



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**ÜÇLÜ İNTERMETALİK $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{X}_5$ ($\text{X}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) BİLEŞİKLER
ÜZERİNE AB INITIO HESAPLAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuncay DEMİR

DANIŞMAN

Prof. Dr. Engin ATEŞER

AKSARAY, 2023

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 202310402 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi Tuncay DEMİR tarafından hazırlanan “ÜÇLÜ INTERMETALİK $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{X}_5$ (X=Ge, Sn, Pb) BİLEŞİKLER ÜZERİNE AB INITIO HESAPLAMALARI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Engin ATEŞER

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Fethi SOYALP

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 22/06/2023

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Doç. Dr. Mehmet Ali HINIS

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinalliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Tuncay DEMİR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca insani ve ahlaki değerleriyle örnek edindiğim, ilminden faydalandığım ve bu süreçte bana gerekli hoşgörü ve sabrı gösteren değerli danışman hocam Prof. Dr. Engin ATEŞER'e;

Bu çalışmamda yapılan iş-işlemler konusunda ve araştırmalarım konusunda benden yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK ve bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan hocalarım, ailem ve dostlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu araştırmada yer alan tüm nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

Tuncay DEMİR
AKSARAY, 2023

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
ŞEKİLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
1. GİRİŞ	1
2. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ	3
2.1 Çok Cisim Problemi	4
2.1.1 Born-Oppenheimer yaklaşımı.....	5
2.1.2 Farklı tipteki elektronik etkileşmeler.....	6
2.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....	8
2.2.1 Kohn, Sham yaklaşımı ve kendi kendine kararlı duruma gelme	9
2.2.2 Değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli ve DFT'nin Jacobs sıralaması	10
2.2.3 Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin uygulanması.....	13
2.2.4 Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde hatalar.....	15
3. TEMEL TEORİK BİLGİLER	16
3.1 Kristal Yapılar	16
3.2 Elektronik Özellikler.....	18
3.3 Mekanik Özellikler.....	19
3.3.1 Elastik sabitler	19
3.3.2 Bulk modülü	23
3.3.3 Shear modülü.....	254
3.3.4 Young modülü	25
3.3.5 Poisson oranı.....	26
3.3.6 Sertlik.....	27
3.3.7 Debye sıcaklığı ve ortalama ses hızı.....	28
3.3.8 Anizotropi faktörü	28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	30
4.1 Yapısal Özellikler.....	30
4.2 Elektronik Özellikler	32
4.3 Mekanik Özellikler.....	36
4.3.1 Yönelime bağlı mekanik özellikler.....	39
4.4 Titreşimsel Özellikler	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	49
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ.....	56

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÜÇLÜ İNTERMETALİK $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{X}_5$ ($\text{X}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) BİLEŞİKLER ÜZERİNE AB INITIO HESAPLAMALARI

Tuncay DEMİR

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Engin ATEŞER

ÖZET

Bu tez çalışmasında, $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{X}_5$ ($\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özellikleri; kuantum mekanik temelli VASP paket programı yardımıyla kuramsal olarak incelendi. Hesaplamalarımızda Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisine (DFT) dayalı Genelleştirilmiş Gradyent yaklaşımı (GGA) esas alınmıştır. Elektron-elektron etkileşimlerini parametrize etmek için, yani enerjiye katkısını hesaplamak için, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parametrizasyonu kullanılmıştır. Kristalin elektronik davranışı bant yapısı elde edilerek incelendi. İkinci dereceden elastik sabitleri (C_{ij}) yine aynı kod kullanılarak zor-zorlanma yöntemi ile hesaplandı. Bu bileşiğe ait bazı mekanik modüller (Bulk modülü, Shear modülü, Young modülü, Poisson oranı, Vickers Sertliği, Debye sıcaklığı ve Ortam ses hızları) ve bunların yönelime bağlılıkları hesaplanıp yorumlanmıştır. Ek olarak, fonon dağılımı elde edilerek incelendi. Elde ettiğimiz bulgular mevcut deneysel ve teorik verilerle karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$, $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$, $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$, Mekanik Özellikler, Elektronik özellikler, Titreşimsel özellikler.

Haziran, 2023; 56 sayfa

M.Sc. THESIS

**AB INITIO CALCULATIONS ON TERNARY INTERMETALLIC
Sm₂Ru₃X₅ (X=Ge, Sn, Pb) COMPOUNDS**

Tuncay DEMİR

**Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics**

Supervisor: Prof. Dr. Engin ATEŞER

ABSTRACT

In this thesis study, the structural, electronic, elastic and vibrational properties of Sm₂Ru₃X₅ (Ge, Sn, Pb) compounds were analyzed theoretically with the help of the VASP package program developed within quantum mechanics. Our calculations are based on Generalized Gradient Approach (GGA) based on Density Functional Theory (DFT). Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parameterization was used to parameterize electron-electron interactions. In order to study the electronic behavior of the crystals, the band structures were obtained and second order elastic constants (C_{ij}) were calculated by using this stress-strain method. Some mechanical modulus of titled compounds such as (Bulk modulus, Shear modulus, Young modulus, Poisson's ratio, Vicker's Hardness, Debye temperature and ambient sound velocities) and their directional dependence were calculated and interpreted. Also, the phonon dispersion curves were obtained and analyzed. Our findings were compared with existing experimental and theoretical data.

Keywords: Sm₂Ru₃Ge₅, Sm₂Ru₃Sn₅, Sm₂Ru₃Pb₅, Mechanical Properties, Electronic Properties, Vibrational Properties.

June, 2023; 56 pages

ŞEKİLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Periyodik sınır koşulları altında, yüzeyleri belli bir kalınlığa sahip tabakalar gibi modellenir. Böylece x ve y eksenlerinde tam bir periyodik dizilim sağlanmış olur. burada $Al(1\ 1\ 1)$ 'e yaklaşan O_2 molekülü modellenmiştir.....	14
Şekil 3.1. Kristal(a), Polikristal(b) ve amorf yapılar(c).	16
Şekil 3.2. Birim hücre ve Nokta örgü.	17
Şekil 3.3. Bravais örgüler.....	18
Şekil 3.4. Elektronik bant diyagramı.	18
Şekil 3.5. Bulk modülü gösterimi	23
Şekil 3.6. Shear modülü gösterimi.....	24
Şekil 3.7. Young modülü gösterimi	26
Şekil 3.8. Poisson oran gösterimi.....	27
Şekil 4.1. $Sm_2Ru_3Sn_5$ bileşiğinin kristal yapı görünümü.....	30
Şekil 4.2. Kübik $I-43m$ ($No=217$) yapıları için Brillouin bölgesi.	32
Şekil 4.3. $Sm_2Ru_3Ge_5$ bileşiğinin elektronik bant yapısı	33
Şekil 4.4. $Sm_2Ru_3Sn_5$ bileşiğinin elektronik bant yapısı	34
Şekil 4.5. $Sm_2Ru_3Pb_5$ bileşiğinin elektronik bant yapısı	34
Şekil 4.6. $Sm_2Ru_3Ge_5$ bileşiğinin durum yoğunluğu grafiği	35
Şekil 4.7. $Sm_2Ru_3Sn_5$ bileşiğinin durum yoğunluğu grafiği	35
Şekil 4.8. $Sm_2Ru_3Pb_5$ bileşiğinin durum yoğunluğu grafiği	35
Şekil 4.9. $Sm_2Ru_3Sn_5$ bileşiğinin $(0\ 0\ -1)$ yüzeyinin yük yoğunluğu	36
Şekil 4.10. (a) $Sm_2Ru_3Ge_5$, (b) $Sm_2Ru_3Sn_5$ ve (c) $Sm_2Ru_3Pb_5$ bileşiklerinin xy, xz ve yz düzlemlerinde hesaplanan Young modülünün yönelime bağlı değişimleri.....	40
Şekil 4.11. (a) $Sm_2Ru_3Ge_5$, (b) $Sm_2Ru_3Sn_5$, ve (c) $Sm_2Ru_3Pb_5$ bileşiklerinin Young modülü üç boyutlu gösterimi(GPa)	41
Şekil 4.12. (a) $Sm_2Ru_3Ge_5$, (b) $Sm_2Ru_3Sn_5$ ve (c) $Sm_2Ru_3Pb_5$ bileşiklerinin xy xz ve yz düzlemlerinde hesaplanan Lineer Sıkışabilirliklerin yönelime değişimleri.....	42
Şekil 4.13. (a) $Sm_2Ru_3Ge_5$, (b) $Sm_2Ru_3Sn_5$ ve (c) $Sm_2Ru_3Pb_5$ bileşiklerinin Lineer sıkışabilirliklerin üç boyutlu gösterimi(TPa-1)	42
Şekil 4.14. (a) $Sm_2Ru_3Ge_5$, (b) $Sm_2Ru_3Sn_5$ ve (c) $Sm_2Ru_3Pb_5$ bileşiklerinin xy, xz ve yz düzlemlerinde hesaplanan Shear modülünün yönelime bağlı değişimler.....	43
Şekil 4.15. (a) $Sm_2Ru_3Ge_5$, (b) $Sm_2Ru_3Sn_5$ ve (c) $Sm_2Ru_3Pb_5$ bileşiklerinin Shear modülü için üç boyutlu gösterimi(GPa).....	44
Şekil 4.16. (a) $Sm_2Ru_3Ge_5$, (b) $Sm_2Ru_3Sn_5$ ve (c) $Sm_2Ru_3Pb_5$ bileşiklerinin xy, xz ve yz düzlemlerinde hesaplanan Poisson oranlarının yönelime bağlı değişimler.....	44
Şekil 4.17. (a) $Sm_2Ru_3Ge_5$, (b) $Sm_2Ru_3Sn_5$ ve (c) $Sm_2Ru_3Pb_5$ bileşiklerinin Poisson oranlarının üç boyutlu gösterimi	45
Şekil 4.18. $Sm_2Ru_3Ge_5$ bileşiğinin fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğriler .	47
Şekil 4.19. $Sm_2Ru_3Sn_5$ bileşiğinin fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğriler..	47
Şekil 4.20. $Sm_2Ru_3Pb_5$ bileşiğinin fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğriler..	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri.	17
Çizelge 3.2. c_{ij} ve c_{ijkl} 'nin indisleri arasındaki Voigt bağıntıları	21
Çizelge 3.3. Born mekanik kararlılık şartları.	22
Çizelge 4.1. $Sm_2Ru_3X_5$ (X=Ge, Sn, Pb) bileşikleri için hesaplanan temel durum Örgü sabitleri ($a; \text{\AA}$), Enerji (E_0 , eV/f.u.), Hacim (V_0 , $\text{\AA}^3$) ve deneysel veriler	31
Çizelge 4.2. $Sm_2Ru_3X_5$ (X=Ge, Pb, Sn) bileşiklerinin hesaplanan atomik örgü koordinatları ve deneysel değerler	31
Çizelge 4.3. Yüksek simetri noktaları ve koordinatları	33
Çizelge 4.4. $Sm_2Ru_3X_5$ (X=Ge, Sn, Pb) bileşiklerinin hesaplanan ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{ij} , GPa)	37
Çizelge 4.5. $Sm_2Ru_3X_5$ (X=Ge, Sn, Pb) bileşiklerinin hesaplanan Bulk modülleri (B, GPa) Shear modülleri (G, GPa), Young modülleri (E, GPa), Poisson oranları (ν), Pugh oranları (B/G), Ses hızları (Boyuna (V_l), Enine (V_t) ve Ortalama (V_m), m/s), Debye sıcaklıkları (Θ_D , K) ve Vickers sertlikleri (H_v , GPa)	37
Çizelge 4.6. $Sm_2Ru_3X_5$ (X=Ge, Sn, Pb) bileşiklerinin hesaplanan anizotropi faktörleri ($A_1=A_2=A_3$), Bulk ve Kayma modüllerinin Anizotropik % değerleri (A_B , A_G) ve Evrensel anizotropi faktörleri	39
Çizelge 4.7. Young modülünün hesaplanan max-min ve elastik anizotropi değerleri	41
Çizelge 4.8. Liner sıkışabilirliğin hesaplanan max-min ve elastik anizotropi değerleri	43
Çizelge 4.9. Shear modülünün hesaplanan max-min ve elastik anizotropi değerleri	44
Çizelge 4.10. Poisson oranının hesaplanan max-min ve elastik anizotropi değerleri	45
Çizelge 4.11. $Sm_2Ru_3Ge_5$, $Sm_2Ru_3Sn_5$ ve $Sm_2Ru_3Pb_5$ bileşiklerin Γ noktası titreşim modları ve frekansları	48

SİMGELER VE KISALTMALAR

B3LYP	Becke tipi 3 parametrelili Lee-Yang-Parr modeli
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DEPT	Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisi
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
K-S	Kohn-Sham
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
HSE	Heyd, Scuseria ve Ernzerhof
PBE	Perdew Burke Enzerhof
PW	Perdew ve Wang
RVH	Reuss-Voigt-Hill yaklaşımı
H-F	Hartree-Fock
TPSS	Tao-Perdew-Staroverov ve Scuseria
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
A	Anizotropi
A_B	Hacim modülünün elastik anizotropi yüzdesi
A_G	Kayma modülünün elastik anizotropi yüzdesi
A^U	Elastik anizotropi indeksi
B	Bulk modülü
B_R	Bulk modülünün Reuss alt sınırı
B_V	Bulk modülünün Voigt üst sınırı
E	Young modülü
G	Shear modülü
G_R	Shear modülünün Reuss alt sınırı
G_V	Shear modülünün Voigt üst sınırı
C_{ij}	Elastik sabitler
k_B	Boltzmann sabiti
m, M	Kütle
S	Slater Determinant
Sm	Samaryum
Ru	Ruteryum
Ge	Germanyum
Sn	Stannum (Kalay)
Pb	Plumbum (Kurşun)
H	Hamilton
H_V	Vicker sertlik değeri
V	Hacim
V^{pot}	Potansiyel enerji
θ_l	Boyuna ses hızı
θ_m	Ortalama ses hızı
θ_t	Enine ses hızı
v	Poisson oranı
σ, -ε	Zor-Zorlanma tensörü
ρ	Yoğunluk
Ψ	Dalga fonksiyonu
θ_D	Debye sıcaklığı

1. GİRİŞ

Süperiletkenlik, karışık değerlik yapıları ağır fermiyon davranışları, sıra dışı büyük manyetik dirençleri, anti ferromanyetik sıralı davranışları gibi özelliklere sahip yoğun Kondo sistemleri, ferromanyetik sıralı davranışları gibi özelliklere sahip olmaları sebebiyle, Re (Renyum)-nadir toprak metali, T (Tritium)-geçiş elementi ve X-Si (Silisyum), Ge (Germanyum), Ga (Galyum), In (Indium), Sn (Stannum) olmak üzere üçlü birden fazla metal içeren $Re_2T_3X_5$ bileşikler günümüzde yoğun bir şekilde çalışılmaktadır [1].

Aşağı yukarı 40 yıl önce $U_2Mn_3Si_5$ (Uranyum mangan silisit) için yeni bir yapı belirlendi. Bodak ve arkadaşları daha sonra skandiyum demir silisit bileşik için bu yapıyı yeniledi. Bu üçlü intermetalik yapı $Sc_2Fe_3Si_5$ yapısı olarak anılmaktadır. Renyum, bir geçiş metali ile Bodak ve arkadaşları $R_2Re_3Si_5$ ($R=Y$ (Yttrium), La(Lantanum)-Nd(Neodim), Sm, Gd(Gadolinium)-Tm(Thulium)) bileşiklerinin özelliklerini açıkladı. Daha sonra $U_2Mn_3Si_5$ yapısına sahip $R_2Mn_3Si_5$ ($R=Y$, Gd-Lu(Lutetium)) nadir toprak rutenyum silisitlerinin kristal yapıları ve fiziksel özellikleri çalışıldı. Devamında $R_2Os_3Si_5$ ($R=Tb$ (Terbium), Er(Erbium)), $U_2Tc_3Si_5$, $Np_2Re_3Si_5$ (Np :Neptenium) ve $Pu_2T_3Si_5$ ($T=Fe$, Tc(Technetium), Re) radyoaktif bileşiklerin kristal yapıları ve fiziksel özellikleri incelendi [1, 2].

Kristal yapıların fiziksel özelliklerinin araştırmasında kuramsal çalışmalardan elde edilen veriler en az deneysel veriler kadar önem arz etmektedir. Bu tez çalışmasında üçlü intermetalik $Sm_2Ru_3X_5$ ($X=Ge$, Sn, Pb) bileşikler kuramsal olarak incelenmiştir. Bu malzemelerden $Sm_2Ru_3Sn_5$ (Sm:Samaryum, Ru:Ruteryum Sn:Stannum(Kalay)) bileşiği yakın zamanda ark eritme ve tavlama yoluyla sentezlenmiştir [3]. Kristal yapısı deneysel olarak tek kristal X-ışını kırınım tekniği ile belirlenmiş ve uzay grubu $I43m$ (No. 217) ile kübik sistemde olduğu görülmüştür. Bu yapı Ru_3Sn_7 -tipi prototip yapının 8c baz atomlarından bir Sn yerine Sm elementinin yerleştirilmesi ile mümkün olabilmektedir [3]. Her ne kadar deneysel yapı parametreleri belirlenmiş olsa da bu bileşiklerin bu yapıda elektronik, elastik ve titreşimsel davranışı bilinmemektedir.

Kuantum mekaniksel bir hesaplama dayalı olup doğruluğu kanıtlanmış olan ab-initio yöntemi ile herhangi bir deneysel veriye ihtiyaç duyulmadan hesaplama yapılabilmektedir. Bu nedenle kuramsal çalışmalar arasında ön plana çıkmaktadır.

Deneyisel çalışmaların yüksek maliyet ve zorlukları düşünüldüğünde bu bileşiklerin bazı fiziksel özelliklerinin bu metotla önceden belirlenip teknolojik kullanıma sunulmasıyla deneyisel ve teorik çalışma yürüten araştırmacılar için önemli ölçüde öngörüler kazandıracağını beklemekteyiz. Nitekim malzemelerin bazı fiziksel özelliklerini (elastik sabitleri, bant aralığı, fonon dağılımı, sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi gibi...) deneyisel olarak elde etmek oldukça güçtür.

$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ (Samaryum Ruteryum Germanyum), $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ (Samaryum Ruteryum Stannum(Kalay)) ve $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ (Samaryum Ruteryum Plumbium(Kurşun)) bileşiklerin mekaniksel, titreşimsel, elektronik ve yapısal özellikleri; ab-initio yöntemiyle Yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayalı kuramsal olarak irdelendi. DFT'nin esas amacı çok-cisim etkileşmeli elektronik dalga fonksiyonunu, elektron yoğunluğunu temel alarak çözmektir. Katı sistemlerin bazı fiziksel özelliklerinin (mekaniksel ve titreşimsel özellikler ile bant yapısı ve kristal yapısı) incelenmesinde sıkça başvurulmaktadır. Ayrıca ab-initio temelli Genelleştirilmiş Gradyant yaklaşımı (GGA) temel alınmış olup, değiş-tokuş korelasyon etkisi Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) parametrizasyonu kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirildi [4-8]. Bu yolla incelediğimiz malzemelerin fiziksel özellikleri kuramsal teknikler ile hesaplanacak ve daha önceki çalışmalar ile karşılaştırılacaktır.

2. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Moleküllerin ve katıların elektronik yapıları için çok cisim problemin çözülmesi son yüzyılda kuantum mekaniğinin en önemli amacıdır. Klasik mekanikteki çok cisim problemine benzer olarak kuantum mekaniğinin çok cisim problemi de analitik olarak çözülemez. Bununla beraber teoride tam nümerik çözümler vardır. Bu tam nümerik çözümler varyasyon prensibini ve verilen bir sistemin bütün dalga fonksiyonları setini temel alır. Çoğunu çözmek için çok fazla hesaplama zamanına ihtiyaç vardır. Ayrıca bu hesaplamalar sırasında sistemin büyüklüğünden kaynaklanan olumsuz, istenmeyen ölçekleme içerir. Bu durum ancak kabaca 10 elektrona kadar olan sistemlerin çalışmasına izin verir. Bu kısıtlama birçok tam çözüm metodu için geçerlidir. Fakat günümüzde yüzlerce elektron içeren sistemlerin simülasyonu pertürbasyon metodu kullanılarak yapılabilmektedir.

Bu sorun Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin (Density Functional Theory (DFT)) bulunması ile çözüldü. 1964 yılında, Walter Kohn ve Pierre Hohenberg çok cisim probleminin tam çözümlerinin dalga fonksiyonuna göre çok daha basit, kolay uygulanabilen sistemin elektron yoğunluğunu değişken kabul ederek çözülebileceğini ispatladılar. Ayrıca en uygun yoğunluğun enerjiyi minimize ettiğini ve böylece varyasyon prensibini kullanarak bulabileceğini gösterdiler. Bu teoremler çok geneldir ve kuantum mekaniği içinde geniş uygulama alanları vardır.

1965 yılında, Walter Kohn ve Lu Sham bu teoriyi uygulamak için bir iterasyon metodu önerdiler. Bundan dolayı o zamandan günümüze, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, Kohn-Sham Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi olarak bilinir. Bu yaklaşımda yoğunluk Kohn-Sham (KS) orbitalleri olarak bilinen tek elektron orbitallerinin mutlak kareleri olarak tanımlanır.

Elektron etkileşmelerini tanımlayan tam değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli bilinse, prensipte DFT'nin tam çözümü yapılabilir. Bu fonksiyoneli bulmak özellikle komplikedir. Bugüne kadar tam formu bilinmemektedir, bununla birlikte birçok yaklaşık metot vardır. Hiç birisi analitik, tam olmamakla beraber, bu yaklaşımlar kullanıldığı zaman mükemmel sonuçlar elde edilmiş ve DFT'nin diğer teorik ve deneysel yöntemlere göre düşük maliyetli olması onu, fizikte, kimyada ve malzeme biliminde elektronik hesaplamaları yapmak için en çok kullanılan, tercih edilen teori

yapmıştır. Sonuçta Walter Kohn, formülasyonu geliştirdiği ve John Pople onu kuantum mekaniğine uyguladığı için 1998 yılında Nobel ödülü ile onurlandırıldılar.

Bu denklemlerin, eşitliklerin çözümü günümüzün gelişmiş bilgisayar sistemlerine rağmen çok fazla çaba ve zaman gerektirmektedir. Bu nedenle bütün hesaplamalar süper bilgisayarlar kullanılarak yapılmaktadır. Teorik Hesaplama kapasitesindeki bu artış daha fazla kompleks sistemlerin teorik olarak incelenmesini, çalışılmasını mümkün kılmıştır. Günümüzde sistemlerin atomik yapılarını açıklamak için yapılan teorik çalışmaların önemli bir oranı yoğunluk fonksiyoneli kullanılarak yapılmaktadır [9-11].

Bu bölümün amacı yoğunluk fonksiyoneli teorisinin temel özelliklerini açıklamaktır. Bunun için ilk olarak çok cisim problemi ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi açıklanabilir. Daha sonra günümüzde çok cisim problemini çözmek için yapılanlar, bilgisayar kodlamaları incelenebilir.

2.1 Çok Cisim Problemi

Kuantum mekaniğinde bir molekülün çekirdekleri ve elektronları kullanılarak elde edilen taban durum enerjisi aşağıdaki enerji eşitliği minimize edilerek elde edilir.

$$E = \Psi_{min} \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.1)$$

Burada Ψ sistemin dalga fonksiyonu olup elektronik yapı hakkında bütün bilgileri içerir. Bu bağıntı sadece $3n + N$ uzaysal koordinatlara bağlı değil aynı zamanda elektronik ve nükleer spin koordinatlarına da bağlıdır (s_i, S_I).

$$\Psi = \Psi(r_1, s_1, \dots, r_n, s_n; R_1, S_1, \dots, R_N, S_N) \quad (2.2)$$

Çok cisim probleminde esas amaç ilgili Hamiltonyenin

$$H = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2m_e} \Delta_{r_i} - \sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \Delta_{R_I} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (2.3)$$

çözümlerini bulmaktır. Burada büyük harfler sırasıyla nükleer momentum operatörünü (Δ_{r_i}), koordinatlarını (R_i), yüklerini (Z_I), kütlelerini (M_I), ve toplam çekirdek ve elektron sayılarını (N) göstermektedir. Yukarıdaki sembollerde elektron için küçük

harfler ile gösterilmiştir. Dalga fonksiyonu çok parçacıklı bir fonksiyon olduğu için çok az sayıda elektron ve çekirdekten oluşan bir hamiltonyen bile çok kompleks bir probleme dönüşür [12].

2.1.1 Born-Oppenheimer yaklaşımı

Bilindiği gibi çekirdekler elektronlardan çok daha ağırdır. Bu durum Born-Oppenheimer yaklaşımının yapılmasını sağlar. Bu yaklaşımda elektronlar çekirdeklere göre çok daha hızlı, çabuk hareket ettikleri için hamiltonyende sadece elektronların hareketi dikkate alınır ve çekirdeklerin koordinatı sabit olarak kabul edilir [12]. Çekirdeklerin koordinatının sabit kabul edilmesi hamiltonyende

$$\sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \Delta_{R_I} \quad (2.4)$$

terimini elimine edilmesini sağlar ve böylece orijinal hamiltonyen ifadesi bir miktar basit hale getirilmiş olur.

$$H = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2m_e} \Delta_{r_i} - \sum_{i,j} \frac{Z_I Z_J}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte çekirdek hareketi hesaba katılmadığı için çekirdekler arasındaki potansiyel enerji terimi de hamiltonyenden çıkartılabilir. Bu yaklaşım mümkündür. Çünkü bu terim elektronların hareketine göre yazılmış olan hamiltonyenden etkilenmez ve enerji sadece bir sabit kayma (shift) ile ifade edilebilir.

Çekirdek hareketlerinin sabit kabul edilmesi, sadece elektron ve spin koordinatlarına bağlı olan dalga fonksiyonu da sadeleştirir. Hamiltonyeni ve dalga fonksiyonunu başlangıçtaki enerji ifadesinde yerine koyarak

$$E = T^e + V^{pot} + E^{ee} \quad (2.6)$$

ifadesini elde ederiz. Bu ifade de ilk terim elektronların enerjisini, ikinci terim elektronların çekirdek ile etkileşmelerinden kaynaklanan dış alanla birlikte sahip oldukları potansiyel enerji terimini, son terim ise elektronların birbirleri arasındaki elektrostatik etkileşme terimidir. Bu son terim, hesaplanması en zor olanıdır ve bu nedenle çözümün bulunmasında en çok sorun teşkil eden bölümdür. Bu elektronik enerji ifadesi tabi ki parametrik olarak nükleer koordinatlara bağlıdır [13].

2.1.2 Farklı tipteki elektronik etkileşmeler

Bahsi geçen dalga fonksiyonu oldukça zordur ve ilk bakışta çözümü konusunda ne yapılacağına karar vermek kolay değildir. Bu nedenle aşağıda mümkün, yukarıdaki zor dalga fonksiyonu yerine kullanılabilecek üç farklı yaklaşım yapılacaktır. Bunların her biri kuantum mekaniğinin farklı kanunlarını içerecektir, fakat hepsi bir elektron orbitali üzerine kurulacaktır. Bu oldukça makul, kabul görür bir yaklaşımdır, çünkü çözümü önemli, niteliksel sonuçlar içermektedir.

Birinci en basit yaklaşım dalga fonksiyonunu bir elektronun n tane orbitali üzerinden toplamı olarak yazmaktır

$$\Psi = \sum_{i=1}^n \varphi_i \quad (2.7)$$

Bu dalga fonksiyonunu enerji bağıntısında yerine yazarak ve yoğunluk tanımını, yani tek parçacık dalga fonksiyonlarının kareleri üzerinden toplamı kullanarak

$$E^{ee} = E^{Hartree} = \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.8)$$

ilk kez 1920'lerde Hartree tarafından uygulanan bu yaklaşımda, enerji ifadesi iki yük bulutu arasındaki elektrostatik etkileşmeye karşılık geldiği için bu şekilde yazılabilir [14].

Bu basit yaklaşım hiçbir şekilde tamamlanmaz ve çok büyük hatalara neden olur. En aşık eksikliği, tek bir orbitale aynı kuantum sayılarına sahip birden fazla elektronun bulunmasını kısıtlayan, Pauli dışarlama ilkesini ihmal, göz ardı etmesidir. İşgal edilmiş orbitallerin Slater determinantı ile bu sorun giderilebilir.

$$\psi^{HF} = S^0 = \det \begin{pmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_n) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_2(r_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_n(r_1) & \varphi_n(r_2) & \dots & \varphi_n(r_n) \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

Bu determinant anti simetri şartını elektronlar için sağlar ve enerji ifadesinde yerine yazılırsa

$$E^{ee} = E^{Hartree} + E^x = E^{Hartree} - \sum_{i < j} \iint d^3r d^3r' \frac{\varphi_i^*(r)\varphi_j^*(r')\varphi_i(r')\varphi_j(r)}{|r-r'|} \quad (2.10)$$

Bu iyi bilinen Hartree-Fock enerji ifadesidir [15]. Böylece değiş tokuş enerji terimi yardımıyla elektronlar arasındaki pauli dışarlama etkisi enerji bağıntısına dahil edilmiştir.

Hala bu yaklaşım basit olmasına rağmen Hartree-Fock enerji ifadesiyle, hesaplanan bir sistemin özellikleri tanımlanabilir ve en mümkün doğru sonuçlar alınabilir. Bununla beraber mutlak enerjilerdeki hatalar çok geliştirilmiş yaklaşımların yapılmasına neden olur. Tabiki dalga fonksiyonu daha fazla genelleştirmek mümkündür. Bu onu Slater determinantlarının bir lineer kombinasyonu şeklinde yazmakla mümkün olur.

$$\psi^{CI} = c^0 S^0 + \sum_{a=1}^n \sum_{k=n+1}^{\infty} c_{a,k}^1 S_{a,k}^1 + \sum_{\substack{a,b=1 \\ a \neq b}}^n \sum_{\substack{k,l=n+1 \\ k \neq l}}^{\infty} c_{a,b,k,l}^2 S_{a,b,k,l}^2 + \dots \quad (2.11)$$

Burada $S_{a,b,\dots,k,l}^m$ her m dolu orbitalleri boş ϕ_k orbitalleri ile yer değiştirilmiş uyarılmış Slater determinantlarıdır. Bu metot düzenli ayarlanmış etkileşim (configuration interaction) (CI) olarak adlandırılır. Bu, enerji bağıntısında yazılırsa, çözülebilmesi için süre alacak hesaplamalar gerekmektedir. Aslında sadece bir atomun dolu ve boş orbitalleri ile çalışmak en mümkün, istenen durumdur. Fakat matematik basittir ve düzdür. Tam enerji terimi ihmal edilecek ve sonuçların daha fazla niteliksel değerlendirmesi sağlanacaktır. Bu CI dalga fonksiyonu enerji bağıntısında yerine yazılarak yine Hartree ve değiş tokuş enerji terimleri elde edilir. Fakat bu defa aşağıdaki ek terim gelir (Eş. 2.12). Bu terimler dolu ve boş orbitaller üzerinden toplanır.

$$\iint d^3r d^3r' \frac{\phi_i^*(r) \phi_j^*(r') \phi_k(r') \phi_l(r)}{|r-r'|} \quad (2.12)$$

Özellikle boş orbitaller üzerinden toplamaların olması sorunlara neden olur. Çünkü birçoğu sonsuz sayıda vardır. Bu yeni katkı ile enerji bağıntısı,

$$E^{ee} = E^{Hartree} + E^x + E^c \quad (2.13)$$

şeklindedir. Bu yeni terim korelasyon enerji terimi olarak adlandırılır. Slater determinantlarının bir lineer kombinasyonu seçilerek korelasyon enerji teriminin hesaplaması açık olmayabilir. Tam tanım aslında korelasyon enerji terimi bir elektronun diğer elektronların oluşturduğu Coulomb ($E^c = E^{ee} - E^{Hartree} - E^x$)

alanına tepkisidir. Bu enerjiyi minimize etmek için elektronlar diğer elektronların oluşturduğu bu Coulomb alanına göre yeniden konumlanacaktır. Bu durum orijinal tek elektron orbitalleri durumundan farklı olacaktır. Çünkü bu etkileşme bütün elektronlara bağlıdır. Elektronların hareketleri birbirleriyle ilişkilendirilmiştir [13].

Örnek verecek olursak bu durum bir futbol maçına benzer. Farklı oyuncuların konumu sadece topun konumuna (ki bu çok cisim probleminde dış potansiyele karşılık gelir) bağlı değil aynı zamanda diğer oyuncuların konumlarına (ki bu bizim durumumuzda elektronlardır.) da bağlıdır. Oyunda herhangi bir oyuncu hareket ettiği zaman bağlantılı şekilde diğer oyuncularda hareket edecektir. CI enerji bağıntısında bütün boş orbitaller dahil edildiği için çözüme ulaşmak oldukça zordur. Dahası çalışılan sistemle ilgili kısıtlamalar veya pertürbasyon teorisinin boş orbitallere uygulanması bu problemin büyük sistemler için çözümünü daha da zorlaştıracaktır. Bu nedenle daha farklı alternatifleri aramak gerekir.

2.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yukarıda bahsedilen yaklaşımlarda, sistemin hamiltonyeni değişmezken, başlangıç aşamasında dalga fonksiyonunun yapısının seçimi problemin zorluğu belirlemektedir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi çok cisim problemini farklı yaklaşımla çözmeye çalışır. Bu problemi büyük ölçüde basitleştirir. Bu teoride, dalga fonksiyonu yerine taban durum yoğunluğu ana, temel değişkendir. Dalga fonksiyonunun $4n$ tane değişkene bağlı olmasından ziyade bu yaklaşımda yoğunluk sadece uzaysal koordinatlara (x,y,z) bağlıdır. Çok cisim probleminin bütün kompleksliğini önlemek için enerji bağıntısı değiş tokuş korelasyon enerjisi ile adapte edilir. Bu terimin tam çözümü, formu ve yapısı bilinmemekle birlikte birçok yaklaşım yapılabilir.

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Pierre Hohenberg ve Walter Kohn tarafından geliştirilen iki temel teori üzerine kuruludur. İlk teoremlerle, verilen bir sistemin taban durum özellikleri benzersiz bir şekilde sistemin yoğunluğu kullanılarak çözülebilir. İkinci teoremlerle, sistemin yoğunluğu bir enerji fonksiyoneli minimize ederek bulunabilir. Burada fonksiyonel fonksiyonun içinde değişken olarak bir sabit değil, bir fonksiyon kullanıldığı içindir [16].

$$E = \min_{\rho} [T[\rho] + V[\rho] + E^{xc}[\rho]] \quad (2.14)$$

Prensipite, teorik olarak sadece elektronik yük yoğunluğu(ρ)na bağılı fonksiyonel için çözümler bulmak mümkündür. Bu problemi basitleştirir, bununla birlikte değiş tokuş korelasyon enerji teriminin tam yapısı bilinmemektedir. Aşağıda bu eşitliklerin çözüm yolları açıklanacaktır.

İlk önce “verilen sistemin enerji ifadesi sistematik olarak nasıl minimize edilir?” sorusu açıklanmalıdır. Daha sonra değiş tokuş korelasyon enerjisi ve potansiyel için önerilen farklı yaklaşımlar tartışılmalıdır. Sonunda ise sınır koşulları, temel setler ve önerilen potansiyeller gibi farklı teorik hesaplama metotları incelenmelidir.

2.2.1 Kohn-Sham yaklaşımı ve kendi kendine kararlı duruma gelme

Bir çözüm bulmak için birinci yol yoğunluk için bir yaklaşım yapmaktır. Kohn ve Sham yük yoğunluğu kaynağını, n tane tek elektron atomik orbitalleri olarak düşündüler. Böylece yoğunluk, bu orbitallerin mutlak değer karelerinin toplamı olarak yazılabilir. Bu tek elektron orbitallerine göre enerji bağıntısını minimize edebilmeyi sağlar.

Temel matematik enerji bağıntısının tek elektron atomik orbitallerine göre birinci türevinin sıfır olması gerektiğini söyler (Burada bahsedilen enerji bağıntısı varyasyon bağıntısından türetilmektedir). Böylece farklı atomik orbitaller için bir çiftlenmiş diferansiyel denklemler setini elde etmeyi sağlar [17].

$$-\nabla_i^2 \varphi_i + V(r)\varphi_i + \int \frac{\rho(r')\varphi_i}{|r-r'|} dr' + v^{xc} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.15)$$

Bu ifadede $V(r)$ elektronlara etki eden dış potansiyeldir ve v^{xc} , E^{xc} 'nin yük yoğunluğuna göre türevinin alınmasıyla elde edilen değiş tokuş korelasyon potansiyelidir. Özellikle son iki terim problemlerin oluşmasına neden olan terimlerdir. Bu terimler sadece tek elektron orbitaline bağılı değil aynı zamanda diğer tek elektron orbitalleri üzerindeki yük yoğunluğuna bağılıdır. Bu durum bu eşitliklerin çözümünü özellikle zorlaştırır.

Bu problemi çözmenin bilinen bir yolu çözümün doğruluğunu yine bulunan sonucun sağladığı, kendi kendine veya öz tutarlılık olarak adlandırılan bir metottur. Bu iterasyon metodunda tek elektron orbitalleri için bir tahmin yapılır. Bu tahmini

kullanarak elde edilen yük yoğunluğu tek elektron orbitalleri için yeni çözümlerin hesaplanmasında kullanılır. Daha sonra ise başlangıçta kullanılan tahmin bu yeni sonuçlara göre değiştirilir. Bu yöntem öz tutarlılık sağlanıncaya kadar, yani belli bir enerji kesilim değerine kadar devam eder. Beklenen odur ki, bu kesilim kriteri toplam enerjide, öz enerji değerlerinde veya dalga fonksiyonunda değişimlere neden olur. Matematikte, öz tutarlılık metodu kullanılarak sonunda gerçek taban durum yoğunluk değerine yakınsamanın mümkün olduğu gösterilebilir. Kesilim enerji kriteri taban durum yoğunluğunun ne kadar hassas bulunduğu bir göstergesidir [13].

2.2.2 Değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli ve DFT'nin Jacobs sıralaması

Daha önce bahsedildiği gibi değiş tokuş korelasyon enerjisi tam olarak bilinmemektedir. Teorinin farklı düzeylerinde birkaç yaklaşım yapılabilir. Bunlar yaklaşımların hiyerarşisi, sıralaması olarak sınıflandırılabilirler. John P. Perdew bu sıralamaya Jacob'ın sıralaması adını vermiştir. Sıralama içinde yol alırken fonksiyonellerin hassaslığı artar fakat aynı zamanda hesaplama maliyeti de artar. Bu nedenle fonksiyonelin en uygun seçimi istenilen hassaslıkla, kullanılan metotların hesaplama maliyetleri dikkate alınarak yapılır [18].

Sıralamanın ilk basamağında yerel, bölgesel yoğunluk yaklaşımı vardır. Bu yaklaşımda, değiş tokuş korelasyon enerjisinin sadece yerel, bölgesel yoğunluğa bağlı olduğu düşünülür. Böylece karşılık gelen parametreler bir test sistemi içinde hesaplanır (Standart test sistemi homojen elektron gazıdır.). Bu sistem için bir pozitif yükün varlığı öngörülür. Daha sonrada sistem elektronlarla desteklenir. Bu yaklaşımın çözümlerini elde etmek mümkündür.

Günümüzde çoğunlukla Ceperly ve Alder parametrizasyonu kullanılır. Bu yaklaşım yük yoğunluğunun ufak farklılıklarla fakat eşit miktarda dağıtılmış bütün sistemler için çok iyi sonuçlar vermektedir. Bu durum özellikle yük yoğunluğu, serbest elektron gazının sahip olduğu yük yoğunluğuna en benzer olan s-metalleri için doğrudur. Yük yoğunluğunun homojen olmadığı sistemlerde bu yaklaşımın uygulanabilirliğinde problemler gözükmemektedir [19].

Bu sorunu ortadan kaldırmak için Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları (GGA) önerildi. Bu fonksiyonellerde değiş tokuş korelasyon enerjisi yoğunluğa ek olarak

yoğunluğun gradiyentine, eğimine bağlıdır. Bu nedenle yarı yerel, bölgesel fonksiyonel olarak adlandırılabilir. Daha açık bir şekilde ifade edilirse, bu yaklaşımda sadece yük yoğunluğunun kendisi değil, incelenen konumda yoğunluğun eğimi de işlemlere dahil edilir. Bu yaklaşım LDA'daki birçok hatayı düzeltmiş ayrıca moleküler ve oksit yüzeyler gibi metalik olmayan sistemler için de kullanılabilmiştir.

Bu yaklaşımda kullanılan birçok farklı parametrizasyon vardır. Fakat en başarılı olanları Perdew ve Wang (PW9) ve Perdew Burke Ernzerhof (PBE)tur. Bu iki fonksiyonelde benzer sonuçlar vermektedir. Fakat temel farkları tam fonksiyonel formlarından gelir [20, 21].

Bu yarı bölgesel fonksiyoneller içindeki son yapılması gereken enerji fonksiyoneline kinetik enerjiyi bir parametre olarak katmaktır. Böyle bir fonksiyonel meta-GGA olarak adlandırılır. Bu fonksiyonel yoğunluğun eğimini de işleme katar. Böylece eğimin sıfırlandığı bir noktanın bir maksimum mu, minimum mu yoksa bir kambur noktası mı olup olmadığı belirlenmiş olur. Günümüzde en popüler parametrizasyon Tao-Perdew-Staroverov ve Scuseria (TPSS) fonksiyoneli [22].

Sıralamanın 4. basamağında bulunan fonksiyoneller Değiş Tokuş ve Korelasyon enerjisinin bir bölgesel olmayan kısmını bulundurlar. Bu bölgesel olmayan tanımlama hala dolu orbitallere veya yük yoğunluğuna bağlıdır. Bunu sağlamanın, başarmanın bir yolu belli bir miktar tam değiş tokuş (yani DFT orbitalleri için hesaplanmış HF değiş tokuş) terimini GGA fonksiyonellerine eklemektir. Bu yaklaşım için en popüler fonksiyoneller moleküler sistemler için B3LYP ve aşağı yukarı bütün sistemler için başarılı olan PBEO fonksiyoneli [23-26]. Tam değiş tokuş enerji ifadesini bulmak hem çok pahalı hem de hesaplama zamanı olarak kullanışsızdır. Bu nedenle Heyd, Scuseria ve Ernzerhof (HSE) ayıklanmış, elenmiş hibrit fonksiyoneli önerdiler. HSE bu fonksiyonelde kısa bir bölge için tam değiş tokuş korelasyon enerjisi hesaplanırken, uzun bölge için GGA fonksiyoneli kullanılır. Bu fonksiyonel katılarda oldukça yaygın kullanılır. Çünkü hesaplama zamanı oldukça kısadır [23-26].

Şimdiye kadar yukarıda bahsedilen metotların eksikliği değiş tokuş korelasyon enerjisinin yerel ve yarı yerel yaklaşımlarla tanımlanmasıdır. Van der Waals (vdW) etkileşimleri diğer taraftan dinamik yük kümelenmeleri sonucu oluşur ve yükün buna tepkisi sonucu indükte dipol moment oluşturur. Bu nedenle teorik olarak yukarıdan

bahsi geçen metotların vdW etkileşmelerini tamamıyla açıklayabilmeleri mümkün değildir. Metotlara bu etkileşmelerin dahil edilmesi kimyadan ve fizikte hala en çok araştırılan başlıklardan biridir.

En temel yaklaşım bir kuvvet alanı eklemektir ki böylece bir Standart DFT hesaplamasına bir ikili etkileşme eklenmiş olur. Grimme tarafından DFT+d yaklaşımında önerdiği ayarlanmış parametrelere bağlı olarak bu alan eklenebilir. Fakat günümüzde her atomu saran yük yoğunluğu ya da bağlanmaların yapısını içeren daha detaylı metotlar önerilmektedir [27].

Bir bölgesel olmayan korelasyon enerjisi öneren tamamıyla farklı bir yaklaşımda vardır. Dion ve arkadaşlarının vdW-DF olarak adlandırdığı bu yaklaşımda GGA değiş tokuş korelasyon enerjisi ile bölgesel olmayan yaklaşımdan gelen katkılar birleştirilir. Burada yük yoğunluğu uzayda iki farklı noktaya bağlıdır ki burada da kalan iki nokta arasındaki yükün perdeleme etkisini yok saymaktadır. Mükemmel bir yaklaşım olmaktan çok uzaktır ve günümüzde bu problemlerin üstesinden gelecek yeni fonksiyoneller için çalışılmaktadır [28].

Makul hesaplama maliyetine sahip, dolu ve boş tek elektron orbitalini içeren başka yaklaşımlardan vardır. Tam anlamıyla artık bunlar DFT değildir. Ya çok cisim pertürbasyon (Many-body Perturbation (MP2)) teorisine, ya çiftlenmiş kabuk metotlarına (Coupled Cluster Methods (CCSD)), ya yeni bahsedilen CI'ya, ya rastgele faz yaklaşımı (Random Phase Approximation (RPA)) gibi katı hal kuantum alan teorisi içindeki metotlara ya da ikinci mertebe perdeleme etkisi içeren metotlar üzerinde çalışılmaktadır. Bu metotlar standart DFT hesaplamalarından daha fazla hassaslık içermekte, birlikte sistemi ifade etmede, tanımlamada ve daha küçük sistemler için kullanılabilir [29, 30].

Günümüzde geniş bir fonksiyonel karmaşası bulunmaktadır ve hepsinden bahsetmek imkansızdır. Bu metotların işlevselliğini açıklamak için fonksiyonel parametrizasyonu temelinde kullanılan yollardan bahsedilecektir. Açıkça bazı teorik sınırlamalar sistemin fiziksel özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle kullanılan fonksiyoneller bu fiziksel kısıtlamaları, koşulları öngörmeye çalışmaktadır. Sonuçta bu kısıtlamalar fonksiyonelde kullanılan parametrelerin alabileceği mümkün değerleri belirler. Bu parametreleri bulmak için farklı malzemelerin ve moleküllerin belli test

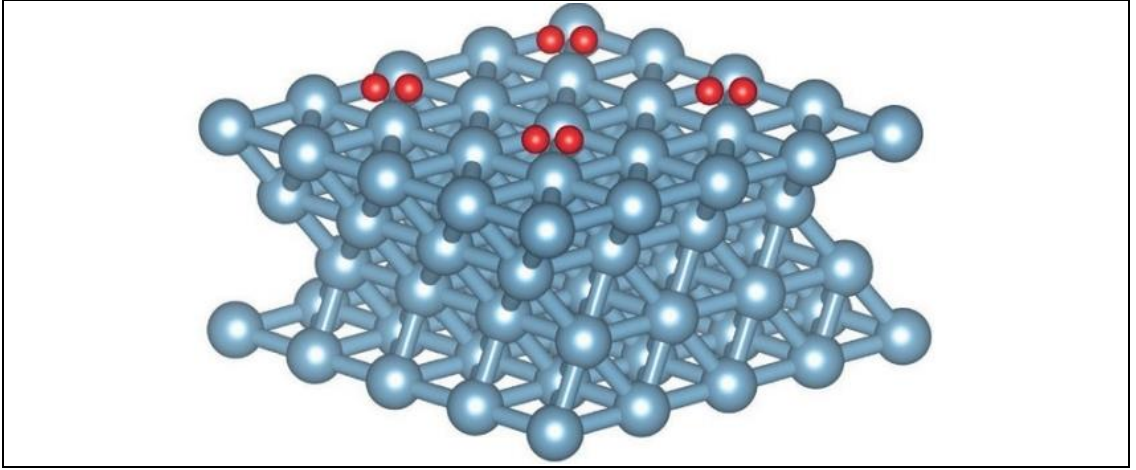
veri setleri kullanılır. Bu veri setleri atomizasyon, bağlanma enerjileri, yapısal parametreler, bant yapıları veya başka gözlenebilir büyüklükler gibi bilgileri içerir. Çalışılan bir malzeme için yapılan hesaplamalardaki hatalar ideal parametre setleri kullanılarak minimize edilebilir. Bu sonuçlar seçilen referans malzemesi veya molekülüne bağlı olarak büyük ölçüde değişebilir. Bu nedenle parametreler arasından kullanılan fonksiyonelin önerdiklerini seçmek çok önemlidir. Eğer örneğin, bir fonksiyonel organik moleküller içinde güzel bağlanma enerjileri verilecek şekilde parametrize edilmişse, bu fonksiyonel yarı iletkenlerde bant boşluğunu belirlemek için kullanılmamalıdır [13].

2.2.3 Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin uygulanması

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisini çözmek için birçok yaklaşımı vardır. Her birinin kendine göre avantajı ve dezavantajı bulunmaktadır. Genellikle çalışılan problem için hangi yaklaşımın kullanılacağı önemli bir durumdur.

Açıkça bir molekül veya bir katı için gereken hesaplamalar farklı sınır koşullarını gerektirir. Moleküller için dalga fonksiyonu sonsuzda sonlanmalıdır. Katılar için diğer taraftan birim hücrede periyodik tekrar içerdiği için periyodik sınır koşulları gereklidir.

Heterojen kataliz için genel bir sistem olan yüzeyleri modellemek özel bir problemi içerir. İki boyutta sistem periyodik olmalı ve bu durumda üçüncü günde dalga fonksiyonu sıfırlamalıdır. Bu durum için ihtimallerden biri yüzeyi tanımlayan bir kabuk modellemektir. Bu metalik olmayan yüzeyler için güzel çalışsa da metalik yüzeylerde bantların boş yapısını açıklamak mümkün değildir. İkinci bir ihtimal periyodik koşulları olan bir plaka oluşturmaktır.



Şekil 2.1. Periyodik sınır koşulları altında, yüzeyleri belli bir kalınlığa sahip tabakalar gibi modellenir. Böylece x ve y eksenlerinde tam bir periyodik dizilim sağlanmış olur. Burada Al (1 1 1)'e yaklaşan O₂ molekülü modellenmiştir [13].

Bu durumda plakanın periyodik tekrarlanan durumlarının uygun bir şekilde birbirinden ayrılması için birim hücrenin yeterince büyük olması gerekir (Şekil 2.1). Dahası, plakanın kalınlığı önemli bir rol oynar. Bu nedenle dikkatli yapılmış olan yakınsama testleri gereklidir [13].

Hesaplamalar sırasında tek elektron KS orbitalleri x, y ve z'nin fonksiyonları olarak belirtmek gerekebilir. Direkt nümerik yaklaşımlar var olan örgülere bağlı olmasına rağmen metotların çoğu önceden tanımlanmış fonksiyonların üzerine kurulu baz setlerin bulunmasına bağlıdır. Kullanılan en yaygın temel, baz setler lokalize veya düzlem dalga baz setleridir. Lokalize baz setleri atomların elektronik orbitallerini çok daha güzel bir şekilde açıklarken düzlem dalga baz setleri metallerdeki dolu olmayan bant yapılarını çok daha güzel açıklar. Yaygın olarak az sayıda dolu orbital, bir sistemi düzgün, doğru bir şekilde açıklamak için yeterlidir. Fakat algoritmanın nümerik kararsızlığına neden olan baz setleri karışık, anlaşılabilir olabilir. (Küresel harmoniklerde uzayın bir noktasında merkezlenmiş baz setleri tamdır. Fakat iki merkez kullanılırsa uzayın belirsiz bölgeleri her iki merkezle ifade edilir. Bu da nümerik hesaplamalarda problemlere neden olur.) Baz setleri yeteri kadar büyük değilse toplamalarının oluşturduğu sorunlar, hatalar oluşabilir. Düzlem dalga hesaplamalarında toplanmış baz setleri hesaplamalarda bir sorun oluşturmaz ve kesilim enerji değerine kadar bütün düzlem dalgalar hesaplamalara dahil edilirler. Özellikle moleküllerde çekirdeklerin dalga fonksiyonunun birleşim, kesişim noktasını

doğru ifade edebilmek için yüksek enerji kesilim değeri gereklidir. Bu da hesaplama maliyetini hissedilir bir şekilde arttırmaktadır.

Bu hesaplama maliyeti önlenabilir. Yaygın olarak sadece değerlik elektronları bağlanmaya belirgin bir katkı sağlamaktadır. Bu nedenle elektronik yük korunu sabit tutmak mantıklıdır. Bu yalancı, önerilen potansiyellerle sağlanır. Böylece hesaplama maliyeti iki bölgede azalır. Ayrıca daha düşük kesilim enerji değeriyle hesaplama yapmak için kora yakın bölgede dalga fonksiyonlarının keskin değişimini önlemek için kor durumlarına göre ortagonalite şartları göz ardı edilebilir. Bu teorik, kuramsal, önerilen potansiyeller hesaplamalarda bir hata oluşturur ve koru durumlarının bağımsız ifadesi kaybolur. Böyle bir ifade, tanımlamak gerekirse bütün elektron hesaplamalarını yapmak gereklidir [13].

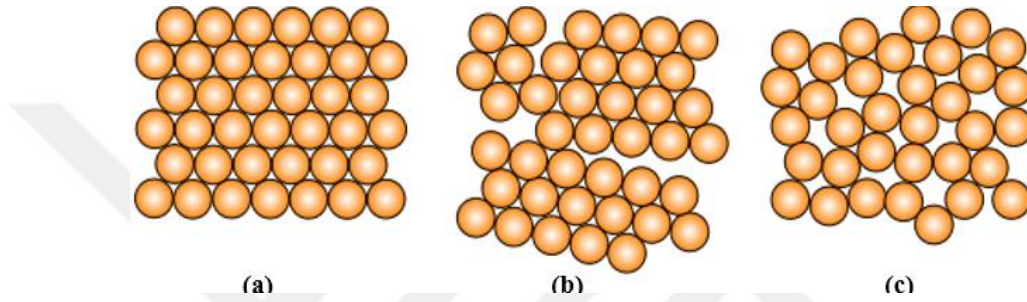
2.2.4 Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde hatalar

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde içinde mutlak hatayı belirlemek kolay değildir. Hata üç kaynaktan gelir. Birincisi teorinin kendisidir. Daha önce bahsedildiği gibi tam değiş tokuş korelasyon enerjisi ifadesi yoktur, bilinmemektedir. Bu nedenle her tek yaklaşık fonksiyonel beraberinde bir hata getirir. İkinci kaynak hesaplama algoritmasındandır. Sınır koşullarının seçimi, temel setler ve önerilmiş potansiyeller sonuçları etkiler. Üçüncü kaynak hesaplarda kullanılan hassaslık değerleridir. Doğal olarak hassaslık ve performans arasında verilen tavizler sonuçları etkiler [31].

3. TEMEL TEORİK BİLGİLER

3.1 Kristal Yapılar

Katı malzemeler kristal, polikristal ve amorf yapılar olmak üzere üç formda bulunmaktadır. Kristal yapılar, üç boyutlu uzayda atom veya atom gruplarının periyodik olarak tekrarlanan “özdeş birimlere” düzgün olarak dizilmesi sonucu oluşmaktadır (Şekil 3.1a). Polikristaller, küçük kristal yapıların bir araya gelerek oluşturdukları yapılardır (Şekil 3.1b). Amorf yapılar ise malzemeyi oluşturan atom veya atom grupları arasında bir düzen bulunmayan yapılardır (Şekil 3.1c) [32,33].



Şekil 3.1. Kristal(a), Polikristal(b) ve amorf yapılar(c).

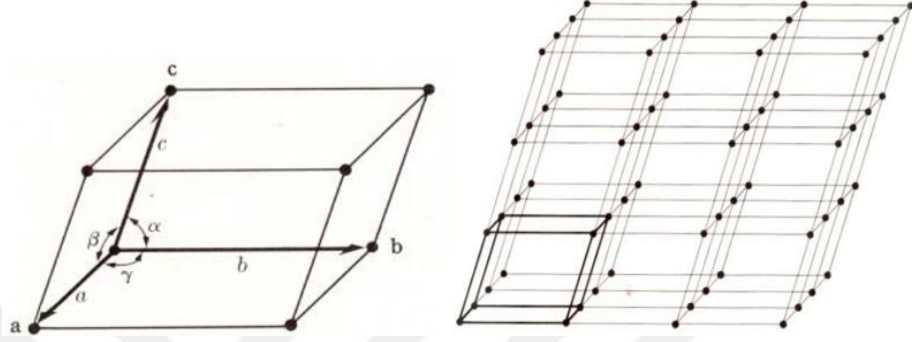
Kristalin yapısını bir örgü ile tanımlamak mümkündür. Çünkü kristal yapıdaki atom veya atom gruplarının denge konumları, tıpkı bir örgü deseni oluşturacak şekildedir. Yani kristal içerisindeki her bir atomun merkezine bir nokta koyduğumuzu düşünersek, o noktalar (özdeş komşuluğa sahip noktalar) bir araya geldiğinde, bir nokta örgü deseni oluşturacaktır (Şekil 3.2). Bu örgüyü $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ gibi üç öteleme vektörü ile tanımlayabiliriz. Öteleme vektörü, ilkel vektörlerin tam katları olarak Eş. 3.1'deki gibi gösterilebilir. Buna göre nokta örgünün, herhangi bir noktasından baktığımızda aynı örgü desenini görmüş olacağız. Yani r konumundan baktığımızda noktaların dizilişini nasıl görüyorsak, r' konumdan da baktığımızda aynı dizilişi görmüş olacağız. Konum vektörü Eş.3.2'de verilmiştir. Oluşan bu nokta örgü desenine kristal örgü veya kristal kafesi de denilebilir.

$$\vec{T}_{öteleme} = u_1\vec{a} + u_2\vec{b} + u_3\vec{c} \quad (3.1)$$

$$r' = r + u_1\vec{a} + u_2\vec{b} + u_3\vec{c} \quad (3.2)$$

Burada $\vec{T}$, kristal öteleme vektörü; $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ ilkel öteleme vektörleri; u_1, u_2, u_3 ise tamsayıdır. Kristal yapıyı oluşturan en küçük yapı taşına ilkel hücre veya birim hücre

denilmektedir. Şekil 3.2’de gösterilen özdeş hücrelerin her birine birim hücre diyebiliriz. Bu birim hücrelerin yan yana gelmesi ile kristal yapı meydana gelir. Birim hücreler kristal yapının tüm geometrik özelliklerini taşır. Bu yüzden birim hücrenin yapısı bilinirse, kristal örgünün de yapısı bilinir. Birim hücrenin geometrisi; a, b, c eksen uzunlukları ve bu birim uzunlukları arasındaki α, β, γ açıları gibi parametreler ile tanımlanabilir (Şekil 3.2) [33].

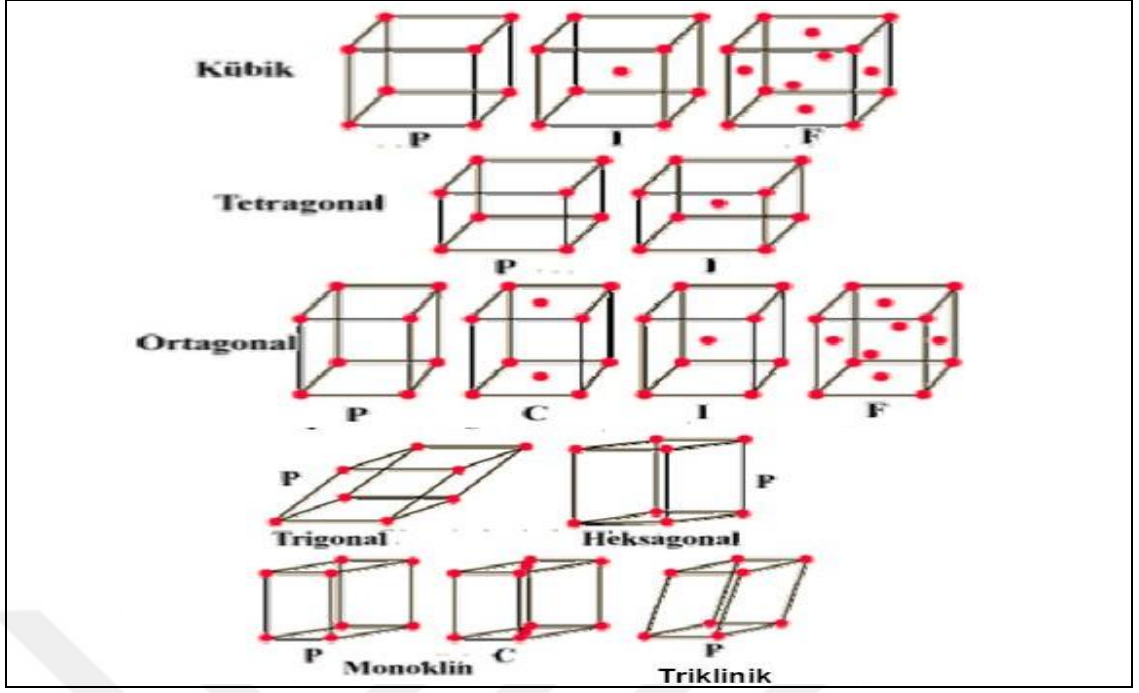


Şekil 3.2. Birim hücre ve Nokta örgü.

Birim hücre parametrelerinin değişik kombinasyonları sonucu yedi farklı kristal sistemleri oluşmaktadır. Yedi farklı kristal sistemi varsa, öteleme simetrisi ile yedi tane de ilkel hücre olması gerekir. Böylece üç boyutta, öteleme simetrisi bakımından 14 farklı Bravais örgü (uzay örgü) denilen örgü bulunur [33]. Kristal sistemleri, örgü parametreleri ve bunlara karşılık gelen Bravais örgüleri aşağıdaki gibidir (Çizelge 3.1, Şekil 3.3).

Çizelge 3.1. Kristal sistemleri ve Bravais örgüleri.

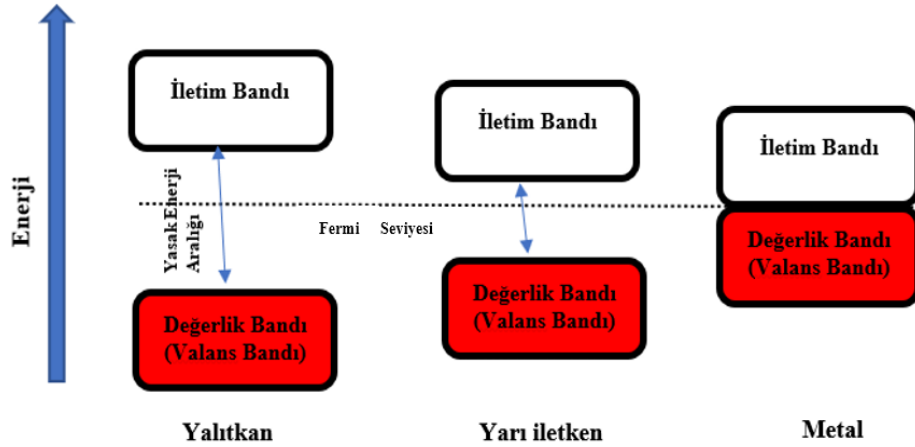
Kristal sistemi	Eksen uzunlukları	Açılar	Bravais örgüsü
Kübik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit(P), Hacim(I), Yüzey(F)
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit(P), Hacim(I)
Ortogonal	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Basit(P), Hacim(I), Yüzey(F), Taban(C)
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Basit(P)
Hekzagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120$	Basit(P)
Monoklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Basit(P), Taban(C)
Triklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Basit(P)



Şekil 3.3. Bravais örgüleri [56].

3.2 Elektronik Özellikler

Maddelerin elektriksel özellikleri, o maddelerin elektronik bant yapısı ile anlaşılabilir. O maddeleri elektronik bant yapılarına göre yalıtkan, yarı iletken ve iletken malzemeler olarak sınıflandırabiliriz. Elektronların enerji düzeylerini görselleştirerek bu sınıflandırmalar arasındaki farkı daha iyi anlayabiliriz (Şekil 3.4). Enerji bantlarının tam dolu veya boş olursa kristal yalıtkan malzeme gibi davranır. Çünkü elektrik alan uygulandığında, bant içerisinde herhangi bir boşluk olmadığı için elektronlar hareket edemezler. Yani yük taşıyamazlar.



Şekil 3.4. Elektronik bant diyagramı.

Yukarıda görüldüğü gibi Fermi enerji seviyesi yasak enerji aralığında (Değerlik ve iletim bandı arasındaki enerji farkı) yer almakta olup önemli bir faktördür. Fermi seviyesi, düşük sıcaklıklarda girilebilir elektron enerji seviyelerinin en üst düzeyidir [7]. Malzemelerde elektronlar, değerlik bandından iletim bandına geçtiğinde akım oluşmaktadır. Yalıtkan malzemelerde değerlik bandı ve iletim bandı arasında geniş bir yasak enerji aralığı olduğu için herhangi bir elektron geçişi mümkün değildir. Böylece akım oluşmamaktadır. Yarı iletken malzemelerde ise yasak enerji aralığı düşük seviyede olduğu için değerlik bandından iletim bandına elektron geçişleri mümkündür. Böylece yarı iletkenlerde, yeterli enerji verildiğinde akım oluşmaktadır. Metallerde ise değerlik bandı ve iletim bandı birbiriyle çakışmaktadır. Ayrıca değerlik elektronları malzeme içerisinde serbest dolaştıkları için iyi bir iletkenlik özelliği göstermektedirler [34,35].

Kristallerin elektronik bant yapısı bilinirse; optik özellikleri, elektronik iletkenlikleri, mekanik ve manyetik özellikleri ve elektronik özelliklerden dolayı oluşan yapısal bozulmaları gibi özelliklerin belirlenmesinde yardımcı olmaktadır.

3.3 Mekanik Özellikler

3.3.1 Elastik sabitler

Esneklik, bir malzemenin dış zorlanmaya karşı gösterdiği tepkidir. Katı malzemelerin fiziksel özellikleri arasında yer alan elastik sabitleri, o malzemenin mekanik ve dinamik davranışları konusunda önem arz etmektedir. Malzemenin sertliği, mekanik karalığı ve malzemeyi oluşturan komşu atomlar arasındaki bağ şiddeti hakkında bilgi edinmemiz için elastik modüllerini hesaplamamız gerekir. Esneklik sınırı aşılmadığı sürece katı bir cismin sıkışması ya da gerilmesi, o cismin yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır. Malzemenin kristal yapısı biliniyorsa elastik sabitlerini hesaplamak için zor-zorlama (stres-strain) yöntemi ve hacim korunumu (zor kullanılan malzemenin toplam enerjisindeki değişimin analizi) yöntemi yaygın olarak kullanılır [7,36].

Zor(stres) tensörü, “ σ ” ile sembolize edilir ve malzemede birim alana uygulanan kuvvet olarak ifade edilir. Zorlanma (strain) tensörü ise “ ϵ ” ile sembolize edilir ve malzemeye uygulanan zor sonucu o malzemede meydana gelen değişimdir. Yani bir yapıya herhangi bir zor uygulandığında, sonuç; bir zorlanmadır. Aynı şekilde bir yapı

gerildiğinde (zorlandığında), yapı üzerinde bir zor (stres) meydana gelmektedir. Zor-zorlanma arasındaki bağıntı basitçe aşağıdaki (Eş. 3.3) gibidir.

$$\sigma = c\varepsilon \quad (3.3)$$

Burada C elastik sabitidir.

Katı malzemede hacmin korunduğunu varsayarsak, elastik hesabımız; malzemeye uygulanan zora karşılık malzemede meydana gelen tepki, o malzemenin iç enerji artışına sebep olacağından dolayı bu durumu Einstein'ın toplam kuralına göre aşağıdaki şekilde ifade edebiliriz.

$$dW = \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij} = dU \equiv \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}}d\varepsilon_{ij} \quad (3.4)$$

Denklem 3.4'ü düzenlersek,

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.5)$$

eşitliğini elde ederiz.

Bu tezde zor-zorlanma metodu kullanılarak elastik sabitleri hesaplanmıştır. Esnekliğin doğrusal (lineer) olduğunu varsayarsak, elastik hesabımızda zor-zorlanma tensörleri arasındaki ilişki;

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (3.6)$$

şeklinde olur. Burada σ_{ij} 'deki alt indisler, i yönündeki kuvvetin j yönündeki dik düzleme olan etkisini temsil etmektedir. Eğer zor tensörünün diagonal elemanları pozitif ise malzememiz gerilme eğilimindedir. Negatif ise sıkışma eğilimindedir ve basıncı temsil etmektedir. Katı bir malzemedeki deformasyonlar zorlanma matrisi ile temsil edilmektedir ve Eş. 3.8'de gösterilmiştir. Denklem 3.6'yı ε_{kl} 'ye diferansiyelleyip, denklem 3.5'ten elde edilen σ_{ij} 'de yerine koyarsak

$$c_{ijkl} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.7)$$

eşitliğini elde ederiz [8,37-39].

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad \epsilon_{kl} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

Burada (c_{ijkl}) elastik sabiti olup 81 elemanlı 4. mertebeden bir tensördür. Dokuz bileşenli zor (σ_{ij}) tensörü ile dokuz bileşenli zorlanma (ϵ_{kl}) tensörünün arasındaki bağıntıyı kurmaktadır. $(i, j = 1, 2, 3 \quad k, l = 1, 2, 3)$

Zor (σ) -zorlanma (ϵ) tensörleri simetrik olduğu için c_{ijkl} kristal malzemenin simetrisine bağlıdır. Yani $c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{ijlk}$ yazılabilir. Böylece c 'nin bağımsız eleman sayısı 36'ya düşmektedir. Elastik deformasyon sırasında yapılan iş, yalnızca zorlanma (ϵ) fonksiyonu olduğundan ve yol'dan bağımsız olduğundan dolayı

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_{kl} \partial \epsilon_{ij}} \quad (3.9)$$

şeklinde ifade edilebilir. Yani enerji işlemleri sonucunda, denklem 3.9'u denklem 3.7 ile birlikte düşünersek $c_{ijkl} = c_{klij}$ olacaktır. O halde elastik sabiti c 'nin bağımsız eleman sayısı 21 olur. Böylece sistemin simetrisine bağlı olarak

$$\sigma_i = \sum_{kl=1..6} c_{ij} \epsilon_k \quad (i, j = 1, 2, 3, \dots, 6) \quad (3.10)$$

şeklinde ifade edilebilir. Elastik sabiti elemanlarını 6x6 'lık matris şeklinde gösterebiliriz [40,41]. Voigt notasyonunu kullanarak c_{ij} ile c_{ijkl} arasındaki ilişki Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. c_{ij} ve c_{ijkl} 'nin indisleri arasındaki Voigt bağıntıları.

Tensör notasyonu (ij veya kl)	11	22	33	23 veya 32	13 veya 31	12 veya 21
Matris notasyonu (İ veya j)	1	2	3	4	5	6
Örnek olarak; $c_{1111} \rightarrow c_{11}$ elastik sabiti σ_{11} ve ϵ_{11} ile $c_{1122} \rightarrow c_{12}$ elastik sabiti σ_{11} ve ϵ_{22} ile $c_{2323} \rightarrow c_{44}$ elastik sabiti σ_{23} ve ϵ_{23} ile ilişkilidir.						

Elastik sabiti eleman sayısı, bir kristal için maksimum 21’dir. Eş. 3.11 gösterilmiştir.

$$c_{ij} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ & & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ & & & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ & & & & c_{55} & c_{56} \\ & & & & & c_{66} \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

Tüm elastik sabitleri her zaman kullanılmaz. Simetriden dolayı $c_{ij} = c_{ji}$ olacaktır.

Örneğin; bağımsız elastik sabitleri kübik yapılar için 3 tanedir (c_{11}, c_{12}, c_{44}) [42,43].

Bunları matris formunda gösterebiliriz.

Kübik yapılar için c_{ij} matrisi:

$$c_{ij} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

şeklinde tanımlanmaktadır.

Çizelge 3.3. Born mekanik kararlılık şartları [7].

Kübik yapılar	$c_{11} > 0, \quad c_{44} > 0, \quad c_{11} > c_{12} , \quad (c_{11} + 2c_{12}) > 0$
Hekzagonal yapılar	$c_{44} > 0, \quad c_{11} > c_{12} , \quad (c_{11} + 2c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2$
Tetragonal yapılar	$c_{11} > 0, \quad c_{33} > 0, \quad c_{44} > 0, \quad c_{66} > 0,$ $(c_{11} - c_{12}) > 0, \quad (c_{11} + c_{33} - 2c_{13}) > 0,$ $[2(c_{11} + c_{12}) + c_{33} + 4c_{13}] > 0$
Ortorombik yapılar	$c_{11} > 0, \quad c_{22} > 0, \quad c_{33} > 0, \quad c_{44} > 0, \quad c_{55} > 0, \quad c_{66} > 0,$ $(c_{11} + c_{22} - 2c_{12}) > 0,$ $(c_{11} + c_{33} - 2c_{13}) > 0,$ $(c_{22} + c_{33} - 2c_{23}) > 0,$ $[c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23})] > 0$
Trigonal yapılar	$c_{11} - c_{12} > 0,$ $(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2 > 0,$ $(c_{11} - c_{12})c_{44} - 2c_{14}^2 > 0$
Monoklinik yapılar	$c_{11} > 0, \quad c_{22} > 0, \quad c_{33} > 0, \quad c_{44} > 0, \quad c_{55} > 0, \quad c_{66} > 0,$ $[c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23})] > 0,$ $(c_{33}c_{55} - c_{35}^2) > 0,$ $(c_{44}c_{66} - c_{46}^2) > 0,$ $(c_{22} + c_{33} - 2c_{23}) > 0$

Tek kristal elastik sabitleri bize malzemenin kararlılığı hakkında bilgi verebilir. Kristal yapıların, mekanik olarak kararlı olması için 2. dereceden elastik sabitleri pozitif olmak durumundadır [36]. Bu durumda “Born mekanik kararlılık şartlarını” sağlayan malzemelere mekanik olarak kararlıdır denilmektedir. Çizelge 3.3’de Born mekanik kararlılık şartları özetlenmiştir.

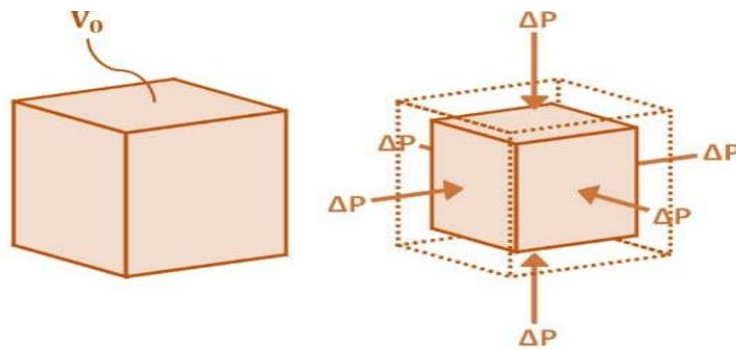
Bu tezde Bulk modülü, Young modülü, Shear (izotropik kayma) modülü, Poisson oranı, Debye sıcaklığı ve ortam ses hızı gibi polikristal elastik özellikler; yaygın olarak kullanılan Voigt-Reuss-Hill yaklaşımı ile hesaplanmıştır. Bu hesaplamaların ayrıntılarına aşağıda yer verilmiştir.

3.3.2 Bulk modülü

V_0 hacimli bir kütlenin tüm yüzeylerinden içe doğru dik bir kuvvet etki ettiğini düşünürsek, o cismin hacmi ΔV kadar küçülecektir. Yani uygulanan basınca oranla bir sıkışma meydana gelecektir. O halde Hacimsel veya Sıkışmazlık modülü olarak da bilinen Bulk modülü; cisme uygulanan basınç ile hacimdeki değişime oranıdır diyebiliriz [44].

$$B = -\frac{F/A}{\Delta V/V} = -\frac{\Delta P}{\Delta V/V} \quad (3.13)$$

şeklinde ifade edebiliriz.



Şekil 3.5. Bulk modülü şekilsel gösterimi [57].

Bulk modülü hesaplamasında, iki sınır değer olan Voigt (V) üst sınır B_V ve Reuss (R) alt sınır B_R ’nin ortalamasını alarak polikristal elastik modüllerini hesaplayabiliriz. Bu

hesaplamaya Voigt-Reuss-Hill yaklaşımı adı verilmektedir [45]. Bu çalışmadaki yapıları göz önünde bulundurarak:

Kübik yapılarda:

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3.14)$$

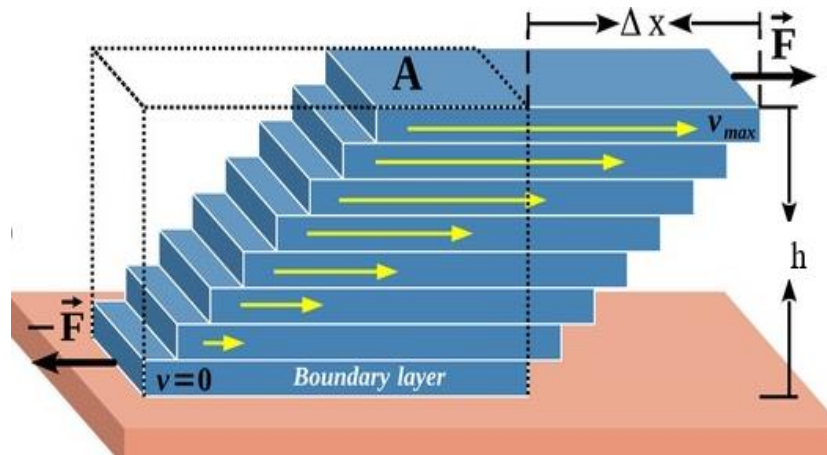
şeklinde ifade edebiliriz [46]. Voigt-Reuss-Hill yaklaşımına göre bu denklemlerin ortalamasını alırsak;

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (3.15)$$

şeklinde olacaktır.

3.3.3 Shear modülü

Kayma veya makaslama modülü olarak da bilinen Shear modülü, malzemenin sertliği konusunda en önemli parametre olup, tersinir deformasyonlara karşı gösterilen direncin bir ölçüsüdür [47]. Malzemenin alt ve üst yüzeyine zıt yönlü bir kuvvetin(zorun) etki ettiğini düşünürsek (alttaki kuvvet F_s (sürtünme kuvveti) üstteki kuvvet de cisme teğet olarak etki eden bir F kuvvetidir.), bu iki yüzeyin birbirlerine göre bir miktar kaydıkları görülecektir. Bu durumda hacim korunacaktır. Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Shear modülü gösterimi [57].

Shear zoru(stres), malzemeye etki eden F teğet kuvvetin (zorun) yüzey alanı(A)na oranıdır.

$$\text{Shear stres} = \frac{F}{A} \quad (3.16)$$

şeklinde ifade edilir. Shear zorlanması (strain) ise uygulanan kuvvet sonucu cismin kayma miktarı veya yer değiştirmesinin (Δx), cismin boyuna (h) olan oranıdır.

$$\text{Shear strain} = \frac{\Delta x}{h} \quad (3.17)$$

şeklinde ifade edilir. O halde Shear modülü:

$$\text{Shear modülü}(G) = \frac{\text{Shear stres}}{\text{Shear strain}} = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{\Delta x}{h}} \quad (3.18)$$

şeklinde tanımlanır.

Mekanik kararlılık şartlarını sağlayan bileşiklerde Shear modülü hesaplaması aşağıdaki gibidir [46]. Voigt alt sınır Shear modülü (G_V) ve Reuss üst sınır Shear modülü (G_R) olmak üzere bu değerler;

Kübik yapılar için:

$$G_V = \frac{(C_{11}-C_{12}+3C_{44})}{5} \quad (3.19)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{13})} \quad (3.20)$$

eşitlikleri ile ifade edilir. Voigt-Reuss-Hill yaklaşımına göre:

$$G = \frac{G_V+G_R}{2} \quad (3.21)$$

3.3.4 Young modülü

Young modülü, bir cismin boyundaki değişime karşı gösterdiği mukavemet olarak tanımlanabilir [48]. Yani L uzunluğunda ve A kalınlığında bir malzeme düşünersek, bu malzemenin herhangi bir doğrultusunda (biz boyunu örnek verdik) bir F

gerilme(çekme) veya sıkışma kuvveti uygulandığında, o malzeme içerisindeki kuvvetler de ters yönde bir direnç gösterecektir. Bu direnç, denge durumuna kadar sürecektir. Denge durumuna gelen cismimizin boyunda bir ΔL kadarlık uzama meydana gelecektir. Bu durumda gerilme zoru F/A kadar olacaktır. Gerilme zorlanması da $\Delta L/L$ kadar olacaktır (Şekil 3.7). O halde;

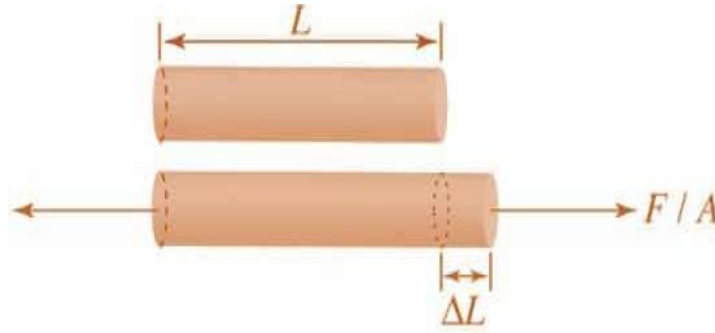
$$\text{Young modülü}(E) = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{\Delta L}{L}} \quad (3.22)$$

eşitliğini elde ederiz. Burada zorlanma boyutsuz bir büyüklük olduğu için de E (Young modülü) birim alan başına düşen birim kuvvete sahip olur. Young modülü ne kadar büyük ise o malzemenin şekil değişimi (uzama) de o kadar düşük olur.

$$E = \frac{9GB}{(G+3B)} \quad (3.23)$$

$$E = 3B(1 - 2\nu) \quad (3.24)$$

Young modülü Bulk ve Shear modülünden hesaplanacağı gibi Eş. 3.23; Bulk modülü ve Poisson oranından da hesaplanabilmektedir Eş. 3.24 [46].



Şekil 3.7. Young modülü şekilsel gösterimi [57].

3.3.5 Poisson oranı

Poisson oranı, yanıl eksenlerdeki birim şekil değişimlerinin, kuvvet ekseninde oluşan birim şekil değiştirmeye oranı olarak ifade edilebilir [49]. Yani bir malzemeye tek yönlü çekme kuvveti uygulandığında, kuvvet yönünde bir uzama meydana gelirken diğer eksenlerinde bir daralma olacaktır. Ayrıca o malzemeye yine tek yönlü bir basınç uygularsak, uygulanan basınç yönünde, malzemede bir kısalma meydana gelecek ve

diğer eksenlerde ise genişleme olacaktır (Şekil 3.8). Sadece x-yönünde(tek eksenli) bir gerilim olduğunu düşünürsek bu durumda Poisson oranı (ν):

$$\Sigma_x \neq 0 \quad \sigma_y = \sigma_z = 0 \quad (3.25)$$



Şekil 3.8. Poisson oranı gösterimi.

$$\nu = -\frac{\text{Enine(yanal)gerinim}}{\text{Boyuna(eksenel)gerinim}} = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_x} \quad (3.26)$$

şeklinde olur. Poisson oranı -1 ile 0,5 arasında değer almaktadır ve birimi yoktur. Poisson oranı -1'e yakın olan malzemeler şekil değişimine karşı çok dirençli olup sıkıştırılabilirliği de o kadar fazla olur. 0,5 değerine yakın malzemelerde ise hacim modülü kayma modülüne göre çok büyük olacağından malzeme hemen hemen sıkıştırılmazdır [50]. Ayrıca malzemenin bağ kuvvetleri hakkında önemli bilgiler vermektedir. Poisson oranı, Bulk modülü ve Shear modülüne bağlı olarak aşağıdaki gibi de hesaplanabilir [46].

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (3.27)$$

3.3.6 Sertlik

Malzemelerin çizilmeye karşı gösterdiği direnç olarak ifade edilebilir. Malzemeye uygulanan kuvvetle, oluşan derinlik arasındaki orantılardan hesaplanabilmektedir. Malzemenin sertliği, polikristal etkin elastik modüllerini kullanılarak hesaplanabilir. En yaygını Pugh modülü ($k=G/B$) ve Kayma modülüne bağlı olarak [51]:

$$H = 2(k^2 G)^{0,585} - 3 \quad (3.28)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

3.3.7 Debye sıcaklığı ve ortalama ses hızı

Debye sıcaklığı fiziksel bir özellik olup katı malzemelerin düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerini ayırt etmekte kullanılmaktadır. Debye sıcaklığının altındaki fononların dalga boyları büyük, üzerindeki fononların dalga boyları ise küçüktür,. Sıcaklığın düşük olduğu durumlarda elastik sabitlerinden faydalanarak Debye sıcaklığı aşağıdaki denklem ile hesaplanabilmektedir [49,52,53].

Boyuna ses hızı:

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad (3.29)$$

Enine ses hızı:

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.30)$$

Ortalama ses hızı:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (3.31)$$

şeklinde ifade edilir. Bu durumda Debye sıcaklığı:

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

eşitliği ile hesaplanmaktadır. Burada k Boltzmann sabiti, h Plank sabiti, M moleküler ağırlık, ρ yoğunluk, N_A Avogadro sayısı, n moleküldeki atom sayısını temsil etmektedir.

3.3.8 Anizotropi faktörü

Malzemenin fiziksel özellikleri yönetime bağlı değişim gösteriyorsa anizotropik(A) malzeme denir. Malzemenin yapısal simetrisi azaldıkça anizotropi artmaktadır.

Anizotropik malzemelerde, anizotropi(A) değeri 1’den farklı çıkmaktadır ($A \neq 1$). Bu durumda A değeri 1’e yaklaştıkça malzemenin anizotropi değeri de azalmaktadır. 1’e eşit olması ($A = 1$) durumunda da malzeme izotropik malzemedir denir. Anizotropiyi elastik sabitler yardımıyla hesaplırsak [8,54,55]:

Kübik yapılarda:

$$A_1 = A_2 = A_3 = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (3.33)$$

eşitliği ile hesaplanır. Shear modülü(G) ve Bulk modülü(B) cinsinde yüzde elastik anizotropileri:

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \times 100\% \quad (3.34)$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \times 100\% \quad (3.35)$$

eşitlikleri ile hesaplanır. Hesaplanan sonuçlarda; %100 değeri en büyük elastik anizotropiyi, %0 değeri de elastik izotropiyi göstermektedir. Tüm yapılarda evrensel anizotropi:

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \geq 0 \quad (3.36)$$

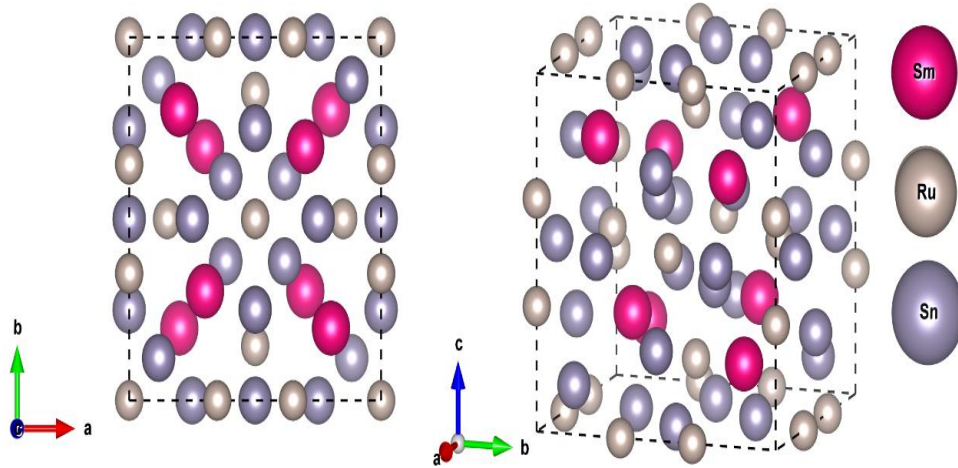
şeklinde ifade edilmektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu tez çalışmasında, üçlü intermetalik bileşik olan $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{X}_5$ ($\text{X}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) bileşiklerin fiziksel özellikleri (yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özellikler), VASP programı yardımıyla kuramsal olarak incelendi. Hesaplamalar ab-initio temelli Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine dayalı Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı (GGA) ile Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parametrizasyonu kullanılarak gerçekleştirildi. Hesaplama temel parametrelerimiz ise $9 \times 9 \times 9$ gama merkezli k-grid kullanıldı ve kesilim enerjisi 360 eV alındı. Elastik sabitleri de zor-zorlanma metodu ile hesaplandı.

4.1 Yapısal Özellikler

$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{X}_5$ ($\text{X}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) intermetalik bileşikler $I-43m$ uzay grubunda (No:217) kübik (BCC) yapıda kristalize olurlar. Enerji minimizasyonu sonucu elde edilen denge durum atomik koordinatlar ile $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiğinin farklı doğrultularda kristal görünümü Şekil 4.1’de görselleştirilmiştir. Diğer iki bileşiğin de kristal görünümü benzerdir. Bahsi geçen yapıların her birinin ilkel (primitive) birim hücresinde 10 atom ve standart birim hücresinde ise 40 atom bulunmakta olup, formül sayısı 4’tür ($Z=4$, her formülde 10 atom bulunmaktadır.). Tüm hesaplamalar ilkel birim hücrede yapıldı.



Şekil 4.1. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiğinin kristal yapı görünümü.

$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{X}_5$ ($\text{X}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) bileşiklerinin enerji minimizasyonu sonucunda elde edilen temel durum örgü sabitleri, enerji ve hacim değerleri deneysel verilerle beraber Çizelge 4.1’de verilmiştir. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ ve $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ bileşiklerinin yapısal özellikleri ilk kez bu çalışmada teorik olarak hesaplanmıştır. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiği için hesaplanan

yapısal değerler ile deneysel çalışmaların uyumlu olduğu görülmüştür. Hesaplama sonucu elde edilen Atomik koordinatlar da Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{X}_5$ (X=Ge, Sn, Pb) bileşikleri için hesaplanan temel durum Örgü sabitleri (a;Å),Enerji (E_0 , eV/f.u.), Hacim (V_0 , Å³) ve deneysel veriler.

Bileşik	a	E_0	V_0	Kaynak
$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$	9.00092	-64.87753	182.305	Bu çalışmada
$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$	9.54946	-60.56942	217.710	Bu çalışmada
	9.4606		211.7	Deneysel veri[3]
$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$	9.79191	-55.701265	234.715	Bu çalışmada

Çizelge 4.2. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{X}_5$ (X=Ge, Sn, Pb) bileşiklerinin hesaplanan atomik örgü koordinatları ve deneysel değerler.

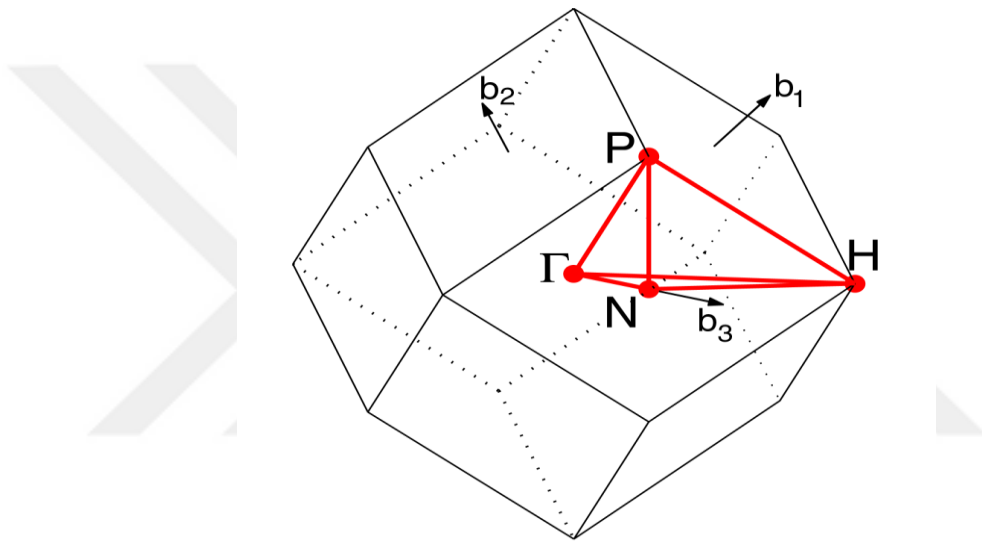
Bileşik	Atom	Wyckoff Konumu	Atomik Koordinatlar	Kaynak[3]	Bu çalışmada
$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$	Sm	8c	x x x		0,2882
	Ru	12e	$\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{2}$		0,1519
	Ge1	12d	$\frac{1}{4}$ 0 $\frac{1}{2}$		
	Ge2	8c	x x x		0,3941
$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$	Sm	8c	x x x	0,2008	0,1991
	Ru	12e	$\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{2}$	0,1503	0,1504
	Sn1	12d	$\frac{1}{4}$ 0 $\frac{1}{2}$		
	Sn2	8c	x x x	0,3841	0,3832
$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$	Sm	8c	x x x		0,1928
	Ru	12e	$\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{2}$		0,1510
	Pb1	12d	$\frac{1}{4}$ 0 $\frac{1}{2}$		
	Pb2	8c	x x x		0,3772

Teorik olarak hesaplanan örgü parametrelerinde (Çizelge 4.1), değerlerin biraz yüksek çıkması normaldir. Bu, hesaplamada kullandığımız GGA ve PBE

parametrizasyonundan kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.2’de, enerji minimizasyonu hesabı yaparak hesapladığımız atomik iç koordinatlar ile kaynak olarak verilen deneysel koordinatların birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Yapısal parametrelerin hesaplamalar ile uyumlu olması önemlidir. Bu durum sonraki aşamalarda yaptığımız hesaplamaların güvenilirliğini artırmaktadır.

4.2 Elektronik Özellikler

$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{X}_5$ (X=Ge, Sn, Pb) bileşiklerinin kübik I-43m uzay grubu (No:217) yapıları için birinci Brillouin bölgesi Şekil 4.2’de görselleştirilmiştir.



Şekil 4.2. Kübik I-43m (No=217) yapıları için Brillouin bölgesi.

Enerji minimizasyonu sonucu temel durum örgü parametreleri kullanılarak elektronik bant hesabı yapılmıştır. Yüksek simetri noktaları (Γ -H-N- Γ -P-H|P-N) boyunca çizdirdiğimiz elektronik bant yapıları Şekil 4.3-4.5’de sunulmuştur. Yüksek simetri noktaları koordinatlarıyla birlikte Çizelge 4.3’te verilmiştir. Elektronik bant şekillerinde, görselde kolaylık sağlaması amacıyla, Fermi Enerji seviyesi $E_f = 0$ eV alınmıştır. Ayrıca $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$, $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ ve $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ bileşiklerinin elektronik bant durum yoğunluğu grafiği Şekil 4.6-4.8’de ve yük yoğunluğu grafiği de Şekil 4.9’da verildi (tüm bileşiklerin yük yoğunluğu grafiği benzer olduğu için sadece $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiği verildi).

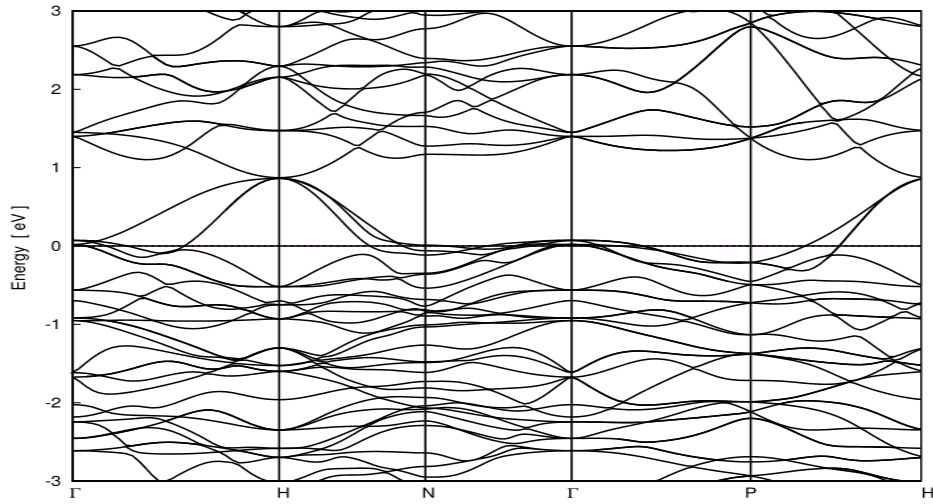
Elektronik bant hesabında Fermi enerji düzeyini kesen eğrilerin olması, yani yasak enerji aralığının olmaması, o malzemenin Metalik (iletken) olduğunu göstermektedir.

Eğer Fermi enerji düzeyini kesen herhangi bir eğri (frekans) yoksa, orada bir boşluk (aralık) olmuş olacaktı. Yani yasak enerji aralığı oluşacaktı. Bu aralıkların değerleri ise (Bölüm 3.2'ye bkz.) malzemenin elektronik özelliği hakkında bilgi verir.

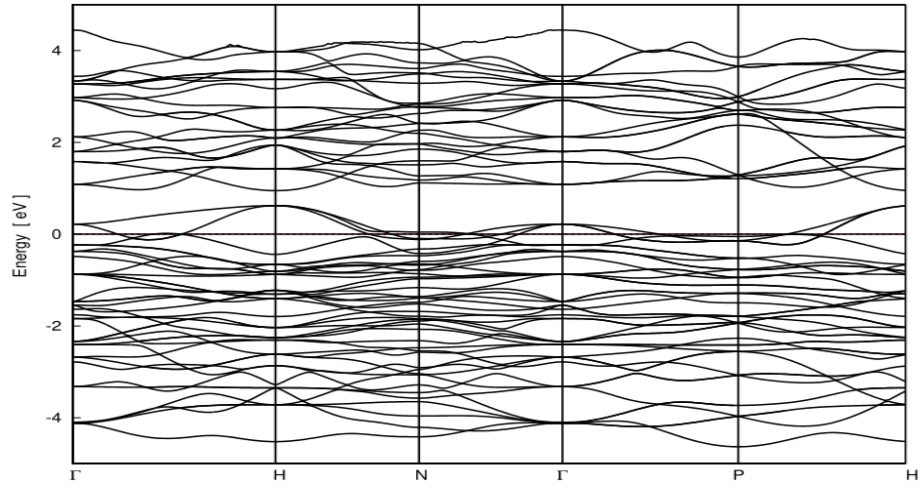
Çalıştığımız bileşiklerin elektronik bant grafiklerinden görüldüğü üzere Fermi enerji düzeyini ($E_f = 0$ eV) kesen eğriler olduğunu görmekteyiz. Yani Fermi düzeyinde herhangi bir boşluk (aralık) bulunmamaktadır. Haliyle $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{X}_5$ ($\text{X}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) bileşiklerinin hesaplanan elektronik bant grafiklerinden Metalik (iletken) karaktere sahip olduklarını söyleyebiliriz.

Çizelge 4.3. Yüksek simetri noktaları ve koordinatları.

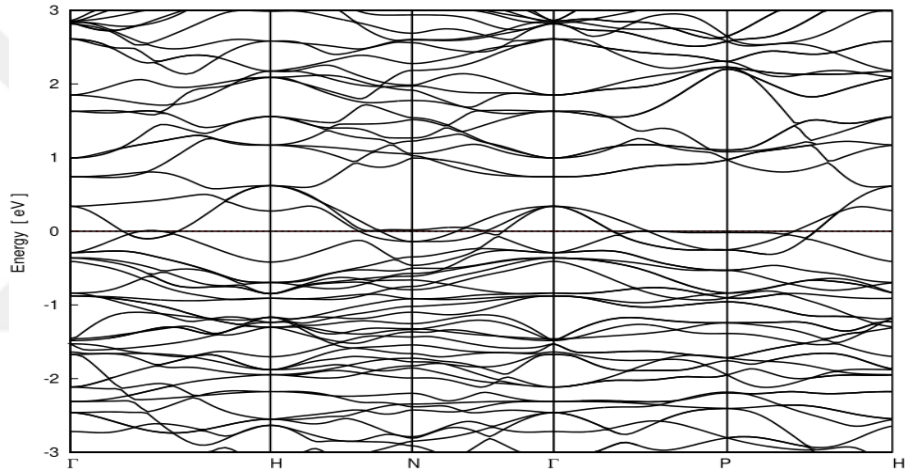
Yüksek Simetri noktası	x	y	z
Γ	0	0	0
H	1/2	-1/2	1/2
N	0	0	1/2
Γ	0	0	0
P	1/4	1/4	1/4
H	1/2	-1/2	1/2



Şekil 4.3. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiğinin elektronik bant yapısı.

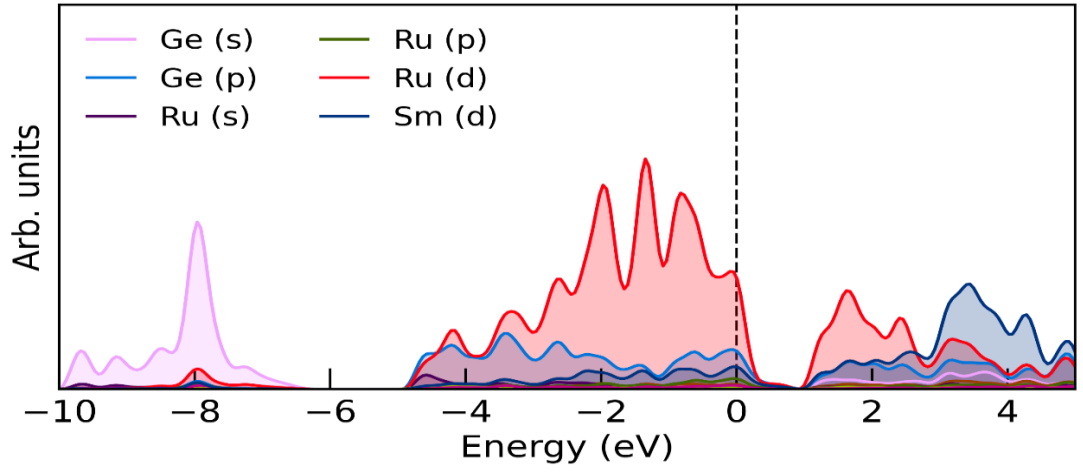


Şekil 4.4. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiğinin elektronik bant yapısı.

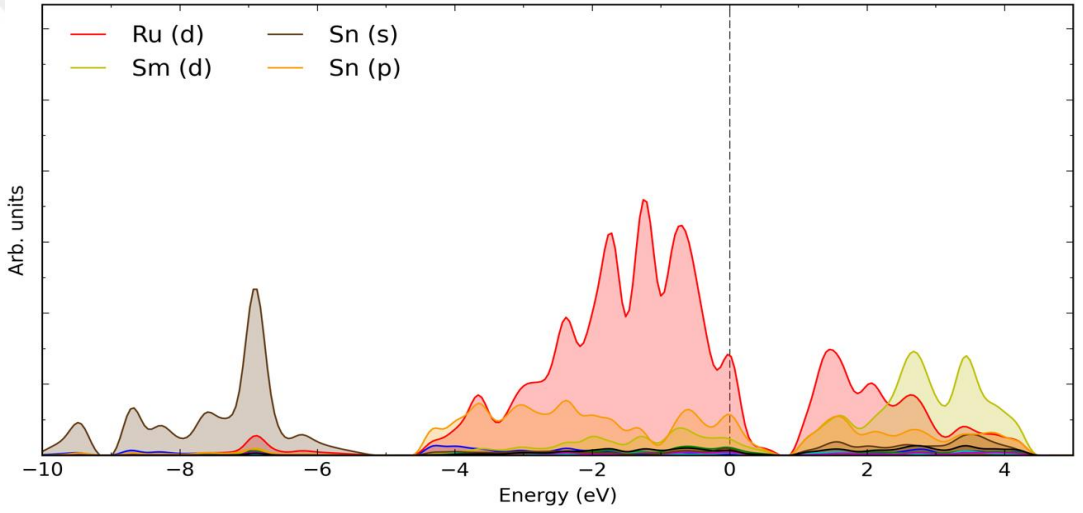


Şekil 4.5. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ bileşiğinin elektronik bant yapısı.

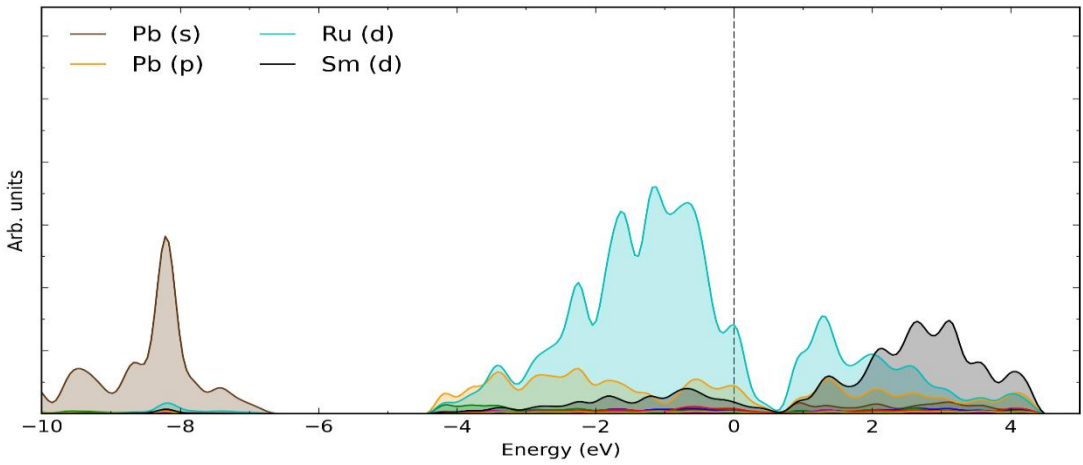
Durum yoğunluğu grafiğinden de hangi enerji düzeyinde ne kadar elektronun olduğunu görebiliriz. Durum yoğunluğu düzeylerinin pozitif kısmı iletim bandını, negatif kısmı ise valans bandını temsil etmektedir. Buradan üç malzememizde de sıfır noktasında bir boşluk (aralık) olmadığı gözükmekte ve bu durum malzemelerin Metalik (iletken) karakterde olduğunu teyit etmektedir. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiği için Fermi enerji düzeyinde, yani 0 eV düzeyine bakıldığında Ru-d orbitalleri ile Sn-p orbitallerindeki elektronların daha baskın olduğunu görebiliyoruz. Bu bileşiğin iletkenliğine katkı yapan valans elektronları bu orbitallerden gelmektedir. Diğer bileşikler de benzer şekildedir.



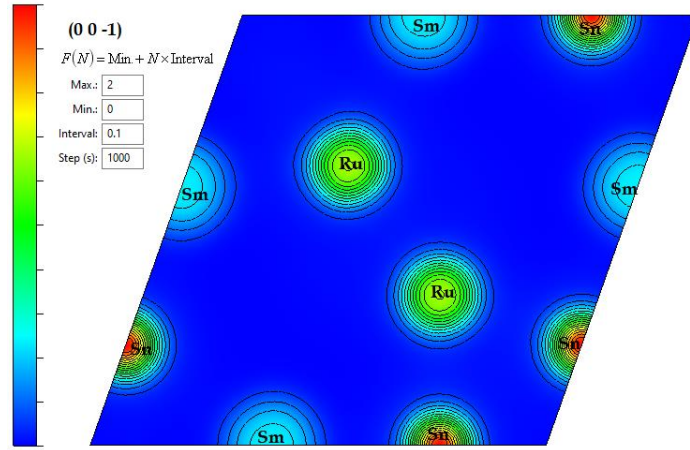
Şekil 4.6. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiğinin durum yoğunluğu grafiği.



Şekil 4.7. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiğinin durum yoğunluğu grafiği.



Şekil 4.8. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ bileşiğinin durum yoğunluğu grafiği.



Şekil 4.9. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiğinin (0 0 -1) yüzeyinin yük yoğunluğu.

Bileşiklerin bağ yapısı hakkında bilgi edinmek için bant hesabından yük yoğunluğu incelendi. Her üç bileşiğimiz de benzer olduğu için sadece $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiğinin (0 0 -1) yüzeyi için yük yoğunluğu Şekil 4.9'da verildi.

Bileşiği oluşturan elementlerin atomları arasındaki yük yoğunluklarının küresel olduğunu görüyoruz. Bu durum bize, atomlar arasında yük paylaşımının olmadığını gösterir. Yani atomlar birbirlerinin elektronlarını paylaşmıyorlar. Haliyle bu durum Metalik bağ'a işaret etmektedir. Yani bileşiğimizde metalik bağ yapısı daha baskındır diyebiliriz.

4.3 Mekanik Özellikler

$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{X}_5$ ($\text{X}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) bileşiklerini zor-zorlanma yöntemi kullanılarak İkinci dereceden tek kristal elastik sabitleri (C_{ij}) VASP programı yardımıyla teorik olarak hesaplandı. Hesaplama verileri Çizelge 4.4'te verilmiştir. Hesaplanan elastik sabitleri malzemenin sertlikleri hakkında öngöründe bulunmamızı sağlamaktadır. Bu değerlerin kübik yapılar için Bölüm 3'te verilen Born mekanik kararlılık kriterlerini sağladığı görülmektedir. Haliyle üç bileşiğimiz de mekanik olarak karardır. Mekanik olarak karardır olması da bu malzemelerin sentezlenebilir, geliştirilebilir veya büyütülebilir olduğunu göstermektedir.

Kübik yapılarda C_{11} değeri x- doğrultusunda, C_{12} xy-doğrultusunda sıkıştırılmaya karşı direnci ifade etmektedir. C_{44} değeri ise malzemenin sertliğinin bir ölçüsü olarak bilinmektedir. Hesaplama verilerinden anlaşılacağı üzere $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiği C_{11}

değeri $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ ve $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ bileşiklerinden daha yüksektir. Bu da x- yönündeki sıkıştırılmaya karşı en büyük direnci göstermektedir. C_{44} değerinin de en yüksek $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiğinde hesaplandığı için diğer bileşiklerimize göre daha sert olması beklenmektedir.

Çizelge 4.4. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{X}_5$ (X=Ge, Sn, Pb) bileşiklerinin hesaplanan ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{ij} , GPa).

Bileşik	C_{11}	C_{12}	C_{44}
$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$	201.66	95.53	42.69
$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$	172.16	78.87	38.72
$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$	145.26	67.34	34.43

Çizelge 4.5. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{X}_5$ (X=Ge, Sn, Pb) bileşiklerinin hesaplanan Bulk modülleri (B,GPa), Shear modülleri (G in GPa), Young modülleri (E in GPa), Poisson oranları (ν), Pugh oranları (B/G), Ses hızları (Boyuna (V_l), Enine (V_t) ve Ortalama (V_m), , m/s), Debye sıcaklıkları (Θ_D , K) ve Vickers sertlikleri (H_v , GPa).).

Bileşik	B	G	E	ν	B/G	V_l	V_t	V_m	Θ_D	H_v
$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$	130.9	46.6	124.9	0.340	2.810	4681	2299	2582	292.1	4.310
$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$	109.9	41.7	111.1	0.331	2.635	4258	2137	2397	255.6	4.290
$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$	93.3	36.2	96.1	0.328	2.580	3493	1766	1980	205.8	3.974

Çizelge 4.5’te görüldüğü üzere hacimsel sıkışabilirlik ölçüsü olan Bulk modülünde(B), $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiği diğer iki bileşiğimize göre en yüksek değere sahiptir. Haliyle sıkıştırılmaya karşı diğer iki bileşiğimize göre daha yüksek direnç gösterir diyebiliriz.

Kesme modülü olarak da bilinen Shear modülü (G), makaslama zorunun ve tersinir deformasyonun bir ölçüsüdür. Shear modülünün değeri yüksek olduğunda, bileşikteki “atomlar arası bağın” yüksek olması beklenir. Her üç bileşiğimizde de birbirine

yaklaşık değerlerin çıktığını görmekteyiz. Ancak $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiğinin, atomlar arası bağı, diğer bileşiklerimize göre daha kuvvetlidir diyebiliriz.

Elastik açıdan şekil değişikliğine (bükülmeye) karşı direncin bir ölçüsü olan Young modülü (E), $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiğinde en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Bu da malzemeye uygulanacak herhangi bir gerinime karşı, diğerlerine göre daha az değişim olacağını gösterir.

Bileşiklerimizin hangi bağ yapısına sahip olduğunu Poisson oranı(ν)na bakarak tahmin edebiliriz. Bu oran; “ $\nu \approx 0,1$: Kovalent bağ, $\nu \approx 0,25$: İyonik bağ ve $\nu \approx 0,33$ ” civarında ise Metalik bağın baskın olduğunu söyleyebiliriz. Malzemenin Poisson oranı arttıkça, yani 0,5 değerine yaklaştıkça, plastikliği de artmaktadır. Çalıştığımız $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{X}_5$ (X=Ge, Sn, Pb) bileşiklerinin de $\nu \approx 0,33$ civarında olup metalik bağın baskın oluşu görülmektedir. Ayrıca yük yoğunluğu grafiğinden de bu sonuca varmıştık.

Pugh oranı(B/G) malzemenin sertliği hakkında tahminde bulunmamızı sağlar. Pugh şartları (B/G): “kırılgan $< 1,75 <$ sünek (esnek)” şeklinde bir yapıdır denir. Çizelge 4.5’te listelenen tüm malzemelerimizin 1,75 değerinden yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle tüm malzemelerimiz esnektir diyebiliriz. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ bileşiği ise diğerlerine göre daha fazla kırılganlık özeliği göstermesi beklenmektedir.

Genelde Vickers sertlik değerleri ile malzemenin sertliği hakkında bilgi ediniriz. Vickers sertliği (Hv): “Yumuşak $< 10\text{GPa} <$ Sert $< 40\text{GPa} <$ Çok sert” şeklindedir. Bu yüzden tüm malzemelerimiz yaklaşık $\approx 4\text{ GPa}$ olduğundan dolayı yumuşak malzeme olarak sınıflandırabiliriz. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiğinin de diğer bileşiklere göre daha sert olduğu söylenebilir.

Debye sıcaklığı katı malzemelerin düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerini ayırt etmekte kullanılmaktadır. Debye sıcaklık değeri yüksek olan malzemenin termal iletkenliği de yüksek olur. Burada $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiğinin en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Haliyle $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiği diğerlerine göre daha yüksek termal iletkenliğe sahiptir diyebiliriz.

Malzemelerin ortalama ses hızları birbirine yakın ve düşük hızlardır denilebilir. En yüksek ortalama ses hızı $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiği, en düşük ise $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ bileşiği olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{X}_5$ (X=Ge, Sn, Pb) bileşiklerinin hesaplanan anizotropi faktörleri ($A_1=A_2=A_3$), Bulk ve Kayma modüllerinin Anizotropik % değerleri (A_B, A_G) ve Evrensel anizotropi faktörleri.

Bileşik	A_1	A_B (%)	A_G (%)	A^U
$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$	0,804	0,0	0,537	0.06
$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$	0,830	0,0	0,480	0.04
$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$	0,882	0,0	0,138	0.02

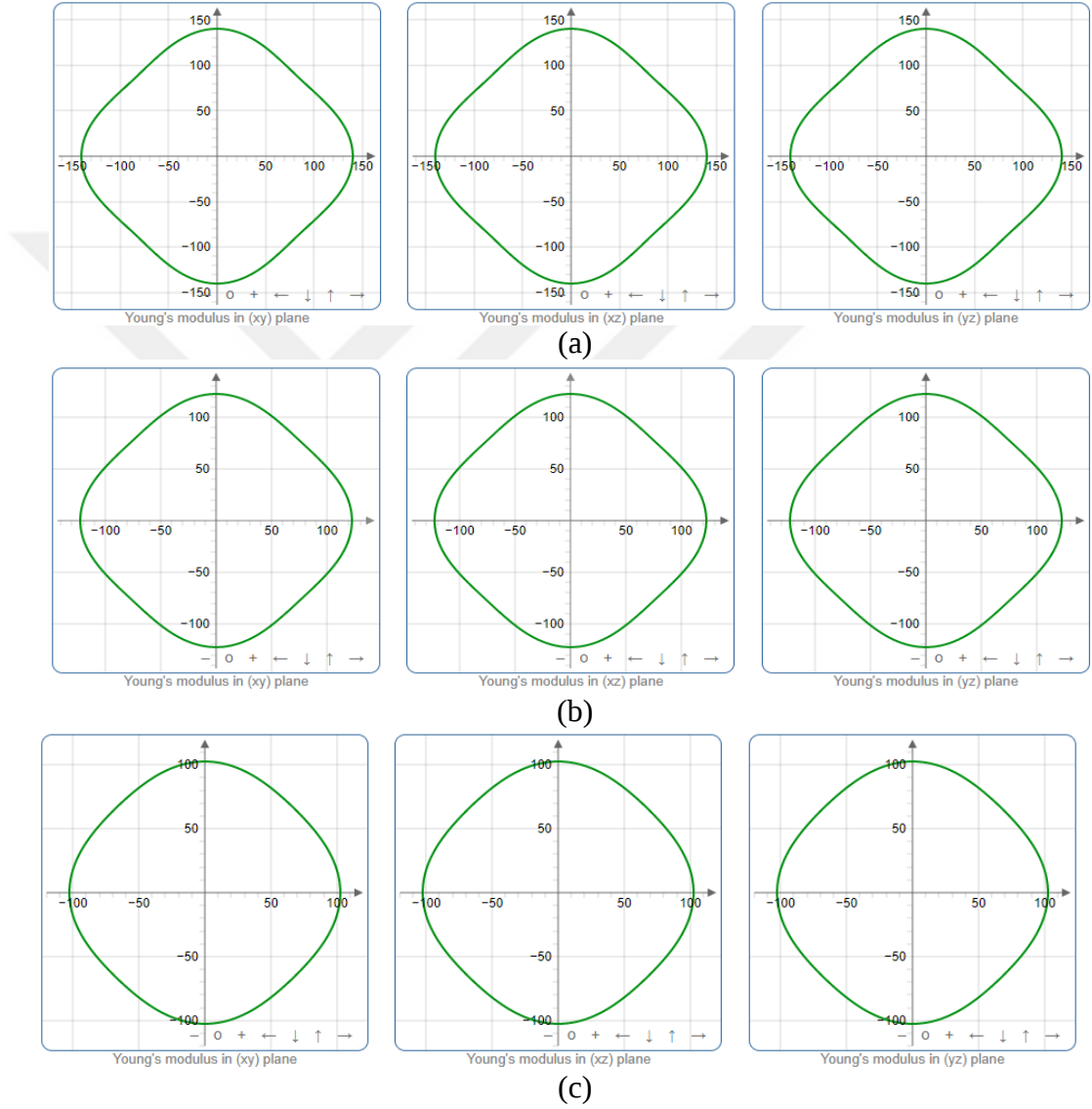
Bir malzemenin yapısal simetrisi azaldıkça anizotropi artmaktadır. Anizotropik malzemelerde, anizotropi(A) değeri 1’den farklı çıkmaktadır ($A \neq 1$). Bu durumda A değeri 1’e yaklaştıkça malzemenin anizotropi değeri de azalmaktadır. Anizotropi değerinin 1’e eşit olması ($A = 1$) durumunda ise malzeme izotropik malzemedir denir. Bölüm 3’teki denklemler yardımıyla hesaplanan her üç bileşiğin de anizotrop malzeme olduğunu görmekteyiz. Birbirlerine çok yakın değerlerdir. Ancak $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiği daha fazla anizotropi sergilediğini söyleyebiliriz. Ayrıca $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiği, evrensel anizotropisi en yüksek olan bileşiktir.

Yüzde anizotropi değerleri; %100 değeri en büyük elastik anizotropiyi, %0 değeri de elastik izotropiyi göstermektedir. Hesaplama sonuçlarında Bulk modülüne göre her üç malzememiz de elastik izotropudur. Shear modülünde yüzde elastik anizotropi değeri en yüksek $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiğidir.

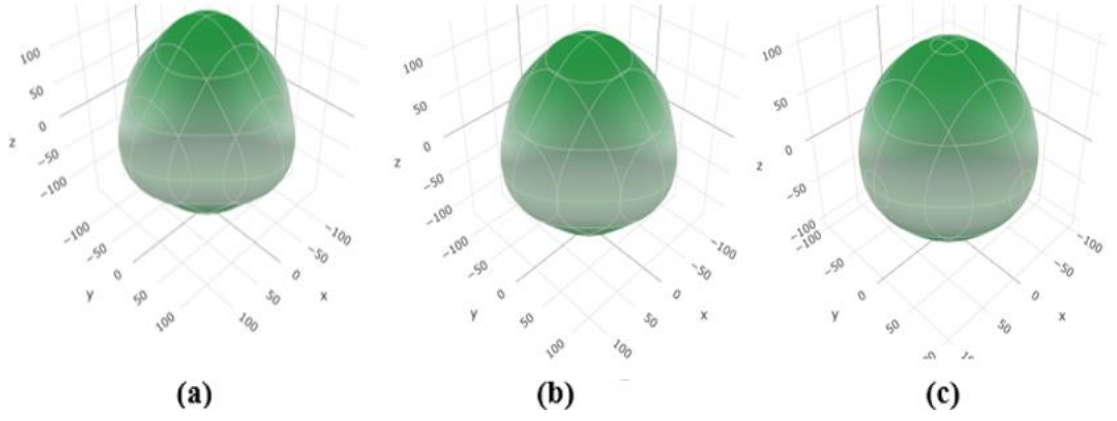
4.3.1 Yönelime bağlı mekanik özellikler

Hesaplanan ikinci dereceden tek kristal elastik sabitleri (6x6’lık sertlik matrisi (Stiffness Tensor)) kullanılarak ELATE (Elastic Tensor Analysis) programı

yardımıyla bileşiklerin yönelime bağlı özellikleri Şekil 4.10-4.17’de görselleştirildi. Burada polikristal elastik özellikleri (Young modülü, Sıkışabilirlik, Shear modülü ve Poisson oranı) iki boyutlu ve üç boyutlu olarak yönelime bağlı anizotropileri detaylı olarak incelenmiştir. Ayrıca her bileşik için polikristal elastik özelliklerinin max-min değerleri Çizelge 4.7-4.10’da listelenmiştir. Genel olarak her üç bileşimizde de birbirine yakın sonuçlar çıkmıştır.



Şekil 4.10. (a)Sm₂Ru₃Ge₅, (b)Sm₂Ru₃Sn₅ ve (c)Sm₂Ru₃Pb₅ bileşiklerinin xy, xz ve yz düzlemlerinde hesaplanan Young modülünün yönelime bağlı değişimleri.



Şekil 4.11. (a)Sm₂Ru₃Ge₅, (b)Sm₂Ru₃Sn₅, ve (c)Sm₂Ru₃Pb₅ bileşiklerinin Young modülü üçboyutlu gösterimi (GPa).

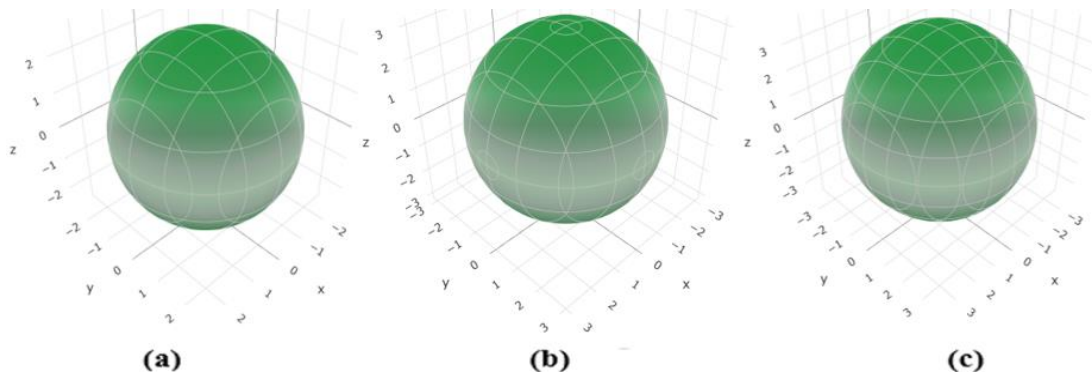
Çizelge 4.7. Young modülünün hesaplanan max-min ve elastik anizotropi değerleri (E,GPa).

Bileşik	E _{min}	E _{max}	E _{iso}
Sm ₂ Ru ₃ Ge ₅	115.5	140.2	1.214
Sm ₂ Ru ₃ Sn ₅	104.0	122.6	1.179
Sm ₂ Ru ₃ Pb ₅	92.0	102.6	1.115

Şekil 4.10 ve 4.11’de elastik Young modülünün xy-xz-yz düzlemlerinin yönelime bağlı değişim grafiklerine ve Çizelge 4.7’de verilen değerlere bakıldığında; her üç malzememizin max.-min. noktaları arasında büyük bir sapma yoktur. Birbirine yakın değerler sayılırlar. Anizotropi değerlerinin (max/min oranı) Sm₂Ru₃Ge₅ ve Sm₂Ru₃Sn₅ bileşiklerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Sm₂Ru₃Pb₅ bileşiği ise diğerlerine göre yönelime bağlı daha az anizotropi sergilediği görülmektedir. Ancak üç bileşiğimizin de anizotropi değerleri 1 değerine yakın olduğu için Young modülü açısından düşük anizotropi değerlerine sahip oldukları söylenebilir.



Şekil 4.12. (a) $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$, (b) $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ ve (c) $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ bileşiklerinin xy, xz ve yz düzlemlerinde hesaplanan Liner Sıkışabilirliklerin yönelime bağlı değişimleri.

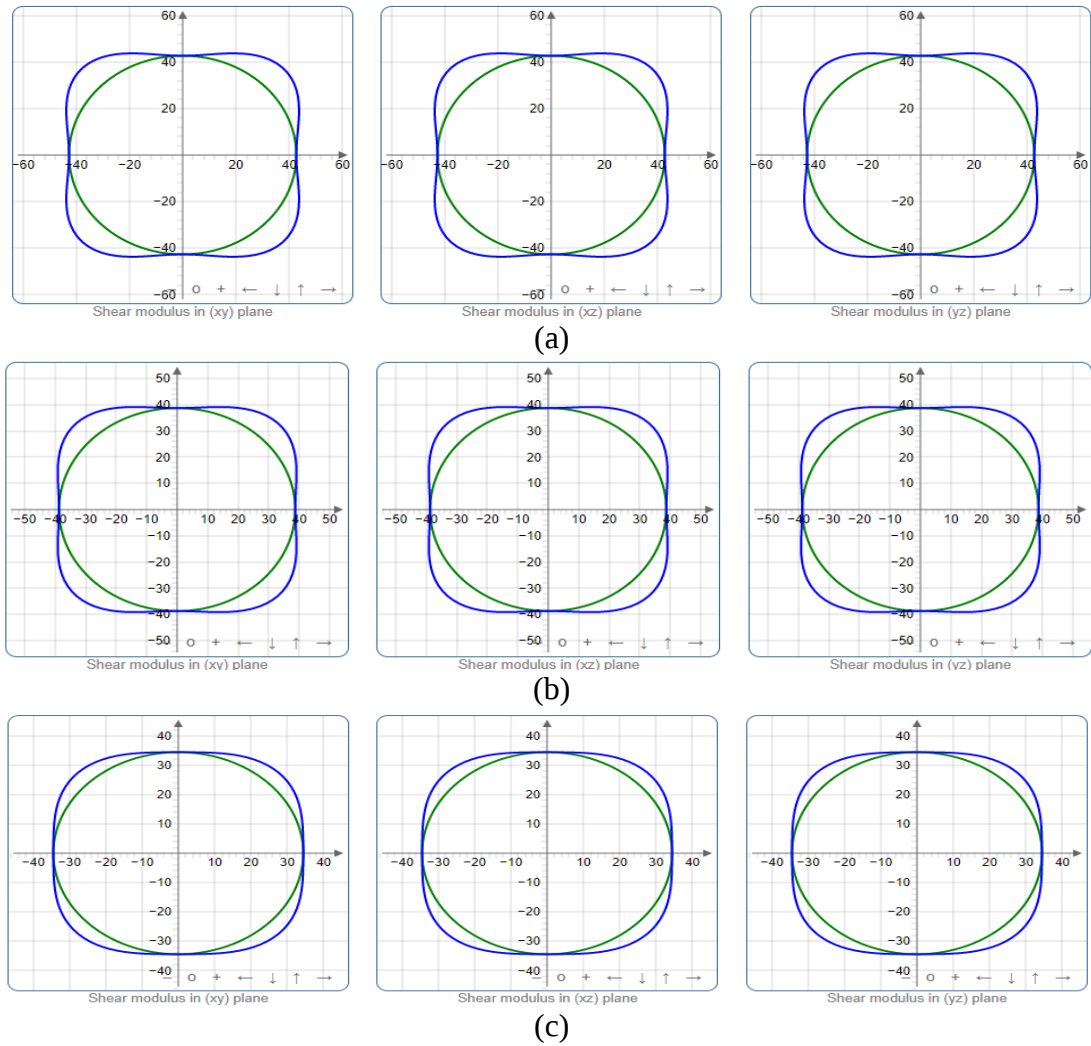


Şekil 4.13. (a) $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$, (b) $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$, ve (c) $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ bileşiklerinin sıkışabilirliklerin üç boyutlu gösterimi (TPa^{-1}).

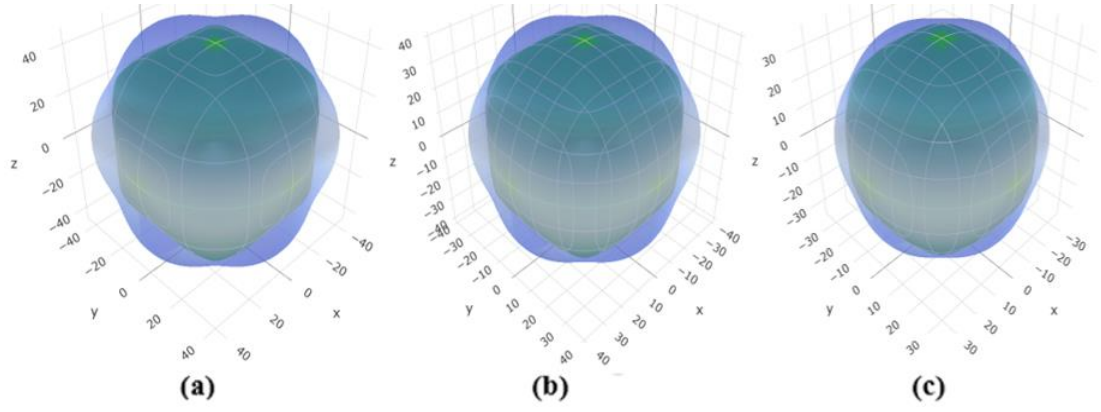
Çizelge 4.8. Liner sıkışabilirliğin hesaplanan max-min ve elastik anizotropi değerleri (β , TPa^{-1}).

Bileşik	$\beta_{\min}$	$\beta_{\max}$	β_{iso}
$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$	2.5	2.5	1
$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$	3.0	3.0	1
$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$	3.6	3.6	1

Burada Şekil 4.12 ve 4.13’deki grafiklerin dairesel biçimde olması ve Çizelge 4.8’deki değerlerin (her bileşik için max.-min. noktaları) aynı olması, malzemelerimizin sıkışabilirlik açısından tam bir izotropiklik sergilediğini göstermektedir. Yöneline bağlı değildir. Yani malzemelerimizi hangi yönden sıkıştırırsak sıkıştırılma aynı tepkiyi vermesi beklenmektedir.



Şekil 4.14. (a) $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$, (b) $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$, ve (c) $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ bileşiklerinin xy, xz ve yz düzlemlerinde hesaplanan Shear modülünün yöneline bağlı değişimleri.

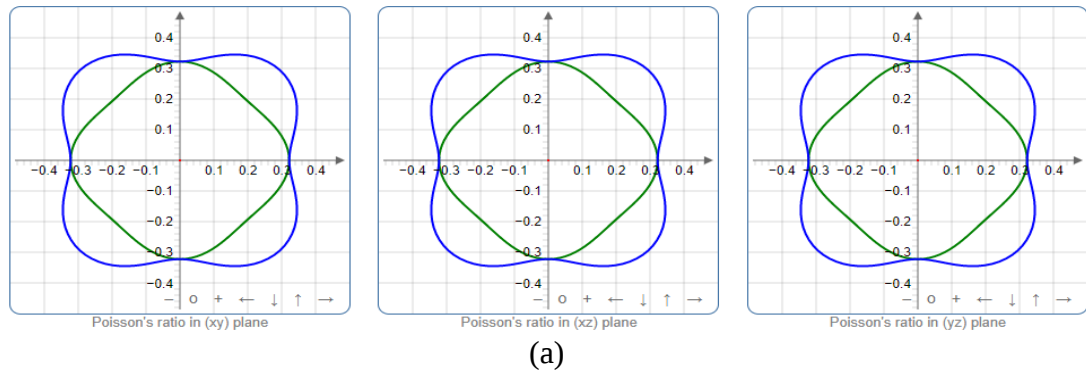


Şekil 4.15. (a)Sm₂Ru₃Ge₅, (b)Sm₂Ru₃Sn₅, ve (c)Sm₂Ru₃Pb₅ bileşiklerinin Shear modülü için üç boyutlu gösterimi (GPa).

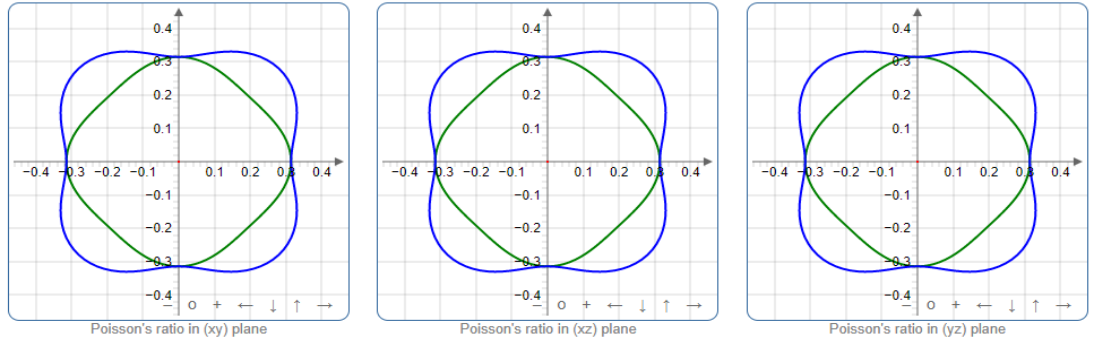
Çizelge 4.9. Shear modülünün hesaplanan max-min ve elastik anizotropi değerleri (G,GPa).

Bileşik	G _{min}	G _{max}	G _{iso}
Sm ₂ Ru ₃ Ge ₅	42.7	53.1	1.243
Sm ₂ Ru ₃ Sn ₅	38.7	46.6	1.205
Sm ₂ Ru ₃ Pb ₅	34.4	39.0	1.131

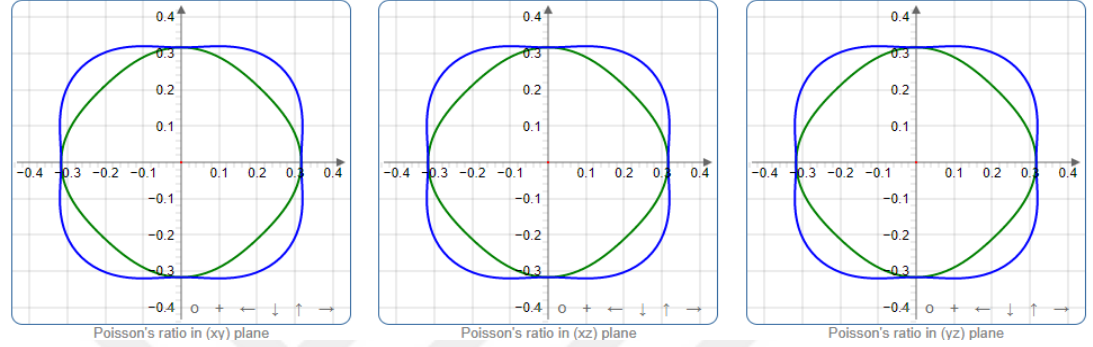
Şekil 4.14’de verilen grafiklerde mavi çizgiler üst sınır (Voight yaklaşımını), yeşil çizgiler ise alt sınırı (Reuss yaklaşımını) temsil etmektedir. Grafiklere ve Çizelge 4.9’daki değerlere bakıldığında her üç bileşiğimizin xy-xz-yz düzlemlerinde elastik anizotropi sergilediği görülmektedir. Ancak Sm₂Ru₃Ge₅ ve Sm₂Ru₃Sn₅ bileşiklerinin birbirine yakın olduğu görülmekte olup Sm₂Ru₃Pb₅ bileşiği ise diğerlerine göre Shear modülü bakımından yönelime bağlı daha az anizotropi sergilediğini söyleyebiliriz.



Şekil 4.16. (a)Sm₂Ru₃Ge₅, (b)Sm₂Ru₃Sn₅, ve (c)Sm₂Ru₃Pb₅ bileşiklerinin xy, xz ve yz düzlemlerinde hesaplanan Poisson oranlarının yönelime bağlı değişimleri.

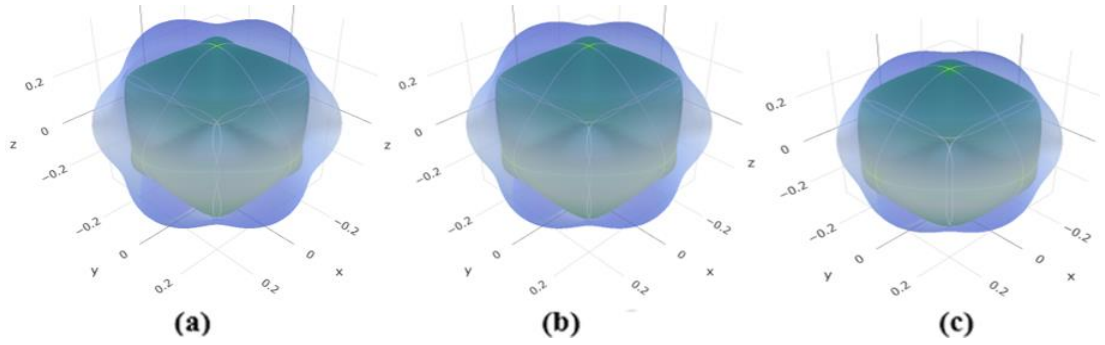


(b)



(c)

Şekil 4.16 (devam). (a)Sm₂Ru₃Ge₅, (b)Sm₂Ru₃Sn₅, ve (c)Sm₂Ru₃Pb₅ bileşiklerinin xy, xz ve yz düzlemlerinde hesaplanan Poisson oranlarının yönelime bağlı değişimleri.



Şekil 4.17. (a)Sm₂Ru₃Ge₅, (b)Sm₂Ru₃Sn₅, ve (c)Sm₂Ru₃Pb₅ bileşiklerin Poisson oranlarının üç boyutlu gösterimi.

Çizelge 4.10. Poisson oranlarının hesaplanan max-min ve elastik anizotropi değerleri.

Bileşik	$\nu_{\min}$	$\nu_{\max}$	ν_{iso}
Sm ₂ Ru ₃ Ge ₅	0.277	0.416	1.5
Sm ₂ Ru ₃ Sn ₅	0.277	0.396	1.428
Sm ₂ Ru ₃ Pb ₅	0.291	0.371	1.273

Poisson oranı, yönelime bağlı bağ yapısının nasıl değiştiği hakkında bize fikir verir. Mak.-min. değerlerine baktığımızda çok fazla değişmediği görülmektedir (Çizelge 4.10). Burada min değeri $\approx 0,25$ değerine yaklaştıkça iyonik bağ karakteri baskın oluyor. Max. Değeri ise 0,33 değerine yaklaştıkça da metalik bağ karakteri baskın oluyor. O halde malzememizde, yönelime göre, metalik veya iyonik bağ karakterinin baskın olduğunu söyleyebiliriz.

4.4 Titreşimsel Özellikler

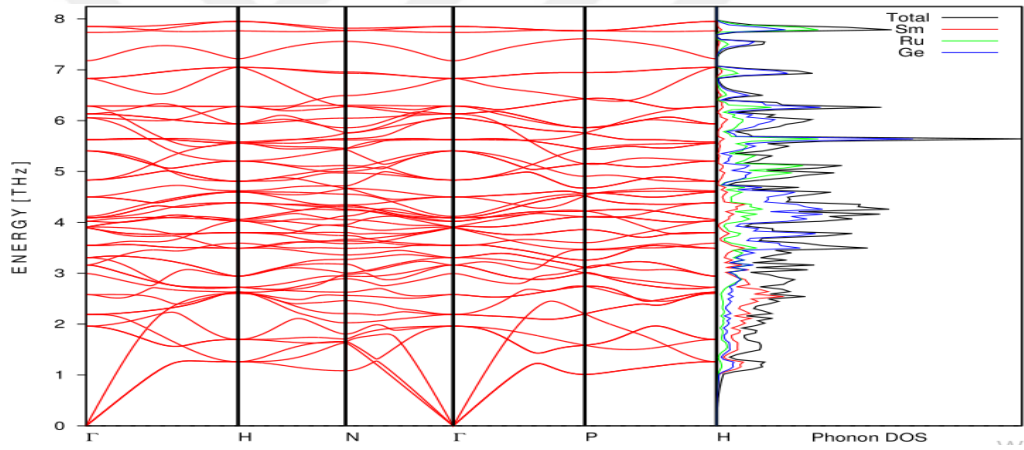
$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{X}_5$ (X=Ge, Sn, Pb) bileşiklerinin fonon dağılımları ve durum yoğunluğu ayrıntılı olarak PHONOPY programıyla hesaplanıp Şekil 4.18-4.20’de birlikte görselleştirildi. Yani kristallerimizin belirli koordinatlarındaki atomların her bir elementin titreşimini tüm Brillouin bölgesi boyunca hesaplayıp görselleştirdik. Bileşiklerin ilkel birim hücrelerindeki atom sayısı kadar fonon eğrileri oluşmaktadır. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$, $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$, ve $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ bileşikleri için her bir bileşiğin, ilkel birim hücresinde 10 atom vardır. Ancak fonon dağılımı hesabında x, y, z yönünde $2 \times 2 \times 2$ büyüklüğünde süpercell ve toplam 80 atom kullandık; bu yüzden 3 akustik ve 27 optik dal (eğri) olmak üzere toplam 30 tane fonon dalı (eğrisi) bulunmaktadır.

Fonon dağılımı grafiklerinde 0 THz seviyesine inen eğriler akustik eğrileri (3 tane) diğer eğriler ise optik eğrileri (57 tane) temsil eder. Genel olarak akustik eğriler düşük frekans aralığında (0-1THz), optik eğriler ise yüksek frekansta olur. Bu, bileşikteki hafif elementlerin ses dalgalarıyla uyarılabileceği (akustik eğriler oluşur) ve ağır elementlerin de foton dalgalarıyla uyarılabileceğini (optik eğriler oluşur) gösterir. Ayrıca bu hesaplamalarda, bileşiklerimizin fonon dağılımı grafiklerinde herhangi bir negatif frekans gözlemlenmemiştir. Bu da bileşiğimizin titreşimsel olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Bileşiklerin Γ yüksek simetri noktasında hesaplanan temel titreşim modları ve frekansları Çizelge 4.11’de verilmiştir.

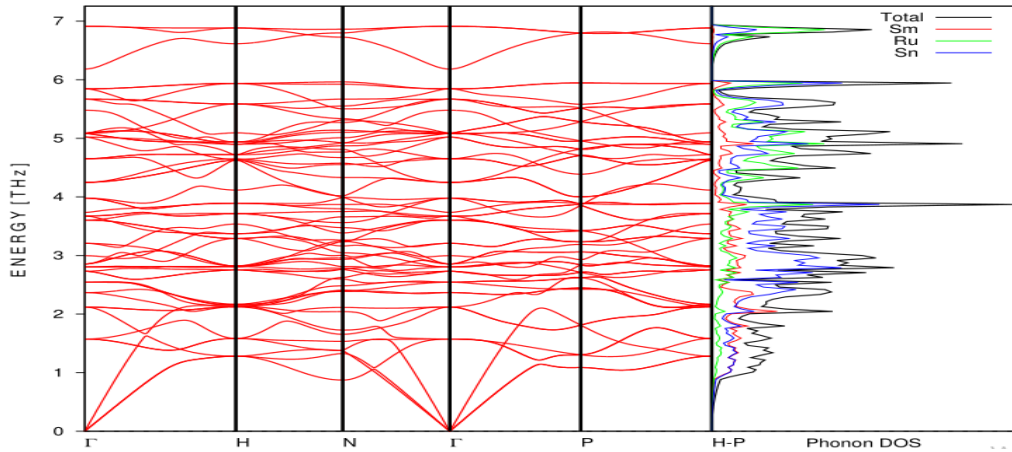
Durum yoğunluğu grafikleri hesaplanan fonon dağılımı grafiklerinin (Şekil 4.18-4.20) sağ tarafında birlikte sunulmuştur. Burada bileşiklerimizin hangi enerji düzeylerinde hangi elementlerin ne kadarlık katkıda bulunduğunu belirledik. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ bileşiği yüksek frekanslarda Ru elementinin, düşük frekanslarda ise Sm ve Ge elementinin katkısının daha fazla olduğu (Şekil 4.18); $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiği için yüksek frekanslarda Ru elementinin, düşük frekanslarda ise Sm ve Sn elementinin katkısının fazla (Şekil

4.19) ve $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ bileşiğinin ise diğer bileşiklerimiz gibi aynı şekilde yüksek frekanslarda Ru elementinin, düşük frekanslarda ise Sm ve Pb elementinin katkısının daha fazla olduğunu gözlemledik (Şekil 4.20).

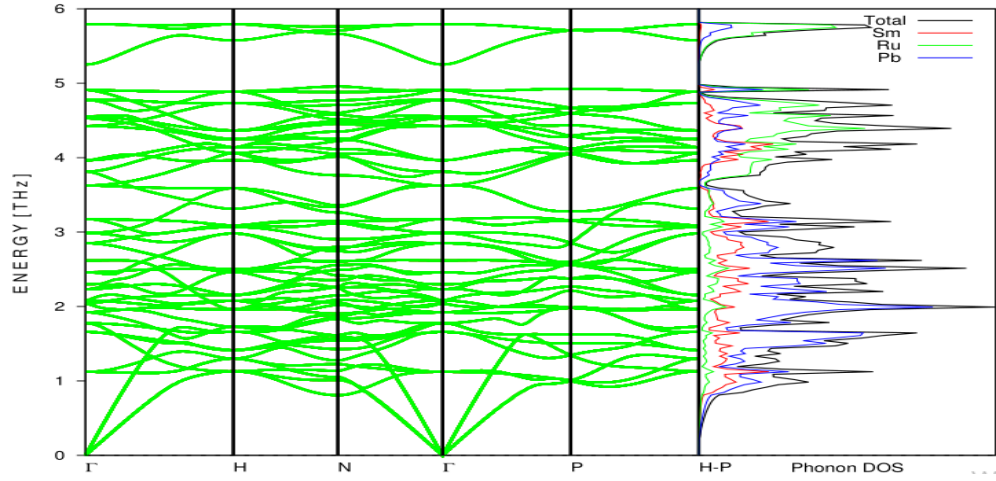
Bir bileşikteki atomların kütleleri birbirine ne kadar yakın ise titreşim frekansları arası boşluk da o kadar az olur veya boşluk olmaz. Fonon dağılımları arasında $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ bileşiği yaklaşık 5 THz civarında (Şekil 4.20), $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiği yaklaşık 6 THz civarında (Şekil 4.19) ve $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiği ise yaklaşık 7 THz civarında az da olsa bir boşluğa sahiptir (Şekil 4.18). $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiğinde Ge atomlarının titreşim frekansları 5-6 THz aralığında en baskın olduğu (Şekil 4.18), $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiğinde Sn atomlarının titreşim frekansları 3-4 THz aralığında en baskın olduğu (Şekil 4.19) ve $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ bileşiğinde ise Pb atomlarının titreşim frekansları yaklaşık 2 THz civarında en baskın olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.20).



Şekil 4.18. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiğinin fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.19. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiğinin fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.20. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ bileşiğinin fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri

Çizelge 4.11. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$, $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ ve $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ bileşiklerin Γ noktası titreşim modları ve frekansları.

$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$		$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$		$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$	
Simetri	Frekans(THz)	Simetri	Frekans(THz)	Simetri	Frekans(THz)
T2	0.000	T2	0.000	T2	0.000
T1	1.960	T1	1.574	T1	1.122
T2	2.188	T2	2.121	T1	1.658
E	2.580	E	2.367	T2	1.776
A1	2.993	T1	2.544	T1	1.923
T2	3.163	T2	2.731	E	2.039
T1	3.309	T1	2.804	T2	2.082
T2	3.546	T2	2.856	T2	2.233
T1	3.892	A1	2.997	A1	2.299
T1	3.911	E	3.207	E	2.461
E	4.020	T2	3.605	A2	2.618
T2	4.090	T1	3.674	T2	2.851
A2	4.118	A2	3.737	T2	2.988
T2	4.501	T2	3.980	T1	3.175
T1	4.832	T1	4.248	T1	3.626
T2	5.406	T2	4.652	E	3.813
T1	5.626	E	5.022	T2	3.965
E	6.057	T1	5.084	T1	4.426
T2	6.132	T2	5.089	A1	4.528
T2	6.288	A1	5.480	T2	4.556
T2	6.830	T2	5.669	T2	4.776
A1	7.179	T2	5.845	T2	4.909
A1	7.733	A1	6.182	A1	5.252
E	7.851	E	6.912	E	5.795

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, üçlü intermetalik bileşik olan $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{X}_5$ ($\text{X}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) bileşiklerin yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özellikleri ab-initio temelli Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine dayalı Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı ile Perdew-Burke-Ernzerhof parametrizasyonu kullanılarak tahmin edilmiştir. Hesaplama temel parametrelerimizde ise $9 \times 9 \times 9$ gama merkezli k-grid kullanıldı ve kesilim enerjisi 360 eV alındı. Elastik sabitleri de zor-zorlanma metodu ile hesaplandı. Titreşimsel özellikleri PHONOPY ve DFPT kullanılarak hesaplandı. Tüm hesaplamalarda VASP programı kullanıldı. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çalışmanın ilk üç bölümünde, malzemelerimizin fiziksel özelliklerinin (yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özellikleri) hesaplanmasında kullanılan bazı teorik bilgilerden bahsedildi. Diğer bölümlerde ise $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{X}_5$ ($\text{X}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) bileşiklerin hesaplama verileri yorumlanmıştır.

$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$, $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ ve $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşikleri, I-43 uzay grubunda (No:217) ve kübik (BCC) yapıda kristalize olurlar. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiği daha önce deneysel olarak çalışılmıştır. Ancak tüm bileşikler ilk kez bu çalışmada teorik olarak ele alınmıştır.

Enerji minimizasyonu sonucunda $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$, bileşiğinin örgü sabiti, temel durum enerji ve hacim değeri deneysel verilerle uyumlu olduğu görüldü. Ancak $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ ve $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiklerinin yapısal özellikleri ilk kez bu çalışmada teorik olarak hesaplanmıştır. Ancak yapısal olarak $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiğiyle aynı özelliklerde oldukları için beklenen değerler elde edilmiştir.

$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$, $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ ve $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiğimiz için temel durum örgü parametreleri kullanılarak elektronik bant hesabı yapılmış olup görselleştirildi. Her üç bileşiğimizin de Metalik (iletken) karaktere sahip oldukları görülmüştür. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiği için elektronik bant durum yoğunluğundan Ru-d orbitalleri ile Sn-p orbitallerindeki elektronların daha baskın olduğunu görüldü. Yani malzemenin iletkenliğine katkı yapan valans elektronları bu orbitallerden gelmektedir.

$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$, $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ ve $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiklerini oluşturan elementlerin atomları arasındaki yük yoğunluğu hesabından, Metalik Bağ'ın daha baskın olduğu

görülmüştür. Tüm malzemelerimiz Born mekanik kararlılık kriterlerini sağlamaktadır. Haliyle mekanik olarak kararlıdırlar.

$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiğinin, atomlar arası bağı, diğer bileşiklerimize göre daha kuvvetlidir. Aynı zamanda elastik açıdan şekil değişikliğine (bükülmeye) karşı en yüksek dirence sahiptir. Tüm malzemelerimiz, Pugh oranına göre, esnek bir yapıya sahiptir. Vickers sertlik skalasına göre tüm malzemelerimiz yumuşak malzeme sınıfındadır ($\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ en sert olanıdır.).

$\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiği diğerlerine göre daha yüksek termal iletkenliğe sahiptir. Malzemelerin ortalama ses hızları birbirine yakın ve düşük hızlardır.

Malzemelerin yönelime bağlı mekanik özellikleri incelendi. Bu yönelimlerde Young, Shear ve Sıkışabilirlik modülleri ile Poisson oranlarının maksimum-minimum değerleri belirlenip yorumlandı. Young ve Shear modülünde yönelime bağlı anizotropi değerleri 1'e yakın olduğu için tüm malzemelerimiz düşük anizotropi değerine sahip oldukları söylenebilir. Sıkışabilirlik açısından üç malzememiz de tam bir izotropiklik sergilemektedir. Poisson oranından da malzemelerimizde, yönelime göre metalik veya iyonik bağ karakterinin baskın olduğunu söyleyebiliriz.

Fonon dağıtımında 3 akustik ve 27 optik dal (eğri) olmak üzere toplam 30 tane fonon dalı (eğrisi) bulunmaktadır. Bileşiklerimizin fonon dağıtım grafiklerinde herhangi bir negatif frekans gözlemlenmemiştir. Bu da bileşiğimizin titreşimsel olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Bileşiklerimizin hangi enerji düzeylerinde hangi elementlerin ne kadarlık katkıda bulunduğunu belirleyip yorumladık. $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiğinde Ge atomlarının titreşim frekansları 5-6 THz aralığında, $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiğinde Sn atomlarının titreşim frekansları 3-4 THz aralığında ve $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ bileşiğinde ise Pb atomlarının titreşim frekansları yaklaşık 2 THz civarında en baskın olduğu söylenebilir.

Ek olarak, $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Ge}_5$ bileşiğinde 7 THz düzeyinde, $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ bileşiğinde 6 THz düzeyinde ve $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Pb}_5$ bileşiğinde 5 THz düzeyinde bir aralık olması, bu malzemenin belirtilen frekansları için bir filtre malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. Jeitschko, W. ve Schlüter, M., 2010. Rare earth Ruthenium Gallides with the ideal composition $\text{Ln}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_5$ ($\text{Ln}=\text{La-Nd, Sm}$) crystallizing with $\text{U}_2\text{Mn}_3\text{Si}_5$ ($\text{Sc}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$) type structure, Chemistry, 636, 1100-1105.
2. Bodak, O. I., Kotur, B. Y., Yarovets, V. I. ve Gladyshevskii, E. I., 1977. Kristallicheskaya struktura soedinenij $\text{Sc}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ i $\text{Dy}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$. Kristallografiya, 22, 385–388.
3. Pavlova, V. ve Murashova, E., 2021. New compound $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ with a structure derived from Ru_3Sn_7 , Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 236, 5-7, 137-145.
4. Ozisik, H., Colakoglu, K., Ozisik, H. B. ve Deligoz, E., 2010. Structural, elastic, and lattice dynamical properties of Germanium diiodide (GeI_2), Computational Materials Science, 50, 349-355.
5. Ozisik, H., Deligoz, E., Colakoglu, K. ve Ciftci, Y. O., 2011. Structural, elastic, and lattice dynamical properties of YB_2 compound, Computational Materials Science, 50, 1057-1063.
6. Ozisik, H. B., Colakoglu, K., Surucu, G. ve Ozisik, H., 2011. Structural and lattice dynamical properties of zintl NaIn and NaTl compounds, Computational Materials Science, 50, 1070-1076.
7. Özışık, H., 2011. GeI_2 , Re_2C , La-Bi ve Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Sc, Y, La-Lu}$) bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
8. Deligöz, E., 2007. Bazı ikili (CdS , CdSe , CdTe , CdF_2 , AlBi , BBi) bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik, ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
9. Martin, R. M., 2004. Electronic structure-basic theory and practical methods, Cambridge University Press, Cambridge.
10. Atkins, P. ve Friedman, R., 2005. Molecular quantummechanics. Oxford University Press, New York.
11. Van Santen, R. A. ve Sautet, P., 2009. Computational methods in catalysis and materials science, Wiley-VCH, Weinheim.
12. Born, M. ve Oppenheimer, R., 1927. Zur quantentheorie der molekeln, Annalen Der Physik, 389, 20, 457–484.
13. Görtl, F. ve Sautet, P., 2013. Density functional theory as a key approach in surface chemistry and heterogeneous catalysis, Lyon Üniversitesi, Fransa, 405-420.

14. Hartree, D. R., 1928. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field, Part I. Theory and methods. mathematical proceedings of the cambridge philosophical society, 24, 01, 89.
15. Fock, V., 1930. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems, Zeitschrift Für Physik, 61, 126-148.
16. Hohenberg, P. ve Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas, physical review, 136, 3B, B864–B871.
17. Kohn, W. ve Sham, L. J., 1965. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects, Physical Review, 140, 4A, A1133–A1138.
18. Perdew, J. ve Schmidt, K., 2001. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy, AIP Conference Proceedings, 577, 1–20.
19. Ceperley, D. M. ve Alder, B. J., 1980. Ground state of the electron gas by a stochastic method, Physical Review Letters, 45, 7, 566–569.
20. Wang, Y. ve Perdew, J. P., 1991. Spin scaling of the electron-gas correlation energy in the high-density limit, Physical Review B, 43, 11, 8911–8916.
21. Perdew, J. P., Burke, K. ve Ernzerhof, M., 1996. Generalized gradient approximation made simple, Physical Review Letters, 77, 18, 3865–3868.
22. Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N. ve Scuseria, G. E., 2003. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids, Physical Review Letters, 91, 14.
23. Becke, A. J., 1993. Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange, The Journal of Chemical Physics, 98, 7, 5648–5652.
24. Perdew, J. P., Ernzerhof, M. ve Burke, K., 1996. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations, The Journal of Chemical Physics, 105, 22, 9982–9985.
25. Heyd, J., Scuseria, G. E. ve Ernzerhof, M., 2003. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, The Journal of Chemical Physics, 118, 18, 8207–8215.
26. Krukau, A. V., Vydrov, O. A., Izmaylov, A. F. ve Scuseria, G. E., 2006. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals, The Journal Of Chemical Physics, 125, 22, 224106.
27. Grimme, S., 2006. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, Journal of Computational Chemistry, 27, 15, 1787–1799.

28. Dion, M., Rydberg, H., Schröder, E., Langreth, D. C. ve Lundqvist, B. I., 2004. Van der Waals density functional for general geometries, *Physical Review Letters*, 92, 24.
29. Harl, J. ve Kresse, G., 2008. Cohesive energy curves for noble gas solids calculated by adiabatic connection fluctuation-dissipation theory, *Physical Review B*, 77, 4.
30. Grüneis, A., Marsman, M., Harl, J., Schimka, L. ve Kresse, G. 2009. Making the random phase approximation to electronic correlation accurate, *The Journal Of Chemical Physics*, 131, 15, 154115.
31. Lejaeghere, K., Van Speybroeck, V., Van Oost, G. ve Cottenier, S., 2012. The ground state elemental crystals as a benchmark for solid state DFT, intrinsic accuracy and code comparison, arşiv, 1204, 2733, 2.
32. Singh, R. J., 2012. Solid State Physics, Editör, Kindersley, D., India.
33. Nefise, D., 2006. 2-Fenil-2h-Fitalazin-1-On, 6-[3-Fenil-5-(Triflorometil) Pirazol-1-İL]-Piridazin-3 (2H)- On ve Krom (III) Asetilasetonat kristallerinin X-ışınları kırınım yöntemi ile yapı çözümü ve teorik incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
34. Ranganathan, S. ve Ostoja-Starzewski, M., 2008. Universal elastic anisotropy index, *Physical Review Letters*, 101, 055504.
35. Özışık, H., 2012. NaIn, NaTl, Na-As, K-As ve Rb-As bileşiklerinin yapısal, mekanik ve elektronik özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
36. Mehl, M. J., Singh, D. J. ve Papaconstantopoulos, D. A., 1993. Properties of ordered intermetallic alloys: first-principles and approximate methods, *Materials Science And Engineering, A*, 170, 49-57.
37. Okvuran, O., 2017. Üçlü talyum kalkojenlerinin Tl_2MQ_3 ($M=Zr, Hf$; $Q=S, Se, Te$) mekanik kararlılıklarının ve elektronik yapılarının ab-initio metodu ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
38. Cowin, S. C., Yang, G. ve Mehrabadi, M. M., 1999. Bounds on the effective anisotropic elastic constants, *Journal of Elasticity*, 57, 1–24.
39. Wang, J., Yip, S., Phillpot, S. R. ve Wolf, D., 1993. Crystal instabilities at finite strain, *Phys. Rev. Lett*, 71, 4182-4185.
40. Nguyen, M. D. ve Pettifor, D. G., 1999. Electronic structure, phase stability and elastic moduli of ab transition metal aluminides, *Intermetallics*, 7, 1095–1106.
41. Grimvall, G., 1986. Thermophysical properties of materials, North-Holland, Amsterdam.

42. Kocaöz, Ö. D., 2016. CeX_2In_4 (X= Pd, Pt) bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekaniksel ve titreşimsel özelliklerinin kuramsal incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
43. Sürücü, G., 2009. Bazı A_3B (Ll_2) tipi alaşımların yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
44. Borowitz, S., 1982. Genel fizik, baskı 1, Bursa Üniversitesi Basımevi, Bursa.
45. Hill, R., 1952. The elastic behaviour of a crystalline aggregate, Proceedings of the Physical Society, Section A, 65, 349.
46. Hill, R., 1952. The elastic behaviour of a crystalline aggregate, Proceedings of the Physical Society, London, 65, 349-354.
47. Reuss, A., 1929. Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grundder plastizitätsbedingung für einkristalle, Journal of Applied Mathematics and Mechanics, 9, 49-58.
48. Giancoli, D., 2009. Fen Bilimleri ve Mühendislik için Fizik, Prof. Dr. Gülsen Öngüt, baskı 1, Akademi Yayınları, Ankara.
49. Chrisman, J. R., 1988. Fundamentals of solid state physics, John Wiley ve Sons, New York, USA.
50. Köksal, F. ve Köseoğlu R., 2015. Katıhal fiziği, baskı 1, Nobel Yayınları, Ankara.
51. Chen, X. Q., Niu, H., Li, D. ve Li, Y., 2011. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses, Intermetallics, 19, 1275.
52. Johnston, I., Keeler, G., Rollins, R. ve Spicklemire, S., 1996. Solid state physics simulations, The Consortium for Upper-Level Physics Software, John Wiley, New York, 45-59.
53. Schreiber, E., Anderson, O. L. ve Soga, N., 1973. Elastic constants and their measurements, McGraw-Hill, New York, 1-34.
54. Körözlü, N., 2009. $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{X}$ (X=Te,Se,S) alaşımlarının ve WP Gdx (X=Bi,Sb) bileşiklerinin temel fiziksel özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT)'ne dayalı yöntemlerle hesaplanması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
55. Nay, B., 2011. Srx (X=Se, Te) yarıiletken bileşiklerinin sezyum klorür yapıda yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
56. URL-1 <<https://slideplayer.biz.tr/slide/11265473/>>, Erişim Tarihi: 02.02.2022.

57. URL-2 <<https://www.sanalsantiye.com/malzeme-bilimi-elastik-gerilim-ve-cesitleri/>>, Erişim Tarihi: 02.02.2022.
58. URL-3 <<https://www.shutterstock.com/image-vector/shear-modulus-measure-elastic-response-object-1678247953>>, Erişim Tarihi: 02.02.2022.



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Tuncay DEMİR

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans : Aksaray Üniversitesi, Fizik Bölümü, 2009-2014

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı, 2020-2023

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

1. Demir, T., Özışık, H., Ateşer, E., 2023, $\text{Sm}_2\text{Ru}_3\text{Sn}_5$ Bileşiğinin Kuramsal İncelenmesi, 3. Uluslararası Bilimsel Araştırmalar ve Yenilikçi Çalışmalar Sempozyumu, Bandırma 17 Eylül Üniversitesi, Balıkesir.