

**ThX (X=N, As, P, Sb) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK
VE ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO YÖNTEMLE
İNCELENMESİ**

Serkan ARSLAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİSAN 2008
ANKARA**

Serkan Arslan tarafından hazırlanan “ThN (X=N, As, P, Sb) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO YÖNTEMLE İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Yasemin Ö. Çiftçi
Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Kemal Çolakoğlu
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üni.

Yrd. Doç. Dr. Yasemin Ö. Çiftçi
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üni.

Prof. Dr. Mehmet Çivi
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üni.

Prof. Dr. Bora Alkan
Fizik Anabilim Dalı, Ankara Üni.

Doç. Dr. Şemsettin Altındal
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üni.

Tarih : 24/04/2008

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Serkan ARSLAN

**ThX (X= N, P, As, Sb) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE
ELASTİK ÖZELİKLERİNİN AB İNİTİO YÖNTEMLE İNCELENMESİ**
(Yüksek Lisans Tezi)

Serkan ARSLAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Nisan 2008**

ÖZET

Bu çalışmada toryum bileşiklerinin bazı yapısal, elastik ve elektronik özellikleri düzlem dalga pseudopotansiyel ve yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan ab-initio metotla hesaplanmıştır. Her bileşiğin, örgü parametreleri, elastik sabitleri, bant yapıları hesaplanmış ve mevcut deneysel sonuçlarla kıyaslanmıştır. Kullandığımız metodun toryum bileşiklerinin bu özelliklerini oldukça doğru bir şekilde tahmin ettiği görülmüştür.

Bilim Kodu : 202.1.073
**Anahtar Kelimeler : Ab-initio Yöntem, Toryum bileşikleri, düzlem dalga
pseudopotensiyel, yoğunluk fonksiyonel teorisi**
Sayfa Adedi : 70
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Yasemin ÇİFTÇİ

**THE INVESTIGATION SOME THE STRUCTURAL, ELECTRONIC AND
ELASTIC PROPERTIES OF ThX (X =N, As, P, Sb) BY AB INITIO METHOD
(M. Sc. Thesis)**

Serkan ARSLAN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

April 2008

ABSTRACT

In this work, some the structural, elastic and electronic properties of thorium compounds are calculated by using ab initio method within the plane wave pseudopotentials and density functional theory. For these compounds, the lattice parameters, elastic constants, band structures are calculated. The obtained results are compared with the available experimental data. The used method presents, quite well, these properties of thorium compounds.

Science Code : 202. 1. 073

**Key Words : Ab initio method, thorium compounds, plane wave
pseudopotential, density functional theory**

Page Number: 70

Adviser : Assist. Prof. Dr. Yasemin ÇİFTÇİ

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında bana yol gösteren ve hiçbir konuda yardımını esirgemeyen, saygı değer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Yasemin Çiftçi 'ye teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukların çözümlenmesinde yakın ilgisini esirgemeyen, çalışmalarımı daha verimli bir şekilde tamamlamamı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Bugüne kadar bana maddi ve manevi her konuda destek vererek sabırlarını esirgemeyen sevgili eşime sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
1.GİRİŞ.....	1
2. TEMEL TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1.Kristalografik Özet.....	3
2.1.1.Ötelenme (Translations) örgüsü.....	3
2.1.2. Bir hücredeki atomların temeli (basis).....	8
2.2. Ters Örgü ve Brillouin Bölgesi.....	9
2.2.1. İndirgenemeyen (Irreducible) Brillouin Bölgesi IBZ.....	12
2.3. Elastik Sabitler.....	13
3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ.....	16
3.1. Hohenberg ve Kohn Teoremleri.....	18
3.2. Kohn-Sham Eşitlikleri.....	22
3.3. Spin-polarize Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....	26
3.4. Değiş tokuş-Korelasyon (Exchange-Correlation) Fonksiyoneli.....	27
4.BAND YAPISI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	30
4.1. Düzlem Dalga (PW) Metodu.....	32
4.2. Lineer Muffin – Tin Orbial (LMTO) Metodu.....	35

Sayfa

4.3. Atomik Orbitalerin Lineer Birleşimi (LCAO)	36
4.4. Durum Yoğunluğu (DOS)	39
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	41
5.1. Yapısal Özellikler.....	41
5.1.1. Örgü sabiti, bulk modülü ve bulk modülü türevinin hesaplanması.....	41
5.1.2. Faz geçişi basıncının hesaplanması.....	46
5.2. Termodinamik Özellikler.....	50
5.2.1. Hacmin basınçla değişimi (Hal Denklemleri).....	50
5.2.2. Ergime ve Debye sıcaklıkları hesaplanması	53
5.3. Elastik Özellikler.....	55
5.3.1. Elastik sabitlerin hesaplanması.....	55
5.4. Band Yapıları.....	60
5.4.1. Band yapılarının hesaplanması	60
6.SONUÇLARVEÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	70

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. ThN, ThP, ThAs ve ThSb için hesaplanan örgü sabiti a_0 (Å), Bulk modülü B(GPa) ve Bulk modülünün türevi (B') ilgili deneysel sonuçlar ve diğer teorik çalışmalar	45
Çizelge 5.2. ThN, ThP, ThAs ve ThSb için hesaplanan geçiş basınç değerleri, deneysel bulgular ve diğer çalışmalar.....	49
Çizelge 5.3. ThN, ThP, ThAs ve ThSb için Debye (θ_D) ve Ergime (T_m) sıcaklıkları	55
Çizelge 5.4. Elastik sabitleri hesaplamak için kullanılan strain matrisleri.....	59
Çizelge 5.5. B1 yapıdaki ThN, ThP, ThAs ve ThSb için elastik sabitler	60

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İki boyutlu genel durumlar için gerçek ve ters örgüler.....	4
Şekil 2.2. Basit küp ve hexagonal Bravais örgüleri.....	5
Şekil 2.3. Cisim merkezli kübik (bcc) örgü, örgü vektörlerinin çeşitli seçimlerinden biri.....	6
Şekil 2.4. Burada merkezi bir konuma göre sıkı paket yapılı 12 komşunun yüzey merkezli kübik (fcc) örgüsü vurgulanmakta. Yüzey merkezli kübik (fcc) örgü.....	7
Şekil 2.5. Hücre başına 2 atomu (temel) olan NaCl yapıda bir kristal.....	8
Şekil 2.6. Çeşitli örgülerin Brillouin bölgeleri: (a) basit kübik (sc), (b) yüzey merkezli kübik (fcc), (c) cisim merkezli kübik (bcc) ve (d) hekzagonal.....	12
Şekil 4.1. Ascroft'un empty-core potansiyeli	33
Şekil 4.2. Gümüşün 5s ,5p ve 5d seviyelerine ait “gerçek(reel) ve pseudo dalga fonksiyonları	34
Şekil 4.3. Gümüşün 5s , 5p ve 4d seviyelerinin pseudopotansiyelleri.....	36
Şekil 5.1. Toryum bileşikleri için B1 yapı ve B2 yapıda toplam enerji - hacim grafikleri a) ThN, b) ThP, c) ThAs, d) ThSb	43
Şekil 5.2. Toryum bileşikleri için entalpinin basınçla değişimi a) ThP, b) ThAs, c) ThSb	47
Şekil 5.3. ThN için hacmin basınçla değişimi a) B ₁ yapı b) B ₂ yapı.....	50
Şekil 5.4. ThP için hacmin basınçla değişimi a) B ₁ yapı b) B ₂ yapı.....	51
Şekil 5.5. ThAs için hacmin basınçla değişimi a) B ₁ yapı b) B ₂ yapı.....	52
Şekil 5.6. ThSb için hacmin basınçla değişimi a) B ₁ yapı b) B ₂ yapı.....	53
Şekil 5.7. Toryum bileşikleri için hesaplanan band yapıları ve DOS eğrileri a) ThN, b) ThP, c) ThAs, d)ThSb.....	61

1.GİRİŞ

Actinide bileşiklerinin özellikleri esas olarak, iyonik modelde tanımlanabilen lanthanides'ler ve genellikle band modelde en iyi şekilde tanımlanabilen geçiş metallerinin arasındadır. Uranyum, Toryum ve Cerium bileşikleri lokalize manyetik momentle manyetik alan arasındaki sınırdadır. Bu bileşikler, istikrarsız “f” bandının karışımından gelen, Valans dalgalanma açısından yorumlanabilen sayısız allotropik yapılar ve özellikler gösterir [1,2]. Uranyum bileşikleri açısından, 5f ve iletim elektronların karışımından oluşan U-U mesafesindeki azalmadan sorumludur ve bundan dolayı C_{12} elastik sabitlerin küçük ve negatif değerine yol açar [3]. Böylelikle bir durum, daha geniş 5d elektronlarıyla benzeşen belirgin 4f bandının olduğu yerdeki SmYs, TmSe ve TmTe gibi diğer nadir toprak elementli sistemlerinde de ayrıca gözlenir. Tek eksenli basınç altındaki 5d bandı, Uranyum iyonunun, iyonik boyutunu azaltan bir elektronun transferine yol açan 4f bandından daha hızlı genişler.

Toryum bileşikleri açısından, Toryum iyonunun aslında 5f elektronları yoktur. Uranyum ve Toryum bileşikleri arasındaki karşılaştırma, 5f elektronlarının yapısal ve elastik özellikler üzerindeki etkisi hakkında biraz bilgi verebilmelidir. Uranyum bileşikleri için, bu özelliklerle ilgili geniş bilgi literatürde mevcutken, Toryum bileşiklerini araştırmak için, şimdiye kadar çok az derecede ilgi gösterildi. Toryum bileşiklerinin Bulk modülleri ve örgü parametreleri Gerward tarafından yayınlandı [4]. Bu yazar, ayrıca yüksek basınçlı Synchrotron X- ışını difraksiyonunu kullanarak, B1 – B2 geçişi için, hal denklemi ve geçiş basınçları gibi NaCl (B1) yapısında kristalleşen Toryum bileşiklerinin yapısal özelliklerini ölçtü. Yüksek basınçtaki ThAs ve ThSb nin elektronik yapısı ile ilgili ilk güvenilir hesaplamalar Sanyal et al. tarafından yayınlandı [5]. En son olarak da, Rajagopalan LMTO metodunu kullanarak ThP, ThAs ve ThSb için geçiş basınçlarını sırasıyla 26.6 GPa, 26.2 GPa ve 12.3 GPa olarak tahmin etti [6].

Bu tezin amacı; ThX (X= N, P, As, Sb) bileşiklerinin yapısal, elektronik ve elastik özelliklerinin ab – initio yöntemiyle incelemektir.

Bu çalışmada, ilk olarak ab – initio kodu olarak VASP (Vienna Ab – initio **S**imulation **P**ackage) metodu kullanılarak Toryum bileşiklerinin yapısal ve elastik sabitleri hesaplandı [7]. Bileşiklerin band yapıları ve bu bantlara ait DOS (Density Of States) grafikleri çizildi. Bulk modülleri, elastik sabitleri ve geçiş basınçları hesaplandı. Elde edilen sonuçlar önceki teorik hesaplamalarla ve mevcut deneysel bulgularla karşılaştırıldı. Toryum bileşiklerinin elastik ve elektronik özellikleri hakkında şimdiye kadar teorik ve deneysel olarak çok az çalışma yapılmıştır. Bu yüzden bu bileşiklerin elastik ve elektronik özelliklerinin tam ve karşılaştırılmalı olarak bilinmesinin son derece önemli olduğunu düşünüyoruz.

2. TEMEL TEORİK BİLGİLER

2.1. Kristalografik Özet

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

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

Kristal yapı = Bravais örgü + Motif

şeklinde belirtilir.

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

Uzay grubu = Ötelenme grubu + Nokta grubu

olarak özetlenebilir.

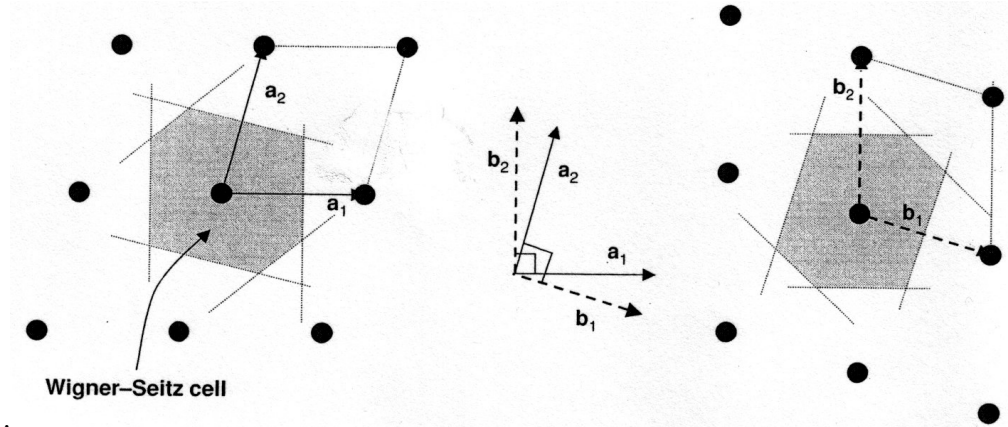
2.1.1. Ötelenme (Translations) örgüsü

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

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

şeklinde yazılabilir [8]. Burada $\mathbf{a}_i$, $i = 1, 2, \dots, d$ ilkel öteleme vektörleridir ve d uzayın boyutunu göstermektedir. Uygunluk için herhangi bir boyutta ve her olası durumda geçerli olacak şekilde n için, $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_d)$ yazılabilir.

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



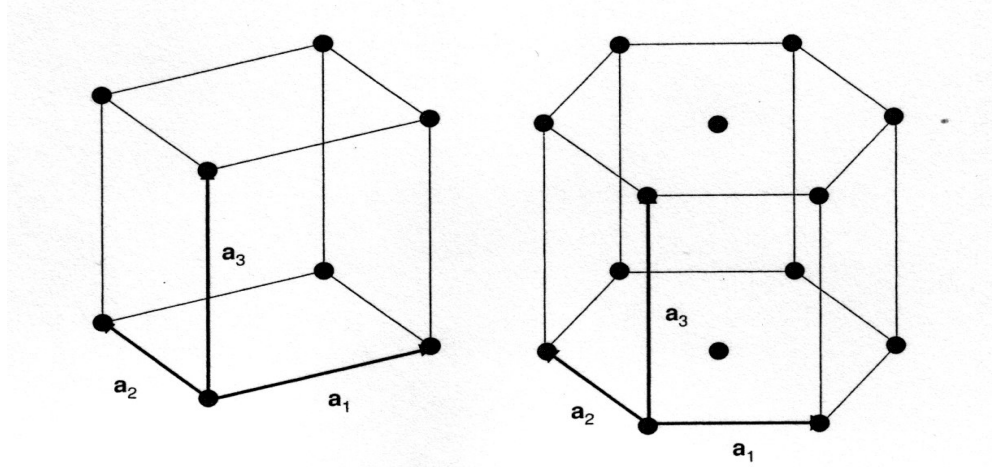
Şekil 2.1. İki boyutlu genel durumlar için gerçek ve ters örgüler. Ortada; gerçek uzayda $\mathbf{a}_1$ ve $\mathbf{a}_2$, Bravais örgüleri için ilkel vektörlerin olası seçenekleri ve bunlara karşılık gelen ters örgü vektörleri $\mathbf{b}_1$ ve $\mathbf{b}_2$

Şekil 2.1'in sol tarafında iki boyutta gerçek örgünün bir kısmı görülmektedir. Uzay, ilkel hücrenin olası seçeneklerinin sonsuz sayıdaki tüm ötelenmelerin bir seti tarafından doldurulmuştur. İlkel hücrenin bir seçimi, iki ilkel ötelenme vektörü ($\mathbf{a}_i$) ile oluşturulan paralelyüz olabilir. Bu hücre genel uygulamalarda ve yapının sadeleştirilmesi amacı ile sıkça kullanılır. Ancak, bu hücre seçeneklerden biridir, çünkü $\mathbf{a}_i$ 'nin sonsuz sayıda seçimi mümkündür. Daha yaygın bir seçenek ise Wigner-

Seitz hücresidir, ki bu hücre, orijine göre simetriktir ve mümkün olan en küçük hücredir. Bu tüm olası örgü vektörleri ($\mathbf{T}$) 'nin orta dikmeleri kullanılarak çizilir ve bu doğruların kapattığı bölge Wigner-Seitz hücresi olarak bilinir.

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

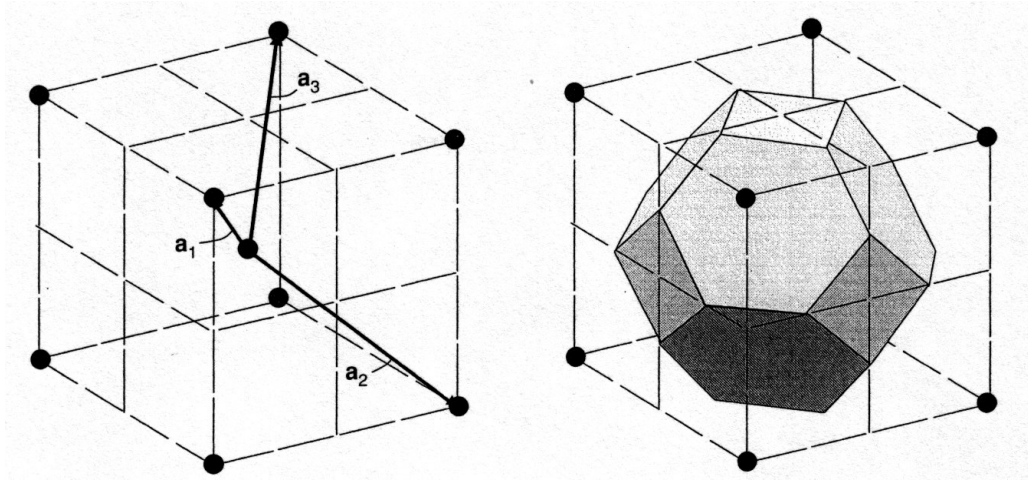
$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= (1,0) & (1,0) & (1,0) \\ \mathbf{a}_2 &= (0,1) & (0, \frac{b}{a}) & (\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}) \end{aligned} \quad (2.2)$$



Şekil 2.2.(Sol) Basit kübik ve (sağ) hexagonal Bravais Örgüleri. Basit kübik halde çizilen hücre bir Wigner-Seitz hücresidir ve Brillouin bölgesi de aynı şekle sahip olur. Hekzagonal durumda, gösterilen hacimde üç atom bulunur. Wigner-Seitz hücresi de hekzagonaldır fakat 90° dönmüş ve hacmi de $1/3$ e düşmüştür. Ters örgüsü de 90° dönmüş bir hekzagonaldır.

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

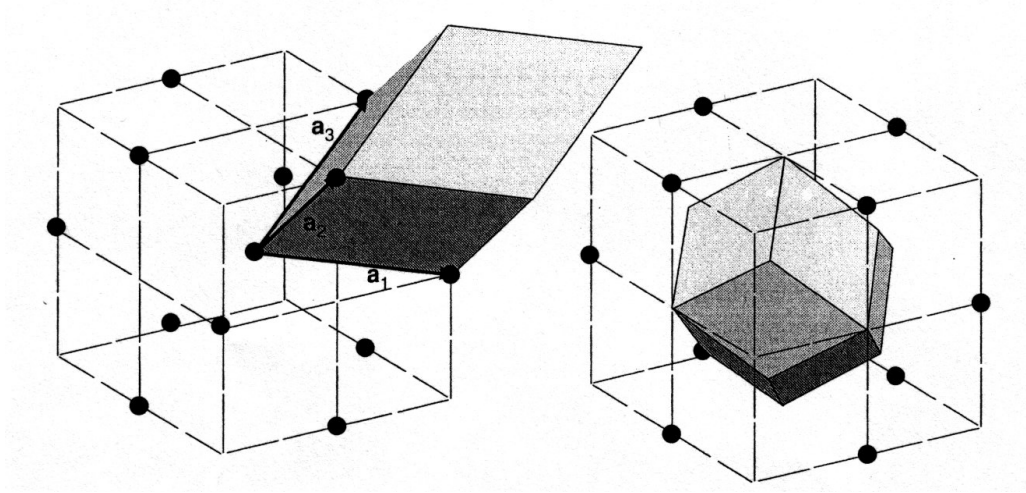
Basit kübik	Basit Hex.	fcc	bcc	
$\mathbf{a}_1 = (1,0,0)$	$(1,0,0)$	$\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	
$\mathbf{a}_2 = (0,1,0)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$	$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2},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



Şekil 2.3. Cisim merkezli kübik (bcc) örgü, örgü vektörlerinin çeşitli seçimlerinden biri. Klasik kübik hücrenin merkezi atomunun enyakın 8 komşu atomu ve bunların $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ mesafeleri (a mesafesine 6 tane ikinci enyakın komşuları bulunmaktadır). Sağdaki şekilde, örgü vektörlerinin orta dikmeleri yolu ile oluşturulan Wigner-Seits hücresi görülmektedir (bu ayrıca fcc örgünün Brillouin bölgesidir.)

Şekil 2.3 ve 2.4'te, cisim merkezli kübik (bcc) ve yüzey merkezli kübik (fcc) örgüler gösterilmiştir. Klasik (konvensiyonel) kübik hücreler, merkezleri ile birlikte kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Merkeze en-yakın komşu sayısı bcc için 8, fcc örgü için 12 tanedir. Her biri için ilkel vektörlerin bir seçimi gösterilmiştir; fakat başka türlü ama buna özdeş (denk) vektörler de seçilebilirdi. Fcc durumunda, Şekil 2.4'ün sol tarafı, ilkel vektörlerle oluşmuş *paralelyüzlü* bir ilkel hücreyi göstermektedir. Bu oluşturulması en kolay hücredir; fakat bu hücre kübik simetriye sahip değildir ve ilkel vektörlerin farklı seçilişi farklı hücreler oluşturur. Her bir Bravais örgünün Wigner-Seitz hücresi, Şekil 2.3 ve 2.4'te gösterilmiştir ve bu hücre, merkezi

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



Şekil 2.4. Burada merkezi bir konuma göre sıkı paket yapılı 12 komşunun yüzey merkezli kübik (fcc) örgüsü vurgulanmakta. Sağdaki şekil, ilkel örgü vektörleri ve paralelyüzlü ilkel birim hücresinin çeşitli seçilişlerinden sadece biridir. Bunun simetrisi örgünün simetrisinden daha azdır. Sağdaki şekil ise, aynı yapının Wigner-Seitz hücresidir; ki bu aynı zamanda bcc örgünün Brillouin bölgesidir.

Bilhassa bilgisayar programları için formalsal bağıntılar türetmek açısından, ilkel vektörlerin setini bir kare matrisi $a_{ij} = (\mathbf{a}_i)_j$ şeklinde bir kare matrisle ifade etmek yararlıdır; burada j kartezyen bileşeni, i ilkel vektörü gösterir.

Tüm ilkel birim hücrelerin hacmi aynı olmalıdır, çünkü bu türden bir hücre ötelenmesi tüm boşluğu kaplamaktadır. Hacminin ifade edilmesi açısından en uygun olanı, ilkel vektörlerin belirlediği paralelyüzlü bir birim hücreyi seçmektir. Eğer $\Omega_{\text{hücre}}$, herhangi bir d boyutundaki hacim olarak tanımlanırsa (d uzunluk boyutunda olmak üzere) $\Omega_{\text{hücre}} = |a_1|$ ($d=1$); $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$, ($d=2$); ve $|\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|$, ($d=3$) olarak alınabilir [9]. Bu da herhangi bir boyut için, a matrisinin determinantı olarak

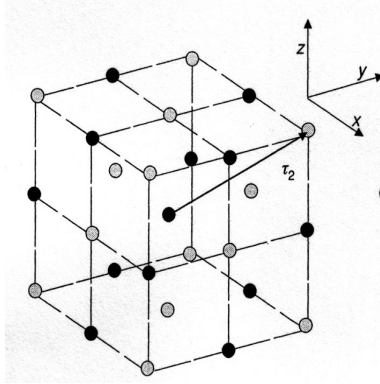
$$\Omega_{cell} = \det(\mathbf{a}) = |\mathbf{a}| \quad (2.4)$$

şeklindedir.

2.1.2. Bir hücredeki atomların temeli (basis)

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

NaCl ve ZnS fcc bravais örgülü ve temeli iki atomlu olan iki kristal örneğidir (Şekil 2.5.). Küb kenarı ve ilkel ötelenme vektörleri de şekilde gösterilmiştir. NaCl durumu için, atomlardan birini $\tau_1 = (0,0)$ merkezinde seçmek uygundur. Çünkü burası bir inversiyon (terslenme) ve dönme simetrisine sahip olur. İkinci temel vektör $\tau_2 = (1/2, 1/2, 1/2) a$ olarak seçilir. İlkel örgü vektörleri cinsinden Şekil 2.5’de görüldüğü üzere $\tau_2 = \sum_{i=1}^d \tau_{2i}^L \mathbf{a}_i$ olur ve burada $\tau_2^L = [1/2, 1/2, 1/2]$ dir. Ayrıca eğer τ_1 ve τ_2 konumundaki iki atom aynı ise, o zaman kristal, basit kübik Bravais örgüye sahip olacaktı ve kübün bir kenarı $a_{sc} = 1/2 a_{fcc}$ olacaktı. ZnS ve başka yapılarıdaki atomların konumları da benzer yolla ifade edilebilir.



Şekil 2.5. Hücre başına 2 atomu (temel) olan NaCl yapıda bir kristal

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

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

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

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

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

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

Fourier dönüşümü aşağıdaki şekilde ifade edilirse ;

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

Periyodik bir fonksiyon için şu şekilde yazılabilir:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

olur. $\mathbf{b}_2$ ve $\mathbf{b}_3$ de benzer şekilde yazılabilir. İki boyutta ters örgünün geometrik kurgusu Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.

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

<i>Basit kübik</i>	<i>b.hex.</i>	<i>fcc</i>	<i>bcc</i>	
$\mathbf{b}_1 = (1, 0, 0)$	$\left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}, 0\right)$	$(1, 1, -1)$	$(0, 1, 1)$	
$\mathbf{b}_2 = (0, 1, 0)$	$\left(0, \frac{2}{\sqrt{3}}, 0\right)$	$(1, -1, 1)$	$(1, 0, 1)$	
$\mathbf{b}_3 = (0, 0, 1)$	$\left(0, 0, \frac{a}{c}\right)$	$(-1, 1, 1)$	$(1, 1, 0)$	(2.14)

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

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

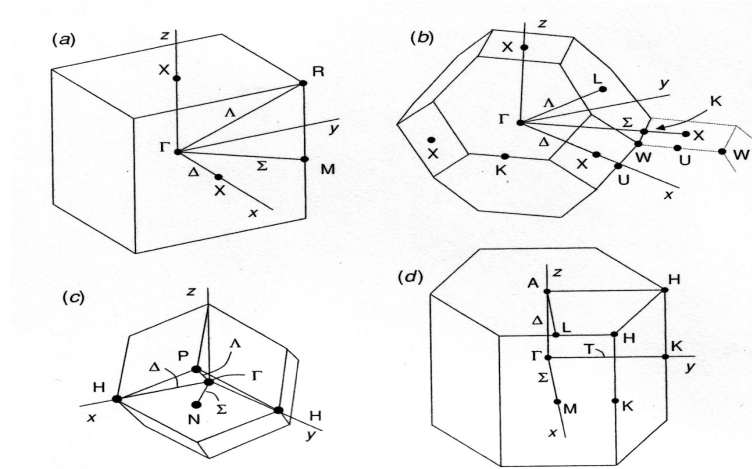
olarak verilir. Bu eşitlik, Ω_{BZ} ve $\Omega_{hücre}$ arasındaki ilişkiyi de gösterir. Bu formüller,

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

şeklinde geometrik biçimde de gösterilebilir.

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

tanımlanır. BZ içerisindeki dalga vektörleri ile birlikte düzen parçaları için Bragg dağılımı bulunmayabilir. BZ'nin yapısı Şekiller 2.1-2.4'de gösterilmektedir ve birçok kristalin BZ'si içerisindeki noktalarda kullanılan ifadeler Şekil 2.6'da verilmektedir.



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

2.2.1. İndirgenemeyen (Irreducible) Brillouin Bölgesi (IBZ)

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

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

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

formuna sahiptir. Yoğunluk ise;

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

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

2.3. ELASTİK ÖZELLİKLER

Küçük atomik yer değiştirmeler için atomlar arası kuvvetlerin harmonik tabiatı katıların makroskopik davranışına da bir anlam kazandırır. Bir katının sıkışması esneklik sınırı aşılmadıkça katının yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır. Birim alan başına uygulanan kuvvet zor tensörü ile, katının şeklindeki genişleme de zorlanma matrisi ile ifade edilebilir. Bu iki matris birbirini ile orantılıdır ve orantı katsayısına esneklik sabiti denir. Katının önemli mekanik özellikleri bu sabitlere bağlıdır. Zor, ikinci mertebe bir tensör ($T_{\alpha\beta}$) ile tanımlanabilir [10]. İlk indis kuvvetin yönünü ikinci indis ise uygulandığı yüzeyi etiketler. Zorun büyüklüğü kuvvetin yüzey alanına oranıdır. Zor tensörünün diyagonal elemanları numuneyi germe eğiliminde ise pozitif, sıkıştırma eğiliminde ise negatif olur. Negatif bir diyagonal eleman basıncı temsil eder. Daima $T_{\alpha\beta} = T_{\beta\alpha}$ farz edilir. Katıdaki deformasyonlar $e_{\alpha\beta}$ elemanlı zorlanma (strain) matrisi ile tasvir edilir. Numune zorlandığında madde $r' = r + u$ kadar hareket ediyor. Bir zorlanmış katının farklı kısımları farklı miktarda yer değiştirir. Bu yüzden u yer değiştirmesi maddenin orijinal konumunun fonksiyonudur. U ’nun orijinal koordinatlara göre türevleri zorlanma matrisinin elemanlarını verir. Yani;

$$e_{\alpha\alpha} = \partial u / \partial r_{\alpha} \quad ; \quad \alpha = x, y, z \quad (2.19)$$

demektir.

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

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

$$T_i = \sum c_{ij} e_j \quad (j = 1, 2, \dots, 6) \quad (2.21)$$

Buradaki c_{ij} ler elastik sabitlerdir. Elastisite (esneklik), enyakın komşu atomlar arasındaki bağ şiddetleri (bonding strength) hakkında çok önemli bilgiler verir. Bu yüzden, esneklik sabitlerinin doğru bir şekilde hesaplanmasından elde edilen bilgiler, katının makroskopik mekaniksel özelliklerinin anlaşılmasında ve sert malzeme (hard materials) tasarımında çok önemli olur. Şimdilerde, elastik özellikleri ab initio kuantum mekaniksel yöntemlerle çeşitli basınç ve sıcaklıklarda hesaplamak mümkün olabilmektedir [11].

Katıların elastik özellikleri, atomlar arası potansiyeller, hal denklemleri, fonon spektrumları gibi bir çok temel katıhal olayları arasında ilişki kurar. Hatta, bunlar, spesifik ısı, termal genleşme, Debye sıcaklığı ve Grüneisen sabiti ile de ilintilidir. Elastik sabitlerinin bilinmesi, bir katının mekanik özellikleri ile ilgili pek çok pratik uygulamaların temelidir. Bu uygulamalardan bazıları, bir dış (harici) yük altındaki davranış, termoelastik stres, iç zorlanma (internal strain), ses hızları ve kırılma tokluğu (fracture toughness) sayılabilir [12].

36 tane elastik sabit vardır fakat $C_{ij} = C_{ji}$ olacağından sayı 21'e düşer. Katı simetri eksenleri ve simetri düzlemlerine sahip olacak şekilde kristaliye, bağımsız esneklik sabitlerinin sayısı 21 den az olur. Mesela kristal kübik simetriye sahipse $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{13} = C_{23}$, $C_{44} = C_{55} = C_{66}$ ve diğer bütün elemanlar sıfır olur. Böyle bir kristal için sadece C_{11} , C_{12} , C_{44} gibi üç tane bağımsız yeterli olur. Kübik kristaller için elastik stabilite kriterleri aşağıdaki gibi verilir [13].

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

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

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

3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) metotlarının, hesaplamalara dayalı teorik katıhal fiziği ve malzeme biliminde çok yaygın, güncel ve oldukça deneylerle uyumlu sonuçlar veren yöntemler olduğu bilinmektedir. Bunun nedeni, metotların tamamen ilk prensiplere (First-principles) dayalı yani input olarak sadece atom numarası ve kristal yapı girilmektedir ve tamamen kuantum mekaniksel yöntemler kullanmasıdır. Bu bölümde verilen özet bilgi, M. P. Marder'in "Condensed Matter Physics" adlı kitabından ve R. Martin'in kitap, konferans ve seminerlerinden derlenmiştir [8,14,15].

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

DFT de, toplam enerji üç ana terimden oluşur. Bunlar kinetik enerji, sistemdeki tüm yüklü parçacıklar arasındaki elektrostatik etkileşmelerden ileri gelen Coulomb enerjisi ve tüm çok-cisim (many-body) etkileşmelerini içeren *değiş-tokuş korelasyon* (Exchange-corelation) enerjileridir. Fakat buradaki çok-cisim ve değiş tokuş enerjileri tam ve kesin bir doğrulukla bilinmezler. Fakat *Yerel-yoğunluk Yaklaşımı* (Local Density Approximation (LDA)) olarak bilinen bir yöntemin, hem hesaplama kolaylığı hem de şaşırtıcı derece doğru sonuçlar verdiği görülmüştür. Bu yaklaşımda, değiş tokuş korelasyon enerjisi, sabit yoğunluklu (homojen elektron gazı) elektron sistemindeki çok-elektron etkileşmelerine ait bilinen sonuçları kullanır. LDA yaklaşımında, bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu öteki elektronlarla aynı many-body etkileşmeye maruz kaldığı

varsayılır. O zaman tüm moleküllerin veya bir katı maddenin *toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi*, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak verilir. Her bir hacim elemanından gelen katkı, yerel elektron yoğunluğuna bağlı olarak farklı olabilir. LDA, sabit elektron yoğunluğuna sahip olduklarından saf (pür) metaller için kesin (exact) sonuçlar verdiği halde, değişen elektron yoğunluğuna sahip olan sistemlerde daha az doğru sonuçlar vermektedir. DFT 'de şu hususlar özellikle söylenmeye değer :

- Orijinal DFT, bir *taban durum* (temel seviye/ground state) teorisidir.
- DFT, geliştirilerek uyarılmış durumlara ve zamana bağlı potansiyellere de uygulanabilmektedir .
- DFT, açık kabuklu sistemlere (spin-polarize DFT) ve manyetik karakterli katılara da uygulanabilmektedir.
- Hybrid DFT / Hartree-Fock metotları bulunmaktadır.
- DFT, lokalize (ekseriya Gaussian) ve delokalize basis (temel) fonksiyonlarının her ikisini de kullanabilmektedir.

DFT ile Hartree-Fock metodunun ortak bir noktası da vardır. DFT de, toplam elektron yoğunluğu, her biri bir elektron yoğunluğuna sahip olan tek elektron yoğunluklarına ayrıştırılabilir. Bu tek bir elektron dalga fonksiyonları, Hartree-Fock teorisindekilere benzer. Moleküler sistemler için DFT, bizi Hartree-Fock yaklaşımındakine benzer moleküler orbital (MO) tasvire götürür. Hartree-Fock veya LDA yaklaşımlarından hangisinin daha iyi sonuçlar verdiği çok da açık değildir. Aslında, Hartree-Fock yaklaşımının LDA'ya göre uygulanabilirliği, elektronlar arasındaki çok-cisim (many-body) etkileşmelerinin etkin mesafesine bağlı olur. Bu etkileşmeler, atomlar arası mesafenin birçok katı kadarsa, o zaman Hartree-Fock tasviri daha iyi sonuçlar vermektedir. Many-body veya elektron korelasyon etkilerini tasvir etmek için Hartree-Fock tabanlı yaklaşımlarda kullanılan matematik objeler moleküler orbitallerdir ki bu orbitaller, oldukça büyük ve atomlar arası uzaklıkların birkaç katı kadar olabilmektedir. Fakat bu many-body (çok-cisim) etkileri daha kısa erişimli (belki atomlar arası mesafeden daha küçük) karakter de ise, o zaman LDA

yaklaşımı çok daha uygun olmaktadır. Bu durumda da, moleküler orbitaller gibi böyle kısa erişimli olayların tasvirinde yakınsama süreci çok yavaş olmaktadır. Deneyimler, metaller, geçiş metallerinin bileşikler ve hatta inorganik bileşikler için LDA yönteminin, özellikle yapısal özelliklerin incelenmesine çok uygun olduğunu göstermiştir.

3.1.Hohenberg ve Kohn Teoremleri

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

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

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

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

Bir fonskiyonelin diferansiyeli, df ye lineer olarak bağlı olan $F[f+df] - F[f]$ farkının bir kısmi diferansiyelidir:

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

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

Pratikte fonskiyonelin türevi aşağıdaki formülle hesaplanır :

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

Örneğin, eğer

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

olur. Başka bir örnek,

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

olabilir. DFT durumunda Eş.3.1'deki $g(x)$ fonksiyonu elektron yoğunluğuna bağlıdır ki, F' 'yi $\rho(\mathbf{r})$ nin bir fonksiyoneli yapar. En basit durumda $g(r)$ yoğunluğa özdeş olmuş olacaktır (yani $g(r) \equiv \rho(r)$). $g(r)$ fonksiyonu bir şekilde $\rho(\mathbf{r})$ nin gradyantına (yada yüksek dereceli türevlerine) bağlı olduğunda, o zaman fonksiyonel, ‘yerel olmayan’ (non-local) yada ‘gradyent – doğrulamalı’ (gradient-corrected) olarak adlandırılır. Tam tersine ‘yerel fonksiyonel’ $\rho(\mathbf{r})$ ye basitçe bağlı olabilirdi. DFT ’nin temelleri Hohenberg ve Kohn tarafından 1964 yılında atılmıştır [16]. Orada, esasen aşağıdaki iki teorem ispat edilmiştir. Bu teoremlerin ifadesini vermeden önce, elektronik sistemin (sabit iyon alanında) Hamiltonian’ının

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

şeklinde olduğu hatırlanmalıdır; burada

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

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

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

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

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

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

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

Bu sabit hiç bir şeyi değiştirmemektedir, çünkü Hamiltonian’ı H olan Schrödinger denklemi ile, Hamiltoniani $H + \text{sabit}$ olan denklem tam olarak aynı öz fonksiyonları verir ve bütün öz enerjiler (enerji öz değerleri) sadece bir sabit kadar kaymış olurlar.

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

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

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

belirlenebilmektedir. Buna göre fonksiyoneller gruplandırıldığında toplam enerji için kısaca,

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

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

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

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

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

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

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

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

olmaktadır.

3.2. Kohn-Sham Eşitlikleri

$E[\rho]$ 'nin diferansiyelleşebilir olduğu farz edilerek verilen varyasyonal ilkesinin yoğunluğa göre diferansiyeli Eş.3.10 da dikkate alınarak, taban-durumu yoğunluğunun aşağıdaki eşitliği sağlaması gerekmektedir [17].

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

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

μ niceliği aslında kimyasal bir potansiyeldir. Yukarıda anlatılan fonksiyonelin yani Eş.3.13'ün diferansiyeli alındığında aşağıdaki ifade elde edilir:

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

Eğer $F_{HK}[\rho]$ kesin (exact) formu bilinseydi, Eş.3.15 taban durumu elektron yoğunluğunun bir kesin denklemi olacaktı. Daha önceden de belirtildiği gibi, $F_{HK}[\rho]$, dışsal potansiyel $V_{du}(\mathbf{r})$ 'den bağımsız olarak tanımlanmıştır, dolayısı ile $F_{HK}[\rho]$, $\rho(\mathbf{r})$ 'nin evrensel bir fonksiyonelidir. $F_{HK}[\rho]$ 'in açık formu (yaklaşık ya da doğru olarak) bilindiğinde, bu metot herhangi bir sisteme uygulanabilir.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Buradaki son terim, değiş tokuş korelasyon enerjisi olup tanım gereği, ilk üç terimde dikkate alınmayan bütün katkıları içerir. İlk üç terim sırası ile, etkileşmeyen elektron gazının kinetik enerjisi, “dışsal” ve Hartree enerjileridir. Tanımlanan tüm diğer katkılarla etkileşimsiz elektron gazının kinetik enerji fonksiyoneli, dışsal ve Hartree enerjisini göstermektedir. Burada şu ana kadar hiçbir yaklaşıklık yapılmadı, bütün bilinmeyen korelasyonlar, sadece $\rho(\mathbf{r})$ yoğunluğuna bağlı olan E_{xc} ’ye, aktarılmış olmaktadır. Eş.3.21 yoğunluk cinsinden yazılırsa aşağıdaki ifade elde edilebilir:

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

bu Eş.3.16 ile aynı forma sahiptir, tek fark potansiyelin daha karmaşık olan bir diğeri, “etkin potansiyel” V_{ef} ile yer değiştirmiş olmasıdır:

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

farklı notasyonlar kullanılarak V_{eff} tekrar yazılırsa

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

olur; buradaki

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

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

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

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

böylece,

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

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

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

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

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

yoğunluk fonksiyoneli işlemi, Eş.3.19, 3.23, 3.27, 3.30 ile verilmektedir. Bu eşitlikler ilk kez Kohn ve Sham tarafından türetilmiştir [18]. Eş.3.27 ye çoğu kez Kohn-Sham denklemleri denir ve $\psi_m(\mathbf{r})$ Kohn-Sham spin-orbitalleri olarak adlandırılır.

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

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

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

1. Enerji fonksiyoneliini Eş.3.29'a gۆre ayrılırsa, $E_{xc}[\rho]$ terimi (ki kontrolümüzde olmayan tۆm terimleri ona katıldı) dışsal potansiyelden bağımsızdır.
2. Enerji fonksiyonelinin minimizasyon problemi, Eş.3.20 ile birlikte Kohn-Sham Eş.3.27 kullanılarak yapılabilir.
3. DFT'de kullanılan Kohn-Sham orbitalleri, yoğunluğu doğru verecek şekilde fiziksel bir anlamı olmaksızın dۆzenlenir ve Hartree-Fock teorisinde kullanılan orbitallere benzemezler.

3.3. Spin-polarize Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

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

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

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

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

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

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

Değiş tokuş korelasyon potansiyeli V_{xc} , DFT yaklaşımının başarısında oldukça önemli rol oynar. Değiş tokuş korelasyon potansiyeli, değiş tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevi (Eş. 3.26) olarak verilir; Homojen elektron gazı için bu, elektron yoğunluğunun değerine bağlıdır. Homojen olmayan bir sistem için, $\mathbf{r}$ noktasındaki değiş tokuş korelasyon potansiyelinin değeri, $\mathbf{r}$ noktasında sadece yoğunluğun değerine bağlı değil aynı zamanda $\mathbf{r}'$ ye yakın olan değişime bağlıdır. Bu yüzden, değiş tokuş korelasyon potansiyeli, yoğunluğun keyfi mertebeli gradienti üzerinden açılımı şeklinde de yazılabilir:

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

Enerji fonksiyonelinin tam doğru formunun bilinmemesi dışında, yoğunluk gradientlerinin eklenmesi DFT denklemlerinin çözümünü daha da zorlaştırmaktadır. Bu katkıyı en basit şekilde elde etmenin yolu, değiş tokuş korelasyon potansiyelini veren değiş tokuş korelasyon enerjisinin, $\mathbf{r}$ de sadece yoğunluk değerine bağlı

olduğunu farz etmektir. Bu ise *yerel yoğunluk yaklaşımıdır* (Local Density Approximation, LDA).

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

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

Değiş tokuş etkileri, değiş tokuş enerjisine kısaca aşağıdaki ifade ile dahil edilir:

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

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

Spin-polarize DFT halinde, LDA (şimdilerde yerel spin yoğunluk yaklaşımı deniyor) birazcık farklı forma sahip olur ve Eş. 3.35 yerine, değiş tokuş enerjisi aşağıdaki şekilde verilir:

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

C_1 , Eş.3.36 daki ön çarpanla yaklaşık aynı ve $C_1 = -3/2(3/4\pi)$ dir. Beklendiği gibi, değiş tokuş çiftlenmesini katmak üzere, bu ifade sadece paralel spin çiftleri arasındaki etkileşimleri içermektedir.

Bu yerel yaklaşımların yanı sıra, çok sayıda yerel olmayan yaklaşımlar da önerilmiştir. Bunun nedeni, bazı malzemelerde yoğunluk gradyentinin büyük değerlere sahip olmasıdır. Fakat gradyent çok küçük olmasa bile LDA çoğu zaman iyi sonuçlar vermektedir. Yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan yaklaşımlara

genellikle *Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları* (GGA) denilmektedir. GGA, her tür sistemlerde LDA dan daha iyi sonuçlar üretmez, fakat pek çok sistem için özellikle bağ uzunlukları ve toplam enerjiyi daha iyi tahmin ettiği gösterilmiştir.

4. BAND YAPISI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Zamandan bağımsız Schrödinger Denklemini sağlayan ve periyodik olan $u(k,r)$ fonksiyonları sadece enerjinin belirli ve kesikli değerlere sahip olması halinde mümkün olur. Bunlar k yayılma vektörüne sahip durumların izinli enerji seviyeleri-
dir. $E_n(k)$ sembolü bir enerji seviyesini belirlemek için kullanılır. Buradaki n bir tamsayı olup adına bant indisi denir ve enerjinin artış yönünde seviyeleri etiketler. Aynı bant indisine sahip tüm seviyelerin topluluğuna enerji bandı denir. Enerji bantları genellikle; k için bir yön seçilir ve enerji k 'nın büyüklüğünün fonksiyonu olarak çizilir.

Verilen bir yayılma vektörü için enerji seviyeleri sadece birkaç eV kadar birbirinden ayrıktır. Bu aralıklar enerji spektrumunda gap (yasak enerji aralığı) lara yol açar. Fakat bitişik bantlar arasında mutlaka gap olması gerekmez. Mesela bir bandın minimum enerjisi kendisinden sonra gelen bandın maksimum enerjisinden daha düşükse gap bulunmaz.

Durgun bir serbest atomun elektronları atomik orbitalleri doldurur ve bu orbitaller kesikli enerji seviyelerini oluştururlar. Birçok atom bir araya gelirse, bunların atomik orbitalleri yarılarak atomların sayıları ile orantılı olacak şekilde moleküler orbitaller oluştururlar. Bu durumda üst üste örtüşen dalga fonksiyonu oluşur. Çok sayıdaki atom (10^{20} mertebesinde veya daha fazla) bir katı oluşturmak üzere bir araya geldiğinde ise orbitallerin sayısı çok çok büyük değerlere ulaşır ve bunların enerjileri arasındaki fark çok çok küçülür. Fakat bazı enerji aralıkları, atom sayısı ne olursa olsun orbitaller içermez. Bu enerji seviyeleri, ayırt edilemeyecek kadar çok olur. Bir katının enerji seviyeleri arasındaki aralık, atomik titreşimlerin (fononların) enerjileri düzeyinde olan elektronların enerjileri mertebesinde olur. Ayrıca bu aralık, uzun bir zaman sürecinde, Heisenberg ilkesi nedeni ile enerjideki belirsizlikle de kıyaslanabilir değerde olur. Bir katı, aynen bir atomun sonsuz sayıda enerji seviyelerine sahip olması gibi çok sayıda bantlara sahip olur. Bir katının elektronik bant yapısı bir takım “yasak” ve “izinli” enerji bantları ihtiva eder.

Yalıtkanlarda bantlar elektronlar tarafından tamamıyla doldurulmuş olup bunun üzerindeki bant ise tamamen boştur. Her iki bant birbirinden uzun bir E_g yasak enerji aralığı ile ayrılmıştır. Fermi enerjisi (E_F) yasak enerji aralığında yer alır. Yalıtkanlarda bir elektronun yakınında geçebileceği izinli bir enerji düzeyi olmadığı için elektrik iletkenliği göstermezler. Metallerde ise E_F izinli bir bant içinde bulunur. Metaller için birçok izinli durum bulunduğundan elektrik iletkenliği gösterirler. Bir yarıiletkenin bant yapısı yalıtkanın bant yapısıyla aynı olmasına rağmen yasak enerji aralığı daha azdır. Bu yüzden valans bandından iletkenlik bandına elektron geçebilir. Böylece elektron iletkenlik bandında birçok izinli enerji seviyesi bulunduğundan yarıiletken elektrikçe iletken olur.

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

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

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

problemine indirgendikten sonra bile Schrödinger denkleminin çözümü o kadar kolay olmaz. Mesela atom numarası 79 olan altın, atom başına bir elektron düşmek üzere boş bir kutuya konduğu düşünülürse, bir bakıma çekirdeğin çevresindeki diğer 78 elektron tarafından perdelenecektir. Bu etki hesaplamalara “*pseudopotansiyel*” kavramı yolu ile dahil edilmektedir.

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

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

4.1. Düzlem Dalga (PW) Metodu

Tüm hesaplamalarda kullandığımız VASP paket programı da Düzlem Dalga (PW) yöntemini kullanır.

Elektronik dalga fonksiyonu baz fonksiyon terimleriyle gösterilebilir. Bu işlem için mevcut olan 3 muhtemel durum şunlardır:

1. Yerleşmiş baz setleri doğrudan olarak bir fiziksel anlama sahiptir ve bunlar atomik orbitallerden elde edilebilir. Sıklıkla küresel harmoniklerle kombine edilmiş radyal Gaussian bu amaç için kullanılır.

2. Düzlem dalgalar periyodik katıların hesapları için idealdir. Ayrıca düzlem dalgalar iyonlarla etkileşme içinde değildir. Elektronik durumların fiziksel bir portresini elde etmek için, düzlem dalgalar normal uzaya veya ters uzaya transfer

edilmelidirler. Bu işlem hızlı Fourier dönüşümleri kullanılarak oldukça verimli bir şekilde elde edilebilir.

3. Çekirdeğe yakın bölgelerde düzlem dalga baz fonksiyonlarını kullanmak avantajdır. Çünkü ara bölgeleri incelemek zordur.

Ab-initio kodlarında düzlem dalgalar baz setleri olarak kullanılır. Bunların sakıncalarından birisi ters uzaydaki büyük titreşimlerin, kolaylıkla tarif edilmemesidir. Bununla birlikte pseudopotansiyel yaklaşımı periyodik sınır koşulları altında verimli bir doğruluk oluşturur. Periyodik bir sistem içinde elektronik dalga fonksiyonu Bloch teoremine göre,

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \varphi_{n,\vec{k}}(r) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (4.1)$$

şeklinde yazılabilir [15]. Burada $\vec{k}$ dalga vektörü, n bant indisi ve $\varphi_{n,\vec{k}}$, uzayda ilkel hücrenin periyodikliğine sahip olan,

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (4.2)$$

bir fonksiyondur. Bu formüller herhangi bir $\vec{R}$ vektörü içindir. Düzlem dalga gösteriminde, bu periyodik fonksiyon,

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k},\vec{G}} \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (4.3)$$

seri olarak açılabilir. Burada Ω ilkel hücrenin hacmi ve $\vec{G}$ ters-örgü uzay vektörüdür. Bu vektörler,

$$\frac{1}{2\pi} |\vec{G} \cdot \vec{R}| \in \mathbb{N} \quad (4.4)$$

özelliğini sağlar. Burada IN tamsayı setlerini göstermektedir, $\vec{R}$ ise herhangi bir örgü vektörüdür. Bu şekilde Bloch teoremi otomatik olarak sağlanır. Dolayısıyla Eş. 4.3, $\varphi_{n,\vec{k}}$ dalga fonksiyonunun farklı karmaşık Fourier setleridir. Katsayılar ters dönüşüm yardımıyla,

$$C_{n,\vec{k},\vec{G}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} d^3\vec{r} \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (4.5)$$

elde edilebilir. Pratikte $\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ dalga fonksiyonu uzaydaki tüm $\vec{r}$ noktalarında bilinmez. Fakat sonlu bir örgüde bu işlem daha kolaydır. Bu şekilde Eş. 4.5'in integrali farklı bir toplam üzerinden alınmalıdır. Ters uzayda bir orbitalin kinetik enerjisinin gösterimi,

$$T_n = -\frac{1}{2} \left\langle \varphi_{n,k} \left| \nabla^2 \right| \varphi_{n,k} \right\rangle = \frac{1}{2\Omega} \sum_G |k + G|^2 |C_{n,k}|^2 \quad (4.6)$$

şeklinde dir. Hesaplamaların doğruluğu Eş. 4.3'te gösterilen seri içindeki, düzlem dalgaların sayısı ile belirlenir. Pratikte bu kontrol Eş. 4.6 ile belirtilen kinetik enerjiye olan katkının maksimumu olan ve $E_c(\text{cut-off})$ enerjisi denilen terimle yapılır. Baz setlerinin boyutları $E_c(\text{cut-off})$ enerjisiyle tanımlanır ve bu,

$$\frac{1}{2} |k + G|^2 \leq E_c \quad (4.7)$$

şartını sağlar. Büyük ve düzensiz metalik olmayan sistemlerin hesabı için bu şart, sıklıkla dalga vektörünün özel değerleri için kullanılır. Bu özel değer $\vec{k} = 0$ olan Gama noktasıdır. Bu durumda orbitaller sadece bant indisi olan n ile etiketlenir.

4.2. Lineer Muffin-Tin Orbital (LMTO) Metodu

Bu metotda; atomik küre yaklaşımı (ASA) kullanılır ve Wigner-Seitz hücresinin hacmiyle, aynı hacimdeki küreler yer değiştirir. Yaklaşım özellikle düzensiz sistemler için oldukça başarılıdır.

DFT'nin yerel yoğunluk yaklaşımına (LDA) dayanan, LMTO metodunda Wigner-Seitz hücresi S_{ws} yarıçaplı küreyle doldurulur [19]. Kürenin yarıçap değeri $\sum_i S_i^3 = NS_{ws}^3$ şartıyla belirlenir. Burada hücre içindeki N atom üzerinden toplam alınır. Atomik küre yaklaşımında küreler uzayı bütünüyle doldururlar. LMTO tek elektron Schrödinger denkleminin çözümüyle tanımlanır ve,

$$c(r_R) = f_{RL}(\vec{r}_R) + \sum f_{RL}^*(\vec{r}_R) h_{RLR'L} \quad (4.8)$$

şeklindedir. Burada $f_{RL}(\vec{r}_R)$ küresel tek elektron potansiyeli $V(\vec{r})$ için radyal Schrödinger denkleminin çözümüdür. $f_{RL}^*(\vec{r}_R)$ ise $s = E_{VRL}$ için enerjinin türev fonksiyonudur. Matris elemanları C parametresiyle tanımlanır ve perdeleme yapı matrisi S olmak üzere,

$$h_{RLR'L} = (C_{RL} - E_{VRL}) \delta_{RR'} \delta_{LL'} + \Delta_{RL}^2 S_{RLR'L} \Delta_{R'L}^2 \quad (4.9)$$

şeklindedir. C_{RL} potansiyel parametreleri ve bandın ortası olan E_{VRL} ile tanımlanır. Perdeleme yapı matrisi $S_{RLR'L}$ atomların dağılımı hakkında tüm bilgileri içerir. Kristal için dalga fonksiyonu kısmi dalga fonksiyonların lineer kombinasyonu olarak,

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum \chi(\epsilon_j, \vec{r}_R) u_{RL,j} \quad (4.10)$$

yazılabilir. Karakteristik denklem ise,

$$\sum [P_{R'L}(\epsilon)\delta_{R'L} - \delta_{RLR'L}] u_{RL,j} \quad (4.11)$$

formundadır.

Metallerin ve alaşımların elektronik bant yapıları son yıllarda farklı ab-initio metotlarıyla çalışıldı. Düzenli sistemlerin bant yapısı hesabı için en çok kullanılan metotlardan birisidir [20,21]. Çok hızlı ve formalizmi basit olan LMTO metodu, farklı tipteki bilgisayarlar tarafından hiçbir problemle karşılaşmaksızın hesaplanabilir. Her bir hücresinde çok atom bulunan sistemler için ise daha hızlı bilgisayarlar kullanılabilir. Bu metot Heusler tipi alaşımlar ve magnetik olmayan sistemler için daha kullanışlıdır.

4.3. Atomik Orbitalerin Lineer Bileşimi (LCAO)

Burada LCAO yönteminin fiziksel temeli özet olarak verilecektir.

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

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

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

fikri uygulanabilir bir plana dönüştürmek için Schrödinger denklemi varyasyonel ilkeden türetilabilir ve bütün enerji seviyeleri Hamiltonian'ın beklenen değerinin ekstremumları olarak elde edilebilir. Atomik orbital yaklaşımının lineer kombinasyonu yaklaşımı, $\psi_k(r)$ yi aşağıdaki gibi seçme imkanı verir:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}, l} b_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} a_l^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \quad (4.12)$$

buradaki b_l ler bilinmeyen katsayılar, a_l^{at} ler atomik dalga fonksiyonlarıdır. Eş. 4.12'deki dalga fonksiyonu, Bloch teoremini otomatik olarak sağlayan bir fonksiyon üretir. b_l ler

$$\langle \psi | \hat{H} - \varepsilon | \psi \rangle \quad (4.13)$$

eşitliğini maksimize edecek şekilde seçilir. Genel süreçte, Eş.4.12, Eş.4.13' te yerine konur ve b_l katsayılarına göre türevlerin sıfır olması istenir. Böylece bilinmeyenleri b_l ler olan çok sayıda denklem elde edilir. Mesela 5 tane atomik dalga fonksiyonu ile çalışılıyorsa, 5 tane b_l bilinmeyen ve 5 tane çözülmesi gereken denklem olacaktır. Bu da 5×5 tane özdeğer probleminin varlığını ve her $\vec{k}$ değeri için 5 tane çözüme sahip olduğu anlamına gelir; bunlar da 5 tane banda karşılık gelir.

Bir tek b , bir tek atomik orbital (a^{at})'in varlığı farzedilerek s orbitali için, Eş.4.13 i hesaplamak üzere aşağıdaki ifade yazılabilir :

$$\langle \psi | \varepsilon | \psi \rangle = \varepsilon \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (4.14)$$

$$= b^2 \varepsilon \left(1 + \sum_{\vec{\delta}} \alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \right) \quad (4.15)$$

buradaki α

$$\alpha = \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r}) a^{at}(\vec{r} + \vec{\delta}) \quad (4.16)$$

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

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

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{\vec{R} \vec{R}'} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (4.17)$$

$$= \sum_{\vec{R} \vec{R}'} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \right] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \right. \\ \left. + [U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r} - \vec{R}')] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \right\} \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (4.18)$$

$$= \int d\vec{r} \sum_{\vec{R} \vec{R}'} \varepsilon^{at} \frac{a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) a^{at}(\vec{r} - \vec{R}')}{N} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} b^2 \\ + \int d\vec{r} \sum_{\vec{R} \vec{R}'} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) [U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r} - \vec{R}')] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (4.19)$$

$\mathbf{R}$ ve $\mathbf{R}'$ en yakın komşular olarak alınıp, Eş.4.19 deki overlap integral bırakılarak Eş.4.15 yi Eş.4.19 den çıkartıp b ye göre varyasyon sıfıra eşitlenirse aşağıdaki denklemler elde edilebilir :

$$\varepsilon \left(1 + \sum_{\vec{\delta}} \alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \right) = \varepsilon^{at} \sum_{\vec{\delta}} \alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} + U + (t - \alpha \varepsilon^{at}) \sum_{\vec{\delta}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \quad (4.20)$$

burada

$$U = \varepsilon^{at} + \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r}) [U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r})] a^{at}(\vec{r}) \quad (4.21)$$

ve

$$t = \alpha \varepsilon^{at} + \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r}) [U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r})] a^{at}(\vec{r} + \delta) \quad (4.22)$$

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

$$\varepsilon = U + t \sum_{\delta} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \quad (4.23)$$

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

Bu yöntemlerin dışında, yaygın olarak kullanılan pek çok başka band hesaplama yöntemleri de vardır [15]. Bunlardan bazıları başlıklar halinde aşağıda verilmiştir.

- Pseudopotansiyeller ve Ortogonalize Düzlem Dalgalar (OPW)
- Lineer Genişletilmiş Düzlem Dalga (Linear Augmented Plane Wave) Metodu
- Green Fonksiyonuna Dayalı Metodlar
- Sıkı-Bağ (Tight-Binding) metodu
- Hubbard Modeli vs.

4.4. Durum Yoğunluğu (DOS)

Bir kristal yapıda, birinci Brillouin bölgesinde seçilen $\vec{k}$ dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu durum yoğunluğu eğrisi (DOS) gösterir. Durum yoğunluğu,

$$g(\omega) = \frac{1}{n d \Delta\omega} \sum_{kj} \delta_{\Delta\omega}(\omega - \omega(k, j)) \quad (4.24)$$

eşitliğinden elde edilir. Burada,

$$\delta_{\Delta\omega}(x) = \begin{cases} 1 & , \quad -\frac{\Delta\omega}{2} < x \leq \frac{\Delta\omega}{2} \text{ ise} \\ 0 & , \quad \text{farklı durumlarda} \end{cases} \quad (4.25)$$

şeklindedir. $\omega(k, j)$, k dalga vektörleri için fonon frekansları, j fonon modu, d dinamik matrisin boyutu, n ise dalga vektörlerinin sayısıdır. Toplama işlemi tüm k dalga vektörleri üzerinden yapılır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda pikler oluşur. Oluşan bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada Toryum bileşiklerinin yapısal özellikleri; düzlem dalga pseudopotansiyeli ve değiş-tokuş korelasyon enerjisi kullanılan yerel yoğunluk fonksiyonu (LDA) ve yoğunluk fonksiyonel teorisindeki (DFT) ab initio metodu ile incelenmiştir. Ab initio kodu olarak VASP kullanılmıştır. Öncelikle malzemelerin örgü sabitleri, Bulk modülleri ve bulk modülünün türevleri hesaplanmıştır. Sonra bu bileşiklerin B_1 fazından B_2 fazına olan geçiş basınçları iki farklı yoldan hesaplanmıştır. Bileşiklerin hacminin basınçla değişimi, Ergime ve Debye sıcaklıkları hesaplanmıştır. Bileşiklerin k pointsleri $4 \times 4 \times 4$ ve $8 \times 8 \times 8$ için elastik sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca bileşiklerin band yapıları elde edilmiş ama bileşiklerin band aralıkları olmadığından band aralıkları hesaplanamamıştır. Bütün bu hesaplamaların sonuçları literatür ile karşılaştırılmış, pek çok özelliğin deney ve başka teorik çalışmalarla uyum içinde olduğu görülmüştür.

5.1.Yapısal Özellikler

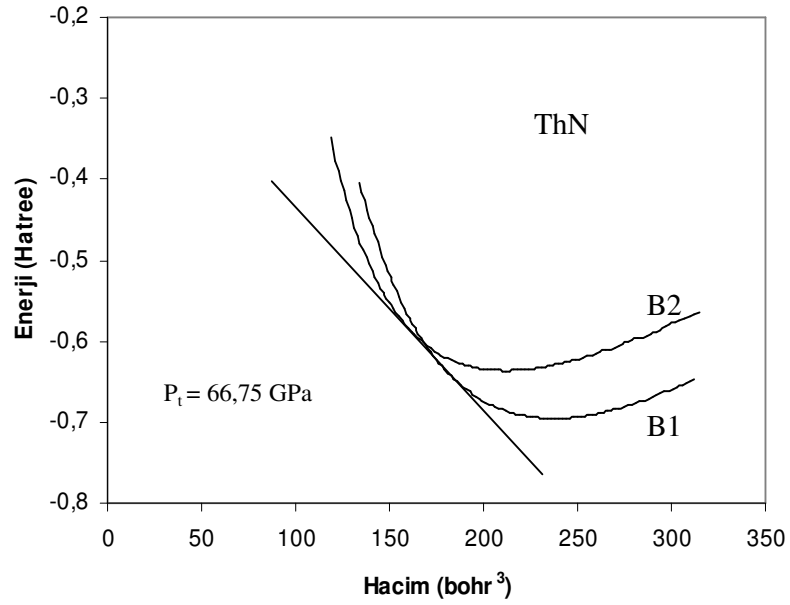
5.1.1. Örgü sabiti, Bulk modülü ve Bulk modülü türevinin hesaplanması

Denge durumundaki örgü sabitini belirleyebilmek için farklı enerjilerde örgü sabitlerini değiştirerek kristalin enerjileri hesaplanmış, bu değerler Murnaghan Hal Denkleminde fit edilmiştir. Murnaghan Hal Denklemi enerji cinsinden [22]:

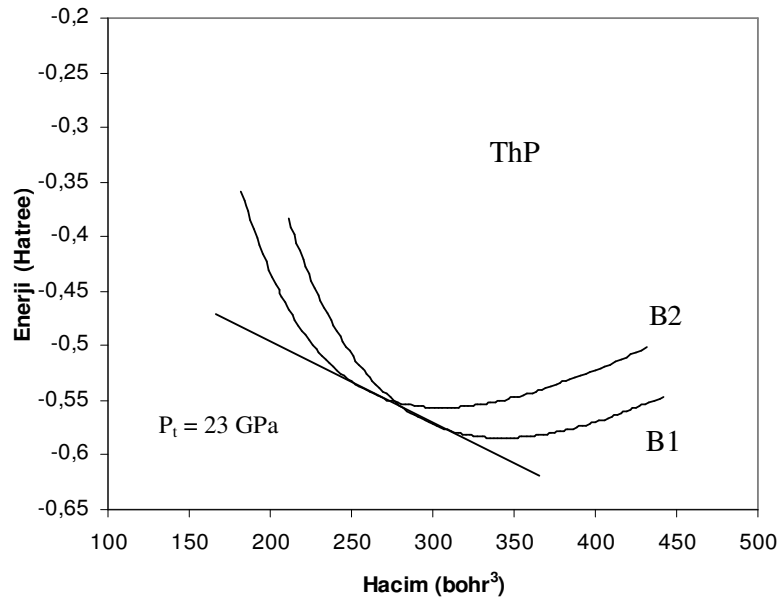
$$E_{toplama}(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B_0 - 1} + 1 \right]$$

dir. Burada V hücrenin hacmi, V_0 sıfır basınçtaki birim hücrenin hacmi, B_0 sıfır basınç altındaki Bulk modülü, B'_0 sıfır basınç altındaki Bulk modülünün türevidir. Örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerji-hacim grafiği Şekil 5.1’de çizilmiştir. Bu enerji değerlerinde kristalin minimum enerji değerine karşılık gelen örgü sabiti bulunmuştur. Şekil 5.1’deki grafikleri incelendiğinde, ThN için minimum enerjideki örgü sabiti değeri $5,18 \text{ Å}^3$ olduğu görülür. Çizelge 5.1’e bakıldığında, ThN için örgü

sabiti $5,16 \text{ \AA}^0$ dur. Burada % 0,38'lik bir hata görülmektedir. ThP için minimum enerjideki örgü sabiti değeri $5,87 \text{ \AA}^0$ dur. Çizelge 5.1'e baktığımızda ThP için örgü sabit değeri $5,83 \text{ \AA}^0$ dur. Burada da % 0,68'lik bir hata görülmektedir. ThAs için ise minimum enerjideki örgü sabiti değeri $6,02 \text{ \AA}^0$ dur. Çizelge 5.1'e baktığımızda ThAs için örgü sabit değeri $5,97 \text{ \AA}^0$ dur. Burada % 0,83'lik bir hata görülmektedir. ThSb için ise minimum enerjideki örgü sabiti değeri $6,38 \text{ \AA}^0$ dur. Çizelge 5.1'e baktığımızda ThSb için örgü sabit değeri $6,31 \text{ \AA}^0$ dur. Burada % 0,18'lik bir hata görülmektedir. Bu hata oranları çok küçük olduğundan literatür ile uyumlu olduğunu söyleriz. Bulk Modülü ve bulk modülünün basınç türevi aynı şekilde Murnaghan Hal Denkleminde hesaplandı ve sonuçlar deneysel ve diğer teorik değerlerle Çizelge 5.1'de verildi. ThN in Bulk modülü deneysel değere göre %2,28 daha küçük çıktı. ThP, ThAs ve ThSb in Bulk modüllerinin deneysel değerleri literatürde olmadığı için teorik değerlerle kıyaslandı ve bu bileşiklerin Bulk modülleri % 9 -15 civarında daha küçük bulunmuştur. Bulk modülündeki bu farklılık LDA ve VASP'nın yapısından kaynaklanıyor olabilir.

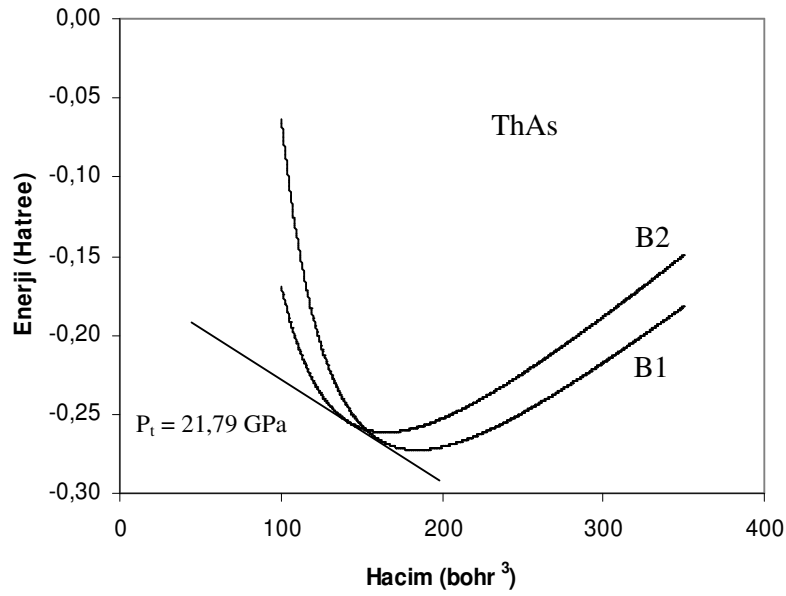


(a)

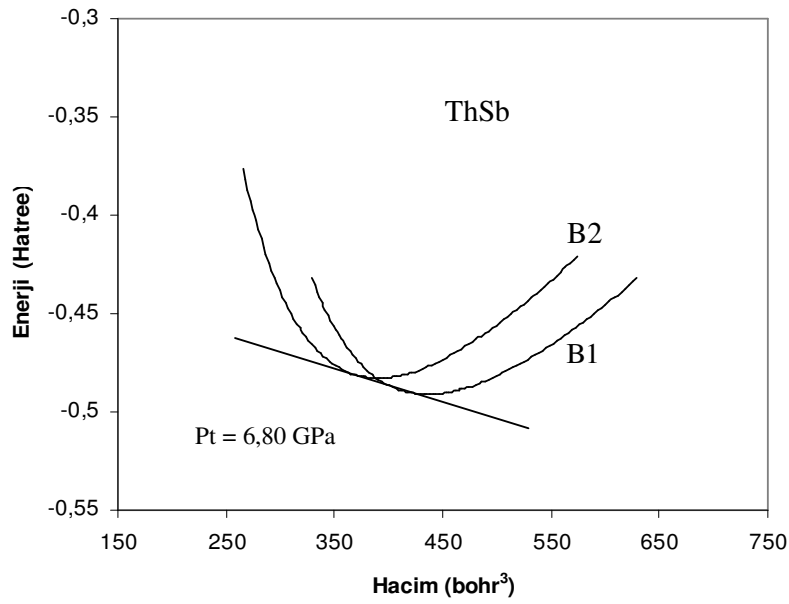


(b)

Şekil 5.1. Toryum bileşikleri için B1 yapı ve B2 yapıda toplam enerji - hacim grafikleri a) ThN, b) ThP, c) ThAs, d) ThSb



(c)



(d)

Şekil 5.1. (Devam) Toryum bileşikleri için B1 yapı ve B2 yapıda toplam enerji-hacim grafikleri a) ThN, b) ThP, c) ThAs, d) ThSb

Çizelge 5.1. ThN, ThP, ThAs ve ThSb için hesaplanan örgü sabiti a_0 (Å), Bulk modülü B(GPa) ve Bulk modülünün türevi (B') ilgili deneysel sonuçlar ve diğer teorik çalışmalar

Madde	Yapı	Referans	a_0 (Å)	B (GPa)	B'
ThN	B1	Bu Çalışma	5,18	171,01	4,03
		Teori	5,18 [23]	179,63 [23]	4,15 [23]
		Teori	5,16 [24]	167,00 [24]	----
		Teori	5,16 [25]	174,00 [32]	----
		Deneysel	5,17 [26]	175,00 [27]	4,00 [27]
		Deneysel	5,16 [28]	----	----
	B2	Bu Çalışma	3,15	153,83	3,74
		Teori	3,19 [24]	----	----
ThP	B1	Bu Çalışma	5,87	112,47	3,71
		Teori	5,85 [24]	124,00 [24]	----
		Teori	5,84 [25]	125,00 [27]	----
		Deneysel	5,83 [27]	----	----
	B2	Bu Çalışma	3,56	101,22	3,52
		Teori	3,56 [24]	----	----
ThAs	B1	Bu Çalışma	6,02	97,46	4,23
		Teori	5,99 [24]	109,00 [24]	----
		Teori	5,90 [29]	110,00 [30]	----
		Deneysel	5,97 [29]	----	----
		Deneysel	5,98 [30]	----	----
	B2	Bu Çalışma	3,66	92,31	3,69
		Teori	3,64 [24]	----	----
ThSb	B1	Bu Çalışma	6,38	77,83	4,13
		Teori	6,33 [24]	91,00 [24]	----
		Teori	6,24 [29]	92,00 [31]	----
		Deneysel	6,32 [31]	----	----
	B2	Bu Çalışma	3,86	78,01	3,87
		Teori	3,85 [24]	----	----

5.1.2. Faz geçişi basıncının hesaplanması

Toryum bileşikleri, yüksek basınçta NaCl (B1) yapıdan CsCl (B2) yapısına geçerler [31]. Basıncı, kristalin hacminde bir değişikliğe neden olur ve sonuçta elektron kabuklarının yük dağılımını değiştirir. Bir sistemin belirli basınç, sıcaklık ve hacmindeki toplam enerjisi,

$$G = E_0 + PV + TS$$

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

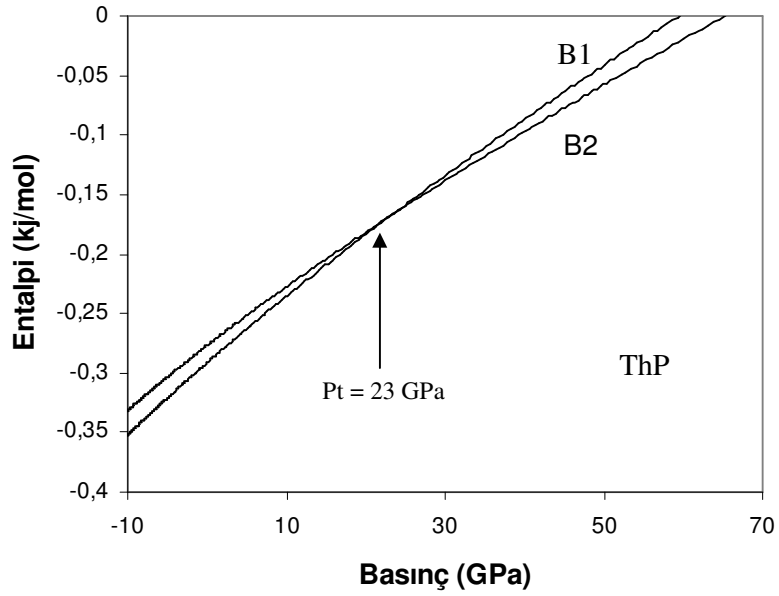
$$H = E_0 + PV$$

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

ThN, ThP, ThAs ve ThSb için geçiş basınçları aslında aynı formülasyona dayanan iki yaklaşımla hesaplanmıştır. Birinci yaklaşım; enerji hacim grafiklerinin (şekil 5.1) eğimleri hesaplanmıştır. Hesaplanan eğimler ($dE/dV=P$) bize geçiş basıncını verdi. ThN, ThP, ThAs ve ThSb için geçiş basıncı sırasıyla 66,75 ; 23,00 ; 21,79 ve 6,80 GPa olarak bulunmuştur. Çizelge 5.2. de verilen deneysel geçiş basınç değerleri dikkate alındığında yapılan hata sırasıyla % 13, % 13, % 16 ve %24 civarındadır.

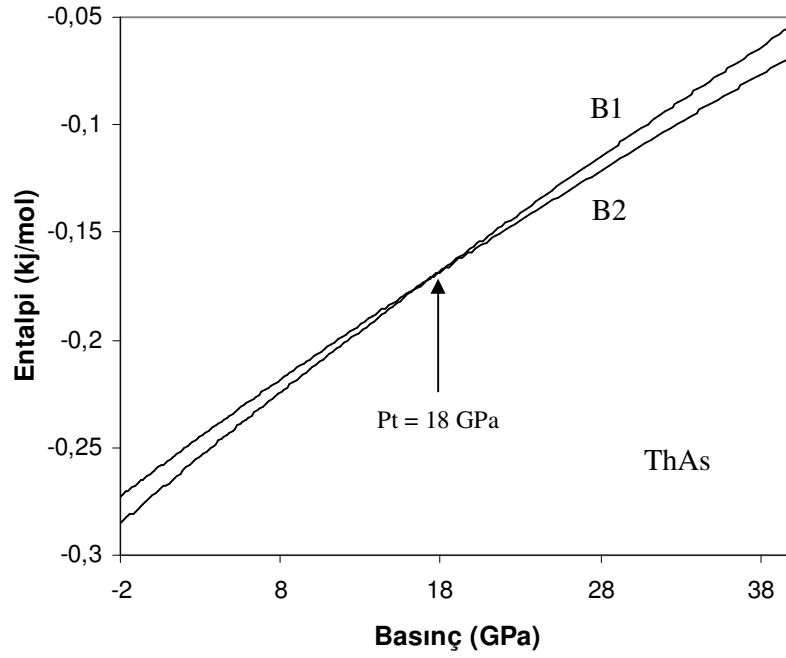
Geçiş basıncını hesapladığımız ikinci yaklaşım ise entalpinin basına karşı çizilen grafiklerinin kesişme noktaları hesaplanmıştır. Sabit sıcaklıkta basınç arttıkc entalpi de doğru orantılı artmaktadır. şekil 5.2.de B1 ve B2 yapı için entalpinin basına göre

değişim grafikleri çizilmiş ve grafiklerin kesim noktası bulunmuştur. Bulunan kesim noktasının basınç değeri geçiş basınç değeridir. ThP, ThAs ve ThSb için geçiş basıncı sırasıyla 23,00 ; 18,00 ve 6,70 GPa olarak bulunmuştur. Çizelge 5.2. de verilen deneysel geçiş basınç değerleri dikkate alındığında yapılan hata sırasıyla % 0,2 ; % 0,1 ; % 1,4 civarındadır.

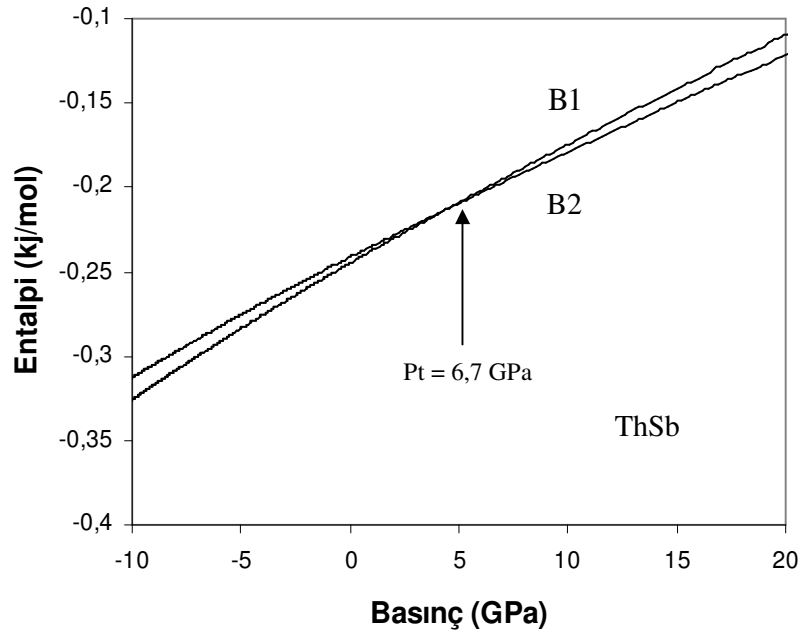


(a)

Şekil 5.2. Toryum bileşikleri için entalpinin basınçla değişimi a) ThP, b) ThAs , c) ThSb



(b)



(c)

Şekil 5.2. (Devam) Toryum bileşikleri için entalpinin basınçla değişimi a) ThP, b) ThAs , c) ThSb

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

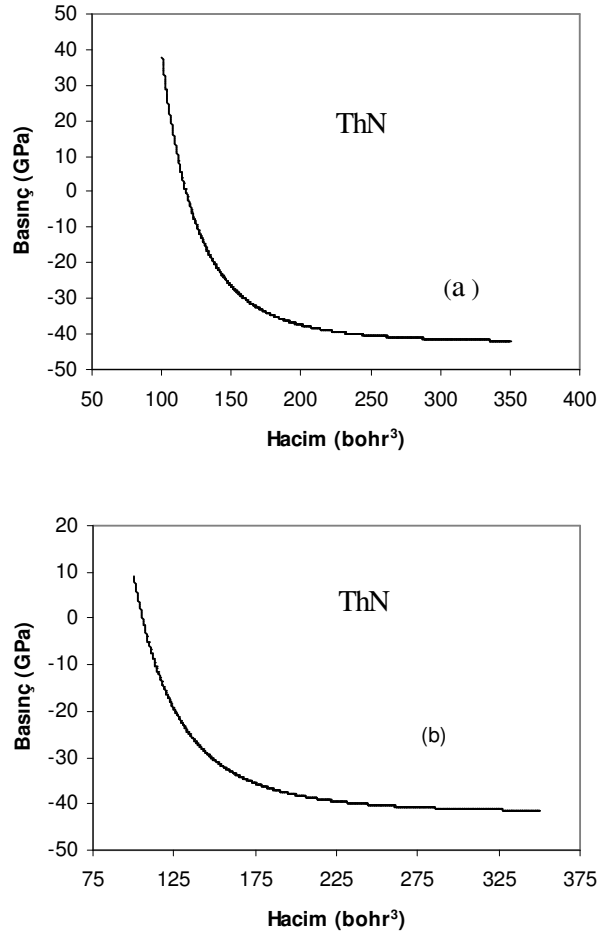
Çizelge 5.2 ThN, ThP, ThAs ve ThSb için hesaplanan geçiş basınç değerleri , deneysel bulgular ve diğer çalışmalar

Madde	Referans	P_T (GPa)
ThN	Yaklaşım(1)	66,75
	Yaklaşım(2)	-----
	Teori [24]	77,50
ThP	Yaklaşım(1)	23,00
	Yaklaşım(2)	23,00
	Teori [24]	21,40
	Deneysel [27]	30,00
	Deneysel [34]	26,60
ThAs	Yaklaşım(1)	21,79
	Yaklaşım(2)	18,00
	Teori [24]	16,40
	Deneysel [30]	18,00
	Deneysel [34]	26,20
ThSb	Yaklaşım(1)	6,80
	Yaklaşım(2)	6,70
	Teori [24]	12,40
	Deneysel [30]	9,00-12,00
	Deneysel [34]	12,30

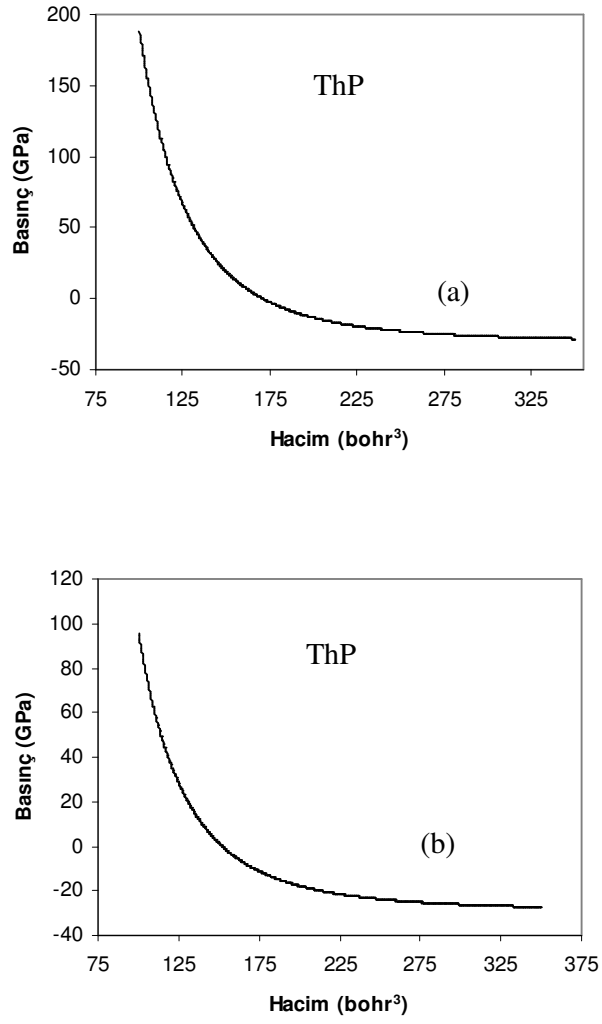
5.2. Termodinamik Özellikler

5.2.1. Hacmin basınçla değişimi (hal denklemi)

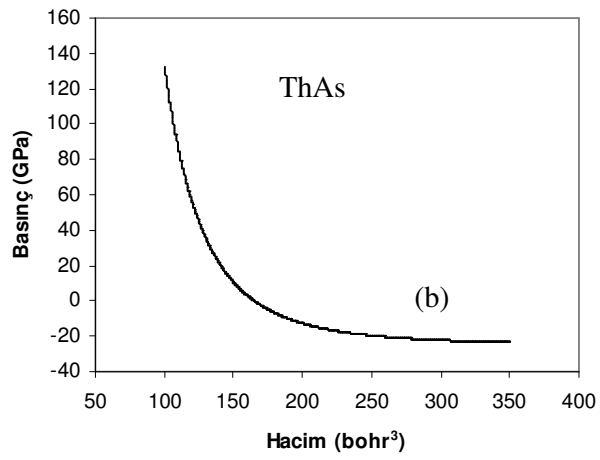
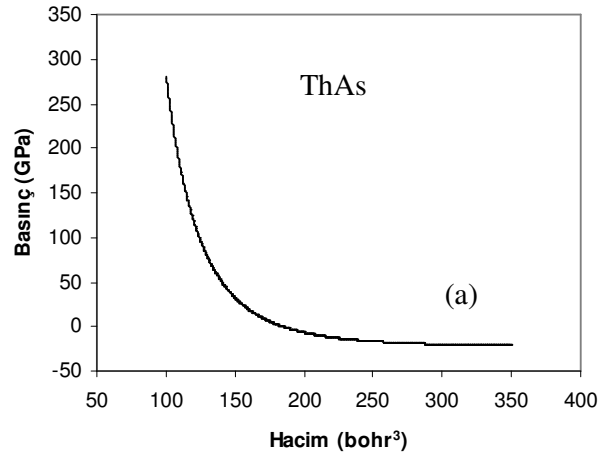
Toryum bileşikleri için 0 °K sabit sıcaklıkta uygulanan çeşitli basınç değerlerine karşılık gelen hacim değişimleri Şekil 5.3., Şekil 5.4., Şekil 5.5. ve Şekil 5.6.'da verilmiştir. Çeşitli basınç değerlerine karşılık gelen hacim değişimleri B1 ve B2 yapı için ayrı ayrı incelenmiştir. Sabit sıcaklıkta basınç arttığında, beklendiği gibi hacimde azalma meydana gelmektedir.



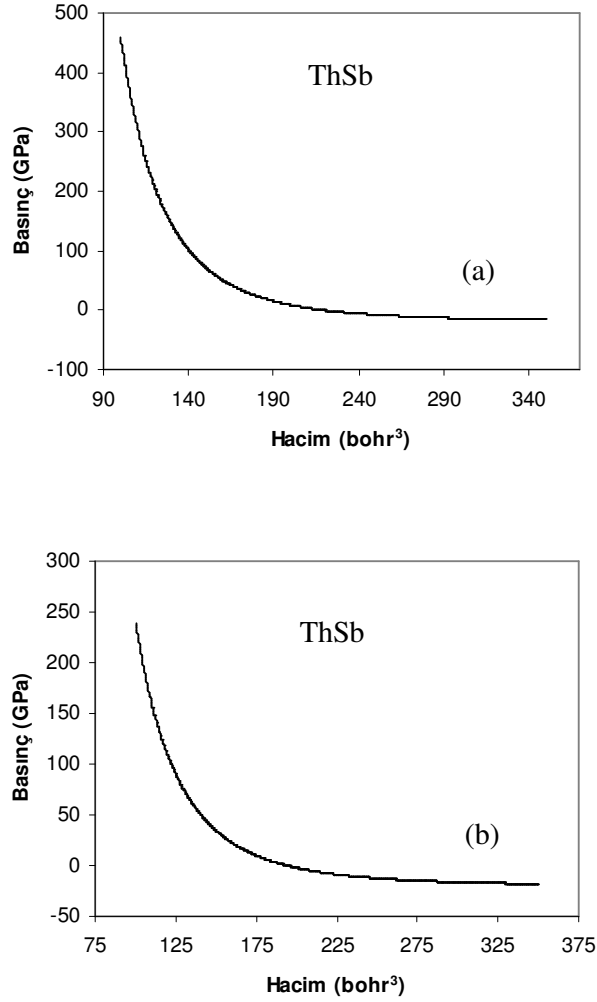
Şekil 5.3. ThN için hacmin basınçla değişimi a) B1 yapı b) B2 yapı için



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



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



Şekil 5.6. ThSb için hacmin basınçla değişimi a) B1 yapı b) B2 yapı için

5.2.2. Ergime ve Debye sıcaklıklarının hesaplanması

Debye sıcaklığı (θ_D) temel bir fiziksel özelliktir. Katıların yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerini ayırmak için kullanılır. Eğer $T > \theta_D$ ise bütün modların $k_B T$ enerjisine sahip olduğu, $T < \theta_D$ ise yüksek frekans modlarının “donmuş” olduğu söylenir. Bu çalışmada θ_D ’yı bulduğumuz elastik sabitlerini kullanarak aşağıdaki klasik bağıntıdan hesapladık [35].

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

burada v_m ortalama dalga hızıdır ve yaklaşık olarak;

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

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

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

Kayma (shear) modülü

$$G = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{11} - C_{12} + 4C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right]$$

şeklindedir.

Ayrıca başka bir metotla elastik sabiti C_{11} 'e bağlı olarak Debye sıcaklığının elastik sabiti (C_{11}) yolu ile hesaplanabildiği ampirik bir ifade;

$$\theta_D = -11.3964 + 3.475C_{11} - 1.615 \times 10^{-3} C_{11}^2$$

şeklindedir [36].

Ampirik bir bağıntı olan $T_m = 607 + 9,3B \pm 555$ kullanılarak ergime sıcaklığı da tahmin edildi [36]. ThN için ergime sıcaklığı $1642,39 \pm 555$ K olarak bulundu. Bu

bağıntı sayesinde ergime sıcaklığı kabaca tahmin edilebilir. ThP için $1097,97 \pm 555$ K, ThAs için $958,38 \pm 555$ K ve ThSb için ise $775,82 \pm 555$ K bulunmuştur. Sonuçlar Çizelge 5.3.'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. ThN, ThP, ThAs ve ThSb için Debye (θ_D) ve Ergime (T_m) sıcaklıkları.

Madde	θ_D (K)	T_m (K)
ThN	987,18	1642,39
ThP	845,18	1097,97
ThAs	786,99	958,38
ThSb	667,31	775,82

5.3.Elastik Özellikler

5.3.1. Elastik sabitlerin hesaplanması

Katıların elastik sabitleri, kristalin mekaniksel ve dinamiksel davranışları arasında bağlantı kurar ve katıdaki doğal kuvvetler hakkında önemli bilgiler verir. Malzemenin sertlik ve kararlılığı hakkında da bilgi verir ve elastik sabitlerin teorik ve deneysel değerlerinin karşılaştırılması kullandığımız potansiyelin güvenilirliğinin testi için önemli olur. Bu yüzden hesaplanan elastik sabitlerinin doğruluğu mevcut metodun kalitesi için de bir kriterdir. Elastik (esneklik) sabitlerinin fiziksel temeli 2.Bölümde verilmişti.

Kristalik maddelerin kristal yapıları bilindiğinde, elastik sabitleri, ab-initio toplam enerji değerleri kullanılarak iki popüler yöntemle hesaplanmaktadır. Bunlardan biri, kristale birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulamak, diğeri de elastik sabitlerini, sres-strain (zor-zorlanma) ilişkisinin (Hooke Yasası) orantı katsayısı olarak almaktır. Bu çalışmada birinci yöntem kullanıldı. Birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde seçilen kübik ve tetragonal strain matrislerine çok küçük (%1-2) deformasyonlar uygulayarak elastik sabitleri aşağıda

verildiği gibi hesaplandı. Elastik modülleri (elastik sabitleri, bulk modülü vs.), toplam enerjinin strainlere göre ikinci türevi olduğu bilindiğinden, bu yöntemin oldukça doğru sonuçlar verdiği bilinmektedir.

Uygulanan deformasyon dolayısı ile strain (zorlanma), kristalin toplam enerjisini aşağıdaki gibi değiştirir [37,38].

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

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

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

olarak tanımlanır. Buradaki a örgü sabitidir $\mathbf{a}_i$ ($i = 1, 2, 3$), ilkel örgü vektörleri verilen ifadeye göre kristale strain uygulandığında aşağıda verilen bağıntıya uygun olacak şekilde yeni örgü vektörleri oluşturur [39].

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

Burada I birim matris, ε ise

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

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

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

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

shear (kayma) modülü ise birim hücrenin hacmini koruyan ortorombik

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

strain tensörü nü kullanarak

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

şeklindeki enerji değişimi ifadesinden bulunabilir.

Bulk modülünü;

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

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

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

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

ThN, ThP, ThAs ve ThSb için hesaplanan elastik sabiti değerleri Çizelge 5.5.’te verilmiştir. Kübik kristallerde elastik sabitler için mekanik kararlılık koşulları; $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ olarak bilinir. Çizelge 5.5.’deki elastik sabitler bu denge koşullarına uymaktadır. Bizim hesapladığımız elastik sabitlerde bu denge koşullarına uymaktadır. Ayrıca diğer kübik denge koşulu; $C_{12} < B < C_{11}$ koşuluna da uymaktadır.

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

Çizelge 5.4. Elastik sabitleri hesaplamak için kullanılan strain matrisleri

C₁₁-C₁₂			C₄₄		
δ=0.01			δ=0.01		
0.000000000	0.505000000	0.490148024	0.0050	0.5025	0.5025
0.505000000	0.000000000	0.490148024	0.5025	0.0050	0.5025
0.505000000	0.500000000	0.000000000	0.5025	0.5025	0.0050
δ=0.02			δ=0.02		
0.000000000	0.510000000	0.48058439	0.0100	0.5050	0.5050
0.510000000	0.000000000	0.48058439	0.5050	0.0100	0.5050
0.510000000	0.510000000	0.000000000	0.5050	0.5050	0.0100
δ=0.03			δ=0.03		
0.000000000	0.515000000	0.471297954	0.0150	0.5075	0.5075
0.515000000	0.000000000	0.471297954	0.5075	0.0150	0.5075
0.515000000	0.515000000	0.000000000	0.5075	0.5075	0.0150
δ=0.04			δ=0.04		
0.000000000	0.520000000	0.462278106	0.0200	0.5100	0.5100
0.520000000	0.000000000	0.462278106	0.5100	0.0200	0.5100
0.520000000	0.520000000	0.000000000	0.5100	0.5100	0.0200
δ=0.05			δ=0.05		
0.000000000	0.525000000	0.453514739	0.0250	0.5125	0.5125
0.525000000	0.000000000	0.453514739	0.5125	0.0250	0.5125
0.525000000	0.525000000	0.000000000	0.5125	0.5125	0.0250
δ=0.06			δ=0.06		
0.000000000	0.530000000	0.444998220	0.0300	0.5150	0.5150
0.530000000	0.000000000	0.444998220	0.5150	0.0300	0.5150
0.530000000	0.530000000	0.000000000	0.5150	0.5150	0.0300
δ=0.07			δ=0.07		
0.000000000	0.535000000	0.436719364	0.0350	0.5175	0.5175
0.535000000	0.000000000	0.436719364	0.5175	0.0350	0.5175
0.535000000	0.535000000	0.000000000	0.5175	0.5175	0.0350
δ=0.08			δ=0.08		
0.000000000	0.540000000	0.428669400	0.0400	0.5200	0.5200
0.540000000	0.000000000	0.428669400	0.5200	0.0400	0.5200
0.540000000	0.540000000	0.000000000	0.5200	0.5200	0.0400
δ=0.09			δ=0.09		
0.000000000	0.545000000	0.420840000	0.0450	0.5225	0.5225
0.545000000	0.000000000	0.420840000	0.5225	0.0450	0.5225
0.545000000	0.545000000	0.000000000	0.5225	0.5225	0.0450
δ=0.1			δ=0.1		
0.000000000	0.550000000	0.413000000	0.0500	0.5250	0.5250
0.550000000	0.000000000	0.413000000	0.5250	0.0500	0.5250
0.550000000	0.550000000	0.000000000	0.5250	0.5250	0.0500

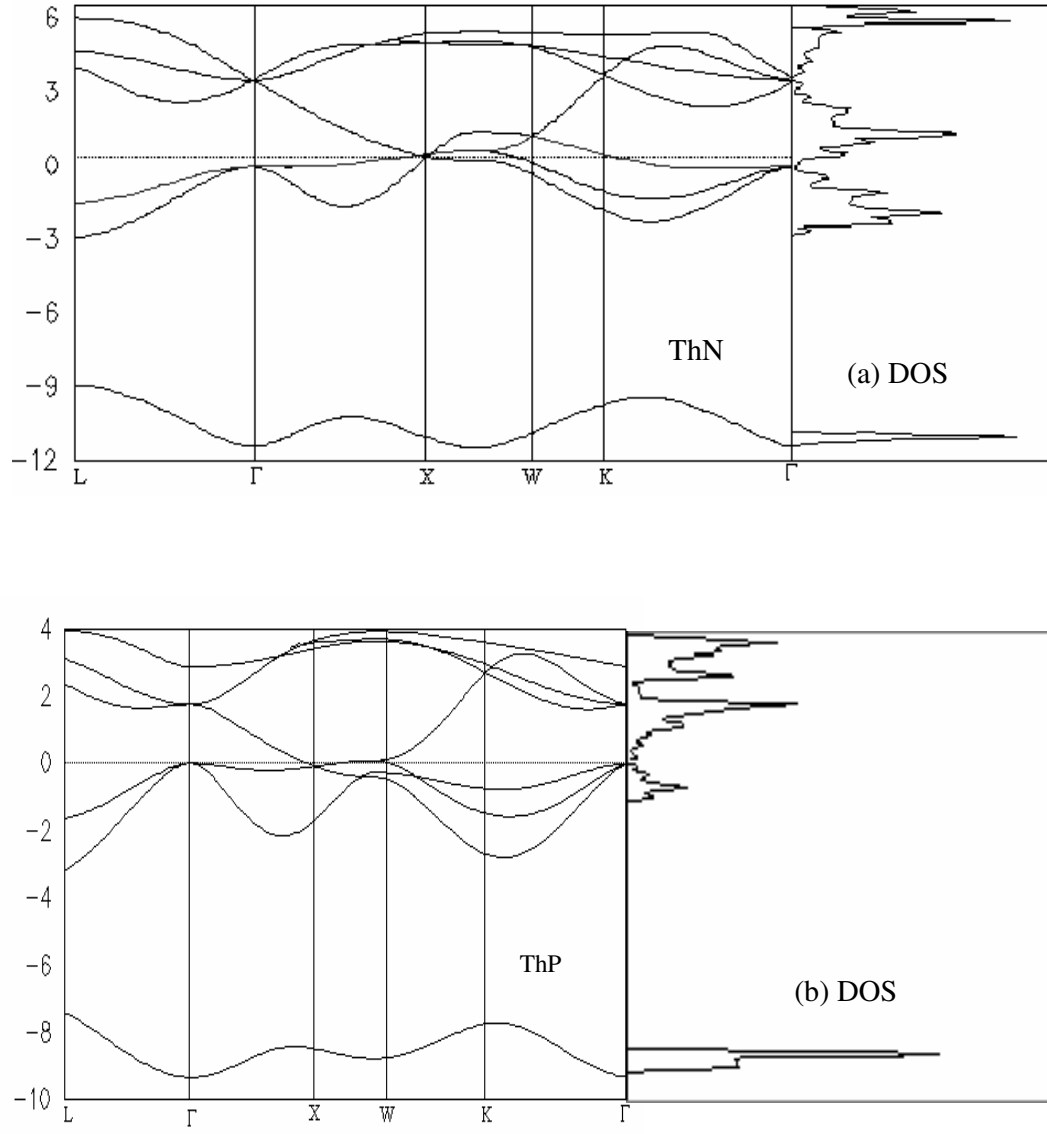
Çizelge 5.5. B1 yapıdaki ThN, ThP, ThAs ve ThSb için elastik sabitler

Madde	Referans	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
ThN	Bu Çalışma (kpoints 4x4x4)	313,29	118,30	70,37
	Bu Çalışma (kpoints 8x8x8)	341,59	105,11	77,70
	Teori [24]	344,99	77,84	76,72
ThP	Bu Çalışma (kpoints 4x4x4)	260,04	44,46	32,96
	Bu Çalışma (kpoints 8x8x8)	284,24	33,26	32,39
	Teori [24]	278,77	46,45	45,38
ThAs	Bu Çalışma (kpoints 4x4x4)	273,75	38,00	26,38
	Bu Çalışma (kpoints 8x8x8)	261,54	26,86	25,80
	Teori [24]	246,24	41,46	40,46
ThSb	Bu Çalışma (kpoints 4x4x4)	196,74	27,00	9,25
	Bu Çalışma (kpoints 8x8x8)	217,24	17,61	12,22
	Teori [24]	208,51	33,15	32,60

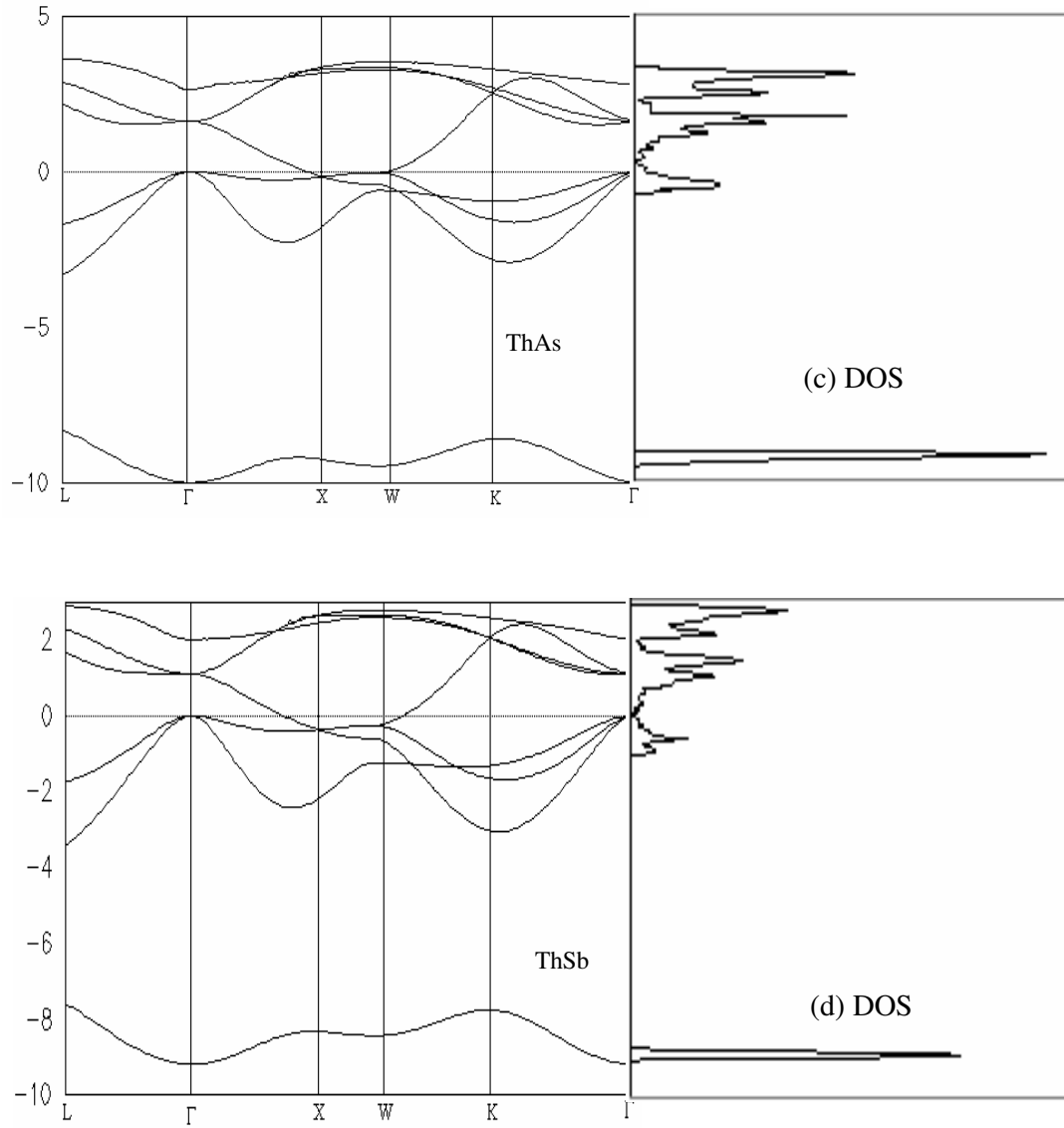
5.4. Band Yapıları

5.4.1. Band yapılarının hesaplanması

Çalışılan bileşikler için denge konumunda hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak yüksek simetri yönlerine karşılık gelen elektronik bant yapıları elde edildi. Çizilen bant yapıları ve durum yoğunluğu (DOS) eğrileri Şekil 5.7’de verildi.



Şekil 5.7. Toryum bileşikleri için hesaplanan band yapıları ve DOS eğrileri a) ThN, b) ThP, c) ThAs, d) ThSb



Şekil 5.7. (Devam) Toryum bileşikleri için hesaplanan band yapıları ve DOS eğrileri
a) ThN, b) ThP, c) ThAs, d) ThSb

Bileşiklerin iletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu çakıştığı dolayısıyla enerji bant aralığının olmadığı görülmüştür. Bu yüzden bu bileşikler metalik karakterdedir diyebiliriz. Ayrıca burada en düşük enerjili bant s- bandıdır. Bant grafiğinde, enerji değerlerinin yoğun bir şekilde süreklilik gösterdiği bantlarda yoğunluk eğrileri (DOS)'un keskin ve oldukça büyük pikler meydana getirdiği görülmektedir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

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

Bu çalışmanın ilk dört bölümünde DFT ve band yapılarının hesaplama yöntemleri hakkında teorik bilgiler verilmiştir. İlk olarak Murnaghan hal-denklemini kullanılarak örgü sabitinin farklı değerleri için toplam enerji hesaplanarak denge örgü parametresi, Bulk modülü ve Bulk modülünün basınç türevi hesaplanmıştır. Bütün hesaplamalarda bu değerler kullanılmıştır. Daha sonraki bölümlerde ThX (X = N, P, As, Sb) in yapısal, elastik, elektronik ve termodinamik özellikleri incelenmiştir.

Genel hatları yukarıda verilen çalışmanın genel sonuçları aşağıda sıralanmıştır:

1. Öncelikle toryum bileşiklerinin örgü sabitleri, bulk modülleri ve bulk modülünün türevleri hesaplandı. Elde edilen sonuçların deneysel değerler ve başka teorik değerlerle uyum içinde olduğu görüldü. Küçük farklılıkların LDA'nın kullanımından kaynaklanıyor olabileceğini düşünüyoruz.
2. ThX (X = N, P, As, Sb)'in B₁ fazından B₂ fazına olan geçiş basıncı, enerji- hacim değişimi eğrilerinin ortak teğeti çizilerek ve Gibbs enerjilerinin (T = 0K alındığından dolayısı ile entalpilerinin) basınçla olan değişim grafiklerinden yararlanılarak hesaplandı. Elde edilen sonuçların literatür değerleri ile uyumlu olduğu görüldü. Bu uyum, DFT ab-initio teorisinin başarısını bir kez daha ortaya koymuştur.
3. Elastik sabiti hesaplarımız, stres-strain (zor-zorlanma) ilişkisinin (Hooke Yasası) orantı katsayısı olarak alan bir yöntemle dayalıdır. Bu yolla ThX (X = N, P, As, Sb) için hesaplanan elastik sabitleri, literatür (teorik) değerleri ile oldukça uyumludur ve teorik kararlılık kriterlerini sağlamaktadır.

4. ThX (X = N, P, As, Sb)'in band yapıları çizildi, band aralıkları olmadığından band aralıkları hesaplanamadı. Band yapıları bildiğimiz kadarı ile ilk kez bu tezde çalışılmıştır. Bu yüzden literatür ile karşılaştırılması yapılamadı.

5. ThX(X = N, P, As, Sb) için Debye sıcaklığı (θ_D) ve Ergime sıcaklığı hesaplamaları ilk kez bu çalışmada yapıldı.

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

KAYNAKLAR

1. Jha, P. K. and Sanyal, S. P., “Structural Phase Transition and Elastik Properties of Thorium Pnictides at High Pressure” *Phys. Stat. Sol. (b)*, 200, 13 (1997).
2. Leger, J. M., “High Pressure Phase Transition and Elastic Properties of Thorium calcogenides”, *Journal of Physica B*, 190, 84 (1993).
3. Jackman, J. A., Holden, T. M., Buyers, W. J. L., Duplesis, P. De., Vogt, O. and Genossar, G., *Phys. Rev. B*, 33, 7144 (1986).
4. Gerward, L., “High Temp – High pressure” *Journal of Physica*, 20, 545 (1988).
5. Sanyal, S. P., Rajagopalan M., Mathi Jaya, S. and Sundarajan, V., ““High Pressure Phase Transition and Elastic Properties of Thorium calcogenides” *ICTP reprint*, 190 (1992).
6. Rajagopalan, M. “Advance in High Pressure Science and Technology”, *University Pres.* , 264 (1997).
7. Kresse G. , Furthmüller J. “Files used by VASP ”, Vienna Ab-initio Simulation Package, Institut für materialphysik, Vienna, 33-147 (2005).
8. Martin, R. M., “Electronic Structure”, *Cambridge Univervsty Press*, Cambridge, 73-81 (2004).
9. Marinelli, F.and Lichanot, A., “Ab initio calculations of elastic properties and electronic structure of calcium selenide”, *Chem. Phys. Lett.*, 367:430 (2003).
10. Christman,R., J., “Fundamentals of Solid State Physics”, *John Wiley&Sons*, NewYork,78 (1998).

11. Wu,Z., Chen, X.,Struzhkin,V. And Cohen, R., “Trends in elasticity and electronic structure of transition-metal nitrides and carbides from first principles” *Phys. Rev. B* 71:214103 (2005).
12. Louail,L., Maouche, D., Roumili, A., Ali. F., Sahraoui, Mater. Lett., *Consorti de Biblioteques Universitaries de Catalunya*,58 : 2975 (2004).
13. Habas, M. P., Dovesi, R., Lichanot, A., “Ab initio calculations of elastic properties and electronic structure of calcium selenide” *J. Phys. Condens. Matter* 10, 6897 (1998).
14. İnternet: Dokuz Eylül Üniversitesi “Yoğunluk fonksiyoneli teorisi”
[http:// kisi.deu.edu.tr/umit.akinci/kmc/node1.html](http://kisi.deu.edu.tr/umit.akinci/kmc/node1.html) (2007).
15. Marder, M.P., “Condensed Matter Physics”, *John Wiley&Sons* , NewYork, 229 (2000).
16. Hohenberg, P. and Kohn W., “ Self Consistent Equation Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys Rev*,136:B864, (1964).
17. Payne, M.C., Peter, M.P., Allan, D.C.,Arias J,A.and Joannopoulos,J.D.,”Iterative minimization Techniques for Ab initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients” *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045-1097(1992).
18. Kohn, W. and Sham, L.J., “Self-consistent equations including Exchange and correlation effects”, *Phys. Rev.*, 140:A1133 (1965).
19. Andersen O. K. ve Wooley R. G., “Muffin-tin orbitals and molecular calculations: General formalizm”, *Mol. Phys.*, 26: 905 (1973).

20. Andersen O. K., Jepsen O. ve Sob M., “Electronic structure and Its Application” *Phys. Rev*, 22 (1987).
21. Kudmovsky J. ve Drchal V., “Elektronic Structure of Metals and Alloys by Ab – initio Methods”, *Phys. Rev. B*, 41: 7515 (1990).
22. Murnaghan, F. D., “American Journal of Mathematics”, *Am. J. Math*, 49: 235 (1937).
23. Shein, I. R., Shein, K. I, Ivanovskii, A. L., “First-Principle Study Of B1 Like Thorium Carbide, Nitride and Oxide”. *Journal of Nuclear Materials*, 353: 19-26 (2006).
24. Aynyas, M., Sanyal, P., and Jha, P. K. “Structural Phase Transition and Elastic Properties of Thorium Pnictides at High Pressure” *Phys. Stat. sol (b)* 229 (3): 1459 – 1466 (2002).
25. Aronson, S. and Ingraham, A., “Characteristic Temperatures and Entropies of some Refractory Thorium Compounds.” *Journal of Nuclear Materials*, 24, 74-79 (1967).
26. Milman, V., Winkler, B., White, J. A., Pickard, C. P., Payne, M. C., Akhmatkaya, E. V., Nobes, R. H., ”Electronic Structure, Properties, and Phase Stability of inorganic Crystals: A Pseudopotential Plane-Wave Study” *International Journal of Quantum Chemistry*, 77 : 895-910 (2000).
27. Geward, L. , Olsen, J. S., Benedic, U. , Itie, J. P., and Spirlet, J. C., “Structural Phase Transition and Elastic Properties of Thorium Pnictides at High Pressure”, *J. Appl Cryst.* 18, 339 (1985).

28. Benz, R., Naoumidis, A., "Thorium Compounds with Nitrogen, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry", *eighth ed. Thorium supplement*, Vol. C3, Springer, Berlin, 398 (1987).
29. Venkatasubramaniam, K., Rajagopalan, M., Palanivel B., and Kaplana, G., "Structural phase stability of ThSb and ThAs under pressure" *Bull. Mater. Sci.* 20(4): 597-600 (1997).
30. Ferro, R., "Crystal Structure of Human Soluble Adenylate Cyclase" *Acta Cryst.* 8360 (1955).
31. Ferro, R., "The Crystal Structure of Two Thorium Germanide Phases With Compositions Approximating to $\text{Th}_{0.9}\text{Ge}_2$ and ThGe_2 ", *Acta Cryst.* 9, 817 (1956).
32. Brooks, M. S. S., "Band Structure Theory of Magnetism in 3d - 4f compounds", *J. Phys. F.* 14, 857 (1984).
33. Prafulla, K. Jha. and Sanyal, P. S., "Structural Phase Transformation and Equation of State of Calcium Chalcogenides at High Pressure" , *Phys. Stat. Sol. (b)*: 212-241 (1999).
34. Rajagopalan, M. "Advance in High Pressure Science and Technology" , *University Pres.*, 264 (1997).
35. Johnston, I. J., Keler, G., Rollins, R., and Spicklemire ,S., Solid State Physics Simulations, The Consortium for Upper-Level Physics Software, *JohnWiley*, New York 241 (1996).
36. Yun-Dong Guo, Xin-Lu Cheng, Li-Ping Zhou, Zi-Jiang Liu, Xaing-Dong Yang, "First-principles calculation of elastic and thermodynamic properties of MgO and SrO under high pressure", *Physica B, Science Direct*, 373: 334-340 (2006).

37. Mehl, M.,J., “Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds”, *Phys. Rev.B*,47:2493(1993).
38. Page, Y. And Saxe, P., “Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from *ab initio* calculations of stress”, *Phys.Rev.B*, 65: 104 (2002).
39. Deligoz, E., Colakoglu, K., Ciftci, Y., “Elastic, electronic and lattice dynamical properties of CdS, CdSe and CdTe”, *Physica B, Condensed Matter*, 373: 124 (2006).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ARSLAN, Serkan
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 01.07.1981 Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 838 71 77
 e-mail : serkanarslan06@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2008
Lisans	Ankara Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2004

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2004-2006	Başkent Ülkem Dershaneşi	Öğretmen
2006-2008	Çubuk Pi Analitik Dershaneşi	Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Bilgisayar, Klasik Müzik, Kişisel Gelişim Kitapları, Satranç, Masa tenisi

Kongre Sunumları

Arslan S. , Çiftçi Y. Ö. , Çolakoğlu K. , Deligöz E. , “First-Principles Studies on Structural and Electronic Properties of ThN”, Sixth International Conference of the Balkan Physical Union, 22-26 August 2006 Istanbul, TURKEY.