

**TIX(X=Br, I, N, Sb, Se) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELASTİK,
ELEKTRONİK, TERMODİNAMİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
AB INITIO YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

Nurgül KAHVECİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2011
ANKARA**

Nurgül KAHVECİ tarafından hazırlanan “TIX(X=Br,I,N,Sb,Se) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELASTİK, ELEKTRONİK, TERMODİNAMİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN AB INITIO YÖNTEMLERİ İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Hakan ÇİFTÇİ

.....

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı G.Ü.

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

Prof. Dr. Mehmet KABAK

.....

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı A.Ü.

Prof. Dr. Şemsettin ALTINDAL

.....

Fizik Anabilim Dalı G.Ü.

Doç. Dr. Hakan ÇİFTÇİ

.....

Fizik Anabilim Dalı G.Ü.

Tarih : 14 / 06 / 2011

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU

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 bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Nurgül KAHVECİ

**TIX(X=Br, I, N, Sb, Se) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELASTİK,
ELEKTRONİK, TERMODİNAMİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
AB INITIO YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Nurgül KAHVECİ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2011

ÖZET

Bu çalışmada Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ve ab-initio pseudo potansiyel metodu ile TIX (X = Br, N, I, Sb, Se) bileşiklerinin NaCl, CsCl, Zinc-Blende, NbO, PbO, wurtzite yapılarında; yapısal, elastik, elektronik, termodinamik ve optik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi içerisinde genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı (GGA) ve yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) kullanılarak incelendi. Bileşiklerin örgü parametreleri, bant yapıları, elastik sabitleri, Debye sıcaklıkları, erime sıcaklıkları, ses hızları, Zener anizotropi faktörü, Young ve Shear modülleri, Poisson oranları hesaplandı. Elde edilen sonuçlar mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla kıyaslandı. Ayrıca, elastik ve termodinamik özelliklerin basınçla değişimi incelendi. Kullanılan metodun, bileşiklerin özelliklerini oldukça doğru bir şekilde tahmin ettiği görüldü.

Bilim Kodu : 202.1.073

Anahtar Kelimeler : Ab-initio yöntem, pseudopotansiyel, yoğunluk fonksiyonel teorisi

Sayfa Numarası : 117

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Hakan ÇİFTÇİ

**THE INVESTIGATION THE STRUCTURAL, ELASTIC, ELECTRONIC,
THERMODYNAMIC AND OPTIC PROPERTIES OF
TlX (X= Br, I, N, Sb, Se) COMPOUNDS
BY AB INITIO METHOD
(M. Sc. Thesis)**

Nurgül KAHVECİ

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
June 2011**

ABSTRACT

In this study, structural, electronic, elastic, thermodynamic and optic properties of TlX (X= Br, I, N, Sb, Se) compounds were calculated using Generalized Gradient Approximation (GGA) and Local Density Approximation (LDA) included in Density Functional Theory (DFT) and ab-initio pseudo potential method. For these compounds, the lattice parameters, band structures, elastic constants, Debye temperature, melting temperatures, sound velocities, Zener anisotropy factors, Poisson ratios, Young and Shear moduli are calculated. The obtained results are compared with the available experimental and theoretical data. Furthermore the pressure dependence of elastic and thermodynamic properties are also investigated. It is found that the method used presented the properties of these compounds quite well.

Science Code	: 202.1.073
Key Words	: Ab-initio method, pseudopotential, density functional theory
Page Number	: 117
Adviser	: Assoc. Prof. Dr. Hakan ÇİFTÇİ

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında bana yol gösteren, her konuda yardım gördüğüm ve teknik destek sağlayıp odasında çalışma fırsatı veren yakın ilgisini gördüğüm, çalışmalarım sırasında beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukların çözümlenmesinde yakın desteğini esirgemeyen, çalışmalarımı daha verimli bir şekilde tamamlamamı sağlayan değerli hocam Doç. Dr. Yasemin Ö. ÇİFTÇİ'ye çok teşekkür ederim. Tez boyunca benden desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen hocam Beyza SARIKAVAK' a, doğuran, büyüten, okutan bizim için her türlü sıkıntı ve zahmetlere katlanan, vatana millete hayırlı birer evlat olmamızı hedefleyerek yetiştiren, bize kendi ayaklarımız üzerinde durmamızı öğreten, beni benden daha iyi anlayan, yeri geldiğinde arkadaşım ve dostum olan aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL TEORİK BİLGİLER.....	4
2.1. Kristal yapılar	4
2.2. Ters Örgü Vektörleri	9
2.3. Brillouin Bölgesi ve İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi.....	10
2.4. Yüksek Simetri Noktaları	11
2.5. Basit Kristal Yapılar	13
2.5.1. Sodyum klorür (NaCl) kristal yapısı	13
2.5.2. Sezyum klorür (CsCl) kristal yapısı	14
2.5.3. Zinc-Blende (ZB) kristal yapısı	14
2.5.4. Niobyum oksit	15
2.5.5. Wurtzite (B4) kristal yapısı	16
2.5.6. PbO (B10) kristal yapısı	17
3. TEMEL ÖZELLİKLER.....	18
3.1. Bulk Modülü	18

	Sayfa
3.2. Elastik Sabitler	19
3.3. Poisson Oranı	23
3.4. Young Modülü	24
3.5. Zener Anizotropi Faktörü.....	24
3.6. Debye Sıcaklığı	24
3.7. Yapısal Faz Geçişleri	26
3.8. Oluşum Enerjisi.....	28
3.9. Tetragonal Shear Modülü.....	29
3.10. Trigonal Shear Modülü	29
3.11. Grüneisen Parametresi.....	30
4. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ.....	32
4.1. Çok Cisim Problemi	32
4.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	33
4.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları.....	36
4.3.1. Hartree metodu.....	36
4.3.2. Hartree Fock (HF) yaklaşımı	38
4.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları	40
4.4.1. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi	40
4.4.2. Hohenberg-Kohn teoremleri.....	42
4.4.3. Kohn-Sham eşitlikleri.....	46
4.4.4. Yerel yoğunluk yaklaşımı(LDA).....	49
4.4.5. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları(GGA).....	51
4.4.6. LDA ve GGA yaklaşımlarının sınırları	52

Sayfa

4.5. Pseudopotansiyel Metot	53
4.5.1. Pseudopotansiyellerin oluşturulması	55
4.6. VASP (Viyana ab-initio simülasyon paketi) Metod	59
5. BANT YAPISI HESAPLAMALARI	61
5.1. Katılarda Bant Yapısı	61
5.2. Ortogonalize Düzlem Dalgalar (OPW) Metodu.....	63
5.3. Atomik Orbitalerin Lineer Bileşimi (LCAO) Metodu	65
5.4. Durum Yoğunluğu (DOS).....	68
6. OPTİK ÖZELLİKLER	69
6.1. Optik Sabitler	70
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	71
7.1. Yapısal Özellikler.....	71
7.1.1. Örgü sabiti, bulk modülü, bulk modülünün türevinin hesaplanması.....	71
7.1.2. Faz geçişi basıncının hesaplanması	78
7.2. Elektronik Özellikler	80
7.2.1. Bant yapıları ve durum yoğunluğunun hesaplanması.....	80
7.3. Mekaniksel Özellikler	84
7.3.1. Elastik sabitler	84
7.3.2. Elastik sabitlerinin basınçla değişiminin hesaplanması.....	88
7.3.3. Young modülü, shear modülü, zener anizotropi faktörü ve poisson oranının hesaplanması	90
7.4. Termodinamik Özellikler	92
7.4.1. Debye ve erime sıcaklıkları ile ses hızlarının hesaplanması	92

Sayfa

7.4.2. Bazı termodinamik özelliklerin basınç-sıcaklık ilişkisi.....	93
7.5. Optik Özellikler	104
7.5.1. Dielektrik fonksiyonun hesaplanması.....	104
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	106
KAYNAKLAR	108
ÖZGEÇMİŞ	116

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. $c_{\alpha\beta}$ ve c_{ijkl} ' nın indisleri arasındaki Voig bağıntıları.....	21
Çizelge 7.1. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için kesilim enerjileri ve k-points değerleri	72
Çizelge 7.2. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşiklerinin B1, B2, B3, NbO, PbO ve wurtzite yapılarında hesaplanan örgü parametreleri $a(\text{\AA})$, $c(\text{\AA})$, c/a oranı, bulk modülü B (GPa) ve bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar.....	73
Çizelge 7.3. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için hesaplanan formation entalpi (oluşum enerjisi) değerleri	75
Çizelge 7.4. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler (GPa) (GGA için).....	86
Çizelge 7.5. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için kararlı yapılarında hesaplanan farklı basınçlardaki elastik sabitleri (GGA için).....	89
Çizelge 7.6. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için hesaplanan Zener anizotropi faktörü (A), Poisson oranı (ν), Young modülü (Y) ve Shear modülü (G).....	90
Çizelge 7.7. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için hesaplanan boyuna ($v_l(m/s)$), enine ($v_t(m/s)$), ortalama ses hızları ($v_m(m/s)$), Debye sıcaklığı ($\theta_D(K)$) ve erime sıcaklığı ($T_m(K)$).....	93

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Wigner-Seitz ilkel hücresi.....	5
Şekil 2.2. İki boyutlu kristalin örgü noktaları	6
Şekil 2.3. (a) Basit kübik, (b) hexagonal yapı Bravais örgüleri.....	7
Şekil 2.4. (a) Cisim merkezli kübik örgü, örgü vektörlerinin çeşitli seçimlerinden biri. Klasik kübik hücrenin merkezi atomunun en yakın sekiz komşu atomu ve bunların $3/2$ a mesafesine (a mesafesine 6 tane ikinci en yakın komşuları bulunmaktadır). (b) örgü vektörlerinin orta dikmeleri yolu ile oluşturulan Wigner-Seitz hücresi görülmektedir (bu ayrıca fcc örgünün Brillouin bölgesidir)	8
Şekil 2.5.(a) Merkezi bir konuma göre sıkı-paket yapılı 12 komşunun yüzey merkezli kübik(fcc) örgü. Soldaki şekil, ilkel örgü vektörleri ve paralel yüzlü ilkel birim hücresinin çeşitli seçilişlerinden sadece biridir; bunun simetrisi örgünün simetrisinden daha azdır. (b) aynı yapının Wigner-Seitz hücresidir ki bu aynı zamanda bcc örgünün Brillouin bölgesidir.....	9
Şekil 2.6.Basit bir kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları.....	11
Şekil 2.7. Cisim merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları.....	12
Şekil 2.8. Yüzey merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları.....	12
Şekil 2.9. Sodyum klorür kristal yapısı.....	13
Şekil 2.10. Sezyum klorür kristal yapısı	14
Şekil 2.11. Zinc-Blende kristal yapısı	15
Şekil 2.12. Niobyum oksit kristal yapısı	16
Şekil 2.13. Wurtzite kristal yapısı	16
Şekil 2.14. PbO kristal yapısı.....	17
Şekil 4.1. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin ana düşüncesinin Kohn-Sham denklemleri ile açıklanması	47

Şekil	Sayfa
Şekil 4.2. Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu	55
Şekil 4.3. Ascroft'un empty-core potansiyeli R_c kritik yarıçapına kadar sıfır, bunun ötesinde perdelenmiş Coulomb potansiyeline ($-U_0 \exp[-r/d]/r$) eşit olur ..	56
Şekil 4.4. Gümüşün 5s, 5p ve 5d seviyelerine ait "gerçek" ve pseudo dalga fonksiyonları	57
Şekil 4.5. Gümüşün 5s, 5p ve 5d seviyelerinin pseudopotansiyelleri	59
Şekil 5.1. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri: a) iletken b) yarıiletken c) yalıtkan	62
Şekil 7.1. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için enerji-hacim grafikleri	76
Şekil 7.2. TlX (X= Br, I, N, Sb, Se) için entalpinin basınçla değişimi	78
Şekil 7.3. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için B1, B2, B3, NbO, PbO ve wurtzite yapıda hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri	80
Şekil 7.4. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) kararlı yapılarının V/V_0 oranının basınçla değişimi	94
Şekil 7.5. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) kararlı yapılarının bulk modülünün basınçla değişimi	97
Şekil 7.6. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) kararlı yapılarında farklı sıcaklıklarda lineer termal genleşmenin basınçla değişimi	100
Şekil 7.7. TlBr ve TlI bileşiği için dielektrik sabitinin reel kısmı	104
Şekil 7.8. TlBr ve TlI bileşiği için dielektrik sabitinin imajiner kısmı	105

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
$\text{\AA}$	Angstrom
ν	Poisson oranı
B	Bulk modülü
A	Zener anizotropi faktörü
Y	Young modülü
θ_D	Debye sıcaklığı
C	Elastik sabiti
a_0	Örgü sabiti
P_T	Geçiş basıncı
V	Hacim
B'	Bulk modülünün birinci türevi
T_m	Erime sıcaklığı
B_{cc}	Cisim merkezli kübik örgü
F_{cc}	Yüzey merkezli kübik örgü
E_{xc}	Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
E_F	Fermi enerjisi
$\vec{G}$	Ters örgü vektörü
$ENCUT$	Kesme enerjisi
G	Shear modülü

Kısaltmalar**Açıklama**

BZ	Brillouin Bölgesi
CsCl	Sezyum Klorür yapı
DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
DOS	Durum yoğunluğu
EOS	Equation of State (Hal denklemi)
GGA	Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı
LDA	Yerel yoğunluk yaklaşımı
NaCl	Sodyum Klorür yapı
NbO	Niobyum oksit yapı
OPW	Ortogonalize düzlem dalgalar
PbO	Kurşun oksit yapı
VASP	Vienna Ab initio simulation package
W	Wurtzite yapı
ZB	Zinc-Blende yapı

1. GİRİŞ

Son yıllarda düşük enerjili maddeleri konu edinen yoğun madde fiziğine olan ilgi bir hayli artmıştır. Yoğun madde sistemlerinin karmaşık olması yaklaşımlarımızda kullanacağımız tahminlerimizi ciddi bir şekilde sınırlandırır. Yoğun madde fiziğinin bir konusu olan ve bu tezde çalışılan sistemler, atomlar arasında ve elektronlar ile çekirdek arasında oluşan etkileşimi içermektedir.

Günümüzde ab-initio metodu ile katıların yapısal, elastik, elektronik, termodinamik, ve optik özellikleri büyük bir doğrulukla hesaplanabilmektedir. Öyle ki deneysel yöntemlerle açıklanamayan katılara ait bazı özellikler bu yöntemle açıklanabilmektedir. Ab-initio metodu yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) veya Hartree-Fock yaklaşımlarından birini kullanır. Bugüne kadar yapılan çalışmalar yoğunluk fonksiyonel teorisinin, Hartree-Fock yaklaşımına göre daha güçlü bir metod olduğunu ortaya koymuştur.

Talyum zehirli etkilerinden dolayı çevresel olarak önemli bir element olarak tanımlanmaktadır. Talyumun yüksek zehirliliği nedeniyle çok düşük düzeyde bulaşması bile saç kaybı, sinir hastalıkları, görme zayıflığı, büyüme gecikmesi gibi ciddi hasarlara neden olabilmektedir. Bu bileşik optik sistemlerde, düşük sıcaklık termometrelerinde, boya pigmentlerinde, fotoelektrik hücrelerinde ve kimyasal sentezlerde kullanılır. Talyumun eser miktarını belirleme zehirli yapısı ve artan endüstriyel uygulamalarından dolayı büyük bir önem taşır. Günümüzde talyum kirliliğinin ana kaynakları çimento üretimi ve fosil yakıtların yanmasıdır. Talyum, Tl (I) ve Tl (III) olmak üzere iki farklı yükseltgenme basamağında bulunabilir. Tl (I) sulu çözeltilerde daha kararlı olmasına rağmen, Tl (III) daha kararlı kompleksler oluşturur. Bundan dolayı çevresel örneklerde kimyasal türlerin belirlenmesinin önemi son birkaç yılda hızla artmıştır [1]. Talyumun, kükürt, selenyum ya da arsenik ile oluşturduğu bileşikler, 125-150 °C arası sıcaklıklarda sıvı hale geçen camların yapımında kullanılır. Bu camlar, oda sıcaklığında normal cama benzer özellikler gösterir. Talyumun bir diğer kullanımı da, belirli deri enfeksiyonlarının tedavisindedir. Ancak, tedavi açısından olumlu özelliği ve zehirli etkisi arasında çok

dar bir aralık olması nedeniyle, bu kullanımı oldukça sınırlıdır. Talyumun endüstriyel olarak çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır: optik camların üretiminde, yarı iletkenlerde, bazı alaşımlarda, düşük-sıcaklık termometrelerinde, devre anahtarlarında (şalter), kimya endüstrisinde, katalitik proseslerde ve yeşil havai fişeklerde kullanılır[2-4]. Talyum (I) oksit, kırılma indisi yüksek camların üretiminde, güneş gözlüklerinin yapımında ve gama ışıması detektörlerinde kullanılır. Talyum (I) bromür-iyodür kristalleri de kızılötesi optik malzemelerin yapımında kullanılır. Ayrıca klinik fotoğraflamada talyum izotopları kullanılmaktadır. Talyum halojenürler ise kızılaltı ışınları geçiren ince lamellerin, prizmaların ve ince camların yapısına katılır[5-10].

TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikler III-VII grubu bileşikleridir. TlBr, TlI, TlSe bileşikler üzerine birçok çalışma [11-20] yapılmasına rağmen TlN ve TlSb üzerine daha az çalışma [21,22] yapılmıştır. TlSe, TlI, TlBr ikili bileşiklerinden oluşan üçlü sistemler optik ve yarıiletken özellik gösterirler ve ayrıca pratikte uygulamaları vardır[12]. TlI normalde ortorombik yapıya sahip olup artan basınç veya sıcaklıkla CsCl tipik kübik yapıya dönüşür [13]. Ayrıca Vasil'ev [14] TlSe bileşiği için termodinamik özellikleri incelemiştir TlBr bileşiği son birkaç yapılmış teorik hesaplamalarda ilginç özelliklere sahip bir malzeme sınıfını temsil eder. Bu sınıfa ait malzemeler yoğun olarak çalışılmış olan iyonik alkali halojenler ve kovalent yarıiletkenler (özellikle talyum halojenürleri) arasında olup yaklaşık 3 eV bir yasak enerji aralığı ile kısmen iyonik kısmen kovalent yüksek derecede polarlaşabilen izolatördür [11]. Overton ve arkadaşları [11] TlBr bileşiğinin atomik ve orbital band yapılarını araştırmış ve bu bileşiğin CsCl yapıda karalılığında band aralığına sahip olduğunu öne sürmüşlerdir. Ayrıca Bachrach ve Brown [15] SRF(strain-reduced film) tekniği ile optik ve yapısal özelliklerini hesaplamışlardır. Geniş bant aralığına sahip yarıiletkenlerden olan TlN sıkıştırılabilirliği düşük, termal kararlılığı iyi, kimyasal yolla ve ışımayla reaksiyona girmezler [21]. Silva ve arkadaşları [21] aynı özellikleri TlN için incelemiş ve ve bu bileşikte band aralığı olmadığını ileri sürmüşlerdir.

Bu tez çalışmasında, bu bileşikler için ilk olarak ab-initio pseudo-potansiyel metodu kullanılmıştır. Hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyon Teorisine dayanan VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) kodu ile yapılmıştır [23-27]. Pseudo-potansiyeller $TlX(X=Br, I, N, Sb, Se)$ bileşikler için [28] değiş tokuş korelasyonu potansiyeli olarak geliştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) ve yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) kullanıldı. Kohn-Sham tek parçacık fonksiyonları bir düzlem dalga seti içinde genişletilmiştir. Kohn-Sham denkleminin öz-uyumlu çözümü, indirgenemez Brillouin bölgesinde özel k- noktaları kullanılarak 700 eV' luk kesme enerjisine kadar hesaplanmıştır.

Hesaplanan $TlX(X=Br, I, N, Sb, Se)$ bileşiklerinin örgü sabitleri, daha önce yapılan teorik ve deneysel çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır [12, 15, 17, 19, 21]. Ayrıca bu örgü sabitleri kullanılarak $TlX(X=Br, I, N, Sb, Se)$ bileşiklerinin elektronik bant yapıları, mekanik özellikleri, termodinamik ve optik özellikleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır [11, 13, 14, 16, 20, 22].

2. TEMEL TEORİK BİLGİLER

2.1. Kristal Yapılar

Bir katı, dışarıdan bakıldığında sürekli ve sert bir cisim olarak görünse de, deneyler katıların atomlar veya atom gruplarının oluşturduğu temel birimlerin düzenli tekrarı ile oluştuğunu göstermektedir. Bu temel birimler, katının içerisinde rastgele değil, birbirlerine göre oldukça düzenli konumlarda bulunurlar. Atom veya atom gruplarının böyle bir düzen içinde yerleştiği katı cisimlere kristal denir. Kısaca kristal, atomların üç boyutlu ve periyodik dizilişidir [29]. Bir kristal yapıda atomların denge konumları, kristal boyunca aynı desen tekrar edecek şekilde düzenlenir. Bu düzende atomların yerleri kolay bir şekilde belirlenebilir. Pek çok kristalin atomik yapısı yüksek bir simetriye sahip olması ile karakterize edilebilir ve çoğu zaman kristal yapılar gösterdikleri simetriye göre sınıflandırılır.

Üç boyutlu bir kristalde bir örgü, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Buna göre r konumlu bir yerdeki atomdan baktığımızda kristalin görünümü nasıl ise, r' konumlu bir yerde de aynı olur ve konum vektörü,

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

şeklinde verilir. Buradaki n_1 , n_2 ve n_3 her değeri alabilen üç tam sayıdır. Herhangi iki r ve r' noktalarından bakıldığında, atomların dizilişi aynı olacak şekilde $\{n_1, n_2$ ve $n_3\}$ tamsayı üçlüsü bulunabiliyorsa $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ vektörlerine ilkel öteleme vektörleri denir [30]. Buna göre kristalin yapı taşı olabilecek en küçük hücre, bu ilkel örgü vektörleri ile oluşur.

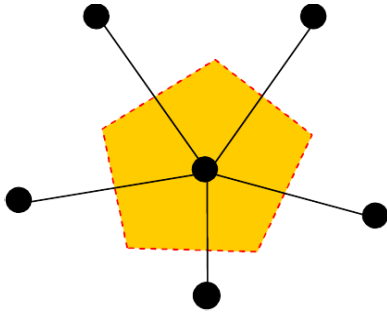
Öteleme, kristallerin önemli bir özelliğidir. Tüm öteleme seti (takımı) uzayda bir örgü oluşturur ve bu uzaydaki herhangi bir öteleme, ilkel vektörlerin tam katları olarak,

$$\vec{T} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad (2.2)$$

ile gösterilen bir kristal öteleme vektörü ile tanımlanır. Örgü üzerindeki herhangi iki nokta bu tür vektörlerle birbirine ötelenebilir. İlkel eksenleriyle tanımlanan prizmaya ilkel hücre adı verilir. İlkel hücre, kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı doldurur [30]. Bu hücre aynı zamanda en küçük hacimli hücredir ve bu hacim,

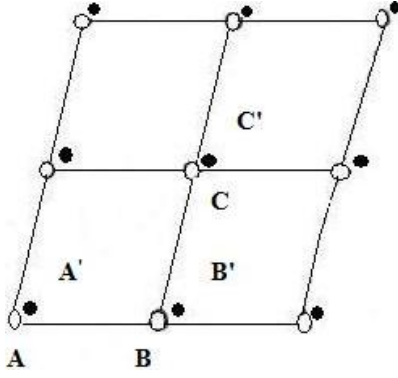
$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir. Başka bir ilkel hücre türü de Wigner-Seitz hücresidir. Bu hücre orijine göre simetrik ve mümkün olan en küçük alanlı hücredir. Düzlemde böyle bir hücreyi kurmak için merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu noktadan öteki en yakın diğer örgü noktalarına çizgiler çizilir. Bunu takiben her çizginin orta dikmeleri belirlenir. Bu doğruların kapattığı bölge Wigner-Seitz hücresi olarak bilinir (Şekil 2.1)



Şekil 2.1. Wigner-Seitz ilkel hücresi

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



Şekil 2.2. İki boyutlu kristalin örgü noktaları

Bir bravais örgüde bütün örgü noktaları eşdeğerdir ve bunun sonucu olarak da kristaldeki bütün atomların aynı cins olması gerekir. Bravais olmayan örgüde, örgü noktalarının bazıları eşdeğer, bazıları da eşdeğer değildir. Bu durum Şekil 2.2. 'de gösterilmektedir. Şekildeki A,B,C örgü noktaları birbirine eşdeğerdir. Aynı şekilde A' ,B' ve C' örgü noktaları da kendi aralarında eşdeğerdir. Bunun yanında A ve A' , B ve B' gibi noktalar eşdeğer değildirler. A' dan A' ne giden bir öteleme altında örgü değişmez kalır. Bu durum A ve A' atomları ister aynı cins ister farklı cins olsun hep aynıdır [31]. Bir kristal için;

Kristal yapı = Bravais örgü+temel

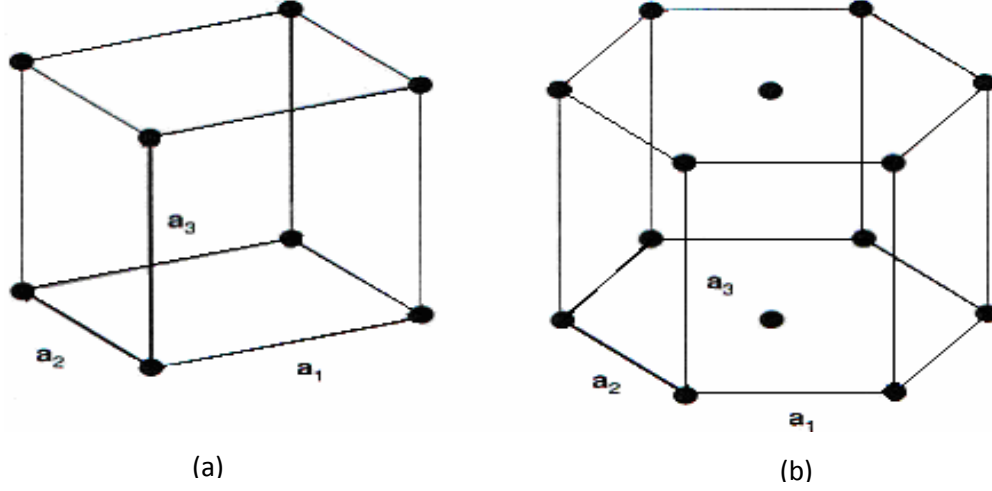
şeklinde belirtilir.

“Dönme”, “yansıma” ve “inversiyon” gibi, kristali değişmez bırakabilecek başka nokta işlemleri de bulunabilir. Bunlarda;

Uzay grubu= ötelenme grubu+nokta grubu

olarak özetlenebilir. Bir simetri işlemi sonunda her örgü noktası, aynı görünüm ve komşuluklara sahip olmalıdır [32]. Her iki-boyutta ilkel vektörler arasındaki açılar 90° veya 60° olduğunda, örgü ilave simetrilere sahip olur ve örgünün seçimi daha da özel olur. A uzunluk boyutunda olmak üzere, öteleme vektörleri aşağıdaki gibi olur.

$$\begin{aligned}
 a_1 &= (1,0) \quad (1,0) \quad (1,0), \\
 a_2 &= (1,0) \quad (0,\frac{b}{a}) \quad (\frac{1}{2},\sqrt{3})
 \end{aligned}
 \tag{2.4}$$



Şekil 2.3. (a) Basit kübik, (b) hekzagonal yapı Bravais örgüleri

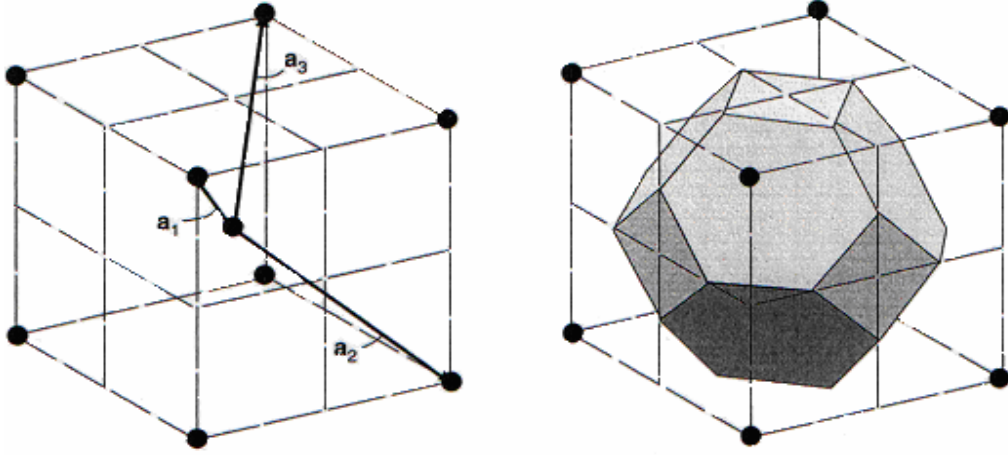
Basit kübik halde çizilen hücre bir Wigner-Seitz hücresidir ve Brillouin bölgesi de aynı şekle sahip olur. Hekzagonal durumda, gösterilen hacimde üç atom bulunur; Wigner-Seitz hücresi de hekzagonaldir. Fakat 90° dönmüş ve hacmi de $1/3$ 'e düşmüştür. Ters örgüsü de 90° dönmüş hexagonaldir [32].

Şekil 2.3 (a) Basit kübik, (b) hekzagonal Bravais, bir çok kristalde meydana gelen üçboyutlu örgü örneklerini göstermektedir. Yüzey merkezli kübik (fcc) ve cisim merkezli kübik (bcc) örgüleri için ilkel vektörler sırası ile aşağıdaki şekilde seçilebilir (a biriminde):

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

(2.5)

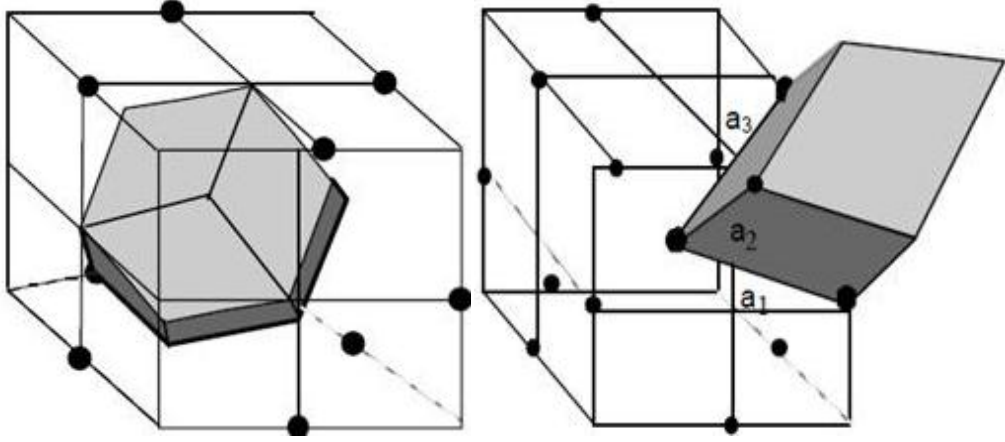
şeklinde verilir.



Şekil 2.4. (a) Cisim merkezli kübik örgü, örgü vektörlerinin çeşitli seçimlerinden biri. Klasik kübik hücrenin merkezi atomunun en yakın sekiz komşu atomu ve bunların $3/2$ a mesafesine (a mesafesine 6 tane ikinci en yakın komşuları bulunmaktadır), (b) örgü vektörlerinin orta dikmeleri yolu ile oluşturulan Wigner-Seitz hücresi görülmektedir (bu ayrıca fcc örgünün Brillouin bölgesidir).

Şekil 2.4’de cisim merkezli kübik ve Şekil 2.5’de ise yüzey merkezli kübik örgüler gösterilmiştir. Klasik kübik hücreler, merkezleri ile birlikte kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Merkeze en yakın komşu sayısı bcc için sekiz, fcc örgü için 12 tanedir. Her biri için ilkel vektörlerinin bir seçimi gösterilmektedir. Bu oluşturulması en kolay hücredir; fakat bu hücre kübik simetriye sahip değildir ve ilkel vektörlerin farklı seçilimi farklı hücreler oluşturur.

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



Şekil 2.5. (a) Merkezi bir konuma göre sıkı-paket yapılı 12 komşunun yüzey merkezli kübik(fcc) örgü. Soldaki şekil, ilkel örgü vektörleri ve paralel yüzlü ilkel birim hücresinin çeşitli seçilişlerinden sadece biridir; bunun simetrisi örgünün simetrisinden daha azdır, (b) aynı yapının Wigner-Seitz hücresidir ki bu aynı zamanda bcc örgünün Brillouin bölgesidir [32]

Özellikle bilgisayar programları için düzgün bağlantılar türetmek açısından, ilkel vektörlerim setini $a_{ij} = (a_i)_j$ şeklinde bir kare matrisle ifade etmek yararlıdır; burada j kartezyen bileşeni, i ilkel vektörü gösterir.

2.2. Ters Örgü Vektörleri

$\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ vektörleri ile belirlenmiş bir normal kristal örgüyü, bütün geometrik özellikleri ile temsil edebilecek şekilde bir ters örgü ile gösterilebilir. Katıhal fiziğinde ters örgü; bir kristalin elektronik, titreşim özelliklerini incelenebilmesi için gerekli olan dalga vektörlerinin bulunmasını sağlar [33]. Ters örgü vektörü $\vec{G}$,

$$\vec{G} = \sum_{j=1,2,3} n_j \vec{b}_j \quad (2.6)$$

ile ifade edilir. Burada n_j değerleri tamsayı değerlerdir, $\vec{b}_j$ değerleri ise, ters örgünün temel yer değiştirme vektörleridir. Birim hücrenin, gerçek ve ters örgüsünün hacimleri sırasıyla,

$$V_C = \vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad V'_C = \vec{b}_1 (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \quad (2.7)$$

şeklinde verilir. İfadede yer alan $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ nicelikleri, bildiğimiz gerçek örgünün temel örgü vektörleridir. Bunları kullanarak ters örgü için temel örgü vektörleri $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ gerçek örgünün yer değiştirme vektörleri cinsinden yazılırsa;

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_C} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_C} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_C} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.8)$$

eşitlikleri elde edilir.

2.3. Brillouin Bölgesi ve İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi

Birinci Brillouin bölgesi (BZ) ters örgünün Wigner-Seitz hücresidir. Merkezden karşılıklı örgü noktalarına vektörlerin dikey ikili vektörleri olan düzlemler tarafından tanımlanır. BZ üzerinden alınan integraller, sadece İndirgenemeyen Brillouin bölgesi (IBZ) üzerinden alınan integrallerle yer değiştirebilir. Örneğin, toplam enerjide gerekli olan toplamalar;

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_k f_i(k) \quad (2.9)$$

$$\bar{f}_i = \sum_k^{IBZ} w_k f_i(k) \quad (2.10)$$

formuna sahiptir. Yoğunluk ise;

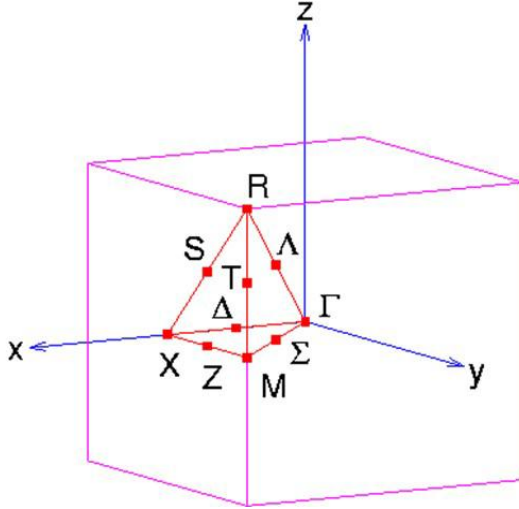
$$n(r) = \frac{1}{N_k} \sum_k n_k(r) = \frac{1}{N_{grup}} \sum_{R_n} \sum_k^{IBZ} w_k n_k(R_n r + t_n) \quad (2.11)$$

biçiminde yazılabilir. Simetri işlemleri kullanılarak hesaplamalar basitleştirilebilmektedir. İyi bir örnek, kübik kristallere uygulanan Monkhorst-Pack “mesh”leridir; burada 48 simetri işlemi vardır, öyle ki IBZ, toplam BZ’ un 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 olur. 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 [30].

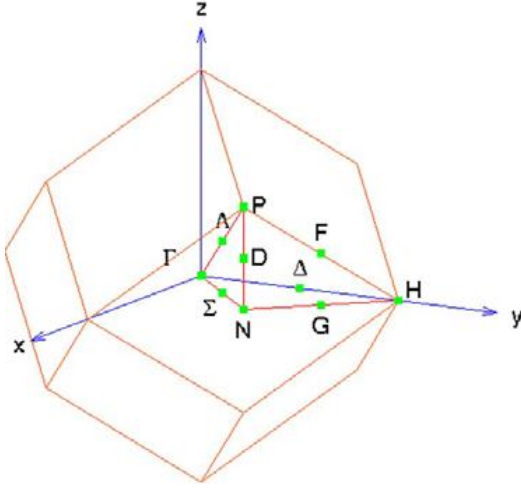
2.4. Yüksek Simetri Noktaları

Burada ilk olarak basit kübik yapı için yüksek simetri noktaları Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde [35] $\Gamma (0,0,0)$ X $(1/2,0,0)$ M $(1/2,1/2,0)$ R $(1/2,1/2,1/2)$ $\Delta (1/4,0,0)$ $\Sigma (1/4,1/4,0)$ şeklindedir.



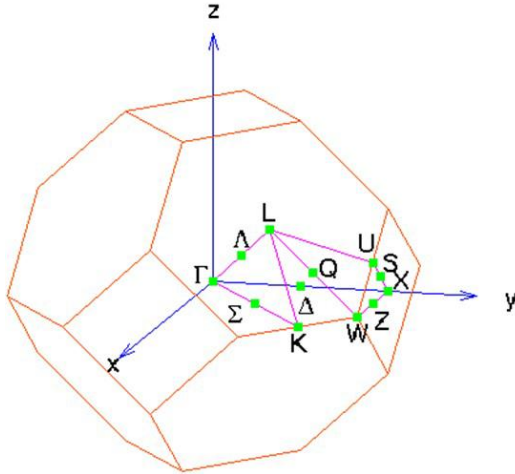
Şekil 2.6. Basit kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları.

Şekil 2.7' de cisim merkezli kübik örgü için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde [35] $\Gamma (0,0,0)$, H $(1/2,-1/2,1/2)$, P $(1/4,1/4,1/4)$ N $(0,0,1/2)$ $\Delta (1/4,-1/4,1/4)$ şeklindedir.



Şekil 2.7. Cisim merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları.

Şekil 2.8’ de yüzey merkezli kübik örgü için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde [34] $\Gamma(0,0,0)$, $X(1/2,1/2,0)$, $L(1/2,1/2,1/2)$, $W(3/4,1/2,1/4)$, $\Delta(1/4,1/4,0)$, $\Sigma(1/4,1/4,1/4)$ şeklindedir.



Şekil 2.8. Yüzey merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları. Bu aynı zamanda gerçekte cisim merkezli kübik örgünün Wigner-Seitz hücresidir.

2.5. Basit Kristal Yapılar

Bu kesimde bazı basit kristal yapılar özetlenmiştir.

2.4.1. Sodyum klorür yapı

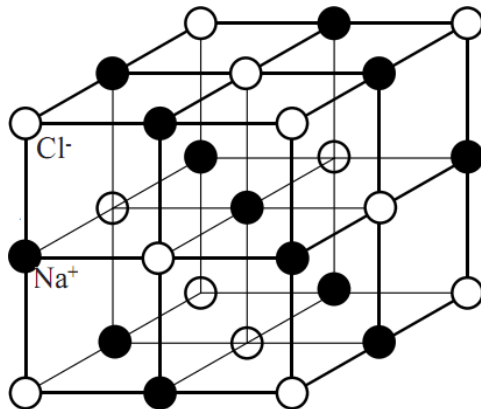
Sodyum klorür (NaCl) kristal yapısı Şekil 2.8.'de gösterilmiştir. Bravais örgüsü yüzey merkezli kübik (fcc)' dir. Temeli bir Na^+ atomu ve bir Cl^- atomundan oluşur ve bu atomlar arasındaki uzaklık kübik birim hücrenin cisim köşegeninin yarısı kadardır. NaCl yapının uzay grubu 225 ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) dir. Yapıdaki örnek bileşikler; AgCl, BaS, CaO, CeSe, DyAs, GdN, KBr, Lap, LiCl, LiF, MgO, NaBr, NaF, NiO, PrBi, PuC, RbF, ScN, SrO, TbTe, UC, YN, YbO, ZrO 'dir. Her bir kübik birim hücrede toplam dört adet NaCl bulunur.

Na^+ ve Cl^- atomlarının konumları (koordinatları) ;

$\text{Cl}^- \rightarrow (0,0,0); (1/2,1/2,0); (1/2,0,1/2); (0,1/2,1/2);$

$\text{Na}^+ \rightarrow (1/2,1/2,1/2); (0,0,1/2); (0,1/2,0); (1/2,0,0);$

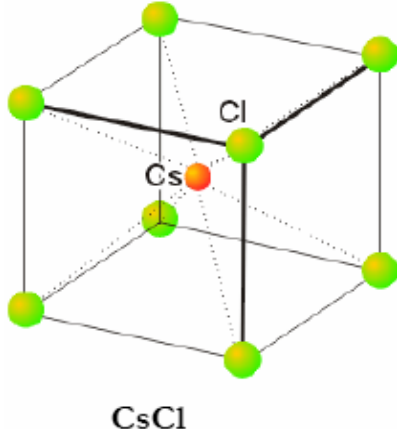
olarak verilir [35,36].



Şekil 2.9. Sodyum klorür kristal yapısı

2.4.2. Sezyum klorür yapı

Sezyum klorür yapı; Cs ve Cl atomlarının ayrı ayrı oluşturdukları iki basit kübik yapının iç içe girmesi ile oluşur.



Şekil 2.10. Sezyum klorür kristal yapısı

Şekil 2.10'da görüldüğü gibi bu iki yapıdan birinin başlangıcı diğerinin merkezine yerleşir. İlkel hücre başına bir CsCl molekülü düşer. Her baz bir moleküldür. Bu yüzden; CsCl yapı Bravais olmayan bir örgüye sahiptir. Bu kristal yapı $[0\ 0\ 0]$ noktasındaki Cs ve cisim köşegeni üzerindeki $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$ noktasında bulunan Cl atomunun oluşturduğu baza sahip bir basit kübik (sc) yapıdır. En yakın komşu atomlar arası uzaklık $r = a\sqrt{3}/2$ dir.

CsCl yapıda, her atom öteki cinsin oluşturduğu basit küpün merkezinde bulunacağından sekiz en yakın komşuya sahiptir [37].

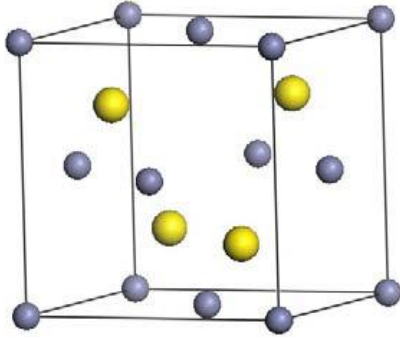
2.5.3. Zinc-Blende yapı

Bu yapının uzay grubu $F\bar{4}3m$ (no: 216)' dır. ZnS, BeS, BeSe, BeTe, BAs, BN, BP, GaAs ve GaP bu yapıya örnek bileşiklerdir. Uzay örgüsü yüzey merkezli kübik olup, atomik koordinatlar

Zn 0,00 0,00 0,00

S 0,25 0,25 0,25

şeklindedir [35].



Şekil 2.11. Zink-Blend kristal yapısı

2.5.4. Niobyum Oksit yapı (NbO)

Bu yapının uzay grubu $Pm\bar{3}m$ dir. Uzay örgüsü basit kübik olup,

Nb 0,00 0,50 0,50

Nb 0,50 0,00 0,50

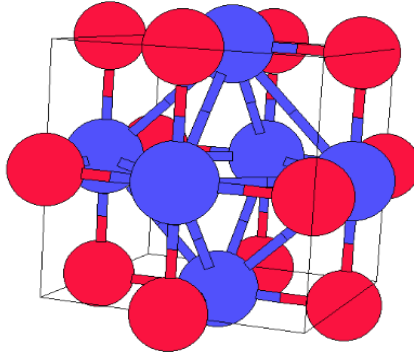
Nb 0,50 0,50 0,00

O 0,50 0,00 0,00

O 0,00 0,50 0,00

O 0,00 0,00 0,50

şeklindedir [35].



Şekil 2.12. Niobyum Oksit kristal yapısı

2.5.5. Wurtzite yapısı

Bu yapının uzay grubu $P6_3mc$ ' dir.

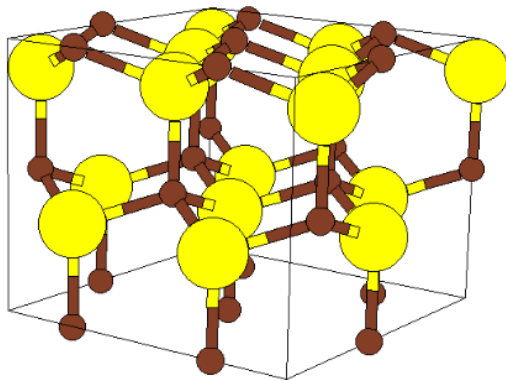
Zn 0,3333 0,6666 0,0000

Zn 0,6666 0,3333 0,5000

S 0,3333 0,6666 0,3748

S 0,6666 0,3333 -0,1252

şeklindedir [35].



Şekil 2.13. Wurtzite kristal yapısı

2.5.6. PbO yapı

Bu yapının uzay grubu $P4/nmm$ ' dir.

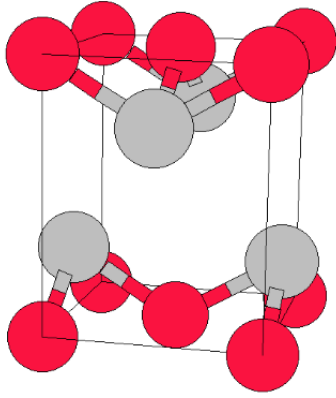
O 0,250 0,750 0,000

O 0,750 0,250 0,000

Pb 0,250 0,250 0,2342

Pb 0,750 0,750 -0,2342

şeklindedir [35].



Şekil 2.14. PbO kristal yapısı

3. TEMEL ÖZELLİKLER

Bu bölümde çalışmada incelenen özellikler hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

3.1. Bulk Modülü

Bulk modülü, bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılması halinde onun hacminde oluşacak değişime karşı gösterdiği direnci tanımlayan bir niceliktir.. Başka bir deyişle bir deformasyon oluşturmak için gerekli enerjinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle hem teorik hem de deneysel açıdan, bir malzemenin (özellikle kübik kristallerin) sertliğini temsil eden yegâne (biricik) malzeme özelliği sayılır. Bir katı maddenin bulk modülü,

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{X} \quad (3.1)$$

ifadesi ile tanımlanır. Burada X sıkıştırılabilirliktir. Mutlak sıfırda entropi sabit olduğundan ve

$$\partial \phi = -P \partial V \quad (3.2)$$

termodinamik eşitliğinden yararlanarak

$$\frac{\partial P}{\partial V} = - \frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} \quad (3.3)$$

$$B = V \frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} \quad (3.4)$$

elde edilir. Bulk modülü, kristal yapının sertliği ile doğrudan ilişkili olduğu için basınç ile değişimi önemlidir. Bulk modülünün basınç ile değişimi hacme (V) bağlı olarak,

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial V}{\partial P} \frac{\partial B}{\partial V} \quad (3.5)$$

şeklinde yazılabilir.

Bulk modülü katıların hal-denklemini (EOS) için de önemli bir parametredir. Bunun için incelenen yapı optimize edilir ve farklı hacimlere karşı gelen toplam enerji değerleri hesaplanır. Hesaplanan toplam enerji ve hacim değerleri Murnaghan hal denklemini [38] fit edilir. Elde edilen hacim-enerji eğrisinin minimumu teorik örgü sabitini verir. Ayrıca Bulk modülü ve Bulk modülünün birinci türevi hesaplanır. Murnaghan hal denkleminin analitik bir ifadesi

$$P = \frac{3B(1-X)}{X^2} \exp \left[\left(\frac{3}{2} B' - 1 \right) (1 - X) \right] \quad (3.6)$$

şeklindedir. Burada B bulk modülü, B' bulk modülünün birinci türevi. X ise $\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3}$ şeklindedir. Literatürde farklı şekilde ifade edilen Murnaghan hal denklemlerini görmek mümkündür. Örneğin Eşitlik 3.6,

$$P = \frac{B_0}{B_0'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right) B_0' - 1 \right] \quad (3.7)$$

şeklinde de ifade edilmektedir.

3.2. Elastik Sabitler

Bir kristalin elastik sabiti, uygulanan zor'a (stress) karşı kristalin verdiği tepkinin zorlanma) bir ölçüsü olarak tanımlanır. Elastik sabitler, hem zor hem zorlanmada üç gerilme ve üç kayma olmak üzere toplam altı bileşene sahiptir. Çizgisel elastik sabitler 6x6 simetrik matris formunda

$$\sigma_i = c_{ij}\varepsilon_j \quad (3.8)$$

(küçük zorlanmalar için σ ve zor için ε) gibi 27 bileşene sahiptirler [39]. Elastik sabitler, kristalde ki en yakın atomlar arasındaki bağ şiddetleri açısından önemlidir. Bundan dolayı, doğru hesaplanmış bir elastik sabit, kristalin mekaniksel özelliklerinin belirlenmesinde oldukça önemlidir.

Kristalin birim alanına uygulanan kuvvet, zor (stres) tensörü ile katının şeklinde oluşan değişme zorlanma (strain) matrisi ile ifade edilir. Bu matrisler kendi aralarında orantılıdır ve bu orantının katsayısına esneklik sabiti denir. Kristalin belli başlı mekanik özellikleri bu sabitlere bağlıdır. Kristalde tersinir bir deformasyon meydana geldiğinde, enerji korunumlu olduğundan, uygulanan bir zorun yaptığı iş, kristalin iç enerji artışına eşit olmalıdır. Bu durum Einstein'ın "toplam kuralı" na dayanarak

$$dW = \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij} = dU \equiv \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} d\varepsilon_{ij} \quad (3.9)$$

eşitliği ile ifade edilebilir. Buradan da

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.10)$$

olduğu görülür. Zor tensörü σ_{ij} 'de ki i indisi kuvvetin yönünü, j indisi ise uygulandığı yüzeyi gösterir. Zorun büyüklüğü uygulanan kuvvetin yüzey alanına oranıdır. Zor tensörünün diyagonal elemanları kristali germe ya da sıkıştırma eğilimindedir. Bu diyagonal elemanlar germe eğiliminde ise pozitif, sıkıştırma eğiliminde ise negatif olur. Negatif bir diyagonal eleman basıncı temsil eder. Katıdaki deformasyonlar zorlanma matrisi ile tanımlanır. Numuneye bir zor

uyulandığında kristal $r' = r + u$ kadar hareket eder. Eşitlik 3.8 ile verilen ifadeyi ε_{kl} 'ye göre türevleyip Eşitlik 3.10'den elde edilen σ_{ij} yerine konursa,

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

eşitliği elde edilir. Burada c esneklik tensörüdür ve 81 elemana sahiptir. Ancak zor ve zorlanma tensörlerinin simetrisinden dolayı indisler birbirlerinin yerini alabilir ve $c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{ijlk}$ yazılabilir; bu sayede c 'nin bağımsız bileşen sayısı 36'ya düşer. Buna ilaveten, elastik deformasyon sırasında yapılan iş, yalnızca zorun fonksiyonu olduğundan ve alınan mesafeden bağımsız olduğundan,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.12)$$

şeklinde kısmi türevli olarak yazılabilir. Bu sonuç, Eşitlik 3.11'de göz önüne alınırsa $c_{ijkl} = c_{jikl}$ olacağını gösterir. Bu da c 'nin bağımsız bileşen sayısını 21'e düşürür. Bu bileşenler genelde kısaca 6x6'lık $c_{\alpha\beta}$ matrisi şeklinde gösterilir. $c_{\alpha\beta}$ ile c_{ijkl} arasındaki ilişkiler Çizelge 3.1'de özetle verilmiştir:

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

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

Çizelge 3.1'e bakıldığında, örneğin C_{1112} yerine C_{16} alınabilir. Bu ilişkilerden Eşitlik 3.12;

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 c_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta} \quad (3.13)$$

formunda yazılabilir. Burada

$$\sigma_\alpha = \sigma_{ij} \quad (3.14)$$

$$\varepsilon_\beta = \begin{cases} \varepsilon_{kl}, & \beta \in \{1,2,3\} \\ 2\varepsilon_{kl}, & \beta \in \{4,5,6\} \end{cases} \quad (3.15)$$

bağıntıları geçerlidir. Sistemin simetrisine bağlı olarak, $c_{\alpha\beta}$ 'nın bağımsız bileşen sayısı azalır. Örneğin kübik kristaller için sadece üç tane

$$\begin{aligned} c_{11} &\equiv c_{22} \equiv c_{33} \\ c_{12} &\equiv c_{13} \equiv c_{23} \\ c_{44} &\equiv c_{55} \equiv c_{66} \end{aligned} \quad (3.16)$$

diğerleri için $c_{\alpha\beta} \equiv 0$, bağımsız elastik sabiti olabilir [40]. Bundan dolayı kübik kristallerin esneklik özelliklerini belirlemek için üç elastik sabiti (c_{11} , c_{12} , c_{44}) yeterlidir. Bu simetriye göre $c_{\alpha\beta}$ matrisinin öz değerleri

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= c_{11} + 2c_{12}, \\ \lambda_2 &= c_{11} - c_{12}, \\ \lambda_3 &= c_{44} \end{aligned} \quad (3.17)$$

öz vektörleri de;

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= (\varepsilon_1, \varepsilon_1, \varepsilon_1, 0, 0, 0), \\ \varepsilon_2 &= (\varepsilon_2, \varepsilon_2, -\varepsilon_2 - \varepsilon_3, 0, 0, 0), \\ \varepsilon_3 &= (0, 0, 0, 2\varepsilon_4, 2\varepsilon_5, 2\varepsilon_6) \end{aligned} \quad (3.18)$$

eşitlikleriyle ifade edilir. Kararlı bir kristalin mekaniksel olarak kararlılık şartlarını sağlaması gerekir. Elastik sabitlerin pozitif olması gerekir. Bu şartlar Born kararlılık kriteri olarak bilinir ve kübik bir kristal için,

$$C_{11} > 0, C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{12} > C_{44} \quad (3.19)$$

ve

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0 \quad \text{ve} \quad C_{11} - C_{12} > 0 \quad (3.20)$$

olmalıdır [41]. Bu şartlar, diğer kristal yapılar içinde literatürde [42] mevcuttur. Elastik özellikler günümüzde, ab-initio metotlarla hem normal şartlarda hem de çeşitli basınç ve sıcaklıklarda hesaplanabilmektedir. Bu çalışmada bileşiklerin ve alaşımların elastik sabitlerinin hesaplanmasında STRESS-STRAIN metot kullanılmıştır.

3.3. Poisson Oranı

Poisson oranı, bir kristalin yanıl deformasyonunun eksensel deformasyonuna oranıdır. Başka bir deyişle, serbest yanıl yüzeye sahip bir kristale, tek-yönlü bir stress uygulandığında kesit çapındaki azalma olarak tanımlanır. Poisson oranının 0.5 ve -1 değerlerine yaklaşması malzemenin sıkıştırılabilirliği hakkında bilgi verir; 0.5 değerine yaklaştıkça, hacim modülü rijitlik modülünden çok büyük demektir ve malzeme sıkıştırılmaz olarak tanımlanır, -1 değerine yaklaştıkça ise malzeme son derece sıkıştırılabilir. Poisson oranı,

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{B - \frac{2}{3}G}{B + \frac{1}{3}G} \right] \quad (3.21)$$

ifadesinden hesaplanabilir. Burada B bulk modülünü, G ise trigonal shear modülünü temsil eder.

3.4. Young Modülü

Young modülü, malzemeye bir gerilme kuvveti uygulanması halinde oluşan zor / zorlanma (stres/strain) oranı olarak tanımlanır Bulk modülü ve Poisson oranının hesaplanan değerlerinden ($Y = 3B(1 - 2\nu)$) hesaplanabileceği gibi

$$Y = \frac{9GB}{G+3B} \quad (3.22)$$

eşitliği ile de hesaplanabilir.

3.5. Zener Anizotropi Faktörü

Elastik anizotropluk derecesinin bir ölçüsüdür. Madde elastik olarak izotrop ise Zener Anizotropi faktörünün değeri 1, değilse birden farklı olur. Kübik bir yapı için elastik sabitleri cinsinden

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3.23)$$

şeklinde ifade edilir.

3.6. Debye Sıcaklığı

Debye sıcaklığı; kristalin en yüksek titreşim modunun sıcaklığıdır ve θ_D ile gösterilir. Ayrıca elastik sabitler ve erime sıcaklığı ile ilgili önemli bir temel fiziksel özelliktir. Katıları yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerine göre sınıflandırmada kullanılır. Katının sıcaklığı T olmak üzere Debye sıcaklığı, $T > \theta_D$ ise bütün modların $k_B T$ enerjisine sahip olduğunu, eğer $T < \theta_D$ ise yüksek frekans modlarının donmuş olduğunu gösterir [43]. Buradan Debye sıcaklığının üzerinde fonon titreşimlerinin dalga boyları küçük, altında ise büyüktür sonucuna varılır. Akustik titreşimlerden dolayı düşük sıcaklıklarda titreşimsel uyarılma olur ve bu sayede

düşük sıcaklıklarda Debye sıcaklığı elastik sabitlerden elde edilebilir. Yani düşük sıcaklıklarda fonon eğrisinde akustik titreşimlerin eğimi ses hızını verir buradan da elastik sabitler elde edilerek Debye sıcaklığı hesaplanır. Bu ilişkiden Debye sıcaklığının hesaplanması [44]

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right] \quad (3.24)$$

eşitliği ile mümkün olur. Burada, h Planck sabiti, k Boltzmann sabiti, N_A Avogadro sayısı, M moleküler ağırlığı, ρ yoğunluğu, n moleküldeki atom sayısını ve v_m ise ortalama ses hızını temsil eder. Ses hızının ortalama değeri

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (3.25)$$

eşitliğinden elde edilir. Burada, v_l ve v_t boyuna ve enine dalga hızlarıdır ve Navier eşitliğinden [45].

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad (3.26)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.27)$$

elde edilir. Burada geçen G kayma (shear) modülü,

$$G = \frac{1}{2} \left[\frac{(C_{11}-C_{12})+C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \right] \quad (3.28)$$

eşitliği ile elastik sabitleri cinsinden ifade edilir. Eşitlik 3.28

$$G = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad (3.29)$$

ifadesi ile de tanımlanabilir. Burada, G_V , G değerlerinin üst sınırına karşılık gelen Voigt's shear modülleri, G_R ise G değerlerinin alt sınırına karşılık gelen Reuss's shear modülleridir ve

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (3.30)$$

$$\frac{5}{G_R} = 4/(C_{11} - C_{12}) + 3/C_{44} \quad (3.31)$$

eşitlikleri ile ifade edilir.

3.7. Yapısal Faz Geçişleri

Bir numuneye belirli bir basınç uygulandığında numunenin sahip olduğu kristal yapı değişebilir. Bu durum endüstri ve teknolojiye numunenin kullanımı açısından çok önemlidir. Yapısal faz geçişinin teorik alt yapısı aşağıda kısaca özetlenmiştir. Normal şartlarda ki bir sistemin kararlılığı serbest entalpi fonksiyonu ile belirlenir. Sistemin kararlılığı belirlenirken ortaya çıkan evrensel entropi değişimi dikkate alınırsa,

$$-TdS_{evr} = dH - TdS \quad (3.32)$$

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

$$d(TS) = TdS + SdT = TdS \quad (3.33)$$

ve

$$-T = dS_{evr} = dH - d(TS) = d(H - TS) \quad (3.34)$$

şeklindedir (P, T sabit). Bu durumda evrendeki entropi değişimine doğrudan bağımlı $H-TS$ ilişkisi gösterilebilir. Bu ilişki Gibbs serbest enerjisi olarak bilinmektedir [46] ve

$$G = H - TS \quad (3.35)$$

eşitliği ile gösterilir. Entalpi,

$$H = E + PV \quad (3.36)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada E sistemin iç enerjisini, P basıncı, V ise hacmi temsil eder. E iç enerjisi, sistem içerisindeki atomların toplam kinetik ve potansiyel enerjisidir. Kinetik enerji katı ve sıvılarda, atomik öteleme ve dönme hareketleri sonucu ortaya çıkan enerjidir. Potansiyel enerji ise sistemde ki atomlar arası bağlar ve çeşitli elektronik etkileşimlerdir. Bir faz dönüşümü veya reaksiyon meydana gelmesi durumunda, ısı değişiminden dolayı iç enerji değişir. Bu enerji değişimi entropide ki PV terimine bağlı olarak açıklanabilir. Entropi sistemin düzensizliğinin bir ölçüsüdür [47].

Bir sistemin kararlı olabilmesi ve dengede kalabilmesi için en düşük Gibbs enerjisine sahip olması gerekir. Yani $dG = 0$ olması gerekir. Eşitlik 3.35'de yüksek entropi ve düşük entalpi değerleri arasında en yüksek denge durumu gözlenebilir. Böylece, düşük sıcaklıklarda katı fazlar en iyi kararlı duruma gelirler ve atomlar kuvvetlice bağlanırlar, dolayısıyla iç enerjileri oldukça düşüktür. Bu nedenle, yüksek sıcaklıklarda $-TS$ terimi etkili olur ve atomik hareket serbestliği büyük olan fazlar (sıvılar ve gazlar) daha kararlı duruma ulaşırlar [46,47].

Denge durumundaki bir fazda $dG = 0$ 'dır. Serbest enerji sistemin kararlılığını belirler. Bir sistemin serbest enerjisi ne kadar düşüğe sistem o kadar kararlıdır.

Bir sistemde eğer $dG \neq 0$ ise sistem ara durumlardadır ve kararsızdır. Sistemin basınç veya sıcaklığı değiştirilirse kararlı durumdan kararsız duruma geçiş olabilir ve

bu değişim devam ederse sistem başka kararlı durumlara geçiş yapabilir. Bu tür bir değişim sonucunda Gibbs serbest enerjisi azalacaktır. Bundan dolayı herhangi bir faz dönüşümü için,

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (3.37)$$

şeklinde bir ilişki tanımlanabilir. Burada G_1 ve G_2 sırası ile Gibbs serbest enerjilerinin başlangıç ve son değerleridir. Ara kararsız durumlar olduğundan bu tür bir dönüşüm doğrudan kararlı denge durumlarına geçemez, ancak bu kararsız durumlardan geçerek kararlı denge durumuna ulaşabilir [30].

Bir fazdan diğer faza yapısal faz geçişi Gibbs serbest enerjisi olarak tanımlanan $G = E_0 + PV + TS$ eşitliğinden her iki faz içinde hesaplanarak elde edilir. Ab-initio hesaplamalarda $T = 0$ K civarında alındığından, Gibbs serbest enerjisi olarak $H = E_0 + PV$ ifadesi kullanılabilir. Her iki faz için, entalpi-basınç eğrisinin kesiştiği nokta yapısal faz geçiş basıncını verir. Aynı zamanda sıfırın üstünde herhangi bir basınç için kristalin kararlı yapısı, entalpisinin en düşük olduğu durumudur. Dolayısı ile enerji-hacim eğrilerinde çizilecek ortak teğetin eğimi de faz geçişi basıncını verir. Ya da iki fazın Gibbs serbest enerji ΔG farklarının basınca göre çizilecek grafiğinin P (basınç) eksenini kestiği nokta yapısal faz geçiş basıncını verir.

3.8. Oluşum Enerjisi

Bir kristalin formation yani oluşum enerjisi, bir maddenin verilen bir halde kimyasal bileşiminden dolayı sahip olduğu enerjidir. Yani yapısında depoladığı her tür enerjinin toplamıdır. Kristali oluşturan atomları, durgun ve serbest atomlar haline getirebilmek için kristale verilmesi gereken enerjide diyebiliriz. Formation entalpi (oluşum enerjisi),

$$\Delta H^0 = E_{\text{toplam}}^{\text{AB}} - E_{\text{atom}}^{\text{A}} - E_{\text{atom}}^{\text{B}} \quad (3.38)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır. Burada $E_{\text{toplam}}^{\text{AB}}$ sistemin toplam enerjisi, $E_{\text{atom}}^{\text{A}}$ ve $E_{\text{atom}}^{\text{B}}$ ise sistemi oluşturan atomların tek başına oldukları zamanki enerjidir[48].

3.9. Tetragonal Shear Modülü

Hacmi koruyan tetragonal shear zorlanması altında kristalin gösterdiği tepkinin bir ölçüsüdür. Örneğin ZrN veya ZrC bileşikleri için metal –N veya –C bağlarının gerilmesini ve metal-metal bağlarının bükülmesini temsil eder.

$$\varepsilon = -\frac{\gamma_2}{2}, -\frac{\gamma_2}{2}, -\frac{\gamma_2}{2}, 0, 0, 0 \quad (3.39)$$

şeklinde bir strain (zorlanma) seçip yukarıdakilere benzer işlemler yapılırsa

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \gamma_2^2} = \frac{C_{11} - C_{12}}{6} = \frac{C'}{3} \quad (3.40)$$

eşitliği elde edilir. Buradaki $C' = 1/2 (C_{11} + C_{12})$ ifadesine tetragonal kayma modülü denir.

3.10. Trigonal Shear Modülü

Sertlik ölçüsünü belirleyen en önemli parametrelerden biri olup, bir malzemenin sertliği, onun yüzeyi üzerine başka bir malzemenin girginliğine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür.

$$\varepsilon = (0, 0, 0, 2\gamma_3, 0, 0) \quad (3.41)$$

şeklinde bir strain seçilip yukarıdakilere benzer işlemler yapılırsa

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \gamma_3^2} = 4C_{44} \quad (3.42)$$

elde edilir. Buradaki $G = C_{44}$ 'e de trigonal *shear (kayma) modülü* denir. Hesaplamaları kolaylaştırmak için, hacmi koruyan (volume-conserving) bir deformasyondan elde edilen

$$\varepsilon = \left(0, 0, \frac{\gamma_3^2}{1-\gamma_3^2}, 2\gamma_3, 0, 0\right) \quad (3.43)$$

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

$$U = 2\gamma_3^2 C_{44} + \frac{\gamma_3^4}{(1-\gamma_3^2)^2} C_{11} \quad (3.44)$$

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

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \gamma_3^2} = 4C_{44} + C_{11} O(\gamma_3^2) \quad (3.45)$$

şeklindedir ve buradan da C_{44} için,

$$C_{44} = \frac{1}{4} \frac{\partial^2 U}{\partial \gamma_3^2} \Big|_{\gamma_3=0} \quad (3.46)$$

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

3.11. Grüneisen Parametresi

Grüneisen parametresi $\gamma(T)$, yoğun madde fiziğinde ve jeofizikte önemli bir niceliktir [49]. Özellikle, yüksek basınç ve sıcaklık altındaki malzemelerin termodinamik davranışlarını belirlemede önemli rol oynar. Bu parametre makroskobik olarak kristaldeki atomların titreşim frekanslarını belirlemeye, mikroskobik olarak ise izotermal Bulk modülü, ısı kapasitesi ve termal dağılım gibi termodinamik özellikleri hesaplamaya yardımcı olur [50]. Bu parametre

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (3.47)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada θ Debye sıcaklığıdır.

4. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)'nin temeli, 1927 yıllarda Thomas ve Fermi tarafından yapılan çalışmaları temel alan Hohenberg ve Kohn teoremleri ve onun devamı olan Kohn-Sham teoremlerine dayanmaktadır [51-55]. Teorem çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yük yoğunluğu olan $\rho(r)$ 'yi temel değişken kabul eder. Dış potansiyelden elektron yoğunluğunu değerlendiren bir metot tanımlanmak istendiğinde, sistemin Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Ancak çok elektronlu sistemlerin serbestlik derecesinin büyüklüğünden dolayı bu denklemin çözümü oldukça zordur. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT); herhangi bir Schrödinger denkleminin çözümü dışında, temel durum özelliklerini açıklamak için teorik bir çerçevedir. Bu kesimde yoğun madde fiziğinin en zor problemlerinden biri olan çok-cisim probleminin, DFT ile nasıl başarılı bir şekilde çözüldüğü gösterildi. Daha sonra Born-Oppenheimer yaklaşımı ile dalga fonksiyonu yaklaşımları ve yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımları açıklandı.

4.1. Çok Cisim Problemi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin esas aldığı temel teoremlerden biri de çok parçacık problemidir. Bir kristaldeki etkileşen N_i çekirdek ve N_e elektronlardan oluşan bir sistemin Hamiltoniyeni,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - k \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} k \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} k \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$$

(4.1)

şeklinde verilir. Burada M_I kütle, Z_I çekirdeklerin atom numarası, $\vec{r}_i$ ve $\vec{R}_I$ elektron ve çekirdeğin koordinatlarıdır. Elektronlar küçük harfli indislerle, çekirdekler de

büyük harfli indislerle gösterilir. Birinci ve dördüncü terimler; elektron ve çekirdeğin kinetik enerjilerini, ikinci terim; çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim etkileşimini ve beşinci terim ise çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşimini, üçüncü terim; elektronlar arasındaki Coulomb itme etkileşimini göstermektedir. Yukarıda tanımlanan sistem bir, çok cisim problemidir ve zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir:

$$H\psi = (\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \quad (4.2)$$

Burada $\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$ çok cisimli sistemin dalga fonksiyonu ve E sistemin enerjisidir. Eşitlik 4.1' in karmaşıklığından dolayı bu problemin çözümü oldukça zordur. Problemi çözebilmek için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir. Bu yaklaşımlardan bir tanesi katıhal fiziği ile atomun ve molekül fiziğinde çok kullanılan Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşım elektron ve çekirdeklerin hareketlerini ayrı ayrı incelemektedir.

4.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer tarafından önerilmiş olan bu yaklaşım, bir veya iki elektronlu sistemlerden daha karmaşık yapılara sahip olan sistemlerin Schrödinger denklemini çözmeye çalışır. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre çekirdek elektrondan çok daha ağır olduğu için çekirdeğin hareketi, elektronun hareketinden çok yavaş olur.

Başka bir ifadeyle bu yaklaşımda, N_e tane elektronun, hareket etmediği kabul edilen N_n tane çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülür. Born-Oppenheimer yaklaşımı içinde Eşitlik 4.1' de $1/M_I$ terimi çok küçük olduğundan ihmal edilir. Dördüncü terimde ihmal edilerek Born-Oppenheimer yaklaşımında dalga fonksiyonu,

$$\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = \psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\})\chi(\{\vec{R}_I\}) \quad (4.3)$$

oluşur. Burada $\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$ elektronik dalga fonksiyonu ve $\chi(\{\vec{R}_I\})$ nükleer dalga fonksiyonudur.

Born-Oppenheimer yaklaşımının bu birinci basamağı, sık sık sabitlenmiş çekirdek yaklaşımı olarak adlandırılır. $\psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\})$ parametrik bağımlılığı, çekirdeklerin tek düzen içinde sabitlenmiş ve taban durumunda olan elektronların bu durağan potansiyel içinde hareket ettiğini ifade eder.

Böylece sistemin hamiltonyeni,

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4.4)$$

şeklinde yazılır.

Bu ifade, N_e tane elektronun N_I tane çekirdeğin alanındaki hareketini tanımlar. Burada elektronik hamiltoniyeni de içine alan Schrödinger denkleminin çözümü

$$H\psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}) = E_e(\{\vec{R}_I\})\psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}) \quad (4.5)$$

şeklinde olur. Eşitlik 4.5' deki $\psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\})$ elektronik dalga fonksiyonudur. Buradan da ortalama bir elektron alanına hareket eden bir çekirdeğin hamiltoniyeni,

$$(T_n + E_e(\vec{R}))\Phi(\vec{R}) = E\Phi(\vec{R}) \quad (4.6)$$

şeklinde olan schrödinger denklemi çözülerek,

$$H_n = -\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \langle -\sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rangle + \sum_{i \neq j} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (4.7)$$

$$= -\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_e(\{\vec{R}_I\}) + \sum_{i \neq j} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (4.8)$$

$$= -\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_{top}(\vec{R}_I) \quad (4.9)$$

olarak bulunur. Toplam enerji $E_{top}(\{\vec{R}_I\})$, çekirdekler arası itmeyi de içine alan

$$E_{top}(\{\vec{R}_I\}) = E_e(\vec{R}_I) + \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (4.10)$$

şeklinde bir ifadedir. Nükleer Schrödinger denklemi,

$$H_{nuc} \chi(\{\vec{R}_I\}) = E \chi(\{\vec{R}_I\}) \quad (4.11)$$

ile gösterilir.

Bu hamiltoniye çekirdeğin titreşimsel dönme ve öteleme durumlarını açıklayan çekirdek hareketleri için kullanılır.

Bu tez çalışmasında bu durumlar ile ilgilenilmeyip sadece elektronik durumu ile ilgilenilmiştir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı halen yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen, her zaman geçerli olmayabilir. Elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığında bu yaklaşım geçersizdir.

Örneğin uyarılmış moleküllerde çekirdek o kadar hızlı hareket eder ki, elektron bu hareketi aynı anda fark edemez [56]. Eşitlik 4.6' da tanımlanan elektronik yapı çözümü için birçok farklı yaklaşım kullanılır. Örneğin kuantum kimyasında çok yaygın olarak kullanılan yaklaşımlardan bir tanesi Hartree-Fock yaklaşımıdır.

4.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları

4.3.1. Hartree yaklaşımı

Katı içindeki elektronların tamamıyla kuantum mekaniksel davranışını açıklamak için, sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplamak kural gereğidir. Prensip olarak bu, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde elde edilebilir. Fakat pratikte potansiyel, katı içindeki diğer elektronların davranışlarıyla belirlenir. Gerçekte birbirlerine yakın elektronlar, uzak olan elektronlardan daha güçlü etkileşmeler içindedir. Tüm elektronların Schrödinger denklemini çözebilmek için aynı anda 10²³ civarında diferansiyel denklemi çözmek gerekir. Günümüzde bu tür hesaplamalar bilgisayarların kapasitesinden oldukça yüksektir fakat gelecekte bu problem çözülebilir görünmektedir.

Problemi çözmek için ilk adım Hartree tarafından atılmıştır [57]. Hartree çok-cisim dalga fonksiyonlarının formu hakkında bir varsayım yaparak çok-cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir seti olarak üretmiştir. Homojen, değişmeyen bir sistem içinde, bu dalga fonksiyonları basit düzlem dalgalar olarak alınabilir. Bu varsayımın yapılmasıyla değişim (varyasyon) ilkelerini kullanmak mümkün olmaktadır. Toplam enerjiyi minimize eden parametreler aynı zamanda sistemin taban durum özelliklerini oldukça doğru bir şekilde açıklayan parametre değerlerinin bir setidir. Hartree, değişim metodunu kullanarak çok-elektronlu sistemin Hamiltonyen denklemini ifade etti [57]. N-elektronlu sistem için, N tane denklem vardır. N tekelektron dalga fonksiyonlarının her biri, çarpım şeklinde çok-elektron dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu denklemler zamandan bağımsız Schrödinger denklemine oldukça benzer. Diğer elektronların hareketi sistemin elektron dağılımının zaman ortalamasına yakından bağlıdır. Bu önemli faktör her bir elektronu tek parçacık olarak ayırmaya imkan verir. Dolayısıyla Hartree yaklaşımı, kristal içindeki elektronlar için yaklaşık olarak tek-parçacık dalga fonksiyonlarını hesaplamamıza izin verir ve böylece diğer ilgili özelliklerde hesaplanabilir. Fakat Hartree yaklaşımı; nötral homojen bir sistemde katı içindeki elektronları tutan bağlanma enerjileri olmayacağını ifade ettiğinden iyi sonuçlar vermez. Aynı

zamanda bu ifade elektronları katılardan koparmak için, onlara sonlu bir enerji verilmesi gerektiğini ispat eden deneysel bulgularla ters düşer.

Pauli dışarlama ilkesine göre, uzayın aynı noktasında aynı kuantum sayılarına sahip iki fermiyon bulunamaz. Bu ilke açıkça, aynı kuantum setlerine sahip özdeş fermiyon çiftleri arasındaki etkin itmeyi ifade eder. Matematiksel olarak Pauli dışarlama ilkesi, parçacık çiftlerinin değiş-tokuş sırasında anti simetrik olan dalga fonksiyonlarını sağlamak için kullanılır. Fermiyonların değiş-tokuş işlemi sırasında sadece işaretleri değişir. Hartree dalga fonksiyonları anti simetrikten ziyade simetrik bir özelliğe sahiptir. Yani Hartree yaklaşımı, Pauli dışarlama ilkesini ihmal eder.

Hartree yaklaşımında çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır [58,59]. Bu durumda dalga fonksiyonu,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Pi \quad (4.12)$$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (4.13)$$

şeklinde ifade edilir. Burada i . elektrona etki eden potansiyel,

$$V_i(\vec{r}_i) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (4.14)$$

eşitliği ile verilir. Potansiyel, iyon ve Hartree potansiyelinin toplamıdır. Eşitlik 4.12' den yararlanarak V_{iyon} ve $V_{Hartree}$ potansiyelleri,

$$V_{iyon}(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}-\vec{r}_{\alpha}|} \quad (4.15)$$

$$V_H(\vec{r}) = -\int d\vec{r}' \frac{r(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (4.16)$$

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

$$\rho(\vec{r}') = \sum_{i \neq j} |\psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (4.17)$$

şeklinde verilir.

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \quad (4.18)$$

şeklinde ifade edilen Hamiltonyen' in Eşitlik 4.13 ile alınan beklenen değerini (toplam enerjiyi) en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi ile verilir. Bu denklem,

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (4.19)$$

sekinde ifade edilir. Eşitlik 4.19, orbitaller için öz uyumlu çözüldüğünde Eşitlik 4.13 ile sistemin dalga fonksiyonu elde edilmiş olacaktır. Hartree yaklaşımında değiş-tokuş ve korelasyon etkileri hesaba katılmadığı için günümüzde oldukça az kullanılmaktadır.

4.3.2. Hartree-Fock yaklaşımı

Fock, elektronun Exchange (değiş-tokuş) enerjisini ve dalga fonksiyonunun anti-simetrisini (Pauli ilkesi) hesaba katarak Hartree metodunu geliştirdi. Hartree-Fock denklemleri aşağıdaki biçimdedir:

$$\hat{f} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (4.20)$$

Buradaki ε_i ' ler Hartree-Fock öz değerleridir ve aynı zamanda ε_i ' ler, Kopman teoremi olarak bilinen yaklaşımda orbital iyonizasyon enerjisinin negatifine eşittir. $\hat{f}$ operatörüne ise Fock operatörü denir. Eşitlik 4.20 yeniden düzenlenirse aşağıdaki biçimi alır.

$$\varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{e-n}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \phi_i(\vec{r}) - \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}) \quad (4.21)$$

Bu eşitlik, Hartree potansiyelini ve değiş-tokuş potansiyelini (son terim) içerir. Değiş-tokuş katkısı, deneyle olan uyumu oldukça iyileştirir ve yukarıda bahsedilen (SCF “Self Consistent Field”) ı tamamen ortadan kaldırır. Değiş-tokuş potansiyeli, bölgesel değildir ve tüm uzayda dalga fonksiyonu vasıtası ile belirlenir. Bu durum HF metoduna hesaplama zorluğu getirir.

N-elektronlu bir sistemin HF dalga fonksiyonu, bir-elektron dalga-fonksiyonlarından oluşan aşağıdaki tek bir determinanttır:

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) & \phi_1(\vec{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1, \sigma_1) & \phi_2(\vec{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \phi_2(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1, \sigma_1) & \phi_N(\vec{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (4.22)$$

Buradaki $\phi_i(\vec{r}_i, \sigma_i)$ spin-orbitalleri belirtir (uzaysal orbitallerle spin dalga fonksiyonlarının çarpımını temsil eder). σ_i ’ler spinlerdir. Tek determinant bir anti simetrik dalga fonksiyonu için en basit bir yazılış şeklindedir ve HF metodu en iyi (yani en düşük enerjiyi) üreten tek determinant dalga fonksiyonudur.

Her bir elektronun çevresinde “etkin bir” değiş-tokuş boşluğu (Exchange hole) bulunur, buralarda aynı spinli elektronlar azalmış (indirgenmiş) olasılıklara sahip olur. Aslında, bir korelasyon boşluğu bulunur, fakat HF yaklaşımında korelasyon etkileri ihmal edilir.

HF metodu, toplam enerji ve elektron yoğunluklarını oldukça doğru tahmin eder. Bununla birlikte, moleküllerin ve katıların bağlanma enerjileri gerçek değerlerinden

daima 20-40% daha düşük hesaplanır. Bunun nedeni korelasyon hatasıdır; ve bu hata, elektron çiftlerinin kırılmasını içeren bir süreç için enerji farklarını hesaplarırken tümüyle yok edilemez. HF öz değerleri, deneysel iyonizasyon potansiyelleri ve atom ve iyonların elektron afiniteleri için makul sonuçlar verir; fakat katılardaki yasak band aralıkları ve uyarma spektrumlarını modellemekte pek başarılı değildir. HF yaklaşımında, korelasyondan kaynaklanan Van der Waals kuvvetlerini ihmal edilir. HF metodunda başarısız olan elektron korelasyonları metaller için çok önemli olur. Tanım olarak, HF enerjisi ile tam rölativistik-olmayan enerji arasındaki farka korelasyon enerjisi denir. Korelasyon etkisini dahil etmenin bir çok yolu vardır.

Pertürbasyon teorisi ve konfigürasyon etkileşmesi metotları oldukça popüler yöntemlerdir; fakat katılara uygulanışı oldukça sorunludur.

4.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları

4.4.1. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) metotlarının, hesaplamalara dayalı teorik katıhal fiziği ve malzeme biliminde çok yaygın, güncel, oldukça deneylerle uyumlu sonuçlar veren yöntemleri olduğu bilinmektedir. Bunun nedeni, metotların tamamen ilk-prensipilere (First-principles) dayalı (yani input olarak sadece atom numarası ve kristal yapı girilmektedir) ve tamamen kuantum mekaniksel yöntemler kullanmasıdır denebilir. Bu bölümde verilen özet bilgi, R. Martin'in kitap, konferans ve seminerlerinden derlenmiştir [60,61]. Buna göre:

Çekirdek ve sistemdeki tüm diğer elektronlarla etkileşim halinde olan bireysel elektronların etkileşmelerini ele alarak başlayan Hartree-Fock teorisine, yoğunluk fonksiyoneli teorisinde bütün elektron sistemi göz önüne alınır. Sistemde N tane elektron varsa, elektron sisteminin dalga fonksiyonu $3N$ tane değişkenin fonksiyonudur. DFT' de, bir 'dışsal' (external) $V_{\text{dış}}(r)$ potansiyeli içerisinde etkileşen elektron sisteminin elektronik yapısı, elektronik yük yoğunluğu $\rho(r)$ 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-doğru (exact) sonuçlar verdiği halde, değişen elektron yoğunluğuna sahip olan sistemlerde daha az doğru sonuçlar vermektedir.

DFT’ de su hususlar özellikle söylenmeye değer:

- Orijinal DFT, bir taban durum (temel seviye/ground state) teorisidir.
- DFT, genelleştirilerek uyarılmış durumlara ve zamana-bağılı potansiyellere de uygulanabilmektedir.
- DFT, açık-kabuklu sistemlere (spin-polarize DFT) ve manyetik karakterli katılara da uygulanabilmektedir.
- Hybrid DFT / Hartree-Fock metotları bulunmaktadır.
- DFT, lokalize 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 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) karakterde ise, o zaman LDA yaklaşımı çok daha uygun olmaktadır. Bu durumda da, moleküler orbitaller gibi böyle kısa-erisimli 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.

4.4.2. Hohenberg-Kohn teoremleri

İlk olarak, bir fonksiyon ile fonksiyonel kavramları arasında ki fark çok iyi bilinmelidir. Fonksiyon, değişken sayıları girdi olarak kabul edip bunlardan bir çıktı sayısı oluşmasını sağlayan kurallardır. Fonksiyonel ise, bir fonksiyonu, reel veya karmaşık sayılara dönüştürebilen bağıntılardır ve genellikle köşeli parantezlerle yazılır. Şöyle ki;

$$F(f) = \int g(f(r))dr \quad (4.23)$$

fonksiyoneline, $g(x)$ fonksiyon olarak çok iyi tanımlanmıştır. Bir fonksiyoneli tanımlamak için en basit örnek,

$$F[f(r)] = \int_a^b f^2(r) dr \quad (4.24)$$

ile ifade edilen bir $f^2(r)$ fonksiyonuna ait eğrinin altında kalan alan olabilir. Bu fonksiyonelin diferansiyeli,

$$\delta F = \int \frac{\partial F[f]}{\partial f(x)} \delta f(x) dx \quad (4.25)$$

eşitliği ile ifade edilir ve df 'ye lineer olarak bağlı olan $F[f+df] - F[f]$ farkının bir parçasıdır. Buradaki $\frac{\delta F[f]}{\delta f(x)}$ terimi, x değişken olmak üzere F 'nin, f 'ye göre fonksiyonel türevidir. Bir fonksiyonelin türevi pratik olarak

$$\frac{\partial F[f]}{\partial f(x)} = \int \frac{\delta g(f(x'))}{\delta f} \delta(x - x') dx' \quad (4.26)$$

eşitliği ile verilen formülle hesaplanır.

Örneğin, eğer $T[f] = \int f^n(x') dx'$ ise, bu durumda

$$\frac{\delta T[f]}{\delta f(x)} = n f^{n-1}(x) \quad (4.27)$$

olur. Bir diğer örnek,

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 \quad (4.28)$$

ise,

$$\frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} = \int \frac{\rho(r_1)}{|r_1-r_2|} dr_1 \quad (4.29)$$

olabilir [60].

Prensip olarak bir dış potansiyel, Schrödinger denklemini çözerek sistemin tüm özelliklerini belirler. Bu kuantum mekaniksel sistemlere uygulanan normal yaklaşımdır. İlk Hohenberg-Kohn teoremi [55], potansiyel yerine yoğunluğu kullanarak sistemi tek başına karakterize edecek temel fonksiyon olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bu teoremle DFT oluşturulmaya başlanmıştır. Hohenberg-Kohn iki tane teorem ileri sürmüşlerdir. Bunları izah etmeden önce bahsedilen kuantum mekaniksel sistemi hatırlamada yarar vardır. Sistemin Hamiltonyen' i

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) + \sum_{i=1}^N V_{du}(r_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.30)$$

eşitliği ile verilir. Burada ikinci terimdeki

$$V_{du}(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (4.31)$$

ifadesi i. elektrona etkiyen dış potansiyeldir. Potansiyel, çekirdeğin Z_{α} yükünden kaynaklanır. Taban durum enerjisi ve dalga fonksiyonu,

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (4.32)$$

ile verilen enerji fonksiyoneli $E(\psi)$ minimize ederek hesaplanır.

N tane elektrona sahip bir sistemdeki dış potansiyel $V_{dış}(r)$, Hamiltonyeni tamamen sabit hale getirir; bu sayede N ve $V_{dış}(r)$, taban-durumların bütün özelliklerini belirleyebilmektedir. $\rho(r)$ ve N arasındaki ilişki

$$N = \int \rho(r) dr \quad (4.33)$$

olarak verilen normalizasyon şartı ile ifade edilir. Birinci Hohenberg-Kohn teoremi, bu normalizasyon şartı yerine N ve dış potansiyel $V_{dış}(r)$ yerine de elektron yoğunluğu $\rho(r)$ ' yi temel değişken olarak alır ve bu teorem:

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

ifadesi ile tanımlanır. Bu sabit, sonuçta aynı öz fonksiyonları verdiğinden ve elde edilen bütün enerji öz değerleri sadece bir sabit kadar değişmiş olduğundan hiç bir şeyi değiştirmemektedir. Bu teorem başka bir değişle;

"Kararlı bir kuantum mekanik sisteminin taban-durum yoğunluğundan, sistemin bütün gözlenebilir parametreleri hesaplanabilir; dolayısıyla bütün gözlenebilirler, taban-durumu yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılabilir."

olarak ifade edilebilir. Bundan dolayı; $\rho(r)$, N ve $V_{dış}(r)$ belirlenebilir. O halde taban durumun kinetik enerjisi $T[\rho(r)]$, potansiyel enerjisi $V[\rho(r)] = U_{ee}[\rho(r)] + V_{du}[\rho(r)]$ 'dır. Burada U_{ee} elektron-elektron etkileşmesini temsil eder. Buradan toplam enerji $E[\rho(r)]$;

$$E[\rho(r)] = V_{du}[\rho] + T[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (4.34)$$

eşitliği ile belirlenebilir. Toplam enerjiyi kısaca ifade edebilmek için fonksiyoneller gruplandırılıp

$$E[\rho(r)] = V_{du}[\rho] + F_{HK}[\rho] = \int \rho(r)V_{du}(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (4.35)$$

şeklinde yazılabilir. Hohenberg-Kohn fonksiyoneli F_{HK} tüm elektronik yapı problemleri için aynı fonksiyoneldir ve sadece yoğunluk üzerine etkimektedir. Eşitlik 4.33' da ki elektronların sayısı, yoğunluğun kendisinden pratik olarak belirlenebilir. İkinci Hohenberg-Kohn teoremi,

" $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ ve $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$ olmak üzere bir $\rho(r)$ deneme yoğunluğu için; $E_0 \leq E[\tilde{\rho}]$ dir."

ile ifade edilir ve enerjinin varyasyonel prensibini verir. Burada $E[\tilde{\rho}]$, enerji fonksiyoneliidir. Yani, eğer bir yoğunluk ifadesi, elektron sayısını (N) doğru olarak temsil edebiliyorsa, bu yoğunluktan elde edilen toplam enerji, taban-durumun gerçek enerjisinden daha az olamaması gerekir ve taban duruma ait yoğunluk prensip olarak sadece yoğunluk içeren varyasyonel metot kullanılarak elde edilebilir. Buradan yola çıkılarak taban durumun enerjisi önceki nicelikler cinsinden

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \int \tilde{\rho}(r) V_{du}(r) dr + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0 \quad (4.36)$$

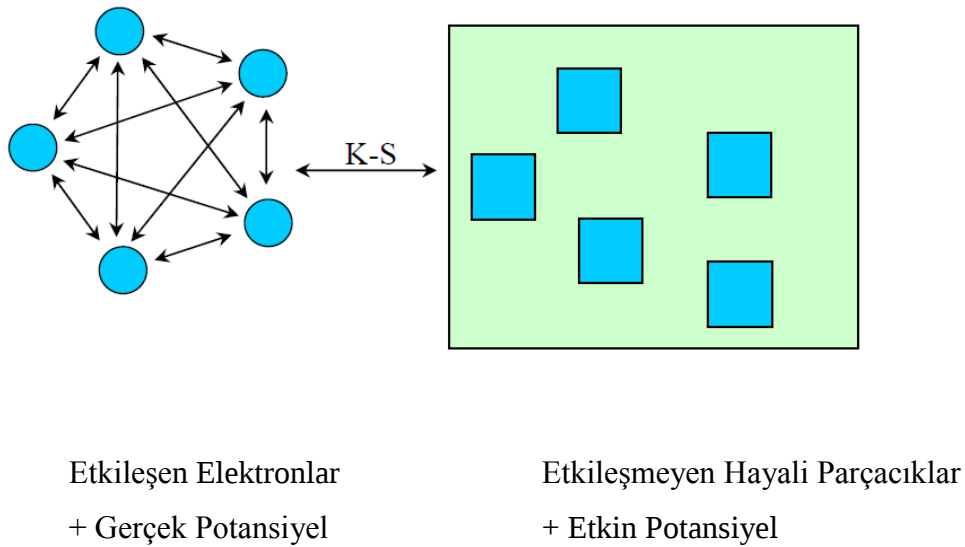
ile verilir.

4.4.3. Kohn-Sham eşitlikleri

Hartree-Fock ile Born-Oppenheimer yaklaşımlarında ortak nokta olan değişim yaklaşımı ilkesi, 1964 yılında Hohenberg ve Kohn [54] tarafından, yine değişim yaklaşımı içinde temel bir değişken alınarak ve değişken olarak da elektron yoğunluğu kullanılarak çok elektron dalga fonksiyonu problemi çözülmeye çalışılmıştır. Bunun anlamı; sistemin temel durumu, toplam enerjiyi minimize eden elektron yoğunluk dağılımıyla tanımlanabilmesiydi. Ayrıca onlar, sistemin tüm diğer temel durum özelliklerini (örgü sabiti, kohesiv enerji v.b) temel durum elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gösterdiler. Böylece temel durum elektron yoğunluğu bilinirse, diğer tüm temel özellikleri hesaplamak mümkün olacaktır.

1965 yılında, Kohn ve Sham [55] değişimsel yaklaşıma basit bir form vererek Hamiltonyen denklemini yeniden yazdılar. Kohn-Sham denklemi denilen bu denklem zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin benzer bir formudur. Buradaki fark elektronların potansiyelinin, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmesidir.

Elektron-iyon etkileşmesinden gelen katkı eklenir ve elektron-elektron etkileşme potansiyeli başlıca 2 parçaya ayrılır. Hartree potansiyeli ve değiş-tokuş bağlanma korelasyon potansiyelidir. Burada değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin formu genellikle bilinmez. Yıllardır yoğunluk fonksiyonel teorisi katının bulk formunda ve yüzey-ara yüzey formunda temel durum özelliklerini ortaya çıkarmak için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak değişimsel yaklaşım, sistemin uyarılmış durumlarını açıklamada başarılı değildir. Elektronların etkileştiği bir sistemde çok-cisimli dalga fonksiyonunun hesaplanması elektronların sayılarının az olmasıyla tanımlanabilir [62]. Çok-cisim dalga fonksiyonlarını hesaplamak oldukça zordur. Ancak bu zorluğu aşmanın bir yolu, tanımlanan nicelikleri elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazmaktır. YFT içinde genellikle Kohn-Sham [55] denklemleri kullanılır. Bu denklemler etkin bir potansiyel içinde hareket eden bağımsız parçacıkları açıklar. Bu şekilde YFT, Kohn-Sham elektronları denilen, etkileşmeyen hayali bir sistem üzerinde etkileşen gerçek bir sistemin açıklanmasını sağlayan Kohn-Sham denklemlerini hesaba katar. Elektron-elektron etkileşmesi (Coulomb potansiyeli) bilinmesi nedeniyle çok elektronlu kuantum mekaniksel sistemin Hamiltonyen operatörü, elektronların hareketiyle tanımlanan $v_{ext}(r)$ dış potansiyeliyle açıklanır. Bu durum Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin ana düşüncesinin Kohn-Sham denklemleri ile açıklanması

Kohn-Sham denklemleriyle; çok parçacık problemini ortaya koymak için benzer taban durum yoğunlukları ile etkileşmesiz bir sistem yaklaşımı ile hareket etmiştir. Bu şekilde, Schrödinger denkleminden Kohn-Sham denklemi diye bilinen tek parçacık denklemi elde edilebilir. Yoğunluk fonksiyonel teorisini kuran Hohenberg ve Kohn teoremi [56], temel durum elektron yoğunluğu $n(r)$ ve $v_{ext}(r)$ arasındaki ilişkiyi açıklar.

Born-Oppenheimer yaklaşımında [62], bir dış potansiyelde etkileşen elektronlar sisteminin temel durum özellikleri Schrödinger denklemiyle aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\psi \quad (4.37)$$

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi = E\psi \quad (4.38)$$

Eşitlikte yer alan $\vec{r}_i$ terimi parçacıkların koordinatlarını ve spinlerini belirtir. Temel durumda sistemin herhangi bir fiziksel özelliği, elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak;

$$E[n] = \min(F[n] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}) \quad (4.39)$$

haline gelir. Burada, $\int n(\vec{r})d\vec{r} = N$ toplam elektron sayısını ifade eder ve sabittir. $F[n]$, $V_{ext}(\vec{r})$ potansiyelinden bağımsız genel bir fonksiyondur. $n(\vec{r})$ yoğunluklu, etkileşmeyen elektron sisteminin kinetik enerjisi olarak tanımlanan $T_0[n]$ terimi cinsinden, $F[n]$ ifade edilecek olursa;

$$F[n] = T_0[n] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] \quad (4.40)$$

yazılır. Burada $E_{xc}[n]$ değiş-tokuş bağlanma enerjisidir. Tek parçacık öz uyum denkleminin bir seti, $E[n]$ toplam temel durum enerjisinin değişikliğinden elde edilebilir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{SCF}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (4.41)$$

Burada, V_{SCF} , öz-uyum (SCF) yoğunluk fonksiyonel potansiyelidir. İyonların dış potansiyel içinde hareket eden elektronların bir sistemi için;

$$V_{SCF}(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}(\vec{r}) \quad (4.42)$$

şeklinde verilir. Eşitlikteki $n(\vec{r})$ ve $v_{XC}(\vec{r})$ ' nin açık ifadeleri,

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad v_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}(n)}{\delta n(\vec{r})} \quad (4.43)$$

şeklindedir. Eşitlik 4.40, Eşitlik 4.41 ve Eşitlik 4.42 Kohn-Sham öz-uyum denklemleri olarak bilinir.

K-S denklemleri etkileşmeyen parçacıkların sistemini tanımlar. Bu yapı K-S denklemlerinin kolay çözülmesini sağlar. Ancak K-S elektronlarının etkin bir potansiyelde hareket etmeleri nedeniyle, çok-cisim korelasyon etkileri K-S denkleminde tanımlanır. Dolayısıyla K-S denklemleri, çok-elektron sistemlerinin özelliklerini tam olarak açıklar.

4.4.4. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Katılar genellikle homojen elektron gazının sınırında kapalı olarak düşünülebilir. Bu sınır içerisinde, değiş-tokuş ve korelasyonun etkilerinin yerel bir karakterde olduğu bilinir. Bir homojen elektron gazı içinde olduğu gibi her bir noktada aynı olarak kabul edilen değiş-tokuş korelasyon enerjisi için tüm uzay üzerinden basit bir integralle ifade edilen Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) elde edilebilir.

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}(n(\vec{r})) \quad (4.44)$$

$$= \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) [\epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) + \epsilon_c^{hom}(n(\vec{r}))] \quad (4.45)$$

Burada $\epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))$ iki kısma ayrılmıştır. Değiş-tokuş kısmı tam olarak Thomas-Fermi-Dirac tarafından bu fonksiyonel;

$$\epsilon_c^{hom} n(\vec{r}) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\vec{r})^{1/3} \quad (4.46)$$

şeklinde verilmiştir [64].

$\epsilon_c^{hom}(n(\vec{r}))$ korelasyon kısmı için ise tam değerler mevcuttur ve Quantum Monte Carlo (QMC) hesaplamalarında Ceperly ve Alder tarafından verilmiştir [65,66].

Fonksiyonel $E_{xc}[n]$ evrensel olduğundan, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA), homojen gaz ile tam olarak aynıdır. İhtiyaç duyulan bilgi, sadece yoğunluğun bir fonksiyonu gibi homojen gazın değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Hesaplamalar içinde başka yaklaşımlar olmaması nedeniyle, LDA hesaplarının sonuçları kendi kendine yerel yaklaşımın testleri gibi düşünülebilir. Yani yerel yaklaşım, cevapların deneyle ne şekilde uyum içinde olduğuna bağlı olarak çalışır veya çalışmaz. Yerel yaklaşım için temel mantık, katılar içindeki yoğunluğun yavaş değişmesi, değiş-tokuş ve korelasyon etkileri aralığının da kısa olmasıdır. Yine de bu tam olarak teyit edilmez, bazı küçük parametreler içinde uygun değişiklikler yapılarak asıl uygulamalarla test edilmek zorundadır. Homojen bir gaza yakın katılar için en iyisi olacağı ve yoğunluğun, atomların dışında sürekli olarak sıfıra gitmesinin gerektiği gibi çok homojen olmayan durumlarda da en kötüsü olacağı umulur. En aşık ar hatalar arasında sahte öz etkileşim terimi vardır. Hartree-Fock yaklaşımında Hartree etkileşimindeki fiziksel olmayan öz terim, yerel olmayan değiş-tokuş etkileşimi tarafından tam olarak çıkarılır. Bununla beraber, yerel yaklaşımda eleme sadece yaklaşıktır ve homojen gaz içinde ihmal edilebilir olan sahte öz-etkileşim terimleri kalır. Yine de Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA), çok homojen olmayan durumlarda bile kayda değer bir şekilde iyi çalışır. Başarısının sebeplerinden biri, değişin doğru

hamiltonyen olmasa bile bazı hamiltonyen için doğru deşik olmasından dolayı tüm toplama kurallarına uymasidir [67].

4.4.5. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları (GGA)

Genelleştirmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)'nın geliştirilmesi Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)'nın başarısı ile olmuştur. GGA, elektron yoğunluğu eğrisi üzerinde değış-tokuş korelasyonun bağıllılığını ifade eder. Yani; elektron yoğunluğunun yerel değıerleri üzerindeki değış-tokuş korelasyon enerjisini ihmal etmek için tanımlamaların sınırlandırılmasına GGA denir.

Bu işlemler pek çok araştırmacı tarafından kurallar geliştirmiştir. Bunlar arasında Becke [68], Perdew [56] (BP), Lee-Yang-Parr [69], Perdew ve Wang [70], Perdew ve Vasko [71], Zhang ve Yang [72] ve Perdew-Burke ve Ernzerhof [73] (PBE) örnek olarak verilebilir. Perdew ve arkadaşları tarafından [56, 70, 71, 73, 74], katıhal uygulamaları için, kullanılması önerilen yaklaşım LDA'nın eksikliklerini başarılı biçimde gidermiştir. GGA büyük örgü sabitleri ve düşük bağlanma enerjileri için kullanılmıştır.

LDA'nın eğimi alınarak, yoğunluğun değışim hızı bulunabilir. Yeni bir fonksiyonel yazılır ve bu fonksiyonel yerel yoğunluğun bu yaklaşımda üzerine, yoğunluğun gradyanti $|\nabla\rho(\vec{r})|$ eklenerek belirlenir. GGA'ın genel formu,

$$E_{xc}^{GEY}[\rho] = \int F_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla_n(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (4.47)$$

şeklinde olur. GGA da değış-tokuş korelasyon enerjisi bir F_{xc} faktörü LDA üzerine eklenerek,

$$E_{xc}^{GEY}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{hom} F_{xc}(r_s, r) d\vec{r} \quad (4.48)$$

olarak genişletilir.

Moleküller içerisinde yoğunluk oldukça yavaş olarak değişmediğinden LDA fonksiyonlarının ötesinde bir yaklaşım fonksiyonu ihtiyacı doğmuştur. Çünkü LDA’ da şart; elektron yoğunluğunun yavaş değişmesidir.

GGA; genellikle moleküller içindeki homojen olmayan yoğunluk dağılımları için, diğer yaklaşımlardan daha doğru sonuçlar verir. Bu sistemlerin örgü sabitleri ve temel durum özellikleri doğru bir şekilde bulunabilir. Ayrıca her değiş-tokuş fonksiyonu herhangi bir korelasyon fonksiyonuyla birleştirilebilir.

4.4.6. LDA ve GGA yaklaşımlarının sınırları

DFT, elektronik yapı hesaplamaları için olgun bir teori haline gelmiştir. DFT’ nin başarısı, değiş-tokuş korelasyon enerjisinin doğruluk derecesine bağlıdır. Daha doğru yaklaştırma elde etme çalışmaları aralıksız sürmektedir. Katıhal fiziği açısından DFT, “ilk-prensipier/first-principles” den yola çıkarak malzeme özelliklerini hesaplamak için seçilen bir yöntemdir. Geleneksel statik DFT hesaplamaları, örgü parametreleri gibi yapısal taban-durumu özellikleri üzerine yoğunlaşmışken, zamana bağlı yoğunluk-fonksiyoneli teorisi (TDDFT), soğurma spektrumları gibi uyarılmış durum özelliklerini de hesaplama olanağı verir. Şimdilerde DFT, gelişmiş bilgisayarlar sayesinde binlerce atomlu biyolojik sistemlere de başarı ile uygulanabilmektedir.

Günümüzde, ab-initio hesaplamalarda LDA yaygın olarak kullanılır. Çünkü taban durum özelliklerini deneysel değerlere çok yakın bir şekilde hesaplayabilmesidir. Yapılan hesaplamalarda bağ enerji değerleri deneysel değerlerden büyük; örgü sabiti değerleri ise deneysel değerlerden küçük sonuçlar vermektedir. LDA, yüzey, ara yüzey ve dinamik hesaplamaların fonon dispersiyon bağıntılarını belirlemede doğru sonuçlar vermektedir [75, 76]. Buna ilaveten dielektrik sabitleri ve dolayısıyla optik özelliklerin hesabında, ayrıca zayıf bağlarda ve bilhassa Hidrojen bağlarında [77] oldukça iyi sonuçlar vermektedir. Bant aralığı hesaplamalarında, yarı iletkenler için hem LDA, hem de GGA deneysel değerlerden düşük sonuçlar vermesine rağmen, bir kısım basit metaller için deneyselle yakın sonuçlar verir. İddialara göre bu durum

DFT yaklaşımından kaynaklanır ve DFT' nin tam çözümünün yapılabilmemesi hala tartışılmaktadır. Şayet tam çözüm yapılabilirse bant aralığı hesabında olduğu gibi LDA ve GGA' nın eksik kaldığı durumlarda daha iyi sonuçlar vermesi beklenir. Fakat günümüzde bant aralığı hesaplamalarında iyi sonuçlar veren tam değişim ve zamana bağlı DFT (ZB-DFT) ve Green Fonksiyonu (GW) gibi metotlar kullanılabilmektedir. Bahsi geçen metotlarla yapılan hesaplar üstün özellikli ve yüksek maliyetli bilgisayarlarla mümkün olabilir. GGA ile moleküllerin bağ uzunluklarının hesabı deneysel sonuçlardan büyük, hacim modülünün hesabı ise küçük sonuçlar verir. Reaksiyon bariyerleri hesaplarında GGA' da daha iyi sonuç verir [78]. Ayrıca GGA yüzey enerji hesaplamalarında LDA' dan daha düşük değerler verir. Tahminen bu durum GGA' nın zayıf bağlar öngörmesinden kaynaklanabilir.

4.5. Pseudopotansiyel Metot

Pseudopotansiyel kavramı düzlem-dalga toplam enerji metotları için oldukça önemlidir. Bir katı değerlik elektronları ve iyon korlarının bir birleşimi olarak ele alınır. İyon korları, çekirdekleri ve sıkı bağlı kor elektronlarını içerirler. Değerlik elektronu dalga fonksiyonlar, kor-elektronu dalga fonksiyonlarına ortonormaldirler (normu $N=1$ dir). Tam-elektron DFT metotları kor ve değerlik elektronlarını aynı temel üzerinde incelerler. Pseudopotansiyel yaklaşımında, iyon korlarının donmuş (hareketsiz) olduğu göz önüne alınır. Bu durum, katıların veya moleküllerin özelliklerinin, “iyon korları kimyasal bağlanma içermezler ve yapısal değişimlerin bir sonucu olarak değişmezler” yaklaşımıyla hesaplandığını ifade eder.

Değerlik elektronlarının tam-elektron dalga fonksiyonları ortogonalite şartını sağlamak için kor bölgesinde hızlı titreşimler sergiler. Baz setinin boyutu sınırlı olduğundan, düzlem-dalgaları kullanarak bu tür fonksiyonları temsil etmek pratik bir yöntem değildir. Pseudopotansiyel yaklaşımı kor elektronlarını ve kuvvetli Coulomb etkileşmesini daha zayıf bir pseudopotansiyel ile değiştirir. Bu potansiyel az sayıda Fourier bileşeniyle temsil edilebilir. Pseudo dalga fonksiyonları prensipte kor bölgesi içinde bir moda sahip olmamalıdır ve bu nedenle küçük bir baz seti gerektirirler.

İyi bilindiği gibi, düzlem-dalga teknolojisinin gücü ve pseudopotansiyel kavramının birleşmesi kimyasal bağlanmanın tanımı için mükemmel derecede yararlıdır [58]. Aşağıda Pseudopotansiyel metodunun kısa teorik özeti verilmiştir.

Öncelikle ψ dalga fonksiyonunu, değerlik elektronlarından gelen etkisi az olan bir ϕ fonksiyonu ile iyon korlarından kaynaklanan ϕ_c fonksiyonlarının toplamı şeklinde yazmak gerekir. Bunun için Schrödinger denklemi

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (4.49)$$

şeklinde ifade edilir [79,80]. Burada ikinci terimde ki b_c katsayısı normalizasyon sabitidir ve

$$\langle \psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (4.50)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Bu ψ ile ϕ_c ' nin ortogonal olmalarını sağlayan normalizasyon sabitidir. Buradan Eşitlik 4.49 ve Eşitlik 4.50'den yararlanarak Schrödinger denklemi

$$H\phi + \sum_c (\varepsilon - E_c) \langle \phi_c | \phi \rangle \phi_c = \varepsilon \phi \quad (4.51)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Burada ki E_c ifadesi, sistemin kor bölgesindeki öz değerlerden biridir. Eşitlik 4.51' den faydalanarak

$$(H + V_R) \phi = \varepsilon \phi \quad (4.52)$$

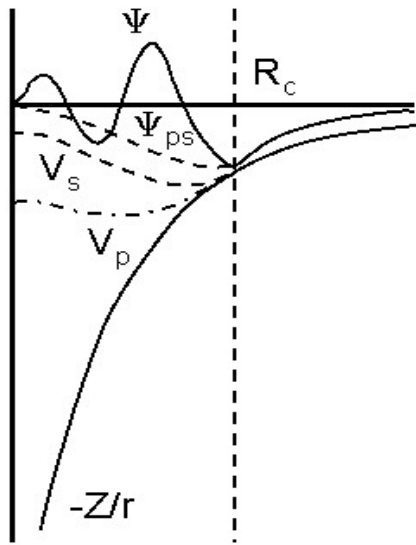
$$(T + V_{ps}) \phi = \varepsilon \phi \quad (4.53)$$

eşitlikleri yazılabilir. Eşitlik 4.52' de ki V_R , itici bir potansiyel operatörü olarak tanımlanır. Bu operatörü Phillips ve Kleinman [59]

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (4.54)$$

olarak tanımlamışlardır. Eşitlik 4.53’ de yer alan V_{ps} , itici bir potansiyel olan V_R ile etkin bir potansiyel olan V_A ’nın kendi aralarında oluşan etkileşmeden meydana gelen zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu şekilde tanımlanan V_{ps} potansiyeline pseudo potansiyel ve ϕ ’ye ise pseudo dalga fonksiyonu denir.

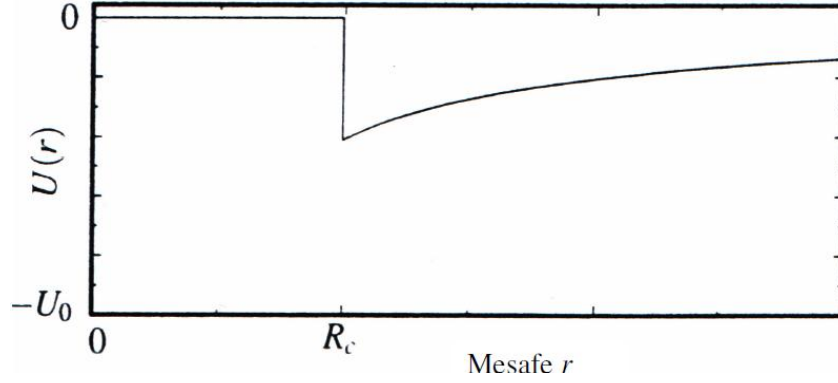
Pseudopotansiyel V_{ps} kısa menzilli bir potansiyeldir. Ayrıca çabuk yakınsadığı için dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir. Bu durum Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Şekil 4.2’deki R_c , kor bölgesinin yarıçapıdır.



Şekil 4.2. Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu

4.5.1. Pseudopotansiyellerin oluşturulması

Ampirik ve First-principles Pseudopotansiyeller: Pseudopotansiyellerin geliştirilmesi, başlangıçta önerilenlerin dışı ve ötesinde iki ana çizgide ilerlemektedir. Bir yandan zahiri (görünen) “zayıf potansiyellerin varlığı” ilke olarak kabul görmekte ve bazı deneylerle de desteklenmektedir. Zayıf potansiyelle verilebilecek bir örnek, aşağıdaki Şekil 4.1’de gösterilen “empty-core (bos-kor)” potansiyelidir [81]. Bu potansiyel üç parametrelidir. Parametreleri U_0 , R_c ve d ’dir; bunlar, deneysel değerlere fit edilerek bulunurlar. Bu tür potansiyeller, bazı basit metallerin (alkali metaller, alüminyum vs.) özelliklerini deneylerle uyumlu verebilmektedir.



Sekil 4.3. Ascroft'un empty-core potansiyeli R_c kritik yarıçapına kadar sıfır, bunun ötesinde perdelenmiş Coulomb potansiyeline $(-U_0 \exp [-r/d] / r)$ eşit olur.

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

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

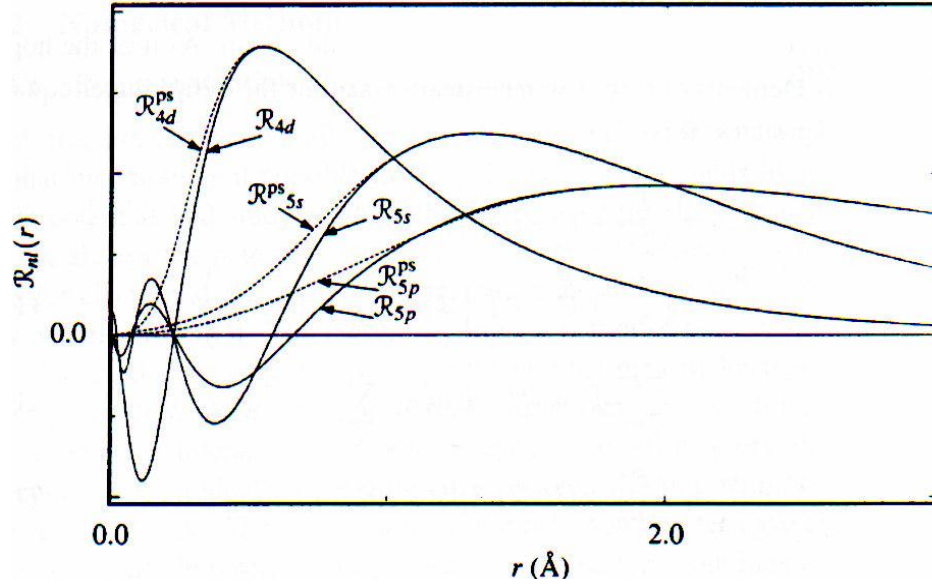
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_l(\vec{r}) + \left[U(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - e^2 \left(\frac{3}{\pi} n(\vec{r}) \right)^{1/3} \right] \psi_l(\vec{r}) = \varepsilon_l(\vec{r}) \quad (4.55)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{nl} + \left[\int \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \frac{e^2 Z}{r} + \frac{\delta \varepsilon_{xc}}{\delta n} - \varepsilon_{nl} \right] R_{nl}(r) = 0 \quad (4.56)$$

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

2. Kısmen dolu olan bütün en dış s, p, d ve f seviyeleri ele alınır. Bunlar, molekül ve katılardaki atomlar arasındaki bağlanmalara katkıda bulunan seviyelerdir. Gerçek ve pseudo dalga fonksiyonlarının biçimi gümüş için Şekil 4.4’ de gösterilmiştir. Şekildeki özellikleri gösteren herhangi bir fonksiyon, gümüşünki gibi uygun bir pseudo dalga fonksiyonu üretebilir.



Şekil 4.4. Gümüşün 5s, 5p ve 5d seviyelerine ait “gerçek” ve pseudo dalga fonksiyonları. Taban-durumunda gümüşün 5p seviyesi tam olarak dolu değildir, fakat yine de pseudopotansiyele dahil edilebilir.

3. Son olarak orijinal Coulomb potansiyeli ($\hat{U}$) pseudopotansiyele ($\hat{U}^{ps}$) değiştirilip Kohn-Sham denklemleri R^{ps} bulunacak şekilde (R değil) çözülür. Bu da doğrudan Eşitlik 4.56’ dan elde edilir. Buna göre, radyal dalga fonksiyonlarına ait denklem aşağıdaki gibi olur:

$$U_l^{ps}(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{rR_{nl}^{ps}} \frac{\partial^2 rR_{nl}^{ps}}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - \left[\int \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta \varepsilon_{XC}}{\delta n^{ps}} - \varepsilon_{nl} \right] \quad (4.57)$$

Başka bir deyişle, çözüm olarak istenen R_{nl} , zorlayarak da olsa $U_l^{ps}(r)$ ' den elde edilebilir. Gümüş için bu yolla oluşturulan potansiyeller şekil 4.5' de gösterilmiştir. Her bir açısal momentum seviyesi için farklı pseudopotansiyeller var olabileceğinden, pseudopotansiyel, keyfi bir $\psi(r)$ fonksiyonuna uygulanarak, ψ , açısal momentumunun aşağıdaki gibi iki bileşenine ayrılabilir:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \psi_{lm}, \quad \psi_{lm}(r) = \int d\theta d\phi Y_{lm}^*(\theta, \phi) \psi(\vec{r}) \quad (4.58)$$

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

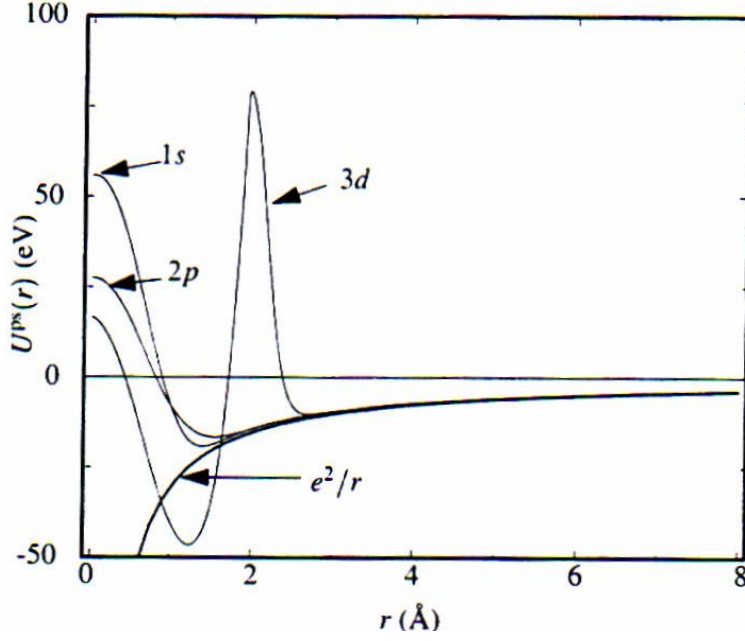
Pseudopotansiyelin biçimi daha iyileştirmek üzere analitik sonuçlar da kullanılabilir. Hartree-Fock yaklaşımı, çok-elektronlu perdeleme olayını hesaba katmaz, dolayısı ile Fermi yüzeyi civarındaki elektronlar için doğru sonuçlar üretmez. Her bir çekirdeği çevreleyen elektronlar, Coulomb potansiyelini perdelemelidir, fakat Hartree-Fock ve ondan türeyen yaklaşımlar bu olayı tam doğru olarak vermezler. Perdelenmemiş Coulomb potansiyeli (Ze^2/r)' nin Fourier dönüşümü $4\pi Ze^2/q^2$ 'dir ve perdelemenin ana etkisi $q=0$ ' daki singüleriteyi yok ederek aşağıdaki pseudopotansiyeli oluşturmaktır:

$$U^{ps} = \frac{4\pi Ze^2}{q^2 + \kappa^2} \quad (4.59)$$

Buradaki κ perdeleme mesafesidir. Bir elektron bulutu yalın bir çekirdeği sardığında pseudopotansiyel için aşağıdaki eşitlik türetilmektedir:

$$\frac{1}{\Omega} U^{ps}(q = 0) = -\frac{2}{3} \epsilon_F \quad (4.60)$$

Bu eşitlik, pseudopotansiyeller üzerinde bir tahdit (sınırlama) olarak kullanılabilir.



Şekil 4.5. Gümüşün 5s, 5p ve 4d seviyelerinin pseudopotansiyelleri.

4.6. VASP (Viyana ab-initio simülasyon paketi)

G. Kresse, J. Furthmüller ve J. Hafner tarafından geliştirilen Viyana ab-initio simülasyon paketi yoğunluk fonksiyon teorisi çerçevesinde pseudopotansiyeller ve düzlem dalga baz setleri kullanılarak hesaplama yapan bir programdır. Bu program kullanılarak pek çok farklı alanda,

- yapı ve faz durumu
- mekanik ve dinamik özellikleri hesaplamada
- sıvılarda
- yarı kristallerde ve camlarda
- manyetizma ve manyetik nano yapılarda
- yarı iletkenler ve yalıtkanlarda
- yüzey fiziğinde
- ince filmlerde
- kimyasal reaksiyon
- kataliz

hesaplama yapılabilir. VASP programı Kohn Sham denklemlerini çözer. Kohn Sham denklemleri, sınırlı bir düzlem dalga baz setiyle genelleştirilir. Düzlem dalga baz setleri oluşturmada önemli bir nokta, bir düzlem dalga genişletmesinin makul bir yakınsaklığı ancak ve ancak valans yörüngelerinin düğümsel karakteri bertaraf edildiğinde örneğin, iyon-elektron etkileşimi bir çeşit pseudopotansiyelle tanımlandığı takdirde sağlanabildiğidir. Bu da pseudopotansiyellerin doğruluğu ve aktarılabiliirliği sorusunu getirir ve buradaki ihtiyaç valans kor değiş tokuş bağıntı etkileşimlerini doğrulsallaştırır.

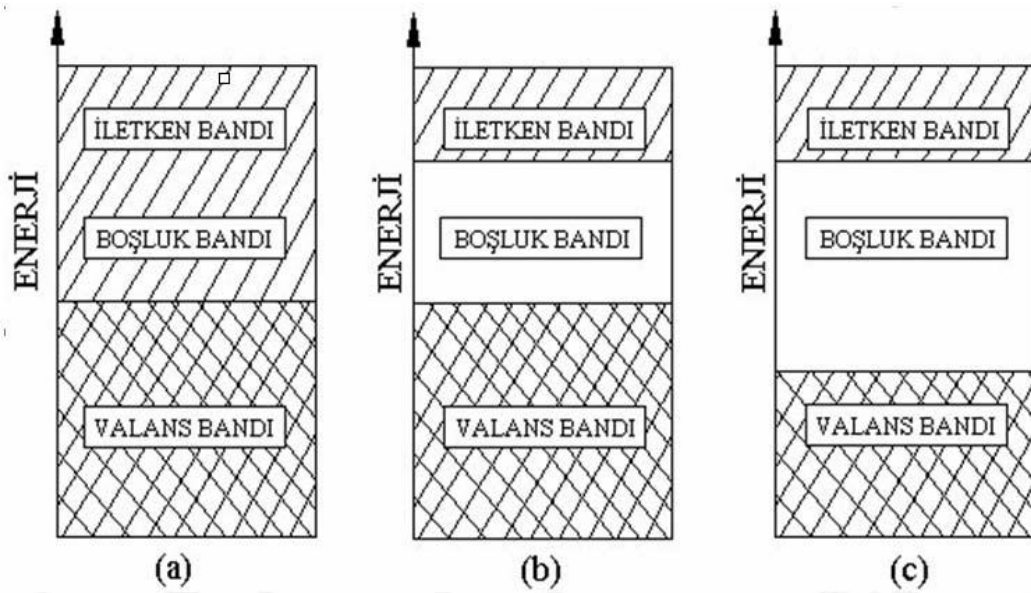
5. BANT YAPISI HESAPLAMALARI

5.1. Katılarda Bant Yapısı

Atomların birleşmesiyle maddeler meydana gelmiştir. Atomlar pozitif yüklü çekirdek ve çekirdeği çevreleyen negatif yüklü elektronlardan oluşmaktadır. Elektronlar orbital denilen özel kabuklarda yüksek hızlarla hareket ederler ve çekirdek tarafından çekilirler. Çekirdeğe yakın olan elektronlar daha düşük bir potansiyel enerjiye sahiptirler. Bunun nedeni ise bu elektronların Coulomb kanununa göre bağlanmalarıdır. Buna karşın elektronlar daha yüksek bir kinetik enerjiye sahiptirler. Çünkü elektronun hızı çekirdeğin yakınında daha fazladır. Elektronlar, bu kararlı olan yörüngelerde çekirdek üzerine düşmezler. Çünkü elektron çekirdeğe yaklaşırken kinetik enerji kazanıp potansiyel enerji kaybeder ve belirli mesafede dengelenir. Bu yörünge kararlı olan yörüngedir. Genellikle çekirdeğe yakın olan elektronlar en düşük enerjili orbitallerde hareket ederler. Kuantum mekaniğinde bir orbitalde en fazla iki tane elektron bulunur ve bu elektronlar Pauli dışarlama ilkesine göre zıt yönlü spinlere sahip olmalıdır. Atomlar, elektronların yerleştiği orbitallerin enerji seviyeleri ile karakterize edilirler. Buna atomun *bant yapısı* veya *elektronik yapısı* denir. Bir kristaldeki bant yapısı bant elektronları ile periyodik iyon potansiyelleri arasındaki etkileşme ile açıklanır. Pauli dışarlama prensibine göre bir elektron aynı kuantum durumunda bulunamaz. Enerji seviyelerinin işgalinde de Pauli Prensibi geçerlidir.

Bir katı içinde atomlar uyarılmış değildir. Kapalı bir hacim içerisinde çok sayıda atom birbirine yakın halde bulunmaktadır. Atomlar birbirlerinden çok uzakta olduklarında birer uyarılmış atom gibi davranırlarken birbirlerine yaklaştıklarında ise en dış yörüngedeki elektronları birbirleriyle etkileşmeye başlar. Bu olay elektronların enerjilerini etkiler. Birbirinden uzakta N atomlu bir sistemin her bir elektron düzeyi N katlı olsun. Atomlar birbirlerine yaklaştığında katlı enerjiler birbirinden ayrılarak sonlu bir enerji aralığına yayılır. Atomlar arası uzaklık büyükken N kez katlı olan bir atomik düzey enerjileri farklı N sayıda düzeye ayrışacaktır. Sık aralıklarda dizilmiş bu N sayıda enerji düzeyi kümesine *enerji bandı* denir.

Katılarda atomlar genelde sıkı paketli yapıya sahip olup, düzenli örgü biçiminde dizilmişlerdir. Atomların bu kadar sıkı paketli yapıya sahip olmaları komşu atomların en dış kabuklarıyla etkileşme veya sürtüşme olayını meydana getirmektedir. Bir metalde, elektronlar bir atomdan diğerine sıçrama yapabilirler ve katı boyunca az veya çok serbestlik derecesinde hareket edebilirler. Metaller için atomik orbitallerin enerji seviyeleri enerji bantları denilen kısımlara ayrılırlar. Elektronlar tarafından doldurulan en yüksek enerji seviyesini Fermi seviyesi denir. Bu seviye dolu ve boş durumları ayırır. Fermi seviyesine yakın bantlardaki elektronların davranışlarıyla katıların pek çok özellikleri belirlenir. Bir katıya enerji bantlarının doluluğuna bağlı olarak metal, yarıiletken veya yalıtkan denilir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri: a) iletken b) yarıiletken c) yalıtkan

Şekil 5.1’ de gösterildiği gibi metallerde Fermi enerjisi (E_F) izinli bir bant içinde bulunur. Eğer tamamen dolu (*valans*) bant ile boş (*iletkenlik*) bant arasındaki enerji oldukça büyük ise katıya *yalıtkan* denir. Enerjinin küçük olması durumunda ise *yarıiletken* olarak adlandırılır. Yalıtkanlarda bir elektronun yakınında geçebileceği izinli bir enerji düzeyi olmadığı için yalıtkanlar elektrik iletkenliği göstermezler. Metallerde ise bir çok izinli durum bulunduğu için metaller elektrik iletkenliği gösterirler.

5.2. Ortogonalize Düzlem Dalgalar (OPW) Metodu

Katıların çoğu özelliği, bir periyodik potansiyel belirlenerek ve bu periyodik potansiyel içinde hareket eden bir tek elektronun davranışını incelenilerek belirlenebilir. Bu varsayıma “tek-elektron sistemi” denir ve bant yapısı hesaplarının büyük bir çoğunluğu bu kavrama dayanır. Genelde potansiyel, kendi içindeki elektron seviyelerinin çözümlerine “öz-uyumlu” olarak bağlı kabul edilir ve sonuçta problem tek bir elektron için çözülür. Hesaplamaların boyutu parçacık sayısına bağlıdır. Yani, eğer bir kristal N tane parçacık ihtiva eden M tane örgü konumlarına sahipse, Schrödinger denklemi tek-parçacık problemi olarak ele alındığında M^N tane değişkenli değil, $M \times N$ değişkenli olur. Hesap süreci, periyodik tek-elektron problemine indirgendikten sonra bile Schrödinger denkleminin çözümü o kadar kolay olmaz. Örneğin altının atom numarası 79’dur ve atom başına bir elektron düşmek üzere boş bir kutuya konacak olursa, bir bakıma çekirdeğin çevresindeki diğer 78 elektron tarafından etrafı perdelenecektir. Bu durum hesaplamalara “*pseudopotansiyel*” kavramı yolu ile yansıtılır.

Burada pseudopotansiyellerin önemini tekrar vurgulamak gerek. Çünkü 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; diğer taraftan, bir katıhal probleminin boyut ve çeşitliliğini önemli ölçüde artıran bir araç görevi yapar.

Bu düşünceyi en iyi temsil eden metot *ortogonalize düzlem Dalga* (OPW) metodudur. Ancak uygulamada çokta kullanışlı değildir. Bu metot da, periyodik bir kristal içindeki elektronların, kor seviyeleri ve iletkenlik seviyeleri olmak üzere iki gruba ayrılabilceği varsayılır. Kor seviyeleri, belirli bir atomik konumda lokalize olurlar. Bunlar bilinenler olarak alınır ve $|\psi_c\rangle$ gösterimi ile temsil edilir. $\vec{k}$ indisi ile belirlenen bir ortogonalize düzlem dalga

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

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

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

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

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

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

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

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

biçimlerinde olabilirdi. Burada,

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

dir. Eşitlik 5.3- Eşitlik 5.7’ nin kısa bir yazılışı;

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

seklindedir. O halde Schrödinger denklemi $\vec{k}_{ps}$ seviyeleri vasıtası ile tasvir edildiğinde, $\hat{U}$ potansiyelli problem, daha az singüleritesi olan $\hat{U}_{ps}$

pseudopotansiyelli özdeş bir probleme dönüşmektedir. Bu basitleştirmenin bedeli, $\hat{U}_{ps}$ pseudopotansiyelinin yerel olmayışdır; yani bunun genel bir ψ seviyesi (durumu) üzerindeki etkisini hesaplamak için integraller alınmalıdır. Ayrıca, U_{ps} bilinmeyen bir enerji özdeşğine (ε) bağlı olur; dolayısı ile ciddi bir özdeğer problemi çözme sorunu ortaya çıkar.

5.3. Atomik Orbitalerin Çizgisel Bileşimi (LCAO) Metodu

Burada LCAO yönteminin fiziksel temeli özet olarak verilecektir.

Atomların bir örgü üzerinde uygun bir şekilde yerleştirildiği ve bunların pseudopotansiyellerinin bilindiğini varsayılır. Bundan sonra, uygun “baz” fonksiyonları seçerek Schrödinger denkleminin ilgili çözümü bulunur

Tarihsel olarak, Schrödinger denkleminin gerçekçi çözümlerini elde etmek için kullanılan metotlardan biridir. Yalıtılmış atomların öz fonksiyonlarını “baz” fonksiyonları olarak kullandığından *atomik orbitalerin çizgisel kombinasyonu* (LCAO) adı verilmiştir. Hesaplamalar, Winnier fonksiyonlarında yapılanlara benzer, fakat onlardan daha pratiktir.

Atomlar birbirinden epeyce ayrıken bunların elektronları birbiri ile zayıfça etkileşirler ve olaya $a_i^{at}(r)$ atomik orbitalleri ile katılırlar; bu orbitallere, U_{at} pseudopotansiyellerin öz fonksiyonları 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 ilkedden 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:

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_l} b_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} a_l^{at}(\vec{r} - \vec{R}_l) \quad (5.8)$$

buradaki b_l ' ler bilinmeyen katsayılar, $a_l^{at}(\mathbf{r})$ ' ler atomik dalga fonksiyonlarıdır. Eşitlik 5.8' deki dalga fonksiyonu, Bloch teoremini otomatik olarak sağlayan bir fonksiyon üretir. b_l ' ler

$$\langle \psi | \hat{H} - \varepsilon | \psi \rangle \quad (5.9)$$

eşitliğini maksimize edecek şekilde seçilir. Genel süreçte, Eşitlik 5.8, Eşitlik 5.9' de 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 öz değer probleminin varlığını ve her $\vec{k}$ değeri için 5 tane çözüme sahip olunduğu anlamına gelir; bunlar da 5 tane banda karşılık gelir.

Bir tek b , bir tek atomik orbital (a^{at})' in varlığı farz edilerek s orbitali için, Eşitlik 5.9' u hesaplamak üzere aşağıdaki ifade yazılabilir :

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (5.10)$$

$$= \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \right] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') + [U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r} - \vec{R}')] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \right\} \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (5.11)$$

$$= \int d\vec{r} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \varepsilon^{at} \frac{a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) a^{at}(\vec{r} - \vec{R}')}{N} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} b^2 + \int d\vec{r} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) [U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r} - \vec{R}')] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (5.12)$$

$\mathbf{R}$ ve $\mathbf{R}'$ en yakın komsular olarak alınıp, Eşitlik 5.12' deki overlap integral bırakılarak Eşitlik 5.11' i Eşitlik 5.12' den çıkartıp b ye göre varyasyon sıfıra eşitlenirse aşağıdaki denklemler elde edilebilir:

$$\varepsilon \left(1 + \sum_{\delta} \alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \right) = \varepsilon^{at} \sum_{\delta} \alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} + U + (t - \alpha \varepsilon^{at}) \sum_{\delta} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \quad (5.13)$$

burada

$$U = \varepsilon^{at} + \int d\vec{r} a^{at}(r) [U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r})] a^{at}(\vec{r}) \quad (5.14)$$

ve

$$t = \alpha \varepsilon^{at} + \int d\vec{r} a^{at}(r) [U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r})] a^{at}(\vec{r} - \delta) \quad (5.15)$$

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

$$\varepsilon = U + t \sum_{\delta} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \quad (5.16)$$

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 bant hesaplama yöntemleri de vardır [82]. Bunlardan bazıları başlıklar halinde aşağıda verilmiştir.

- Pseudopotansiyeller ve Ortogonalize Düzlem Dalgalar (OPW)
- Çizgisel Genisletilmiş Düzlem Dalga (Lineear Augmented Plane Wave) Metodu
- Green Fonksiyonuna Dayalı Metodlar
- Sıkı-Bag (Tight-Binding) metodu
- Hubbard Modeli vs.

5.4. Durumlar Yoğunluğu (DOS)

Durum yoğunluğu, bir kristal yapıda, birinci Brillouin bölgesinde seçilen $\vec{k}$ dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu gösterir [33]. Ayrıca Durum yoğunluğu

$$\rho(\omega) = \frac{1}{nd\Delta\omega} \sum_{kj} \delta_{\Delta\omega}(\omega - \omega(k, j)) \quad (5.17)$$

eşitliğinden elde edilir. Burada,

$$\delta_{\Delta\omega}(x) = \begin{cases} 1, & -\frac{\Delta\omega}{2} < x \leq \frac{\Delta\omega}{2} \text{ ise} \\ 0, & \text{farklı durumlarda} \end{cases} \quad (5.18)$$

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 $\vec{k}$ 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.

6. OPTİK ÖZELLİKLER

Bir yarıiletken üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma, geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir. Malzeme üzerine gönderilen fotonlar, bir elektronu daha yüksek bir enerji seviyesine uyarmak için yeterli enerjiye sahip değillerse, soğurulma yerine geçirilirler ve malzeme saydam olarak davranır. Bu yüzden yarıiletkenler kısa dalga boylu fotonlar için soğurucu, çok uzun dalga boylu fotonlar için ise saydamdırlar [83]. Bir fotonun soğurulması veya geçirilmesi, fotonun enerjisine, yarıiletkenin yasak enerji aralığına ve atomların dizilişine bağlıdır [84].

Yarıiletkenler, görünür bölge veya kızılötesi spektrum bölgelerinde temel soğurma sınırına sahiptirler. Soğurma sınırının nedeni, malzemenin temel bant aralıklarında optik geçişlerin olmasıdır. Bantlar arası soğurma, katı bir maddenin bantları arasında ki elektronların optik geçiş yaparak uyarılmasıdır. Bantlar arası geçiş bütün katılarda gözlenir. Bir malzemenin soğurma spektrumu, o malzemenin bant yapısı ve geçiş durumlarındaki yoğunlukla ilgilidir. Bantlar arası soğurma, kuantum mekaniğindeki ışık-madde etkileşiminin, katılarda bant geçiş durumlarına uygulanmasıyla anlaşılır. Bir maddenin elektronik uyarılma spektrumu genellikle frekansa bağlı kompleks dielektrik fonksiyonuna göre tanımlanır:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (6.1)$$

Frekansa bağlı kompleks dielektrik fonksiyonunun hem gerçel kısmı ε_1 hem de sanal kısmı ε_2 istenilen tüm tepki bilgisini içerirler. Çünkü gerçel ve sanal kısımlar Kramers-Kronig [85-87] bağıntılarıyla birbirleriyle ilişkilidirler:

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (6.2)$$

$$\varepsilon_2(\omega) - 1 = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (6.3)$$

Bir katının optik özellikleri, üzerine gelen ışıktan kaynaklanan zamana bağlı elektromanyetik pertürbasyona elektronların verdiği tepki olduğundan, katının optik özelliklerini hesaplamak demek optik tepki fonksiyonunu yani kompleks dielektrik fonksiyonunu hesaplamak demektir.

6.1. Optik Sabitler

Dielektrik tensörü yardımıyla bir katının bazı optik sabitleri de hesaplanabilir. dielektrik tensörünün reel ve sanal bileşenleri yardımıyla elde edilebilir:

Enerji kayıp fonksiyonu ise şu şekilde tanımlanır:

$$L(\omega) = \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right] = \varepsilon_2(\omega) / [\varepsilon_1^2(\omega) - \varepsilon_2^2(\omega)] \quad (6.4)$$

Kırılma indisi n ve sönüm katsayısı k da dielektrik tensörünün bileşenleri ile belirlenir:

$$n(\omega) = \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} / \sqrt{2} \quad (6.5)$$

$$k(\omega) = c \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} / \sqrt{2} \quad (6.6)$$

Yansıtıcılık R ve soğurma katsayısı α aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$R(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + j\varepsilon_2^2} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + j\varepsilon_2^2} + 1} \right]^2 \quad (6.7)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (6.8)$$

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, TlX(X=Br, I, N, Sb, Se) bileşiklerinin bazı yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve optik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisindeki (DFT) ab initio metodu ile incelendi. Hesaplamalarda ab initio kod olarak VASP paket programı kullanıldı. Öncelikle malzemelerin örgü sabitleri, Bulk modülleri ve bulk modülünün türevleri hesaplanmıştır. Sonra bu bileşiklerin geçiş basınçları hesaplanmıştır. Ayrıca bileşiklerin band yapıları incelenmiştir. Bütün bu hesaplamaların sonuçları literatür ile karşılaştırılmış, deney ve başka teorik çalışmalarla incelenen özelliklerin uyum içinde olduğu görülmüştür. Elektron-elektron etkileşiminde değiş-tokuş korelasyon terimi için LDA ve GGA yaklaşımı kullanıldı. Yapının optimizasyonu için her kristal yapıda kesilim enerjileri ve k-points değerleri belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 7.1' de verilmiştir.

7.1. Yapısal Özellikler

Çalışmada TlBr, TlI, TlN, TlSb ve TlSe için NaCl, CsCl, ZB, NbO, PbO ve wurtzite yapılar incelendi

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

Bileşiklerinin denge durumundaki örgü sabitlerini bulmak için, kristallerin toplam enerjileri farklı örgü sabitlerinde hesaplandı. Daha sonra bu enerji değerleri Murnaghan denklemine [88-91] fit edilerek örgü sabiti (a), bulk modülü (B) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') belirlendi. Murnahan hal denklemi,

$$E_{toplama}(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B_0 - 1} + 1 \right] \quad (7.1)$$

şeklindedir. Burada V hücre hacmi, V_0 sıfır basınçtaki hücrenin hacmi, B_0 sıfır basınçtaki Bulk modülü, B'_0 sıfır basınç altındaki Bulk modülünün türevidir.

Çizelge 7.1. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) Bileşikleri için kesilim enerjileri (ENCUT) ve kpoints değerleri

Madde	Yapı	GGA-LDA	k-points	ENCUT
TlBr	B1	GGA-LDA	14x14x14	700
	B2	GGA-LDA	14x14x14	700
	B3	GGA-LDA	14x14x14	700
	NbO	GGA-LDA	14x14x14	700
	PbO	GGA-LDA	12x12x9	400
	Wurtzite	GGA-LDA	13x13x8	380
TlI	B1	GGA-LDA	19x19x19	420
	B2	GGA-LDA	19x19x19	420
	B3	GGA-LDA	19x19x19	420
	NbO	GGA-LDA	19x19x19	420
	PbO	GGA-LDA	12x12x9	400
	Wurtzite	GGA-LDA	13x13x8	360
TlN	B1	GGA-LDA	13x13x13	700
	B2	GGA-LDA	13x13x13	700
	B3	GGA-LDA	13x13x13	700
	NbO	GGA-LDA	13x13x13	700
	PbO	GGA-LDA	12x12x9	400
	Wurtzite	GGA-LDA	13x13x8	340
TlSb	B1	GGA-LDA	18x18x18	380
	B2	GGA-LDA	18x18x18	380
	B3	GGA-LDA	18x18x18	380
	NbO	GGA-LDA	18x18x18	380
	PbO	GGA-LDA	12x12x9	400
	Wurtzite	GGA-LDA	13x13x8	340
TlSe	B1	GGA-LDA	13x13x13	550
	B2	GGA-LDA	13x13x13	550
	B3	GGA-LDA	13x13x13	550
	NbO	GGA-LDA	13x13x13	550
	PbO	GGA-LDA	12x12x9	400
	Wurtzite	GGA-LDA	13x13x8	320

Çizelge 7.2. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşiklerinin B1, B2, B3, NbO, PbO ve wurtzite yapılarında hesaplanan örgü parametreleri $a(\text{\AA})$, $c(\text{\AA})$, c/a oranı, bulk modülü B (GPa) ve bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar

Madd e	Yapı		Referans	Örgü Parametreleri			B(GPa)	B'
				a(Å)	C	c/a		
TlBr	B1	GGA	Bu çalışma	6,75			16,15	5,02
		LDA	Bu çalışma	6,42			25,49	4,72
			Deneysel [13]	6,58				
	B2	GGA	Bu çalışma	4,05			19,55	4,68
		LDA	Bu çalışma	3,84			31,44	4,44
			Teori [12]	3,84				
			Teori [15]	3,84				
			Teori [11]	3,97				
			Teori [20]	3,94				
	B3	GGA	Bu çalışma	7,49			11,03	4,76
		LDA	Bu çalışma	7,15			15,96	4,77
	NbO	GGA	Bu çalışma	6,53			11,71	3,42
		LDA	Bu çalışma	6,42			15,68	4,34
	PbO	GGA	Bu çalışma	5,47	6,89	1,26	11,50	4,45
		LDA	Bu çalışma	5,46	6,87	1,26	16,13	4,48
	Wurtzite	GGA	Bu çalışma	5,24	8,64	1,65	10,45	4,40
		LDA	Bu çalışma	5,00	8,35	1,67	15,49	4,54
TlI	B1	GGA	Bu çalışma	7,08			13,52	4,81
		LDA	Bu çalışma	6,74			21,84	4,96
	B2	GGA	Bu çalışma	4,26			16,67	5,06
		LDA	Bu çalışma	4,01			25,81	4,67
			Deneysel [13]	4,10				
	B3	GGA	Bu çalışma	7,93			8,96	4,82
		LDA	Bu çalışma	7,56			13,28	4,70
	NbO	GGA	Bu çalışma	6,90			9,76	4,05
		LDA	Bu çalışma	6,52			13,02	4,17
	PbO	GGA	Bu çalışma	5,85	7,40	1,266	9,37	4,67
		LDA	Bu çalışma	5,60	7,11	1,27	13,25	4,53
	Wurtzite	GGA	Bu çalışma	5,60	9,12	1,63	9,05	4,22
		LDA	Bu çalışma	5,32	8,67	1,63	12,99	4,40
TlN	B1	GGA	Bu çalışma	4,95			102,41	4,96
		LDA	Bu çalışma	4,82			134,47	4,80
	B2	GGA	Bu çalışma	3,04			67,69	4,82
		LDA	Bu çalışma	3,04			99,17	4,54
	B3	GGA	Bu çalışma	5,26			84,10	4,92
		LDA	Bu çalışma	5,13			108,95	4,54
	NbO	GGA	Bu çalışma	4,82			60,45	4,81
		LDA	Bu çalışma	6,54			83,23	4,93
	PbO	GGA	Bu çalışma	4,035	5,08	1,26	52,44	4,74
		LDA	Bu çalışma	3,91	4,96	1,27	71,74	4,71
	Wurtzite	GGA	Bu çalışma	3,78	5,78	1,53	81,23	4,37
		LDA	Bu çalışma	3,69	5,64	1,53	101,30	4,72
			Teori[21]	3,76				

Çizelge 7.2. (Devam)TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşiklerinin B1, B2, B3, NbO, PbO ve wurtzite yapılarında hesaplanan örgü parametreleri $a(\text{\AA})$, $c(\text{\AA})$, c/a oranı, bulk modülü B (GPa) ve bulk modülünün basınca göre türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar

Madde	Yapı		Referans	Örgü Parametreleri			B(GPa)	B'
				$a(\text{\AA})$	C	c/a		
TlSb	B1	GGA	Bu çalışmada	6,27			38,58	5,05
		LDA	Bu çalışmada	6,07			52,79	4,94
	B2	GGA	Bu çalışmada	3,89			35,77	4,68
		LDA	Bu çalışmada	3,76			48,96	4,84
	B3	GGA	Bu çalışmada	6,27			28,85	4,99
		LDA	Bu çalışmada	6,08			38,66	4,98
	NbO	GGA	Bu çalışmada	6,07			24,74	5,52
		LDA	Bu çalışmada	5,87			35,61	4,96
	PbO	GGA	Bu çalışmada	5,30	6,67	1,26	18,99	4,86
		LDA	Bu çalışmada	5,12	6,50	1,27	25,66	4,57
	wurtzite	GGA	Bu çalışmada	4,78	7,83	1,64	27,95	4,95
		LDA	Bu çalışmada	4,64	7,56	1,63	37,46	4,97
TlSe	B1	GGA	Bu çalışmada	6,08			39,01	5,04
		LDA	Bu çalışmada	5,86			54,77	4,88
	B2	GGA	Bu çalışmada	3,75			33,84	5,24
		LDA	Bu çalışmada	3,60			51,57	4,64
	B3	GGA	Bu çalışmada	6,07			24,99	4,99
		LDA	Bu çalışmada	6,00			34,45	4,66
	NbO	GGA	Bu çalışmada	5,81			24,86	5,30
		LDA	Bu çalışmada	5,59			38,54	5,07
	PbO	GGA	Bu çalışmada	5,11	6,48	1,27	17,42	5,13
		LDA	Bu çalışmada	4,90	6,17	1,26	25,79	4,78
	wurtzite	GGA	Bu çalışmada	4,72	7,92	1,68	23,70	4,88
		LDA	Bu çalışmada	4,55	7,59	1,67	32,42	4,61

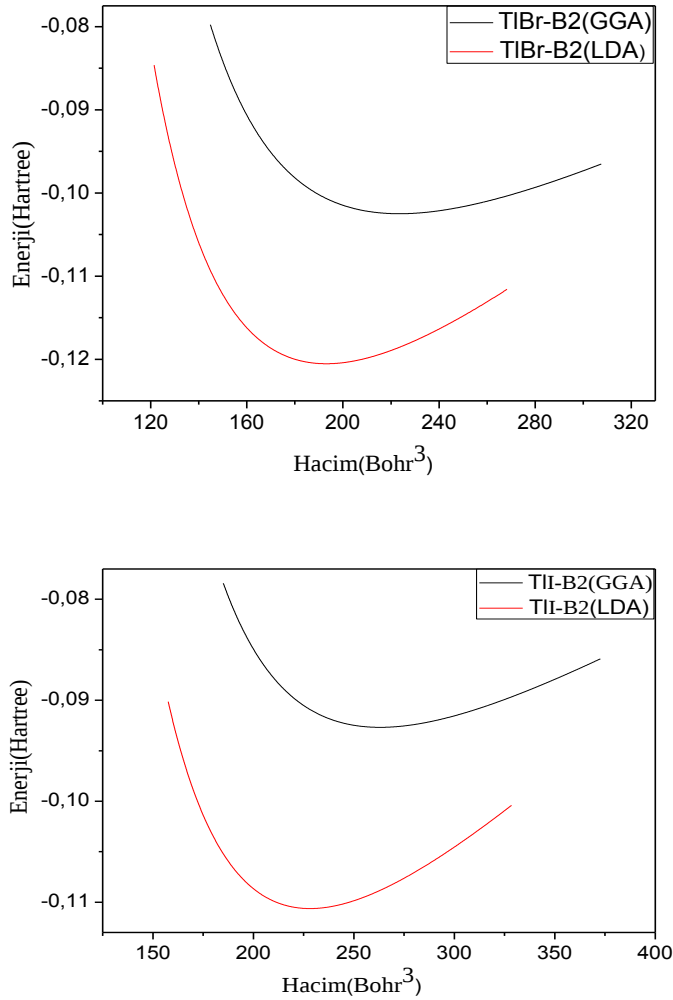
Çalıştığımız beş kristal yapısının hepsinde de örgü aynı sıralamada gitmediği görülmüştür. Fakat Çizelge 7.2' de verilen örgü sabitlerine baktığımız zaman genelleştirilmiş gradyent yaklaşımının (GGA) daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bu durum GGA yaklaşımı için beklenen bir sonuçtur.

TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için incelenen bütün yapılarda formation entalpi (oluşum enerjisi) ΔH^0 (eV/f.u.) değerleri Çizelge 7.3.' de verilmiştir.

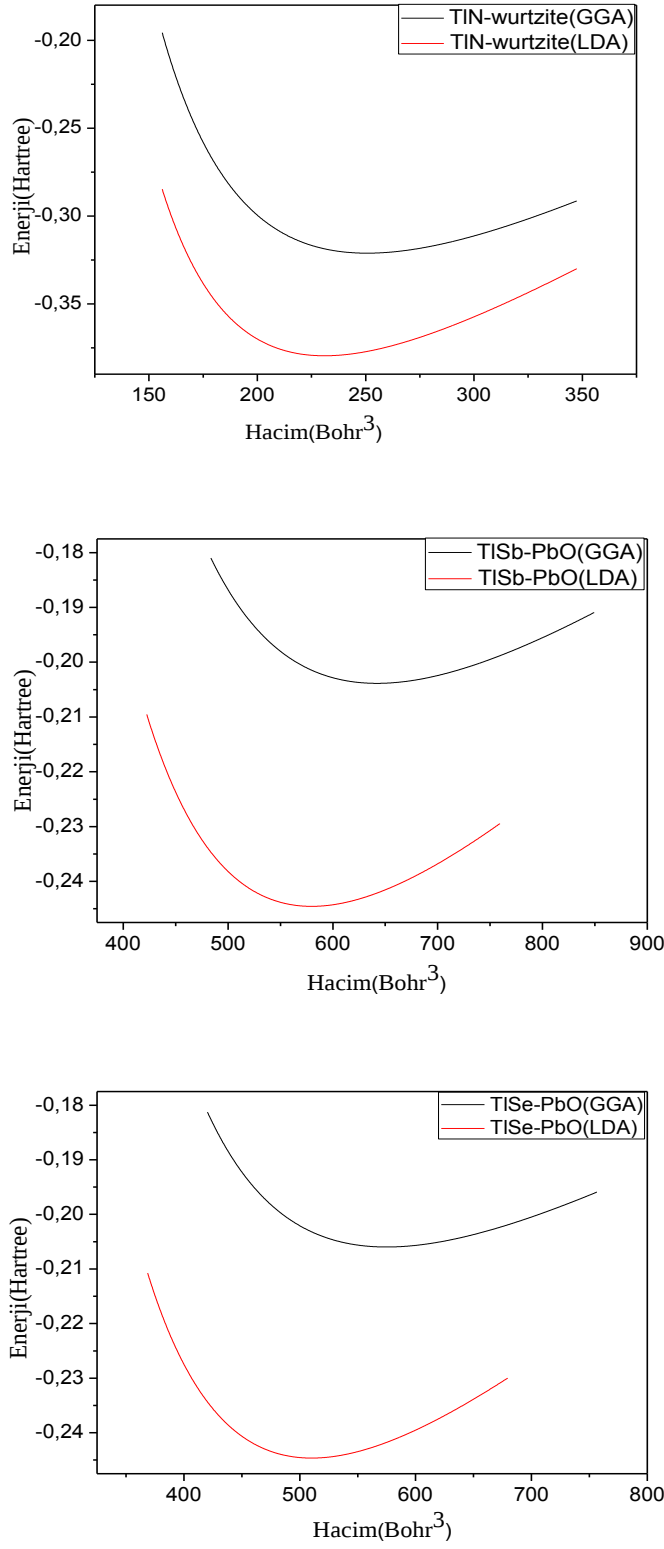
Çizelge 7.3. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için formation entalpi (oluşum enerjisi) değerleri

Madde	Yapı		$\Delta H(\text{eV})$
TlBr	B1	GGA	-2,34
		LDA	-2,32
	B2	GGA	-2,38
		LDA	-2,35
	B3	GGA	-2,24
		LDA	-2,21
	NbO	GGA	-2,27
		LDA	-2,23
	PbO	GGA	-2,18
		LDA	-2,16
	Wurtzite	GGA	-2,12
		LDA	-2,09
TlI	B1	GGA	-1,48
		LDA	-2,36
	B2	GGA	-1,88
		LDA	-2,87
	B3	GGA	-1,86
		LDA	-1,78
	NbO	GGA	-1,31
		LDA	-1,49
	PbO	GGA	-1,57
		LDA	-1,69
	Wurtzite	GGA	-1,52
		LDA	-1,79
TlN	B1	GGA	-2,29
		LDA	-3,99
	B2	GGA	-2,58
		LDA	-2,57
	B3	GGA	-2,76
		LDA	-2,77
	NbO	GGA	-1,74
		LDA	-1,45
	PbO	GGA	-3,79
		LDA	-4,75
	Wurtzite	GGA	-6,41
		LDA	-7,03
TlSb	B1	GGA	-2,73
		LDA	-4,15
	B2	GGA	-2,77
		LDA	-4,16
	B3	GGA	-2,73
		LDA	-4,15
	NbO	GGA	-4,80
		LDA	-6,02
	PbO	GGA	-9,09
		LDA	-9,13
	Wurtzite	GGA	-4,92
		LDA	-4,97
TlSe	B1	GGA	-2,62
		LDA	-3,96
	B2	GGA	-2,23
		LDA	-3,62
	B3	GGA	-2,25
		LDA	-3,93
	NbO	GGA	-3,00
		LDA	-4,70
	PbO	GGA	-6,53
		LDA	-7,64
	Wurtzite	GGA	-6,48
		LDA	-6,69

Formation entalpi değerlerine bakılarak negatif olarak en büyük yani minimum değere sahip olan kristal yapının o bileşiğin en kararlı halidir diyebiliriz. Çizelge 7.3’ den de görüldüğü gibi TlBr, TlI, TlN, TlSb, TlSe bileşikleri için B2, B2, wurtzite, PbO, PbO yapılar sırasıyla en kararlı yapıdır. Kararlı yapılar için LDA ve GGA yaklaşımlarında TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşiklerinin enerji-hacim grafikleri Şekil 7.1’ de verilmiştir. Şekil 7.1’ den görüldüğü gibi LDA yaklaşımında iken incelenen tüm bileşiklerin GGA yaklaşımına göre daha minimum durumunda olduğu görülmüştür. Bu durum LDA yaklaşımı için beklenen bir sonuçtur.



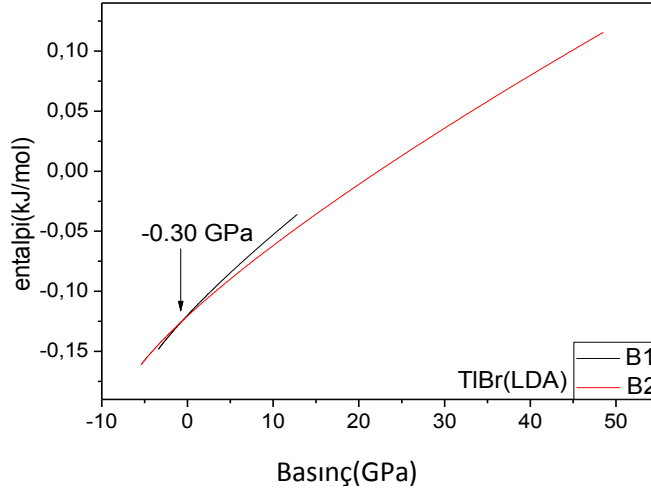
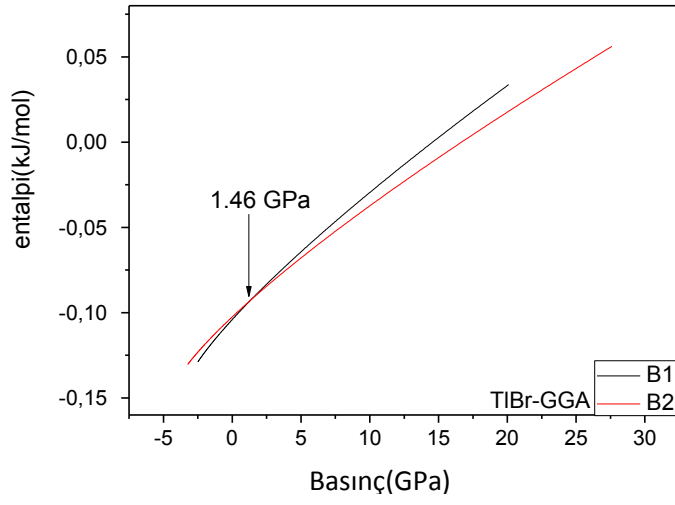
Şekil 7.1. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için enerji-hacim grafikleri



Şekil 7.1. (Devam) TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için enerji-hacim grafikleri

7.1.2. Faz geçişi basıncının hesaplanması

TlBr, TlI, TlN, TlSb, TlSe bileşiklerinin NaCl, CsCl, ZB, NbO, PbO ve wurtzite incelenen yapılarında TlBr bileşiğinde faz geçişi gözlenmiştir ve elde edilen entalpi basınç eğrileri Şekil 7.2’ de verildi. Her iki eğrinin kesim noktası bize faz geçiş basıncını verir.



Şekil 7.2. TlBr için entalpinin basınçla değişimi

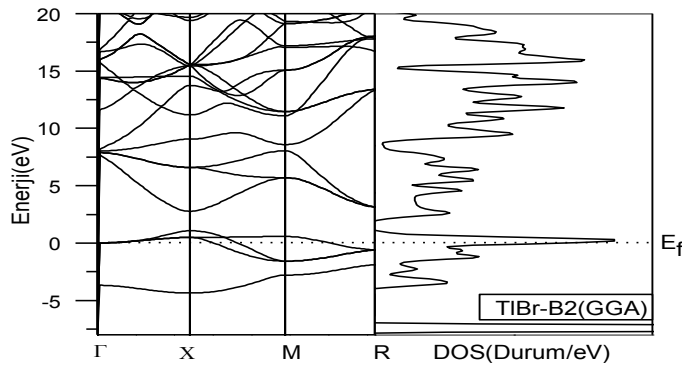
Sabit sıcaklıkta basınç arttıkça entalpi de doğru orantılı olarak artmaktadır. TlBr bileşiğinin faz geçi basıncı her iki faz için entalpilerinin basınca karşı çizilen

grafiklerinin kesişim noktalarına göre çizilen grafiklerinin kesişim noktalarına bakılarak bulunmuştur. Bulunan kesişim noktalarının basınç değerleri faz geçiş basıncı değeridir.

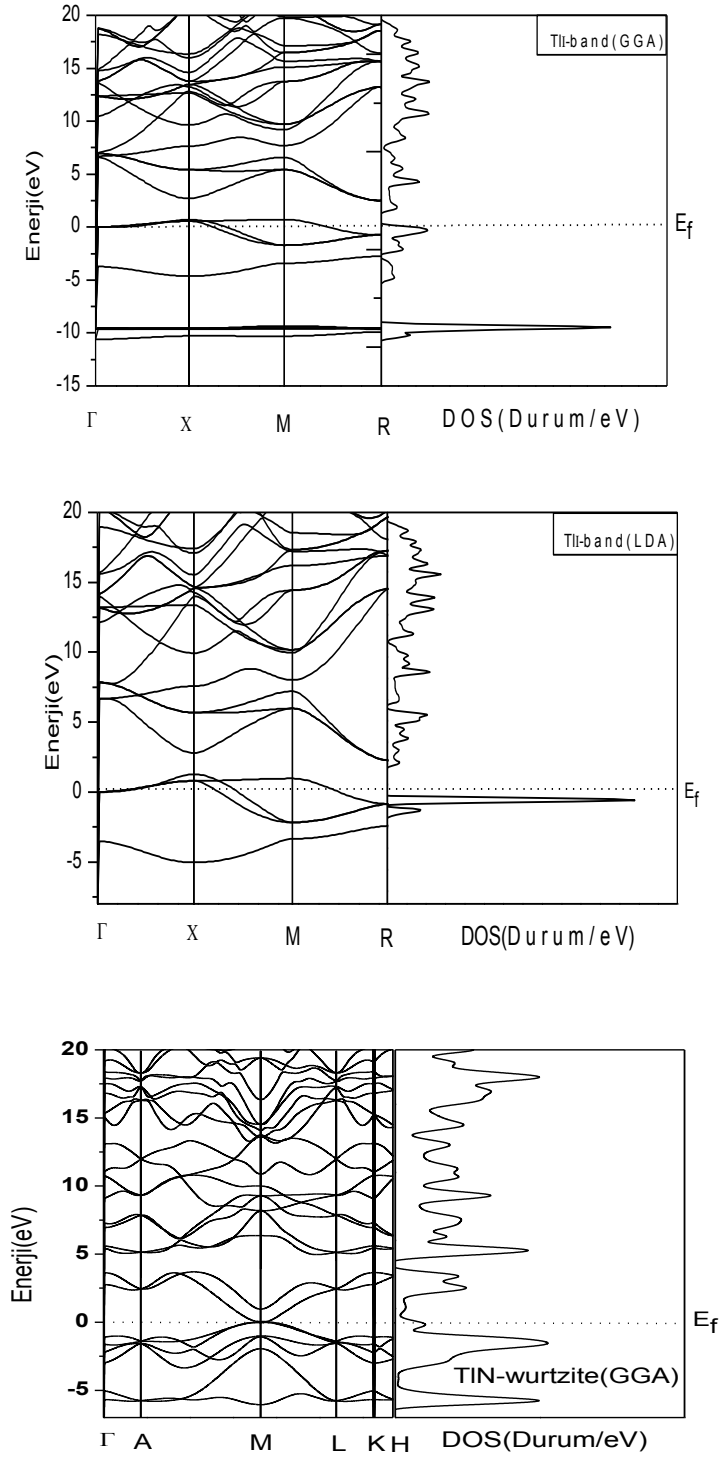
7.2. Elektronik Özellikler

7.2.1. Bant yapıları ve durum yoğunluğunun hesaplanması

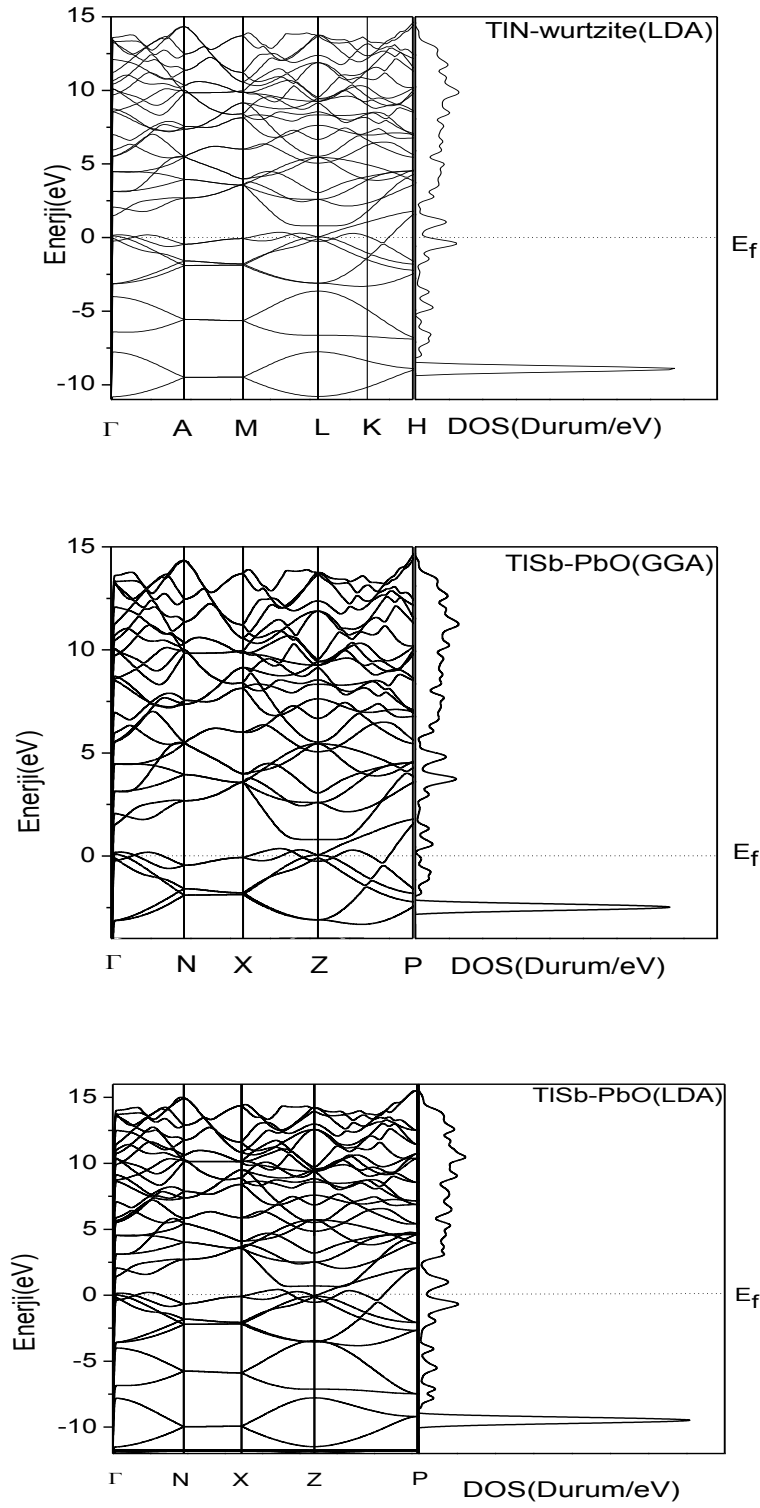
Çalışılan bileşikler için hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak yüksek simetri yönlerine karşılık gelen elektronik bant yapıları elde edildi. Çizilen bant yapıları ve durumlar yoğunluğu (DOS) eğrileri Şekil 7.3’ de verildi. Bileşiklerin bazılarının iletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu çakışmadığı dolayısıyla enerji bant aralığının olduğu görülmüştür. Buradan çalışılan bileşiklerden TlBr ve TlI bileşiklerinin yarıiletken karakterde TlN, TlSb ve TlSe bileşiklerinde metal olduğu gözlenmiştir. Bant grafiğinde, enerji değerlerinin yoğun bir şekilde süreklilik gösterdiği bantlarda durumlar yoğunluğu (DOS) eğrilerinin keskin ve oldukça büyük pikler meydana getirdiği görülmektedir.



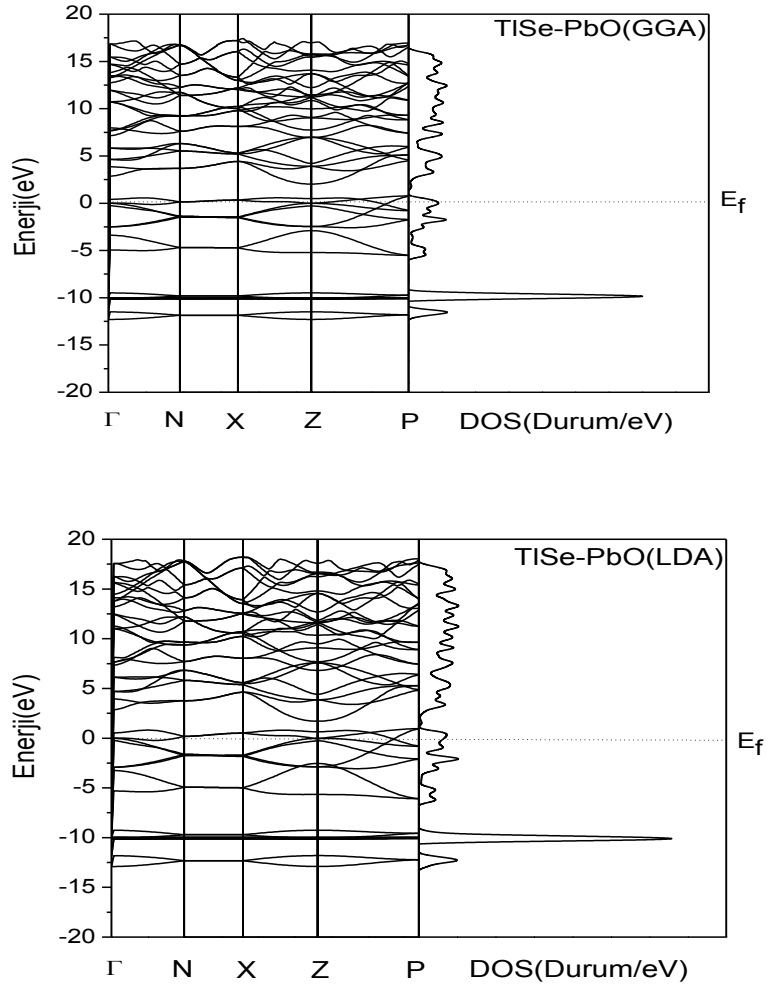
Şekil 7.3. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için B1, B2, B3, NbO, PbO ve wurtzite yapıda hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri.



Şekil 7.3. (Devam) TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için B1, B2, B3, NbO, PbO ve wurtzite yapıda hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri



Şekil 7.3. (Devam) TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için B1, B2, B3, NbO, PbO ve wurtzite yapıda hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri



Şekil 7.3. (Devam) TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için B1, B2, B3, NbO, PbO ve wurtzite yapıda hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri

7.3. Mekaniksel Özellikler

7.3.1. Elastik sabitler

Katıların elastik sabitleri, kristalin mekaniksel ve dinamiksel davranışları arasında bağlantı kurar. Ayrıca katıdaki doğal kuvvetler ve malzemenin sertlik ve kararlılığı hakkında önemli bilgiler verir. Elastik sabitlerinin teorik ve deneysel değerlerinin karşılaştırılması, kullanılan potansiyelin güvenilirliğinin testi için önemlidir. Bu yüzden hesaplanan elastik sabitlerinin doğruluğu mevcut metodun doğruluğu için de bir ölçüttür.

Materyalin, bilinen kristal yapılarından ve ab initio toplam enerji değerlerinden yararlanarak elastik sabitlerini hesaplamak için kullanılan popüler iki yöntem vardır. Bunlardan ilki, kristalin birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulamak, diğeri de elastik sabitlerini, zor-zorlanma (Hooke Yasası) ilişkisinin orantı katsayısı olarak almaktır. Bu çalışmada ikinci yöntem kullanılmıştır. Birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde seçilen kübik ve tetragonal strain matrislerine çok küçük deformasyonlar uygulayarak elastik sabitleri hesaplanmıştır. Elastik modülleri (Elastik sabiti, bulk modülü vs.) toplam enerjinin strainlere göre ikinci türevi olduğundan bu yöntem oldukça doğru sonuçlar vermektedir.

TlBr, TlI, TlN, TlSb ve TlSe için 0 GPa' da hesaplanan elastik sabitleri Çizelge 7.2' de verildi.

Bir kristalin mekaniksel olarak kararlı olabilmesi için ikinci mertebeden elastik sabitlerinin pozitif olması gerekir. Born kararlılık kriteri olarak bilinen bu tanıma göre,

Kübik yapılar için:

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

olmalıdır[92].

Tetragonal yapılar için;

$$C_{11}>0, C_{12}>0, C_{33}>0, C_{44}>0, C_{66}>0, (C_{11}-C_{12}), (C_{11}+C_{33}-2C_{13})>0 \text{ ve}$$

$$[2(C_{11}+C_{12})+C_{33}+4C_{13}]>0$$

olmalıdır[92].

Hekzagonal yapısal için;

$$C_{11}>0, C_{44}>0, C_{11}>|C_{12}| \text{ ve } (C_{11}+2C_{12})C_{33}>2C_{13}^2$$

olmalıdır[92].

Çizelge 7.4. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler (GPa) (GGA için)

Madde	Yapı (GGA)	Referans	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)	C ₃₃ (GPa)	C ₁₃ (GPa)	C ₆₆ (GPa)
TlBr	B1	Bu çalışma	37,85	6,81	3,55			
	B2	Bu çalışma	36,69	12,82	5,30			
	B3	Bu çalışma	38,57	5,83	3,49			
	NbO	Bu çalışma	35,87	11,93	5,67			
	PbO	Bu çalışma	20,32	9,93	5,01	9,28	9,08	2,66
	Wurtzite	Bu çalışma	188,67	88,94	76,45	43,84	59,68	12,57
TlI	B1	Bu çalışma	37,63	4,12	2,88			
	B2	Bu çalışma	34,77	10,96	5,16			
	B3	Bu çalışma	9,26	9,42	3,19			
	NbO	Bu çalışma	33,95	9,19	6,23			
	PbO	Bu çalışma	19,85	10,46	6,38	9,67	9,56	3,21
	Wurtzite	Bu çalışma	205,69	94,56	74,12	41,03	62,21	22,30
TlN	B1	Bu çalışma	139,84	87,45	54,03			
	B2	Bu çalışma	180,2	90,08	-65,94			
	B3	Bu çalışma	114,23	77,42	79,48			
	NbO	Bu çalışma	138,45	84,65	64,37			
	PbO	Bu çalışma	111,11	54,27	-35,70	28,95	47,88	17,03
	Wurtzite	Bu çalışma	218,72	73,89	67,48	34,29	52,23	14,65
TlSb	B1	Bu çalışma	39,67	39,52	16,75			
	B2	Bu çalışma	53,93	47,54	15,69			
	B3	Bu çalışma	41,65	39,67	18,47			
	NbO	Bu çalışma	22,87	19,36	10,73			
	PbO	Bu çalışma	53,25	20,49	6,95	9,87	9,96	4,03
	Wurtzite	Bu çalışma	68,27	42,17	21,43	13,08	24,51	18,26
TlSe	B1	Bu çalışma	45,74	41,30	12,67			
	B2	Bu çalışma	44,51	36,96	2,99			
	B3	Bu çalışma	47,20	41,78	12,65			
	NbO	Bu çalışma	49,82	16,21	4,05			
	PbO	Bu çalışma	36,49	13,23	-22,73	5,26	6,81	2,20
	Wurtzite	Bu çalışma	58,71	44,94	28,29	17,47	23,12	16,08

Çizelge 7.4. (Devam) TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler (GPa) (LDA için)

Madde	Yapı (GGA)	Referans	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)	C ₃₃ (GPa)	C ₁₃ (GPa)	C ₆₆ (GPa)
TlBr	B1	Bu çalışma	34,13	5,63	2,17			
	B2	Bu çalışma	35,39	11,05	4,34			
	B3	Bu çalışma	36,20	5,18	3,21			
	NbO	Bu çalışma	34,25	10,81	4,96			
	PbO	Bu çalışma	21,25	10,17	5,29	9,58	9,55	2,87
	Wurtzite	Bu çalışma	167,28	79,14	63,95	41,18	34,26	10,27
TlI	B1	Bu çalışma	48,24	11,26	8,64			
	B2	Bu çalışma	46,06	19,30	10,33			
	B3	Bu çalışma	12,95	14,13	5,03			
	NbO	Bu çalışma	35,32	1,72	0,04			
	PbO	Bu çalışma	18,14	10,10	5,98	8,74	7,43	2,92
	Wurtzite	Bu çalışma	189,27	91,23	67,13	40,28	57,63	19,47
TlN	B1	Bu çalışma	216,23	110,66	73,69			
	B2	Bu çalışma	227,65	114,03	51,39			
	B3	Bu çalışma	139,80	102,28	100,80			
	NbO	Bu çalışma	157,28	102,10	79,63			
	PbO	Bu çalışma	123,52	50,14	30,54	23,17	57,20	22,58
	Wurtzite	Bu çalışma	234,24	74,59	78,77	39,52	57,19	12,27
TlSb	B1	Bu çalışma	37,45	36,86	15,42			
	B2	Bu çalışma	51,23	46,17	14,56			
	B3	Bu çalışma	40,23	37,65	16,27			
	NbO	Bu çalışma	21,84	17,36	8,69			
	PbO	Bu çalışma	51,016	21,81	7,36	8,56	8,79	3,84
	Wurtzite	Bu çalışma	63,19	40,27	18,63	12,54	21,46	17,48
TlSe	B1	Bu çalışma	77,53	51,28	13,53			
	B2	Bu çalışma	67,83	52,75	4,49			
	B3	Bu çalışma	50,10	44,29	14,21			
	NbO	Bu çalışma	47,69	14,51	3,87			
	PbO	Bu çalışma	34,68	12,31	-23,76	4,89	6,10	1,89
	Wurtzite	Bu çalışma	57,46	41,28	21,19	15,47	20,46	15,42

Hesaplanan elastik sabitleri Çizelge 7.4' den görüldüğü gibi TlSe bileşiğinin PbO yapısı hariç hepsi pozitifdir ve kararlılık şartlarını sağlamıştır. Bu bileşiklerin mekaniksel olarak kararlı olduğu sonucunu çıkartabiliriz.

7.3.2. Elastik sabitlerinin basınçla değişiminin hesaplanması

Madde içerisindeki esnek dalgaların yayılmasında basınç etkisinin araştırılması, atomlar arası kuvvetlerin, mekanik kararlılığın, faz geçiş mekanizması ve malzeme mukavemeti gibi birçok özelliğin anlaşılmasında önemli olmaktadır. Buna karşın, günümüzde katıların yüksek basınç altında elastik davranışlara ait deneysel veriler oldukça sınırlı ve yetersiz kalmaktadır. Ultrasonik ölçümler genellikle birkaç GPa kadar yapılabilmektedir. Son yıllarda “Diamond anvil-cell” ve “Brilouin spektroskopisi” deneyleri ile çok daha yüksek (25 GPa ve üzeri) basınç altında esneklik özellikleri incelenebilmektedir. Özellikle deneysel değerlerin bulunmadığı veya karşılaştırılması gerektiği durumlarda güvenilir yöntemler ile elde edilen teorik sonuçlar oldukça önemli olmaktadır. Bu nedenle TlBr, TlI, TlN, TlSb ve TlSe bileşikleri için hesaplanan elastik sabitlerinin kararlı yapılarında $T=0$ K sabit sıcaklıkta 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 GPa basınç değerleri uygulanarak C_{ij} elastik sabiti değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 7.3' de verilmiştir. Farklı basınçlarda hesaplanan elastik sabitlerinin basınç arttıkça arttığı gözlenmiştir. C_{11} ve C_{12} ' de artış lineer iken C_{44} ' de eğim daha azdır.

Çizelge 7.5. TIX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için kararlı yapılarında hesaplanan farklı basınçlardaki elastik sabitleri (GGA için)

Madde	Basınç (GPa)	Referans	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	C ₃₃	C ₁₃	C ₆₆
TlBr	10	Bu çalışmada	75,47	46,59	29,64			
	20	Bu çalışmada	103,98	74,73	50,37			
	30	Bu çalışmada	125,37	96,55	66,20			
	40	Bu çalışmada	162,45	131,73	88,65			
	50	Bu çalışmada	191,84	159,54	102,86			
	60	Bu çalışmada	216,94	187,80	115,79			
TlI	10	Bu çalışmada	71,05	39,94	25,76			
	20	Bu çalışmada	93,28	57,89	39,38			
	30	Bu çalışmada	108,79	69,60	43,91			
	40	Bu çalışmada	125,19	82,51	48,00			
	50	Bu çalışmada	142,94	95,14	52,66			
	60	Bu çalışmada	160,17	106,63	57,89			
TlN	10	Bu çalışmada	152,54	58,64	32,19	58,33	63,01	61,82
	20	Bu çalışmada	176,14	74,25	58,45	75,32	88,31	82,36
	30	Bu çalışmada	180,73	88,64	73,57	91,78	100,57	99,36
	40	Bu çalışmada	203,56	98,67	81,78	114,84	129,43	115,75
	50	Bu çalışmada	217,74	121,17	105,69	136,12	143,94	136,41
	60	Bu çalışmada	221,16	145,63	126,49	153,75	162,71	157,48
TlSb	10	Bu çalışmada	103,69	36,48	-11,85	7,59	45,69	27,24
	20	Bu çalışmada	149,42	54,13	-28,14	14,65	73,17	55,68
	30	Bu çalışmada	198,47	79,45	-36,48	24,58	94,43	71,34
	40	Bu çalışmada	234,71	91,26	-42,61	31,84	125,64	89,67
	50	Bu çalışmada	278,13	117,43	-48,37	35,61	147,62	102,19
	60	Bu çalışmada	291,24	125,38	-54,16	40,14	165,28	120,35
TlSe	10	Bu çalışmada	104,26	36,76	-27,14	12,28	45,89	21,88
	20	Bu çalışmada	157,24	55,9	-31,49	18,45	70,63	34,70
	30	Bu çalışmada	205,85	73,20	-34,78	22,28	92,32	46,63
	40	Bu çalışmada	250,57	88,03	-38,74	24,75	112,96	57,82
	50	Bu çalışmada	290,13	101,66	-43,62	28,24	132,70	68,09
	60	Bu çalışmada	328,50	115,35	-49,06	31,61	152,29	78,32

7.3.3. Young modülü, shear modülü, zener anizotropi faktörü ve poisson oranının hesaplanması

Young Modülü (Y), Shear (Kayma) Modülü (C'), Zener Anizotropi Faktörü (A) ve Poisson Oranı (ν) mühendislik uygulamalarında ve malzeme biliminde önemli özellikler olarak bilinir ve aşağıda verilen eşitliklerden hesaplanabilirler.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (7.2)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{B - \frac{2}{3}G}{B + \frac{1}{3}G} \right] \quad (7.3)$$

$$Y = \frac{9GB}{G+3B} \quad (7.4)$$

$$C' = (C_{11}-C_{12})/2 \quad (7.5)$$

$G = (G_V + G_R)/2$ shear modülleri olduğunda; G_V Voigt's shear modülleri G değerlerinin üst sınırına denk gelir ve G_R Reuss's shear modülleri G değerlerinin alt sınırına karşılık gelir ve $G_V = (C_{11}-C_{12}+3C_{44})/5$ ve $5/G_R = 4/(C_{11}-C_{12})+3/C_{44}$ olarak yazılabilir[93]. Hesaplanan Young Modülü (Y), Shear (Kayma) Modülü (C'), Zener Anizotropi Faktörü (A) ve Poisson Oranı (ν) Çizelge 7.4' de gösterilmiştir.

Çizelge 7.6. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için hesaplanan Zener anizotropi faktörü (A), Poisson oranı (ν), Young modülü (Y) ve Shear modülü (G)

Madde	Yapı		A	V	Y(GPa)	C'(GPa)-G
TlBr	B2	GGA	0,4442486	0,3322212	19,03705	7,386198
		LDA	1,079977	0,3153801	34,83044	13,23969
TlI	B2	GGA	0,4338765	0,3096630	19,03705	7,267920
		LDA	0,7722973	0,3066329	29,94506	11,45856
TlN	Wurtzite	GGA	1,066985	0,1452037	172,9240	75,49922
		LDA	0,9868696	0,1899406	188,4667	79,19164
TlSb	PbO	GGA	0,4247188	0,2784182	25,25561	9,877678
		LDA	0,4567932	0,3256354	26,84682	10,12602
TlSe	PbO	GGA	-1,954668	-0,2887737	82,48432	57,98739
		LDA	0,6681859	0,4496202	7,795776	2,688903

TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için zener anizotropi faktörü 1' den küçük olduğu değerlerde anizotropik malzeme özelliği gösterir. TlBr (GGA yaklaşımında), TlI, TlN (LDA yaklaşımında), TlSb, TlSe bileşiklerinde anizotropi özelliği görülür. 0,25-0.5 aralığındaki Poisson oranları ise bize bileşiğin merkezi kuvvetlere sahip olup olmadığını söyler. Çalışılan bileşiklerde ise TlN bileşiğinin wurtzite yapısı ve TlSe' un PbO yapısının GGA yaklaşımında merkezi kuvvetler bulunmamaktadır. Shear modülü, tersinir şekil değişikliğine karşı direncin bir ölçüsü iken bulk modülü basınç uygulanarak elde edilen hacim değişikliğine karşı direncin ölçüsüdür. Bundan dolayı izotropik shear modülünü kullanarak malzemenin sertliği bulk modülü kullanılarak belirlenen sertlikten daha doğru bir şekilde belirlenebilir. Bu bilgiler ışığında çalışılan malzemeler arasında en sert malzeme TlN' ın wurtzite yapısı, en yumuşak malzeme ise TlI' ın CsCl yapısıdır.

7.4. Termodinamik Özellikler

7.4.1. Debye ve erime sıcaklıkları ile ses hızlarının hesaplanması

Debye sıcaklığı (θ_D) temel bir fiziksel özelliktir. Katıların yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerini ayırmak için kullanılır. Eğer $T > \theta_D$ ise bütün modların $k_B T$ enerjisine sahip olduğu, $T < \theta_D$ ise yüksek frekans modlarının “donmuş” olduğu söylenir. Bu çalışmada θ_D ’ yı bulduğumuz elastik sabitlerini kullanarak aşağıdaki klasik [94,95] bağıntıdan hesapladık.

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right] \quad (7.6)$$

burada v_m ortalama dalga hızıdır ve yaklaşık olarak;

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (7.7)$$

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

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{ve} \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (7.8)$$

Ampirik bir bağıntı olan $T_M = 553 + (591/\text{Bar}) C_{11} \pm 300$ T kullanılarak erime sıcaklığı da tahmin edildi. TlX(X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için hesaplanan enine, boyuna, ortalama ses hızları, debye sıcaklığı ve erime sıcaklığı Çizelge 7.5’ de verildi. Kullandığımız denklemin sadece C_{11} ’ e bağlı olmasından dolayı, bulduğumuz sonuçların güvenilir olduğunu düşünmekteyiz.

Çizelge 7.7. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için hesaplanan boyuna (v_l (m/s)), enine (v_t (m/s)), ortalama ses hızları (v_m (m/s)), Debye sıcaklığı (θ_D (K)) ve erime sıcaklığı (T_m (K))

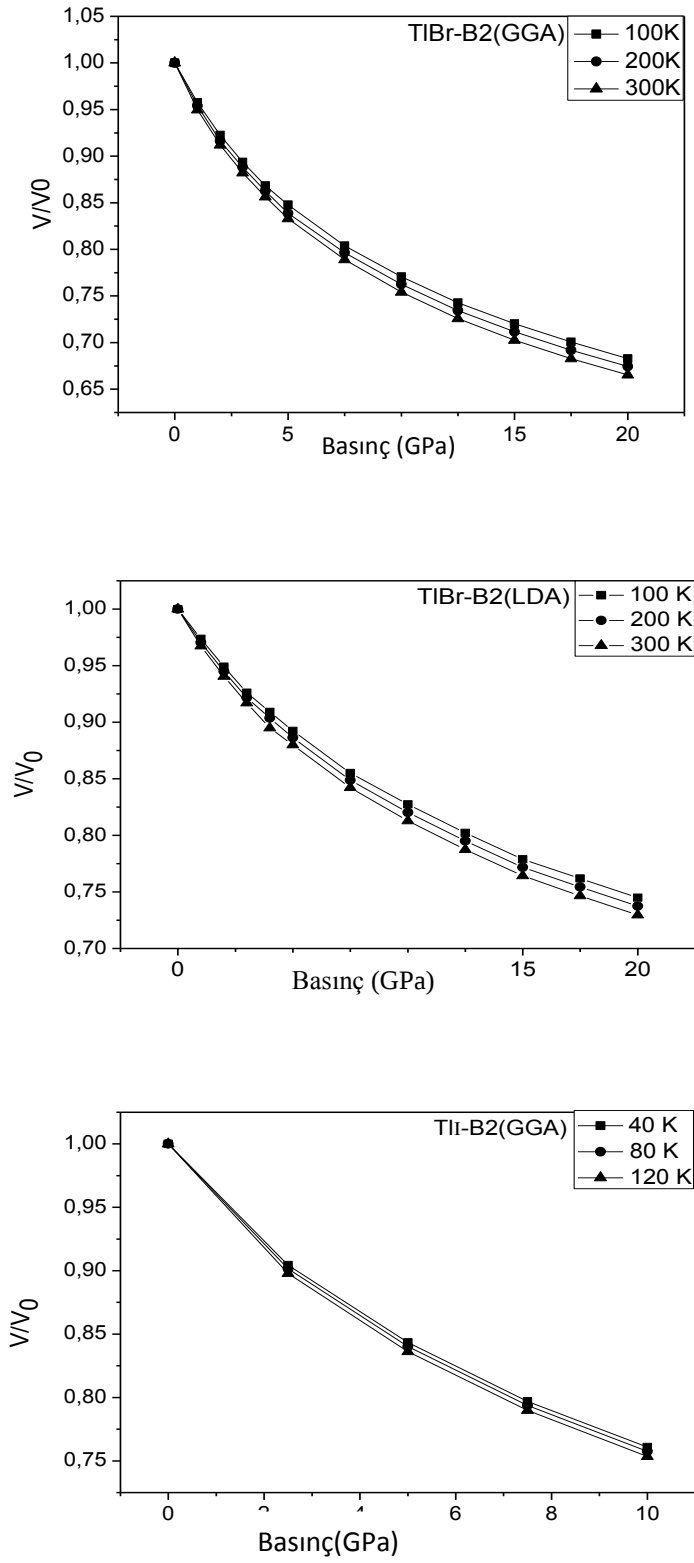
Madde	Yapı		v_l (m/s)	v_t (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)	T_m (K)
TlBr	B2	GGA	1015,26	508,90	570,80	113,923	769,83
		LDA	1219,55	633,31	708,78	161,38	853,98
TlI	B2	GGA	955,66	501,80	561,20	107,46	758,47
		LDA	1090,53	575,903	643,81	145,24	825,23
TlN	Wurtzite	GGA	2611,27	1682,32	1846,88	671,69	1846,26
		LDA	2683,02	1659,92	1830,57	713,97	1937,34
TlSb	PbO	GGA	1489,33	825,307	919,37	169,05	867,68
		LDA	1558,79	792,620	888,28	171,59	872,23
TlSe	PbO	GGA	2595,43	2030,47	2163,83	113,24	768,64
		LDA	1358,19	410,919	468,234	78,551	707,86

7.4.2. Bazı termodinamik özelliklerin basınç-sıcaklık ilişkisi

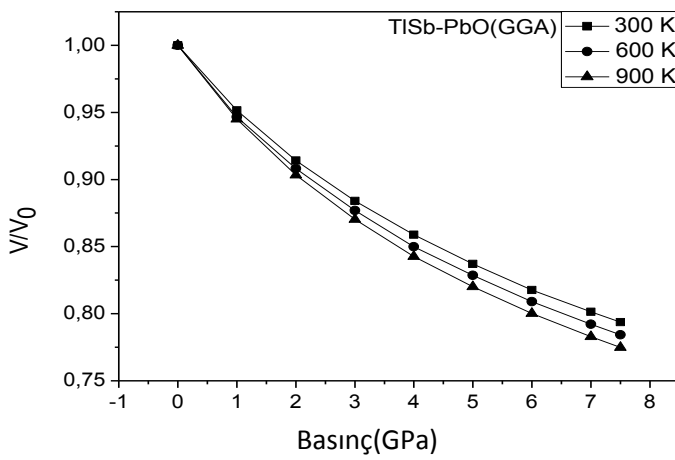
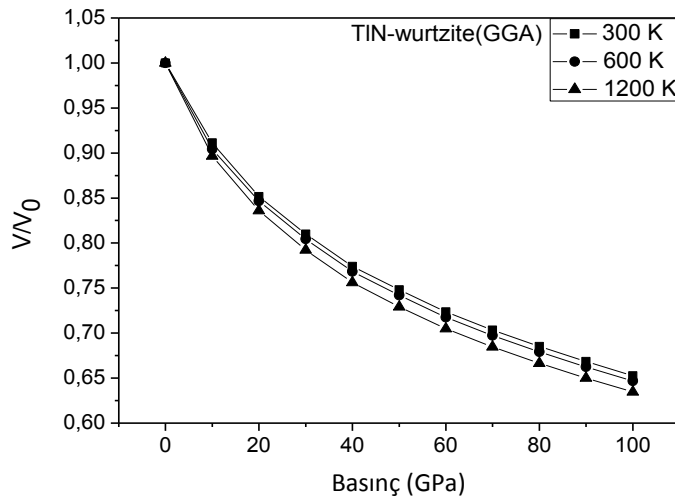
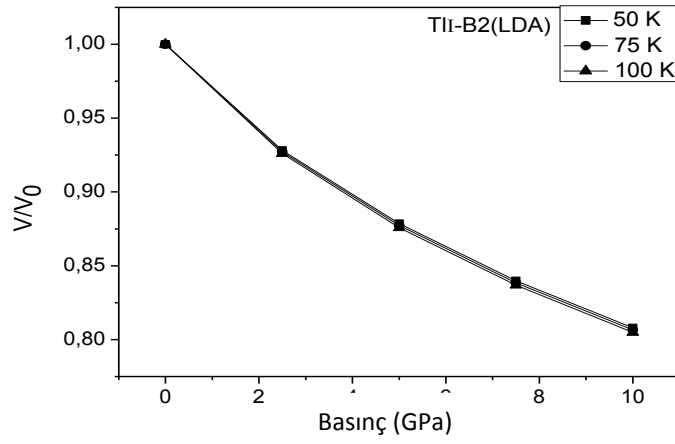
Aşağıdaki kısımda bahsedeceğimiz bazı termodinamik özelliklerin basınç ve sıcaklıkla ilişkisi incelenirken Gibbs kodu ve VASP paket programı kullanıldı. Gibbs programı [96-100], katıların izotermal ve izobarik termodinamik özelliklerini hesaplamak için “*yarı-harmonik debye*” modelini kullanır. Kristaller için hal denklemi (EOS) ve kimyasal potansiyeli anahtar iki kelime olup, hal denklemleri faz geçişinin belirlenmesi ve katıların davranışlarının basınç (P) ve sıcaklık (T) gibi makroskopik değişkenlerle nasıl değiştiğini belirler.

V/V_0 oranının basınçla değişimi:

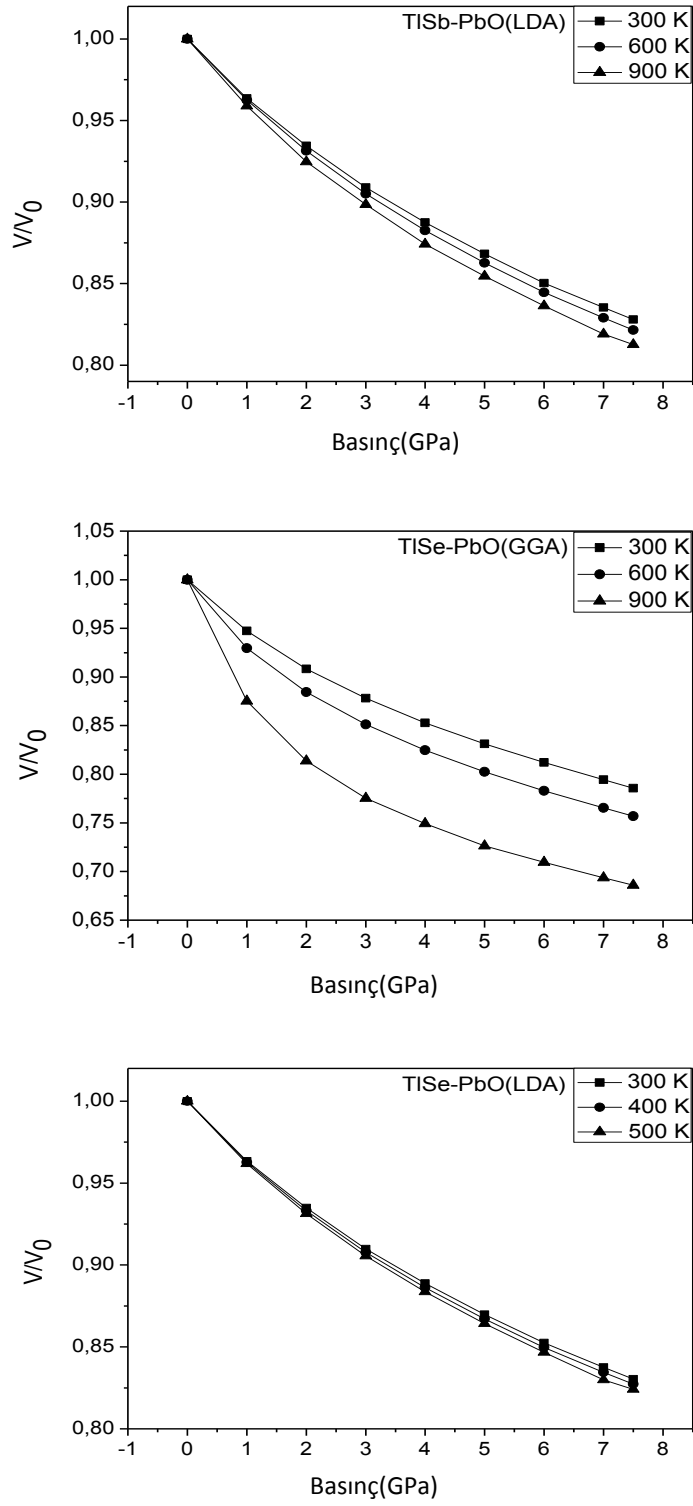
Talyum bileşikleri (Br, I, N, Sb, Se) için kararlı yapılarında ve farklı sıcaklıklarda V/V_0 oranının basınçla değişimi Şekil 7.4’ de verildi. Çizilen grafikler incelendiğinde basınç arttıkça V/V_0 oranının azaldığı görüldü. Ayrıca sıcaklık arttıkça da indirgenmiş hacmin basınçla değişimi azalmaktadır.



Şekil 7.4. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) kararlı yapılarının V/V_0 oranının baskınçla değışimi



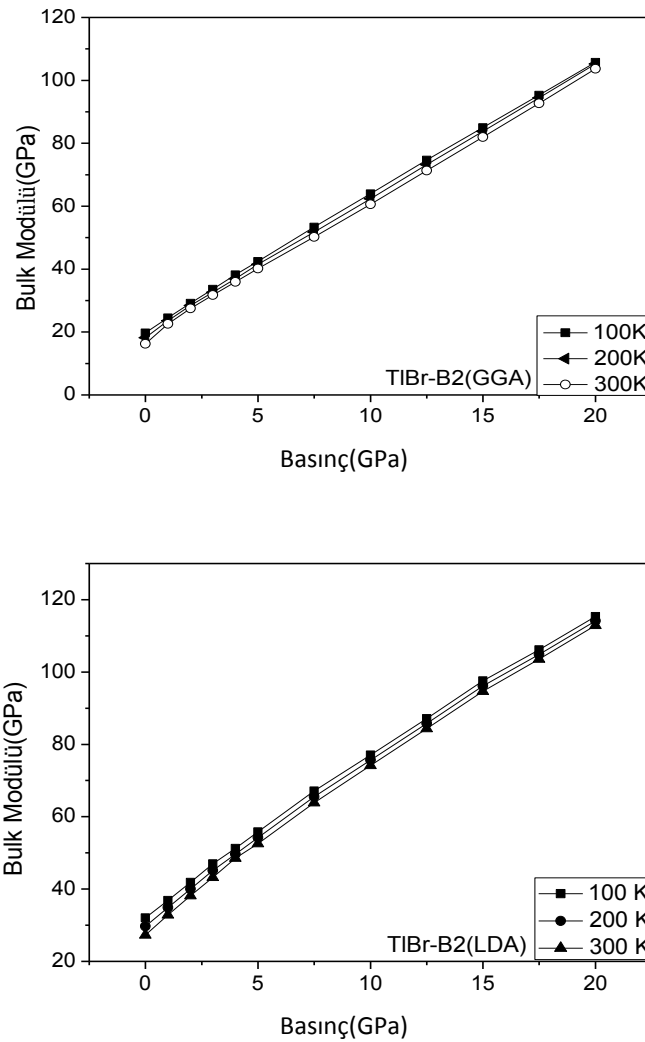
Şekil 7.4. (Devam) TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) kararlı yapılarının V/V_0 oranının basınçla değişimi



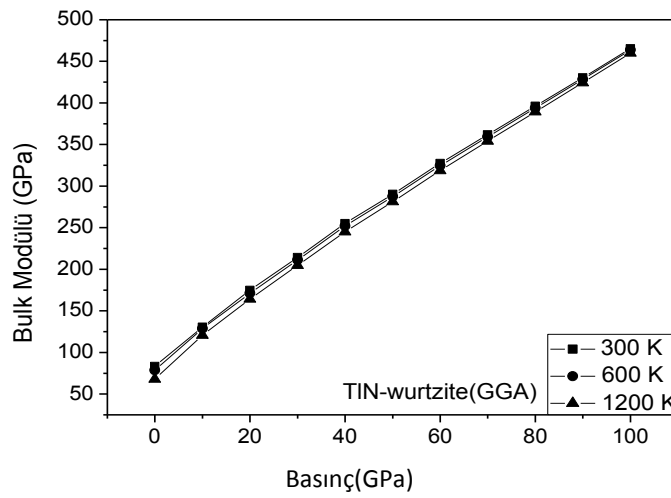
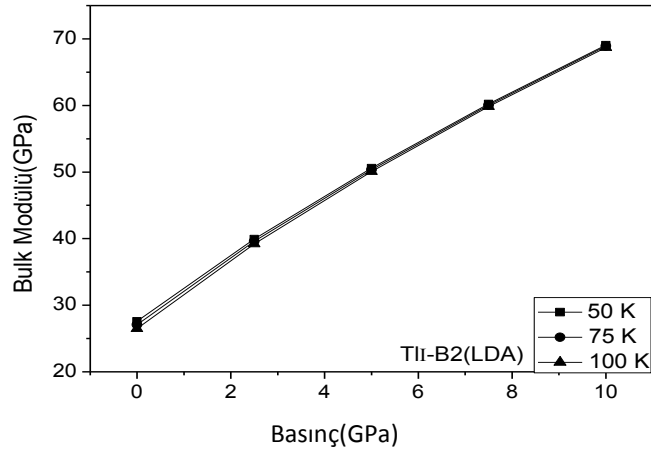
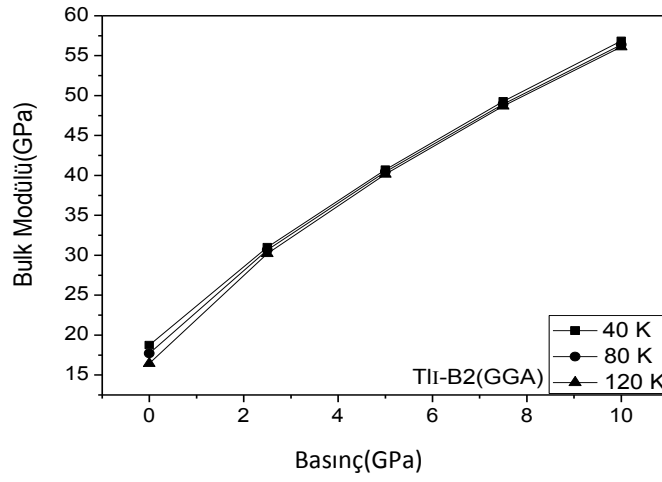
Şekil 7.4. (Devam) TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) kararlı yapılarının V/V_0 oranının basınçla değişimi

Bulk modülünün basınçla değişimi:

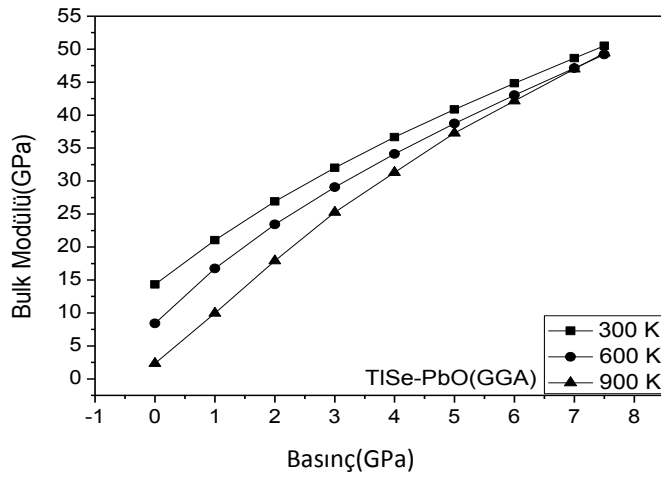
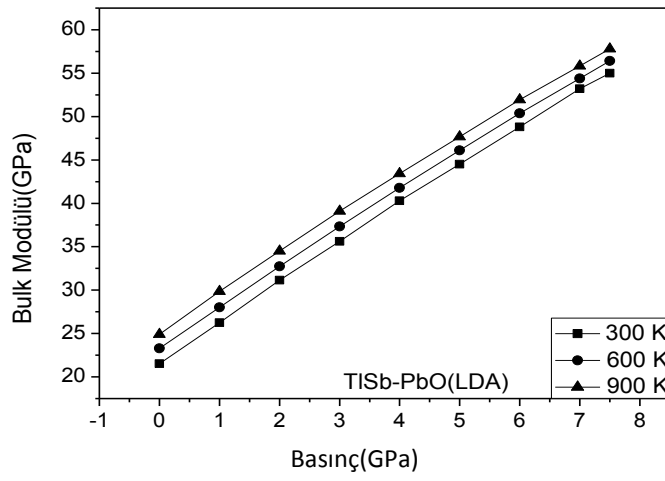
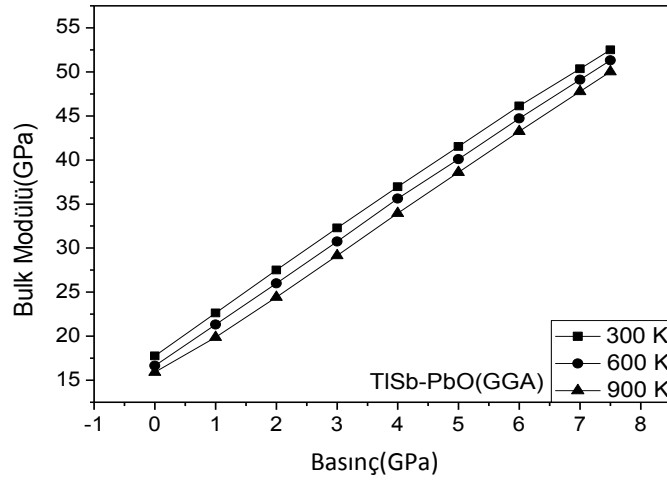
Bulk modülü; kristalin dış kuvvetlere karşı verdiği tepkinin bir ölçüsüdür ve materyallerin dayanıklılığının belirlenmesinde önemli bir role sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle katılar için hesaplanması son derece önemlidir. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için kararlı yapılarda farklı sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi grafiği Şekil 7.5’ de verilmiştir. Grafikler incelendiğinde, basınç arttıkça bulk modülünde artış gözlemlenmiştir. Sıcaklık arttıkça, bulk modülünün basınçla değişimi azalmaktadır.



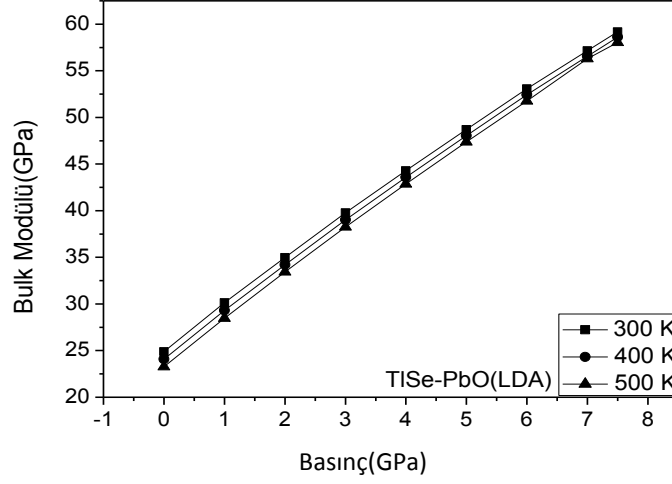
Şekil 7.5. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) kararlı yapılarının bulk modülünün basınçla değişimi



Şekil 7.5. (Devam) TIX (X=Br, I, N, Sb, Se) kararlı yapılarının bulk modülünün basınçla değişimi



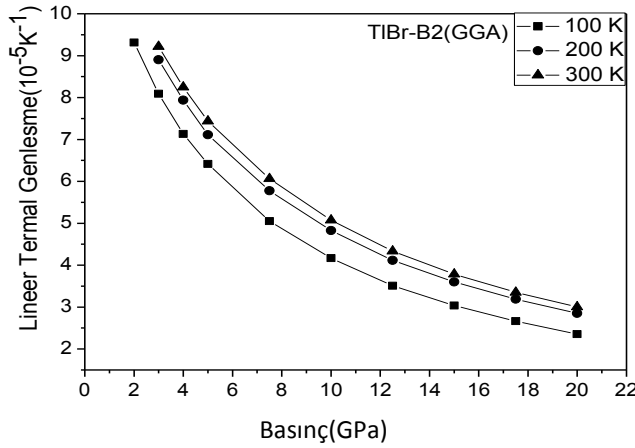
Şekil 7.5. (Devam) TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) kararlı yapılarının bulk modülünün basınçla değişimi



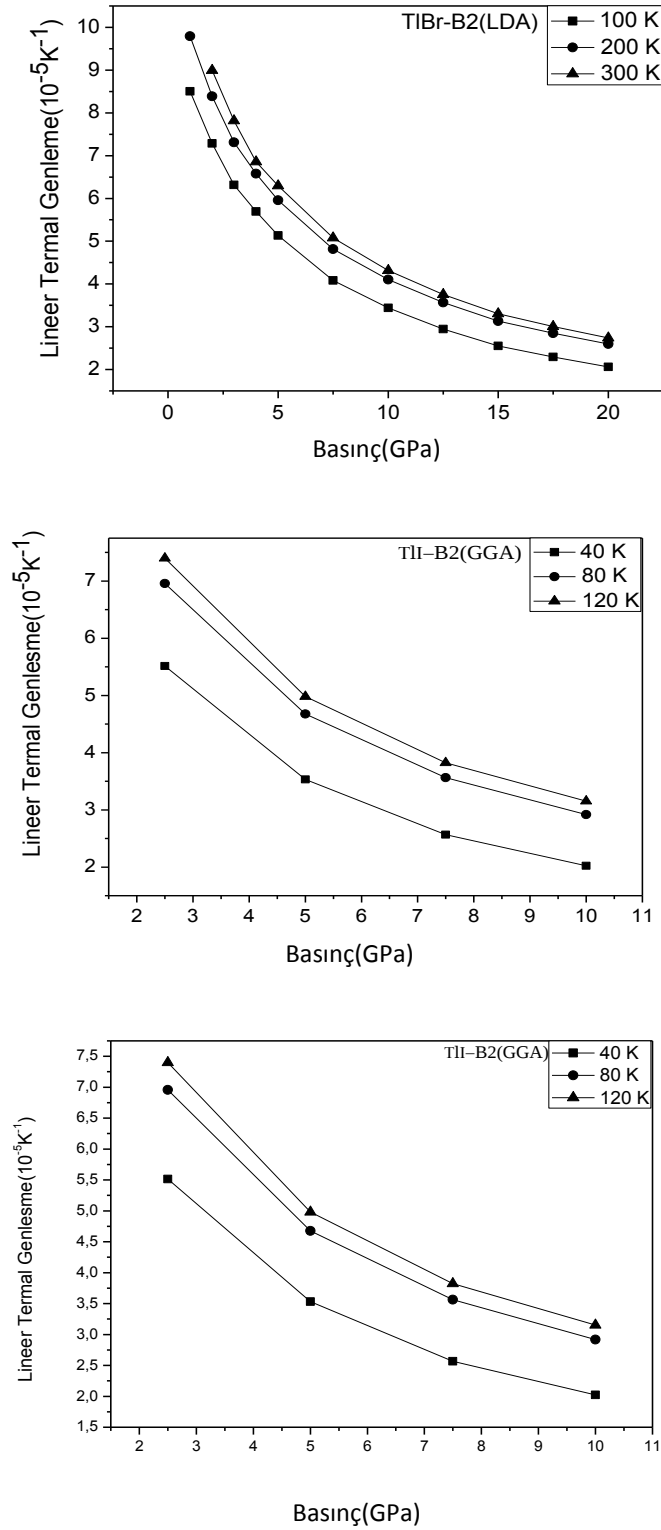
Şekil 7.5. (Devam) TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) kararlı yapılarının bulk modülünün basınçla değişimi

Lineer termal genişlemenin basınçla değişimi:

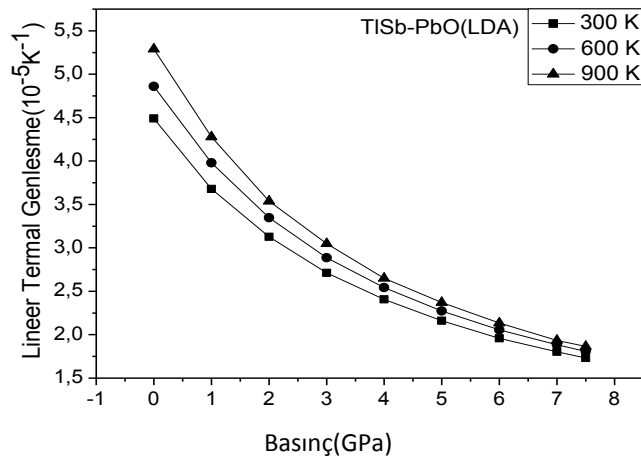
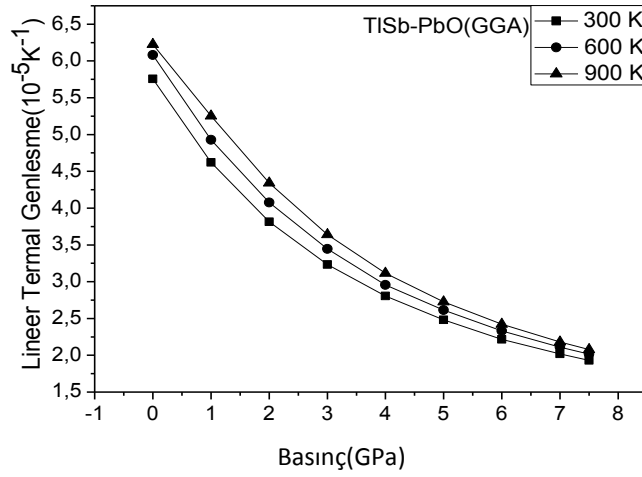
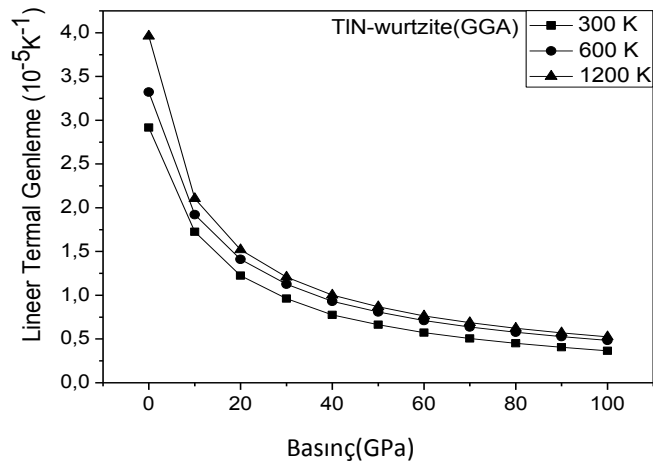
TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için kararlı yapılarında ve farklı sıcaklıklarda lineer termal genişlemenin basınçla değişimi grafiği Şekil 7.6' da verildi. Çizilen grafiklere bakıldığında düşük basınçta lineer termal genişleme katsayısı lineer olmayan bir şekilde azalmaktadır. Yüksek basınçta ise lineer genişleme katsayısı lineere yakın bir şekilde azalmaktadır.



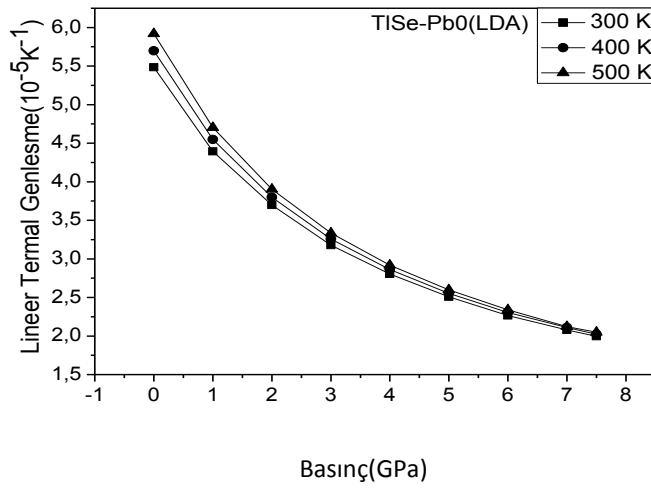
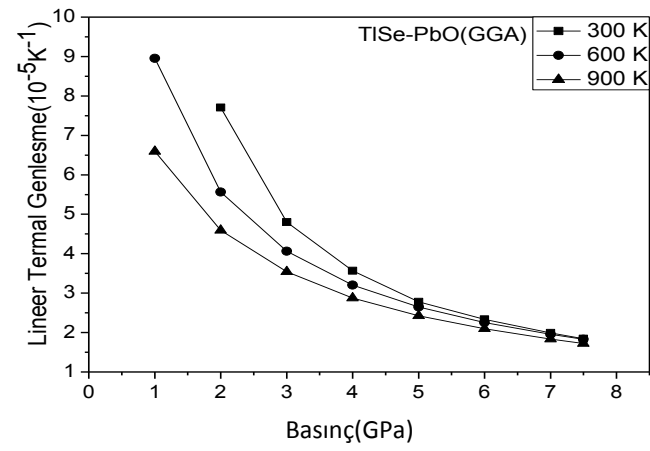
Şekil 7.6. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) kararlı yapılarında farklı sıcaklıklarda lineer termal genişlemenin basınçla değişimi



Şekil 7.6. (Devam)TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) kararlı yapılarında farklı sıcaklıklarda lineer termal genişlemenin basınçla değişimi



Şekil 7.6. (Devam)TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) kararlı yapılarında farklı sıcaklıklarda lineer termal genişlemenin basınçla değişimi



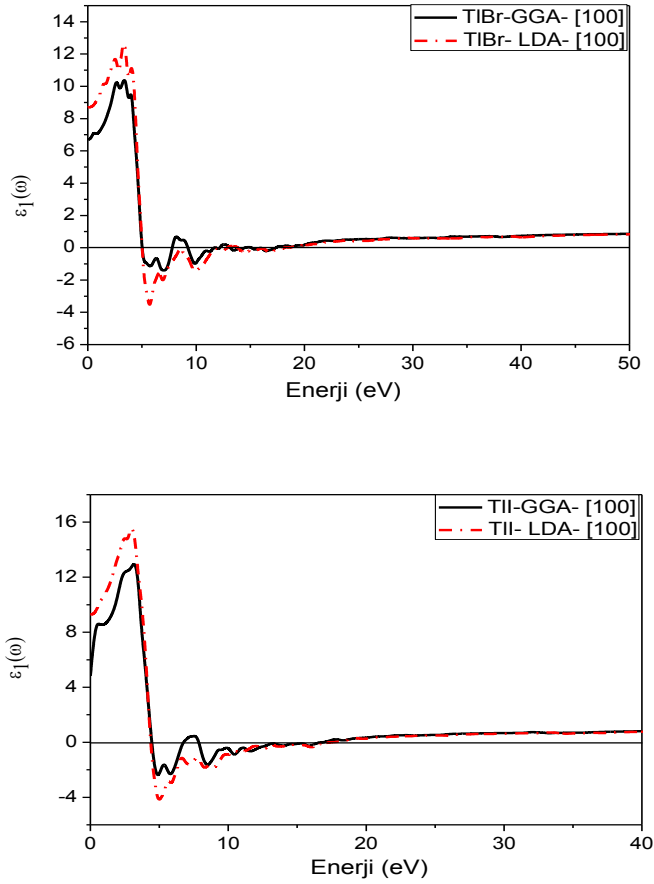
Şekil 7.6. (Devam) TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) kararlı yapılarında farklı sıcaklıklarda lineer termal genişlemenin basınçla değişimi

7.5. Optik Özellikler

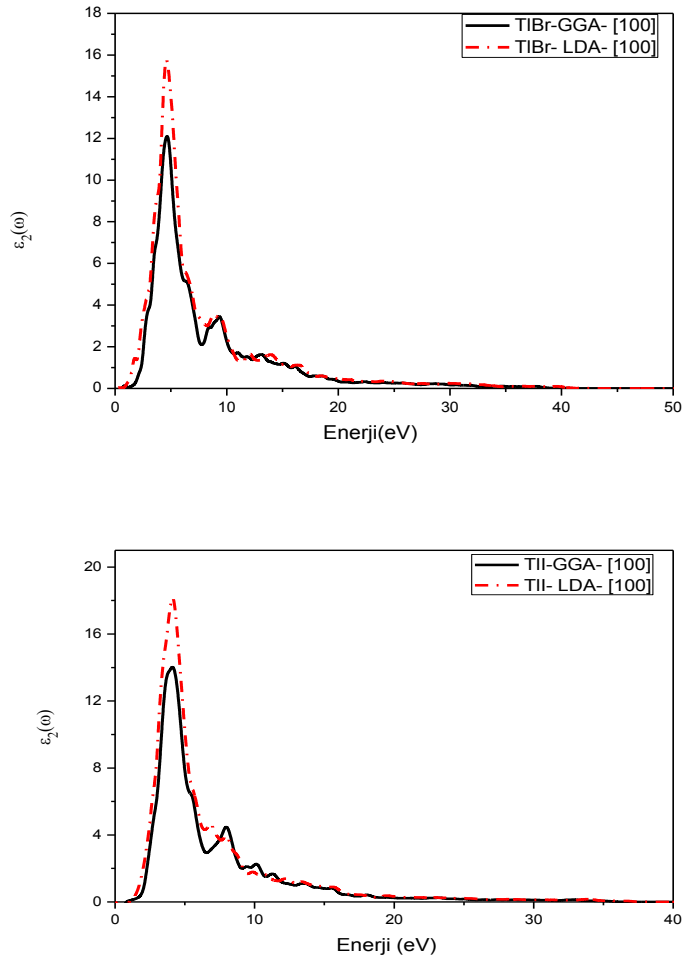
Çalışmanın bu kısmında TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşiklerinin optik özellikleri verilmiştir.

7.5.1. Dielektrik fonksiyonun hesaplanması

TlBr ve TlI bileşikleri için Şekil 7.7’ de dielektrik fonksiyonun reel kısmı, Şekil 7.8’ de ise imajiner kısmı verilmiştir. $\epsilon_1(\omega)$ ’ nin sıfır frekans limitindeki değeri statik dielektrik sabitini verir ve bunlarda sırasıyla GGA için 6,695 eV ve 4,82 eV, LDA için 8,68 eV ve 9,3 eV’ dir. Bu noktalar yansımaların azaldığı noktalardır. $\epsilon_1 > 0$ olduğunda malzeme dielektrik özelliği gösterir. $\epsilon_1 < 0$ olduğu yerlerde ise metal gibi davranır.



Şekil 7.7. TlBr ve TlI bileşiği için dielektrik sabitinin reel kısmı



Şekil 7.8. TlBr ve TlI bileşiği için dielektrik sabitinin imajiner kısmı

ϵ_2' de ise maksimum pik değerleri belirlenir. Dielektriğin sıfır olduğu değerlerinde yüksek geçirgenlik karakterine sahiptir. Bu enerji aralığında soğurma yokken yansıma vardır. Şekil 7.8' e baktığımızda ϵ_2' deki piklerin DOS ile uyumlu olduğunu görüyoruz.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

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

Bu çalışmanın ilk beş bölümünde temel fiziksel bilgiler, 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 TlX (X=Br, I, N, Sb, Se)' in yapısal, elastik, elektronik, termodinamik ve optik özellikleri temel prensiplere dayanan VASP programı ile incelenmiştir.

Genel hatları yukarıda verilen çalışmanın genel sonuçları aşağıda sıralanmıştır:

1. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşiklerinin B1, B2, B3, NbO, PbO ve wurtzite yapılarında örgü parametreleri, bulk modülleri, bulk modüllerinin basınca göre birinci türevleri hesaplandı. Elde edilen sonuçların deneysel ve başka teorik değerlerle uyum içinde olduğu görüldü. İncelediğimiz bileşiklerde kararlı olmayan yapılar ilk kez bu çalışmada incelendi.
2. TlBr için B1' den B2' ye geçiş gözlemlendi. Bu durum diğer çalışmalarla uyum içerisindedir.
3. TlX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşikleri için bant yapıları ve durumlar yoğunlukları (DOS) eğrileri çizildi ve çizilen bu grafikler TlBr ve TlI bileşiklerinin yarı iletken TlN, TlSb ve TlSe bileşiklerinin metalik karakter sergilediğini gösterdi.
4. Elastik sabitlerinin hesabı için “stress-strain(zor-zorlanma)” diye bilinen yöntem kullanılarak bileşiklerin 0 GPa ve sırasıyla 10 GPa, 20 GPa, 30 GPa, 40 GPa, 50 GPa

ve 60 GPa basınçtaki elastik sabitleri hesaplandı. Elastik sabitleri ilk kez bu çalışmada hesaplandı.

5. Elastik sabitleri yardımıyla da, bu bileşiklerin mekaniksel özelliklerinden Zener anizotropi faktörü, Poisson oranı, Young modülü ve Shear modülü ve termodinamik özelliklerinden Debye ve erime sıcaklıkları ile ses hızları hesaplandı.

6. TLX (X=Br, I, N, Sb, Se) için kararlı oldukları yapıda yarı harmonik debye modeli kullanılarak indirgenmiş hacmin, bulk modülünü, lineer termal genleşmenin basınçla değişimi incelendi, sonuçlar yorumlandı.

7. TLX (X=Br, I, N, Sb, Se) bileşiklerinin optik özellikleri Kramer-Kronig bağıntılarından elde edildi. Optik özelliklerden dielektrik fonksiyonu hesaplandı. Bu çalışma ilk defa yapıldığından karşılaştırma yapılamadı. Bu bileşiklerin fiziksel özelliklerinin kesin olarak sonuçlarının ortaya çıkarılması için, daha çok sayıda deneysel ve teorik çalışma yapılması gerektiğini düşünüyoruz.

KAYNAKLAR

1. Dündar, M. Ş., Altundağ, H., “Talyumun Sağlığa Etkisi, Çevresel Kaygı Ve Talyum Türlenmeşi”, *SAÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 11:80-86 (2007).
2. Petera, A.L., Viraraghavanb, T., “Thallium: a review of public health and environmental concerns”, *Environment International*, 31: 493– 501 (2005).
3. Sonia Galvan-Arzate, S.G., Antamaria, A., “Thallium toxicity”, *Toxicology Letters*, 99: 1–13 (1998).
4. Arabinda, K. Das, A.K., Dutta, M., Cervera, L., Guardia, M., “Determination of thallium in water samples”, *Microchemical Journal*, 86: 2–8 (2007).
5. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., “Principles of Instrumental Analysis”, 5 th ed., Saunders, *Philadelphia*, 216-225 (1998).
6. Lin, T.S. O, Nriagu, O.J., “Thallium speciation in river waters with Chelex-100 resin”, *Analytica Chimica Acta*, 395: 301-307 (1999).
7. Lana, C.H., Lin, T.S., “Acute toxicity of trivalent thallium compounds to *Daphnia magna*”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 61: 432–435 (2005).
8. Hosseini, M.S., Chamsaz, M., Raissi, H., Naseri, Y., “Flotation Separation and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination of Thallium in Wastewater Samples”, *Annali di Chimica by Societa Chimica Italiana*, 91-95 (2005)
9. Villar, M., Oalava, F., Lavilla, I., Bendicho, C., “Operational speciation of thallium in environmental solid samples by electrothermal atomic absorption spectrometry according to the BCR sequential extraction scheme”, *J. Anal. At. Spectrom.*, 16: 1424–1428 (2001).
10. Batley, G. E.; “Trace Element Speciation: Analytical methods and problems”, *CRC Press, Inc, USA*, 128-135 (1991).
11. Overton, J., Hernandez, J. P., “Linear-Combination-of-Atomic-Orbitals Band Structure of TlBr”, *Physical Review B*, 1 (2), 778-785 (1973)
12. Barchij, I. E., Peresh, E. Y., Haborets, N. J., Tzigika, V. V., “The TlSe-TlBr-TlI quasi-ternary system”, *Journal of Alloys and Compounds*, 358: 93-97 (2003).
13. Merrill, L., “Behavior of the AB-Type Compounds at High Pressure and High Temperatures”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 6(4):1234-1235 (1977)
14. Vasil’ev, V. P., “Correlations between the Thermodynamic Properties of II-VI and III-VI Phases”, *Inorganic Materials*, 43: 115-124 (2007)

15. Bachrach, R. Z., Brown, F. C., "Exciton-Optical Properties of TlBr and TlCl", **Physical Review B**, 1(2): 818-831 (1969).
16. Kozlov, V., Leskela, M., Kemell, M., Sipila, H., "Effects of polishing and etching on TlBr single crystals", **Science Direct Nuclear Instrument and Methods in Physics Research**, A 563: 58-61(2006).
17. Barchij, I. E., Peresh, E. Y., Haborets, N. J., Sabov, M. Y., Tzigika, V. V., "Phase relations in the Tl_2S - Tl_5SeBr -TlBr ternary system", **Journal of Alloys and Compounds**, 353: 180-183 (2003).
18. Najafov, A. I., Guseinov, G. G., Alekperov, O. Z., Sardarly, R. M., Abdullaev, A. P., Eyubova, N. A., "Polymorphic Transformation in TlSe and the Electrical Properties of Phases", **Crystallography Reports**, 53: 781-785 (2008)
19. Ismailov, D. I., Alekperov, E. Sh., Aliev, F. I., "Preparation of Single-Crystal TlSe Films", **Inorganic Materials**, 38: 1-2 (2002).
20. Samara, G. A., "Pressure and temperature dependences of the ionic conductivities of the thallous halides TlCl, TlBr, and TlI", **Phys. Rev. B**, 23: 575-586 (1981).
21. Ferreira da Silva, A., Souza Dantas, N., de Almeida, J.S., Ahuja, R., Persson, C., "Electronic and optical properties of wurtzite and zinc blende TlN and AlN", **Science Direct**, 281: 151-160 (2005).
22. Chattopadhyay, A., Kumar Das, K., "Electronic States of TlX (X=As, Sb, Bi): A Configuration Interaction Study", **J. Phys. Chem. A**, 108: 7306-7310, (2004).
23. Kresse, G., Hafner, J., "Ab initio molecular dynamics for liquid metals", **Phys. Rev. B** 47:558 (1993)
24. Kresse, G., Furthmüller, J., "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set", **Comp. Mat. Sci.**, 6: 15 (1996).
25. Kresse, G., Joubert, D., "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method", **Phys. Rev. B**, 59: 1758 (1999)
26. Kresse, G., Furthmüller, J., "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", **Phys. Rev. B**, 54: 11169 (1996).
27. Corso, A. D., Pasquarello, A., Baldereschi, A., "Structural study of the Si(100)2×2-In surface", **Phys. Rev. B**, 53: 1180 (1996).

28. Shirotani, I., Hayashi, J., Yamanashi, K., Hirano, K., Adachi, T., Ishimatsu, N., Shimomura, O., Kikegawa, T., “Pressure-induced phase transition of SmBi with a NaCl-type structure”, *Physica B*, 334: 167-174. (2003).
29. Othman, M., Kasap, E. “TAC IR FEL Deney İstasyonları”, *V.YUUP Çalıştayı* İstanbul, 36-38 (2008).
30. Kittel, C., “Introduction to Solid State Physics”, *John Wiley and Sons.*, New York, 1-19 (1996).
31. Gezci, S., “Kristal Yapı”, Katıhal Fiziği, *İTÜ*, İstanbul, 1-25 (1991).
32. Martin, R.M., “Electronic Structure”, *Cambridge University Press*, Cambridge 73-85 (2004).
33. Duman, S., “III-N tipi yarı iletkenlerin örgü dinamiğinin Adyabatik Bağ Yüğü Modeli ile incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi*, 58-59 (2002).
34. İnternet: U.S. Naval Research Laboratory “Yüksek simetri noktaları” <http://cst-www.nrl.navy.mil/~mehl/phonons/> (2007).
35. İnternet: Kristal örgü yapıları “2009 Crystal Lattice-Structures”, <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/index.html> (2009).
36. Razeghi, M., “Fundamentals of Solid State Engineering”, Hingham, MA, USA: *Kluwer Academic Publishers*, 28-34 (2002).
37. Hohenberg, P., Kohn, W., “ Self Consistent Equation Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys Rev*, 136:B864, (1964).
38. Gülseren, O., Cohen, R.E., “High-pressure thermoelasticity of body centered cubic tantalum”, *Phys. Rev. B*, 65: 064103-64103-5 (2002).
39. Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D., “Solid State Physics”, *W. B. Saunders Company, Philadelphia*, 1-30 (1976).
40. Grimvall, G., “Thermophysical Properties of Materials”, *North-Holland*, Amsterdam, 28, (1986).
41. Wang, J., Yip, S., Phillpot, S. R., Wolf, D., “Crystal instabilities at finite strain”, *Phys. Rev. Lett.*, 71: 4182-4185 (1993).
42. Wu, Z. J., Zhao, E. J., Xiang, H., Hao, X., Liu, X., Meng, J., “Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles”, *Phys. Rev.B*, 76: 054115(1)-054115(15) (2007).

43. Chrisman, J.R., “ Fundamentals of Solid State Physics”, **John Wiley & Sons**, New York, 217-218, (1988).
44. Johnston, I., Keeler, G., Rollins, R., Spicklemire, S., “Solid State Physics Simulations, The Consortium for Upper-Level Physics Software”, **John Wiley**, New York, 45-59, (1996).
45. Schreiber, E., Anderson, O.L., Soga, N., “Elastic Constants and their Measurements”, **McGraw-Hill**, New York, 102-105(1973).
46. Porter, D. A., Easterling, K. E., “Phase Transformations in Metals and Alloys” , **Chapman & Hall**, U.K., 140-142 (1992)
47. Haasen, P., “Physical Metallurgy”, **Cambridge University Pres**, U.K., 78, (1992).
48. Zoroddu, A., Bernardi, F., Ruggerone, P., "First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: comparison of local and gradient-corrected density-functional theory", **Cond. Mat.**, 56: 2-8 (2000).
49. Cui, G., Yu, R., “Volume and pressure dependence of Grüneisen parameter γ for solids at high temperatures”, **Physica B**, 390: 220-224 (2007).
50. Peng, X., Xing, L., Fang, Z., “Comparing research on the pressure or volume dependence of Grüneisen parameter”, **Physica B**, 394: 111-114 (2007).
51. Fermi, E., “A statistical method for determining some properties of the atom”, **Rend. Accad.**, 6: 602 (1927).
52. Thomas, L. H., “The calculation of atomic fields”, **Proc. Cam. Phil. Soc.**, 23: 542-550 (1927).
53. Fermi, E., “A statistical method for the determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements”, **Z. Phys.**, 48: 73-79 (1928).
54. Hohenberg, P., Kohn, W., “Inhomogeneous Electron Gas”, **Phys. Rev. B**, 136: 864-871 (1964).
55. Kohn, W., Sham, L. J., “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, **Phys. Rev. A**, 140: 1133-1138 (1965).
56. Perdew, J.P., “Density - functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas”, **Phys. Rev. B**, 33: 8822-8824 (1986).
57. Haug, A., “Theoretical Solid State Physics”, **Pergamon**, New York, 302-309 (2005).

58. İnternet: Dokuz Eylül Üniversitesi “Yogunluk fonksiyoneli teorisi”
<http://kisi.deu.edu.tr/umit.akinci/kmc/node1.html> (2007).
59. Hartree, D. R., “The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods”, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24: 89-110 (1928).
60. Martin, R. M., “Electronic Structure”, *Cambridge University Press*, Cambridge, 73-81 (2004).
- 61.İnternet: Cambridge University “Density of functional theory”
<http://webusers.physics.umn.edu/~dnguyen/esctmp.html> (2004).
- 62.Kohn, W., “ Electronic structure of matter-wave functions and density functionals”, *Rev. Mod. Phys.*, 71: 1253 (1999).
63. Oppenheimer, J.R., Born, M., “Zur quantentheorie der molekeln”, *Ann Phys.*, 84: 457 (1927).
64. Perdew, J. P., Zunger, A., “Self-interaction correction to densityfunctional approximations for many-electron systems”, *Phys. Rev. B*, 23: 5048–5079 (1981).
65. Becke, A. D., “ Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”, *Phys. Rev.*, A38: 3098-3100 (1988).
66. Ceperley, D. M., Alder, B. J., “Ground state of the electron gas by a stochastic method”, *Phys. Rev. Lett.*, 45: 566-569 (1980).
67. Jones, R. O., Gunnarsson, O., “The density functional formalism, its applications and prospects”, *Rev. Mod. Phys.*, 61: 689-746 (1989).
68. Becke, A.D., “ Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”, *Phys. Rev. A*, 38: 3098-3100 (1988).
69. Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., “Development of the Colle – Salvetti correlation-energy Formula into a functional of electron density”, *Phys Rev. B*, 37: 785-789 (1988).
70. Perdew, J.P., Wang, Y., “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Phys. Rev. B*, 45: 13244-13249 (1992).
71. Perdew, J.P., Shevay, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh, D.J., Fiolhais, C., “Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for Exchange and correlation”, *Phys. Rev. B*, 46: 6671-6687 (1992).
72. Zhang, Y., Yang, W., “Comment on: Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, 80: 890 (1998).

73. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzenhof, M., “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, **Phys. Rev. Lett.**, 77: 3865-3868 (1996).
74. Perdew, J.P., Burke, K., Wang, Y., “Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system”, **Phys. Rev. B**, 54: 16533–16539 (1996).
75. Giannozzi, P., de Gironcoli, S., Pavone, P., Baroni, S., “Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors”, **Phys. Rev. B**, 43:7231-7242 (1991).
76. Gonze, X., Allan, D. C., Teter, M. P., “Dielectric tensor, effective charges, and phonons in α -quartz by variational density-functional perturbation theory”, **Phys. Rev. Lett.**, 68: 3603-3606 (1992).
77. Laasonen, K., Csajka, F., Parrinello, M., “Water dimer properties in the gradient-corrected density functional theory”, **Chemical Physics Letters**, 194:172-174 (1992).
78. Sprik, M., Hutter, J., Parrinello, M., “Ab initio molecular dynamics simulation of liquid water: Comparison of three gradient-corrected density functionals”, **J. Chem. Phys.**, 105: 1142-1153 (1996).
79. Srivastava, G. P., “The physics of phonons”, **Adam Hilger**, Bristol, 128 (1990).
80. Burns, G., “Solid state physics”, **Academic Press**, New York, 183 (1925).
81. Ashcroft N., W. ve Mermin, N. D., “Solid State Physics”, **W. B. Saunders Company**, Philadelphia, 1-30 (1976).
82. Marder, M.P., “Condensed Matter Physics”, **John Wiley&Sons**, NewYork, 229 (2000).
83. Bandeaux, D., Vlieger, J., “Optical properties of Surfaces”, **World Scientific Publishing**, USA, 444 (2001).
84. Dirac, P.A.M., “Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom”, **Proc.Cambridge Phil. Roy. Soc.**, 26: 376-385 (1930).
85. Akkuş, H., Mamedov, A.M., “SbSI Kristalinin Elektronik Optik Özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin Uygulanması”, Doktora Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, 76-113 (2007).
86. Wooten, F., “Optical Properties of Solids”, **New York: Academic**, 29-43 (1972).
87. Nye, J. F., “Physical Properties of Crystals”, Clarendon Press, **Oxford**, 297-315 (1957).

88. Shirotani, I., Hayashi, J., Yamanashi, K., Hirano, K., Adachi, T., Ishimatsu, N., Shimomura, O., Kikegawa, T., “X-ray study with synchrotron radiation of cerium and praseodymium monopnictides with the NaCl-type structure at high pressures”, *Physica B*, 334: 167-174 (2003).
89. Vaitheeswaran, G., Petit, L., Svane, A., Kanchana, V., Rajagopalan, M., “Electronic structure of praseodymium monopnictides and monochalcogenides under pressure”, *J. Phys: Condens. Matter*, 16: 4429-4440 (2004).
90. Blöchl, P. E. “Projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B*, 50: 17953-17979 (1994).
91. Duan, C.G., Sabirianov, R.F., Mei, W.N., Dowben, P.A., Jaswal, S. S., Tsymbal, E. Y., “Electronic, magnetic and transport properties of rare-earth monopnictides”, *J.Phys: Condens, Matter* 19 (315220): 32 (2007).
92. Wu, Z., Zhao, E., Xiang, H., X., Liu, X., Meng, J., “Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles”, *Physical Review B*, 76,054115 (2007).
93. Deligöz, E., “Bazı İkili (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi) Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik ve Titreşimsel Özelliklerinin Ab Initio Yöntemle İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 155 (2007).
94. Deligöz, E., “Bazı İkili (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi) Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik ve Titreşimsel Özelliklerinin Ab Initio Yöntemle İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 4-74 (2007).
95. Johnston, I., Keler, G., Rollings, R., Spicklemire, S., “Solid State Physics Simulations”, The Consortium for Upper-Level Physics Software, *John Wiley*, New York, 45-49 (1996).
96. Blanco, M. A., Francisco, E., Lunana, V., “GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model”, *Comput. Phys. Commun.*, 158:57 (2004).
97. Peng, F., Fu, H.Z., Cheng, X.L., “First-principles calculations of thermodynamic properties of TiB₂ at high pressure”, *Physica B*, 400:83 (2007).
98. Peng, F., Fu, H.Z., Yang, X.D., “Phesa and thermodynamic properties of PtC from first-principles calculations”, *Solid State Commun.*, 145:91-94(2008).
99. Peng, F., Fu, H.Z., Yang, X.D.,”Ab initio study of phase transition and thermodynamic properties of PtN”, *Physica B*, 403:2851(2008).

100. Blanco, M. A., Pendas, A. M., Francisco, E., Recio, J. M., Franko, R.,
“Thermodynamical properties of solids from microcopic theory: applications to
MgF₂ and Al₂O₃”, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 368:245-255 (1996)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı Adı : KAHVECI Nurgül
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 05.08.1985 Ankara
 e-mail : nurgulkahveci@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik Bölümü	2008
Lise	Batıkent YDA Lisesi	2003

Yabancı Dil

İngilizce

Kongre Sunumları

1. Kahveci N., Çiftçi Y. Ö., Çolakoğlu K., “TII Bileşiğinin Yapısal, Elektronik ve Elastik Özellikleri Üzerinde ab-initio Hesaplamaları”, Adım Fizik Günleri-I, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, 21-22 Mayıs 2010.
2. Kahveci N., Çiftçi Y. Ö., Çolakoğlu K., Özışık H. B., “Ab initio study of TlBr Intermetallic Compound”, International Conferance Physics 2010, 30 Mayıs-2 Haziran, Bakü/Azerbeycan.

3. Kahveci N., Çiftçi Y. Ö., Çolakoğlu K., “TlSe Bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Termodinamik Özellikleri Üzerinde ab-initio Hesaplamaları”, Türk Fizik Derneği, 27. Uluslararası Fizik Kongresi, 14-17 Eylül 2010, İstanbul, Türkiye.
4. Kahveci N., Çiftçi Y. Ö., Çolakoğlu K., “Al₂La Bileşiğinin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Termodinamik Özellikleri Üzerinde abi-initio Hesaplamaları”, 17. Yoğun Madde Fiziği-Ankara Toplantısı, Ankara Üniversitesi, 5 Kasım 2010.