Dispersiyon Eğrileri

Supercellde Hellmann-Feynman kuvvetleri kullanılarak SIESTA ve VİBRA[8,33] ab initio kodu ile fonon frekansları hesaplanmıştır. Minimize edilmiş durumda bütün Hellmann-Feynman kuvvetlerinin sıfır olması istenir. Aynı zamanda programda denge durumundan çıkarılan tek atom ile ilgili konfigürasyon için Hellmann-Feynman kuvvetleri hesaplanır ve belirli şartları sağlayan kuvvet sabitleri ve ilgili dinamik matris ifadelerinden gerekli fonon frekansları hesaplanır.

CaS, CaSe ve CaTe için yüksek simetri yönleri boyunca elde edilen fonon dispersiyon eğrileri Şekil 5.8.'de gösterilmiştir. CaS,CaSe ve CaTe için yüksek simetri yönlerindeki bazı fonon frekansları Çizelge 5.13.'de verilmiştir.



Şekil 5.8.CaS, CaSe ve CaTe için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri



Şekil 5.8.(Devam) CaS, CaSe ve CaTe için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri

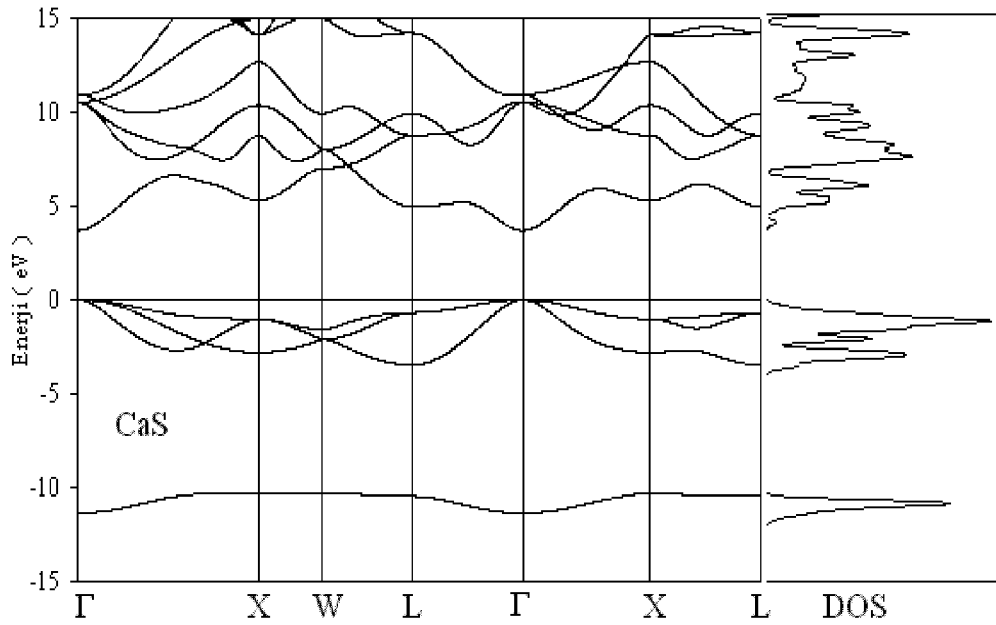
Çizelge 5.13. CaS, CaSe ve CaTe için fonon frekanslarının Γ , X ve L’de yüksek simetri noktaları.

Madde	TO(Γ)	LO(Γ)	TA(X)	LA(X)	TO(X)	LO(X)	TA(L)	LA(L)	TO(L)	LO(L)
CaS	292,678	292,804	295,266	217,861	290,302	321,683	175,960	228,482	239,207	294,100
CaSe	233,476	234,109	133,563	173,954	195,551	304,351	122,207	146,484	218,719	239,408
CaTe	207,224	207,595	99,851	129,228	182,111	265,194	73,262	108,826	197,237	210,674

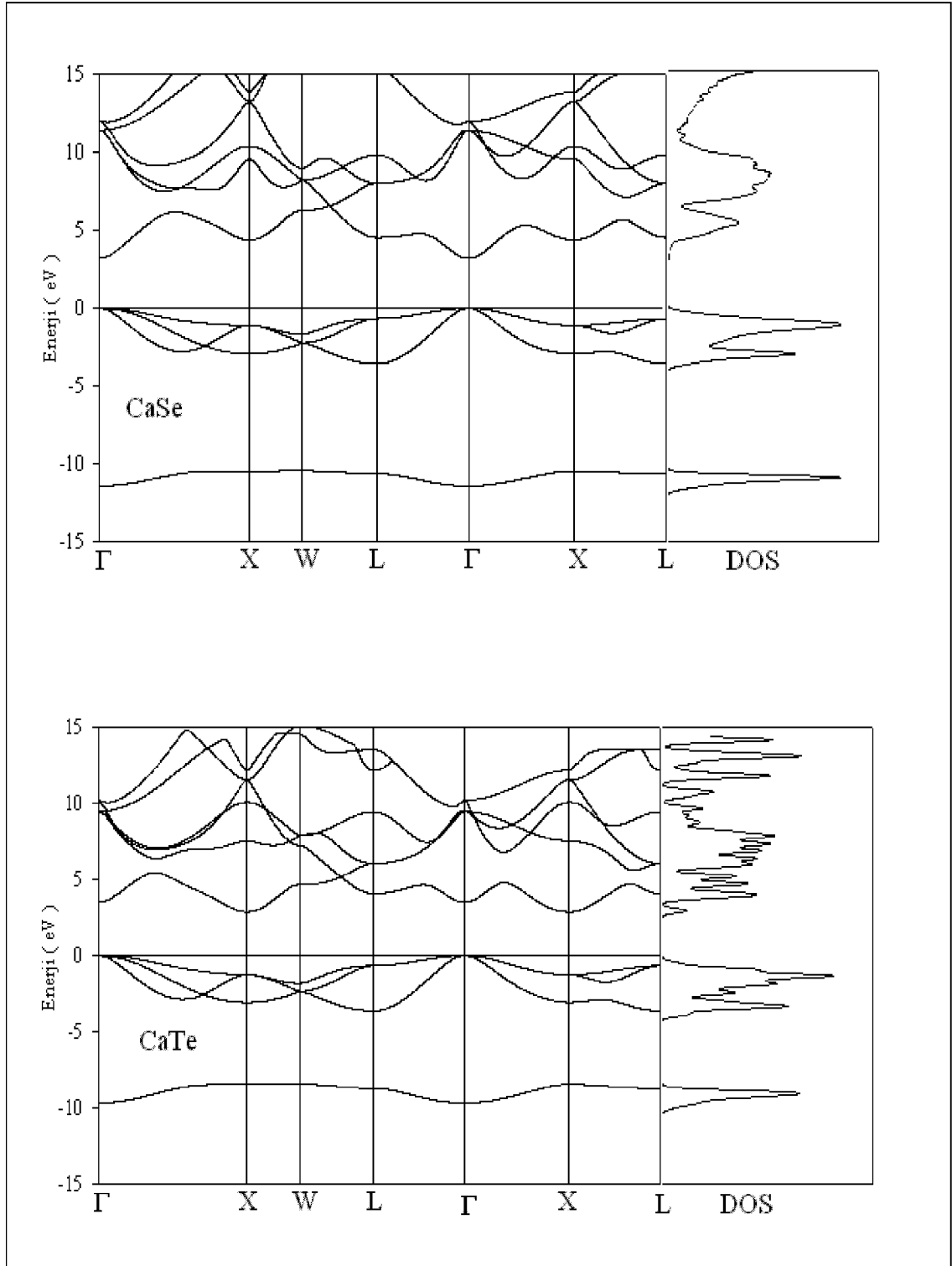
5.5. Band Yapıları

5.5.1. Band yapılarının hesaplanması

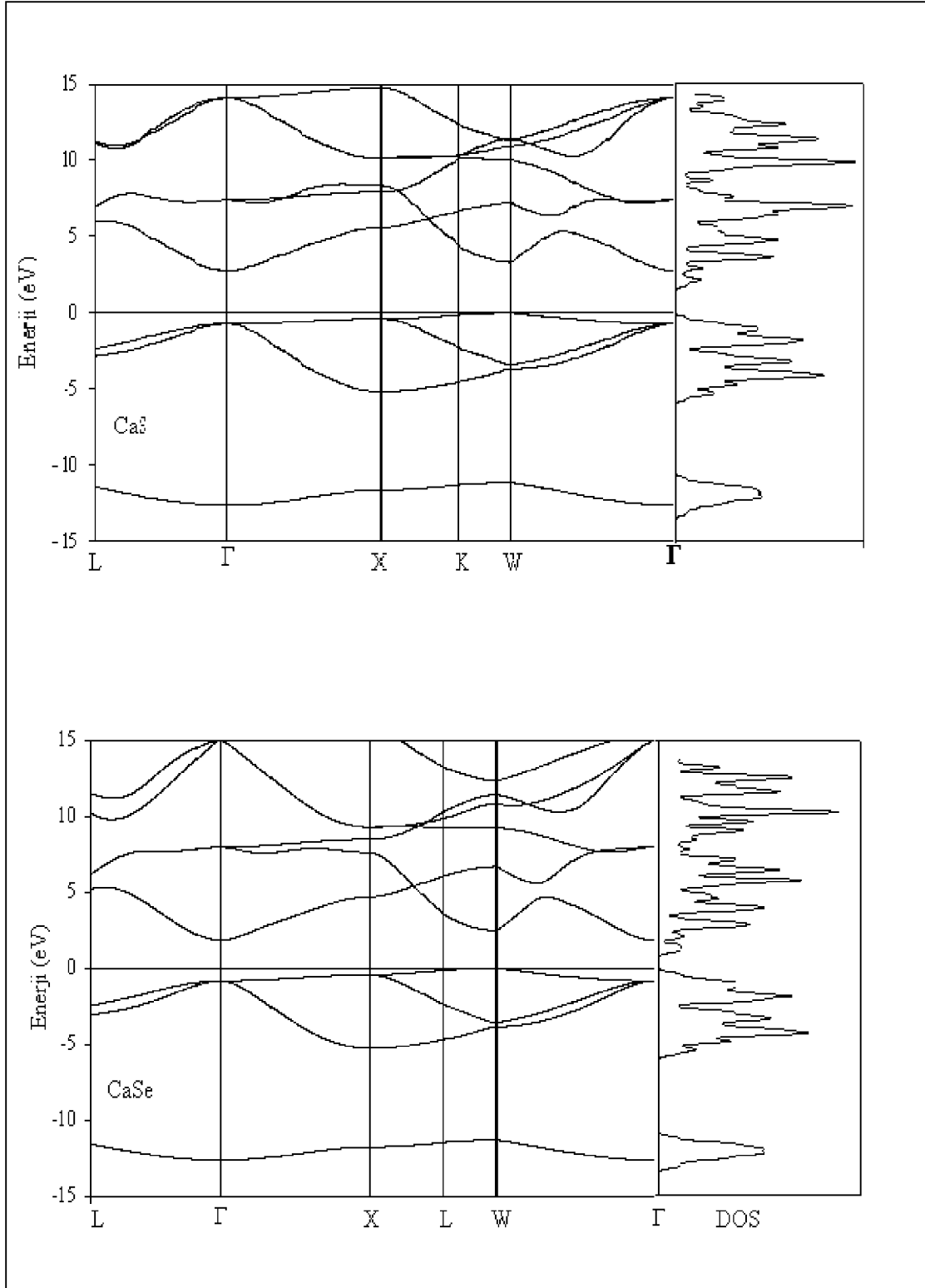
SIESTA paketi kullanılarak kalsiyum çalkojenler için hesapladığımız band yapıları Şekil 5.9. ve Şekil 5.10.'da verilmiştir. En düşük enerjili bant s- bandıdır. Γ noktasında bu bantın enerji değeri için hesapladığımız değerler ve diğer teorilerin hesapladığı değerler Çizelge 5.14 ve Çizelge 5.15.'de verilmiştir. Literatürde deneysel değerlere rastlanmamıştır. İncelenen bileşikler için simetri noktalarındaki değerler Çizelge 5.16.'de verilmiştir.



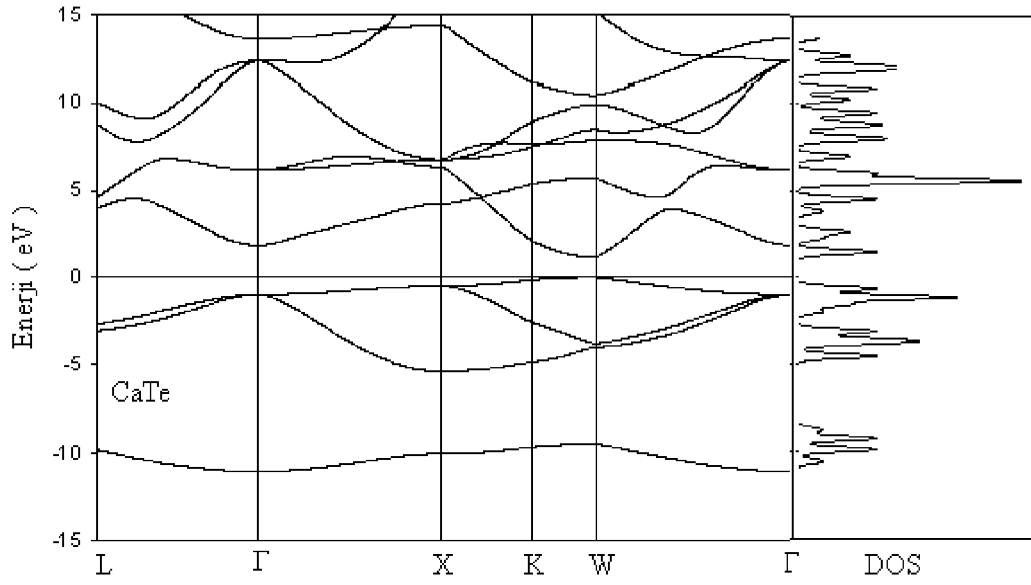
Şekil 5.9. CaS, CaSe ve CaTe için B1 yapıda hesaplanan band yapıları ve DOS eğrileri.



Şekil 5.9.(Devam) CaS, CaSe ve CaTe için B1 yapıda hesaplanan band yapıları ve DOS eğrileri



Şekil 5.10. CaS, CaSe ve CaTe için B2 yapıda hesaplanan band yapıları ve DOS eğrileri.



Şekil 5.10. CaS, CaSe ve CaTe için B2 yapıda hesaplanan band yapıları ve DOS eğrileri

Çizelge 5.14. CaS, CaSe ve CaTe B1 yapı için hesaplanan elektron direct-band gap değerleri ve diğer teorik çalışmalar

Madde	Referans	Direct (at Γ in eV)
CaS	Çalışma	3,70
	Teori ^a	3.18
	Teori ^b	5.33
CaSe	Çalışma	3,19
	Teori ^a	2.81
	Teori ^b	4.92
CaTe	Çalışma	3,51
	Teori ^a	2.23
	Teori ^b	3,65

^aRef[7], ^bRef[34].

Çizelge 5.15. CaS, CaSe ve CaTe için B2 yapıda hesaplanan elektron band gap değerleri ve diğer teorik çalışmalar

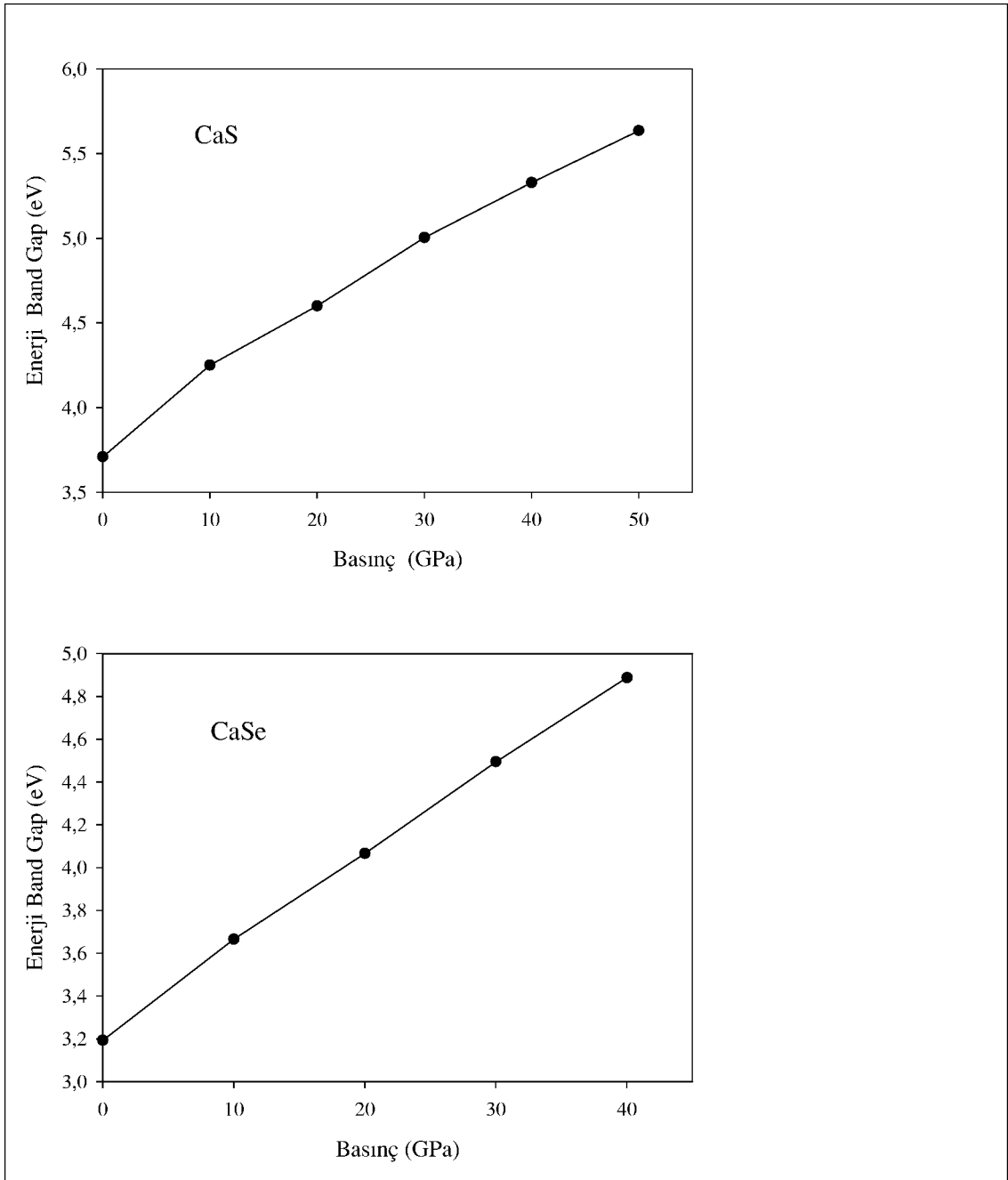
Madde	Referans	Band gap Değerleri (eV)	
CaS	Çalışma	2,75	İndirect (at Γ in eV)
CaSe	Çalışma	1,83	İndirect (at Γ in eV)
CaTe	Çalışma	1,15	Direct (at Γ in eV)

Çizelge 5.16. CaS, CaSe ve CaTe B1 yapı için hesaplanan enerjilerin (eV) simetri noktaları

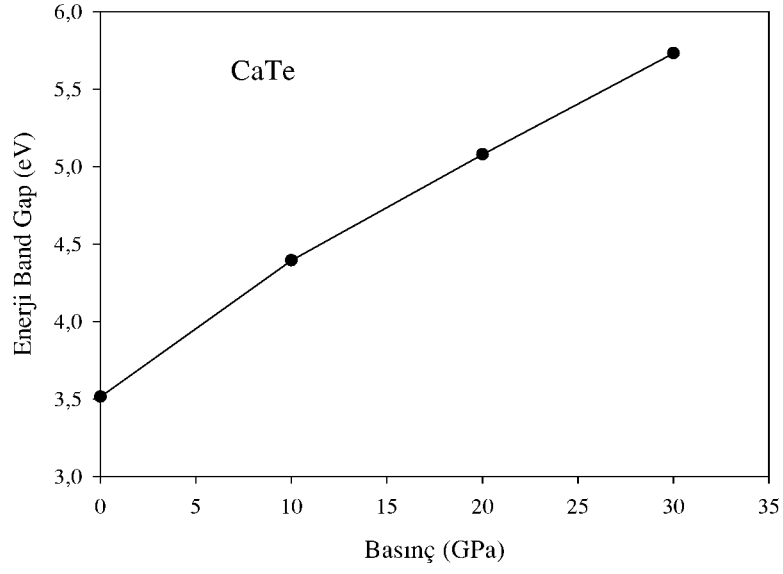
Madde	Γ_{1v}	Γ_{15v}	Γ_{1e}	Γ_{15e}	L_{1v}	L_{1v}	L_{3v}	L_{1e}	L_{3e}	X_{1v}	X_{3v}	X_{5v}	X_{1e}	X_{3e}
CaS	11,35	0,00	3,70	10,55	-10,45	-3,44	-0,66	4,98	8,79	-10,30	-2,78	-0,99	5,30	8,79
CaSe	-11,44	0,00	3,19	11,40	-10,63	-3,57	-0,66	4,53	8,02	-10,46	-2,95	-1,11	4,38	9,56
CaTe	-9,68	0,00	3,51	9,47	-8,71	3,62	-0,65	4,06	6,05	-8,44	-3,06	-1,24	2,86	10,08

5.5.2. Enerji band gap aralığının basınçla değişimi

Bileşiklerin B1 yapılarında elektronik direct-band gap aralığının basınçla değişimi de incelendi. Grafikler Şekil 5.11.'de verilmiştir. Basınç arttıkça aralığın arttığı gözlemlendi. Bu da direct band olduğunu doğruladı.



Şekil 5.11. CaS , CaSe ve CaTe için enerji gapinin(E_g) basınçla değişimi



Şekil 5.11.(Devam) CaS , CaSe ve CaTe için enerji gapinin(E_g) basınçla değişimi

6. 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 dört bölümünde DFT ve band yapılarının hesaplama yöntemleri hakkında teorik bilgiler verilmiştir. İlk olarak Murnaghan hal-denklemini kullanılarak örgü sabitinin farklı değerleri için toplam enerji hesaplanarak denge örgü parametresi, Bulk modülü ve Bulk modülünün basınç türevi hesaplanmıştır. Bütün hesaplamalarda bu değerler kullanılmıştır. Daha sonraki bölümlerde kalsiyum çalkojenlerin yapısal, elastik, elektronik, termodinamik ve titreşimsel (fonon dispersiyonları) özellikleri incelenmiştir.

Genel hatları yukarıda verilen çalışmanın genel sonuçları aşağıda sıralanmıştır:

1. Öncelikle kalsiyum çalkojenlerin örgü sabitleri, Bulk modülleri ve bulk modülünün türevleri hesaplandı. Elde edilen sonuçların deneysel değerler ve başka teorik değerlerle uyum içinde olduğu görüldü. Küçük farklılıkların LDA'nın kullanımından kaynaklanıyor olabilir.

2. Kalsiyum çalkojenlerin B_1 fazından B_2 fazına olan geçiş basıncı, enerji-hacim değişimi eğrilerinin ortak teğeti çizilerek ve Gibbs enerjilerinin ($T = 0$ K alındığından dolayısı ile entalpilerinin) basınçla olan değişim grafiklerinden yararlanılarak hesaplandı. Elde edilen sonuçların literatür değerleri ile uyumlu olduğu görüldü. Bu uyum, DFT abinitio teorisinin başarısını bir kez daha ortaya koymuştur.

3. 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 kalsiyum

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.

4. Kalsiyum çalkojenlerin fonon dispersiyon eğrileri bildiğimiz kadarı ile ilk kez bu tezde çalışılmıştır.

5. Kalsiyum çalkojenlerin band yapıları çizildi, band aralıkları hesaplandı. Sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında iyi bir uyum olduğu görüldü.

6. Kalsiyum çalkojenler için, Debye sıcaklığı (θ_D) ve Ergime sıcaklığı hesaplamaları ilk kez bu çalışmada yapıldı.

7. Bu bileşiklerin fiziksel özelliklerinin tümü ile ve kesin olarak ortaya çıkarılması için, çok sayıda daha deneysel ve teorik çalışma yapılması gerektiğini düşünüyoruz.

KAYNAKLAR

1. Nelmes, R.,J.,McMohan, M.,I., “Pressure dependence of elastic properties of ZnX(X=Se, S and Te) Role of charge transfer”,*Semicond Semimater*,54,145 (1998)
2. Chen, A.,B.,Sher, A., “ Properties of narrow gap cadmium –based compounds”,*J. Vac. Sci. Technol*,21:138 (1982)
3. Prafulla, K. Jha. and Sanyal, P. S., “Structural Phase Transformation and Equation of State of Calcium Chalcogenides at High Pressure” , *Phys. Stat. Sol. (b)*,212:241 (1999).
4. Luo, H., Greene, R.G., Ghandehari, K.,Ling, T. and Ruoff, A.L., “Structural phase transformations and the equations of state of calcium chalcogenides at high pressure”, *Phys. Rev. B*, 50: 16 232 (1994).
5. Cortona, P. and Mosti, P., “Cohesive properties and behaviour under pressure of CaS, CaSe and CaTe: results of ab initio calculations”, *J.Phys.Condensed Matter*, 10:8947-8955 (1998).
6. Marinelli, F.and Lichanot, A., “Ab initio calculations of elastic properties and electronic structure of calcium selenide”, *Chem. Phys. Lett.*,367:430 (2003).
7. Charifi, Z., Baaziz, H., El-Haj Hassan, F. and Bouarissa, N., “High pressure study of structural and electronic properties of calcium chalcogenides”, *J.Phys.Condens. Matter*,17:4083-4092 (2005).
8. 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).
9. Martin, R. M., “Electronic Structure”, *Cambridge Univervsty Press*, Cambridge, 73-81 (2004).
10. Kittel, C., “Introduction to Solid State Physics”, *John Wiley and Sons*, New York (1996).
11. Ashcroft, N.W., and Mermin,N.D.,Solid State Physics, *W.B. Saunders Company*, Philadelphia, (1976).
12. Christman,R., J., “Fundamentals of Solid State Physics”, *John Wiley&Sons*, NewYork,78 (1998)

13. 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)
14. Louail, L., Maouche, D., Roumili, A., Ali, F., Sahraoui, “Mater. Lett.”, *Consorti de Biblioteques Universitaries de Catalunya*, 58,:2975 (2004)
15. Hamann, D.R., Schlüter, M. and Chiang, C., “Norm-conserving pseudopotentials”, *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494-1428 (1979).
16. Ackland, G.J., Warrent M.C., Clark S.J., “ Practical methods in ab initio lattice dynamics”, *J. Phys. Condens. Matter*, 9, 7861-7862 (1997).
17. Parlinski, K., “Phonon Manual”, *Cracow*, <http://wolf.ifj.edu.pl/phonon/> (2003)
18. İnternet: yoğunluk fonksiyoneli teorisi <http://webusers.physics.umn.edu/> (2006)
19. Hohenberg, P. and Kohn W., “ Self Consistent Equation Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys Rev*, 136:B864 (1964).
20. Payne, M.C., Peter, M.P., Allan, D.C., Arias J, A. and Joannopoulos, J.D., *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045-1097 (1992).
21. Kohn, W. and Sham, L.J., “Self-consistent equations including Exchange and correlation effects”, *Phys. Rev.*, 140:A1133 (1965).
22. Ashcroft, N.W., “Electron-ion pseudopotentials in metals”, *Physics Letters*, 23:48-50 (1966)
23. Marder, M.P., “Condensed Matter Physics”, *John Wiley&Sons*, New York, 229 (2000).
24. Murnaghan, F.D., *Am. J. Math.*, 49:235 (1937).
25. Issak, D.G., Cohen, R.H. and Mehl, M., “Calculated elastic and thermal properties of MgO at high pressure and temperatures”, *J. Geophys. Res.*, 95:7005 (1990).
26. Singh, R. K., “Many-body interactions in binary ionic solids”, *Phys. Rep.-Review Section of Physics Letters*, 85 (5): 259-401 (1982).
27. Rodriguez, P., N Dez, H., Radescuand, S., Mun Oz., A., “Relative stability of calcium chalcogenides from ab initio theory”, *International Journal of High Research*, 22:459-463 (2002).

28. Johnston, I.,J.,Keler,G.,Rollins,R.,and Spicklemire,S., “Solid State Physics Simulations, The Consortium for Upper-Level Physics Software”, *JohnWiley*,New York (1996).
29. Mehl, M.,J., “Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds”, *Phys. Rev.B*,47:2493 (1993).
30. 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).
31. Deligoz, E.,Colakoglu,K.,Ciftci, Y., “Elastic, electronic and lattice dynamical properties of CdS,CdSe and CdTe”, *Physica B, Condensed Matter*, 373:124 (2006).
32. Straub, G.K. and Harrison, W.A., “Self-consistent tight-binding theory of elasticity in ionic solids”,*Phys.Rev. B*,39:10325 (1989).
33. İnternet: Vibra Package by P. Ordejón, <http://www.uam.es/siesta> (2006)
34. Jin, M., Kim, N., Kim, Kim,H.,Yoon, C., Lee, C., Kim, M. and Kim.W., “Optical Properties of Undoped and CaS, CaSe, BaS, and BaSe Single Crystals”, *Journal of the Korean Physical Society* , 39:4, 692-697 (2001).
35. Cervantes, P. and Williams., Q., “ Band Structures 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).
- 36.İnternet:Kalsiyum chalcogenidesin incelenmesi,[http:// www.kimyaevi.com/](http://www.kimyaevi.com/) (2006)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BAYRAKÇI, Mesude
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 09.09.1982 Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 263 25 36
e-mail : mebay@mynet.com.

Eğitim

<i>Derece</i>	<i>Eğitim Birimi</i>	<i>Mezuniyet tarihi</i>
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2006
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2003

İş Deneyimi

<i>Yıl</i>	<i>Yer</i>	<i>Görev</i>
2003-2006	Vatan Dersaneleri	Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Sinema, kitap okuma, şehir gezileri