

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**Sezen HOROZ**

**NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ OKSİTLERİNİN ELEKTRONİK VE  
OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ: AB İNİTİO YÖNTEMİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ADANA, 2014**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ OKSİTLERİNİN ELEKTRONİK VE  
OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ: AB İNİTİO YÖNTEMİ**

**Sezen HOROZ**

**DOKTORA TEZİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

Bu Tez //2014 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından  
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....  
Prof. Dr. Süleyman GÜNGÖR  
DANIŞMAN

.....  
Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV  
ÜYE

.....  
Prof. Dr. Turgut İKİZ  
ÜYE

.....  
Doç. Dr. Zekeriye TÜFEKÇİ  
ÜYE

.....  
Yrd. Doç. Dr. M. Zeki KURT  
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

**Kod No:**

**Prof. Dr. Mustafa GÖK  
Enstitü Müdürü**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ OKSİTLERİNİN ELEKTRONİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ: AB İNİTİO YÖNTEMİ

Sezen HOROZ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Süleyman GÜNGÖR  
Yıl: 2014, Sayfa: 131  
Jüri : Prof. Dr. Süleyman GÜNGÖR  
: Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV  
: Prof. Dr. Turgut İKİZ  
: Doç. Dr. Zekeriyeye TÜFEKÇİ  
: Yrd. Doç. Dr. M. Zeki KURT

Bu tezde kübik ve monoklinik yapıdaki  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristallerinin elektronik özellikleri, ilk kez yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanan ABINIT paket programı ile hesaplandı.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristallerinin hacimsel optimizasyonları yapıldı ve örgü parametrelerinin literatürdeki deneysel sonuçlar ile uyum içinde olduğu görüldü.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristallerin toplam durum yoğunlukları (DOS) hesaplandı ve çizildi. DOS' un enerjiyle değişimi incelendi.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristallerinin yüksek simetri yönlerindeki elektronik band yapısı hesaplandı ve optik geçişler belirlendi.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristalleri için direk bant aralığı gözlemlendi. Monoklinik yapıdaki  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristalleri için direk bant aralığı sırasıyla 0,172 eV ve 0,197 eV olarak tespit edildi. Hesaplanan enerji bant aralıkları deneysel değerlere yakın bulundu.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristallerinin tüm optik fonksiyonları yani; foton enerjisine bağlı lineer dielektrik tensörünün reel ve sanal bileşenleri, enerji kayıp fonksiyonu, kırılma indisi, sönüm katsayısı, yansımaya katsayısı ve soğurma katsayısı, valans elektronlarının etkin sayısı ve etkin optik dielektrik sabiti hesaplandı ve yorumlandı.

**Anahtar Kelimeler:**  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ , elektronik band yapısı, optik fonksiyonlar, yoğunluk fonksiyonel teorisi, ABINIT

## ABSTRACT

### PhD THESIS

# INVESTIGATION OF ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF RARE EARTHS OXIDES: AB INITIO METHOD

Sezen HOROZ

ÇUKUROVA UNIVERSITY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor : Prof. Dr. Süleyman GÜNGÖR  
Year:2014, Pages:131  
Jury : Prof. Dr. Süleyman GÜNGÖR  
: Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV  
: Prof. Dr. Turgut İKİZ  
: Assoc Prof. Dr. Zekeriye TÜFEKÇİ  
: Asst. Prof. Dr. M. Zeki KURT

In this thesis electronic properties of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  crystals which have cubic and monoclinic structure, was calculated with the ABINIT program that uses density functional theory for the first time. Volumetric optimizations of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  of crystals were made and lattice parameters were found to be in agreement with the experimental results in literature. Total state density (DOS) of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  crystals were calculated and plotted. Variation of DOS with energy exchange were examined. Electronic band structure of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  crystals in the direction of high symmetry was calculated and optical transitions were determined. Direct band gap for  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  crystals was observed. Direct band gap for  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  crystals in the monoclinic structure were detected as 0,172 eV and 0,197 eV respectively. Calculated energy band gaps are found close to experimental values. All optical functions of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  crystals, i.e., real and imaginary components of linear dielectric tensor depending to photon energy, the energy loss function, refractive index, extinction coefficient, reflection coefficient and the absorption coefficient, effective number of valance electrons and the effective optical dielectric constant were calculated and interpreted.

**Keywords:**  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ , electronic band structure, optical functions, density functional theory, ABINIT

## TEŞEKKÜR

Doktora başladığım ilk günden itibaren hem ders aşamasında hem de tez aşamasında karşılaştığım tüm sorunlarda yardımını ve desteğini esirgemeyen, lider ruhlu, değerli hocam Prof. Dr. Süleyman GÜNGÖR' e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında her türlü bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV' a teşekkür ederim.

Doktora eğitimimin birçok aşamasında bana önemli katkıları olan değerli hocam Doç. Dr. Faruk KARADAĞ' a teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında yardımını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Süleyman ÇABUK' a teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Erkan TETİK, Yrd. Doç. Dr. Şevket ŞİMŞEK ve Dr. Halime TUGAY' a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Fizik Bölümü' ndeki tüm öğretim üyelerine saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman beni destekleyen ve her türlü fedakarlıkları gösteren değerli annem, babam ve kardeşlerime sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

## SAYFA

ÖZ .....	I
ABSTRACT .....	II
TEŞEKKÜR .....	III
İÇİNDEKİLER .....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	XII
1. GİRİŞ .....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	7
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	29
3.1. Materyal .....	29
3.1.1. Hartree Yaklaşımı .....	32
3.1.2. Hartree-Fock Yaklaşımı .....	34
3.1.3. Korelasyon Enerjisi .....	35
3.1.4. Thomas-Fermi Teorisi ve Dirac Değişimi Enerjisi .....	36
3.1.5. Dalga Fonksiyonları Metodu .....	39
3.1.5.1. Ortogonalize Düzlem Dalgalar (OPW) Metodu .....	39
3.1.5.2. Atomik Orbitalerin Lineer Bileşimi (LCAO) Metodu .....	41
3.1.5.3. Lineer Muffin-tin Orbital (LMTO) Metodu .....	45
3.1.6. Düzlem Dalga Baz Setleri .....	46
3.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi .....	47
3.2.1. Hohenberg-Kohn Teoremleri .....	51
3.2.2. Kohn-Sham Denklemleri: Değişim ve Korelasyon Etkilerini İçeren Öz-Uyumlu Denklemler .....	56
3.2.2.1. Kohn-Sham Formülasyonu .....	60
3.2.3. Değişim ve Korelasyon Yoğunluk Fonksiyonelleri .....	62
3.2.3.1. Değişim-Korelasyon Enerjisi .....	62
3.2.3.2. Değişim-Korelasyon Fonksiyonellerinin Genel Analitik Özellikleri .....	66

.2.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Oluşturma Yöntemleri.....	67
3.2.4.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı .....	68
3.2.4.2. Değişim İçin Yerel Yoğunluk Yaklaşımı.....	69
.2.4.3. Korelasyon İçin Yerel Yoğunluk Yaklaşımı.....	71
3.3. Pseudo-Potansiyel Yaklaşımı.....	74
3.3.1. Norm-Koruyucu Pseudo-Potansiyeller .....	75
3.4. Optik Özellikler ve Sabitler .....	81
3.4.1. Scissors Yaklaşımı .....	85
3.5.1. Siesta Metot.....	87
3.5.2. ABINIT Programı .....	89
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	91
4.1. Hesaplama Metodu .....	91
4.2. Yapısal Özellikleri .....	91
4.2.1. $\text{Eu}_2\text{O}_3$ Kristalinin Yapısal Özellikleri .....	91
4.2.2. $\text{Tb}_2\text{O}_3$ Kristalinin Yapısal Özellikleri .....	93
4.3. Örgü Sabiti Hesaplanması.....	95
.4. $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ve $\text{Tb}_2\text{O}_3$ Kristallerinin Elektronik Bant Yapıları ve Durum Yoğunlukları .....	98
4.5. $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ve $\text{Tb}_2\text{O}_3$ Kristallerinin Optik Özellikleri.....	104
4.5.1. Dielektrik Fonksiyonun Reel ve Sanal Kısımları.....	105
4.5.2. Enerji Kayıp Fonksiyonu .....	112
4.5.3. Kırılma İndisi .....	114
4.5.4. Soğurma Katsayısı .....	115
4.5.5. Yansıtıcılık .....	117
4.5.6. Sönüm Katsayısı .....	119
4.5.7. Valans Elektronların Etkin Sayısı ve Etkin Optik Dielektrik Sabiti ...	120
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	125
KAYNAKLAR .....	127
ÖZGEÇMİŞ .....	131

## ÇİZELGELERDİZİNİ

## SAYFA

Çizelge 2.1. Hafif lantanit oksit kümeleri için Ln-O'in atomlar arası uzaklıkları (birimi:nm).....	25
Çizelge 2.2. Ağır lantanit oksit kümeleri için Ln-O'in atomlar arası uzaklıkları (birimi:nm).....	26
Çizelge 2.3. Bazı nadir toprak metal oksitlerinin örtüşme yoğunlukları .....	26
Çizelge 2.4. 4f ve O2p arasındaki örtüşme yoğunlukları.....	27
Çizelge 4.1. Monoklinik yapıdaki Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ve Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristallerin örgü parametreleri .....	98
Çizelge 4.2. Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> için enerji bant aralığı .....	99
Çizelge 4.3. Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> için enerji bant aralığı .....	102
Çizelge 4.4. Eb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristali için dielektrik fonksiyonun reel kısmının sıfır olduğu enerji değerleri .....	107
Çizelge 4.5. Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristali için dielektrik fonksiyonun reel kısmının sıfır olduğu enerji değerleri .....	107
Çizelge 4.6. Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristalinin x, y, z kristal eksenini yönündeki lineer optik dielektrik fonksiyonun sanal kısmının pik değerleri.....	111
Çizelge 4.7. Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristalinin x, y, z kristal eksenini yönündeki lineer optik dielektrik fonksiyonun sanal kısmının pik değerleri.....	111



## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

- Şekil 1.1. Şekil 1.1. Nadir toprak elementleri fosforlarından kaynaklanan emisyonların büyük çeşitliliği..... 1
- Şekil.1.2. Üç renk aydınlatma sisteminin ışık üretimi..... 2
- Şekil.1.3. % 2.5  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ile renklenmiş bir cam iletim spektrumu ..... 5
- Şekil 1.4.  $\text{Er}_2\text{O}_3$  ile renklenmiş bir camın optik geçirgenlik spektrumu ..... 5
- Şekil 2.1. A-tip (kare) ve nadir toprak elementli (katı küre) oksitlerde 4- ve 3-valanslı nadir toprak elementlerin yapısal enerji farklılıkları ( $E_{\text{IV}} - E_{\text{III}}$ , bir nadir toprak elementi iyonuna düşen enerji, eV) çizimleri. (Enerji farkının eksi değerlerine karşılık gelen malzemeler tercihimizdir )..... 10
- Şekil.2.2.  $\text{PrO}_2$ , için Total DOS (düz çizgi) ve  $f$ -duruma indirgenmiş DOS (noktalı çizgi): Pr iyonun beşvalanslı (a) , dörtvalanslı(b) ve üçvalanslı (c)  $f$ -yapılaşması için. Fermi seviyesi sıfır eV olarak alınmıştır ..... 12
- Şekil 2.3. A- ve C-tip sesquioxide üçvalanslı nadir toprak elementli bileşikler için hesaplanmış yapısal enerji farkı (eV) Enerji farkının eksi değerleri C-tip yapıların enerjisinin daha küçük olduğunu ve tercih edilebilir olduğunu gösterir ..... 14
- Şekil.2.4. Hesaplanmış denge durumu hacimleri: A-tipi hexagonal yapılar için C-tipi kübik yapılar için Yıldız, kare ve daire ile işaretlenmiş eğriler PAW[ ], SIC-LSD[ ] ve deneysel[ ] sonuçları göstermektedir (sırası ile)..... 15
- Şekil 2.5. Hesaplanmış denge durumu hacimleri: A-tipi hexagonal yapılar için  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ 'in trivalans konfigürasyonda toplam durum yoğunluğu (sürekli çizgi). RE ve O'nin parçalı durum yoğunlukları sırası ile (kesik ) ve (noktalı) çizgilerle gösterilmiştir. DOS her birim hücre ve eV başına düşen durumlar olmasına rağmen valans bantları üzerinde enerji 0 eV'dur. .... 17

Şekil 2.6. Nadir toprak elementli oksitlerin (A tipi) SIC-LSD bant yapısının nadir toprak elementlerine göre değişimi. Valans bandının maksimum değeri sıfır olarak kabul edilmiştir. Boş f-bant enerji seviyeleri kare ve üçgenlerle sınırlanmış bölgede var olmaktadır (spine aşırı duyarlı bölgeler ise Ce ile Eu arasındadır). f-elektronlardan oluşmayan iletim bandı sürekli kalın çizgi ile gösterilmiştir. ....	19
Şekil 2.7. Lantanit sesquioxide'lerinin şematik enerji diyagramları( Hafif lantanit sesquioxide'lerinin enerji diyagramları) .....	24
Şekil 2.8. Dört model kümenin atom düzenlemeleri.....	25
Şekil 3.1. Pseudo potansiyel, Pseudo ve gerçek dalga fonksiyonları.....	75
Şekil 4.1. $\text{Eu}_2\text{O}_3$ kırystalin yapısı. ....	92
Şekil 4.2. $\text{Eu}_2\text{O}_3$ için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları. ....	93
Şekil 4.3. $\text{Tb}_2\text{O}_3$ kırystalin yapısı. ....	94
Şekil 4.4. $\text{Tb}_2\text{O}_3$ için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları.....	95
Şekil 4.5. $\text{Eu}_2\text{O}_3$ bileşiğın enerji-hacim eğrisi. ....	96
Şekil 4.6. $\text{Tb}_2\text{O}_3$ bileşiğın enerji-hacim eğrisi .....	97
Şekil 4.7. $\text{Eu}_2\text{O}_3$ kristalinin enerji bant yapısı .....	100
Şekil 4.8. $\text{Eu}_2\text{O}_3$ kristalinin toplam durum yoğunluğu. ....	101
Şekil 4.9. $\text{Tb}_2\text{O}_3$ kristalinin enerji bant yapısı .....	103
Şekil 4.10. $\text{Tb}_2\text{O}_3$ kristalinin toplam durum yoğunlukları.....	104
Şekil 4.11. $\text{Eu}_2\text{O}_3$ için x-ekseni yönündeki dielektrik fonksiyonun sanal ve reel bileşenleri .....	108
Şekil 4.12. $\text{Tb}_2\text{O}_3$ için x-ekseni yönündeki dielektrik fonksiyonun sanal ve reel bileşenleri. ....	108
Şekil 4.13. $\text{Eu}_2\text{O}_3$ için y-ekseni yönündeki dielektrik fonksiyonun sanal ve reel bileşenleri. ....	109
Şekil 4.14. $\text{Tb}_2\text{O}_3$ için y-ekseni yönündeki dielektrik fonksiyonun sanal ve reel bileşenleri. ....	109
Şekil 4.15. $\text{Eu}_2\text{O}_3$ için z-ekseni yönündeki dielektrik fonksiyonun sanal ve reel bileşenleri. ....	110

Şekil 4.16. Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> için z-ekseni yönündeki dielektrik fonksiyonun sanal ve reel bileşenleri..	110
Şekil 4.17. Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları.....	112
Şekil4.18. Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları.....	113
Şekil4.19. Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı kırılma indisleri.....	114
Şekil4.20. Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı kırılma indisleri.....	115
Şekil4.21. Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı soğurma katsayıları.....	116
Şekil4.22. Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı soğurma katsayıları.....	117
Şekil 4.23. Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı yansıtıcılık katsayıları.....	118
Şekil4.24. Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı yansıtıcılık katsayıları.....	118
Şekil4.25. Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı sönüm katsayıları.....	119
Şekil4.26. Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı sönüm katsayıları.....	120
Şekil4.27. Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> için y- ve z- kristal eksenleri yönünde hesaplanmış valans elektronlarının etkin sayısı $N_{eff}$ ve etkin optik dielektrik sabiti $\epsilon_{eff}$ .....	122
Şekil4.28. Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> için x- ve z- kristal eksenleri yönünde hesaplanmış valans elektronlarının etkin sayısı $N_{eff}$ ve etkin optik dielektrik sabiti $\epsilon_{eff}$ .....	123



## SİMGELER VE KISALTMALAR

- Ab-initio : Temel ilkelere dayanan
- ABINIT : Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı olarak pseudo potansiyel yöntem kullanan ab-initio yazılımı
- DOS : Durum yoğunluğu
- $\epsilon_{xc}$  : Değişim-korelasyon enerjisi
- FHI98PP : Yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı olarak pseudo potansiyel üreten yazılım
- GGA : Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation)
- LCOA : Atomik Orbitallerin Lineer bileşimi
- LDA : Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)
- LMTO : Lineer Muffin-tin Orbital metodu
- LSDA : Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı
- OPW : Ortogonalize Düzlem Dalgalar
- PDOS : Parçalı Durum Yoğunluğu
- SIESTA : The Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms
- XC : Değişim-Korelasyon
- V : Hacim
- VASP : Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı olarak pseudo potansiyel yöntem kullanan ab-initio yazılımı
- WIEN97 : Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı olarak pseudo potansiyel yöntem kullanan ab-initio yazılımı



## 1.GİRİŞ

Nadir toprak malzemelerin, sert alaşımlar, süper iletkenler, yakıt pili elektrotları ve elektrolitleri, daimi mıknatıslar, katalizörler ve fosfor gibi birçok uygulamaları bulunur. Yan ve arkadaşları kimyasal sentez yolları kullanılarak hazırlanan inorganik ametal nadir toprak malzemelerine odaklandılar ve daha spesifik olarak çeşitli çözüm -merkezli yollar arcılığıyla hazırladılar. Nadir toprak nano malzemelerin özelliklerinin sentezi ve karakterizasyonu yeni keşiflerde sistematik olarak gözden geçirildi. Bilim adamları Seryum ve diğer nadir toprak elementleri oksitleri ile başladılar. Ve daha sonra sülfürler, oksijenli sülfürler, halojenler ve oksijenli tuzlara yöneldiler. Son 10-15 yıl içinde sentezlenen nano malzemelerin en önemli kendine özgü yapısal özelliklerini ve ilişkilerini dikkat çekerek özetleyen bilim adamları, sentetik yolların kapsamlı tanımına ek olarak bu ilginç malzemelerin nano formlarının çeşitliliğine neden oldular.

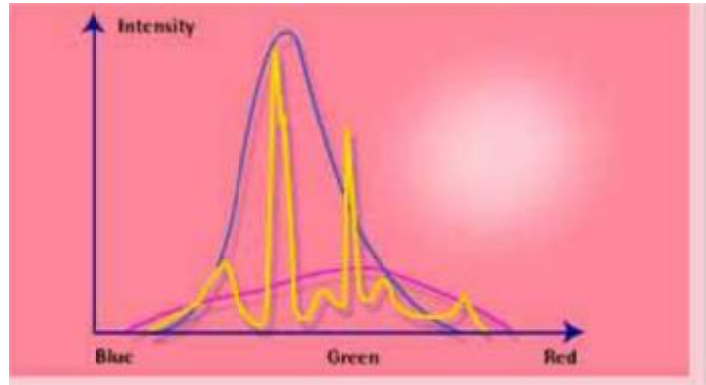
Floresan aydınlatma, medikal X-ışını fotoğrafı, televizyon gibi ışık saçan malzemeler 1960 yılından beri uygun saflıkta nadir toprak elementlerinin endüstriyel durumu ile bağlantılı bir şekilde gelişmektedir. Uygun ana bilgisayar ağları tabanlı aktivatörler nadir toprak elementleriseyreltilerek elde edilen yoğun emisyonlar ve neredeyse tek renk tonlar (0,7, 14f elektronlu nadir toprak elementleri bileşikleri: Ytterbiyum(Yb), gadalinyum(Gd), lantanyum(La), Lutesyum(Lu) bu gelişmenin temel nedenidir.



Şekil1.1. Nadir toprak elementleri fosforlarından kaynaklanan emisyonların büyük çeşitliliği

Bu durumlar geleneksel bant emisyon fosforların yetersiz kullanımı için belirli kriterlerin bulunmasına sebep oldular.Şekil1.1 de gösterildiği gibi emisyonların büyük bir çeşitliliği temel enerji seviyeleri yada kendi konumlarında uyarılmış ve aktivatör türüne bağlı olarak harekete geçerek elde edilebilir.

Renkli televizyonda görüntü ekranın iç yüzünde biriken (mavi, yeşil ve kırmızı) üç fosforun seçici katot uyarımı tarafından üretilir. Nadir toprak fosforlarının olağanüstü işlevselliği profesyonel uygulamalar için çok sayıda katot tüplerinde kazançlı bir şekilde kullanılır olmuştur. Floresan aydınlatma alanında, nadir toprak fosforları 450, 550 ve 610nm boyutlarında tanımlanan üç temel emisyonlar eklenerek yapılandırılabilen bu teoriyle bunu mümkün kılmıştır.Düşük basınçta floresan tüp görünür ışığa uyarılmış civa yaydığı dönüşüm ultraviyole ışınları geleneksel olarak tam beyaz olmayan bir bant yayıcı kullanılarak yapılır.Kalsiyum hipofosfat antimon ve mangan ile aktive edilir. Sırasıyla 3 değerli europiyum'dan gelen kırmızı ve seryumla eş-aktif üç değerli terbiyumdan gelen yeşil ve iki değerli europiyum'dan gelen mavi emisyonlar kullanarak mükemmel fosforlar ev içi kullanımına yönelik kompakt ışıklar formunda minyatürize üç renk floresan tüpler yapmayı mümkün kılmıştır.



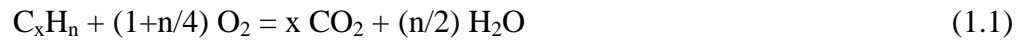
Şekil 1.2. Üç renk aydınlatma sisteminin ışık üretimi

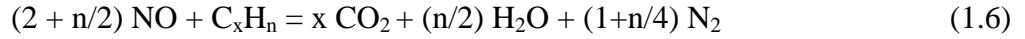
Şekil 1.2 de gösterildiği gibi üç renk aydınlatma sisteminde ışık üretimi 450, 550, 610nm civarında üç temel emisyonlar eklenerek üretilir. Ayrıca nadir toprak fosforları düz ekran teknolojisinde, işaretler ve sinyallerde ve tıbbi radyolojide de kullanılmaktadır.

Nadir toprak elementlerinin farklı uygulamaları arasından en önemlilerden biri katalizdir. Lantanitler dahil katalizörlerin büyük bir kısmı yani seryum oksit; seryum (Wachter ve Vigoyen, 2000) düşük molekül ağırlıklı oranları ham petrole dönüştürmek için rafineri işlemlerinde kullanılır. Ancak günümüzde seryum ve türevleri için (diğer nadir toprak elementleri oksitleri  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ve  $\text{Y}_2\text{O}_3$  gibi) araç emisyonlarından (oto egzoz) kirleticileri kaldırmak için araç emisyon kontrolü önemli bir teknolojik uygulama olarak giderek büyüyor. 1970 lerin başlarından bu yana bu konuyla ilgili birçok bilimsel haberler vardır. Egzoz borusunun çıkış noktasında üç temel kirletici tipi vardır:

- Karbon monoksit (CO)
- Yanmamış hidrokarbonlar (HC)
- Azot oksitleri ( $\text{NO}_x$ )

Kirletici maddelerin miktarı, motorun çalışma durumuna göre değişir ve yanma silindirdaki hava/yakıt oranından büyük ölçüde etkilenir. Motor yoğun stokiyometrikle çalıştırıldığında CO ve HC emisyonları yüksek  $\text{NO}_x$  emisyonları ise düşüktür. Bu durumda kataliz için ilk önemli görev zayıf şartlar altında motor çalışınca 1 ve 3 tepkimelerdeki gibi CO ve HC dönüştürmek ve uygun şartlar altında motor çalıştığı zaman 4 ve 6 tepkimelerinde gibi  $\text{NO}_x$  dönüştürmektir.





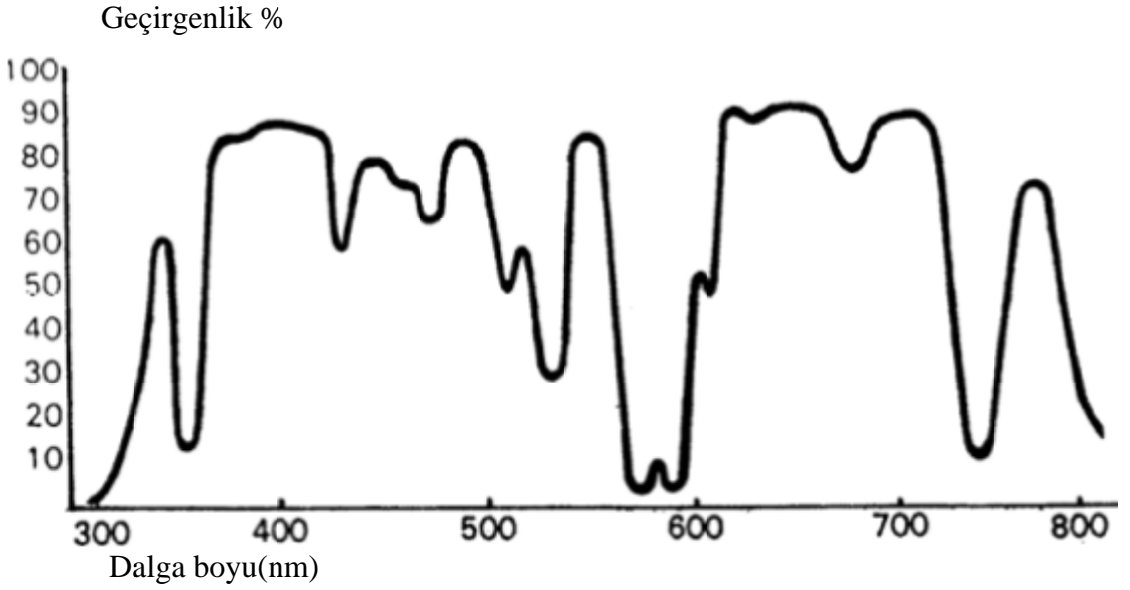
Bu reaksiyonlar çok kısa sürede (bir saniye veya daha az) meydana gelir. Birçok durumda meta veya kordiyeritten yapılmış tek parça petek şeklinde gerçekleştirilir.

Bu parça bazı serbestçe kullanılabilir bileşenler ile kaplanmıştır:

- Metaller özellikle Rh, Pt ve Pd
- Alüminyum oksit
- La, Nd, Ba gibi dengeleyiciler
- Seryum gibi oksijen depolama düzenleyicileri

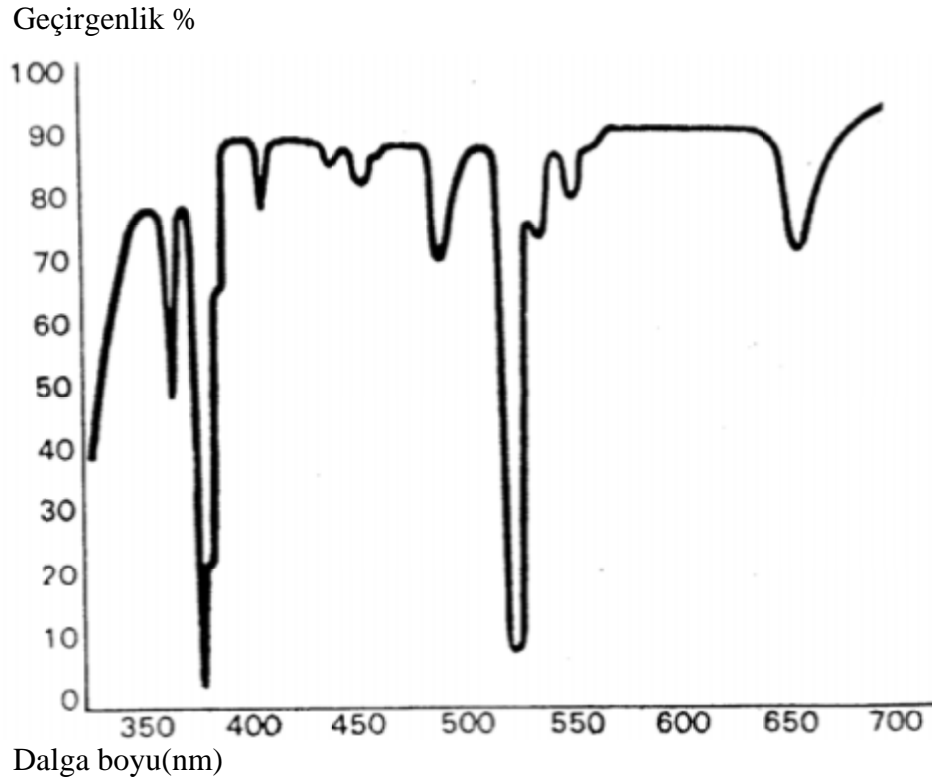
Tüm bileşenler arasından ‘oksijen depolama malzemesi’ washcoat ın önemli bir bileşeni olarak kabul edilir ve çok çalışılanlardan biridir.

Nadir toprak elementleri oksitleri cam endüstrisinde de kullanılmaktadır. Nadir toprak elementleri cam malzemenin üretimi için ve aynı zamanda yüzey parlatma içinde önemlidir. Cam bileşiminde nadir toprak elementleri oksitlerinin kullanımı kimyasal direnç ve iyi termalle parlak ve istikrarlı renkli cam parçalarının üretimine olanak sağlar. Neodiyum ile renklendirilmiş cam mor renkleri pembe gösterir.



Şekil 1.3. % 2.5  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ile renklenmiş bir camın iletim spektrumu

Şekil 1.3 te iletim eğrisi 530nm (yeşil) ve 570-600nm (sarı) absorbe piklerini gösterir.



Şekil 1.4.  $\text{Er}_2\text{O}_3$  ile renklenmiş bir camın optik geçirgenlik spektrumu

Şekil 1.4 de özel bir açık pembe renk tonu Erbiyum oksit sayesinde 525nm bir absorbe pikinde elde edilir. Nadir toprak elemanları aynı zamanda optik cam, lazer cam, sabit cam ışınlama,optik fiberler gibi cam özelliklerini ayarlamak için kullanılırlar (Adachi ve ark, 2004). Lantan oksit ( $La_2O_3$ ) bu nedenle geniş ölçüde kırılma endeksi artırmak için eklenir ve lensler ve prizmalar gibi optik parça ışık salınımını azaltır. Seryum oksit ( $CeO_2$ ) güçlü radyasyona karşı cam stabilize eder ve bunun sonucunda koyulaşmasını önler. Seryum da bir UV filtre olarak kabul edilmektedir. Seryum oksit cam endüstrisinde cam parlatma ile büyük önem kazanmaktadır.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Nadir toprak (RE = Gd, Eu, Tb, Dy, vs.) elementleri oksitleri elektronik endüstrisinde, metalurjide, cam ve seramik sanayinde, aydınlatmada, katalizde, tıpta ve diğer alanlarda önemli uygulama alanları bulur. Özellikle silikon ve diğer yarı iletkenler ile nadir toprak elementleri oksitlerinin entegrasyonuna dayalı gelişmiş cihazların tasarımı, bu malzemelerin elektronik ve dielektrik özelliklerini bağ ayırtılı anlamayı gerektirir. Nadir toprak elementleri dioksitlerinin elektronik yapısı  $REO_2$  ve sesquioxide'lerinin  $RE_2O_3$ 'tür. RE iyonlarının değerlikleri toplam enerji minimumundan belirlenir. Tüm sesquioxide ler için trivalans taban durum yapılandırması en uygun olmasına rağmen Ce, Pr, ve Tb onların dioksit olarak tetravalan yapılandırmalarına sahip bulunmaktadır. Tetravalan  $NdO_2$ , altıgen  $Nd_2O_3$  oluşumuna karşı kararsız bir metastabil faz olarak mevcut olduğu tahmin edilmektedir (Strange, ve ark, 1999). Özellikle dioksitler  $REO_2$  ve sesquioxide'ler  $RE_2O_3$ 'lerin Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, ve Ho olduğu kabul edilir (Petit ve ark, 2005).

Nadir toprak elementleri değişen valanslıkla oksitlenir (Holland-Moritz, 1992). Uygun koşullar altında tüm nadir toprak elementleri bir sesquioxide formda (Eyring, 1979) ve nadir toprak atomları trivalans  $RE^{3+}$  konfigürasyonunda olduğuna dair genel bir görüş vardır (Tanaka, ve ark, 1995; Moewes ve ark, 1999). Ce metali havanın varlığında  $CeO_2$  tamamen oksitlenir. Ce bu durumda tetravalan  $Ce^{4+}$  yapılandırmasında kabul edilir. Stokiyometrik florit yapı  $PrO_2$  pozitif oksijen basıncı altında var olmasına rağmen, Pr bir oksijen eksikliği sergileyen florit yapı  $Pr_6O_{11}$  gibi doğal olarak oluşur. Nd'den itibaren Tb hariç tüm nadir toprak elementleri oksitleri sesquioxide'ler  $RE_2O_3$  gibi doğal olarak meydana gelir. Tb oksit  $Tb_4O_7$  gibi doğal olarak oluşur ama pozitif oksijen basıncı altında  $TbO_2$ 'ye dönüşür.

Genel olarak nadir toprak elementli bileşiklerin iyonik yapısı ağırlıklı olarak f-elektronların davranışları ile tanımlanıyor. Durum yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) tabanlı elektronik yapı hesaplamaları, itinerant valence electrons bantlar arası serbestçe hareket eden valance elektronları ile katıhal sistemlerindeki bağlılık özelliklerinin açıklamasında başarılı olmuştur. Ancak nadir toprak bileşikleri lokalize

4f-elektronlarla olan güçlü bağ ilişkileri yerel-spin yoğunluklu (LSD) DFT yaklaşımını destekleyecek homojen elektron gazının değişimi ve korelasyon etkileri yeterince hesaba katılmamıştır. Nadir toprak elementleri oksitlerinin elektronik yapısı ile ilgili olarak genellikle CeO<sub>2</sub> (Koelling ve ark, 1983; Fabris ve ark, 2005) PrO<sub>2</sub> (Koelling ve ark, 1983; Dabrowski ve ark, 2001) Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Skorodumova ve ark, 2001; Fabris ve ark, 2005) ve RE sesquioxide'ler için (Hirosaki ve ark, 2003) bant yapısı hesaplamaları bir dizi olmuştur. Bu çalışmadan kolaylıkla anlaşılıyor ki bu bileşiklerin (örnek olarak CeO<sub>2</sub> için) elektronik bant özellikleri f-elektronlar aracılığı ile tanımlanabiliyor.

Bu bileşiğin f kabuğu boş olduğu için f-elektronları serbestlik derecelerine sadece hibridizasyon yoluyla girer (Skorodumova ve ark, 2001). Açıkçası bu durumda f elektron taban durum yapılandırması ve dolayısıyla hesaplama yaklaşımının seçimi, ampirik verilere göre tespit edilmiştir. Fabris ve ark (2005) LDA+U yaklaşımının her iki Ce polifomları için deneyle iyi bir uyum sağladığını göstermiştir. Fakat bu yöntem bir Hubbard U parametrenin (Ce için 3 eV) girişini gerektirir. PrO<sub>2</sub>'de açıklaması, PrO<sub>2</sub>'nin bir yalıtkan olduğu gerçeği ile bir anlaşmazlık içinde ve fermi düzeyinde büyük bir f zirvesi ortaya koymaktadır.

Bu çalışmada uygulanan SIC (self-interaction-corrected )-LSD (local-spin-density) yöntemi (Temmerman ve ark, 1998; Temmerman ve ark, 2000) lokalize ve delokalize alt kümeler içine bir f elektron manifoldu sağlar. Bir f elektronun lokalize olarak davranıp davranmadığını yani SIC enerjisinden faydalanması yada delokalize olup olmadığı yani bant yapısına katılması ve hibridizasyonu taban enerjisine göre yapılır. Lokalize durumların farklı konfigürasyon'larına karşılık gelen toplam enerjiler karşılaştırılır. Ve böylece RE iyonunun taban durum yapılandırması toplam enerji minimumundan hesaplanabilir. Bu yöntem daha önce RE elementleri (Strange ve ark, 1999) ve bileşiklerinin değerliklerini tanımlamak için başarıyla uygulanmıştır.

SIC-LSD yöntemi (Perdew ve ark, 1981) yoğunluk fonksiyonel teorisinin (Kohn ve ark, 1965; Sham ve ark, 1966) genel çerçevesi içinde türetilmiş bir toplam enerji yaklaşımıdır. Temel bileşen, verilen atom çekirdeğinin pozisyonlarını elektronik sistemin toplam enerjiden tanımlayan bir fonksiyoneldir.

$$E_{SIC}[\{\psi\alpha\}] = T[n] + U[n] + E_{xc}^{LSD}[n] + V_{ext}[n] - \sum_{\alpha}^{occ} \delta_{\alpha}^{SIC}. \quad (2.1)$$

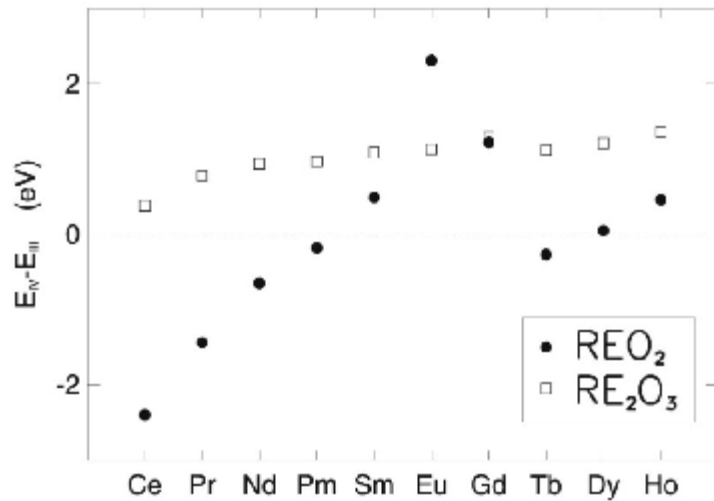
Burada ilk dört terim kinetik enerjidir. Hartree, değiş-tokuş-korelasyon ve elektron sisteminin dış potansiyel enerjileri olan spin ve yük yoğunluğunun ( $r$ ) ile gösterilir. Birlikte ele alındığında, bu dört terim LSD toplam enerji fonksiyonunu oluşturur. Sonuncu terim öz-etkileşim düzeltme terimidir.

$$\delta_{\alpha}^{SIC} = U[n\alpha] + E_{xc}^{LSD}[n] \quad (2.2)$$

Burada her dolu orbital,  $\Psi_{\alpha}$ , öz Hartree ve öz değiş-tokuş korelasyon enerjileri LSD enerji fonksiyonundan çıkarılır. Sonsuz bir kristaldeki bloch durumları için öz-etkileşim kaybolur. Öz-etkileşim teriminden yararlanabilmek için uzaysal olarak bir lokalize durumu kurulması gerekir. Birbirini takip eden çok elektronlu dalga fonksiyonu, Heitler-London tipi tek parçacıklı durumları yani delokalize ve lokalize f elektronlarını bir arada tutar ve bloch tipi bir karışım oluşturur. LSD potansiyelinde hareket eden delokalize f elektronları s,p,d- elektronlarının değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri homojen elektron gaz bazında elde edilir ve bunların bant oluşturma yeteneği hibridizasyon enerjisinde kazanca yol açar. Lokalize f-seviyeleri ilave bir negatif potansiyel terimi nedeniyle çekirdek gibi karakter kazanır ve öz-etkileşimi düzeltme katkısından kaynaklanan etkili hibridizasyonu bastırır. Fizik mantığındaki bu ayrım her biri atomik uzun bölgede bulunan lokalize elektronların varlıklarını yanıtlamak için yeterlidir. Dolaşan elektronlar kristal boyunca hızlı hareket eder ve sadece LSD potansiyel alanında bulunur. SIC ve LSD yaklaşımında lokalize ve dolaşan f durumlarına eşit bir durumda davranılır. Bu anlamda bunların temel işlevleri de aynı grupta genişletilir.  $E^{SIC}$ 'nin minimizasyonu genişleme katsayılarının optimizesinde bir sorun durumuna gelir. Özellikle RE konfigürasyonları lokalize f-durumlarının değişen numaralarıyla ve farklı lokalleştirme senaryoları bunların toplam enerjileri uyumu mukayese edilir ve araştırılır. Bu nedenle önerilen taban durum konfigürasyon lokalize f-elektron sayısı açısından bakıldığında küresel toplam enerji minimumundan tespit edilebilir.

SIC-LSD yaklaşımı nadir toprak bileşiklerinde basınç bağımlı valans değişikliklerini tanımlamak için başarılı olmuştur (Svane ve ark, 2004).

SIC-LSD yaklaşımı, atomik küre yaklaşımında(ASA) lineer muffin-tin orbital (LMTO) yöntemiyle sıkı bağlanım kullanarak uygulamaya konmuştur (Andersen ve ark, 1985) Spin-yörünge etkileşime hamiltonyen dahildir. Boş kürelere yüksek simetrlili arayer bölgeler eklenir. Değerlik paneli O atomu üzerinde 2s ve 2p ,yüksek-seviyeli O atomunun 1 seviyelerinde ise (3d ve4f),nadir toprak atomu üzerinde 6s,5p,5d ve 4f orbitalleri içerir.Boş küreler serbestlik derecelerinin tümünde yüklenen olarak kabul edilir (Andersen ve ark, 1985). Ayrı bir enerji paneli nadir toprak yarı çekirdek 5s durumlarını tanımlamak için kullanılır.



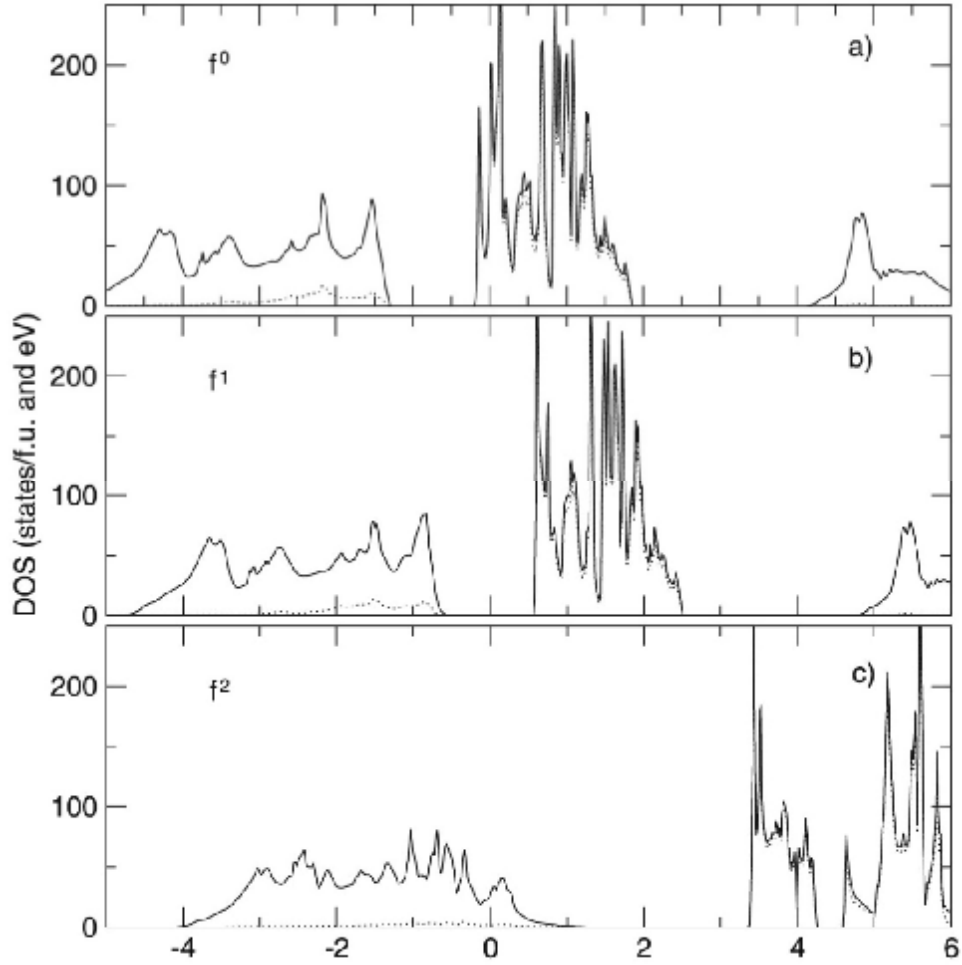
Şekil 2.1. A-tip (kare) ve nadir toprak elementli (katı küre) oksitlerde 4- ve 3-valanslı nadir toprak elementlerin yapısal enerji farklılıkları ( $E_{IV} - E_{III}$ , bir nadir toprak elementi iyonuna düşen enerji, eV) çizimleri. (Enerji farkının eksi değerlerine karşılık gelen malzemeler tercihimizdir.)

Valans bantında, delokalize f elektronları ve SIC-lokalize olan f elektronları ile birlikte s-,p- ve d – elektronları bağ katkısında birbirinden ayrılır. Bu lokalize ve delokalize elektronların farklı konfigürasyonları SIC-LSD yaklaşımında farklı nominal valanslara sebebiyet verir.

$$N_{val} = Z - N_{core} - N_{SIC}$$

Burada  $Z$  atom numarası,  $N_{\text{core}}$  yarı çekirdek elektronlar ve atom çekirdeğinin numarası,  $N_{\text{SIC}}$  lokalize  $f$  elektronlarının sayısıdır. Bu tanıma göre RE iyonunun lokalize bir  $f^1$  konfigürasyonu üç değerli Ce, dört değerli Pr, beş değerli Nd durumlarında olduğu gibi anılacaktır.  $\text{CeO}_2$  den  $\text{HoO}_2$  kadar tüm RE dioksitlerinin toplam enerjileri 3, 4 yada 5 varsayılan bir nadir toprak değerliğiyle hesaplanır. Tüm bu durumlarda, kristal yapı kübik florit yapı olarak alınmıştır (uzay grubu,  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  no. 225) (Villars ve ark, 2001) ve kristal hacim örgü aralık denge durumunu belirlemek için değiştirilmiştir. Tetravalan ve trivalans konfigürasyonları arasındaki enerji farkları için sonuçlar,  $E_{\text{IV}} - E_{\text{III}}$ , Şekil.1 de gösterildiği gibi teorik örgü aralıklarıdır. Negatif enerji farkı bileşiğin tetravalan taban durum konfigürasyonunu tercih ettiğini gösterir. Pentavalan konfigürasyon için enerji farkı gösterilemez. Çünkü bu konfigürasyonun tüm dioksitler de elverişsiz olduğu bulunmuştur. Tetravalan konfigürasyon için azalan eğilim  $\text{PmO}_2$  den  $\text{CeO}_2$  boyunca görülür.  $\text{SmO}_2$  gelen enerji farkı işareti değişir.

Bu durumda trivalans konfigürasyon enerjisinin minimize olması açısından en uygundur. Artan çekirdek yükünde  $f$ -elektronları RE atomunda daha sıkı bağlı olur. Sonuçta fazladan bir elektronun yerleştirilmesi daha avantajlı olur.  $\text{SmO}_2$  den itibaren ilgili SIC enerji kazanımı trivalans taban durum konfigürasyonunun bir sonucudur.



Şekil 2.2. PrO<sub>2</sub> için Total DOS (düz çizgi) ve *f*-duruma indirgenmiş DOS (noktalı çizgi):Pr iyonun beşvalanslı(a) , dörtvalanslı(b) ve üçvalanslı (c) *f*-yapılaşması için. Fermi seviyesi sıfır eV olarak alınmıştır.

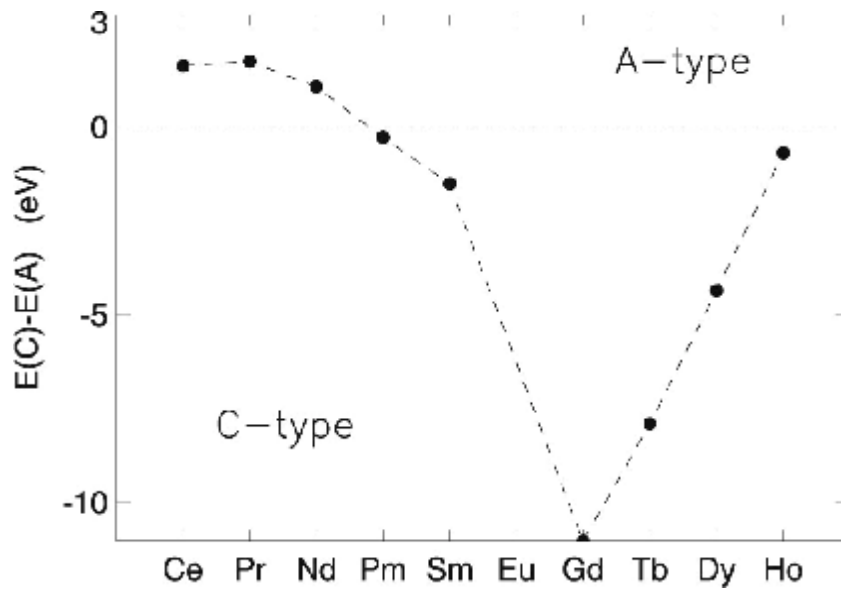
RE dioksitler tetravalan konfigürasyon Tb<sup>+4</sup> bir yarı dolu *f*- kabuk kararlılık nedeniyle sadece TbO<sub>2</sub> tercih edilir. PrO<sub>2</sub>'nin elektronik yapısının daha yakından incelenmesi trivalans konfigürasyonunun bu bileşikte enerjisel sakıncalı olma nedenini açıklar. Şekil.2 de PrO<sub>2</sub>'nin hem toplam hem de tahmin edilen durum yoğunluğu (DOS) pentavalan (Şekil .2a), tetravalan (Şekil.2b) ve trivalans (Şekil.3c) Pr konfigürasyonları için gösterilmiştir. Şekil.2a da tüm *f*-elektronları delokalize gibi davranır. Koelling ve ark tarafından yapılan LSD hesaplamalarına göre Fermi düzeyi *f* -tepe noktasında yer almaktadır. Ve PrO<sub>2</sub>'nin doğası yalıtımla gözlenen bir uyumsuzluk içindedir. Şekil.2b de görüldüğü gibi lokalize bir *f*-elektronu bir

izolasyon maddesine yol açar. Bu durumda Fermi seviyesi dolu O 2p durumları ve boş Pr f- bant durumları arasında yer alır. Şekil.2c trivalan durumunda bir başka f- elektron lokalize olur. Bu durum O 2p- bant içine aşağı hareket eden Fermi seviyesi ile sonuçlanır. O 2p-bant durumlarında Pr  $f^2$  iyonlar oluşturmak için ek bir elektron lokalize edilmesi sürecinde O 2p-bant durumları boşaltılır yani yük transfer sistemine maruz bırakılır. Enerji ilişkili maliyet f-lokalize enerjisindeki kazançtan önemli ölçüde daha büyüktür. Ağır RE dioksitlerde , O banta göre f-bant indirilmesinden bu enerji maliyeti azaltılır. Ve trivalans konfigürasyon enerjisel olarak daha avantajlı durumda olur.  $PrO_2$  için hesaplanan bant aralığı Şekil.2b' nin  $f^1$  taban durumunda yaklaşık 1.1 eV dur. Bu değer, Gardiner ve ark (2004) iletkenlik ölçümlerinde elde edilen 0.262 eV değerinden daha büyüktür.  $CeO_2$  için açıkça önerilen tetravalan taban- durum konfigürasyonunun bulunması (f-elektronlarının delokalizasyona doğru eğilimi  $PrO_2$  den daha güçlüdür)  $CeO_2$ 'nin önceki bant yapısı sonuçları doğrultusunda Bloch simetrisinde f-orbitallerin LSD yaklaşımı ile en iyi şekilde açıklanır (Koelling ve ark, 1983; Skorodumova ve ark, 2001). Bu konfigürasyonda hesaplanan hacim optimizasyonu deneysel değerle mükemmel uyum içindedir.  $TbO_2$  için tetravalan taban durum konfigürasyonu enerjinin minimize olması açısından en uygundur. Ancak trivalans ve tetravalan konfigürasyonlar arasındaki enerji farkı  $CeO_2$  ve  $PrO_2$  karşılaştırıldığında azalmıştır.

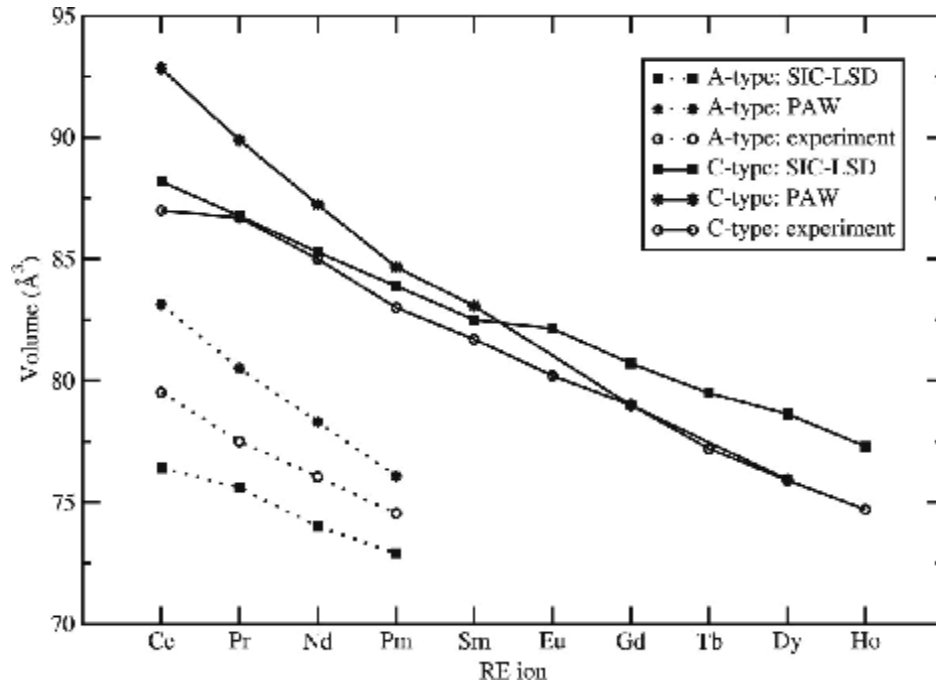
Tekrar tetravalan konfigürasyon için hesaplanan hacim deneysel değer ile iyi bir uyum içindedir. Kalan RE dioksitler doğada bulunmazlar Ve bunların taban durum konfigürasyonlarının belirlenmesi akademik ilgiyle görülebilir. Şekil.1 deki  $E_{IV} - E_{III}$  enerji farkı  $NdO_2$  ve  $PmO_2$  için  $RE^{+4}$  iyon konfigürasyonunun tercih edildiğini gösterir. Ancak daha yakından incelendiğinde bu bileşiklerin kendi sesquioxide lerini indirgeme açısından kararsız olduğu görülür (Petit ve ark, 2005). 2000 C° altındaki sıcaklıklarda, nadir toprak sesquioxide'leri üç farklı yapı türlerinde bulunurlar (Eyring ve ark, 1979). Işık REs kristalize altıgen  $La_2O_3$  yapı (A-tipi, uzay grubu  $P\bar{3}m1$ , no. 164) ve ağır REs kabul edilen kübik  $Mn_2O_3$  yapı (C-tipi,uzay grubu  $Ia\bar{3}$ , no. 206) (Villars ve ark, 1991) aynı zamanda biksibit yapısı olarak bilinir. Orta REs C-tipi yada B-tipi yapısında bulunabilir. B-tipi yapısı, C-tipi yapısının

monoklinik bozulmasıdır. Farklı yapı tipleri arasındaki dönüşümler belli sıcaklık ve basınç şartları altında indüklenir (Hoekstra ve ark, 1964).

A-tipi ve C-tipi sesquioxide'lerin elektronik yapısı bu çalışmada incelenmiştir. C- biksibit yapısı 1/4 O atomlarının kaldırılmasıyla florit REO<sub>2</sub> yapı yaklaşık olarak bulundu (Wyckoff, 1967). Bu durumda klasik basit kübik süper hücre içindeki dört florit formülü birimleri, küp merkezinde ve orjindeki oksijen atomları boş küreler ile değiştirilmiştir.



Şekil 2.3 A- ve C-tip sesquioxide üçvalanslı nadir toprak elementli bileşikler için hesaplanmış yapısal enerji farkı (eV) Enerji farkının eksi değerleri C-tip yapıların enerjisinin daha küçük olduğunu ve tercih edilebilir olduğunu gösterir.



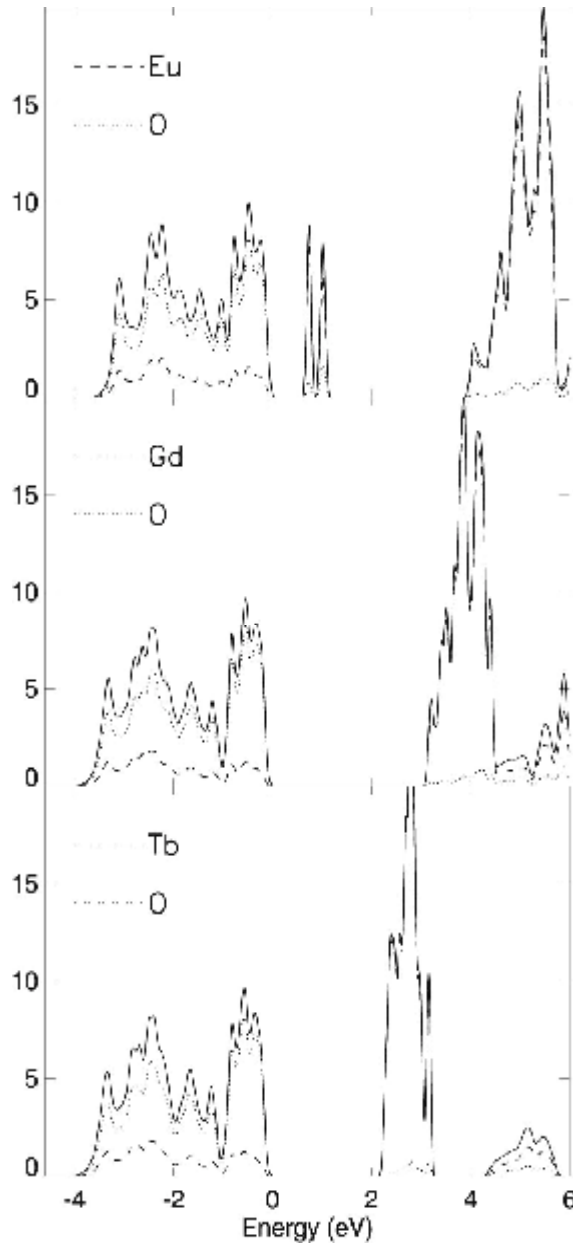
Şekil.2.4. Hesaplanmış denge durumu hacimleri: A-tipi hexagonal yapılar için C-tipi kübik yapılar için Yıldız, kare ve daire ile işaretlenmiş eğriler PAW [The Projector Augmented-Wave Method] SIC-LSD [The Self-Interaction Corrected Local Spin Density Approximation] ve deneysel sonuçları göstermektedir.

A-tipi yapı için  $c/a$  oranı alınır ya da bileşikler için A-tipi yapısı görülmezse bir ara değerli  $c/a$  oranı sonucuna varılır. Sırasıyla A-tipi C-tipi için Brillouin bölgesinin indirgenemez bölümünde 64 ve 35 k-noktaları yük yoğunluğunu örneklemede kullanılır. Trivalans ve tetravalan RE konfigürasyonları arasında değerlik enerji farkı Şekil.1 de A-tipi yapı olarak gösterilir. Tüm durumlarda trivalan konfigürasyonun taban durunda olduğu bulunmuştur. Benzer bir davranış simüle edilmiş C-tipi yapıda görülür. Yine, küçük anomali Gd etrafında f-kabuğuna yarı dolum bağlanabilir. Şekil.3 trivalans taban durumlarındaki sesquioxide'lerin iki yapısı arasındaki enerji farkını gösterir (Petit ve ark, 2005). C-tipi yapı serinin kalanında en düşük enerjili olmasına rağmen A-tipi yapı Ce, Pr ve Nd gibi ilk üç nadir toprak elementleri için C-tipi yapıdan daha düşük enerjilidir. Sesquioxide den dioksit oksidasyon süreci sonlu sıcaklık etkilerinin ihmal miktarları bu fazların toplam enerjileri karşılaştırılmıştır (Petit ve ark, 2005). Serbest oksijenin kimyasal potansiyeli, nicelik olarak, doğru sonuçlar elde etmek için gerekli bir parametredir.

$Ce_2O_3 \rightarrow CeO_2$ ,  $Pr_2O_3 \rightarrow PrO_2$  ve  $Tb_2O_3 \rightarrow TbO_2$  doğada tam da bu üç dioksit gözlem ile uyumlu olarak oksidasyon enerjisinin bu üç dioksit için en düşük olacağı ortaya çıktı. Nd dioksit C-tipi yapıda oksidasyon bakımından kararlı fakat A-tipi yapıda oksidasyon bakımından kararsız bulunur.

Dolayısıyla steric engeller veya substrat etkileşimler sesquioxide'lerin hexagonal yapılarında indirgenmiş  $NdO_2$  dönüşümüne izin vermezse, Nd dioksit faz bir metastabil faz olarak varolabilir. Bu durum Nd için benzersiz bir durumdur. Sonuç olarak C-tipi REs daha kararlı sesquioxide bir fazdır.(bkz Şekil.3)

Sesquioxide'lere ait lantanit daralma Şekil.4 de gösterilmiştir. Lantanit serisine karşı bir hamle gibi, artan bağlar ve f kabuk doluluk ile etkin çekirdek yükünün sürekli bir artışa yol açmasından çekirdeğin çekici gücü eklenen f elektronları tarafından kısmen tarandı. Nadir toprak sesquioxide'lerin kristal hacim değerlerinin mutlak değerleri ve genel eğilimleri ile ilgili olarak bu hesaplamalar ve deney arasındaki uyumunun mükemmel olduğu görülmüştür. Şekil.4 aynı zamanda Hirosaki ve ark (2003) tarafından hesaplanan denge birimleri içerir . Artırılmış dalga projektörü (PAW) yöntemi kullanılarak lokalize olmuş ve kısmen dolu f-kabuk çekirdeğin parçası olarak kabul ediliyor. A-tipi yapı için PAW değerleri sürekli yüksek olmasına rağmen SIC-LSD hesaplamalar sürekli gözlenenenden daha düşük değerler verir. C-tipi yapı için mevcut SIC-LSD hesaplamalar önceki REs için PAW sonuçlarından gözlemleri ile biraz daha uyumludur. Bu durum çalışmada f elektronları için kullanılmış çekirdek yaklaşımı nedeniyle olabilir (Hirosaki ve ark, 2003). Ve bu da önceki RE sesquioxide'leri için çok kısıtlayıcı olabilir.



Şekil.2.5. Hesaplanmış denge durumu hacimleri: A-tipi hexagonal yapılar için  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ 'in trivalans konfigürasyonda toplam durum yoğunluğu (sürekli çizgi). RE ve O'nin parçalı durum yoğunlukları sırası ile (kesik ) ve (noktalı) çizgilerle gösterilmiştir. DOS her birim hücre ve eV başına düşen durumlar olmasına rağmen valans bantları üzerinde enerji 0 eV'dur.

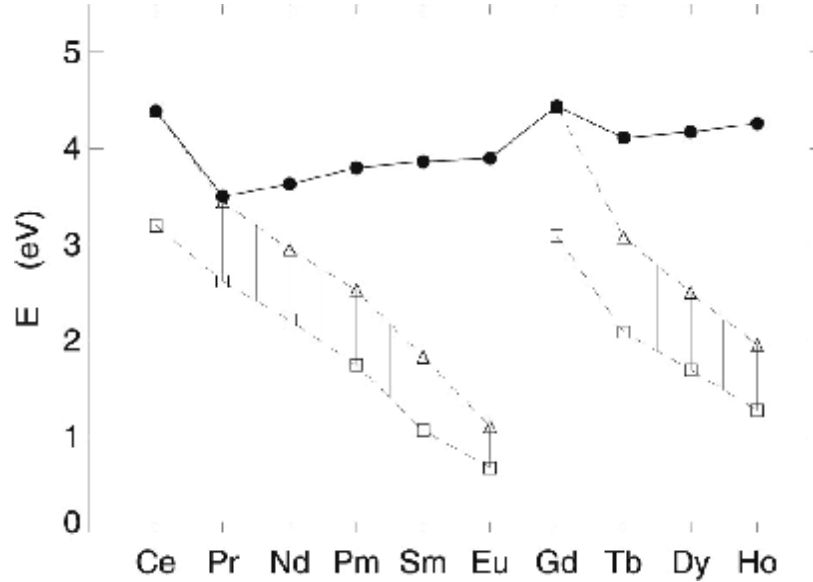
Tüm sesquioxide'ler için bant yapıları ve durum yoğunlukları oldukça benzerdir. Ve boş elektron durumlarıyla çoğunlukla sapmaya neden olurlar. İkincisi yoğunluk-fonksiyonel temeli yaklaşımlar tam doğru bir şekilde belirlenemez,ama burada SIC-LSD yaklaşımında bulduğumuz gibi bant yapılarının eğilimlerini

yeniden incelemek gereksinimi var. SIC-LSD yaklaşımında boşlukların mutlak değerleri tam doğru değilse, bunların deneysel eğilimlerle denk olmaları beklenir. Şekil.5 te  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 'in tahmin edilen durum yoğunlukları DOS,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  gösterilir. Ve sırasıyla trivalans taban durumu yani  $f^6$ ,  $f^7$  ve  $f^8$  konfigürasyonları hesaplanır. Valans bantları O 2p seviyelerinden oluşmuştur. O 2p durumlarından kaynaklanan valans bantları tüm bileşiklerde oldukça benzerdir ve 3.5 eV genişliğindedir. Valans O 2p bant, hibritleşme ve yük transferi sonucu iletim bantı arasında boşluğu bulunan boş bir f-bantıyla tamamen doludur. Şekil.5  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  için f-bantının en düşük enerji seviyesini gösterir. Bu enerji seviyesi Eu'in kabuğunda lokalize olmuş  $f^6$  elektronları arasındaki değiş-tokuş dan kaynaklanıyor.  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  de ise bu enerji seviyesi küçük ölçüde boş f-durumlarının spinine bağlıdır ve bu seviyelerin konumlarını önemli ölçüde yüksektir.

Tüm sesquioxide'lerde, C-tipi spinden ve  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  hariç O-p bant ve boş çoğunluğu f-durumları arasındaki boşluğu kapatan izolatörler bulunmuştur. Boş bir f-bantının durumu seriler genelinde değişir. Şekil.6 da A-tipi sesquioxide'lerinin dizilişi boyunca O-p bantlarının (enerji sıfırdır.) üstüne göre f-durumu olmayan iletim kenarı ve boş f-bantının (taralı bölge) değişimi gösterilmiştir. Valans ve f-durumu olmayan iletim bantları ( $v \rightarrow c$ ) arasındaki boşluk RE serisi ile oldukça yavaş bir artış göstermektedir. Valans ve f-bantı ( $v \rightarrow f$ ) arasındaki boşluk ise  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  den  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 'e kadar ve tekrar  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 'ten  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 'e kadar düşer.  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  için ve ayrı bir kenarı bulunmayan f-durumu olmayan iletim bantları için hesaplamalarda bulundu. Hesaplanan f-bant durumları deneysel olarak gözlemlenenlerden iletim kenarı daha düşük olmasına rağmen boş f-bant eğilimi yüksek sıcaklıkta iletkenlik ölçümlerinden geliştirilen tabloyla uyum içindedir (Lal ve ark, 1988). Bu teori taban durumu f elektronlarıyla lokalize olsa bile f-tip uyarılmış durumun bantlar tarafından tarif edilebileceğini varsayar. Alternatif olarak intra-atomik geçişlere karşılık gelen f-tip lokalize uyarılmış durumlar düşünebiliriz. Bu durum büyük ölçüde serbest iyonik multipler tarafından oluşacak.

Bu teoride Şekil.6 da gösterilen  $v \rightarrow c$  bantlarından daha düşük uyarı enerjisi oluşturabilen  $f \rightarrow c$  geçişler olasılığı dikkate alınmadı. Bu durum  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Pr}_2\text{O}_3$

içinde küçük boşluklar tarafından kanıtlandığı için ilk lantanit sesquioxide'lerde olur (Prokofiev ve ark, 1996).



Şekil.2.6. Nadir toprak elementli oksitlerin (A tipi) SIC-LSD bant yapısının nadir toprak elementlerine göre değişimi. Valans bandının maksimum değeri sıfır olarak kabul edilmiştir. Boş f-bant enerji seviyeleri kare ve üçgenlerle sınırlanmış bölgede varolmaktadırlar (spine aşırı duyarlı bölgeler ise Ce ile Eu arasındadır). f-elektronlardan oluşan iletim bandı sürekli kalın çizgi ile gösterilmiştir.

Nadir toprak dioksit ve sesquioxide'lerin elektronik yapıları öz-etkileşimi düzeltilmiş yerel-spin yoğunluk yaklaşımındaki hesaplamalar esas alınarak araştırıldı. Oksijenin elektronegatiflik açısından bu sistemlerde anlaşılması sağlandı. Bu durum Re atomundan onun p-seviyelerini doldurmak için gerekli birçok elektronlar alır (Petit ve ark, 2005). Bu çalışma dioksit oluşumunun nadir toprak metalleri olanlar için kesin olarak mümkün olduğunu kuvvetli bir tetravalan nadir toprak iyonunun oluşumuna izin verdiğini göstermiştir.

Concas ve ark (2011),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  in kübik ve altıgen (yüksek basınçta) fazlarının elektronik yapısı LDA+U metodunda tam potansiyelin doğrusallaştırılmış artan düzlem dalga hesaplamaları aracılığıyla incelemiştir. Kübik faz için ferromanyetik ve antiferromanyetik hesaplamalar arasındaki karşılaştırma değiş-tokuş etkileşiminin çok zayıf olduğunu gösterir. Ve bu nedenle manyetik duyarlılık üzerinde ihmal

edilebilir bir etkiye sahip olması beklenir.  $A_2O_3$  ( $A=Y, Lu, Sc$ ) içinde  $Eu_2O_3$  in katı çözeltilerinin duyarlılık davranışı bu deneyle tutarlıdır. Yüksek basınçta altıgen faz için gerçekleştirilen hesaplamalar en yakın Eu iyonları arasındaki antiferromanyetik değiş-tokuş etkileşiminde duyarlılığın büyükçe bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada yüksek basınçta altıgen faz  $Eu_2O_3$  'ün LDA+U metodunda düzlem dalgaların lineer kombinasyonu yöntemi hesaplamaları toplam potansiyel üzerinden yapılmıştır. Her iki fazda dolu O 2p ve çoğunluğu boş dönüş Eu 4f durumları  $a=2,1$  eV boşluk ile ayrılır. Azınlık Eu 4f durumları yaklaşık 4eV EF üzerinde başlamasına rağmen optik ve ulaşılan ölçümler ile uyumludur. Ferromagnetik, (FM) ve antiferromagnetik (AFM) hesaplamaların karşılaştırılmasıyla atomlar arası değiş-tokuş etkileşimi, kübik  $Eu_2O_3$  için ihmal edilebilir. Bu durum duyarlılık üzerindeki etkinin sonucudur.  $A_2O_3$  ( $A=Y, Lu, Sc$ ) içinde  $Eu_2O_3$  katı çözeltilerinin (Eu molu başına) sabit bir duyarlılığı deneysel gözlemlerle uyum içindedir. Bu çalışmadaki hesaplamalar manyetik duyarlılık davranışını açıklamak için gerekli olan değiş-tokuş değişimine göre Van Vleck teoreminin katkısıyla matris elemanı dahil edilerek deneysel duyarlılığı açıklayabilen sonraki hesaplamalarla uyum içindedir. Concas ve ark (2011), altıgen fazda Eu iyonu ve en yakın altı komşusu arasında küçük ama büyükçe AFM değiş-tokuş etkileşiminin mevcut olduğunu gözlemlədiler. Bu nedenle, bu aşamada manyetik duyarlılık değişimi önemsiz olmayan bir katkı olabilir. Ancak bu deneysel ölçümlerde kullanılabilir bir açıklama değildir.

Clark ve ark (2006),  $(RE_2O_3)_x(P_2O_5)_{1-x}$ , nadir toprak (RE) fosfat camlarının özelliklerini araştırmışlardır. Bu çalışma Tb metafosfat cam için  $x=0.25$  ile bir RE fosfat camının ilk moleküler dinamik modelidir. Bu model koordinat sayıları ve en yakın komşu mesafeleri için deneysel sonuçlarla iyi bir uyum içindedir. Nötron kırınımı yapı faktörleri ve X-ışını içinde makul bir uyum vardır. P'ye bağlı olmayan oksijen ( $O_{nb}$ ) için ve P'ye bağlı olan oksijen ( $O_b$ ) için işaretli bölme mesafeleri ile dörtyüzlü fosfat ağ bulunur. Fosfat ağ çoğunlukla  $Q^2$  grupları ve bazı  $Q^1, Q^3$  ve  $n=2.1$  bir ortalama ile ifade edilen  $Q^n$  ( $n, O_b$  sayısı) dörtyüzlüdür.

En fazla Tb, altı  $O_{nb}$  ile koordine edilir. Ortalama koordinasyon  $N_{TbO_{nb}} = 5.7$  dir. Bu değer deneysel sonuçlarla uygun bir şekilde karşılaştırıldığında olumludur. Deneysel sonuçlar küçük RE iyonları ile metafosfat cam için  $N_{RE-O} \approx 6$  bulunduğunu gösterir.  $O_{nb}$ 'nin büyük çoğunluğu sadece bir Tb'ye bağlanmış, ancak Tb-O-Tb konfigürasyonlarında meydana gelen birkaç payşalılan  $O_{nb}$  vardır. Bu durum 6 Å civarında bir ana zirveden önce Tb-Tb korelasyonunda 4 Å civarında bir küçük zirveye neden olur. İlgili Tb-Tb kısmi yapı faktörü manyetik nötron saçılması kullanarak yapılan deneysel ölçümle uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada Tb metafosfat cam durumunda bir RE fosfat camın ilk MD modeli rapor edildi. Bazı  $Q^1$  ve  $Q^3$  gruplarının varlığı için ve sıfır ya da Tb ile iki bağı olan birkaç  $O_{nb}$  için fosfat ağın camında bir izotropik yapı sağladıklarını olası bir açıklamayla bildirmişlerdir.

Nadir toprak metallerin ve bileşiklerinin elektronik durumları hem teorik hem de deneysel yaklaşımlarla araştırılmıştır. Nadir toprak metallerin (Dimmock, 1971; Skriver, 1983; Liu, 1978) ve bazı özel bileşiklerin (Skrodumova ve ark, 2001) elektronik yapıları çeşitli teorik ve spektroskopik yaklaşımlar tarafından incelenmiş olmasına rağmen nadir toprak sesquioxide'lerin sistematik araştırması kapsamlı bir şekilde yapılamamıştır.

Skrodumova ve ark (2001)  $Ce_2O_3$ 'in bant aralığını, katalitik özelliğini ve yetersiz-oksijen rolünü açıklamak amacıyla FP-LMTO (Full-Potential Linear Muffin-Tin Orbital Method) yöntemi ile  $Ce_2O_3$ 'in elektronik yapısını hesaplamışlardır.  $Ce_2O_3$ 'in manyetik özelliğini çekirdek-durum modelleri ve valans bant temelinde incelemişlerdir.

Mishra ve ark (1997)  $La_2O_3$ 'in elektronik yapısını FP-LMTO yöntemi ile hesaplamışlardır.  $La_2O_3$ 'in elektronik yapısının hesaplanması kusurlu La-tabanlı kristallerinin örgü özellikleri hakkında yararlı bilgi elde etmek için CNDO yöntemi (Complete Neglect of Differential Overlap) ile de yapılmıştır (Evarestov ve ark, 1992).

Nadir toprak sesquioxide'lerin elektronik yapıları üzerindeşuana kadar birkaç sistematik araştırma tespit edilmiştir. Ryzhkov ve ark (1985)  $La_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$  ve  $Pm_2O_3$  dışında on iki lantanit sesquioxide'lerin elektronik yapılarını spin-kısıtlı DV-

X $\alpha$  yöntemini kullanarak hesaplamışlardır. Ve X-ışını ile fotoelektron spektrumlarını karşılaştırmışlardır. Ayrıca Ryzhkov ve ark (1985) Ln ve oksijen arasında önemli bağların örtüşme yoğunluğunu hesaplamışlardır. Bu durum Ln-O'nin kimyasal bağı üzerinde önemli roller alır.

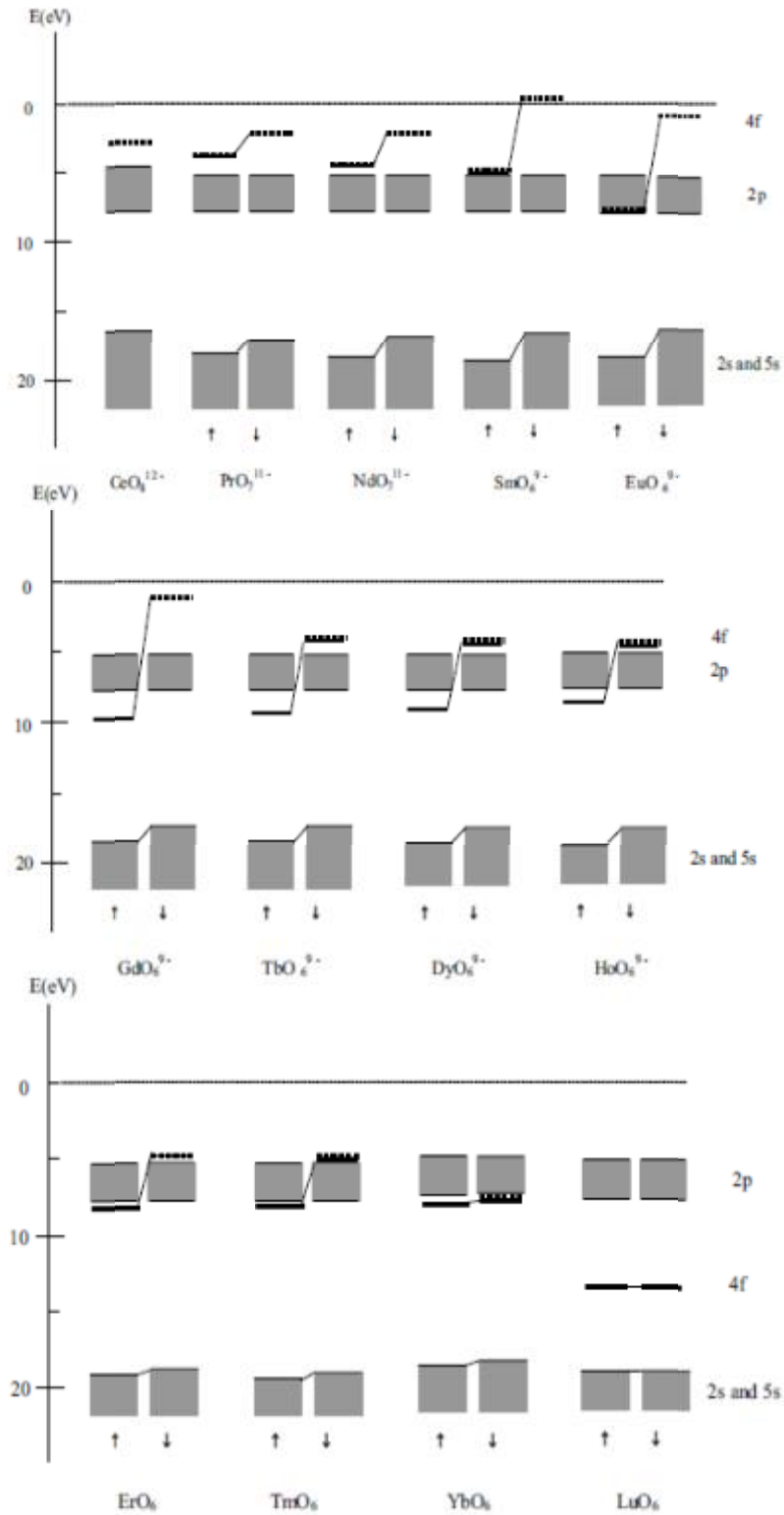
Sesquioxide'ler dahil olmak üzere bileşiklerin kimyasal bağları Gubanov ve Ryzhkov (1986) tarafından gözden geçirilmiştir.

Arai ve ark (1998) on türlü nadir toprak sesquioxide'ler tek kristallerinin (Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Tm, Yb ve Lu) elektronik yapılarını 4d-4f rezonans fotoemisyon ile araştırmışlardır. Ayrıca Kimura ve ark (1998) 0.5eV ile 50eV foton enerji aralığında yukarıdaki on sesquioxide'ten Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hariç dokuz nadir toprak sesquioxide'lerinin yansıtıcılık spektrumlarını ölçmüşlerdir.

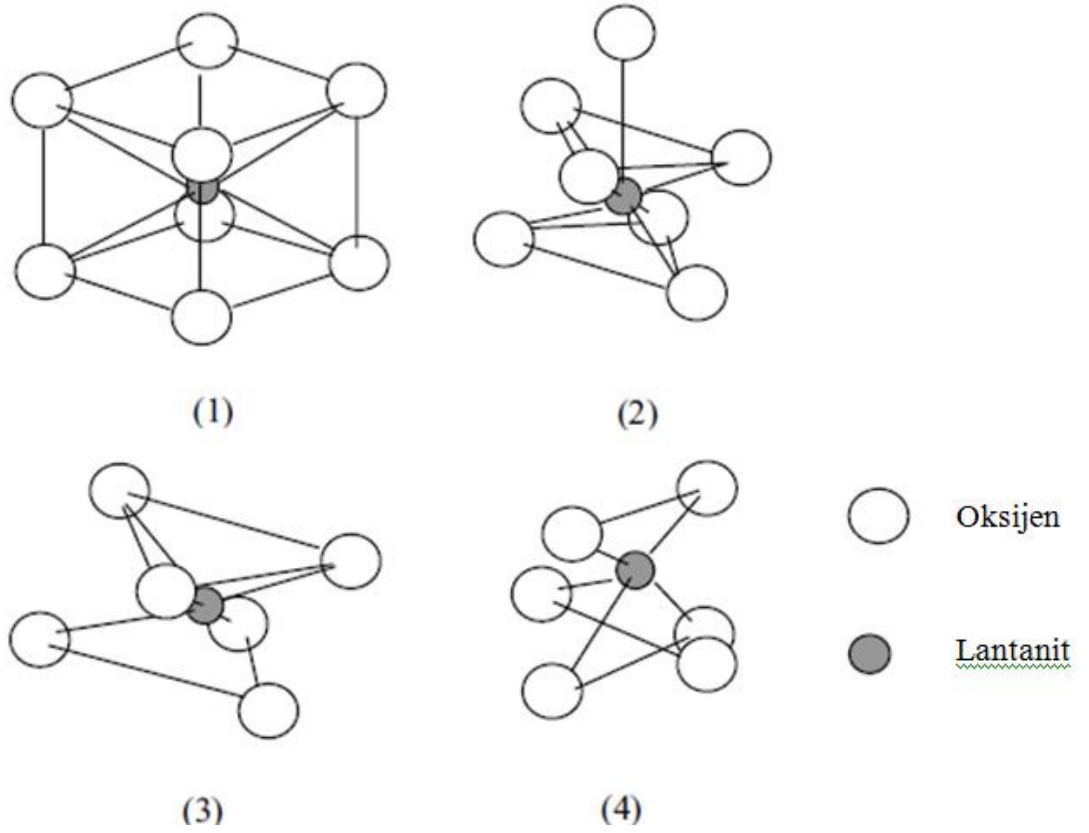
Ryzhkov ve ark (1985) On iki lantanit sesquioxide'lerin (Pm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hariç Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ten Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e kadar) elektronik yapılarını spin-polarize DV yöntemini kullanarak hesaplamışlardır. Şekil.7.1 on üç lantanit sesquioxide'ler için şematik enerji diyagramları gösterir. Bu durum orijinal enerji seviyesi diyagramları basitleştirilerek gösterilmiştir. Kimyasal bağların farklı elektronik durumlarının kısmi katkıları, lantanitler ve oksijen arasındaki atom orbitlerinin çeşitli çiftlerin örtüşme yoğunluğunun bazında analiz edilir. Bu örtüşen yoğunluklar ağır lantanit sesquioxide'lerin sahip olduğu D<sub>3d</sub> veya C<sub>2</sub> simetri ve hafif lantanit sesquioxide'lerin sahip olduğu C<sub>3v</sub> simetri varsayımları altında hesaplanmıştır. Dört model kümenin atom düzenlemeleri Şekil.7.2 de gösterilmiştir. Bu kümeler için atomlar arası uzaklıklar Tablo 7.1de verilmiştir. Oksijenin atom orbitalleri arasındaki etkileşimi ve lantanit atomun 5d, 6s, 6p orbitalleri Tablo 7.2 de verilmiştir. Tabloda gösterildiği gibi Ln5d ve O2p orbitalleri etkileşiminde Ln-O kimyasal bağların baskın katkısı vardır. Koordinasyon sayısı değişimi, yerel simetri çevresi ve lantanit metal ve oksijen arasındaki uzaklık bu yaygın orbitallerin örtüşme yoğunluğu üzerinde zayıf etki verir. Bu değişim ağır lantanit sesquioxide'ler için %30 ve hafif lantanit sesquioxide'ler için %10 aralığında olmuştur.

Elektronları ve oksijen arasındaki etkileşimler daha fazla karışıktır. 4f ve O2p arasında hesaplanan örtüşme yoğunlukları değerleri Tablo 7.3 de listelenmiştir. Lantanit serisinin ilk yarısında 4f orbitallerinin katkısı oldukça hızlı bir şekilde

azalır. Lantanit serisinin ikinci yarısında da azalma devam eder. Ağır lantanitlerde örtüşme yoğunluğu çok azdır. Ln sesquioxide'lerinin hem  $C_{3v}$  hem de  $C_2$  simetri durumlarında kimyasal bağlara 4f orbitallerinin katkısı Ln-O atomlar arası uzaklık değişimine oldukça duyarlıdır. Sonuç olarak Ln-O atomlar arası uzaklık ortam bir simetri değişimi ile karşılaştırıldığında Ln-O kimyasal bağına 4f orbitallerinin katkısı için ana faktördür.



Şekil 2.7. Lantanit sesquioxide'lerinin şematik enerji diyagramları( Hafif lantanit sesquioxide'lerinin enerji diyagramları)



Şekil.2.8. Dört model kümenin atom düzenlemeleri

Çizelge 2.1. Hafif lantanit oksit kümeleri için Ln-O'in atomlar arası uzaklıkları (birimi:nm)

Nokta Simetrisi	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$O_h$	0.234	-	-
$C_{3v}$	-	0.237 0.262	0.237 0.263

Çizelge 2.2. Ağır lantanit oksit kümeleri için Ln-O'in atomlar arası uzaklıkları (birimi:nm)

Nokta Simetrisi	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i>D</i> <sub>3d</sub>	0.233	0.233	0.232	0.230	0.229
<i>C</i> <sub>2</sub>	0.227	0.225	0.224	0.223	0.221
	0.230	0.229	0.228	0.226	0.224
	0.241	0.240	0.238	0.236	0.235
Nokta Simetrisi	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i>D</i> <sub>3d</sub>	0.228	0.227	0.226	0.233	0.223
<i>C</i> <sub>2</sub>	0.220	0.219	0.219	0.216	0.216
	0.223	0.222	0.222	0.219	0.219
	0.234	0.233	0.232	0.230	0.229

Çizelge 2.3. Bazı nadir toprak metal oksitlerinin örtüşme yoğunlukları

Bileşik	Örtüşme Yoğunlukları		
	Ln5d-O2p	6s-O2p	6p-O2p
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102	4	21
	74	9	22
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	6	21
	71	8	22
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <i>D</i> <sub>3d</sub> )	104	6	27
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <i>C</i> <sub>2</sub> )	106	4	26
	109	6	28
	95	8	27
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <i>D</i> <sub>3d</sub> )	103	7	28
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <i>C</i> <sub>2</sub> )	99	4	25
	106	7	28
	94	9	29

Çizelge 2.4. 4f ve O2p arasındaki örtüşme yoğunlukları

Oksit	Eşit olmayan ligandlarla örtüşme yoğunlukları			Ortalama değerler		Örtüşme Yoğunlukları	
	$C_{3p}$	ve $C_2$ kümeler		$C_{3p}$	$C_2$ kümeler	$D_{3h}$	kümeler
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	14		19		-	
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	12		15		-	
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	8	11	12		13	
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	4	5	5		7	
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	11	9	12		12	
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	9	9	11		12	
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	8	7	9		10	
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	8	4	7		9	
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	5	4	5		7	
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	2	2	2		4	
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-2	-2	-2	-2		-1	
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1	-1	-1	-1		-1	

Ryzhkov ve ark (1985) XPS spektrumları ve DV yöntemleri ile hesaplanan elektronik yapılar arasındaki ilişkiyi rapor etmişlerdir. Ryzhkov ve ark (1985) Ln 4f düzeyleri hariç hesaplama sonuçlarına göre moleküler yörünge düzeylerinin göreceli konumları bir başka kümeden diğerine çok yavaş değişir. Elektronik düzeylerin grupları 2s ve Ln 5s oluşum aralığından daha düşüktür. Bu düzeyler hafif lantanitler için -22 eV ve -17eV arasında ve ağır lantanitler için -23 eV ve -16 eV arasında yer almaktadır. Elektronik düzeylerin grupları Ln4f ve 2p oksijenin oluşum aralığından daha üsttedir. Ln4f düzeyleri CeO<sub>2</sub> durumunda boş bulunmaktadır. Ln4f düzeylerinin enerji yarılmaları spin polarizasyonundan dolayı La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LaO<sub>6</sub>)'ten Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (GdO<sub>6</sub>) kümelerine kadar 4f elektronlarının sayısı ile artar. O andan itibaren Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TbO<sub>6</sub>) dan Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kadar azalır. Ve son olarak Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LuO<sub>6</sub>) ve Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YbO<sub>6</sub>) için sıfır olur. Ayrıca oksijen 2p yukarı-spin durumları ile Ln4f 'in göreceli konumları 4f

elektronlarının sayısının artması ile üst üste gelir. Bu durum yukarı-spin ile Ln4f 'in konumlarının indirilmesinden oluşur. Tablo.7.3 gösterildiği gibi kovalent hibritleşmesi için Ln4f ve oksijen 2p arasındaki etkileşim, Ln5p ve oksijen 2s arasındaki etkileşim ile karşılaştırıldığında çok büyük değildir. Fakat Ln4f ve oksijen 2p arasındaki etkileşim Ln4f düzeyleri ile yukarı-spin durumu ve oksijen 2p düzeyleri örtüşebildiğinde önemli olur. Bu durum enerji diyagramlarında gösterildiği gibi Ln4f elektronları oksijen 2p elektronları ile hibridize olabildiğinden Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durumundadır. Ayrıca Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durumunda Ln4f düzeyleri ile aşağı-spin durumu oksijen 2p elektronları ile hibridize olur.

Ln5s düzeyleri hariç hafif lantanit sesquioxide'lerinin XPS spektrumu hesaplama sonuçları ile iyi bir uyum göstermektedir. Göreceli etkileşime bağlı bir uyumsuzluk olduğu ileri sürülmektedir. Aynı zamanda D<sub>3d</sub> ve C<sub>2</sub> arasında nokta simetrisinin farkı bu kümelerin teorik spektrumu ile karşılaştırıldığında valans bandının şekli üzerinde sadece hafif etki gösterdiği gözlemlenmiştir. XPS içinde ve ağır lantanit sesquioxide'lerinin teorik spektrumları Ln5p<sup>1/2</sup> ve Ln5p<sup>3/2</sup> için bazı tutarsızlık görülmektedir. Ve bu tutarsızlık göreceli olmayan hesaplamaya atfedilmiştir. Aynı zamanda Ln5p ile karıştırılan oksijen 2s karakteri ile moleküler orbitallerinin katkısı nedeniyle ağır lantanit sesquioxide'lerinin XPS spektrumları ana 5p<sup>3/2</sup> bantının sağ tarafında (yüksek enerji tarafı) üçüncü tepe görünümünde olduğu açıklanmıştır.

Önceki çalışmalardan anlaşılır ki RE elementlerin oksitleri malzeme biliminde çok önemli yer almasına ve oldukça fazla uygulama alanlarına sahip olmasına rağmen az çalışılmış ve deneysel sonuçların birçok eksiklikleri mevcuttur. Teorik olanlar ise, bu malzemelerin elektronik bant yapısı ve optik özellikleri konusundaki çalışmalar yok denilecek kadar azdır.

Bundan dolayı tez çalışmasında bazı RE elementlerin oksitlerinin (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) temel prensip teorisi kullanılarak bant yapısı, toplam ve kesitli durum yoğunlukları, optik özellikleri ve diğer optik sabitleri hesaplanmış, farklı RE oksitlerdeki sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Çok Parçacık Problemi

Atomlar, moleküller ve katılar gibi çok-parçacıklı sistemlerin kesin ve tam olarak tanımlanabilmesi, geçen yüzyılda fiziğin ve kimyanın en önemli ve en zor problemlerinden biri olmuş ve bu yöndeki çabalar günümüzde de yoğun olarak sürdürülmektedir. Adı geçen bu sistemlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini tam olarak tanımlamak, elektronik yapılarını belirlemeyi gerektirmektedir. Bu ise oldukça karmaşık bir iştir. Elektronların de Broglie dalgaboyu ile aralarındaki ortalama mesafe karşılaştırılabilir olduğunda kuantum etkiler ortaya çıktığından, madde içindeki elektronları tanımlamak için kuantum mekaniğinin yasalarını kullanmak gerekmektedir. Ayrıca elektronların sayısı arttıkça, birbirleriyle olan etkileşimleri oldukça karmaşıklaşmaktadır. Sonuç olarak madde içindeki elektron sistemi bir kuantum sistemi olarak ele alınmak zorundadır (Akkuş, 2007)..

Çok-elektron problemini çözmek için genel olarak kullanılan üç yöntem vardır:

1. Dalga fonksiyonları metodu. Bu yöntem çeşitli yaklaşımlar altında çok-elektron dalga fonksiyonunu bulmaya dayanır.
2. Green fonksiyonları yöntemi.
3. Elektronik yoğunluk metodu. Bu yöntemde başlangıç noktası olarak elektron yoğunluğu kullanılır.

Hohenberg ve Kohn (1964) tarafından temelleri atılan yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) de temel durumdaki herhangi bir elektronik sistem için çok-elektron dalga fonksiyonunu kullanmak yerine başlangıç noktası olarak elektronik yoğunluğu kullanır.

Sunulan bu tez çalışmasının tamamında üçüncü yöntem kullanılmıştır. Zamandan bağımsız bir kuantum sisteminin özelliklerini belirtmek için zamandan bağımsız Schrödinger (1926) denklemi,

$$\hat{H}Y(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_2; \dots; \mathbf{r}_N, \mathbf{s}_N) = EY(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_2; \dots; \mathbf{r}_N, \mathbf{s}_N) \quad (3.1)$$

çözülmalıdır. Burada  $\hat{H}$ ; kuantum sisteminin hamiltoniyeni,  $Y(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_2; \dots; \mathbf{r}_N, \mathbf{s}_N)$ , çok-parçacık dalga fonksiyonu ve  $E$ , sistemin toplam enerjisidir. Çok az sayıda basit sistem için bu denklemi tamamen analitik olarak çözmek mümkündür. Hatta biraz daha karmaşık sistemler için nümerik çözümler de yapılabilmektedir. Ancak elektron sayıları fazla olan atomlarda, büyük moleküllerde ve katılarda analitik ve nümerik çözümler imkansızlaşmaktadır.

Dış alandaki bir kristalin hamiltoniyeni aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_i + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ii} + \hat{V}_{ei} + \hat{V}_{ext}. \quad (3.2)$$

Burada (atomik birimlerde)

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{N}}_i^2 \quad (3.3)$$

elektronların kinetik enerjisi,

$$\hat{T}_i = \sum_{j=1}^M \mathbf{a}_j - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{N}}_j^2 \quad (3.4)$$

iyonların kinetik enerjisi,

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.5)$$

elektron-elektron etkileşim enerjisi,

$$\hat{V}_{ii} = \frac{1}{2} \mathring{\mathbf{a}}_{a^1 b} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{r}_{R_a} - \mathbf{r}_{R_b}|} \quad (3.6)$$

iyon-iyon etkileşim enerjisi,

$$\hat{V}_{ei} = - \frac{1}{2} \mathring{\mathbf{a}}_{i=1}^N \mathring{\mathbf{a}}_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} \quad (3.7)$$

elektron-iyon etkileşim enerjisi ve

$$\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots) \quad (3.8)$$

tüm parçacıkların dış alandaki enerjileridir.

Bu karmaşık problemi kolaylaştırıcı ilk katkısı Born ve Oppenheimer (1927) yapmıştır. Born-Oppenheimer yaklaşımı veya adyabatik yaklaşım olarak bilinen bu yaklaşıma göre, elektronlar iyonlara göre hafif ve iyonların hareketleriyle karşılaştırıldığında çok daha hızlı parçacıklar olduklarından, iyonlar elektronların anlık pozisyonlarından etkilenmezler. Ancak elektronların ortalama hareketlerinden etkilenebilirler. Dolayısıyla, iyonlar sadece elektronların oluşturduğu ortalama alanda hareket edebilirler ve elektronların tek tek ani hareketleri iyon pozisyonlarını değişmez bırakır.

Bu yaklaşım altında (3.1)' deki Schrödinger denklemi oldukça basitleşir. İyonlar kararlı olacaklarından kinetik enerjileri sıfır alınabilir ( $\hat{T}_i = 0$ ). İyon-iyon etkileşim enerjisi de sabit olacağından uygun bir referans enerjisi seçimi ile sıfır olur ( $V_{ii} = 0$ ). Kristalin bulunduğu dış alan da sıfır alınırsa ( $V_{ext} = 0$ ) (3.2)'deki hamiltoniyen sadece üç terimden oluşacak ve elektronik hamiltoniyen olacaktır:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ei}. \quad (3.9)$$

Hamiltoniyenin bu basit haline rağmen Schrödinger denklemi hala çözülemeyecek kadar karmaşıktır. Çünkü çok-elektron dalga fonksiyonu,  $N \gg 10^{26}$  olmak üzere  $3N$  tane değişken içermektedir.

### 3.1.1. Hartree Yaklaşımı

Elektronlar sistemi için Schrödinger denklemi şu şekilde yazılabilir.

$$\hat{H}_e Y_e = E_e Y_e \quad (3.10)$$

burada elektronik hamiltoniyen şu şekildedir:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee} \quad (3.11)$$

Hartree (1928) tarafından, bu haliyle bile çözülmesi mümkün olmayan elektronik Schrödinger denklemini daha da basitleştirecek bir metot ileri sürüldü. Bu yöntemde çok-elektron Schrödinger denklemi, tek-elektron Schrödinger denklemine dönüştürülerek daha da basitleştirilmiştir. Bu yapılırken Schrödinger denklemine, elektron-elektron etkileşimlerinin toplamı direkt olarak eklenmez, bunun yerine bir elektron üzerine öteki elektronların ortalama etkisi denkleme eklenir. Bu durumda, çok parçacıklı sistem için enerji operatörü (H) yazılabilir, ancak bu operatöre karşılık gelen dalga fonksiyonu bilinmemektedir. Bu yüzden sistemin gerçek dalga fonksiyonuna en yakın yaklaşık dalga fonksiyonu elde edilmeye çalışılır.

Hartree yaklaşımında (Hartree, 1928; İnternet, 2007) çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılabilir. Bu durumda elektronik dalga fonksiyonu,

$$Y(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \tilde{O} \quad (3.12)$$

$$Y(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N Y_i(\mathbf{r}_i) \quad (3.13)$$

şeklinde ifade edilir. Burada i. elektrona etki eden potansiyel

$$V_i(\mathbf{r}) = V_{iyon}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

eşitliği ile verilir. Potansiyel, iyon ve Hartree potansiyelinin toplamıdır. Denk. 3.12 den yararlanarak iyon ve Hartree potansiyelleri,

$$V_{iyon}(\mathbf{r}) = -\sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|} \quad (3.15)$$

$$V_H(\mathbf{r}) = -\sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{r(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.16)$$

şeklinde elde edilir. i. elektrona etkileyen Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimi

$$r(\mathbf{r}') = \sum_{i,j} \left| Y_{ij}(\mathbf{r}') \right|^2 \quad (3.17)$$

ile verilir.

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\mathbf{r}) \quad (3.18)$$

şeklinde ifade edilen hamiltoniyenin Denk. 3.13 ile alınan beklenen değerini (toplam enerjiyi) en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi ile verilir. Bu denklem şu şekilde yazılabilir:

$$\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (3.19)$$

Denk. 3.19, orbitaller için öz uyumlu çözüldüğünde Denk. 3.13 ile sistemin dalga fonksiyonu elde edilmiş olacaktır. Hartree yaklaşımında değiştokuş ve korelasyon etkileri hesaba katılmadığı için günümüzde oldukça az kullanılmaktadır.

Hartree yöntemi Pauli ilkesini sağlamaz. Çünkü elektronik dalga fonksiyonu, Denk. 3.13'den görüldüğü gibi tek tek elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır ve herhangi iki elektronun yer değiştirmesiyle simetrik kalır. Oysa Pauli ilkesine göre bu durumda elektronik dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Bu Hartree yönteminin kusurudur.

### 3.1.2. Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree-Fock yaklaşımı (Fock, 1930; İnternet, 2007) etkileşmeyen elektron orbitallerine karşı gelen dalga fonksiyonlarını temsil etmek için kullanılan bir yaklaşımdır. Sistemin dalga fonksiyonu, antisimetri özelliğini de sağlayacak şekilde seçilir. Elektronlardan oluşun sistemin dalga fonksiyonu;

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.20)$$

şeklinde tanımlanır. Denk. 3.20'i sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinantı (Slater, 1930) ile verilir ve

$$D(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.21)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $Y_i(\mathbf{r}_j)$  tek elektron dalga fonksiyonudur. Bununla birlikte denklemler Hartree metodundan daha karmaşıktır ve yeni bir terim (Elektron değiş-tokuş) içermektedir. Denk. 3.19'a benzer olan Hartree-Fock denklemi de enerjinin beklenen değerini en küçük yapan Denk. 3.21'deki tek elektron dalga fonksiyonlarını verir ve

$$e_i Y_i(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 Y_i(\mathbf{r}) + V_{iyon}(\mathbf{r}) Y_i(\mathbf{r}) + \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{Y_j(\mathbf{r}')^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} Y_i(\mathbf{r}) - \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{Y_j^*(\mathbf{r}') Y_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} Y_j(\mathbf{r}) \quad (3.22)$$

şeklinde ifade edilir. Denk. 3.22'deki son terim değiş-tokuş terimidir ve  $s_i$  ile  $s_j$  spinleri aynı olduğunda sıfırdan farklıdır.

Bu yaklaşımın avantajı tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonunu kullanmasıdır. Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki korelasyonu göz önüne almaz. Değiş-tokuş terimi yerel olmadığında Hartree-Fock denkleminin çözümü oldukça zordur. Denk. 3.22'ye baktığımızda, denklemin çözümü için dalga fonksiyonunun bilinmesi gerektiği görülür. Aslında burada yapılan işlem, başlangıç dalga fonksiyonu ile çözüme başlayıp iterasyon uygulamaktır. İterasyon, iki enerji seviyesi arasındaki fark, yakınsaklık limiti sağlanıncaya kadar sürdürülür. Bu yaklaşıma öz uyumlu alan yaklaşımı denilmektedir.

### 3.1.3. Korelasyon Enerjisi

Hartree-Fock teoremi, elektronik dalga fonksiyonunu tek bir determinant ile verdiği için dolayı tam bir teori değildir. Çünkü tek bir determinant, elektronlar sistemi için mümkün izinli dalga fonksiyonlarının ancak bir alt setini oluşturabilir. Bunun olabilmesi ancak etkileşmeyen elektronlar sisteminde mümkündür.

Gerçek sistemlerde elektronların hareketleri, öz-uyumlu alanın tanımladığı ortalama alanındakinden daha uyumlu olduğundan dolayı Hartree-Fock teorisinin kaçırdığı etkileşim enerjisi korelasyon enerjisi olarak adlandırılır (Löwdin, 1959). Korelasyon enerjisi

$$E_C = E_0 - E_{HF} \quad (3.23)$$

şeklinde verilir. Burada  $E_0$  temel durum enerjisi ve  $E_{HF}$  Hartree-Fock enerjisidir. Hartree-Fock enerjisi varyasyonel metotla hesaplandığından dolayı  $E_{HF} < E_0$  eşitsizliği daima geçerlidir. Bu nedenle korelasyon enerjisi negatif olur.

#### 3.1.4. Thomas-Fermi Teorisi ve Dirac Değişimi Enerjisi

L.Thomas ve E. Fermi tarafından 1927'de öne sürülen yarı klasik bir yaklaşımdır (Thomas, 1927; Fermi, 1928). Thomas-Fermi teorisi olarak adlandırılan bu teoride başlangıç noktası çok-elektron dalga fonksiyonu değil de elektron yoğunluğuydu. Birkaç yıl sonra Dirac (1930) bu teoriye değişim terimini ekledi.

Thomas ve Fermi atomun kinetik enerjisini elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak temsil etmek sureti ile bir atomun enerjisini hesaplamışlar ve bunu iyon-elektron ve elektron-elektron etkileşimlerine ait klasik ifadelerle birleştirmişlerdir. Bu iki etkileşme de elektron yoğunluğu cinsinden ifade edilebilir ve sistemin toplam enerjisi minimize edilir.

Bu yaklaşımda elektronlar bağımsız parçacıklar olarak düşünülür. Sistemin toplam enerjisini oluşturan terimlerden biri elektron-elektron etkileşim enerjisidir ve sadece elektrostatik enerjiden kaynaklanır (Jones ve Gunnarsson, 1989).

$$E_{es}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (3.24)$$

kinetik enerji terimi ise

$$T[r(\mathbf{r})] = \int \psi^2[r(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.25)$$

şeklinde ifade edilir.  $t[r(\mathbf{r})]$ ,  $r(\mathbf{r})$  yoğunluklu etkileşmeyen elektronlar sisteminin kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli. Homojen elektron gazı için kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli,

$$t[r(\mathbf{r})] = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} dk \quad (3.26)$$

şeklinde verilir. Fermi dalga vektörü

$$k_F = [3\pi^2 r(\mathbf{r})]^{1/3} \quad (3.27)$$

eşitliği ile verilir. Buradan,

$$C_k = \frac{3}{10m} \hbar^2 (3\pi^2)^{2/3} \quad (3.28)$$

olmak üzere kinetik enerji fonksiyoneli

$$T[r(\mathbf{r})] = C_k \int \psi^2[r(\mathbf{r})]^{5/3} d\mathbf{r} \quad (3.29)$$

şeklinde verilir. Toplam enerjideki son terim ise iyon-elektron arasındaki elektrostatik çekim enerjisidir. Dolayısıyla elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak sistemin toplam enerjisi

$$E^{TF}[r(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{r(\mathbf{r})r(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + C_k \int \psi^{5/3}(\mathbf{r}) + \int \psi(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.30)$$

şeklinde yazılır. Burada

$$v(\mathbf{r}) = - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} \quad (3.31)$$

iyonlardan kaynaklanan statik Coulomb potansiyelidir.

Elektronların sayısının sabit olduğu varsayıldığında yani

$$\oint (\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (3.32)$$

ile verilen yoğunluğa göre  $E[\mathbf{r}(\mathbf{r})]$  fonksiyoneli varyasyon metodu kullanılarak minimize edilebilir.

$$d\{E[\mathbf{r}(\mathbf{r})] - \lambda (\oint (\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N)\} = 0 \quad (3.33)$$

varyasyonu alındığında bilinen Thomas-Fermi denklemi

$$e^2 \oint \frac{\mathbf{r}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{5}{3} C_k r^{2/3}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) - \lambda = 0 \quad (3.34)$$

şeklinde elde edilir.

Dirac (1930), Thomas-Fermi teorisine bir değişim terimi ekledi. Thomas-Fermi-Dirac teorisinde, elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak enerji

$$E^{TFD}[\mathbf{r}(\mathbf{r})] = E[\mathbf{r}(\mathbf{r})] - \frac{3}{4} C_e \oint^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.35)$$

şeklinde yazılır (Lieb, 1981). Bu denklemin sağ tarafındaki ikinci terim Dirac değişim terimi olarak adlandırılan değiş-tokuş enerjisidir ve  $C_e$  pozitif bir sabittir.

Thomas-Fermi teorisi önemli bir ilk adım olmasına rağmen, doğruluğu sınırlıdır. Çünkü Hartree-Fock teorisinde öngörülen bir atomun değiş-tokuş enerjisi dikkate alınmamıştır. Değiş-tokuş enerjisi 1928'de Dirac tarafından eklenmiş ama yinede teori pek çok uygulamada tam doğru sonuçlar vermemiştir. Bunun en önemli nedeni kinetik enerjinin temsilinden kaynaklanmakta olup, ayrıca değiş-tokuş enerjisinden ve elektron korelasyonu'nun tümünden ihmal edilişi bunun nedenleri arasındadır.

### 3.1.5. Dalga Fonksiyonları Metodu

- Ortogonalize düzlem dalgalar (OPW) metodu
- Atomik orbitallerin lineer bileşimi (LCAO) metodu
- Lineerleştirilmiş muffin-tin orbital (LMTO) metodu

#### 3.1.5.1. Ortogonalize Düzlem Dalgalar (OPW) Metodu

Bant yapısı hesaplamaları genellikle "tek-elektron sistemi" kavramı üzerine kurulur. Yani malzemelerin pek çok özelliği bir periyodik potansiyel seçilerek, bu periyodik potansiyel içinde hareket eden bir tek elektronun davranışını incelenerek anlaşılacağı varsayımına dayanır. Problem tek bir elektron için her zaman potansiyel ve potansiyel içinde elektron seviyelerine "öz-uyumlu" olarak bağlı alınarak çözülür. Hesaplamaların boyutu parçacık sayısının üssü şeklinde alınır. Örneğin  $N$  tane parçacık ihtiva eden  $M$  tane örgü konumlarına sahipsek, Schrödinger denklemi tek-parçacık problemi olarak ele alındığında  $M^N$  tane değişkenli değil,  $M \times N$  tane değişkenli olmaktadır. Schrödinger denklemi periyodik tek-elektron problemine indirgindikten sonra bile çözümü o kadar kolay olmaz. Örneğin atom numarası 79 olan altın, atom başına bir elektron düşmek üzere boş bir kutuya konduğu düşünülürse, bir bakıma çekirdeğin çevresindeki diğer 78 elektron tarafından perdelenecektir. Bu etki hesaplamalara "pseudo-potansiyel" kavramı yolu ile dahil edilmektedir.

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

Bu fikirden yola çıkarak ortogonalize düzlem dalga (OPW) oluşturulabilir. Buna göre; periyodik bir katı içindeki elektronların, kor seviyeleri ve iletkenlik seviyeleri olmak üzere iki guruba ayrılabilceği kabul edilir. Kor seviyeleri  $|Y_c\rangle$  ile gösterilir ve  $\mathbf{k}$  indisi ile belirlenen ortogonalize düzlem dalga

$$|k_{ps}\rangle = |k\rangle - \sum_c \hat{\mathbf{a}}_c |Y_c\rangle \langle Y_c | k\rangle \quad (3.36)$$

şeklinde tanımlanır. "ps" alt indisi, bunun bir pseudo  $\mathbf{k}$  seviyesi olduğunu gösterir. Buradaki toplam ise dolu kor seviyeleri üzerinden alınan toplamı ifade eder. Değerliği  $Z$  olan bir atomun bu seviyeler üzerine Coulomb potansiyeli  $\hat{U} = Z / \hat{R}$ 'nin etkisi

$$\hat{U} |k_{ps}\rangle = \hat{U} |k\rangle - \sum_c \hat{\mathbf{a}}_c \hat{U} \langle Y_c | k\rangle |Y_c\rangle \quad (3.37)$$

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

$$(H - e) |k_{ps}\rangle = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{ps}^2}{2m} |k_{ps}\rangle + \hat{U} |k_{ps}\rangle \quad (3.38)$$

$$= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \hat{U} - e \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left| k \right\rangle - \mathbf{a} \left\langle Y_c \left| k \right\rangle \left| Y_c \right\rangle \right. \quad (3.39)$$

$$= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left| k \right\rangle + (\hat{U} - e) \left| k \right\rangle - \mathbf{a} (e_c - e) \left| Y_c \right\rangle \left\langle Y_c \left| k \right\rangle \right. \quad (3.40)$$

$$= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \hat{U}_{ps} - e \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left| k \right\rangle = (\hat{H}_{ps} - e) \left| k \right\rangle \quad (3.41)$$

biçimlerinde olabilirdi. Burada,

$$\hat{U}_{ps} = \hat{U} - \mathbf{a} (e_c - e) \left| Y_c \right\rangle \left\langle Y_c \left| \right. \quad (3.42)$$

şeklinde ifade edilir. Denk. 3.38-Denk3.42'nin kısa bir ifadesi

$$(\hat{H} - e) \left| k_{ps} \right\rangle = (\hat{H}_{ps} - e) \left| k \right\rangle \quad (3.43)$$

şeklinde yazılır. Bu nedenle Schrödinger denklemi  $k_{ps}$  seviyeleri vasıtasıyla tasvir edildiğinde  $\hat{U}$  potansiyelli problem, daha az singüleritesi olan  $\hat{U}_{ps}$  pseudo-potansiyelli özdeş bir probleme dönüşmektedir.  $\hat{U}_{ps}$  pseudo-potansiyelinin yerel olmamasından dolayı genel bir  $Y$  seviyesi üzerindeki etkisini hesaplamak için integraller alınmalıdır. Ayrıca  $\hat{U}_{ps}$  bilinmeyen bir enerji özdeğerine ( $e$ ) bağlı olur; dolayısıyla ciddi bir özdeğer problemi sorunu ortaya çıkar.

### 3.1.5.2. Atomik Orbitalerin Linear Bileşimi (LCAO) Metodu

Yaptığımız hesaplamalarda kullandığımız SIESTA paket programı, atomik orbitalerin lineer bileşimi yöntemini kullanır. Yöntemde atomların bir örgü üzerinde uygun bir şekilde yerleştirildiği ve bunların pseudo-potansiyellerinin bilindiği

varsayılır. Bundan sonraki iş, uygun "baz" fonksiyonları seçerek Schrödinger denkleminin ilgili çözümünü bulmak olarak görülür.

Tarihsel olarak, Schrödinger denkleminin gerçekçi çözümlerini elde etmek için kullanılan metotlardan biri yalıtılmış atomların özfonksiyonlarını "baz" fonksiyonları olarak kullandığından atomik orbitallerin lineer bileşimi (LCAO) adı verilmiştir. Hesaplamalar, Winnier fonksiyonlarında yapılanlara benzer fakat onlardan daha pratiktir.

Birbirinden ayırık atomların elektronları birbiri ile zayıfça etkileşirler ve olaya  $a_i^{at}(\mathbf{r})$  atomik orbitalleri ile katılırlar; bu orbitallere  $U^{at}$  pseudo-potansiyellerin öz fonksiyonları olarak bakılır. Atomların civarındaki dalga fonksiyonları atomlar katıyı oluştursa da değişmez. Bu nedenle bu fikri, bütün enerji seviyeleri Hamiltonyenin beklenen değerinin eksremumları olarak elde etmek ve Schrödinger denklemini varyasyonel ilkedden üretmek açısından uygulanabilir bir plana dönüştürmek mümkündür. Atomik orbital yaklaşımının lineer kombinasyonu yaklaşımı,  $Y_k(\mathbf{r})$ 'yi aşağıdaki gibi seçme imkanı verir:

$$Y_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R,l} b_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} a_l^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (3.44)$$

Buradaki  $b_l$ 'ler bilinmeyen katsayılar,  $a_l^{at}$ 'ler atomik dalga fonksiyonlarıdır. Denk. 3.44'deki dalga fonksiyonu, Bloch teoremini otomatik olarak sağlayan bir fonksiyon üretir.  $b_l$ 'ler,

$$\langle Y | \hat{H} - e | Y \rangle \quad (3.45)$$

eşitliğini maksimize edecek şekilde seçilir ve Denk. 3.44, Denk. 3.45'de yerine yazılarak  $b_l$  katsayılarına göre türevlerin sıfır olması sağlanırsa bilinmeyenleri  $b_l$ 'ler olan çok sayıda denklem elde edilir. Örneğin; 5 tane atomik dalga fonksiyonu ile çalışılıyorsa, 5 tane  $b_l$  bilinmeyen ve 5 tane çözülmesi gereken denklem olacaktır.

Bu da 5x5 tane özdeğer probleminin varlığını ve her  $k$  değeri için 5 tane çözüm bulunduğunu ve bunların da 5 tane banda karşılık geldiği anlamına gelir.

Bir tek  $b$ , bir tek atomik orbital ( $a^{at}$ )'in olduğu farzedilerek  $s$  orbitali için Denk.3.45'i hesaplamak üzere

$$\langle y | e^y \rangle = e \int_{RR\phi} \int_{RR\phi} \mathbf{r} a^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) a^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}\phi) \frac{e^{ik \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}\phi)}}{N} b^2 \quad (3.46)$$

$$= b^2 e \int_{\mathbf{e}} \int_{\mathbf{d}} \mathbf{a} e^{ik \cdot \mathbf{d}} \int_{\mathbf{e}} \int_{\mathbf{e}} \quad (3.47)$$

ifadesi yazılabilir. Buradaki  $\mathbf{a}$

$$\mathbf{a} = \int_{RR\phi} \mathbf{r} a^{at}(\mathbf{r}) a^{at}(\mathbf{r} + \mathbf{d}) \quad (3.48)$$

şeklinde tanımlanır. Bu ifadede ki atomik dalga fonksiyonları normalize olmasına rağmen ortogonal değildir.

Bundan sonraki iş, Hamiltonyenin matris elemanlarını hesaplamaktır. Hamiltonyende görülen potansiyel enerji ( $U$ ), katıdaki pseudo-potansiyellerin toplamı olur. Herhangi bir  $R$  örgü noktası civarındaki potansiyel öteki örgü noktalarındaki pseudo-potansiyellerden ( $U^{at}$ ) gelen katkıları içerir. Bu durumda Hamiltonyen için

$$\langle Y | \hat{H} | Y \rangle = \int_{RR\phi} \int_{RR\phi} \mathbf{r} a^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \left[ \frac{\mathbf{h}^2}{2m} \tilde{\mathbf{N}}^2 + U(\mathbf{r}) \right] a^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}\phi) \frac{e^{ik \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}\phi)}}{N} b^2 \quad (3.49)$$

$$= \int_{RR\phi} \int_{RR\phi} \mathbf{r} a^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \left[ \frac{\mathbf{h}^2}{2m} \tilde{\mathbf{N}}^2 + U^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}\phi) \right] a^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}\phi) \frac{e^{ik \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}\phi)}}{N} b^2 \quad (3.50)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\partial}{\partial r} \frac{\mathbf{r}}{R} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} e^{at} \frac{a^{at} (\mathbf{r} - \mathbf{R}) a^{at} (\mathbf{r} - \mathbf{R})}{N} e^{ik \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R})} b^2 \\
&+ \frac{\partial}{\partial r} \frac{\mathbf{r}}{R} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} a^{at} (\mathbf{r} - \mathbf{R}) [U(\mathbf{r}) - U^{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R})] a^{at} (\mathbf{r} - \mathbf{R}) \frac{e^{ik \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R})}}{N} b^2
\end{aligned} \tag{3.51}$$

şeklinde tanımlanır.  $R$  ve  $R'$ 'ye en yakın komşular alınarak Denk. 3.47'yi, Denk. 3.51'den çıkartıp  $b$ 'ye göre varyasyon sıfıra eşitlenirse aşağıdaki denklemler elde edilebilir:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{\mathbf{r}}{d} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} e^{at} \frac{\mathbf{r}}{d} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} e^{ik \cdot \mathbf{d}} = e^{at} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \frac{\mathbf{r}}{d} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} e^{ik \cdot \mathbf{d}} + U + (t - a e^{at}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} e^{ik \cdot \mathbf{d}} \tag{3.52}$$

Burada,

$$U = e^{at} + \frac{\partial}{\partial r} \frac{\mathbf{r}}{a} a^{at} (\mathbf{r}) [U(\mathbf{r}) - U^{at}(\mathbf{r})] a^{at} (\mathbf{r}) \tag{3.53}$$

ve

$$t = a e^{at} + \frac{\partial}{\partial r} \frac{\mathbf{r}}{a} a^{at} (\mathbf{r}) [U(\mathbf{r}) - U^{at}(\mathbf{r})] a^{at} (\mathbf{r} + \mathbf{d}) \tag{3.54}$$

bir takım düzenlemelerden sonra enerji için şu ifade elde edilebilir:

$$e = U + t \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} e^{ik \cdot \mathbf{d}} \tag{3.55}$$

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

### 3.1.5.3. Linear Muffin-tin Orbital (LMTO) Metodu

Linear Muffin-tin orbital (LMTO) teorisi çok daha fazla yaklaşıklar kullanır. Muffin-tin (MT) potansiyelin, ilkel hücre içine bir kürenin çizildiği ve atomik potansiyelin  $V(r)$  küresel simetrik olduğu ve ara bölgede  $V(r)$ 'nin sabit olduğunu kabul edilir. LMTO'da MT atomik küre yaklaşımı (Atomik Sphere Approximation "ASA") ile daha basitleşir. Bu küre içindeki küresel potansiyel, net arayer hacmini sıfır yapacak şekilde tüm atomik hacmi kapsar.

Atomik küre içinde bütün komşu dalga fonksiyonları birbirinin etkisini yok etmesi gerektiğinden sisteme Bloch şartı yüklenir. Özfonksiyonların tek bir diagonalizasyon adımıyla elde edilmesi, Linear Muffin-tin orbital metodundaki  $L$  temel fonksiyonların enerjiden bağımsız olduğu yaklaşımını gösterir.

Bu metodun önemli bir başarısı bu yaklaşımın hesaplama hızını 100 kat artırmasından kaynaklanır. LMTO özellikle büyük açısız momentumlu ( $l$ ) ağır elementler için uygundur ve ASA toplam basıncın  $l$ 'ye bağlı kısımlarda bulunmamasını sağlar. Bu durum periyodik cetveldeki trendlerin analizinde yararlı olur. LMTO'nun önemli bir sıkıntısı, ASA'nın yüklediği yüksek simetrik kristal yapılar gerektirmesidir.

*ab initio* pseudo-potansiyel teoride valans elektronu-iyon etkileşmesi serbest atomun enerji seviyelerine fit edilen  $l$ 'ye bağlı pseudo-potansiyellerle temsil edilir. Schrödinger denkleminin momentum değişkenleri yeniden düzenlenir ve dalga fonksiyonları Bloch şartını otomatik olarak sağlayacak şekilde düzlem dalgalarında seriye açılır. Muffin-tin veya başka bir şekil yaklaşıklığı kullanılmaz.

Bu metod  $sp$  bağlı katılarda, kovalent bağlı ve metalik katılarda doğru sonuçlar verir. Fakat çok lokalize olan  $d$  ve  $f$  orbitalleri için karmaşık bir temsil set ve daha yoğun hesaplamalar gerekir. Ayrıca iyon korlarının overlap olduğu yerlerde pseudo-potansiyel geçersiz olur.

Yaklaşık olarak  $Z^2$  ile artan elektronların relativistik hareketleri yüzünden ortaya çıkan etkiler, hafif atomlarda çok küçük olur fakat bu etkiler ağır element hesaplamalarında dahil edilmelidir. Tam Relativistik Dirac denkleminin çözümü çok karmaşık olduğundan çoğu kez Schrödinger denklemine relativistik düzeltme terimi

eklenir. Relativistik düzeltmeler, spin-orbit yarılmaları ve elektron kütlelerinin hız teriminde artışlar getirir. Kütle-hız etkisi, daralmalara ve  $sp$  orbitallerinin enerjistik stabilizasyonuna, sonuçta  $d$  ve  $f$  orbitallerinin kararsız olmalarına yol açar. Spin-orbit yarılmaları da  $sp$  hibritleşme enerjisinin artmasına sebep olur. Bu etkiler ağır elementlerin kararlı kristal yapıları üzerinde önemli değişikliklere yol açar.

Maddenin denge durumu hesaplamalarında kullanılan daha genel bir metod Car-Parinello'nun Kuantum Moleküler Dinamik yöntemidir. Bu yöntemde LDA dalga fonksiyonu, keyfi bir katı veya sıvı konfigürasyonundaki az sayıdaki çekirdek için çözümlenir ve her bir çekirdek üzerindeki net kuvveti bulmak üzere Hellman-Feynman teoremi kullanılır. Bu nedenle çekirdekler Newton dinamiğine uygun olarak hareket ederler ve LDA hesaplamaları çekirdeklerin yeni konfigürasyonları için tekrarlanır. Bu yöntem  $T > 0$  için bant yapılarının tayininde ve katı ve sıvıların "bağlanma" detaylarının hesaplanmasında özellikle başarılı olmuştur (Marder, 2000; Deligöz, 2007).

### 3.1.6. Düzlem Dalga Baz Setleri

Düzlem dalgalar periyodik katıların hesabı için idealdir ve *ab-initio* kodlarında baz setleri olarak kullanılır. Düzlem dalgalar, elektronik durumların fiziksel bir portresini elde etmek için normal uzaya veya ters uzaya transfer edilmelidir. Bu işlem Fourier dönüşümleri ile oldukça verimli şekilde yapılabilir.

Pseudo-Potansiyel Yaklaşımında, periyodik sınır koşulları altında doğru bir hesaplamayı yapılabilmektedir. Periyodik bir sistem içinde elektronik dalga fonksiyonu her bir  $\mathbf{k}$  noktasında Bloch teoremine göre

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.56)$$

şeklinde açılabilir. Burada  $n$  bant indisi,  $\mathbf{k}$  birinci Brillouin bölgesi ile sınırlanan sürekli dalga vektörü ve  $\sum_{\mathbf{r}}$  ise kristal örgünün periyoduna sahip bir fonksiyondur.

Düzlem dalga gösterimi

$$j_{nk}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{W_G}} \mathbf{a}_G C_{n,k,G}^{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (3.57)$$

şeklinde verilebilir. Burada  $W$  ilkel birim hücrenin hacmidir. Denk. (3.57)  $j_{nk}^{\mathbf{r}}$  dalga fonksiyonunun farklı karmaşık Fourier setleridir. Katsayılar ters dönüşüm yardımıyla bulunabilir ve bu katsayılar elektronu tanımlamakta kullanılır.

$$C_{nkG}^{\mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{W}} \int d^3r j_{nk}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (3.58)$$

Ters uzayda bir orbitalin kinetik enerjisinin gösterimi

$$\begin{aligned} T_n &= -\frac{1}{2} \langle j_{nk}^{\mathbf{r}} | \tilde{\mathcal{N}}^2 | j_{nk}^{\mathbf{r}} \rangle \\ &= \frac{1}{2W} \mathbf{a}_G \left| \mathbf{k} + \mathbf{G} \right|^2 |C_{nk}^{\mathbf{r}}|^2 \end{aligned} \quad (3.59)$$

şeklinindedir. Hesapların doğruluğu  $E_{cut}$  (cut-off) enerjisi denilen terim ile yapılır. Bazı setlerinin boyutları  $E_{cut}$  enerjisi ile tanımlanır ve  $\frac{1}{2} \left| \mathbf{k} + \mathbf{G} \right|^2 \leq E_{cut}$  şartını sağlar.

### 3.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin (DFT) temelleri Hohenberg ve Kohn (1964) tarafından atılmıştır. Hohenberg ve Kohn yapmış oldukları çalışmada, geleneksel yöntemlerle katı veya molekülün enerjisini hesaplamak için kullanılan çok parçacıklı dalga fonksiyonlarını temel değişken olarak almanın, problemi oldukça güçleştirdiğini öne sürerek, dalga fonksiyonunun yerine, yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu, temel değişken olarak almışlardır. DFT'nin kullandığı yaklaşımda temel değişken olarak, çok-parçacık dalga fonksiyonu yerine, tek parçacık yoğunluğu kullanılır.  $n(\mathbf{r})$  yoğunluğu sadece üç tane uzaysal

koordinatın (dalga fonksiyonunun yada  $N$  tane koordinatın değil) fonksiyonu olduğundan, DFT çok büyük sistemleri bile hesaplama kolaylığı getirir. Aslında temel amaç elektron yoğunluk fonksiyonları aracılığıyla elektron korelasyonunu modellemektir.

Çok parçacıklı bir sisteme sahip olduğumuzu düşünelim. Bu sistemde  $r$  noktasına yerleşmiş  $V_{du}(\mathbf{r})$  olarak tanımlanan bir potansiyele sahip  $N$  tane elektron olsun. Schrödinger denklemi kullanılarak bu sistemin özellikleri hesaplanabilir.  $N$  elektronlu sistem için Hamiltonyen

$$H = \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_i V_{du}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.60)$$

ile verilir. Hamiltonyeni Denk. (3.60) ile verilen  $N$  elektronlu sistem için yazılan Schrödinger denklemi,  $N$  tane tek elektron Schrödinger denkleminde indirgenildiğinde

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\mathbf{r}) \psi = E \psi \quad (3.61)$$

şeklinde verilir. Buradaki  $\psi(\mathbf{r})$ 'ler tek elektron dalga fonksiyonları ve  $V(\mathbf{r})$  tek elektronun tüm etkileşimlerini içeren terimidir.

$$V(\mathbf{r}) = V_{du}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (3.62)$$

Potansiyeldeki ilk terim iyonlarla olan etkileşimi, ikinci terim diğer elektronlarla olan etkileşimi, üçüncü terim ise değiş tokuş ve korelasyon etkileşimini gösterir.

Hohenberg ve Kohn homojen olmayan elektron gazının taban durumunu bulmak için DFT'yi geliştirmişlerdir (Hohenberg ve Kohn, 1964). Böyle bir sistem için parçacık yoğunluğu

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (3.63)$$

ile verilir. Burada  $\Psi_0$  sistemin taban durumu dalga fonksiyonudur. Hohenberg ve Kohn sistemin taban durum enerjisinin yoğunluğunun fonksiyoneli olarak verilebileceği ve enerji fonksiyonelinin, iyonlarla etkileşim ile ilgili olan terimi dışındaki kısmının  $(F[\rho])$  evrensel olduğu gösterilmiştir. Verilen  $V_{du}(\mathbf{r})$  ile belirlenen yoğunluk sistemi tek olarak betimlenir. Ayrıca  $F[\rho]$  minimum değerini ancak ve ancak taban durumu yoğunluğunda alır.

Kohn ve Sham (Fermi, 1928), Hohenberg ve Kohn (Hohenberg ve Kohn, 1964) teoremlerini kullanarak bugün Kohn-Sham denklemleri olarak bilinen ve enerji fonksiyonelinin minimum yapan yoğunluğun bulunabileceği denklemleri

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} V_{du}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (3.64)$$

şeklinde ifade etmişlerdir. Yoğunluk fonksiyonelinin

$$V_{etk} = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_{du}(\mathbf{r}) \quad (3.65)$$

şeklinde tanımlanması ve

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.66)$$

ile verilen yoğunluğa göre minimize edilmesiyle

$$\frac{\delta}{\delta \Psi_i} \left[ \frac{1}{2} \tilde{N}_i^2 + V_{etk}(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) \right] = e \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.67)$$

denklemler elde edilir. Bu denklemler öz uyumlu çözümlenmelidir. Bunun için verilen başlangıç yoğunluğundan  $V_{etk}$  hesaplanır.  $V_{etk}$  Denk. 3.67'de yazılarak  $Y_i$ 'ler elde edilir. Bulunan  $Y_i$ 'ler ile Denk. 3.66'dan yeni yoğunluk elde edilir. Hesaplamalar tamamlandığında elde edilen yoğunluk Denk. 3.64'de yazılarak sistemin taban durum enerjisi elde edilmiş olacaktır.

Yöntemin kesinliğini bozan etken Denk. 3.64'de verilen  $E_{xc}$  terimidir. Bu terimin formu bilinmediğinden, yoğunluğun fonksiyoneli olarak yazmak zordur. Bunun için iki yaklaşım kullanılmaktadır. Bir tanesi yerel yoğunluk yaklaşımı (local density approximation, LDA) diğeri ise genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımıdır (generalized gradient approximation, GGA).

DFT için bazı özellikler;

1. Orijinal DFT bir taban durumu teorisidir.
2. DFT, uyarılmış durumlara ve zamana-bağlı potansiyellere uygulanabilmektedir.
3. DFT, açık kabuklu sistemlere ve manyetik katılara uygulanabilmektedir.
4. Hybrid DFT / Hartree-Fock metotları bulunmaktadır.
5. DFT, lokalize ve delokalize fonksiyonlarının her ikisini de kullanabilmektedir.

DFT toplam elektron yoğunluğu tek elektron yoğunluklarına ayrıştırılabilir. Bu durumda tek elektron dalga fonksiyonları Hartree-Fock teorisindekilerle benzerlik gösterir. DFT, bizi Hartree-Fock yaklaşımındakine benzer moleküler orbital (MO) tasvire götürür. LDA veya Hartree-Fock yaklaşımlarından hangisinin daha iyi sonuçlar verdiği çok da açık değildir. LDA'ya göre elektronlar arasındaki çok cisim etkileşimleri atomlar arası mesafenin birkaç katı kadarsa o zaman Hartree-Fock yaklaşımı daha iyi sonuçlar verir.

Hartree-Fock tabanlı yaklaşımlarda kullanılan matematik objeleri çok cisim veya elektron korelasyon etkilerini tasvir etmek için moleküler orbitallerdir. Bu orbitaller oldukça büyük ve atomlar arası uzaklıkların birkaç katı kadar

olabilmektedirler. Fakat bu çok-cisim etkileri daha kısa-erişimli karakterde ise, o zaman LDA yaklaşımı daha uygun olmaktadır. Bu durumda, belki atomlar arası mesafeden daha küçük olan bu kısa erişimli olayların tasvirinde yakınsama süreci çok yavaş olmaktadır.

LDA yönteminin metaller, geçiş metallerinin bileşikleri ve hatta inorganik bileşiklerin özellikle yapısal özelliklerinin incelenmesinde çok uygun olduğu gözlenmiştir.

### 3.2.1 Hohenberg-Kohn Teoremleri

Hohenberg ve Kohn (1964)'de, bir  $V(\mathbf{r})$  dış potansiyelde etkileşen bir elektron gazının temel durumu ile ilgili çalıştıkları bir makaleyi Physical Review'de yayınladılar. Temel değişken olan elektron yoğunluğunu ele alarak, toplam enerjiyi yük yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak gösterilebileceğini kanıtladılar. Bu toplam enerji fonksiyonunun minimum değeri sistemin temel durum enerjisine karşılık gelmektedir. Buna ek olarak, bu minimum değere neden olan yük yoğunluğu kesinlikle tek parçacık temel durum yoğunluğudur.

Herhangi bir kuantum mekaniksel problemin çözümü  $\Psi$  dalga fonksiyonunun belirlenmesine bağlıdır. Dalga fonksiyonu bilinebilen tüm bilgilere geçiş sağladığı için merkezi bir niceliktir. Katı gibi geniş bir sistem için, dalga fonksiyonunun belirlenmesinin bazı zorlukları vardır. Dalga fonksiyonu çok kompleks bir niceliktir. Deneysel olarak ölçülemez ve  $N$  tane elektronun her biri için 3 uzaysal ve bir spin değişkeni olmak üzere  $4N$  değişkene bağlıdır. Katıhal sistemlerinin çoğu, çok sayıda elektron ve iyonlar içerdiği için herhangi bir dalga fonksiyonuna dayalı davranışı inanılmaz derecede hesaplama gücü gerektirmektedir. Bu çözümü zorlaştırmakla kalmaz aynı zamanda sistem hakkında tanımlayıcı olmayı da karmaşık hale getirmektedir. Diğer taraftan elektron yoğunluğunun değişken fonksiyon olduğu temel durum enerjisi için varyasyon prensibini geliştirmek mümkündür. Bu yoğunluk fonksiyonu  $n(\mathbf{r})$ , yalnızca üç uzaysal koordinata bağlıdır.

DFT’de, ana değişken olan  $r$  ( $\dot{r}$ ) yoğunluğunu seçmek, herhangi bir atomik veya moleküler sistemin Hamiltonyen operatörünün, çekirdek yükler ( $Z_k$ ), uzaydaki çekirdeğin konumu ( $\dot{R}_k$ ) ve elektronların sayısı ( $N$ ) tarafından tanımlanmasıyla olmaktadır.  $M$  çekirdek ve  $N$  elektrondan oluşan bir sistem için, atomik birimlerde ( $m_e = \hbar = e = 1$ ) temel hamiltonyen

$$H = H_{el} + H_{nucl} \quad (3.68)$$

şeklinde verilir.

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{a}}_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.69)$$

$$H_{nucl} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{1}{M_k} \dot{\mathbf{a}}_k^2 + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (3.70)$$

Çekirdek ve elektronların kütleleri arasındaki farklar göz önüne alınırsa Hamiltonyen basitleştirilebilir. Bütün çekirdeklerin en hafifi olan proton bir elektrondan yaklaşık olarak 1800 kez daha ağırdır. Böylece, çekirdek elektronlarla kıyaslandığında çok daha yavaş hareket eder. Bu nedenle, elektronlar sabit çekirdek alanında hareket ediyor olarak düşünülebilir. Bu Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinir. Çekirdek uzayda hareketsiz ise, kinetik enerjileri sıfırdır ve çekirdek-çekirdek itmelerinden dolayı potansiyel enerjileri sadece bir sabittir. Sonuç olarak Denk. 3.68’deki Hamiltonyen,  $H_{el}$  elektronik Hamiltonyene indirgenir. Böylece sistemin çözümü sadece elektronik dalga fonksiyonudur. Bu durumda öz değer problemi

$$H_{el} \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \quad (3.71)$$

şeklinde verilir. Bu yaklaşımdan sonra sistemin toplam enerjisi

$$E_{tot} = E_{el} + E_{nucl} \quad (3.72)$$

ile verilir. Burada  $E_{nucl}$ , Denk. 4.70'deki ikinci terimdir ve bir sabit olarak görülür.

Sonuç olarak herhangi bir atomik veya moleküler sistem için toplam Hamiltonyen, elektronların sayısı ( $N$ ), çekirdek konumları ( $\mathbf{R}_k$ ) ve çekirdek yükleri ( $Z_k$ ) ile tanımlanabilir. Biz yalnızca temel durumun dejenere olmadığı durumlarla ilgileneceğiz. Diğer taraftan Hamiltonyeni elektron yoğunluğu açısından gösterebiliriz. Hamiltonyen ile ilişkilendirilmiş üç önemli özellik vardır.

- 1) Elektron yoğunluğu  $\rho(\mathbf{r})$ , sistemdeki parçacıkların toplam sayısına normalize edilir.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (3.73)$$

- 2) Doğal olarak  $\rho(\mathbf{r})$ , yalnızca iyon merkezlerinde ( $\mathbf{R}_k$ ) maksimuma sahiptir.
- 3)  $\rho(\mathbf{r})$ , nükleer koordinatlarda ( $\mathbf{R}_k$ ) nükleer yükler ( $Z_k$ ) hakkında bilgi içerir.

$$\left. \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial r_k} \right|_{r_k=0} = -2Z_k \bar{\rho}(0) \quad (3.74)$$

Burada  $r_k$ , k indisi ile belirtilen iyon göbeğinden radyal uzaklıktır ve  $\bar{\rho}(r_k)$  aynı iyon çevresindeki yük yoğunluğunun küresel ortalamasıdır.

Bu nedenle  $\rho(\mathbf{r})$ , özel hamiltonyen sistemin tanımlanabildiği tek değişken olarak seçilebilir ve tüm moleküller özelliklerin tanımlanabilmesi için  $\rho(\mathbf{r})$  yeterlidir. Elektron yoğunluğu  $\rho(\mathbf{r})$ , tüm sistemin fiziksel özellikleri hakkında bilgi almak için kullanılabilir. Temel durumda  $\rho(\mathbf{r})$ ;

$$\begin{aligned} \langle Y | Y \rangle &= N \int \left| \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \right|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_n \\ &= \langle Y | Y \rangle \end{aligned} \quad (3.75)$$

olarak tanımlanır. İlk Hohenberg-Kohn teoremi sistemin tüm özelliklerini ve Hamiltonyen operatörünü belirleyen elektron yoğunluğunu sağlamaktadır. Hohenberg ve Kohn (1964)'de makalelerinde çok basit bir ispat verdiler. Bir  $V(\mathbf{r})$  dış potansiyeli etkisi altındaki bir elektron gazını dikkate aldılar. Hamiltonyeni aşağıdaki gibi verdiler,

$$H = T + V + U \quad (3.76)$$

burada

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla \Psi^*(\mathbf{r}) \nabla \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.77)$$

$$V = \int \Psi^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.78)$$

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{r}' d\mathbf{r}''}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} \Psi^*(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}') \Psi^*(\mathbf{r}'') \Psi(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \quad (3.79)$$

olarak tanımlanır. Denk. 3.75'de tanımlandığı gibi  $\Psi(\mathbf{r})$ ,  $V(\mathbf{r})$ 'nin bir fonksiyoneldir. Sonra aynı yük yoğunluğu  $\rho(\mathbf{r})$ 'ye neden olan  $V(\mathbf{r})$  ve  $V(\mathbf{r})$  iki dış potansiyeli dikkate aldılar. Bu düşünce, yoğunluk formülünün Denk. 3.75'de verilen bir dalga fonksiyonundan nasıl inşa edilmesi gerektiğini göstermektedir. Temel durum  $\Psi$  ve sonraki ilk sonuçlar dejenere olmayan elektron sistemi ile ilişkilendirilmiş  $\Psi'$  sağlıyor. Orijinal Hohenberg- Kohn ispatının dejenere olmayan temel durumlarına getirilen kısıtlama daha sonra kaldırılacaktır. Potansiyeller en az bir sabitle birbirinden farklı olmasaydı, farklı Schrödinger denklemlerini

sağlamadıkları için  $\Psi$ ,  $\Psi'$  'ye eşit olmazdı.  $V(\mathbf{r})$  dış potansiyeline karşılık gelen temel durum enerjisi

$$\begin{aligned} E_{\Psi} &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | H + V - V | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (3.80)$$

olarak yazılabilir. Burada  $E_{\Psi}$  gibi nicelikler  $\Psi$  ile karakterize edilen sisteme ait niceliklerdir ve  $E, H$  gibi nicelikler ise  $\Psi$  aittir. Hamiltonyenler sadece dış potansiyellerde farklı olduğu için

$$E_{\Psi} = E + \int [V(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r}')] |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (3.81)$$

olarak yazılır.  $E_{\Psi}$  ve  $E, V$  niceliklerdeki değişme, aşağıdaki aynı işlemle bulunur.

$$E = E_{\Psi} + \int [V(\mathbf{r}') - V(\mathbf{r})] |\Psi(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r}' \quad (3.82)$$

Denk. 3.81 ve 3.82'nin toplamı bir tutarsızlığa neden olur.

$$E + E_{\Psi} < E + E_{\Psi} \quad (3.83)$$

Bu yüzden aynı temel durum elektron yoğunluğunu sağlayan iki farklı potansiyel olmayabilir. Ayrıca  $V(\mathbf{r})$ , küçük bir sabitle toplanan elektron yoğunluğu  $\rho(\mathbf{r})$  vasıtası ile belirlenir.

İkinci teorem, değişken teorem (variational theorem) olarak adlandırılır. Değişken teorem, kinetik ve elektron-elektron etkileşim enerjisi olan tüm parçacıkların temel durum enerjisi  $\rho(\mathbf{r})$ 'nin tek bir fonksiyoneli olduğu gerçeğinden ortaya çıkar. Bu nedenle, temel durum toplam enerji  $E$ , temel durum yük yoğunluğu  $\rho(\mathbf{r})$  terimine bağlı olarak iki kısma ayrılabilir.

$$E[r] = \int \Psi(\mathbf{r}) \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[r] \quad (3.84)$$

Burada

$$F[r] = \int \Psi(\mathbf{r}) [T + U] \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.85)$$

olarak verilir. Bu ifadede ki  $F[r]$  Hohenberg-Kohn fonksiyoneli olarak adlandırılır ve elektronların sayısından ( $N$ ), çekirdek koordinatlarından ( $\mathbf{R}_k$ ) ve çekirdek yükü ( $Z_k$ )'den bağımsızdır. Yani  $F[r]$ , herhangi bir parçacıkların sayısından ve herhangi bir dış potansiyel için geçerli olan evrensel bir fonksiyoneldir.

Hohenberg-Kohn fonksiyoneli  $F[r]$ , giriş yoğunluğu sadece doğru temel durum yoğunluğu ise en düşük enerjiyi tanımlayan sistemin temel durum enerjisini ortaya çıkarır. Doğru temel durum enerjisini bulmak için değişken prensip kullanılabilir. Bu nedenle Denk. 3.84'deki ifade bir değişken problem olarak ele alınabilir. Değişken metodun uygulanabilir olmasında bazı kısıtlamalar vardır. İlk olarak bu metod sistemin en düşük enerji durumunu gösterdiği için temel duruma sınırlandırılıyor. İkincisi, deneme yoğunluğu  $r$  pozitif olmalı ve Denk. 3.73'de verildiği gibi parçacıkların sayısı  $N$ 'yi integre etmelidir.

Herhangi bir deneme yoğunluğu  $\tilde{r}$  kendi Hamiltonyeni  $\tilde{H}$  ve kendi dalga fonksiyonu  $\tilde{\Psi}$  tanımlıyor. Şimdi bu dalga fonksiyonu gerçek dış potansiyel  $V(\mathbf{r})$ 'den türetilen Hamiltonyen için deneme dalga fonksiyonu olarak alınabilir (Mete, 2003).

### 3.2.2 Kohn-Sham Denklemleri: Değişim ve Korelasyon Etkilerini İçeren Öz-Uyumlu Denklemler

Kohn-Sham (1965) çok elektron sistemleri için, değişim ve korelasyon etkilerini de içeren, Hartree-Fock denklemlerine benzer öz-uyumlu denklemler için bir formülasyon verdiler. Bu formülasyonda reel ve etkileşen bir elektronlar sistemi,

etkileşmeyen hayali bir sisteme dönüştürülerek elektronlar etkin bir potansiyelde hareket ettirilir. Bu potansiyel “Kohn-Sham tek-parçacık potansiyeli” dir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, dalga fonksiyonlarını kullanmadan yalnızca temel durum elektron yoğunluğunu kullanarak çok elektron sistemlerinin özelliklerini belirtmeyi amaçlar.  $N$  elektron içeren relativistik olmayan Schrödinger denklemi (Denk. 3.1) için elektronik Hamiltonyen’in

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{a}}_i \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{a}}_i V_{du}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{\hat{\mathbf{a}}_i \hat{\mathbf{a}}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee} \quad (3.86)$$

şeklinde olduğu hatırlanmalıdır. Burada  $V_{du}(\mathbf{r}_i)$   $i$ . Elektronu etkileyen dış potansiyeldir. Atomları, molekülleri ve katıları için  $V_{du}(\mathbf{r}_i)$ ,  $R_a$  konumunda  $Z_a$  yüklü çekirdeklerin Coulomb potansiyelidir.

$$V_{du}(\mathbf{r}_i) = -\sum_a \frac{\hat{\mathbf{a}}_i Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} \quad (3.87)$$

(3.1) denklemi  $\Psi^*$  ile soldan çarpılır ve herbir terim uzaysal  $(\mathbf{r}_i)$  ve spin  $(\mathbf{s}_i)$  koordinatları üzerinden integre edilir.  $\Psi$ ’nin normalize olduğu kabul edilirse, sistemin enerjisi

$$E = -\frac{1}{2} \int \tilde{\mathbf{N}}_r^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \mathbf{r}, \mathbf{r})_{\mathbf{r} \neq \mathbf{r}} d\mathbf{r} + \int \mathbf{Y}_{du}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \mathbf{P}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)_{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.88)$$

şeklinde bulunur. Burada  $\mathbf{r}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \mathbf{r}, \mathbf{r})$  indirgenmiş tek elektron yoğunluk matrisidir ve  $\mathbf{P}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  çift yoğunluğu,

$$\mathbf{P}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \sum_{\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{s}_N} \hat{\mathbf{a}}_1 \hat{\mathbf{a}}_2 \dots \hat{\mathbf{a}}_N |\mathbf{Y}(\mathbf{r}_1 \mathbf{s}_1, \mathbf{r}_2 \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{r}_N \mathbf{s}_N)|^2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (3.89)$$

olarak verilir. Yoğunluk matrisi ve çift yoğunluğu

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = \frac{2}{N-1} \int \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (3.90)$$

ile ilişkilidir. Denk. 3.88'deki ilk terim elektronların kinetik enerjisini

$$T = -\frac{1}{2} \int \nabla_{\mathbf{r}}^2 \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.91)$$

ikinci terim elektron-çekirdek etkileşim enerjisini

$$V = \int V_{\text{du}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.92)$$

ve üçüncü terim elektron-elektron etkileşim enerjisini

$$V_{ee} = \iint \frac{P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.93)$$

gösterir. Bu son terim klasik Coulomb itmelerini ve kuantum mekaniksel değişim-korelasyon etkilerini içerir. Klasik ve kuantum mekaniksel kısımlarının ayrılması, çift yoğunluğunun aşağıdaki şekilde yeniden yazılmasıyla yapılabilir.

$$P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}_1) [\rho(\mathbf{r}_2) + h_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \quad (3.94)$$

Buradaki  $h_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ,  $\mathbf{r}_1$  konumundaki bir elektronun değişim-korelasyon holudur. Denk. 3.94 Denk. 3.93'de yerine yazılırsa,

$$V_{ee} = U + E_{xc}^{(c)} \quad (3.95)$$

olarak yazılabilir. Burada  $U$ , klasik Coulomb itme enerjisi

$$U = \frac{1}{2} \iint \frac{r(\mathbf{r}_1) r(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.96)$$

şeklinde yazılır.  $E_{XC}^{(c)}$  konvansiyonel değişim-korelasyon enerjisi (Scuseria ve Staroverov, 2005) ise

$$E_{XC}^{(c)} = \frac{1}{2} \iint \frac{r(\mathbf{r}_1) h_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.97)$$

şeklinde verilir. Şimdi Denk. 3.88 yeniden

$$E = T + V + U + E_{XC}^{(c)} \quad (3.98)$$

olarak yazılabilir.  $V$  ve  $U$   $r(\mathbf{r})$ 'nin açık fonksiyoneli olduğuna  $T$  ve  $E_{XC}^{(c)}$ 'nin ise olmadığına dikkat edilmelidir.  $T$  ve  $E_{XC}^{(c)}$ ,  $r(\mathbf{r}, \mathbf{r})$  yoğunluk matrisinin ve  $P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  çift fonksiyonun bilinmesini gerektirdiği için  $r(\mathbf{r})$ 'den belirlenemeyeceği izlenimi doğar. Hohenberg-Kohn teoremleri statik dış potansiyel  $V_{du}(\mathbf{r})$ 'de bulunan gerçek çok elektron sisteminin temel durum enerjisinin yoğunluğun fonksiyoneli olduğunu iddia ettiği için bu öngörü doğru değildir. Bu durumda enerji

$$E[r] = \int V_{du}(\mathbf{r}) r(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[r] \quad (3.99)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $F[r]$ , kinetik enerji ve elektron-elektron etkileşim terimlerini içerir. Bu durumda

$$F[r] = T[r] + U[r] + E_{XC}^{(c)}[r] \quad (3.100)$$

şeklinde yazılır. Hohenberg-Kohn teoremleri sadece  $F[\mathbf{r}]$  fonksiyonelinin varlığını garanti eder, fakat  $F[\mathbf{r}]$ 'nin açık formu bilinmemektedir ( $U[\mathbf{r}]$  hariç) ve yaklaşım yapılmalıdır. Elektronların sayısı sabit olduğunda herhangi iki sistemin hamiltoniyen operatörleri arasındaki fark  $V_{du}(\mathbf{r})$  ile belirlenir. Bundan dolayı  $F[\mathbf{r}]$  evrensel bir fonksiyoneldir.

Denk. 3.100'deki  $T$ ,  $U$  ve  $E_{XC}^{(c)}$  üç bileşenlerine  $F[\mathbf{r}]$ 'nin ayrılmasının yolu tek değildir. Farklı yollar farklı DFT seçeneklerini doğurur. DFT'nin en çok uygulananı Kohn-Sham formülasyonudur.

### 3.2.2.1. Kohn-Sham Formülasyonu

Denk. 3.99'daki genel Hamiltoniyendeki  $\hat{V}_{ee}$  terimi bir elektron-elektron çiftlenim sabiti  $\lambda$  ile ayarlanmıştır.  $\lambda$  değerleri 0 ile 1 arasındadır.  $\lambda$ 'nın herbir değeri farklı evrensel yoğunluk fonksiyoneline karşılık gelir (Levy, 1979). Evrensel yoğunluk fonksiyoneli

$$F_{\lambda}[\mathbf{r}] = \left\langle Y_r^{\min,\lambda} \left| \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} \right| Y_r^{\min,\lambda} \right\rangle \quad (3.101)$$

olarak ifade edilir. Burada  $Y_r^{\min,\lambda}$ ,  $\hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee}$  beklenen değerini minimize eden ve  $r(\mathbf{r})$  yoğunluğunu üreten N-elektron dalga fonksiyonudur. Reel sistemler için,  $F_{\lambda}[\mathbf{r}] = F[\mathbf{r}]$  olsun diye  $\lambda = 1$ 'dir.  $\lambda = 0$  değeri,  $V_{du}(\mathbf{r})$  dış potansiyelde hareket eden etkileşmeyen bir elektronlar sistemine karşılık gelir. Etkileşmeyen elektronlar sistemi için Schrödinger denklemini çözmek mümkündür.  $F_0 = Y_r^{\min,0}$  çözümü, tek parçacık denklemlerinden elde edilen tek elektron  $Y_i$  dalga fonksiyonlarının tek bir Slater determinantıdır.

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 Y_i(\mathbf{r}) + V_{du}(\mathbf{r}) Y_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i Y_i(\mathbf{r}) \quad (3.102)$$

Etkileşen bu sistem için evrensel yoğunluk fonksiyoneli,

$$F_0[r] = T_s[r] = -\frac{1}{2} \mathbf{\hat{a}} \left\langle \sum_{i=1}^N Y_i | \tilde{N}^2 | Y_i \right\rangle \quad (3.103)$$

olarak verilir. Burada elektron yoğunluğu

$$r(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |Y_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.104)$$

ile verilir.  $T_s[r]$  orbitaller cinsinden yazılabilir ve bundan dolayı  $r(\mathbf{r})$ 'nin bir fonksiyoneli.

Kohn-Sham varsayımına göre,  $r(\mathbf{r})$  temel durum yoğunluklu herhangi bir real (etkileşen) sistem için daima aynı  $r(\mathbf{r})$  temel durumlu etkileşmeyen bir sistem vardır. Bu durumda

$$F[r] = T_s[r] + U[r] + E_{xc}[r] \quad (3.105)$$

olarak yazılabilir. Burada  $T_s[r]$ , etkileşmeyen sistemin kinetik enerjisidir.  $E_{xc}[r]$  ise DFT değişim-korelasyon enerjisidir ve formal olarak

$$E_{xc}[r] = T[r] - T_s[r] + E_{xc}^{(c)}[r] \quad (3.106)$$

şeklinde tanımlanır.  $dE/dr(\mathbf{r}) = 0$  varyasyon ilkesinin uygulanmasıyla Kohn-Sham formülasyonu

$$E[r] = \oint (\mathbf{r}) V_{du}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_s[r] + U[r] + E_{xc}[r] \quad (3.107)$$

olarak verilir.  $\langle Y_i | Y_i \rangle = \delta_{ij}$  ortonormallik şartı ile N tane Hartree tipi tek elektron denklemini

$$\hat{e} \frac{1}{2} \tilde{N}^2 + V_{du}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \hat{Y}_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i Y_i(\mathbf{r}) \quad (3.108)$$

şeklinde elde edilir. Burada  $Y_i(\mathbf{r})$  Kohn-Sham orbitalleri,  $\epsilon_i$  Kohn-Sham orbital enerjisi ve  $v_{xc}(\mathbf{r})$  ise değişim-korelasyon potansiyelidir. Yani

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{dE_{xc}[\mathbf{r}]}{d\rho(\mathbf{r})} \quad (3.109)$$

Yoğunluk ile ilgili  $E_{xc}[\mathbf{r}]$ 'nin fonksiyonel türevidir.  $Y_i(\mathbf{r})$  orbitalleri Kohn-Sham dalga fonksiyonu olarak adlandırılan bir  $F_r^{\min}$  Slater determinantını oluştururlar.

Kohn-Sham denklemleri olarak bilinen (3.104), (3.108) ve (3.109) denklemleri formal olarak tam ve kesindirler. Yalnızca  $E_{xc}[\mathbf{r}]$  bilinmeyen terimini içerirler. Kohn-Sham DFT'de yaklaşıklığı yapılan  $E_{xc}[\mathbf{r}]$  terimidir; konvensiyonel değişim-korelasyon terimi  $E_{xc}^{(c)}[\mathbf{r}]$  değildir.

### 3.2.3. Değişim ve Korelasyon Yoğunluk Fonksiyonelleri

#### 3.2.3.1. Değişim-Korelasyon Enerjisi

Denk. 3.106 ile verilen değişim-korelasyon enerjisinin formal tanımıyla yaklaşık yoğunluk fonksiyonellerini oluşturmak çok elverişli değildir. Ama  $E_{xc}[\mathbf{r}]$  için çok iyi formüller vardır. Hellmann(1937)-Feynman(1939) teoremiyle

$$\frac{\partial E[\mathbf{r}]}{\partial \rho} = \langle Y_r^{\min,l} | \hat{V}_{ee} | Y_r^{\min,l} \rangle \quad (3.110)$$

şeklinde verilir. Burada  $F_1[r]$  denklem 3.101 ile verilir. (3.110) denkleminde, tüm  $l$ 'larda  $r(r)$ 'yi sabit tutarak  $l$  üzerinden 0'dan 1'e kadar integrali alınırsa,

$$\int_0^1 F_1[r] dl = F_1[r] - F_0[r] = E_{XC}[r] + U[r] \quad (3.111)$$

şeklinde olur. Bu yöntem “adyabatik integrasyon” olarak adlandırılır (Scuseria ve Staroverov, 2005). Bu son denklemde  $F_1[r] = F[r]$  için sırasıyla (3.103) ve (3.105) denklemleri kullanıldı. 3.110 ve 3.111 denklemleri birleştirildiğinde adyabatik bağlantı formülleri

$$E_{XC}[r] = \int_0^1 \langle Y_r^{\min,l} | \hat{V}_{ee} | Y_r^{\min,l} \rangle dl - U[r] = \int_0^1 E_{XC}^l[r] dl \quad (3.112)$$

şeklinde elde edilir (Haris ve Jones, 1974; Langreth ve Perdew, 1975, 1977; Gunnarsson ve Lundqvist, 1976). Denklem 3.94'deki çift fonksiyonu  $P_2^l(r_1, r_2)$  ve değişim-korelasyon hol  $h_{XC}^l(r_1, r_2)$  tanımları genelleştirilerek ve 3.94, 3.95 ve 3.96 denklemleri kullanılarak 3.102 denklemi

$$E_{XC}[r] = \frac{1}{2} \int_0^1 dl \int \int \frac{r(r) h_{XC}^l(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (3.113)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Bu denklemdeki  $r(r_1)$ 'de elektron yoğunluğu sabit olduğu için  $l$  indisi yoktur.  $l$  üzerinden integrasyon uzay koordinatları üzerinden integrasyona dönüştürülerek

$$\bar{h}_{XC}(r_1, r_2) = \int_0^1 h_{XC}^l(r_1, r_2) dl \quad (3.114)$$

şeklinde tanımlanır ve 3.113 denklemi

$$E_{XC}[\mathbf{r}] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\bar{h}_{XC}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.115)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. 3.115 denklemi 3.97 denklemine benzerdir. Şimdi  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1$ ,  $\mathbf{u} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$  değişken değişimi yapılır ve  $\mathbf{u}$ 'nun açısıl koordinatları üzerinden integral alınır. Bu

$$\bar{h}_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{u}) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \bar{h}_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{u}) \sin \alpha_u d\alpha_u \quad (3.116)$$

şeklinde ortalama değişim-korelasyon holu verir. Bu son ifade kullanılarak 3.115 denklemi

$$E_{XC}[\mathbf{r}] = \frac{1}{2} \int \bar{h}_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{u}) d\mathbf{u} \quad (3.117)$$

olarak yazılabilir. Bu denklem birçok yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımları için başlangıç noktasıdır.

Kohn-Sham DFT'de  $E_{XC}[\mathbf{r}]$  değişim-korelasyon fonksiyoneli genellikle

$$E_{XC}[\mathbf{r}] = E_X[\mathbf{r}] + E_C[\mathbf{r}] \quad (3.118)$$

şeklinde değişim ve korelasyon kısımlarına ayrılır. Değişim enerjisi,

$$E_X[\mathbf{r}] = \left\langle \mathbf{F}_r^{\min} \left| \hat{V}_{ee} \right| \mathbf{F}_r^{\min} \right\rangle - U[\mathbf{r}] \quad (3.119)$$

ile tanımlanır. Burada  $F_r^{\min}$  Kohn-Sham determinantıdır. Korelasyon enerjisi ise formal olarak

$$E_C[r] = E_{XC}[r] - E_X[r] = \langle Y_r^{\min} | \hat{V}_{ee} | Y_r^{\min} \rangle - \langle F_r^{\min} | \hat{V}_{ee} | F_r^{\min} \rangle \quad (3.120)$$

şeklinde tanımlanır. Burada  $Y_r^{\min}$  etkileşen dalga fonksiyonudur.  $F_r^{\min}$  gibi tek determinant dalga fonksiyonu için çift yoğunluğu (Scuseria ve Staroverov, 2005).

$$P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} r(\mathbf{r}_1) r(\mathbf{r}_2) - \frac{1}{2} [r_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) r_a(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) + r_b(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) r_b(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)] \quad (3.121)$$

olarak verilir. Spini dengelenmiş sistemler için 3.93 ve 3.119 denklemlerinde 3.121 denkleminin yerine yazılmasıyla değişim enerjisi için

$$E_X = - \frac{1}{4} \iint \frac{r(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.122)$$

şeklinde bir ifade elde edilir. Burada  $r(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  Kohn-Sham tek elektron yoğunluk matrisidir. Bu yoğunluk

$$r(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i=1}^N Y_i(\mathbf{r}_1) Y_i^*(\mathbf{r}_2) \quad (3.123)$$

şeklinde verilir. 3.122 denklemi, tam olarak Hatree-Fock (HF) teorisindeki değişim terimine benzerdir. Fakat 3.123 denklemdeki  $Y_i(\mathbf{r})$ 'ler Hatree-Fock orbitalleri değil, Kohn-Sham orbitalleridir. Orbitallerdeki bu iki setler birbirinden farklıdır. Çünkü bunlar farklı denklemlerin çözümlerinden elde edilirler. Bu yüzden genellikle  $E_X^{KS} \neq E_X^{HF}$  ilkesi geçerlidir.

3.122 denklemindeki değişim fonksiyonelinin elektron yoğunluğuna bağlılığı açık değildir. Bu nedenle yaklaşık değişim fonksiyonellerine gereksinim vardır.

### 3.2.3.2. Değişim-Korelasyon Fonksiyonellerinin Genel Analitik Özellikleri

Herhangi bir elektron yoğunluğu için korelasyon enerjisi asla pozitif değilken, değişim enerjisi daima negatiftir.

$$E_x < 0, \quad E_c \leq 0 \quad (3.124)$$

Lieb ve Oxford (1981), Coulomb sistemlerinde elektronların değişim-korelasyon enerjisinin

$$E_x[r_a, r_b] \approx E_{xc}[r_a, r_b] \approx C_{LO} \int_{r_a}^{r_b} r^{-4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.125)$$

şeklinde sınırlı bir aralıkta olması gerektiğini göstermişlerdir. Burada  $-1,44^3 C_{LO}^3 - 1,68$ 'dir.

Tek elektron yoğunlukları  $r_1(\mathbf{r})$  için  $E_x$  enerjisi,

$$E_x[r_1, 0] + U(r_1) = 0 \quad (3.126)$$

Şeklinde Coulomb öz-itme enerjisini yok etmelidir. Ve  $E_c$ ,

$$E_c[r_1, 0] = 0 \quad (3.127)$$

şeklinde tamamen yok olmalıdır. Düzenli elektron yoğunlukları için  $E_{xc}[r_a, r_b]$ , düzgün elektron gazının değişim-korelasyon formüllerine

$$E_{xc}[r_a, r_b] = E_{xc}^{LSDA}[r_a, r_b], \quad r_s(\mathbf{r}) = \text{sabit ise} \quad (3.128)$$

şeklinde indirgenmelidir (Scuseria ve Staroverov, 2005). Yoğunluk fonksiyonellerinin bilinen kesin özelliklerinin birçoğu, koordinat ölçekli dönüşümlerini içerir. Bu ilişkilerin çoğu Levy ve çalışma arkadaşları (Levy ve Perdew, 1985, 1993; Yang ve Levy, 1990a,b; Levy, 1989, 1991; Görling ve Levy, 1992) tarafından türetilmiştir. Yoğunluğun düzgün ölçeği

$$r_g(\mathbf{r}) = g^3 r(\mathbf{r}^g) \quad (3.129)$$

şeklinde tanımlanır. Değişim ve korelasyon fonksiyonelleri için koordinat ölçekli sınırlamalar Levy (1995) tarafından yeniden incelenmiştir. Bu sınırlamaların en önemlileri

$$E_x[r_g] = g E_x[r], \quad (3.130)$$

$$\lim_{g \rightarrow \infty} E_x[r] \neq \infty$$

şeklinde verilir. Spini dengelenmiş ve spini polarize sistemlerin değişim fonksiyonel yaklaşımı spin ölçekli ilişkiyle birbirlerine

$$E_x[r_a, r_b] = \frac{1}{2} (E_x[2r_a] + E_x[2r_b]) \quad (3.131)$$

şeklinde bağlıdır. (Oliver ve Perdew, 1979). Burada  $E_x[r] = E_x[r/2, r/2]$ 'dir.

### 3.2.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Oluşturma Yöntemleri

Değişim-korelasyon fonksiyoneli, homojen elektron gazı için Thomas-Fermi kinetik enerji ve Dirac değişim enerji fonksiyonelleri gibi kesin olarak türetilbilseydi DFT en kullanışlı teori olacaktı. Bu şimdilik ümit verici olarak görülmemektedir. Dalga fonksiyonu metotlarındaki gibi yaklaşımların sistematik

gelişmeleri için formüllere sahip olunsaydı DFT hemen hemen mükemmel bir teori olacaktı. Prensip olarak Göring-Levy pertürbasyon teorisi (Göring ve Levy, 1993, 1994) ve ab-initio (Ivanov ve Bartlett, 2001; Grabowski ve ark, 2002; Ivanov ve ark, 2003) bu tür formüller önermişlerdir. Fakat bu yaklaşımlarda, evrensel yoğunluk fonksiyoneli fikrinden vazgeçilmiştir ve dalga fonksiyonu tekniklerinden hemen hemen farklıdır.

Genel olarak değişim-korelasyon fonksiyoneli çözmenin birçok yolu vardır. Yerel yoğunluk (LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyent (GGA) yaklaşımı bunların en önemlileridir.

### 3.2.4.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) değişim-korelasyon fonksiyoneli  $E_{xc}[r]$  sabit yoğunluklu (düzgün elektron gazı) elektron sistemindeki çok elektron etkileşimlerine ait bilinen sonuçları kullanır. Yaklaşımın hem hesaplama kolaylığı hem de şaşırtıcı derecede doğru sonuçlar verdiği görülmüştür. 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 çok cisim etkileşmeye maruz kaldığı varsayılır. O zaman tüm moleküllerin veya bir katı maddenin toplam değişim-korelasyon fonksiyoneli, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak verilir. LDA'da değişim-korelasyon fonksiyoneli,

$$E_{xc}^{LDA}[r] = \int \rho(\mathbf{r}) e_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.132)$$

şeklinde verilir. Buradaki  $e_{xc}(\mathbf{r}) = e_x(\mathbf{r}) + e_c(\mathbf{r})$ , uzaysal olarak düzgün bir  $r$  yoğunluğuna sahip olan elektron gazındaki parçacık başına düşen değişim-korelasyon enerjisidir.

### 3.2.4.2. Değişim İçin Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Düzgün elektron gazının değişim enerjisi analitik olarak Block (1929) ve Dirac (1930) metotlarıyla değerlendirilebilir. Düzgün elektron gazı için Kohn-Sham orbitalleri  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = V^{-1/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  düzlem dalgalarıdır. Orbitalleri vermekle, işgal edilmiş  $\mathbf{k}$  orbitalleri üzerinden toplam yerine  $k_F = (3p^2 r)^{1/3}$  yarıçaplı küre üzerinden bir integral alınarak (3.124) Kohn-Sham yoğunluk matrisi denklemi hesaplanabilir. O zaman  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1$ ,  $\mathbf{u} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$  koordinat dönüşümü yapılarak (3.117) denklemlerle değişim enerjisi belirleyen LDA değişim hali

$$h_X^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{u}) = -\frac{9}{2} \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{\sin(k_F u) - k_F u \cos(k_F u)}{(k_F u)^3} \frac{u^2}{u}, \quad (3.133)$$

şeklinde bulunabilir. Bu son denklemden değişim enerjisi

$$E_X^{LDA} = -C_X \frac{r}{r}^{4/3}(\mathbf{r}); \quad C_X = \frac{3}{4} \frac{\pi^3}{\epsilon^2 p} \frac{\hbar^2}{m}^{1/3} \quad (3.134)$$

şeklinde belirlenir. Parçacık başına düşen LDA değişim enerjisi,

$$e_X^{LDA}(r) = -C_X r^{1/3} = -\frac{3}{4} \frac{\pi^3}{\epsilon^2 p} \frac{\hbar^2}{m}^{1/3} \frac{1}{r_s} \quad (3.135)$$

şeklinde bulunur. Burada  $r_s = (3/4\pi r)^{1/3}$ , bir elektron yükünü içeren kürenin yarıçapıdır. Denk.3.134 LDA değişim formülü düzgün bir elektron gazı için kesindir fakat homojen olmayan sistemlerin değişim enerjisini tam olarak tahmin edememektedir.

Spini polarize sistemlere denklem 3.134'ün genişletilmesi yerel spin yoğunluk yaklaşımı (LSDA) olarak adlandırılır. (3.131) denklemine göre LSDA değişim enerjisi,

$$E_X^{LSDA}[r_a, r_b] = -2^{1/3} C_X \oint (r_a^{4/3} + r_b^{4/3}) d\mathbf{r} \quad (3.136)$$

şeklinde olur. Bu son denklem farklı bir formda yazılabilir. Göreli spin polarizasyonu

$$V = \frac{r_a - r_b}{r_a + r_b}, \quad (3.137)$$

şeklinde tanımlanır.  $r_a = \frac{1}{2}(1+V)r$  ve  $r_b = \frac{1}{2}(1-V)r$  kullanarak (3.136)

denklemini

$$E_X^{LSDA}[r_a, r_b] = \oint e_X(r, V) d\mathbf{r}, \quad (3.138)$$

olarak yeniden yazılabilir (Scuseria ve Staroverov, 2005). Burada

$$e_X(r, V) = -\frac{1}{2} C_X r^{1/3} [(1+V)^{4/3} + (1-V)^{4/3}] \quad (3.139)$$

şeklinde tanımlanır. Spini dengelenmiş (“paramagnetik”,  $V = 0$ ) elektron gazı için

$$e_X = e_X^P = -C_X r^{1/3}, \quad (3.140)$$

şeklinde ve tamamen polarize olmuş (“ferromagnetik”,  $V = \pm 1$ ) elektron gazı için ise

$$e_X = e_X^F = -2^{1/3} C_X r^{1/3} \quad (3.141)$$

şeklinde olmaktadır. Orta derecede spin polarizasyonları  $0 < V < 1$  için paramagnetik ve ferromagnetik durumları arasındaki interpolation olan  $e_X(r, V)$ ,

$$e_x(r, V) = e_x^P(r) + [e_x^F(r) - e_x^P(r)]f(V) \quad (3.142)$$

olarak yazılabilir. İnterpolasyon fonksiyonu ise

$$f(V) = \frac{1}{2} \frac{[(1+V)^{4/3} + (1-V)^{4/3} - 2]}{(2^{1/3} - 1)} \quad (3.143)$$

olarak gösterilebilir.

Ernzerhof ve Scuseria (1999), LDA fonksiyoneli kullanarak yaklaşık bir  $E_X$  önerdiler ki bu fonksiyonelde gerçek  $r(\mathbf{r})$ ,  $t(\mathbf{r}) = C_F \tilde{r}^{5/3}(\mathbf{r})$  şeklinde tanımlanan hayali bir  $\tilde{r}(\mathbf{r})$  ile yerdediştir. Burada ki  $t(\mathbf{r})$ , gerçek düzgün olmayan sistemin kinetik enerji yoğunluğudur. Bu

$$E_X^{LTA}[t] = \frac{C_X}{C_F^{4/5}} \int \tilde{\rho}^{4/5}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.144)$$

şeklinde yerel  $t$  yaklaşımına (LTA) yol açar. Burada  $C_F = (10/3)(3p^2)^{2/3}$ , dür. Denk. 3.144 geleneksel LDA'ya alternatif olarak görülebilir. Nümerik testlerde LTA, LDA'ya tamamlayıcı olarak bulunmuştur. LTA, LDA'nın büyük hatalar verdiği durumlarda atomizasyon enerjisine daha doğru değişim enerji katkılarını öngörür. Düzgün elektron gazı için LDA, LTA'ya eşdeğerdir.

### 3.2.4.3. Korelasyon İçin Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Korelasyon fonksiyoneli değişim fonksiyoneliinden çok daha zor bir problemdir, bundan dolayı  $e_C^{LDA}(r)$ 'nin tam analitik formları yalnızca iki limit durumu için bilinir. İlki

$$e_C^P(r_s) = A_{GB} \ln r_s + B + r_s(C \ln r_s + D), \quad r_s \ll 1 \quad (3.145)$$

şeklinde gösterilen spini dengelenmiş düzgün elektron gazının yüksek yoğunluk (zayıf korelasyon) limitidir.  $A_{GB}$  ve  $B$  sabitleri Gell-Mann ve Brueckner (1957) tarafından,  $C$  ve  $D$  sabitleri ise Carr ve Maradudin (1964) tarafından hesaplandı. Özellikle Hartree birimlerinde ( $E_h$ ),

$$A_{GB} = \frac{1 - \ln 2}{\rho^2} \gg 0.031091 \quad (3.146)$$

olarak tanımlanır. İkinci durum ise

$$e_C^P(r_s) = \frac{1}{2} \frac{U_0}{r_s} + \frac{U_1}{r_s^{3/2}} + \frac{U_2}{r_s^2} + \dots \quad r_s \gg 1, \quad (3.147)$$

şeklinde Nozieres-Pines (1958) ve Carr (1961) tarafından elde edilen düşük yoğunluklu (güçlü korelasyon) limitidir. Burada  $U_k$  bilinen sabitlere karşılık gelir. Benzer formüller  $e_C^F(r_s)$  için de vardır.  $e_C^P(r_s)$  ve  $e_C^F(r_s)$ 'nin tam nümerik değerleri Ceperley ve Alder (1980) tarafından tanımlanan düzgün elektron gazının Monte Carlo simülasyonlarından  $r_s$ 'nin bazı orta dereceli değerleri için küçük istatistik belirsizlikler ile bilinir. Bu sonuçlara dayanarak  $e_C^P(r_s)$  ve  $e_C^F(r_s)$  için bazı interpolasyon formüller yüksek ve düşük yoğunluk limitleri ilişkilendirilerek geliştirilmiştir ve eş zamanlı olarak orta dereceli  $r_s$  değerleri için Ceperley-Alder verileri oluşturulmuştur.

Perdew ve Zunger (1981), spini dengelenmiş ve spin polarize sistemler için Ceperley-Alder verilerinin aşağıdaki parametrizasyonunu (PZ81) önermişlerdir.

$$e_C^{PZ81,i}(r_s) = \begin{cases} \frac{g}{1 + b_1 r_s^{1/2} + b_2 r_s}, & r_s \geq 1 \\ A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s, & r_s < 1 \end{cases} \quad (3.148)$$

Burada  $g$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  ve  $D$ ,  $i = P$  ve  $i = F$  için farklı olan parametrelerdir. Özellikle  $A^P = 2A^F = A_{GB}$  'dir. (PZ81) parametrizasyonunun,  $r_s = 1$  de ikinci ve daha yüksek türevlerinin suni kesikliliği gibi bazı kusurları vardır.

Vosko, Wilk ve Nusair (1980) (VWN) daha doğru fakat

$$\begin{aligned} e_c^{VWN,i}(x) = & A \int \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \\ & - \frac{bx_0}{X(x_0)} \int \ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(2x_0+b)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \end{aligned} \quad (3.149)$$

şeklinde daha az açık parametrizasyon gösterimini önermişlerdir. Burada  $x = r_s^{1/2}$ ,  $X(x) = x^2 + bx + c$ ,  $Q = (4c - b^2)^{1/2}$  ve  $A$ ,  $b$ ,  $c$  ve  $x_0$  parametrelerdir.

Ceperley-Alder verilerinin kullanılabilir en iyi analitik gösterimi

$$e_c^{PW92,i}(r_s) = -2A(1 + a_1 r_s) \ln \frac{1}{e} + \frac{1}{2A(b_1 r_s^{1/2} + b_2 r_s + b_3 r_s^{3/2} + b_4 r_s^{p+1})} \quad (3.150)$$

şeklinde Perdew ve Wang (1992) (PW92) tarafından düzenlenmiştir. Burada  $A$ ,  $p$ ,  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  ve  $b_4$ , herbire  $e^i(r_s)$  için farklı değerlikli parametrelerdir.  $e_c^P(r_s)$  ve  $e_c^F(r_s)$  'nin doğru gösterimlerine rağmen, spini polarize sistemlere uygulanabilen

$$E_C^{LSDA}[r_a, r_b] = \int e_c(r_s, V) dr_s \quad (3.131)$$

şeklinde (3.138) denkleminde benzer genel bir formüle gereksinim duyulabilir. Burada  $e_c(r_s, V)$  fonksiyonu tanımlanabilir. Maalesef değişim durumundan farklı olarak  $e_c(r_s, V)$  'yı  $e_c^P(r_s)$ ,  $e_c^F(r_s)$  ve  $V$ 'ya bağlayan basit kesin bir formül yoktur. Von Barth ve Hedin (1972),  $e_c(r_s, V)$  için

$$\mathbf{e}_C^{BH}(r_s, V) = \mathbf{e}_C^P(r_s) + [\mathbf{e}_C^F(r_s) - \mathbf{e}_C^P(r_s)]f(V) \quad (3.152)$$

şeklinde aynı interpolasyon formülünü önermişlerdir. Burada  $f(V)$  Denk. 3.143 ile verilir. Denk. 3.152 çok doğru değildir. Vosko, Wilk ve Nusair (1980), Barth-Hedin interpolasyon formülüne bazı alternatifler incelemişlerdir ve aşağıdaki ifadeyi önermişlerdir.

$$\mathbf{e}_C^{VWN}(r_s, V) = \mathbf{e}_C^P(r_s) + \mathbf{a}_C(r_s) \frac{\frac{d}{dV} f(V) \big|_{V=0}}{\frac{d}{dV} f(V) \big|_{V=0}} (1 - V^4) + [\mathbf{e}_C^F(r_s) - \mathbf{e}_C^P(r_s)]f(V)V^4 \quad (3.153)$$

Burada  $\mathbf{a}_C(r_s)$  spin sertliği olarak adlandırılan yeni bir fonksiyondur. Spin sertliği,

$$\mathbf{a}_C(r_s) = \left[ \frac{d^2 \mathbf{e}_C(r_s, V)}{dV^2} \right]_{V=0} \quad (3.154)$$

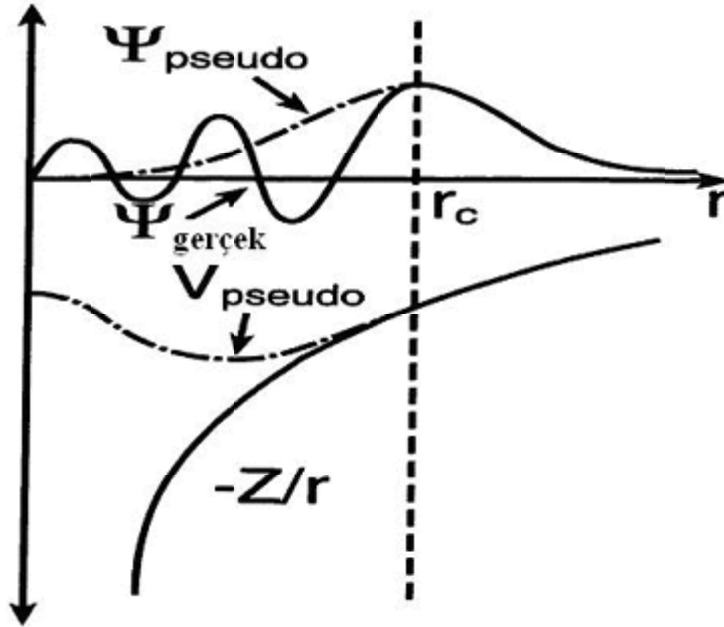
olarak tanımlanır.

### 3.3. Pseudo-Potansiyel Yaklaşımı

Pseudo-potansiyel, verilen bir yarıçap, kor yarıçap ( $r_c$ ) olarak alınarak gerçek potansiyel gibi üretilir. Benzer şekilde her bir pseudo-dalga fonksiyonu Şekil.3.1'de gösterildiği gibi  $r_c$  kesme yarıçapının ötesinde uygun gerçek dalga fonksiyonuna uymalıdır. Ayrıca kor bölgesinin dışında elde edilen yük yoğunlukları gerçek yük yoğunluğuna özdeş olmalıdır. Bu yüzden kor bölgesi üzerinde gerçek ve pseudo-dalga fonksiyonlarının genliklerinin karesinin integrali özdeş olmalıdır. Bu şart norm-koruma olarak bilinir. Bu tür yerel ve yerel olmayan pseudo-potansiyellerin çeşitli atomik ortamlardaki iyon korlarından dolayı saçılmayı tanımlayabildiği bilinir.

Pseudo-potansiyeller, bir ab-initio yöntem kullanarak üretilirler. Pseudo-dalga fonksiyonları, yoğunluk fonksiyonel teorisini (DFT) kullanarak izole edilmiş bir

atom için hesaplanılır. Sonra valans dalga fonksiyonları, norm-koruma sınırlamasına uyarken titreşimleri kaldırmak için kor bölgesinde değiştirilir. Ondan sonra Scrödinger denklemi, pseudo-fonksiyonları üretecek olan pseudo-potansiyelleri bulmak için tersine çevrilir. Bu yöntem, geniş çapta değişken sistemler arasında transfer edilebilen bir pseudo-potansiyel üretir. Bu, belirli bir atomik ortamı tanımlamak için üretilen yarı-ampirik potansiyeller ile çelişir ve farklı ortamlara kolay bir şekilde transfer edilemezler.



Şekil 3.1. Pseudo potansiyel, Pseudo ve gerçek dalga fonksiyonları

### 3.3.1. Norm-Koruyucu Pseudo-Potansiyeller

“FHI98PP” paket yazılımı, norm-koruyucu pseudo-potansiyelleri üretmek için kullanıldı. Bu yazılım aynı zamanda üretilen pseudo-potansiyellerin test edilmesini ve değerlendirmesini kolaylaştırmıştır (Fuchs ve Scheffler, 1999).

DFT altında uygulanabilen ve türetilen norm-koruyucu pseudo-potansiyeller, kompleks poli-atomik sistemlerin ab-initio elektronik yapı hesaplamalarını doğru ve verimli olmasını sağlar. Bu pseudo-potansiyeller aşağıdaki özelliklere sahiptir:

- 1) Fiziksel ve kimyasal özelliklerin çoğu valans elektronlarından kaynaklandığı için, kor atomik durumlar donmuş (frozen) olarak dikkate alınır. Buna “frozen-core yaklaşımı” denir.
- 2) Pseudo-potansiyel çekirdek çevresindeki kor bölgeleri içinde düzgün iken kor yarıçapı dışında gerçek tüm elektron pseudo-potansiyele eşit olmalıdır. Başka bir deyişle pseudo-potansiyel, kor bölgesi dışında gerçek valans dalga fonksiyonlarına eşit olan düzgün pseudo-dalga fonksiyonlarını etkiler, fakat radyal düğümlerden kaçınmakla gerçek valans ve kor orbitallerinin ortogonalliğini kırar. Bu yüzden pseudo-potansiyel, pseudo-dalga fonksiyonlarının düzlem dalgalar gibi tam ortonormal setlere göre açılmasına izin verir. Bu, özellikle karmaşık sistemler için Schrödinger ve Poission denklemlerinin nümerik çözümünde önemlidir.
- 3) Bu pseudo-potansiyeller, kor bölgesi dışında tüm elektron tanımlayıcıları ile aynı davranan norm koruyucu kısıtlamalar ile sınırlandırılır. Norm-koruma, uygun bir potansiyel tasarımıyla doğru ve güvenilir hesaplamalar yapar.

Bu özelliklerle birlikte, potansiyelin niteliğini belirleyen bir pseudo-potansiyel üretildiği zaman karşılaşılan iki temel kriter vardır.

- 1) Pseudo-potansiyelin dönüşülebilirliği “transferability” yerine getirilmelidir. pseudo-potansiyelin dönüşülebilirliği farklı atomik, moleküler ve katı hal ortamlarda ki valans elektronlarını doğru bir şekilde tanımlayan potansiyelin güçüdür. Öz-uyumlu toplam enerji hesaplamalarında bu, valans durumların özellikle kor bölgesi dışında (örneğin; kimyasal bağların olduğu yerlerde) uygun elektrostatik ve değişim-korelasyon potansiyelleri veren uygun enerjilere sahip olduğu ve uygun bir şekilde normalize olmuş elektron dağılımına yol açtığı anlamına gelir.
- 2) Pseudo-potansiyelin verimi dikkate alınmalıdır. Bu mümkün olduğu kadar soft potansiyel üretmek içindir. “Soft potansiyel” terimi, elektron

yoğunlukları ve dalga fonksiyonlarını açmak için birkaç baz fonksiyonu gerektiren potansiyeller için kullanılır. Bu da hesaplama yükünü azaltmaya yardımcı olur.

Aslında norm-koruyucu pseudo-potansiyeller,

$$V^{PS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}\phi) = V_{loc}(\mathbf{r})d(\mathbf{r} - \mathbf{r}\phi) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(W_r) DV_l^{PS}(\mathbf{r}) \frac{d(\mathbf{r} - \mathbf{r}\phi)}{r^2} Y_{lm}(W_{r\phi}) \quad (3.155)$$

şeklinde lokal ve lokal olmayan (yarı lokal) kısımlara sahip olmaları için oluşturulurlar. Burada  $V_{loc}(\mathbf{r})$  lokal terimdir ve  $D_l^{PS}(\mathbf{r}) = V_l^{PS}(\mathbf{r}) - V_{loc}(\mathbf{r})$  yarı lokal bileşenler kor bölgesine sınırlandırılırlar ve sonunda  $l_{max}$  ötesinde yok olurlar.  $r_c$  kor yarıçapı dışında büyük radyal uzaklıklar için uzun erimli lokal terim etkindir ve genel potansiyeli iyonik potansiyele indirger.

Pseudo-potansiyel oluşturmak için ilk adım uygun tek atom Hamiltonyeni çözmekle temel durumda seçilen bir değişim-korelasyon şekillenimli DFT kullanarak tüm elektron potansiyelini hesaplamaktır. Sonra perdelenmiş pseudo-potansiyel ya Hamann'ın (1989) ya da Troullier-Martiens'in (1991) yöntemiyle

$$y_{lm}^{PS}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} u_l^{PS}(e_l^{PS}, r) Y_{lm}(W_r) \quad (3.156)$$

şeklinde oluşturulur. Burada radyal kısım rölativistlik olmayan Schrödinger denklemini

$$\hat{e} \hat{e} \frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{PS,SCR}(\mathbf{r}) - e_l^{PS} \hat{u} \hat{u} u_l^{PS}(e_l^{PS}, r) = 0 \quad (3.157)$$

şeklinde sağlıyor. Denk. 3.157'nin inversiyonu, uygun radyal pseudo-dalga fonksiyonlarına göre

$$V_l^{PS,SCR}(\mathbf{r}) = \mathbf{e}_l^{PS} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2u_l^{PS}(\mathbf{r})} \frac{d^2}{dr^2} u_l^{PS}(\mathbf{r}) \quad (3.158)$$

şeklinde perdelenmiş pseudo-potansiyeli verir. Hem Hamann hem de Troullier-Martiens yapı şeması aşağıdaki sınırlamaları içerir:

- 1) Pseudo ve gerçek öz değerler eşit olmalıdır.  $\mathbf{e}_l^{PS} = \mathbf{e}_{nl}$
- 2) Pseudo ve tüm-elektron radyal dalga fonksiyonlarının logaritmik türevleri seçilen bir  $r_c^l$  kesme yarıçapından sonra

$$\frac{d}{dr} \ln u_l^{PS}(\mathbf{e}_l^{PS}, r) \textcircled{R} \frac{d}{dr} \ln u_{nl}(\mathbf{e}_{nl}, r) \quad r > r_l^c \text{ için} \quad (3.159)$$

şeklinde karşılaşırlar. Bunun nedeni geçirebilirliği “transferability” göz önünde bulundurmaktır.

- 3) Genlikler,  $r_c^l$  kor kesilme yarıçapından sonra

$$u_l^{PS}(\mathbf{e}_l^{PS}, r) \textcircled{R} u_{nl}(\mathbf{e}_{nl}, r) \quad r > r_l^c \text{ için} \quad (3.160)$$

şeklinde eşit olmalı ve normalize edilmelidir.

- 4) Norm-koruma sınırlaması

$$\int_{r_c^l}^{\infty} |u_l^{PS}(\mathbf{e}_l^{PS}, r)|^2 dr = \int_{r_c^l}^{\infty} |u_{nl}(\mathbf{e}_{nl}, r)|^2 dr \quad r > r_l^c \text{ için} \quad (3.161)$$

şeklinde olmalıdır.

- 5) Radyal pseudo-dalga fonksiyonlar radyal düğümler içermemelidir. Bu nedenle orjinde düzgün davranan sürekli bir potansiyel elde etmek için, radyal pseudo-dalga fonksiyonu iki kere differansiyellenebilir olmalıdır.

$$\lim_{r \rightarrow 0} u_l^{PS}(\mathbf{r}) \mu r^{l+1} \quad (3.162)$$

Bu sınırlamalara ek olarak Troullier-Martiens şeması ekstra sınırlamalar içerir.

- 1) Pseudo-potansiyel eğriliği orjinde yok oluyor.

$$\left. \frac{d^2}{dr^2} V^{PS,SCR}(\mathbf{r}) \right|_{r=0} = 0 \quad (3.163)$$

- 2) Pseudo ve tüm-elektron dalga fonksiyonlarının ilk dört türevleri  $r_i^c$ 'de uyuşmalıdır.

Troullier-Martiens (1990) şeması ilk sıra elementlerin  $2p$  valans durumları için ve geçiş metal elementlerin  $3d, 4d$  ve  $5d$  valans elektronları için “softer” pseudo-potansiyelleri üretir.

Pseudo-potansiyel oluşturmada bir sonraki adım perdeleme etkilerinden kurtulmaktır. Bu adımda çoklu-atomik sistemlerde elektron-iyon etkileşmesini gösteren iyonik pseudo-potansiyel üretilir. Bir iyonik pseudo-potansiyel, valans pseudo-dalga fonksiyonlarından hesaplanmış Hartree ve değişim-korelasyon potansiyellerini, perdelenmiş potansiyelden çıkararak elde edilir.

$$V_l^{PS}(\mathbf{r}) = V_l^{PS,SCR}(\mathbf{r}) - V^H - V^{XC} \quad (3.164)$$

Kleinman-Bylander (1982), lokal olmayan pseudo-potansiyel lokal olmayan (3.155) denklemindeki gibi açılabilir kısımlara sınırlandırılmazsa, aynı zamanda radyal

potansiyel bir projeksiyon operatörü ile yer değiştirilirse elektronik yapı hesaplamalarındaki hesaplama gücünde önemli ölçüde bir azalmanın elde edilebileceğini gösterdiler.

$$DV_l^{PS}(\mathbf{r}) \supset E_l^{KB} |X_{lm}^{KB}\rangle \langle X_{lm}^{KB}| \quad (3.165)$$

Hesaplama verimini artırmak için yarı lokal potansiyel kısmı

$$\langle \mathbf{r} | V^{PS} | \mathbf{r}' \rangle = \langle r | V_{loc}(\mathbf{r}) | r' \rangle + \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l \langle \mathbf{r} | X_{lm}^{KB} \rangle E_l^{KB} \langle X_{lm}^{KB} | \mathbf{r}' \rangle \quad (3.166)$$

şeklinde tamamen lokal olmayan Kleinmann-Bylander (KB) formu açısından yeniden yazılabilir. Burada

$$\langle \mathbf{r} | X_{lm}^{PS} \rangle = \frac{1}{r} \frac{DV_l(\mathbf{r}) u_l^{PS}(\mathbf{r})}{r \langle u_l^{PS} | DV_l | DV_l u_l^{PS} \rangle^{1/2}} Y_{lm}(W_r) \quad (3.167)$$

ve  $E_l^{KB}$  ;

$$E_l^{KB} = \frac{\langle u_l^{PS} | DV_l^{PS} | DV_l^{PS} u_l^{PS} \rangle}{\langle u_l^{PS} | DV_l^{PS} | u_l^{PS} \rangle} \quad (3.168)$$

ile verilen Kleinman-Bylander enerjisidir.

Tamamen lokal olmayan Kleinmann-Bylander (KB) Pseudo-potansiyel formu yarı lokal pseudo-potansiyellerin bellek maliyetini önemli ölçüde azaltır. Bu potansiyeller lokal olmayan projektörlere bağımlı açısal momentum ve lokal bir potansiyelden oluşturulur. Fourier uzayında projektör,  $V(G, G\emptyset)$  yerine  $W(G).W(G\emptyset)$  olarak ifade edilebilir. Projektör, pseudo-potansiyel bellek boyutunu  $N^2$  den  $N$  indirger. Bu tayf durumları pseudo-potansiyelin geçirebilirliğini

“transferability” yok eder. Bu kusur Wronskian teoremini hesaba katmayan Kleinmann-Bylander (KB) Hamiltonyeninden dolayıdır. Wronskian teoremi  $l$  açışal momentum kuantum sayısıyla düzenlenen atomik öz fonksiyonları içerir.  $l$ 'nin verilen bir değeri için enerjiler düğümlerin sayısıyla artar. Bu teorem Kleinmann-Bylander formalizmi için geçerli olmadığı için, tayf durumları sıfır düğüm durumu altında bile görülebilir (Gonze ve ark, 1990).

$l$  açışal momentum için tayf durumlarının elimine edilmesi pseudo-potansiyellerin dönüştürülebilirliğini “transferability” ortadan kaldırmadan biraz değiştirmekle başarılabilir. Bu değişiklikler ya farklı bir yarı lokal pseudo-potansiyel bileşimini kullanmak için yada  $l$  açışal momentuma karşılık gelen  $r_l^e$  kor kesme yarıçapını ayarlamak için olabilir. Bu kesme yarıçapını artırmakla geçirebilirliği “transferability” kaybetme pahasına düzgün (Softer) potansiyeller elde edilebilir. Bu nedenle kesme yarıçapı, herhangi bir tayf durumunun ortaya çıkmasından kaçınmak için optimize edilmelidir (Mete, 2003).

### 3.4. Optik Özellikler ve Sabitler

Bir kristalin elektronik uyarılma spektrumu frekansa bağlı olarak kompleks dielektrik fonksiyonu ile belirlenebilir (Akkuş, 2007).

$$\epsilon(w) = \epsilon_1(w) + i\epsilon_2(w) \quad (3.169)$$

Kompleks dielektrik fonksiyonun reel kısmı  $\epsilon_1(w)$  ve sanal kısmı  $\epsilon_2(w)$  istenilen tüm tepki bilgisini içerirler. Çünkü dielektrik fonksiyonun reel  $\epsilon_1(w)$  ve sanal  $\epsilon_2(w)$  bileşenleri

$$\begin{aligned} \epsilon_1(w) - 1 &= \frac{2}{p} \tilde{A} \int_0^\infty \frac{w' \epsilon_2(w')}{w'^2 - w^2} dw' \\ \epsilon_2(w) &= - \frac{2w}{p} \tilde{A} \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(w') - 1}{w'^2 - w^2} dw' \end{aligned} \quad (3.170)$$

şeklinde Kramers-Kronig bağıntılarıyla birbiriyle ilişkilidirler. (3.170) denklemi genelde tensör formundadır ve dielektrik tensörü

$$\mathbf{e}_{ij} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.171)$$

şeklinde 2-ranklı 9 bileşenli bir tensördür.

Bir katının optik özellikleri, üzerine gelen ışıktan kaynaklanan zamana bağlı elektromanyetik pertürbasyona elektronların verdiği tepki olduğundan, bir katının optik özelliklerini hesaplamak, optik tepki fonksiyonu yani kompleks dielektrik fonksiyonunu hesaplamak demektir. Eğer dielektrik tensörünün bileşenlerinin sanal kısımları

$$lme_{ij} = \begin{pmatrix} lme_{xx} & lme_{xy} & lme_{xz} \\ lme_{yx} & lme_{yy} & lme_{yz} \\ lme_{zx} & lme_{zy} & lme_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.172)$$

biliniyorsa Kramers-Kronig (Denk. 3.170) bağıntıları ile reel bileşenlerde hesaplanabilir.

Çeşitli kristal simetrilerinden dolayı dielektrik tensörünün (Denk. 3.171) maksimum 6 bağımsız bileşeni vardır (Nye, 1957). Kübik (izotropik veya optik eksenli olmayan) kristaller için köşegen bileşenleri birbirine eşittir. Dolayısıyla kübik kristallerde dielektrik tensörünün tek bağımsız bileşeni vardır:

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = \epsilon$$

Tetragonal, altıgen ve trigonal gibi tek optik eksenli sistemlerde dielektrik tensörünün sadece köşegen elemanları vardır. Bunlardan ikisi birbirine eşit olup 2 bağımsız bileşen vardır:

$$e_{xx} = e_{yy}, e_{zz}$$

Ortorombik kristaller (iki optik eksenli) için köşegen elemanları birbirinden farklıdır ve 3 bağımsız bileşeni vardır:

$$e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}$$

Monoklinik (iki optik eksenli) kristallerde köşegen olmayan bileşenlerde vardır ve bağımsız bileşen sayısı 4 dür:

$$e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{xz} = e_{zx}$$

Son olarak triklinik (iki optik eksenli) sistemlerde ise tüm bileşenler vardır ve bağımsız bileşen sayısı 6'dır:

$$e_{xy} = e_{yx}, e_{xz} = e_{zx}, e_{yz} = e_{zy}, e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}$$

Dielektrik fonksiyonun reel kısmı  $e_1(w)$  ve sanal kısmı  $e_2(w)$  yardımıyla kırılma indisi  $n(w)$ , soğurma katsayısı  $a(w)$ , sönüm katsayısı  $k(w)$ , yansıma  $R(w)$  ve enerji-kayıp fonksiyonu  $L(w)$  hesaplanabilir.

Kırılma indisi  $n(w)$  ve sönüm katsayısı  $k(w)$  dielektrik tensörünün bileşenleri yardımıyla

$$n(w) = \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \sqrt{e_1(w) + \sqrt{e_1^2(w) + e_2^2(w)}} \quad (3.173)$$

$$k(w) = \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \sqrt{e_1^2(w) + e_2^2(w)} - e_1(w) \quad (3.174)$$

şekilde belirleniyor. Soğurma katsayısı:

$$a(w) = \sqrt{2w} \frac{\epsilon}{\epsilon} \sqrt{e_1^2(w) + e_2^2(w)} - e_1(w) \frac{\dot{\epsilon}}{\epsilon}^{1/2} \quad (3.175)$$

Yansıtma özelliği dielektrik tensörü yardımıyla şu şekilde hesaplanabilir:

$$R(w) = \frac{\frac{\epsilon}{\epsilon} \sqrt{e(w)} - 1}{\frac{\epsilon}{\epsilon} \sqrt{e(w)} + 1} \frac{\dot{\epsilon}}{\epsilon} \quad (3.176)$$

Son olarak enerji kayıp fonksiyonu  $e_1(w)$  ve  $e_2(w)$ 'ye bağlı olarak tanımlanabilir:

$$L(w) = \frac{e_2(w)}{e_1^2(w) + e_2^2(w)} \quad (3.177)$$

Soğurma süreci hakkında bilgi veren iki toplam kuralı vardır (Pines, 1963). Bunlardan  $N_{eff}$  birim hücre başına düşen valans elektronlarının etkin sayısını verir. Diğeri ise  $e_{eff}$ , etkin optik dielektrik sabitidir ve sıfır ile  $E_0$  enerji aralığındaki bantlar arası geçişlerin dielektrik sabiti  $\epsilon(0)$ 'a katkısını belirler.

$$N_{eff}(E) = \frac{2m\epsilon_0}{\rho \hbar^2 e^2 N_a} \int_0^{E_0} \epsilon_2(E) E dE \quad (3.178)$$

$$e_{eff}(E) = 1 + \frac{2}{\rho} \int_0^{E_0} \epsilon_2(E) E^{-1} dE \quad (3.179)$$

Denk. (3.179)'deki  $N_a$  kristaldeki atomların yoğunluğu,  $e$  ve  $m$  sırasıyla elektronun yükü ve kütesidir.  $\epsilon_0$  ise boş uzayın dielektrik geçirgenliğidir.

### 3.4.1. Scissors Yaklaşımı

Kohn-Sham denklemleri sistemin temel durum özelliklerini belirlemek içindir ve hesaplamalara katılan işgal edilmemiş iletim bantlarının hiçbir fiziksel anlamı yoktur. Bu bantlar tek-parçacık durumları olarak optik özellik hesaplamalarında kullanıldığında bir bant aralığı problemi ortaya çıkar: optik soğurma çok düşük enerjilerde başlar (Hughes ve Sipe, 1996). Bu nedenle öz uyumlu temel durum enerjilerinin uyarılmış spektruma uygulanması öz-enerji düzeltmesi gerektirir (Wang ve Klein, 1981).

Öz-enerji etkilerini hesaba katmak için geliştirilen yaklaşımlardan biri *scissors* yaklaşımıdır (Hughes ve Sipe, 1996).

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) - e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E} \quad (3.180)$$

Burada  $V(\mathbf{r})$  etkin periyodik potansiyel,  $\mathbf{r}$  konum vektörü ve  $\mathbf{E} = -\dot{\mathbf{A}}/c$  elektrik alandır. Scissors yaklaşımıyla bant aralığına gelecek düzeltme (3.180) denkleminde bir ek ile gösterilebilir .

$$\tilde{H} = H + V_s \quad (3.181)$$

$$V_s = D \mathbf{a}_1 \left| c\mathbf{k} \right\rangle \left\langle c\mathbf{k} \right| \quad (3.182)$$

Burada toplam, tüm  $\mathbf{k}$  'lar ve  $c$  iletim bantları üzerindedir ve  $D$  bant aralığı düzeltmesiyle ilgili sabit enerji kaymasıdır.  $\left| c\mathbf{k} \right\rangle$  ise, uyarılmamış  $H_0 = p^2/2m + V(\mathbf{r})$  Hamiltonyeninin tek parçacık öz-fonksiyonudur.

Scissors yaklaşımı olmadan (3.180) denklemi ile elde edilen lineer tepki, hız matris elemanları cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$c_{ij}^{(1)}(-w, w) = \frac{e^2}{\mathbf{h}W_{nmk}} \mathbf{a}_r f_{nm}(k) \frac{v_{nm}^i(k) v_{nm}^j(k)}{w_{nm}^2(w_{nm}(k) - w)} \quad (3.183)$$

Burada  $v_{nm}$  şu şekilde tanımlıdır:

$$\mathbf{v} = \frac{1}{i\mathbf{h}} [\mathbf{r}, H] \quad (3.184)$$

Scissors operatörü de hesaba katıldığında hız, Denk. 3.181'deki Hamiltonyen ile

$$\mathbf{v} = \frac{1}{i\mathbf{h}} [\mathbf{r}, H] = \frac{i}{\mathbf{h}} \{[\mathbf{r}, H] + [\mathbf{r}, V_s]\} \quad (3.185)$$

şeklinde belirlenecektir. Dolayısıyla buradan elde edilecek yeni lineer tepki aşağıdaki gibi olacaktır (Hughes ve Sipe, 1996):

$$\tilde{c}_{ij}^{(1)}(-w, w) = \frac{e^2}{\mathbf{h}W_{nmk}} \mathbf{a}_r f_{nm}(k) \frac{v_{nm}^i(k) v_{nm}^j(k)}{w_{nm}^2 [w_{nm}(k) + (D/\mathbf{h})(d_{mc} - d_{nc}) - w]} \quad (3.186)$$

Burada Kronecker deltalar iletim durumlarını gösterir. Denk. 3.183 ve Denk. 3.186 karşılaştırıldığında scissors yaklaşımı yapılırken gereken tek şeyin şu dönüşümü gerçekleştirmek olduğu görülür:

$$w_{nm} \rightarrow w_{nm} + \frac{D}{\mathbf{h}} (d_{mc} - d_{nc}) \quad (3.187)$$

Aynı yöntemle scissors yaklaşımı daha yüksek mertebeden tepkilere de rahatlıkla uygulanabilir.

### 3.5.1. Siesta Metot

Siesta [internet, 2007; Ordejon ve ark, 1996; Soler ve ark, 2002) (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) katı ve moleküllerin dinamik ve elektronik yapı hesabını yapan bir *ab initio* metottür. Program, yerel yoğunluk (LDA–LSD) veya genelleştirilmiş gradient(GGA) yaklaşımındaki standart *Kohn-Sham* öz-uyumlu yoğunluk fonksiyoneli yöntemi, norm-koruyucu pseudo-potansiyeller ve çok genel sayısal atomik orbitallerin lineer birleşimi ile kullanır. Hartree ve değiş-tokuş korelasyon potansiyelleri ve bunların matris elemanları gerçek uzayda yoğunluk ve elektron dalga fonksiyonlarından hesaplanır. Programda bir sistem için, toplam ve kısmi enerjiler, bant yapısı, durum yoğunluğu (PDOS ve DOS), atomik kuvvet, stress, yük yoğunluğu, elektrik dipol moment, Mullikan popülasyonu gibi hesaplamaları yapılabilir. Aynı zamanda basınca ve sıcaklığa bağlı moleküler dinamik hesaplamalarda yapılabilir. Atomik konumlar, süper-hücre, örgü sabitleri, atomik pozisyonlar ve *ab initio* simülasyonlarının diğer şartları .fdf (flexible data format) dosyasından okunur. Temel özellikleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

**Elektronik Hamiltonyen:** Kohn-Sham denklemleri için,

$$H = T + \sum_l \hat{\mathbf{a}}_l V_l^{yerel}(\mathbf{r}) + \sum_l \hat{\mathbf{a}}_l V_l^{KB} + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (3.188)$$

şeklinde ifade edilen Hamiltonyen ifadesi çözümlür.  $V_l^{NA}(\mathbf{r})$  Kleinman Bylander formunda olan Pseudo-potansiyellerin yerel kısmı,  $V_l^{KB}$  ise yerel olmayan kısımdır. Denk. 3.188'de yer alan Hamiltonyen ifadesi, pseudo-potansiyellerin yerel olmayan kısmı ayrıldıktan sonra

$$H = T + \sum_l \hat{\mathbf{a}}_l V_l^{KB}(\mathbf{r}) + \sum_l \hat{\mathbf{a}}_l V_l^{NA}(\mathbf{r}) + dV_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (3.189)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $V_i^{NA}(\mathbf{r})$  nötr atom potansiyeli,  $dV_H(\mathbf{r})$  ise toplam atomik yük yoğunluğu ve öz uyumlu yük yoğunluğu arasındaki farkın Hartree potansiyelidir.

Denk. 3.189'da yer alan  $T$  ve  $V^{KB}$  terimleri ters uzayda hesaplanır. Son üç terim ise potansiyel içeren matris elementleridir. Bunlar gerçek uzay grid'inde sayısal olarak hesaplanır. Grid-cutoff, grid üzerinde temsil edilebilen düzlem dalgaların maksimum kinetik enerjileri tarafından ayarlanır. Kohn-Sham denklemleri diagonalization (standart metot) veya Order-N (liner saçılma metot) olmak üzere iki farklı yöntem ile çözülebilir.

**Pseudopotansiyel:** İyonlar ve elektronlar arasındaki etkileşme Kleinman Bylander formundaki norm-koruyucu pseudo-potansiyeller ile tanımlanır. Pseudo-potansiyeller, Siesta paket içerisinde yer alan atom programı kullanılarak bileşiği oluşturan her element için oluşturulur. Program, farklı değiş-tokuşfonksiyonları, relativistik ya da relativistik olmayan durumlar için pseudo-potansiyel oluşturma imkanı verir. Atom programı Troullier-Martins (1991) tipi pseudo-potansiyel kullanılır. Oluşturulan bir pseudo-potansiyel test edildikten sonra kullanılmalıdır.

**XC Fonksiyonu:** LDA ve ya GGA yaklaşımları kullanılabilir.

**XC authors:** XC Fonksiyonunun parametizasyonu için LDA yaklaşımlarında CA (Ceperley-Alder) (1980) PW92 (Perdew-Wang-92) (1992) GGA yaklaşımlarında ise PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) (1996) kullanılır.

**Basis Set:** Basis setler düzlem dalgalardan farklı olarak ortogonal değildir. Her bir atomik durum için sayısal atomik orbitaller (NAO's) yerleştirilir. Sayısal atomik orbitaller, pseudo-atom için Schrödinger denkleminin radyal kısmı çözümlenerek bulunur. SZ ve DZ olmak üzere iki tip orbital vardır. Basis seti program otomatik olarak üretebileceği gibi kullanıcı tarafından da oluşturulabilir. Kullanılan basit setler ne kadar iyiyse elde edilecek sonuçlarda o kadar doğru olacaktır.

**Kuvvetler:** Hellman-Feynman teoreminden yararlanılarak hesaplanır.

**Moleküler Dinamik (MD):** Yapısal optimizasyonlar için farklı seçenekler kullanılabilir. Bunlar:

- § CG (Koordinat Optimizasyonu)
- § Nose (Sıcaklık Kontrolü)
- § ParrinelloRahman (Basınç Kontrolü)
- § NoseParrinelloRahman (Sıcaklık ve Basınç Kontrolü)
- § Anneal (İstenilen Sıcaklık ve Basınca Ulaşma)

şeklindedir.

### 3.5.2. ABINIT Programı

ABINIT yazılım projesi 1997 yılında başladı. İlk hedef, materyal özelliklerinin ab inito yöntemi kullanarak hesaplayan bilgisayar programının oluşturmak ve bu programı serbest yazılım lisans altında dağıtımını sağlamaktır. Aralık 2000'de ABINIT'in ilk halka açık kullanılabilir versiyonu resmen yayımlandı. Bundan sonra, ABINIT yazılımının geliştirici ve kullanıcı sayısı hızla arttı. ABINIT programı malzemelerin özellikleriyle ilgili geniş bir hesaplama olanağı sunmaktadır. ABINIT, metal, yalıtkan ve yarıiletken malzemelerin örgü parametresi, atomların konumları, elastik özellikler, fonon, dielektrik ve piezoelektrik özellikler, lineer ve lineer olmayan optik özellikler, manyetik özellikler, termodinamik özellikler (entropi, serbest enerji, özısı), elektronik özellikler (metal/yalıtkan karakterizasyonu), vb. özelliklerini hesaplar.

ABINIT'in ana programı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisine dayanmaktadır. Titreşimler, dielektrik ve piezoelektrik özellikler gibi tepki fonksiyonlarının hesaplamak için DFT'nin gelişmiş versiyonu olan Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisi (DFPT) kullanır. Kristalin örgü dinamikleri ve bağ özellikleri üzerine DFPT'den elde edilen sonuçlar araştırma makalesinde (Baroni ve ark, 2001), görülebilir. ABINIT, değiş tokuş etkisini, enerji fonksiyonun hesaplamalarında değişik yaklaşımları kullanarak hesaplayabilir. Bu yaklaşımlar LDA, GGA ve bunların farklı çeşitleri olabilir. Bu yaklaşımlar ile bağ uzunlukları ve açıları daha az hata ile tahmin edilebilir. ABINIT, periyodik sınır şartları altında bir kutudaki sistemin periyodik gösterimi ile elektronik dalga fonksiyonlarının bir düzlem dalga genişletilmiş baz seti alınarak oluşturulmuştur. Bu gösterim özellikle kristal çalışmaları için uygundur: Kutu ilkel birim hücre olarak

alınır. Eğer ilkel olmayan hücre ( ya da süper-hücre) alınırsa öteleme simetrisini azaltarak program sistemin çalışmasına izin verir.

ABINIT periyodik tablodaki elementler için norm-korunumlu pseudopotansiyellerin genişbir kütüphanesine sahiptir. Pseudopotansiyeller, ABINIT paket programıiçerisinde ve [www.abinit.org](http://www.abinit.org) web sayfasında mevcuttur. Ayrıca farklıdeğiş-tokuşfonksiyonu, relativistik ya da relativistik olmayan durumlar içinde pseudopotansiyel oluşturmaya imkân veren birçok yazılım programlarıvardır. Oluşturulan bir pseudopotansiyel test edildikten sonra kullanılmalıdır (Eyi, 2009).

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

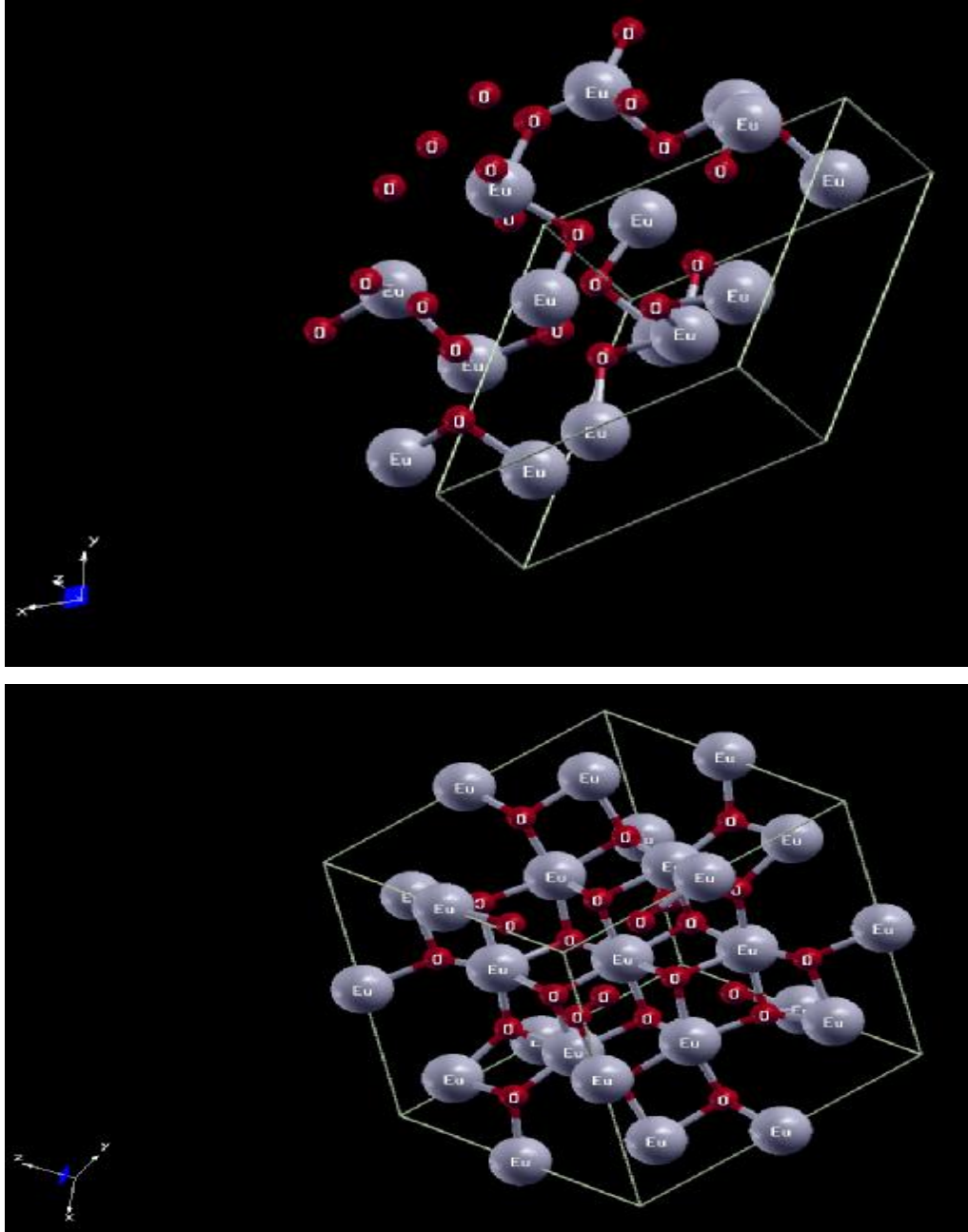
### 4.1. Hesaplama Metodu

Bu tez çalışmasında,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  bileşiklerin elektronik bant yapısı, toplam durum yoğunlukları (the total density of states “DOS”) ve lineer optik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisindeki (DFT) *ab-initio* metodu ile incelendi. Hesaplamalarda *ab-initio* kod olarak ABINIT, yaklaşım olarak LDA kullanıldı. Elektronik bant yapıları ve toplam durum yoğunlukları Troullier-Martins’in norm-koruyucu pseudo-potansiyeli kullanılarak hesaplanmıştır. Elektronik dalga fonksiyonları için düzlem dalga baz setleri kullanılmıştır. Kohn-Sham denklemlerinin çözümleri “conjugate gradient minimization method” (Payne ve ark., 1992) kullanılarak ABINIT yazılımı ile yapılmıştır. Hem pseudo-potansiyellerin üretiminde hem de bant yapısı hesaplarında değişim-korelasyon etkileri, yerel yoğunluk yaklaşımı altında Ceperley-Alder (Ceperley ve ark, 1980) fonksiyonelleri kullanılarak hesaba katılmıştır. Pseudo-potansiyel üretilirken elektron dağılımı  $\text{Eu} = 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^7 6s^2$   $\text{Tb} = 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^9 6s^2$  ve  $\text{O} = 2s^2 2p^4$  şeklinde alındı. Kabuk yarıçapları  $s$ ,  $p$ ,  $d$  ve  $f$  orbitalleri için Eu ve Tb için 3.95 a.u. ve O için 0.87 a.u. alındı. Optimizasyon esnasında  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  için mesh-cut-off değeri 380 Ry yeterli görülmüştür. Ayrıca  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  için 14 k uzay noktası ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  için ise 16 k uzay noktası yeterli görüldü. Kullanılan bu değerlerde toplam enerjideki değişim 1 *Mev/atom* kadardır.

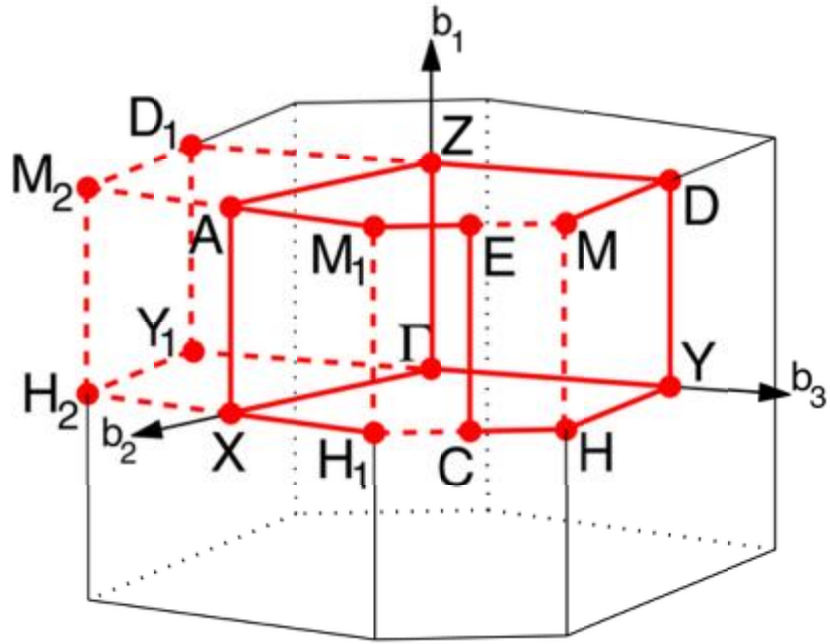
### 4.2. Yapısal Özellikleri

#### 4.2.1. $\text{Eu}_2\text{O}_3$ Kristalinin Yapısal Özellikleri

$\text{Eu}_2\text{O}_3$  kristalinin birim hücresinde 40 atom bulunur. Yapının örgü sabitleri ise şöyledir:  $a=b=c=20.52 \text{ \AA}$ .  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  kristali kübik ve monoklinik yapıdadır.



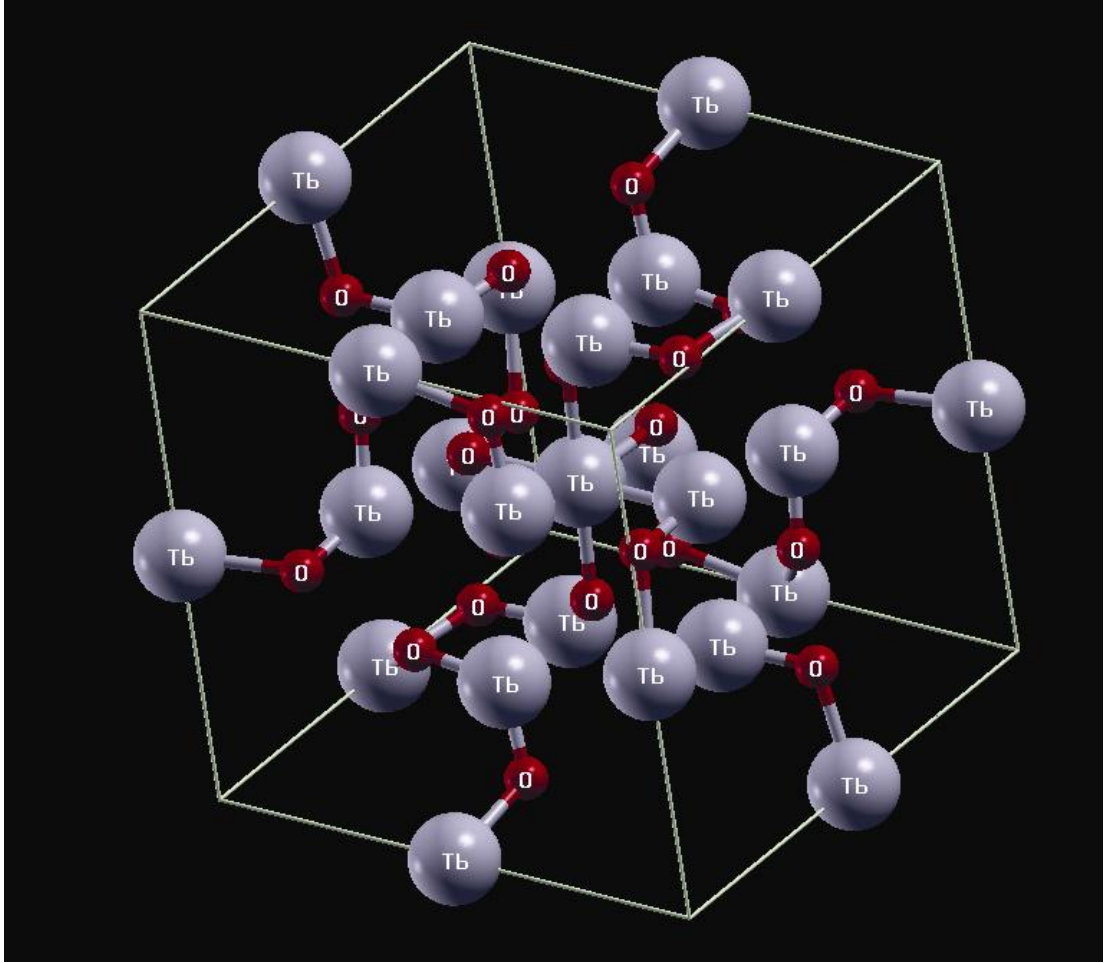
Şekil 4.1.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  kristalin yapısı



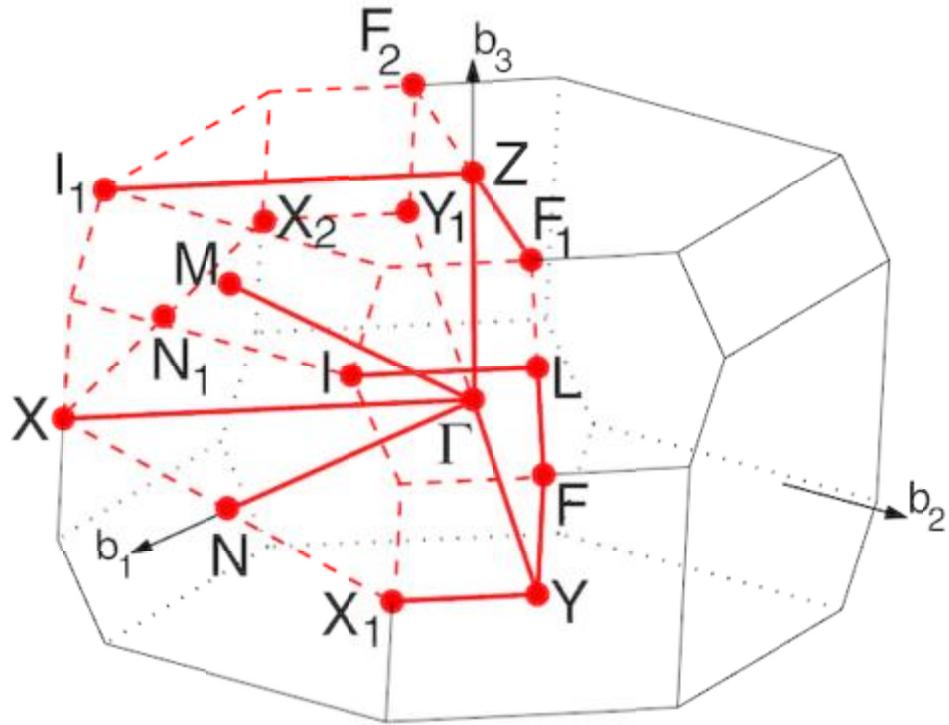
Şekil 4.2.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları

#### 4.2.2. $\text{Tb}_2\text{O}_3$ Kristalinin Yapısal Özellikleri

$\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristalinin birim hücresinde 40 atom bulunur. Yapının örgü sabitleri ise şöyledir:  $a=b=c=20.27 \text{ \AA}$ .  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristali kübik ve monoklinik yapıdadır.



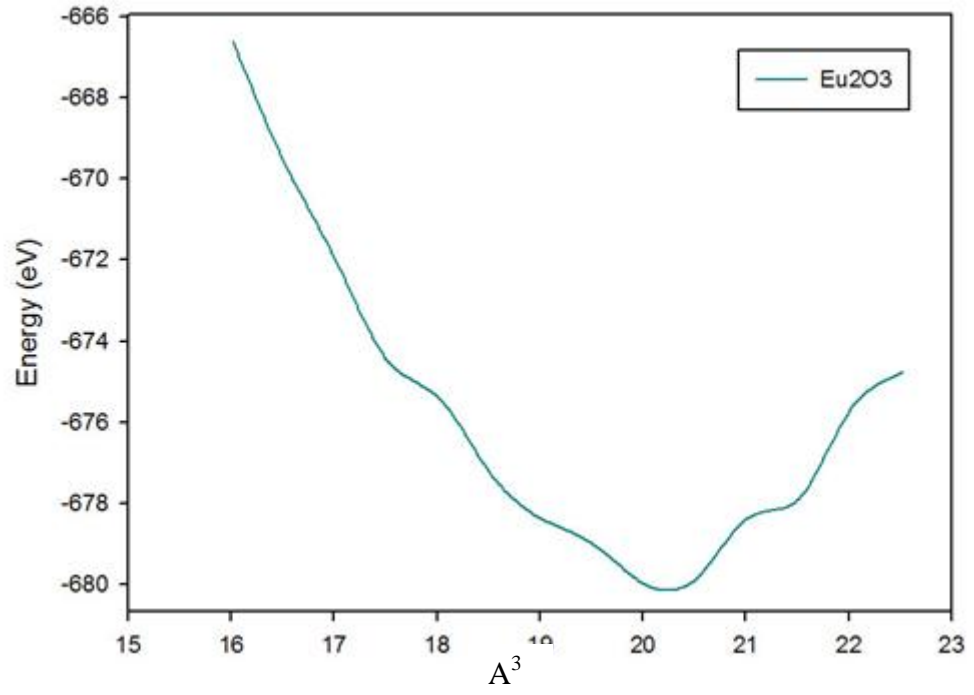
Şekil 4.3. Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalin yapısı

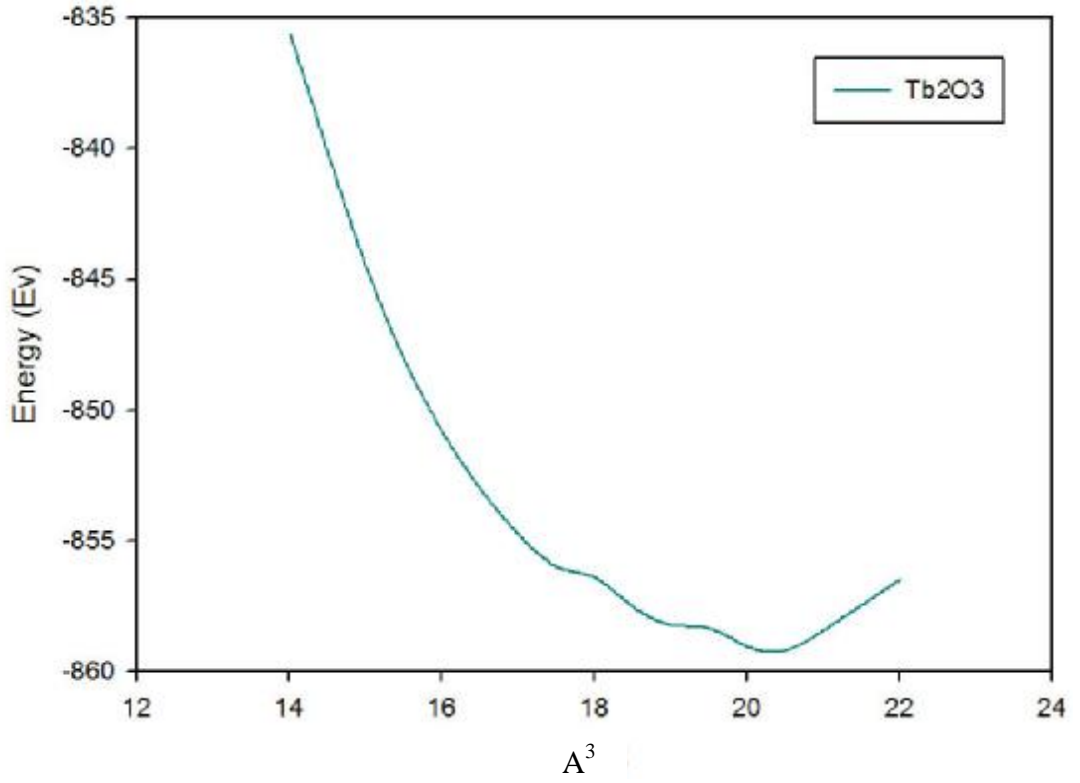


Şekil 4.4.  $Tb_2O_3$  için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları

### 4.3. Örgü Sabiti Hesaplanması

Bütün bu hesaplamaları yaptığımızda elimizde olan yapısal parametreleri kullandık ama bu değerler her zaman doğru sonuç vermeyebilir bundan dolayı yapının doğru yapı olduğunu tespit etmek için optimizasyon işlemi yapıldı. Bu optimizasyon işleminde bileşiklerin denge durumundaki örgü sabitlerini bulmak için, kristallerin toplam enerjileri farklı örgü sabitlerinde hesaplandı. Daha sonra bu enerji değerleri Murnaghan denklemine (Murnaghan, 1944) fit edilerek örgü sabitleri (a, b ve c) belirlendi.  $Eu_2O_3$  için Şekil 4.3' de ve  $Tb_2O_3$  için Şekil 4.4' de hacimlere karşılık toplam enerji grafikleri verildi.

4.5. Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşigin enerji-hacim eğrisi



#### 4.6. Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiminin enerji-hacim eğrisi

Hesaplanan örgü sabitleri, Çizelge 4.1'de diğer teorik ve deneysel çalışmalarla birlikte sunuldu.

Çizelge 4.1 Monoklinik yapıdaki  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristallerin örgü parametreleri.

Madde	Referans	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	Bu çalışma	11.71	4.08	11.87
	Deney <sup>a</sup>	11.312	3.837	11.234
	Deney <sup>b</sup>	11.30	3.83	11.22
	Deney <sup>c</sup>	11.27	3.84	11.29
	Deney <sup>d</sup>	11.226	3.891	11.305
	Deney <sup>e</sup>	11.23	3.841	11.31
	Deney <sup>f</sup>	11.23	3.84	11.28
	Deney <sup>g</sup>	14.20	7.47	11.47
Madde	Referans	a (Å)		c (Å)
$\text{Tb}_2\text{O}_3$	Bu çalışma	7.501	20.603	
	Deney <sup>a</sup>	7.505	20.966	
	Deney <sup>b</sup>	7.48	20.90	
	Deney <sup>c</sup>	7.48	20.932	

<sup>a</sup>Kyono-2002, <sup>b</sup>Mckee-1975, <sup>c</sup>Salem-2001, <sup>d</sup>Tigau-2005, <sup>e</sup>Yu-2005, <sup>f</sup>Hanmei-2003, <sup>g</sup>Arun-1996; <sup>a</sup>Hsueh-1998, <sup>b</sup>Hsueh-1996, <sup>c</sup>Mohan-2008

$\text{Eu}_2\text{O}_3$  için elde edilen örgü parametreleri 11.71, 4.08 ve 11.87 Å şeklinde  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  için elde edilen örgü parametreleri ise 7.501, 7.501 ve 20.603 şeklindedir. Bu değerler deneysel değerler ile uyum içindedir.

#### 4.4. $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ve $\text{Tb}_2\text{O}_3$ Kristallerinin Elektronik Bant Yapıları ve Durum Yoğunlukları

$\text{Eu}_2\text{O}_3$ 'ün yüksek simetri noktalarına göre hesaplanmış elektronik bant yapısı Şekil 4.7'de verilmiştir. Fermi seviyesi sıfır enerji seviyesi olarak seçildi ve şekillerde sıralı olarak gösterildi. Bu kristal için hesaplanan bant aralık değerleri Çizelge 4.2'de verildi.

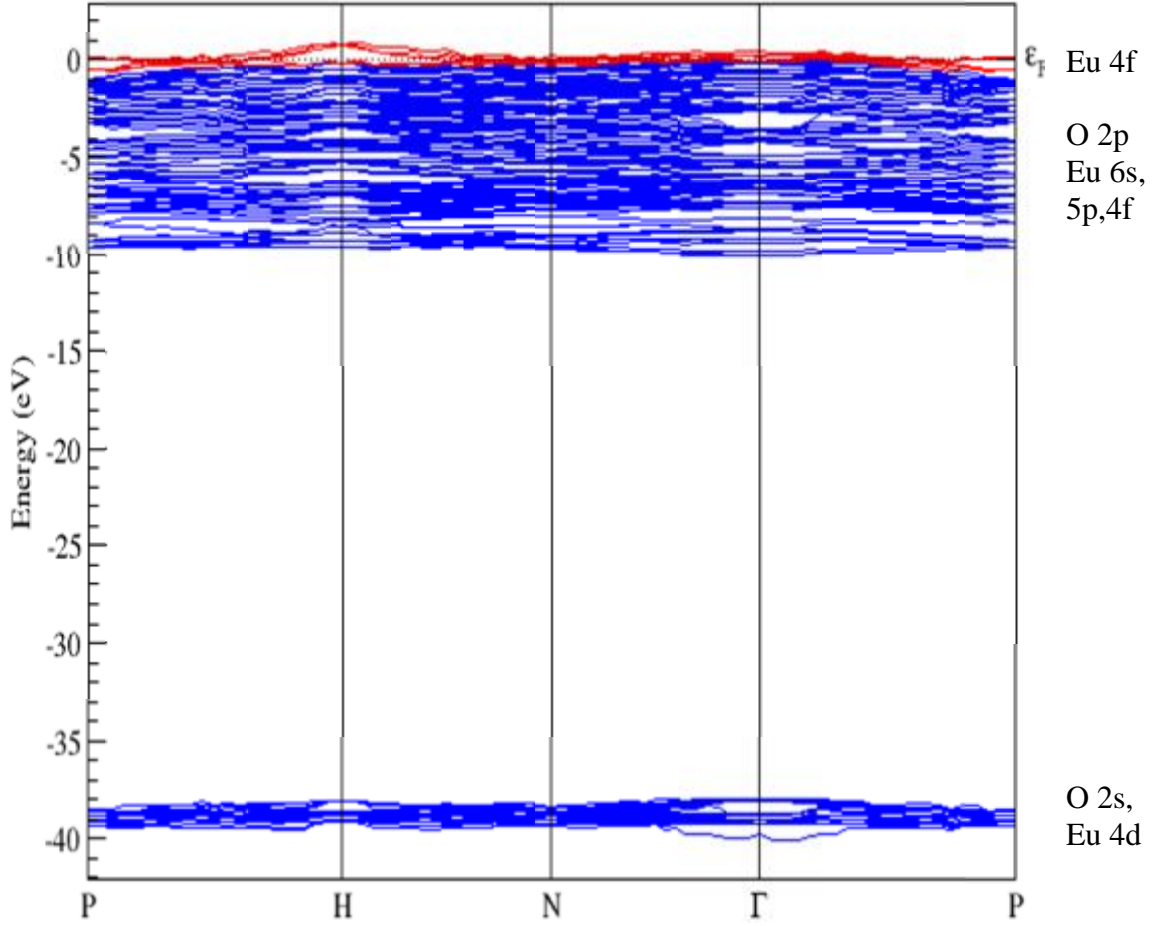
Çizelge 4.2.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  için enerji bant aralığı

Madde	Referans	Enerji Bant Aralığı (eV)
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	Bu çalışma	0.172 direk
	Deney <sup>a</sup>	0.13 direk
	Deney <sup>b</sup>	0.13 direk
	Deney <sup>c</sup>	0.2 (300 K),direk
	Deney <sup>d</sup>	0.14
	Deney <sup>e</sup>	0.18 direk

<sup>a</sup>Tigau-2008, <sup>b</sup>Krishnan-2008, <sup>c</sup>Ezeme-2007, <sup>d</sup>Vedeshwar-1995, <sup>e</sup>Salem-2001

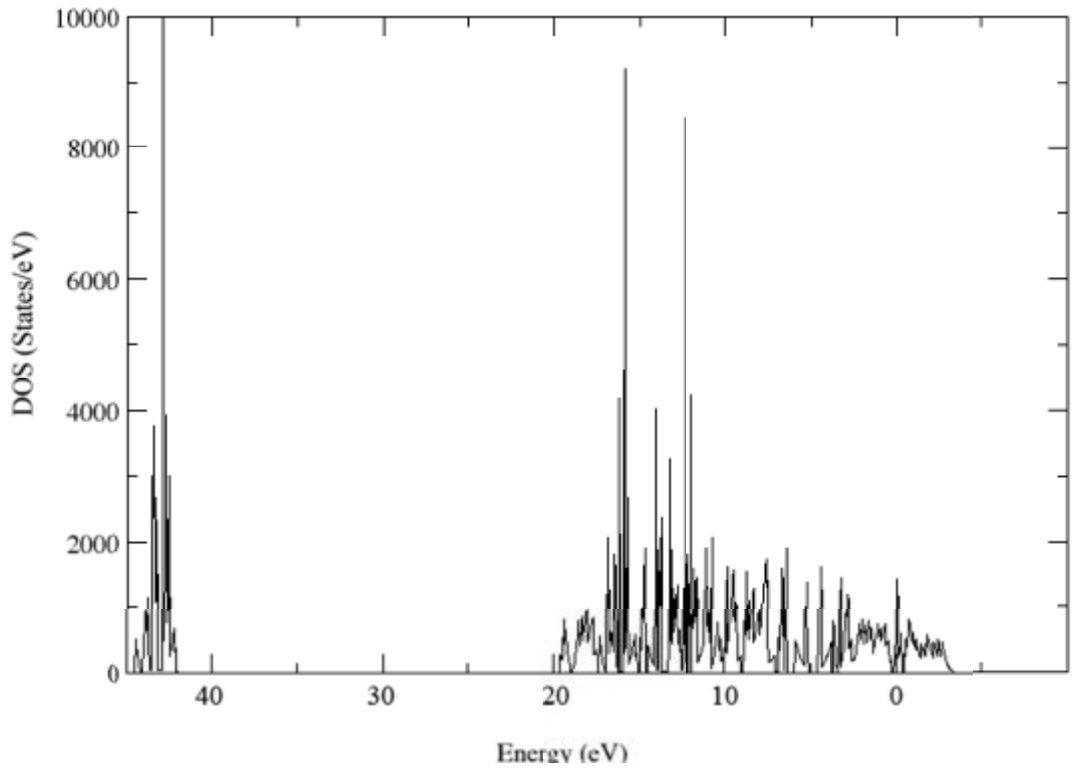
$\text{Eu}_2\text{O}_3$  için valans bandının maksimumu  $-0.0365 \text{ eV}$  'luk değerle Brillouin bölgesinin  $\text{G}$  simetri noktasındadır. İletim bandının minimumu  $0.136 \text{ eV}$  'luk değerle Brillouin bölgesinin  $\text{X}$  ve  $\text{U}$  noktaları arasında hemen hemen ortasında görülür.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 'ün yasak bant aralığı bu nedenle  $0.237 \text{ eV}$  'luk değerle direktir. Hesaplanan en düşük direk bant aralığı  $0.1727 \text{ eV}$  değerinde ve Brillouin bölgesinin  $\text{G}$  simetri noktasındadır. Hesaplanan enerji bant aralıkları deneysel değerlere yakındır.

Yapılan hesaplamalarda iletim, valans ve daha alt kabuk enerji seviyelerinin hangi atomlar ve bu atomların hangi orbitalleri tarafından oluşturulduğunu tespit etmek için  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  malzemesinin toplam durum yoğunluğu (DOS) ve parçalı durum yoğunlukları (PDOS) hesaplanmış ve Şekil 4.8'de verilmiştir. Hesaplamamızda enerji yapısının oluşumuna en fazla katkıda bulunan durumlar Eu atomunun  $4f$  ve  $6s$  seviyeleri ve O atomunun  $2s$  ve  $2p$  seviyeleri olduğu gösterilmiştir.

Band Structure from Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Şekil 4.7. Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalinin enerji bant yapısı

Şekil 4.7 den görüldüğü gibi  $(-10.068) eV - (-0.336) eV$  ve  $(-39.67) eV - (-34.65)eV$  enerji aralığında 158 tane bant bulunmaktadır. Bu bantları Eu'nun 6s, 5p, 4f, durumları ve O 2p durumları oluşturmaktadır.  $(-39.67) eV - (-34.65) eV$  enerji aralığında 18 tane bant vardır. Bu bantları O 2s ve Eu 4d durumları oluşturmaktadır. İletim bandı ise ancak Eu 4f durumları ile oluşmaktadır.

Benzer durum  $Tb_2O_3$  için de geçerlidir. Bu kristal için yapılan hesaplama sonuçları ise Şekil 4.9 ve 4.10'da gösterilmiştir



Şekil 4.8.  $Eu_2O_3$  kristalinin toplam durum yoğunluğu

$Tb_2O_3$ 'ün yüksek simetri noktalarına göre hesaplanmış elektronik bant yapısı Şekil 4.9'de verilmiştir. Fermi seviyesi sıfır enerji seviyesi olarak seçildi. Bu kristal için hesaplanan bant aralık değerleri Çizelge 4.3'de verildi.

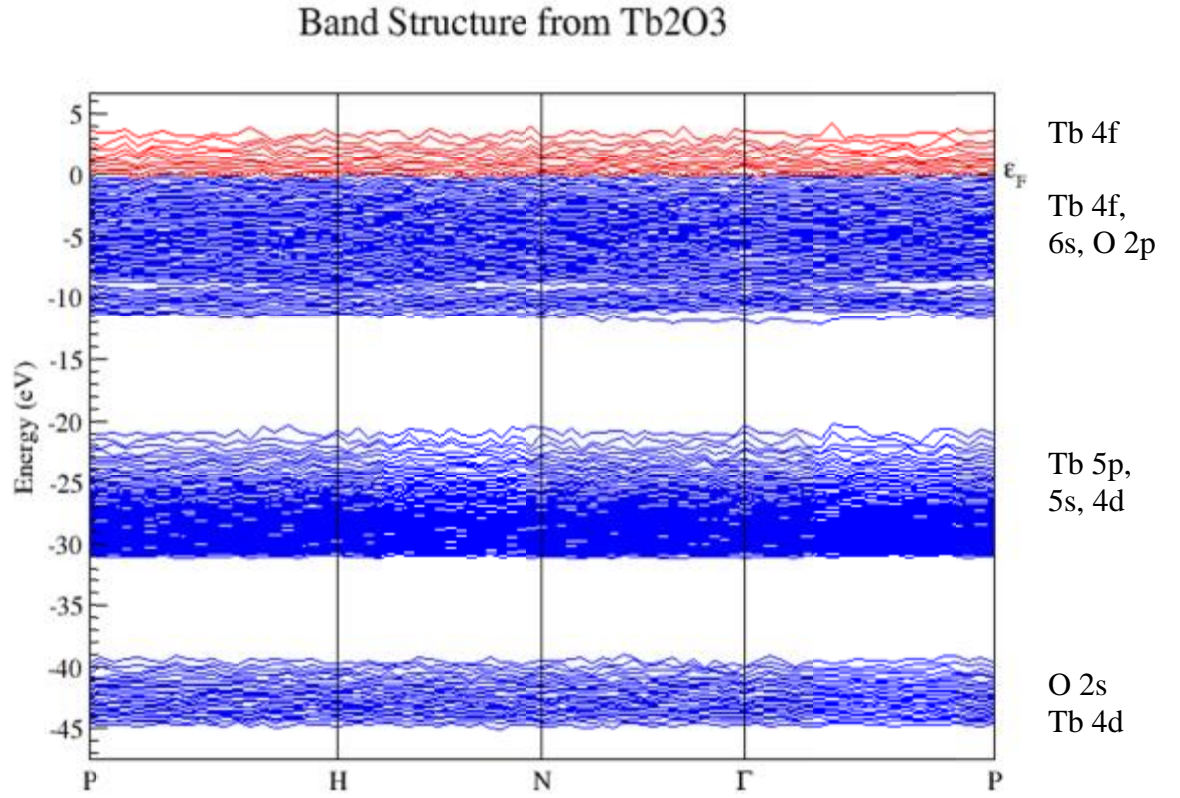
Çizelge 4.3. Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için enerji bant aralığı

Madde	Referans	Enerji Bant Aralığı (eV)
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bu çalışma Deney <sup>a</sup>	0.197 direk 0.23 direk

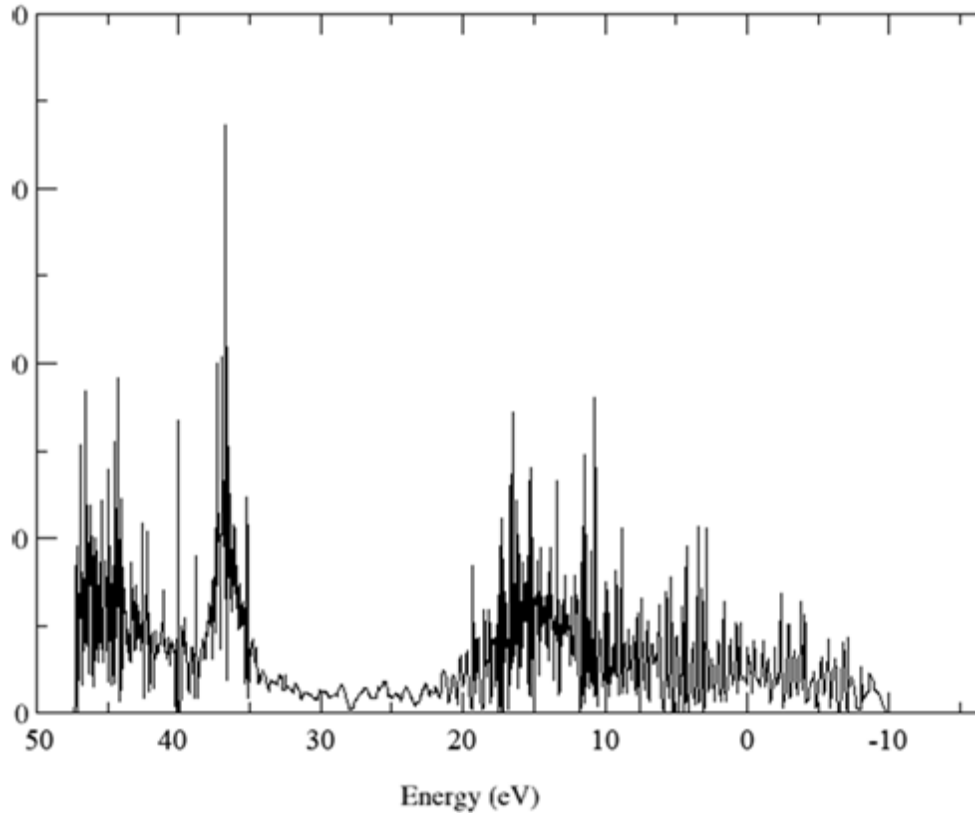
<sup>a</sup>Lefebvre-1987

Şekil 4.8’da görüldüğü gibi Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristali indirek yasak bant aralıklarına sahiptir. Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için valans bandının maksimumu  $-0.0359 eV$ ’luk değerle Brillouin bölgesinin G simetri noktasında, iletim bandının minimumu  $1.6782 eV$ ’luk değerle Brillouin bölgesinin A noktasında meydana geldi. Dolayısıyla yasak bant aralığının değeri  $0.231 eV$ ’dur. Hesaplanan en düşük direk bant aralığı  $1.740 eV$ ’luk değerle Brillouin bölgesinin A simetri noktasındadır. Bulunan bu sonuçlar deneysel değerle uyum içindedir.

Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> malzemesinin toplam durum yoğunluğu (DOS) hesaplanmış ve Şekil 4.10’da verilmiştir. Hesaplamalarımızda enerji yapısının oluşumuna en fazla katkıda bulunan durumlar Tb atomunun 4f ve 6s seviyeleri ve O atomunun 2s ve 2p seviyeleri olduğu gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>kristalinin enerji bant yapısı



Şekil 4.10.  $Tb_2O_3$  kristalinin toplam durum yoğunlukları

Şekil 4.9'dan görüldüğü gibi  $(-11.78) eV - (-0.051) eV$  enerji aralığında 98 tane bant bulunmaktadır. Bu bantları Tb atomunun 4f ve 6s durumları oluşturmaktadır.  $(-31.14) eV - (-20.15) eV$  enerji aralığında 36 tane bant vardır. Bu bantları Tb 5p, 5s ve 4d durumları oluşturmaktadır.  $(-44.1052) - (-38.1740) eV$  valans bant genişliği arasında 24 tane valans bandı vardır. Bu bantları O 2s ile Tb 4d durumları oluşturmaktadır. İletim bandı ise Tb 4f durumlarından oluşmaktadır.

#### 4.5. $Eu_2O_3$ ve $Tb_2O_3$ Kristallerinin Optik Özellikleri

Çalışmanın bu bölümünde de yoğunluk fonksiyoneli yöntemleri ve bu yöntemlerle üretilen Pseudo-potansiyeller kullanılarak hem  $Eu_2O_3$  kristalinin monoklinik fazdaki optik özellikleri hem de  $Tb_2O_3$  kristalinin optik özellikleri incelenmiştir. Optik hesaplamalarda da elektronik bant yapısı hesaplarında olduğu gibi Troullier-Martins tipinde üretilen Pseudo-potansiyeller kullanılarak yerel

yoğunluk yaklaşımı altında ABINIT yazılımı kullanılmıştır. Yine  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  için mesh-cut-off değeri 380 Ry ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  için ise 360 Ry ve Brillouin bölgesinin özelliklerine göre  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  için 16 k uzay noktası ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  için ise 14 k uzay noktası yeterli görüldü. Kohn-Sham denklemleri sadece temel durum özelliklerini belirlediğinden işgal edilmemiş iletim seviyelerinin hesaba katılmasının hiçbir fiziksel anlamı yoktur. Ama optik özelliklerin hesaplanması için iletim bandının da göz önünde bulundurulması gereklidir. Bant aralığı problemi olmadığı için *scissors* yaklaşımı kullanılmamıştır. ABINIT yazılımını kullanarak, enerjiye bağlı olarak lineer dielektrik fonksiyonlar (dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları) her iki yapı için hesaplandı. Bulunan fonksiyonlar yardımıyla bu yapılar için enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$ , kırılma indisi  $n(\omega)$ , yansımaya katsayısı  $R(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , iletkenlik  $s(\omega)$ , valans elektronların etkin sayısı  $N_{eff}$  ve etkin optik dielektrik sabiti  $\epsilon_{eff}$  hesaplanmıştır.

#### 4.5.1. Dielektrik Fonksiyonun Reel ve Sanal Kısımları

Lineer dielektrik fonksiyonu  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  genellikle malzemenin temel özelliklerini gösteren bir parametredir. Burada reel kısım ( $\epsilon_1$ ) malzemenin fiziksel özelliklerini, sanal kısım ( $\epsilon_2$ ) ise bu malzemedeki enerji kayıplarını göstermektedir.

$\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristallerinin foton enerjisine bağlı lineer dielektrik fonksiyonun reel ve sanal bileşenleri Şekil 4.11-4.16'da gösterilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristallerin dielektrik fonksiyonun reel kısmı ( $\epsilon_1$ ) sıfır olduğu enerji değerleri şekiller üzerinde W, X, Y...ifadeleriyle gösterilmiş olup değerler Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'de verilmiştir.  $\epsilon_1$ 'in sıfır olduğu bu noktalar yansımaların azaldığı noktalardır. Dielektrik fonksiyonu genelde değişik katkılar içerir. Ancak Şekil 4.11-4.16, sadece elektron alt sisteminin dielektrik fonksiyonuna katkısını gösterir. Dielektrik fonksiyonun reel kısmı  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  kristali için kristal eksen yönüne bağlı olarak x- eksen yönünde yaklaşık olarak 2.0-8.0 eV ile 12-20 eV arasındaki bölge dışında foton enerjisinin artmasıyla artış göstermektedir ki bu

normal dispersiyondur. 2.0-8.0 eV ile 12-20 eV arasındaki bölgede ise foton enerjisinin artmasıyla azalmaktadır. Bu ise anormal dispersiyon karakteristiğidir (Şekil 4.11). y- ve z- eksenleri yönlerinde ise dielektrik fonksiyonun reel kısımları yaklaşık olarak 2.0-5.0 eV ile 13-20 eV arasında anormal dispersiyon, bu aralığın dışındaki bölgede ise normal dispersiyon sergilemektedir. Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristali için 2.0-4.0 eV ile 7.0-11 eV arasındaki bölgede anormal dispersiyon, bu aralığın dışındaki bölgelerde ise normal dispersiyon sergilemektedir .

Şekil 4.11-4.16'da görüldüğü gibi  $\epsilon_2$ 'in değeri her zaman pozitif olup bantlar arası geçişlerin yoğun olduğu enerji bölgesinde maksimum değere ulaşır.  $\epsilon_1$  ise hem pozitif hem de negatif değerlere sahip oluyor ve bunun değeri bantlar arası geçiş bölgesinde işaret değiştiriyor. Enerji açısından eğrilerimizi incelediğimizde, her iki malzeme için yaklaşık olarak 0-2.0 eV enerji bölgesi malzeme için saydam ve dispersiyonun az olduğu bölgedir. Bu enerji aralığı bantlar arası geçişlerin başladığı bölgeye karşılık geliyor. Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için yaklaşık olarak 2.0-6.0 eV enerji aralığı bantlar arası geçişlerin çok yoğun olarak gerçekleştiği bölgedir. 11-16 eV enerji aralığı bantlar arası geçişlerin azaldığı ve bantların kenarlarından gerçekleşen geçişleri temsil eder. 20-25 eV enerji aralığında ise valans elektronlarının birlikte hareket ederek titreşim yaptıkları ve plazmon adı verdiğimiz enerji bölgesine karşılık geliyor. Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için yaklaşık olarak 2.0-5.0 eV enerji aralığı geçişlerin çok yoğun olarak gerçekleştiği bölgedir. 8.0-12 eV enerji aralığı bantlar arası geçişlerin azaldığı ve bantların kenarlarından gerçekleşen geçişleri temsil eder. 16-18 eV enerji aralığı ise plazmon enerji bölgesine karşılık gelir. Çünkü aynı bölgede  $\epsilon_1$  ve  $\epsilon_2$  değerleri  $\otimes 0$

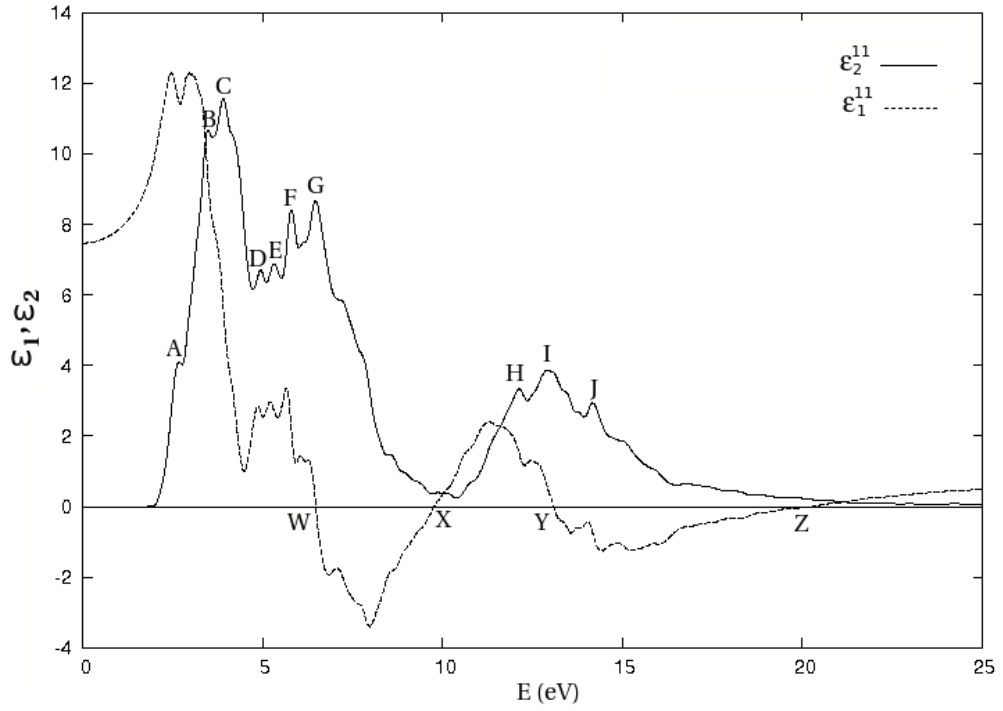
gider ve  $\frac{d\epsilon_1}{dE} > 0$   $\frac{d\epsilon_2}{dE} < 0$  olur.

Çizelge 4.4.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  kristali için dielektrik fonksiyonun reel kısmının sıfır olduğu enerji değerleri

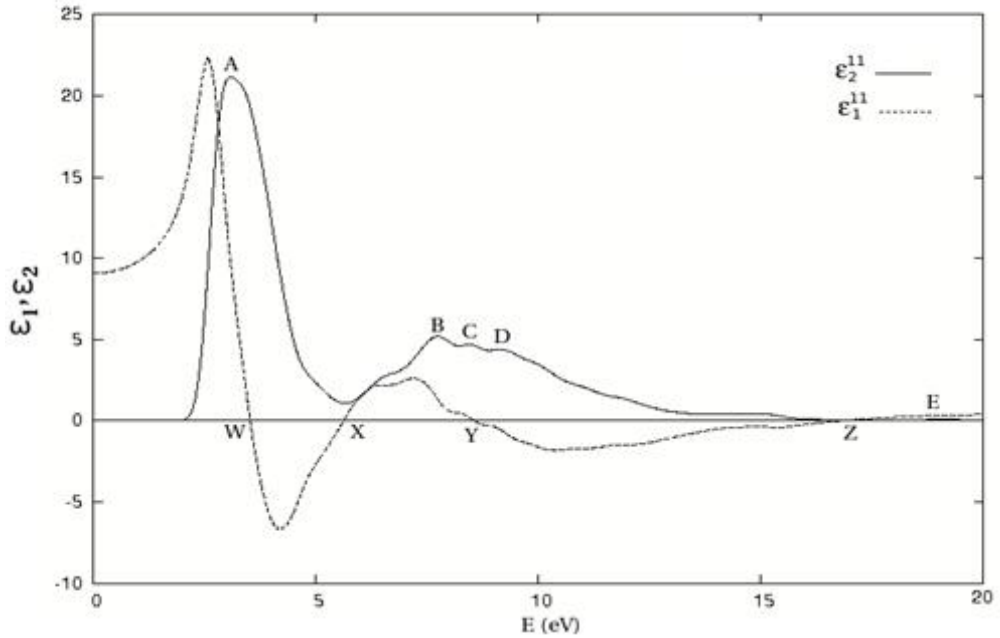
$e_1 (eV)$	W	X	Y	Z
$e_1^{11}$	6.40	9.17	13.08	20.31
$e_1^{22}$	3.67	9.78	13.02	20.40
$e_1^{33}$	4.12	9.61	13.37	20.10

Çizelge 4.5.  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristali için dielektrik fonksiyonun reel kısmının sıfır olduğu enerji değerleri

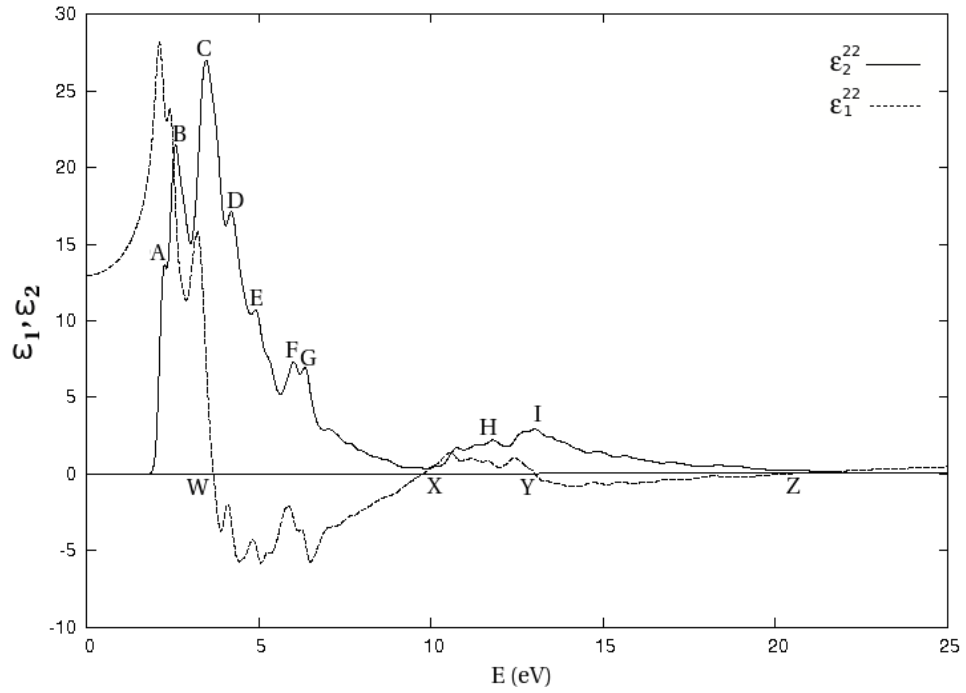
$e_1 (eV)$	W	X	Y	Z
$e_1^{11}$	3.49	5.61	8.51	16.77
$e_1^{22}$	3.51	5.61	8.50	16.78
$e_1^{33}$	3.74	5.70	8.43	16.72



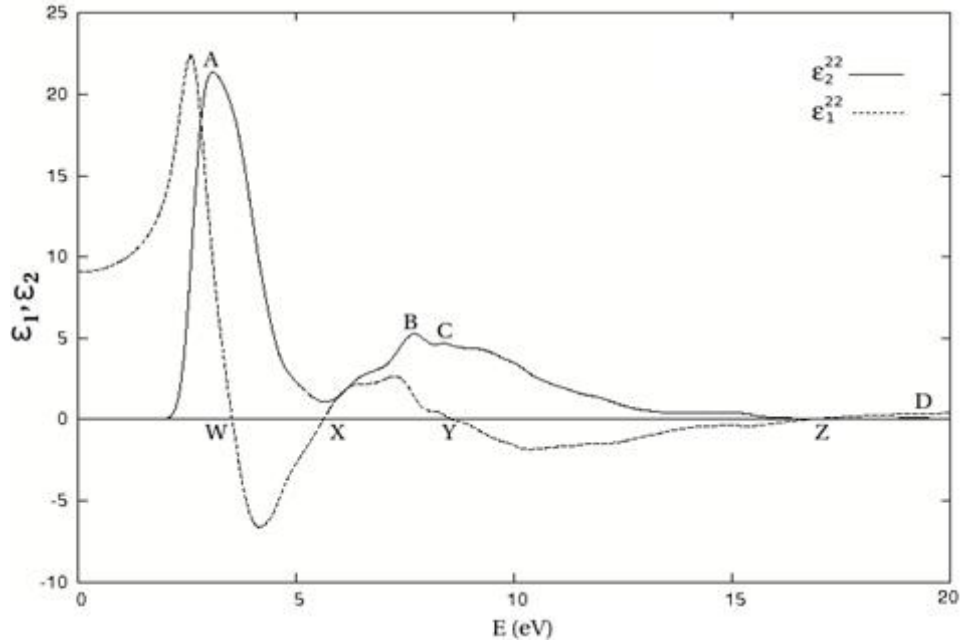
Şekil 4.11.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  için x-ekseni yönündeki dielektrik fonksiyonun sanal ve reel bileşenleri



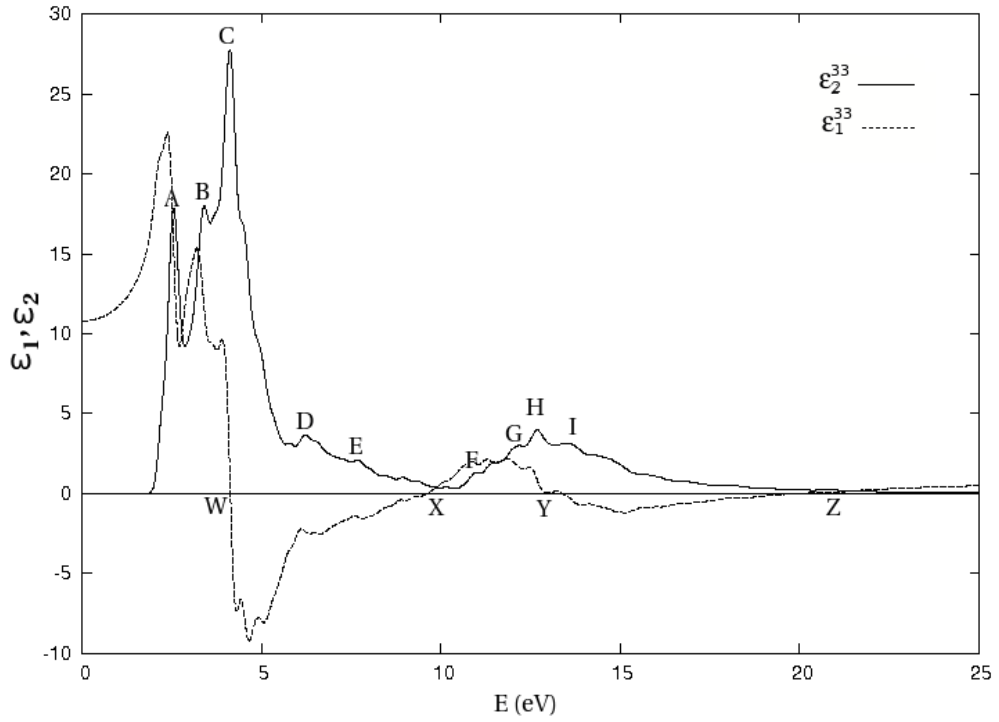
Şekil 4.12.  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  için x-ekseni yönündeki dielektrik fonksiyonun sanal ve reel bileşenleri



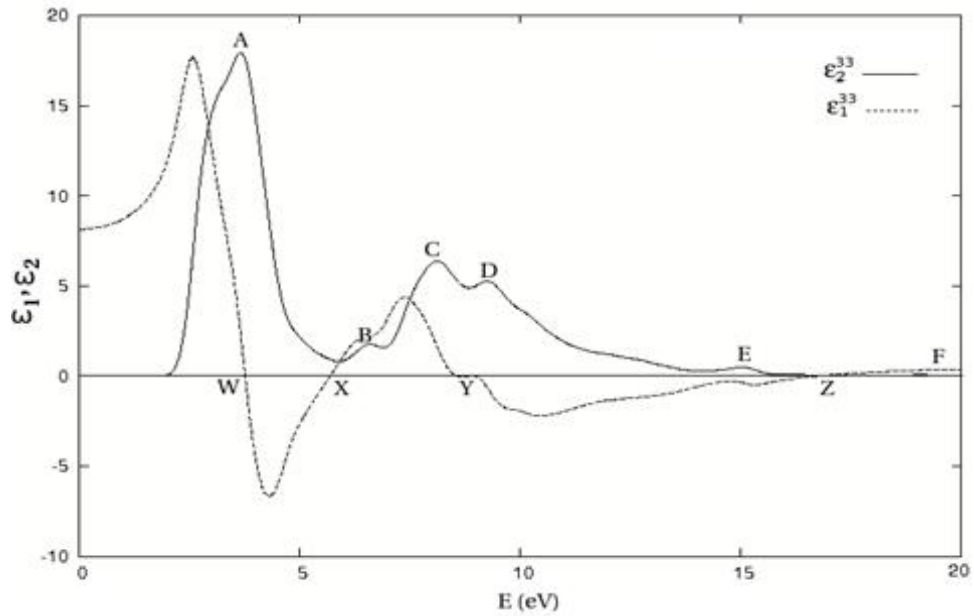
Şekil 4.13.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  için y-eksenli yönündeki dielektrik fonksiyonun sanal ve reel bileşenleri



Şekil 4.14.  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  için y-eksenli yönündeki dielektrik fonksiyonun sanal ve reel bileşenleri



Şekil 4.15.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  için z-ekseni yönündeki dielektrik fonksiyonun sanal ve reel bileşenleri



Şekil 4.16.  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  için z-ekseni yönündeki dielektrik fonksiyonun sanal ve reel bileşenleri

Şekil 4.11-4.16’da gösterilen kristal eksenleri yönlerindeki foton enerjisine bağlı dielektrik fonksiyonun sanal kısımlarının pik değerleri Çizelge 4.6-4.7’da verilmiştir. Bu pikler valans bandından iletim bandına elektronik geçişlere karşılık gelmektedir. Çünkü DOS  $\epsilon_2$  ile orantılı bir fonksiyondur ve  $\epsilon_2$ ’de gözlenen pikler, DOS’daki yoğunluk olasılığının yüksek olduğu noktalara karşılık gelir.

Çizelge 4.6.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  kristalinin x, y, z kristal eksen yönündeki lineer optik dielektrik fonksiyonun sanal kısmının pik değerleri.

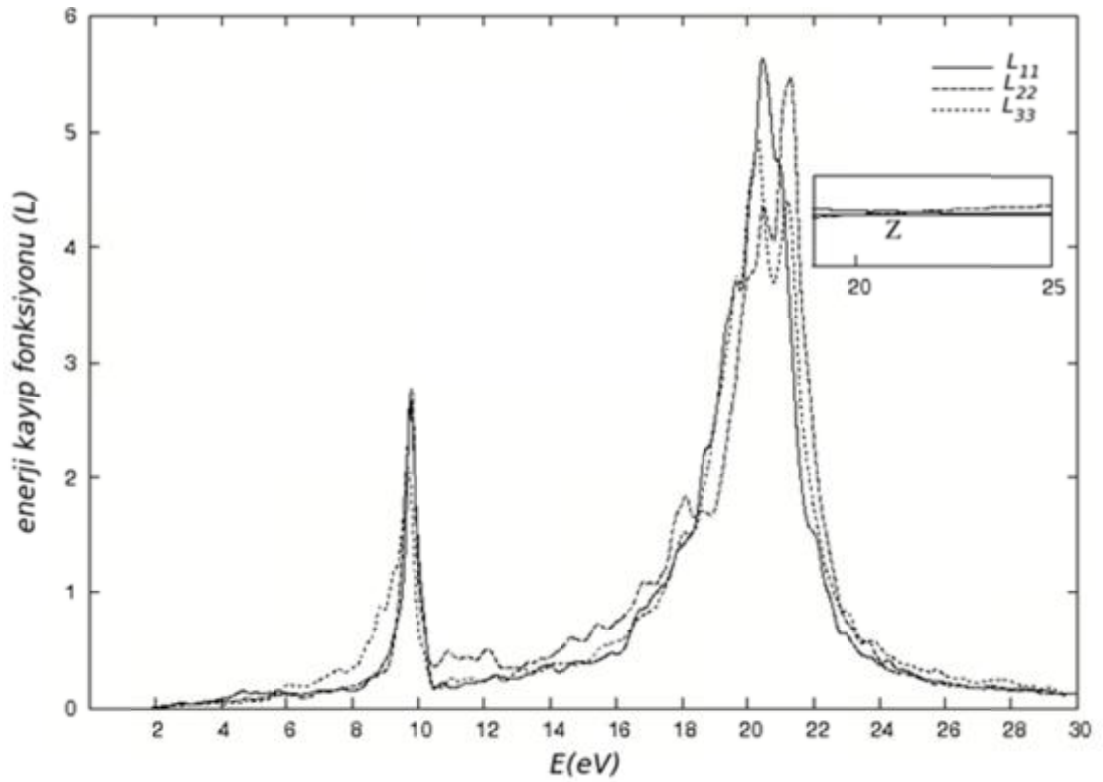
Pik (eV)										
$\epsilon_2$ A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
$\epsilon_2^{11}$	2.66	3.46	3.89	4.93	5.30	5.79	6.49	12.12	12.91	14.17
$\epsilon_2^{22}$	2.29	2.57	3.45	4.19	4.89	6.0	6.32	10.76	13.02	-
$\epsilon_2^{33}$	2.54	3.40	4.10	6.21	7.66	10.99	12.19	12.69	13.42	-

Çizelge 4.7.  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristalinin x, y, z kristal eksen yönündeki lineer optik dielektrik fonksiyonun sanal kısmının pik değerleri.

Pik (eV)						
$\epsilon_2$	A	B	C	D	E	F
$\epsilon_2^{11}$	3.07	7.70	8.43	9.11	19.04	-
$\epsilon_2^{22}$	3.07	7.70	8.95	19.12	-	-
$\epsilon_2^{33}$	3.64	6.58	8.10	9.25	15.02	19.02

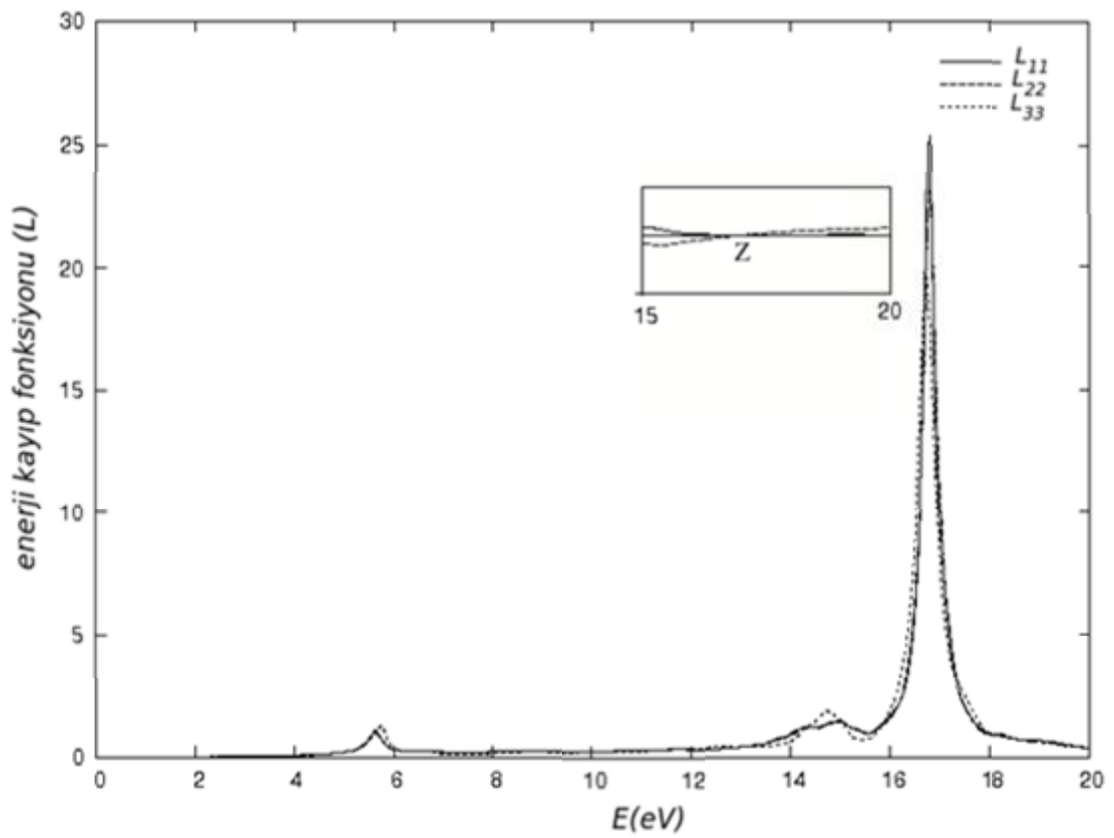
#### 4.5.2. Enerji Kayıp Fonksiyonu

Enerji kayıp fonksiyonu materyali geçen hızlı elektronların enerji kaybını tanımlar. Enerji kayıp değerleri,  $\epsilon_1=0$  ve  $\epsilon_2$  minimum değerlerde olduğu zaman maksimum olmaktadır. Enerji kayıp fonksiyonunda keskin maksimumlar valans elektronlarının kolektif titreşimleri ile ilişkilidirler. Denklem (3.157) kullanılarak  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanan enerji kayıp fonksiyonları Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 de verilmiştir. Bu şekillerde  $L_{11}$ ,  $L_{22}$  ve  $L_{33}$  sırasıyla x-, y- ve z-kristal eksenleri yönlerindeki enerji-kayıp fonksiyonlarıdır. Şekil 4.17’de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ’ün kristal eksenleri yönlerindeki enerji kayıp fonksiyonunun ( $L_{11}$ ,  $L_{22}$  ve  $L_{33}$ ) maksimumu yaklaşık olarak sırasıyla 20.44, 21.28 ve 20.30 eV enerji değeri civarındadır. Bu değerler Şekil 4.11, Şekil 4.13 ve Şekil 4.15’deki Z noktasının değerine yakın değerlerdir.



Şekil 4.17.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları

Şekil 4.18'de  $Tb_2O_3$ 'ün kristal eksenleri yönlerindeki enerji kayıp fonksiyonunun ( $L_{11}, L_{22}$  ve  $L_{33}$ ) maksimumu yaklaşık olarak sırasıyla 16.79, 16.80 ve 16.74 eV enerji değeri civarındadır. Bu değerler Şekil 4.12, Şekil 4.14 ve Şekil 4.16'deki Z noktasının değerine yakın değerlerdir. Enerji kayıp fonksiyonunda keskin maksimumların olduğu bu enerji bölgesi plazmon titreşimlerinin gerçekleştiği enerji bölgesidir.

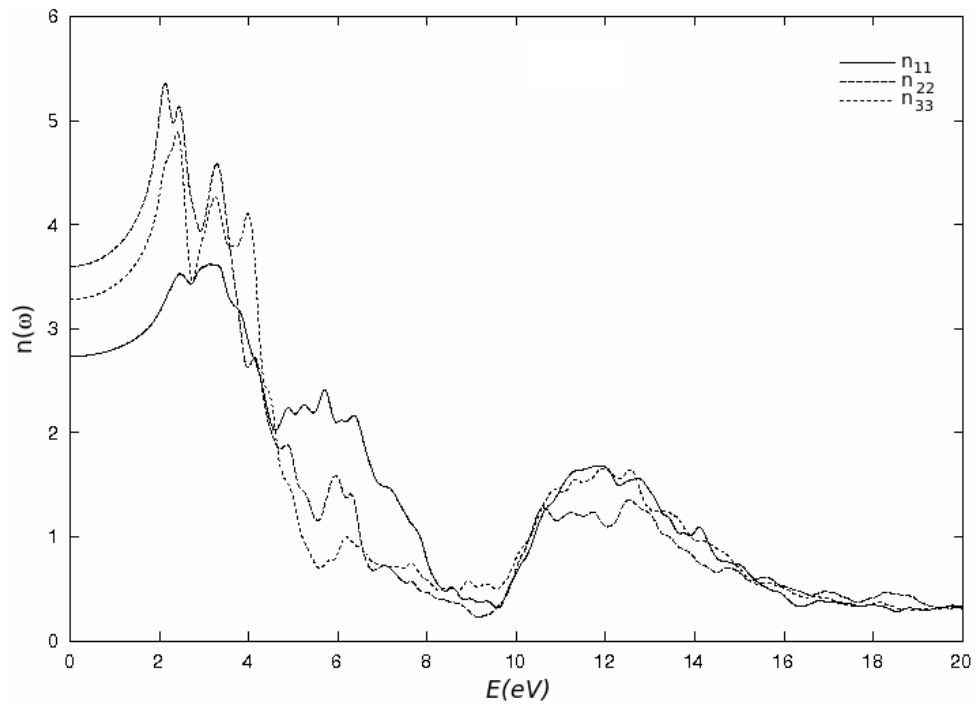


Şekil 4.18.  $Tb_2O_3$  kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları

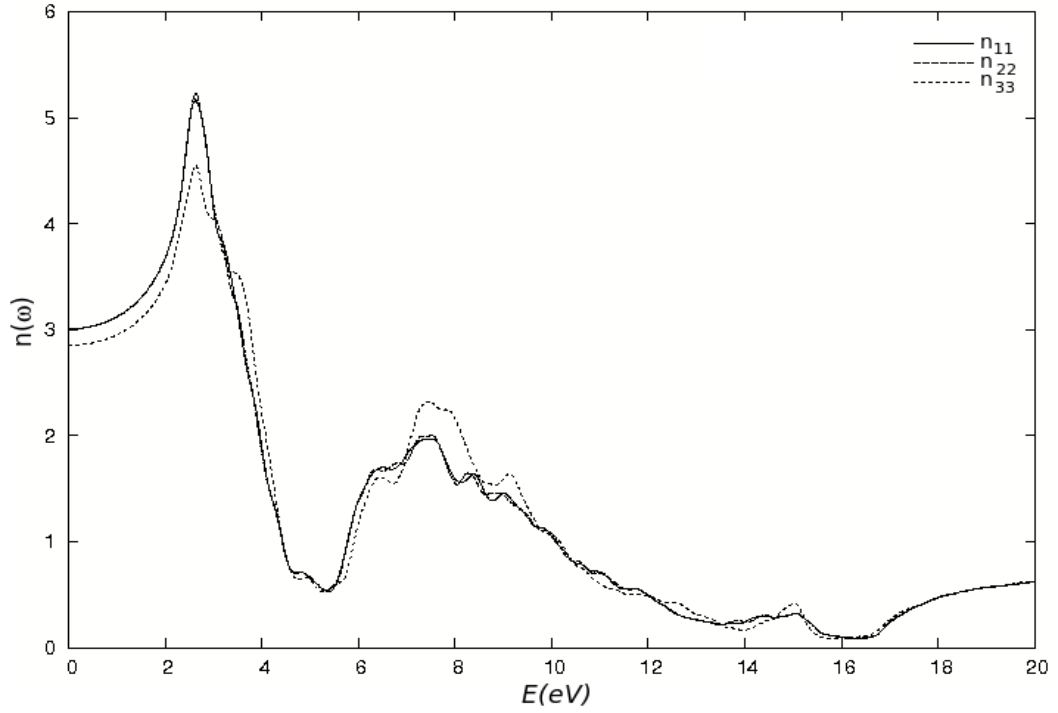
Şekil 4.17'de yaklaşık olarak 10 eV ve Şekil 4.18'de yaklaşık olarak 5 eV değerlerde de pikler oluşmuştur. Bu enerji değerlerinde kristal eksenleri yönlerinde  $e_1$  ve  $e_2$  minimum değerler almaktadır. Bu değerler X noktasının değerine yakın değerlerdir. Bu enerji aralığındaki pikler bantlar arası geçişlerin olduğu enerji bölgesinde olmaktadır.

### 4.5.3. Kırılma İndisi

Denklem (3.153) kullanılarak  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristalleri için kristal eksenleri yönlerinde foton enerjisine bağlı olarak kırılma indisleri Şekil 4.19-4.20'de verilmiştir. Şekil 4.19'da 0-2 eV ve Şekil 4.20'de 0-2.5 eV foton enerji aralığı kırılma indisleri için normal dispersiyon bölgesidir. Bu durum hesaplanan dielektrik fonksiyonlarının sonuçları ile uyum içindedir.



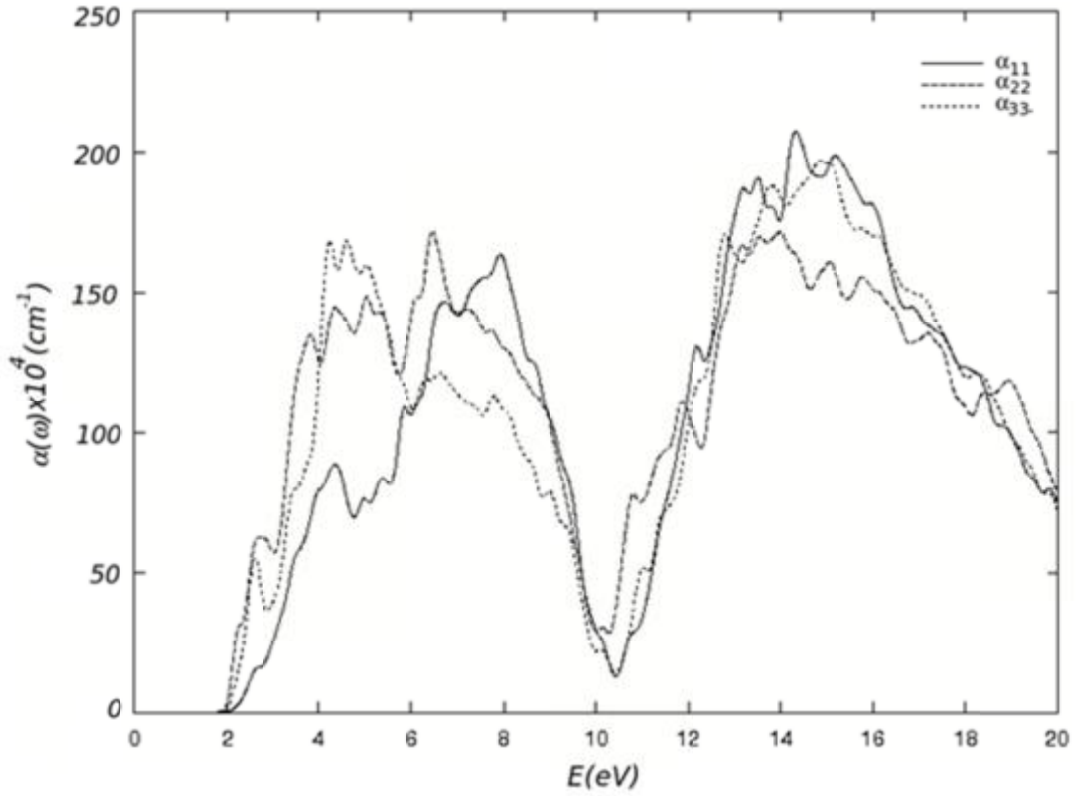
Şekil 4.19.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı kırılma indisleri



Şekil 4.20.  $Tb_2O_3$  kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı kırılma indisleri

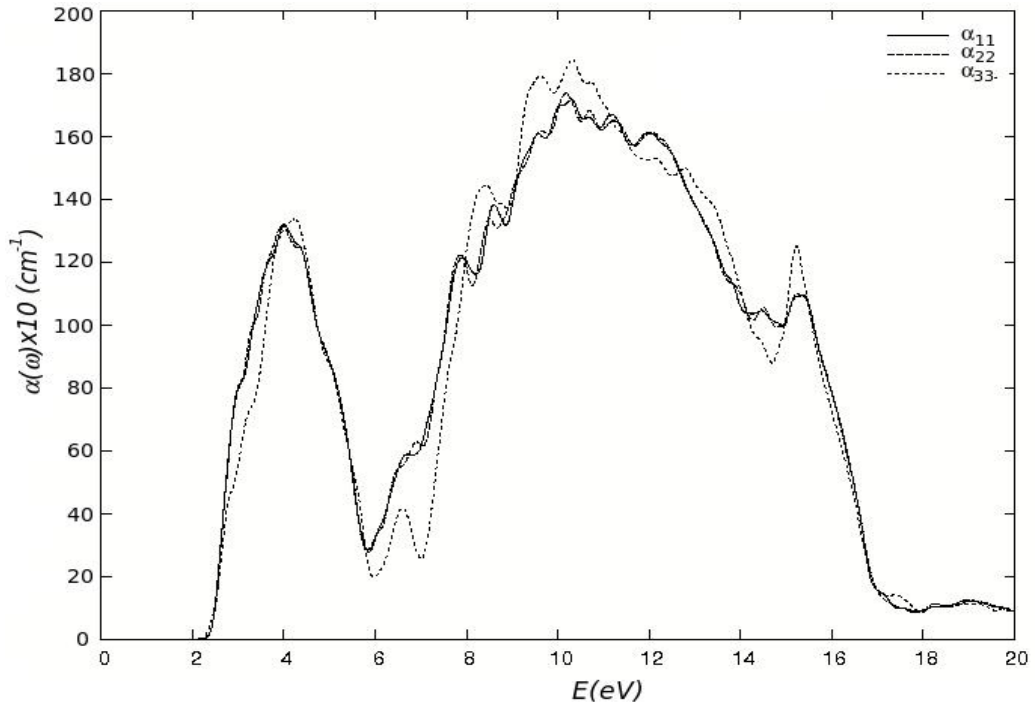
#### 4.5.4. Soğurma Katsayısı

$Eu_2O_3$  ve  $Tb_2O_3$  kristalleri için Denk. (3.155) kullanılarak kristal eksenleri yönlerinde soğurma katsayıları hesaplandı. Sonuçlar Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Şekil 4.21’den görüldüğü gibi  $Eu_2O_3$  kristalinin soğurma katsayıları 0.189 eV’den başlamaktadır. Bu  $Eu_2O_3$  kristalinde  $G$  noktasındaki soğurma noktasının başlangıcıdır.  $Eu_2O_3$  kristalinde 0.189-2.61 eV foton enerji aralığı tüm yönler için soğurma bölgesine karşılık gelmektedir. Bu soğurma bölgesi valans bandının Eu 4f ve 6s ve O 2p’den iletim bandındaki Eu 4f’ye olan optik geçişleri ifade etmektedir.



Şekil 4.21.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı soğurma katsayıları

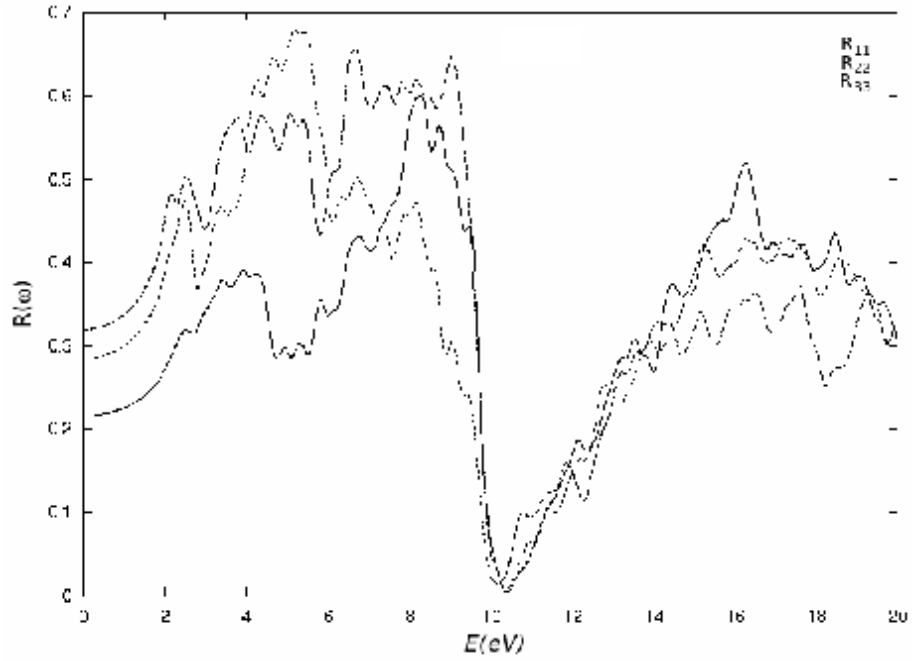
$\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristalinde soğurma katsayıları kristal eksenleri yönünde  $0.22 \text{ eV}$  'den başlamakta, bu ise Brillouin bölgesindeki  $\text{G}$  noktasma karşılık gelmektedir. Şekil 4.22'den görüldüğü gibi  $0.24\text{-}4.2 \text{ eV}$  foton-enerji aralığı tüm yönler için soğurma bölgesine karşılık gelmektedir. Bu soğurma bölgesi valans bandının Tb 4f ve O 2p'den iletim bandındaki Tb 6s'ye olan optik geçişleri ifade etmektedir.



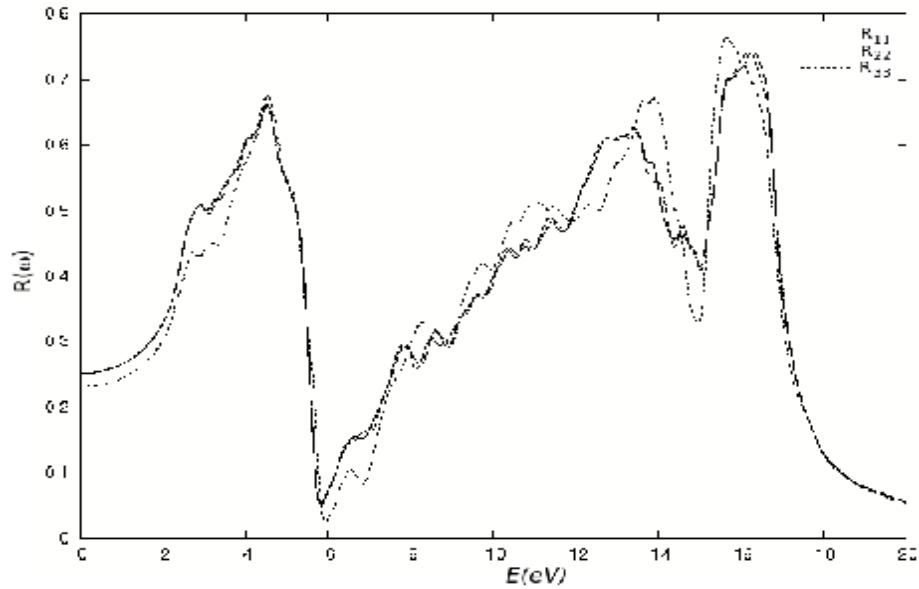
Şekil 4.22.  $Tb_2O_3$  kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı soğurma katsayıları

#### 4.5.5. Yansıtıcılık

Denklem (3.156) kullanılarak  $Eu_2O_3$  ve  $Tb_2O_3$  kristalleri için kristal eksenleri yönlerinde foton-enerjisine bağlı olarak hesaplanmış olan yansıtıcılıklar sırasıyla Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de gösterilmiştir. Şekil 4.23'den görüldüğü gibi 0-2.47 eV arasında yansıtıcılık hızlı bir şekilde artmaktadır. 2.47-9.14 eV arasındaki bölge ile 10.44-18.68 eV arasındaki bölgeler yansıtıcılık bölgeleridir. Yaklaşık olarak 2.47-8.0 eV arasındaki bölgede y- ve z- ekseni yönündeki yansıtıcılıkları birbirine yakın olmakla birlikte x- ekseni yönündeki yansıtıcılık biraz daha zayıftır. 14.0 ile 15.0 eV arasındaki bölgede ise y-ekseni yönündeki yansıtıcılık biraz daha zayıftır.  $Tb_2O_3$  kristalinde ise Şekil 4.24'de görüldüğü gibi 0-2.91 eV arasında yansıtıcılık hızlı bir şekilde artmakla birlikte 2.91-4.48 eV ile 10.44-18.68 eV arasındaki bölgeler yansıtıcılık bölgeleridir.



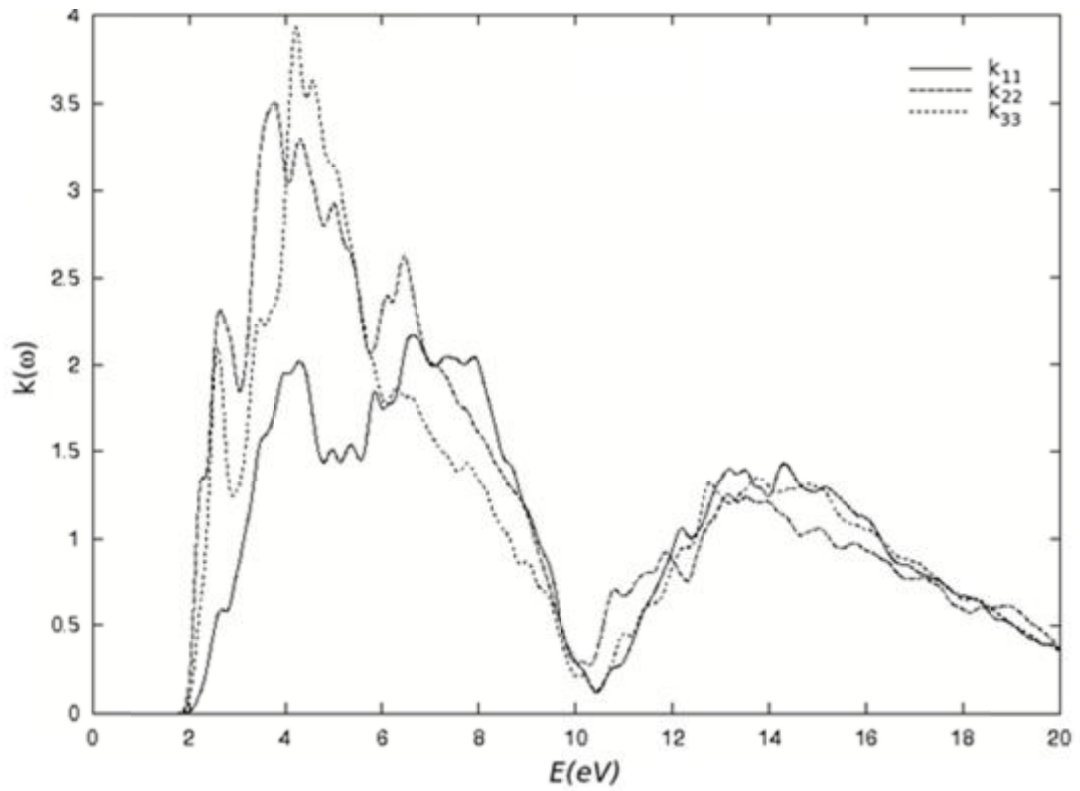
Şekil 4.23.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı yansıtıcılık katsayıları



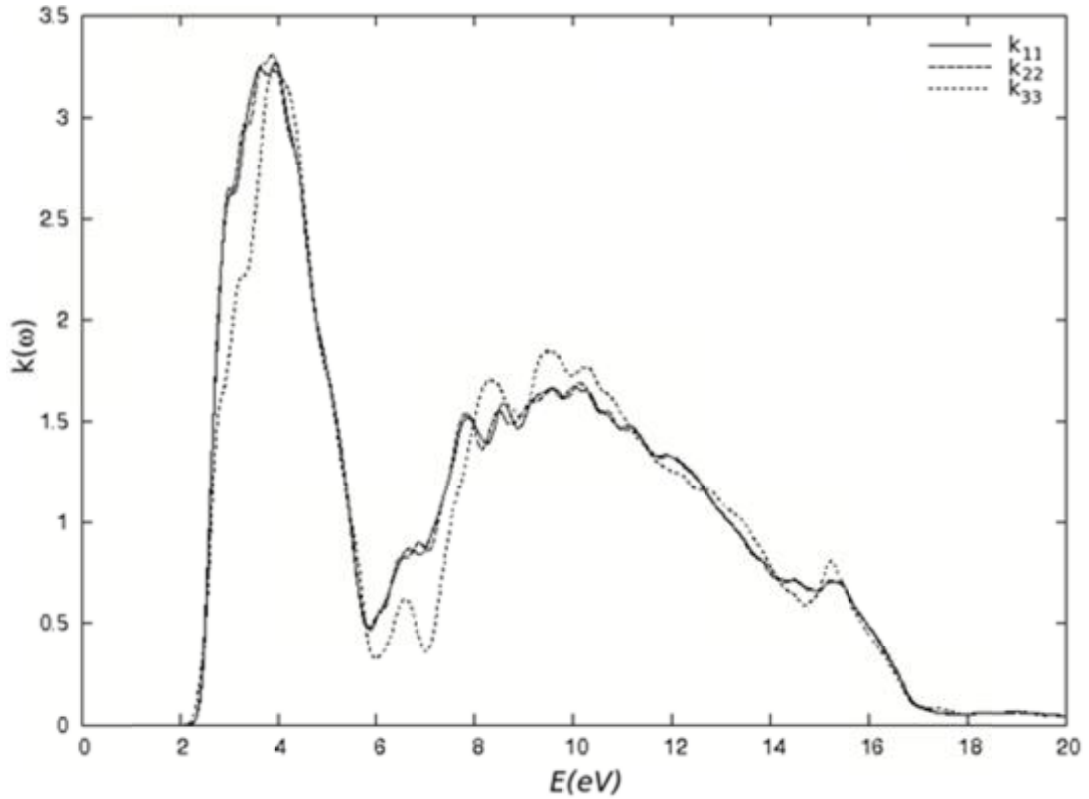
Şekil 4.24.  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı yansıtıcılık katsayıları

#### 4.5.6. Sönüm Katsayısı

$\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristalleri için Denklem (3.154) kullanılarak kristal eksenleri yönlerinde soğurma katsayıları hesaplanmıştır. Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da soğurma katsayıları gösterilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  kristali için 1.91-2.58 eV ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristali için 2.28-3.64 eV foton-enerji aralığı hemen tüm yönler için soğurma bölgesine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.25.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı sönüm katsayıları



Şekil 4.26.  $Tb_2O_3$  kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı sönüm katsayıları

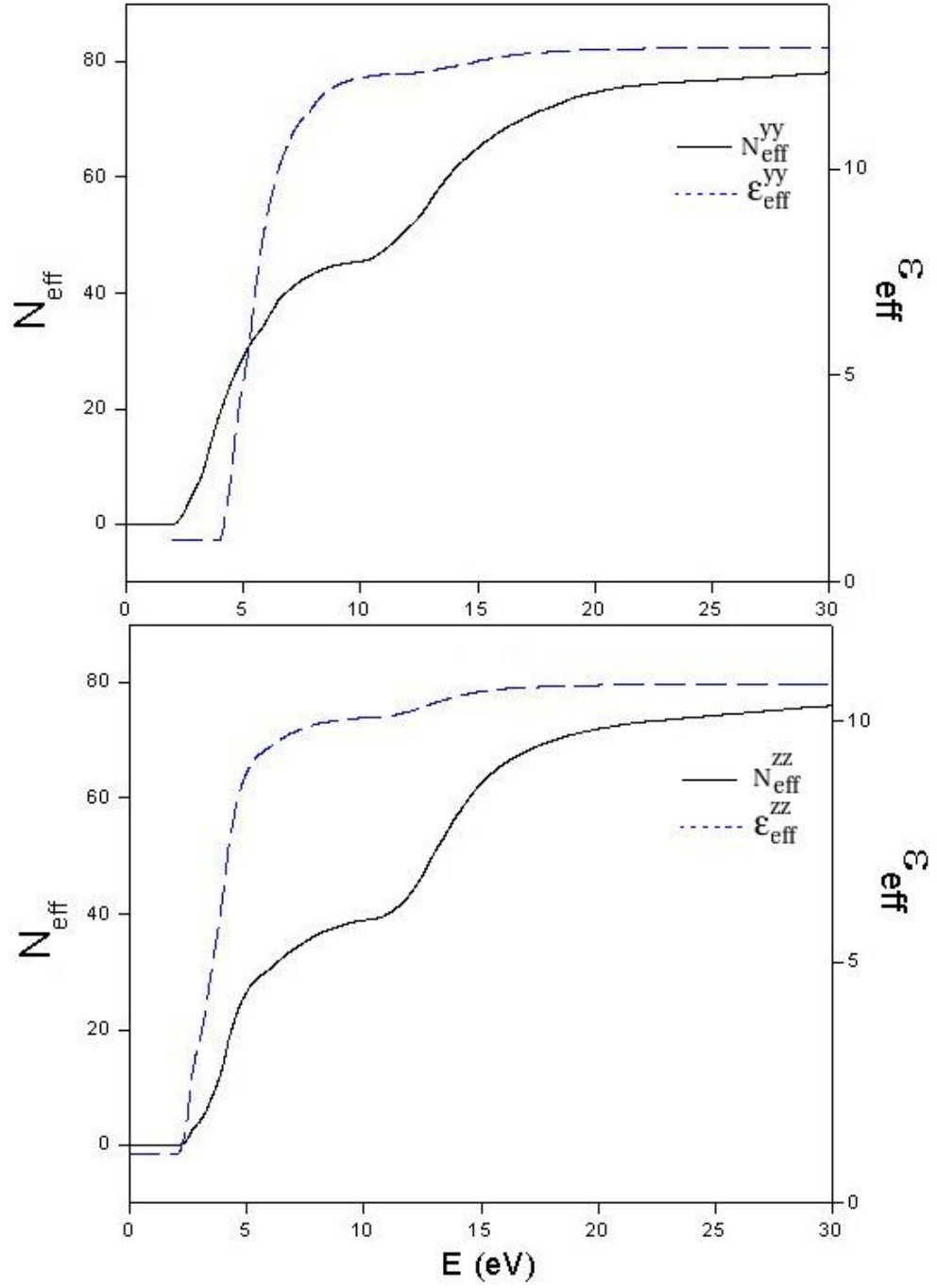
#### 4.5.7. Valans Elektronların Etkin Sayısı ve Etkin Optik Dielektrik Sabiti

Denklem (3.158) ve Denklem (3.159) ile verilen toplam kuralları kullanılarak  $N_{eff}$  ve  $\epsilon_{eff}$  belirlenebilir.  $N_{eff}$  birim hücre başına düşen valans elektronlarının etkin sayısıdır.  $\epsilon_{eff}$  ise etkin optik dielektrik sabitidir ve sıfır ile  $E_0$  enerji aralığındaki bantlar arası geçişlerin optik fonksiyonlara yaptığı katkıyı belirler.  $Eu_2O_3$  için y- ve z- kristal eksenleri yönünde ve  $Tb_2O_3$  için x- ve z- kristal eksenleri yönünde hesaplanmış  $N_{eff}$  ve  $\epsilon_{eff}$  Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de gösterilmiştir. Bu şekillerden görüldüğü gibi birim hücre başına valans elektronlarının etkin sayısı  $N_{eff}$ ,  $Eu_2O_3$  kristalinde 1.91 eV'den hızla artmakta ve yaklaşık olarak 12 eV'de doyuma ulaşır gibi olmakta ondan sonra ise keskin bir şekilde artarak 21.53 eV ve sonrasındaki enerji değerlerinde doyuma ulaşmaktadır.  $Tb_2O_3$  kristalinde ise  $N_{eff}$ , 2.25 eV'den hızla artmakta ve yaklaşık olarak 8 eV'de doyuma ulaşır gibi olmakta ondan sonra ise keskin bir şekilde artarak 16.08 eV ve sonrasındaki enerji

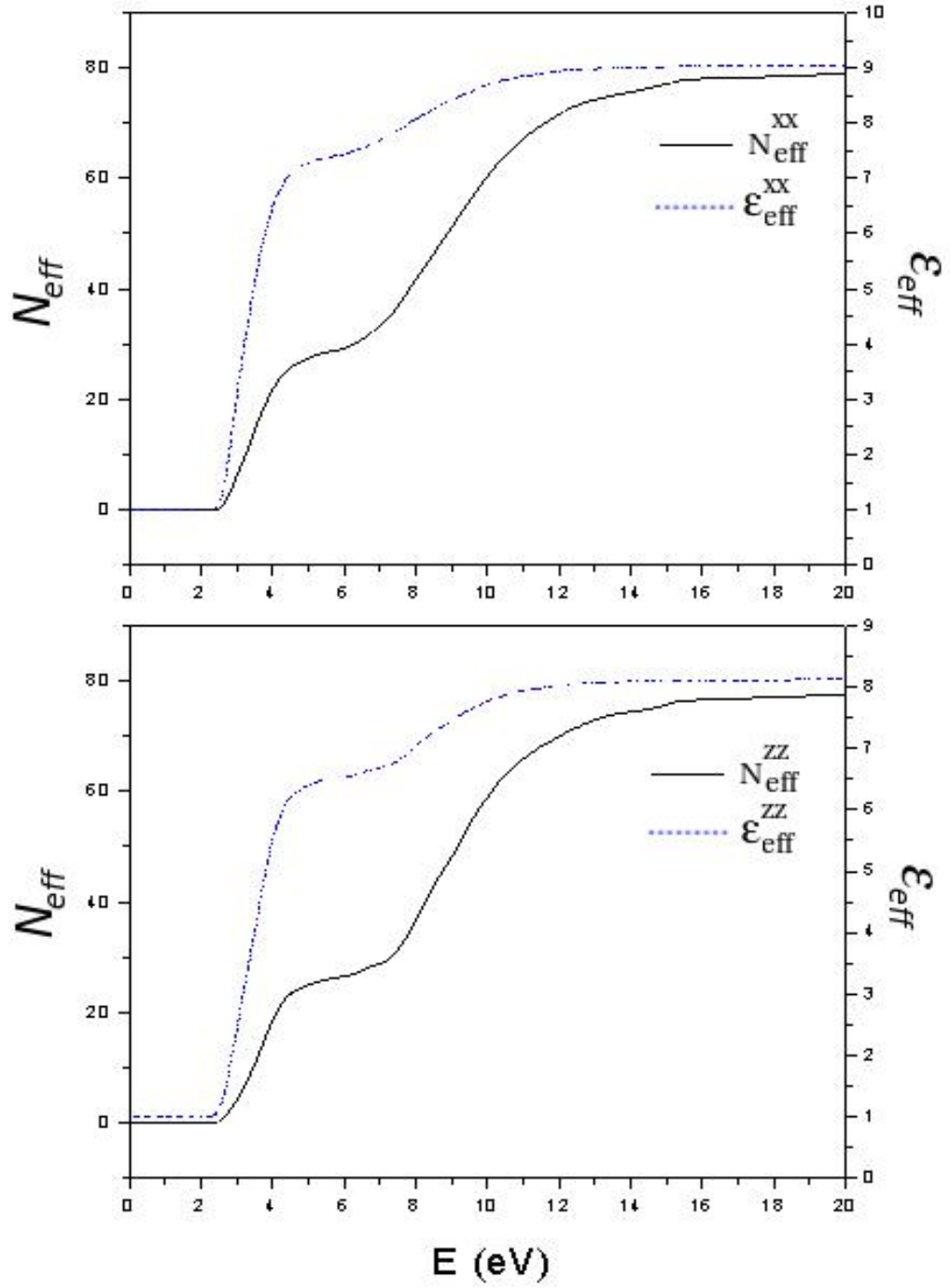
değerlerinde doyuma ulaşmaktadır. Bunun anlamı şudur: Her iki kristaldeki  $N_{eff}$  eğrilerinin doyuma ulaştıkları enerji değerleri ve sonrasında bantlar arası geçişlerin bittiğini ve sonraki aşamada yüksek enerji aralığında gerçekleşecek olan kabuktaki enerji seviyelerinden iletim bandına geçişlerin olacağını göstermektedir.

$Eu_2O_3$  ve  $Tb_2O_3$  kristalleri için foton enerjisine bağlı olarak elde edilen  $\epsilon_{eff}$  eğrileri iki bölgeye ayrılabilir. İlk bölge  $Eu_2O_3$  için 2.0-4.51 eV ve  $Tb_2O_3$  için 2.27-4.50 eV foton enerji aralığına kadar hızlı bir yükselişle karakterize edilebilir. İkinci bölge ise  $Eu_2O_3$  için 4.51-16.9 eV ve  $Tb_2O_3$  için 4.50-14.04 eV foton enerji aralığıdır ve bu bölgede  $\epsilon_{eff}$  daha yavaş ve düzgün değişmekte ve doyuma ulaşmaktadır. Bunun anlamı şudur:  $\epsilon_{eff}$ 'ye en büyük katkıyı yaklaşık olarak 4.51-16.9 eV ve 4.5-14.04 eV enerji aralığında bantlara karşılık gelen geçişler yapmaktadır.

$E > E_0$  foton-enerji değerlerinde optik geçişlerin statik dielektrik fonksiyonuna yaptığı katkı,  $\epsilon_{eff}$ 'in maksimum değeri ile şeffaf bölgede ölçülen kırılma indisinin karesi  $n^2$  ile belirlenir.  $\epsilon_{eff} = n^2 - \epsilon_{eff}$ 'in sıfırdan farklı olması ( $Eu_2O_3$  için 0.71 eV ve  $Tb_2O_3$  için 0.17 eV) şunu gösterir: valans bandındaki elektronların kutuplanabilirliklerinin statik dielektrik sabitine katkısından başka, valans elektronlarının altında, enerjileri  $E > E_0$  olan elektronların katkısı göz önünde bulundurulmalıdır.



Şekil 4.27.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  için y- ve z- kristal eksenleri yönünde hesaplanmış valans elektronlarının etkin sayısı  $N_{eff}$  ve etkin optik dielektrik sabiti  $\epsilon_{eff}$



Şekil 4.28.  $Tb_2O_3$  için x- ve z- kristal eksenleri yönünde hesaplanmış valans elektronlarının etkin sayısı  $N_{eff}$  ve etkin optik dielektrik sabiti  $\epsilon_{eff}$



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristallerinin elektronik özellikleri, ilk kez yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanan ABINIT paket programı ile hesaplanmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristallerin hacimsel optimizasyonları yapıldı ve örgü parametreleri hesaplandı. Her iki kristalinde örgü parametreleri literatürdeki deneysel sonuçlar ile uyum içinde olduğu görüldü.
2.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristallerin toplam (DOS) durum yoğunlukları hesaplandı ve çizildi. DOS'un enerjile değişimi incelendi.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristallerin yüksek simetri yönlerindeki elektronik band yapısı hesaplandı ve optik geçişler belirlendi.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  kristalinde valans bandı Eu atomunun 4f ve 5p, O atomunun 2p durumları ve iletim bandı ise Eu atomunun 4f ve 6s durumları tarafından oluştuğu,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristalinde de valans bandı Tb atomunun 4f, 4d ve 5p ve O atomunun 2p durumları ve iletim bandının ise Tb atomunun 4f ve 6s durumları tarafından oluştuğu gözlemlendi.
3.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristalleri için direk bant aralığı gözlemlendi. Monoklinik yapıdaki  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristalleri için direk bant aralığı sırasıyla 0,172 eV ve 0.197 eV olarak tespit edildi. Hesaplanan enerji bant aralıkları deneysel değerlere yakın bulundu.
4.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  kristallerinin tüm optik fonksiyonları yani; foton enerjisine bağlı lineer dielektrik tensörünün reel ( $\epsilon_1$ ) ve sanal ( $\epsilon_2$ ) bileşenleri, enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$ , kırılma indisi  $n(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , yansımaya katsayısı  $R(\omega)$  ve soğurma katsayısı  $a(\omega)$ , valans elektronlarının etkin sayısı  $N_{eff}$  ve etkin optik dielektrik sabiti  $\epsilon_{eff}$  hesaplandı ve yorumlandı.



## KAYNAKLAR

- ADACHI, G., IMANAKA, N, KANG, Z.C., 2004, Binary Rare Earth Oxides, Klumer Academic Publications, New York, Boston, 304 p.
- ANDERSEN, O. K., JEPSEN, O., GLÖTZEL, D., 1985. Canonical description of the band structures of metals, in F. Bassani, F. Fumi, M. P. Tosi (Eds.): *Canonical Description of the Band Structures of Metals* North-Holland, Amsterdam, 59-176s.
- DABROWSKI, J., ZAVODINSKI, V., FLESZAR, A., 2001. Pseudopotential Study of PrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> in Fluorite Phase, *Microelectron. Reliab.* 41: 1093
- DİMMOCK, J.O., 1971. *Solid State Physics*, ed. by Ehrenreich, Seitz and Turnbull, Academic, 26, 223-244
- EVARESTOV, R.A., LEKO, A.V., MURİN, I.V., PETROV, A.V., VERYAZOV, V.A., 1992. Electronic Structure of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and LaF<sub>3</sub> Crystals *Phys. Stat. Sol.* 170: 145-153
- EYRING, L., 1979. The Binary Rare Earth Oxides, in K. A. Gschneider Jr., L. Eyring (Eds.): *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 3. North-Holland, Amsterdam, 337s.
- FABRIS, S., DE GIRONCOLI, S., BARONI, S., 2005. Taming Multiple Valency With Density Functionals: A Case Study of Defective Ceria, *Phys. Rev. B* 71: 041102.
- GARDINER, C. H., BOOTHROYD, A. T., PATTISON, P., MCKELVY, M. J., MCINTYRE, G. J., LISTER, S. J. S., 2004. Cooperative Jahn–Teller distortion in PrO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 70: 024415.
- HIROSAKI, N., OGATA, S., KOCER., C., 2003. : Ab-Initio Calculation of the Crystal Structure of the Lanthanide Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sesquioxides, *J. Alloys Comp.* 351: 31-34
- HOEKSTRA, H. R., GINGERICH, K. A., 1964. High-pressure B-type polymorphs of some rare-earth sesquioxides, *Science* 146: 1163-1164.
- HOLLAND-MORITZ, E., 1992. Coexistence of Valence Fluctuating and Stable Prions in Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, *Z. Phys. B* 89: 285-288.

- KOELLING, D. D., BORING, A. M., WOOD, J. H., 1983. The Electronic Structure of CeO<sub>2</sub> and PrO<sub>2</sub>, *Solid State Commun.* 47: 227-232.
- KOHN, W., SHAM, L. J., 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140: A1133.
- LAL, H. B., GAUR, K., 1988. Electrical conduction in non-metallic rare-earth solids, *J. Mater. Sci.* 23: 919-923.
- LIU, S.H., 1978. *Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K.A. Gschneidner Jr., and L.R. Eyring, North-Holland, Amsterdam, 1.1, 233-258
- M.V. RYZHKOV, V.A. GUBANOV, TETERIN, YU.A., BAEV, A.S., 1985. , Electronic structure, chemical bonding and X-ray photoelectron spectra of light rare-earth oxides *Z.Phys.B- Condensed Matter*, 59:1-6
- M.V. RYZHKOV, V.A. GUBANOV, TETERIN, YU.A., BAEV, A.S., 1985. Electronic structure, chemical bonding and X-ray photoelectron spectra of heavy rare-earth oxides *Z.Phys.B- Condensed Matter* 59: 7-14
- MISHRA, K.C., OSTERLOH, I., ANTON, H., HANNEBAUER, B., SCHMIDT, P.C., JOHNAON, K.H., 1997. *Electronic structures and host excitation of LaPO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlPO<sub>4</sub>*, *J.Mater. Res.*,12, 2183-2190
- MOEWES, A., EDERER, D. L., GRUSH, M. M., CALLCOTT, T. A., 1999. Probing Electron Correlation, Charge Transfer, and Coster-Kronig Transitions at the 3*d* and 4*d* Thresholds of Nd by Resonant Inelastic Scattering, *Phys. Rev. B* 59: 5452-5456.
- PERDEW, J. P., ZUNGER, A., 1981. Self-interaction correction to density-functional approximations from any-electron systems, *Phys. Rev. B* 23: 5048.
- PETIT, L., SVANE, A., SZOTEK, Z., TEMMERMAN, W. M., 2005. First-Principles Study of Rare Earth Oxides. *Phys. Rev. B*, 72: 205118.
- PROKOFIEV, A. V., SHELYKH, A. I., MELEKH, B. T., 1996. Periodicity in the Band Gap Variation of Ln<sub>2</sub>X<sub>3</sub> (X = O, S, Se) in the Lanthanide Series, *J. Alloys Comp.* 242: 41
- SHAM, L. J., KOHN, W., 1966. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas, *Phys. Rev.* 145: 561.

- SKORODUMOVA, N.V., AHUJA, R., SIMAK, S. I., ABRİKOSOV, I. A., JOHANSSON, B., LUNDQVIST, B. I., 2001. Electronic, Bonding, and Optical Properties of CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> From First Principles, *Phys. Rev. B* 64: 115108.
- SKORODUMOVA, N.V., AHUJA, A., SIMAK, S.I., ABRİKOSOV, I.A., JOHANSSON, B., LUNDQVIST; B.I., 2001. Electronic, bonding, and optical properties of CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from first principles *Phys.Rev. B64*:115108.
- SKRIVER, H.L., 1983. *Systematics and the Properties of the Lanthanides*, ed. by S.P. Sinha, D.Reidel, Publishing Co., p 213-254
- STRANGE, P., SVANE, A., TEMMERMAN, W.M., SZOTEK, Z., WINTER, H., 1999. Understanding The Valency of Rare Earths From First-Principles Theory. *Letters to Nature*, 399: 756-758.
- SVANE, A., SANTI, G., SZOTEK, Z., TEMMERMAN, W.M., STRANGE, P., HORNE, M., VAITHEESWARAN, G., KANCHANA, V., PETIT, L., WINTER, H., 2004. Electronic structure of Sm and Eu chalcogenides, *Phys. Stat. Sol. B* 241: 3185-3192.
- TANAKA, S., OGASAWARA, H., OKADA, K., KOTANI, A., 1995. Theory of the  $4d \rightarrow 2p$  X-ray Emission Spectroscopy in Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Phys. Soc. Jpn.* 64: 2225-2232.
- TEMMERMAN, W. M., SVANE, A., SZOTEK, Z., WINTER, H., BEIDEN, S., 2000. On the implementation of the self-interaction corrected local spin density approximation for d- and f-electron systems, in H. Dreysse (Ed.): *Electronic Structure and Physical Properties of Solids: The Uses of the LMTO Method*, Lecture Notes in Physics 535 Springer, Berlin, Heidelberg.
- TEMMERMAN, W. M., SVANE, A., SZOTEK, Z., WINTER, H., 1998. Applications of selfinteraction corrections to localized states in solids, in J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das (Eds.): *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions* Plenum, New York, 117-197s.
- VAITHEESWARAN, G., PETIT, L., SVANE, A., KANCHANA, V., RAJAGOPALAN, M., 2004. Electronic structure of praseodymium

monopnictide and monochalcogenides under pressure, *J. Phys. Condens. Matter* 16: 4429-4440.

VILLARS, P., CALVERT, L. D., 1991. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd ed. ASM International, Ohio.

VOSKO, S. H., WILK, L., NUSAIR, M., 1980. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin-density calculations – a critical analysis, *Can. J. Phys.* 58: 1200-1211.

WACHTER, W. A., VIGOYEN, V. T., 2000, US Patent, US 6,022,471, 1-33

WYCKOFF, R. W. G., 1967. *Crystal Structures: Vol. 2*, Wiley, New York, 336 p.

## ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Antakya'da doğdu. Sümerler İlkokulu'nu bitirdikten sonra Ortaokulu Fatih Sultan Mehmet ve Liseyi Kurtuluş lisesinde 1996 yılında tamamladı. 1998 yılında Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünü kazandı. 2002 yılında Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünden mezun oldu. 2005 yılında Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik anabilim dalında yüksek lisans öğrenimini tamamladı. 2006 yılında Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik anabilim dalında doktora öğrenimine başladı. 2008 yılında Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik anabilim dalında doktora öğrenimini yarıda bırakıp 2009 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik anabilim dalında doktora öğrenimine başladı.