



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

NANOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

**YbFe_2As_2 NANO KRİSTALİ ÜZERİNE MEKANİK VE
TİTREŞİMSEL KARARLILIK ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatih Yavuzhan DERİNGÖL

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK**

AKSARAY, 2024

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 212358006 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi Fatih Yavuzhan DERİNGÖL tarafından hazırlanan “**YbFe₂As₂ NANO KRİSTALİ ÜZERİNE MEKANİK VE TİTREŞİMSSEL KARARLILIK ANALİZİ**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Nanoteknoloji Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK

Aksaray Üniversitesi

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

.....

Üye: Prof. Dr. Nefise ÖZÇELİK

Aksaray Üniversitesi

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

.....

Üye: Prof. Dr. Nurettin KÖRÖZLÜ

Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

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

.....

Tez Savunma Tarihi: 08/02/2024

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

.....

Prof. Dr. Mehmet Ali HINIS

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinallliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Fatih Yavuzhan DERİNGÖL

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca insani ve ahlaki değerleriyle örnek edindiğim, ilminden faydalandığım ve bu süreçte bana gerekli hoşgörü ve sabrı gösteren değerli danışman hocam Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK'a ve bu çalışmamda yapılan iş-işlemler konusunda ve araştırmalarım konusunda benden yardımlarını esirgemeyen ve bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan hocalarım, ailem ve dostlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu araştırmada yer alan tüm nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

Fatih Yavuzhan DERİNGÖL
AKSARAY, 2024

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
ŞEKİLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER	2
2.1 Çok Cisim Problemi	2
2.2 Deney ve Teori	2
2.3 Hesaplamalı Fizik.....	3
2.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	3
3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ	4
3.1 Fonksiyoneller	4
3.2 Schrödinger Denklemi.....	6
3.3 Hartree- Fock.....	9
3.4 Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	12
3.4.1 Hohenberg-Kohn teoremleri.....	13
3.4.2 Thomas-Fermi-Dirac	15
3.4.3 Kohn-Sham	16
3.4.4 Kohn-Sham enerjisini minimimizasyonu	17
3.4.5 Öz uyumlu alan teorisi.....	18
3.4.6 Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri	19
3.4.7 Kuvvetlerin hesaplanması.....	21
3.4.8 Zor - zorlama	21
3.5 Temel Setler	22
3.5.1 Atomik orbitaller	22
3.5.2 Düzlem dalgalar.....	22
3.5.3 Periyodiklik.....	23
3.5.4 Pseudo potansiyeller	25
3.5.5 PAW yöntemi	26
4. METOT VE ARAÇLAR	29
5. KURAMSAL ÇALIŞMA VE BULGULAR	30
5.1 Yapısal Özellikler.....	32
5.2 Elektronik Özellikler	34
5.3 Mekanik Özellikler.....	37
5.4 Titreşimsel Özellikler	40
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	47
KAYNAKLAR	49
EKLER.....	55
EK A. Kristal Görünümleri	56
K B. Elektronik Band Yapıları	58
ÖZGEÇMİŞ.....	61

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YbFe₂As₂ NANO KRİSTALİ ÜZERİNE MEKANİK VE TİTREŞİMSSEL KARARLILIK ANALİZİ

Fatih Yavuzhan DERİNGÖL

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK

ÖZET

Bu tez çalışmasında, YbFe₂As₂ nano kristalinin muhtemel temel durumlarının belirlenmesi amacıyla kuantum kimyası temelli VASP paket programı ile hesaplamalar yapıldı. Yüksek sıcaklık tek kristal deneysel ve kuramsal çalışmalarında monoklinik fazda olduğu raporlanan bu bileşik için 1-2-2 sitokiyometride birçok yapı incelendi. İncelemelerde Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) temelli standart Genelleştirilmiş Gradyent yaklaşımı (GGA) esas alındı. Değiş-tokuş korelasyon katkısını ise Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parametrizasyonu kullanılarak hesaba katıldı.

Yapılan hesaplamalar sonucu 7 farklı fazda kristallerin mekanik ve titreşimsel olarak kararlı olabileceği belirlendi. Zor-Zorlanma yöntemi ve Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon teorisi ile belirlenen ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{ij}) ve fonon dağılımları incelenerek bu kararlılıklar belirlendi. Bileşiğin bu tespit edilen fazlarda mekanik modülleri (Bulk modülü, Shear modülü, Young modülü, Poisson oranı, Debye sıcaklığı ve Ortam ses hızları) ve Vickers sertlik parametreleri hesaplanıp yorumlandı. Ek olarak, oda sıcaklığı ısı kapasiteleri ve temel titreşim modları elde edildi. Ulaşılan bulgular mevcut deneysel ve teorik verilerle karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: YbFe₂As₂, Mekanik Kararlılık, Titreşimsel Kararlılık, Sertlik.

Şubat, 2024; 61 sayfa

M.Sc. THESIS

**MECHANICAL AND VIBRATIONAL STABILITY ANALYSIS ON YbFe₂As₂
NANOCRYSTAL**

Fatih Yavuzhan DERİNGÖL

**Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanotechnology**

Supervisor: Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK

ABSTRACT

In this thesis study, the possible ground states of YbFe₂As₂ nanocrystals were computationally investigated using the quantum chemistry-based VASP package program. Numerous structures were examined in a 1-2-2 stoichiometry for this compound where the high-temperature single-crystal experimental and theoretical studies have been reported to be in a monoclinic phase. The Density Functional Theory (DFT) based standard Generalized Gradient Approximation (GGA) was employed in the investigations. The exchange-correlation contribution was considered using the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parameterization.

The calculations revealed that the titled crystal could be mechanically and vibrationally stable in 7 different phases. The second-order elastic constants (C_{ij}) and phonon dispersions, determined through the Strain-Stress method and Density Functional Perturbation Theory, were analyzed to confirm the stabilities. Mechanical moduli (bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, Debye temperature, and ambient sound velocities) and Vickers hardness parameters of the compound in the discovered phases were computed and interpreted. Additionally, room temperature heat capacities and fundamental vibration modes were obtained. The findings were compared with existing experimental and theoretical data.

Keywords: YbFe₂As₂, Mechanical Stability, Vibrational Stability, Hardness.

February, 2024; 61 pages

ŞEKİLER DİZİNİ

Şekil 5.1. Tetragonal (TET-I) yapıda YbFe_2As_2 kristal görünümüleri.....	32
Şekil 5.2. Monoklinik (MC-III) yapıda YbFe_2As_2 kristal görünümüleri	33
Şekil 5.3. Enerji hacim eğrileri	33
Şekil 5.4. Durum yoğunluğu eğrileri	35
Şekil 5.5. Kısmi Durum yoğunluğu (PDOS) eğrileri.....	36
Şekil 5.6. YbFe_2As_2 kristalinin Tetragonal (TET-I) fazda yük yoğunluğu.	37
Şekil 5.7. TET-I fazında fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri.....	41
Şekil 5.8. TRI fazında fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri.	42
Şekil 5.9. MC-I fazında fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri	42
Şekil 5.10. MC-II fazında fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri.....	43
Şekil 5.11. ORT fazında fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri	43
Şekil 5.12. MC-III fazında fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri.	44
Şekil 5.13. TET-II fazında fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri.....	44
Şekil A.1. Trigonal (TRI) yapıda YbFe_2As_2 kristal görünümüleri.....	56
Şekil A.2. Tetragonal (TET-II) yapıda YbFe_2As_2 kristal görünümüleri	56
Şekil A.3. Monoklinik (MC-I) yapıda YbFe_2As_2 kristal görünümüleri	56
Şekil A.4. Monoklinik (MC-II) yapıda YbFe_2As_2 kristal görünümüleri	57
Şekil A.5. Ortorombik (ORT) yapıda YbFe_2As_2 kristal görünümüleri	57
Şekil B.1. TET-I fazında birinci Brillouin bölgesi boyunca çizdirilen elektronik band yapısı	58
Şekil B.2. TRI fazında birinci Brillouin bölgesi boyunca çizdirilen elektronik band yapısı	58
Şekil B.3. MC-I fazında birinci Brillouin bölgesi boyunca çizdirilen elektronik band yapısı.	58
Şekil B.4. MC-II fazında birinci Brillouin bölgesi boyunca çizdirilen elektronik band yapısı	59
Şekil B.5. ORT fazında birinci Brillouin bölgesi boyunca çizdirilen elektronik band yapısı.	59
Şekil B.6. MC-III fazında birinci Brillouin bölgesi boyunca çizdirilen elektronik band yapısı	59
Şekil B.7. TET-II fazında birinci Brillouin bölgesi boyunca çizdirilen elektronik band yapısı.	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. 1-2-2 sitokiyometride tespit edilen kararlı fazlar ve YbFe_2As_2 için hesaplanan iç koordinat değerleri.	31
Çizelge 5.2. YbFe_2As_2 kristalinin temel durum sabitleri	34
Çizelge 5.3. YbFe_2As_2 için ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{ij} , GPa)	38
Çizelge 5.4. YbFe_2As_2 için hesaplanan Bulk modülleri (B, GPa) Shear modülleri (G, GPa), Young modülleri (E, GPa), Poisson oranları (ν), Pugh oranları (B/G), Ses hızları (Boyuna (V_l), Enine (V_t) ve Ortalama (V_m), m/s), Debye sıcaklıkları (Θ_D , K) ve Vickers sertlikleri (H_v , GPa)	39
Çizelge 5.5. Titreşimsel hesaplamalar için kullanılan değerler ve atom sayıları.....	40
Çizelge 5.6. YbFe_2As_2 kristalinin TET-I, TRI ve TET-II fazlarında Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri	45
Çizelge 5.7. YbFe_2As_2 kristalinin MC-I fazında Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.....	45
Çizelge 5.8. YbFe_2As_2 kristalinin MC-II, ORT ve MC-III fazlarında Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri	46

SİMGELER VE KISALTMALAR

B3LYP	Becke tipi 3 parametrelı Lee-Yang-Parr modeli
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DFPT	Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisi
PDOS	Kısmi Durum Yoğunluğu
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
K-S	Kohn-Sham
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
PBE	Perdew Burke Enzerhof
PW	Perdew ve Wang
H-F	Hartree-Fock
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
B	Bulk modülü
E	Young modülü
G	Shear modülü
C_{ij}	Elastik sabitler
S	Slater Determinant
Yb	İterbiyum
Fe	Demir
As	Arsenik
Sb	Stibium (Antimon)
H	Hamilton
H_v	Vicker sertlik değeri
V	Hacim
V^{pot}	Potansiyel enerji
V_l	Boyuna ses hızı
V_m	Ortalama ses hızı
V_t	Enine ses hızı
ν	Poisson oranı
σ, ϵ	Zor-Zorlanma tensörü
ρ	Yoğunluk
Ψ	Dalga fonksiyonu
θ_D	Debye sıcaklığı

1. GİRİŞ

Son yıllarda keşfedilen demir bazlı süperiletkenler büyük ilgi görmüştür. Bunun ana sebebi ise süperiletkenlik geçiş sıcaklığının 56 Kelvin (K)'a kadar yükseliyor olmasıdır. Bu süperiletkenliğin ise antiferromanyetik (AFM) veya spin yoğunluklu dalga (SDW) kaynaklı metalik ana bileşenlerden kaynaklandığı raporlanmıştır [1-10]. Demir bazlı süperiletkenlerin ana bileşen elementleri, spin yoğunluklu dalgaların değişimi etkisinde azalan sıcaklık ile tetragonalden ortorombiğe yapısal bir geçiş sergilediği ve yeniden düzenlenen AFM sistemle beraber anormal metalik davranış sergilediği bilinmektedir [10]. BaFe_2As_2 polikristali üzerine yapılan çalışmalar bu duruma örnek olarak verilebilir [1]. Demir bazlı oksiarzenid süperiletkenler, manyetizma ile süperiletkenlik arasındaki etkileşimi incelemek için bir fırsat vermiş ve birçok teorik ve deneysel çalışmaya da konu olmuştur [1, 11-13]. Yine bu serinin bir elemanı olan YbFe_2As_2 tek kristali üzerine manyetik özelliklerine dayalı deneysel ve kuramsal birkaç çalışma yayınlanmıştır [1, 14-16]. Raj ve vd. YbFe_2As_2 tek kristallerinin manyetik davranışını [1], ve sonrasında ise yüksek sıcaklık altında sentezi ve elektronik özellikleri üzerine çalışmalar yapmışlardır [14-16].

Arndt Simon ise düz bantların, malzemede süperiletkenlik için gerekli bir kıstas olan elektronik bant yapısındaki özel bir enerji bant tipi olduğunu belirtmiştir [17]. Zhong ve vd. [18] ise düz bantların varlığı durumunda elektronun kinetik enerjisinin bastırıldığı ve kritik Coulomb Potansiyeli ile bu tip malzemelerin ferromanyetizma ve süperiletkenlik sergileyebildiğini vurgulamıştır. Raj ve vd. yaptıkları DFT çalışması sonucu bu durumun YbFe_2As_2 'de beklenebileceğini öngörmüşlerdir [14].

Her ne kadar YbFe_2As_2 nano kristali sentezi ve manyetik özellikleri üzerine çalışmalar olsa da, temel durum ve faz geçişleri ile ilgili bildiğimiz kadarıyla çalışma bulunmamaktadır. Bu malzemenin kısıtlı yapısal ve fiziksel özellikleri yayınlanmasına karşın, detaylı elektronik, mekanik ve titreşimsel özelliklerinin ortaya konulmadığı görülmektedir.

Bu tez çalışmasında YbFe_2As_2 kristalinin, deneysel olarak sentezi bulunan monoklinik yapıdan farklı daha kararlı bir yapısının varlığının olup olmadığı araştırılmıştır. Bu amaçla bileşiğin yapısal, mekaniksel ve titreşimsel kararlılıkları Ab-initio [19-20] yöntemler ile ayrıntılı şekilde incelenmiştir.

2. TEMEL BİLGİLER

Atomların ve moleküllerin nanometre ölçeğinde yapılan kristal ve yüzey araştırmaları büyük teknolojik öneme sahiptir [21-23]. Bu nanölçekli sistemlerin kuantum doğası, onlara klasik analoglardan oldukça farklı yeni özellikler kazandırır. Kristal ve yüzey bilimi için mevcut deneysel tekniklerdeki hızlı ilerleme, atom ve moleküllerin görüntülenmesini [24], manipülasyonunu [25], kontrolünü [26] ve sentezlenmesini [27] mümkün kılmıştır. Bu teknikleri kullanarak, bu sistemlerin yeni kuantum davranışını anlamak, teknolojik olarak kullanışlı cihazlar inşa etmeye çalışmak, birçok bilimsel problemi çözme potansiyeline sahiptir. Üretilen nano malzemelerin potansiyel kullanımlar arasında yapay güneş hücreleri [28], hidrojen depolama ortamları [29], katalizörler [30], gaz sensörleri [31], bilgi depolama [32], taşıma [33] ve işleme [34] cihazları yer alır.

2.1 Çok Cisim Problemi

Nanoteknoloji, çeşitli araştırma alanlarını içeren geniş bir terimdir [35]. Temeli, nanometre ölçekli sistemler tarafından sergilenen klasik olmayan davranışları belirlemek ve kullanmak, geniş bir bilimsel sorun yelpazesine yeni çözümler üretmektir. Bunlar arasında, elektronik cihazların mevcut boyutlarının küçültülmesi [36], kuantum hesaplamada yeni yaklaşımlar ve sağlık hizmetleri, temiz enerji ve çevresel uygulamalar gibi birçok alanda kullanımları sayılabilir [37].

2.2 Deney ve Teori

Nanoteknoloji ve malzeme bilimi genellikle gerçek dünya teknolojik sorunlarına çözüm sağlamaya odaklanır. Sonuç olarak, potansiyel kullanımı gösteren sistemlerin inşa edilmesi ve karakterize edilmesi genellikle son hedef olur. Mühendislik uygulamalarında karşılaşılan pek çok zorluk güvenli, ucuz ve tekrar edilebilir sistemler tasarlanması ile aşılması gerekmektedir. Nanoteknoloji, deney ve teorik teknikleri de kullanarak sorunlara büyük ölçüde katkı sağlar. Öncelikle belirtmek gerekir ki büyük ölçekli deneyler yapmak pratikte mümkün olmayabilir. Bunun yerine, sistemleri teorik olarak incelemek, hangi sistemlerin veya tasarımların en umut verici ve deneysel olarak incelenmeye değer olduğu konusunda tahminlerde bulunmak gerekir. Ayrıca deneysel sonuçlar her zaman basit bir şekilde yorumlanamaz. Ancak temel teorik

analizler ile temel fiziksel prensipleri açıklamak ve herhangi bir belirsizliği çözmek daha verimli olabilir.

2.3 Hesaplamalı Fizik

İncelenecek kristaller esasında, atom çekirdekleri ve etraflarında dolanan elektronların oluşturduğu bir sistemdir. Bu nanometre ölçekli sistemlerin davranışı Schrödinger denklemi temelli çözümlenmeye çalışılır. Ancak bu denklem, hidrojen atomu gibi çok basit sistemler için analitik olarak çözülebilir. Molekül, kristal veya yüzey gibi çok atomlu sistemleri tanımlamakta kullanmak için çeşitli yaklaşımsal metotlara ihtiyaç duyulur. Kuantum mekaniği davranışını ifade eden karmaşık denklemleri yaklaşık olarak çözümlmesine izin veren birçok algoritma geliştirilmiştir. Hesaplama sunucularının işlem gücünün de artmasıyla, kuantum mekaniğine dayalı bu sistemlerinin teorik incelemelerinde önemli gelişmeler sağlanmıştır. Hesaplamalı fizik, şu anda devam eden ve gelecekteki potansiyel deneysel çalışmalar için yol gösterici ve öngörü sağlayan yaygın bir teknik olmaya devam etmektedir. Bu tezdeki çalışmalar, katı kristal sistemlerin kuantum mekaniğini incelemek için bu hesaplamalı metotlardan bazıları kullanacaktır.

2.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Atomik sistemlerinin elektronik yapısını ve özelliklerini hesaplamak için çok farklı metotlar bulunmaktadır. Özellikle, çok sayıda metodu içeren ve genel olarak kuantum kimyası olarak bilinen yöntemler kuşkusuz kesine yakın çözümler sağlayabilir. Bununla birlikte yaklaşık olarak 50-100 atom içeren sistemler için bile yüksek hesaplama maliyetleri (işlemci ve ram ihtiyacı, hesaplama zamanı) gerektirir. Bu alanda en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri de Yoğunluk Fonksiyonel Teorisidir (Density Functional Theory, DFT) [38, 39]. Bazı sınırlamalara sahip olsa da [40] bu yöntem, yaklaşık birkaç yüz atom içeren sistemler için temel durum elektronik yapılarının doğru ve düşük maliyetle hesaplanmasında verimlidir. Bu tez boyunca başlıca kullanılacak yöntem DFT olacaktır. Bu yöntem ile elde edilen elektronik yapı bilgileri ve devamında işlenen veriler ile sistemlerin mekanik ve titreşimsel davranışları hakkında bilgi sağlar. DFT'nin teorik yapısal anlatımı 3. Bölümde verilmiştir. Ayrıca ihtiyaç duyulduğunda DFT dışına çıkılarak farklı yöntemlerle de hesaplamalar desteklenecektir.

3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Bu bölüm, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin (DFT) temellerini anlatırken, tez boyunca kullanılacak bazı teknikleri de içerir. DFT ile ilgili sistematik ve daha kapsamlı bilgi için [41, 42] gibi birçok kitaba bakıla bilinir.

3.1 Fonksiyoneller

Bir fonksiyon, girdi olarak bir sayı alır ve çıktı olarak bir sayı döndürür. Bir sayıyı başka bir sayıya eşler denir. Bir fonksiyonel, girdi olarak bir fonksiyon alır ve çıktı olarak bir sayı döndürür. Bir fonksiyonu bir sayıya eşler.

$$\text{Fonksiyon: } y(x) = x^2 \quad \rightarrow y(x = 3) = 9 \quad (3.1)$$

$$\text{Fonksiyonel: } F[y(x)] = \int_0^1 y(x) dx \rightarrow F[y = x^2] = \frac{1}{3} \quad (3.2)$$

Denklem 2.2'deki gibi bir fonksiyonel, giriş fonksiyonunu tam olarak belirtmez. Aynı durum Denklem 2.1'de vardır. Bir fonksiyon da değişkeninin alacağı değeri belirtmez. DFT'de kullanılan temel fonksiyonel $E[n(r)]$; elektron yoğunluğu üzerinde işlem yaparak sistem enerjisini döndüren enerji fonksiyonudur.

DFT'nin enerji fonksiyoneli minimize edilmelidir ve bu nedenle fonksiyonel türevleme önemli bir kavramdır. Bir y değişkenine bağlı bir fonksiyon $F[y]$ düşünelim.

y_0 'dan başka bir noktaya ($y_0 + \delta y$) geçildiğinde fonksiyondaki değişim:

$$dF = F(y_0 + \delta y) - F(y_0) = F'(y_0)|_{y_0} dy \quad (3.3)$$

Ardından, y_n adlı bir dizi farklı değişkenle ilgili bir durumu düşünün. Türev, kısmi türevlerin toplamı olarak tanımlanır:

$$dF = \left. \frac{\partial F}{\partial y_1} \right|_{y_0} dy_1 + \left. \frac{\partial F}{\partial y_2} \right|_{y_0} dy_2 + \dots \quad (3.4)$$

Eğer bu durum bir dizi farklı değişken y_n içerecek şekilde genişletilirse, y bir n fonksiyonu haline gelir. Bu durumda, y şimdi bir $y(n)$ fonksiyonu ve F bir fonksiyonel $F[y(n)]$ haline gelir. Eğer y fonksiyonunun alanı, mesela x eksenini tanımlanırsa, $y_n = y(x_n)$ olur ve F fonksiyoneli girdi olarak, belirli bir nokta x_n 'deki fonksiyonun

değil, tüm bu noktadaki değerini alır. Dolayısıyla, F , $y(x)$ 'lerin fonksiyonel formudur.

$y(x)$ alt fonksiyonundaki küçük bir değişiklik, aslında bu fonksiyonu oluşturan tüm x_n lerde meydana gelen değişikliktir.

$$dF = \sum_{n=1}^N \left. \frac{\partial F}{\partial y_n} \right|_{y_0} dy_n \quad (3.5)$$

Noktaların aralıklarını küçük kabul edip fonksiyonu a ve b limitlerine sahip olacak şekilde tanımlamak, toplamı belirli bir integral haline getirir.

$$dF = \int_a^b dx \left. \frac{\delta F}{\delta y(x)} \right|_{y_0(x)} \delta y(x) \quad (3.6)$$

Bu ifade, bir fonksiyonel türevin tanımını verir, ancak bunu hesaplamamanın bir yolunu sağlamaz. Bununla birlikte, sol tarafındaki değişiklik açıkça hesaplanabilir.

$$dF = F[y + \delta y] - F[y] \quad (3.7)$$

Ardından bunu sol tarafıyla eşitleyerek, diferansiyel ile eşit olan kısmı bulmak mümkün olabilir. Bu, [37] gibi bir örnekle en iyi şekilde açıklanabilir.

$$T_{TF}[n(r)] = C_F \int n^{\frac{5}{3}}(r) dr \quad (3.8)$$

$$T_{TF}[n + \delta n] = C_F \int [n^{\frac{5}{3}}(r) + \frac{5}{3} n^{\frac{2}{3}}(r) \delta n(r) + \dots] dr \quad (3.9)$$

$$T_{TF}[n(r)] + \frac{5}{3} C_F \int n^{\frac{2}{3}}(r) \delta n(r) dr + \quad (3.10)$$

İki ifadeyi çıkartarak fonksiyoneldeki değişimi elde etmek ve bunu 2.6 denklemini ile eşitlemek suretiyle diferansiyeli şu şekilde hesaplanır:

$$\frac{\delta T_{TF}}{\delta n(r)} = \frac{5}{3} C_F n^{\frac{2}{3}} \quad (3.11)$$

Bir fonksiyonun veya fonksiyonelin ekstremumlarını (maksimum ve minimum değerleri) bulmak için türev almak yaygın bir problemdir. Ayrıca, belirli kısıtlamalara uyan fonksiyon veya fonksiyonelin ekstremumlarını bulmak sıkça gereklidir.

Fonksiyoneller belirli fiziksel sabitler esas alınarak minimize edilir. Bunun için ise Lagrange Çarpanları Yöntemi kullanılır. Örneğin, $f(x, y)$ fonksiyonunun, $g(x, y) = 0$ koşulu altındaki minimumunu bulmak için.

$$f(x, y) = x + 2y \quad (3.12)$$

$$g(x, y) = x^2 + y^2 - 1 \quad (3.13)$$

Bu, eğik bir düzlemlerle bir birim silindirin kesişiminin minimumunu ifade eder. Yeni bir fonksiyon, eski fonksiyonu içeren ve kısıtlama fonksiyonuyla çarpılmış olan Lagrange Çarpanı adı verilen bir sayıyla çarpılan bir fonksiyon olarak yazılır.

$$h(x, y) = f(x, y) + \lambda g(x, y) \quad (3.14)$$

$$h(x, y) = x + 2y + g(x^2 + y^2 - 1) \quad (3.15)$$

$$0 = \frac{\partial h}{\partial x} = 1 + \lambda x \quad (3.16)$$

$$0 = \frac{\partial h}{\partial y} = 2 + 2\lambda y \quad (3.17)$$

Kısıtlamayı tanımlayan denklemle birlikte, bu bize üç bilinmeyenli üç denklemi verir ve bu nedenle bu kısıtlamaya tabi minimumu bulmak için problemi çözebiliriz. Fonksiyoneller için de durum benzerdir. Diyelim ki $S[y(x)]$ 'in, $T[y(x)] = 0$ kısıtlamasına tabi minimize edilmesi gerekiyor. Formülasyon şu şekildedir:

$$R[y] = S[y] + \lambda T[y] \quad (3.18)$$

Ve aynı şekilde y 'ye göre fonksiyonel türevleme yaparak devam edilir.

$$\frac{\delta R}{\delta y} = \frac{\delta S}{\delta y} + \lambda \frac{\delta T}{\delta y} \quad (3.19)$$

3.2 Schrödinger Denklemleri

Maddenin nano ölçekteki özellikleri kuantum mekanik yasaları ile tanımlanır. Atomların ve elektronların davranışları yaklaşık olarak rölativistik olmayan Schrödinger denklemlerine göre belirlenir:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \hat{H} \Psi(r, t) \quad (3.20)$$

Statik bir durum göz önüne alındığında Hamiltoniyen zamandan bağımsızdır. Denklem daha sonra uzaya ve zamana bağlı parçalara ayrılabilir ve dalga fonksiyonu evrimi için iki ayrı denklem yazılabilir.

$$\Psi(r, t) = \varphi(r) \psi(t) \quad (3.21)$$

$$i \frac{d\psi(t)}{dt} = E \psi(t) \quad (3.22)$$

$$\hat{H} \varphi(r) = E \varphi(r) \quad (3.23)$$

Statik bir durumu ele alındığında, Hamiltonyen zamandan bağımsızdır. Denklem daha sonra uzaysal ve zamana bağlı parçalara ayrılabilir ve dalga fonksiyonu evrimi için iki ayrı denklem yazılabilir.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2m_A} \sum_A^M \nabla_A^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.24)$$

A ve B, çekirdekleri temsil eder ve i, j elektronları sayar. Bu karmaşık ifade, Born-Oppenheimer Yaklaşımını kullanarak basitleştirilebilir. Çekirdekler, çok daha ağır olduklarından dolayı elektronlara göre çok daha yavaş hareket ederler ve Born-Oppenheimer Yaklaşımına göre sabit kabul edilirler. Bu şekilde çekirdek kinetik enerjisi ihmal edilir. Dolayısıyla Hamiltonyen, sabit çekirdek etrafında dönen elektronların hareketine indirgenir. Bu nedenle, zamandan bağımsız Schrodinger Denklemindeki dalga fonksiyonu, elektronik ve nükleer bileşenlere ayrılabilir.

$$\Psi(\{r_i\}, \{R_A\}) = \Psi(\{r_i\}; \{R_A\}) \varphi\{R_A\} \quad (3.25)$$

Şimdi çözülecek denklem, aşağıdaki Hamiltonyen'e sahip olan statik bir çekirdek setini çevreleyen bir elektron kümesi için olan denklemdir.

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.26)$$

Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT), bu formdaki bir Hamiltonian ile bir Zamandan Bağımsız Schrödinger Denklemi'ni (TISE) çözmekle ilgilidir.

$$\hat{H}\psi(\{r\},\{R_A\}) = (\epsilon\{R_A\}\psi\{r\};\{R_A\}) \quad (3.27)$$

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (3.28)$$

Bu denklemi çözmek zordur ve analitik olarak sadece hidrojen atomu gibi basit sistemde mümkündür. Genel bir sistem için çözümlemek, DFT gibi yaklaşımsal hesaplama yöntemlerini gerektirir.

Zamandan Bağımsız Schrödinger Denklemi'ni (TISE) yaklaşık olarak çözmek için Varyasyon Prensipli kullanılır. Bu prensip; Temel durum dalga fonksiyonu tespitinde en iyi yaklaşımın, Hamiltonyen uygulandığında en düşük enerjiyi veren dalga fonksiyonu olduğunu söyler. Matematiksel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle \leq \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (3.29)$$

Bu, çoğu hesaplama yönteminin temel fikridir. Pek çok farklı dalga fonksiyonunu denenerek en düşük enerjiyi veren seçilir. Bu, gerçek dalga fonksiyonuna en iyi yaklaşımdır.

Uygulama aşamasında, dalga fonksiyonunun karmaşık yapısı ve $\frac{1}{r_{ij}}$ gibi iki elektronlu operatör formu çalışmayı zorlaştırır. Coulomb problemini çözmenin çeşitli yöntemleri olsa da, çok cisimli dalga fonksiyonunun antisimetrikliğini sağlayarak çözmek zordur. Ortalama Alan Teorileri, bu zorlukları çözmek için iki farklı düzenleme önerir. İlk olarak, her elektronun sistemin diğer tüm elektronları tarafından oluşturulan bir ortalama potansiyelde hareket ettiği varsayılır. Böylelikle her bir elektronun etkileşimini ayrı ayrı ele almaktansa bu ortalama potansiyel temel alınır. Bu, Hamiltonian'ı büyük ölçüde basitleştirir ve dalga fonksiyonunu basitleştirmeyi mümkün kılar. Artık karmaşık tüm elektron dalga fonksiyonuyla uğraşmak yerine, Slater Determinant (S) olarak bilinen, dalga fonksiyonunun bağlı olduğu değişkenlerin sayısını azaltan ancak yine de fiziksel olarak anlamlı olan basitleştirilmiş bir yaklaşım formuna dönüşmüştür. Bu şekilde çözüme ulaşmak için farklı birkaç yol vardır. Aşağıdaki yöntem, en yaygın kullanılan iki yöntemdir ve benzer kavramları içerir. Bunlardan Hartree-Fock yönteminin odak noktası sistemin dalga fonksiyonu iken, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinde ise sistemdeki toplam elektron yoğunluğu göz önüne alınır.

3.3 Hartree- Fock

Temel durumu bulmak için varyasyon prensibini uygulamanın başlıca zorluğu, durum vektörünün ($|\psi\rangle$) karmaşık, çok elektronlu ve çok boyutlu olmasıdır. Hartree-Fock yönteminin temel amacı, bu dalga fonksiyonunu daha işlenebilir bir forma dönüştürmektir. Bununla birlikte, bu yöntem, elektron-elektron etkileşimleri için ortalama alan gösterimi kullanır. İlk olarak, Hamiltonian'daki tek ve çoklu elektron terimleri ayrı gruplara ayrılır.

$$\hat{H} = \sum_i h(i) + \sum_{i<j} v(i,j) + v_{NN} \quad (3.30)$$

$$h(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (3.31)$$

Elektronik eşleşmenin olmadığı durumda sadece $\sum_i h(i)$ terimi vardır ve karmaşık çok elektronlu durum vektörü, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımına indirgenir.

$$\Psi(r_1 \dots r_N) = \phi_i(r_1)\phi_j(r_2)\dots\phi_k(r_N) \quad (3.32)$$

Bireysel elektronların dalga fonksiyonlarını birleştirmenin bu basit yöntemi Hartree çarpımı olarak bilinir. Tek elektronlu dalga fonksiyonlarının analizi, çok elektronlu bir dalga fonksiyonundan çok daha basittir. Çok elektronlu dalga fonksiyonu, sistemdeki her elektronun olasılık dağılımına dair bilgi içerir ve bu olasılıkların birbirlerine bağlı nasıl değiştiğini açıklar. Buna karşılık Hartree çarpımındaki terimler, bireysel elektronların olasılık dağılımlarıdır ve bu dağılımlar birbirine bağlı değildir. Tek elektronlu dalga fonksiyonlarının olasılık yoğunlukları görselleştirmek kolaydır; loplar, elektronların nerede bulunabileceğini göstermek için 3 boyutlu uzayda atomlar etrafında çizilebilir. Bunun aksine, tüm elektron dalga fonksiyonu için bu, herhangi bir bireysel elektron için toplam yük yoğunluğu için yapılabilir. Yalnızca etkileşime girmeyen elektronlar, bir Hartree-Çarpımı formunda dalga fonksiyonuna sahip olacaktır. Etkileşimler, Hartree-Çarpımı dalga fonksiyonuna yeni özellikler ekleyecektir. Ancak, bir Hartree-Çarpımı'nı bu etkileşimlerin etkilerini içerecek şekilde değiştirmek mümkünse, o zaman elektron-elektron etkileşimlerini açıkça hesaplamadan tüm elektron $|\psi\rangle$ 'yi daha doğru bir şekilde temsil eden bir dalga fonksiyonu oluşturmak mümkün olabilir.

Elektronların ayırt edilemez ve fermiyonik doğası anti-simetriyi ortaya çıkarır bu da Pauli Dışlama Prensibi'nin bir sonucudur. Hartree-Çarpımı'nın simetrik olmadığı gözlemlenebilir. Bir Hartree-Çarpımı'na anti-simetriyi zorlamak için, uzaysal orbital ϕ 'ler spin-orbital ψ 'lerle değiştirilir, ki bunlar uzaysal ve spin fonksiyonlarının çarpımıdır:

$$\psi(x) = X(\omega)\phi(\mathbf{r}) \quad (3.33)$$

burada ω , spin yukarı α ve spin aşağı β elektronları için değerler alabilir. Bu durumda:

$$\psi_{2i-1}(x) = \phi_i(\mathbf{r})\chi(\alpha) \quad (3.34)$$

$$\psi_{2i}(x) = \phi_i(\mathbf{r})\chi(\beta) \quad (3.35)$$

Tek elektron Schrödinger denkleminin bir formülasyonu şöyle yazılabilir:

$$h(i)\psi_j(x_i) = \varepsilon_j\psi_j(x_i) \quad (3.36)$$

Bu bilgilerle oluşturulan Hartree-Çarpımı şu şekildedir:

$$\psi^{\text{HP}}(x_1 \dots x_N) = \psi_1(x_1) \dots \psi_k(x_N) \quad (3.37)$$

Ancak bu denklem antisimetrik değildir. Bu spin-orbitaleri ψ kullanarak, bunları bir determinanla birleştirerek antisimetrik bir dalga fonksiyonu oluşturulabilir. Örneğin, iki elektronlu bir sistem için a ve b.

$$\psi^{\text{SD}}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_a(x_1) \psi_b(x_2) - \psi_b(x_1) \psi_a(x_2) \quad (3.38)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_a(x_1) & \psi_b(x_1) \\ \psi_a(x_2) & \psi_b(x_2) \end{vmatrix} \quad (3.39)$$

Şimdi varyasyon prensibinin kullanımı biraz değiştirilerek tüm dalga fonksiyonları üzerinde arama yapmak yerine, sadece Slater Determinant dalga fonksiyonları uzayında arama yapılır.

$$E = \min(\langle \psi_{\text{SD}} | \hat{H} | \psi_{\text{SD}} \rangle) > \langle \psi_{\text{AE}} | \hat{H} | \psi_{\text{AE}} \rangle \quad (3.40)$$

Bu elbette varyasyon serbestliğini azaltır ve bulunan enerjiyi minimumdur. Tüm elektron dalga fonksiyonu tek bir Slater determinantı değildir. Slater determinantı kullanmak, bir elektronun hareket ettiğini söylemekle eşdeğerdir. Ancak tüm diğer elektronların ortalama alan pozisyonundan kaynaklanan Coulomb itme etkilerini hissettiğini ve dalga fonksiyonunun gerekli asimetrisinden kaynaklanan bir değişim etkileşimini deneyimlediğini söylemekle eşdeğerdir. Slater determinant dalga fonksiyonu için enerji ifadesi aşağıdaki forma dönüşür.

$$E_{HF} = \langle \psi_{SD} | \hat{H} | \psi_{SD} \rangle = \sum_i \langle i | h(i) | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} [ii | jj] - [ij | ji] \quad (3.41)$$

Formüldeki kısımlar yerine;

$$\langle i | h(i) | i \rangle = \int dx_1 \psi_i^*(x_1) h(r_1) \psi_i(x_1) \quad (3.42)$$

$$[ij | kl] = \int dx_1 dx_2 \psi_i^*(x_1) \psi_j(x_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_k^*(x_2) \psi_l(x_1) \quad (3.43)$$

Dalga fonksiyonunun formülünü basitleştirdikten ve enerji ifadesini elde ettikten sonraki adım Slater determinant dalga fonksiyonunun enerjisini, tek-elektron orbital varyasyonlarına tabi tutarak minimize etmektir. Bu ise ortagonal orbitallerin $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{i,j}$ şeklinde kısıtlamayı ile yapıla bilinir. Yani, toplam dalga fonksiyonu, doğru elektron sayısını vermek için normalize edilmiş olacaktır: $\sum_i |\psi_i|^2 = N_e$. Bunun için Lagrange çarpanları yöntemi kullanılır.

$$\mathcal{L}[\psi_i] = E_{HF}[\psi_i] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} (\langle i | j \rangle - \delta_{ij}) \quad (3.44)$$

Burada $\varepsilon_{i,j}$ enerji özdeğerleri haline gelen Lagrange çarpanlar kümesidir. Bu ifadeyi minimize etmek, birçok cebirsel işlemten sonra standart Hartree-Fock denkleminin orbital formunu ortaya çıkarır.

$$[kh(x_1) + \sum_{j \neq i} J_j(x_1) - \sum_{i \neq j} K_j(x_1)] \psi_i(x_1) = \varepsilon_i \psi_i(x_1) \quad (3.45)$$

Formüldeki kısımlar yerine;

$$K_j(x_1) \psi_i(x_1) = \left[\int dx_2 \psi_j^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(x_2) \right] \psi_j(x_1) \quad (3.46)$$

$$J_i(x_1)\psi_i(x_1) = \left[\int dx_2 \psi_j^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(x_2) \right] \psi_j(x_1) \quad (3.47)$$

K, değişim integralidir ve Slater Determinant dalga fonksiyonu aracılığıyla ortaya çıkan değişim etkileşimini tanımlar. J, Coulomb integralidir ve her bir elektronun tüm elektronlar tarafından oluşturulan ortalama alanla etkileşimini tanımlar. İki $i=j$ teriminin her iki ifade için de aynı olduğunu göz önüne alarak bu ifadeler için kullanışlı bir basitleştirme mümkündür. Bu nedenle, toplama üzerindeki kısıtlama kaldırılabilir ve çiftli integro-diferansiyel tek elektron denklemleri kümesini aşağıdaki gibi elde etmek mümkündür.

$$f(x_1)\psi_i(x_1) = \varepsilon_i \psi_i(x_1) \quad (3.48)$$

Burada f , Fock operatörü olarak da adlandırılır. Bu denklemleri hesaplamak için spin-orbitalleri temsil etmek için bir temel tanıtılmalıdır. Bu, integro-diferansiyel orbital denklemlerini matris formunda temsil edilebilen bir dizi lineer denklem haline getirir. Genellikle Hartree-Fock'ta dalga fonksiyonları, atom orbitallerinin bir lineer kombinasyonu olarak genişletilir.

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (3.49)$$

Burada χ_{μ} genellikle açısal atomik yörünge parçası $Y_m^l(\theta, \phi)$ ile kendisi de genellikle genellikle bir Gauss fonksiyonu olarak alınan bir radyal fonksiyon $R_n(r)$ olan bir atom merkezli fonksiyondur. Bu, integrallerin analitik olarak hesaplanmasına izin verdiği için genellikle Gauss fonksiyonu olarak alınır. Bu, Roothan denklemlerine yol açar ve aşağıdaki şekilde yazılır:

$$FC = SC_{\varepsilon} \quad (3.50)$$

Hamiltonyen dalga fonksiyonuna bağlı olduğundan, bunlar daha sonra kendiliğinden tutarlı bir şekilde çözülmelidir, böylece temel durum dalga fonksiyonu orbital tabanı terimleriyle ifade edilebilir.

3.4 Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Son bölüm, bir sistemin durum vektörünün karmaşık çok parçalı yapıyla başa çıkmanın bir yolunu gösterdi. Bir etkileşimsiz sistemle başlayarak, değişim

etkileşimlerini ekleyerek dalga fonksiyonunu bir Slater determinantı yapmaya zorlayın ve ardından Coulomb etkileşimlerini ortalama alan yaklaşımıyla ele alındı. Bu bölümde, Zamandan Bağımsız Schrödinger Denklemi'ni (TISE) çözmenin başka bir yakından ilişkili yolu açıklanmaktadır. Bu yöntem, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi olarak adlandırılır ve tezin geri kalanında elde edilen tüm sonuçların üretilmesinde kullanılan yöntemdir. Temel fikir, karmaşık çok parçacıklı dalga fonksiyonunu çok daha basit yoğunlukla değiştirmektir. N-temsıl edilebilirlik teoremi [43], herhangi bir fonksiyon $n(r)$ 'nin, birçok parçacıklı bir dalga fonksiyonundan kaynaklanan bir sistem yük yoğunluğu olabileceğini belirtir, ancak:

$$n(r) \geq 0 \quad (3.51)$$

$$\int n(r)dr = N \quad (3.52)$$

O halde, bu yoğunluğun sistemin temel durum enerjisini ve özelliklerini belirlemek için yeterli olup olmadığıdır. İki Hohenberg-Kohn teoremi, bunun gerçekten mümkün olduğunu gösterir.

3.4.1 Hohenberg-Kohn teoremleri

Esneklik, Çok elektronlu dalga fonksiyonu, $3N$ değişkenin bir fonksiyonudur ve işlemesi çok karmaşıktır. Hohenberg ve Kohn, elektron yoğunluğunun bunun yerine kullanılmasını sağlayan iki teoremi kanıtlamışlardır. Bu, yalnızca 3 değişken olan uzamsal koordinatlara bağlı olduğu için ele alınması çok daha basit bir niceliktir.

İlk Hohenberg-Kohn teoreminde, $V_{ext}(r)$ dış potansiyeli, bir sabit dahilinde, $n(r)$ elektronik yoğunluğunun eşsiz bir fonksiyoneldir. Dış potansiyel $V_{ext}(r)$, elektron yoğunluğu $n(r)$ 'nin bir sabit içinde eşsiz bir fonksiyonudur. Sırasıyla $V_{ext}(r) \hat{H}'$ yi düzelttiğinden, çok parçacıklı temel durumun $n(r)$ 'nin eşsiz bir fonksiyonu olduğu görülür.

Bu nedenle, bir sistemin Hamiltonian'ı ve dolayısıyla tüm özellikleri, sistemin elektron yoğunluğu tarafından benzersiz bir şekilde belirlenir. Bu, Hamiltonian'ı $n(r)$ cinsinden yeniden ifade edilmesinin iyi bir fikir olacağını göstermektedir.

Tam bir temel durum yoğunluğu $n(r)$ olduğunu ve bu temel durumun dejenere olmadığını varsayalım. Diyelim ki iki farklı dış potansiyel var, bu da iki farklı Hamiltonian ve dolayısıyla iki farklı dalga fonksiyonu ve temel durum enerjisi üretir.

$$V_{\text{ext}}(r) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \psi \rightarrow E_0 \quad (3.53)$$

$$V'_{\text{ext}}(r) \rightarrow \hat{H}' \rightarrow \psi' \rightarrow E'_0 \quad (3.54)$$

Şimdi beklenti değerlerini alıp varyasyon ilkesini kullanalım:

$$E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle \quad (3.55)$$

$$< \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' + \hat{H}' | \psi' \rangle \quad (3.56)$$

$$< \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle \quad (3.57)$$

$$E_0 < \int n(r) [V_{\text{ext}}(r) - V'_{\text{ext}}(r)] dr + E'_0 \quad (3.58)$$

Bu hesaplama, başka bir şekilde de yapılabilir; ancak bu sefer tırnaklı (asal olan) ve tırnaksız (asal olmayan) miktarlar birbirleriyle yer değiştirir:

$$E'_0 < -\int n(r) [V_{\text{ext}}(r) - V'_{\text{ext}}(r)] dr + E_0 \quad (3.59)$$

Bu iki durumu bir araya getirmek, çelişkiyi ortaya koyar: $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$. Bu nedenle, aynı $n(r)$ yoğunluğuna yol açan iki V_{ext} olamaz, bu da her bir V_{ext} 'nin benzersiz bir yoğunluk $n(r)$ vermesi gerektiği anlamına gelir.

Yoğunluğun enerjiyi benzersiz bir şekilde belirlediği gerçeği, Zamandan Bağımsız Schrödinger Denklemi'ni (TISE) dalga fonksiyonu yerine yoğunluk cinsinden yazılmasını önermektedir. Bu da, Hohenberg-Kohn fonksiyoneli kullanılarak yapılır.

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{int}} + V_{\text{ext}} \quad (3.60)$$

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = F_{\text{HK}}[n] + \int V_{\text{ext}}(r) n(r) dr \quad (3.61)$$

Daha önce, varyasyon teorem, gerçek dalga fonksiyonuna en iyi yaklaşım olarak minimum enerjiye sahip olanı bulmak için birçok farklı dalga fonksiyonunu denemeyi

öneriyordu. Artık enerji yoğunluk cinsinden ifade edildiğine göre, benzer bir fikre ihtiyaç vardır. Bu, ikinci Hohenberg-Kohn teoremi şeklinde ortaya çıkar:

Daha sonra ise, bir $\tilde{V}_{ext}$ ile ilişkilendirilen ve $\tilde{n}(r) \geq 0$ ve $\int \tilde{n}(r) d^3r = N$ sınırlayıcı koşulları karşılayan deneme bir yoğunluğunun $\tilde{n}(r)$ enerjisi, gerçek enerji E_0 için bir üst sınırdır. Bu teorem, sistemin enerjisinin yoğunlukla değişken olduğunu belirtir, yani $E[n^0(r)] \leq E[\tilde{n}(r)]$. En düşük enerji temel durum yoğunluğu içindir ve herhangi başka bir yoğunluk daha yüksek bir enerjiye neden olur.

İlk Hohenberg-Kohn teoremi, bir yoğunluğun, $\tilde{n}(r) \rightarrow \tilde{V}, \tilde{H}, \tilde{\psi}$ gibi, kendi potansiyelini, Hamiltonian'ını ve dalga fonksiyonunu benzersiz bir şekilde belirleyebilmesine izin verir. Bu dalga fonksiyonu daha sonra farklı bir harici potansiyel V ile ilgili problem için deneme dalga fonksiyonu olarak kullanılabilir.

$$\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle = \int \tilde{n}(r) V_{ext}(r) dr + F[\tilde{n}] = E[\tilde{n}] \geq E[n] = E_0 \quad (3.62)$$

Son adım, enerjinin E_0 'dan büyük olması gerektiğini göstermek için geleneksel varyasyon teoremini kullanır. Özetle, ikinci Hohenberg-Kohn teoremi, dalga fonksiyonları üzerinde varyasyon aramak yerine aramanın yoğunluklar üzerinde gerçekleştirilebileceğini öne sürer.

3.4.2 Thomas-Fermi-Dirac

Enerji ifadesine geri döndüğümüzde, bir sistemin enerjisi, basitleştirilmiş Hamiltonyen ile verilen $E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ şeklindedir.

$$E_{el} = \int \Psi^* \left(\sum_{i=1}^{N_{el}} -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \Psi dr + \int \Psi^* \left(\sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{j=i+1}^{N_{el}} \frac{1}{|r_j - r_i|} \right) \Psi dr + \int \Psi^* \left(\sum_{i=1}^{N_{el}} V_{ext}(r_i) \right) \Psi dr \quad (3.63)$$

İlk Hohenberg-Kohn teoremi, bir sistemin enerjisinin tamamen sistemin yoğunluğu tarafından belirlendiğini gösterdi. Son iki terim, elektron yoğunluğu terimleri olarak kolayca yazılabilir. Ancak kinetik enerji terimi öyle değildir. Kinetik enerji için (1. terim) bir yoğunluk fonksiyoneli yazma girişimi ve ortalama alan Coulomb etkileşimi (3. terim) tarafından yakalanmayan kuantum etkilerini dahil etmek için erken bir yöntem, Thomas-Fermi-Dirac (TFD) fonksiyoneldir.

$$E_{TFD}[n] = c_1 \int n(r)^{\frac{5}{3}} dr \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{r-r'} dr dr' + c_2 \int n(r)^{\frac{4}{3}} dr + \int V_{ext}(r)n(r) dr \quad (3.64)$$

Bu ifadeyi doğrudan minimize etmek için yoğunluğa bir tahmin yapma ve enerjiyi hesaplama girişimlerinde bulunabilirsiniz. Bu yaklaşım, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinde Thomas-Fermi-Dirac (TFD) yaklaşımı olarak bilinir. Ancak, Thomas-Fermi-Dirac (TFD) yaklaşımındaki sorun, kinetik enerji için yoğunluk ifadesinin yanlış olması ve atomların doğru kabuk yapısını üretemeyerek çok yanlış sonuçlar vermesidir [44]. Bu nedenle, çok elektronlu dalga fonksiyonu, kinetik enerjinin hesaplanmasında kullanılmayacak kadar karmaşıktır ve yoğunluk açısından da iyi bir ifade bulunamıyor gibi görünmektedir. Çözüm, hem dalga fonksiyonundan, Hartree-Fock gibi, hem de yoğunluktan yararlanmaktır. Bu iki yaklaşımın birleşimi, Kohn-Sham Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi olarak bilinir.

3.4.3 Kohn-Sham

Dalga fonksiyonunun kullanımı, karmaşık çok parçacıklı yapısından dolayı engellenir. Etkileşmeyen bir elektron sistemi göz önünde bulundurularak ve daha sonra etkileşimler ortalama alan tarzında eklenerek bu süreç daha kolay hale getirildi.

$$H_{eff} = \sum_{i=1}^{N_{el}} -\frac{\nabla_i^2}{2} \sum_{i=1}^{N_{el}} V_{ave}(r_i) + \sum_{i=1}^{N_{el}} V_{eff}(r_i) = \sum_{i=1}^{N_{el}} h(r_i) \quad (3.65)$$

Eğer etkileşimler ortalama alan yöntemiyle ele alınabilirse, Hamiltonyen tek elektronlu operatörlerin toplamı olarak yazılabilir.

$$h(r_i)\psi_a(r_i) = \varepsilon_a\psi_a(r_i) \quad (3.66)$$

Önceki bölümde görüldüğü gibi, bu, a ve b adlı iki elektron içeren bir sistem için Schrödinger denkleminin kabul edilebilir bir çözüm biçiminin, Hartree-Çarpımı olduğu anlamına gelmektedir. Kohn-Sham Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin en büyük avantajı, hem yoğunluk hem de kinetik enerji ifadesinin neredeyse tam olarak bir Slater determinantının tek elektronlu orbitalleri cinsinden yeniden yazılabilesidir. İlk olarak, bir sistemin yoğunluğunun tek-elektron orbitalleri cinsinden yazılabileceği gösterilebilir.

$$n(r) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(r)|^2 \quad (3.67)$$

Bu, Kohn-Sham (K-S) yaklaşımı olarak bilinir. Tam yoğunluğun, etkileşim içermeyen bir elektron sisteminin yoğunluğu ile değiştirilebileceğini belirtir. Bu sadece yoğunluğun yukarıda yazıldığı gibi yazılmasına izin vermekle kalmaz, aynı zamanda çoğu kinetik enerjinin hesaplanmasına da bir yol gösterir.

$$\langle \Psi^{AE} | \frac{-\nabla^2}{2} | \Psi^{AE} \rangle \simeq \langle \Psi^{SD} | \frac{-\nabla^2}{2} | \Psi^{SD} \rangle \sum_{i \in occ}^N \langle \psi_i | \frac{-\nabla^2}{2} | \psi_i \rangle \quad (3.68)$$

Tek bir Slater determinantının dalga fonksiyonu için iyi bir yaklaşım sağladığı ve dolayısıyla yukarıda gösterildiği gibi etkileşmeyen elektron orbitallerini kullanarak hesaplanan tek bir Slater determinantının kinetik enerjisinin gerçek kinetik enerjiye iyi bir yaklaşım sağladığı varsayılmaktadır. Yoğunluk ve Slater determinantı dalga fonksiyonu veya etkileşmeyen orbitaller kullanılarak, neredeyse tüm gerekli nicelikler için doğru ifadeler elde etmek mümkün olmuştur. Önemli olan bir nokta, Slater determinantının tek anti-simetrik dalga fonksiyonu olmadığını ve bu nedenle bunu kullanmanın DFT'nin değişim etkilerini tam olarak içerdiği anlamına gelmediğini belirtmek önemlidir. Ayrıca, kinetik enerji için Slater determinantıyla yapılan yaklaşım da, tam kinetik enerji değildir. Bu ve diğer eksik çok parçalıklı etkiler, bölüm 2.4.7'de açıklanan korelasyon enerjisi E_{xc} aracılığıyla eklenir.

3.4.4 Kohn-Sham enerjisini minimimizasyonu

Kohn-Sham enerjisi için nihai ifade şöyledir:

$$E[n] = \sum_{i=1}^{N_{el}} \psi_i^*(r) \left(\frac{-\nabla^2}{2} \right) \psi_i r(dr) + E_J[n] + E_{ext}[n] + E_{xc}[n] \quad (3.69)$$

Bu ifade, orbitallerin ortogonal kalma koşuluna veya eşdeğer olarak yoğunluğun doğru elektron sayısına entegre olma koşuluna tabi olarak minimize edilmelidir.

$$\Omega_{KS}[n] = E_{KS}[n] - 2 \sum_{i=1}^{N_{el}/2} \sum_{j=1}^{N_{el}/2} \varepsilon_{ij} \left[\int \phi_i^* r \phi_j r(dr) - \delta_{ij} \right] \quad (3.70)$$

Bu terimlerin her birinin en aza indirilmesi şunu verir [37]:

$$H_{KS} \psi_j(r) = \varepsilon_j \psi_j(r) \quad (3.71)$$

$$H_{KS} = \left[\frac{-\nabla^2}{2} V_{KS}(r) \right] \quad (3.72)$$

$$V_{KS}(r) = \int \frac{n(r')}{r-r'} dr + V_{ext}[r] + V_{xc}[r] \quad (3.73)$$

Bu enerji ifadesi, en aza indirildiğinde, başka bir Schrödinger benzeri denklem üretir. Ancak bu sefer, çok elektronlu dalga fonksiyonları yerine tek elektronlu dalga fonksiyonlarını kullanır. İlerleyen bölümlerde, bunu hesaplama yoluyla nasıl çözeceğimizi ve doğru temel durum enerjilerini nasıl üreteceğimizi tartışılacaktır.

3.4.5 Öz uyumlu alan teorisi

Enerjinin en aza indirilmesinden kaynaklanan denklemler, başka tek parçacıklı Schrödinger denklemini oluşturur. Bu denklemler, enerji ifadesinde kullanılan potansiyel için minimum enerjiye karşılık gelen tek elektronlu orbitalleri tanımlar. Bu yörüngeleri bulmak, bunları bir temel cinsinden ifade etmek ve ardından Hamiltonyen'i köşegenleştirmek veya daha sıklıkla pratikte özvektörleri bulmak için eşlenik gradyan enerji minimizasyonu kullanarak basit bir meseledir. Bu, örneğin Hartree-Fock yönteminde olduğu gibi atom merkezli fonksiyon kümesi veya bazı yoğunluk fonksiyonel kodlarında olduğu gibi düzlemsel dalgaların bir lineer kombinasyonu kullanılarak yapılabilir. Dalga fonksiyonu bir bazda temsil edildiğinde yukarıdaki Schrödinger denklemleri bir dizi lineer denklem yerine bir matris denklemine dönüşür. Temel fonksiyonlarının katsayılarını bulmak için Hamiltonian matrisi özdeğer vektörlerini ve özdeğerleri verecek şekilde köşegenleştirilmesi gerekir.

Ancak, yukarıdaki potansiyel elektronik orbitaller üzerinden yoğunluğa bağlı olduğu için bu sürecin sonu değildir ve bu, temel durum orbitalleri değildir. Bunun yerine, orbital ve yoğunluk arasında öz-tutarlılık sağlanmalıdır. Bu, orbitalleri kullanarak onlara karşılık gelen yeni yoğunluğu oluşturmak için aşağıdaki denklemi kullanarak yapılır:

$$n(r) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(r)|^2 \quad (3.74)$$

Bu yoğunluk, başlangıçta enerji ifadesine giriş olarak verilen yoğunluktan farklı olacaktır. Bir sonraki adımda kullanılan yoğunluğu oluşturmak için çıkış yoğunluğu

alınarak ve giriş yoğunluğu ile karıştırılarak yeni bir giriş yoğunluğu elde edilir. Örneğin, basit bir karıştırma formülü şöyle olabilir:

$$(\alpha - 1)n^0 + an^i = n^{New} \quad (3.75)$$

Gerçek karıştırma düzenleri, örneğin Pulay karıştırması [45], daha karmaşıktır ve genellikle yakınsamaya yardımcı olmak için Kerker ön koşullandırması [46] gibi özel ön koşullandırma şemaları vardır. Her bir dalga bileşeninin $\frac{k^2}{k_0^2 + k^2}$ ile ölçeklendirerek, küçük dalga vektörlerinin katkısını azaltabilir ve eşlenik gradyan şemalarının yakınsamasını artırabilirler. Sonunda yoğunluklar, Kohn-Sham potansiyeli ile kendi kendine tutarlı hale gelecek ve çıkış yoğunluğu, en aza indirilen orbitaller tarafından oluşturulan yoğunluğa karşılık gelecektir.

3.4.6 Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri

Değişim-korelasyon terimi E_{xc} Coulomb itme ve (tek parçacıklı) kinetik enerji içermeyen kuantum etkilerinden gelen enerji katkısıdır. Bu ifadenin tam formu bilinmemektedir. Bir sistem için, homojen elektron gazı değişim süresi tam olarak hesaplanabilir. Bu daha sonra Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) yoluyla diğer sistemlerdeki ifadenin temeli olarak kullanılır [41].

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int dr n(r) \varepsilon_{xc}^{hom} n(r) \quad (3.76)$$

Homojen elektron gazı için değişim enerjisi şu şekildedir:

$$\varepsilon_x = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{3}{4} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.77)$$

Bu, Kohn-Sham Hamiltonian için gerekli olan değişim-korelasyon potansiyelinin, yoğunluğa göre E_{xc} 'nin türevi alınarak hesaplanmasını sağlar. Değişim enerjisi $\varepsilon \sim n^{\frac{1}{3}}$ olarak ölçeklendiğinden, potansiyel yerel yoğunluk yaklaşımı da şu şekilde verilir:

$$V_{xc} = \left[\varepsilon_{xc} + n \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{hom}}{\partial n} \right] \quad (3.78)$$

$$V_x(r) = \frac{4}{3} \varepsilon_x^{hom} - (n(r)) \quad (3.79)$$

Korelasyon enerjisi için kesin bir ifade yoktur. Wigner [41] tarafından bir yaklaşım sunulmasına rağmen daha sık olarak kesin kuantum Monte Carlo simülasyonları sonuçları kullanılarak tablolanan değerler bulunmaktadır.

Yerel yoğunluk yaklaşımına yapılan ilk genişleme, yoğunluğun gradyanını kullanarak bir tür lokal olmama biçimini dahil etmektir. Bu, elektron yoğunluğundaki hızlı değişiklikleri iyi bir şekilde açıklamayan lokal yoğunluk yaklaşımına yardımcı olarak, fonksiyonun performansını büyük ölçüde artırabilir.

$$E_{xc}^{GGA} = \int dr \epsilon_{xc}(n, |\nabla n|) \quad (3.80)$$

Yarı-yerel yaklaşımlar, özellikle PBE [47] ve PW91 [48] oldukça başarılı olmuştur. Ancak, ek hesaplama maliyetine rağmen daha fazla iyileştirme yapılabilir. Sözde hibrit-fonksiyoneller, DFT'nin en önemli sorunlarından bazılarını, örneğin kendiyle etkileşim hatasını ortadan kaldırmayı hedefler. İlk düzenlemeler basitçe Hartree-Fock (H-F) değişim ifadelerini ve DFT değişim-korelasyon fonksiyonellerini ortaladı. Ancak, şu anda en gelişmiş ve yaygın olarak kullanılan işlevsel fonksiyonellerinden biri, B3LYP fonksiyoneli [49–51].

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^S + aE_x^{HF} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{VWN} \quad (3.81)$$

Bu ifadeler, etkili bir şekilde farklı fonksiyonellerin parçalarını alıp bir araya getirmektedir. a, b, c sabitleri, fonksiyonelin belirlenmiş bir küçük molekül test setinin dengede bağ uzunluklarını ve oluşum enerjilerini en doğru şekilde yeniden üretebilmesi için onları değiştirerek deneysel bir şekilde seçilir. Bunların doğru bir şekilde yeniden üretebilmesiyle, daha büyük ve daha karmaşık sistemler için performans da artar. Ancak, bu fonksiyoneller genellikle uygulamak için daha maliyetli olur, çünkü değişim terimi genellikle N^4 olarak ölçeklenir.

Şimdiye kadar, değişim korelasyon fonksiyoneli elektronların spinini dikkate almamıştır. Elektronlar spinli veya spinsiz olabilir:

$$\sigma(r) = n^\uparrow(r) + n^\downarrow(r) \quad (3.82)$$

Bu durumda, değişim korelasyon potansiyeli iki spin için farklı olacaktır. Bu, tekli-elektron dalga fonksiyonları ve Kohn-Sham orbital özdeğerleri için bir spin bağımlılığına yol açar.

$$H^{KS}\psi_i^\sigma = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma \quad (3.83)$$

3.4.7 Kuvvetlerin hesaplanması

DFT'nin bir atom sisteminin temel durum enerjisi ve yoğunluğunu bulmak için nasıl kullanıldığı anlatılmıştır. Bu bulunduktan sonra, atomlar üzerindeki kuvvetler hesaplanabilir ve sistem geometrisinin minimum enerjisi, aşamalı minimizasyon ile bulunabilir. Kuvvetlerin hesaplanması, formal olarak aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$F = -\nabla_R E(R) \quad (3.84)$$

Sistemin enerjisi, Hamiltonian'ın beklenti değeridir. Çekirdeklerin koordinatları, enerji ifadesindeki parametrelerdir ve bu nedenle Hellman-Feynman teoremi, bir kuvvet ifadesini hesaplamak için kullanılabilir.

$$\frac{\partial E}{\partial R} = \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial R} | \psi \rangle \quad (3.85)$$

Bu denklem, yalnızca dalga fonksiyonu Hamiltonian'ın tam bir özdeğer durumu olduğunda geçerlidir. Eğer temel fonksiyonlar atomik pozisyonlara bağlıysa, Pulay kuvvetlerinden kaynaklanan ek terimler olacaktır [52].

3.4.8 Zor - zorlama

Bölüm 3.5.3'te görüleceği gibi, bir sistemi simüle ederken genellikle periyodik bir sistemin birim hücresi kavramı kullanılır. Birim hücre, a_1, a_2, a_3 vektörleri tarafından tanımlanır ve tüm sistemi oluşturmak için periyodik olarak tekrarlanır. Sisteme bir zorlama düşünün $a_i \rightarrow a'_i$ burada $a'_i = a_i + \sum_\beta \varepsilon_{a,\beta} a_{i,\beta}$. Burada, $\varepsilon_{a,\beta}$ zorlama tensörü olarak adlandırılan bir 3×3 matristir. Bu matristeki anti-simetri sadece dönmelere karşılık gelir, bu nedenle simetrik olduğu varsayılır. Zorlanmış hücredeki atomların pozisyonları şu şekilde ifade edilir.

$$R'_{i,\alpha} = R_{i,\alpha} + \sum_\beta \varepsilon_{\alpha,\beta} R_{i,\beta} \quad (3.86)$$

ve gerilme tensörü şu şekilde verilir:

$$\sigma_{\alpha,\beta} = \frac{\partial E_{Tot}}{\partial \varepsilon_{\alpha,\beta}} \quad (3.87)$$

Simüle edilen sistem, hücre içindeki tüm atomlar üzerindeki kuvvetler sıfır olduğunda ve birim hücre vektörlerindeki tüm gerilme bileşenleri sıfır olduğunda tam denge durumundadır. Bu nedenle, bu durum gerçekleşene ve $\sigma_{\alpha,\beta} = 0$ olana kadar birim hücre vektörleri, atomik pozisyonlarla birlikte değiştirilmelidir.

3.5 Temel Setler

Tek parçacıklı Kohn-Sham denklemlerini çözmek için, tek elektron dalga fonksiyonları bir temel açısından genişletilmelidir. Bu, integro diferansiyel tek parçacıklı Schrödinger denklemlerinin serisini, etkin bir şekilde hesaplamalı olarak çözülebilen bir matris denklemine dönüştürür.

3.5.1 Atomik orbitaller

Atomik orbital temel setler, DFT'nin denklemlerini çözmek için basit sezgisel bir yol sunar. Genellikle izole bir atom için Schrödinger denkleminin çözümlerinden türetilirler. Radyal çözüm, aşağıdaki formda fonksiyonlar verir:

$$R(r) = e^{-r/na_0} r^l L_n \quad (3.88)$$

Burada L_n 'nin Laguerre polinomlarıdır. Bu fonksiyonlar, Slater orbitalleri şeklinde doğrudan kullanılabilir. Ancak genellikle, integral hesaplamalarını kolaylaştırmak için Gaussian orbitaller kullanılır. Bir Gaussian'ın çarpımı bir Gaussian olduğu için, dört merkezli integraller sadece iki merkezli integrallere indirgenir. Bu fonksiyonlar, açısal momentum kanalı l 'ye bağlı olarak değişir. Bunlar, küresel harmonikler, $Y_l, m_l(\theta, \phi)$ ile çarpılır.

3.5.2 Düzlem dalgalar

Kohn-Sham dalga fonksiyonları ayrıca düzlem dalgaların doğrusal bir kombinasyonu olarak da temsil edilebilir.

$$\psi_{n,k} = \frac{1}{\Omega} \sum_G c_{G,n,k} e^{iG \cdot r} \quad (3.89)$$

Düzlem dalgaların başarısı bir dizi nedene dayanmaktadır. Sistemin formu veya içindeki atom türlerin biçiminden etkilenmezler. Hızlı Fourier dönüşümlerinin kullanılmasını sağlarlar, bu da bazı işlemleri çok daha hızlı hale getirir. Ayrıca, kuvvetlerin hesaplanmasını düzgün bir şekilde yapmalarını sağlarlar. Düzlem dalgalar atomların konumuna bağlı olmadığı için, Hellman Feynman teoremi kuvvetleri doğrudan hesaplamak için kullanılabilir. Düzlem dalgaların kullanılması, Drude-Sommerfield modeli tarafından motive edilmiştir. Bu da gösteriyor ki, elektronların olmadığı bir sistemde iyonik çekirdekler, öz fonksiyonları olarak düzlem dalgalara sahip olacaktır. Yani, düzlem dalgalar homojen elektron gazının özfonksiyonlarıdır. Bu nedenle, çekirdeklerin etkisi dahil edildiğinde üretilen gerçek dalga fonksiyonları, neredeyse serbest elektron modelinde olduğu gibi düzlem dalgalara biraz benzer olmalıdır. Fark, Fourier analizi kullanarak dalga fonksiyonunu birçok farklı düzlem dalga kullanarak oluşturarak hesaba katılır.

3.5.3 Periyodiklik

Birkaç atom içeren izole bir sistemi simüle etmek basittir. Ancak genellikle çok sayıda atom gerektiren yığın halindeki katı bir malzemenin simüle edilmesi gerekir. Ancak, bu, katının bir birim hücrelerini simüle ederek ve bunu tüm 3 uzamsal (en, yükseklik, derinlik) boyutta periyodik olarak tekrarlayarak önlenebilir. Yüzeyler, boyutlardan birinde bir vakum boşluğu bırakarak benzer bir şekilde simüle edilebilir. Tüm 3 boyutta vakum boşlukları bırakarak, etkili bir şekilde izole sistemlerin sonsuz bir seti simüle edilmiştir. Toplu katıları ve yüzeyleri simüle etmeyi sağlamanın yanı sıra, periyodik sınırların da bazı hesaplama avantajları vardır. Periyodik bir sistem ele alındığında, Bloch teoremi uygulanabilir. Bu, periyodik bir potansiyelle Schrödinger denkleminin özfonksiyonlarının şu şekilde yazılabileceğini belirtir:

$$\psi_{n,k} = u_{n,k} e^{ik \cdot r} \quad (3.90)$$

Burada $u_{n,k}$ altta yatan örgünün periyodikliğine sahiptir. Bunlar, periyodik bir potansiyelle dalga denkleminin özfonksiyonlarıdır. Bloch fonksiyonu $u_{\{n,k\}}$ örgünün periyoduna sahip olarak tanımlanmıştır. Dolayısıyla, herhangi bir periyodik fonksiyon gibi, karşılıklı örgü vektörlerinin bir Fourier serisi kullanılarak genişletilebilir. Örneğin, G dalga vektörleri periyodik kafesin karşılıklı kafes vektörlerine eşit olan bir düzlem dalgalar serisi olarak.

$$u_{n,k} = \sum_G \tilde{u}_{G,n,k} e^{iG \cdot r} \quad (3.91)$$

Tabii ki, sonsuz bir örgü tarafından tanımlanan karşılıklı örgü vektörlerinin sonsuz sayıda olduğu doğrudur. Ancak, bu düzlem dalga genişlemesi için Bloch fonksiyonunun daha yüksek frekanslı bileşenleri, daha yüksek eğriliğe sahip oldukları için daha az önemlidir. Bu nedenle, iyi bir yaklaşımla genişleme belirli bir kesimde kesilebilir. Bu kesimin gerekliliğini ve hesaplama için kullanılabilir işlem gücü ve bellek miktarı tarafından belirlendiğini unutmayın. Dolayısıyla, sadece aşağıdaki bileşenlerle:

$$|k + G|^2 \frac{\hbar^2}{2m_e} < E_{cut} \quad (3.92)$$

dahil edilir. Kesim noktasının etkisi, daha az doğru bir dalga fonksiyonu ve dolayısıyla sistem enerjisinin artmasıdır. Sistemler, kesimin etkilerinin hesaplamadan çıkarılan sonuçları etkilemediğinden emin olmak için yakınsaklık için test edilmelidir. Periyodik Bloch fonksiyonu için genişlemeyi denklem 2.91'in Bloch teoremi ifadesine koyarsak, şunu elde ederiz:

$$\psi_{n,k} = \frac{1}{\Omega} \sum_G c_{G,n,k} e^{iG \cdot r} \quad (3.93)$$

Bu ifade, basitçe düzlem dalgaların doğrusal bir kombinasyonudur. Periyodik örgünün sonsuz alanına yayılmış olan orijinal dalga fonksiyonu, periyodik hücrelerden sadece birinin içinde yerleştirilmiş bir dalga fonksiyonuna dönüştürülmüştür. Ancak, bu dalga fonksiyonu sonsuz sayıda k-noktasında hesaplanmalıdır. Bu ihtiyaç, Born von Karmen sınır koşullarını uygulayarak aşılabilmektedir.

$$\psi(r + N_i a_i) = \psi(r) \quad (3.94)$$

Kullanılan Bloch teoremi 2.91

$$\psi(r + N_i a_i) = e^{(iN_i k_i \cdot a_i)} \psi(r) \quad (3.95)$$

Bu durumun doğru olduğu tek k-değerleri, üstel fonksiyonun argümanına $2n\pi$ değerini verenlerdir.

$$k_i = \frac{\text{Integer}_i}{N_i} g_i \quad (3.96)$$

Dolayısıyla, hesaplamada dikkate alınan hücrelerin sayısı N_i sonsuz olduğunda, sonsuz sayıda birbirine çok yakın k-noktaları vardır. Ancak, enerji, dalga vektörü k 'nın düzgün bir fonksiyonudur ve Bloch dalga çözümleri yalnızca bir karşılıklı örgü vektörüne kadar benzersizdir. Bu nedenle, yalnızca ilk Brillouin bölgesindeki bileşenlerini kullanarak tamamen tanımlanabilirler ve dalga fonksiyonu, bunun içindeki sonlu sayıda k-noktasındaki değerinin ortalamasıyla yaklaştırılabilir. Bazen, eşdeğer iki Gamma noktasının $k = 0$ ve $k = \pi/a$ ortalamasını almak yeterlidir. Bu, gerçek uzaydan k-uzayına dönüşüm, etkili bir şekilde sayısal örnekleme olup düzlem dalga biçimciliğini büyük ölçüde basitleştirir. Neredeyse metalik bir sistem gibi oldukça kavisli Fermi yüzeylerine sahip sistemlerle uğraşırken k-noktası örnekleme daha karmaşık ve önemli olduğundan dikkatli olunmalıdır, bu durumda doğru örnekleme için daha fazla k-noktası gerekecektir.

3.5.4 Pseudo potansiyeller

Bir atom çekirdeğinin yakınında, Coulomb potansiyeli son derece güçlü hale gelir. Bunu dengelemek için dalga fonksiyonunun kinetik enerjisi de çok büyük olmalı ve dolayısıyla dalga fonksiyonu birçok kez salınır ve doğru bir şekilde temsil edilmesi için çok sayıda Fourier bileşenine ihtiyaç duyar. Bu sorun, bir pseudo-potansiyel kullanılarak önlenebilir. Çoğu durumda, çekirdek elektronları bir atomun bağlanmasında önemli bir rol oynamaz, çünkü onlar çekirdek etrafında yüksek derecede yerleşmiştir. Sadece valans elektronları bağlanmada yer alır. Bu nedenle, herhangi bir sistemdeki çekirdek elektronların, izole bir atomdaki gibi aynı dağılıma sahip olması iyi bir yaklaşımdır. Yani, radial Schrödinger denkleminin çözümleri küresel harmoniklerle çarpılır. Çekirdek elektronları ve valans elektronları arasındaki etkileşim daha sonra tam olarak ele alınmaktan ziyade, bir pseudo-potansiyel olarak bilinen şey tarafından yaklaştırılır. Bu etkileşim, 3.5.5 bölümünde tartışıldığı gibi, projektör artırılmış dalga yöntemi kullanılarak tam olarak da ele alınabilir. Ancak öncelikle burada, pseudopotansiyel yaklaşımı tartışılır. Pseudo-potansiyel yaklaşımının birkaç avantajı vardır. İlk olarak, hesaplama tarafından dikkate alınması gereken daha az elektron sonucunu verir ve bu nedenle hesaplama maliyetini azaltır, çünkü daha az Kohn-Sham öz durumu vardır ve bu nedenle hesaplanacak daha az matris elemanı vardır. Bir diğer avantaj, çekirdek elektronlarının toplam enerjinin büyük bir kısmını oluşturmasıdır. Bu enerji artık bir hesaplamada temel çizgi olarak kullanılabilir ve bu nedenle enerji minimizasyonu, valans elektronlarının çok daha

küçük enerji değişikliklerine duyarlı olabilir. İkinci avantaj, çekirdekten uzakta valans elektron dalga fonksiyonları üzerinde aynı etkiye sahip bir pseudo-potansiyel oluşturmanın, ancak onları çekirdek bölgesi içinde düzgün hale getirmenin, bu dalga fonksiyonlarını temsil etmek için gerekli düzlem dalga sayısında dramatik bir azalmaya yol açmasıdır.

Bir pseudo-potansiyel kullanmanın tüm-elektron yöntemine kıyasla ana dezavantajı, yöntemin evrenselliğinin zayıflamasıdır. Bir pseudopotansiyel, bir atomun yerleştirilebileceği tüm farklı olası ortamlarda, çekirdek ve valans elektronlar arasındaki etkileşimi doğru bir şekilde yansıtmak için elinden gelenin en iyisini yapmalıdır. Bir katı maddede, bir molekülün parçası olarak, bir sıvıda vb. Bu, pseudopotansiyelin transferabilitesi olarak bilinir. Çoğu durumda mükemmel değildir ve kontrol edilmelidir. Transferabilite, bir atomun birçok farklı olası yük durumuna ve dolayısıyla farklı olası bant sayısına sahip olduğunda özellikle zor elde edilir. Genellikle doğru yük durumu, atomun koordinasyonuna bağlı olacaktır, bu da ortama göre değişir. Titanyum ve Mangan, pseudo-potansiyellerin zorluk çekebileceği önemli elementlerin dikkate değer örnekleridir. Farklı türde pseudopotansiyeller vardır. Norm-koruyucu pseudo potansiyeller, kesim bölgesi içindeki yükün çekirdek elektronlarının yüküne eşit olduğunu garanti eder. Bu, atomun çekirdek bölgesinin çevresel ortamdan büyük ölçüde etkilenmediğini sağlar ve bu nedenle transferabiliteyi destekler. Daha az düzlem dalga gerektiren daha düzgün Kohn-Sham dalga fonksiyonlarına yol açan ultra-yumuşak pseudo potansiyeller vardır. Son olarak, bu tezdeki bazı çalışmalarda kullanılacak olan projektör artırılmış dalga (PAW) yöntemi olarak bilinen bir yöntem vardır. Bu yöntem aşağıda anlatılmaktadır.

3.5.5 PAW yöntemi

Projektör artırılmış dalga yöntemi [53], tezin ilk yarısında yoğun bir şekilde kullanılmıştır. Burada temellerinin bir özeti verilmiştir, ancak her zaman olduğu gibi uygulamanın ayrıntıları daha karmaşıktır, örneğin [54] bakınız. Yerleştirilmiş baz setlerinin ve düzlem dalga uygulamalarının avantajları anlatılmıştır. Ancak PAW yöntemi, her iki baz setinin avantajlarını birleştirir. PAW yöntemi, atomlar arasındaki interstisyel bölgede düzlem dalgaları ve atomlara yakın bir yerleştirilmiş bazı kullanır. Bu, yöntemin tam tüm-elektron dalga fonksiyonuna erişimi olduğu ve dolayısıyla saf bir düzlem dalga uygulamasından daha transfer edilebilir bir yöntem

olabileceği anlamına gelir. PAW yöntemi, sistemin tüm elektronlarını içerdiği için, çekirdek bölgesinde en azından bazı değişkenlik özgürlüğüne sahip olur ve bu, donmuş çekirdek yaklaşımından daha doğru sonuçlar üretmesini sağlar. Ancak, sistemin çoğunluğu için düzlem dalgaları korumak, hesaplama maliyetini düşük tutar ve tek bir yakınsama parametresi olan düzlem dalga kesiminin cazibesini korur. PAW yöntemi ayrıca düzlem dalga pseudopotansiyel yönteminin düzgün kuvvet hesaplamasına da sahiptir.

PAW yönteminde, tam tüm-elektron dalga fonksiyonu ile ilişkili bir düzgün dalga fonksiyonu için bir arama yapılır ve bu, bir doğrusal dönüşümle gerçekleştirilir:

$$|\psi_n\rangle = \tau |\tilde{\psi}_n\rangle \quad (3.97)$$

Burada, $|\psi_n\rangle$ temsil edilmesi zor olan hızlı salınımlı tüm-elektron dalga fonksiyonudur, $|\tilde{\psi}_n\rangle$ ise düzlem dalgalar kullanılarak kolayca oluşturulabilen düzgün bir yarı dalga fonksiyonudur. Bu şekilde bir dönüşüm aranır:

$$\tau = 1 + \sum_R S_R \quad (3.98)$$

Fonksiyon S_R , atomların merkezinde bulunan, yani çekirdek bölgesinde, örtüşmeyen kürelerde tanımlanır. Bu bölge içinde, izole bir atom için Schrödinger denkleminin çözümlerinden oluşturulan bir kısmi-dalga bazı $|\phi_R\rangle$ oluşturulur. Bu fonksiyonların her biri için, ayrıca karşılık gelen bir ‘yumuşak’ kısmi dalga $|\tilde{\phi}_R\rangle$ vardır. Bunlar, bölgenin R kenarında eşleşecek şekilde seçilirler. Dalga fonksiyonu için form türetilir:

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_{R,i} (|\tilde{\phi}_i^R\rangle - |\phi_i^R\rangle) \langle \tilde{p}_i^R | \tilde{\psi}_i^R \rangle \quad (3.99)$$

Bu, lineer dönüşümü şu şekilde verir:

$$\tau = 1 + \sum_I (|\phi_I\rangle - |\tilde{\phi}_I\rangle) \langle \tilde{p}_I | \text{dış yere } I = (R, n, l, m) \quad (3.100)$$

Yukarıdaki dönüşüm, düzlem dalgaların atomlar arasındaki dalga fonksiyonunu temsil ettiği ve düzlem dalgalarından türetilen yerel fonksiyonların (projektörler) atomlara yakın olan dalga fonksiyonunu temsil ettiği bir temel oluşturmak için kullanılır.

PAW yöntemi şu anda yoğunluk fonksiyonel hesaplamalarda aktarılabilir doğruluk ve hızın en iyi karışımını sağlar.



4. METOT VE ARAÇLAR

Hesaplamalarda dünyada bu alanda geçerliliği çok yüksek olan VASP paket yazılımı [55-57] kullanıldı. Elektron-iyon etkileşimi için PAW metodu ve elektron-elektron etkileşimi için ise PBE değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli temel alındı [58,59]. Tüm hesaplamalarda karşılaştırma ve kıyaslama doğruluğu için kesilim enerjisi 500 eV alındı. 1-2-2 sitokiyometri prototip aday yapıları literatürden [14] ve Materials Project veri bankasında “Materials Explorer” kullanılarak elde edildi [60,61]. Kuramsal hesaplamalar için gerekli k-grid girdileri ise ters uzayda iki k-noktası arası mesafenin (dkrid) yaklaşık 0,15 olmasına dikkat edilerek belirlendi (aconvasp -- dk=0.15 < POSCAR) [62]. Tüm yapılarda gamma merkezli k-gridler kullanıldı [63]. Elektronik band yapısı hesaplamaları için gerekli birinci Brillion bölgesi k-path ler yine aconvasp kullanılarak elde edildi. Band istatistikleri ve görselleştirmede ise SUMO kullanıldı [64]. Kristal görünümünün görselleştirilmesinde ise VESTA tercih edildi [65]. Tek kristal elastik sabitleri (C_{ij}) ise VASP paketinde bulunan zor-zorlanma yöntemi ile hesaplandı [28]. C_{ij} değerlerinin okunması ve polikristal elastik modüllerinin hesaplanmasında ise VASPKIT kullanıldı [66]. Titreşimsel özellikler ise VASP+DFPT yaklaşımı ve Phonopy yardımcı programı ile elde edildi. Termodinamik özellikleri yine Phonopy programı yardımıyla hesaplanmıştır [67,68].

5. KURAMSAL ÇALIŞMA VE BULGULAR

Raj ve vd. [15], yaptıkları çalışmalarda YbFe_2As_2 'nin 900 C ve 1200 C de sentezlemeyi başarmışlar ve her iki sıcaklıkta da kristalleşen malzemenin monoklinik yapıda olduğunu belirlemişlerdir. Yayınladıkları yapısal parametreler kullanılarak 4. Bölümde anlatılan teknikle gerçekleştirilen yapısal opitimizasyon sonucu bu fazların temel durum olmayabileceği kanaati oluşmuştur. Deneysel ve bu tez kapsamında hesaplanan yapısal parametreler Çizelge 5.1'de listelenmiştir. Bu verilerden de anlaşılacağı üzere temel durum hesaplaması sonucu yapının yaklaşık 9 kat hacmi azalmıştır. Bu uyumsuzluk sonucu bu kristalin muhtemel farklı bir fazda temel durumu bulunabileceği açıktır. Bu durumu açığa kavuşturmak için aşağıdaki metodoloji takip edilmiştir:

- i. Geçiş metal üçlü 1-2-2 sitokiyometriye sahip literatürde ve Materials Project veritabanında bulunan yapılar belirlendi (49 farklı faz).
- ii. Belirlenen yapıların parametreleri (örgü sabitleri, hacim, atomik koordinatlar) aşamalı olarak YbFe_2As_2 nano kristali için enerji minimizasyonuna tabi tutuldu.
- iii. Enerji minimizasyonu sonucu, başlangıç yapısından uzaklaşarak daha üst bir simetriye yakınsayan yapılar Phonopy yardımcı programında parametreler için 10^{-3} (geçerli ayar 10^{-5}) tolerans kullanılarak belirlendi. Bu durum tespit edildi ise belirlenen daha yüksek simetride tekrar enerji minimisasyonu yapıldı.
- iv. Enerji minimizasyonu sonucu yakınsayan yapılarda YbFe_2As_2 için 2. dereceden elastik sabitleri (C_{ij}) hesaplandı.
- v. Aday faz için hesaplanan C_{ij} değerleri Born mekanik kararlılık kriterlerine [69, 19-20] tabi tutuldu.
- vi. Mekanik kararlı fazlar için uygun süpercell ve atom sayısında (süpercelldeki atom sayısı en az 40) fonon dağınımı hesaplandı ve titreşimsel kararlılık incelendi.
- vii. YbFe_2As_2 kristalinin mekanik ve titreşimsel olarak kararlı olduğu fazlar (7 farklı faz) Çizelge 5.1'de listelendi.

Belirlenen fazlardan üç tanesi Monoklinik (MC-I, MC-II, MC-III), iki tanesi Tetragonal (TET-I, TET-II), birer tanesi de Ortorombik (ORT) ve Trigonal (Rombohedral) (TRI) kristal sistemine sahiptir. Belirlenen bu fazlarla ilgili yapılan detaylı yapısal, mekanik ve titreşimsel hesaplama ve analizler aşağıda sunulmuştur.

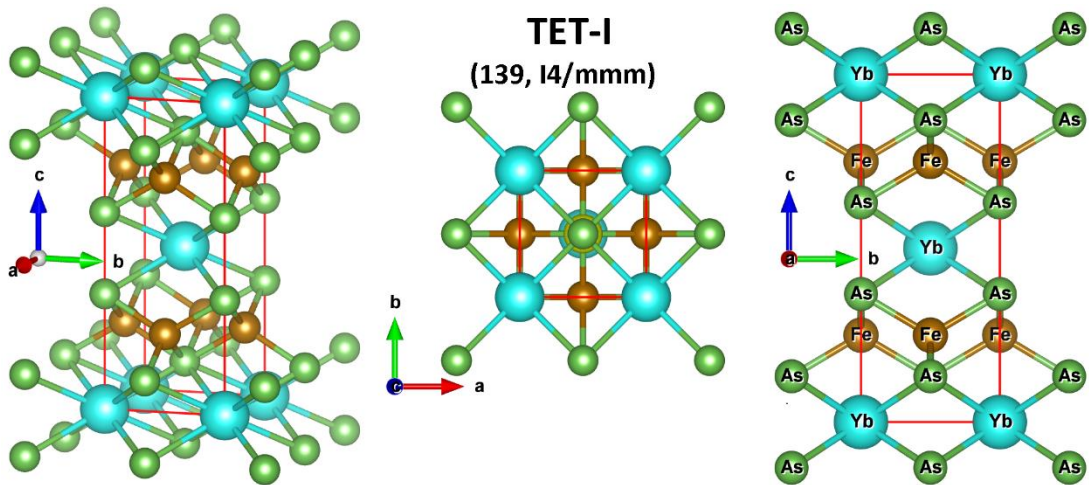
Çizelge 5.1. 1-2-2 sitokiyometride tespit edilen kararlı fazlar ve YbFe_2As_2 için hesaplanan iç koordinat değerleri.

SN	Kısaltma	Materials Project ID	Bravais SPG	Atom	Wyckoff Konumu	Atomik Koordinatlar	İç koordinatlar
1	TET-I	mp-20510	TET/139 I4/mmm	Yb	2a	(0, 0, 0)	
				Fe	4d	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	
				As	4e	$0, 0, z$	$z=0.3684$
2	TRI	mp-759797	TRI/156 P3m1 (MC/9)	Yb	1c	$(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z)$	$z=0.3713$
				Fe	1c	$(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z)$	$z=0.8557$
				Fe	1b	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$	$z=0.0153$
				As	1b	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$	$z=0.6538$
				As	1a	$0, 0, z$	$z=0.1040$
3	MC-I	mp1246080	MC/12 C2/m	Yb	2b	$0, \frac{1}{2}, 0$	
				Yb	4h	$0, y, \frac{1}{2}$	$y=-0.2921$
				Fe	4i	$(x, 0, z)$	$x=-0.1129, z=0.3791$
				Fe	8j	(x, y, z)	$x=0.1258, y=0.1508, z=0.1123$
				As	4i	$(x, 0, z)$	$x=0.2329, z=0.3265$
				As	8j	(x, y, z)	$x=0.3022, y=0.3347, z=0.1911$
4	MC-II	mp972120	MC/12 C2/m (MC/10)	Yb	2d	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
				Fe	4i	$x, 0, z$	$x=0.1814, z=0.2995$
				As	4i	$(x, 0, z)$	$x=-0.4439, z=-0.1136$
5	ORT	Raj20(65)	ORT/65 Cmmm	Yb	2b	$(\frac{1}{2}, 0, 0)$	
				Fe	4i	$(0, y, 0)$	$y=0.2031$
				As	4j	$(0, y, \frac{1}{2})$	$y=0.1160$
6	MC-III	Raj20	MC/10 P2/m	Yb	1g	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	
				Fe	2m	$(x, 0, z)$	$x=-0.2050, z=0.0898$
				As	2n	$(x, \frac{1}{2}, z)$	$x=-0.1271, z=0.2677$
7	TET-II	mp1247015	TET/139 I4/mmm (ORT/59)	Yb	2a	$(0, 0, 0)$	
				Fe	4e	$(0, 0, z)$	$z=0.3652$
				Fe	4e	$(0, 0, z)$	$z=-0.1922$

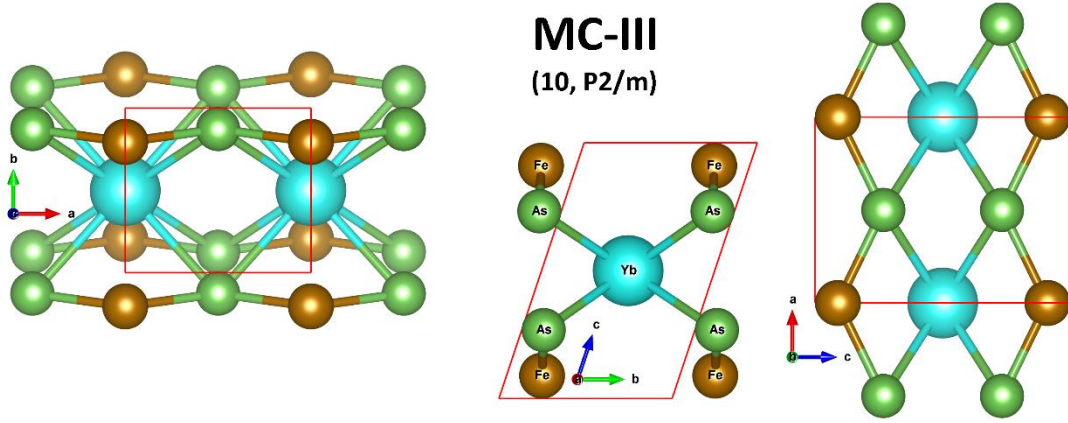
5.1 Yapısal Özellikler

Bir önceki kısımda anlatılan yöntemle belirlenen 7 kararlı faz için kristalografik parametreler ve yapı parametreleri Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2’de listelenmiştir. TRI, MC-II, TET-II olarak kısaltılan yapılarda, prototip olarak kullanılan Materials Project parametreleri enerji minimizasyonu sonucu daha yüksek simetrikli fazlara yakınsamıştır. Sırasıyla parantez içinde uzay grubu numarası belirtilen Monoklinik, Monoklinik, Ortorombik yapılardan; Trigonal, Monoklinik ve Tetragonal yapılara yakınsama olmuştur. Yine MC-III olarak kısaltılan Monoklinik yapıdan (aynı zamanda deneysel olarak belirlenen yapı) Ortorombik (ORT) yapıya yakınsama söz konusudur. Enerjik olarak ta ORT yapının MC-III’den daha tercih edilir olduğu gözlemlenmiştir.

Burada en çok dikkat çeken durum YbFe_2As_2 kristalinin termodinamik olarak deneysel olarak bilinen yapısından farklı 5 tane (TET-I, TRI, MC-I, MC-II, ORT) sentezlenebilir olduğudur. Enerjik olarak en kararlı yapısının ise Tetragonal (TET-I) olduğu belirlenmiştir. Bir diğer dikkat çeken sonuç ise deneysel olarak sentezlendiği raporlanan MC-III yapıda, deneysel veriler ile uyumsuz örgü parametreleri ve hacim değerleridir. Bu durum Raj ve vd. yaptıkları çalışmalarda raporladıkları üzere, her iki sıcaklıkta sentezlenen malzemenin yüksek miktarda Fe_2O_3 , FeAs , Fe_3O_4 safsızlıkları içermesi sebebi olarak yorumlanmıştır. En kararlı TET-I ve MC-III yapılarında kristal görünüşleri Şekil 5.1 ve 5.2’de verilmiştir. Diğer yapılar için kristal görünüşleri EK A’da (TET-I ve MC-III hariç diğerleri için) sunulmuştur.

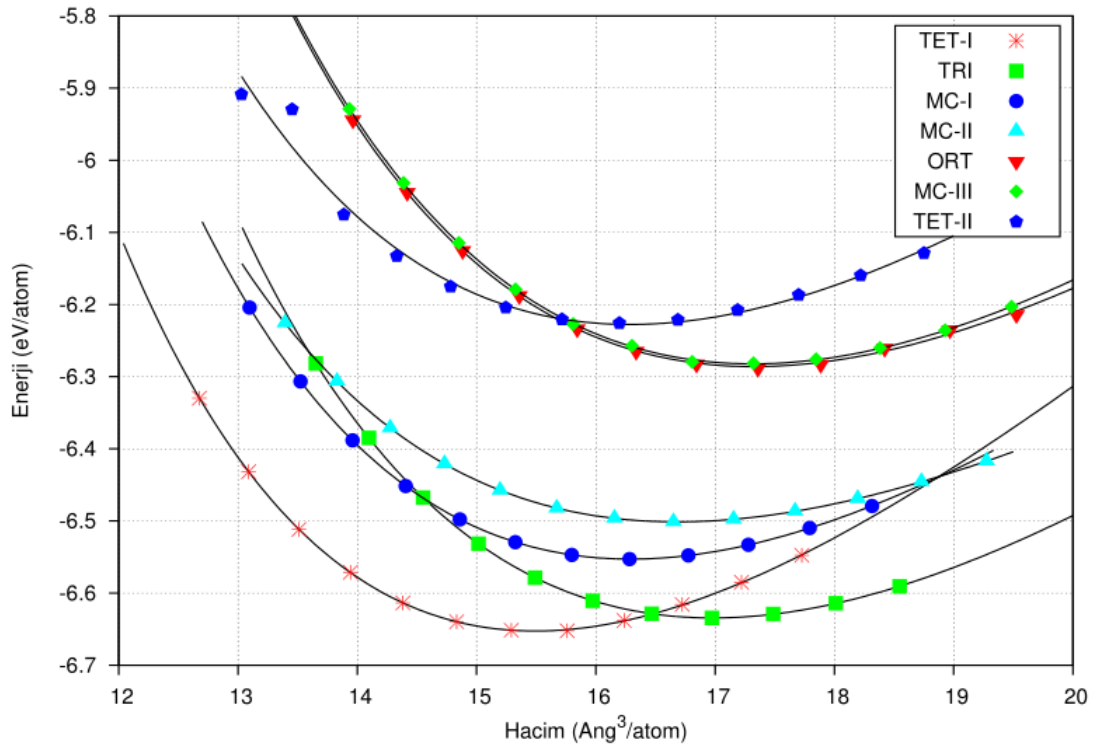


Şekil 5.1. Tetragonal (TET-I) yapıda YbFe_2As_2 kristal görünüşleri.



Şekil 5.2. Monoklinik (MC-III) yapıda YbFe_2As_2 kristal görünümüleri.

Denge konumu etrafında faz durumlarını incelemek amacıyla EOS eğrileri çizdirilerek Şekil 5.3’de sunulmuştur. Yüksek sıcaklık altında Raj ve vd. tarafından sentezlenen fazın, basınç altında muhtemel bir MC-III $\rightarrow$ TET-II geçişi olabileceği gözlemlenmiştir. Yine bu çalışmada en kararlı temel durum olarak işaretlediğimiz TET-I fazının sıcaklıkla sırasıyla TRI veya MC-I/MC-II fazlarından birine geçmesi muhtemeldir.



Şekil 5.3. Enerji hacim eğrileri.

Çizelge 5.2. YbFe₂As₂ kristalinin temel durum sabitleri.

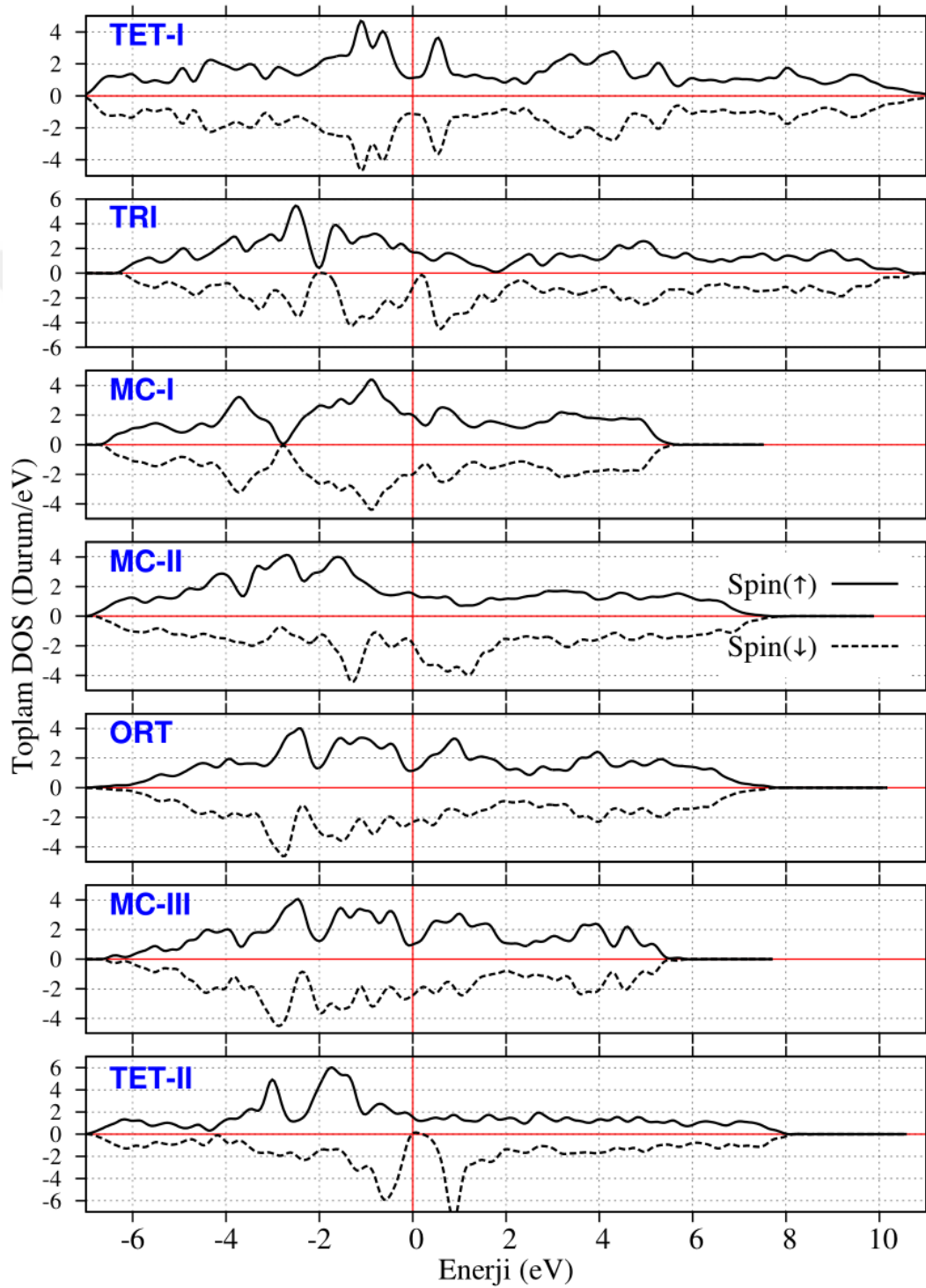
Faz	a Å	B Å	c Å	B	E ₀ eV/f.u.	V ₀ Å ³ /f.u.	P gr/cm ³	Kaynak
TET-I	3.9561		9.8915		-33.262619	77.4		Bu tez
TRI	3.9255		6.35 85		-33.173331	84.86		Bu tez
MC-I	8.8759	7.2332	7.7865	82.3	-32.762979	81.41		Bu tez
MC-II	7.2089	3.6089	12.8372	85.7	-32.499057	83.26		Bu tez
ORT	3.776	11.2333	4.0925		-31.4412595	86.815		Bu tez
MC-III	5.9037	4.0726	3.7977	108	-31.406968	86.61		Bu tez
	13.639	4.8002	12.4362	100.8		799.9	0.58	Deney [14]
	10.77	4.66	9.78	108.3		467.18		Deney [15]
	9.0428	12.7821	6.0552	93.6		698.50		Deney [15]
TET-II	3.3085		14.7975		-31.132147	80.99		Bu tez

Kararlı olarak belirlenen yapılardan MC-III hariç diğer yapıların tamamı bu tez çalışması kapsamında tespit edildiğinden önem arz etmektedir. Üretilen veriler bundan sonra yapılacak sentez çalışmalarında öngörü niteliğindedir.

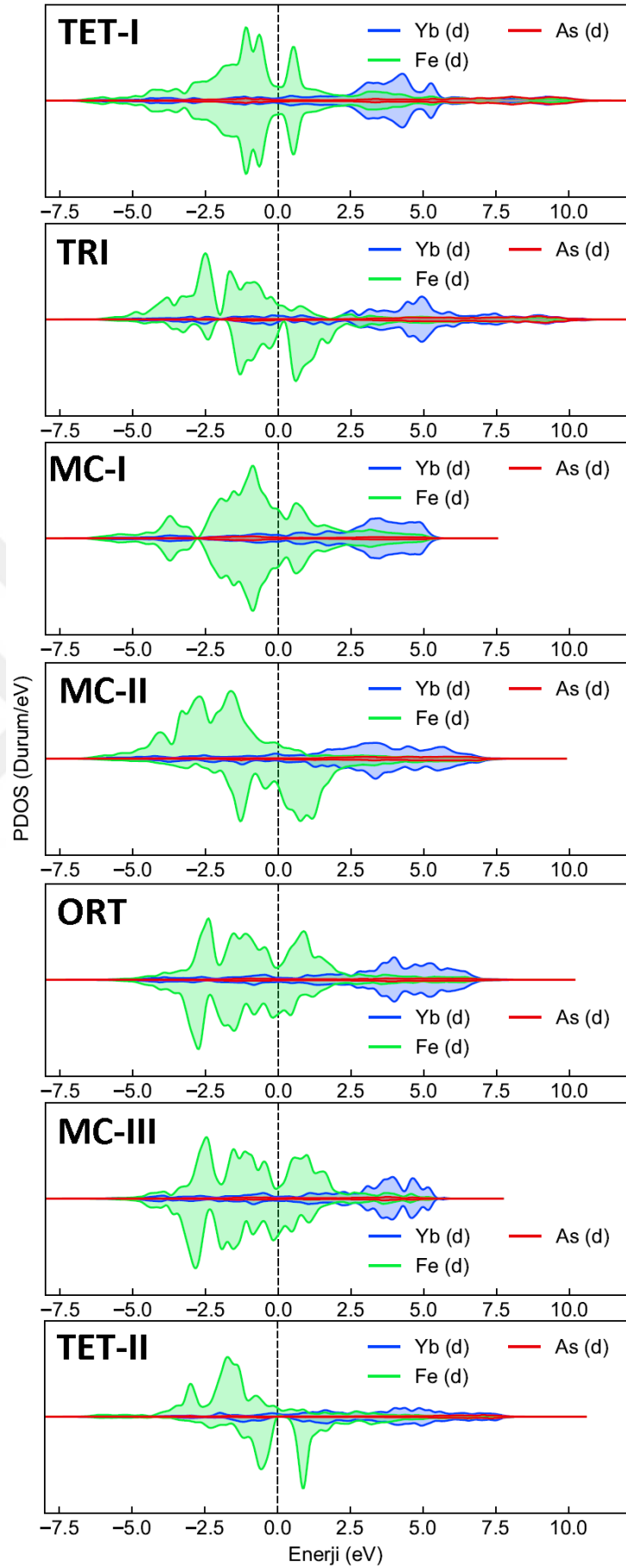
5.2 Elektronik Özellikler

YbFe₂As₂ kristali için belirlenen 7 farklı yapıda elektronik band yapısı ve durum yoğunlukları hesaplanarak irdelenmiştir. Tüm fazlarda malzemenin metalik karakter sergilediği gözlemlenmiştir. Bu da Raj ve vd. [14-15] tarafından deneysel parametrelerde yapılan kuramsal çalışma sonuçları ile uyumludur. Tüm yapılar için birinci Brillouin bölgesi boyunca çizdirilen elektronik band yapıları EK B’de (tüm yapılar için) sunulmuştur. Ayrıca spin yukarı ve aşağı durum yoğunlukları Şekil 5.4’de görselleştirilmiştir. Durum yoğunluğu eğrilerinden de her iki spin durumu için kararlı fazlarda metalik karakter sergilediği görülmektedir. Ayrıca, yapılan hesaplamalarda TET-I ve MC-I yapılarda spin aşağı ve spin yukarı eğrilerinin eşit olması, aynı enerji düzeyinde tamamen eşleşmiş elektronların bulunduğunu gösterir. Bu yapılarda toplam manyetik moment sıfırdır. Yani YbFe₂As₂ kristali TET-I ve MC-I fazlarında manyetik özellik sergilemeyeceği öngörülmüştür. Diğer yapılarda ise formül başına TRI (3.2

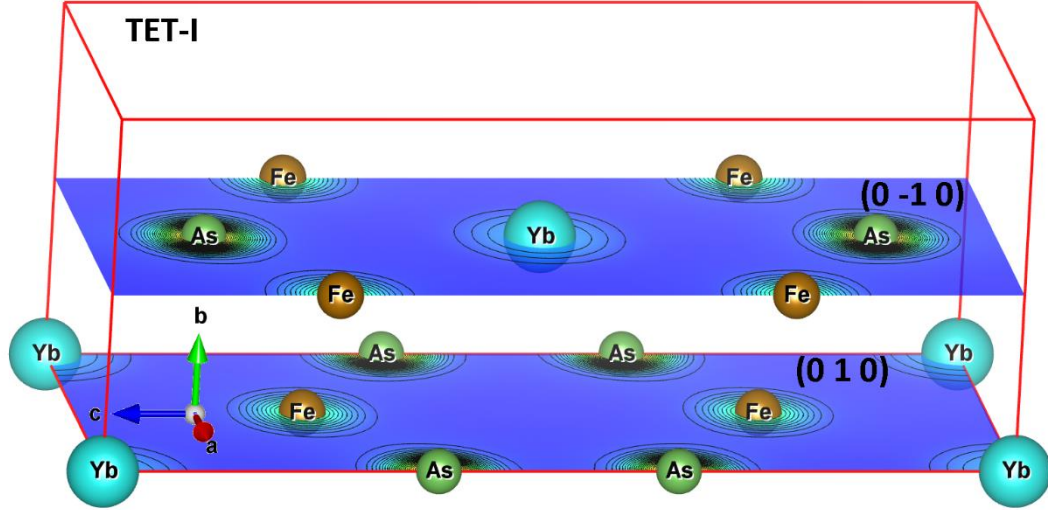
μ_B), MC-II ($4.5 \mu_B$), ORT ($-1.0 \mu_B$), MC-III ($-1.0 \mu_B$), TET-II ($3.0 \mu_B$) manyetik moment hesaplanmıştır. Manyetik katkının orbital dağılımlarını irdelemek amaçlı kısmi durum yoğunlukları (PDOS) çizdirilmiş ve Şekil 5.5 de görselleştirilmiştir. Bu şekilden de anlaşılacağı üzere manyetik karakter sergilenen fazlarda, Demir (Fe) elementinin d-orbitali ağırlıklı olarak manyetik özelliğe katkı sağlamıştır.



Şekil 5.4. Durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 5.5. Kısmi Durum yoğunluğu (PDOS) eğrileri.



Şekil 5.6. YbFe₂As₂ kristalinin Tetragonal (TET-I) fazda yük yoğunluğu.

Kristalin belirlenen yapılarda bağ yapısını incelemek amacıyla atom yoğun yüzeylerde yük yoğunluğu çizdirildi. TET-I fazı için Şekil 5.6'da (0 1 0) ve (0 -1 0) yüzey yük yoğunluklarından da görüleceği gibi atomlar arası dağılım küreseldir. Bu da iyonik bağ yapısının baskın olduğunu gösterir. Diğer fazlar için de aynı durum gözlemlenmiştir.

5.3 Mekanik Özellikler

Bu tez kapsamında çalışılan YbFe₂As₂ kristali için kararlı fazların tespit edilmesinde en önemli kriterlerden bir tanesi de mekanik kararlılık olmuştur. Eğer bir kristalin herhangi bir geometride ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{ij}) biliniyorsa, mekanik kararlılık test edilebilir. Bu amaçla hesaplanan C_{ij} değerleri Born mekanik kararlılık şartlarına tabi tutulur. Bu kriterler 7 kristal sistemi (Bravias) için farklı olup, 1927 yılında Born tarafından yayınlanan çalışmada ulaşılabileceği gibi güncel birçok tez ve makale çalışmalarından da faydalanmak mümkündür [19,20,69].

YbFe₂As₂ kristali içinde ele alınan tüm fazlarda zor-zorlanma yöntemi kullanılarak 2. dereceden elastik sabitleri (C_{ij}) VASP paket programı kullanılarak teorik olarak hesaplandı. Kararlılık şartlarını sağlayan yedi faz için değerler Çizelge 5.4'te listelendi. İlk kez bu tez çalışmasında yayınlanan bu veriler ile başlıktaki malzemenin mekanik davranışı hakkında öngörülerde bulunabiliriz. Mekanik olarak kararlı olması da bu malzemelerin sentezlenebilir olduğunun bir göstergesidir [19].

Çizelge 5.3. YbFe₂As₂ için ikinci dereceden elastik sabitleri (C_{ij},GPa).

Faz	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₅	C ₃₃	C ₃₅	C ₄₄	C ₄₆	C ₅₅	C ₆₆
TET-I	241.8	105.3	87.5	-	-	-	-	-	208.5	-	71.3	-	-	91.9
TRI	191.1	90.8	81.1	24.95	-	-	-	-	161.4		62.5	-	-	50.1
MC-I	175.6	100.1	102.4	-	-16.3	144.2	72.9	16.5	257.4	-29.0	48.4	11.5	70.3	46.2
MC-II	123.0	80.6	36.6	-	-5.4	140.0	40.9	5.0	259.1	-10.9	23.7	-2.6	16.6	50.2
ORT	177.6	73.7	43.6	-	-	174.0	97.5	-	255.4	-	-	-	41.6	55.4
MC-III	167.4	99.8	77.1	-	-6.5	267.7	57.4	11.4	178.3	0.5	38.7	-5.2	50.8	30.9
TET-II	191.3	67.4	71.4	-	-	-	-	-	201.7	-	44.2	-	-	80.6

Kristal sistemlerde C₁₁, C₂₂, ve C₃₃ değerleri x -, y -, ve z -doğrultularında sıkıştırılmaya karşı direncin bir ölçüsüdür. C₄₄ değeri ise malzemenin sertliğinin bir ölçüsü olarak bilinmektedir. x -ekseni boyunca mukavemeti en yüksek faz TET-I olduğu görülmektedir (C₁₁=241.8 GPa). y -ekseni boyunca ise en dirençli MC-III fazıdır diyebiliriz (C₂₂=267.7 GPa). z -ekseni içinse en yüksek olan MC-I, MC-II ve ORT fazları yaklaşık aynı değere sahiptir (C₃₃~255-259 GPa).

C₄₄ değerine bakıldığında en yüksek değerler TET-I ve TET-II fazlarında olup diğer fazlara göre yaklaşık 2 kat fazladır. 7 faz içerisinde tetragonal fazların (TET-I ve TET-II) diğerlerine göre daha sert olması beklenir.

Kristal araştırmalarında tek kristal 2. dereceden elastik sabitlerinin bir diğer önemi de polikristal mekanik modüllerine ışık tutmalarıdır [19, 20]. YbFe₂As₂ için hesaplanan veriler Çizelge 5.4'te verilmiştir. Bulk modülü (B), hacimsel olarak hidrostatik basınç altında malzemenin mukavemetinin ölçüsüdür. Çizelge 5.4'den anlaşıldığı üzere çalışma konusu kristalimiz, hacimsel sıkışmaya karşı en fazla TET-I fazında, en az ise MC-II fazında sergilemektedir.

Shear modülü (G) ise kristalde makaslama zorunun ve ek olarak tersinir bozunmanın bir ölçüsüdür. Malzemede “atomlar arası bağ” kuvvetli ise bu modül yüksek ölçülür. Tespit edilen fazlarda bu karakteristik geniş bir skalada diyebiliriz. İyi bilinen malzemelerden Bakır (~45 GPa), Demir (~53 GPa), Çelik ise yaklaşık 80 GPa [72] değere sahip olduğu düşünülürse, kararlı olarak belirlenen 7 yapının makaslama ve tersinin deformasyona karşı farklı karakteristikler sergilediği daha rahat anlaşılabilir.

Çizelge 5.4. YbFe₂As₂ için hesaplanan Bulk modülleri (B, GPa), Shear modülleri (G, GPa), Young modülü (E, GPa), Poisson oranı (ν), Pugh oranı (B/G), Ses hızları (boyuna, enine ve ortalama, V_l , V_t , V_m , m/s), Debye sıcaklığı (Θ_D , K) ve Vickers sertlikleri (H_v , GPa).

Faz	B	G	E	ν	B/G	V_l	V_t	V_m	Θ_D	H_v
TET-I	138.5	73.8	188.1	0.274	1.88	5042	2814	3133	374.3	9.46
TRI	116.0	49.7	130.4	0.313	2.33	4629	2416	2703	313.2	5.57
MC-I	121.9	47.9	127.3	0.326	2.54	4580	2326	2607	306.3	4.93
MC-II	91.1	34.9	92.7	0.330	2.62	3985	2005	2249	262.2	3.81
ORT	113.6	47.4	124.8	0.317	2.40	4610	2388	2673	307.3	5.24
MC-III	118.0	46.2	122.7	0.327	2.55	4643	2355	2640	303.8	4.78
TET-II	111.6	57.2	146.6	0.281	1.95	4592	2534	2824	332.3	7.55

Gerilme veya aksenal sıkıştırma için esnekliğin ölçüsü ise Young modülüdür [XX]. İncelenen 7 faz kendi içinde karşılaştırıldığında en düşük (MC-II) ve en yüksek (TET-I) arasında yaklaşık 2 kat fark vardır. Malzeme TET-I fazında karbon fiber (~180 GPa) mertebesinde iken, MC-II fazında ise zirkonya (⁴⁰Zr) mertebesinde dir.

Hesaplanan Poisson oranı (ν) kristal malzemenin bağ yapısı ile ilgili bilgi sahibi olmamızı sağlar. Bu değer; $\nu \sim 0,1$ ise kovalent bağ, $\nu \sim 0,25$ ise iyonik bağ ve $\nu \sim 0,33$ civarında ise metalik bağ kristal içinde daha baskındır [19,20]. Polikristalin plastikliği, Poisson oranı 0,5 e yaklaştıkça artar. YbFe₂As₂ için belirlenen fazlarda bu değerler 0.27-0.33 arasında değişiklik göstermektedir. TET-I ve TET-II fazlarında iyonik bağ baskın iken, diğer fazlarda metalik bağın baskın olduğu değerlendirilmiştir.

Pugh oranı (B/G), plastisite ve kırılma arasındaki önceliği temsil eder. Plastisite daha kolaysa malzeme sünek olma eğiliminde olacaktır ($B/G > 1,75$); kırılma daha kolaysa malzeme kırılgan olma eğiliminde olacaktır ($B/G < 1,75$). Bu malzeme için hesaplanan tüm değerler (bkz. Çizelge 5.4) 1,75'in üzerindedir. Bulunan kararlı fazlarda YbFe₂As₂ polikristali sünek karakter sergilemesi beklenmektedir.

Deneyssel olarak belirlenen Vickers sertlikleri, elastik sabitlerinden tahmin etmek mümkündür[70]. Vickers sertlik skalasında; yumuşak < 10 GPa, 10-20 GPa arası sert, 20-40 GPa çok sert ve 40 GPa üstü ise süper sert olarak sınıflandırılır bilinir[71]. Bu

malzeme için hesaplanan değerler yumuşak skalasında kalmakla beraber TET-I fazında YbFe_2As_2 polikristalinin sert olabileceği değerlendirilmiştir.

Ayrıca YbFe_2As_2 için Debye sıcaklığı ve ortam ses hızları hesaplanarak Çizelge 5.4'te verilmiştir. Malzemenin incelenen TET-I fazında Debye sıcaklığı ve ses hızlarının diğer fazlardan daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

5.4 Titreşimsel Özellikler

YbFe_2As_2 için belirlenen mekanik ve titreşimsel kararlı fazlar için fonon dağılımları ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri PHONOPY kodu ile görselleştirilmiştir. Süperhücre (süpercell, SC) ve DFPT yaklaşımları uygulanırken Çizelge 5.5'te verilen değerlerde hesaplamalar yapılmıştır.

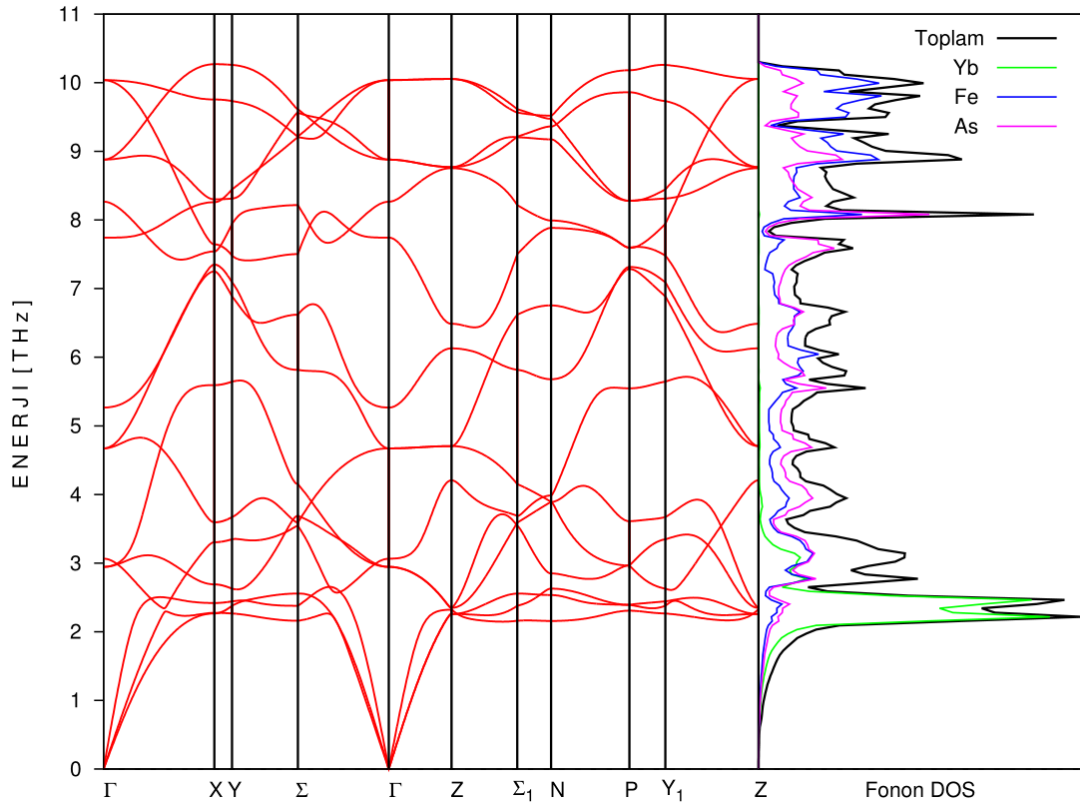
Çizelge 5.5. Titreşimsel hesaplamalar için kullanılan değerler ve atom sayıları.

Faz	İlkel birim hücre atom sayısı	Süper Hücre	Atom Sayısı/SC
TET-I	5	2x2x2	40
TRI	5	2x2x2	40
MC-I	15	2x2x1	60
MC-II	20	1x2x1	40
ORT	10	2x1x2	40
MC-III	5	2x2x2	40
TET-II	10	3x3x1	90

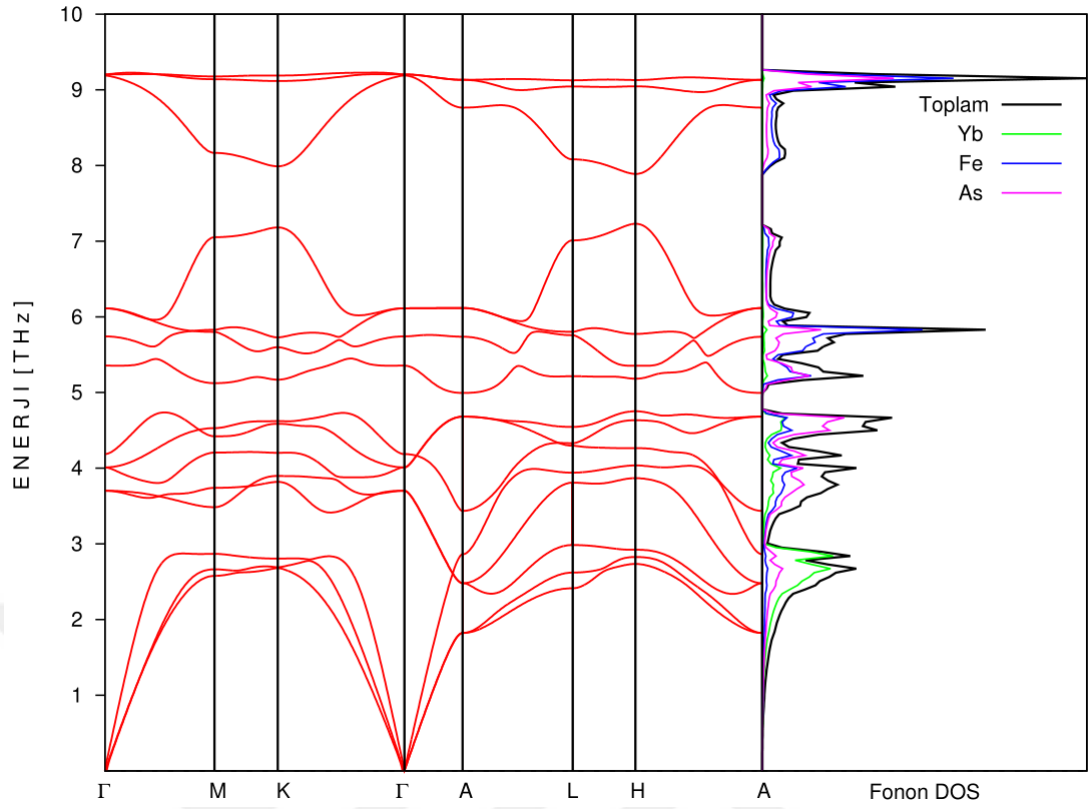
İncelenen fonon dağılımlarından (Bkz Şekil 5.7-5.13) MC-III fazı hariç diğerlerinde YbFe_2As_2 kristalinin titreşimsel kararlı olduğunu negatif frekans olmaması sebebiyle söyleyebiliriz. MC-III fazında ise Γ -Z boyunca bir akustik fonon dalı olağandışı bir durum sergilemiştir. Bu malzemenin bu fazda sıcaklık veya basınç altında faz geçişi yapabileceğini göstermektedir. TET-I, ORT, MC-III ve TET-II yapılarında sürekli fonon dağılımı gözlenirken TRI, MC-I ve MC-II fazlarında aralıklar mevcuttur. TRI ve MC-I fazlarında sırasıyla 7,5 THz ve 10,0 THz civarında yaklaşık 0,5 THz genişliğinde aralık mevcuttur. MC-II fazında ise 6,5 THz ve 7,7 THz civarında yaklaşık 0,5 THz ve 1 THz olmak üzere iki band aralığı gözlemlenmiştir. Bu fazlarda YbFe_2As_2 kristalinin THz maskeleme amaçlı kullanılabileceği öngörülmüştür.

MC-I hariç tüm fazlarda temel modların en yüksek titreşim frekansları 9-10 THz düzeyinde iken, MC-I fazında yaklaşık 12 THz e kadar titreşimlerin olduğu görülmüştür. Fazlara göre Γ (0 0 0) noktasında hesaplanan temel titreşim modları, frekansları ve IR-Raman aktiviteleri listelenerek Çizelge 5.6, Çizelge 5.7 ve Çizelge 5.8’de sunulmuştur.

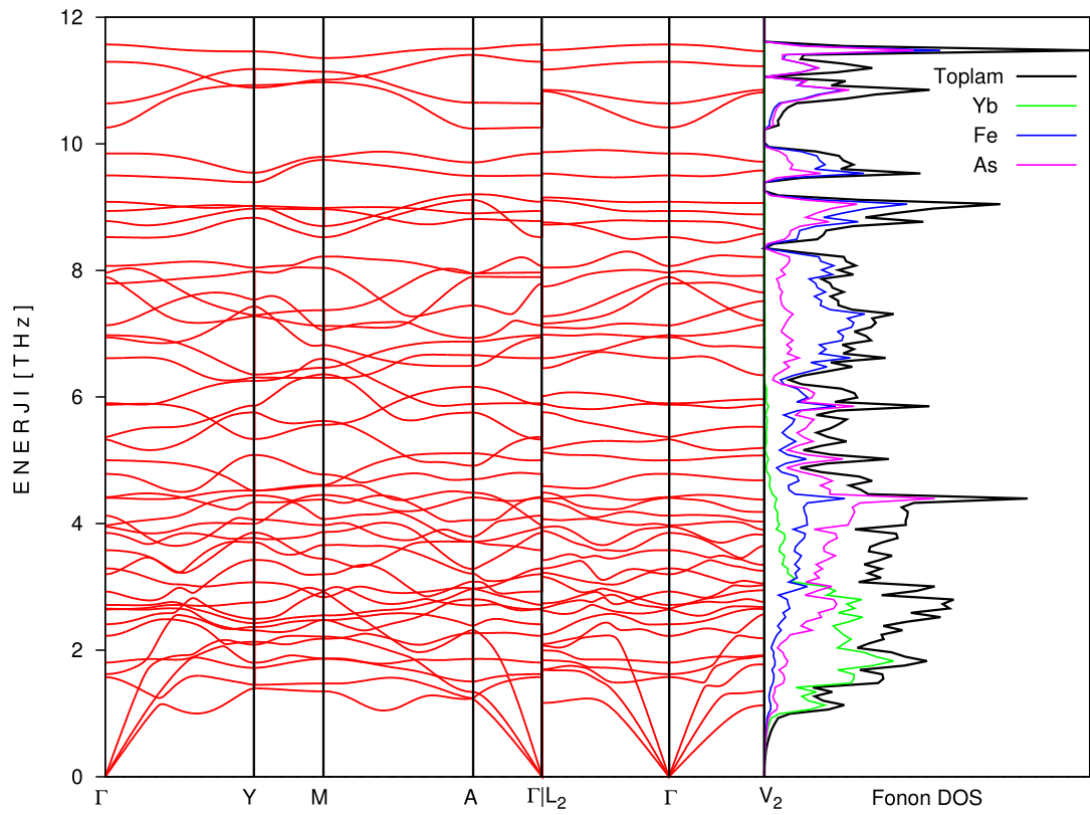
Fonon DOS eğrilerinden de anlaşılacağı üzere akustik dallara tüm fazlarda Yb elementinden gelen katkı daha fazladır. Optik dallarda ise Fe ve As elementleri baskındır. Buradan Yb atomlarının ses dalgaları ile Fe ve As atomlarının ise optik olarak daha rahat uyarılabileceği anlamı çıkar.



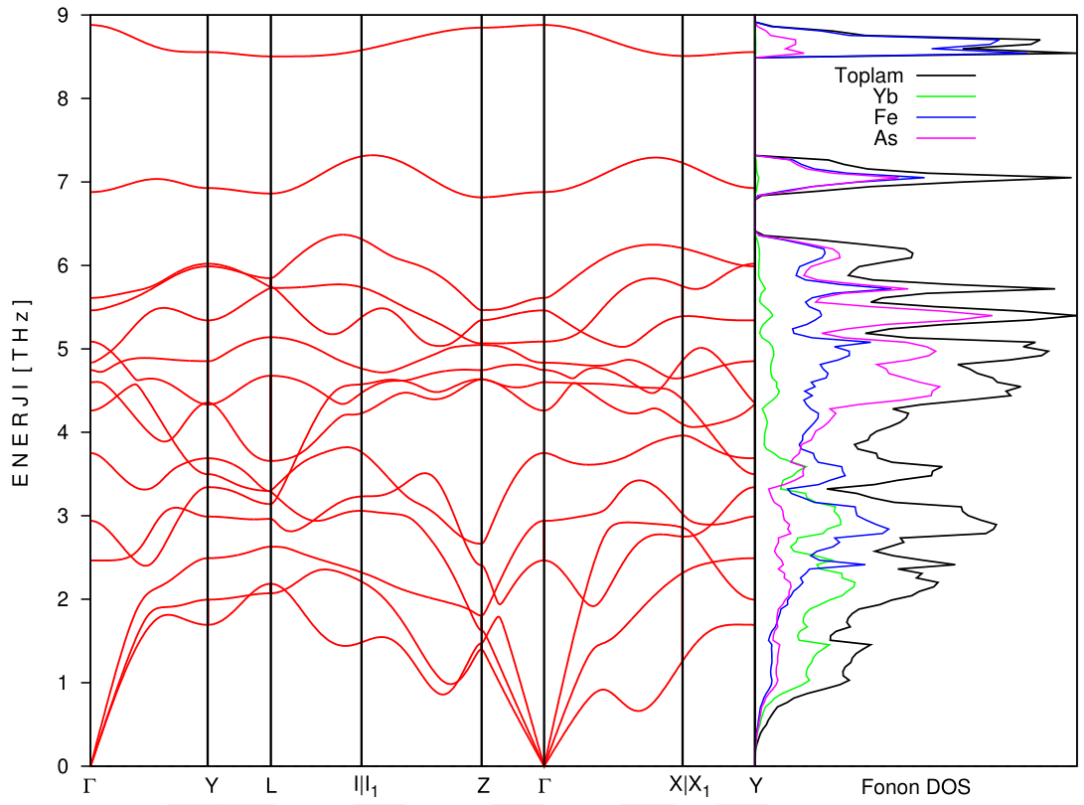
Şekil 5.7. TET-I fazında fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri.



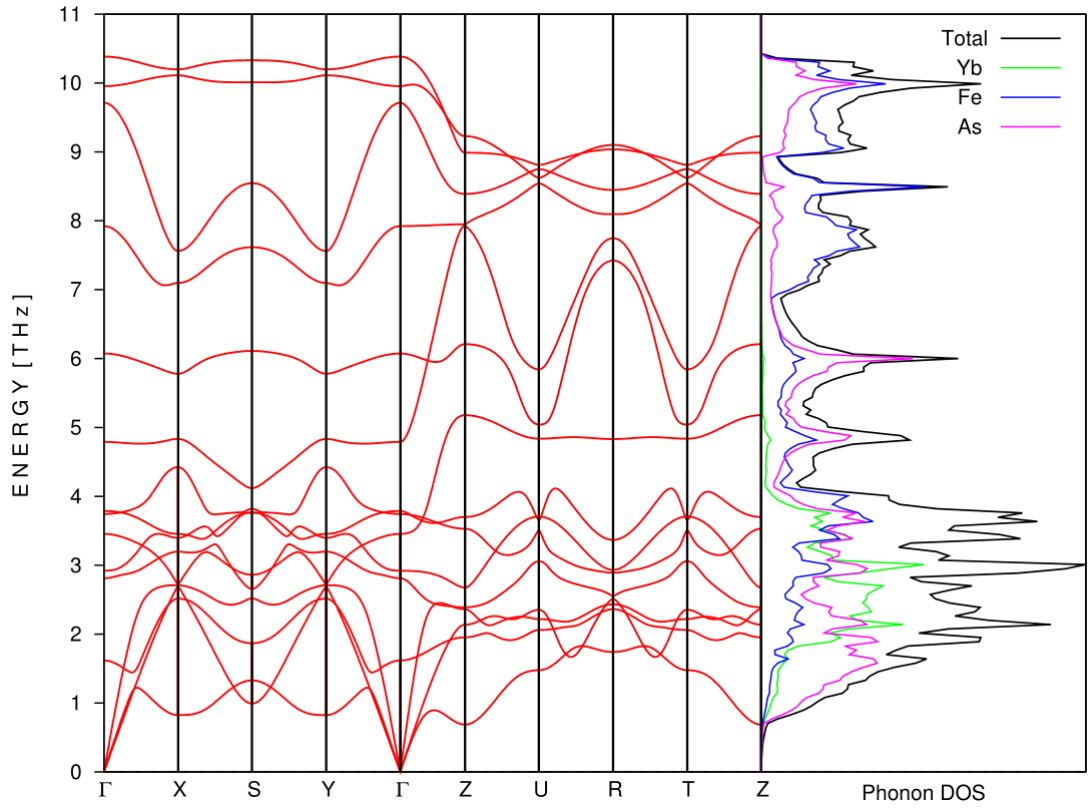
Şekil 5.8. TRI fazında fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri.



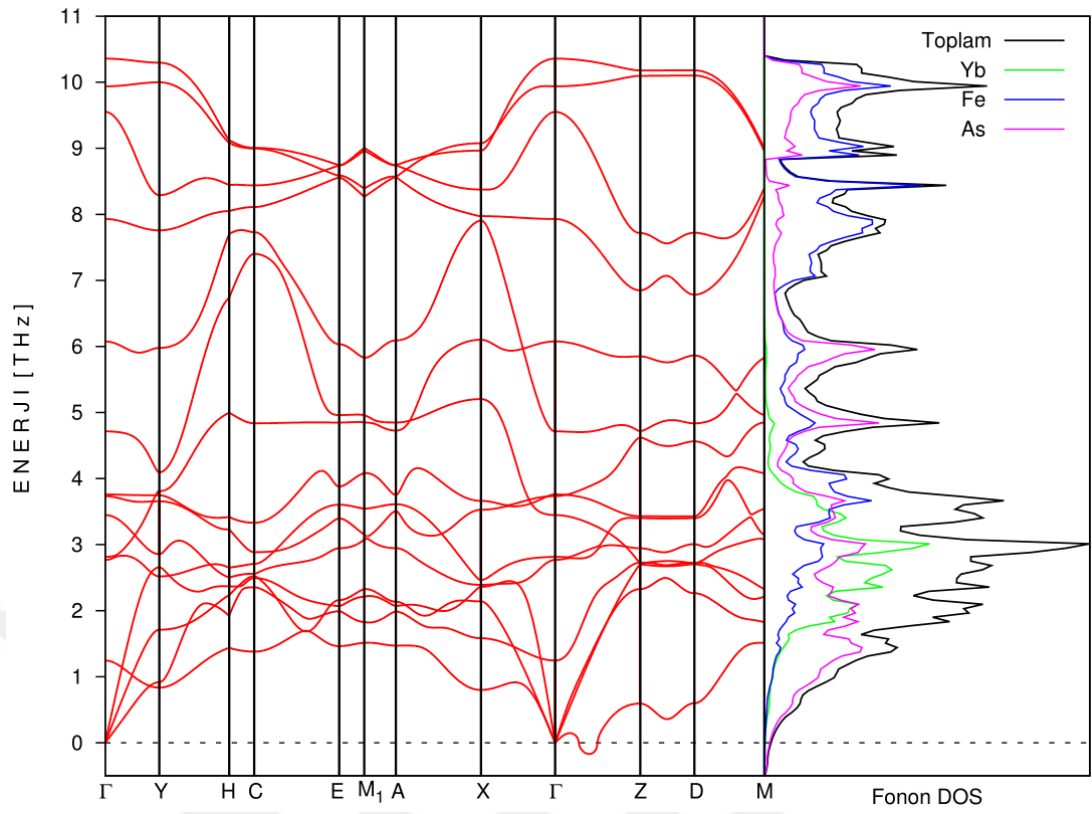
Şekil 5.9. MC-I fazında fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri



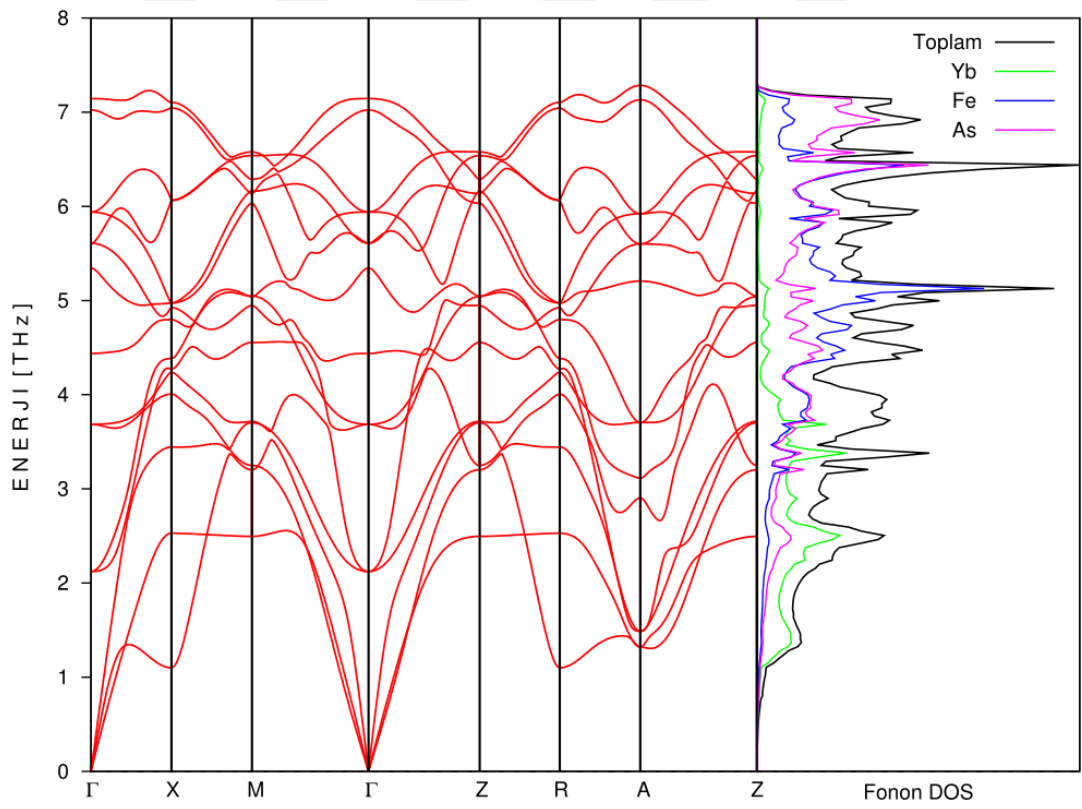
Şekil 5.10. MC-II fazında fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 5.11. ORT fazında fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 5.12. MC-III fazında fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 5.13. TET-II fazında fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri.

Çizelge 5.6. YbFe₂As₂ kristalinin TET-I, TRI ve TET-II fazlarında Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

TET-I		TRI		TET-II	
Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod
0	A _{2u}	0	A ₁	0	A _{2u} (IR)
0	E _u	0	E	0	E _u (IR)
2,945	E _u (IR)	3,702	E(IR,R)	2,122	E _u (IR)
3,065	A _{2u} (IR)	4,011	E(IR,R)	3,686	E _g (R)
4,672	E _g (R)	4,187	A ₁ (IR,R)	4,437	A _{2u} (IR)
5,267	B _{1g} (R)	5,356	A ₁ (IR,R)	5,345	A _{1g} (R)
7,743	A _{2u} (IR)	5,742	A ₁ (IR,R)	5,609	E _u (IR)
8,267	A _{1g} (R)	6,113	E(IR,R)	5,94	E _g (R)
8,88	E _u (IR)	9,189	A ₁ (IR,R)	7,024	A _{1g} (R)
10,038	E _g (R)	9,203	E(IR,R)	7,145	A _{2u} (IR)
$\Gamma^{\text{acoustic}} = A_{2u} + E_u$ $\Gamma^{\text{optic}} = A_{1g} + 2A_{2u} + B_{1g} + 2E_u + 2E_g$		$\Gamma^{\text{acoustic}} = A_1 + E$ $\Gamma^{\text{optic}} = 4A_1 + 4E$		$\Gamma^{\text{acoustic}} = A_{2u} + E_u$ $\Gamma^{\text{optic}} = 2A_{1g} + 2A_{2u} + 2E_u + 2E_g$	

Çizelge 5.7. YbFe₂As₂ kristalinin MC-I fazında Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

MC-I					
Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod
0	B _u	3,853	B _u (IR)	7,132	B _u (IR)
0	A _u	3,952	B _u (IR)	7,793	B _u (IR)
0	B _u	3,973	A _g (R)	7,896	A _u (IR)
1,575	A _u (IR)	4,126	A _u (IR)	7,965	B _g (R)
1,622	B _u (IR)	4,406	B _u (IR)	8,07	A _g (R)
1,804	B _g (R)	4,418	B _g (R)	8,525	A _g (R)
2,226	B _g (R)	4,784	A _g (R)	8,78	A _u (IR)
2,41	B _u (IR)	5	B _g (R)	8,938	B _g (R)
2,644	A _g (R)	5,329	A _g (R)	9,084	B _u (IR)
2,655	A _u (IR)	5,369	B _u (IR)	9,5	B _u (IR)
2,715	B _g (R)	5,877	A _u (IR)	9,848	A _g (R)
2,926	B _u (IR)	5,902	A _g (R)	10,257	B _g (R)
3,2	A _g (R)	6,612	A _u (IR)	10,639	A _u (IR)
3,293	B _g (R)	6,943	A _g (R)	11,296	B _u (IR)
3,58	A _u (IR)	6,975	B _g (R)	11,568	A _g (R)
$\Gamma^{\text{acoustic}} = A_u + 2B_u$ $\Gamma^{\text{optic}} = 11A_g + 9A_u + 10B_g + 12B_u$					

Çizelge 5.8. YbFe₂As₂ kristalinin MC-II, ORT ve MC-III fazlarında Γ noktası temel titreşim modları ve frekans değerleri.

MC-II		ORT		MC-III	
Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod	Frekans (THz)	Mod
0	B _u	0	B _{2u}	0	B _u
0	B _u	0	B _{3u}	0	B _u
0	A _u	0	B _{1u}	0	A _u
2,465	B _u (IR)	1,618	B _{1g} (R)	1,245	A _g (R)
2,94	A _u (IR)	2,775	B _{2u} (IR)	2,731	B _u (IR)
3,752	B _u (IR)	2,919	B _{3u} (IR)	2,822	B _u (IR)
4,262	B _g (R)	3,455	B _{1u} (IR)	3,448	A _u (IR)
4,6	A _g (R)	3,743	B _{3u} (IR)	3,73	B _u (IR)
4,747	B _u (IR)	3,787	B _{3g} (R)	3,76	B _g (R)
4,835	A _g (R)	4,841	B _{2u} (IR)	4,772	B _u (IR)
5,087	B _g (R)	6,074	A _g (R)	6,076	A _g (R)
5,461	A _u (IR)	7,923	B _{1g} (R)	7,93	A _g (R)
5,61	A _g (R)	9,713	A _g (R)	9,552	A _g (R)
6,879	B _u (IR)	9,954	B _{1u} (IR)	9,938	A _u (IR)
8,88	A _g (R)	10,384	B _{3g} (R)	10,358	B _g (R)
$\Gamma^{\text{acoustic}} = A_u + 2B_u$ $\Gamma^{\text{optic}} = 4A_g + 2A_u + 2B_g + 4B_u$		$\Gamma^{\text{acoustic}} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$ $\Gamma^{\text{optic}} = 2A_g + 2B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3g} + 2B_{3u}$		$\Gamma^{\text{acoustic}} = A_u + 2B_u$ $\Gamma^{\text{optic}} = 4A_g + 2A_u + 2B_g + 4B_u$	

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, YbFe_2As_2 nano kristalinin 1-2-2 sitokiyometriden temel durum yapısı ab-initio yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. Yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özellikleri için deneyselle yüksek uyumlu sonuçlar veren Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine dayalı Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı ile Perdew-Burke-Ernzerhof parametrizasyonu kullanılmıştır. İncelenen kristallerde gama merkezli ve $d_{\text{krid}}=0,15$ 1/Ang aralığına sahip k-grid setleri kullanıldı. Pseupotansiyel yaklaşımı temelli temsil edilen atomları için kesilim enerjisi 500 eV alındı. Elastik sabitleri de zor-zorlanma metodu ile hesaplandı. Titreşimsel özellikleri PHONOPY ve DFPT kullanılarak hesaplandı. Tüm hesaplamalarda VASP programı kullanıldı.

Çalışmada YbFe_2As_2 kristali veri bankaları ve prototiplerden elde edilen 49 farklı yapı için test edildi. Mekanik ve titreşimsel kararlı 7 farklı yapıda kararlılık sergilediği görüldü. Bunları enerji olarak en kararlıdan başlayarak TET-I (Tetragonal, SPG No: 139, $I4/mmm$), TRI (Trigonal, No: SPG 156, $P3m1$), MC-I (Monoklinik, SPG No: 12, $C2/m$), MC-II (Monoklinik, SPG No:12, $C2/m$), ORT (Ortorombik, SPG No: 65, $Cmmm$), MC-III (Monoklinik, SPG No: 10, $P2/m$), TET-II (Tetragonal, SPG No: 139, $I4/mmm$) olarak listeleyebiliriz. Aynı uzay grubunda bulunan yapılarda 1-2-2 sitokiyometri korunmakta ama atomların yerleştiği baz koordinatlarda farklılık bulunmaktadır. MC-III olan yapı aynı zamanda literatürde yüksek sıcaklıkta sentezlendiği ifade edilen yapı olup temel durumda bir akustik fonon dalı olağandışı bir durum sergilemektedir. Bunun da sebebinin temel durumda sıcaklık veya basınç ile faz geçişi yapmaya hazır olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Hesaplamalarda elde edilen yapıların tamamı hypothetical (farazi) olup henüz sentezleri bulunmamaktadır. Sentezlenmeleri durumunda tüm yapılarda malzemenin iletken (metalik) karakter sergileyeceği öngörülmüştür. Ayrıca detaylı elastik ve mekanik modülleri incelenerek yorumlanmıştır. Mekanik modüllerden malzemenin sert ve sünek karaktere sahip olacağı belirlenmiştir. Yine bu yapılarda iyonik bağ yapısının baskın olduğu öngörülmüştür.

Kararlı 7 yapıda hesaplanan fonon dağılımı ve parçalı fonon durum yoğunlukları detaylı analiz edilmiştir. Γ noktası temel titreşim modlarının simetrisi ve Infrared Raman aktiviteleri listelenmiştir. Fonon dağılımlarının süreksizlik arz eden yapılarda

sergilediği band aralıkları için THz filtreleme uygulamaları için kullanım potansiyeli vardır.



KAYNAKLAR

1. Raj, S.S., Ghosh, N. ve Navamathavan, R., 2015. Investigation of magnetic characteristics of oxygen adsorbed YbFe_2As_2 single crystals, Condensed Matter, arXiv:1512.03197.
2. Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M. ve Hosono, H.J., 2008. Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26$ K, Journal of the American Chemical Society, 130, 3296–3297.
3. Ishida, K., Nakai, Y. ve Hosono, H.J., 2009. To What Extent Iron-Pnictide New Superconductors Have Been Clarified: A Progress Report, Journal of the Physical Society of Japan. 78, 062001.
4. Johnston, D.C., 2010. The Puzzle of High Temperature Superconductivity in Layered Iron Pnictides and Chalcogenides, Condensed Matter, arXiv:1005.4392.
5. Paglione, J. ve Greene R.L., 2010. High-temperature Superconductivity in iron-based materials, Condensed Matter, arXiv:1006.4618.
6. Lumsden, M.D. ve Christianson, A.D., 2010. Magnetism in Fe-based superconductors, Journal of Physics: Condensed Matter, 22, 203203.
7. Uemura, Y.J., 2009. Superconductivity: Exotic Commonalities in Phase and Mode, Nature Materials, 8, 253.
8. Speller, S.C., Britton, T.B., Hughes, G., Lozano Perez, S., Boothroyd, A.T., Pomjakushina, E., Conder, K. ve Grovenor, C.R.M., 2011. Analysis of local chemical and structural inhomogeneities in $\text{Fe}_y\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ single crystals, Applied Physics Letters, 99, 192504.
9. Rotter, M., Tegel, M., Johrendt, D., Schellenberg, I., Hermes, W. ve Pottgen, H., 2008. Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide YbFe_2As_2 , Physical Review B, 78, 020503(R), 461- 468.
10. Khasanov, O., Reichel, U., Dvilis, E. ve Khasanov, A., 2011 Sintering of Zirconia Ceramics Using Microwave and Spark Heating Techniques, Journal of Physics: Condensed Matter, 23, 3422.
11. Haule, K., Shim, J.H. ve Kotliar, G., 2008. Correlated Electronic Structure of $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, Physical Review Letters, 100, 226402.
12. Cao, C., Hirschfeld, P.J. ve Cheng, H.P., 2008. Proximity of antiferromagnetism and superconductivity in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: Effective Hamiltonian from ab initio studies, Physical Review B, 77, 220506.
13. Singh, D.J. ve Du, M.H., 2008. Density Functional Study of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: A Low Carrier Density Superconductor Near Itinerant Magnetism, Physical Review Letters, 100, 23700.

14. Raj, S.S., Rajan, P.I., Ghosh, N., Mahalakshmi, S., Chattopadhyay, M.K. ve Navamathavan, R., 2020. Physical Properties and Electronic Structure of YbFe_2As_2 , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 493, 165736.
15. Raj, S.S., Rajan, P.I., Ghosh, N. ve Navamathavan, R., 2021. X-ray Photoelectron Spectroscopy study on YbFe_2As_2 Crystals Prepared by Different Growth Temperatures, *Physica B: Condensed Matter*, 604, 412688
16. Raj, S.S., Ghosh, N. ve Navamathavan, R., 2022. Evidence of Strong Correlation and Magnetotransport Scaling in YbFe_2As_2 , *Physica B: Condensed Matter*, 630, 413696.
17. Arndt, S., 2015. Superconductivity and the Periodic Table: From Elements to Materials, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical*, 373, 20140192.
18. Zhong, C., Xie, Y., Chen, Y. ve Zhang, S., 2016. Coexistence of Flat Bands and Dirac Bands in a Carbon-Kagome-lattice Family, *Carbon*, 99, 65–70.
19. Özışık, H., 2011. GeI_2 , Re_2C , La-Bi ve Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Sc, Y, La-Lu}$) bileşiklerinin yapısal, elektronik, mekanik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
20. Deligoz, E. ve Ozisik, H., 2015. Mechanical and dynamical stability of TiAsTe compound from ab initio calculations, *Philosophical Magazine*, 95, 21, 2294–2305.
21. Barth, J.V., Costantini, G., ve Kern, K., 2005. Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces, *Nature*, 437, 7059, 671–679.
22. Binnig, G. ve Rohrer, H., 1999. In touch with atoms, *Reviews of Modern Physics*, 71, 2, 324–330.
23. Venables, J.A., 2000. *Introduction to Surface and Thin Film Processes*, Cambridge University Press,
24. Drakova, D., 2001. Theoretical modelling of scanning tunnelling microscopy, scanning tunnelling spectroscopy, and atomic force microscopy, *Reports on Progress in Physics*, 64, 205–290.
25. Ternes, M., Lutz, C.P., Hirjibehedin, C.F., Giessibl, F.J. ve Heinrich, A.J., 2008. The force needed to move an atom on a surface, *Science*, 319, 5866, 1066–1069.
26. Lin, J., Balabin, I.A. ve Beratan, D.N., 2007. The nature of aqueous tunneling pathways between electron-transfer proteins, *Science*, 310, 5752, 1311–1313.
27. Harikumar, K.R., Lim, T., McNab, I.R., Polyani, J.C., Zotti, L., Ayissi, S. ve Hofer, W.A., 2008. Dipole-directed assembly of lines of 1,5-dichloropentane on silicon substrates by displacement of surface charge, *Nature Nanotechnology*, 3, 222–228.

28. Campbell, W.M., Burrell, A.K., Officer, D.L. ve Jolley, K.W., 2004. Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitised TiO₂ solar cell, *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 1363–1379.
29. Ryou, J., Hong, S. ve Kim, G., 2009. Ab initio study of hydrogen binding on Caiserted porphyrin, *Vacuum*, 84, 5, 537–539.
30. Fang, W., Feng, W., Shi, C., XinPing, Q. ve LiQuan, C., 2007. A comparison of iron phthalocyanine and cobalt porphyrin on the electrochemical catalysis in Ni-MH battery, *Chinese Science Bulletin*, 52, 1, 71–77.
31. Dunbar, A.D.F., Richardson, T.H., McNaughton, A.J., Hutchinson, J. ve Hunter, C.A., 2006. Investigation of free base, Mg, Sn, and Zn substituted porphyrin LB films as gas sensors for organic analytes, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 33, 16646–16651.
32. Mannini, M., Pineider, F., Saintavit, P., Danieli, C., Otero, E., Sciancalepore, C., Talarico, A.M., Arrio, M-A., Cornia, A., Gatteschi, D. ve Sessoli, R., 2009. Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface, *Nature Materials*, 8, 194–197.
33. Piva, P.G., DiLabio, G.A., Pitters, J.L., Zikovsky, J., Rezeq, M., Dogel, S., Hofer, W. ve Wolkow, R.A., 2005. Field regulation of single-molecule conductivity by a charged surface atom, *Nature*, 435, 658–661.
34. Wende, H., Bernien, M., Luo, J., Sorg, C., Ponpveian, N., Kurde, J., Miguel, J., Piantek, M., Xu, X., Eckhold, P.H., Kuch, W., Baberschke, K., Panchmatia, P.M., Sanyal, B., Oppeneer, P.M. ve Eriksson, O., 2007. Substrate-induced magnetic ordering and switching of iron porphyrin molecules, *Nature Materials*, 6, 516–520.
35. Buot, F.A., 1993. Mesoscopic physics and nanoelectronics: nanoscience and nanotechnology, *Physics Reports*, 234, 73–174.
36. Mathur, M., 2002. Nanotechnology: Beyond the silicon roadmap, *Nature*, 419, 573–575.
37. Kaur, A. and Gupta, U., 2009. A review on applications of nanoparticles for the preconcentration of environmental pollutants, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 8279–8289.
38. Hohenberg, P. and Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas, *Physical Review B*, 136, 3B, B864–B871.
39. Kohn, W. and Sham, L.J., 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*, 140, 4A, A1133–A1138.
40. Cohen, A.J., Mori-Sánchez, P. and Yang, W., 2008. Insights into current limitations of density functional theory, *Science*, 321, 792–794.

41. Parr, R.G. and Yang, W., 1989. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford Science Publications.
42. Martin, R.M., 2004. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Press.
43. Ruskai, M.B. ve Harriman, J.E., 1968. N-representability problem for an odd number of fermions, Physical Review, 169, 101113.
44. Stich, W., Gross, E.K.U., Malzacher, P. ve Dreizler, R.M., 1982. Accurate solution of the Thomas-Fermi-Dirac-Weizscker variational equations for the case of neutral atoms and positive ions, Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 309, 1, 5–11.
45. Pulay, P., 1980. Convergence acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration, Chemical Physics Letters, 73, 393–398.
46. Kerker, G.P., 1980. Efficient iteration scheme for self-consistent pseudopotential calculations, Physical Review B, 23, 3082–3084.
47. Perdew, J.P., Burke, K. ve Ernzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple, Physical Review Letters, 77, 3865.
48. Perdew, J.P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh, D.J. ve Fiolhais, C., 1992. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Physical Review B, 46, 6671.
49. Becke, A.D., 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, Journal of Chemical Physics, 98, 5648.
50. Becke, A.D., 1992. Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew Wang generalized-gradient correlation correction, Journal of Chemical Physics, 97, 9173.
51. Becke, A.D., 1992. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction, Journal of Chemical Physics, 96, 2155.
52. Pulay, P., 1969. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules, Molecular Physics, 17, 2, 197–204.
53. Blochl, P.E., 1994. Projector augmented-wave method, Physical Review B, 50, 17953.
54. Kresse, G. and Joubert, D., 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, Physical Review B, 59, 1758.
55. Sürücü, G., 2009. Bazı A_3B (Ll_2) tipi alaşımların yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

56. Borowitz, S., 1982. Genel Fizik, Baskı 1, Bursa Üniversitesi Basımevi, Bursa.
57. Hill, R., 1952. The elastic behaviour of a crystalline aggregate, Proceedings of the Physical Society, Section A, 65, 349.
58. Hill, R., 1952. The elastic behaviour of a crystalline aggregate, Proceedings of the Physical Society, London, 65, 349-354.
59. Reuss, A., 1929. Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grundder plastizitätsbedingung für einkristalle, Journal of Applied Mathematics and Mechanics, 9, 49-58.
60. Jain, A., Ong, S.P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W.D., Dacek, S., Cholia, S., Gunter, D., Skinner, D., Ceder, G. ve Persson, K.A., 2013. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. APL Materials, 1, 1, 011002.
61. Singh, A.K., Zhou, L., Shinde, A., Suram, S.K., Montoya, J.H., Winston, D., Gregoire, J.M. ve Persson, K.A., 2017. Electrochemical Stability of Metastable Materials, Chemistry of Materials, 29, 10159–10167.
62. Calderon, C.E., Plata, J.J., Toher, C., Oses, C., Levy, O., Fornari, M., Natan, A., Mehl, M.J., Hart, G., Nardelli, M.B. ve Curtarolo, S., 2015. The AFLOW standard for high-throughput materials science calculations, Computational Materials Science, 108, 33-238.
63. Monkhorst, H.J. ve Pack, J.D., 1976. Special points for Brillouin-zone integrations, Physical Review B, 13, 5188.
64. Ganose, A.M., Jackson, A.J. ve Scanlon, D.O., 2018. sumo: Command-line tools for plotting and analysis of periodic ab initio calculations, Journal of Open Source Software, 3, 28, 717.
65. Momma, K., ve Izumi, F., 2011. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, Journal of Applied Crystallography, 44, 1272–1276.
66. Wang, V., Xu, N., Liu, J.C., Tang, G. ve Geng, W.T., 2021. VASPKIT: A User-Friendly Interface Facilitating High-Throughput Computing and Analysis Using VASP Code, Computer Physics Communications, 267, 108033.
67. Togo, A., 2023. First-principles Phonon Calculations with Phonopy and Phono3py, Journal of the Physical Society of Japan, 92, 012001.
68. Togo, A., Chaput, L., Tadano, T., ve Tanaka, I., 2023. Implementation strategies in phonopy and phono3py, Journal of Physics: Condensed Matter, 35, 353001.
69. Born, M. ve Oppenheimer, R., 1927. Zur quantentheorie der molekeln, Annalen Der Physik, 389, 20, 457-484.

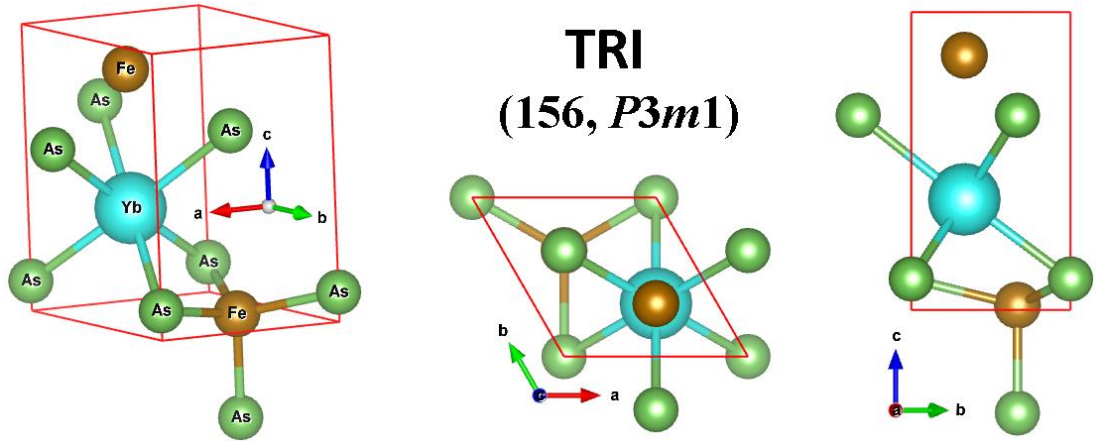
70. Tian, Y., Xu, B. ve Zhao, Z., 2012. Microscopic Theory of Hardness and Design of Novel Superhard Crystals, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 33, 93–106.
71. Dovale-Farelo, V., Tavadze, P., Lang, L., Bautista-Hernandez, A. ve Romero, A.H., 2022. Vickers hardness prediction from machine learning methods, Scientific Reports, 12, 22475.
72. URL-1 <https://en.wikipedia.org/wiki/Shear_modulu/>, Erişim Tarihi: 28.10.2023.



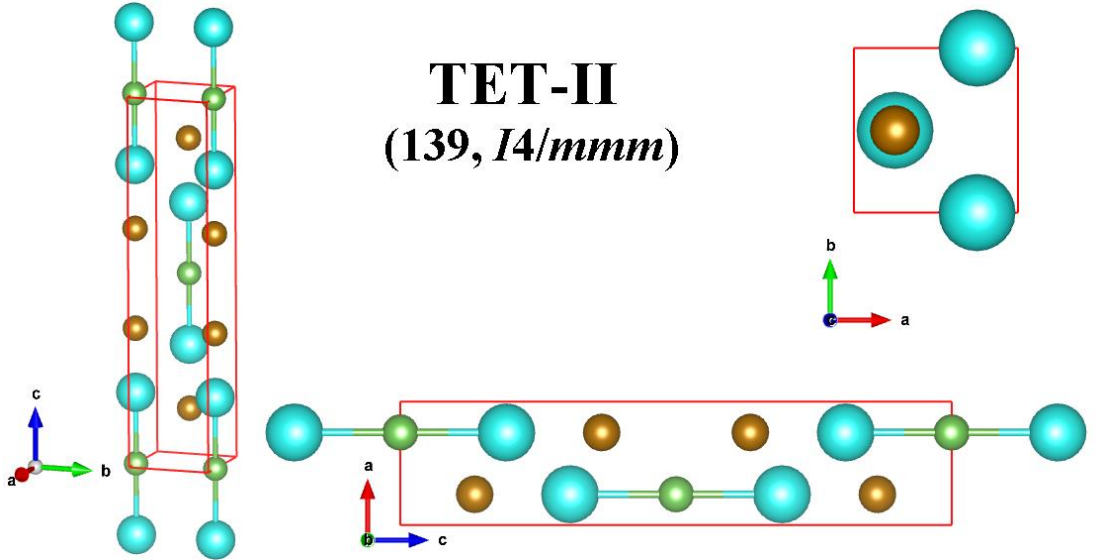
EKLER



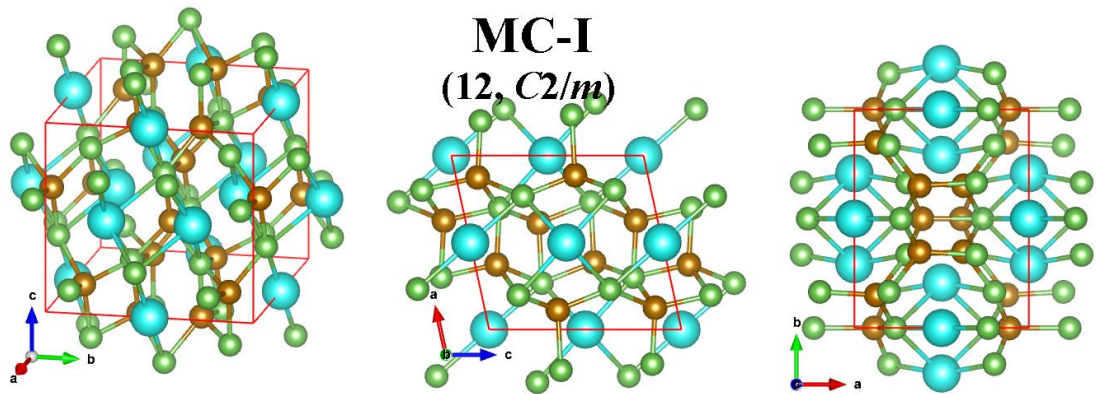
Ek A. Kristal Görünümleri



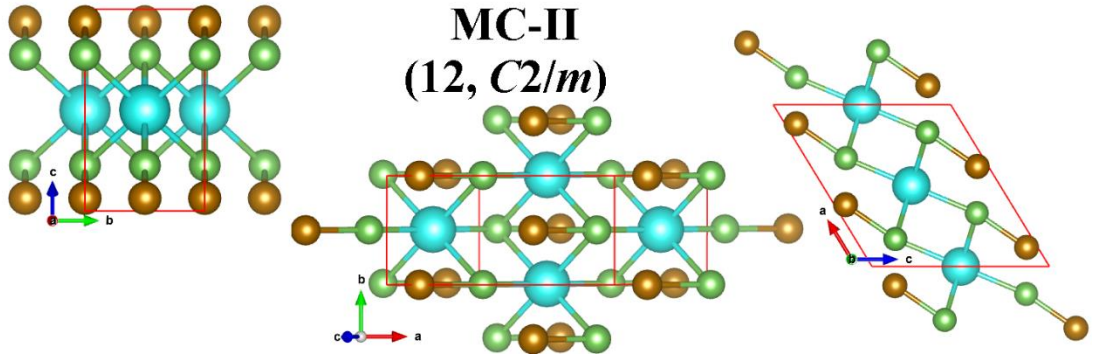
Şekil A.1. Trigonal (TRI) yapıda YbFe_2As_2 kristal görünümleri.



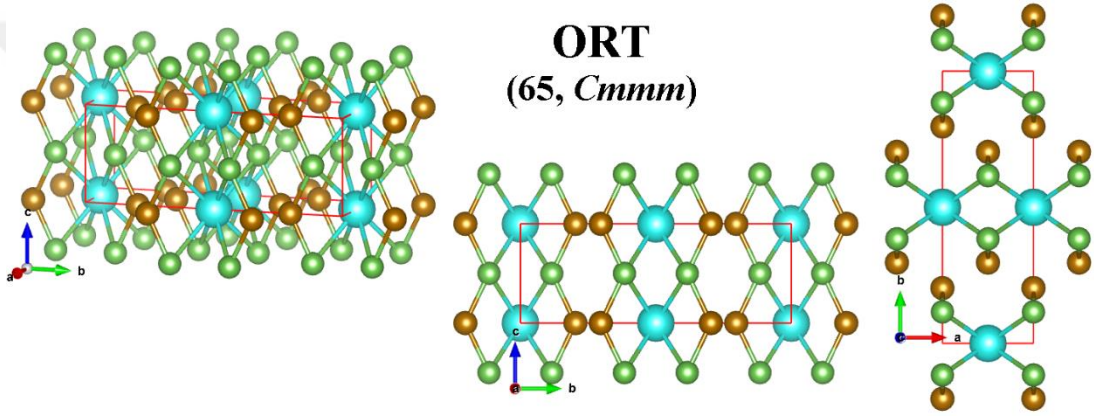
Şekil A.2. Tetragonal (TET-II) yapıda YbFe_2As_2 kristal görünümleri.



Şekil A.3. Monoklinik (MC-I) yapıda YbFe_2As_2 kristal görünümleri.

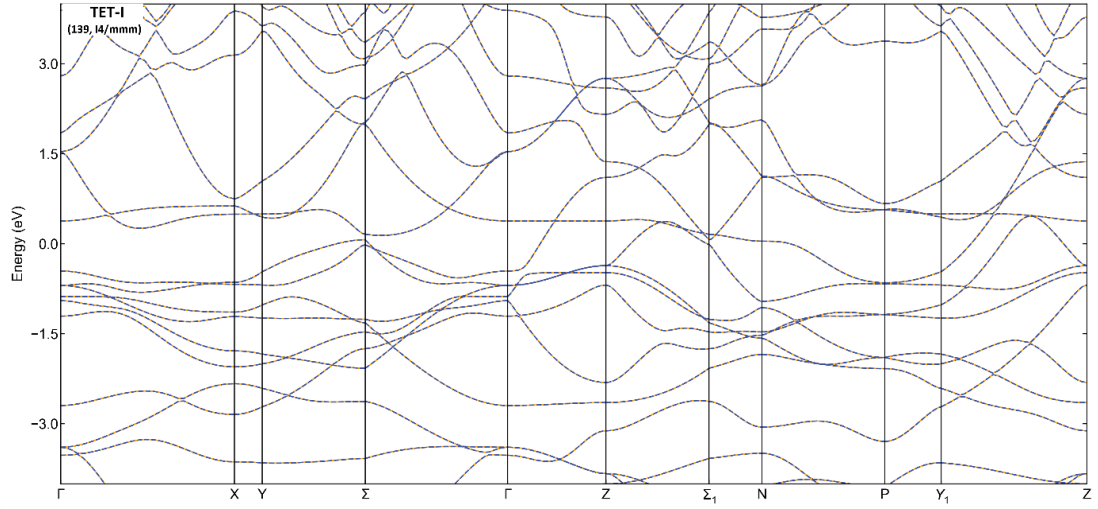


Şekil A.4. Monoklinik (MC-II) yapıda YbFe_2As_2 kristal görünümüleri.

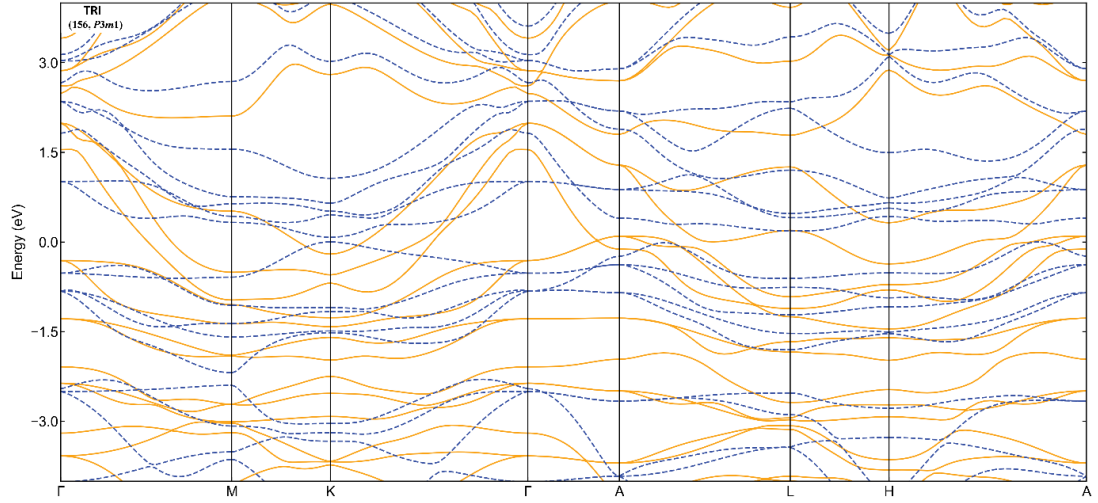


Şekil A.5. Ortorombik (ORT) yapıda YbFe_2As_2 kristal görünümüleri.

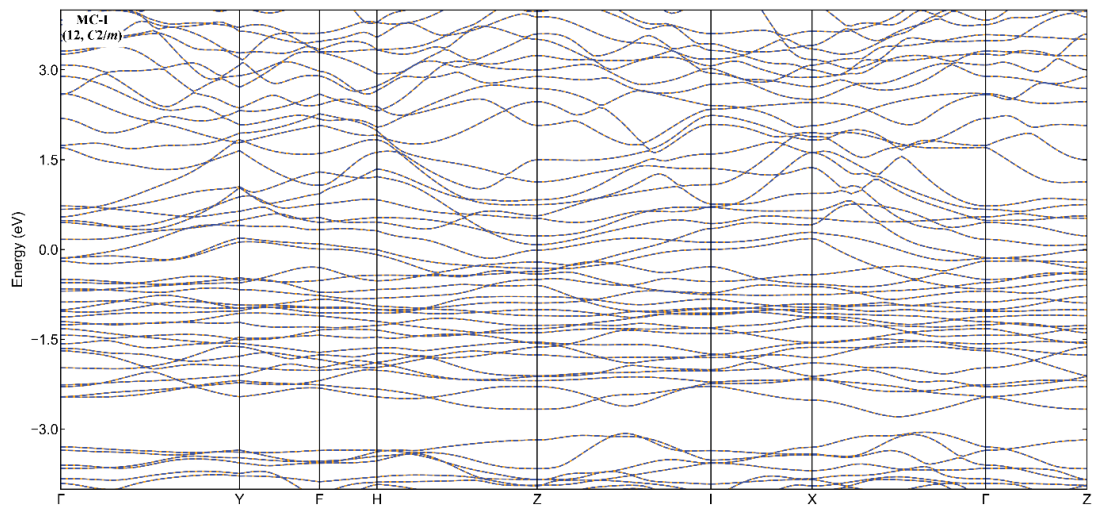
Ek B. Elektronik Band Yapıları



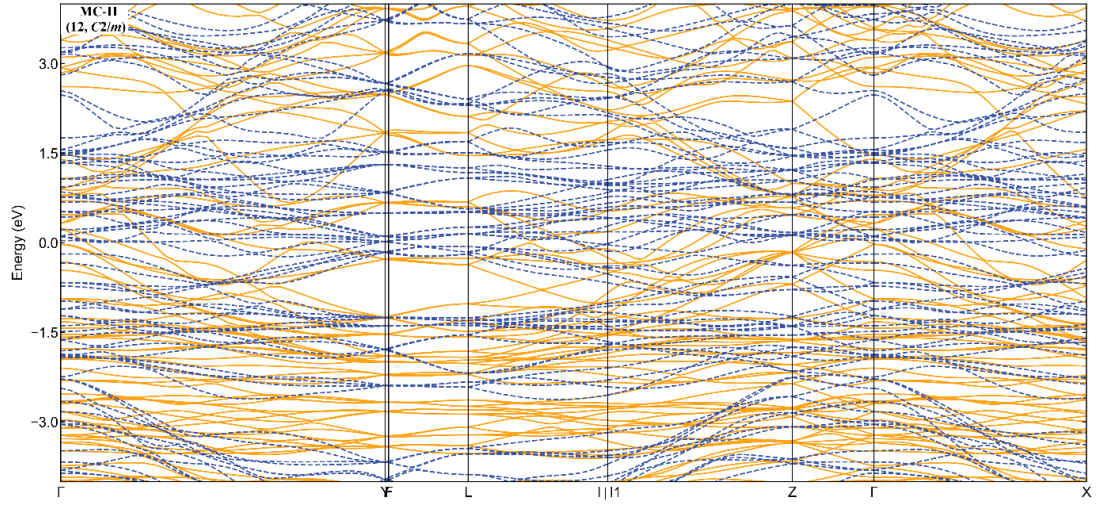
Şekil B.1. TET-I fazında elektronik band yapısı.



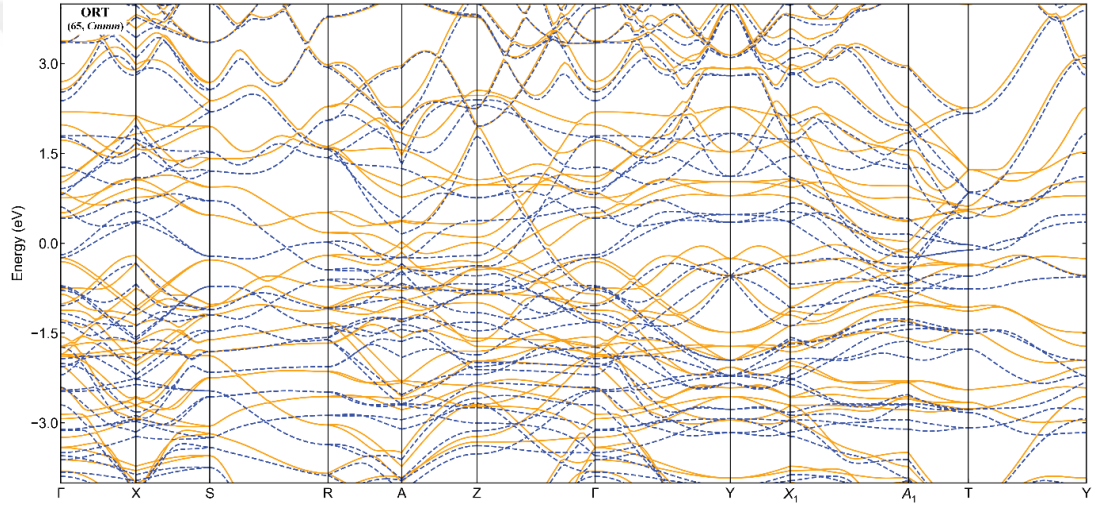
Şekil B.2. TRI fazında çizdirilen elektronik band yapısı.



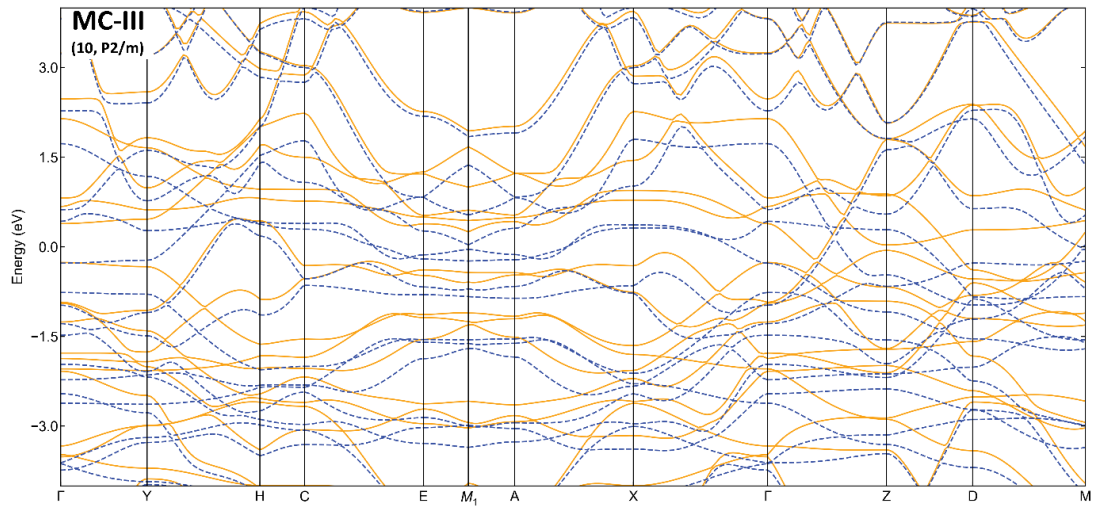
Şekil B.3. MC-I fazında elektronik band yapısı.



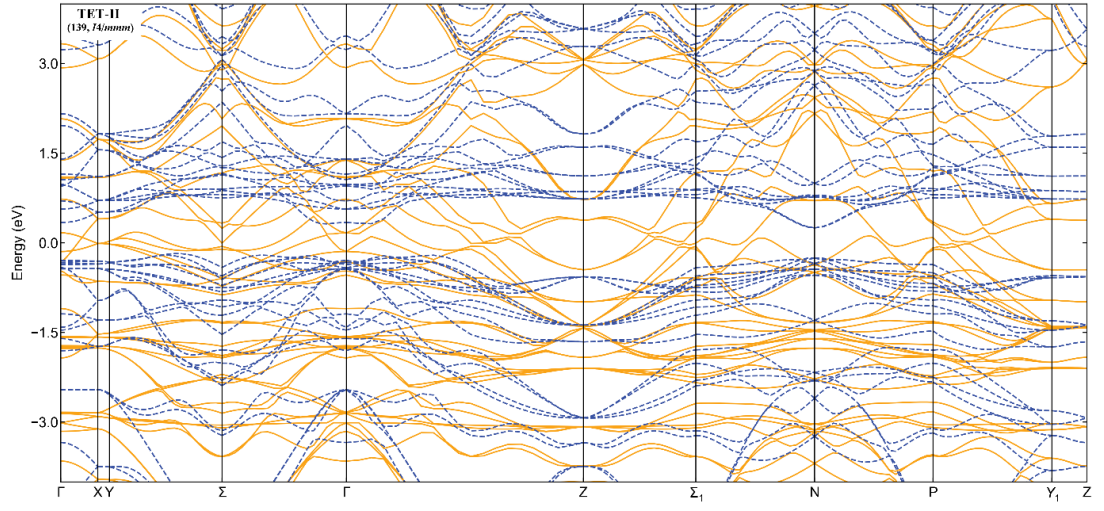
Şekil B.4. MC-II fazında çizdirilen elektronik band yapısı.



Şekil B.5. ORT fazında çizdirilen elektronik band yapısı.



Şekil B.6. MC-III fazında çizdirilen elektronik band yapısı.



Şekil B.7. TET-II fazında çizdirilen elektronik band yapısı.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Fatih Yavuzhan DERİNGÖL

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans : Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, 2019

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Nanoteknoloji Anabilim Dalı, 2021-2024

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Kongrelerde Sunulan Bildiriler

1. Deringöl, F.Y., Özışık, H., 2023. YbFe₂As₂ Kristalinin Temel Durum ve Yüksek Sıcaklık Mekanik Kararlılığının İncelemesi, SB-02-39, 9. Bilim Günleri Kongresi, İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi, İstanbul (Sözlü Sunum).