

**BAZI KÜBİK YAPIDAKİ CoZ (Z=Al, Be, Sc, Zr) İKİLİ  
BİLEŞİKLERİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE TİTREŞİM  
ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE  
İNCELENMESİ**

**Ahmet İYİGÖR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2011  
ANKARA**

Ahmet İYİĞÖR tarafından hazırlanan ‘‘BAZI KÜBİK YAPIDAKİ CoZ (Z=Al, Be, Sc, Zr) İKİLİ BİLEŞİKLERİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ’’ adlı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Şule UĞUR

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. M. Recai ELLİALTIOĞLU

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Doç. Dr. Şule UĞUR

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Selim ACAR

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 06 / 06 / 2011

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

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

Ahmet İYİGÖR

**BAZI KÜBİK YAPIDAKİ CoZ (Z=Al, Be, Sc, Zr) İKİLİ  
BİLEŞİKLERİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE TİTREŞİM  
ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE  
İNCELENMESİ  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Ahmet İYİGÖR**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Haziran 2011**

**ÖZET**

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) ve sanki potansiyel metodu kullanılarak ilk prensipler hesaplamaları, B2 yapısındaki CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) alaşımlarının yapısal, elektronik, titreşim ve elastik özelliklerini incelemek için uygulandı. CoAl için Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) ve Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY), CoSc ve CoZr için GGY ve CoBe için YYY uygulandı. Bu alaşımların yapısal ve elektronik özellikleri daha önceki hesaplamalarla oldukça uyumlu bulundu. Elastik sabitleri hesaplamak için iki yaklaşım kullanıldı. Yukarıda bahsedilen ikili alaşımların elastik sabitleri önceki çalışmalarla karşılaştırıldı. Fonon frekanslarını ve fonon durum yoğunluğunu belirlemek için lineer tepki metodu kullanıldı. CoAl (GGY ve YYY), CoBe, CoSc ve CoZr için bölge merkezindeki optik fonon modları sırasıyla 9,68 THz ve 10,30 THz, 16,57 THz, 6,32 THz ve 5,35 THz olarak hesaplandı.

**Bilim Kodu : 202.1.166**

**Anahtar Kelimeler : Elektronik bant yapısı, elastik özellikler, fonon, YFT**

**Sayfa Numarası : 69**

**Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Şule UĞUR**

**THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC, ELASTIC  
AND DYNAMICAL PROPERTIES OF SOME BINARY COMPOUNDS  
IN CUBIC STRUCTURES CoZ (Z=Al, Be, Sc, Zr) WITHIN THE  
DENSITY FUNCTIONAL THEORY**

**(M. Sc. Thesis)**

**Ahmet İYİGÖR**

**GAZİ UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**June 2011**

**ABSTRACT**

**First principle calculations using density functional theory (DFT) and pseudo-potential method are performed to investigate the structural, electronic, vibrational and elastic properties of B2 phase CoZ (Z=Al, Be, Sc and Zr) alloys. The GGA and LDA are applied for CoAl, and the GGA is applied for CoSc and CoZr, and the LDA is applied for CoBe. The structural and electronic properties of these alloys and found to be a fair agreement with previous calculations. We used two approaches in order to determine elastic constants. These elastic constants for the above mentioned binary alloys were compared with previous studies. Zone-center optical phonon modes of CoAl (GGA and LDA), CoBe, CoSc and CoZr are calculated to be 9,68 THz, 10,30 THz, 16,57 THz, 6,32 THz and 5,35 THz, respectively.**

**Science Code : 202.1.166**

**Key Words : Electronic band structure, elastic properties, phonon, DFT**

**Page Number: 69**

**Adviser : Assoc. Prof. Dr. Şule UĞUR**

## TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım sırasında her tŸrlŸ yardımını esirgemeyen danıŐmanım Sayın Doç. Dr. Şule UĞUR'a ayrıca konu bulmamda ve bu konunun geliŐtirilmesinde bŸyŸk katkı sağlayan değerli eŐi Sayın Doç. Dr. Gökay UĞUR'a teŐekkŸrlerimi bir borç bilirim.

Gerekli bilgisayar sistemini sağlayan Sayın Prof. Dr. M. Recai ELLİALTIOĞLU'na da teŐekkŸr ederim. Ayrıca kıymetli arkadaşlarım Gökhan SÜRÜCÜ, Fatih EKİNCİ, Abdullah CANDAN ve NurgŸl KAHVECİ'ye de teŐekkŸr ederim.

Hepsinden çok daha Ÿnemlisi, her tŸrlŸ maddi ve manevi desteği esirgemeyen aileme teŐekkŸrlerimi bir borç bilirim. Ayrıca tez çalıŐmalarım sırasında beni yalnız bırakmayan Didem BALCI'ya da teŐekkŸr ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER .....	3
2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	3
2.1.1. Çok Cisim Problemi.....	3
2.1.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı .....	4
2.1.3. Hartree Metodu .....	5
2.1.4. Hartree Fonksiyon (HF) Metodu .....	6
2.1.5. Hohenberg- Kohn Teoremi .....	9
2.1.6. Kohn-Sham Denklemleri .....	14
2.1.7. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY).....	19
2.1.8. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) .....	20
2.1.9. Sanki (Pseudo) Potansiyel (PP) Metodu .....	22
2.2. Fonon Kavramı.....	24
2.2.1. Fononlar ve İki atomlu örgüde örgü titreşimleri.....	24
2.2.2. Kristallerin üç boyutta örgü titreşimleri.....	25

**Sayfa**

2.2.3. Lineer Tepki ve Örgü Dinamiği.....	28
2.2.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İçinde Lineer Tepki.....	31
2.2.5. Fonon Frekanslarının Durum Yoğunluklarının Hesaplanması .....	33
3. MALZEMELERİN YAPISI ve KULLANILAN YÖNTEM .....	35
3.1. Sezyum klorür (CsCl) kristal yapısı .....	35
3.2. Quantum-Espresso Programı.....	36
3.3. Quantum-Espresso Programının Kod Yapısı .....	38
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	41
4.1. CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) Bileşiklerinin Yapısal Özellikleri .....	41
4.2. CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri.....	45
4.3. CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) Bileşiklerinin Titreşim Özellikleri .....	52
4.4. CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) Bileşiklerinin Elastik Özellikleri.....	56
5. SONUÇLAR .....	59
KAYNAKLAR .....	61
ÖZGEÇMİŞ .....	68

**ÇİZELGELERİN LİSTESİ**

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 4.1. CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) alaşımlarının örgü sabitleri( $a_0$ ), yığın modülleri(B), yığın modülünün basınca göre I. türevleri(B') ve toplam manyetik değerleri.....	44
Çizelge 4.2. CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) alaşımlarının $n(E_F)$ değerleri .....	47
Çizelge 4.3. CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) alaşımlarının yığın modülü ve elastik sabitleri .....	58

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi.....	18
Şekil 2.2. Sanki potansiyel ve sanki dalga fonksiyonu.....	24
Şekil 3.1. CsCl (B2) Kristal yapısı.....	35
Şekil 4.1. CoAl ikili alaşımının GGY'deki Toplam Enerji – Kesme Enerjisi eğrisi.....	42
Şekil 4.2. CoAl ikili alaşımının YYY'deki Toplam Enerji – Kesme Enerjisi eğrisi.....	42
Şekil 4.3. CoBe ikili alaşımının Toplam Enerji – Kesme Enerjisi eğrisi.....	43
Şekil 4.4. CoSc ikili alaşımının Toplam Enerji – Kesme Enerjisi eğrisi.....	43
Şekil 4.5. CoZr ikili alaşımının Toplam Enerji – Kesme Enerjisi eğrisi.....	44
Şekil 4.6. CoAl alaşımının GGY'deki yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant ve toplam durum yoğunluğu eğrileri (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı kesikli çizgiler spin-aşağı).....	47
Şekil 4.7. CoAl alaşımının YYY'deki yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant ve toplam durum yoğunluğu eğrileri (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı kesikli çizgiler spin-aşağı).....	48
Şekil 4.8. CoBe alaşımının yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant ve toplam durum yoğunluğu eğrileri (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı kesikli çizgiler spin-aşağı).....	48
Şekil 4.9. CoSc alaşımının yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant ve toplam durum yoğunluğu eğrileri (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı kesikli çizgiler spin-aşağı).....	49
Şekil 4.10. CoZr alaşımının yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant ve toplam durum yoğunluğu eğrileri (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı kesikli çizgiler spin-aşağı).....	49
Şekil 4.11. CoAl alaşımının GGY'deki spin polarize durumlarına göre kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	50

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.12. CoAl alaşımının YYY'deki spin polarize durumlarına göre kısmi durum yoğunluğu eğrileri.....	50
Şekil 4.13. CoBe alaşımının spin polarize durumlarına göre kısmi durum yoğunluğu eğrileri .....	51
Şekil 4.14. CoSc alaşımının spin polarize durumlarına göre kısmi durum yoğunluğu eğrileri .....	51
Şekil 4.15. CoZr alaşımının spin polarize durumlarına göre kısmi durum yoğunluğu eğrileri .....	52
Şekil 4.16. CoAl alaşımının GGY'deki yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri.....	53
Şekil 4.17. CoAl alaşımının YYY'deki yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri .....	54
Şekil 4.18. CoBe alaşımının yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri .....	54
Şekil 4.19. CoSc alaşımının yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri .....	55
Şekil 4.20. CoZr alaşımının yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri .....	55

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$a_0$	Örgü sabiti
$B$	Yığın modülü
$B'$	Yığın modülünün birinci türevi
$bcc$	Cisim merkezli kübik örgü
$C$	Elastik sabiti
$\mathcal{E}$	Zorlanma tensörü
$E_{cut}$	Kesme enerjisi
$E_F$	Fermi enerjisi
$E_H$	Hartee enerjisi
$E_{dt}(\rho)$	Değiş-tokuş enerjisi
$\vec{G}$	Ters örgü vektörü
$\hat{H}$	Hamiltonyen operatörü
$\rho(\vec{r})$	Elektron yoğunluğu
$R_C$	Kor yarıçapı
$T$	Kinetik enerji fonksiyoneli
$V_{dış}(\mathbf{r})$	Dışsal potansiyel
$V_{den}$	Tek parçacık deneme potansiyeli
$V_{SCF}$	Öz-uyum(SCF) yoğunluk fonksiyonel potansiyeli
$V_{dt-e}(\vec{r})$	Değiş-tokuş bağlanma enerjisi
$\sigma$	Zor tensörü
$\Psi$	Dalga fonksiyonu
$\delta$	Zor miktarı
$n(E_F)$	Fermi seviyesindeki elektron yoğunluğu

**Kısaltmalar****BB****BBB****IBB****GGY****GM****HF****KS****PP****PW****SCF****TA****TO****YFT****YYY****Açıklama**

Brillouin bölgesi

Birinci Brillouin bölgesi

İndirgenemeyen Brillouin bölgesi

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı

Geçiş metalleri

Hartree fonksiyonu

Khon-Sham

Sanki (Pseudo) potansiyel

Düzlem dalga

Öz uyum denklemi

Enine akustik mod

Enine optik mod

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

## 1. GİRİŞ

3d geçiş metallerinin (GM: Fe, Co ve Ni) alüminyum ile yaptığı düzenli alaşımlar, yüksek korozyon, oksitlenme direnci ve dayanıklılık özelliğinden dolayı son yıllarda yoğun olarak çalışılmaktadır. Yüksek sıcaklık yapı malzemesi saf manyetik malzeme ve şekil hatırlamalı alaşım olarak teknolojiye yaygın olarak kullanılan bu malzemeler genellikle B2 (CsCl) yapıda kristalize olurlar[1]. Bahsedilen bütün ikili bileşikler (FeAl, CoAl ve NiAl) basit bcc (cisim merkezli kübik) yapıya sahiptir ve hacim merkezindeki Al atomunun etrafındaki küpün köşelerinde 8 tane geçiş metal atomu mevcuttur.

Bu ikili alaşımların yapısal benzerliklerine rağmen farklı mekanik ve manyetik özellik gösterirler. Düşük sıcaklıklarda (10 K'nın altındaki) CoAl alaşımı, sıcaklığa bağlı bir manyetik alınganlık gösterir ancak bu davranış ne Curie yasasına ne Curie-Weiss yasasına uyar[2]. CoAl alaşımı için literatürde manyetik özellik göstermediğine dair tam bir anlaşma vardır[3,4]. Düşük sıcaklıklarda bileşik içerisindeki Co oranının %60'dan fazla olması durumunda kalıcı bir manyetizasyon gözlenmiştir[3]. NiAl alaşımı için konsantrasyon (bileşik içindeki yüzde) ne olursa olsun bir manyetik moment gözlenmemiştir. FeAl alaşımı için daha önce yapılan *ab-initio* hesaplamalar manyetik momentinin 0,6-0,7 $\mu_B$  olduğunu ve ferromanyetik özellik gösterdiğini göstermiştir[5,6]. Aynı *ab-initio* hesaplamaları CoAl ve NiAl alaşımlarının manyetik olmadığını göstermiştir[5,6].

Bu alaşımların manyetik özelliklerini anlamak için farklı yaklaşımlar ve değişik metotlar kullanılarak pek çok kez çalışılmıştır. Sundararajan ve arkadaşları tight-binding linear muffin-tin orbital (TB-LMTO) metodu içinde atomik sphere approximation (ASA)[5], Connolly ve Johnson non-selfconsistent (LCAO)[7], Moruzzi ve arkadaşları Koring-Kohn-Rostoker (KKR)[8], Muller ve arkadaşları Genelleştirilmiş Koring-Kohn-Rostoker (GKKR)[9,10] kullanarak FeAl, CoAl ve NiAl alaşımlarının elektronik yapılarını hesaplamışlardır. Bunlardan başka literatürde pek çok deneysel ve teorik çalışma vardır[11-24]. Ayrıca CoAl alaşımının elastik özellikleriyle ilgili deneysel çalışmalarda vardır[25,26].

Bu tez çalışmasında yukarıda bahsedilen GM-Al alaşımlarının arasında yer alan B2 yapıdaki CoAl alaşımının yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisiyle incelenecektir. Aynı zamanda manyetik olarak GM-Al alaşımlarına ve pek çok ikili CoGa, CoV, NiSn, FeGe, FePt, FeV [27-29] gibi alaşımlarına benzeyen B2 yapıdaki CoBe, CoSc ve CoZr alaşımları da aynı yöntemle çalışılacaktır.

CoX (X=Be, Sc ve Zr) alaşımları manyetik ve yüksek sıcaklık malzemeleri teknolojik olarak pek çok yerde uygulama alanı bulmuştur[30-32].

CoBe alaşımının elektronik özellikleri Moruzzi ve arkadaşları self-Koring-Kohn-Rostoker (KKR) metodu[33], termodinamik özellikleri Chelikowsky ve Anderson deneysel[34], Kaufman ve Tanner deneysel[35] olarak çalışmışlardır. CoSc alaşımının elektronik özelliklerini Giner ve arkadaşları Bragg-Williams yöntemiyle çalışmışlardır[36]. CoZr alaşımının elektronik özellikleri Masuda-Jindo ve Sluiter TB-LMTO metodu[37] ile Krčmar ve Fu VASP metodu kullanılarak araştırılmıştır[38]. Elastik özellikleri Agosta ve arkadaşları tarafından Resonant Ultrasound Spectroscopy (RUS) deneysel tekniğiyle incelenmiştir[39]. Bundan başka diğer deneysel çalışmalar da vardır[40,41]. Bu alaşımın termodinamik özellikleri de Durga ve Kumar tarafından Calphad tekniğiyle araştırılmıştır[42].

Bu tezin asıl amacı CsCl (B2) yapıdaki CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) ikili alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik özelliklerini yoğunluk fonksiyonel teorisi ve üzerine literatürde çalışma bulunmayan titreşim özelliklerini yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisini kullanarak detaylı bir şekilde incelemektir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) 1964'de Hohenberg-Kohn[43] ve 1965'de Kohn-Sham[44] tarafından geliştirildi. YFT malzemelerin temel durum özelliklerini belirlemek için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. YFT' nin başarısı sadece bulk hacimli malzemelerle sınırlı olmasından değil aynı zamanda protein ve karbon nano tüpler gibi kompleks materyallere de uygulanabilir olmasından kaynaklanmaktadır.

YFT' nin amacı etkileşen bir elektronlar sistemini çok-cisim dalga fonksiyonları yoluyla değil 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 uzaysal koordinatlara) bağlıdır. YFT, prensipte temel durum özellikleri için iyi bir tanım verirken, YFT' nin pratiksel uygulamaları değişim-korelasyon potansiyeli olarak bilinen yaklaşımlara dayanıyor. Değişim-korelasyon potansiyeli elektronların elektrostatik etkileşimi ötesinde Coulomb potansiyelini ve Pauli prensibinin etkilerini tanımlar. Tam değişim-korelasyon potansiyeline sahip olunması, esnek olmayan katılara açık bir şekilde uygulanabilir olmayan, çok-cisim problemi çözümüne sahip olunması anlamındadır[45,46].

#### 2.1.1. Çok Cisim Problemi

Birbirleriyle etkileşen çekirdek ve elektronlardan oluşan bir kristalin Hamiltoniyen'i şu şekilde ifade edilebilir:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_j^m \frac{\nabla_j^2}{M_j} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_j^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^m \sum_{j \neq i}^m \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.1)$$

$n$  elektron ve  $m$  iyondan oluşan bir sistem için verilen eşitlikteki ilk terim; elektronlar için kinetik enerji operatörü, ikinci terim; çekirdekler için kinetik enerji operatörüdür. Sonraki üç terim ise sırasıyla; elektron-elektron, elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek Coulomb etkileşimleridir.

Bu şekilde tanımlanan sistem,  $N$  tane parçacıktan oluşan çok parçacık sistemidir ve zamandan bağımsız Schrödinger dalga denkleminin çözümüyle belirlenir:

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, s) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, s) \quad (2.2)$$

Burada  $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, s)$  çok parçacıklı sistemin dalga fonksiyonu ve  $E$  sistemin enerjisidir. Bu problemin çözümü oldukça zordur. Bu yüzden problemin çözümü için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bunlar, Born-Oppenheimer ve Hartree-Fock yaklaşımlarıdır[47].

### 2.1.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bu yaklaşım, 1927 yılında yeni keşfedilmeye başlanan kuantum kimyasının ilk yıllarında Born ve Oppenheimer tarafından önerilmiş olup günümüzde de kullanılmaktadır[48,49]. Born-Oppenheimer yaklaşımı temelde, çekirdeğin kütlesinin elektronun kütlesinden çok daha ağır olduğu için çekirdeğin hareketinin, elektronun hareketinden daha yavaş olduğunu ifade eder. Bir başka deyişle  $n$  tane elektronun, hareketsiz olduğu kabul edilen çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülmüştür. Dolayısıyla bu yaklaşım altında Eş. 2.1'deki Schrödinger denklemi oldukça basitleşmiş olur. İyonlar kararlı olacaklarından hareketsiz oldukları düşünülerek kinetik enerjileri sıfır alınabilir. İyon-iyon etkileşim enerjisi de sabit olacağından uygun bir referans enerjisi seçimi ile sıfır olur. Kristalin bulunduğu dış alan da sıfır alınırsa Eş. 2.3'deki hamiltoniyen de,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_j^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.3)$$

şeklinde verilir.

Sonuç olarak, Eş. 2.3'de görüldüğü üzere çekirdek potansiyelinin etkisinde hareket eden elektronların oluşturduğu elektron bulutunun kinetik enerjisi, elektron-elektron etkileşiminin oluşturduğu potansiyel enerji ve çekirdeğin elektronlar üzerinde oluşturduğu dış potansiyel kalır.

$$H = T_{el} + V_{ee} + V_{ei} \quad (2.4)$$

Bu yaklaşım, elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığı zamanlarda geçerli değildir. Kullanılan yaklaşımlardan bir diğeri de Hartree-Fock yaklaşımıdır[50].

### 2.1.3. Hartree Metodu

Yarı-ampirik kuantum mekaniksel yöntemlerin ve ab-initio yöntemlerin çoğunun başlangıç noktası Hartree-Fock alan yöntemidir. Yöntem ilk olarak Hartree tarafından ortaya atılmış ve daha sonradan Fock ve Slater tarafından geliştirilmiştir[51].

Moleküler orbital hesaplarını en karmaşık hale getiren elektron-elektron itme enerjisinin varlığıdır. Bu enerji elektron-elektron uzaklığı olan  $r_{ij}$ 'ye bağlıdır. Hartree-Fock alan teorisinin dayandığı yaklaşım, moleküldeki bir elektronun, diğer elektronların ve çekirdeklerin etkilerinden doğan enerjinin, ortalaması kadar enerjili küresel bir alan içinde hareket ettiğidir. Bu yaklaşım kullanılarak Schrödinger denklemi sadece bu elektron ve ortalama potansiyel enerji için çözülür. Bu çözümde, kürenin içindeki toplam elektrik yükünün elektronun yerine bağlı olduğu, elektron ile çekirdek arasındaki uzaklık değiştikçe bu yükün de değişeceği kabul edilir. Bu yaklaşım, diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilindiğini kabul eder. Gerçekte

bu doğru olmadığından hesaplamalar dalga fonksiyonlarının yaklaşık şekillerinden başlar. Schrödinger denklemi bu elektron için çözülür ve atom veya moleküldeki tüm elektronlar için tekrarlanır. Birinci hesaplama aşamasının sonunda moleküldeki tüm elektronlar için geliştirilmiş dalga fonksiyonları elde edilir. Bu fonksiyonlar kullanılarak ortalama potansiyel enerji hesaplanır ve hemen ardından ikinci hesaplama aşamasına geçilir. Hesaplamalara, bir aşama sonunda elde edilen geliştirilmiş dalga fonksiyonları, aşamanın başlangıcındaki dalga fonksiyonları ile aynı kalıncaya kadar devam edilir[52].

#### 2.1.4. Hartree fonksiyon (HF) metodu

Bu yaklaşımda, çok-parçacık dalga fonksiyonu  $\psi$ , ortonormal spin yörüngelerinin (tekparçacık dalga fonksiyonlarının) antisimetrik Slater determinantı olarak seçilir[53],

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det|\psi_1\psi_2 \dots \psi_N| \quad (2.5)$$

Burada her  $\psi_i(\vec{x})$  fonksiyonu,  $\phi_k(\vec{r})$  uzaysal yörünge ile,  $\sigma(s)$  spin fonksiyonunu çarpımından oluşmaktadır. HF yaklaşımında,  $\psi$  için Eş. 2.5 ifadesi kullanılarak  $E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$  enerji fonksiyoneli minimize edilir.

HF yaklaşımında normalizasyon integrali  $\langle \psi_{HF} | \psi_{HF} \rangle = 1$  olup, enerjinin beklenen değeri şu şekilde verilir[54],

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | \hat{H} | \psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.6)$$

Buradaki tüm terimler reel olup,  $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$ 'dır. Ayrıca,  $J_{ii} = K_{ii}$  'dir ki, bu yüzden Eş. 2.6'deki son terimlerle  $i = j$  dışlanmamaktadır.

$$H_i = \int \psi_i^*(\vec{x}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{x}) \right] \psi_i(\vec{x}) d\vec{x} \quad (2.7)$$

$J_{ij}$ , Coulomb integralleri olup şöyle tanımlanır:

$$J_{ij} = \iint \psi_i(\vec{x}_1) \psi_i^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(\vec{x}_2) \psi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.8)$$

$K_{ij}$  ise, değiş-tokuş integralleri olarak bilinir:

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\vec{x}_2) \psi_j^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (2.9)$$

Tek parçacık dalga fonksiyonları  $\psi_i$ 'ler için ortonormalizasyon koşulu şu şekildedir:

$$\int \psi_i^*(\vec{x}) \psi_j(\vec{x}) d\vec{x} = \delta_{ij} \quad (2.10)$$

Eş. 2.6 ifadesinin Eş. 2.10 koşulunu sağlayacak şekilde minimize edilmesiyle HF diferansiyel denklemlerine ulaşılır:

$$\hat{F} \psi_i(\vec{x}) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \psi_j(\vec{x}) \quad (2.11)$$

Burada  $\hat{F}$  işlemcisi şu şekilde tanımlanmıştır:

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V + \hat{g} \quad (2.12)$$

Burada  $\hat{g} = \hat{j} - \hat{k}$  Coulomb değiş tokuş işlemcisidir.  $f(\vec{x}_1)$  keyfi bir fonksiyon olmak üzere,  $g(x_1)$  işlemcisinin tanımında yer alan  $\hat{j}$  ve  $\hat{k}$  işlemcileri ise şöyle verilir:

$$\hat{j}(\vec{x}_1)f(\vec{x}_1) \equiv \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\vec{x}_2)\psi_k(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} f(\vec{x}_1) d\vec{x}_2 \quad (2.13)$$

$$\hat{k}(\vec{x}_1)f(\vec{x}_1) \equiv \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\vec{x}_2)f(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(\vec{x}_1) d\vec{x}_2 \quad (2.14)$$

Eş. 2.11'deki  $\varepsilon$  matrisi, Eş. 2.10'deki koşulla ilişkili Lagrange çarpanlarından oluşur ve ayrıca  $\varepsilon_{ji}^* = \varepsilon_{ij}$  olduğundan Hermitiktir[53].

Eş. 2.11 ifadesi  $\psi_i^*$  ile çarpılıp integre edilirse, “yörünge enerjileri” için şu ifade elde edilir:

$$\varepsilon_i \equiv \varepsilon_{ii} = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle = H_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.15)$$

Burada  $i$  üzerinden toplam alıp Eş. 2.6 ile karşılaştırsak şunu buluruz:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V_{ee} \quad (2.16)$$

Burada  $V_{ee}$ , toplam elektron-elektron itici etkileşme enerjisidir:

$$V_{ee} = \int \psi_{HF}^*(\vec{x}^N) \left( \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_{HF}(\vec{x}^N) d\vec{x}^N = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.17)$$

Eş. 2.16'e çekirdek-çekirdek itici etkileşme terimi  $V_{nm} = \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}$  eklenerek  $W$  toplam enerjisi elde edilir:

$$W_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V_{ee} + V_{nm} = \sum_{i=1}^N H_i + V_{ee} + V_{nm} \quad (2.18)$$

Burada önemli olan ne  $E_{HF}$ 'nin ne de  $W_{HF}$ 'nin sadece tek-parçacık enerjilerinin toplamından oluşmadığıdır[55].

Bu yüzden yıllardan beri elektron sistemlerinin tanımlanması, dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu kullanılarak yapılır[44,56].

### 2.1.5. Hohenberg- Kohn Teoremi

1964 yılında Hohenberg ve Kohn, çok-cisim sistemini tam olarak çözen yoğunluk fonksiyoneli teorisini formüle etmişlerdir[43]. Onlar bir  $V(\vec{r})$  dış potansiyeli içinde etkileşen bir elektron gazının temel durumunu, temel değişken olarak dikkate alınan elektron yoğunluğunun, yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade edilebileceğini kanıtladılar. Toplam enerji fonksiyonunun minimum değeri sistemin temel durum enerjisine karşılık gelmektedir. Ayrıca bu minimum değeri yönlendiren yük yoğunluğu, tam olarak tek parçacık probleminin temel durum yoğunluğudur.

Herhangi bir kuantum mekaniksel problemin çözümü  $\psi$  dalga fonksiyonunun belirlenmesine bağlıdır. Merkezi bir nicelik olan dalga fonksiyonu, sistem hakkında bilinebilen tüm bilgilere geçiş sağlar. Bir katı sistemi gibi geniş bir sistem için, dalga fonksiyonunu belirlemenin bazı problemleri vardır. Dalga fonksiyonu çok karmaşık bir niceliktir: Deneysel olarak ölçülemez ve  $N$  elektronun her biri için bir spin değişkeni ve üç uzaysal değişken olmak üzere  $4N$  değişkene bağlıdır. Katıhal sistemlerin çoğu, çok sayıda elektron ve iyonlar içerdiği için herhangi bir dalga fonksiyonuna dayalı davranışı inanılmaz derecede hesaplama gücü gerektirmektedir. Bu çözümü zorlaştırmakla kalmıyor aynı zamanda sistem hakkındaki tanımlayıcı olmayı da karmaşık hale getirmektedir. Diğer taraftan  $\rho(\vec{r})$  elektron yoğunluğunun değişken fonksiyon olduğu temel durum enerjisi için tam formal bir prensip geliştirmek mümkündür. Bu yoğunluk fonksiyonu  $\rho(\vec{r})$ , sadece üç uzaysal

koordinata bağlıdır ve bu nedenle, Schrödinger denklemini çözümüne ulaşmayı amaçlamak 3-boyutlu reel uzayında bir hedeftir.

YFT' de, ana değişken  $\rho(\vec{r})$  yoğunluğunun seçilmesi fikri, herhangi bir atom veya molekül sisteminin Hamiltonyenini, çekirdek yükleri ( $Z_k$ ), uzaydaki çekirdeğin konumu ( $R_k$ ) ve elektron sayısı ( $N$ ) tarafından tanımlanmasıdır.  $M$  çekirdek ve  $N$  elektrondan oluşan bir sistem için, atomik birimler ( $m = \hbar = e = 1$ ) cinsinden temel Hamiltonyen,

$$H = H_{el} + H_{nucl} \quad (2.19)$$

olarak yazılır. Burada,

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.20)$$

$$H_{nucl} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (2.21)$$

dır. Elektron ve çekirdek kütleleri arasındaki farklar avantaj olarak alınırsa Hamiltonyen basitleştirilebilir. Bütün çekirdeklerin en hafifinde bile, yani proton bir elektrondan yaklaşık 1836 kez daha ağırdır. Böylece çekirdek, elektronlarla kıyaslandığında daha yavaş hareket eder. Bu nedenle elektronlar sabit çekirdek alanında hareket ediyor olarak düşünülebilir. Bu Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinir[48]. Eğer çekirdek uzayda hareketsiz ise kinetik enerjileri sıfırdır ve çekirdek-çekirdek itmelerinden dolayı potansiyel enerjileri sadece bir sabittir. Sonuç olarak Eş. 2.19 denklemindeki Hamiltonyen,  $H_{el}$  elektronik Hamiltonyene indirgenir. Böylece sistemin çözümü sadece elektronik dalga fonksiyonudur. Bu durum öz değer problemine dönüşür.

$$H_{el} \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \quad (2.22)$$

Bu yaklaşımdan sonra sistemin toplam enerjisi,

$$E_{tot} = E_{el} + E_{nucl} \quad (2.23)$$

ile verilir. Burada  $E_{nucl}$ , Eş. 2.21'deki ikinci terimdir ve bir sabit olarak görülür.

Sonuç olarak herhangi bir atomik ya da moleküller sistem için toplam Hamiltonyen, çekirdek yükleri ( $Z_k$ ), çekirdek konumları ( $R_k$ ) ve elektronların sayısı ( $N$ ) ile tanımlanabilir. Basitlik için sadece temel durumları dejenere olmayan durumlarla ilgilenilir. Diğer taraftan Hamiltonyen elektron yoğunluğu olarak ifade edilebilir. Hamiltonyen ile ilişkilendirilmiş üç önemli özellik vardır:

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

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = N \quad (2.24)$$

- ii. Doğal olarak  $\rho(\vec{r})$ , iyon merkezlerinde ( $\vec{R}_k$ ) maksimuma sahiptir.
- iii.  $\rho(\vec{r})$ , nükleer koordinatlar ( $\vec{R}_k$ ), nükleer yük ( $Z_k$ ) hakkında bilgi içerir.

$$\left. \frac{\partial}{\partial \vec{r}_k} \bar{\rho}(\vec{r}_k) \right|_{\vec{r}_k=0} = -2Z_k \bar{\rho}(0) \quad (2.25)$$

Burada  $\vec{r}_k$ ,  $k$  indeksi ile özelleştirilmiş iyon korlarından olan radyal uzaklıktır ve  $\bar{\rho}(\vec{r}_k)$  aynı iyon çevresindeki yük yoğunluğunun küresel ortalamasıdır.

Bu nedenle özel bir Hamiltonyen sistemi için  $\rho(\vec{r})$  tek değişken olarak seçilebilir ve tüm moleküler özelliklerin tanımlanabilmesi için  $\rho(\vec{r})$  yeterlidir. Elektron yoğunluğu  $\rho(\vec{r})$ , tüm sistemin fiziksel özelliklerini ortaya çıkarmak için kullanılabilir. Temel durumda  $\rho(\vec{r})$ ;

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = \langle \psi | \psi_{el}^*(\vec{r}) \psi_{el}(\vec{r}) | \psi \rangle \quad (2.26)$$

olarak tanımlanır.

İlk Hohenberg-Kohn teoremi sistemin tüm özelliklerini ve Hamiltonyen operatörünü belirleyen elektron yoğunluğunu sağlamaktadır. 1964’de Hohenberg ve Kohn, bir dış  $V(\vec{r})$  potansiyeli etkisi altındaki bir elektron gazını dikkate aldılar[43]. Hamiltonyeni aşağıdaki gibi verdiler,

$$H = T + V + U \quad (2.27)$$

Burada

$$T = \frac{1}{2} \int \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.28)$$

$$V = \int u(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.29)$$

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}) \quad (2.30)$$

Eş. 2.26’de tanımlandığı gibi  $\rho(\vec{r})$ ,  $V(\vec{r})$  ’nin bir fonksiyonu olduğu görülmektedir. Sonra aynı yük yoğunluğu  $\rho(\vec{r})$ ’ye neden olan  $V(\vec{r})$  ve  $V(\vec{r}')$  iki dış potansiyel dikkate aldılar. Bu düşünce, Eş. 2.26’de verilen dalga fonksiyonundan nasıl bir yoğunluk formülü inşa edilmesi gerektiğini göstermektedir. İlk sonuçlar temel durumdaki  $\psi$  ve daha sonra dejenere olmayan elektron sistemi ile ilişkilendirilmiş  $\psi'$  sağlamaktadır. Gerçek Hohenberg-Kohn ispatının dejenere olmayan temel durumlarına getirilen kısıtlama daha sonra kaldırılacaktır. Potansiyeller en az bir sabitle birbirinden farklı olmasaydı, farklı Schrödinger denklemlerini sağlamadıkları

için  $\psi'$ ,  $\psi$  'e eşit olamazdı.  $V(\vec{r})$  dış potansiyeline karşılık gelen temel durum enerjisi

$$E' = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle < \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H + V' - V | \psi \rangle \quad (2.31)$$

olarak yazılabilir. Burada doldurulmuş nicelikler  $\psi'$  ile karakterize edilen sisteme aittir ve doldurulmamış niceliklerde  $\psi$  aittir. Hamiltonyen sadece dış potansiyeller içinde farklı olduğu için,

$$E' = E + \int [V'(\vec{r}) - V(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.32)$$

doldurulan ve doldurulmayan niceliklerde değişme aşağıdaki aynı işlemle bulunur.

$$E = E' + \int [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.33)$$

Eş. 2.32 ve Eş 2.33'in toplamı bir tutarsızlığa neden olmaktadır.

$$E + E' < E + E' \quad (2.34)$$

Bu yüzden aynı temel durum elektron yoğunluğunu sağlayan iki farklı potansiyel olmayabilir. Ayrıca  $V(\vec{r})$ , bir sabit içinde  $\rho(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyonudur.

İkinci teorem, değişken teorem (variational teorem) olarak bilinmektedir. Değişken teorem, tüm parçacıkların temel durum enerjisi  $\rho(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyonu olduğu gerçeğinden ortaya çıkıyor ve bu yüzden değişken teorem kinetik enerji ve elektron-elektron etkileşim enerjisidir. Bu nedenle temel durum enerjisi ( $E$ ),  $\rho(\vec{r})$  temel yük yoğunluğu terimine bağlı olarak iki kısma ayrılabilir.

$$E[\rho] = \int V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho] \quad (2.35)$$

Burada,

$$F[\rho] \equiv \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (2.36)$$

Bu ifadede  $F[\rho]$  Hohenberg-Kohn fonksiyonu olarak adlandırılır ve elektronların sayısı ( $N$ ), nükleer koordinatlar ( $\vec{R}_k$ ) ve çekirdek yükü ( $Z_k$ )'den bağımsızdır. Yani  $F[\rho]$ , herhangi bir dış potansiyel ve herhangi bir parçacıkların sayısı için geçerli olan genel bir fonksiyondur.

Giriş yoğunluğu sadece doğru temel durum yoğunluğu ise ve en düşük enerjili belirtiyorsa, Hohenberg-Kohn fonksiyonu  $F[\rho]$ , sistemin temel durum enerjisini ortaya çıkarır. Doğru temel durum enerjisini bulmak için değişken prensip kullanılabilir. Bu nedenle Eş. 2.35'deki ifade bir değişken problem olarak ele alınabilir. Değişken metodun uygulanabilir olmasında bazı kısıtlamalar vardır. İlk olarak bu metod sistemin en düşük enerji durumunu ifade ettiği için temel duruma sınırlandırılıyor. İkincisi, deneme yoğunluğu  $\rho$  pozitif olmalı ve Eş. 2.24'da verildiği gibi parçacıkların sayısı  $N$ 'yi integre etmelidir.

Herhangi bir deneme yoğunluğu  $\tilde{\rho}$ , kendi Hamiltonyeni  $\tilde{H}$  ve kendi dalga fonksiyonu  $\tilde{\psi}$  tanımlıyor. Şimdi bu dalga fonksiyonu gerçek dış potansiyel  $V(\vec{r})$ 'den türetilen Hamiltonyen için deneme dalga fonksiyonu olarak alınabilir[45].

### 2.1.6. Kohn-Sham Denklemleri

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin temel aldığı iki önemli teoremi bu şekilde açıkladıktan sonra,  $F[\rho]$  fonksiyonunu aşağıdaki şekilde açık bir biçimde yazabilir,

$$F[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + G[\rho] \quad (2.37)$$

Hohenberg ve Kohn bu fonksiyon yardımıyla, verilen bir dış potansiyel için toplam enerjili şu şekilde tanımlamışlardır[43].

$$E_{el}[V_{dış}, n] = \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + F[n] \quad (2.38)$$

ile verilen temel hal enerji dalga fonksiyonu

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + G[\rho] \quad (2.39)$$

şeklini alır. Buradaki  $G[\rho]$ , 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından aşağıdaki gibi iki kısım halinde tanımlanan  $F[\rho]$  tipinde bir fonksiyondur[44].

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{dt-e}[\rho] \quad (2.40)$$

Bu denklemdeki  $T_0[\rho]$ ,  $\rho(r)$  yoğunluklu birbirleriyle etkileşmeyen elektronlardan oluşan bir sistemin kinetik enerjisidir.  $E_{dt-e}[\rho]$  ise, hala tam olarak bilinmemekle beraber, bağımsız elektron modeli için klasik olmayan çok cisim değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşimleri ifade eder. Eş. 2.39 ve 2.40 birlikte yazılırsa, bir  $V_{dış}$  potansiyeli için enerji,

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{dt-e}[\rho] \quad (2.41)$$

olarak ifade edilir. Bu eşitlikte verilen enerji değerlerini bulmak için başlıca üç zorluk vardır[57],

- i.  $E_{el}$  değerini minimum yapan  $\rho(r)$  temel hal elektronik yük yoğunluğunu tanımlamak için bir metot gereklidir.
- ii. Dalga fonksiyonu ile ilgili bilgi olmadığından sadece verilen  $\rho(r)$  yoğunluğu ile  $T_0[\rho]$  değeri tam olarak belirlenemez.

- iii. Birkaç basit sistem dışında hakkında hiçbir bilgiye sahip olmadığımız  $E_{dt-e}[\rho]$  fonksiyonu için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir.

Yukarıda sözünü ettiğimiz ilk iki zorluk Kohn ve Sham'ın önerileriyle 1965 yılında aşağıdaki şekilde çözümlenmiştir[44].

Bu kısımda Eş. 2.41 ile verilen enerji ifadesini minimum yapan elektronik yük yoğunluğunun  $n(r)$  olduğunu kabul edeceğiz. Bu durumda bu denklem,

$$E_{el}[V_{dış}, n] = T_0[n] + \int dr V_{dış}(r)n(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[n] \quad (2.42)$$

şeklini alır. Öncelikle aşağıdaki gibi tanımlanan bir  $n(r)$  elektron yoğunluğuna bağlı bir  $V_{den}$  tek parçacık deneme potansiyeli tanımlayalım.

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (2.43)$$

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

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(r) \right] \phi_j(r) = \varepsilon_j \phi_j(r) \quad (2.44)$$

Bu eşitliğin bir çözümü,

$$\sum_j \varepsilon_j = \sum_j \left[ \phi_j, \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(r) \right) \phi_j \right] = T_0[n] + \int dr V_{den}(r)n(r) \quad (2.45)$$

şeklinde yazılabilir. Böylece Eş. 2.42 aşağıdaki şekli alır:

$$\begin{aligned}
E_{el}[n] &= \sum_j \varepsilon_j - \int dr V_{den}(r)n(r) + \int dr V_{diş}(r)n(r) \\
&+ \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[n]
\end{aligned} \tag{2.46}$$

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

$$V_{den}(r) = V_{diş}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} + sbt = V_{SCF}(r) + sbt \tag{2.47}$$

Denklemdaki  $V_{SCF}$ , Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinen etkin bir potansiyeldir ve şu şekilde verilir[44]:

$$\begin{aligned}
V_{SCF}(r) &= V_{diş}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} \\
&= V_{diş}(r) + V_H(r) + V_{dt-e}(r)
\end{aligned} \tag{2.48}$$

Burada  $V_H$  Coulomb potansiyelidir. Aşağıdaki şekilde tanımlanan

$$V_{dt-e}(r) = \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} \tag{2.49}$$

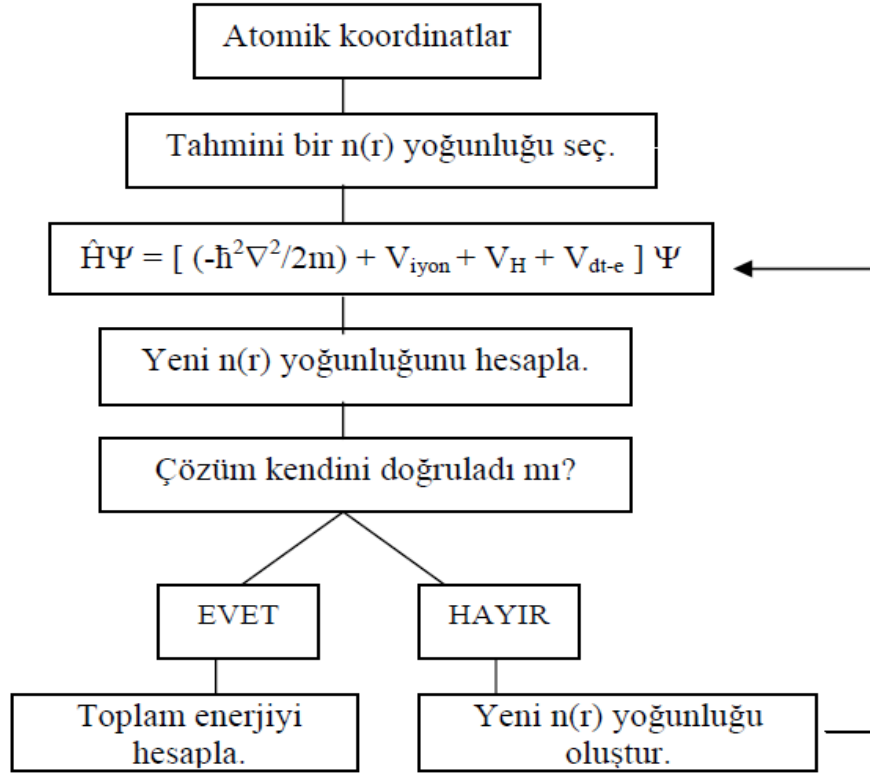
ifadesi ise etkin bir tek elektron değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim (değiş-tokuş korelasyon) potansiyelidir.

Artık Eş. 2.43 ve 2.44 sırasıyla, temel hal durumunu temsil edecek şekilde,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{SCF}(r) \right] \phi_j(r) = \varepsilon_j \phi_j(r) \quad (2.50)$$

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (2.51)$$

olarak yazılabilir. Eş. 2.50'deki köşeli parantez içindeki ifade, Kohn-Sham hamiltoniyeni ( $\hat{H}_{SCF}$ ) olarak bilinir. Bu denklemler kendini doğrularak çözülebilmektedir. Bu yüzden bunlar kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri olarak bilinirler[44]. Bu doğrulama işlemi Şekil 2.1'de verilen algoritma diyagramıyla açıkça gösterilmiştir[58-60].



Şekil 2.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi.

### 2.1.7. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

YFT’de yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) değiş-tokuş korelasyon enerjisini  $E_{dt-e}$  belirlemede en yaygın yöntemdir. Yaklaşımın hem hesaplama kolaylığı hem de şaşırtıcı derecede doğru sonuçlar verdiği görülmüştür. YYY yaklaşımında, sistemdeki her bir noktanın aynı elektron yoğunluğuna sahip olduğu ve her noktadaki elektron etrafındaki diğer elektronlarla aynı çok cisim etkileşmesine sahip olduğu varsayılır. Bu durum göz önüne alınarak sistemin YYY ‘da değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{dt-e}^{YYY}[n] = \int d^3r n(r) e_{dt-e}^{unif}(n(r)) \quad (2.52)$$

eşitliği ile ifade edilir. Buradaki  $e_{dt-e}^{unif}(n(r))$ ,  $n(r)$  yoğunluğundaki bir homojen elektron gazının parçacık başına değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Bu enerji kuantum Monte-Carlo yöntemlerinden elde edilebilir.  $e_{dt-e}^{unif}(n(r))$ , enerjisinin birçok kere oluşturulması ile düşük ivmeyle değişen yoğunluklar için YYY’nin iyi bir yaklaşım olması beklenir. Bu şart, gerçek elektronik sistemlerle asla birebir uyuşmaz. Buna rağmen YYY’nin çoğu sistemler için oldukça doğru sonuçlar verdiği görülmüştür.

$$E_{dt-e} = E_{dt} + E_c \quad (2.53)$$

Değiş-tokuş korelasyon enerjisi  $E_{dt-e}$  ’yi hesaplamak için kullanılan yaklaşımlardan en doğru sonuç veren Ceperley-Alder [61] yaklaşımıdır.  $E_{dt-e}$ , değiş-tokuş ve korelasyon olmak üzere,

$$E_{dt} = -\frac{0,4582}{\tau_s} \quad (2.54)$$

iki kısma ayrılır. Burada  $E_{dt}$  ve  $E_c$  Hartree biriminde

$$E_c = \begin{cases} -0,0480 + 0,0311 \ln \tau_s & \tau_s \geq 1, \\ -0,0116 \tau_s + 0,002 \tau_s \ln \tau_s & \tau_s < 1, \end{cases} \quad (2.55)$$

ile verilir. Eşitliklerde yer alan  $\tau_s$  yoğunlukla ilişkili olup, bu ilişki  $\rho^{-1} = \frac{4\pi}{3} \tau_s^3$  şeklindedir. Değiş-tokuş Korelasyon potansiyeli ise

$$V_{dt-e} = E_{dt-e} - \frac{\tau_s}{3} \frac{dE_{dt-e}}{\tau_s} \quad (2.56)$$

şeklinde ifade edilir[62].

### 2.1.8. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY)

Yoğunluk gradyentinin büyük değerlere sahip olması durumunda yerel yaklaşımlar yetersiz kalır ve bu durumlarda GGA kullanılır. Yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan yaklaşımlara genellikle Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları (GGY) denilir. GGY, büyük örgü sabitleri ve düşük bağlanma enerjilerine sahip sistemlerde YYY'ya göre daha iyi sonuçlar verir. Ayrıca GGY kullanılarak fonksiyonel çalışmalarında önemli mesafeler alınmıştır. Spin-polarize etkileri göz önüne alınmayan bir sistem için GGY'da değiş-tokuş korelasyon enerjisi:

$$E_{dt-e}^{GGY}[n] = \int d^3r f((r), \nabla n(r)) \quad (2.57)$$

Eşitliği ile verilir. YYY'da  $e_{dt-e}^{unif}$  çıktısı benzersiz olmasına rağmen, GGY'da  $f$  fonksiyonu benzersiz değildir ve araştırmacılar tarafından çeşitli türleri önerilmiştir.

Günümüzde GGY ile ilgili yeni fonksiyoneller ileri sürülmektedir. Bunlardan biri de "meta-GGY" adı verilen fonksiyonellerdir. meta-GGY fonksiyonelleri,

$$\tau(r) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla \varphi_i(r)|^2 \quad (2.58)$$

ile ifade edilir. Meta-GGY fonksiyoneli hem yoğunluk ve birinci mertebeden gradyente bağlıdır hem de Kohn-Sham orbitallerinin kinetik enerji yoğunluğuna bağlıdır. Bu durumda meta-GGY fonksiyoneli,

$$E_{dt-e}^{MGGGA}[n] = \int d^3r g(n(r), \tau(r)) \quad (2.59)$$

eşitliği ile temsil edilir. Meta-GGY'nin ortaya çıkmasıyla doğal olarak yeni özellikler elde edilebilir. Bundan dolayı GGY'nin güvenilirliği artmıştır.

Meta-GGY fonksiyonelleri Kohn-Sham orbitallerine bağlıdır ve YFT içinde kabul edilir. Çünkü bu orbitaller Kohn-Sham potansiyelinin fonksiyonelleridir ve Hohenberg-Kohn teoremi nedeni ile de ayrıca yoğunluğun fonksiyonelleridir.

Buna benzer orbital fonksiyonelleri veya örtülü yoğunluk fonksiyonelleri popülerdir ve yoğun araştırma alanlarıdır. Aşağıdaki tam değiş-tokuş enerji fonksiyoneli

$$E_{dt}^{EXX}[n] = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int d^3r \int d^3r' x \sum_{ij}^{OCC} \frac{\varphi_{i\sigma}(r) \varphi_{i\sigma}^*(r') \varphi_{i\sigma}^*(r)}{|r-r'|} \quad (2.60)$$

ile verilmiştir ve en iyi bilinen orbital fonksiyoneli olması ihtimali yüksektir.

Bu noktada, Hartree-Fock ile Kohn-Sham teorileri arasındaki benzerlik ve farklılıklardan söz edilmelidir. Hartree-Fock fonksiyoneliinde değiş-tokuş fonksiyoneli kullanılıp korelasyon ihmal edilir[63]. Diğer taraftan tam değiş-tokuş, Hartree-Fock orbitallerinden çok Kohn-Sham denklemi ile elde edilir. Ayrıca, Hartree-Fock orbitalleri, ortonormalite dışında hiçbir sınırlama olmadan minimizasyon yapılarak hesaplanır. Elde edilen bu orbitaller bizi yerel olmayan Hartree-Fock potansiyeline götürür. Diğer taraftan tam-değiş-tokuş Kohn Sham orbitalleri, Hartree-Fock orbitalleri'nin aksine ek sınırlamalarla aynı fonksiyonelin minimize edilmesiyle hesaplanır. Bu durumda ise tek-parçacık

orbitalleri yerel potansiyelden gelir. Bu nedenle, toplam Hartree-Fock enerjisi her zaman, tam değiş-tokuş toplam enerjisinden biraz daha azdır. Fakat orbitaller ve orbital özdeğerleri gibi özellikler her iki yaklaşımda da bir hayli farklıdır. Mesela deneysel sonuçlara, Kohn-Sham tam enerji spektrumları, Hartree-Fock spektrumlarından daha yakındır. Dolayısıyla YFT daha iyi bir çözüm yoludur[62].

### 2.1.9. Sanki (Pseudo) Potansiyel (PP) Metodu

Sanki potansiyel metodunun temel unsurları 1966'da Harrison[64] tarafından yazılan kitapta ve 1970'de Cohen ve Heine'nin ortak çalışması[65] olan bir araştırma makalesinde ilk olarak ele alınmıştır. Bu kısımda bu metot kısaca açıklanıp bazı önemli noktalarından bahsedilecektir.

Bir atom, çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronları olmak üzere üç parçadan oluşmuş bir sistem olarak düşünülebilir[57]. Kor elektronları dolu orbitalleri temsil etmektedir. Örneğin  $1s^2 2s^2 2p^2$  elektronik dizilimine sahip karbon atomunda,  $1s^2$  yörüngesindeki elektronlar kor elektronlarıdır. Bu elektronlar genellikle çekirdeğin çevresinde yerleşirler. Çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon koru denir. Kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir kristal düşünelim. Bu sistemdeki değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları ile kor elektronlarının dalga fonksiyonları ortogonal olsun. Sanki potansiyel yaklaşımına göre, böyle bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken, iyon korları hiçbir rol oynamaz. Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için aşağıdaki gibi bir Schrödinger denkleminde yararlanılabilir.

$$H\psi = \varepsilon\psi \quad (2.61)$$

Burada  $H$  hamiltoniyeni,  $T$  kinetik enerjisi ile kor elektronlarından kaynaklanan  $V_A$  etkin potansiyelinin toplamıdır. Denkleminde yer alan  $\psi$  dalga fonksiyonu ise, değerlik elektronlarından gelen ve etkisi az olan bir  $\phi$  fonksiyonu ile iyon korlarından kaynaklanan  $\phi_c$  fonksiyonlarının toplamı şeklinde,

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (2.62)$$

olarak yazılabilir[57]. Eşitliğin sağ tarafında görülen  $b_c$  katsayıları  $\psi$  ile  $\phi_c$ 'nin,

$$\langle \psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (2.63)$$

şeklinde ortogonal olmalarını sağlayan normalizasyon sabitleridir. Böylece Eş. 2.62 ve 2.63'dan yararlanılarak Eş. 2.61'i yeniden yazılırsa,

$$H\phi + \sum_c (\varepsilon - E_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \phi) = \varepsilon \phi \quad (2.64)$$

olur. Son denklemdaki  $E_c$  ifadesi, kor bölgesindeki öz değerlerden biridir. Bulunan son eşitlikten aşağıdaki gibi iki eşitlik yazılabilir[57]:

$$(H + V_R)\phi = \varepsilon \phi \quad (2.65)$$

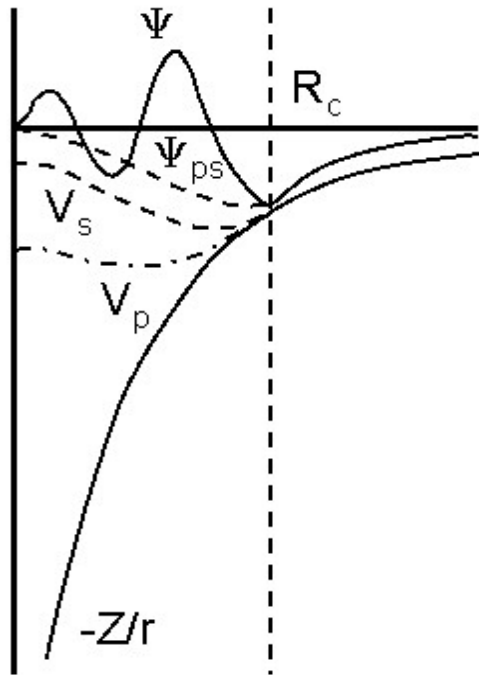
$$(T + V_{ps})\phi = \varepsilon \phi \quad (2.66)$$

Yukarıdaki ilk eşitlikte de tanımlanan  $V_R$ , itici bir potansiyel operatörüdür. İkinci eşitlikteki  $V_{ps}$  potansiyeli ise, 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar[66] ile onlardan bağımsız olarak Antoncik tarafından yapılan çalışmalar[67] sonucunda aşağıdaki gibi tanımlanan bir operatördür[57]:

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (2.67)$$

Bu potansiyel itici bir potansiyel olan  $V_R$  ile etkin bir potansiyel olan  $V_A$ 'nın birbirleriyle yaptıkları etkileşmelerden oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu şekilde tanımlanan  $V_{ps}$  potansiyeline sanki potansiyel ve  $\phi$ 'ye de sanki dalga fonksiyonu denir. Bu potansiyel Şekil 2.2'te görülmektedir. Şekilden de görüldüğü

gibi gerçek potansiyel sonsuzda yakınsarken, bu potansiyel daha çabuk yakınsamaktadır. Bu sebeple dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir[68].



Şekil 2.2. Sanki potansiyel ve sanki dalga fonksiyonu.

## 2.2. Fonon Kavramı

### 2.2.1. Fononlar ve İki Atomlu Örgüde Örgü Titreşimleri

Fononların titreşim özelliklerinin ve enerjilerinin incelenmesi katıhal fiziği için son derece önemlidir. Isı sığası, ısı iletimi, ısıl genişleme ve elektron-fonon etkileşimi gibi özellikler fononlar ile doğrudan ilgilidir. Örgü titreşimlerinin enerji kuantumuna elektromanyetik dalgalardaki fotona benzer olarak fonon adı verilir. Bir örgü dalgasının enerjisi  $\hbar\omega$  ile ifade edilir[69]. Fononların enerjileri  $\hbar\omega$  katları şeklinde değişir. Kristallerdeki elastik dalgalar fononlardan oluşur. Fononlar Bose-Einstein istatistiğine uyan parçacıklardır. Bu nedenle aynı enerji seviyesinde sonsuz sayıda fonon bulunabilir[69]. Fononların ortalama doluluk sayısı olarak adlandırılan

$\langle n(q, k) \rangle$  da;  $\vec{k}$  modundaki  $\vec{q}$  dalga vektörlü ortalama fonon sayısı şeklinde gösterilmektedir. Buna göre;  $\langle n(q, k) \rangle = \frac{1}{[\exp(\hbar_k \omega / k_B T)]^{-1}}$  şeklinde ifade edilir. Bir fononun enerjisi;  $\omega$  açısal frekanslı elastik bir titreşim modu için  $\hbar \omega$  momentumu ise  $\hbar k$ ' dir. Bu  $\hbar k$  momentumuna fononun kristal momentumu denir[70].

### 2.2.2. Kristalleri Üç Boyutta Örgü Titreşimleri

Fonon dispersiyon bağıntıları, denge konumundaki atomların klasik hareket denkleminin çözülmesiyle bulunur. Birim hücrede  $n$  atom bulunan,  $N$  tane hücrenin üç boyutlu bir kristali oluşturduğu göz önüne alınırsa, kristal içindeki  $i$ . atomun konumu

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_L + \vec{\tau}_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (2.68)$$

olarak verilir. Her bir birim hücre;  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  ve  $\vec{a}_3$  olmak üzere baz vektörleri cinsinden lineer bağımsız vektörler olarak tanımlanır.  $l = (0,0,0)$  orjin olmak üzere, örgü vektörü  $\vec{R}_L$ , ( $\{\vec{a}_1\}$  baz vektörleri cinsinden)

$$\vec{R}_L = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad L = \{n_1, n_2, n_3\} \quad (2.69)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada  $n_1$ 'ler tamsayı ve birim hücre içindeki  $i$ . atomun konumu ise

$$\vec{\tau}_i = x_1^i \vec{a}_1 + x_2^i \vec{a}_2 + x_3^i \vec{a}_3 \quad 0 \leq x_1^i < 1 \quad (2.70)$$

dir. Harmonik yaklaşımda, denge konumundan itibaren küçük yer değiştirmeler hesaba katılır. Bu yüzden kristalin toplam etkin potansiyel enerjisi, yer değiştirmelerin bir fonksiyonu olarak yazılabilir. Yer değiştirme;

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_{L,i} + \vec{u}_i(\vec{R}_L) \quad (2.71)$$

şeklinde verilir. Kristalin toplam etkin potansiyel enerjisi Taylor serisine açılıp 2. dereceye kadar olan terimler dikkate alınırsa

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{L,L'} \sum_{ij} \vec{u}_i(\vec{R}_L) \cdot C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}'_L) \cdot \vec{u}_j(\vec{R}_L) + \sigma(u^3) \quad (2.72)$$

elde edilir. Burada  $C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}'_L)$  katsayıları atomlar arası kuvvet sabitleridir.

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}'_L) = \left. \frac{d\varepsilon}{dU_{\alpha i}(\vec{R}_L)} \right|_0 \quad (2.73)$$

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}'_L) = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}_L) \partial u_{\beta j}(\vec{R}'_L)} \right|_0 \quad (2.74)$$

eşitliği ile verilir. Eş. 2.74' deki ikinci türev denge konumunda hesaplanmaktadır. Eş. 2.72' de  $\partial u_{\alpha i}(\vec{R}_L)$ ' ye göre türevi,  $\vec{R}_i$  konumundaki bir atomun üzerine etkiyen kuvvete eşittir;

$$\vec{F}_i(\vec{R}) = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial u_i(\vec{R})} = - \sum_{R' j} C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}'_L) \cdot \vec{u}_j(\vec{R}'_L) + \sigma(u^2) \quad (2.75)$$

Eş. 2.74 ile verilen atomik kuvvet sabitleri bağımsız nicelikler olmadığı gibi, kristalin simetri özelliklerinden dolayı birbirleriyle ilişki içindedir. Özellikle kristalin öteleme simetrisine sahip olması nedeniyle kuvvet sabitleri sadece  $\vec{R} - \vec{R}'$  farkına bağlıdır. Bu ilişki,

$$\sum_{R' j} C_{i,j}(\vec{R} - \vec{R}') = 0 \quad (2.76)$$

şeklinde verilir. Son eşitlik kristalin öteleme simetrisi altında potansiyel enerjisinin değişmeyeceğini ifade eder. Eş. 2.75' e göre klasik hareket denklemi,

$$M_i \ddot{u}_i(\vec{R}) = - \sum_{\vec{R}'j} C_{ij}(\vec{R} - \vec{R}') \cdot u_j(\vec{R}') \quad (2.77)$$

şeklindedir. Eş. 2.77' nin çözümü

$$u_i(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{R} - i\omega t} \quad (2.78)$$

formunda yazılabilir ve  $\vec{q}$ 'nun izinli değerleri Born-Von Karman periyodik sınır şartlarına göre seçilir. Eş. 2.77' de, Eş. 2.78 kullanılırsa

$$\omega^2 u_i = \sum_{\vec{R}'j} \tilde{D}_{ij}(\vec{q}) \cdot u_j \quad (2.79)$$

sonucu elde edilir. Burada farklı bir Fourier dönüşümü tanımlanabilir:

$$\tilde{D}_{ij}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_{\vec{R}} C_{ij}(\vec{R}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad (2.80)$$

$3n \times 3n$  boyutunda olan  $\tilde{D}_{ij}(\vec{q})$  matrisine, kristalin dinamik matrisi denir. Bu matris aynı zamanda

$$\tilde{D}_{ij}(\vec{q}) = (\tilde{D}_{ij}(\vec{q})^*)^T \quad (2.81)$$

$$\tilde{D}_{ij}(-\vec{q}) = \tilde{D}_{ij}(\vec{q})^* \quad (2.82)$$

hermitik özellik gösterir [71]. Eş. 2.79' in öz değer problemi Brillouin bölgesinde her bir  $\vec{q}$  noktasındaki  $\omega^2$  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 ifade edilir.  $\omega = \omega_m(\vec{q})$  eşitliği dağılım (dispersiyon) bağıntısı olarak bilinir.  $\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$  matrisinin hermitik olması nedeniyle  $u_{i,q}^m$ , özvektörleri ortanormallik ve kapalılık bağıntılarını

$$\sum_i u_{i,\vec{q}}^m * u_{i,\vec{q}}^{m'} = \delta_{mm'} \quad (2.83)$$

$$\sum_i (u_{\alpha i,\vec{q}}^m) * u_{\alpha' j,\vec{q}}^m = \delta_{ij} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (2.84)$$

sağlayacak olanlardan seçilirler[72].

### 2.2.3. Linear Tepki ve Örgü Dinamiği

Harmonik kuvvet sabitleri, kristallerin statik, lineer ve elektronik tepkisiyle belirlenmiştir [73,74]. Dolayısıyla, adyabatik yaklaşımda örgü bozukluğu, elektron üzerine etkileyen statik bir pertürbasyon olarak görülebilir. Bu Hellmann-Feynman teoreminin [75,76] basit bir uygulamasıdır. Amaç, bir dış statik pertürbasyonun uygulaması üzerinde elektron yoğunluğunun lineer değişimi, pertürbasyonda ikinci dereceden değişimini göstermesi içindir [77].

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

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int n_{\vec{\lambda}}(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} \quad (2.85)$$

Burada  $\varepsilon_{\vec{\lambda}}$  elektron temel durum enerjisi,  $n_{\vec{\lambda}}$  ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Toplam enerjideki değişimler Eş. 2.85' den elde edilir. Bu denklemi Taylor serisine açtığımızda, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int \left( n_0(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + \sum_j \frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_0(\vec{r}) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} \right) d\vec{r} + \sigma(\vec{\lambda}^2) \quad (2.86)$$

yukarıdaki denklemdeki türevlerin hepsi  $\vec{\lambda} = 0$  'da hesaplanarak, integralinin alınması sonucunda aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\vec{\lambda}} &= \varepsilon_0 + \sum_i \lambda_i \int n_0(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left( \frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} \right) d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.87)$$

Kullandığımız  $\vec{\lambda}$  parametreleri,  $u_{\alpha i}(\vec{R})$  şeklinde gösterilen iyon yer değiştirmelerini ifade eder. Böylece  $\varepsilon_{\vec{\lambda}}$  enerjisinin ikinci dereceden türevi, kuvvet sabitleri matrisi ile ilişkilidir ve bu ilişki aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} = C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R} + \vec{R}') = C_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(\vec{R} + \vec{R}') + C_{\alpha i, \beta j}^{el}(\vec{R} + \vec{R}') \quad (2.88)$$

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

$$C_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(\vec{R} + \vec{R}') = \frac{\partial^2 \varepsilon_{iyon-iyon}}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \quad (2.89)$$

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

$$\varepsilon_{iyon-iyon} = \sum_{ij} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R} + \tau_i + \vec{R}' - \tau_j|} \quad (2.90)$$

şeklinde verilir. Denklemdeki  $eZ_i$  hücre içindeki  $i$ . iyonun valans yüküdür. Sonlu sistemler için  $\varepsilon_{iyon-iyon}$  teriminin değerlendirilmesi problem oluşturmaz. Buna karşın sonsuz bir kristal için Eş. 2.90' nin toplamı yakınsamaz. Benzer durumlar elektron-iyon ve elektron-elektron etkileşme terimlerinde de vardır. Ancak kristalin yük nötrlüğü nedeniyle bu gibi problemler göz ardı edilmektedir. Tekil olmayan  $\varepsilon_{iyon-iyon}$  ifadesi Ewald yöntemiyle değerlendirilir. Kuvvet sabitlerine elektronik katkı,

$$C_{\alpha i, \beta j}^{el}(\vec{R} - \vec{R}') = \int \left( \frac{\partial n(\vec{r}) \partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} + n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \right) d\vec{r} \quad (2.91)$$

şeklinde verilir. Burada  $V_{iyon}(\vec{r})$  elektronlar üzerine etkiyen sanki (iyonik)

$$V_{iyon}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, i} v_i(\vec{r} - \vec{R} - \tau_i) \quad (2.92)$$

potansiyeldir. Eş. 2.91' deki  $\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R})}$ ;  $\vec{R}$ 'deki birim hücre içinde bulunan  $i$ .iyonun  $\alpha$ -yönündeki yer değiştirmesine olan elektron yoğunluk tepkisidir. Kuvvet sabitlerinin matrisi ters uzayda

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}(\vec{q}) \quad (2.93)$$

olarak verilir. Bu eşitlikteki  $N$  kristal içindeki birim hücrelerin sayısıdır. İyonik katkı için verilen

$$C_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(\vec{q}) = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G}, \vec{q} + \vec{G} \neq 0} \frac{e^{-\frac{(\vec{q} + \vec{G})^2}{4\eta}}}{(\vec{q} + \vec{G})^2} Z_i Z_j e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot (\tau_i - \tau_j)} (q_\alpha - G_\alpha)(q_\beta - G_\beta)$$

$$-\frac{2\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{e^{-\vec{G}^2/4\eta}}{\vec{G}^2} \left[ Z_i \sum_l Z_l e^{i\vec{G} \cdot (\tau_i - \tau_l)} G_\alpha G_\beta \right] \delta_{ij} \quad (2.94)$$

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

$$C_{\alpha i, \beta j}^{el}(\vec{q}) = \int \left( \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}}} \right) * \left( \frac{\partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\beta j \vec{q}}} \right) d\vec{r} \\ + \delta_{ij} \int \left( n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}=0} \partial u_{\beta j \vec{q}=0}} \right) d\vec{r} \quad (2.95)$$

ifadesi ile verilir. Burada  $\frac{\partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}}}$  terimi dış iyonik potansiyelin, örgü bozulmasına göre lineer değişimidir.

$$u_{\alpha i}(\vec{R}) = u_{\alpha i \vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad (2.96)$$

olmak üzere;  $\frac{\partial n}{\partial u_{\alpha i \vec{q}}}$  ifadesi, elektron yoğunluğunun değişimini tanımlar. Eş. 2.95 örgü bozulmalarına karşı elektron yoğunluğunun tepkisini gösterir ve kristalin harmonik kuvvet sabitlerini hesaplamayı sağlar. Fonon frekansları dinamik matrisin köşegenleştirilmesiyle

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{\tilde{C}_{i,j}(\vec{q})}{\sqrt{M_i M_j}} \quad (2.97)$$

elde edilir. Burada  $M$  iyonik kütledir[72].

#### 2.2.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İçinde Lineer Tepki

$V_{iyon}(\vec{r})$  iyonik bir potansiyel ile karakterize edilmiş kristal için Kohn-Sham denklemlerinin çözüldüğünü düşünelim.  $V_{iyon}(\vec{r})$  periyodik bir  $\vec{q}$  ile verilen

$\Delta V_{bare}^{\vec{q}}(\vec{r})$  pertürbasyon terimine eklenir. Öz-uyum potansiyeli  $V_{SCF} \rightarrow V_{SCF} + \Delta V_{SCF}^{\vec{q}}$  şeklinde verilebilir. Bu durumda eğer  $\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r})$  bilinirse  $\Delta n$  elektron yoğunluğunun lineer değişimi birinci dereceden pertürbasyon teorisiyle

$$\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \frac{\langle \psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | \psi_{c,\vec{k}+\vec{q}} \rangle \langle \psi_{c,\vec{k}+\vec{q}} | \nabla V_{SCF}^{\vec{q}} | \psi_{v,\vec{k}} \rangle}{\epsilon_{v,\vec{k}} - \epsilon_{c,\vec{k}+\vec{q}}} \quad (2.98)$$

elde edilir. Burada  $\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G})$  ifadesi  $\Delta n(\vec{r})$  'nin Fourier dönüşümü,  $\Omega$  birim hücrenin hacmini,  $v$  ve  $c$  sırasıyla valans ve iletkenlik bandını ifade eder. Toplama ise birinci Brillouin bölgesindeki bütün  $\vec{k}$  'lar üzerindedir. Burada valans ve iletkenlik bantları bir yasak enerji aralığı ile birbirlerinden ayrılmıştır. Diğer bir deyişle eğer  $\Delta n$  bilinirse  $\Delta V_{SCF}$  Eş. 2.48' in lineerize edilmesiyle,

$$\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r}) = \Delta V_{bare}^{\vec{q}}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\psi_{v,\vec{k}}\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \Delta n(\vec{r}) \left[ \frac{dV_{dt-e}}{dn} \right]_{n=n_0(\vec{r})} \quad (2.99)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $n_0$  pertürbe olmamış elektron yoğunluğudur. Eş. 2.98 ve Eş. 2.99 bir sistemin formudur ve iteratif olarak çözülebilir.

Verilen  $\vec{q}$  ' nun pertürbasyonuna karşı lineer tepki sadece  $(\vec{q} + \vec{G})$  dalga vektörünün Fourier bileşenlerini içerir. Hesaplamalarda kolaylık için Eş. 2.98' un iletim bantları üzeri toplamından kaçınılmak istenir. Dolayısıyla Eş. 2.98 tekrar düzenlenirse

$$\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \langle \psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} P_c G(\epsilon_{v,\vec{k}}) P_c \Delta V_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r}) | \psi_{v,\vec{k}} \rangle \quad (2.100)$$

elde edilir. Burada  $P_c$  , iletkenlik durumu üzerindeki iz düşüm dür.  $G(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - H_{SCF}}$  ise pertürbe edilmemiş sistemin tek-elektron Green fonksiyonudur.  $\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}$  ifadesi yerel olmayan bir operatör olduğu durumlarda Eş. 2.100,

$$\Delta\tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_v \langle \psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} P_c | \Delta\psi_{v,\vec{k}+\vec{q}} \rangle \quad (2.101)$$

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

$$(\varepsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF}) | \psi_{v,\vec{k}+\vec{q}} \rangle = P_c \Delta V_{SCF}^{\vec{q}} | \psi_{v,\vec{k}} \rangle \quad (2.102)$$

Eş. 2.102 ile verilen lineer sistem,  $|\varepsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF}|$  determinantının yok olması nedeniyle sonsuz çözüm içerir[72].

### 2.2.5. Fonon Frekanslarının Durum Yoğunluklarının Hesaplanması

Durum yoğunluğu, bir 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. Hesaplamalarda öncelikle mümkün olduğu kadar çok sayıda fonon frekansının belirlenmesi gerekir[78]. Daha sonra

$$\rho(\omega) = \frac{N_0\Omega_c}{8\pi^3} \sum_q \delta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (2.103)$$

denklemini kullanılarak durum yoğunluğu hesaplanır. Burada  $\rho(\omega)$  durum yoğunluğu,  $N_0$  kristaldeki birim hücre sayısı ve  $\Omega_c$  ise birim hücre hacmidir. Yukarıda verilen denklem ile fonon dağılımından durum yoğunluğunu hesaplayabilmek için aşağıdaki şekilde bir deneme fonksiyonunu kullanmak uygundur.

$$\rho(\omega) = \frac{N_0\Omega_c}{8\pi^3} \sum_q \theta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (2.104)$$

Bu ifadede hesaplanan frekans farkı  $|\omega - \omega(\vec{q})| \leq \frac{\Delta\omega}{2}$  ise  $\theta = 1$  olur; diğer durumlarda ise sıfırdır. Burada  $\Delta\omega \approx 0,005\text{THz}$  olarak alınır. Bu hesaplama her bir frekans değeri için yapıldığı için uzun zaman alır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir pik oluşur. Bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir [78].

### 3. MALZEMELERİN YAPISI VE KULLANILAN YÖNTEM

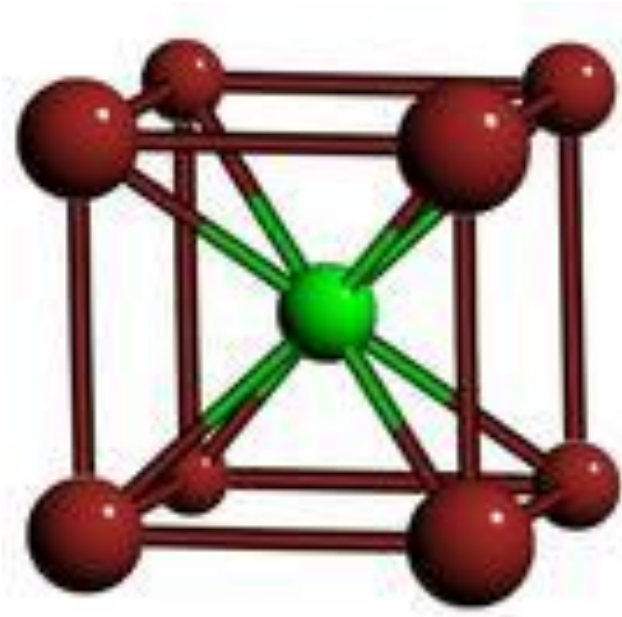
#### 3.1. CsCl (B2) kristal yapısı

CsCl (B2) kristal yapısı, Şekil 2.1’da gösterildiği üzere cisim merkezli kübik (bcc) ve buna karşılık gelen Bravais örgüsü de basit kübik ve yapının uzay grubu  $221 (Pm\bar{3}m)$  dir. CsCl (B2) kristal yapısıdır. Bu yapıya örnek bileşikler vermek gerekirse; CsBr, CsI, RbCl, AlCo, AgZn, BeCu, MgCe, RuAl, SrTl ‘dir.

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

Cs  $\rightarrow (0,0,0)$

Cl  $\rightarrow (1/2,1/2,1/2)$  olarak verilir[79,80].



Şekil 3.1. CsCl (B2) Kristal yapısı

Bu tez çalışmasında kullanılan CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) ikili alaşımları CsCl (B2) kristal yapısına sahiptirler.

### 3.2. Quantum-Espresso Programı

Quantum-Espresso, birçok kristal yapıdaki metaller, yarımetal ve yalıtkanların YFT içerisinde düzlem dalga temel setlerini ve sanki potansiyelleri kullanarak hesaplayan programdır. Program, Baroni ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir[69,72,81]. Quantum-Espresso taban durum enerjisi ve tek elektron (K-S) orbitallerinin hesaplarında, atomik kuvvetleri, zorlanmaları, yapısal kararlı durumları belirlemedeki hesaplarda ve taban durumu için Born-Oppenheimer yüzeyindeki moleküler dinamik çalışmaları hesaplarında kullanılır[69,72]. Bu program kararsız hücre moleküler dinamik çalışmalarında, fonon frekansları ve herhangi bir genel dalga vektöründeki özvektörleri hesaplamada, metallerde elektron-fonon katsayısı hesaplamalarında, gerçek uzayda atomlar arası kuvvet sabitleri hesaplamalarında ve üçüncü derecede harmonik olmayan fonon ömrü hesaplamalarında çok başarılı sonuçlar vermektedir[69,72]. Ayrıca bu program hem klasik (Hamann-Schlüter-Chiang) pseudo potansiyeller hem de Ultrasoft (Vanderbilt) sanki potansiyeller kullanarak, verilen Bravais örgüsü ve grup simetrisiyle periyodik bir kristalin elektronik bant yapısını, yük yoğunluğunu ve taban durumu toplam enerjisini hesaplar. Bu program periyodik örgü kolları ve diğer valans elektronlarının oluşturduğu potansiyel içindeki bir valans elektronu için, öz-uyum'dan K-S denklemlerini çözer. K-S denklemleri, orbitalleri sınırlı bir düzlem dalga temel setiyle genişletilir ve bu işlem iterasyon tekniğiyle çözülen özdeğer problemini kolaylaştırır[69,72].

Quantum-Espresso, katının nokta grup simetrisi, yük yoğunluğu ve toplam enerjiyi hesaplamak için gerekli olan işlem sayısına indirger. Bu niceliklerin hesabı, yapısal (örgü sabitleri, yığın modülü ve elastik sabitleri) ve dinamiksel (fonon frekansları) özelliklerini, yapısal faz geçişlerini ve katı üzerindeki basınç etkilerini açıklamaya izin verir[69,72].

Hesaplamalarda kullanılan YYY yaklaşımı, deneysel bir parametreye ihtiyaç duymadan değiş tokuş enerjisini açıklar. Bu yaklaşım kovalent ve metalik sistemler

için oldukça iyi sonuçlar verir. Dış potansiyel  $V_{dış}(\vec{r})$  olmak üzere, K-S denklemleri ile YFT formülasyonu içinde etkileşen bir elektronik sistemin toplam enerjisi,

$$E_{tot} = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int n(\vec{r}) V_{dış}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) \rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) \varepsilon_{dt-e}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.1)$$

verilir. Burada  $n(\vec{r})$  elektronik yük yoğunluğudur.  $\varepsilon_{dt-e}$  ise YYY yaklaşımının içinde bulunan değiş tokuş korelasyon enerjisidir ve yoğunluğun bir fonksiyonudur. Bu formül K-S denklemlerinin  $\psi_i(\vec{r})$  ile çarpımıdır.

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}') n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) (\varepsilon_{dt-e}(n(\vec{r})) - \mu(n(\vec{r}))) d\vec{r} \quad (3.2)$$

$\psi_i(\vec{r})$  için K-S denklemleri, tek elektron için Schrödinger denklemine özdeşdir. 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[69,72].

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{gir}^{(n)}(\vec{r}) \right] \psi_{gir}^{(n)}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{(n)} \psi_{gir}^{(n)}(\vec{r}) \quad (3.3)$$

$$n^n(\vec{r}) = \sum |\psi_i^{(n)}(\vec{r})|^2 \quad (3.4)$$

$$V_{çik}^n(\vec{r}) = V_{dış}(\vec{r}) + \int \frac{n^{(n)}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{dış}(n^{(n)}(\vec{r})) \quad (3.5)$$

Bu çözümlerden yeni bir  $(V_{gir}^{n+1})$  başlangıç potansiyeli oluşturulur. öz-uyum potansiyel  $V_{SCF}$  ifadesine yaklaştırılır ki bu ifade  $V_{gir}=V_{çik}$  potansiyeline denktir. En

basit iterasyon  $V_{gir}^{n+1}$ 'in  $V_{cik}^n$ 'a eşit olduğu durumdur. Bu problemi kararsız yapar ve öz-uyum olmayan çözüme ulaşılır. En iyi çözüm ise giriş ve çıkış potansiyellerinin

$$V_{gir}^{(n+1)} = (1 - \beta)V_{gir}^{(n)} + \beta V_{cik}^n \quad (3.6)$$

karışımıdır. Burada  $\beta$ , 0 ile 1 arasında bir sayıdır. Bu parametre küçük sistemler için büyük tutulmalıdır ( $\cong 0,7$ ). Fakat yakınsamanın zor olduğu durumlarda daha küçük bir değer alınabilir[72,81].

### 3.3. Quantum-Espresso Programının Kod Yapısı

Her bir hücre başına  $n$  tane elektron içeren  $N$  hücreli periyodik bir sistem için özuyum (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,  $\Omega$ : birim hücre hacmini ve  $\vec{R}$ : örgü vektörü, periyodik bir kristali tarif eder. Her bir atom bir valans yükü,  $Z_{\mu(s)}$  ve PP ile karakterize edilir[69,72].

Bloch teoremi, Brillouin bölgesi içindeki  $\vec{k}$ -vektörleri ile elektronik durumların sınıflandırılmasına izin verir.  $Npw$ : düzlem dalgaların sayısını ifade eder. Kesme kinetik enerjisi ( $E_{cut}$ ) ve kullanılan düzlem dalgalar (PW)'ler arasındaki ilişki  $\frac{1}{2}|k + G|^2 \leq E_c$  şeklindedir. Burada  $E_{cut}$ , dalga fonksiyonunun büyüklüğünü sınırlar. Verilen bir  $\vec{k}$  için K-S denkleminin çözümü, npw boyutundaki özdeğer denkleminin çözümüne eşittir.  $E_{cut}$ ,  $\vec{k}$ 'da bağımsız olarak belirlenir dolayısıyla npw,  $\vec{k}$ 'nın bir fonksiyonudur[69,72]. 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

$$n(\vec{r}) = \sum_{k \in IBZ} \sum_v \omega_{\vec{k}} |\psi_v(\vec{r}; \vec{k})|^2 \quad (3.7)$$

eşitliği ile belirtilen anti simetrik yük yoğunluğudur. Burada  $\omega_{\vec{k}}$ , Brillouin bölgesi içindeki toplam noktaların sayısına eşittir. Simetrize işlemi yapıldığında ise,

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{N_s} \sum_{m=1}^{N_s} n((s^m)^{-1}\vec{r} - f^m) \quad (3.8)$$

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

$$\vec{G}_{m_1, m_2, m_3} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (3.9)$$

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

$$m_1 = -\frac{N_1}{2}, \dots, \frac{N_1}{2}; \quad m_2 = -\frac{N_2}{2}, \dots, \frac{N_2}{2}; \quad m_3 = -\frac{N_3}{2}, \dots, \frac{N_3}{2} \quad (3.10)$$

dir. Birim hücrenin büyüklüğü gerçek uzayda bir örgü noktasını,

$$\sigma_{m_1, m_2, m_3} = \frac{m_1 - 1}{N_1} \vec{a}_1 + \frac{m_2 - 1}{N_2} \vec{a}_2 + \frac{m_3 - 1}{N_3} \vec{a}_3 \quad (3.11)$$

şeklinde tanımlar.

$$m_1 = 1, \dots, N_1; \quad m_2 = 1, \dots, N_2; \quad m_3 = 1, \dots, N_3 \quad (3.12)$$

olarak verilir.  $N_1, N_2, N_3$  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 Fourier geçişleri (3D-HFG)

$$f(m_1, m_2, m_3) = \sum_{\ell_1} \sum_{\ell_2} \sum_{\ell_3} f(\ell_1, \ell_2, \ell_3) e^{i2\ell_1 m_1/N_1} e^{i2\ell_2 m_2/N_2} e^{i2\ell_3 m_3/N_3} \quad (3.13)$$

ile elde edilebilir. Bu fourier geçişleri; yük yoğunluğunu hesaplamak için, ters uzaydaki  $\psi_v(m_1, m_2, m_3, \vec{k})$  örgüleri üzerindeki  $\psi(k)$  K-S orbitallerini hesaplar. Daha sonra bir HFG fourier geçişi ile birini düz uzaya dönüştürür. Böylece dalga fonksiyonunun karesi ve toplam yük hesaplanır[69,72].

Quantum-Espresso programı giriş parametreleri herhangi bir dosyadan okunur ve başka parametreler hesaplanır. Bu parametreler arasında düz ve ters örgüler,  $\vec{k}$  vektörlerinin listesi, yerel ve yerel olmayan parametreler olarak sayılabilir. Küçük bir kesme enerjisinde Hamiltonyen den, Hartree değiş tokuş potansiyeli elde edilir. Bu işlem varsayılan herhangi bir başlangıç dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu ön hazırlıktan sonra öz-uyum döngüsü, potansiyelin minimum olmasına kadar tekrarlanır. Her bir iterasyonda toplam enerji hesaplanır. *c-bands* işlemi iteratifi köşegenleştirmek için *cegter* işlemini kullanır. Bu işlemden sonra  $H\psi$  çarpımını hesaplamak için *h-psi* işlemi çağrılır. Son işlem olarak; özuyum potansiyeli, K-S dalga fonksiyonları ve bunların özdeğerleri ek analizler için diske yazılır[69,72].

#### 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

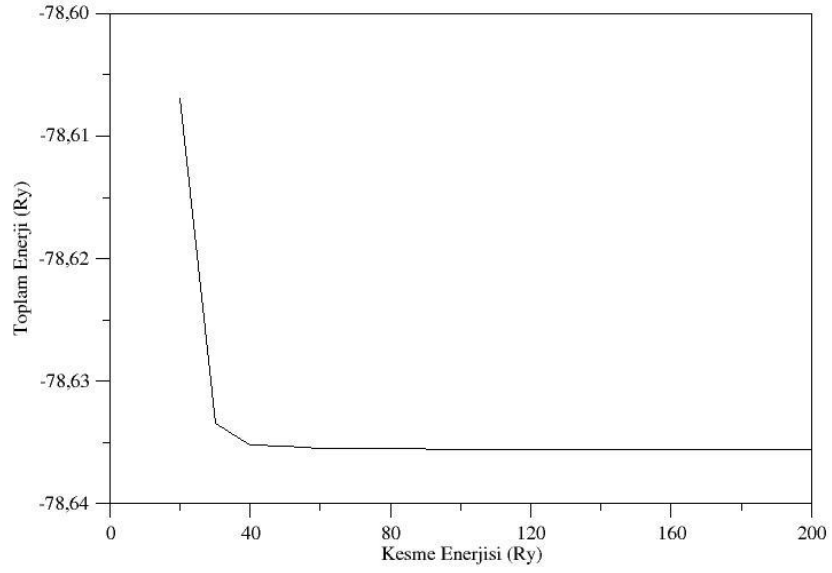
Bu tez çalışmasında, yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanan quantum-ESPRESSO programı kodları ile CsCl (B2) yapısında  $Pm\bar{3}m$  uzay grubunda bulunan CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) alaşımları incelendi[81]. Bu alaşımların atomları  $\tau_{Co}(0,0,0)$  ve  $\tau_z(1/2,1/2,1/2)$  noktalarında yer alır.

Hesaplamalar yapılırken, CoAl alaşımında hem genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı(GGY) hemde yerel yoğunluk yaklaşımı(YYY) kullanıldı. Ayrıca CoSc ve CoZr alaşımlarında GGY, CoBe alaşımında ise YYY kullanıldı. İlk olarak yapısal özellikler kapsamında örgü sabitleri, yığın modülleri ve yığın modüllerinin basınca göre türevleri hesaplandı. Daha sonra elastik ve elektronik özellikler araştırıldı. Ayrıca yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisine dayalı lineer tepki yaklaşımı içinde titreşim özellikleri incelendi[82].

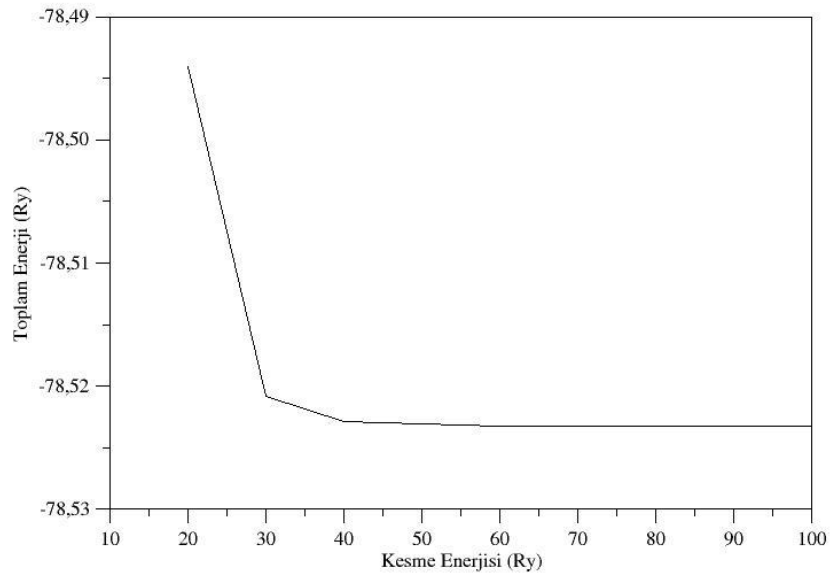
Hesaplamalar yapılırken uygun değerlerdeki k-noktaları  $8 \times 8 \times 8$  olarak belirlendi ve tüm hesaplamalarda kullanıldı. Seçilen k-noktaları fonon hesabı yapılırken on dinamik matris oluşturuldu.

##### 4.1. CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) Bileşiklerinin Yapısal Özellikleri

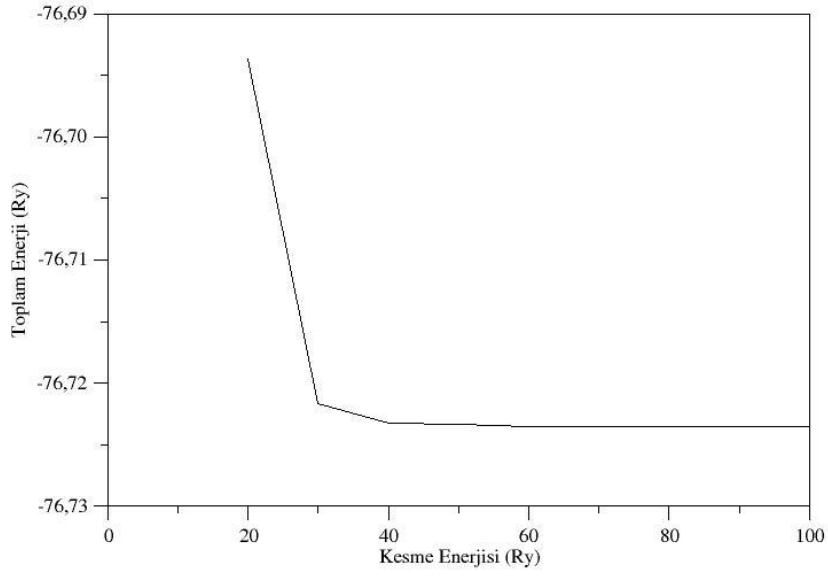
B2 yapısında CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) alaşımlarının farklı kesme enerji değerlerinde farklı örgü sabiti değerlerine göre toplam enerjiler hesaplandı. Bu alaşımların B2 yapısındaki farklı kesme enerjisi değerlerine karşılık gelen toplam enerji değerlerinin grafikleri Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de verildi. Minimum enerjiye karşılık gelen kesme enerjisi değerleri daha sonraki hesaplamalarda kullanılmak üzere, CoAl alaşımı için GGY’de 80 Ry, YYY’de 60 Ry olarak, CoBe alaşımı için 60 Ry, CoSc alaşımı için 80 Ry ve CoZr alaşımı için 80 Ry olarak alındı. Bu kesme enerjilerindeki farklı örgü sabitlerine göre hesaplanan toplam enerjiler Murnaghan denkleminde yararlanılarak B2 yapısında CoZ (Al, Be, Sc ve Zr) alaşımları için örgü sabitleri, yığın modülleri ve yığın modüllerinin basınca göre I. türevleri elde edildi[83]. Elde edilen değerler Çizelge 4.1’de verildi.



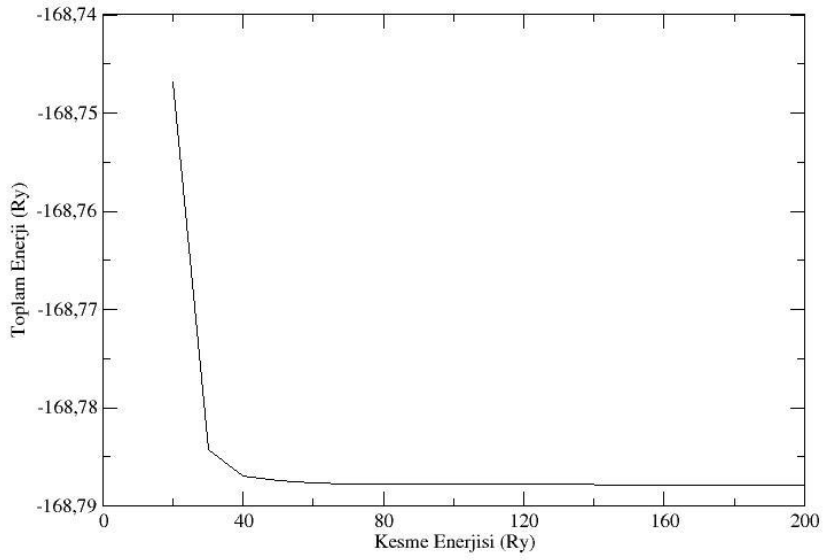
Şekil 4.1. CoAl ikili alaşımının GGY'deki toplam enerji – kesme enerjisi eğrisi.



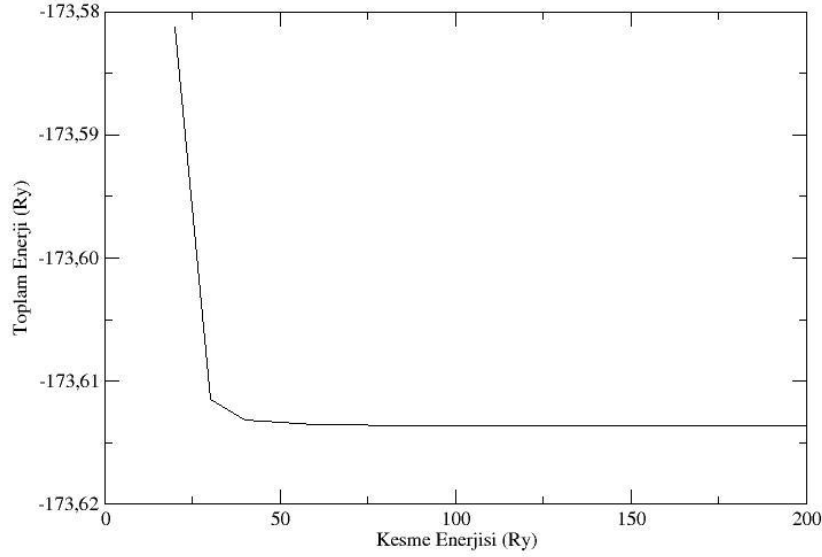
Şekil 4.2. CoAl ikili alaşımının YY'deki toplam enerji – kesme enerjisi eğrisi.



Şekil 4.3. CoBe ikili alaşımının toplam enerji – kesme enerjisi eğrisi (YYY).



Şekil 4.4. CoSc ikili alaşımının toplam enerji – kesme enerjisi eğrisi (GGY).



Şekil 4.5. CoZr ikili alaşımının toplam enerji – kesme enerjisi eğrisi (GGY).

Çizelge 4.1. CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) alaşımlarının örgü sabitleri( $a_0$ ), yığın modülleri(B), yığın modülünün basınca göre I. türevleri(B') ve toplam manyetik değerleri.

Malzemeler	Referans	$a_0$ (Å)	B (GPa)	B'	$M_t$ ( $\mu_B$ )
CoAl	Bu Çalışma (GGY)	2,860	177,4	4,52	0
	Bu Çalışma (YYY)	2,772	206,5	4,68	0
	[84]	2,800	157,0	-	-
	[85-88]	2,850	107,1	-	-
	[85,88]	2,995	-	-	-
	[25,34]	2,860	-	-	-
	[5,89]	-	-	-	0
CoBe	Bu Çalışma (YYY)	2,582	216,9	4,43	0,3
	[85-87]	2,611	177,8	-	-
	[85,88]	2,712	-	-	-
	[34]	2,610	-	-	-
CoSc	Bu Çalışma (YYY)	3,113	103,4	5,42	0,22
	[85-87]	3,145	54,6	-	-
	[85,88]	3,282	-	-	-
CoZr	Bu Çalışma (YYY)	3,186	137,1	6,79	0,74
	[39]	-	140,0	-	-
	[85-87]	3,197	78,0	-	-
	[85,88]	3,246	-	-	-

#### 4.2. CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri

Elektronik bant yapıları hesaplanırken Co, Al, Be, Sc ve Zr elementleri için sanki potansiyeller kullanılan yaklaşıma (CoAl için GGY ve YYY, CoBe için YYY, CoSc ve CoZr için ise GGY) uygun olarak seçildi. Hesaplanan spin-aşağı ve spin-yukarı durumları için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ile toplam durum yoğunluğu eğrileri birlikte çizildi ve Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verildi. Ayrıca elektronik katkının daha iyi anlaşılması için kısmi durum yoğunluğu eğrileri de spin polarize durumlarına göre çizildi ve Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de verildi.

Bu alaşımlara ait Fermi enerjileri CoAl alaşımı için GGY'de 12,0870 eV, YYY'de 13,1268 eV, CoBe alaşımı için 11,7919 eV, CoSc alaşımı için 12,6297 eV ve CoZr alaşımı için 15,1139 eV olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler tüm enerji değerlerinden çıkarılarak, Fermi seviyesi tüm şekillerde 0 eV olarak alındı.

Hesaplanan alaşımların durum yoğunluğu ve kısmi durum yoğunluğu eğrilerinde CoAl alaşımının GGY için spin-aşağı ve spin-yukarı durumlarındaki -1,10 eV enerjisine sahip en yüksek tepeyi (3,12 Durum/eV Atom) Co atomunun 3d bandındaki elektronların enerjileri ortaya çıkarmıştır. Daha alçak diğer üç tepeyi (-3,40 eV, -2,55 eV ve 0,45 eV) çoğunluğu Co-3d ve ayrıca Al-3p elektronlarının enerjileri oluşturmuştur. YYY için yukarıda bahsedilen bu dört tepe GGY ile benzer özellik göstermektedir. CoBe alaşımı için spin-aşağı durumundaki -2,43 eV, -1,28 eV ve -0,48 eV, spin-yukarı durumundaki -2,68 eV, -1,53 eV ve -0,78 eV civarındaki tepelerin ortaya çıkmasında Co atomunun 3d bandındaki elektronlar daha çok rol almıştır. CoSc alaşımı için spin-aşağı durumundaki -3,12 eV, -2,07 eV, -1,22 eV ve -0,77 eV, spin-yukarı durumundaki -3,22 eV, -2,27 eV ve -1,12 eV civarındaki tepeler Co atomunun 3d bandındaki elektronlarından, ayrıca spin-aşağı ve spin-yukarı durumlarındaki sırasıyla 1,83 eV ve 1,73 eV civarındaki tepeler ise Sc atomunun 3d bandındaki elektronlarından kaynaklanmaktadır. CoZr alaşımı için spin-aşağı durumundaki -1,31 eV ve 0,40 eV, spin-yukarı durumundaki -1,91 eV civarındaki tepeleri Co atomunun 3d bandındaki elektronların, ayrıca spin-aşağı

durumundaki 1,19 eV ve spin-yukarı durumundaki 0,49 eV ve 1,39 eV civarındaki tepeleri Zr atomunun 4d bandındaki elektronların enerjileri ortaya çıkarmıştır. Ayrıca tüm alaşımlar için Fermi enerjisinin altında yer alan tepeleri Co atomunun 3d bandındaki elektronlar oluşturmaktadır.

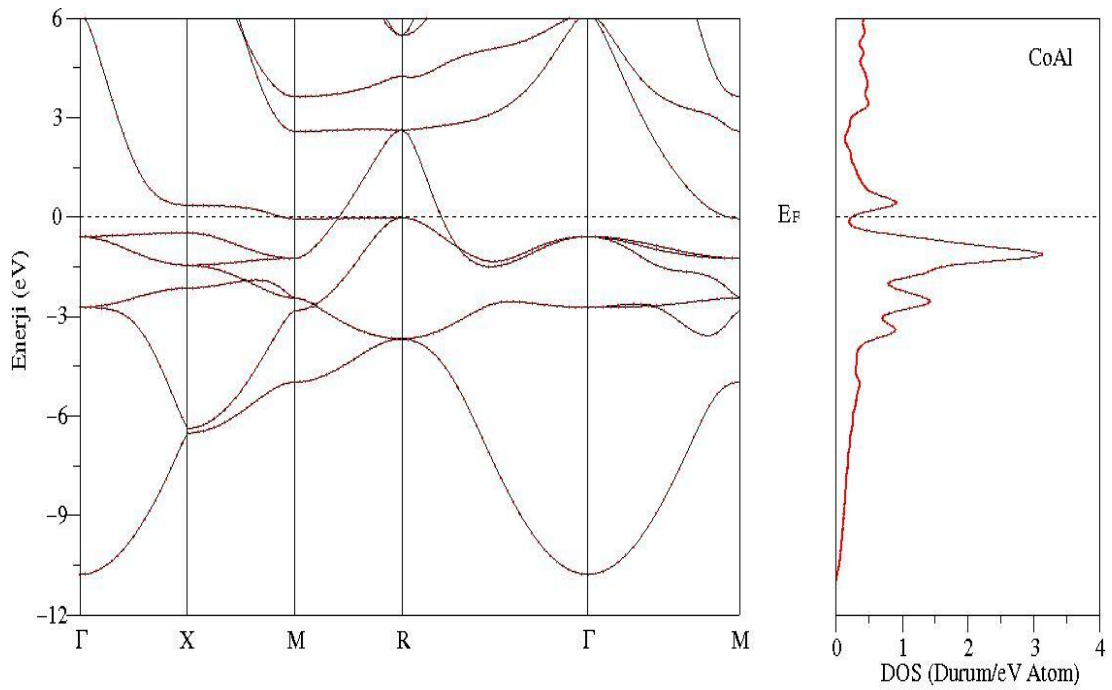
CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) alaşımlarının tümünde yasak enerji aralığı bulunmamaktadır. Ayrıca valans ve iletkenlik bantlarının iç içe geçtiği bant eğrilerinden açıkça görülmektedir. Dolayısıyla bu alaşımların tümü metalik özellik göstermektedir. Fermi seviyesinde ise CoZr alaşımının spin-yukarı durumu haricinde hesaplanan tüm alaşımlar için Co atomunun 3d bandındaki elektronların baskın olduğu fakat CoZr alaşımının spin-yukarı durumunda ise Zr atomunun 4d bandındaki elektronların baskın olduğu söylenebilir. B2 yapısı için CoAl, CoBe ve CoSc alaşımlarının ve spin-aşağı durumu için CoZr alaşımının iletkenliği Co atomunun 3d bandındaki elektronlardan kaynaklandığı söylenebilir. CoZr alaşımının ise spin-yukarı durumu için iletkenliğin Zr atomunun 4d bandındaki elektronlardan kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca hesaplanan bu alaşımların spin yönelimlerine göre Fermi seviyesindeki elektron yoğunluğu,  $n(E_F)$ , değerleri Çizelge 4.2’de verildi.

Bu malzemelerin elektronik özelliklerine bakıldığında CoAl alaşımının spin-aşağı ve spin yukarı durumlarının simetrik olduğu açıkça Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de görülmektedir. Bu yüzden CoAl alaşımının manyetik özellik göstermediği söylenebilir. Ayrıca CoBe, CoSc ve CoZr alaşımlarının spin-aşağı ve spin-yukarı yönelimlerine bakıldığında simetrik olmadığı dolayısıyla bu alaşımların manyetik özellik gösterdiği şekillerden anlaşılmaktadır. Bu alaşımların tümüne ait toplam manyetik momentleri Çizelge 4.1’de verildi.

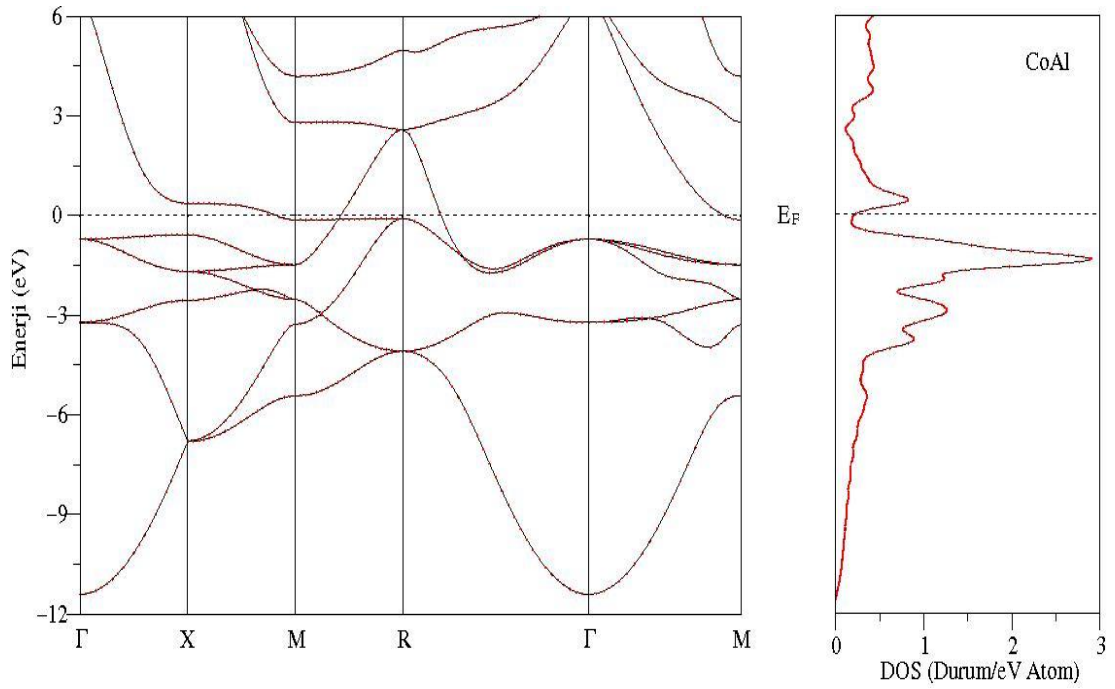
Bu alaşımların tümünün elektronik özellikleri literatürdeki diğer çalışmalarla oldukça uyum içerisindedir[5-24,33,36,37].

Çizelge 4.2. CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) alaşımlarının  $n(E_F)$  değerleri.

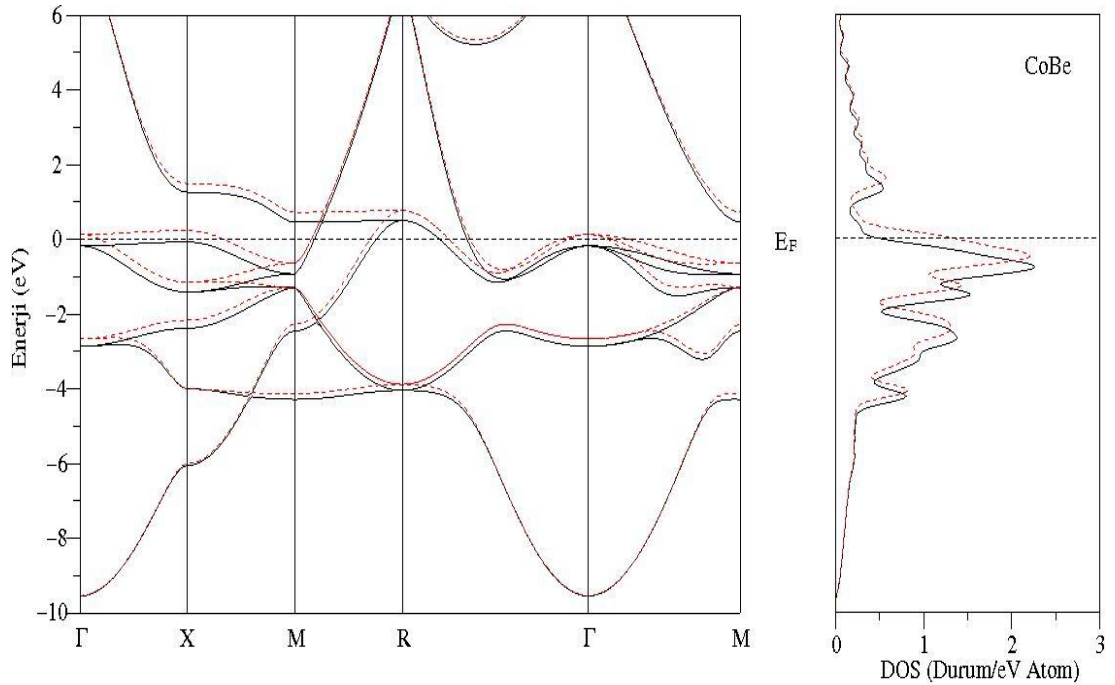
Malzemeler	Referanslar	Spin-Aşağı(Durum/eV Atom)	Spin-Yukarı(Durum/eV Atom)
CoAl	Bu Çalışma (GGY)	0,23	0,23
	Bu Çalışma (YYY)	0,22	0,22
	[5]	0,61	0,61
CoBe	Bu Çalışma	1,35	0,49
CoSc	Bu Çalışma	0,23	0,62
CoZr	Bu Çalışma	0,53	1,08



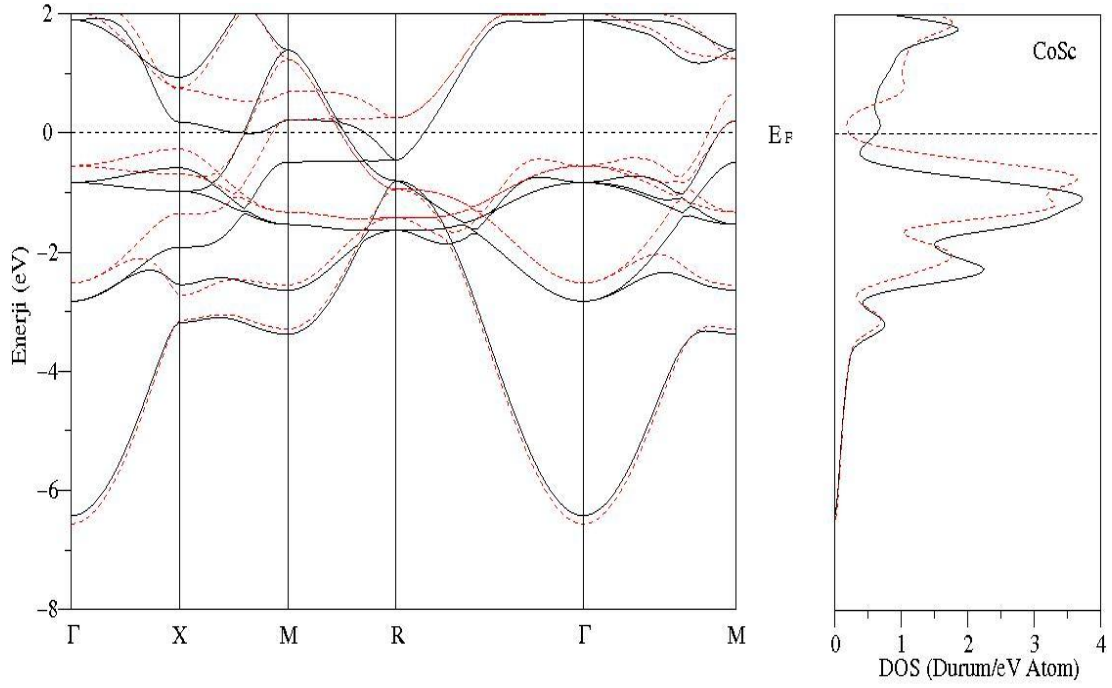
Şekil 4.6. CoAl alaşımının GGY'deki yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant ve toplam durum yoğunluğu eğrileri (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı kesikli çizgiler spin-aşağı).



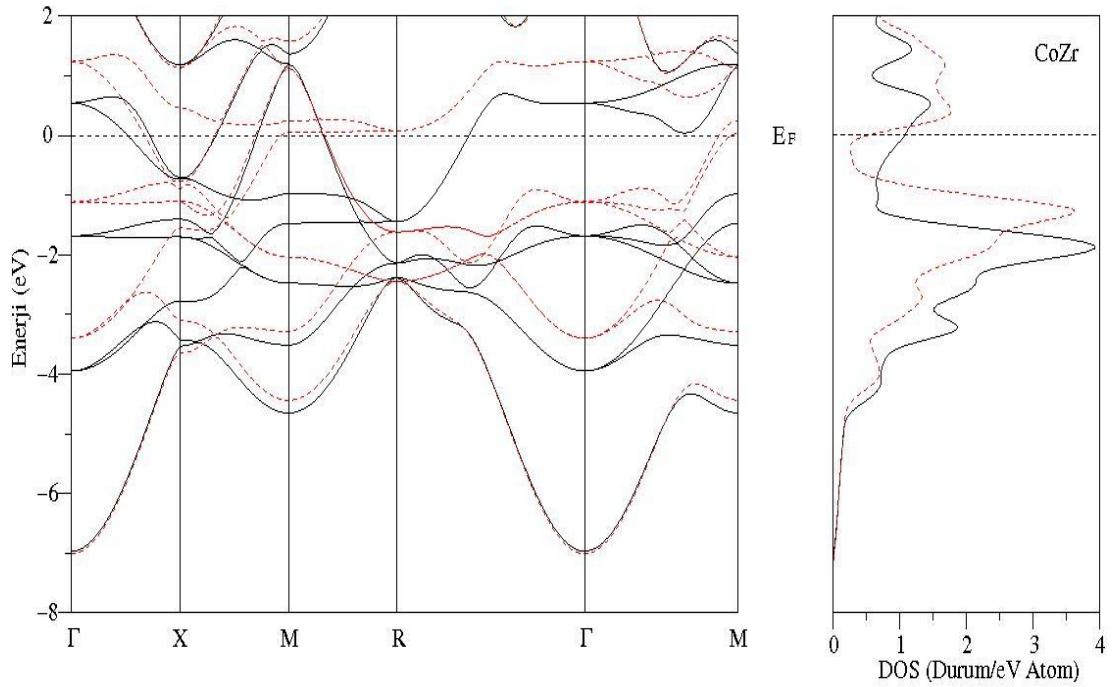
Şekil 4.7. CoAl alaşımının YYY'deki yüksek simetri yönleri boyunca göre elektronik bant ve toplam durum yoğunluğu eğrileri (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı kesikli çizgiler spin-aşağı).



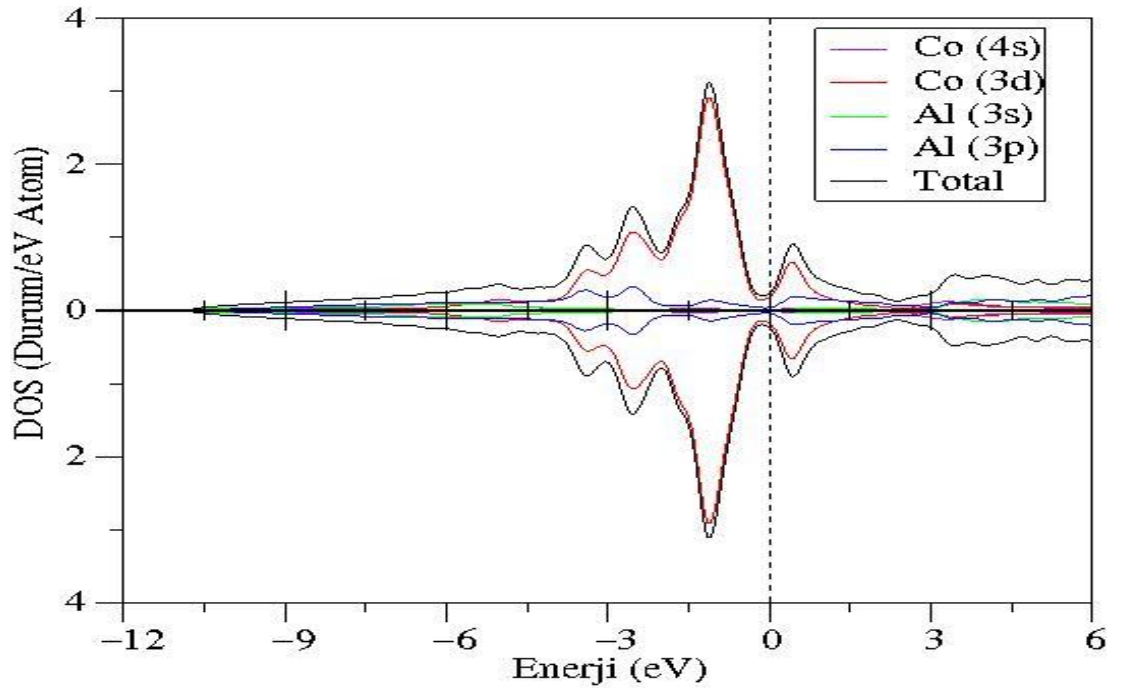
Şekil 4.8. CoBe alaşımının YYY'deki yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant ve toplam durum yoğunluğu eğrileri (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı kesikli çizgiler spin-aşağı).



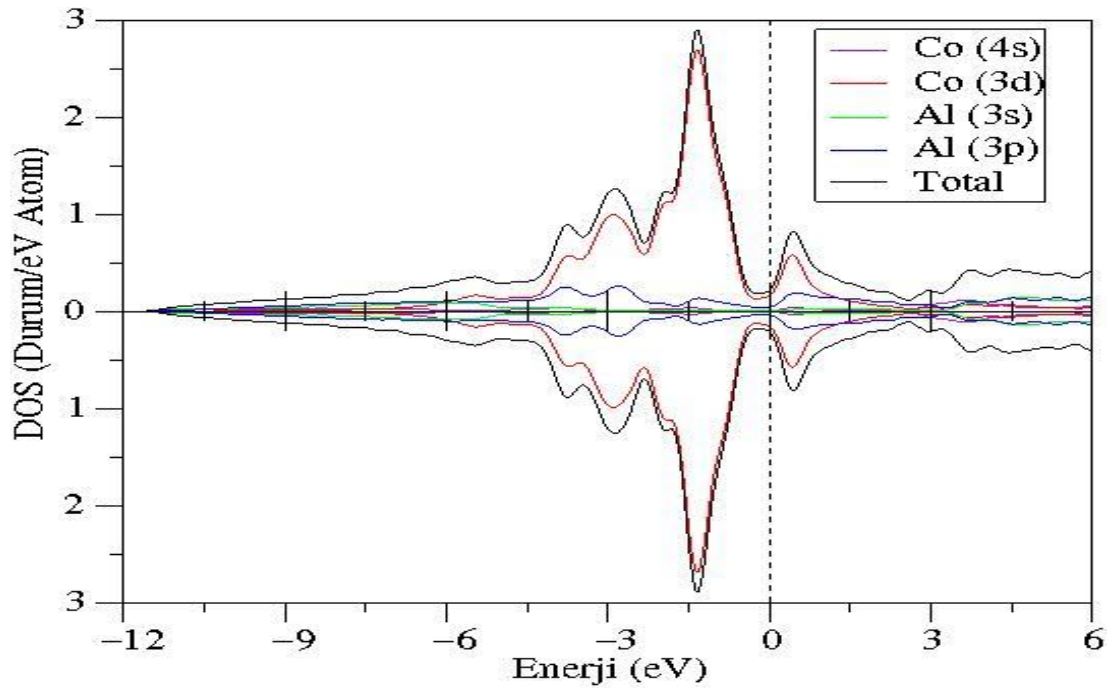
Şekil 4.9. CoSc alaşımının GGY'deki yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant ve toplam durum yoğunluğu eğrileri (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı kesikli çizgiler spin-aşağı).



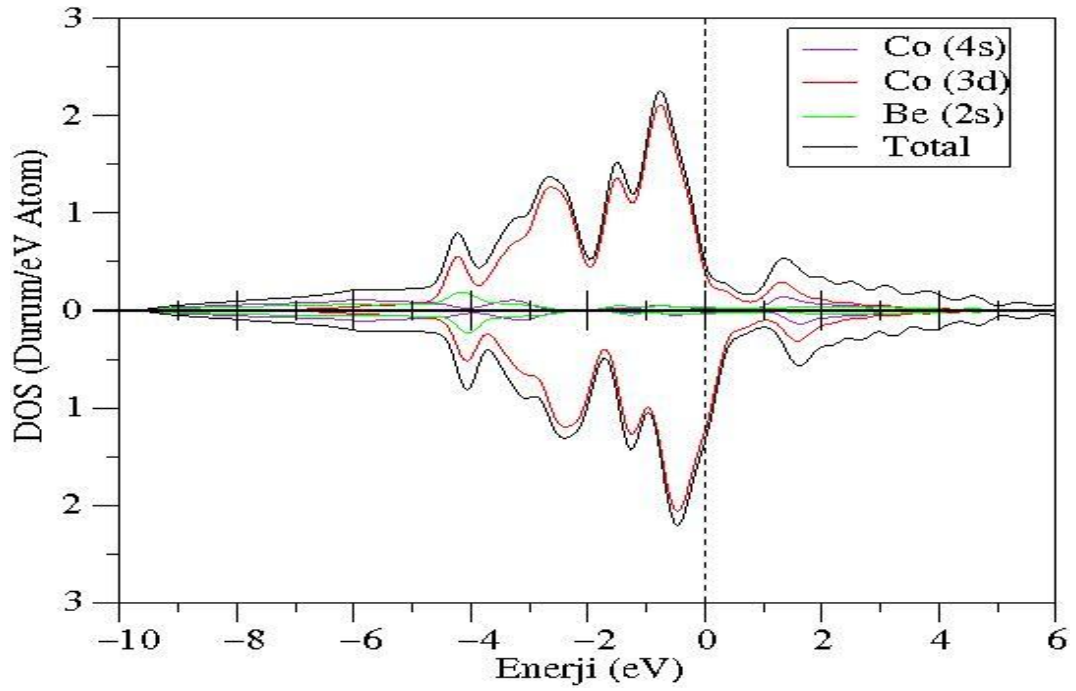
Şekil 4.10. CoZr alaşımının GGY'deki yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant ve toplam durum yoğunluğu eğrileri (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı kesikli çizgiler spin-aşağı).



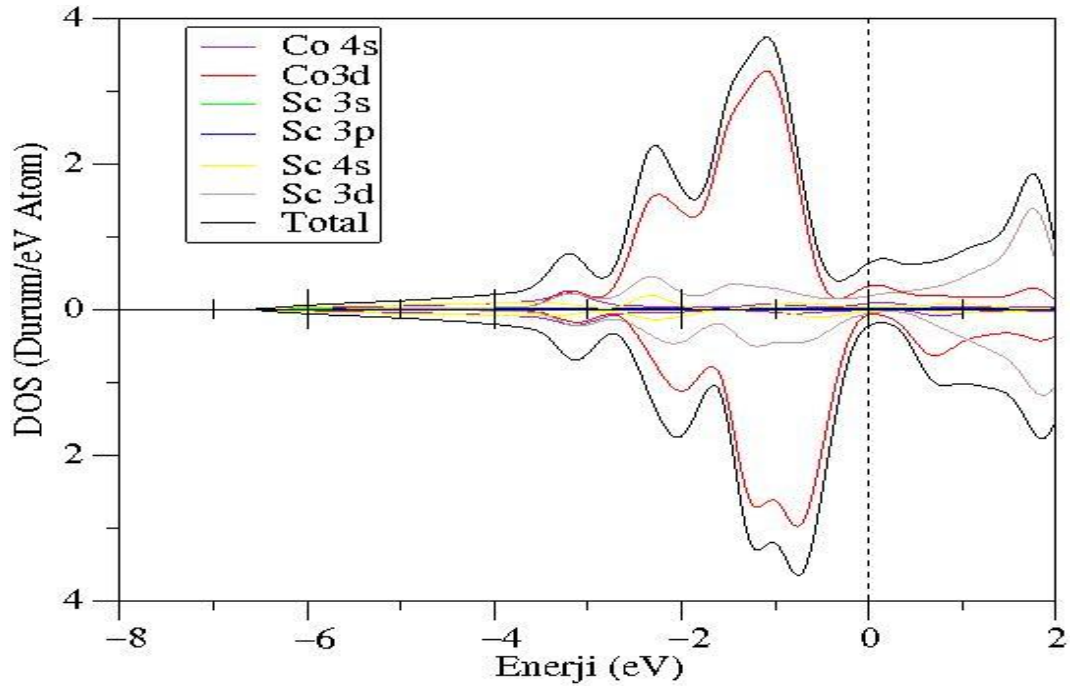
Şekil 4.11. CoAl alaşımlının GGY'deki spin polarize durumlarına göre kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



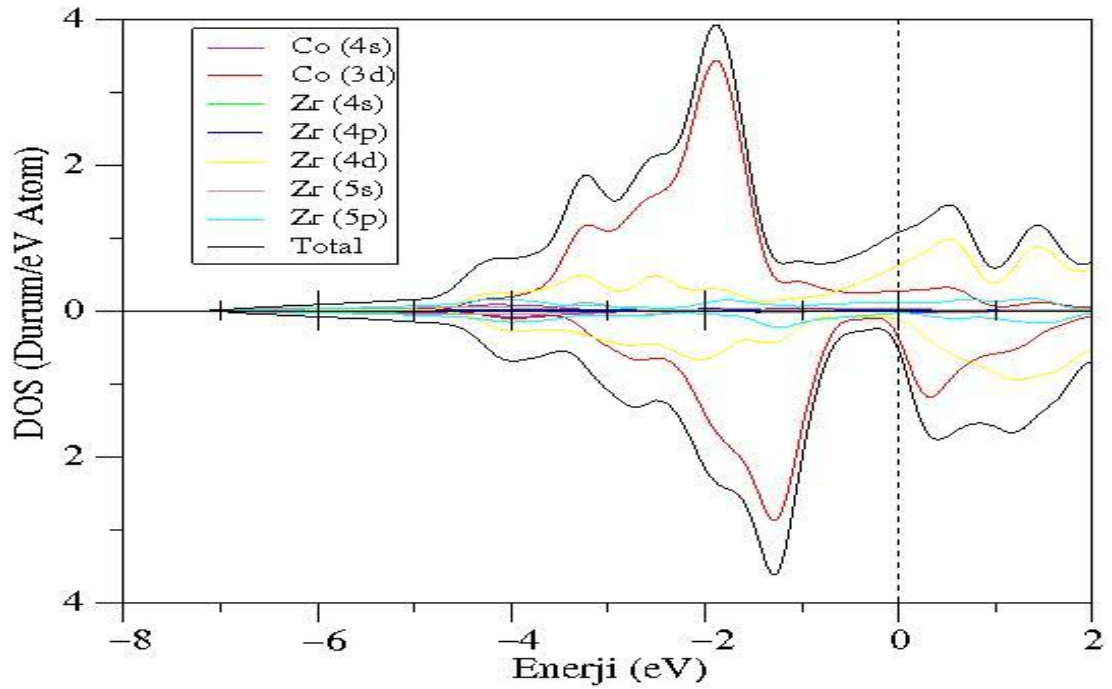
Şekil 4.12. CoAl alaşımlının YYY'deki spin polarize durumlarına göre kısmi durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 4.13. CoBe alaşımının spin polarize durumlarına göre kısmi durum yoğunluğu eğrileri (YYY).



Şekil 4.14. CoSc alaşımının spin polarize durumlarına göre kısmi durum yoğunluğu eğrileri (GGY).



Şekil 4.15. CoZr alaşımının spin polarize durumlarına göre kısmi durum yoğunluğu eğrileri (GGY).

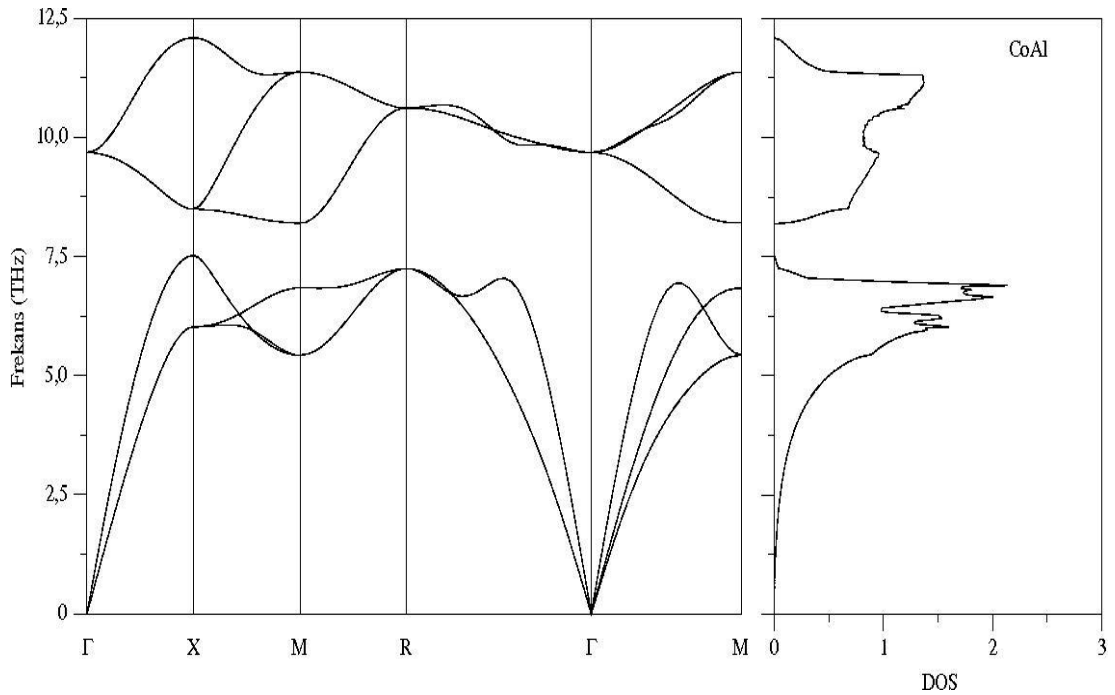
### 4.3. CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) Bileşiklerinin Titreşim Özellikleri

Bu tez çalışmasında B2 yapısındaki CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) alaşımlar 3N serbestlik derecesine sahiptir ve birim hücreinde iki atom bulunmaktadır. Bundan dolayı üçü akustik üçü optik olmak üzere toplam altı fonon dalı vardır.  $\Gamma$ -X ve M-R- $\Gamma$  yüksek simetri eksenlerindeki TA ve TO fonon modlarının ikili dejenere durumlarından dolayı dörde düştüğü Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de açıkça görülmektedir.

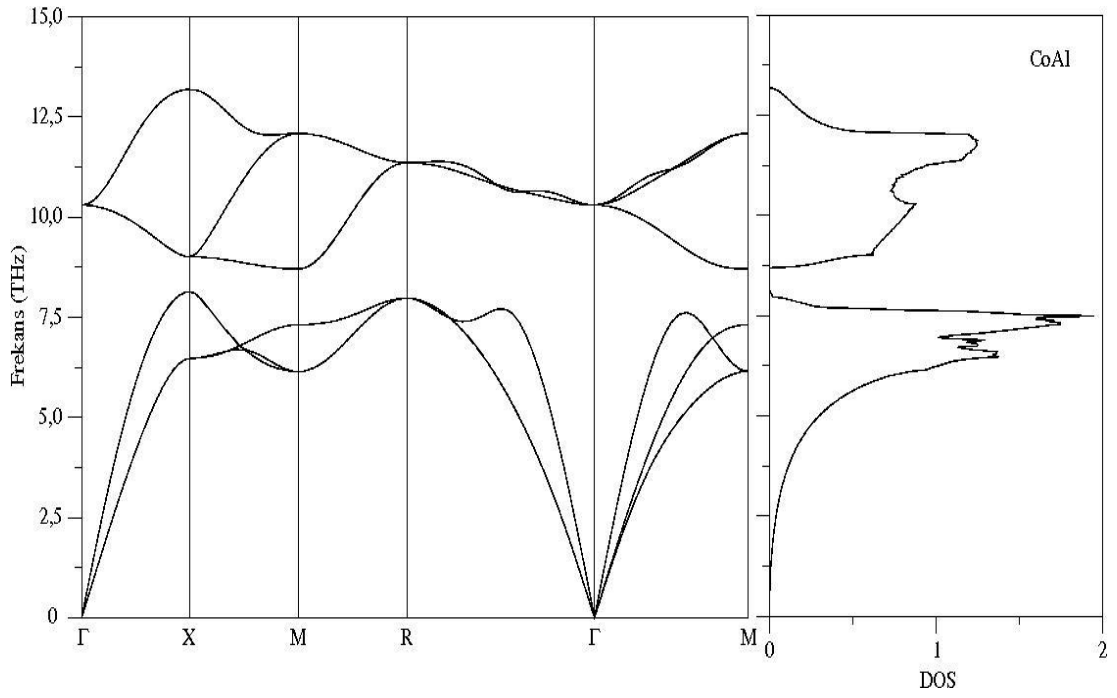
B2 yapısında CoAl ve CoBe alaşımlarının Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’deki fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrilerinde görüldüğü üzere akustik ve optik modların arasında boşluk bulunmaktadır. Bu boşluk Co ve Al, Be atomları arasındaki kütle farkından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.16’da görülen CoAl alaşımının GGY’deki fonon frekansları arasındaki boşluk 0,72 THz, Şekil 4.17’de görülen CoAl alaşımının YYY’deki fonon frekansları arasındaki boşluk 0,60 THz, Şekil 4.18’de görülen CoBe alaşımının fonon frekansları arasındaki boşluk 7,13 THz dir.

CoAl alaşımının GGY ve YYY'deki fonon frekanslarından YYY'nin daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'deki CoSc ve CoZr alaşımlarına ait olan fonon frekanslarının R- $\Gamma$ -M bölgesi haricinde benzer olduğu ve CoSc alaşımının fonon frekansının daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca Brillouin bölgesinin merkezinde CoAl alaşımının GGY ve YYY'deki optik frekansları sırasıyla 9,68 THz ve 10,30 THz olarak ve CoBe, CoSc ve CoZr alaşımlarının optik frekansları ise sırasıyla 16,57 THz, 6,32 THz ve 5,35 THz olarak hesaplandı. Bu alaşımların en yüksek titreştiği frekanslar CoAl alaşımı GGY için 12,09 THz, YYY için 13,18 THz, CoBe alaşımı için 16,67 THz, CoSc alaşımı için 9,09 THz ve CoZr alaşımı için 6,84 THz olarak hesaplandı.

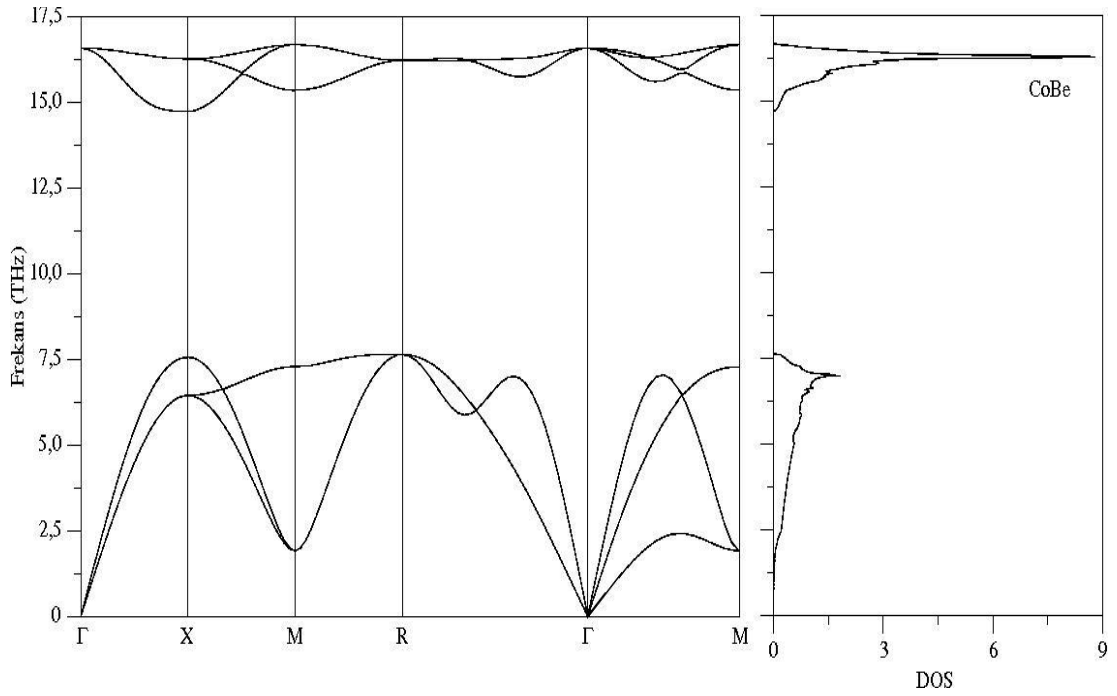
Alaşımların hepsinde tüm simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon frekanslarının pozitif olduğu ve bu yüzden B2 yapıda kararlı oldukları söylenebilir.



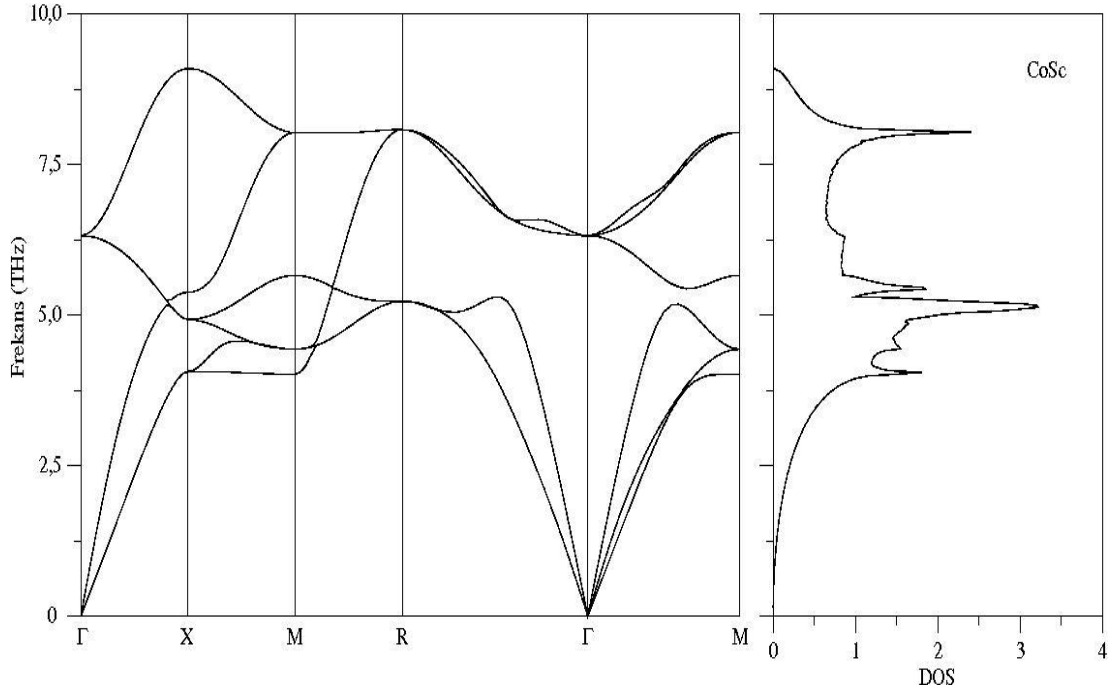
Şekil 4.16. CoAl alaşımının GGY'deki yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri.



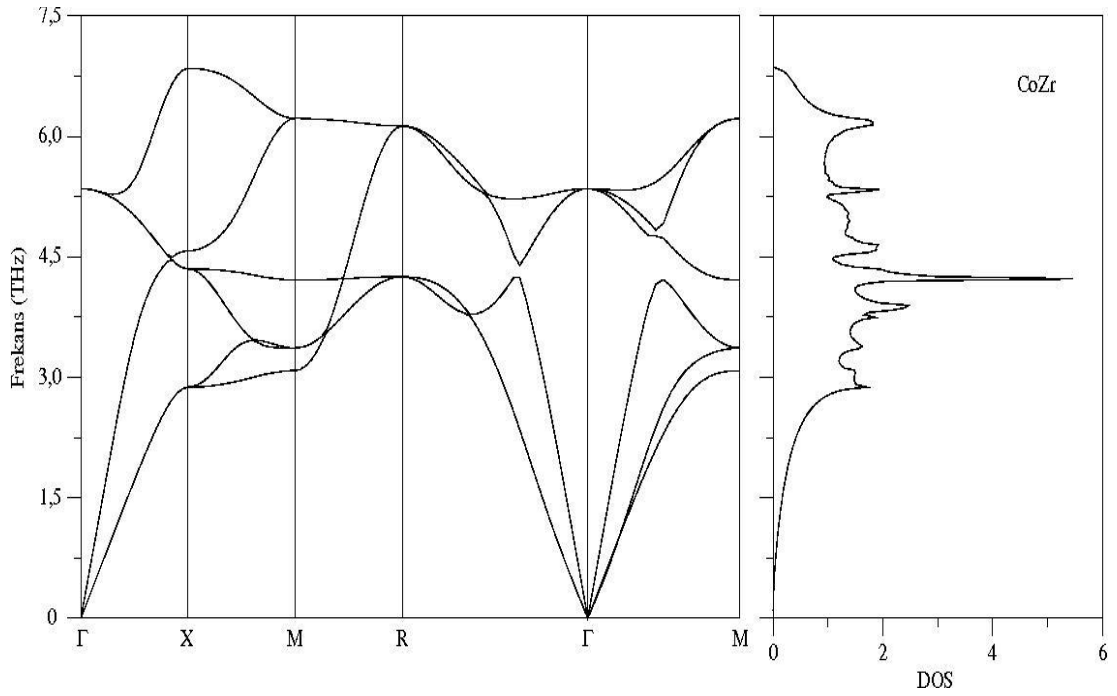
Şekil 4.17. CoAl alaşımının YYY'deki yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 4.18. CoBe alaşımının yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri (YYY).



Şekil 4.19. CoSc alaşımasının yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri (GGY).



Şekil 4.20. CoZr alaşımasının yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri (GGY).

#### 4.4. CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) Bileşiklerinin Elastik Özellikleri

Elastik sabitler bir malzemenin önemli parametreleridir ve genellikle yapısal kararlılıkla ilgili değerli bilgiler vermektedir. Ayrıca katıların elastik özellikleri debye sıcaklığı, erime noktası, özgül ısı, ısı genleşme katsayısı gibi fiziksel özellikler ile yakından ilgilidir.  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  ve  $C_{44}$  gibi kübik kristaller için üç tane bağımsız ikinci mertebeden elastik sabiti vardır.

İlk olarak; I. yöntem olan denge durumundaki örgüye küçük zorlamalar uygulanarak yığın modülü(B),  $C_{44}$  ve  $C'=(C_{11}-C_{12})/2$  değerleri elde edildi. Elde edilen bu değerlerden yararlanılarak ikinci mertebeden olan  $C_{11}$  ve  $C_{12}$  elastik sabitleri hesaplandı.

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \delta^2 \quad e = (\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0) \quad (4.1)$$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} C_{44} \delta^2 \quad e = (0, 0, 0, \delta, \delta, \delta) \quad (4.2)$$

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C' \delta^2 + O(\delta^3) \quad e = (\delta, \delta, (1 + \delta)^{-2} - 1, 0, 0, 0) \quad (4.3)$$

Bu hesaplamalar yapılırken Eş. 4.1, Eş. 4.2, Eş. 4.3 ve  $C_{11} = (3B + 4C')/3$  ile  $C_{12} = (3B - 2C')/3$  bağıntıları kullanıldı[90]. Burada  $\delta$  zor miktarıdır. Hesaplamalar yapılırken 21 veri için  $\delta = 0.02$  olarak alındı.

Daha sonra II. yöntem olarak; B2 yapında CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) alaşımlarının küçük dalga vektörleri için öncelikle [001] doğrultusundaki akustik fonon dispersiyon eğrilerinden ses hızları hesaplandı. Daha sonra aşağıdaki bağıntılardan  $C_{11}$  ve  $C_{44}$  bulundu.

$$v_{LA}^{[001]} = \sqrt{C_{11}/\rho} \quad (4.4)$$

$$v_{TA}^{[001]} = \sqrt{C_{44}/\rho} \quad (4.5)$$

Burada  $\rho$ , CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) alaşımlarının kütle yoğunluğudur. CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) alaşımlarının [110] doğrultusundaki ses hızları hesaplandı ve bir önceki adımda elde edilen  $C_{11}$  ve  $C_{44}$  değerlerini,

$$v_{TA}^{[110]} = \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2\rho} \quad (4.6)$$

Eş. 4.6'da yerine yazılarak  $C_{12}$  elde edildi[90]. I. yöntem ve II. yöntemle hesaplanan tüm değerler karşılaştırmalı olarak diğer çalışmaların sonuçlarıyla birlikte Çizelge 4.3'de verildi.

CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) alaşımlarının Born kararlılık ilkeleri[91] ikinci derece elastik sabitler için;  $C_{11} > 0$ ,  $(C_{11}/C_{12} > 1)$ ,  $(C_{11}^2 - C_{12}^2) > 0$  ve  $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$  dır. Born kararlılık ilkeleri yukarıda belirtilen alaşımlar için beklenen şekilde çıktığı ve malzemelerin B2 yapıda kararlı oldukları ayrıca I. yöntem ve II. yöntemle yapılan hesapların birbirleri ile uyum içerisinde olduğu Çizelge 4.3'de görülmektedir. CoAl alaşımının GGY ve YYY'deki, CoBe, CoSc ve CoZr alaşımlarının I. yöntem ve II. yöntem ile hesaplanan yığın modülü ve elastik sabitlerinin uyumlu olduğu ayrıca literatürde bulunan CoAl ve CoZr alaşımlarına ait diğer çalışmalarla uyumlu olduğu Çizelge 4.3'den görülmektedir. CoBe ve CoSc alaşımlarına ait literatürde elastik sabitleri değerlerine rastlanmadığından herhangi bir karşılaştırılma yapılamadı.

Son olarak Murnaghan denkleminden elde edilen ve Çizelge 4.1'de verilen yığın modülleri ve Çizelge 4.3'de verilen yığın modülü değerleri de uyum içindedir.

Çizelge 4.3. CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) alaşımlarının yığın modülü (B) ve elastik sabitleri ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ ).

Malzemeler	Referans	B(GPa)	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)
CoAl	(GGY) I.	173,23	271,62	124,03	130,65
	(GGY) II.	156,58	302,09	83,82	137,45
	(YYY) I.	206,50	342,14	140,37	160,18
	(YYY) II.	179,48	380,04	79,05	160,52
	[92]	157,00	257,00	107,00	130,00
CoBe	I.	217,60	315,10	168,80	167,00
	II.	197,90	238,10	177,80	156,00
CoSc	I.	103,90	189,50	61,20	51,00
	II.	105,10	211,20	52,10	47,00
CoZr	I.	134,00	201,40	100,30	39,20
	II.	142,10	189,00	118,70	41,90
	[41]	139,67	205,00	107,00	49,00

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada B2 yapısındaki CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) alaşımlarının yoğunluk fonksiyonel teorisini baz alan quantum-ESPERSSO programı yardımıyla yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özellikleri incelendi. Bu alaşımların örgü sabitleri değerleri; CoAl için GGY'de 2,860 Å, YYY'de 2,772 Å, CoBe için 2,558 Å, CoSc için 3,113 Å ve CoZr için 3,186 Å olarak hesaplandı. Hesaplanan örgü sabiti değerleri; CoAl alaşımının YYY için %3'lük, diğer hesaplamalar için ise %1,5'in altında hata ile deneysel değerlerle sapma gözlemlendi. Farklı örgü sabiti değerleri için elde edilen toplam enerjiler Murnaghan denkleminde yararlanılarak yığın modülleri ve yığın modüllerinin basınca göre I. türevleri hesaplandı. Hesaplanan yığın modülleri literatürdeki değerlerle Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de karşılaştırıldı ve uyumlu oldukları görüldü. Ayrıca yığın modülünün basınca göre türevleri de Çizelge 4.1'de verildi ancak literatürde bu değerlere rastlanmadığından herhangi bir karşılaştırma yapılamadı.

Yapısal özelliklerin yanı sıra CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) alaşımlarının B2 yapısında elektronik bant eğrileri yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanarak Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da çizildi. Ayrıca elektronik katkının daha iyi bir şekilde analiz edilebilmesi için kısmi durum yoğunluğu eğrileri de Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de çizildi. Bu alaşımların bazı bantlarının elektronik bant eğrilerinden görüldüğü gibi Fermi enerji seviyesini kestiği, iletkenlik ve valans bantlarının iç içe geçtiği ve bu alaşımların metalik olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca CoAl alaşımı haricindeki diğer alaşımların B2 yapısında manyetik momente sahip oldukları toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden görüldü ve toplam manyetiklik değerleri tüm alaşımlar için Çizelge 4.1'de verildi. Hesaplanan bu elektronik özellikler literatürdeki diğer çalışmalar ile karşılaştırıldı ve uyumlu olduğu görüldü.

CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) alaşımlarının B2 yapısındaki titreşim özellikleri fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri tüm yüksek simetri yönleri boyunca ilk defa bu çalışmada ilgili şekillerde çizildi.

Küçük dalga vektörleri için [001] ve [110] doğrultularındaki fonon dispersiyon eğrilerinden yararlanılarak ses hızları hesaplandı. Hesaplanan ses hızlarından yığın modülü ve elastik sabitleri II. yöntem olarak elde edildi ve iki yöntemin birbirleriyle uyumlu olduğu görüldü. B2 yapısında CoZ (Z=Al, Be, Sc ve Zr) alaşımlarının yığın modülleri ve elastik sabitleri iki farklı yöntem ile hesaplandı. Hesaplanan bu değerlerden alaşımların tümünün Born kararlılık kriterlerine uyduğu ve B2 yapısında kararlı olduğu görüldü. CoAl ve CoZr alaşımlarına ait yığın modülü ve elastik sabitleri literatürde bulunan diğer çalışmalarla Çizelge 4.3'de karşılaştırıldı ve uyumlu oldukları görüldü. Fakat CoBe ve CoSc alaşımlarına ait bu değerler için literatürde bir çalışmaya rastlanmadığından herhangi bir karşılaştırılma yapılamadı.

## KAYNAKLAR

1. Fleischer, R. L., Dimidick, D. M., Lipsitt, H. A., "Intermetallic compounds for strong high-temperature materials: status and potential", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 19: 231 (1989).
2. Booth, L. G., Wijn, H. P. J., Zibold, G., "Magnetic Properties of Metals, subvolume b Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements", *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Landolt-Börnstein, New Series, Group III: Crystal and Solid State Physics*, 19 (1): 363 (1987).
3. Sellmeyer, D. J., Caskey, G. R., Franz, J., "Electronic and magnetic states in metallic compounds-I. Kondo effect and ferromagnetism in CoAl", *J. Phys. Chem. Solids*, 33: 561 (1972).
4. Amamou, A., Gautier, F., "Magnetic properties, cobalt clusters and giant moments in CoGa", *J. Phys. F*, 4: 563 (1974).
5. Sundararajan, V., Sahu, B. R., Kanhere, D. G., Panat, P. V., Das, G. P., "Cohesive, electronic and magnetic properties of the transition metal aluminides FeAl CoAl and NiAl", *J. Phys.: Condens. Matter*, 7: 6019-6034 (1995).
6. Zou, J., Fu, C. L., "Structural, electronic, and magnetic properties of 3d transition-metal aluminides with equiatomic", *Phys. Rev. B*, 51: 2115 (1995).
7. Connolly, J. W. D., Johnson, K. H., "Electronic Density of States (NBS (USA) Spec. Publ. 323) ed.", Bennett L. H., *National Bureau of Standards*, Washington, 19 (1971).
8. Moruzzi, V. L., Williams, A. R., Janak, J. F., "Band narrowing and charge transfer in six intermetallic compounds", *Phys. Rev. B*, 10: 4856 (1974).
9. Müller, C., Wonn, H., Blau, W., Ziesche, P., Krivitskii, V. P., "Band structure and X-ray investigation of transition metal aluminides", *Phys. Status Solidi B*, 95: 215 (1979).
10. Müller, C., Blau, W., Ziesche, P., "Local partial DOS and experimental Al K spectra of transition metal", *Phys. Status Solidi B*, 116: 561 (1983).
11. Okochi, M., "Electronic structure of FeAl ordered alloys", *J. Phys. Soc. Japan*, 39: 367 (1975).
12. Okochi, M., Yagisawa, K., "Electronic structure and charge transfer in CoAl", *J. Phys. Soc. Japan*, 51: 1166 (1982).

13. Nagel, D. J., Boyer, L. L., Papaconstantopoulos, D. A., Klein, B. M., "Proc. Int. Conf. on Transition Metals ed.", Lee, M. G., Perz, M, Fawcett, E, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, Institute of Physics, Bristol, 39: 104 (1978).
14. Pechter, K., Rastl, R., Neckel, A., Eibler, R., Schwarz, K., "Self-consistent APW band structure calculations for the intermetallic compounds FeAl, CoAl and NiAl", *Monatsh. Chem.*, 112: 317 (1981).
15. Eibler, R., Neckel, A., "The density-of-states functions of the ordered alloys FeAl, CoAl and NiAl and their relation to experimental data; calculations of the imaginary part of the complex dielectric function", *J. Phys. F: Met. Phys.*, 10: 2179 (1980).
16. Min, B. I., Oguchi, T., Jansen, H. J. F., Freeman, A. J., "Structural, electronic and magnetic properties of NiAl and FeAl alloys", *J. Magn. Magn. Mater.*, 54 (57): 1091 (1986).
17. Domke, H. Thomas, L. K., "Vacancies and magnetic properties of FeAl-alloys", *J. Magn. Magn. Mater.*, 45: 305 (1984).
18. Koch, J. M., Koenig, C., "Electronic structure of vacancies in ordered metallic 'CsCl' compounds", *Phil. Mag. B*, 54: 177 (1986).
19. Stefanou, N., Zeller, R., Dederichs, P. H., "Time decay of the saturated remanent magnetization in a metallic spin glass", *Phys. Rev. B*, 35: 2075 (1987).
20. Lui, S. C., Davenport, J. W., Plummer, E. W., Zehner, D. M., Fernando, G. W., "Electronic structure of NiAl", *Phys. Rev. B*, 42: 1582 (1990).
21. Mehl, M. J., Osburn, J. E., Papaconstantopoulos, D. A., Klein, B. M., "Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations", *Phys. Rev. B*, 41: 10311 (1990).
22. Fu, C. L., Yoo, M. H., "Deformation behavior of B2 type aluminides: FeAl and NiAl", *Acta Metall.*, 40: 703 (1992).
23. Sluiter, M., Turchi, P. E. A., Pinski, F. J. Stocks, G. M., "A first-principles study of phase stability in Ni---Al and Ni---Ti alloys", *Mater. Sci. Eng. A*, 1: 152 (1992).
24. Ögut, S., Rabe, K. M., "Ab-initio pseudopotential calculations for aluminum-rich cobalt compounds", *Phys. Rev. B*, 50: 2075 (1994).
25. Pearson, W. B., "A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", *Pergamon*, Oxford, 2 (1967).

26. Simmons, G., Wang, H., "Single Crystal Elastic Constant and Calculated Aggregate Properties: A Handbook 2<sup>nd</sup> ed.", Cambridge, M. A., *MIT Press*, (1971).
27. Zhou, G. F., Bakker, H., "Mechanically induced structural and magnetic changes in the GdAl<sub>2</sub> Laves phase", *Mater. Trans. JIM*, 36: 329 (1995).
28. Takahashi, S., Umankoshi, Y., "The influence of plastic deformation on the antiferromagnetic ordering in a chemically ordered FePt<sub>3</sub> alloy", *J. Phys. F: Met. Phys.*, 18: 257 (1988).
29. Krause, J. C., Schaf, J., Costa da, M. I., Paduani, C., "Effect of composition and short-range order on the magnetic moments of Fe in Fe<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub> alloys", *Phys. Rev. B*, 61: 6196 (2000).
30. Iwasaki, S., Quchi, K., "Co-Cr recording films with perpendicular magnetic anisotropy", *IEEE Trans. Magn.*, 14: 849-851(1978).
31. Sato, J., Omori, T., Oikawa, K., Ohnuma, I., Kainuma, R., Ishida, K., "Cobalt-Base High-Temperature Alloys", *Science*, 312: 90-91(2006).
32. Buschow, K. H. J., "Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals", *Rep. Prog. Phys.*, 40 (10): 1179-1256 (1977).
33. Moruzzi, V. L., Williams, A. R., Janak, J. F., "Band narrowing and charge transfer in six intermetallic compound", *Phys. Rev. B*, 10: 4856-4862 (1974).
34. Chelikowsky, J. R., Anderson, K. E., "Melting point trends in intermetallic alloys", *J. Phys. Chem. Solids*, 48 (2): 197-205 (1987).
35. Kaufman, L., Tanner, L. E., "Coupled phase diagrams and thermochemical descriptions of the iron-beryllium, cobalt-beryllium, nickel-beryllium and copper-beryllium", *Calphad*, 8 (2): 121-133 (1984).
36. Giner, J., Brouers, F., Gautier, F., Rest, J. van der, "Charge transfer and ordering energy in a model binary alloys", *J. Phys. F: Metal Phys.*, 6 (7): 1281-1296 (1976).
37. Masuda-Jindo, K., Sluiter, M. H. F., "Application of tight-binding electronic theory to phase stability and mechanical properties of intermetallic compounds", *Journal of phase Equilibria*, 18 (6): 628-634 (1997).
38. Krčmar, M., Fu, C. L., "First-principles study of point-defect structures in C15 ZrCo<sub>2</sub> and ZrCr<sub>2</sub> and B2 ZrCo", *Phys. Rev. B*, 68: 134110 (2003).
39. Agosta, D. S., Hightower, J. E., Foster, K., Leisure, R. G., Gavra, Z., "Elastic moduli of polycrystalline ZrCo as a function of temperature", *Journal of Alloys and Compounds*, 346: 1-5 (2002).

40. Kaneno, Y., Asao, K., Yoshida, M., Tsuda, H., Takasugi, T., “Tensile properties of recrystallized B2 CoZr intermetallic alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, 456: 125-134 (2008).
41. Wollmershauser, J. A., Neil, C. J., Agnew, S. R., “Mechanisms of ductility in CoTi and CoZr B2 intermetallics”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, (2009).
42. Durga, A., Hari Kumar, K. C., “Thermodynamic optimization of the Co-Zr system” *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 34: 200-205 (2010).
43. Hohenberg, P., Kohn, W., “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.*, 136: 864-B871 (1964).
44. Kohn, S, Sham, L. J., “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.” *Phys. Rev.* 140: 1133 - 1138 (1965).
45. Mete, E., “Electronic properties of transition metal oxides”, Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 80 (2003).
46. Şimşek, Ş., “AgNbO<sub>3</sub> VE AgTaO<sub>3</sub> Kristallerinin Elektronik Band Yapısı Ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 9 (2008).
47. Kuralı, D., “Üçlü Alaşım Wurtzite Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N Malzemenin Band Yapısı Hesabı”, Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 29 (2008).
48. Born, M., Oppenheimer, J. R., “Zur Quantentheorie der Molekeln”, *Ann. Physik*, 84: 457-484 (1927).
49. Erkişi, A., “Bazı Bileşiklerin Elektronik Ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 3-5 (2007).
50. Kuralı, D., “Üçlü Alaşım Wurtzite Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N Malzemenin Band Yapısı Hesabı”, Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 30 (2008).
51. Atkins, P. W., Friedman, R. S., “Molecular Quantum Mechanics 3<sup>rd</sup> ed.”, *Oxford University Press Inc.*, New York, (1997).
52. Kılıç, M., “Siyano Grubu İçeren Sıvı Kristal Moleküllerinin Elektronik Yapıları Ve Mezomorfik Özelliklerinin Moleküler Mekanik Ve Kuantum Mekaniksel Yöntemlerle İncelenmesi”, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 24 (2004).

53. Roothaan, C. C. J., "New developments in molecular orbital theory.", *Rev. Mod. Phys.*, 23: 69-89 (1951).
54. Parr, R. G., "The quantum theory of molecular electronic structure.", *Benjamin*, New York (1963).
55. Tuğluoğlu, B., "Yoğunluk fonksiyoneli teorisi ve uygulamaları", Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 6-8 (2007).
56. Erkişi, A. "Bazı Bileşiklerin Elektronik Ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 7 (2007).
57. Srivastava, G. P., "The physics of phonons.", *Adam Hilger: Bristol*, 375-387 (1990).
58. Ming-Fu, Li, "Modern semiconductor quantum physics. ed." Chih-Tang, S., *World Scientific*, New York (1995).
59. Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., Joannopoulos, J. D., "Iterative minimization techniques for ab-initio total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients", *Rev. of Mod. Phys.*, 64: 1045-1097 (1992).
60. Sütü, A., "BeO'nun Çinko Sülfür Ve Wurtzite Fazlarının Yapısal, Elektronik Ve Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 17-19 (2008).
61. Ceperley, D. M., Alder, M. J., "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method", *Phys. Rev. Lett.*, 45: 566-569 (1980).
62. Körözlü, N., "Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>X (X=Te, Se, S) Alaşımlarının ve W<sub>p</sub>, GdX (X=Bi, Sb) Bileşiklerinin Temel Fiziksel Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)'Ne Dayalı Yöntemlerle Hesaplanması", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 50-53 (2009).
63. İnternet: U.S. Naval Research Laboratory "Yüksek simetri noktaları" <http://cstwww.nrl.navy.mil/~mehl/phonons/> (2009).
64. Harrison, W. A., "Pseudo potentials in the theory of metals", *Benjamin Press*. New York, 336 (1966).
65. Cohen, M. L., Heine, V., "Solid state physics 24<sup>nd</sup> ed.", Seitz, F., Turnbull, D., *Academic Press*, New York (1970).

66. Phillips, J. C., Kleinman, L., “New method for calculating wave functions in crystals and molecules”, *Phys. Rev.*, 116: 287-294 (1959).
67. Antoncik, E., “Approximate formulation of the orthogonalized planewave method.”, *J. Phys. Chem. Solids*, 10: 314-320 (1959).
68. Sütü, A., “BeO’nun Çinko Sülfür Ve Wurtzite Fazlarının Yapısal, Elektronik Ve Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 25-27 (2008).
69. Soyalp, F., “Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile bazı bileşiklerin Elektronik yapılarının ve titreşim özelliklerinin teorik olarak incelenmesi” Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2006).
70. Kittel, C., “Introduction to Solid State Physics”, *John Wiley Sons, Inc.*, 63- 65 (1986).
71. Böttger, H., “Principles of the Theory of Lattice Dynamics”, *Akademie-Verlag*, Berlin, 159 (1993).
72. Uğur, Ş., “AIN (110) Yüzeyinin Atomik Yapısının ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 2-33 (2004).
73. De Cicco, P. D., Johnson, F. A., “The quantum theory of lattice dynamics. IV”, *Proc. R. Soc. London Ser. A.*, 310: 111-140 (1969).
74. Pick, R., Cohen, M. H., Martin, R. M., “Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation”, *Phys. Rev. B.*, 1: 910-920 (1970).
75. Hellmann, H., “Einführung in die Quantenchemie” , *Deitcke, Leipzig*, 78: 75-115 (1937).
76. Feynman, R. P., “ Forces in Molecules” *Phys. Rev.*, 56: 340-343 (1939).
77. Gonze, X., Vigneron, J. P., “Density-functional approach to nonlinear response coefficients of solids”, *Phys. Rev. B.*, 39: 13120 (1989).
78. Duman, S., ‘III-N Tipi Yarı iletkenlerin Örgü Dinamiğinin Adyabatik Bağ Yükü Modeli ile İncelenmesi’, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi*, 58-59 (2002).
79. İnternet: Kristal örgü yapıları “2009 Crystal Lattice-Structures”, <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/index.html> (2009).
80. Razeghi, M., “Fundamentals of Solid State Engineering ed.”, Hingham, M. A., *Kluwer Academic Publishers*, USA, 28-34 (2002).

81. Baroni, S., Giannozzi, P., Testa, A., “Green's-function approach to linear response in solids”, *Phys. Rev. Lett.*, 58: 1861-1864 (1987).
82. Baroni, S., De Gironcoli, S., Dal Corso, A., Giannozzi, P., “Phonons and Related Crystal Properties From Density-Functional Perturbation Theory”, *Rev. Mod. Phys.* 73: 515-562 (2001).
83. Murnaghan, F. D., “The compressibility of media under extreme pressures” *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 50: 244-247 (1944).
84. Li, T., Morris, J. W., Jr., Chrzan, D. C., “Ideal tensile strength of B2 transition-metal aluminides”, *Phys. Rev. B.*, 70: 054107 (2004).
85. Baranov, M. A., “Spherical symmetry of electronic shells of atoms and crystal stability”, *EphTj*, 49-62, (2006).
86. Smithells, C., “Metals reference book.”, *Boston*, London (1974).
87. Shunk, F. A., “Constitution of binary alloys ed.”, Louis, St., *McGraw-hill Book company*, New-York, San-Francisco, London, Sydney, Toronto, Mexico, Panama, 1-2 (1971).
88. Elliott, R. P., “Constitution of binary alloys ed.”, Louis, St., *McGraw-hill Book company*, New-York, San-Francisco, London, Sydney, Toronto, Mexico, Panama, 1-2 (1968).
89. Kulikov, N. I., “Onset of magnetism in B2 transition-metal aluminides”, *Phys. Rev. B*, 6824-6833 (1999).
90. Wang, S. Q., Ye, H. Q., “First-Principle Study On Elastic Property And Phase Stability Of III-V Compounds” *Phys. Stat. Sol (b)*, 240: 45 (2003).
91. Born, M., Kun, H., “Dynamical Theory of Crystal Lattice”, *Clarendon Press*, Oxford (1940).
92. Mehl, M. J., Osburn, J. E., Papaconstantopoulos, D. A., Klein, B. M., “Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations”, *Phys. Rev. B Cond. Matt.*, 41 (15): 10311-10323 (1990).

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı Adı : İYİGÖR Ahmet  
 Uyuğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 15.01.1987 Bakırköy  
 e-mail : ahmetiyigor@gazi.edu.tr

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik Bölümü	2008
Lise	Orhan Gazi Lisesi	2004

### Yabancı Dil

İngilizce

### ULUSAL TOPLANTILAR, KONFERANSLAR VE SEMİNERLER

İyigor, A., *15. Yoğun Madde Fiziği Toplantısı*, Bilkent Üniversitesi Ankara-Türkiye, (2008) (Dinleyici).

**İyigör, A.**, Uğur, Ş., Ellialtıoğlu, R., “B2 Yapıdaki CoAl Alaşımının Yapısal, Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi ”, *16. Yoğun Madde Fiziği Toplantısı*, Gazi Üniversitesi Ankara-Türkiye, (2009).

**İyigör, A.**, Uğur, Ş., Uğur, G., Ellialtıoğlu, R., “CoAl Alaşımının Elastik ve Termodinamik Özelliklerinin Hesaplanması”, *17.Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı*, Ankara Üniversitesi Ankara-Türkiye, (2010).

**İyigör, A.**, Uğur, Ş., Uğur, G., Ellialtıoğlu, R., “Co<sub>2</sub>ScAl Heusler Alaşımının L<sub>21</sub> Yapıda Elektronik Özelliklerinin Hesaplanması”, *17.Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı*, Ankara Üniversitesi Ankara-Türkiye, (2010).

Uğur, G., **İyigör, A.**, Uğur, Ş., Ellialtıoğlu, R., “Fe<sub>3</sub>Si Heusler Alaşımının Yapısal, Manyetik ve Elektronik Özellikleri”, *17.Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı*, Ankara Üniversitesi Ankara-Türkiye, (2010).

**ULUSLARARASI TOPLANTILAR, KONFERANSLAR VE SEMİNERLER**

**İyigör, A.**, Uğur, Ş., Ellialtıoğlu, R., “First-Principles Calculations of Elastic and Vibrational Properties for CoBe, CoSc and CoZr”, *27. International Physics Congress*, İstanbul Üniversitesi, İstanbul-Türkiye, (2010).

Nay, B., **İyigör, A.**, Uğur, Ş., Ellialtıoğlu, R., “ab-initio Study of Structural, Elastic and Electronic Properties of ScSe and ScTe Compounds”, *27. International Physics Congress*, İstanbul Üniversitesi, İstanbul-Türkiye, (2010).

Uğur, Ş., **İyigör, A.**, Ekinci, F., Ellialtıoğlu, R., “Magnetic and Electronic Properties of L<sub>21</sub>-Phase Heusler Alloy Fe<sub>2</sub>CrSi”, *27. International Physics Congress*, İstanbul Üniversitesi, İstanbul-Türkiye, (2010).

Uğur, G., Ekinci, F., **İyigör, A.**, Ellialtıoğlu, R., “First-Principles GGA and LDA+U Study Of Cubic Fe<sub>2</sub>CoSi”, *27. International Physics Congress*, İstanbul Üniversitesi, İstanbul-Türkiye, (2010).