



**TlBr ve TlCl BİLEŞİKLERİNİN TABAN DURUM ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

Özkan KÖKER

**YÜKSEK LİSANSTEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2014

Özkan KÖKER tarafından hazırlanan “TlBr ve TlCl BİLEŞİKLERİNİN TABAN DURUM ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Gökay UĞUR

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Başkan : Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

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

.....

Üye : Prof. Dr. Hüseyin ÜNVER

Fizik Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

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

.....

Tez Savunma Tarihi: 03/12/2014

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

.....

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TlBr ve TlCl BİLEŞİKLERİNİN TABAN DURUM ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Özkan KÖKER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2014

ÖZET

Bu tezde, CsCl(B2) yapıdaki TlCl ve TlBr talyum halojenürün yapısal, elastik, elektronik ve fonon özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) içerisinde yer alan Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ile ilk-prensip Pseudo Potansiyel metodu kullanılarak araştırıldı. Hesaplanan örgü sabitleri, Yığın modülleri ve onun birinci türevleri gibi yapısal parametreler, mevcut teorik ve deneysel sonuçlarla kıyaslandı. Elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} , ve C_{44}) zor-zorlanma bağıntılarından bulundu. Biz TlCl ve TlBr için elektronik band yapısı ve durum yoğunluğu hesaplamalarını da gerçekleştirdik. Fonon frekansları ve fonon durum yoğunluklarını elde etmek için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi içinde lineer tepki yaklaşımı kullanıldı. Her iki malzeme için fonon dağılım eğrileri kıyaslandı ve karşılaştırıldı. Son olarak quasi-harmonik yaklaşım kullanılarak sıcaklığa karşı sabit hacimdeki özısı (C_v), entropi (S), iç enerji (E) ve titreşim enerjisi (F) hesaplandı ve tartışıldı.

Bilim Kodu : 202.1.147

Anahtar Kelimeler : Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Elektronik bant yapısı, Elastik özellikler, Fonon

Sayfa Adedi : 87

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Gökay UĞUR

INVESTIGATION OF THE GROUND STATE PROPERTIES OF TlBr and TlCl
COMPOUNDS USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY

(M. Sc. Thesis)

Özkan KÖKER

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2014

ABSTRACT

In this thesis, we have investigated the structural, elastic, electronic and phonon properties of the thallos halides TlCl and TlBr in CsCl(B2) structure by using first principles pseudo-potential method in the framework of density functional theory with the local density approximation (LDA). The calculated structural parameters such as lattice constants, bulk modulus and its first derivative compare very well with available theoretical and experimental values. The elastic constants (C_{11} , C_{12} , and C_{44}) were derived from the stress strain relation. We also carried out the electronic band structure and the density of states (DOS) calculations for TlCl and TlBr. Moreover, a linear-response approach to the density functional theory was used to derive the phonon frequencies and the phonon density of states. The phonon dispersion curves for the two materials are compared and contrasted. Finally specific heat at constant volume versus temperature (C_V), entropy(S), internal energy (E) and vibrational energy (F) are calculated and discussed using the quasi harmonic approximation.

Science Code : 202.1.147

Key Words : Density-functional theory, Electronic band structure, Elastic properties, Phonon

Page Number : 87

Supervisor : Prof. Dr. Gökay UĞUR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, karşılaştığım tüm zorlukların çözümlenmesinde her türlü desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Gökay UĞUR'a ve Doç. Dr. Şule UĞUR'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her evresinde maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen aileme ve tez çalışmam sırasında desteğini ve yardımını esirgemeyen arkadaşlarım Murat SÖNMEZ'e ve Köksal KAHVECİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KRİSTAL YAPI VE TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1. Kristal Örgü.....	3
2.2. Örgü Simetrisi.....	5
2.3. Temel Örgü Türleri.....	5
2.3.1. İki boyutlu örgü türleri.....	6
2.3.2. Üç boyutlu örgü türleri.....	6
2.4. CsCl (B2) Kristal Yapısı.....	10
2.5. İyonik Bağ.....	10
2.6. Kovalent Bağ.....	12
2.7. Temel Özellikler.....	15
2.7.1. Yığın modülü.....	15
2.7.2. Elastik sabitler.....	16
2.7.3. Elektronik bant yapısı.....	22
2.7.4. Fonon kavramı.....	24

	Sayfa
2.8. Kristallerin termodinamik özellikleri.....	29
2.8.1. Debye özısı denklemi.....	30
2.9. Birinci Brillouin Bölgesi (BBB) ve Yüksek Simetri Noktaları.....	32
3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ.....	35
3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT).....	35
3.2. Çok Cisim Problemi.....	36
3.2.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı.....	37
3.2.2. Hartree yaklaşımı.....	39
3.2.3. Hartree - Fock yaklaşımı.....	41
3.2.4. Hohenberg- Kohn teoremi.....	43
3.2.5. Kohn-Sham (KS) denklemleri.....	44
3.2.6. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY).....	47
3.2.7. Genelleştirilmiş Gradyent yaklaşımı (GGY).....	48
3.2.8. Düzlem dalga (PW) gösterimi.....	50
3.2.9. Pseudo-potansiyel (PP) metodu.....	52
3.3. Lineer Tepki ve Örgü Dinamiği.....	55
3.3.1. Yoğunluk fonksiyon teorisi içinde lineer tepki.....	58
3.3.2. Fonon frekanslarının durum yoğunluğu hesaplama metodu.....	59
4. MALZEMELERİN YAPISI VE KULLANILAN YÖNTEM.....	61
4.1. Quantum-Espresso Programı.....	61
4.2. Quantum-Espresso Programının Kod Yapısı.....	63
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	67

	Sayfa
5.1. TlCl ve TlBr Halojenürlerinin Yapısal Özellikleri.....	67
5.2. TlCl ve TlBr Halojenürlerinin Elektronik Bant Yapısı.....	69
5.3. TlCl ve TlBr Halojenürlerinin Elastik Sabitleri.....	72
5.4. TlCl ve TlBr Halojenürlerinin Fonon Özellikleri.....	73
5.5. TlCl ve TlBr Halojenürlerinin Termodinamik Özellikleri.....	74
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	79
KAYNAKLAR.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	87

ÇİZELGELER

	Sayfa
Çizelge 2.1. Üç boyutlu 14 örgü türü.....	9
Çizelge 2.2. $C_{\alpha\beta}$ ve C_{ijkl} ' nin indisleri arasındaki Voig bağıntıları.....	18
Çizelge 5.1. TlCl ve TlBr için örgü sabitleri, Yığın modülleri ve Yığın modülünün basınca göre 1. türevleri.....	69
Çizelge 5.2. TlCl ve TlBr için ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44}).....	72

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Kristal yapı.....	3
Şekil 2.2. Birim hücre, kristal örgü noktaları.....	4
Şekil 2.3. İki boyuttaki özel örgü.....	6
Şekil 2.4. Yedi temel kristal birim hücresi.....	7
Şekil 2.5. Yedi kristal sistemi ve bunların Bravais örgü örnekleri.....	8
Şekil 2.6. Kübik sistemde örgü türleri.....	9
Şekil 2.7. CsCl (B2) Kristal yapısı.....	10
Şekil 2.8. Sodyum klorür yapısı.....	11
Şekil 2.9. NaCl'ün taban düzlemdeki elektron yoğunluğu dağılımı.....	12
Şekil 2.10. Germanyumun hesaplanan değerlik elektron derişimi.....	13
Şekil 2.11. Birbirinden uzaktaki nötr atomlara göre molekülse hidrogen enerjisi.....	14
Şekil 2.12. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri.....	23
Şekil 2.13. İki atomlu kristal yapıdaki atomik düzlemlerin yer değiştirmeleri.....	24
Şekil 2.14. İki atomlu örgünün dispersiyon eğrisi.....	26
Şekil 2.15. Kristallerin Einstein ve Debye denklemlerinden bulunan özısılarının deneysel sonuçlarla kıyaslanması.....	30
Şekil 2.16. Basit kübik (sc) yapının Brillouin bölgesi.....	33
Şekil 2.17. Kartezyen koordinatlarda yüzey merkezli kübik (fcc) yapı için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları.....	33
Şekil 2.18. Cisim merkezli kübik (bcc) yapı için birinci Brillouin Bölgesi.....	34
Şekil 3.1. Bilgisayar programında, bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama yöntemi kullanarak hesaplayan bir akış çizelgesi.....	47
Şekil 3.2. Farklı GGY (GGA) yaklaşımları için değiş-tokuş iyileştirme faktörü F_x 'in boyutsuz yoğunluk Gradyenti s'nin fonksiyonu olarak gösterimi...	50

	Sayfa
Şekil 5.1. Farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi.....	68
Şekil 5.2. B2 yapıdaki TlCl ve TlBr için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı eğrileri.....	70
Şekil 5.3. B2 yapıdaki TlCl ve TlCl için toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	71
Şekil 5.4. B2 yapıdaki TlCl ve TlBr fonon dispersiyon, kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri.....	74
Şekil 5.5. B2 yapıdaki TlCl ve TlBr özısının sıcaklığa göre değişimi eğrileri.....	76
Şekil 5.6. B2 yapıdaki TlCl ve TlBr entropinin sıcaklığa göre değişimi eğrileri....	76
Şekil 5.7. B2 yapıdaki TlCl ve TlBr iç enerji değişim-sıcaklık eğrileri.....	77
Şekil 5.8. B2 yapıdaki TlCl ve TlBr titreşim enerjileri değişimi-sıcaklık eğrileri....	77

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
a_o	Örgü sabiti
B	Yığın modülü
B'	Yığın modülünün basınca göre birinci türevi
c	Işık hızı
C	Elastik sabiti
C_v	Katı elementlerin maksimum özısıısı
e	Zorlanma (strain) vektörü
E_{cut}	Kesme enerjisi
$E_{dt}(\rho)$	Değiş tokuş enerjisi
E_F	Fermi enerjisi
E_g	Yasak enerji aralığı
E_H	Hartee enerjisi
H	Hamiltonyen operatörü
h	Plank Sabiti
N	Kristaldeki birim hücre sayısı
U	İç enerji
V_{SCF}	Öz-uyum (SCF) yoğunluk fonksiyonel potansiyeli
V_{den}	Tek parçacık deneme potansiyeli
$V_{dış}(r)$	Dış potansiyel
$V_{dt-e}(r)$	Değiş-tokuş bağlanma enerjisi
W	Zorun yaptığı iş
σ	Zor tensörü
$\mathcal{E}$	Zorlanma tensörü
α	Polarlanabilirlik sabiti
$\bar{\lambda}$	Dış parametre
$\bar{q}$	Dalga vektörü

Simgeler**Açıklamalar**

Ψ	Çok parçacık dalga fonksiyonu
$V_{\text{iyon}}(\vec{r})$	İyonik potansiyel
$V_{\vec{\lambda}}$	Yerel bir dış potansiyel
$n(\vec{r})$	Elektronik yük yoğunluğu
C'	Shear (Kesme) vektörü
$\vec{G}$	Ters örgü vektörü
Ω	İlkel hücrenin hacmi
θ_D	Debye sıcaklığı
$\mathcal{E}_0$	Dielektrik sabiti

Kısaltmalar**Açıklama**

BB	Brillouin bölgesi
BBB	Birinci Brillouin bölgesi
bcc	Cisim merkezli kübik örgü
fcc	Yüzey merkezli kübik örgü
GAY	Gradyent açılımı yaklaşımı
GGY	Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı
K-S	Kohn-Sham
Ntyp	Kristal yapı içerisindeki farklı tipteki atomların sayısını
Nat	Birim hücre içerisindeki atom sayısını
PP	Pseudo potansiyel
PV	Fotovoltaik
PW	Düzlem dalga
QE	Quantum-Espresso
sc	Basit kübik örgü
YFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
YYY	Yerel yoğunluk Yaklaşımı

1. GİRİŞ

Teknolojik olarak çok önemli malzemelerden olan Talyum halojenürlerin (TlBr, TlCl, TlF, TlI,) oda sıcaklığında pek çok uygulama alanı vardır. Radyasyon dedektörleri (x ışını ve gama ışını dedektörleri), yeni optik fiber kristaller, tıbbi görüntüleme, nükleer korunma ve oda sıcaklığı radyasyon dedeksiyonu bunlar arasında sayılabilir [1]. Pek çok iyonik kristalden farklı olarak talyum halojenürlerin dielektrik sabitleri, sıcaklığın artması ile azalmaktadır [2]. Bu halojenürlerin diğer bir özelliği yüksek dielektrik geçirgenliğe sahip olmasıdır. Bu değer TlBr için 30, TlCl için 32'dir [3-5]. Büyük atom numarasına (Tl:81, Br:35, Cl:17 ve I:53) ve yoğunluğuna sahip bu halojenürler, geniş bant aralığı (TlBr için 3,4 eV, TlCl için 3,8 eV) göstermektedir. Bu yüzden diğer yarı iletkenlere göre foton durdurma gücü daha büyüktür [1]. Yüksek gama ışınlarını durdurmak için atom numarasının büyük olması, yüksek elektriksel direnci, band aralığının büyük olması ve yüksek taşıyıcı hareketliliği bu malzemelerin yukarıda sayılan uygulama alanlarında performansını ön plana çıkarır.

TlCl ve TlBr; 1atm basınçta, CsCl yapıda kristalize olur. Bu yapı iyonik kristaller için daha karardır [6,7]. TlBr erime sıcaklığı 460°C iken TlCl için erime sıcaklığı 431°C'dir ve 25 GPa basınç altında her ikiside hiçbir yapısal faz geçişi göstermezler [8,9]. Fakat *d* orbitallerindeki elektronların varlığı band örtüşmesine ve kısmen kovalent katyon-anyon bağına neden olur. Talyum halojenürlerde kimyasal bağlanma, alkali halojenürlerdeki iyonik bağlardan farklıdır. Talyum katyonundaki genişletilmiş yük dağılımı, olağan dışı yüksek polarlanabilirlik değeriyle karakteristiktir. α (polarlanabilirlik sabiti) TlCl için 4,8 Å³, TlBr için 5,1 Å³tür [10]. Herhangi bir malzemenin kohezif ve termofiziksel özellikleri temelde onun atomlar arası etkileşimlerine ve atomların birbirlerine bağlanma çeşitlerine bağlıdır. Yüksek polarlanabilirlikten dolayı, bir elektron bulutu deformasyonu söz konusudur. Yüksek polaribilibiteye sahip kovalent etkileşimin olduğu basınç ve sıcaklık civarında geniş bir sıkışılabilirlik ve termal genleşme olur. Ağır metal halojenürlerin pek çoğu anizotropik veya tabakalı yapılarda kristalize olur, ancak TlCl ve TlBr basit kübik yapıdadır. Talyum bileşikleri arasında Talyum halojenürleri baskın iyonik karaktere sahip oldukları için kristal yapıları ve diğer fiziksel özellikleri yüzünden dikkat çeken bileşikler arasındadır [11]. KX (X=F, Cl, Br ve I) ile kıyaslandığında gaz fazındaki TlX (X=F, Cl, Br ve I) düşük dipol momente sahiptir [12]. Talyum halojenürler iyonik materyallerdir ve

iyonik kristallerin birçoğundan daha büyük dielektrik sabitine sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı kovalent yarı iletkenlerle benzerlik gösterir.

Talyum halojenürler ile alkali halojenürler arasındaki temel fark J. Treusch'ın bakış açısına göre anyonun s tipi iletkenlik bandı ve katyonun p tipi valans bandından kaynaklanır. Diğer sonuç ise fotovoltatik (PV) teorideki ortalama boşlukların talyum halojenürlerin hem s tipi iletken bandında hem de p tipi valans bandında mevcut olmasıdır. Elektron sayısı 10 olan bileşiklerin katyonik s kabuğu kolaylıkla deforme olur, bu da yüksek dielektrik sabiti (ϵ_0) değerlerine yol açar [13]. Dielektrik sabiti çeşitli fiziksel özelliklerle yakından ilgilidir. Bu fiziksel özellikler arasında, elektron fonon etkileşmesi, infrared dağılımı, termal genleşme katsayısı ve sıkışabilirlik sayılabilir.

2. KRİSTAL YAPI VE TEORİK BİLGİLER

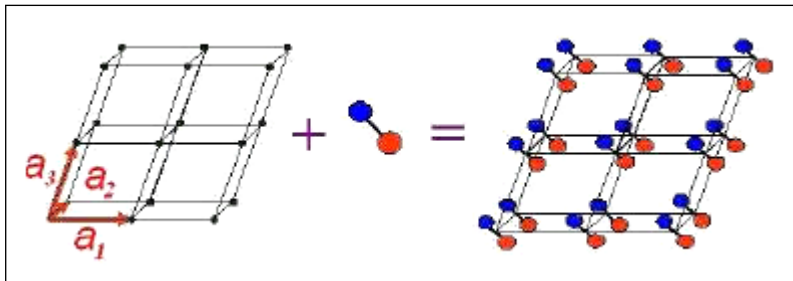
Bu bölümde tez çalışmasına konu olan TlBr ve TlCl kristallerinin temel özellikleri ile ilgili teorik bilgilere yer verilmiştir. Kristal yapının önemli özelliklerinden birisi; kristali meydana getiren atom veya molekül gruplarının, katıya has belli bir diziliş biçiminde olmalarıdır. Bu düzgün ve periyodik yapılanmaların analizlerinde doğrudan kristal yapı ile ilgilenmek yerine atom veya molekülün bulundukları noktaların oluşturduğu geometrik şekil ve bu noktalarda bulunan atom ve moleküller olarak iki kavram ile ilgilenilir. Kristal yapı katılar, üç boyutta düzenli tekrarlanan bir deseni esas alan bir atomik yapıya sahip katılardır [14].

2.1. Kristal Örgü

Bir örgü ile tüm kristallerin yapısı tarif edilebilir. Örgü, bazın iliştiği matematiksel noktalar kümesine denir. Yani, atom veya moleküllerin uzaydaki diziliş ve bulunuş şekillerini veren noktalar gurubudur. Bu uzay örgüsünde tamamen birbirinin aynısı olan ve her bir noktaya eşlik eden atom veya molekül gruplarına ise baz denir. Herhangi bir baz gerçekte; atom, molekül veya bunların gruplarını, atom ve moleküller arasındaki açılar ve uzayda kapladıkları yeri içerir.

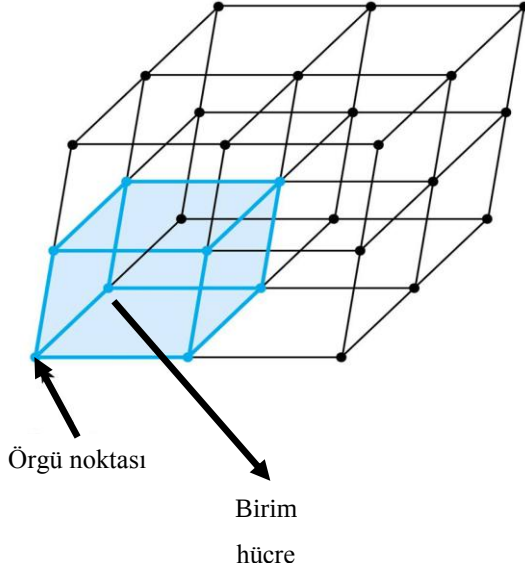
Kristal yapı, kristal örgüde bulunan örgü noktalarına, atomların, moleküllerin ya da iyonların yerleşmeleri ile oluşmuş yapıdır.

$$Uzay\ Örgüsü + Baz = Kristal\ Yapı$$



Şekil 2.1. Kristal yapı [14]

Kristal simetrisine sahip en küçük hacimli hücreye birim hücre denir. En küçük hacimli hücrenin tekrarlanması ile tüm kristal oluşur. Bir kristalde bulunan birim hücre, kristalin bütün özelliklerini de üzerinde taşır.



Şekil 2.2. Birim hücre, kristal örgü noktaları

Birim hücrenin seçimi tamamen isteğe bağlıdır. Bu nedenle birim hücre içindeki atom ve molekül sayıları farklılık gösterebilir. Bu birim hücre kavramı haricinde, ilkel hücre kavramı da vardır. Hacmi minimum olan birim hücre "ilkel hücre" olarak ifade edilebilir. İlkel hücrenin, kristal öteleme işlemini tekrar etmesiyle bütün uzay doldurulur. Bir örgü noktası ilkel hücrede her zaman vardır.

Birim hücre üç temel öteleme vektörü ile ifade edilir; $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörleridir ve bu temel vektörler arasındaki açılar α, β, γ açılarıdır [15]. Bu üç temel öteleme vektörü ile kristal bir örgü aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.1)$$

n_i : tamsayı. Birim hücrenin hacmi ise;

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (2.2)$$

denklemleri ile ifade edilir.

2.2. Örgü Simetrileri

Kristal örgülerinin simetrik özellikler taşımaları en temel karakteristiğidir. Bir kristalde, kristali tekrar eski konumuna kristalin üzerinde yapılan simetri işlemleri getirir. Örgü noktasal grubu, bir örgü noktasına uygulandığında bu örgüyü kendi üzerinden geri getiren tüm simetri işlemleri grubuna denir [16]. Temel simetri işlemleri şunlardır:

Öteleme simetrisi; kristallerdeki en açık simetri şeklidir. Bu simetri işlemi için üç temel öteleme vektörüne gerek duyulmaktadır. Bundan dolayı herhangi bir örgü noktasından üç boyutta; $\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ kadar öteleme hareketi yapıldığında bu nokta etrafındaki atomik dizilmeleri aynı olmalıdır. Bu işlemdeki n_1, n_2, n_3 birer tam sayıdır. Öteleme simetrisi her kristal yapıda mutlaka vardır.

Terslenme işlemi; ilk olarak π radyan kadar dönme ve sonra da bu eksene dik bir düzleme göre yapılan yansıma işlemlerinden oluşur. Bu iki işlemin sonucunda r konumu $-r$ 'ye dönüşmüş olur.

Yansıma veya ayna simetrisi; kristal örgünün herhangi bir noktasına yerleştirilen düzlemin her iki tarafında kalan kristal yapının aynı olması durumudur.

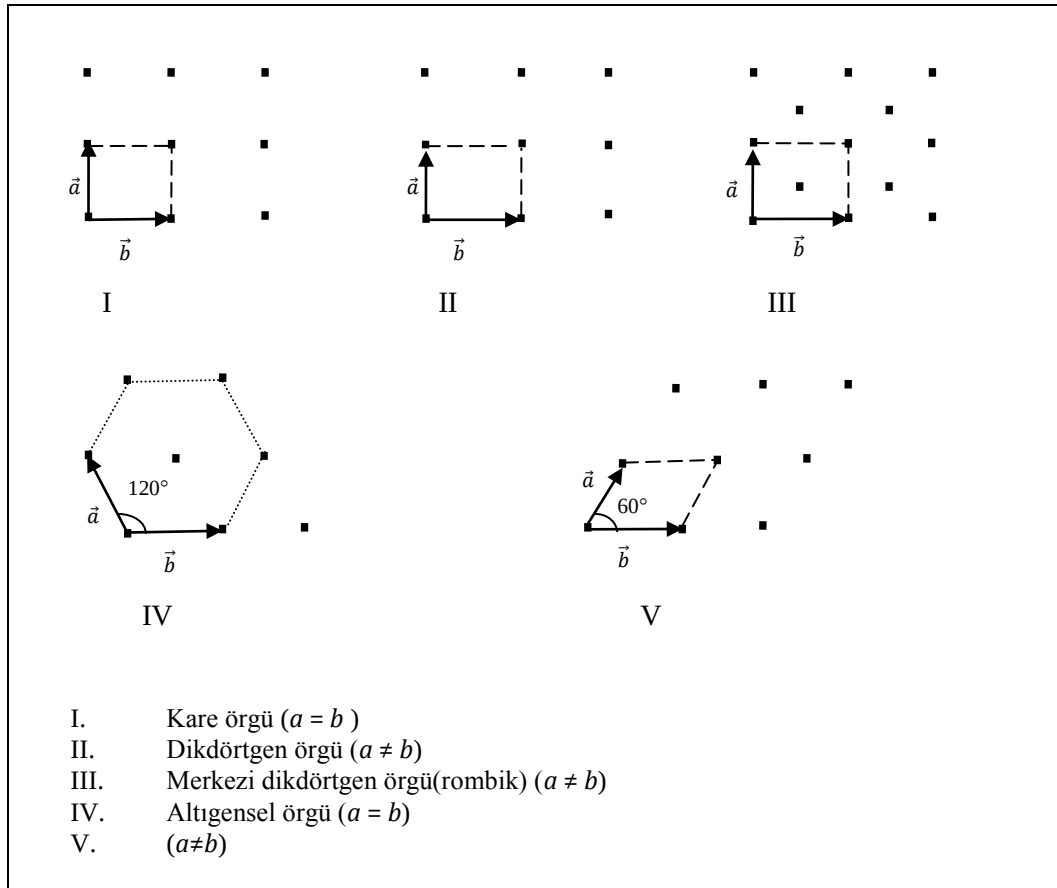
Herhangi bir eksen etrafında $2\pi/n$ 'lik bir açı kadar döndürülen örgüdeki bir örgü noktası, örgünün diğer bir noktası ile çakışırsa bu örgünün söz konusu dönme eksenine göre dönme simetrisi vardır [17]. Her biri sırasıyla 2π , $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$, $2\pi/6$ radyanlık dönme işlemlerine karşılık gelen 1, 2, 3, 4 ve 6 kat simetriye sahip dönme eksenleri bulunabilir. Bu dönme eksenleri 1, 2, 3, 4 ve 6 sembolleri ile gösterilir. Ancak $2\pi/5$ veya $2\pi/7$ radyanlık dönme işlemlerinde simetrik örgü yoktur. Böyle bir yapıyla sonsuz bir uzay doldurulamaz.

2.3. Temel Örgü Türleri

Bu bölümde iki boyutlu dört özel örgüden ve üç boyutlu örgülerin yedi temel kristal birim hücresinden bahsedilecektir.

2.3.1. İki boyutlu örgü türleri

İki boyutlu örgü türlerinde genel örgüler, sadece bir örgü noktası etrafındaki π ve 2π 'lik dönmelerle değişmez, ancak iki boyutlu örgü türlerindeki özel örgülerde $2\pi/3$, $2\pi/4$ veya $2\pi/6$ 'lık dönmeler veya ayna yansıması altında değişmeyen bir örgü oluşturmak için $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ vektörlerine sınırlamalar uygulanmalıdır. Dört farklı sınırlama bulunmakta olup, bu örgülerin her biri bizim özel örgü türü olarak adlandıracağımız bir örgüyü verir. Şekil 2.3'de gösterilen dört özel örgü olmak üzere iki boyutta beş ayrı örgü türü vardır [15].

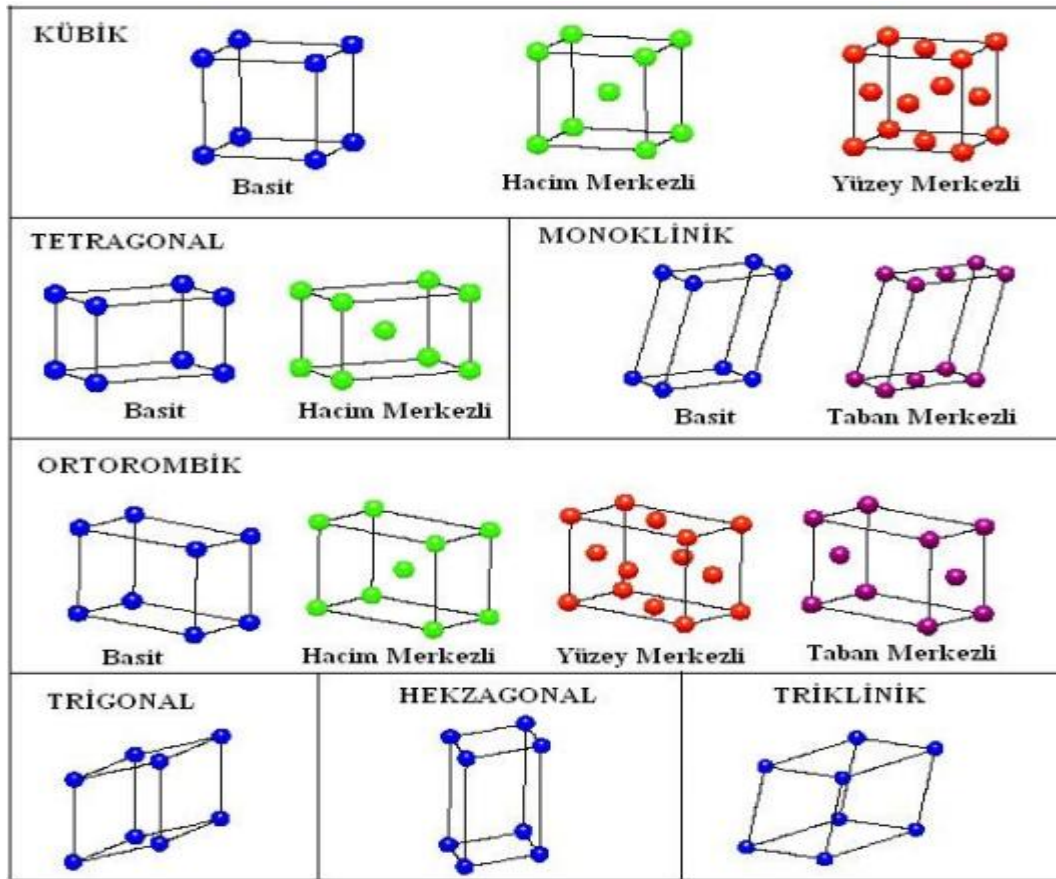


Şekil 2.3. İki boyuttaki özel örgüler

2.3.2. Üç boyutlu örgü türleri

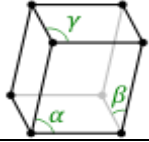
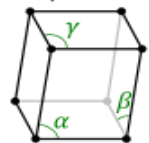
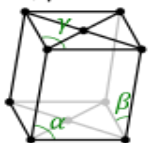
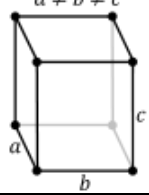
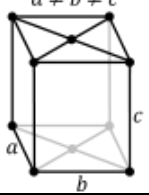
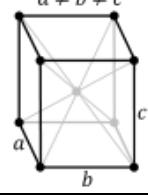
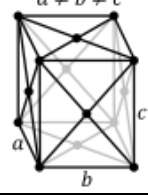
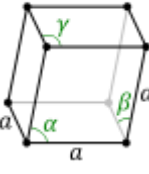
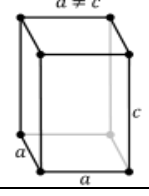
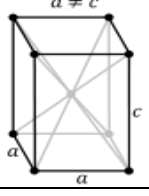
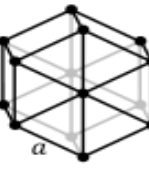
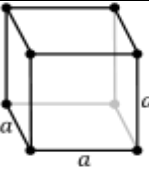
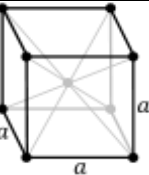
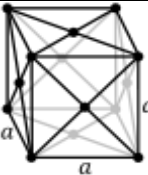
Kristalde atomlar ve iyonlar, üç boyutlu uzayda düzenli bir diziliş gösterir. Bir element veya bileşiğin kristali, atom, molekül veya iyonları kapsayan ve asimetrik birimlerin sistemli yinelenmesi olarak düşünülür. Bir kristaldeki atomların, moleküllerin veya

iyonların konumlarını gösteren noktaların oluşturduğu desenler, uzay örgüleridir. Katıların farklı yapılarını tanımlamak amacıyla birim hücre kavramı kullanılmıştır. Bir kristalin birim hücresi, x, y ve z eksenı boyunca ötelendiğinde kristalin bütünü oluşturabilen sanal paralel kenarlı en küçük kristal bölgesidir. Bir birim hücrenin büyüklüğünü ve şeklini, birbirini kesen üç eksen boyunca a, b, c uzaklıkları ve bu eksenler arasındaki α , β ve γ açıları belirler. Şekil 2.4’de yedi temel birim hücre gösterilmiştir [15].



Şekil 2.4. Yedi temel kristal birim hücresi

Bu birim hücrelerin kenar ve açı ilişkileri Çizelge 2.1’de görülmektedir. Temel birim hücrelerde a kenarı ile b kenarı arasındaki açı α , a ile c kenarı arasındaki açı β , b ile c arasındaki açı γ ile gösterilmektedir. Yedi temel kristal sistemi ve bunların Bravais örgü örnekleri Şekil 2.5’de verilmiştir.

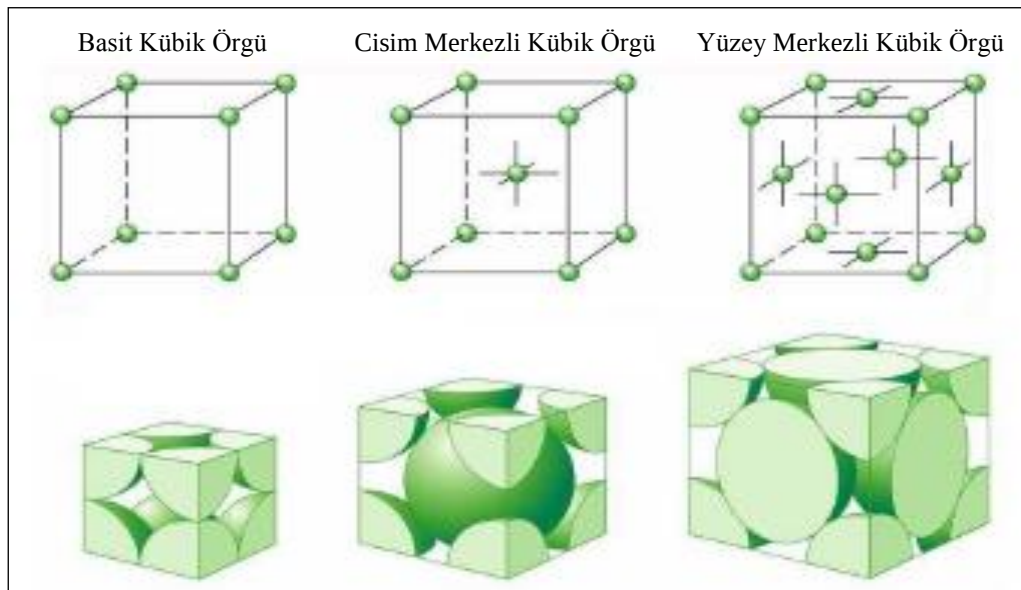
Kristal Sistemi (7 Temel)	Bravais Kafesi (14 adet)			
1. Triklirik	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
2. Monoklinik	Basit	Basit, taban merkezli		
	$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 	$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 		
3. Ortorombik	Basit	Taban merkezli	Cisim merkezli	Yüzey merkezli
	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
4. Rombohedral	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 			
5. Tetragonal	Basit	Hacim merkezli		
	$a \neq c$ 	$a \neq c$ 		
6. Hegzagonal				
7. Kübik	Basit kübik (sc)	Cisim merkezli (bcc)	Yüzey merkezli (fcc)	
				

Şekil 2.5. Yedi kristal sistemi ve bunların Bravais örgü örnekleri [18]

Çizelge 2.1. Üç boyutlu 14 örgü türü

Sistem	Örgü sayısı	Konvansiyonel hücre eksenleri ve açıları üzerindeki sınırlamalar
Triklinik	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorombik	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hekzagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi kübik sistemde üç örgü vardır; basit kübik örgü (sc), cisim merkezli kübik örgü (bcc), yüzey merkezli kübik örgü (fcc).



Şekil 2.6. Kübik sistemde örgü türleri

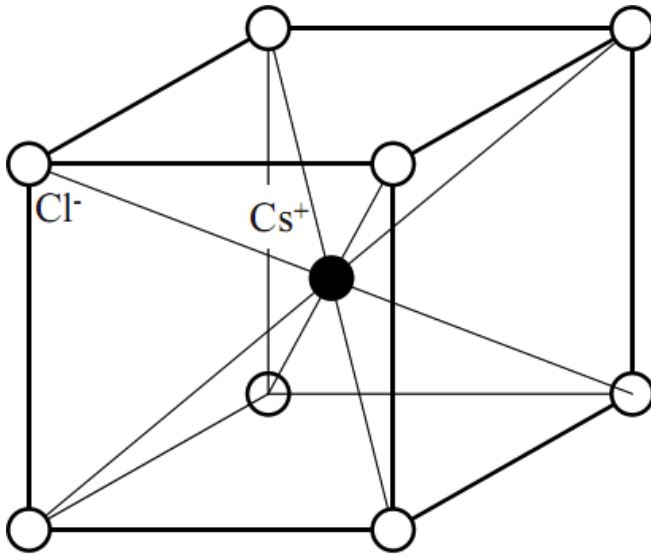
2.4. CsCl (B2) Kristal Yapısı

Hacim merkezli küp olan sezyum klorür yapısında Cl^- iyonları basit kübik örgüyü oluşturur ve Cs^+ kationları da hacim merkezindeki kübik boşlukları doldurur. Yani sezyum klorür kristal yapısında atomlar basit kübik uzay örgüsünün 000 köşelerinde ve $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ hacim-merkezi konumlarında olmak üzere ilkel hücrede bir molekül bulunur [19]. Her atoma öbür tipteki atomlar küpünün merkezi olarak bakılabildiğinden en yakın komşu sayısı veya koordinasyon sayısı 8'dir. Bu yapıya örnek bileşikler vermek gerekirse; CaS , AgZn , TlSb , CuZn , AlCo , RuAl , MgCe , SrTl , BeCu , CuPd 'dir.

B2 yapı temel (baz) iki atomdan meydana gelir ve atomlarının koordinatları;

$\text{Cs} \rightarrow (0,0,0)$

$\text{Cl} \rightarrow (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ olarak verilir [20,21].



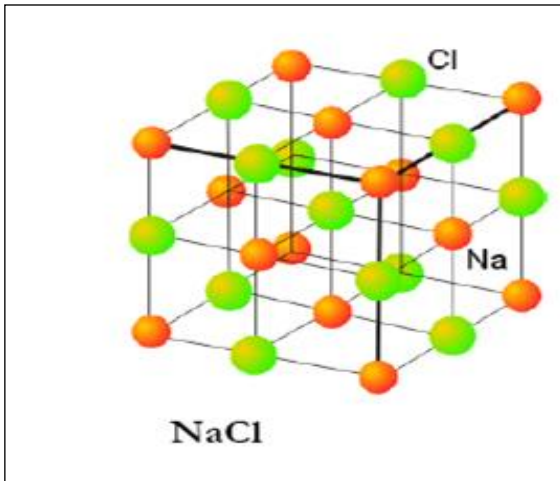
Şekil 2.7. CsCl (B2) Kristal yapısı [20,21].

2.5. İyonik Bağ

Elektronegatiflikleri birbirinden çok farklı atomlar arasında elektron aktarımının tam olduğu ve sonuçta iyonların oluştuğu varsayılır. Bu şekilde oluşan artı ve eksi yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik çekme kuvvetine iyon bağı denir. Elektrik yüklü

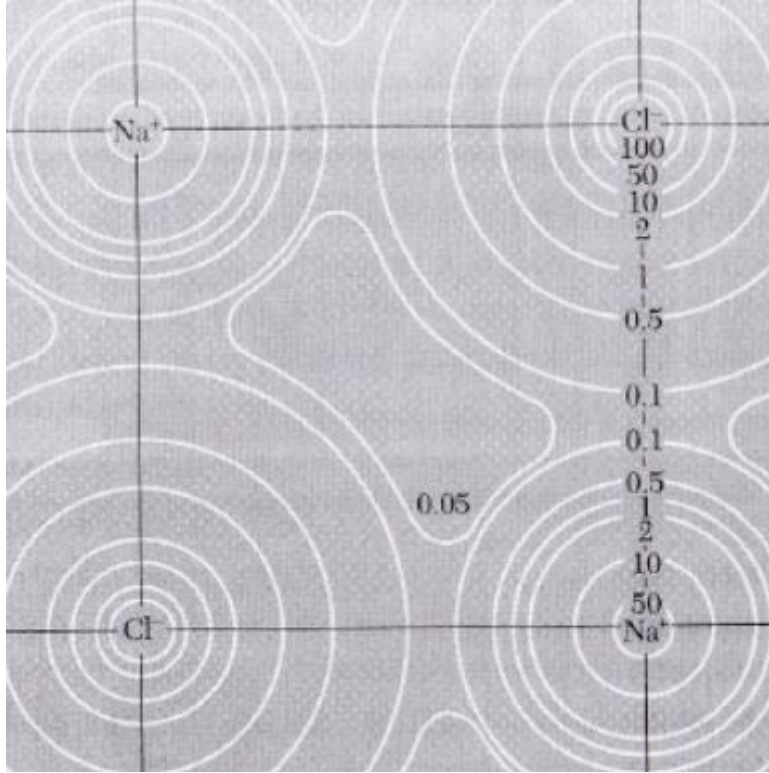
taneciklerin çevresindeki alan her yönde aynı etkiyi gösterdiğinden, iyon bağları yöne bağlı değildir.

İyonik kristaller pozitif ve negatif iyonlardan yapılmıştır. İyonik bağ ters yüklü iyonların elektrostatik etkileşmelerinden kaynaklanmıştır. İyonik kristaller için iki kristal yapı örneği bulunmaktadır. Bunlar sodyum klorür ve sezyum klorür yapılarıdır [15].



Şekil 2.8. Sodyum klorür yapısını, basit kübik bir örgünün örgü noktalarına sırasıyla bir Na^+ , bir Cl^- iyonu yerleştirilerek oluşturulabilir [15].

Basit bir iyonik kristalin bütün iyonlarının elektronik yapıları, asal gaz atomlarınınki gibi kapalı elektronik kabuklara karşılık gelmektedir. Lityum florürde nötr atomların yapıları, periyodik tabloya göre, Li: $2s$, F: $1s^2 2s^2 2p^5$ 'tir. Tek yüklü iyonların yapıları ise sırası ile neon ve helyumunki gibi, Li^+ : $1s^2$, F: $1s^2 2s^2 2p^6$ 'dır. Asal gaz atomları küresel kabuklara sahiptirler ve yük dağılımları küresel olarak simetriktir. Biz iyonik kristalde her iyonun üzerindeki yük dağılımının, sadece komşu atomlarla olan dokunma bölgeleri yakınlarında bir miktar bozulma olmakla beraber, yaklaşık olarak küresel simetriye sahip olmasını bekleriz. Bu resim, elektron dağılımının x-ışını çalışmaları ile doğrulanmıştır.



Şekil 2.9. NaCl'ün taban düzlemdeki elektron yoğunluğu dağılımı (G. Schoknecht'in x-ışını çalışmalarından) [15].

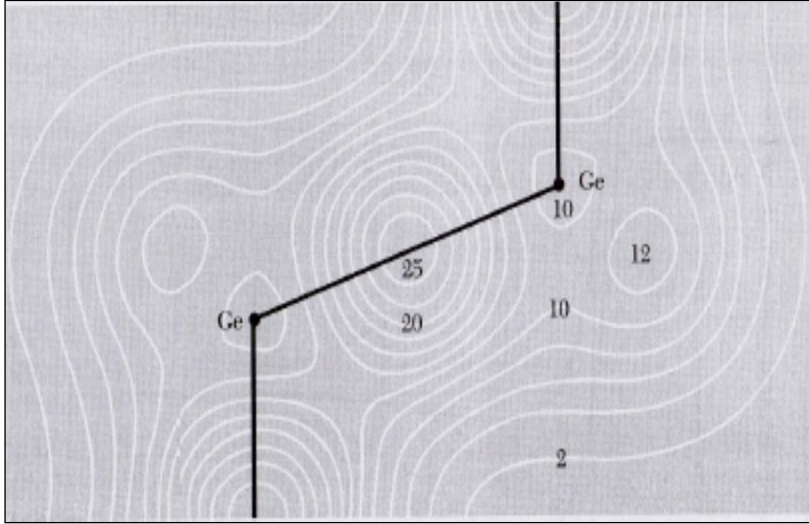
İyonik kristalin bağlanma enerjisinin büyük kısmının elektrostatik etkileşmeye dayandığını işaret etmektedir. Sodyum klorür kristalinde pozitif iyon ile en yakın negatif iyon arasındaki uzaklık $2,81 \times 10^{-8}$ cm'dir. Aralarında bu kadar uzaklık bulunan bir Na^+ ve Cl^- iyon çiftinin çekici coulomb enerjisi 5,1 eV'tur. Bu değer, ayrılmış serbest Na^+ ve Cl^- iyonlarına göre kristal halindeki NaCl'ün molekül birimi başına düşen deneysel 7,9 eV'luk örgü enerjisi ile karşılaştırılabilir büyüklüktedir [15].

2.6. Kovalent Bağ

Aynı tür atomlar arasındaki kimyasal bağlar elektron alışverişi ile açıklanamaz. Böyle durumlarda, bağın oluşmasına neden olan elektronların atomlar tarafından ortaklaşa kullanıldığı varsayılır. Kimyasal bağ doğrultusunda etkin olan bu bağlara, kovalent bağ denir.

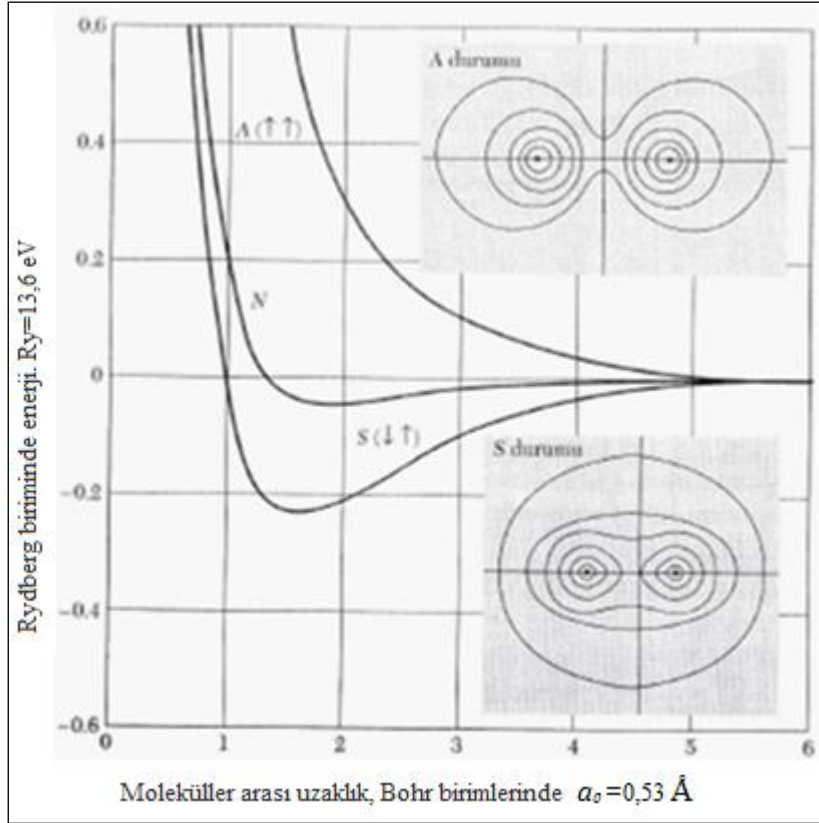
Kovalent bağ; kimyadaki, özellikle organik kimyadaki klasik elektron çifti bağı veya homopolar bağıdır. Bu kuvvetli bir bağıdır. Ayrılmış nötr atomlara göre elmasın karbon atomları arasındaki bağ kuvveti, iyonik kristallerin bağ kuvveti ile karşılaştırılabilir.

Kovalent bağ, çoğunlukla her atomdan bir elektronun bağa katıldığı iki elektrondan oluşur. Bağı oluşturan elektronlar, kısmen bağ ile birbirine bağlanmış olan iki atom arasındaki bölgeye konumlanmışlardır. Bağdaki iki elektronun spinleri birbirine zıt yöndedir.



Şekil 2.10. Germanyumun hesaplanan değerlik elektron derişimi. Konturlar üzerindeki sayılar ilkel hücre başına derişimi göstermektedir [15].

Kovalent bağ kuvvetli yönsel özelliklere sahiptir. Karbon, silisyum ve germanyum elmas yapısına sahiptir. Bu yapıda en yakın komşu sayısı dördtür ve atomlar en yakın komşularına düzgün dörtyüzlü açıları ile bağlıdır. Bir sıkı paketlenmiş yapıda mevcut uzayın 0,74'ü doldurulmuş iken seyrek olarak doldurulmuş olan elmas yapıda bu oran 0,34'tür. Düzgün dörtyüzlü baği sadece dört tane en yakın komşuya izin verirken, sıkı paketlenmiş yapıda en yakın komşu sayısı 12'dir. Karbon ve silisyumda bağlanmanın benzerliğini aşırı derecede vurgulamamalıyız. Karbon biyolojiyi verir, silisyum ise jeoloji ve yarı iletken teknolojisini verir.



Şekil 2.11. Birbirinden uzaktaki nötr atomlara göre molekül hidrojenin enerjisi [15].

Şekil 2.11'deki negatif bir enerji bağlanmayı gösterir. N eğrisi, serbest atom yük yoğunlukları ile yapılan hesaplamayı göstermektedir. A , elektron spinlerinin paralel olduğu durumda Pauli ilkesini hesaba katarak yapılan hesaplamayı; S (kararlı durum) ise antiparalel spinler için yapılan hesaplamayı göstermektedir. A ve S durumları için yük yoğunluğu, kontur çizgileri ile temsil edilmiştir.

Molekül hidrojenin bağlanması kovalent bağın basit bir örneğidir. En güçlü bağlanma iki elektronun spinleri zıt yönde olduğunda oluşur. Bağlanmanın bağıl spin konumuna bağlı olmasının nedeni, spinler arasında kuvvetli manyetik dipol kuvvetleri bulunmasından değil, fakat Pauli ilkesinin yük dağılımını spin konumuna göre değişime uğratmasındandır. Spin bağımlı coulomb enerjisine değiş-tokuş etkileşmesi denilir.

Pauli ilkesi kabukları tamamen dolu atomlar arasında kuvvetli bir itici etkileşme verir. Eğer elektronik kabuklar dolmamışsa, elektronları daha yüksek enerji düzeylerine uyardırmaya gerek kalmadan elektron örtüşmesi karşılanabilecek ve bağ daha kısa olacaktır. Cl_2 ve Ar_2 arasındaki fark; $3p$ kabuğunda Cl atomunun beş, Ar atomunun ise altı elektrona

sahip olmasıdır. $3p$ kabuğu dolu olan Ar'da itici etkileşme Cl'dakinden daha kuvvetlidir. C, Si ve Ge atomlarının elektron kabuklarında dolmak için 4 elektrona daha ihtiyaç vardır. Dolayısıyla, bu elementler yük örtüşmesi ile ilişkili bir çekici etkileşmeye sahip olabilirler. Karbonun elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ 'dir. Düzgün dörtyüzlü bir kovalent bağlar sistemini oluşturmak için karbon atomu önce $1s^2 2s^2 2p^3$ elektronik konfigürasyonuna yükseltilmelidir. Taban durumundan yapılacak bu yükseltiş 4 eV gerektirir ki bu enerji, bağların oluşumu ile kazanılacak enerjiden fazladır [15].

2.7. Temel Özellikler

Katıların temel özellikleri olarak, Yığın modülü, elastik sabitleri, elektronik bant yapısı ve fonon kavramı anlatılacaktır.

2.7.1. Yığın modülü

Yığın modülü, bir deformasyon oluşturmak için gerekli enerjinin bir ölçüsüdür. Yani, bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılması durumunda malzemenin hacminde meydana gelecek değişime karşı gösterdiği direnci ifade eden bir özelliktir. Bu sebeple bir malzemenin sertliğini hem teorik hem de deneysel açıdan temsil eden bir özelliktir. Katı bir maddenin Yığın modülü,

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{X} \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklemdeki X sıkıştırılabilirlik, V hacim ve P basınçtır. Mutlak sıfır noktasında entropi sabit olduğundan ve

$$\partial \varphi = -P \partial V \quad (2.4)$$

termodinamik eşitliğinden faydalanarak,

$$\frac{\partial P}{\partial V} = - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial V^2} \quad (2.5)$$

Yığın modülü Eş. 2.6'da elde edilir.

$$B = V \frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} \quad (2.6)$$

Kristal yapının sertliği ile doğrudan ilişkili olan Yığın modülünün basınç ile değişimi önem arz eder. Yığın modülünün basınç ile değişimi hacme (V) bağlı olarak,

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial V}{\partial P} \frac{\partial B}{\partial V} \quad (2.7)$$

şeklinde tanımlanır.

Katıların örgü sabitinin bulunmasında da Yığın modülü önemli bir parametredir. Bu nedenle incelenen yapı optimize edilir ve farklı hacimlere karşı gelen toplam enerji değerleri hesaplanarak bulunur. Bulunan bu hacim ve toplam enerji değerleri Murnaghan hal denkleminin [22] fit edilmek suretiyle elde edilen hacim-enerji eğrisinin minimumu teorik örgü sabitini verir. Murnaghan hal denklemini analitik olarak ifade edersek,

$$p = \frac{3B(1-X)}{X^2} \exp \left[\left(\frac{3}{2} B' - 1 \right) (1-X) \right] \quad (2.8)$$

şeklinde olur. Burada X , $\left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3}$, B Yığın modülü, B' ise Yığın modülünün birinci türevidir.

2.7.2. Elastik sabitler

Katıların temel fiziksel özellikleri arasında elastik modülleri de bulunur. Katıların elastik modülleri toplam enerjinin türevleri cinsinden [22-24] aşağıda özetle ifade edilmiştir. Katıların temel fiziksel özellikleri, bir katının dinamiksel ve mekaniksel davranışları hakkında bilgi verir. Malzemenin elastik sabitlerinin hesaplanmasıyla, malzemenin mekaniksel kararlılığını, sertliğini ve yapıyı oluşturan atomların en yakın komşu atomlarıyla arasındaki bağ şiddetleri incelenebilir. Bu hesaplama bir dış zorlanmaya karşı malzemenin gösterdiği tepkiyi verir. Esneklik sınırı aşılmadıkça, bir katının gerilmesi veya

sıkışması katının yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır. Birim alanda uygulanan kuvvet, zor tensörü ile katının şeklinde oluşan değişme, zorlanma matrisi ile tanımlanır. İki matris birbiriyle orantılıdır. Buradaki matrisler arasındaki orantı katsayısına elastik sabiti denir. *ab-initio* kuantum mekaniksel metotlardan yararlanarak bir katının elastik özellikleri çeşitli sıcaklık ve basınçlarda hesaplanabilir. Malzemenin bilinen kristal yapılarından faydalanan *ab-initio* toplam enerji yönteminin kullanılmasıyla, bu malzemenin elastik sabitlerinin hesaplanmasında yaygın olarak kullanılan metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlardan biri, kristalin birim hücresinin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulamaktır. Diğer metot ise, elastik sabitlerini, zor-zorlanma (Hooke Yasası) ilişkisinin orantı katsayısı olarak almaktır.

Zor tensörü (σ) ile zorlanma (strain) tensörü (ϵ) arasındaki ilişki, tersinir bir deformasyon olayını ele alarak bulunur. Uygulanan zorun yaptığı iş (W), iç enerji (U) artışına eşit olmalıdır.

$$dW = dU \quad (2.9)$$

Bu denklemde,

$$dW = \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} \quad (2.10)$$

şeklindedir. Eş. 2.10, Eş. 2.9'da yazılarak,

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \epsilon_{ij}} \quad (2.11)$$

denklemini elde edilir. Esnekliğin lineer olduğu varsayarsak, Eş. 2.11

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (2.12)$$

gibi yazılabilir. Zor tensöründeki σ_{ij} 'de ilk indis kuvvetin yönünü, ikinci indis ise uygulandığı yüzeyi belirtir. Eş. 2.12'nin ϵ_{kl} 'ye göre diferansiyeli alınarak,

$$C_{ijkl} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \quad (2.13)$$

denklemini bulunur. Eş. 2.11, Eş. 2.13'te yerine konulursa,

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (2.14)$$

denklemini elde edilir. Bu denklemdeki C_{ijkl} elastik tensörü olup 81 elemandan oluşmaktadır.

Zor ve zorlanma tensörleri simetrikler ve $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk}$ yazılabilir. Böylece C 'nin bağımsız eleman sayısı 36'ya düşer ve elastik deformasyon sırasında yapılan iş, sadece yoldan bağımsız ve zorlanmanın fonksiyonu olduğu için,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \quad (2.15)$$

yazılır. Bu sonuç, Eş. 2.14 ile birlikte düşünülürse $C_{ijkl} = C_{klij}$ olacağı anlamına gelir. Burada da C 'nin bağımsız eleman sayısı 21'e düşer. Bu elemanlar da çoğu kez 6×6 'lık $C_{\alpha\beta}$ matrisi ile gösterilir. $C_{\alpha\beta}$ ile C_{ijkl} arasındaki ilişkiler Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. $C_{\alpha\beta}$ ve C_{ijkl} 'nin indisleri arasındaki Voigt bağıntıları

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

Mesela C_{1112} yerine C_{16} alınabilir. Bu ilişkilerin kullanılmasıyla Eş. 2.12,

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta} \quad (2.16)$$

şeklini alır. Buradan,

$$\sigma_{\alpha} = \sigma_{ij} \text{ ve } \varepsilon_{\beta} = \begin{cases} \varepsilon_{kl} , \beta \in \{1,2,3\} \\ 2\varepsilon_{kl} , \beta \in \{4,5,6\} \end{cases} \quad (2.17)$$

bağıntıları geçerli olur. C 'nın bağımsız eleman sayısı, sistemin simetrisine bağlı olarak azalır. Örneğin, kübik kristallerde sadece üç tane bağımsız elastik sabiti (C_{11}, C_{12}, C_{44}) bulunur ve bu kübik kristallerdeki elastik sabitleri de kristallerin esneklik özelliklerin belirlenmesinde yeterli olur [23,25].

$$\begin{aligned} C_{11} &\equiv C_{22} \equiv C_{33}, \\ C_{12} &\equiv C_{13} \equiv C_{23}, \\ C_{44} &\equiv C_{55} \equiv C_{66}, \end{aligned} \quad (2.18)$$

Diğerlerinde $C_{\alpha\beta} \equiv 0$

Böylece kübik yapılar için 6×6 'lık $C_{\alpha\beta}$ matris elemanları,

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

şeklinde tanımlanır. Buradaki simetriye göre $C_{\alpha\beta}$ matrisinin öz değerleri,

$$\begin{aligned} \lambda &= C_{11} + 2C_{12}, \\ \lambda &= C_{11} - C_{12}, \\ \lambda &= C_{44} \end{aligned} \quad (2.20)$$

olarak ifade edilir ve öz vektörleri de,

$$\begin{aligned} \varepsilon &= (\varepsilon_1, \varepsilon_1, \varepsilon_1, 0, 0, 0) \\ \varepsilon &= (\varepsilon_2, \varepsilon_3, -\varepsilon_2, -\varepsilon_3, 0, 0) \\ \varepsilon &= (0, 0, 0, 2\varepsilon_4, 2\varepsilon_5, 2\varepsilon_6) \end{aligned} \quad (2.21)$$

şeklinde olur. Born kararlılık kriterine göre ikinci mertebeden elastik sabitlerinin pozitif olması bir kristalin mekaniksel olarak kararlı olabilmesi için gerekir. Bu tanıma göre,

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{12} > C_{44} \\ C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} - C_{12} > 0 \end{aligned} \quad (2.22)$$

olmalıdır [26].

Elastik sabitlerinin hesaplanması için, kristalin birim hücresinin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulanır ve enerjideki değişimden faydalanılarak elastik sabitler hesaplanabilir. Bir zorlanma altındaki katı kristalin elastik enerjisi,

$$\Delta E = E_{top} - E_0 = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (2.23)$$

denklemini ile ifade edilir [24,27,28]. Denklemdaki V birim hücrenin deformasyona uğramamış durumdaki hacmi, C elastik sabitleri matrisi ve ΔE , $e = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$ ise zorlanma vektöründen kaynaklanan enerji değişimidir. Kübik sistemlerde üç tane bağımsız elastik sabiti (C_{11}, C_{12}, C_{44}) bulunur.

Kübik bir yapının ilkel hücre vektörleri a_i ($i = 1 \dots 3$) bir strain (zorlanma) altında yeni vektörlerle yer değiştirir.

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \cdot (I + \varepsilon) \quad (2.24)$$

Bu matristeki, I birim matrisi, ε ise zorlanma(stain) tensörüdür ve e zorlanma vektörü ile,

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

ilişkisi vardır.

Kristale hidrostatik basınç altında $e = (\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$ zorlanması uygulanırsa, Eş. 2.8,

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \delta^2 \quad (2.26)$$

şeklini alır. Bu denklemdeki B , Yığın modülü olarak adlandırılır ve

$$B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \quad (2.27)$$

eşitliğiyle ifade edilir [27]. Sonuçta Eş. 2.26 yardımıyla Yığın modülü hesaplanır.

Ortorombik bir zorlanma kristale uygulandığında $e = (\delta, \delta, (1 + \delta)^{-2} - 1, 0, 0, 0)$ [28],

Eş. 2.23'den,

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C' \delta^2 + O(\delta^3) \quad (2.28)$$

denklemini bulunur. Bu denklemde, C' Shear (kesme) modülüdür ve

$$C' = \frac{(C_{11} - C_{12})}{2} \quad (2.29)$$

ile verilir. Eş. 2.28'den yararlanılarak C' Shear (kesme) modülü hesaplanır. Aynı şekilde

kristale bir tri-axial shear straini $e = (0, 0, 0, \delta, \delta, \delta)$ uygulandığı zaman,

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} C_{44} \delta^2 \quad (2.30)$$

denkleminde C_{44} hesaplanır. Ayrıca Eş. 2.27 ve Eş. 2.29 kullanılarak, C_{11} ve C_{12} denklemleri aşağıdaki gibi elde edilir.

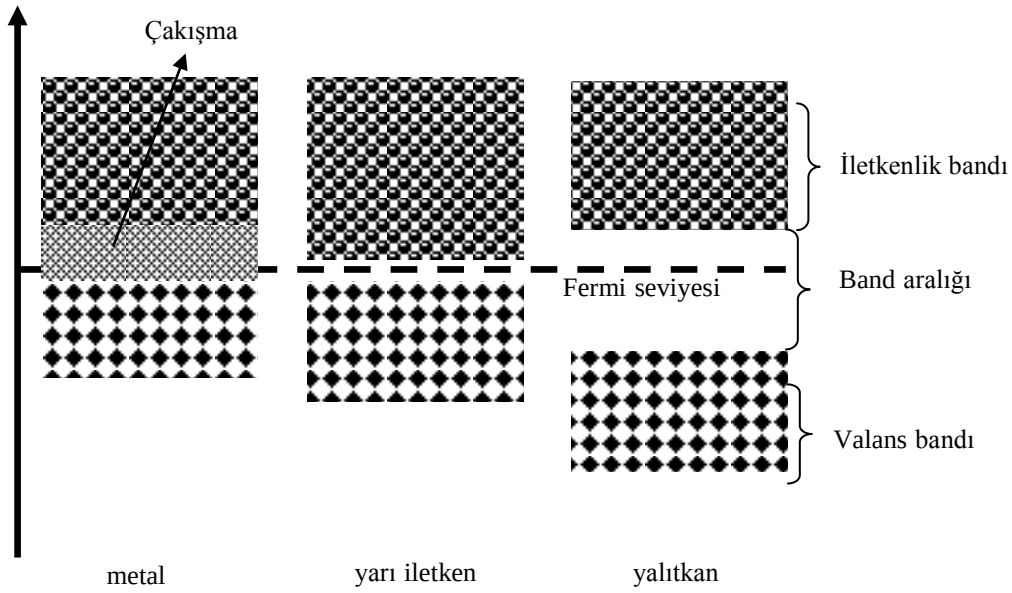
$$C_{11} = \frac{3B + 4C'}{3} \quad (2.31)$$

$$C_{12} = \frac{3B - 2C'}{3} \quad (2.32)$$

2.7.3. Elektronik bant yapısı

Periyodik iyon potansiyelleri ve bant elektronları arasındaki etkileşme ile bir kristaldeki bant yapısı açıklanır [29].

Bir molekül oluşumu için iki atomun bir araya gelmesi sırasında birbirinden uzakta bulunan atomlardan, bir atoma ait olan elektron, yörüngelerden sadece birinde bulunabilir. Elektron her iki atomda da aynı yörüngede olduğunda bu yörüngede iki kez katlı yani aynı enerjiye sahip iki dalga fonksiyonu bulunur. Atomlar birbirlerine yaklaşıp elektron dağılımları örtüşmeye başladığında bu iki dalga fonksiyonunun katlılığı ortadan kaybolur ve enerjileri farklı iki seviye oluşur. Birbirlerinden uzakta üç atom varken, her atomik seviye üç kez katlı yani aynı enerjili üç dalga fonksiyonuna sahip olur. Atomlar birbirlerine yaklaştırıldığında bu üç kez katlı seviyeler birbirinden ayrılır ve enerjileri farklı üç durum meydana gelir. Bu birbirlerinden uzakta bulunan N atomlu bir sistem için genelleştirilecek olursa her bir elektron düzeyi N kez katlı olur ve atomlar birbirlerine yaklaştığında katlı enerjiler birbirinden ayrılarak sonlu bir enerji aralığına yayılır. Atomlar arası uzaklık büyükken N kez katlı olan bir atomik seviye, enerjileri farklı N tane sayıda seviyeye ayrılır. Sık aralıklarla dizilmiş bu N sayıda enerji seviyesi takımına enerji bandı denir [29].



Şekil 2.12. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri: (a) iletken, (b) yarı iletken, (c) yalıtkan, E_g yasak enerji aralığı

Şekil 2.12’de görüldüğü üzere metallerde Fermi enerjisi (E_F) izinli bir bant içinde bulunur ve iletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki boşluk yani yasak enerji aralığı hemen hemen yok denecek kadar küçüktür. Bundan dolayı elektriksel iletkenlikleri oldukça yüksektir. Yalıtkanlarda ise valans bandı elektronlar tarafından tamamiyle doldurulmuş olup bunun üzerindeki iletkenlik bandı tamamen boştur. İletkenlik bandı ile valans bandı birbirinden mertebesi 8-9 eV veya daha fazla olan bir E_g yasak enerji aralığı ile ayrılmıştır. E_F bu yasak enerji aralığında bulunur. Yalıtkanlarda bir elektronun yakınından geçebileceği izinli bir enerji seviyesi olmadığı için elektrik iletkenliği göstermezler. Metallerde ise birçok izinli durum bulunduğundan metaller elektrik iletkenliği gösterirler. Bir yarı iletkenin bant yapısı yalıtkanın bant yapısıyla aynı olmasına rağmen yasak enerji aralığı (0,15 - 4,7eV) daha küçüktür. Bundan dolayı valans bandından iletkenlik bandına elektron geçişi olabilir. Bu durumda elektron, iletkenlik bandında birçok izinli enerji seviyesine sahip olduğunda yarı iletken elektriksel olarak iletken olur.

Bir malzemenin;

- Elektronik özelliklerden kaynaklanan yapısal distorsiyonlar (bozulmalar)
- Mekanik ve manyetik özellikler
- Optik özellikler (renkler dahil)
- Elektronik iletkenlik

- Katalitik aktiviflik (catalytic activity)

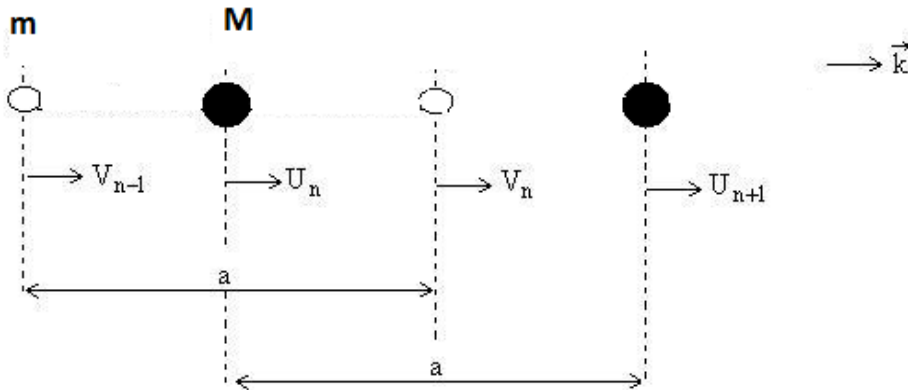
gibi elektronik, optik ve diğ er birçok özelliklerinin belirlenmesinde kristal bant yapısı önemli rol oynar.

2.7.4. Fonon kavramı

Katıhal fiziğı için, fononların enerjilerinin ve titreşim özelliklerinin incelenmesi önemlidir. Isı iletimi, ısı sığası, ısısal genleşme ve elektron-fonon etkileşimi gibi özellikler fononlarla doğrudan ilgilidir. Örgü titreşimlerinin enerji kuantumuna, elektromanyetik dalgalardeki fotona benzer olarak fonon adı verilir. $\hbar\omega$ katları şeklinde örgü dalgasının enerjisi değışir. Fononlar parçacıkları Bose-Einstein istatistiğine uyan parçacıklardır. Kristaldeki elastik dalgalar fononlardan oluşur. Sonsuz sayıda fonon bu sebepten aynı enerji seviyesinde bulunabilir. Fononların ortalama dolum sayısı $\langle n(q, k) \rangle$ da; $\vec{k}$ modundaki $\vec{q}$ dalga vektörlü ortalama fonon sayısı şeklinde ifade edilir. Bu ifadeye göre, $\langle n(q, k) \rangle = \frac{1}{[\exp(\hbar k \omega / k_B T)] - 1}$ ile tanımlanır. Fononun momentumu $\hbar k$, enerjisi ise ω a sal frekanslı elastik bir titreşim modu için $\hbar\omega$ 'dır. Buradaki $\hbar k$ momentumuna fononun kristal momentumu denir [15].

İki atomlu örgüde örgü titreşimleri

Aşağıdaki iki atomlu bir örgüyü göz önüne alarak kristal örgüde örgü dalgalarının oluşumunu inceleyelim.



Şekil 2.13. İki atomlu kristal yapıdaki atomik düzlemlerin yer değıştirmeleri

Her düzlemin kuvvet sabitlerinin aynı olduğunu ve sadece en yakın komşusu ile etkileştiğini kabul edecek olursak, M ve m kütleli atomların oluşturduğu düzlemdeki atomlar üzerinde oluşan toplam kuvvetler şöyle ifade edilir;

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -C(2u_n - v_n - v_{n-1}) \quad (2.33)$$

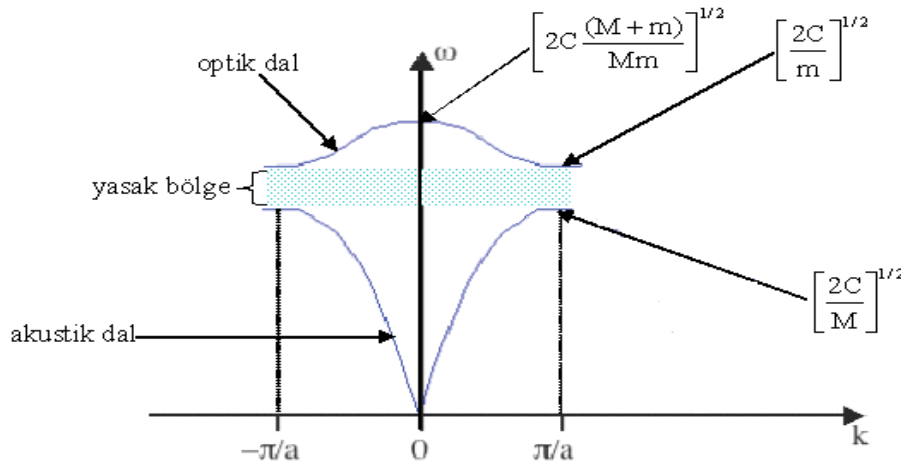
$$m \frac{d^2 v_n}{dt^2} = -C(2v_n - u_{n+1} - u_n)$$

Bu denklemde C, en yakın komşu atomlar arasındaki kuvvet sabitidir, u ve v ise atomların denge konumlarından yer değiştirmelerini ifade eder. İki denklemin birlikte çözülmesiyle, bir boyutlu, iki atomlu örgü için dispersiyon bağıntısı şu şekilde gösterilir;

$$\omega^2 = C \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \pm C \left[\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{Mm} \right]^{1/2} \quad (2.34)$$

Bu denklemde, arasındaki işaretin (+) veya (-) olmasına göre iki kısma ayrılabilir. Dispersiyon bağıntısı arasındaki işaretin negatif (-) olması, yol açar ve bu frekansı azaltma eğiliminde olan bir mod akustik mod olarak adlandırılır. Eğer ki dispersiyon bağıntısı arasındaki işaret pozitif (+) olursa, frekans artma eğimli gösterir ve frekans artma eğimli gösteren bu yeni moda optik mod denir.

Atomlar akustik modlarda birbirlerine paralel yani beraber hareket ederler. Optik modların enerjileri genel olarak, akustik modların enerjilerine kıyasla daha büyüktür.



Şekil 2.14. İki atomlu örgünün dispersiyon eğrisi (15)

Şekil 2.14'teki dispersiyon eğrisi grafiğinde görüldüğü gibi optik ve akustik modlar arasında boşluk vardır. Kristaldeki örgü dalgalarının enerjileri kuantumlu bir yapıya sahiptir. Örgü dalgaları sürekli bir enerjiye sahip olsaydı bu enerji aralığı oluşmazdı. Eş. 5.2'de $k \rightarrow 0$ giderken optik ve akustik modlar için denklemler;

$$\omega^2 = \left[\frac{2C(M+m)}{mM} \right] \quad (\text{Optik dal}) \quad (2.35)$$

$$\omega^2 = \left[\frac{C}{2(m+M)} \right] k^2 a^2 \quad (\text{Akustik dal})$$

şeklini alır. Birinci Brillouin Bölgesi (BBB) sınırlarında ($k = \pm\pi/a$);

$$\omega^2 \approx \frac{2C}{m} \quad (\text{Optik dal}) \quad (2.36)$$

$$\omega^2 \approx \frac{2C}{M} \quad (\text{Akustik dal})$$

olur. BBB sınırlarında optik dal minimum ve akustik dal maksimum olur. Şekil 2.14'deki iki atomlu örgünün dispersiyon eğrisinde de görüldüğü üzere akustik ve optik dallar arasındaki ($k=0$) yakınlarında fark net bir şekilde görülmektedir.

Kristallerin üç boyutta örgü titreşimleri

Denge konumundaki atomların klasik hareket denklemlerinin çözülmesiyle, fonon dispersiyon bağıntıları bulunur. Birim hücresinde n tane atom bulunan, N tane hücrenin üç boyutlu bir kristali oluşturduğu düşünülürse, kristaldeki i . atomun konumu;

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_L + \vec{\tau}_i \quad i = 1, 2 \dots n \quad (2.37)$$

eşitliği ile tanımlanır. Her birim hücre; $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ olmak üzere baz vektörleri cinsinden lineer bağımsız vektörler olarak tanımlanır. Örgü vektörü $\vec{R}_L$, $\{\vec{a}_l\}$ baz vektörleri cinsinden $l=(0, 0, 0)$ orijin olmak üzere;

$$\vec{R}_L = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad L = \{n_1, n_2, n_3\} \quad (2.38)$$

eşitliği ile tanımlanabilir. Burada n_l 'ler birim hücre içindeki i . atomun konumu ve tamsayı ise;

$$\vec{\tau}_i = x_1^i \vec{a}_1 + x_2^i \vec{a}_2 + x_3^i \vec{a}_3 \quad 0 \leq x_l^i < 1 \quad (2.39)$$

şeklinde olur. Harmonik yaklaşımda, denge konumundan itibaren küçük yer değiştirmeler hesaplanır. Bundan dolayı kristalin toplam etkin potansiyel enerjisi, yer değiştirmelerin bir fonksiyonu gibi yazılır. Yer değiştirme;

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_{L,i} + \vec{u}_i(\vec{R}_L) \quad (2.40)$$

ile verilir. Kristalin toplam etkin potansiyel enerjisi Taylor serisine açılıp 2. dereceye kadarki terimler alınırsa,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{L,L'} \sum_{i,j} \vec{u}_i(\vec{R}_L) C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) \vec{u}_j(\vec{R}_{L'}) + \sigma(u^3) \quad (2.41)$$

denklemini bulunur. Bu denklemde $C_{\alpha,\beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'})$ katsayıları atomlar arası kuvvet sabitleridir.

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) = \left. \frac{d\varepsilon}{du_{\alpha i}(\vec{R}_L)} \right|_0 \quad (2.42)$$

ve

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}_L) \partial u_{\beta j}(\vec{R}_{L'})} \right|_0 \quad (2.43)$$

eşitliği ile verilir. Eş. 2.43'deki ikinci türev denge konumunda hesaplanmaktadır. Eş. 2.41'de $\partial u_{\alpha i}(\vec{R})$ 'ye göre türevi, $\vec{R}_i$ konumundaki bir atom üzerine etkiyen kuvvete eşittir.

$$\vec{F}_i(\vec{R}) = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial u_i(\vec{R})} = -\sum_{R^l, j} C_{i, j}(\vec{R}, \vec{R}') u_j(\vec{R}') + \sigma(u^2) \quad (2.44)$$

Eş. 2.43 ile verilen atomik kuvvet sabitleri hem bağımsız nicelikler değildir, hem de kristalin simetri özelliklerinden ötürü birbirleriyle ilişki içindedir. Atomik kuvvet sabitleri, özellikle kristalin öteleme simetrisine sahip olması sebebiyle yalnızca $\vec{R} - \vec{R}'$ farkına bağlıdır. Kuvvet sabitleri arasındaki ilişki,

$$\sum_{R^l, j} C_{i, j}(\vec{R} - \vec{R}') = 0 \quad (2.45)$$

ile ifade edilir. Eş. 2.45'te kristalin öteleme simetrisi altında potansiyel enerjisinin değişmeyeceği anlaşılır. Klasik hareket denklemi Eş. 2.44'e göre,

$$M_i u(\vec{R}) = -\sum_{R^l, j} C_{i, j}(\vec{R} - \vec{R}^l) u_j(\vec{R}^l) \quad (2.46)$$

şeklinde ifade edilir. Eş. 2.46'nın çözümü;

$$u_i(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{R} - i\omega t} \quad (2.47)$$

şeklinde yazılabilir ve Born-Von Karman periyodik sınır şartlarına $\vec{q}$ 'nın izinli değerlerine göre seçimi yapılır. Böylece, Eş. 2.46 da, 2.47 eşitliği kullanılırsa,

$$\omega^2 u_i = - \sum_{R^l, j} \tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) u_i \quad (2.48)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte farklı bir Fourier transformu tanımlanabilir.

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_{\vec{R}} C_{i,j}(\vec{R}) e^{-i\vec{q}\vec{R}} \quad (2.49)$$

$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$ matrisi $3n \times 3n$ boyutunda ise, kristalin dinamik matrisi denir. Kristalin dinamik matrisi aynı zamanda,

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = (\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})^*)^T \quad (2.50)$$

$$\tilde{D}_{i,j}(-\vec{q}) = \tilde{D}_{i,j}(\vec{q})^* \quad (2.51)$$

hermitiklik gösterir [30]. Eş. 2.48'in özdeğer problemi Brillouin bölgesinde her bir $\vec{q}$ noktasındaki ω^2 için, $3n$ çözüme sahiptir ve $\omega_m^2(\vec{q})$ ile gösterilir. Burada $m=1,2,\dots,n$ 'dir ve $\omega_m^2(\vec{q})$ fonksiyonunun dalları olarak tanımlanır. $\omega = \omega_m(\vec{q})$ eşitliği dağılım (dispersiyon) bağıntısı olarak adlandırılır. $\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$ matrisinin hermitik olması nedeniyle $u_{i,\vec{q}}^m$, özvektörleri;

$$\sum_i (u_{i,\vec{q}}^m)^* \cdot u_{i,\vec{q}}^{m'} = \delta_{mm'} \quad (2.52)$$

$$\sum_m (u_{\alpha i,\vec{q}}^m)^* \cdot u_{\alpha' j,\vec{q}}^m = \delta_{ij} \delta_{\alpha\alpha'}$$

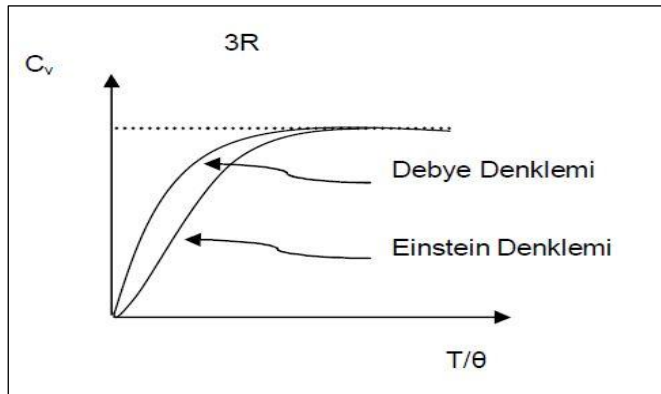
ortanormallik ve kapalılık bağıntılarını sağlayacak olanlardan seçilirler.

2.8. Kristallerin termodinamik özellikleri

Katı elementlerin maksimum özısı, Dulong ve Petit tarafından,

$$C_v = 3R \quad (2.53)$$

olarak bulunmuştur [31]. Bu eşitlikte R evrensel gaz sabiti olarak tanımlanmaktadır. Birçok kristalin özısı oda sıcaklığında olduğu halde; bor, silisyum ve elmas gibi bazı kristallerin özısı oda sıcaklık değerinden daha küçük kalmaktadır. Diğer yandan, tüm kristallerin özısı, mutlak sıcaklık sıfıra yaklaşırken, özısı da sıfıra yaklaşmaktadır. Planck'ın kuantum kuramından yola çıkarak Einstein, kristallerin özısı için kuramsal bir bağıntı meydana getirmiştir. Einstein'ın özısı diye tanımlanan bu bağıntıdan bulunan değerlerin deneysel sonuçlarla iyi uyuşmadığından, Debye tarafından kuramsal yoldan kristallerin özısı ile ilgili yeni bir bağıntı oluşturulmuştur. Debye tarafından oluşturulan bağıntının sonuçları deneysel sonuçlarla da uyuşmaktadır. Deneysel sonuçlarla uyuşan bu bağıntı Debye özısı diye adlandırılır. Kristaller için Einstein ve Debye bağıntılarından hesaplanan ve deneysel olarak bulunan özıalarının sıcaklıkla değişimi Şekil 2.15'de verilmiştir.



Şekil 2.15. Kristallerin Einstein ve Debye denklemlerinden bulunan özıalarının deneysel sonuçlarla kıyaslanması.

Debye denkleminden bulunan değerler deneysel verilerle çakışmaktadır. Burada Debye sıcaklığı denilen θ her kristal için karakteristiktir [32].

Einstein denklemi, Debye denklemi ve Dulong–Petit yasası yeterince yüksek sıcaklıklarda aynı sonucu vermektedir. İyonik kristallerin maksimum özısı, n bileşik içindeki iyon türü sayısı olmak üzere yaklaşık olarak $C_p = 3Rn$ bağıntısından hesaplanmaktadır.

2.8.1. Debye özısı denklemi

Debye, kristalde bulunan atomların belli bir frekansta değil de artan sıcaklıkla sürekli olarak değişen bir frekans aralığında üç boyutlu harmonik osilatör gibi titreştiğini

varsaymıştır. Debye sıcaklığı (θ_D), kristaldeki tüm atomların tam olarak titreşime başladığı sıcaklığa denir. Bu sıcaklıktaki frekansa (f_D), karakteristik titreşim frekansı adı verilir. Kristale verilen tüm ısıнын, frekansı f_D olan titreşim hareketi tarafından alındığı varsayılarak ve her metal için sıcaklıktan bağımsız karakteristik olan Debye sıcaklığı,

$$\theta_D = \frac{hf_D}{k_B} \quad (2.54)$$

şeklinde bulunur. Karakteristik frekans ile titreşimler için Debye sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda,

$$\frac{\theta_D}{T} = \frac{hf_D}{k_B T} \quad (2.55)$$

şeklinde yeni bir denklem tanımlanırsa, bu denklemi de,

$$x_D = \frac{hf_D}{k_B T} \quad (2.56)$$

şeklinde ifade edebiliriz. Bu denklemden,

$$x = \frac{hf}{k_B T} \rightarrow df = \left(\frac{k_B T}{h} \right) dx \quad (2.57)$$

denklemi elde edilir. Bir mol kristal katı tarafından absorblanan enerji,

$$U = \int_0^{f_D} \rho(f, T) \frac{hf}{e^{hf/k_B T} - 1} df \quad (2.58)$$

şeklinde belirtilir [33]. Denklemdaki $\rho(f, T)$ Rayleigh-Jeans yoğunluğu dağılımıdır ve

$$\rho(f, T) = \left(\frac{8\pi k_B T}{c^3} \right) f^2 \quad (2.59)$$

şeklinde ifade edilir. Denklemdaki c ışık hızıdır. Eş. 2.56, 2.57 ve 2.59'u 2.58'de kullanırsak,

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{k_B T}{hf_D} \right) \int_0^{x_D} \frac{x}{e^x - 1} dx \quad (2.60)$$

denklemini elde ederiz. Bu denklemden, sabit hacim altındaki özısıısı için,

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 3R \left[3 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right] = 3RD(x) \quad (2.61)$$

şeklindeki Debye özısıısı denklemi elde edilir. Bu denklemdaki $D(x)$ çarpanına Debye fonksiyonu adı verilir. Her element için olan θ_D sıcaklığı karakteristiktir ve θ_D sıcaklığı verildiğinde her hangi bir T sıcaklığında $D(x)$ özel olarak hazırlanmış çizelgelerden o sıcaklıktaki C_v özısıısı bulunur.

Yüksek sıcaklıklarda $D(x) \approx 1$ olduğu için $C_v \approx 3R$ olur. Böylece Debye denklemi ile Dulong-Petit yasası çıkarılır. Düşük sıcaklıklarda,

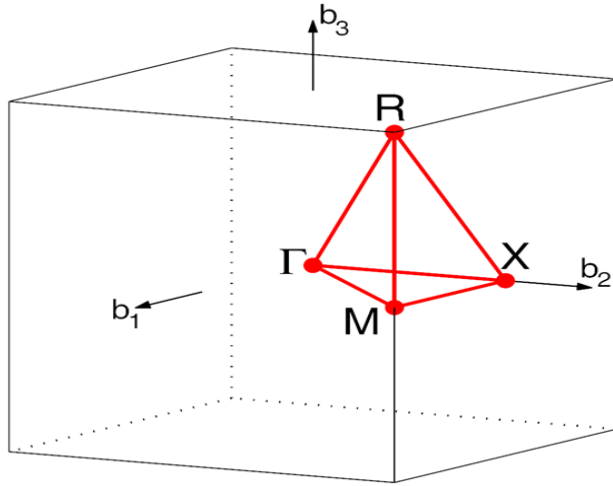
$$C_v = \left(\frac{12}{5} \right) \pi^2 R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \approx aT^3 \quad (2.62)$$

şeklinde ifade edilen Debye denklemi T^3 yasası olarak bilinmektedir.

2.9. Birinci Brillouin Bölgesi (BBB) ve Yüksek Simetri Noktaları

Ters örgüde Birinci Brillouin Bölgesi Wigner-Seitz ilkel hücresi olarak ifade edilir. Birinci Brillouin Bölgesi, başlangıç noktasından çıkan ters örgü vektörlerinin orta noktasına dik

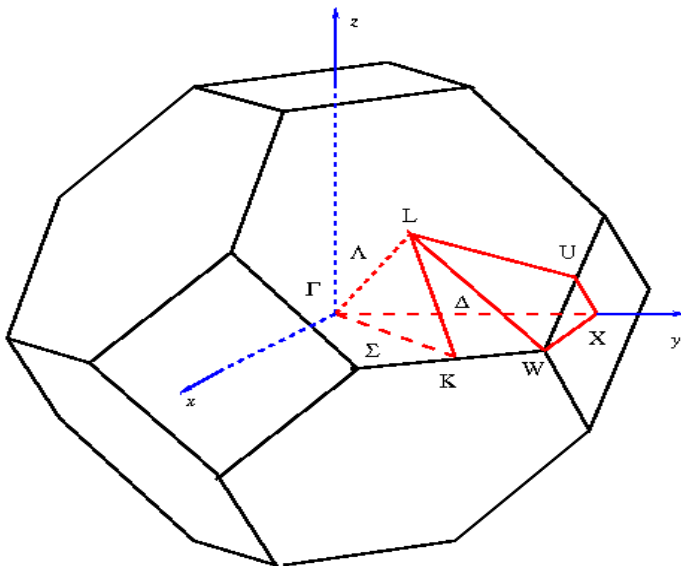
olacak şekilde geçirilen düzlemler tarafından tamamen kapatılan ve yalnızca merkezinde bir örgü noktası içeren en küçük hacimdir [34]. Lineer örgünün bölgesi $k = \pm\pi/a$ ile sınırlıdır. Aşağıdaki şekilde basit kübik yapının Brillouin Bölgesi (BB) gösterilmektedir.



Şekil 2.16. Basit kübik (sc) yapının Brillouin Bölgesi [34].

Bu şekildeki; R: Köşe noktası, X: Yüzey merkezi, M: Kenar merkezidir.

Aşağıdaki Şekil 2.17’de yüzey merkezli kübik örgü için Birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları gösterilmiştir. Yüksek simetri noktaları, aynı zamanda gerçek uzayda cisim merkezli kübik (bcc) örgünün Wigner-Seitz hücresidir.



Şekil 2.17. Kartezyen koordinatlarda yüzey merkezli kübik(fcc) yapı için birinci Brillouin Bölgesi ve yüksek simetri noktaları [34].

Bu şekildeki temel simetri noktaları; L: Altıgen yüzeyin merkezi, K: İki altıgen yüzeyin birleşme noktasının ortası, W: Köşe nokta, U: Bir altıgen, bir kare yüzeyin birleştiği kenarın orta noktası, X: Kare yüzeyin merkezidir.

Ters örgüde bu noktaların koordinatları;

$$\Gamma (0, 0, 0)$$

$$L (1/2, 1/2, 1/2)$$

$$X (0,1/2, 1/2)$$

$$W (1/4, 1/2, 3/4)$$

$$K (3/8, 3/8, 3/4)$$

$$U (1/4, 5/8, 5/8)$$

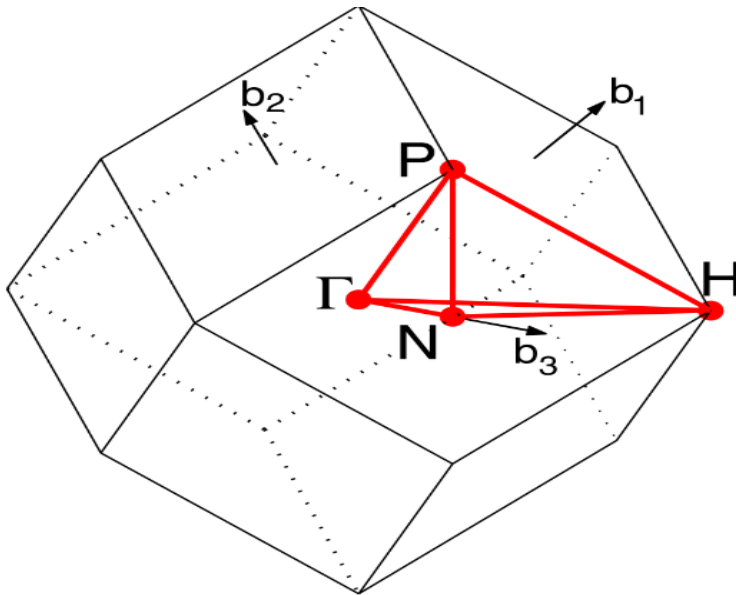
ile ifade edilir [35,36].

İndirgenmiş Brillouin Bölgesindeki temel simetri yönleri ise,

$$\Delta = \Gamma - X \quad \Lambda = \Gamma - L \quad \Sigma = \Gamma - K$$

doğrultusundadır.

Cisim merkezli kübik örgü için Birinci Brillouin Bölgesi Şekil 2.18'deki gibidir.



Şekil 2.18. Cisim merkezli kübik (bcc) yapı için Birinci Brillouin Bölgesi [34].

Cisim merkezli kübik şeklinin temel simetri noktaları; P: üç kenarın birleştiği köşe noktası, N: bir yüzeyin merkezi, H: dört kenarın birleştiği köşe noktasıdır [35]

3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi 1964 yılında Hohenberg-Kohn [37] ve 1965 yılında Kohn-Sham [38] tarafından, elektron gazından değiş-tokuş ve korelasyon etkisini tanımlamak için geliştirilmiştir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, malzemelerin temel durum özelliklerini belirlemekte başarılı olan bir teodir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin başarılı olması hem Yığın modüllü malzemelere hem de protein ve karbon nano tüpler gibi kompleks materyallere de uygulanabilmesinden kaynaklanmaktadır.

3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), kuantum mekaniğini karmaşık ve “gözlennemeyen” dalga fonksiyonu yerine, “gözlennabilir” ve kolayca işlem yapılabilen “elektron yoğunluğu” aracılığıyla formüle eder. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi; temel kuantum mekanik yasalarından yararlanarak atom, molekül ve katıların elektronik yapılarının enerjisini hesaplar. Hesaplanan bu enerji yardımıyla yapının birçok özelliğinin hesaplanması sağlanabilir. Bu özelliklerin bazıları; termodinamik fonksiyonlar, yapının denge durumu, hal denklemleri, elastik sabitleri ve bunun gibi birçok fiziksel özellikleri hesaplayabilecek fonksiyonları oluşturur.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin amacı, etkileşen bir elektronlar sistemini elektron yoğunluğu olarak tanımlayabilmektir. N elektronlu bir katı için, Pauli dışarlama ilkesine uyan ve Coulomb potansiyelinden dolayı birbirini iten bir katıdaki sistemin temel değişkeni $3N$ serbestlik derecelerine (x, y, z koordinatlara) bağlıdır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, temel durum özellikleri için iyi bir tanım oluştururken, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin pratikteki uygulamaları değişim-korelasyon potansiyeli olarak bilinen yaklaşımlara dayanır. Değişim-korelasyon potansiyeli elektronların elektrostatik etkileşimi ötesinde Pauli dışarlama ilkesinin etkilerini ve Coulomb potansiyelini tanımlar. Tam değişim-korelasyon potansiyeli, esnek olmayan katılara açık bir şekilde uygulanamayan, çok-cisim problemi çözümüne sahip olunması anlamındadır [39,40].

3.2. Çok Cisim Problemi

Birbiriyle etkileşen elektronlardan ve çekirdekten oluşan bir sistem için zamana bağlı Schrödinger denklemi,

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

şeklindedir. Burada E sistemin toplam enerjisi, Ψ dalga fonksiyonudur. H ise Hamiltonyen operatörüdür.

Çekirdek ve elektronların birbirleriyle etkileşmesi sonucu oluşan bir sistemin hamiltonyeni şu şekilde ifade edilebilir:

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>1}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.2)$$

Burada Z_I atom sayısı, M_I kütle, $\vec{R}_I$ ve $\vec{r}_i$ ise sırasıyla çekirdeğin ve elektronun koordinatlarıdır. İlk terim elektronun kinetik enerjisi, ikinci terim ise çekirdeğin kinetik enerjisidir. Üçüncü terim çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim alanıdır. Dördüncü terim elektronlar arasındaki Coulomb itme etkileşimi, beşinci terim çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşimidir [29].

Bu sistemin taban durum özellikleri, N tane parçacıktan oluşan çok parçacık sistemidir ve zamandan bağımsız Schrödinger dalga denkleminin çözümüyle belirlenir.

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, s) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, s) \quad (3.3)$$

Burada E sistemin toplam enerjisi ve $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, s)$ çok cisimli sistemin dalga fonksiyonudur. Eş. 3.3'ün karmaşık yapısından dolayı çözümü zordur, dolayısıyla basit yapıya indirgemek için bazı yaklaşımlara gerek duyulmaktadır. Bu yaklaşımlardan biri atom ve molekül

fiziğinde ve katıhal fiziğinde yaygın kullanılan Born-Oppenheimer ve Hartree-Fock yaklaşımlarıdır.

3.2.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Katıhal Fiziğinde önemli bir yere sahip olan Born-Oppenheimer yaklaşımında çekirdek, elektrondan çok daha ağır olduğu için çekirdeğin hareketi, elektronun hareketinden çok yavaş olur. Çok elektronlu sistemlerde analitik olarak Schrödinger denklemi çözülememektedir. Bu denklemin çözümünü yapabilmek için Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılır. Born-Oppenheimer yaklaşımı; Schrödinger denklemini, bir veya iki elektronlu sistemlerden daha karmaşık yapılara sahip olan sistemlerde çözmeye çalışan yaklaşımlardan biridir [41]. Bu yaklaşımın esasında; çekirdeğin kütesinin elektron kütesine oranla daha ağır olması sebebiyle çekirdeklerin hareketinin elektronun hareketinden çok daha yavaş olduğunu ifade etmektedir ve elektronların, çekirdek etrafında hareket ettiğini varsaymaktadır.

Hamiltonyen denklemi moleküler sistem için;

$$H = T_{\text{çekirdek}}(\vec{R}) + T_{\text{elek}}(\vec{r}) + V_{\text{çekirdek-elek}}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{\text{çekirdek}}(\vec{R}) + V_{\text{elek}}(\vec{r}) \quad (3.4)$$

şeklinde verilebilir. İlk terim çekirdeğin kinetik enerjisi, ikinci terim elektronun kinetik enerjisi, üçüncü terim çekirdek-elektron etkileşme potansiyeli, dördüncü terim çekirdek-çekirdek etkileşme potansiyeli ve beşinci terim ise elektron-elektron etkileşme potansiyelidir.

Çekirdeğin kinetik enerjisi, elektronların kinetik enerjisine göre ihmal edilebilir derecede küçük olması sebebiyle elektronik Hamiltonyen;

$$H = T_{\text{elektron}}(\vec{r}) + V_{\text{çekirdek-elek}}(\vec{R}, \vec{r}) + V_{\text{çekirdek}}(\vec{R}) + V_{\text{elek}}(\vec{r}) \quad (3.5)$$

yani,

$$\begin{aligned}
H^{elek} = & -\frac{1}{2} \sum_i^{elek} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i^{elek} \sum_j^{\check{ek}} \left(\frac{Z_j}{\vec{R}_j - \vec{r}_i} \right) + \sum_i^{elek} \sum_{j\pi i}^{\check{ek}} \left(\frac{1}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} \right) \\
& + \sum_i^{\check{ek}} \sum_{j\pi i}^{\check{ek}} \left(\frac{Z_j Z_i}{\vec{R}_i - \vec{R}_j} \right)
\end{aligned} \tag{3.6}$$

şeklinde ifade edilir.

Çekirdekler sabit parçacıklar olduğundan dolayı, çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilir. Sabitlenmiş çekirdeğin alanındaki elektronların hareketini açıklamak için, Schrödinger denkleminde kullanılan Hamiltonyen;

$$H_{elek} \Psi_{elek}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{eff}(\vec{R}) \Psi_{elek}(\vec{r}, \vec{R}) \tag{3.7}$$

şeklinde verilebilir.

Bu denklemin elektronik dalga fonksiyonu için çözümü etkin nükleer potansiyel fonksiyonu olarak;

$$H_{\check{ekirdek}} = T_{\check{ekirdek}}(\vec{R}) + E_{eff}(\vec{R}) \tag{3.8}$$

üretilcektir.

$E_{eff}(\vec{R})$; nükleer Hamiltonyen için potansiyel olarak kullanılır. Bu Hamiltonyen, çekirdeğin titreşimsel, dönme ve öteleme durumlarını açıklayan çekirdek hareketleri için kullanılır.

Çalıştığımız bu tezde Born-Oppenheimer yaklaşımının birinci basamağı olan elektronik etkileşimler esas alınmış olup, titreşme, dönme ve öteleme problemi ile ilgilenilmemiştir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı halen günümüzde yaygın bir şekilde kullanılır olmasına rağmen, her zaman geçerli olmayabilir. Bu yaklaşım, elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığında geçersizdir. Örneğin, uyarılmış moleküllerde çekirdek o kadar hızlı hareket eder ki, elektron bu hareketi aynı anda fark edemez [42]. Bu durumda çok

yaygın olarak kullanılan yaklaşımlardan Hartree-Fock yaklaşımı elektronik yapı çözümü kullanılabilir. Hartree-Fock yaklaşımının avantajı; varyasyonel olması, toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanması ve tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir Slater determinantı kullanmasıdır. Fakat Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki korelasyonu göz önüne almaz.

3.2.2. Hartree yaklaşımı

Katıdaki elektronların tümünün kuantum mekaniksel davranışını ifade etmek için, sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplamak gerekir. İlke olarak çok elektronlu dalga fonksiyonu, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde elde edilebilir. Fakat uygulamada potansiyel, katıdaki diğer elektronların davranışlarıyla belirlenir. Aslında birbirlerine yakın elektronlar, birbirlerine uzak olan elektronlara göre daha güçlü etkileşme içindedir. Elektronların tamamının Schrödinger denklemi çözümü için aynı anda yaklaşık olarak 10^{23} diferansiyel denklemin çözülmesi gerekir. Günümüzde bu hesaplamalar mümkün olmamakla birlikte gelecekte hızlı gelişen bilgisayar teknolojisi sayesinde bu problemlerin üstesinden gelinebilir.

Hartree tarafından problemi çözmek için ilk adım atılmıştır [43]. Hartree çok-cisim dalga fonksiyonlarının biçimi hakkında bir varsayım yapmış ve çok-cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir grubu olarak üretmiştir. Değişmeyen, homojen bir sistemde, bu dalga fonksiyonları basit düzlem dalgalar olarak kabul edilebilir. Kabul edilen bu varsayımla birlikte, değişim (varyasyon) ilkelerinden yararlanmak mümkün olmaktadır. Sistemin taban durum özelliklerini olabildiğince doğru bir şekilde ifade eden parametre değerlerinin seti, toplam enerjiyi minimize eden parametrelerdir.

Hartree, değişim metoduyla çok-elektronlu sistemin Hamiltonyen denklemini açıkladı [43]. N elektronlu sistemi çözmek için, N tane denklem bulunması gerekir. Çok-elektron dalga fonksiyonunu oluşturmak için N tane tek-elektron dalga fonksiyonlarının her biri çarpım şeklinde yazılır. Elde edilen denklemler zamandan bağımsız Schrödinger denklemine benzer. Sistemin elektron dağılımının zaman ortalamasına, diğer elektronların hareketi yakından bağlıdır. Bu etken, her bir elektronu tek parçacık olarak ayırma olanağı sağlar. Kristalde bulunan elektronlar için yaklaşık olarak tek-parçacık dalga fonksiyonlarını hesaplanmamıza izin veren Hartree yaklaşımıyla, diğer ilgili özellikler de

hesaplanabilir. Fakat nötral homojen bir sistemde katıdaki elektronları tutan bağlanma enerjileri olmayacağını ifade ettiğinden dolayı, Hartree yaklaşımı iyi sonuçlar vermez. Aynı zamanda bu ifade katılardan elektronları koparmak için, katılara sonlu bir enerji verilmesi gerektiğini ispat eden deneysel bulgularla ters düşer.

Pauli Dışarlama Prensibine göre bir elektron aynı kuantum durumunda bulunamaz. Yani bu beş kuantum sayısından mutlaka birinin farklı olması gerekmektedir. Enerji seviyelerinin işgalinde de Pauli Prensibi geçerlidir. Bu prensibe göre, aynı kuantum sayılarına sahip uzayın aynı noktasında iki fermiyon bulunamaz. Bu prensip, aynı kuantum setlerine sahip özdeş fermiyon çiftleri arasındaki etkin itmeyi ifade eder.

Pauli Dışarlama Prensibi matematiksel olarak, parçacık çiftlerinin değiş-tokuşu sırasında antisimetrik olan dalga fonksiyonlarını sağlamak için kullanılır. Değiş-tokuş işlemi sırasında fermiyonların yalnızca işaretleri değişir. Hartree dalga fonksiyonları antisimetrikten daha çok simetrik bir özelliكتedir. Yani Hartree yaklaşımı, Pauli Dışarlama Prensibini ihmal eder.

Çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu Hartree yaklaşımında, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır [44,45]. Böylece dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Pi \quad (3.9)$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i) \quad (3.10)$$

şeklinde belirtilir. i . elektrona etki eden potansiyel,

$$V_i(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (3.11)$$

eşitliği ile verilir. Potansiyel, Hartree ve iyon potansiyellerinin toplamıdır. Eş. 3.9'dan faydalanarak V_{iyon} potansiyeli ve $V_{Hartree}$ potansiyeli,

$$V_{iyon}(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}-\vec{r}_{\alpha}|} \quad (3.12)$$

$$V_H(\vec{r}) = - \int d\vec{r}' \frac{r(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (3.13)$$

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

$$n(\vec{r}') = \sum_{i \neq j} |\Psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (3.14)$$

ile verilir.

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \quad (3.15)$$

ile verilen Hamiltonyenin Eş. 3.10 ile alınan beklenen değerini (toplam enerji) en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi ile verilir. Bu denklem,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.16)$$

şeklinde. Eş. 3.10 ile sistemin dalga fonksiyonu bulmak için, Eş. 3.16'yı orbitaller için öz uyumlu çözmek gerekir. Korelasyon ve değiş-tokuş tesirleri hesaba katılmadığı için, Hartree yaklaşım günümüzde oldukça nadir kullanılmaktadır.

3.2.3. Hartree - Fock yaklaşımı

Elektronik dalga fonksiyonun, Pauli Prensipli'ni sağlamaması sorunundan dolayı, 1928 yılında Hartree tarafından, atomların dalga fonksiyonlarını türetmek için ilk başarılı adım atılmıştır [44]. Hartree yaklaşımında elektronik dalga fonksiyonu, elektronik orbitallerin antisimetrik çarpımı olarak yazılır [46]. Yani, Hartree yaklaşımında çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, N tane tek elektron dalga fonksiyonunun çarpımı olarak yazılabilir.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \dots \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \phi_3(\vec{r}_3) \dots \dots \phi_N(\vec{r}_N) \quad (3.17)$$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \dots \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i) \quad (3.18)$$

Dalga fonksiyonun değiş-tokuş etkilerinin oluşturduğu enerji ve dalga fonksiyonun antisimetrik özelliği hesaba katıldığında geliştirilen Hartree-Fock Teorisi ile elde edilen sonuçlar deneysel verilere daha yakındır.

En basit dalga fonksiyonu, Slater determinantı,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.19)$$

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det|\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N| \quad (3.20)$$

ile belirtilir [47]. Burada her $\phi_k(\vec{r})$ uzaysal yörünge ile $\sigma(s)$ spin fonksiyonunu çarpımından, $\psi_i(\vec{x})$ fonksiyonu oluşmaktadır.

Hartree-Fock yaklaşımında, her elektron diğer $N-1$ tane elektronun itiminden kaynaklanan bir etkin potansiyel içerisinde hareket etmektedir. Bu yüzden diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilinmesini gerektirmektedir. $N-1$ elektronun dalga fonksiyonları, tek elektron dalga fonksiyonları gibi alınarak tek elektron dalga fonksiyonu elde edilebilir. Tüm elektronlar için bu işlem tek tek yapılır ve yeni dalga fonksiyonlarıyla öz uyumlu bir çözüm elde edilinceye kadar bu işleme devam edilir. Etkileşen sistemin tam taban durum dalga fonksiyonu tek Slater determinantı olarak temsil edilemez, fakat yine de Slater determinantı varyasyonel deneme fonksiyonu olarak kullanılabilir. Bu deneme fonksiyonu Hamiltonyenin beklenen değerinin i . elektronun dalga fonksiyonu $\psi_i(\vec{x})$ ye göre minimize edilmesiyle (varyasyon ilkesi) en iyi şekilde elde edilir ve öz uyumlu Hartree-Fock denklemleri elde edilir:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{v}_{dış}(\vec{r}) + \hat{v}_{HF}(\vec{r}\sigma; \{\psi_j\}) \right] \psi_i(\vec{r}\sigma) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}\sigma) \quad (3.21)$$

Parantez içindeki ilk terim kinetik enerji operatörü, ikinci terim elektronlarla çekirdek arasındaki etkileşim potansiyeli operatörü, son terim ise Hartree-Fock potansiyeli operatörüdür.

3.2.4. Hohenberg- Kohn teoremi

Kuantum mekaniksel bir sistemde tüm temel özellikler bir dış potansiyel ile belirlenir. İlk kez Hohenberg-Kohn [37], temel fonksiyonlar ile bir sistemin tanımlanmasının yetersiz olduğunu ve dalga fonksiyonları ya da bir potansiyel yerine yoğunluğun kullanılabileceğini göstermiştir. Başka bir ifade ile Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin temelleri oluşturulmuştur. Esasen iki teorem bulunmaktadır; dışsal potansiyel, $V_{dış}(r)$, N elektronlu bir sistem için Hamiltonyeni tamamen sabit hale getirir; böylece $V_{dış}(r)$ ve N taban-durumlarının bütün özelliklerini belirleyebilmektedir. Elektron yoğunluğu $\rho(r)$ ve N birbirlerine,

$$N = \int \rho(r) dr \quad (3.22)$$

ile ifade edilen normalizasyon şartıyla bağlıdır. Birinci Hohenberg-Kohn teoreminde, bu ifadede bulunan $V_{dış}(r)$ ve N yerine elektron yoğunluğu $\rho(r)$ temel değişken olarak kullanılmıştır.

“Küçük bir sabitle toplanan elektron yoğunluğu $\rho(r)$ vasıtasıyla dışsal potansiyel $V_{dış}(r)$ belirlenir” [37] şeklinde ifade edilir. Bu sabitle hiçbir şey değiştirmemektedir. Çünkü Hamiltonyeni H olan Schrödinger denklemi Hamiltonyeni $H + \text{sabit}$ olan denklem tam olarak aynı öz fonksiyonları verir ve tüm enerji öz değerleri sadece bir sabit kadar kaymış olurlar. Başka bir deyişle bu teorem;

“Prensip olarak kararlı bir kuantum mekanik sisteminin her bir gözlenebilir (enerji dahil), taban-durum yoğunluğu yardımıyla hesaplanabilir; yani her bir gözlenebilir, taban durumu yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılabilir” [37] şeklinde ifade edilebilir. O halde; $\rho(r)$, N ve $V_{dış}(r)$ tayin edilebilmektedir.

Evrensel olan Hohenberg-Kohn fonksiyoneli sadece yoğunluk üzerine etkileşmektedir. Fonksiyonelin biçimi(formu), incelenen belirli bir sisteme bağlı değildir.

İkinci Hohenberg-Kohn teoremi ile enerjinin varyasyonel prensibi verilmektedir. Eğer yoğunluk elektron sayısını (N) doğru olarak temsil edebiliyorsa, bu yoğunluktan hesaplanan toplam enerji, taban-durum (temel) seviyesinin gerçek enerjisinden daha az

olamaz ve taban duruma ait yoğunluk ilke olarak yalnızca yoğunluk içeren varyasyonel metot kullanılarak hesaplanabilir.

3.2.5. Kohn-Sham (KS) denklemleri

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin baz aldığı iki teoremi ifade ettikten sonra, $F[\rho]$ fonksiyonu açıkça aşağıdaki şekilde yazılır,

$$F[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (3.23)$$

Bu fonksiyondan faydalanan Hohenberg ve Kohn, verilen bir dış potansiyel için toplam enerjisini aşağıdaki şekilde ifade etmişlerdir [37].

$$E_{el}[V_{dış}, n] = \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + F[n] \quad (3.24)$$

ile verilen temel hal enerji dalga fonksiyonu,

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (3.25)$$

ifadesi olur. Denklemdaki $G[\rho]$, 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından aşağıdaki gibi iki kısım halinde tanımlanan $F[\rho]$ tipinde bir fonksiyondur [38].

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{dt-e}[\rho] \quad (3.26)$$

Bu denklemdaki $E_{dt-e}[\rho]$ hala tam olarak bilinmemekle beraber, bağımsız elektron modeli için klasik olmayan çok cisim değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşimleri ifade eder. Denklemdaki $T_0[\rho]$ ise, $\rho(r)$ yoğunluklu birbirleriyle etkileşmeyen elektron sisteminin kinetik enerjisidir. Eş.3.26 bir önceki Eş 3.25 denkleminde yerine konulursa, bir $V_{dış}$ potansiyeli için enerji ifadesi,

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[\rho] \quad (3.27)$$

şeklini alır. Bu eşitlikteki enerji değerlerini hesaplamak için yapılması gereken üç zorluk vardır [48].

- i. E_{el} değerini minimum yapan $\rho(r)$ temel hal elektronik yük yoğunluğunu tanımlamak için bir metot gereklidir.
- ii. Dalga fonksiyonuyla ilgili bilgi sahibi olunmadığından dolayı sadece verilen $\rho(r)$ yoğunluğu ile $T_0[\rho]$ değeri tam olarak belirlenemez.
- iii. Birkaç basit sistem haricinde hakkında hiçbir bilgiye sahip olmadığımız $E_{dt-e}[\rho]$ fonksiyonuna bazı yaklaşımlar yapılması gerekir.

Kohn ve Sham'ın önerileriyle yukarıda bahsettiğimiz ilk iki zorluk 1965 yılında şu şekilde çözümlenmiştir [38].

Burada Eş. 3.27 ile verilen enerji ifadesini minimum yapan elektronik yük yoğunluğunun $n(r)$ olduğu kabul edilir. Böylece bu denklem,

$$E_{el}[V_{dış}, n] = T_0[n] + \int dr V_{dış}(r) n(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[n] \quad (3.28)$$

şekline dönüşür. İlk olarak aşağıdaki gibi ifade edilen bir $n(r)$ elektron yoğunluğuna bağlı bir tek parçacık deneme potansiyeli, V_{den} tanımlayalım:

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (3.29)$$

Eşitlikteki toplam, dolu durumlar ($j=1, 2, 3, \dots, N$) üzerinden yapılmaktadır. $\phi_j(r)$ ise, aşağıdaki gibi birbirleriyle etkileşmediğini kabul ettiğimiz Schrödinger eşitliğini sağlayan, elektronların dalga fonksiyonlarıdır:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(r) \right] \phi_j(r) = \varepsilon_j \phi_j(r) \quad (3.30)$$

Bu eşitliğin bir çözümü,

$$\sum_j \varepsilon_j = \sum_j \left[\phi_j, \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(r) \right) \phi_j \right] = T_0[n] + \int dr V_{den}(r) n(r) \quad (3.31)$$

şeklinde yazılır. Böylece Eş. 3.28 aşağıdaki ifadeye dönüşür:

$$\begin{aligned} E_{el}[n] = \sum_j \varepsilon_j - \int dr V_{den}(r) n(r) + \int dr V_{diş}(r) n(r) \\ + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[n] \end{aligned} \quad (3.32)$$

Bu ifadeyi, V_{den} 'i, $n(r)$ 'nin bir fonksiyonu kabul edip, $n(r)$ 'ye bağlı olarak ya da $n(r)$ 'yi V_{den} 'in bir fonksiyonu kabul edip, V_{den} 'e bağlı olarak; minimum hale getirmesi gerekir. Sonuçta $n(r)$ 'ye bağlı bir döngü alarak, $E_{el}[n]$ 'yi minimum yapacak olan V_{den} denklemi aşağıdaki gibi yazılabiliriz:

$$V_{den}(r) = V_{diş}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} + sbt = V_{SCF}(r) + sbt \quad (3.33)$$

Denklemdaki V_{SCF} , Kohn-Sham potansiyeli olarak adlandırılan etkin bir potansiyeldir ve şu şekilde ifade edilir [38]:

$$\begin{aligned} V_{SCF}(r) &= V_{diş}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} \\ &= V_{diş}(r) + V_H(r) + V_{dt-e}(r) \end{aligned} \quad (3.34)$$

Bu eşitlikteki V_H , Coulomb potansiyelidir. Eş. 3.34'de tanımlanan aşağıdaki

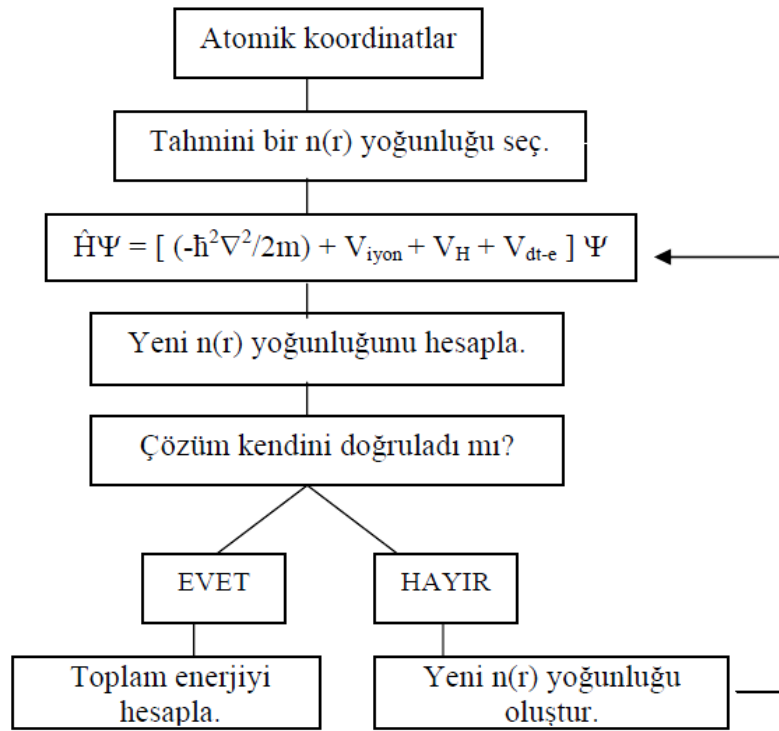
$$V_{dt-e}(r) = \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} \quad (3.35)$$

ifadesi ise etkin bir tek elektron değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim (değiş-tokuş korelasyon) potansiyelidir. Böylece 3.29 ve 3.30 eşitlikleri sırasıyla, temel hal durumunu belirtecek şekilde,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{SCF}(r) \right] \phi_j(r) = \varepsilon_j \phi_j(r) \quad (3.36)$$

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (3.37)$$

olarak ifade edilebilir. Eş. 3.36'deki $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{SCF}(r)$ ifadesi, Kohn-Sham hamiltoniyeni ($\hat{H}_{SCF}$) olarak adlandırılır. Bu denklemler kendini doğrulayarak çözülebildiklerinden dolayı kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri olarak bilinirler [38]. Bu doğrulama işlemi algoritma diyagramıyla Şekil 3.1'de gösterilmiştir [49-51].



Şekil 3.1. Bilgisayar programında, bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama yöntemi kullanarak hesaplayan bir akış çizelgesi.

3.2.6. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)

Bu yaklaşımda, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi $\rho(\vec{r})$ yerel yoğunluğuna eşit yoğunluktaki homojen elektron gazının enerjisine eşittir ve

$$E_{dt}^{YYY}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{dt} \rho(\vec{r}) d^3r \quad (3.38)$$

ile ifade edilir. Sabit bir n yoğunluğuna sahip olan elektron gazındaki parçacık başına düşen değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi uzaysal olarak $\varepsilon_{dt} \rho(\vec{r})$ ile verilir. Ceperley ve Alder (1980) tarafından, ε_{dt} değeri, değişen yoğunluklardaki homojen elektron gazları enerjilerinin Monte Carlo hesaplamaları baz alınarak hesaplanır [52]. Yerel yoğunluk yaklaşımı, homojen elektron gazı için tam bir ifade olduğundan dolayı elektron yoğunluğu çok hızlı değişmeyen sistemlerde yeterince iyi sonuçlar verir [53].

$$V_{dt}[\rho] = \frac{\delta E_{dt}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.39)$$

$$V_{dt}[\rho] = \frac{\delta E_{dt}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}$$

bağıntısıyla değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli,

$$V_{dt}^{YYY} = \frac{\partial E_{dt}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho} = \frac{\partial}{\partial \rho(\vec{r})} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{dt}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_{dt}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \varepsilon'_{dt}[\rho(\vec{r})] \quad (3.40)$$

şeklindedir. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı bant hesaplamalarında oldukça geniş bir şekilde kullanılır. Temel durum özellikleri (Yığın modülü, örgü sabiti vb.) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı ile iyi bir şekilde ifade edilebilmektedir. Yerel Yoğunluk Yaklaşımını kullanarak en sade biçimde değiş-tokuş enerjisi ve korelasyon enerjisi elde edilir [54].

3.2.7. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY)

Yerel Yoğunluk Yaklaşımındaki bu başarı, diğer bir yaklaşım olan Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı'nın geliştirilmesi için imkan sağlamıştır. GGY oldukça fazla kullanan kesim vardır, YFT için gerekli doğruluğu sağladığından dolayı kimyacılar tarafından benimsenmiştir. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı'nın kısaca temel fiziksel düşünceleri: YYY'nın sonrasındaki ilk basamak yoğunluk gradyentinin büyüklüğü $|\nabla n|$ fonksiyonelinin kullanılmasıdır. Böylece Kohn ve Sham'ın esas çalışmasında ifade edilen ve Herman ve diğerleri tarafından Gradyent Açılımı Yaklaşımı (GAY) geliştirilmiştir [55]. Korelasyon ve değiş-tokuş enerjilerinin düşük derece açılımları bilinmektedir [54]. GAY bu ifade ile birlikte, YYY'dan daha iyi bir gelişim sağlayamamaktadır. Sebebi toplama kuralları ve diğer gerekli şartları ihmal etmesidir. Bu ihmalden dolayı genellikle kötü sonuçlar

verir [55]. Buradaki esas sorun, gradyentlerin büyük olması ve açılımın gerçek malzemelerde kırılmasıdır. GGY terimi, istenilen özellikleri korumak amacı ile büyük gradyentlerdeki davranışları modifiye etmek üzere fonksiyonlar için çeşitli yollar önerir. Genelleştirilmiş bir form olarak fonksiyon;

$$E_{dt}^{GGY}[n] = \int d^3 \vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{dt}(n, |\nabla n|)$$

$$E_{dt}^{GGY}[n] = \int d^3 \vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{dt}^{hom}(n) F_{dt}(n, |\nabla n|) \dots \dots \dots (3.41)$$

ile ifade edebilir [56]. Burada $\epsilon_{dt}^{hom}(n)$ polarize olmamış gazın değiş-tokuş enerjisidir ve F_{dt} boyutsuzdur. Burada;

$$s_m = \frac{|\nabla^m n|}{(2k_F)^m n} = \frac{|\nabla^m n|}{2^m (3\pi^2)^{m/3} (n)^{(1+m/3)}} (3.42)$$

ile verilen m'nci dereceden boyutsuz indirgenmiş yoğunluk gradyent terimleri ile çalışılması daha uygundur. $k_F = 3(2\pi/3)^{1/3} r_s^{-1}$ olduğundan, s_m , elektronlar arasındaki ortalama uzaklık r_s 'ye normalize edilmiş yoğunluğun m. mertebe oransal değişimi ile orantılıdır. İlk Gradyentlerin açık şekli şöyle ifade edilebilir;

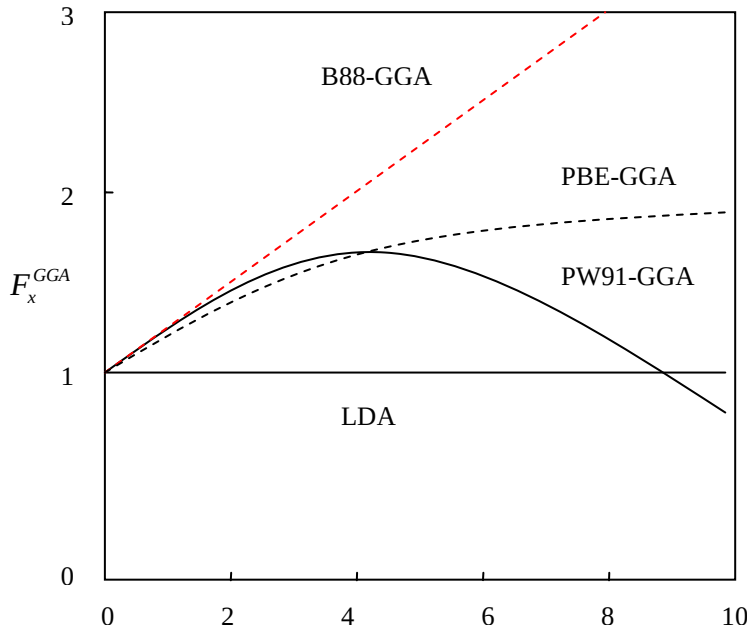
$$s_1 \equiv s = \frac{|\nabla n|}{(2k_F)n} = \frac{|\nabla r_s|}{2(2\pi/3)^{1/3} r_s} (3.43)$$

Analitik olarak F_x açılımındaki en düşük dereceli terimler hesaplanır [54-56].

$$F_x = 1 + \frac{10}{81} s_1^2 + \frac{146}{2025} s_2^2 + \dots \dots \dots (3.44)$$

Becke (B88) [57], Perdew ve Wang (PW91) [58] ve Perdew-Burke- Enzerhof (PBE) [59] tarafından $F_x(n, s)$ için üç tane yoğun olarak kullanılan form önerilmiştir. Bu üç yaklaşım için Şekil 3.2'de F_x etkenleri karşılaştırılmıştır. GGY iki bölgeye Şekil 3.2' deki gibi

küçük s ($0 < s < 3$) ve büyük s ($s > 3$) olarak ayrılabilir. Küçük s bölgesi pek çok fiziksel uygulama için yeterli olması ile birlikte F_x in farklı değerleri yaklaşık olarak benzer şekillere sahiptir. Sonuçta ise, küçük s bölgesinde benzer bir iyileştirmeyi GGY'ler küçük yoğunluk gradyent katkısı olan birçok sistem için sağlar. $s > 3$ bölgesinde ise farklı fiziksel şartlar, F_x ' in çok farklı davranımlarına neden olur. Belli fiziksel özellikler için GGY'nin hangi formunun doğru sonuca ulaşacağı kesin değildir. Korelasyonu bir fonksiyonel olarak ifade etmek oldukça zordur, ancak korelasyon enerjisinin toplam enerjiye katkısı karakteristik olarak değiş-tokuş enerjisinden çok daha küçüktür.



Şekil 3.2. Farklı GGY (GGA) yaklaşımları için değiş-tokuş iyileştirme faktörü F_x 'in boyutsuz yoğunluk Gradyenti s 'nin fonksiyonu olarak gösterimi [17].

3.2.8. Düzlem dalga (PW) gösterimi

Baz fonksiyon terimleriyle elektronik dalga fonksiyonu gösterilebilir. Bu işlemde 3 muhtemel durum şöyledir;

- 1) Doğrudan olarak bir fiziksel anlama sahip yerleşmiş baz setleri vardır ve bu yerleştirilmiş baz setleri atomik orbitallerden elde edilebilir. Küresel harmoniklerle kombine edilmiş radyal Gaussian sıklıkla bu maksatla kullanılır.
- 2) Düzlem dalgalar iyonlarla etkileşme içinde olmadığından, periyodik katıların hesapları için idealdir. Düzlem dalgaların normal uzaya veya ters uzaya transfer

edilmesiyle elektronik durumların fiziksel bir portresi oluşturulabilir. Bu işlemi yaparken hızlı Fourier dönüşümleri kullanılır ve oldukça verimli bir şekilde sonuç elde edilebilir.

- 3) Düzlem dalga baz fonksiyonlarının çekirdeğe yakın bölgelerde kullanması, ara bölgeleri incelenmesinin zorluğundan, avantajdır.

Düzlem dalgalar, *ab-initio* kodlarında baz setleri olarak kullanılır. Böyle kullanılmasının sakıncalarından biri ters uzaydaki büyük titreşimlerin, kolaylıkla tarif edilememesidir. Buna rağmen Pseudo-potansiyel yaklaşımı periyodik sınır koşulları altında verimli bir doğruluk meydana getirir. Bloch teoreminde, periyodik bir sistem içinde elektronik dalga fonksiyonu,

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \varphi_{n,\vec{k}}(r) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (3.45)$$

şeklinde ifade edilebilir. Denklemdaki n bant indisi, $\vec{k}$ dalga vektörü ve $\varphi_{n,\vec{k}}$ uzaydaki ilkel hücrenin periyodikliğine sahip olan,

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.46)$$

bir fonksiyondur. Bu denklemler herhangi bir $\vec{R}$ vektörü için tanımlanmıştır. Bu periyodik fonksiyon düzlem dalga gösteriminde,

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k},\vec{G}} \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (3.47)$$

seri olarak açılabilir. Denklemdaki $\vec{G}$ ters-örgü uzay vektörü, Ω ise ilkel hücrenin hacmidir. Bu vektörler,

$$\frac{1}{2\pi} |\vec{G} \cdot \vec{R}| \in IN \quad (3.48)$$

denklemindeki özelliği sağlar. Bu denklemdaki $\vec{R}$ herhangi bir örgü vektörü olmakla birlikte, IN tamsayı setlerini belirtir. Böylece Bloch teoremi otomatik olarak sağlanmış

olur. Bu nedenle denklem 3.48, $\varphi_{n,\vec{k}}$ dalga fonksiyonunun farklı karmaşık Fourier setleridir. Ters dönüşüm yardımıyla,

$$C_{n,\vec{k},\vec{G}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} d^3\vec{r} \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (3.49)$$

katsayılar elde edilir. Uygulamada $\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ dalga fonksiyonu uzaydaki bütün $\vec{r}$ noktalarında bilinemez. Fakat sonlu bir örgüde bu işlem daha basite indirgenir. Denklem 3.49'un integrali bu sebepten dolayı farklı bir toplam üzerinden alınması gerekir. Bir orbitalin ters uzaydaki kinetik enerjisi,

$$\begin{aligned} T_n &= -\frac{1}{2} \langle \varphi_{n,k} | \nabla^2 | \varphi_{n,k} \rangle \\ &= \frac{1}{2\Omega} \sum_{\vec{G}} |k + \vec{G}|^2 |C_{n,k}|^2 \end{aligned} \quad (3.50)$$

şeklinde ifade edilir. Bu hesaplamalardaki doğruluk Eş. 3.47'de belirtilen serideki, düzlem dalgaların sayısıyla belirlenir. Bu denklemin kontrolü için Eş. 3.50 ile belirtilen kinetik enerjiye olan katkının maksimumu olan ve E_c (cut-off) kesme enerjisi olarak adlandırılan terimle yapılır. Buradaki baz setlerinin boyutları E_c (cut-off) enerjisiyle ifade edilir ve bu,

$$\frac{1}{2} |k + \vec{G}|^2 \leq E_c \quad (3.51)$$

koşulunu sağlar. Metalik olmayan düzensiz ve büyük sistemlerin hesabı için bu koşul, çoğunlukla dalga vektörünün özel değerleri için kullanılır. Buradaki özel değer $\vec{k} = 0$ olan Gama noktası olarak ifade edilir. Böylece orbitaller sadece bant indisi olan n ile etiketlenmiş olurlar.

3.2.9. Pseudo-potansiyel (PP) metodu

Bir önceki bölümde periyodik sınır şartlarıyla düzlem dalga baz setleri kullanıldığı bahsedildi. Baz fonksiyonlarının setleri yardımıyla Kohn-Sham denklemleri çözülebilir.

Periyodik bir sistem tanımlandığında düzlem dalgalar kavramsal olarak açıktır ve bu dalgalar nümerik çözümler sağlar, Hartree potansiyelinin hesaplanması için bu düzlem dalgalar Poisson denkleminin entegrasyonuna izin verir ve ayrıca kinetik enerjinin hesaplanmasını da mümkün kılar. Kohn-Sham formalizasyonunda, kor orbitallerinin büyük titreşimleri nedeniyle atomların etrafındaki düzlem dalgalar doğrudan kullanılamazlar. Bu titreşimleri uygun bir şekilde çözebilmek için büyük baz setlerine ihtiyaç vardır. Fakat kor orbitalleriyle bağlı olan toplam enerjiler, valans bandı dalga fonksiyonlarına bağlı olan enerjiden büyüktür.

Kimyasal reaksiyonlar çekirdekten oldukça uzakta bulunan valans elektronlarını da içerdiğinden, kor elektronlar kimyasal bağlanma durumunda nerdeyse etkisiz kalmaktadır. Bunlar kor diziliminde hemen hemen hareketsiz veya donmuş olarak alınırlar. Kohn-Sham denklemlerinin çözümünde bu yaklaşım kullanılır ve kor orbitalleriyle alakalı serbestlik derecelerinin tümüyle ihmal edilmesiyle meydana getirilir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{SCF}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.52)$$

Eş. 3.52' ün haricinde kor elektronlarının haritasını çıkarma işlemi, Pseudo-potansiyelin temeli oluşturur. Çekirdek potansiyeli Hamiltonyende, tüm elektron hesaplamalarında valans elektronlarının enerjilerine karşılık gelen en düşük enerjiye sahip yeni bir potansiyel ile yer değiştirilir. Ayrıca, bu Pseudo-potansiyelle çekirdekten uzaktaki bölgeler için, valans dalga fonksiyonlarının şeklini oluşturmaya ihtiyaç duyulur.

Çekirdeğe yakın bölgelerde güçlü potansiyelin sebep olduğu hızlı dalga fonksiyonu titreşimleri ve farklı durumlardaki ortogonalite koşulu büyük bir cut-off(kesme) enerjisi anlamı ifade eder ve bu koşul baz setlerini kullanma gerekliliği oluşturur. Fizik ve kimya çalışmalarında, kor elektronlarının atomlardan nerdeyse bağımsız olduğunu ve yalnızca valans elektronlarının atomlarla güçlü etkileşmeler gerçekleştirdiğini göstermiştir. Bundan dolayı kor elektronlarının durumları sabitlenmiş kabul edilir ve her bir atomik tür için çekirdek ile etrafındaki kor elektronlarını hesaba katan bir Pseudo-potansiyel meydana getirilebilir. Modifiye edilmiş bu potansiyelle bağlı Pseudo-dalga fonksiyonları, doğru dalga fonksiyonlarının hızlı salınımları gibi davranmaz. Dalga fonksiyonların gösterimi

için düzlem dalgaların sayısının azaltılmasına gereksinim duyulur. O zaman yapılacak hesaplamalar sadece valans elektronları kavramını içerir.

Bir potansiyel oluştururken verilen bir kor yarıçapının dışındaki doğru potansiyele denkleştirilir. Buna benzer olarak, her bir Pseudo-dalga fonksiyonu bu uzaklığın ötesindeki dalga fonksiyonuna denkleştirilmelidir. Bundan başka kor bölgesinin haricinde elde edilen yük yoğunlukları, doğru yük yoğunluğuyla aynı olmalıdır. Bu koşul norm-conservation diye bilinir. Faz kaymaları kapsayacak şekilde elementin atomik özellikleri korunmalıdır. Faz kaymalarının sebebi kor yönündeki saçılmalardır. Farklı açısai momentum durumlarında farklı faz kaymaları olacaktır. Genel olarak bu sebepten dolayı bir Pseudo-potansiyel farklı açısai bileşenleri için izdüşümleri yerel olmamalıdır. Pseudo-potansiyel için genel form yarı yerel,

$$v_i(\vec{r}, \vec{r}') = v_{i,loc}(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}') + \sum_l v_{i,l}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (3.53)$$

bir ifadedir [60]. Buradan

$$v_{i,l}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{2l+1}{4\pi} v_{i,l}(r) P_l(\hat{r} \cdot \hat{r}') \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (3.54)$$

yazılır. Buradaki P_l ifadesi l . dereceden Legendre polinomları ve farklı açısai momentum durumlarının öz-fonksiyonları üzerine elektronik dalga fonksiyonlarının iz düşümüdür. $v_{i,loc}(\vec{r})$ potansiyelinin seçimi ise keyfidir.

ab-initio işlemi kullanılarak Pseudo-Potansiyeller (PP) oluşturulur [61-63]. Tüm-elektron YFT yaklaşımıyla, yalıtılmış atom için doğru dalga fonksiyonun hesaplanması sağlanır. Salınımları ortadan kaldırmak için Valans dalga fonksiyonlarının sonuçlanmasıyla norm-conserving (norm korunumu) izin verdiğince kor bölgesinde değişim yapılır. Bu işlemle çok değişkenli sistemler arasında geçişi sağlayan Pseudo-Potansiyel üretilir.

3.3. Lineer Tepki ve Örgü Dinamiği

Harmonik kuvvet sabitleri, kristallerin elektronik, lineer ve statik tepkisiyle belirlenmiştir [64,65]. Bu nedenle, adyabatik yaklaşımda örgü bozukluğu, elektron üzerine etkiyen statik bir pertürbasyon olarak görülebilir. Bu Hellmann-Feynman teoreminin [66,67] basit bir uygulamasıdır. Amaç, bir dış statik pertürbasyonun uygulaması üzerinde elektron yoğunluğunun lineer değişimi, pertürbasyonda ikinci dereceden değişimini göstermesi içindir [68].

Bir kristal yapı içerisinde elektron üzerine etkiyen bir dış potansiyel ($V_{\vec{\lambda}}$), $\vec{\lambda} \equiv \{\lambda_i\}$ parametrelerinin sürekli bir fonksiyonu olarak düşünüldüğünde, Hellmann-Feynman teoremi, $\vec{\lambda}$ dış parametrelerinin bir fonksiyonu olarak kuvveti, $V_{\vec{\lambda}}$ 'nın türevinin temel durum beklenen değeriyle verilmesini tanımlar.

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int n_{\vec{\lambda}}(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} \quad (3.55)$$

Denklemden elektron temel durum enerjisini $\varepsilon_{\vec{\lambda}}$, elektron yoğunluk dağılımını ise $n_{\vec{\lambda}}$ ifade etmektedir. Enerjideki toplam değişimler Eş. 3.55'dan elde edilir. Bu denklemi Taylor serisine açtığımızda;

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int \left(n_o(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + \sum_j \frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_o(\vec{r}) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) d\vec{r} + \sigma(\vec{\lambda}^2) \quad (3.56)$$

denklemi elde edilir. Bu denklemdeki türevlerin hepsi $\vec{\lambda} = 0$ 'da hesaplanarak, integralinin alınmasıyla aşağıdaki denklem yazılabilir.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\vec{\lambda}} = \varepsilon_o + \sum_i \lambda_i \int n_o(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} \\ + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left(\frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_o(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.57)$$

Kullanılan $\bar{\lambda}$ parametreleri, $u_{\alpha i}(\bar{\mathbf{R}})$ ile gösterilen iyon yer deşiştirmelerini tanımlar. Böylelikle $\varepsilon_{\bar{\lambda}}$ enerjisinin ikinci dereceden türevi, kuvvet sabitleri matrisi ile ilişkilidir ve bu ilişki şöyle verilebilir:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(\bar{\mathbf{R}}) \partial u_{\beta j}(\bar{\mathbf{R}}')} = C_{\alpha i, \beta j}(\bar{\mathbf{R}} - \bar{\mathbf{R}}') = C_{\alpha i, \beta j}^{\text{iyon}}(\bar{\mathbf{R}} - \bar{\mathbf{R}}') + C_{\alpha i, \beta j}^{\text{elektron}}(\bar{\mathbf{R}} - \bar{\mathbf{R}}') \quad (3.58)$$

Buradaki ilk terim, kuvvet sabitlerine olan iyonik katkıdır ve sistemin toplam enerjisinin iyon-iyon katkısının ikinci türevine

$$C_{\alpha i, \beta j}^{\text{iyon}}(\bar{\mathbf{R}} - \bar{\mathbf{R}}') = \frac{\partial^2 \varepsilon_{\text{iyon-iyon}}}{\partial u_{\alpha i}(\bar{\mathbf{R}}) \partial u_{\beta j}(\bar{\mathbf{R}}')} \quad (3.59)$$

eşittir. Buradan, son yazdığımız denklemdeki $\varepsilon_{\text{iyon-iyon}}$ terimi:

$$\varepsilon_{\text{iyon-iyon}} = \sum_{i,j} \sum_{\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\bar{\mathbf{R}} + \tau_i + \bar{\mathbf{R}}' - \tau_j|} \quad (3.60)$$

ile verilir. Bu denklemdeki eZ_i , hücre içindeki i. iyonun valans yüküdür. $\varepsilon_{\text{iyon-iyon}}$ teriminin değerlendirilmesi sonlu sistemler için problem teşkil etmez. Buna karşın sonsuz bir kristal için Eş. 3.60'ın toplamı yakınsamaz. Bu duruma benzer durumlar elektron-elektron ve elektron-iyon etkileşme terimlerinde de bulunur. Fakat kristaldeki yük nötrlüğü sebebiyle buna benzer problemler görmezden gelinebilir. Tekil olmayan $\varepsilon_{\text{iyon-iyon}}$ ifadesi Ewald yöntemi kullanılarak değerlendirilir. Kuvvet sabitlerine elektronik katkı,

$$C_{\alpha i, \beta j}^{\text{elektron}}(\bar{\mathbf{R}} - \bar{\mathbf{R}}') = \int \left(\frac{\partial n(\bar{\mathbf{r}})}{\partial u_{\alpha i}(\bar{\mathbf{R}})} \frac{\partial V_{\text{iyon}}(\bar{\mathbf{r}})}{\partial u_{\beta i}(\bar{\mathbf{R}}')} + n_o(\bar{\mathbf{r}}) \frac{\partial^2 V_{\text{iyon}}(\bar{\mathbf{r}})}{\partial u_{\alpha i}(\bar{\mathbf{R}}) \partial u_{\beta j}(\bar{\mathbf{R}}')} \right) d\bar{\mathbf{r}} \quad (3.61)$$

denklemini ile gösterilir. Bu denklemde $V_{\text{iyon}}(\bar{\mathbf{r}})$ elektronlara etkiyen Pseudo (iyonik) potansiyeldir.

$$V_{iyon}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, i} v_i (\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_i) \quad (3.62)$$

Eş. 3.61'de $\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R})}$; $\vec{R}$ 'deki birim hücre içinde bulunan i. iyonun α -yönündeki yer değiştirmesine olan elektron-yoğunluk tepkisi olarak ifade edilir. Ters uzayda kuvvet sabitlerinin matrisi

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}(\vec{q}) \quad (3.63)$$

ile tanımlanır. Eş. 3.63'deki N kristaldeki birim hücrelerin sayısıdır. İyonik katkı için verilen,

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(\vec{q}) = & \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G}, \vec{q} + \vec{G} \neq 0} \frac{e^{-(\vec{q} + \vec{G})^2 / 4\eta}}{(\vec{q} + \vec{G})^2} Z_i Z_j e^{i(\vec{q} + \vec{G})(\tau_i - \tau_j)} (q_\alpha - G_\alpha)(q_\beta - G_\beta) \\ & - \frac{2\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{e^{-\vec{G}^2 / 4\eta}}{\vec{G}^2} \left[Z_i \sum_l Z_l e^{i\vec{G} \cdot (\tau_i - \tau_l)} G_\alpha G_\beta \right] \delta_{ij} \end{aligned} \quad (3.64)$$

denklemindeki η , Ewald enerjisinde gerçek uzay teriminin ihmal edilmesine izin vermek için olabildiğince büyük seçilen parametredir. $\tilde{C}(\vec{q})$ 'ya elektronik katkı,

$$\tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(\vec{q}) = \int \left(\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}}} \right) \left(\frac{\partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\beta j \vec{q}}} \right) d\vec{r} + \delta_{ij} \int \left(n_o(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}=0} \partial u_{\beta j \vec{q}=0}} \right) d\vec{r} \quad (3.65)$$

ile tanımlanır. Bu denklemde $\partial V_{iyon}(\vec{r}) / \partial u_{\alpha i \vec{q}}$ ifadesi dış iyonik potansiyelin, örgü bozulmasına göre lineer değişimidir.

$$u_{\alpha i}(\vec{R}) = u_{\alpha i \vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad (3.66)$$

olmak üzere; $\partial n / \partial u_{\alpha i \vec{q}}$ ifadesi, elektron yoğunluğunun değişimi olarak ifade edilir. Eş. 3.64, kristalin harmonik kuvvet sabitlerini hesaplamayı sağlar ve örgü bozulmalarına

karşı elektron yoğunluğunun tepkisini gösterir. Dinamik matrisin köşegenleştirilmesiyle fonon frekansları,

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{\tilde{C}_{i,j}(\vec{q})}{\sqrt{M_i M_j}} \quad (3.67)$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklemdeki M , iyonik kütledir [29].

3.3.1. Yoğunluk fonksiyon teorisi içinde lineer tepki

Kohn-Sham denklemlerinin $V_{\text{iyon}}(\vec{r})$ iyonik bir potansiyel ile karakterize edilmiş kristal için çözüldüğünü varsayalım. $V_{\text{iyon}}(\vec{r})$ periyodik bir $\vec{q}$ ile verilen $\Delta V_{\text{bare}}^{\vec{q}}(\vec{r})$ pertürbasyon terimine eklenir. Öz-uyum potansiyeli $V_{\text{SCF}} \rightarrow V_{\text{SCF}} + \Delta V_{\text{SCF}}^{\vec{q}}$ ile verilebilir. Buradan eğer $\Delta V_{\text{SCF}}^{\vec{q}}(\vec{r})$ bilinirse Δn elektron yoğunluğunun lineer değişimi birinci dereceden pertürbasyon teorisiyle

$$\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \frac{\langle \psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | \psi_{c,\vec{k}+\vec{q}} \rangle \langle \psi_{c,\vec{k}+\vec{q}} | \Delta V_{\text{SCF}}^{\vec{q}} | \psi_{v,\vec{k}} \rangle}{\epsilon_{v,\vec{k}} - \epsilon_{c,\vec{k}+\vec{q}}} \quad (3.68)$$

denklemini elde edilir. Bu denklemdeki $\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G})$ terimi $\Delta n(\vec{r})$ 'nin Fourier dönüşümünü, v ve c sırasıyla valans ve iletkenlik bandını, Ω ise birim hücrenin hacmini belirtir. Toplama ise Birinci Brillouin Bölgesindeki bütün $\vec{k}$ 'lar üzerindendir. Valans ve iletkenlik bandları burada yasak enerji aralığı ile birbirinden ayrılmıştır. Başka bir ifadeyle, eğer Δn bilinirse ΔV_{SCF} Eş. 3.66'nin lineerize edilmesiyle,

$$\Delta V_{\text{SCF}}^{\vec{q}}(\vec{r}) = V_{\text{bare}}^{\vec{q}}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \Delta n(\vec{r}) \left[\frac{dv_{\text{XC}}}{dn} \right]_{n=n_0(\vec{r})} \quad (3.69)$$

denklemini yazılabilir. Buradaki n_0 pertürbe olmamış elektron yoğunluğudur. Bir sistemin formu olan Eş. 3.68 ve Eş. 3.69, iteratif olarak çözülür.

Verilen $\vec{q}$ 'nun pertürbasyonuna karşı lineer tepki sadece $\vec{q} + \vec{G}$ dalga vektörünün Fourier bileşenlerini ihtiva eder. Hesaplama yaparken kolaylık sağlaması için Eş. 3.68'in iletim bandları üzeri toplamından kaçınılmak istenir. Bu nedenle Eş. 3.68 yeniden düzenlenirse,

$$\Delta\tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \left\langle \psi_{v,\vec{k}} \left| e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} P_c G(\epsilon_{v,\vec{k}}) P_c \Delta V_{SCF}^{\vec{q}} \right| \psi_{v,\vec{k}} \right\rangle \quad (3.70)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte P_c , iletkenlik durumu üzerindeki izdüşümdür. $G(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - H_{SCF}}$ ifadesi pertürbe edilmemiş sistemin tek-elektron Green fonksiyonudur.

$\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}$ ifadesi yerel olmayan bir operatör olduğu durumlarda Eş. 3.70,

$$\Delta\tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_v \left\langle \psi_{v,\vec{k}} \left| e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} P_c \left| \Delta\psi_{v,\vec{k}+\vec{q}} \right. \right. \right\rangle \quad (3.71)$$

eşitliğine dönüşür. Eşitlikteki $\Delta\psi_{v,\vec{k}+\vec{q}}$, lineer sistemin çözümüdür.

$$\left(\epsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF} \right) \Delta\psi_{v,\vec{k}+\vec{q}} = P_c \Delta V_{SCF}^{\vec{q}} \left| \psi_{v,\vec{k}} \right\rangle \quad (3.72)$$

Eş. 3.71'deki lineer sistem, $\left| \epsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF} \right|$ determinantı yok olduğundan dolayı sonsuz çözümü vardır [29].

3.3.2. Fonon frekanslarının durum yoğunluğu hesaplama metodu

Durum yoğunluğu, kristal yapıda Birinci Brillouin Bölgesinde seçilen $\vec{q}$ dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu gösterir. Bu her frekansın durum yoğunluklarını gösteren eğrilerin bulunduğu bir grafikte ifade edilir. Yapılacak hesaplamalarda ilk olarak olabildiğince çok sayıda gerekir [69]. Fonon frekansının belirlenmesinden sonra,

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega_c}{8\pi^3} \sum_q \delta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (3.73)$$

eşitliğiyle durum yoğunluğu hesaplanır. Buradaki durum yoğunluğu $\rho(\omega)$, birim hücre hacmi Ω_c ve kristaldeki birim hücre sayısı ise N_0 ile belirtilir. Yukarıdaki denklem ile fonon dağılımından durum yoğunluğunun hesaplanabilmesi için bir deneme fonksiyonunu kullanılmak uygun olur.

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega_c}{8\pi^3} \sum_{\mathbf{q}} \theta(\omega - \omega(\bar{\mathbf{q}})) \quad (3.74)$$

Denklemden hesaplanan frekans farkı $|\omega - \omega(\bar{\mathbf{q}})| \leq \frac{\Delta\omega}{2}$ ise $\theta=1$ olur; diğer durumlarda sıfır olur. Bu frekans farkı, $\Delta\omega \approx 0,005$ THz olarak alınır. Her bir frekans değeri için bu hesaplama yapıldığından çok uzun sürer. Yapılan hesaplamalar neticesinde frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir pik meydana gelir. Frekans farkının sabit kaldığı noktalarda oluşan bu pikler, hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını belirtir [29,69].

4. MALZEMELERİN YAPISI VE KULLANILAN YÖNTEM

Bu tez çalışmasında CsCl yapıdaki TlCl ve TlBr halojenürlerinin yapısal, elektronik, elastik, fonon ve termodinamik özelliklerini araştırmak üzere, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi üzerine kurulu Quantum-Espresso programı kullanıldı. Yüksek dielektrik geçirgenliğine ve geniş band aralığına (3,8eV TlCl, 3,4eV TlBr) sahip bu malzemeler aynı zamanda yüksek elektronik polarlanabilirlik (TlCl için $\alpha = 4,8 \text{ \AA}^3$ ve TlBr için $\alpha = 5,1 \text{ \AA}^3$) değeri gösterir.

Son yıllarda Singh ve arkadaşları [6], GGA metodunu kullanarak TlCl ve TlBr için yapısal, elektronik ve elastik özelliklerini teorik olarak hesapladılar. Amrane ve arkadaşları [70], FP-LAPW metodu ile optik özelliklerini hesaplamışlar ve çalışmalarında dielektrik sabitini(ϵ_0), TlCl için 32,4 ve TlBr için 30,4 bulmuşlardır.

Yığın modülü ile termal genleşme katsayısı deneysel olarak Secco ve grubu [71] tarafından araştırılmıştır. Literatürde değişik metodlar kullanılarak bu malzemelerin fonon özellikleri incelenmiş [72-76] ve fonon dağılım eğrileri çizdirilmiştir. Elektronik özelliklerini içeren tüm çalışmalar [13, 77-80] bu iki halojenürün geniş band aralığına sahip olduğunu ortaya koymuştur.

4.1. Quantum-Espresso Programı

Bu tez çalışmasında kullanılan Quantum-Espresso programı, S. Baroni ve arkadaşları [81] tarafından geliştirilmiş bir bilgisayar programıdır. Bu program, periyodik bir kristalin, verilen Bravais örgüsü ve grup simetrisiyle YFT içerisinde düzlem-dalga baz setlerini, klasik (Hamann-Schlüter-Chiang) [62] ve ultrasoft (Vanderbilt) [82] Pseudo potansiyelleri kullanarak elektronik bant yapısını, elektronik durum yoğunluğunu ve toplam enerjisini hesaplar. Algoritma, önceki bölümde anlatılan genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) içeren Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) üzerine kurulmuştur. Program periyodik örgü kolları ve diğer valans elektronlarının oluşturduğu potansiyel içindeki bir valans elektron için, öz-uyumdan K-S denklemlerini çözer. K-S denklemleri, orbitalleri sınırlı bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir ve bu işlem iterasyon tekniğiyle çözülen özdeğer problemini kolaylaştırır.

Program, katının nokta grup simetrisi, yük yoğunluğu ve toplam enerjiyi hesaplamak için gerekli olan işlem sayısına indirger. Bu niceliklerin hesabı, yapısal (örgü sabitleri, Yığın modülü), mekanik (elastik sabitleri), dinamiksel (fonon frekansları) ve termodinamik özelliklerini açıklamaya izin verir. Hesaplamalarda kullanılan GGY yaklaşımı, deneysel bir parametreye ihtiyaç duymadan değiş-tokuş enerjisini ifade eder. Bu yaklaşım kovalent ve metalik sistemler için oldukça iyi sonuçlar verir ve *ab-initio* yaklaşımının güçlü bir koludur. Dış potansiyel $V_{dış}(\vec{r})$ olmak üzere, K-S denklemleri ile YFT formülasyonu içinde etkileşen bir elektronik sistemin toplam enerjisi,

$$E_{tot} = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int n(\vec{r}) V_{dış}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) \varepsilon_{dt}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (4.1)$$

şeklinde verilir. Burada $n(\vec{r})$, elektronik yük yoğunluğudur. ε_{dt} ise GGY yaklaşımının içinde bulunan değiş-tokuş korelasyon enerjisidir ve yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Quantum-Espresso kodları, yük yoğunluğunu ve bunun sonucunda toplam enerjiyi hesaplamak için K-S denklemlerinin $\psi_i(\vec{r})$ ile çarpımı formülü kullanılır.

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}')n(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) [\varepsilon_{dt}(n(\vec{r})) - \mu_{dt}(n(\vec{r}))] d\vec{r} \quad (4.2)$$

$\psi_i(\vec{r})$ için K-S denklemleri, tek-elektron için Schrödinger denklemine özdeştir. Burada dış potansiyel, diğer bütün denklemlerin çözümleri üzerinde öz-uyum (SC) ifadesine bağlıdır. Bu denklemlerin çözümleri iterasyon ile belirlenir. Keyfi bir $V_{gir}^0(\vec{r})$ iç potansiyel ile iterasyon başlatılarak aşağıdaki yol izlenir:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{gir}^{(n)}(\vec{r}) \right] \psi_{gir}^{(n)}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{(n)} \psi_{gir}^{(n)}(\vec{r}) \quad (4.3)$$

$$n^{(n)}(\vec{r}) = \sum_i \left| \psi_i^{(n)}(\vec{r}) \right|^2 \quad (4.4)$$

$$V_{çık}^{(n)}(\vec{r}) = V_{dış}(\vec{r}) + \int \frac{n^{(n)}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{dt}(n^{(n)}(\vec{r})) \quad (4.5)$$

Bu çözümlerden yeni bir $V_{gir}^{(n+1)}(\vec{r})$ başlangıç potansiyeli oluşturulur. Öz-uyum potansiyel V_{SCF} ifadesine yaklaştırılır ki bu ifade $V_{gir} = V_{çık}$ potansiyeline denktir. En basit iterasyon $V_{gir}^{(n+1)}$ 'in $V_{çık}^n$ 'a eşit olduğu durumdur. Bu problemi kararsız yapar ve öz-uyum olmayan çözüme ulaşılır. En iyi çözüm ise giriş ve çıkış potansiyellerinin,

$$V_{gir}^{(n+1)} = (1 - \beta)V_{gir}^{(n)} + \beta V_{çık}^n \quad (4.6)$$

karışımıdır. Burada $0 \leq \beta \leq 1$ arasındadır. Bu parametre küçük sistemler için büyük tutulmalıdır (0,7). Fakat yakınsamanın zor olduğu durumlarda indirgenmelidir [83].

4.2. Quantum-Espresso Programının Kod Yapısı

Her bir hücre başına n tane elektron içeren N hücreli periyodik bir sistem için öz-uyum (SC) döngüsünün her bir iterasyonunda, K-S denklemleri sabit bir potansiyelde çözülmelidir. Bu problem sınırlı baz seti üzerindeki özdeğer problemine dönüştürülebilir. Quantum-Espresso kodları arasında sayılan Ntyp; kristal yapı içerisindeki farklı tipteki atomların sayısını, Nat; birim hücre içerisindeki atom sayısını, Ω birim hücre hacmini ve $\vec{R}$ örgü vektörü ise periyodik bir kristali tarif eder. Her bir atom bir valans yükü, $Z_{\mu(s)}$ ve PP ile karakterize edilir. Bloch teoremi, Brillouin Bölgesi içindeki $\vec{k}$ vektörleri ile elektronik durumların sınıflandırılmasına izin verir. Dalga fonksiyonları sonlu bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir. Kesme kinetik enerjisi E_{cut} , dalga fonksiyonunun büyüklüğünü sınırlar. Burada E_{cut} , verilen bir $\vec{k}$ için K-S denkleminin çözümü, düzlem dalgaların sayısı boyutundaki özdeğer denkleminin çözümüne eşittir. Her bir iterasyonda yük yoğunluğunu $n(\vec{r})$ 'yi hesaplamak için, farklı noktalar üzerinden toplam alınır. Bu teknik, özel noktalar tekniği olarak bilinir. Birinci Brillouin Bölgesi içindeki bütün noktalar,

$$n(\vec{r}) = \sum_{k \in IBZ} \sum_v \omega_k |\Psi_v(\vec{r}, \vec{k})|^2 \quad (4.7)$$

eşitliği ile belirtilen antisimetrik yük yoğunluğudur. Burada ω_k , Brillouin Bölgesi içindeki toplam noktaların sayısına eşittir. Simetri işlemi yapıldığında ise,

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{N_s} \sum_{m=1}^{N_s} n\left((s^m)^{-1} \vec{r} - f^m\right) \quad (4.8)$$

eşitliği elde edilir. Burada $(s^m | f^m)$, kristalin örgü grubunun N_s simetrik operatörleridir. Yük yoğunluğunu hesaplamamanın etkili bir yolu, hızlı fourier geçişini (HFG) kullanmaktır. Bu işlem için $\vec{G}$ uzayında,

$$\vec{G}_{m_1, m_2, m_3} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$$

bir örgü girilir. Burada $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ ters örgü vektörleridir ve

$$m_1 = -\frac{N_1}{2}, \dots, \frac{N_1}{2} - 1 ; m_2 = -\frac{N_2}{2}, \dots, \frac{N_2}{2} - 1 ; m_3 = -\frac{N_3}{2}, \dots, \frac{N_3}{2} - 1 \quad (4.9)$$

şeklinde dir. Birim hücrenin büyüklüğü gerçek uzayda bir örgü noktasını,

$$\vec{\sigma}_{m_1, m_2, m_3} = \frac{m_1 - 1}{N_1} \vec{a}_1 + \frac{m_2 - 1}{N_2} \vec{a}_2 + \frac{m_3 - 1}{N_3} \vec{a}_3 \quad (4.10)$$

şeklinde tanımlar. Burada $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ üç temel öteleme vektörüdür ve,

$$m_1 = 1, \dots, N_1 ; m_2 = 1, \dots, N_2 ; m_3 = 1, \dots, N_3 \quad (4.11)$$

olarak verilir. N_1, N_2 ve N_3 tam sayıları, gerçek uzayla (düz örgüyle) ters uzay arasında bir ilişki kurar. $\vec{G}$ uzayında verilen bir fonksiyon $f(m_1, m_2, m_3) = f(\vec{G}_{m_1, m_2, m_3})$ noktaları üzerinde tanımlıdır. Bu fonksiyonun 3-boyutlu Hızlı Fourier geçişleri (3D-HFG),

$$f(m_1, m_2, m_3) = \sum_{\lambda_1} \sum_{\lambda_2} \sum_{\lambda_3} f(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) e^{i2\pi\lambda_1 m_1 / N_1} e^{i2\pi\lambda_2 m_2 / N_2} e^{i2\pi\lambda_3 m_3 / N_3} \quad (4.12)$$

ile elde edilebilir. Bu Fourier geçişleri; yük yoğunluğunu hesaplamak için, ters uzaydaki $\Psi_v(m_1, m_2, m_3, \vec{k})$ örgüleri üzerindeki $\Psi_{\vec{k},v}(\vec{k})$ K-S orbitallerini hesaplar. Daha sonra bir HFG Fourier geçişi ile birini düz uzaya dönüştürür. Böylece dalga fonksiyonunun karesi ve toplam yük hesaplanır.

Programda giriş parametreleri bir dosyadan okunur ve başka parametreler hesaplanır. Bunlar arasında düz ve ters örgüler, k vektörlerinin listesi, yerel ve yerel olmayan PP olarak sayılabilir. Küçük bir kesme enerjisinde Hamiltonyenden, Hartree değiş-tokuş potansiyeli elde edilir. Bu işlem tahmini bir başlangıç dalga fonksiyonunu da oluşturur. Bu ön hazırlıktan sonra öz-uyum döngüsü, potansiyelin yakınsamasına kadar (minimum olmasına kadar) tekrarlanır. Her bir iterasyonda toplam enerji hesaplanır. c-bands işlemi iterativi köşegenleştirmek için cegter işlemini kullanır. Bundan sonra $H\Psi$ çarpımını hesaplamak için $H\Psi$ işlemi çağrılır. Son olarak; öz uyum potansiyeli, K-S dalga fonksiyonları ve bunların özdeğerleri ek analizler için diske kaydedilir [83].

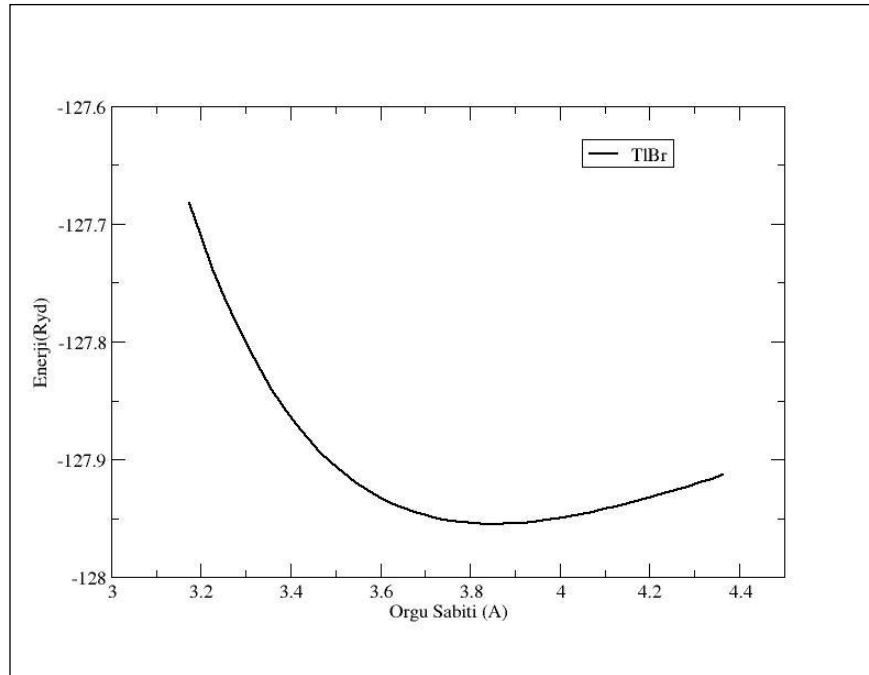
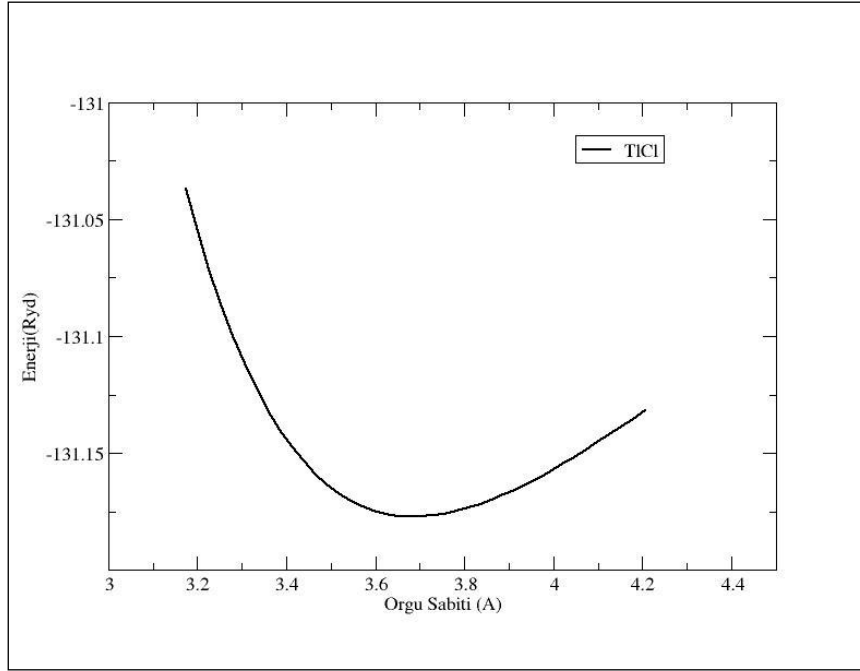
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, TlCl ve TlBr halojenürlerinin yapısal, elektronik, elastik, titreşimsel ve termodinamik özelliklerinin hesaplamaları Pseudo-potansiyel metodu ile Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi üzerine kurulu Quantum-Espresso kodu ile yapıldı [81,84]. Pseudo-potansiyeller tüm alaşımlar için Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) uygulanarak kullanıldı. Kohn-Sham tek parçacık fonksiyonları bir düzlem dalga seti içinde genişletildi. Hesaplamalar, Kohn-Sham denklemlerinin öz-uyumlu çözümü, indirgenemez Brillouin Bölgesinde özel k -noktaları kullanılarak ve 40 Ryd'lik kesme enerjisi değeri alınarak yapıldı.

İlk olarak örgü sabitleri, Yığın modülleri ve Yığın modüllerinin basınca göre türevleri hesaplandı. Daha sonra elektronik, elastik ve termodinamik özellikler araştırıldı. Ayrıca yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisine dayalı lineer tepki yaklaşımı içinde fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri elde edildi.

5.1. TlCl ve TlBr Halojenürlerinin Yapısal Özellikleri

B2 yapıdaki bu halojenürlerin birim hücresinde, Tl atomu (0, 0, 0) ve Cl ve Br atomları (1/2, 1/2, 1/2) koordinatlarına yerleşmişlerdir. Denge durumundaki örgü sabitlerini bulmak için, ilk olarak farklı örgü sabiti değerlerine karşılık gelen toplam enerjiler hesaplandı. Hesaplanan bu değerler Şekil 5.1'de verildi. Daha sonra Murnaghan denkleminde [22] yararlanılarak denge konumundaki örgü sabitleri elde edildi.



Şekil 5.1. Farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi.

Hesaplanan örgü sabitleri (a_0), Yığın modülleri (B) ve Yığın modüllerinin basınca göre birinci türevleri (B'), iki Pseudo Potansiyeller için Çizelge 5.1.'de TiCl ve TiBr için diğer teorik ve deneysel çalışmalarla birlikte karşılaştırmalı olarak sunuldu.

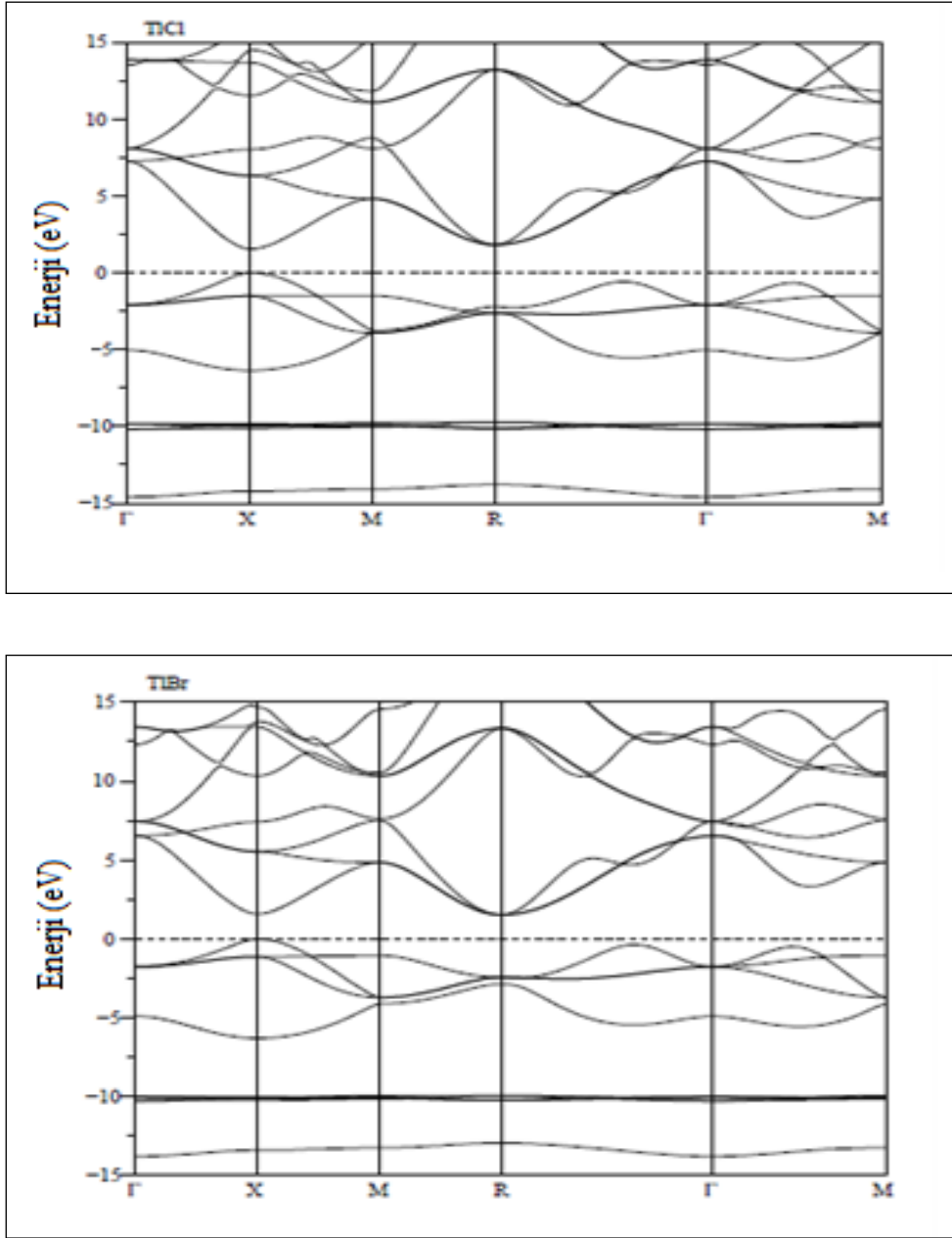
Çizelge 5.1. TlCl ve TlBr için örgü sabitleri (a_0), Yığın modülleri (B), Yığın modülünün basınca göre 1. türevleri (B')

Malzemeler	Referans	a_0 (Å)	B (GPa)	B'
TlCl	Bu Çalışma	3,687	38,7	5,19
	[86]	3,83	-	-
	[70]	3,84	30,22	3,71
	[85]	3,678	-	-
	[6]	3,86	29,39	5,34
TlBr	Bu Çalışma	3,852	33,1	4,94
	[87]	3,98	-	-
	[70]	4,06	23,46	4,08
	[85]	3,948	-	-
	[6]	4,01	25,95	4,21

Bu çizelgeye göre hesaplanan örgü sabitleri diğer çalışmalara göre daha küçük, Yığın modülleri ise daha büyük bulunmuştur. Bu kullanılan metodun genel bir sonucudur. Genellikle YYY metodu, örgü sabitlerini düşük, Yığın modüllerini ise yüksek vermektedir.

5.2. TlCl ve TlBr Halojenürlerinin Elektronik Bant Yapısı

TlCl ve TlBr Halojenürlerinin için denge konumunda elde edilen örgü sabitleri kullanılarak yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapıları eğrileri 40 Ryd'lik kesme enerjisinde çizildi ve Şekil 5.2'de B2 yapıdaki TlCl ve TlBr için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı eğrileri verildi. Ayrıca toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri de çizildi ve Şekil 5.3'de verildi. Bu şekillerde Fermi seviyesi $E_F = 0$ eV olarak alındı.



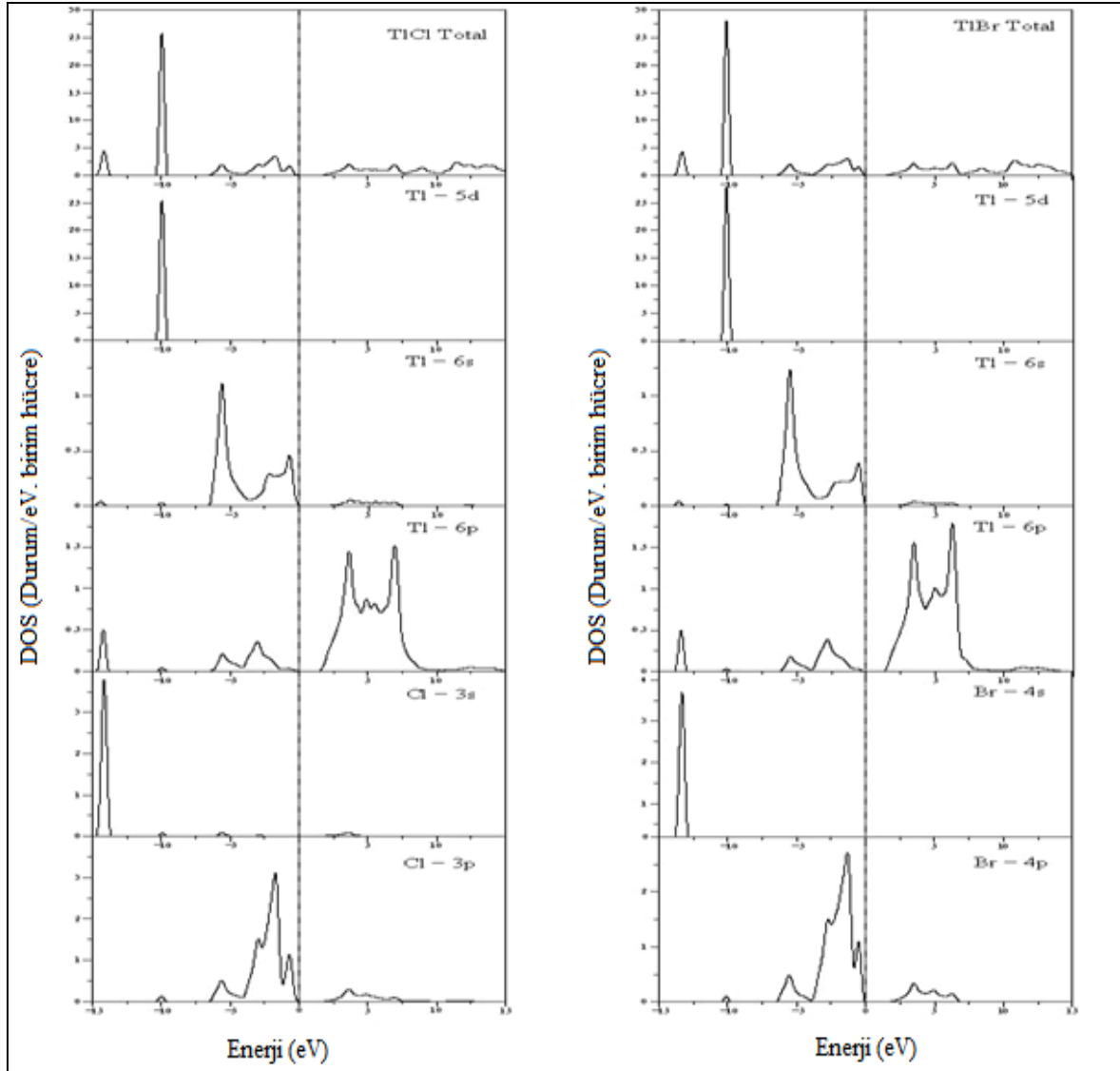
Şekil 5.2. B2 yapıdaki TlCl ve TlBr için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı eğrileri.

Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'ten açıkça görüldüğü gibi Fermi düzeyinin altında -14 eV, -10 eV, -5 eV ve -2 eV civarında dört temel durum görülmektedir. Bu durumlardan en düşük enerjili olan ve Şekil 5.2'de en altta uzanan dal, Şekil 5.3'de büyük bir pik'e karşılık gelmektedir. Bu pik, Cl (veya Br) atomunun 3s (4s) elektronlarının enerjisinden kaynaklanmaktadır. -10eV civarında uzanan ve düz bir doğruyu benzeyen bu dal, durum yoğunluğu eğrilerindeki (Şekil 5.3) en büyük genliğe sahiptir ve Tl atomunun 5d elektronlarından ileri gelmektedir. -5 eV civarındaki pik'e büyük çoğunluğu Tl "6s" elektronları ve daha az çoğunluğa sahip Cl (veya Br) "p" elektronları katkı sağlamaktadır. -

2eV civarındaki pikler tamamen Cl (veya Br) atomlarının “p” elektronlarının enerjisini içermektedir.

X-simetri noktasında, doğrudan band aralığına sahip bu iki halojenürün hesaplanan değerleri, yarı iletken olduklarının bir göstergesidir.

TlCl için hesaplanan band aralığı, 1,58 eV ve TlBr için ise 1,75 eV’dur. Bu literatürde hesaplanan TlCl için 2,2 eV [6], 2,7 eV [88] değerleri ile ve TlBr için 2,4 eV [6], 2,8 eV [89] değerlerinden düşüktür. Bunun sebebi kullanılan metottan kaynaklanmaktadır. Ayrıca Şekil 5.2’de ve Şekil 5.3’te sunulan elektronik bant yapılarının ve durum yoğunluklarının literatürde yer alan [77-79] diğer çalışmalarla uyum içinde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.3. B2 yapıdaki TlCl ve TlBr için toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri.

5.3. TlCl ve TlBr Halojenürlerinin Elastik Sabitleri

TlCl ve TlBr halojenürlerinin ikinci dereceden elastik sabitleri Bölüm 2.8.2’de anlatılan yöntem ve Eşitlik 2.26, 2.27, 2.28, 2.29 ve 2.30 kullanarak hesaplandı ve değerleri Çizelge 5.2’de verildi. Burada elastik sabitlerinin hesaplamasında 21 veri için zor miktarı, $\delta = 0.02$ olarak alındı.

Born kararlılık ilkeleri [90] ikinci derece elastik sabitler için,

$$C_{11} > 0, C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} - C_{12} > 0 \quad (5.1)$$

olarak bilinir.

Denklem 5.1’de hesaplanan elastik sabitleri(C_{11} , C_{12} ve C_{44}) bu kararlılık koşullarına uymaktadır. B2 yapıda olan TlCl ve TlBr mekanik olarak kararlıdır.

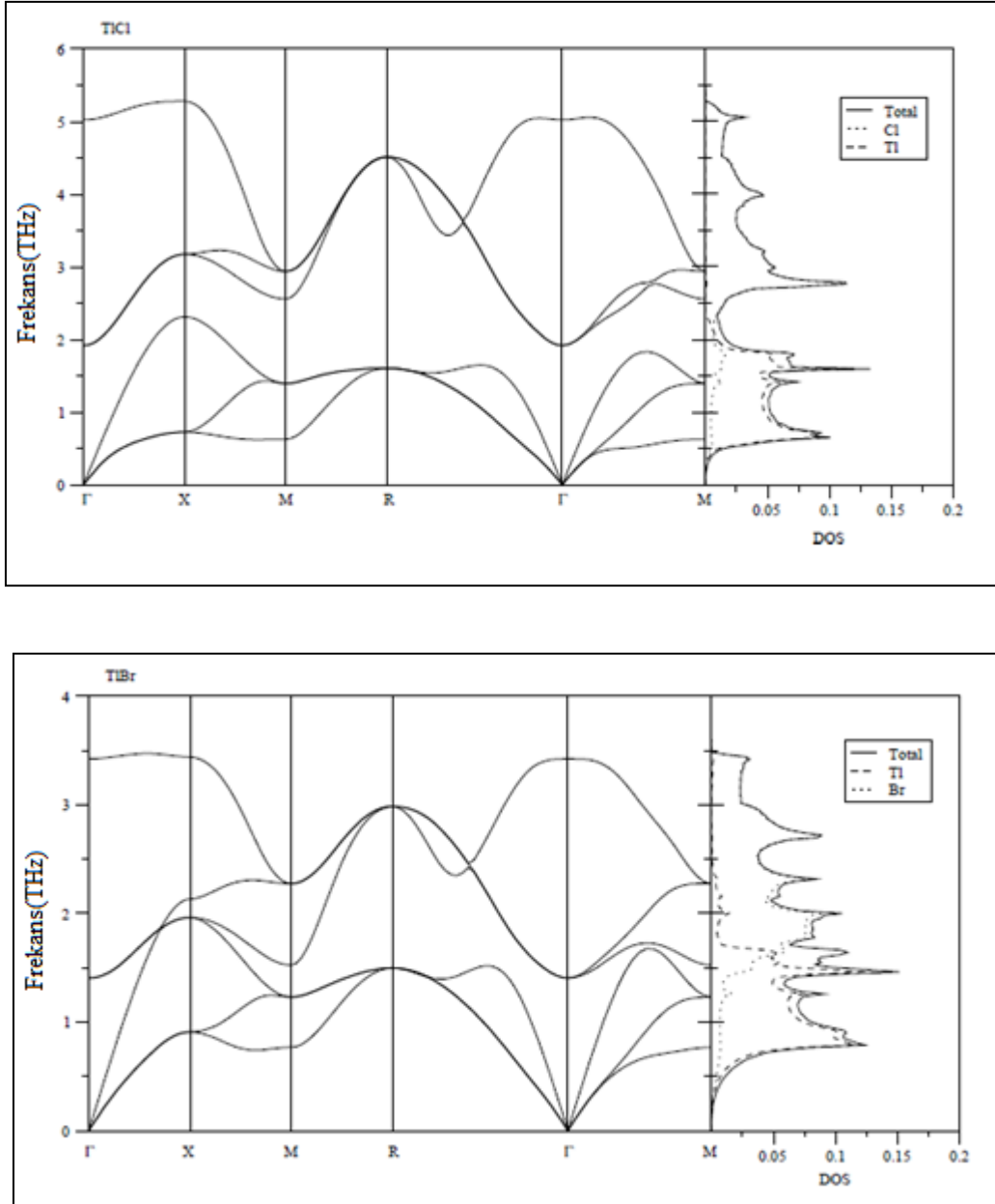
Murnaghan denklemi [22] kullanarak hesaplanan ve Çizelge 5.1’de verilen Yığın modülleri, bu bölümde Eş. 2.26’da hesaplanan Yığın modülleri ile oldukça uyumludur. Ayrıca hesaplanan elastik sabitler Çizelge 5.2’de verilen diğer teorik çalışmalarla [6,80] uyum içindedir.

Çizelge 5.2. TlCl ve TlBr için ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{11} , C_{12} ve C_{44})

Malzemeler	Referans	$B(\text{GPa})$	$C_{11}(\text{GPa})$	$C_{12}(\text{GPa})$	$C_{44}(\text{GPa})$
TlCl	Bu Çalışma	38,45	56,26	29,55	15,82
	[85]		46,90	17,40	10,80
	[6]		35,33	20,86	6,82
TlBr	Bu Çalışma	33,37	10,52	24,80	13,82
	[85]		43,99	16,60	10,79
	[6]		34,80	19,21	6,26

5.4. TlCl ve TlBr Halojenürlerinin Fonon Özellikleri

Şekil 5.4’de TlCl ve TlBr’nin CsCl yapıdaki fonon dağılım ve durum yoğunluğu (kısmi ve toplam) eğrileri verilmiştir. CsCl yapıdaki birim hücrede iki adet atom bulunduğu için, her bir dalga vektörü için altı adet fonon modu bulunmaktadır. Fonon dağılım eğrisinde Γ -X ve M-R- Γ yönünde fonon modlarının ikili dejenere olması sonucunda dört adet fonon modu görülmektedir. İyonik kristallerin bu önemli özelliğinden dolayı Brillouin bölge merkezinde (Γ) LO ve TO fonon modları büyük bir ayrışma göstermektedir. Bu fonon modları frekansları TlCl için 5,06 THz (LO), 1,89 THz (TO) ve TlBr için 3,42 THz (LO), 1,38 THz (TO) olarak hesaplanmıştır. TlBr nin fonon dispersiyonunda optik ve akustik modlar arasında bir boşluk olmadığı görülmektedir. Bunun sebebi Tl ile Br atomları arasında kütle farkının küçük olmasıdır. Ancak TlCl’ün fonon dispersiyonunda küçükte olsa akustik ve optik modlar arasında boşluk vardır. Kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden açıkça görüldüğü gibi düşük frekanslarda (akustik bölgede) ağır olan Tl atomları titreşirken, yüksek frekanslarda (optik bölgede) daha hafif olan Cl (veya Br) atomları titreşmektedir.



Şekil 5.4. B2 yapıdaki TlCl ve TlBr fonon dispersiyon, kısmi ve toplam durum yoğunluğu eğrileri.

5.5. TlCl ve TlBr Halojenürlerinin Termodinamik Özellikleri

Bu bölümde TlCl ve TlBr Halojenürlerinin 0-500 K aralığında, özısılarının sıcaklığa (C_v -T), entropinin sıcaklığa (S-T), iç enerjilerinin sıcaklığa (E-T) ve titreşim enerjilerinin sıcaklığa (F-T) göre değişimi hesaplanarak sırasıyla Şekil 5.5, Şekil 5.6, Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’de verildi. Kuantum harmonik teori kullanılarak sırasıyla sabit hacimdeki özısı C_v , entropi S, iç enerji E ve titreşim enerjisi F aşağıda verilen formüllerle hesaplanmıştır:

$$C_v = 3nNk_B \int_0^{\omega_{max}} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT} \right)^2 \text{csch}^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT} \right) g(\omega) d\omega \quad (5.2)$$

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_{max}} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_BT} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_BT} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_BT} \right\} \right] g(\omega) d\omega \quad (5.3)$$

$$\Delta E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_{max}} \omega \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT} \right) g(\omega) d\omega \quad (5.4)$$

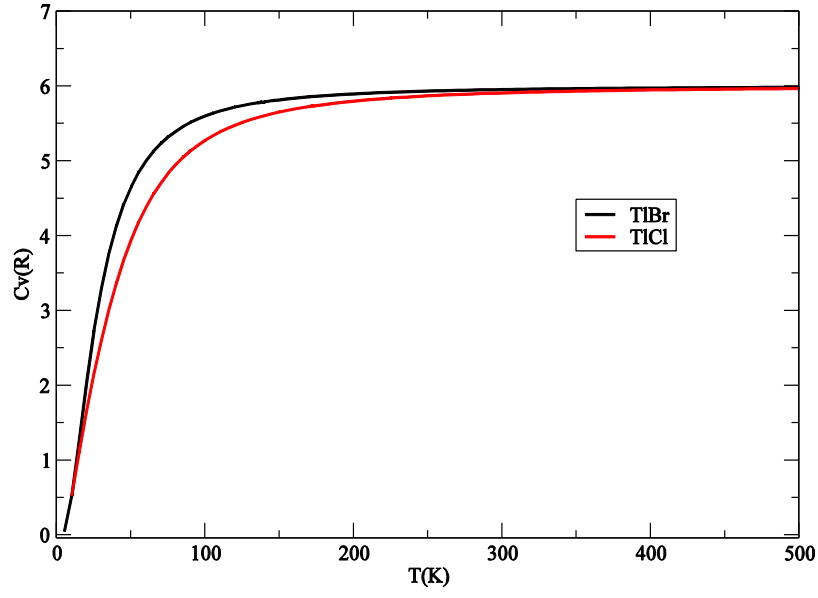
$$\Delta F = 3nNk_BT \int_0^{\omega_{max}} \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_BT} \right\} g(\omega) d\omega \quad (5.5)$$

Burada n ; birim hücredeki atom sayısı, N ; birim hücre sayısı, ω ; bir önceki kesimde hesaplanan fonon frekansları, $g(\omega)$; fonon durum yoğunluğu, $\hbar$; Plank sabiti, k_B ; Boltzman sabiti ve T ; sıcaklıktır.

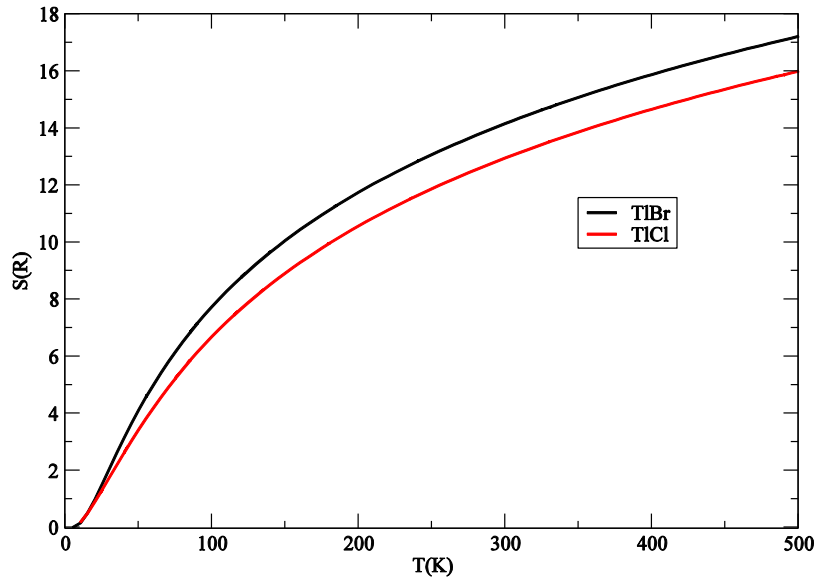
Ayrıca Debye sıcaklığı TlCl için 151,61 K ve TlBr için 113,87 K olarak hesaplandı. Bu halojenürler yüksek sıcaklıklarda Dulong-Petit yasasına uymaktadır.

B2 yapıdaki TlCl'ün ve TlBr'ün iç enerjilerinin değişimi (ΔE) , sıcaklığa göre değişim eğrilerinde sıcaklık arttıkça TlCl ve TlBr eğrileri çakışık bir lineerlik göstermektedir.

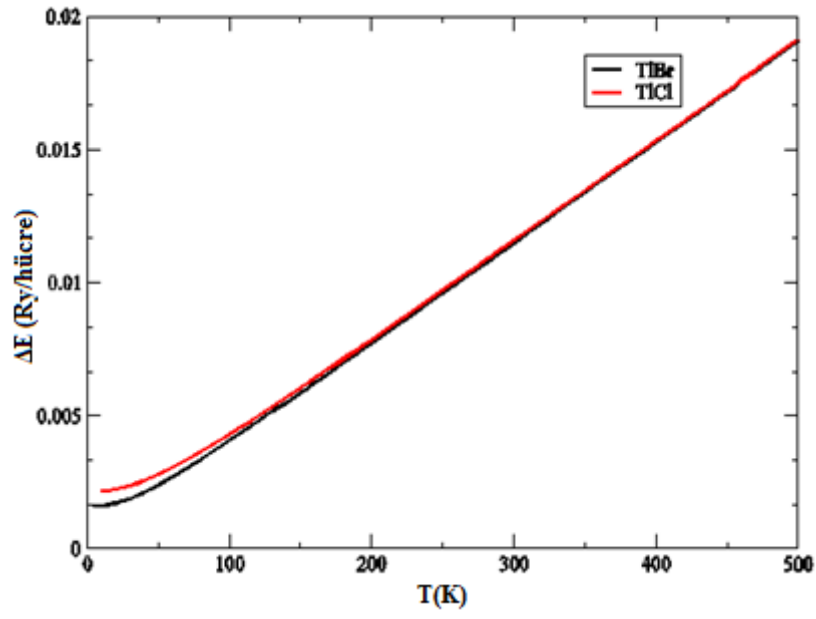
B2 yapıdaki TlCl'ün ve TlBr'ün titreşim enerjisinin (F), sıcaklığa göre değişimi eğrilerinde ise sıcaklık arttıkça TlCl ve TlBr eğrileri arasındaki fark artmaktadır.



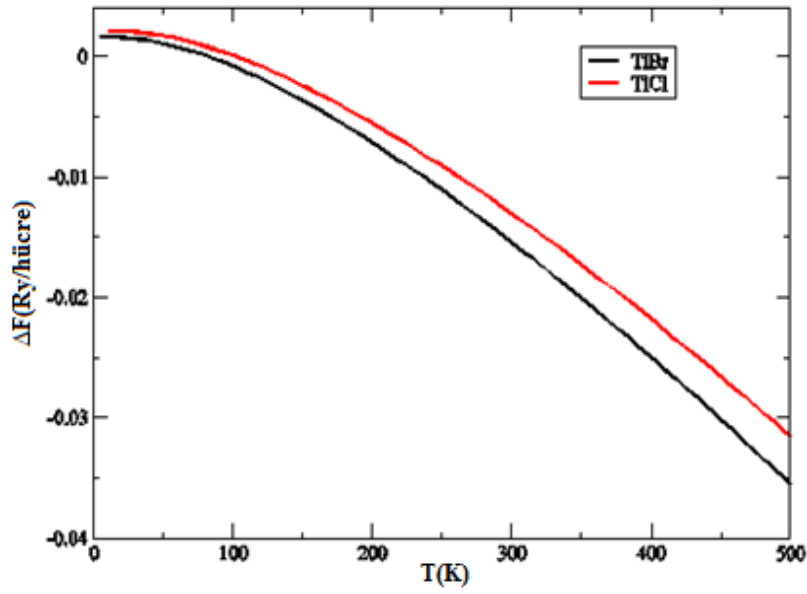
Şekil 5.5. B2 yapıdaki TlCl ve TlBr özısının sıcaklığa göre değişimi eğrileri.



Şekil 5.6. B2 yapıdaki TlCl ve TlBr entropinin sıcaklığa göre değişimi eğrileri.



Şekil 5.7. B2 yapıdaki TlCl ve TlBr iç enerji değişim-sıcaklık eğrileri.



Şekil 5.8. B2 yapıdaki TlCl ve TlBr titreşim enerjileri değişimi-sıcaklık eğrileri.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tezde, Quantum-ESPRESSO programını ve Yerel Yoğunluk Yaklaşımını (YYY) kullanarak B2 yapıdaki TlCl ve TlBr halojenürlerinin yapısal, elektronik, elastik, titreşim ve termodinamik özellikleri incelendi. Bu halojenürlerin Murnaghan denkleminde yararlanılarak örgü sabitleri hesaplandı, diğer teorik ve deneysel çalışmalarla karşılaştırıldı. Ayrıca Yığın modülleri ve Yığın modüllerinin basınca göre 1. türevleri de hesaplandı.

TlCl ve TlBr halojenürlerinin B2 yapıda elektronik bant eğrileri, yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanarak ilgili şekillerde çizildi. Elektronik katkının daha iyi bir şekilde analiz edilebilmesi için kısmi durum yoğunluğu eğrileri de ayrıca gösterildi. Her iki malzemenin doğrudan band aralığına sahip olduğu bulundu. Elektronik spektrumlarından bant aralıklarının TlCl için 1,58eV ve TlBr için 1,75eV olarak hesaplandı.

TlCl ve TlBr halojenürlerinin B2 yapıda elastik sabitleri hesaplandı. Hesaplanan bu değerlerden ele alınan bu malzemelerin Born kararlılık kriterlerine uydukları ve mekanik olarak kararlı oldukları görüldü. Ayrıca hesaplanan bu değerlerin diğer teorik çalışmalarla uyum içinde olduğu bulundu.

TlCl ve TlBr halojenürlerinin B2 yapıda fonon dispersiyon, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri yüksek simetri yönleri boyunca çizildi. Γ simetri noktasında LO ve TO fonon modlarının iyoniklikten dolayı büyük bir ayrışma gösterdiği bulundu. TlBr'nin fonon frekanslarının TlCl'den daha düşük çıkmasının nedeni, TlBr'nin daha büyük örgü sabitine sahip olmasıdır.

Son olarak TlCl ve TlBr için, özısıtları (C_v), entropileri (S), iç enerji değişimleri (ΔE) ve titreşim enerji değişimleri (ΔF), 0-500 K sıcaklık aralığında hesaplandı ve çizildi.

KAYNAKLAR

1. Owens, A., Bavdaz, M., Lisjutin, I., Peacock, A., Sipila, H. and Zatoloka, S. (2001). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Vienna, Austria 458(1-2), 413.
2. Samara, G. A. (1968). Temperature and Pressure Dependence of the Dielectric Constants of the Thallous Halides. *Physical Review*, 165(3), 959-969.
3. Agekyan, V. F., Stepanov, Yu. A. (2001). Optical and structural properties of thallium halide microcrystals in a prous matrix. *Physics of the Solid State*, 43(4), 763-765.
4. Clasen, R. (1998). *Non-Tetrahedrally bonded elements and binary compounds I*. Springer, Berlin.
5. Gluyas, M., Hunter, R. and James, B.W. (1975). The elestic constants of thallium chloride in the range 150 to 300 K. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 8(3), 271-282.
6. Singh, R.P., Singh, R.K. and Rajagopalan, M. (2011). Theoretical investigations on structural, elastic and electronic properties of thallium halides. *Physica B*, 406(9), 1717-1721.
7. Zou, W., Liu, W. (2009). Comprehensive *ab initio* calculation and simulation on the low-lying electronic states of TlX(X=F, Cl, Br, I, and At). *Journal of Computational Chemistry*, 30(4), 524-539
8. Samara, G. A., Drickamer, H. G. (1962). Effect of Pressure on the Resistance of Three Thallous Halides. *Journal of Chemical Physics* 37(2), 408.
9. Pistorius, C. W. F. T., Clark, J. B. (1968). Effect of pressure on the polymorphism and melting points of the thallous halides. *Physical Review*, 173(3), 692.
10. Tessman, J. R., Kahn, A. H. (1953). Electronic polarizabilities of ions in crystals. *Physical Review*, 92(4), 890.
11. Lee, A. G. (1971). The coordination chemistry of thallium(I). *Coordination Chemistry Reviews*. 8(4), 289-399
12. Schwerdtfeger, P., Ischtwan, J. (1993). Theorical Investigations on Thallium Halides: Relativistic and Electron Correlation Effects in TlX and TlX₃ Compounds (X=F, Cl, Br, and I). *Journal of Computational Chemistry*, 14(8), 913-921
13. Treusch, J. (1975). Electronic Band Structure, Bonding, and Ionicities of Polymorhous Thallous Halides. *Physical Review Letters*, 34(21), 1343-1346
14. Dikici, M. (1993). *Katıhal Fiziğine Giriş*, Ondokuz Mayıs Üniv. Yayınları, Yayın No:71, Samsun, 1-21

15. Kittel, C. (1996). *Introduction to Solid State Physics*. (8. Baskı) John Wiley and Sons, New York, 1-19, 60-69
16. Gezci, S. (1991). *Kristal Yapı. Katıhal Fiziği*. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1-25
17. Martin, R. M. (2004). *Electronic Structure* Cambridge University Press, Cambridge 73-85
18. İnternet: Wikipedia Ansiklopedisi “Bravais Örgüsü”
http://en.wikipedia.org/wiki/Bravais_lattice (2009).
19. Tunalı, N.K., Özkar, S. (2011). *Anorganik Kimya* (7. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 149.
20. İnternet: Kristal örgü yapıları “2009 Crystal Lattice-Structures”,
<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/index.html> (2009).
21. Razeghi, M. (2002). *Fundamentals of Solid State Engineering* ed. Hingham, M. A., Kluwer Academic Publishers USA. 28-34.
22. Murnaghan, F.D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*. 30(9), 244-247.
23. Grimval, G. (1986). *Thermophysical Properties of Materials*. North-Holland, Amsterdam.
24. Deligöz, E. (2007). *Bazı İkili (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi) Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik ve Titreşimsel Özelliklerinin ab initio Yöntemle İncelenmesi*. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi
25. Cowin, S., Yang, G. and Mehrabadi, M. (1999). Bounds on the effective anisotropic elastic constants. *Journal of elasticity*, 57(1), 1-24.
26. Wang, J., Yip, S., Phillpot, S. R. and Wolf, D. (1993). Crystal instabilities at finite strain. *Physical Review Letters*. 71(25), 4182-4185.
27. Wang, S., H. Ye. (2003). First-principles study on elastic properties and phase stability of III–V compounds. *Physica Status Solidi (b)*, 240(1). 45-54.
28. Mehl, M. J. (1993). Pressure dependence of the elastic modülü in aluminum-rich Al-Li compounds. *Physical Review B*, 47(5), 2493.
29. Soyalp, F. (2006). *Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile bazı bileşiklerin elektronik yapılarının ve titreşim özelliklerinin teorik olarak incelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-4.
30. Böttger, H. (1983). *Principles of the theory of lattice dynamics*. Berlin: Vch Pub, 159-175.

31. İnternet: *Dulong–Petit law*. (1819).
http://en.wikipedia.org/wiki/Dulong%E2%80%93Petit_law.
32. Sarıkaya, Y. (1997). *Fizikokimya*. Ankara: Gazi Kitapevi, 1151.
33. Bulun, G. (2010). *3d-Geçiş Metali Ni Katkılı Zn_{1-x}Ni_xO ve 4f-Lantanit Gd Katkılı Zn_{1-x}Gd_xO Bileşiklerinin Yapısal ve Manyetik Özellikleri*. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana.
34. Pauly, H., Weiss, A., Witte, H. and Metallkd, Z. (1968). The Crystal Structure of the Ternary Intermetallic Phases Li₂EX (E = Cu, Ag, Au; X = Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi. 59(1), 47-58.
35. Kurali, D. (2008). *Uçlü Alaşım Wurtzite Al_xGa_{1-x}N Malzemenin Band Yapısı Hesabı*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 25.
36. İnternet: GoVASP dökümanları “(2009) Brillouin Zone”.
<http://docu.govasp.com/pdf-files/brillouin.pdf>
37. Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864-B871.
38. Kohn, S., Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133-A1138.
39. Mete, E. (2003). *Electronic properties of transtion metal oxides*, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 80.
40. Şimşek, Ş. (2008). *gNbO₃ ve AgTaO₃ Kristallerinin Elektronik Band Yapısı ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 9.
41. Oppenheimer, J.R., Born, M. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen*
42. Szabo, A., Ostlund, N. S. (1989). *Modern Quantum Chemistry* (1st edition). New York: Mc Graw-Hill, 43-44.
43. Haug, A. (1972). *Theoretical Solid State Physics* (2nd edition). Oxford: Pergamon Press, 24-65.
44. Hartree, D.R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 24(1), 89-111, 4
45. İnternet: Dokuz Eylül Üniversitesi “Yoğunluk fonksiyoneli teorisi”
<http://kisi.deu.edu.tr/umit.akinci/kmc/node1.html> (2007).
46. Dobson, J. F. (1999). Electron density functional theory. *International Journal of Modern Physics B*. 13(05n06), 511-523.

47. Slater, J. C. (1930). Note on Hartree's Method. *Physical Review*. 35(2), 210, 211.
48. Srivastava, G. P. (1990). *The physics of phonons*. Bristol: Adam Hilger, 375-387.
49. Ming-Fu, Lİ. and Chih-Tang, S. (1995). *Modern semiconductor quantum physics*. ed. New York: World Scientific.
50. Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A. and Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab-initio total energy calculations: molecular dynamics and conjugate Gradyents. *Reviews of Modern Physics*, 64(4), 1045-1097.
51. Sütü, A. (2008). *BeO'nun Çinko Sülfür Ve Wurtzite Fazlarının Yapısal, Elektronik Ve Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 17-19.
52. Ceperley, D. M., Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*. 45(7), 566-569.
53. Thijssen, J. M. (1999). *Computational Physics*. Cambridge: Cambridge University Press.
54. Jones, R. O., Gunnarsson, O. (1989). The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, 61(3), 689-746.
55. Herman, F., Van Dyke, J. P. and Ortenburger, I. P. (1969). Improved statistical Exchange approximation for inhomogeneous many-electron system. *Physical Review Letters*. 22(16), 807-811.
56. Perdew, J. P., Burke, K. (1996). Comparison shopping for a Gradyent-corrected density functional. *International Journal of Quantum Chemistry*. 57(3), 309-319.
57. Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review*, A38: 3098-3100
58. Perdew, J. P., Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244-13249.
59. Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzenhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77: 3865-3868
60. Bachelet, G.B., Christensen, N.E. (1985). Relativistic and core-relaxation effects on the energy bands of gallium arsenide and germanium. *Physical Review B*, 31(2), 879-887.
61. Bachelet, G.B., Hamann, D.R. and Schlüter, M. (1982). Pseudopotentials that work: from Hydrogen to Plutonium. *Physical Review B*, 26(8), 4199-4228.
62. Hamann, D., Schlüter, M. and Chiang, C. (1979). Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20), 1494-1497.

63. Uğur Ş. (2004). *AlN(110) Yüzeyinin Atomik Yapısının ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile İncelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 23,24
64. De Cicco, P.D., Johnson, F. A. (1969). The quantum theory of lattice dynamics. IV. *Proceedings of the Royal Society of London. A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 310(1500), 111.
65. Pick, R., Cohen, M.H. and Martin, R. M. (1970). Microscopic theory of force constants in the adiabatic approximation. *Physical Review B*, 1(2): 910-920.
66. Hellmann, H. (1937). *Einführung in die quantenchemie*, Leipzig und Wien:F. Deuticke, German, 78.
67. Feynman, R.P. (1939). Forces in Molecules. *Physical Review*, 56(1), 340-343.
68. Gonze, X., Vigneron, J.P. (1989). Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids. *Physical Review B*, 39(18): 13120.
69. Duman, S. (2002). *III-N Tipi Yarı iletkenlerin Örgü Dinamiğinin Adyabatik Bağ Yükü Modeli ile İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
70. Amrane, N., Benkraouda, M. and Hamed, F. (2011). *Ab Initio* calculations of optical properties of TlBr and TlCl radiation detectors. *World Journal of Condensed Matter Physics*, 1(3), 63-69.
71. Secco, R. A., Chen, Q., Secco, E. A., Chen, J., Vaughan, M. T., Zhang, J. Z. and Chen, G. (1998). Bulk Modules and High Pressure Thermal Expansion of TlCl and TlBr. *Solid State Communications*, 107(10), 553-556.
72. Tiwari S. K., Pandey, L. K., Shukla L. J. and Upadhyaya K. S. (2009). van der Waals three-body force shell model (VTSM) for the lattice dynamical studies of thallous bromide. *Physica Scripta*, 80(6), 1-6.
73. Singh, R. K., Gupta, H. N. (1976). An extended three-body force shell model for the lattice Dynamics of ionic crystals. *Royal Society*, 349(1658), 289-308.
74. Du M.-H., Singh D.J. (2010). Enhanced Born charge and proximity to ferroelectricity in thallium halides. *The American Physical Society*, 81(14), 1-5.
75. Cowley, E. R., Okazaki A. (1967). The Lattice Dynamics of Thallous Bromide. *The Royal Society*, 300(1460), 45-61
76. Tiwari S. K., Shukla L. J. and Upadhyaya K. S. (2010). Harmonic dynamical behaviour of thallous halides. *Journal of Physics*, 74(5), 793-804.
77. Van Dyke, J.P., Samara, G.A. (1975). Thallous Halides: Pressure dependence of energy-band structure and the insulator-metal transition. *Physical Review B*, 11(12), 4935-4944.

78. Singh, R.P., Singh, R.K. (2009). Theoretical study of temperature dependent lattice anharmonicity in TlCl and TlBr. *Current Applied Physics*, 10(4), 1053-1058
79. Schreiber, M., Schäfer, W.(1980). Ab initio self-consistent calculation of ground-state properties, Wannier functions and electronic structure of TlCl. *Physical Review B*, 21(8), 3571-3580
80. Vaitkus, J., Banyas, J., Gostilo, V., Zatoloka, S., Mekys, A., Storasta, J. and Žindulis, A. (2005). Influence of electronic and ionic processes on electrical properties of TlBr crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 546(1-2), 188-191.
81. Baroni, S., Giannozzi, P. and Testa, A. (1987). Green's-function approach to linear response in solids. *Physical Review Letters*. 58(18), 1861.
82. Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11), 7892.
83. İyigör, A. (2011). *Bazı Kübik Yapıdaki CoZ (Z=Al, Be, Sc, Zr) İkili Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
84. İnternet : Quantum Espresso “Pseudopotentials”.
<http://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials/>.
85. Tiwari, S. K., Shukla, L. J. and Upadhyaya, K. S.(2010). Harmonic dynamical behaviour of thallous halides. *Pramana-Journal of physics*, 74(5), 793.
86. Fujii, Y., Sakuma, T., Nakahara, J., Hoshino, S., Koba-yashi, K. and Fujii, A. (1978). Neutron Scattering Study of Phonon Dispersion Relations along [110] in TlCl. *Journal of Physical Society of Japan*, 44(4), 1237-1240
87. Popova, M. A., Darvojda, T. J. and Gurevich, M. A. (1966). Thermochemistry of Some Refractory Compounds. *Zhurnal Neorgani-cheskoi Khimii*, 11(3), 1236-1238.
88. Grigorjeva, L., Millers, D., Shorohov, M., Lisitskii, I.S., Kuznetsov, M.S., Zatoloka, S. and Gostilo, V. (2004). Optical investigations of TlBr detector crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 531(1,2), 197-201
89. Rajagopalan, M., Praveen Kumar, S. and Anuthama, R. (2010). FP-LAPW study of the elastic properties of Al₂X (X=Sc,Y,La,Lu). *Physica B*, 405(107), 1817-1820
90. Born, M., Huang, K. and Lax, M. (1955). Dynamical theory of crystal lattices. *American Journal of Physics*, 23(7), 474-474.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KÖKER, Özkan
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 25.05.1974, KAYSERİ
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (505) 3786005
 Faks : 0 (312) 2316097
 E-Posta : ozkankoker@gazi.edu.tr
 ozkankoker@yahoo.com



Eğitim

Derece	Okul/Program	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Fizik	2014
Lisans	Gazi Üniversitesi/Fizik	2000
Lise	Sami Yangın Anadolu Ticaret Lisesi	1993

İş Deneyimi

Yıl	Çalıştığı Yer	Görev
2000-	M.E.B.	Öğretmen

YabancıDil

İngilizce

Yayınlar

G. Uğur, Ş. Uğur and O. Köker, “Theoretical Study of The Structural, Electronic and Dynamical Properties of B₂ TiCl and TiBr”, 30th International Physics Congress Istanbul, Turkey, 2013

Hobiler

Masa tenisi, Müzik, Dağcılık, Yüzme



GAZİ GELECEKTİR..