

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim ÇÖMEZ

**ABO₃ TİPİ PEROVSKİTE YAPILARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2007

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN
BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ABO₃ TİPİ PEROVSKİTE YAPILARIN FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

İbrahim ÇÖMEZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Bu Tez 17/12/2007 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği İle Kabul Edilmiştir.

İmza.....
Yrd. Doç. Dr. Faruk KARADAĞ
DANIŞMAN

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

İmza.....
Yrd. Doç. Dr. Zerrin ESERLİGİL
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ABO₃ TİPİ PEROVSKİT YAPILARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

İbrahim ÇÖMEZ

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Faruk KARADAĞ

Yıl: 2007, Sayfa: 70

Jüri: Yrd. Doç. Dr. Faruk KARADAĞ

Yrd. Doç. Dr. M.Zeki KURT

Yrd. Doç. Dr. Zerrin ESMERLİGİL

Perovskit bileşiklerinin veya bunlarla ilgili katı çözeltilerin (solid solutions) özelliklerinin yeterli bir tanımı için o konumdaki (host) veya safsızlık (impurity) atomların içinde bulunduğu yerel adyabatik potansiyel bilgisine ihtiyaç duyarız. Burada, BaTiO₃, SrTiO₃ ve KNbO₃'ta Ti ve Nb atomları için yerel adyabatik potansiyel hesabı sonuçları kümesel ab initio hesaplama yöntemi ile verilmiştir. Bir örgü noktasında bulunan atomun yerel adyabatik potansiyelini hesaplamak için, denge durumundan olan atomik yerdeğiştirmenin fonksiyonu olarak toplam kristal enerjisini, $\Delta E(\eta)$, hesaplamalıyız. Bu hesap yapılırken kalan atomların perovskite kübik yapı içinde kendi denge durumunda olduklarını kabul ederiz. Toplam enerjiler ve tek elektron küme özellikleri Hartree-Fock-Roothaan ab-initio MO LCAO SCF formalizmi kullanılarak GAMESS (Genel Atomik ve Moleküler Elektronik Yapı Sistemi) Kuantum Kimyası paketinin kişisel bilgisayar (PC) versiyonunda yapıldı. Korelasyon etkileri Møller—Plesset pertürbasyon teorisi (MP2) dahilinde değerlendirildi.

Anahtar Kelimeler: Perovskit, Hartree-Fock, Adyabatik potansiyel, Tek-iyon modeli.

ABSTRACT

MSc. THESIS

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF ABO_3 TYPE PEROVSKITES

İbrahim ÇÖMEZ

CUKUROVA UNIVERSITY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Faruk KARADAĞ

Year: 2007, Page:70

Jury: Assist. Prof. Dr. Faruk KARADAĞ

Assist. Prof. Dr M. Zeki KURT

Assist. Prof. Dr. Zerrin ESMERLİGİL

Adequate description of properties of perovskites compounds and of the related solid solutions requires knowledge of the shape of the local adiabatic potential for the host and impurity atoms. We report here on cluster *ab-initio* calculations of the local adiabatic potential for the Ti and Nb atoms in $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ and $KNbO_3$. To find the local adiabatic potential for an atom sitting at a lattice site, one has to calculate the total crystal energy as a function of atomic displacement from the equilibrium position at the site, $\Delta E(\eta)$, assuming the remaining atoms to occupy their equilibrium positions in the perovskite cubic lattice. The total energies and the one-electron cluster properties were calculated by the Hartree-Fock-Roothaan *ab initio* MO LCAO SCF formalism using the PC GAMESS version of the GAMESS (US) QC package. The correlation effects were taken into account within the Møller--Plesset perturbation theory method (MP2).

Key Words: Perovskite, Hartree-Fock, Adiabatic potential, Single-ion model.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmam boyuca destek ve katkılarını esirgemeyen saygıdeğer danışmanım Yrd. Doç. Dr. Faruk Karadağ'a çok teşekkür ederim.

Öğrenciliğim boyunca maddi manevi desteğini esirgemeyen ve beni motive eden eşim Münfer Çömez'e ve kızım Doğa'ya teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
GRAFİKLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGE VE KISALTMALAR.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	5
2.1. Perovskit Tanımı.....	7
2.2. Elektronik Yapı Hesaplamaları.....	8
2.2.1. Moleküllerin Elektronik Yapısı.....	8
2.2.2. Enerji Bandları.....	9
2.2.2.1. Sıkı-Bağlı Band Yaklaşımı.....	9
2.2.2.2. Cellular Method.....	10
2.2.2.3. Augmented Plane Wave Method (APW).....	10
2.2.3. Perovskitlerin Band Yapısı.....	11
2.3. Elektronik Yapıda Çalışmalar.....	12
2.4. Ferroelektrik Modellerin Temel Hesaplamaları.....	13
2.5. Yapısal ve Elektronik Özellikler.....	14
2.6. ABO ₃ Bileşiklerinin Dinamik Özellikleri.....	15
3. MATERYAL VE METOT	16
3.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	17
3.2. Anti Simetri ya da Pauli Dışarlama İlkesi	20
3.3. Spin orbitaller, Hartree Çarpımı ve Slater Determinantı	21
3.3.1. Spin orbital	21
3.3.2. Hartree Çarpımı	22
3.3.3. Slater Determinantı	23

3.4. Varyasyon hesabı, Hartree denklemi.....	25
3.5. Enerjinin minimize edilmesi, Hartree-Fock denklemi	28
3.6. Kapalı Kabuk Hartree-Fock :Roothaan denklemi	33
3.7. Yük yoğunluğu	44
3.8. SCF Prosüdürü	45
3.9. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	46
3.9.1. Hohenberg – Kohn Teoremleri.....	46
3.9.2. Kohn- Sham Eşitlikleri.....	47
4. ARAŞTIRMA BULGULAR.....	51
4.1. Tek İyon Modelinde Parametrelerin Empirik Olmayan Hesaplanması.....	55
4.2. Perovskit Yapı İçindeki Atomların Yerel Adyabatik Potansiyel Hesapları, Kümesel Metod ve Toplam Enerji Hesaplama Metodu.....	57
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	60
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Tablo 4.1. Tek İyon Modelinin BaTiO ₃ (Ti ferroelektrik olarak aktif atom) ve KNbO ₃ (Nb ferroelektrik olarak aktif atom) için ab initio hesaplama ile elde edilen parametreleri.....	61
---	----

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 2.1. a) Kübik ABO_3 perovskit tip birim hücre	
b) BO_6 oktahedra'nın üç boyutlu ağ örgüsü.....	8
Şekil 2.2. $KTaO_3$ ve $KNbO_3$ 'ın kübik perovskit yapıda hesaplanmış	
elektronik yapıları.....	13
Şekil 3.1. Moleküler koordinat sistemi: i, j =elektronlar, $A,$	
B =çekirdekler.....	16
Şekil 3.2. Potansiyel yüzeyin şematik gösterimi.....	19
Şekil 3.3. Hartree-Fock ya da Kohn-Sham eşitliklerinin çözümünde $n.$	
iterasyonun Şeması.....	50

GRAFİKLER DİZİNİ**SAYFA**

Grafik 4.1:	BaTiO ₃ te Ti atomunun içinde bulunduğu adyabatik potansiyel; yerdeğiş-tirmeler [001] doğrultusundadır.....	62
Grafik 4.2:	BaTiO ₃ te Ti atomunun içinde bulunduğu adyabatik potansiyel; yerdeğiş-tirmeler [111] doğrultusundadır.....	63
Grafik 4.3:	SrTiO ₃ te Ti atomunun içinde bulunduğu adyabatik potansiyel; yerdeğiş-tirmeler [001] doğrultusundadır.....	64
Grafik 4.4:	SrTiO ₃ te Ti atomunun içinde bulunduğu adyabatik potansiyel; yerdeğiş-tirmeler [111] doğrultusundadır.....	65
Grafik 4.5:	KNbO ₃ te Nb atomunun içinde bulunduğu adyabatik potansiyel; yerdeğiş-tirmeler [001] doğrultusundadır.....	66

SİMGELER VE KISALTMALAR

C	: Curie Sabiti
SPA	: Öz Uyumlu Fonon Yaklaşımı
GAMESS	: Genel Atomik ve Moleküler Elektronik Yapı Sistemi
TZV	: Triple Zeta Valance
DZV	: Double Zeta Valance
MO	: Moleküller Orbital
LCAO	: Atomik Orbitallerin Doğrusal Kombinasyonu
TO	: Enine Optik Kip
T_c	: Curie Sıcaklığı
k_f	: Yumuşak Kipe Karşılık Gelen Kuvvet Sabiti
P_s	: Kendiliğinden Kutuplanma
T_0	: Faz Geçiş Sıcaklığı
E_{zp}	: Taban Durumdaki Enerji
$\hbar$	: Plank Sabiti
ω_α	: α Örgü Kipinin Frekansı
FE	: Ferroelektrik

1.GİRİŞ

ABO₃-tip perovskite kristaller teknik önemlerinden ve faz geçişlerinin fiziğe temel katkılarından dolayı yaygın olarak çalışılmaktadır (M.E. Lines, A.M. Glass, 1977). Perovskitler en önemli ferroelektrik malzemeler arasındadırlar. Mükemmel perovskit yapı çok basittir ve bütünüyle kübik simetriye ve Pm3m uzay grubuna sahiptirler. Perovskitlerin çoğunluğu prototip yapıdan örgü kararsızlıkları ile oluşan düşük sıcaklıkta yapısal bozulmalar sergilerler, bunlar içinde ferroelektrikler, antiferroelektrikler ve antiferrodistortive bozulmalardır. Bu perovskitler arasında BaTiO₃ ve BaZrO₃ elektrooptikte dalga rehberlerinde, lazer frekansını katlandırmada ve yüksek kapasiteli hafıza hücreleri gibi birçok farklı yerde teknolojik uygulamaya sahiptirler (V.E. Henrick, P.A. Cox, 1994; O. Auciello, J.F. Scott, R. Ramesh, 1998). ABO₃ tip perovskit kristaller aynı zamanda çok geniş bir yelpazede fiziksel özellikler (süperiletken, magnetoresistans, ferroelektrik) sergileyen malzeme sınıfındadırlar. Perovskitlerin yeni bir uygulaması, son zamanlarda ince film alan etkili transistorlerde kullanılan hibrid organik inorganik malzemelerde bulunmuştur.

Teorik bakış açısından, birçok temel ilkelerden hesaplamalar BaTiO₃ ve diğer perovskit kristaller için farklı metotlarla yapılmıştır. Elliatioğlu ve Wolfram (S. Ellialtiog˘lu, T. Wolfram, 1977, 1981) perovskitlerin bant yapısını anlamak için sıkıbağlı (tight-binding) model kullanmışlardır. Pertoza ve Michel-Calendini (P. Pertosa, F.M. Michel-Calendini, 1978). Atomik Orbitalerin lineer kombinasyonu (LCAO) yöntemini, hesaplanmış durum yoğunluğunu (DOS) deneye fit etmek için modifiye etmişlerdir (Perkins ve ark, 1983). LCAO metodu kullanarak DOS ve dielektrik fonksiyonları hesaplamışlardır. 1990'ların başında, Cohen ve Krakauer Tüm Potansiyel Lineerize Arttırılmış (Augmented) düzlem dalga (FP-LAPW) hesaplamaları uygulamışlar ve örgü dinamiğini ve BaTiO₃'te ferroelektrikliğin orijinini anlamaya çalışmışlardır (Cohen ve Krakauer, 1992,1994). Singh BaTiO₃'ün elektronik yapısını, yerel yoğunluk yaklaşımını (LDA) ve Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımını (GGA), LAPW metodu ile birlikte kullanarak çalışmışlardır (D.J. Singh, 1992). 1994'te King-Smith ve Venderbilt temel ilkelerden ultra-yumuşak psudopotansiyel yöntemini LDA yaklaşımı içinde kullanarak, sekiz farklı perovskitin

dinamik ve yapısal özelliklerini çalışmışlardır (King-Smith, D. Vanderbilt, 1992, 1994). Son zamanlarda, Piskunov ve ark. BTO (BaTiO_3), STO (SrTiO_3) ve PTO (PbTiO_3) perovskitlerin elektronik ve elastik özelliklerini LCAO aracılığı ile farklı yaklaşımlar hesaplamışlardır (Piskunov ve ark, 2004). Junquera ve ark. psudopotansiyel yoğunluk fonksiyonel Teori (DFT) kullanarak BaO/BaTiO_3 arayüzeylerin elektronik ve yapısal özellikleri çalışmışlardır (Junquera ve ark, 2003). Saha ve ark. tetragonal BaTiO_3 perovskitin bant yapısını ve optik özelliklerini sıkıbağlı lineer muffin tin potansiyel (TB-LMTO) yöntemini kullanarak tartışmışlardır (Saha ve ark, 2000). BaTiO_3 bileşiğinin optik özellikleri birçok araştırmacı tarafından ölçülmüştür. Aynı çalışmayı ve Ahuja ve ark. da yapmıştır (Saha ve ark, 2001). Spitzer ve ark. Kramer-Kronig analizini, dielektrik yanıt fonksiyonunu oda sıcaklığında elde etmek için kullanmışlardır (Spitzer ve ark, 1962). Görüldüğü üzere birçok farklı metot farklı materyallere uygulanmış ve sonuçlar alınmıştır. Ancak hala ferroelektrikliğin orijini netleşmiş değildir. Bu konuda verilecek katkı her zaman kayda değer bir çalışma olacaktır.

Görüldüğü gibi, BaTiO_3 ile ilgili hem deneysel hem de teorik birçok kayda değer çalışma yapılmıştır. Bunun yanı sıra diğer perovskit malzemeler üzerine de çalışmalar yapılmış Fakat BaZrO_3 üzerine çok az çalışma yapılmıştır. Bu malzemelerde sadece B tipi atom farklı olmakla değişik fiziksel özellikler sergilemektedirler. Ayrıca A tipi atomların farklı olduğu CaTiO_3 ve SrTiO_3 'de de fiziksel özellikler farklı olmaktadır. Yalnız her ikisi de kuantum paraelektriktirler. Oysa BaTiO_3 ve SrTiO_3 'de de yalnızca A tipi atomlar farklı olmasına rağmen BTO kuantum paraelektrik değildir. Bunların nedenlerini anlamak ve bu malzemelerde ferroelektrikliğin orijini hakkında bir fikir yürütmek bu malzemelerin fiziğinde önemli bir noktadır. Bizim anlayışımız bu malzemelerde ferroelektrikliğin orijini üzerine yapılacak tartışmanın yoğunlaştığı noktanın farklı olması gereklidir. Çünkü verilen sebepler birbirinden farklı ve ölçülebilir nicelikler değilmiş gibi gözükmemekte. Örneğin bu tip malzemelerde, bağlanma ne tam iyonik ne tam kovalent, bundan dolayı bağlar hakkında yapılan yorumlar eksik kalmakta. Dinamik kovalensinin bir ölçüsünün olmadığı varsayımını yaparsak ileri sürülen açıklamanın tam olmadığını rahatlıkla söyleyebiliriz. Ayrıca Oksijen 2p ile B tipinin d orbitalleri arasında oluşan

hibridizasyon nasıl bir ölçekle belirlenebilir. Bundan dolayı perovskit yapıdaki ferroelektriklerin mikroskobik teorisinin tamamlanması gerekmektedir.

Kristallerde ferroelektrik kararsızlığın doğası, ferroelektriklik olayının keskin bir mikroskopik teorisinin (model yaklaşımların ötesine gitmemizi olanaklı kılan ve serbest enerjinin fenomenolojik açılımındaki katsayıların hesaplamasını olanaklı kılıp özel olarakta faz geçişi sıcaklığının hesaplanmasına bu sıcaklığın kristale, elektron yapısına ve kimyasal bağlanmanın doğasına nasıl bağımlı olduğunu bulmamıza yardımcı olacak) olmayışından dolayı karmaşıktır.

Ferroelektrik faz geçişi civarında yüksek frekans geçirgenliği ϵ_{∞} herhangi bir anormallik olmamasına rağmen düşük frekans geçirgenliği ϵ_0 'da anormal davranışlar olması, ferroelektrik özelliklerin oluşmasına kristal örgüsü tarafından oynanan önemli rolün direk göstergesidir. Ferroelektriklerde faz geçişinin ikinci mertebe faz geçişlerine benzer olmasının anlamı, kutuplanmış fazın kristal yapısının paraelektrik fazdaki kristal yapısının sürekli bozulmasıyla türetilebileceğidir. Paraelektrik fazda karakteristik atomik yerdeğiştirmeler atomlar arası, r_0 , mesafesiyle kıyaslandığında küçüktür. Bu yüzden ferroelektrik geçiş sırasında örgü bozulmalarını paraelektrik fazdaki normal örgü titreşimlerinin biri tarafından kararlılığın kaybedilmesi ile ilişkilendirmek doğaldır. Bu bakış açısı yapısal kararsızlığı fonon açısından ve anormal sıcaklık bağımlı frekansa sahip normal titreşimlerin var olmasını postule etmemize olanak verir.

Diğer bir olasılık paraelektrik fazda merkezi simetrik konumda negatif iyonların varlığı ile ilgilidir. Bunun anlamı, diğer atomlar denge durumunda oldukları zaman merkezi simetrik konumdaki iyonun içinde bulunduğu potansiyelin bir kaç eşdeğer minimumun (simetrik pozisyonlardan kaymış) olması ve bundan dolayı da bu iyonun hareketinin anharmonik olmasıdır (yani fonon yaklaşımı yeterli olmaz).

Deneyisel incelemelerin sonucu iki farklı grup ferroelektriğin olduğunu göstermiştir; birincisinde, düzenli-düzensiz geçişli ferroelektrikler, durum sanki-Ising'dir, diğer grup yerdeğişimli ferroelektriklerde ise ferroelektrik durum, paraelektrik fazdaki dipol etkin enine optik örgü titreşimlerinin, düşük sıcaklıkta

kaybolmasından dolayı ortaya çıkar. Faz geçişinin mikroskopik tanımlanmasındaki düşünceler bu iki grup için farklıdır.

Biz çalışmamızda perovskite yapıda bazı kristallerde (BaTiO_3 , SrTiO_3 , KNbO_3 , KTaO_3) kümesel ab-initio yaklaşımlar aracılığı ile Merkezi simetrik konumda bulunan atomların (Ti, Nb, Ta) içinde bulunduğu adyabatik potansiyel hesabını yapacağız. Bazı anharmonik parametreleri belirleyip kuvvet sabitlerini hesaplamakta kullanacağız. Bunları yaparken Hartree-Fock yaklaşımını kullanacağız.

Tezin ikinci kısmında bu konularla ilgili daha önceden yapılan çalışmaları sunup çalışmanın önemini ve boyutunu pekiştireceğiz. Daha sonra kullanacağımız yöntemi tartışıp en sonunda da yaptığımız çalışmalarda aldığımız sonuçları vereceğiz.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

ABO₃ tipi perovskit materyaller geniş bir kullanım alanına ve oldukça geniş çalışma alanına sahip olduğu için, katı hal fiziğinde yaygın olarak araştırıldı. Bunlardan bazılarını şöyle sıralayabiliriz: Mesela BaTiO₃'ta, SrTiO₃'ta ve CaTiO₃'ta farklı davranışların kökeni bazı araştırmalara konu oldu. Bu araştırmalardan biri Wang ve arkadaşları tarafından gerçekleştirildi. Çalışmalarında temel hesaplama yöntemini kullanarak CaTiO₃'ın elektronik yapısını araştırdılar (Wang Y X, 2001). Bersuker CaTiO₃, SrTiO₃, BaTiO₃ dizisinde kübik konfigürasyon kararsızlığına temel katkının eklenen covalens artışları, yeni covalent bağların oluşumundan dolayı olduğunu gösterdiler (Bersuker I B ve ark.,1994). Zhong ve Vanderbilt kübik BaTiO₃'ta ve SrTiO₃'ta kuantum dalgalanma etkilerini hesapladılar. SrTiO₃ için kuantum dalgalanmaların ferroelektrik faz geçişini tamamıyla bastırdığını ve BaTiO₃ için bu dalgalanmaların, ferroelektriklik geçiş sıcaklığını düşürdüğünü (35–40 K civarına) gösterdiler ((Zhong W ve Vanderbilt D, 1996). Sepliarsky bir atomik seviye simülasyonu geliştirerek KTa_{0,5}Nb_{0,5}O₃ bileşiğinin faz diyagramını hesapladı. Hesaplamalarını geleneksel Buckingham potansiyeline dayanarak yaptılar (Sepliarsky ve ark. 2000). KTa_{0,56}Nb_{0,44}O₃'ın tetragonal ferroelektrik fazında 'leverage law' (manivela kanunu) yaklaşımıyla toplam enerjiyi hesapladılar. B kanyonlarının (Ta ve Nb) denge konfigürasyonlarını belirlediler (Peng ve ark. 2000).

Wang ve arkadaşları, ABO₃ tipi perovskitlerin elektronik yapısını hesaplamış. Çalışmalarını FLAPW metodunu kullanarak DFT ve GGA (Generalized Gradient Approximation) yöntemleriyle yapmışlardır. Toplam enerjiyi Ti kanyonunun yer değiştirmesinin bir fonksiyonu olarak hesaplamışlar. Ti ve O'nun farklı hacimlerde durum yoğunluğunu elde etmişler. Ferroelektrikliğe henüz geçiş sırasında, ferroelektrik olma eğilimi daha küçük hücre hacimleriyle durdurulduğunu, hücre hacminin büyütülmesiyle, CaTiO₃ ve SrTiO₃'ın ferroelektrikliğe geçeceği gösterilmiştir. Hücre hacminin küçültülmesiyle BaTiO₃'ta ferroelektrikliğin ortadan kalkacağı da gösterilmiştir. Durum yoğunluğu analizinden B'nin d ve O'nun p orbitalleri arasındaki hibridizasyonun ABO₃ tipi perovskit ferroelektriklerin,

ferrpelektrik kararlılığı açısından önemli olduğunu göstermişler (Wang Yuan-Xu ve ark. 2001). Bu da band yapısı analizi ile tutarlıdır.

O.E. Kvyatkovskii ve B.F. Shchegolev Cluster ab initio MO LCAO SCF yöntemini kullanarak, BaTiO_3 ve KNbO_3 'ta yapısal düzensizliklerin mikroskopik modellerini araştırdı. Bu bileşiklerin kübik fazlarında, Ti ve Nb atomları civarında potansiyellerinin tek kuyu tipte olduğunu gösterdiler. Tetragonal BaTiO_3 'ta, Ti yakınlarında, NMR metoduyla ölçülmüş elektrik alan gradient tensörü, oksijen atomlarının merkez dışına yer değiştirmesinin mantıklı bir değerinde (0,21Å), oksijen düzensizliğinin merkezin dışı modelinde yeniden elde ettiler (O.E. Kvyatkovskii ve B.F. Shchegolev, 1993).

Karmaşık kompozisyonda düzenlenmiş $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) ve $\text{Pb}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PCN) düzensiz perovskit bileşikleri relaxor ferroelektrikler sınıfına ait bileşiklerdir. Relaxor ferroelektriklerde B-O-B, B-O-Nb ve Nb-O-Nb lineer zincirlerinde, oksijen atomları için bir zig zag tip kararsızlığın olasılığı, $\text{Pb}(\text{B}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (B=Mg, Zn, Cd) bileşiklerinde O.E. Kvyatkovskii, F Karadağ ve arkadaşları tarafından araştırıldı. Oksijen atomları için lokal adyabatik potansiyeller çalışılmış. Toplam enerji hesaplamalarında, kurşun atomları çevresinde farklı oksijen atomlarının bulunduğu çok atomlu kümeler için, ab initio Hartree-Fock+MP2 metodu kullanılmıştır (O.E. Kvyatkovskii, F Karadağ ve ark. 2003). F Karadağ ve arkadaşları, $\text{Pb}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PCN), $\text{Ba}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BCN) bileşiklerinde, Cd-O-Nb, Cd-O-Cd ve Nb-O-Nb zincirlerinde oksijen atomları için potansiyel görüntüleri ve denge pozisyonları yapısı çalışıldı. Grupların toplam enerji hesaplamaları ab initio Restricted Hartree-Fock metodu kullanılarak hesaplandı. Elektron koralasyon katkısını Møller-Plesset metoduyla hesapladılar. PCN deki Cd-O-Nb ve Cd-O-Cd zincirlerindeki oksijen atomları, dört kat kuyu (çoklu kuyu) potansiyelinde hareket ettiğini gösterdiler. Buna karşın PCN bileşiğinde, Nb-O-Nb zincirindeki oksijen atomları ve BCN bileşiğindeki bütün oksijen atomlarının tek kuyu potansiyelinde hareket ettiğini gösterdiler (F Karadağ ve ark, 2002). Yine F. Karadağ ve arkadaşları tarafından $\text{Pb}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PCN) ve $\text{Ba}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BCN) de, Cd-O-Nb, Cd-O-Cd ve Nb-O-Nb zincirlerinde oksijen atomları için potansiyel şekilleri ve denge pozisyonları çalışıldı. Toplam enerji

hesaplamaları ab initio Restricted Hartree-Fock metodu kullanılarak hesaplandı. Elektron koralasyon katkısını Möller-Plesset metoduyla hesapladılar. PCN bileşiğinde, Cd-O-Cd ve Cd-O-Nb zincirlerinde oksijen atmları dört tane minimumu bulunan çok kuyu potansiyelinde, [001] eksenini boyunca hareket etmekteyken, PCN bileşiğindeki Nb-O-Nb zincirinde bulunan oksijen atomları ve BCN bileşiğindeki bütün oksijen atomları tek kuyu potansiyelinde hareket ettiğini gösterdiler.

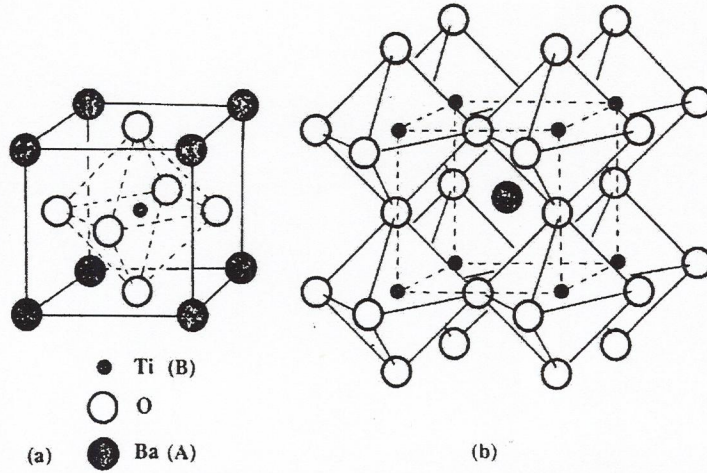
Bu kısımda perovskit yapının tanımı ve önemi, elektronik yapı hesaplamaları, elektronik yapıda yapılmış bazı çalışmalar, ferroelektrik modellerin temel hesaplamaları tanıtılacaktır.

2.1 Perovskit Tanımı

Kalsiyum taytanat (CaTiO_3) minerali perovskit olarak adlandırılır. BaTiO_3 , PbTiO_3 , $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, KNbO_3 , $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$, $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ gibi piezoelektrik seramiklerin çoğu perovskit yapıya sahiptirler. ABO_3 kimyasal formülüne sahip olan bu oksit seramiklerin geometrik yapısı aynıdır. Burada O oksijendir, A büyük iyonik yarıçaplı ve B ise daha küçük iyonik yarıçaplı pozitif yüklü iyonları belirler. Şekil 2.1a kübik ABO_3 (örneğin; BaTiO_3 'da $A = \text{Ba}$, $B = \text{Ti}$) yapıdaki birim hücreyi göstermektedir.

Birçok perovskit yapıdaki ferroelektrik malzeme ya $\text{A}^{+2}\text{B}^{+4}\text{O}^{-2}_3$ ya da $\text{A}^{+1}\text{B}^{+5}\text{O}^{-2}_3$ tip formüllü bileşiklerdir. Perovskit ailesinde $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}^{-2}_3$ formüllü birçok bileşik de vardır, fakat onların arasında hiç ferroelektrik davranış keşfedilmemiştir.

Esas olarak bir perovskit yapı Şekil 2.1b'de gösterildiği gibi BO_6 oktahedranın üç boyutlu örgüsüdür. Bu örgü, A ve O iyonların oktahedrik kümeler arasındaki konumları dolduran B iyonlarıyla kübik bir sıkı paket dizilimi olarak kabul edilmektedir. (Erdoğan B. 2006)



Şekil 2.1. a) ABO₃ perovskit yapısının kübik birim hücresi ve b) BO₆ oktahedra'nın üç boyutlu ağ örgüsü.

2.2 Elektronik Yapı Hesaplamaları

2.2.1 Moleküllerin Elektronik Yapısı

İzole edilmiş birkaç atomdan oluşan bir sistem göz önüne alalım. Böyle bir sistemde atomların bir araya gelmesiyle, atomların dalga fonksiyonları üst üste biner ve enerji durumları değişir. Fakat bu hallerde, durumların sayısı korunacaktır. Hiçbir durum ortadan kaybolmayacak ve yaratılmayacaktır. Eğer dolu durumların enerjileri azalır ve atomlar bir molekül gibi bir araya getirilirse, bandlar oluştuğu söylenir. Bunun yanında bir band, 'kristalde elektron dalgalarının Bragg yansıması' olarak ta tanımlanır (KITTEL C., 1968). Enerji ayrı ayrı atomların enerji düzeylerini de sağlamalıdır.

Küçük moleküllerde ve çok sayıda atomlardan oluşan katılarda dolu durumların enerjilerine LCAO's (linear combination of atomic orbitals) yöntemiyle daha iyi yaklaşılabılır. Böyle bir yaklaşım yapmak, lineer kombinasyonda, bilinmeyen fonksiyonlar yerine, sadece belirsiz katsayılar ortaya çıktığı için, moleküler enerjileri belirlemede büyük kolaylık sağlar. Az sayıda orbital kullanılırsa hesaplama daha kolay olacak, fakat daha zayıf kesinlik olacaktır.

Bir molekülün durumunu tanımlarken ilk adım, molekülde elektron durumlarının matematiksel açılımında kullanılacak olan, atomlarda elektronik durumların her birini birer birer saymaktır. Bunlar bizim baz setlerimiz olur. Sonra, bir varyasyon hesabı yaparak açılım katsayılarını bulmalıyız. Daha sonra, bilinmeyen katsayılara sahip eş zamanlı lineer cebirsel bir denklem seti elde edeceğiz. En düşük E , ilk elektron seviyesine uygun olacak; sonraki en düşük E , sonraki en düşük elektron seviyesine karşılık gelecek ve bu şekilde devam edecek. Her seviye için elektron durumlarını tasvir eden dalga fonksiyonları ortanormal olacak ve elektron durumları bu şekilde belirlenecek. Bu süreç izlenerek band ve anti-band durumları bulunabilir.

2.2.2. Enerji Bantları

Çok sayıda atom, bir katı hal meydana getirmek için bir araya geldiği zaman elektron durumlarının sayısı korunur. Bir-elektron durumları LCAO's olarak yazılabilir. Ama katılarda baz durumlarının sayısı çok fazladır. 1 cm kenarı olan katı bir küp 10^{23} atom içerebilir, her bir atom için bir s atomik orbital ve üç tane p orbitali vardır. İlk bakışta 4×10^{23} tane denklem içeren çözülemez bir problem gibi görünüyor. Fakat kristal katı sistemlerinin sağladığı kolaylık, probleme etkili ve doğru başlanmasına izin verir. Atomlar bir araya geldikleri zaman, atomik enerji düzeyleri bantlara yarılr. Bu yarıma tek bir banda ya da antibanda yarılmadan ziyade, atomik seviyeler, band ve antiband sınırları arasına dağılmış durumlara ayrılır.

Şimdi band yapılarını hesaplama yöntemlerinden bazılarını kısa kısa tanıyalım.

2.2.2.1. Sıkı-Bağlı Band Yaklaşımı

Atomik dalga fonksiyonlarının süper pozisyonda olduğu durum ile uğraşan bu yaklaşım, izole edilmiş atomları, düzeltmeler gerektirerek tanımlamak için yeterlidir fakat atomik tanımlama yapamayacak kadar da tamamıyla ilgisiz değil. Bu yaklaşım, yalıtkanların elektronik band yapısını tanımlamak için ve geçiş metal

atomlarının yarı dolu d -kabuğundan doğan enerji bandlarını tanımlamak için en kullanışlı olanıdır. Bu yaklaşımın gelişiminde, her bir örgü noktası komşuluğunda tam periyodik kristal Hamiltonyanı, H , örgü noktasında konumlanmış tek bir atom Hamiltonyanı, H_{at} 'ye yaklaşabileceği varsayılır. Aynı zamanda atomik Hamiltonyanın band seviyelerinin iyi yerelleştiği varsayılır.

2.2.2.2. Cellular Method

Band yapısını hesaplamaya ilk ciddi teşebbüs (Bloch'un Tight Binding metodunun orijinal kullanımından başka) Wigner ve Seitz'in cellular metoduydu. Bu metot Bloch ilişkisinin nedenini araştırmayla başlar. Tek bir ilkel hücre C_0 da, Schrödinger eşitliğini çözmek yeterlidir. O zaman dalga fonksiyonu, C_0 daki değerinden diğer herhangi ilkel hücrelerde, Bloch koşulu yoluyla belirlenir (KARADAĞ F., 2002).

2.2.2.3. Augmented Plane Wave Method (APW)

Bu metot 1937 yılında Slater tarafından geliştirildi. Efektif kristal potansiyeli, çekirdekler arasındaki açık uzayın birçoğunda sabit olduğu için, APW metodu bir muffin-tin potansiyeli ile başlar. Çekirdekten uzak bir bölgede elektronlar serbest ya da serbeste yakınmış gibi davranırlar. Serbest elektrondan kasıt, potansiyeli sıfır olan Hamiltonyanın, öz fonksiyonlarıyla tarif edilen elektronlardır. Çekirdeği kapatan elektron sanki serbest atomdaymış gibi davranır ve atomik fonksiyonlarla daha etkili tarif edilir. Böylece uzay iki bölgeye ayrılır: r_0 yarıçaplı, her bir atomun çevresini saran küresel bölge ve bu bölgenin dışında kalan bölge. O halde dalga fonksiyonu şu biçimde yazılır:

$$\phi_k = \begin{cases} e^{ikr} & , r > r_0 \\ \text{atomik fonksiyon} & , r < r_0 \end{cases} \quad (2.1)$$

Küre dışında potansiyel sabit olduğu için, fonksiyon düzlem dalgadır. Küre içinde ise, serbest atomun Schrödinger eşitliğinin çözümünden bulunan atomik fonksiyondur. Bu fonksiyon küre yüzeyinin dışındaki düzlem dalga ile sürekli olacak formda bağlantı yapar.

ϕ_k fonksiyonu Bloch formunda değildir. Ancak bir lineer kombinasyonla bu sorunun üstesinden gelinir.

$$\psi_k = \sum_G a_{k+G} \phi_{k+G} \quad (2.2)$$

Bu toplam ters örgü vektörü üzerinden yapılmaktadır. a_{k+G} katsayıları, ψ_k nin enerjisini minimize etme gerekliliğiyle belirlenir. Pratikte serinin birkaç terimi istenilen kesinliğe ulaşmak için yeterlidir.

2.2.3. Perovskitlerin Band Yapısı

Ferroelektriklerin elektronik band yapılarının çoğu, paraelektrik fazın basit kübik yapısından doğan kolaylıktan dolayı, perovskit tip oksitlerle ilişkilendirilirler. Band yapısının detaylı çalışmaları, baz fonksiyonu olarak LCAO (lineer kombination of atomik orbitals) kullanılarak, kübik $SrTiO_3$ için yapıldı (Kahn ve Leyendecker, 1964). En düşük iletkenlik bandı ilk olarak Ti (B katyonu) d-orbitallarından kaynaklanıyorken, valans bandının ilk olarak oksijen 2p-orbitallarından kaynaklandığı bulunur. Bu hesaplama, iletkenlik bandının, valans bandı nispeten düz iken Brillouin bölgesi sınırında en az $\langle 100 \rangle$ yönü boyunca birçok vadiye ayrıldığını bulur. $SrTiO_3$ için bu öngörüler, $BaTiO_3$ ve $KTaO_3$ gibi diğer perovskitlerde de uygulanması gerekir. Oysa sonraki bir hesaplama (Mattheiss, 1972) APW metodunu kullanarak bazı kübik perovskitlerin band yapısını belirlemek için LCAO projesi ile birleştirilmiştir. Bu hesaplamalar $SrTiO_3$ ve $KTaO_3$ için iletkenlik bandı en düşük Kahn ve Leyendecker'in önerdiği gibi, Brillouin bölgesi sınırı yakınında birçok vadilerden daha ziyade, bölge merkezinde eğrilmiş bandlar oluşmasını öngörür.

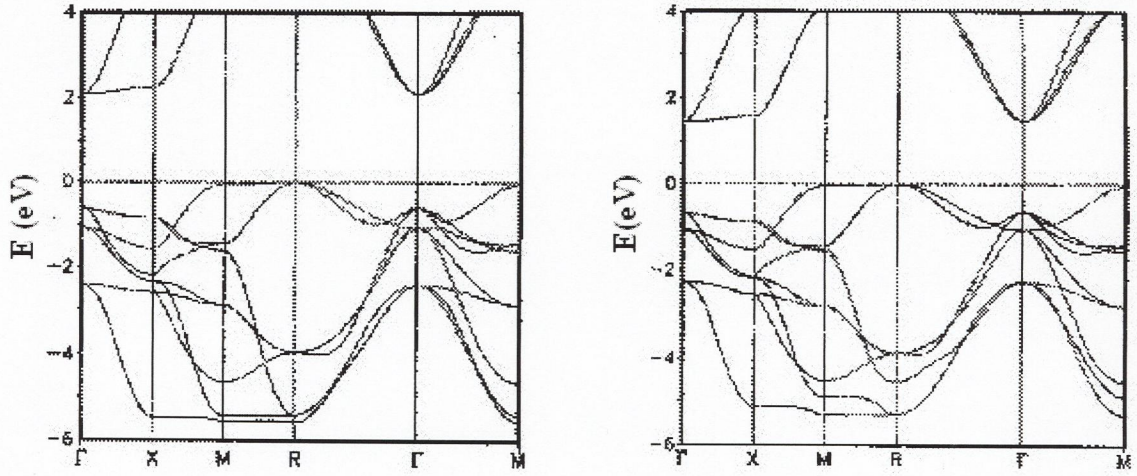
Ferroelektrik perovskitlerde kübik fazdan tetragonal faza ferroelektrik dönüşüm, bir yarılmaya ve kübik band yapısının kritik noktasının değişmesine neden olur. Kahn ve Leyendecker hesaplamalarının, $SrTiO_3$ üzerine kurulmuş değiştirilmiş band yapısı, Brews tarafından $BaTiO_3$ için öngörüldü (1967). Bu öngörü, kendiliğinden polarizasyondan dolayı oksijen ve katyon orbitallerinin üst üste binmesinin değişiminden yapıldı. Hesaplamalar özellikle, üst valans bandın polarizasyonla çok fazla etkilenmeyeceğini, polarizasyona dik bölge sınırında, polarizasyona paralel vadilere göre daha yüksek enerjilere geçeceğini öngörür.

2.3. Elektronik Yapıda Çalışmalar

$BaTiO_3$ ve $PbTiO_3$ 'in ferroelektrik davranışındaki farklılık, self-consistent toplam enerji hesaplamaları yapılarak, ayrıntılı biçimde Cohen ve Krakauer tarafından açıklandı (1992). Cohen ve Krakauer'a göre, $BaTiO_3$ ve $PbTiO_3$ 'in ferroelektrik davranışındaki farklılık, elektronik yapılarının farklı olmasından kaynaklanıyor ve bu farklılığın kaynağı: $PbTiO_3$ te Pb nin 6s ve O nin 2p durumları arasında güçlü bir hibritleşme olmasıdır. Oysa $BaTiO_3$ ta Ba , tam iyonik bağ yapar. İki materyalde de Ti nin 3d durumları O nun 2p durumuyla hibrit yapar ve Ti-O etkileşmesi ferroelektrik kararsızlığın da sorumlusudur.

Kingh-Simith ve Vanderbilt (1994), $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $CaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaNbO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$ ve $BaZrO_3$ ta ilk tam temel hesaplamaları yaptılar. Kübik perovskite yapılarda bölge-merkezli kararsızlığın oldukça yaygın olduğunu buldular. Ayrıca LDA metodunun $BaZrO_3$, $BaTiO_3$, $KNbO_3$ ve $PbTiO_3$ yapılarının temel durumunun simetrisini önceden kestirdiğini belirlediler.

$KTaO_3$ 'da, DFT metodu kullanılarak Singh tarafından araştırıldı (1995). $KTaO_3$ 'in elektronik yapısının $KNbO_3$ 'a benzediğini bulmuş ve bu benzerlik band yapılarının karşılaştırılması ile aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. $KTaO_3$ ve $KNbO_3$ 'ün kübik perovskit yapıda hesaplanmış elektronik yapıları

2.4. Ferroelektrik Modellerin Temel Hesaplamaları

Ferroelektrik perovskitlerle ilgili çalışmalarda temel hesaplama metotlarının uygulaması, bu önemli materyal sınıfını anlamada kolaylık sağlamıştır. Bu metotlar, örgü dinamiğine, faz geçişlerine, dielektrik, piezoelektrik özelliklerine ve yüzey kusurları gibi çalışmalarda uygulandı.

Ferroelektrik materyallerin en önemli sınıfı oksit perovskitlerdir (ABO_3). Yüksek sıcaklıklarda hepsi paraelektrik, basit kübik perovskit yapıdadır. Bu yapıda A metalü küpün köşelerinde, B metalü küpün merkezinde ve O atomu da kübün yüzeyinde bulunur. Sıcaklık azaltılırken, belli bir sıcaklık noktasında ferroelektrik duruma yapısal bir faz geçişı olur. Merkezdeki B otomu, bulunduğı merkez dışına kayar ve kübik yapı bozulur. Yeni yapı çevredeki oksijenlere göre oktahedran olur. Bu yüzden materyalde bir P kendiliğinden polarizasyonu gelişir. Bazı materyallerde P'nin hangi yönde değıştiğine göre birkaç tane ardı ardına ferroelektrik geçiş oluyorken ($BaTiO_3$, $KNbO_3$ gibi), bazı materyallerde bir tek geçiş vardır ($PbTiO_3$ gibi). Bu yapısal faz değışiminin, deneysel ve teorik çalışmasının birçok standart referans çalışmalarında yeniden gözden geçirilen uzun bir tarihi var (Mitsui, 1976; Lines ve Glass, 1977; Smolenski, 1984).

Bu son derece değerli bir yaklaşım iken, elektronik yapı topluluğundaki hesaplama metotlarının gelişimi, Kohn-Sham'ın yoğunluk fonksiyonu teorisine (DFT), yerel yoğunluk yaklaşımındaki (LDA) elektron sisteminin kuantum mekaniksel temel durumu için tam bir çözüme dayandırılan yeni bir temel hesaplama yöntemi sınıfına yol açtı. Bu metot prensip olarak yalnızca atomu oluşturan atomik numaraları girdi olarak alır. Çeşitli perovskit materyallerin yapısal ve elektronik özelliklerini anlama ve bu özellikler hakkında kimyasal olarak özel bilgiler elde etmek için birçok tutarlı metot var. Gerçekten de son yıllardaki çalışmalar bu durumu onaylar. Örgü dinamiğinin birçok ayrıntısı, dielektrik özellikler, yapısal faz değişiminin silsileleri ve ısı geçişi bile temel hesaplama direkt kullanarak ya da böyle hesaplamalar üzerine modeller kurarak sonuçlarını doğru kestirebilir.

2.5. Yapısal ve Elektronik Özellikler

Temel hesaplama yaklaşımının en basit direkt uygulamaları toplam enerji hesaplamalarını ve ideal olarak da, referans verilen perovskit yapı deformasyona uğrarken atomik koordinatların bir fonksiyonu olarak her bir atomdaki kuvvetleri de içerir. Böyle deformasyonlar, iyonik alt örgülerden birinin yer değiştirmesini, örgü sabitlerini ya da örgü gerilmelerini içerir. Böyle bir yaklaşım kullanarak enerji manzaralarını düzenlemek suretiyle tutarsızlıkları kontrol etmek ve deforme olmuş temel durumun yapısını belirlemek mümkündür. Bu tipin LDA-DFT başarılı hesaplamaları ilk kez lineer augmented plane-wave (LAPW) metodu kullanılarak yapıldı (Cohen ve Krauker, 1990; Cohen, 1992; Singh ve Boyer, 1992; Cohen ve Krauker, 1992) ve kısa bir süre sonra ultrasoft pseudopotential (USPP) (King-Smith ve Vanderbilt, 1992, 1994), lineer muffin-tin orbital (LMTO) (Postnikov, 1993, 1994) ve norm korumalı pseudopotential (NCPP) metotlarıyla yapıldı. Bu hesaplamalar $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $PbTiO_3$ gibi prototip materyaller için ferroelektrik kararsızlığın varlığını teyit ederek, bu bileşikler sınıfına uygulanabilirliğini çabucak ispatladı ve her durumda doğru $T=0$ temel durum simetrisini başarılı biçimde öngördü. Genel olarak LAPW ve USPP hesaplamaları birbiriyle tutarlı ve kaliteli sonuçlar veriyor.

2.6. ABO_3 Bileşiklerinin Dinamik Özellikleri

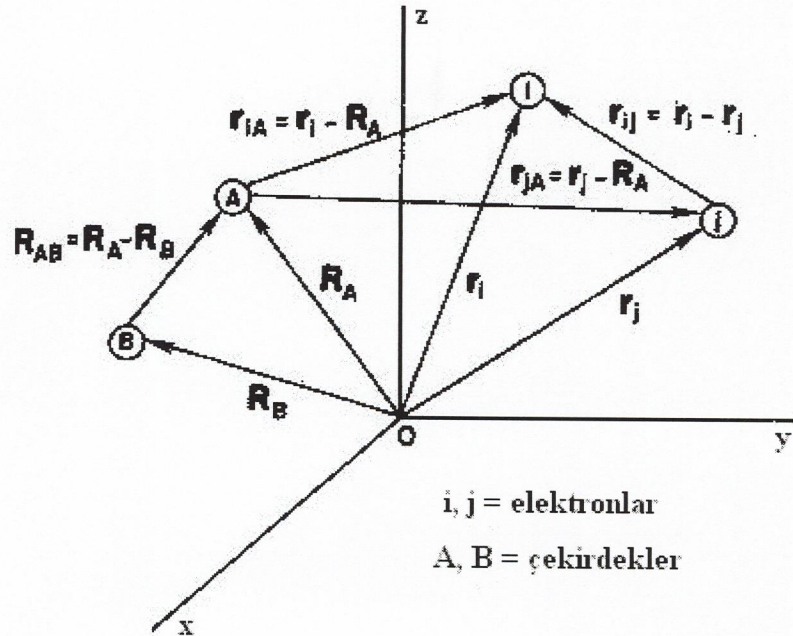
Perovskit yapıdaki ferroelektriklerin örgü dinamiği üzerine ilk çalışmalar Cochran ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Cochran, 1960). Çalışmalarında kübik simetriye sahip bileşikleri incelemişler ve kabuk modelini kullanmışlardır. Bu model simetrik tek eksenli kısa erimli kuvvetleri içermektedir. Yapıda bulunan A,B ve O iyonlarının hepsinin izotropik olarak kutuplanabilir olduğu varsayılmıştır. Migoni, Bilz ve Bauerle kabuk modelini geliştirip, $SrTiO_3$ ve $KTaO_3$ bileşiklerinin yumuşak fononlarını incelemişler. Bu yumuşak fononların sıcaklığa bağlılığını göstermişler. Oksijenin p orbitalı ve geçiş metali iyonunun (Ti, Ta) d orbitallerindeki elektronların hibritizasyonunun ferroelektriklerin dinamik özelliklerinde asıl role sahip olduklarını gösterdiler (Migoni ve ark. 1976).

3. MATERYAL VE METOT

Karmaşık çok elektron problemlerine yaklaşırken, elektronik problemin ortaya konuluşu, dolayısıyla da Hamiltonyenin yazımı temeldir. Yapılan çalışmaların temelinde, relativistik olmayan, zamandan bağımsız schöridinger denkleminin yaklaşık çözüm arayışı vardır.

$$H|\Phi\rangle = \varepsilon|\Phi\rangle \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte H , çekirdek ve elektronlar sistemi için Hamiltonyendir. R_A çekirdeğin, r_i de elektronların konumları olmak üzere, i . elektron ve A . çekirdek arasındaki uzaklık $r_{iA} = |\vec{r}_{iA}| = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$, i . ve j . elektronlar arasındaki uzaklık $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, A ve B çekirdekleri arasındaki uzaklık $R_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$



Şekil 3.1: Moleküler koordinat sistemi: i, j =elektronlar, A, B =çekirdekler

Şekilde N tane elektrondan ve M tane çekirdekten oluşmuş bir sistem için Hamiltonyen,

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.2)$$

(3.2) eşitliğinde birinci terim, elektronların kinetik enerjileri, ikinci terim çekirdekler için kinetik enerji, üçüncü terim elektronlar ve çekirdekler arasındaki çekici etkileşme, dördüncü ve beşinci terim, elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek itici etkileşmesini anlatır.

Schrödinger denkleminin boyutsuz formunu elde etmek için, koordinatlarda, $x, y, z \rightarrow \lambda x', \lambda y', \lambda z'$ değişimi yapılır. Örneğin hidrojen atomu için,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \phi = \epsilon \phi \quad (3.3)$$

Denkleminde gerekli dönüşümler yapılırsa,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \phi' = \epsilon' \phi' \quad (3.4)$$

gibi sade bir hal alır.

3.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Çok elektronlu sistemlerin elektronik yapısını anlamada temel öneme sahip bu yaklaşımın özü şudur: çekirdekler elektronlara göre daha ağır parçacıklardır. Bu yüzden, elektronlara göre daha yavaş hareket ederler. Dolayısıyla da kinetik enerjileri, elektronlarınkine göre ihmal edilebilir derecede küçüktür. Aynı zamanda çekirdek-çekirdek etkileşmesine de bir sabit gibi bakılabilir. Bir operatöre eklenen bir sabit, onun öz fonksiyonunu etkilemez, yalnızca öz değerine eklenmiş olur. Kalan

terimlere de elektronik Hamiltonyen ya da M tane noktasal çekirdek yükünün alanında hareket eden N elektron için Hamiltonyen denir.

$$H_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.5)$$

Elektronik Hamiltonyen için bir ifade yazmanın sonucu olarak, elektronik dalga fonksiyonu fikri ortaya çıkar.

$$H_{elek} \Phi_{elek} = \varepsilon_{elek} \Phi_{elek} \quad (3.6)$$

Çekirdeklerin kütleleri elektronlara göre oldukça ağır olduğu için, elektronların koordinatlarını çekirdeğin koordinatları belirler. Yani dalga fonksiyonu, elektronların koordinatlarına açık aşıkâr bağılyken, çekirdeğin koordinatlarına parametrik olarak bağılıdır.

$$\Phi_{elek} = \Phi_{elek}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\}) \quad (3.7)$$

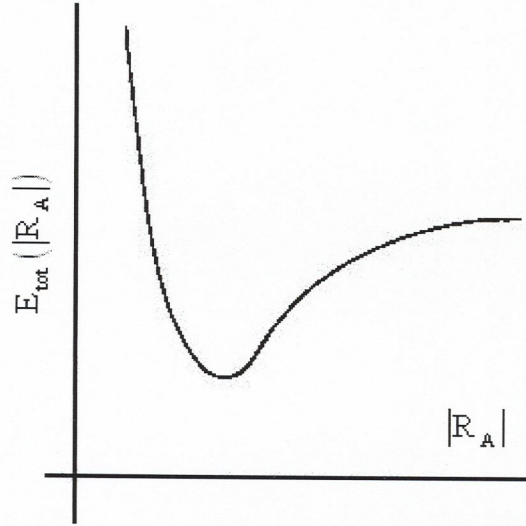
Tam enerji çekirdekler arası etkileşmeyi de içermelidir.

$$E_{top} = E_{elek} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.8)$$

Elektronlar için yapılan yaklaşımlar çekirdek için de yapılırsa çekirdeğin hareketi için de bir Hamiltonyen yazmak mümkündür. Yani elektronların ortalama alanında hareket eden çekirdekler için Hamiltonyen,

$$\begin{aligned}
H_{\text{çek}} &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A^M \frac{Z_a}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\
&= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{\text{elek}}(\{R_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{\text{top}}(\{R_A\})
\end{aligned} \tag{3.9}$$

(3.9) eşitliğinde $E_{\text{top}}(\{R_A\})$ çekirdeksel hareket için bir potansiyel sağlar. Born-Oppenheimer yaklaşımında çekirdek bir potansiyel yüzeyde hareket eder. Bu potansiyel elektronik problemin çözümüyle bulunur. Bu potansiyel yüzey şematik olarak şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Potansiyel yüzeyin şematik gösterimi.

Böylece çekirdek için,

$$H_{\text{çek}} \Phi_{\text{çek}} = \varepsilon \Phi_{\text{çek}} \tag{3.10}$$

$$\Phi =_{\text{çek}} \Phi(\{R_A\}) \tag{3.11}$$

ε Born- Oppenheimer yaklaşımı için toplam enerjidir. Toplam enerji, elektronik, titreşim, dönme, moleküler dönüşüm enerjilerini içerir. Sonuç olarak (3.1) deki dalga fonksiyonuna uygun bir yaklaşım,

$$\Phi(\{r_i\}; \{R_A\}) = \Phi_{elek}(\{r_i\}; \{R_A\}) \Phi_{çek}(\{R_A\}) \quad (3.12)$$

biçiminde olur.

3.2. Anti Simetri ya da Pauli Dışarlama İlkesi

Bir elektronu tam olarak tanımlamak için, x,y,z uzaysal koordinatlarını belirtmek yetmez. Aynı zamanda onun spini de belirtilmelidir. Spin $\alpha(\omega)$ ve $\beta(\omega)$ gibi iki fonksiyonla belirtilir ve bu fonksiyonlar, ω bağımsız değişkenine bağlıdır. Spin fonksiyonları kendi aralarında complete ve ortonormaldir.

$$\int d\omega \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega) \beta(\omega) = 1 \quad (3.13.a)$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (3.13.b)$$

ve

$$\int d\omega \alpha^*(\omega) \beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega) \alpha(\omega) = 0 \quad (3.14.a)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (3.14.b)$$

Bu durumda elektron, $\vec{r}$ üç uzaysal koordinat ve ω spin koordinatıyla belirtilir. Bu dört koordinat $\vec{x}$ değişkeninde birleştirilir.

$$\vec{x} = \{\vec{r}, \omega\} \quad (3.15)$$

Böylece N tane elektrondan oluşan bir sistemin dalga fonksiyonu dört bileşenli $\vec{x}$ koordinatına bağlı olarak yazılır. ‘Çok elektronlu bir dalga fonksiyonu, herhangi iki elektronun koordinat değişimine karşı anti simetrik olmalıdır’.

$$\Phi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Phi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (3.16)$$

Bu gerekliliğe anti simetri prensibi ya da Pauli dışarlama ilkesi denir. Pauli Dışarlama ilkesine göre, bir orbitalde aynı spine sahip iki elektron bulunamaz. Anti simetri prensibi elektronların ayırt edilemezliği ile ilgili olup kuantum mekaniği postülalarından bağımsız olarak ortaya çıkmıştır.

3.3. Spin Orbitallar, Hartree Çarpımı ve Slater Determinantı

3.3.1. Spin Orbital

Orbital kavramı tek bir parçacığın, bir elektronun dalga fonksiyonu olarak tanımlanır. Uzaysal orbital, elektronun uzaysal dağılımını, bir olasılığa bağlı olarak verir. Dolayısıyla yer vektörünün bir fonksiyonudur. Bir elektronun r koordinatı civarında, küçük bir dr hacminde bulunma olasılığı,

$$\rho_i = |\psi_i|^2 dr \quad (3.17)$$

ile verilir. Uzaysal orbitalların bir tam set olması için ortonormal olduklarını varsayacağız. Bu özellik kullanılarak keyfi bir fonksiyonu bu setin bir seri açılımı biçiminde yazabiliriz.

$$f(r) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \psi_i \quad (3.18)$$

Pratikte bu orbital seti sonsuz değil $\{\psi_i | i = 1, 2, 3, \dots, K\}$ gibi sonlu bir settir.

Bir elektronun spinini tanımlamak için de bir tam set kullanılır. Bu tam set iki ortonormal fonksiyondan oluşur. Bu fonksiyonlar $\alpha(\omega)$ ve $\beta(\omega)$ fonksiyonlarıdır, spin yukarı ($\uparrow$) ve spin aşağı ($\downarrow$) durumlarını temsil eder.

Kısaca özetlemek gerekirse, bir elektronun tam durumu, uzaysal dağılımı ve spin durumuyla tanımlanır. Bu iki bilgiyi de içeren dalga fonksiyonuna spin orbital $\chi(x)$ denir. Buradaki x , spin ve uzay koordinatlarını içerir.

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) \\ \psi(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (3.19)$$

İfadeden de anlaşılacağı üzere, verilmiş bir K uzaysal orbital setinden $2K$ spin orbital elde edilir. Eğer uzaysal orbitaller ortonormal ise spin orbitaller de ortonormal olur.

$$\int dx \chi_i^*(x) \chi_j(x) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.20)$$

3.3.2. Hartree Çarpımı

Bir tek elektronun dalga fonksiyonu spin orbital. Bir elektron topluluğunun dalga fonksiyonu nasıl olur? Bu soruya ilk öneride bulunan kişi Hartree olmuştur. $h(i)$, i . elektronun kinetik ve potansiyel enerjisi olmak üzere, N elektron topluluğu için Hamiltonyen

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (3.21)$$

(3.21) de $h(i)$, ortalama bir elektron-elektron etkileşmesini içeren efektif bir tek elektron Hamiltonyenidir. Öyleyse $\{\chi_j\}$ spin orbital seti için,

$$h(i) \chi_j(x_i) = \varepsilon_j \chi_j(x_i) \quad (3.22)$$

yazılabilir. O zaman tek tek elektronların Hamiltonyenlerinin toplamı olan H ye uygun öz fonksiyon, her bir elektronun spin orbitalinin çarpımıyla olur.

$$\Psi^{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\chi_k \dots (x_N) \quad (3.23)$$

Bu çarpım Hamiltonyenin bir öz fonksiyonudur.

$$H\Psi^{HP} = E\Psi^{HP} \quad (3.24)$$

E ise Ψ^{HP} de bulunan her spin orbital enerjisinin toplamı olan özdeğerdir.

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k \quad (3.25)$$

Bu biçimde tanımlanan dalga fonksiyonu *Hartree Çarpımı* olarak adlandırılır.

Hartree çarpımı, karşılıklı ilişkisi olmayan ya da birbirinden bağımsız elektronlar için dalga fonksiyonudur. Ancak gerçekte elektronlar birbiriyle itici coulomb etkileşmesi içindedir. Hartree çarpımı dalga fonksiyonunun antisimetrik olması gerekliliğini sağlamaz.

3.3.3. Slater Determinantı

Hartree çarpımı antisimetri prensibini sağlamıyor. Bunun için şöyle bir örnek inceleyelim: Varsayalım χ_i ve χ_j gibi iki dolu orbital bulunsun. Elektron-bir χ_i nin içinde ve elektron-iki χ_j içinde olsun. Bu durumda, Hartree çarpımı,

$$\Psi_{12}^{HP}(x_1, x_2) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \quad (3.26.a)$$

Ya da tersi bir durum, elektron-bir χ_j nin içinde, elektron-iki χ_i nin içinde olsun. O zaman Hartree çarpımı,

$$\Psi_{21}^{HP}(x_2, x_1) = \chi_i(x_2)\chi_j(x_1) \quad (3.26.b)$$

Her iki çarpımda da elektronlar birbirinden ayırt edilebilir. Oysa her iki durumun uygun lineer kombinasyonu alınarak antisimetriklik elde edilebilir.

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2}(\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_j(x_1)\chi_i(x_2)) \quad (3.27)$$

(3.27) de $2^{-1/2}$ normalizasyon katsayısıdır. Eksi işaret ise antisimetrik olmayı garanti eder.

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1) \quad (3.28)$$

(3.25) te görüldüğü gibi, iki elektron aynı spin orbitalde bulunursa ($i=j$) dalga fonksiyonu sıfıra gider. Bu da Pauli dışarlama ilkesine ‘aynı spin orbitalde birden fazla elektron bulunamaz’ gibi bir anlam katar. (3.25) eşitliği bir determinant formunda yazılabilir.

$$\Psi(x_1, x_2) = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) \end{vmatrix} \quad (3.29)$$

Bu gösterime de *Slater determinantı* denir. (3.29) denkleminin N elektronlu sistem için genelleştirilmiş hali şöyle olur:

$$\Psi(x_1, x_2 \dots x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \dots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.30)$$

Normalizasyon katsayısı da içinde olmak koşulu ile Slater determinantı kısaca şöyle gösterilir:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\dots\chi_K(x_N)| \quad (3.31)$$

Eğer elektronların $x_1, x_2, \dots, x_N$ düzenine göre sıralandığı varsayılırsa, gösterim daha kısa olur.

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_i\chi_j\dots\chi_K| \quad (3.32)$$

Bu kısa gösterimde antisimetri özelliği şöyle gösterilir:

$$|\dots\chi_m\dots\chi_n\dots\rangle = -|\dots\chi_n\dots\chi_m\dots\rangle \quad (3.33)$$

3.4. Varyasyon Hesabı, Hartree denklemi

Varyasyon hesabı genel ve kullanışlı bir tekniktir. Bu teknikte bir parametreler setine bağlı olan $\tilde{\Phi}$ gibi bir deneme fonksiyonu alınır. Hamiltonyen operatörünün beklenen değeri $E[\tilde{\Phi}]$ hesaplanır. Beklenen değer de bu parametrelerin bir fonksiyonu olur.

$$E[\tilde{\Phi}] = \langle \tilde{\Phi} | H | \tilde{\Phi} \rangle \quad (3.34)$$

Bu denklemde tek bir bağımsız değişken yerine, bir fonksiyon vardır. Varyasyon prensibi, genel olarak, deneme fonksiyonunda keyfi küçük değişimler yapıldığı zaman, enerji bundan nasıl etkilenir?' sorusuna cevap arar.

$$\tilde{\Phi} \rightarrow \tilde{\Phi} + \delta \tilde{\Phi} \quad (3.35)$$

(3.35) değişimi (3.34) te uygulandığında enerji,

$$\begin{aligned} E[\tilde{\Phi} + \delta\tilde{\Phi}] &= \langle \tilde{\Phi} + \delta\tilde{\Phi} | H | \tilde{\Phi} + \delta\tilde{\Phi} \rangle \\ &= E[\tilde{\Phi}] + \left\{ \langle \delta\tilde{\Phi} | H | \tilde{\Phi} \rangle + \langle \tilde{\Phi} | H | \delta\tilde{\Phi} \rangle \right\} + \dots = E[\tilde{\Phi}] + \delta E + \dots \end{aligned} \quad (3.36)$$

(3.36) da δE terimine birinci varyasyon denir. Yapılan bu işlemde, δ diferansiyel operatörü gibi davranır. Varyasyon metodunda $E[\tilde{\Phi}]$ enerjisini minimum yapan bir $\tilde{\Phi}$ fonksiyonu aranır. Başka bir deyişle, $E[\tilde{\Phi}]$ enerjisinin birinci varyasyonunu sıfır yapan bir fonksiyon aranır.

$$\delta E = 0 \quad (3.37)$$

Tabi ki bu koşulu ancak $\tilde{\Phi}$ fonksiyonunun varyasyonel değişimine karşı E nin istikrarlı olduğu durum sağlar. Aynı zamanda $|\tilde{\Phi}\rangle$ determinanı,

$$|\Phi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\Psi_i\rangle \quad (3.38)$$

gibi seçilir. Bu fonksiyonun beklenen değeri,

$$E = \langle \tilde{\Phi} | H | \tilde{\Phi} \rangle = \sum_{ij} c_i^* c_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle \quad (3.39)$$

Enerjinin minimize edilme koşullarından biri de deneme fonksiyonunun ortonormal olmasıdır. Bunun için,

$$\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle - 1 = \sum_{ij} c_i^* c_j \langle \Psi_i | \Phi \Psi_j \rangle - 1 = 0 \quad (3.40)$$

yazılır. Bu minimizasyon için Lagrange belirsiz çarpanlar yöntemi kullanılır. Bu metotta uygun koşullar altında fonksiyonun kararlı bir noktası bulmak için, denkleme bir çarpan dâhil edilir ve bu çarpan belirlenerek fonksiyonun kararlı noktası bulunur

(bk. W.Graham Richards and David L. Cooper, Ab initio molecular orbital calculation for chemist, 1983).

$$\begin{aligned} L &= \langle \tilde{\Phi} | H | \tilde{\Phi} \rangle - E (\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle - 1) \\ &= \sum_{ij} c_i c_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle - E \left(\sum_{ij} c_i c_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - 1 \right) \end{aligned} \quad (3.41)$$

(3.41) eşitliğinde E Lagrange çarpanıdır. Lagrange eşitliğinin varyasyonu alınır ve ilk varyasyon sıfıra eşitlenir. Gerekli toplamalar ve indis değişimleri yapıldıktan sonra,

$$\sum_i \delta c_i^* \left[\sum_j H_{ij} c_j - E \sum_j S_{ij} c_j \right] + \text{Komplex - konjugate} = 0 \quad (3.42)$$

(3.42) de $H_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle$ ve S_{ij} üst üste binmenin matris temsilidir.

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = S_{ij} \quad (3.43)$$

δc_i^* keyfi bağımsız bir değişken olduğundan,

$$\sum_i H_{ij} c_j = E \sum_j S_{ij} c_j \quad (3.44)$$

(3.44) denklemini matris formunda şöyle yazabiliriz:

$$HC = ESC \quad (3.45)$$

3.5. Enerjinin Minimize Edilmesi, Hartree-Fock Denklemi

Burada Hartree-Fock eşitliği adım adım türetilmeyecek. Ancak birçok kitapta nasıl türetilbileceği var (bk. Szabo and Ostlund, 1989, Slater, 1968). SCF LCAO MO metodunda,

$$\psi_i = \sum_{K=1}^N c_{iK} \chi_K(r) \quad (3.46)$$

açılımında enerjinin en küçük değerine karşılık gelen c_{iK} katsayıları aranır. Bunun için de varyasyon hesabı kullanılır. Aynı zamanda bu süreçte uzaysal orbitallerin ortonormal olması istenir.

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.47)$$

δ_{ij} terimine Kroneker deltası denir. $i=j$ ise 1, $i \neq j$ ise 0 değerini alır.

$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_b \dots \chi_N\rangle$ gibi verilen bir tek determinantın enerjisi,

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad (3.48)$$

Bu enerji ifadesi dalga fonksiyonunu oluşturan spin orbitallerin bir fonksiyonu olur. Hartree-Fock eşitliği türetilirken de $E_0[\{\chi_a\}]$ enerjisi, spin orbitallara göre minimize edilir. Bu arada spin orbitallerin (3.47) de olduğu gibi ortonormal olmaya zorlanır.

$$\int dx_1 \chi_a^*(1) \chi_b(1) = \langle a | b \rangle = \delta_{ab} \quad (3.49)$$

olmak üzere, bu ortonormallığa zorlama,

$$\langle a | b \rangle - \delta_{ab} = 0 \quad (3.50)$$

formundadır. $E_0, |\Psi_0\rangle$ tek determinantının beklenen değeri olmak üzere,

$$L[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \langle a|b \rangle - \delta_{ab} \quad (3.51)$$

gibi spin orbital setinin bir fonksiyonu göz önüne alınır. Enerjinin beklenen değeri ise,

$$E_0[\{\chi_a\}] = \sum_{a=1}^N \langle a|h|a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle a|b \rangle - \langle ab|ba \rangle \quad (3.52)$$

ile verilir. (3.51) de ε_{ba} Lagrange çarpanlar setidir. L reel olduğu için Lagrange çarpanları da bir Hermitian matrisin elemanları olmalıdır.

$$\varepsilon_{ba} = \varepsilon_{ab}^* \quad (3.53)$$

Varyasyon prensibine göre,

$$\delta L = 0 \quad (3.54)$$

koşulu uygulanır. Bu eşitliklerde δ faktörü bir türev operatörü gibi davranıyor. Buna göre spin orbitallarda, $\chi_a \rightarrow \chi_a + \delta\chi_a$ dönüşümü yapılırsa ve L de birinci varyasyon sıfır alınırsa,

$$\delta L = \delta E_0 - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \delta \langle a|a \rangle = 0 \quad (3.55)$$

elde edilir. (3.55) te δ uygulanıp, gerekli düzenlemeler yapılırsa,

$$\begin{aligned} \delta L = & \sum_{a=1}^N \langle \delta \chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \\ & - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \text{complex conjugate} = 0 \end{aligned} \quad (3.56)$$

(3.56) eşitliğinde coulomb ve değişim etkileşimleri de göz önüne alınırsa daha sade bir form elde edilir.

$$\begin{aligned} \delta L = & \sum_{a=1}^N \int dx_1 \delta \chi_a^*(1) \left[h(1) \chi_a(1) + \sum_{b=1}^N (j_b(1) - K_b(1)) \chi_a(1) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1) \right] \\ & + \text{complex conjugate} = 0 \end{aligned} \quad (3.57)$$

(55) de $\delta \chi_a^*$ keyfi olduğu için köşeli parantezin içi sıfır olmalıdır.

$$\left[h(1) + \sum_{b=1}^N j_b(1) - K_b(1) \right] \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1) \quad (3.58)$$

(3.58) da köşeli parantez içine Fock operatörü denir ve f ile gösterilir.

(3.58) eşitliğinde iki kavram ile karşılaştık. Bunlar coulomb ve değişim etkileşmesi. Coulomb etkileşmesi $|\psi_a(r_1)|^2$ ve $|\psi_b(r_2)|^2$ gibi iki yük arasındaki klasik etkileşmedir. İki elektron integrali ya da coulomb integralleri denir.

$$j_{ij} = \int dr_1 dr_2 \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_2) r_{12}^{-1} \psi_i(r_1) \psi_j(r_2) \quad (3.59)$$

Değişim etkileşmesinin coulomb etkileşmesi gibi klasik bir anlamı yoktur. Paralel spinli elektronlar arasında değişim etkileşmesi vardır, anti paralel spinli elektronlar arasında böyle bir etkileşme yoktur.

$$K_{ij} = \int dr_1 dr_2 \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_1) r_{12}^{-1} \psi_i(r_2) \psi_j(r_2) \quad (3.60)$$

Şimdi (3.58) eşitliği daha sade yazılabilir.

$$f|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} |\chi_b\rangle \quad (3.61)$$

Bu kanonik bir formda değil. Ancak bir dönüşüm matrisi yardımıyla kanonik hale getirilir.

Bunun için $\{\chi_a\}$ spin orbital setinden üniter bir matris dönüşümü ile elde edilen $\{\chi'_a\}$ spin orbital seti göz önüne alınır. Üniter matrisler, tersi adjointine eşit olan matrislerdir.

$$U^+ = U^{-} \quad (3.62)$$

Bu matrislerin ortonormallığı koruyan bir özelliği vardır. Yani $\{\chi_a\}$ seti ortonormal ise, $\{\chi'_a\}$ seti de ortonormaldır. A bir matris olmak üzere,

$$A' = AU \quad (3.63)$$

Böylece,

$$\det(A') = \det(U)\det(A) \quad (3.64)$$

dalga fonksiyonu için (3.64) e benzer biçimde,

$$|\Psi'_0\rangle = \det(U) |\Psi_0\rangle \quad (3.65)$$

yazılır. $U^+U = 1$ olduğundan,

$$\det(U^+U) = \det(U^+)\det(U) = (\det(U))^* \det(U) = |\det(U)|^2 = \det(1) = 1 \quad (3.66)$$

Bu yüzden,

$$\det(U) = e^{i\phi} \quad (3.67)$$

(3.67) den anlaşılabacağı üzere orijinal tek determinant $|\Psi_0\rangle$ ile $|\Psi'_0\rangle$ arasında ± 1 gibi bir faz farkı oluşur. Amaçlanan bütün ölçülebilir nicelikler $|\Psi|^2$ ye bağlı olduğu için $\{\chi_a\}$ setinden yapılmış dalga fonksiyonu ile $\{\chi'_a\}$ setinden yapılmış dalga fonksiyonu özdeştir. O zaman spin orbitalların keyfi bir üniter dönüşümüne karşı, bir tek determinant dalga fonksiyonunun beklenen değeri invaryant kalır. Bu yüzden toplam enerjiyi istikrarlı yapan spin orbitallar tek değil ve spin orbital setini veren özel bir fiziksel anlama sahip değildir. Yani lokal spin orbitallar, lokal olmayan spin orbitallardan daha fiziksel bir anlama sahip değildir.

Üniter matrisin coulomb ve değişim operatörleri üzerine etkisi de spin orbitallarda olduğu gibidir. Yani ilk durum ile sonraki durum özdeştir. Bundan dolayı Fock operatörünün kendisi de spin orbitalların üniter dönüşümüne karşı invaryant kalır.

Bu dönüşümün Lagrange çarpımına etkisini belirlemek için (3.61) denklemini $\langle \chi_c |$ ile çarpalım.

$$\langle \chi_c | f | \chi_a \rangle = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \langle \chi_c | \chi_b \rangle = \epsilon_{ca} \quad (3.68)$$

bu nedenle

$$\epsilon'_{ab} = \int dx_1 \chi'_a{}^*(1) f(1) \chi'_b(1) = \sum_{cd} U_{ca}^* U_{db} \chi_c^*(1) f(1) \chi_d(1) = \sum_{cd} U_{ca}^* \epsilon_{cd} U_{db} \quad (3.69)$$

ya da matris formunda,

$$\varepsilon' = U^+ \varepsilon U \quad (3.70)$$

ε Hermitian olduğundan, ε 'yi köşegen yapan bir üniter dönüşüm matrisi yapmak mümkündür. ε yi köşegen yapan U matrisi $\{\chi_a\}$ setini $\{\chi'_a\}$ setine dönüştürür.

$$f|\chi'_a\rangle = \varepsilon'_a|\chi'_a\rangle \quad (3.71)$$

$\{\chi'_a\}$ seti, (3.71) denklem sisteminin çözümünden bulunur. Böylece Hartree-Fock denklemlerinin kanonik formu,

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle \quad (3.72)$$

gibi yazılabilir.

3.6. Kapalı Kabuk Hartree-Fock-Roothaan Denklemi

Şimdi çalışmalarımız için temel oluşturan, sınırlandırılmış kapalı kabuk Hartree- Fock denklemiyle ilgilenelim. Kapalı kabuk dediğimiz durum, her uzaysal orbitalin $\alpha(\omega)$ ve $\beta(\omega)$ spinli iki elektron tarafından işgal edildiği durumdur. Tabidir ki elektron sayısı çift olmalı ve uzaysal orbital sayısı elektron sayısının yarısı olmalıdır.

Elektron dağılımı bir kapalı kabuk ile sınırlandırıldığı zaman, sınırlandırılmış bir spin orbital seti şu formda olur:

$$\chi_i(x) = \begin{cases} \psi_j(r)\alpha(\omega) \\ \psi_j(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (3.73)$$

ve sınırlandırılmış kapalı kabuk temel durumu,

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_{N-1}\chi_N\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\cdots\psi_a\bar{\psi}_a\cdots\psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle \quad (3.74)$$

Genel spin orbital Hartree-Fock denklemi $f(1)\chi_i(1) = \varepsilon_i\chi_i(1)$ uzaysal orbital öz değer denklemine dönüştürülür.

$$f(x_1)\chi_i(x_1) = \varepsilon_i\chi_i(x_1) \quad (3.75)$$

(3.75) denkleminde $\chi_i(x_1)$ spin orbitalı ya $\alpha(\omega)$ spinine ya da $\beta(\omega)$ spinine sahip olacaktır. $\alpha(\omega)$ ile elde edilen sonuçların $\beta(\omega)$ ile elde edilen sonuçlarla özdeş olduğu varsayılır.

$$f(x_1)\psi_j(r_1)\alpha(\omega_1) = \varepsilon_j\psi_j(r_1)\alpha(\omega_1) \quad (3.76)$$

Burada ε_j , ψ_j uzaysal orbitalının enerjisidir. ε_j enerjisi $\chi_i(x_1)$ spin orbitalının ε_i enerjisi ile özdeştir. (3.76) eşitliği $\alpha^*(\omega)$ ile çarpılıp spin üzerinden integral alınırsa,

$$\left| \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(x_1) \alpha(\omega_1) \right| \psi_j(r_1) = \varepsilon_j \psi_j(r_1) \quad (3.77)$$

Spin orbital Fock operatörü şöyle yazılır:

$$f(x_1) = h(r_1) + \sum_c^N \int dx_2 \chi_c^*(x_2) r_{12}^{-1} (1 - P_{12}) \chi_c(x_2) \quad (3.78)$$

(3.78), (3.77)'de yerine yazılıp gerekli düzenlemeler yapılırsa, kapalı kabuk Fock operatörü,

$$f(r_1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(x_1) \alpha(\omega_1) \quad (3.79)$$

olur. Kapalı kabuk Fock operatörü (3.79) gibi alınır,

$$\begin{aligned}
f(r_1)\psi_j(r_1) &= h(r_1)\psi_j(r_1) + \sum_c \int d\omega_1 dx_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_c(x_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(r_1) \\
&\quad - \sum_c \int d\omega_1 dx_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_c(x_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(r_2) \\
&= \varepsilon_j \psi_j(r_1)
\end{aligned} \tag{3.80}$$

Burada sadece $\mathbf{P}$ operatörü kullanıldı. $\alpha(\omega)$ ve $\beta(\omega)$ spin fonksiyonuna sahip eşit sayıda terim olduğundan, toplam ifadesi şu formda olur:

$$\sum_c^N \rightarrow \sum_c^{N/2} + \sum_{\bar{c}}^{N/2} \tag{3.81}$$

Dolayısıyla 3.80) eşitliği şöyle açılır:

$$\begin{aligned}
f(r_1)\psi_j(r_1) &= h(r_1)\psi_j(r_1) \\
&\quad + \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(r_2) \alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(r_2) \alpha(\omega_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(r_1) \\
&\quad + \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(r_2) \beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(r_2) \beta(\omega_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(r_1) \\
&\quad - \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(r_2) \alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(r_1) \alpha(\omega_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(r_2) \\
&\quad - \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(r_2) \beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(r_1) \beta(\omega_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(r_2) \\
&= \varepsilon_j \psi_j(r_1)
\end{aligned} \tag{3.82}$$

(3.82) eşitliğindeki son terim spinlerin ortonormallığından dolayı ortadan kalkar. Bu, sadece paralel spinli elektronlar arasında değişim etkileşmesi olduğunu işaret eder. Eşitlikteki iki coulomb terimi birbirine eşittir. Bu yüzden,

$$\begin{aligned}
f(r_1)\psi_j(r_1) &= h(r_1)\psi_j(r_1) + \left[2 \sum_c^{N/2-1} \int dr_2 \psi_c^*(r_2) r_{12} \psi_c(r_2) \right] \psi_j(r_1) \\
- \left[\sum_c^{N/2} \int dr_2 \psi_c^*(r_2) r_{12}^{-1} \psi_j(r_2) \right] \psi_c(r_1) &= \varepsilon_j \psi_j(r_1)
\end{aligned} \tag{3.83}$$

Böylece kapalı kabuk Fock operatörü şu formu alır:

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} \int dr_2 \psi_a^*(r_2) (2 - P_{12}) r_{12}^{-1} \psi_a(r_2) \tag{3.84}$$

daha sade olarak,

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1) \tag{3.85}$$

Kapalı kabuk coulomb ve değişim operatörleri aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$J_a(1) = \int dr_2 \psi_a^*(2) r_{12}^{-1} \psi_a(2) \tag{3.86}$$

$$K_a(1)\psi_i(1) = \left[\int dr_2 \psi_a^*(2) r_{12}^{-1} \psi_i(2) \right] \psi_a(1) \tag{3.87}$$

Böylece uzaysal orbitaller için kapalı kabuk Hartree-Fock denklemi şöyle yazılır:

$$f(1)\psi_j(1) = \varepsilon_j \psi_j(1) \tag{3.88}$$

yine kapalı kabuk için Hartree-Fock enerjisi şöyle yazılır:

$$\begin{aligned}
E_0 &= \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_a (a|h|a) + \sum_a \sum_b 2(aa|bb) - (ab|ba) \\
&= 2 \sum_a h_{aa} + \sum_a \sum_b 2J_{ab} - K_{ab}
\end{aligned} \tag{3.89}$$

Moleküler orbital hesaplamalarda, spin elimine edildikten sonra, yapılan hesaplama uzaysal integro-diferansiyel denkleminin çözümü problemine dönüştürülür.

$$f(r_i)\psi_i(r_i) = \varepsilon_j \psi_j(r_i) \tag{3.90}$$

Roothaan'ın katkısı şöyle görülür: bilinen bir uzaysal baz fonksiyonları setiyle, diferansiyel eşitlik, bir cebirsel denklemler setine dönüştürülür ve standart matris tekniği ile çözülür. Böylece bir K bilinen baz fonksiyonları seti alınır $\{\phi_\mu(r)|_{\mu=1,2,\dots,K}\}$ ve bilinmeyen moleküler orbitaller bu fonksiyonların lineer kombinasyonu biçiminde yazılır.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K \tag{3.91}$$

Herhangi sonlu, sadece $\{\phi_\mu\}$ baz fonksiyonlarıyla ayrılmış uzayda tam olan bir baz seti için, (3.91) açılımından moleküler orbitaller elde edilecektir.

(3.91)'den Hartree-Fock moleküler orbitalleri hesaplama problemi, $C_{\mu i}$ açılım katsayılarını hesaplama problemine indirgenir. ν indisini kullanarak ve (3.88) de (3.91) yerine yazılarak,

$$f(1) \sum_\nu C_{\nu i} \phi_\nu(1) = \varepsilon_i \sum_\nu C_{\nu i} \phi_\nu(1) \tag{3.92}$$

eşitliğin iki yanı da $\phi_\mu^*(1)$ ile soldan çarpılıp integrallenirse,

$$\sum_{\nu} C_{\nu} \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\mu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu} \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad (3.93)$$

(3.93) eşitliğinin iki yanındaki terimler şöyle değerlendirilir:

$\int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) = S_{\mu\nu}$ üst üste binme matrisi bileşenidir. S matrisi KxK tipinde Hermitian bir matristir. $\{\phi\}$ baz fonksiyonlarının normalize ve lineer oldukları varsayılmalarına karşın genelde ortogonal değildir. S matrisinin elemanları, $0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$ aralığında değer alır. Bu üst üste binme matrisine bazen metrik matris de denir.

$F_{\mu\nu} = \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1)$ integrali Fock matrisinin elemanlarıdır. Fock matrisi de KxK tipinde ve Hermitian bir matristir. Fock matrisi $f(1)$ operatörünün $\{\phi\}$ baz fonksiyonları setinde matris temsilidir.

Bu açıklamalardan sonra, **S** ve **F** nin bileşenleri denklemde yazılabilir.

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (3.94)$$

(3.94) eşitliği Roothaan denklemleridir. Matris formunda,

$$FC = SC\varepsilon \quad (3.95)$$

(3.95) te C, KxK tipinde, $C_{\mu i}$ katsayılarının karesel matristir.

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdot & \cdot & \cdot & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \cdot & \cdot & \cdot & C_{2K} \\ \cdot & & & & & \\ \cdot & & & & & \\ \cdot & & & & & \\ C_{K1} & C_{K2} & \cdot & \cdot & \cdot & C_{KK} \end{pmatrix} \quad (3.96)$$

aynı zamanda ε , ε_i orbital enerjilerinin diagonal matrisidir.

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & \\ & \varepsilon_2 & & 0 \\ & & \ddots & \\ & 0 & & \ddots \\ & & & & \varepsilon_K \end{pmatrix} \quad (3.97)$$

Gelinen bu noktada Hartree-Fock moleküler orbitalleri $\{\psi_i\}$ ve orbital enerjileri ε_i bulma problemi $\mathbf{FC}=\mathbf{SC} \varepsilon$ matris eşitliğini işin içine soktu.

Fock matrisi F, Fock operatörü $f(l)$ 'in matris gösterimiydi. $\{\phi_\mu\}$ bazında Fock matrisinin elemanları,

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \int dr_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \\ &= \int dr_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) + \sum_a^{N/2} \int dr_1 \phi_\mu^*(1) [2J_a(1) - K_a(1)] \phi_\nu(1) \\ &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a^{N/2} 2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu) \end{aligned} \quad (3.98)$$

bu eşitlikte $H_{\mu\nu}^{core}$ çekirdek Hamiltonyeninin elemanıdır.

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int dr_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) \quad (3.99)$$

Bu matris elemanları bir elektron operatörü $h(l)$ terimini içerir. $h(l)$ operatörü, elektronların kinetik enerjilerini ve çekirdek-elektron arasındaki çekim etkileşmesini içerir.

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|} \quad (3.100)$$

Bu operatörden dolayı çekirdek Hamiltonyeni matrisinin elemanları kinetik enerji integrali,

$$T_{\mu\nu} = \int dr_1 \phi_\mu^*(1) \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 \right] \phi_\nu(1) \quad (3.101)$$

ve çekirdek elektron etkileşmesi integrali,

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int dr_1 \phi_\mu^*(1) \left[-\sum_A \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|} \right] \phi_\nu(1) \quad (3.102)$$

çekirdek Hamiltonyeni matrisinin elemanları,

$$H_{\mu\nu}^{core} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucl} \quad (3.103)$$

Çekirdek Hamiltonyen matrisi Fock matrisinin aksine sadece bir kez hesaplanır. İterasyon boyunca sabit kalır. Bu integrallerin ayrıntılı hesaplarına girmeyeceğiz. Şimdi yeniden (3.98) denkleminde dönüşüm yapılır ve iki elektron terimlerinde, moleküler orbitaller için yazılan lineer açılım kullanılırsa,

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \\ &= H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right] = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (3.104)$$

(3.104) te $G_{\mu\nu}$ Fock matrisinin iki elektron kısmıdır. Sonuç olarak Fock matrisi, verilmiş baz setinden hesaplanan ve süreç boyunca sabit kalan, bir elektron kısmı

$H_{\mu\nu}^{core}$ ve iki elektron kısmı $G_{\mu\nu}$ matrisinden oluşur. $G_{\mu\nu}$ matrisi yoğunluk matrisine ve iki elektron integralleri setine bağlıdır.

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int dr_1 dr_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) r_{12}^{-1} \phi_\lambda^*(2) \phi_\sigma(2) \quad (3.105)$$

Fock matrisi yoğunluk matrisine bağlı olduğu için,

$$F = F(P) \quad (3.106)$$

ya da buna eşdeğer olarak,

$$F = F(C) \quad (3.107)$$

Roothaan denklemleri nonlinear denklemlerdir ve iterasyon ile çözülürler. $FC = SC\varepsilon$ denkleminde S birim matris ise,

$$FC = C\varepsilon \quad (3.108)$$

Roothaan denklemleri alışıla gelmiş matris öz değer problemi formundadır. F diyagonal hale getirilerek C öz vektörleri ve ε öz değerleri bulunabilir. $FC = SC\varepsilon$ eşitliği bazlar ortagonal hale getirilip yeniden elde edilir. Bunun için bir X dönüşüm matrisi bulunur.

$$\phi'_\mu = \sum_\nu X_{\nu\mu} \phi_\nu \quad \mu = 1, 2, \dots, K \quad (3.109)$$

Bu fonksiyonun kendisi ile kompleks eşleniğinin çarpımı integrallenirse X matrisi ile S arasında şöyle bir ilişki bulunur.

$$X^+ SX = 1 \quad (3.110)$$

U matrisi de S yi diyagonal yapan bir dönüşüm matrisi olmak üzere,

$$U^+ S U = s \quad (3.111)$$

s, S nin öz değerlerinin diyagonal bir matrisidir.

Baz setlerini ortagonal yapmak için iki yol kullanılır. Simetrik ortagonalizasyon ve kanonik ortagonalizasyon. Bunlardan birincisi için, lineer bağlı ya da yaklaşık lineer bağlı baz setlerinde bazı öz değerler sıfıra yaklaşacaktır. Bu yüzden Simetrik ortagonalizasyon, yaklaşık lineer bağımlı baz setleri için kesin nümerik hesapta problemlere neden olacaktır. İkincisinde dönüşüm matrisi kullanılır.

$$X = U s^{-1/2} \quad (3.112)$$

Uygun öz değerlerin kare köküyle bölünmüş U dönüşüm matrisinin sütunlarıdır.

$$X_{ij} = U_{ij} / s_j^{1/2} \quad (3.113)$$

Bu yaklaşımda birtakım manüpülasyonlarla problem kısaltılır ve kısaltılmış bir dönüşüm matrisi alınır.

$$\tilde{X} = \begin{pmatrix} U_{1,1} / s_1^{1/2} & U_{1,2} / s_2^{1/2} & \cdot & \cdot & \cdot & U_{1,K-m} / s_{K-m}^{1/2} \\ U_{2,1} / s_1^{1/2} & U_{2,2} / s_2^{1/2} & \cdot & \cdot & \cdot & U_{2,K-m} / s_{K-m}^{1/2} \\ \cdot & \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & & \cdot \\ U_{K,1} / s_1^{1/2} & U_{K,2} / s_2^{1/2} & \cdot & \cdot & \cdot & U_{K,K-m} / s_{K-m}^{1/2} \end{pmatrix} \quad (3.114)$$

(3.114) te öz değerler $s_1 > s_2 > s_3 > \dots$ düzeninde olduğu için X in son m sütunu elimine edilir. Yani $K \times K$ tipindeki X matrisi, $K \times K-m$ tipinde $\tilde{X}$ matrisine dönüştürülür. Bu kısaltılmış matris ile $K-m$ tane baz ortanormalleştirilir.

$$\phi'_\mu = \sum_{\nu=1}^K \tilde{X}_{\nu\mu} \phi_\nu \quad \mu = 1, 2, \dots, K-m \quad (3.115)$$

Eski ve yeni katsayılar matrisi aralarındaki ilişki,

$$C' = X^{-1}C \quad ya \quad da \quad C = XC' \quad (3.116)$$

Bu durumda Roothaan eşitliği,

$$FXC' = SXC'\epsilon \quad (3.117)$$

(3.117) soldan X^+ ile çarpılırsa,

$$(X^+FX)C' = X^+XC'\epsilon \quad (3.118)$$

Böylece Fock operatörünün yenisi ile eskisi arasında şöyle bir ilişki bulunur.

$$F' = X^+FX \quad (3.119)$$

Aynı zamanda (3.118) de (3.110) ilişkisi de kullanılarak,

$$F'C' = C'\epsilon \quad (3.120)$$

elde edilir. Bu da F' nin diyagonal hale getirilmesiyle, C' için çözülebilen Roothaan eşitliğidir. C' elde edildiği zaman C de (3.116) dan elde edilebilir. Böylece F

verildiği zaman (3.119), (3.120) ve (3.116) yı kullanarak, C ve ε için $FC = SC\varepsilon$ çözülebilir.

3.7. Yük Yoğunluğu

$\psi_a(r)$ dalga fonksiyonu ile tanımlanmış bir elektronun, dr hacminde ve r noktası civarında bulunma olasılığı, $|\psi_a(r)|^2 dr$ dir. Burada $|\psi_a(r)|^2$ olasılık yoğunluğu dağıtım fonksiyonudur. Kapalı kabuk sistemde yani uzaysal orbitalin iki elektron elektron bulundurduğu sistemde yük yoğunluğu,

$$\rho(r) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(r)|^2 \quad (3.121)$$

Bu yoğunluğun integrali alınarak toplam elektron bulunur.

$$\int dr \rho(r) = 2 \sum_a^{N/2} \int dr |\psi_a(r)|^2 = 2 \sum_a^{N/2} 1 = N \quad (3.122)$$

Bu eşitlik, bir tek determinant için toplam yük yoğunluğunun, ayrı ayrı elektronların yük yoğunlukları toplamı olduğunu gösterir. (3.121) eşitliğinde (3.91) açılımı kullanılır ve aşağıdaki yük yoğunluğu ya da yük yoğunluğu bond-order matrisi tanımlanır.

$$\begin{aligned} \rho(r) &= 2 \sum_a^{N/2} \psi_a^*(r) \psi_a(r) = 2 \sum_a^{N/2} \sum_v C_{va}^* \phi_v^*(r) \sum_\mu C_{\mu a} \phi_\mu(r) \\ &= 2 \sum_{\mu\nu} \left[\sum_a^{N/2} C_{va}^* C_{\mu a} \right] \phi_v^*(r) \phi_\mu(r) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_v^*(r) \phi_\nu(r) \end{aligned} \quad (3.123)$$

(3.123) den görüleceği üzere açılım katsayıları ile yük yoğunluğu arasında

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (3.124)$$

Kapalı kabuk Hartree-Fock hesaplama sonuçları ya $C_{\mu a}$ ile ya da $P_{\mu\nu}$ ile karakterize edilir.

3.8. SCF Prosüdüğü

Buraya kadar yapılan bütün tarif ve tanımlardan sonra, Self Consistent Field prosüdüğü adım adım şöyle yapılır.

1. Molekül belirlenir (yani çekirdek koordinatları $\{R_A\}$ seti, $\{Z_A\}$ atom numaraları ve elektron sayısı N) ve $\{\phi_\mu\}$ baz setleri belirlenir.
2. Gerekli olan $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{core}$ ve $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ integrallerinin hepsi hesaplanır.
3. S nin diyagonal halinden ve $X \equiv S^{-1/2} = U S^{-1/2} U^+$ denkleminde ya da (3.112) denkleminde yararlanarak X elde edilir.
4. P matrisi için bir tahmin yapılır.
5. $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ ve P yoğunluk matrisi yardımıyla (3.104) denkleminde G matrisi hesaplanır.
6. G matrisine $H_{\mu\nu}^{core}$ eklenerek Fock matrisi elde edilir. $F = G + H_{\mu\nu}^{core}$
7. Dönüştürölüş Fock matrisi hesaplanır. $F' = X^+ F X$
8. Diyagonal olan F' matrisinden C' ve ϵ elde edilir.
9. (3.116) eşitliğinden C hesaplanır.
10. C , (3.124) te kullanılarak yeni P matrisi yapılır.
11. Bu aşamadan sonra prosüdüğü ortak bir noktaya yaklaşıp yaklaşmadığı belirlenir. Mesela 10. adımdaki yoğunluk matrisinin, önceki yoğunluk matrisi ile aynı olup olmadığı belirlenir. Eğer böyle bir yaklaşıklık yok ise, yeni yoğunluk matrisi ile 5. adıma yeniden dönölür.

12. Prosüdürde önceki değerlerle yeni değerler arasında bir yaklaşıklık var ise, beklenen değerleri ve ilgilenilen nicelikleri hesaplamak için C,P,F ile gösterilen çözümler kullanılır.

3.9. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Density functional theory (DFT) Modern ve güçlü bir teoridir. Bu teoremin tarihi 1930' lara uzansa da resmen 1964 te Hohenberg ve Kohn tarafından iki teorem olarak yayımlandı.

3.9.1. Hohenberg – Kohn Teoremleri

Hohenberg ve Kohn' ın iki teoreminin geleneksel formülasyonu şöyledir:

Birinci teorem: bir elektron sisteminin temel durum yoğunluğu (ρ) ile dış potansiyel V_{ext} arasında bir uygunluk vardır. Bunun önemi şudur: herhangi bir gözlenebilir $\hat{O}$ nun temel-durum beklenen değeri tam temel durumun bir uniter fonksiyonudur.

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = [\rho] \quad (3.125)$$

İkinci teorem: $\hat{O}$ olarak $\hat{H}$ Hamiltonyen alınarak temel durum toplam enerji fonksiyonu

$$H[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho] \quad (3.126)$$

şu formda olur,

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.127)$$

Burada F_{HK} Hohenberg – Kohn yoğunluk fonksiyonu herhangi bir elektron alt sistemi için evrenseldir. V_{ext} potansiyeline uygun yoğunluk için, $E_{V_{ext}}[\rho]$ en küçük değerine ulaşır (Bu da temel durum toplam enerjisine eşittir). Hohenberg ve Kohn'un birinci teoremi, yoğunluk fonksiyonun da dalga fonksiyonu kadar çok bilgi içerdiğini söylüyor. Yani atom, molekül ya da katı hakkında bilebileceğin her şeyi.

3.9.2. Kohn- Sham Eşitlikleri

Kohn – Sham eşitlikleri 1965 yılında yayımlandı. DFT ye pratik bir düzenleme getirildi. Kohn ve Sham temel durum yoğunluğunu elde etmek için pratik bir prosüdür geliştirdi. Bunun için Hohenberg – Kohn fonksiyonu yeniden yazılır. Coralasyon enerjisi kesin çözümde gösterilen fakat Hartree- Fock çözümünde olmayan toplam enerjinin bir parçası olarak tanımlanır. Tam ve Hartree – Fock hamiltonyenlarına uygun toplam enerji fonksiyonu $E_e[\rho]$ ve $E_{HF}[\rho]$ sırayla,

$$\begin{aligned} E_e &= T + V \\ E_{HF} &= T_0 + (V_H + V_x) \end{aligned} \quad (3.128)$$

Burada T tam kinetik enerji, V elektron – elektron potansiyel enerji fonksiyonları T_0 etkileşimsiz elektron gazı için kinetik enerji fonksiyonu, V_H Hartree payı ve V_x değiş tokuş etkisi payıdır. Bu iki eşitliğin farkı,

$$V_c = T - T_0 \quad (3.129)$$

Hartree çözümünde bulunmayan fakat Hartree – Fock çözümünde olan toplam enerjiye değiş tokuş etkisinin katkısıdır. Hartree fonksiyonuyla aşağıdaki ifade açık olarak veriliyor.

$$E_H = T_0 + V_H \quad (3.130)$$

Aynı zamanda,

$$V_x = V - V_H \quad (3.131)$$

gibi tanımlanır. O zaman bu bilgiler ışığında Hohenberg –Kohn eşitliği aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir.

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 = T_0 + V + (T - T_0) = T_0 + V + V_c \\ &= T_0 + V + V_c + V_H - V_H = T_0 + V_H + V_c + (V - V_H) \\ &= T_0 + V_H + (V_x + V_c) = T_0 + V_H + V_{xc} \end{aligned} \quad (3.132)$$

Burada V_{xc} değiş tokuş corolasyon enerjisi fonksiyonudur. Yalnızca corolasyon ve değiş tokuş katkılarını içerdiğini bilmiyoruz ancak öyle olduğunu varsayarsak, enerji fonksiyonu açıkça şöyle yazılabilir,

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (3.133)$$

Kohn –Sham Hamiltonyeni,

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + V_{ext} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} V_{ext} \quad (3.134)$$

Burada değiş tokuş corralasyon potansiyeli fonksiyonel bir türev ile verilir.

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.135)$$

Böylece, bir N – elektron sistemi tam temel durum yoğunluğu $\bar{\rho}$, Kohn – Sham teoremine göre şöyle formüle edilebilir:

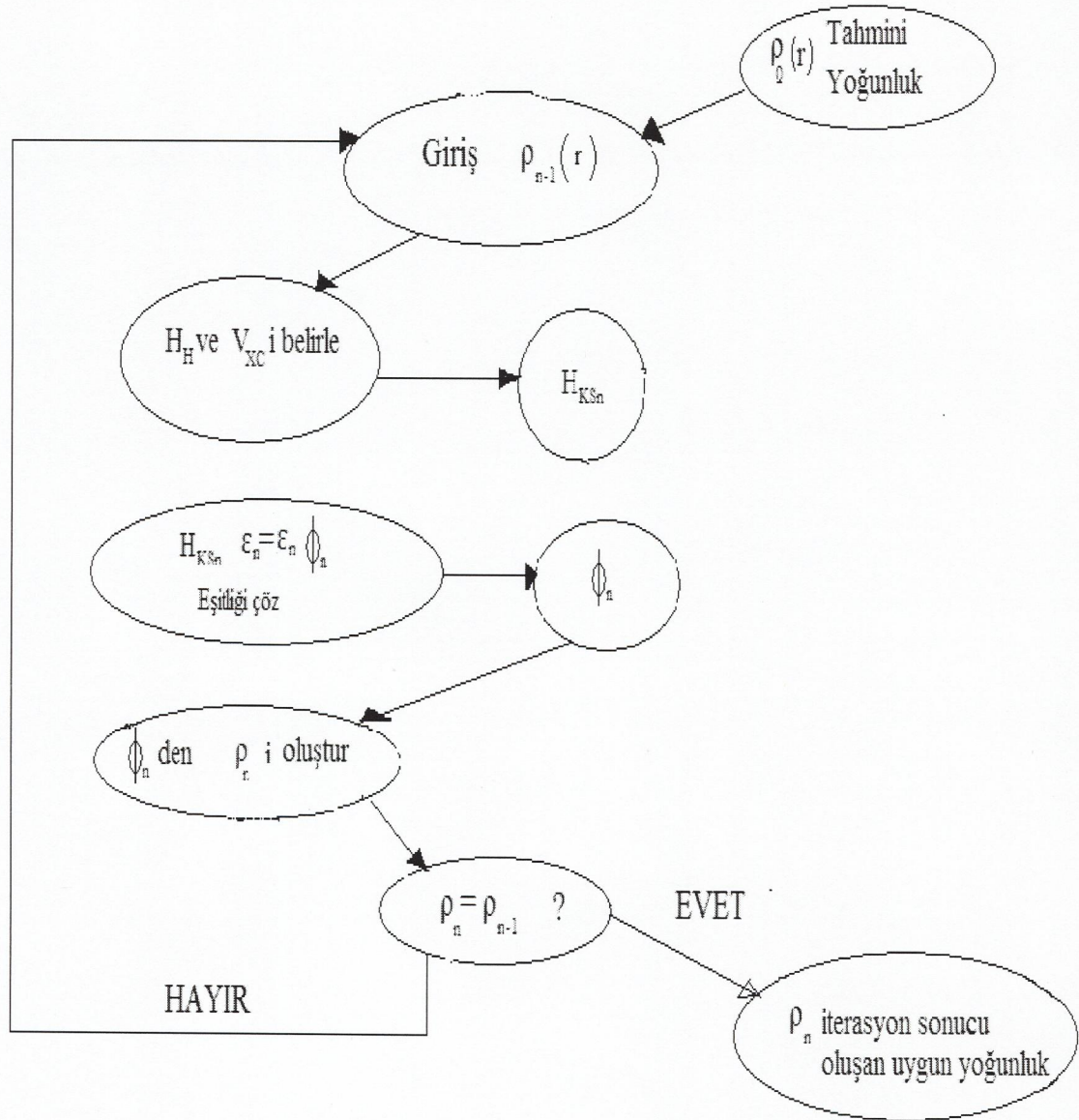
$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad (3.136)$$

Burada tek parçacık dalga fonksiyonu $\phi_i(\vec{r})$, Kohn – Sham eşitliğinin en düşük enerji çözümlerine uyar.

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (3.137)$$

Temel durum yoğunluğunu bulmak için Hohenberg – Kohn teoreminin ikincisini kullanmaya ihtiyaç duyulmadı. Tek parçacık dalga fonksiyonu ϕ_i ler elektronların dalga fonksiyonları değildir. Yalnızca direkt bir fiziksel anlamı olmayan, matematiksel olarak tarif edilen parçacıkları temsil eder. Sadece bu yarı parçacıkların yoğunluklarını hepsinin üzerinden gerçek elektron yoğunluğu garanti edilir. Ayrıca tek parçacık enerjileri ε_i ler tek elektron enerjileri değildir.

Hem Hartree operatörü V_H , hem de değiş tokuş correlasyon operatörü V_{xc} , $\bar{\rho}(\vec{r})$ yoğunluk fonksiyonuna bağlıdır. $\bar{\rho}(\vec{r})$ da, araştırılan ϕ_i dalga fonksiyonuna bağlıdır. Bunun anlamı bir iterasyon problemiyle ilgileniyoruz demektir. Yani ϕ_i orijinal denklem ile belirlenir, denklem ise çözümü bilinmeden yazılamaz. Bu paradokstan bir iterasyon ile kurtulunur. Bir ρ_0 başlangıç yoğunluğu tahmin edilir ve bu yoğunluk ile bir başlangıç Hamiltoneyi kurulur. Özdeğer problemi çözülür. Buradan ϕ_1 dalga fonksiyonları seti bulunur ve bu fonksiyonlarla da ρ_1 elde edilir. Büyük olasılıkla ρ_1 , ρ_0 dan farklı olacaktır. Daha sonra ρ_1 kullanılarak H_{KS_2} üretilir ve eşitlik yeniden çözülür. ϕ_2 ve buna bağlı olarak ta ρ_2 elde edilir. Süreç bir ρ_f bulup, yeni bir H_{KSf} üretip, bu denklemin çözümünden de ρ_f ye çok yaklaşan bir değer bulana kadar sürdürülür. Bu prosedür aşağıda şekil 3.3 ile özetlenmiştir.



Şekil 3.3: Hartree-Fock ya da Kohn-Sham eşitliklerinin çözümünde n . iterasyonun algoritması.

4. ARAŞTIRMA BULGULAR

Mikroskopik özelliklerin belirlenmesi için kullanacağımız model Tek iyon modeli olacaktır. Tek iyon modeli; yerdeğişimli ferroelektriklerin, düşük sıcaklıklarda kuvantum etkisinin de içeren en basit mikroskopik teoridir. Bu teori, ortalama alan yaklaşımı kullanan tek iyon (tek alt örgü) modeline dayanır. Tek iyon modelinde, biri hariç (örneğin B alt örgüsü) diğer bütün alt örgülerin atomları denge durumlarında kabul edilir ve B alt örgüsündeki her bir atom, potansiyel enerjiye eklenen küçük anharmonik terimi olan bağımsız harmonik salıncı gibi davranır. Salıncılar sadece, B alt örgüsünün ortalama yerdeğiştirmesi ile indüklenen ortalama iç elektrik alan aracılığı ile etkileşirler. Basitleştirilmiş diğer modeller gibi tek iyon modelinde gerçek malzemeler üzerinde çok sınırlı bir kullanım alanına sahiptir fakat aynı zamanda bu model karmaşık tekniklere (örneğin, yumuşak FE fonon modlarının anharmonik etkileşimlerinin renormalize perturbasyon teorisi gibi) ihtiyaç duymaksızın malzeme hakkında yeterli bilgiverir. Bu yaklaşım içinde, Barrett (1952) harmonik salıncının kuvantum mekaniksel teorisini kullanarak, düşük frekans geçirgenlik (permittivity, ϵ) için bilinen ifadeyi, Devonshire ve Slater tarafından oluşturulan teoriyi genelleştirerek elde etmiştir.

Bu modelde Ferroelektrik olarak aktif olan iyon için Hamiltonyen;

$$H = H_0 + W_{ah} \quad H_0 = \frac{P^2}{2M} + W_h(\mathbf{u}), \quad (4.1)$$

şeklinde yazılır. Burada

$$W_h(\mathbf{u}) = \frac{a}{2}(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) - (V_0\bar{u} + zE)u_3 + \frac{V_0}{2}\bar{u}^2, \quad (4.2)$$

ve

$$W_{ah}(\mathbf{u}) = \frac{b_1}{4}(u_1^4 + u_2^4 + u_3^4) + \frac{b_2}{2}(u_1^2 u_2^2 + u_1^2 u_3^2 + u_2^2 u_3^2). \quad (4.3)$$

Sonuç olarak Tek İyon Modelinde Serbest enerji

$$\mathcal{F}(T, \bar{u}, E) - \mathcal{F}_0(T) = \frac{1}{2} k_f(T) \bar{u}^2 + \frac{b_1 \xi^4}{4} \bar{u}^4 - \xi z \bar{u} E, \quad (4.4)$$

ile verilir, $\bar{\mathbf{u}} = (0, 0, \bar{u})$ B alt örgüsünün ortalama yerdeğiřimi ve $k_f(T)$, genelleştirilmiş kuvvet sabitleri,

$$k_f(T) = V_0(1 - \xi) + \xi^2 \overline{bu^2}(T), \quad (4.5)$$

şeklinde verilir.

Burada, $b = 3b_1 + 2b_2$, $\xi = \frac{V_0}{a}$

$$\overline{u^2}(T) = \frac{\hbar}{2M\Omega} \coth \frac{\hbar\Omega}{2T}, \quad \Omega = \sqrt{\frac{a}{M}} \quad (4.6)$$

ve m ferroelektrik olarak aktif iyonun kütlesi. (4.4) ve (4.5) denklemlerinde düşük frekans geçirgenliği için Barrett formölü

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \frac{C}{\frac{\hbar\Omega}{2} \coth \frac{\hbar\Omega}{2T} - T_0} \quad (4.7)$$

şeklinde alınır.

$k_f(T)$ ve $\varepsilon_0(T)$ 'nin yüksek ($T \geq \hbar\Omega/2$) ve düşük ($T \ll \hbar\Omega$) sıcaklık davranışlarını göz önüne alalım. $T \geq \hbar\Omega/2$ için, Yüksek sıcaklık açılımını (Laurent serisi) kullanabiliriz:

$$\frac{\hbar}{2} \coth \frac{\hbar z}{2} = \frac{1}{z} + \hbar^2 \frac{z}{12} - \hbar^4 \frac{z^3}{720} \dots \quad (4.8)$$

Görüldüğü gibi birinci terim Planck sabiti içermez ve klasik duruma karşı gelir, oysa ki diğer terimler kuvantum düzeltmeleridir. Düşük sıcaklıkta ise;

$$\frac{1}{2} \coth \frac{z}{2} = \frac{1}{2} + \frac{1}{e^z - 1} \quad (4.9)$$

ifadesini rahatlıkla kullanırız.

(4.8), (4.9) denklemleri kullanılarak (4.6) denkleminde ferroelektrik olarak aktif iyonun salınımı için, $\overline{u^2}(T)$ ifadesi düşük ve yüksek sıcaklıklarda:

$$\overline{u^2}(T) = \begin{cases} \left(u^2\right)_{zp} \left[1 + 2 \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{T}\right)\right], & T \ll \hbar\Omega \\ \left(u^2\right)_T \left[1 + \frac{\delta}{3} - \frac{\delta^2}{45} + \dots\right], & T \geq \frac{\hbar\Omega}{2} \end{cases} \quad (4.10)$$

şeklinde elde edilir.

δ parametresi;

$$\delta = \left[\frac{\left(u^2\right)_{zp}}{\left(u^2\right)_T} \right]^2 = \left(\frac{\hbar\Omega}{2T} \right) \quad (4.11)$$

ile verilir ve,

$$\left(u^2\right)_{zp} = \frac{\hbar}{2m\Omega} = \frac{\hbar}{2\sqrt{ma}}, \quad \left(u^2\right)_T = \frac{T}{a} \quad (4.12)$$

ifadesi, ferroelektrik olarak aktif iyonun sıfır noktası ve termal salınımlarının ortalama kare genliği (mean squared amplitudes). (4.10) ve (4.11) denklemlerinde,

klasik istatistiğin uygulanabilme şartı $\delta = \left(\frac{\hbar\Omega}{2T}\right)^2 \leq 1$ eşitsizliği ile verilir.

Şimdi genelleştirilmiş kuvvet sabitleri $k_f(T)$ yi tartışalım. $k_f(T)$, ferroelektrik olarak aktif iyonların alt örgüsünün yerdeğiştirmesine karşı gelir ve harmonik, k_h , ve anharmonik kuvvet sabiti $k_{ah}(T)$, terimlerin toplamı olarak temsil edilebilir.

$$k_h = V_0(1 - \xi), \quad k_{ah} = \xi^2 \frac{\hbar}{2M\Omega} \coth \frac{\hbar\Omega}{2T}. \quad (4.13)$$

Anharmonik terimden sıfır noktası katkısı, k_{zp} , elde edilebilir, bu katkı $T \rightarrow 0$ limitinde sıfır olmaz;

$$k_{zp} = \frac{\hbar \xi^2 b}{2\sqrt{Ma}}, \quad \Delta k_{ah}(T) = 2k_{zp} \mathcal{N}\left(\frac{\hbar\Omega}{T}\right) \quad (4.14)$$

$$\mathcal{N}(x) = \frac{1}{e^x - 1}$$

(4.8) ve (4.9) denklemlerinden düşük ve yüksek sıcaklıklar için, $k_f(T)$ ifadesi:

$$k_f(T) = \begin{cases} k_0 + \xi^2 b \frac{\hbar}{\sqrt{ma}} \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{T}\right), & \text{for } T \ll \hbar\Omega \\ k_h + \frac{\xi^2 b}{a} T, & \text{for } T \geq \frac{\hbar\Omega}{2} \end{cases} \quad (4.15)$$

ile verilir. Barrett modelinde $\mathcal{K} > 0$ için,

$$T_c(X) = \begin{cases} \frac{\hbar\Omega}{\ln \frac{2k_{zp}}{\mathcal{K}(X - X_c)}}, & \text{for } X \geq X_c \\ 0, & \text{for } X < X_c \end{cases} \quad (4.16)$$

$\mathcal{K} < 0$ için, $T_c(X)$ bağımlılığı denklem (4.16) de verilmiştir.

Sonuç olarak , yüksek sıcaklıklarda, $T \geq \Omega/2$, Barrett teorisi Curie-Weis yasasını $\varepsilon(T)$ için verir, düşük sıcaklıklarda ise $T \ll \Omega$, $\varepsilon(T)$ için $\varepsilon(T) = \varepsilon(0K) - A \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{T}\right)$ yasasını korur. X parametresindeki değişimle indüklenen faz geçişinin Currie sıcaklığının davranışı Barrett teorisi tarafından korunur ve denklem (4.16)'dan görüldüğü gibi logaritmik bir tekilliğe sahiptir. Denklem (4.16) nın bağımlılığı $(X - X_C)^\alpha$, $0 < \alpha < 1$ kuvvet yasasındakinden daha şiddetli olduğu not edilmelidir. Ω frekansı genelde uygunluk (fitting) parametresi olarak ele alınır. Bununla birlikte Barrett-Slater-Devonshire teorisinde bu frekans denklem (4.6) ile belirlenen mikroskopik anlama sahiptir. Örneğin; ABO_3 perovskiteler için m ve a parametreleri B atomunun kütlesi ve bu atom için harmonik kuvvet sabitidir. Emprik olmayan kümesel hesaplama kullanılarak bu parametreler belirlenecektir.

Anharmonik parametereler kısa erimli bir doğaya sahiptir, çünkü karşı gelen örgü toplamı hızlı yakınsar. Böylece, $a(s)$ ve $b_1(s), b_2(s)$ in emprk olmayan hesaplanması için kümesel *ab initio* metod kullanılabilir. Diğer taraftan $V_0(s)$ 'in emprk olmayan hesaplaması için gerçek temel ilkelerden ifadeler, hücreler arası dipol-dipol etkileşmesinin optik kuvvet sabiti $k^{dd}(s)$ 'e katkısını bulmaya yönelik, kullanılabilir.

4.1. Tek İyon Modelinde Parametrelerin Emprk Olmayan Hesaplanması

Tek İyon Modelinin doğasında var olan Harmonik (a, V_0) ve Anharmonik (b_1, b_2, b) parametrelerinin mikroskopik olarak belirlenmesini göz önüne alalım. Fiziksel anlamları ve tanımları gereği Ferroelektrik olarak aktif olan iyon için (s altörgüsündeki)

$$a(s) = \Phi_{xx}(ss, \vec{R} - \vec{R}' = 0) = \Phi_{yy}(ss, \vec{R} - \vec{R}' = 0) = \Phi_{zz}(ss, \vec{R} - \vec{R}' = 0) \approx k^{sr}(s) \quad (4.17)$$

ve

$$\begin{aligned} V_0(s) &= - \sum_{\vec{R} \neq \vec{R}'} \Phi_{xx}(ss, \vec{R} - \vec{R}') \\ &= - \sum_{\vec{R} \neq \vec{R}'} \Phi_{yy}(ss, \vec{R} - \vec{R}') = - \sum_{\vec{R} \neq \vec{R}'} \Phi_{zz}(ss, \vec{R} - \vec{R}') \approx -k^{dd}(s) \end{aligned} \quad (4.18)$$

şeklinde verilir. Burada $\Phi_{ij}(st, \vec{R} - \vec{R}')$ koordinat uzayında kuvvet sabiti matrisinin bileşenleridir. ($\vec{R}$ -Bravais örgüsü vektörüdür), $k^{sr}(s)$ s altörgüsüne ait atom için yerel harmonik kuvvet sabitidir ve tamamıyla kısa erimli atomlar arası kuvvetler aracılığı ile belirlenir. Oysaki $k^{dd}(s)$ uzun erimli hücreler arası dipol dipol etkileşmeleri aracılığı ile belirlenir.

Bu iki kuvvet sabitinin fiziksel anlamı aşağıdaki iki durum göz önüne alınırsa açığa çıkar.

1)s altörgüsüne ait olan sadece bir atom $\vec{u}(s)$ kadar yerdeğiştirirken diğer bütün atomlar denge konumlarında sabit tutuluyorsa; bu durumda kaydırılan atoma etkiyen kuvvet $k^{sr}(s) \vec{u}(s)$ değerine eşittir;

2)s altörgüsüne ait bütün atomlar $\vec{u}(s)$ kadar yerdeğiştirirken (yani s altörgüsünün bütünü $\vec{u}(s)$ kadar yerdeğiştirilirse) diğer alt örgülerdeki bütün atomlar denge konumlarında sabit tutuluyorsa; bu durumda kaydırılan alt örgüdeki her bir atoma etkiyen kuvvet $(k^{sr}(s) + k^{dd}(s)) \vec{u}(s)$ değerine eşittir. Anharmonik parametreler, karşı gelen örgü toplamı hızlı yakınsıyor olduğundan dolayı kısa erimlidir. Bu yüzden, $a(s)$ ve $b_1(s), b_2(s)$ in empirik olmayan hesaplamaları için kümesel ab-initio metodu kullanabiliriz. Diğer taraftan $V_0(s)$ 'in hesaplanması için ise diyagonal optik kuvvet sabitleri $k^{dd}(s)$ (O.E. Kvyatkovskii tarafından, 1985,1993,2000'deki çalışmalarda elde edilen)'e hücreler arası dipol-dipol etkileşmenin katkısını bulmak için gerçek temel ilkelerden hesap yapılabilir. Kübik kristal için;

$$k_{ii}^{dd}(s) = -k_v \frac{Z_{ii}^2(s)}{\epsilon_\infty + 2} \quad (4.19)$$

eşitliği geçerlidir. Burada; $Z_{ij}(s)$ s alt örgüsü için Born-etkin yük ifadesidir,

$k_v = \frac{4\pi e^2}{v_0}$ ile verilir. Ayrıca, ABX_3 , formundaki Kübik perovskite için

$$Z_{ii}(A) = Z(A), Z_{ii}(B) = Z(B),$$

$$Z_{xx}(X_I) = Z_{yy}(X_I) = Z_{yy}(X_{II}) = Z_{zz}(X_{II}) = Z_{zz}(X_{III}) = Z_{xx}(X_{III}) = Z_{\perp}(X) \text{ ve}$$

$$Z_{xx}(X_{II}) = Z_{yy}(X_{III}) = Z_{zz}(X_I) = Z_{II}(X)$$

değerlerine sahibiz.

$Z(A), Z(B), Z_{\perp}(O)$ ve $Z_{II}(O)$ değerleri, bir çok ferroelektrik oksidler için bilinmektedir [W. Zhong, R.D. King-Smith and David Vanderbilt, 1994].

Rutil yapısındaki bazı bileşikler ve kübik perovskite yapılar için kümesel ab initio hesaplama metodu [O.E. Kvyatkovskii, B.F. Shchegolev, 1994, 2000: O.E. Kvyatkovskii, 2001, 2002] makalelerinde açıklanmıştır. Şimdi bu metod hakkında kısaca bilgi verelim.

4.2. Perovskite Yapı İçindeki Atomların Yerel Adyabatik Potansiyel Hesapları. Kümesel Metod Ve Toplam Enerji Hesaplama Metodu

Daha öncede söylediğimiz gibi, perovskite bileşiklerinin veya bunlarla ilgili katı çözeltilerin (solid solutions) özelliklerinin yeterli bir tanımı için o konumdaki (host) veya kirlilik (impurity) atomların içinde bulunduğu yerel adyabatik potansiyel bilgisine ihtiyaç duyarız.

Burada, $BaTiO_3$ ve $KNbO_3$ ta Ti ve Nb atomları için yerel adyabatik potansiyel hesabı için kümesel ab initio hesaplama yöntemi sonuçları verilmiştir. Bir örgü noktasında bulunan atomun yerel adyabatik potansiyelini hesaplamak için, denge durumundan olan atomik yerdeğiştirmenin fonksiyonu olarak toplam kristal enerjisini, $\Delta E(\eta)$, hesaplamalıyız. Bu hesap yapılırken kalan atomların perovskite kübik yapı içinde kendi denge durumunda olduklarını kabul ederiz. [O.E. Kvyatkovskii, B.F. Shchegolev, 1994, 2000: O.E. Kvyatkovskii, 2001, 2002] referanslarında verilen yaklaşım kullanılmıştır. Bu metod ilgilenilen kristal parçasını izole etme mantığına dayanmaktadır. Bunu yaparken doğru nokta simetrisini ve

kimyasal bağlanmayı garanti altına almamız lazım. Daha sonra bu kristal parçası, yarı moleküler küme ile taklit edilir. B atomu için kimyasal bağlanmayı ve bu bağlanma ile belirlenen yerel özellikleri yeniden üreten en küçük küme $[B(OH)_6]^{n-}$ oktahedral kümesidir, B=Ti için $n=2$, ve B=Nb için $n=1$. Kümenin yükünü indirmek için kırılmış olan O—B bağlarına hidrojen atomu $1\text{\AA}$ mesafede eklenmiştir. Tanım gereği yerel potansiyel kristalin biçimi bozulmuş ve bozulmamış durumları arasındaki toplam enerjilerin farkıdır.

$$\Delta E(\eta) = E(\eta) - E(0) \quad (4.20)$$

burada η merkezi atomun örgü noktasından olan yerdeğiştirmesidir. Hesaplamalar;

$$\Delta E(\eta) \approx \Delta E^{cl}(\eta) \quad (4.21)$$

yaklaşımı kullanılarak yapıldı. E^{cl} kümenin toplam enerjisidir. Toplam enerjiler ve tek elektron küme özellikleri Hartree-Fock-Roothaan ab-initio MO LCAO SCF formalizmi kullanılarak GAMESS (The General Atomic and Molecular Electronic Structure System) Kuantum Kimyası paketinin kişisel bilgisayar (PC) versiyonunda yapıldı. Korelasyon etkileri Möller—Plesset pertürbasyon teorisi (MP2) dahilinde değerlendirildi. Hesaplamalarda Oksijen atomu için TZV (10s6p)/[5s3p] baz seti Dunning'in d-tipi polarizasyon fonksiyonu ile birlikte; Hidrojen atomu için, Dunning ve Hay'in DZV baz seti ve de Ti ile Nb için [I. Hyla-Kryspin, J. Demuynck, A. Strich and M. Benard, 1981] çalışmalarından alınan uncontracted baz kümesi (13s,7p,5d) ve (14s,8s,7d) kullanılmıştır. Kristalde atomu örneğin s altörgüsüne aitmiş gibi göz önüne alacağız ve merkezi denge durumundan yerdeğistireceğiz. Yerel kuvvet sabitleri, $k^{loc}(s) = k^{sr}(s)$, toplam kristal enerjisinin, bu atomun $\eta_i(s)$ yerdeğistirmelerinin kuvvet serisindeki ikinci mertebeden terimlerin katsayıları olarak tanımlayacağız:

$$\Delta E(\vec{\eta}) = \frac{1}{2} k^{loc}(s) \eta^2 + \frac{1}{4} b_1 (\eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4) + \frac{1}{2} b_2 (\eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_1^2 \eta_3^2 + \eta_2^2 \eta_3^2) + g(\eta^6) \quad (4.22)$$

Sağ taraftaki dördüncü terim, ΔE açılımındaki altıncı mertebeden anharmonik terimleri içerir. Denklem (4.22)'ye göre, $k^{loc} = 2\Delta E(\eta)/\eta^2|_{\eta=0}$ [Simetri açısından denklem (4.22) lineer terimler içermez]. Optik kuvvet sabitleri $k(s)$ lerin tersine, yerel kuvvet sabitleri $k^{loc}(s)$ ler, sadece kısa erimli etkileşmelerden kaynaklı katkı içerir yani $k^{loc}(s) = k^{sr}(s)$. Optik kuvvet sabitleri ise uzun erimli hücreler arası dipol dipol etkileşmelerinden katkılar sağlar [O.E. Kvyatkovskii, 1985, 1993, 2000; O.E.Kvyatkovskii, E.G.Maksimov, 1988]. $k^{loc}(s)$ 'e Madelung enerjisi katkısı kübik perovskitlerde A ve B noktaları için sıfırdır.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Yaptığımız hesaplamalar sonucu bulduğumuz anharmonik parametreler (BaTiO_3 ve KNbO_3 için) Tablo 1 de verilmiştir. Ayrıca BaTiO_3 , SrTiO_3 , KNbO_3 için merkezi simetrik konumdaki atomların içinde bulundukları adyabatik potansiyeller grafik 1, 2, 3, 4 ve 5 de sunulmuştur. Tablo 1 yerel kuvvet sabitleri $k^{\text{loc}}(\text{s})$ 'in kümesel *ab initio* hesaplama sonuçlarını vermektedir, harmonik parametre a , BaTiO_3 ve KNbO_3 kübik perovskitlerde Ti ve Nb atomu için hesaplanmıştır. Bu bileşikler için hemen görülür ki yerel kuvvet sabitleri atomik kuvvet sabitleri,

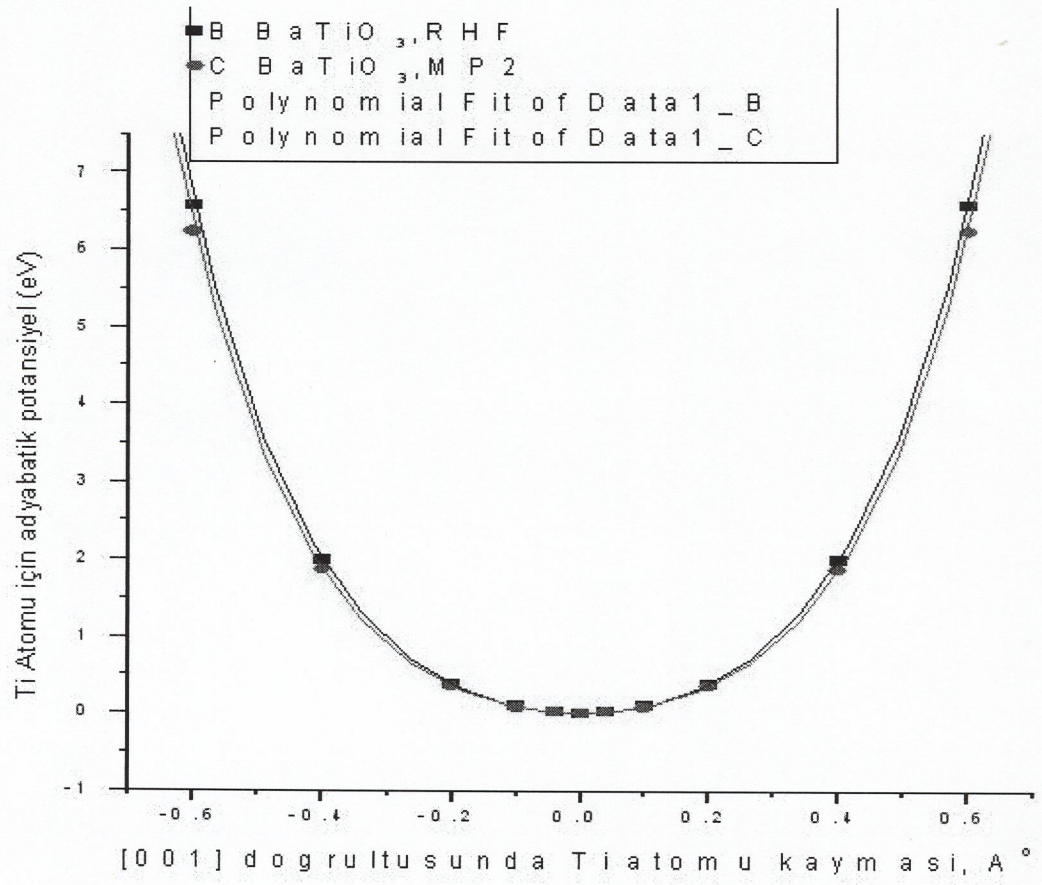
$$k_{at} = \frac{e^2}{r_0^3} \cong 2 \text{ eV/\AA}^2 \quad (r_0, \text{ B-O bağ uzunluğudur}), \text{ ile kıyaslandığında pozitif ve}$$

büyüktür. $k^{\text{loc}}(\text{B})$ değerleri Nb ve Ti oksitleri için en büyüktür, bu da B-O bağ kovalentliğini dengede tutan etkinin işaretidir. Bu sonuçlar B atomunun perovskitin paraelektrik fazında off-centre olması kabullenimini getirir. Ti ve Nb altörgüleri için denklem (4.19) dan, [W. Zhong, R.D. King-Smith and David Vanderbilt, 1994] çalışmalarından alınan Born-etkin yükleri değerlerine karşı gelen, V_0 değerleri Tablo 1'in alt kısmında verilmiştir.

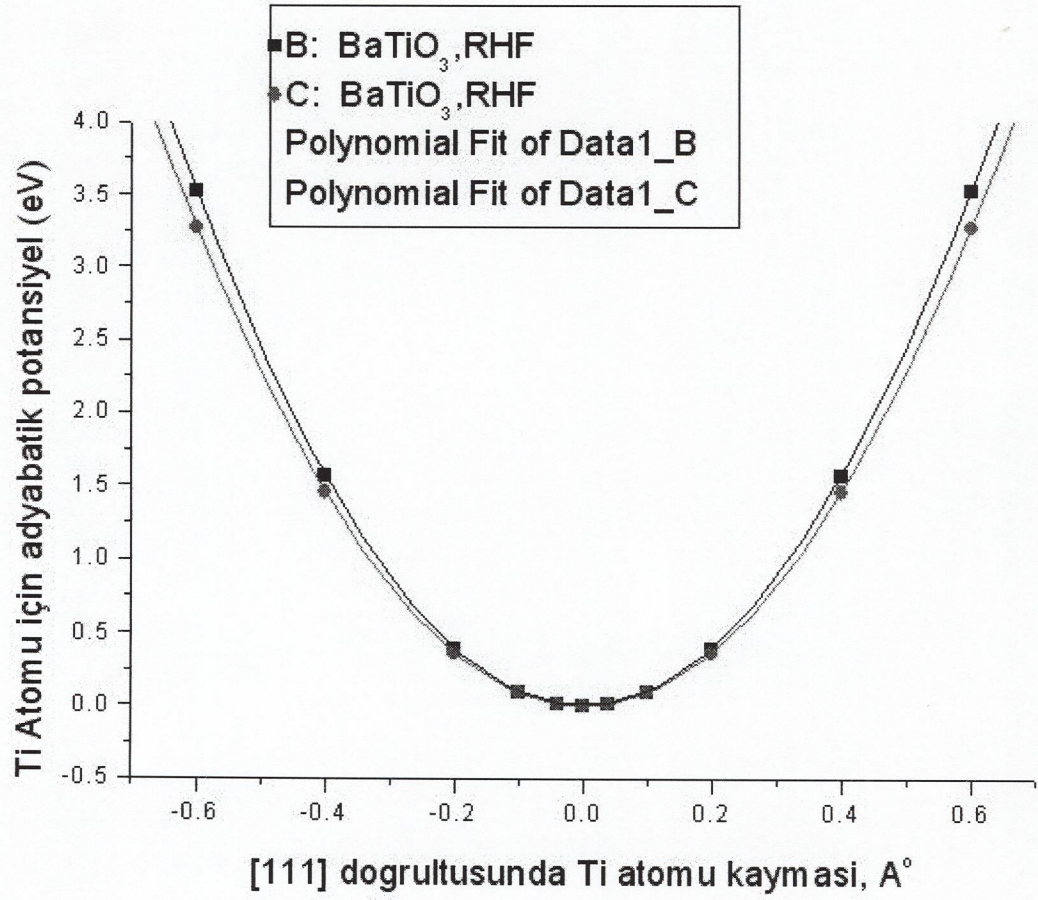
Diğer yeni sonuçlar, kümesel *ab initio* metod kullanılarak hesaplanan anharmonik sabitler b_1 ve b_2 dir. Görürüz ki bu nicelikler de harmonik sabit a gibi elektron korelasyonundan etkilenirler.

TABLO 4.1. Tek İyon Modelinin BaTiO₃ (Ti ferroelektrik olarak aktif atom) ve KNbO₃ (Nb ferroelektrik olarak aktif atom) için ab initio hesaplama ile elde edilen parametreleri (ERDİNÇ B., 2006)

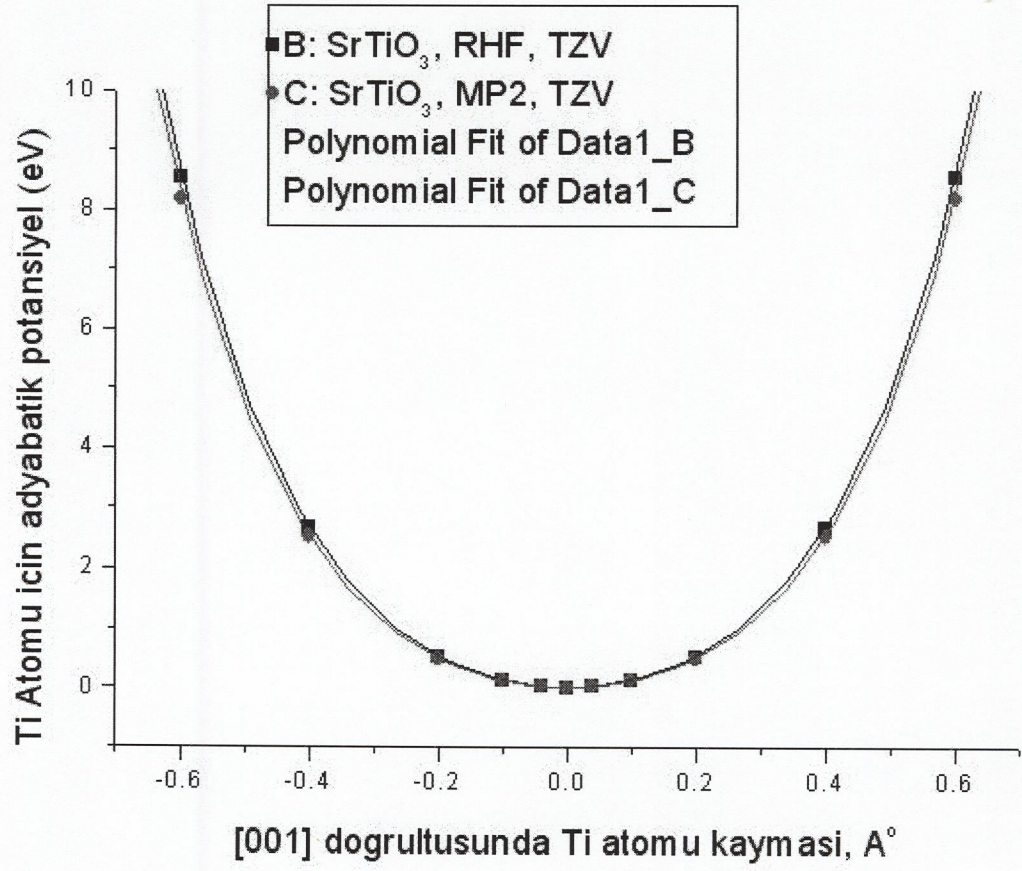
	BaTiO ₃		KNbO ₃	
	RHF	RHF+MP2	RHF	RHF+MP2
a , eV/Å ²	19.1	19.4	34.31	36.85
$\hbar\Omega$, K	471	475	454	471
$\xi = \frac{V_0}{a}$	1.034	1.018	1.029	0.958
b_1 , eV/Å ⁴	99.1	103.5	144.1	147.7
b_2 , eV/Å ⁴	-35.6	-43.3	-72.2	-85.6
$b=3b_1+2b_2$, eV/Å ⁴	224.2	223.7	287.9	271.8
$E^{sr} = \frac{a^2}{b}$, 10 ⁴ K	1.89	1.95	4.745	5.798
$T_0^{cl} = (1-\xi^{-1})E^{sr}$, K	621	345	1337	< 0
T_0 , K	590	277	1324	—
$\Delta T_0^{quant} = T_0 - T_0^{cl}$, K	-31	-68	-13	—



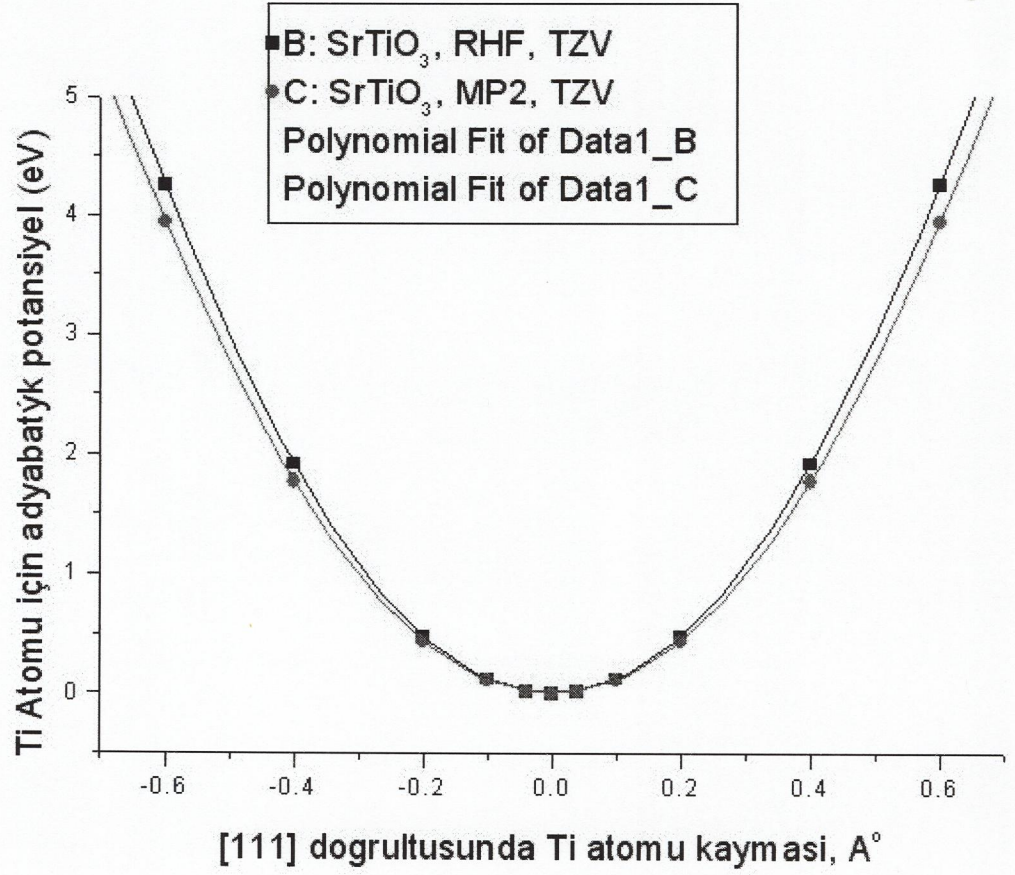
Grafik 4.1: BaTiO₃ te Ti atomunun içinde bulunduğu adyabatik potansiyel; yerdeğiştirmeler [001] doğrultusundadır.



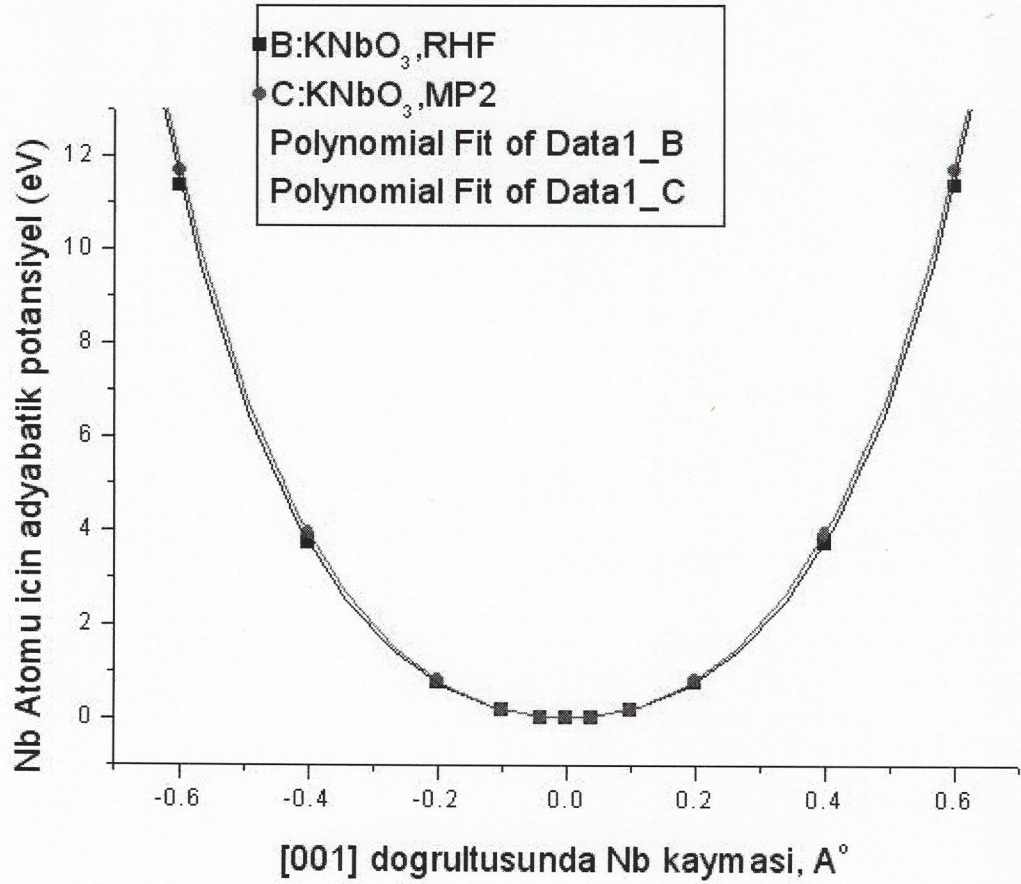
Grafik 4.2: BaTiO₃ te Ti atomunun içinde bulunduğu adyabatik potansiyel; yerdeğişirmeler [111] doğrultusundadır.



Grafik 4.3: SrTiO₃ te Ti atomunun içinde bulunduğu adyabatik potansiyel; yerdeğiştirmeler [001] doğrultusundadır.



Grafik 4.4: SrTiO₃ te Ti atomunun içinde bulunduğu adyabatik potansiyel; yerdeğişirmeler [111] doğrultusundadır.



Grafik 4.5: KNbO₃ te Nb atomunun içinde bulunduğu adyabatik potansiyel; yerdeğiştirmeler [001] doğrultusundadır.

Sonuçları tek bir küme seçerek aldığımız için elde edilen grafikler deneyle nitel olarak uyumlu olmasına rağmen nicel olarak bir uyumdan bahsetmek doğru olmayacaktır. Bu durumu daha büyük kümeler için hesaplamalar yaparsak aşabiliriz. Bundan sonraki hedefimiz kümeleri büyütüp gerçek sonuçlarla uyumlu sonuçlar üretmeye çalışmak olacaktır. Adyabatik Potansiyel için verdiğimiz grafiklerden görüleceği gibi, öngördüğümüz gibi BaTiO₃ ve SrTiO₃ bileşiklerinde [001] ve [111] yönlerinde hesapladığımız değerler deneyle nitel olarak uyum içindedir. Yani BaTiO₃'teki ferroelektrik kararlılık SrTiO₃'e göre daha anlaşılır durumdadır. Bu da A tipi atomların ferroelektriklik üzerine etkisinin önemini vurgulamaktadır.

KAYNAKLAR

- AHUJA, R., O. ERİKSSON, B. JOHANSSON, APPL. J., 2001. Phys. 90 1854.
- AUCIELLO, O., SCOTT, J.F., RAMESH, R., 1998. Phys. Today 51 (7) 22.
- BERSUKER, I.B., GRÎNCHOÎ, N.N., FEDORCO, T.A., 1994. Ferroelecrics, 153 1
- COHEN, R.E., KRAKAUER, H., 1994. Phys. Rev. B 42 6416
- COHEN, R.E., KRAKAUER, H., 1990. Lattice dynamics and origin of ferroelectricity in BaTiO₃: Linearized augmented plane wave total energy calculations. Phys. Rev. B 42: 6416-6423.
- COHEN, R.E., 1992. Origin of ferroelectricity in oxide ferroelectrics and difference in ferroelectric behavior of BaTiO₃ and PbTiO₃. Nature, 358:136-138.
- COHEN, R.E., KRAKAUER, H., 1992. Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of BaTiO₃ and PbTiO₃. Ferroelectrics, 136:65-83.
- COTTENIER, S., 2004. Density Functional Theory and The Family of (L)APW-methods: astep-by-step introduction, ISBN 90-807215-1-4, Belgium, 65.
- ELLİALTİOĞLU, S., WOLFRAM, T., 1977. Phys. Rev. B 15 5909;
- ELLİALTİOĞLU, S., WOLFRAM, T., 1981. Phys. Rev. B 25 2697.
- ERDİNÇ, B., 2006, Perovskit Yapıdaki Bazı Kristallerde İzotop Yerleştirmenin Faz Geçiş Sıcaklığı Üzerine Etkilerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana.
- GRAHAM, W., AND COOPER, D. L., 1983. Ab initio molecular orbital calculation for chemist, London.
- HENRICK, V.E., COX, P.A. The Surface Science of Metal Oxides, Cambridge University Press, New York, 1994.
- JUNQUERA, J., ZİMMER, M., ORDEJON, P., GHOSEZ, P., 2003. Phys. Rev. B 67 155327.
- KAHN, A.H., AND LEYENDECKER, A.J., 1964. Phys. Rev. Vol. 135, A1321.
- KARADAĞ, F., PALAZ, S., GÜNGÖR, S., MAMEDOV, A., KVVATKOVSKII, O, E., 2003. Cluster Ab Initio Calculations of the Shape of Local Potential

- Well and of Positions for Oxygen Atoms in PCN (C=Cd). *Ferroelectrics*, Vol. 283 61-66.
- KARADAĞ, F., 2002. The structure of the noncentrosymmetric ferroelectrics and the influence of the phase transition on their electronic structure. Adana.
- KING-SMITH, R.D., VANDERBILT, D., 1992. *Ferroelectrics* 136 85.
- KING-SMITH, R.D., VANDERBILT, D.A., 1994. First-principles investigation of ferroelectricity in perovskite compounds. *Phys. Rev. B*, 49:5828-5844
- LINES, M. E., GLASS, A. M., 1977. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Clarendon Press, Oxford.
- LINES, M.E., GLASS, A.M., *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1977.
- KITTEL C., 1968. *Introduction to Solid State Physics*.
- KVYATKOVSKII, O, E. ve B:F: SHCHEGOLEV, 1993. Models of structural disorder in ferroelectric perovskites. First principles cluster calculations for BaTiO₃ and KNbO₃ *Ferroelectrics*, vol. 153: 207-212
- KVYATKOVSKII, O, E., KARADAĞ, F., MAMEDOV, A., ZAKHAROV, G.A., 2004. *Physics of the Solid State* Vol. 46, No. 9, pp. 1663-1667.
- MATTHEISS, L.F., 1972. *Phys. Rev.*, B6, page 4718, 4740.
- MIGONI, R., ve ark., 1976. Origin of Raman Scattering and Ferroelectricity in Oxidic Perovskites. *Phys.Rev.Lett.*, 37: 1155-1158.
- MITSUI, T., TATSUZAKI, I., NAKAMURA, E., 1976. *An Introduction to the physics of ferroelectrics*. New York: Gordon and Breach.
- PENG, Y.P. ve ark., 2000. *Phys. Lett. A* 269 170
- PERKINS, P.G., WINTER, D.M., 1983. *J. Phys. C* 16 3481
- PERTOSA, P., MICHEL-CALENDINI, F.M. 1978. *Phys. Rev. B* 17 2011.
- PISKUNOV, S., HEIFETS, E., EGLITIS, R.I., BORSTEL, G., 2004. *Compt. Mater. Sci.* 29 165.
- POSTNIKOV, A.V., NEUMANN, T., BROSTEL, G., 1994. Phonon properties of KNbO₃ and KTaO₃ from first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 50:758-763.

- POSTNIKOV, A.V., NEUMANN, T., BROSTEL, G., METHFESSEL, M., 1993. Ferroelectric structure of KNbO_3 and KTaO_3 from first-principles. *Phys. Rev. B*, 48:5910-5918.
- SAHA, S., SÌNHA, T.P., MOOKERJEE, A., 2000. *Phys. Rev. B* 62 8828.
- SEPLÌARSKY, M., ve ark., 2000. *Appl. Phys. Lett.* 76 3986
- SÌNGH, D.J., 1992. *Ferroelectrics* 164 143.
- SÌNGH, D.J., BOYER, L.L., 1992. First principles analysis of vibrational mods in KNbO_3 . *Ferroelectrics*, 136:95-103.
- SMOLENSKII, G. A., 1984. *Ferroelectrics and Related Materials*. New York: Gordon and Breach.
- SPÌTZER, W.G., MÌLLER, R.C., KLEINMAN, D.A., HOWED, L.E., 1962. *Phys. Rev.* 126 1710.
- SZABO, A., OSLUND, N.S., *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*
- TÌNTE, S., STACHÌOTTÌ, M.G., 1998. *Phys. Rev. B* 58 11959.
- WANG, Y.X., ZHONG, W.L., WANG, C.L., ZANG, P.L., 2001. *Solid State Commun.* 117 461
- XU, Y., 1991. *Ferroelectric Materials and Their Applications*. North-Holland
- ZHONG, W., ve VANDERBÌLT, D., 1996. Effect of Quantum Fluctuations on Structural Phase Transitions in SrTiO_3 and BaTiO_3 . *Phys. Rev. B*, 53: 5047–5050.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Osmaniye- Düziçi ilçesinin Gökçayır Köyü'nde, ailemin onuncu çocuğu olarak dünyaya geldim. İlk ve orta öğrenimimi Düziçi'nde tamamladım. 1999 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden mezun oldum. Aynı yıl Milli Eğitim Müdürlüğü kadrosunda sınıf öğretmeni olarak çalışmaya başladım. 2004 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisansa başladım. Halen Yeşiloba İlköğretim Okulu'nda öğretmen olarak çalışmaktayım.