1. GİRİŞ

Son zamanlarda, *ab initio* metod ile katıların elektronik, yapısal ve dinamik özelliklerini büyük bir doğrulukla hesaplamak mümkün olmaktadır. Bilgisayar simülasyonlarındaki bu tür gelişmeler yoğun madde fiziğinde ilginç ve heyecan verici imkanlar sunmaktadır. Örneğin deneysel yöntemlerle önceden açıklanamayan katıların bazı özelliklerini açıklamak ve göstermek bu yolla mümkün olabilmektedir. Son birkaç yılda, renk veren üçlü (ternary) ve dörtlü (quaternary) bileşikler temel ve teknolojik önemlerinden dolayı önemli bir şekilde dikkatleri çekmektedir. Mor bir renk verdiği için üçlü MgAuSn bileşiğinin elektronik ve optik özellikleri ilginçtir.

Bu tez çalışmasında, ilk olarak *ab initio* pseudopotansiyel (PP) metodu kullanılarak MgAuSn 'nin örgü sabiti hesaplandı ve daha önceki sonuçla karşılaştırıldı [1]. Daha sonra hesaplanan bu örgü sabiti, düzlem dalga öz-uyum alanı (PWSCF) bilgisayar programında MgAuSn 'nin elektronik band yapısını, fonon frekanslarını ve fonon durum yoğunluğunu hesaplamak için kullanıldı. Bu program, yerel yoğunluk fonksiyonu ve pseudopotansiyel (PP) metodu üzerine kurulan lineer-tepki yaklaşımını kullanmaktadır. $Mg_{0,36}Au_{0,10}Sn_{0,54}$ bileşiği için optik ve elektronik özellikleri Lee ve arkadaşları [1] tarafından incelenmiştir. Ancak bugüne kadar bu bileşiğin titreşim özellikleri ile ilgili literatürde teorik veya deneysel bir çalışma bulunmamaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Örgü dinamiğinde yapısal ve dinamik özelliklerin hesaplamaları, kuantum mekaniksel yaklaşım ve kuvvet alanı metodları olmak üzere iki ayrı bölümde incelenir. Kuvvet alanı metodu; daha çok moleküler biyoloji, DNA ve organik moleküllerin incelenmesinde kullanılmaktadır. 1970'li yıllardan sonra kuvvet alanı metodları sıvıların dinamik davranışının simülasyonu [2] ve makro moleküller için [3] kullanılmaya başlandı. Bu metodun inorganik sistemler, metaller, alaşımlar, yarıiletkenler ve oksit tabanlı yalıtkanlar için başarılı sonuçlar elde ettiği söylenemez [4].

Kuantum mekaniksel yaklaşım metodu termokimyasal, elektronik, optik ve manyetik özelliklerin araştırılmasında, kuvvet alanı metoduna göre daha başarılıdır. Bu yaklaşım başlangıçta temel olarak yarı deneysel ve *ab-initio* metodu olmak üzere iki bölüme ayrılır. Yarı deneysel metod üzerindeki teorik örgü dinamiği çalışmaları, bazı elementlerin elastik sabitleri ve öz ısılarının hesaplamaları ile başlamıştır [5, 6]. Bu çalışmalarda genellikle kuvvet sabiti metodları kullanılmıştır. Bu metodlar arasında Merkezi İkili Etkileşim Potansiyeli (CPP), Genel Tensor Kuvveti (GTF), deLaunay Açısal Kuvvet (DAF), Eksensel Simetrik (AS) ve Clark-Gazis-Wallis (CGW) [7-10] sayılabilir. Ayrıca iyon-elektron etkileşmelerini de içine alan bir çok modele literatürde rastlanabilir [11, 12]. *Ab-initio* metodu yoğunluk fonksiyon teorisi (YFT) veya Hartree-Fock yaklaşımlarından birini kullanır. Bugüne kadar yapılan çalışmalar yoğunluk fonksiyon teorisinin, Hartree-Fock [13] yaklaşımına göre daha güçlü bir metod olduğunu ortaya koymuştur.

Bu bölümde; deneysel parametre içermeyen yaklaşımların teorilerinden bahsedilerek, birbirlerine göre kıyaslamaları yapılmıştır. Ayrıca katıların band yapıları ve fononlar hakkında kavramsal temeller verilmiştir. Son olarak bu tez çalışmasının hesaplamalarında kullanılan, yerel yoğunluk fonksiyonu ve PP metodu üzerine kurulan lineer-tepki yaklaşımının teorileri açıklanmıştır.

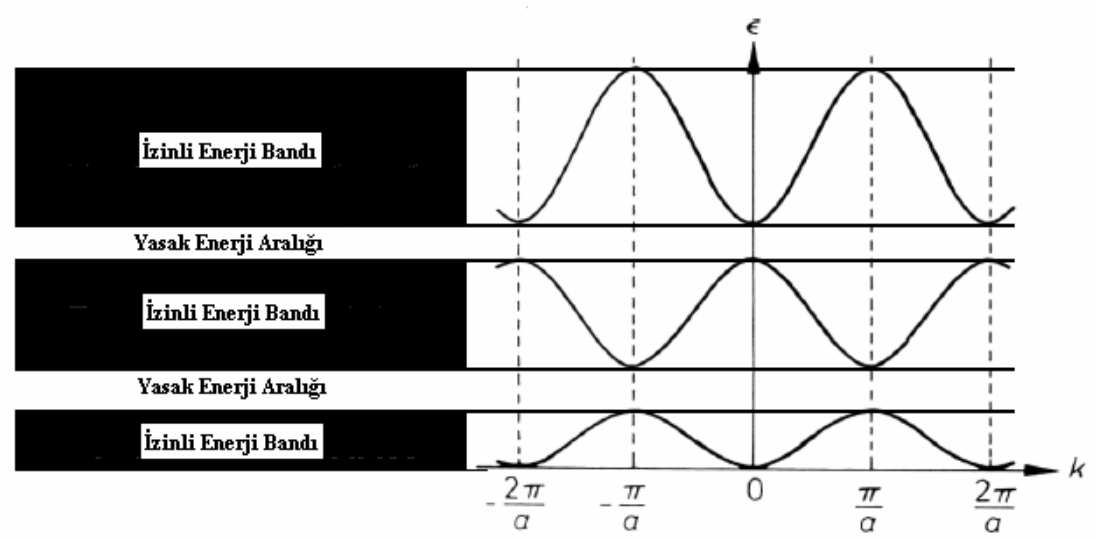
2.1. Katıların Örgü Dinamiği

Katıların ısı sığası, elastik sabitlerinin belirlenmesi ve benzer bir çok temel özelliğinin belirlenmesinde örgü titreşimleri çok büyük öneme sahiptir. Katıların örgü dinamiğinin hesabında hiçbir deneysel veriye gereksinim duymayan *ab-initio* metodun bulunuşuna kadar, yarı deneysel, yarı kuantum mekaniksel modeller kullanılmaktaydı. Her kristal için deneysel veri bulabilmek oldukça zor olduğu için uzun yıllar bir çok kristalin titreşim özelliklerinin incelenmesi zor olmuştur. Bundan dolayı, çalışmaları oldukça hızlandırması açısından *ab-initio* metod oldukça önemlidir. Bu kısımda *ab-initio* metod yardımıyla katıların örgü dinamiğinin nasıl belirlendiği üzerinde durulacaktır.

2.1.1. Katılarda band yapısı ve iki boyutta örgü dinamiği

Bütün maddeler atomların birleşmesinden meydana gelmiştir. Atomlar yaklaşık 10^{-8} ile 10^{-10}m mertebesinde parçacıklar olup, pozitif yüklü çekirdek ve onu çevreleyen negatif yüklü elektronlardan oluşmaktadır. Elektronlar çekirdek tarafından çekilirler ve orbital denilen özel kabuklarda yüksek hızlarla hareket ederler. Çekirdeğe yakın olan elektronlar Coulomb kanununa göre bağlanırlar ve bu şekilde daha düşük bir potansiyel enerjiye sahip olurlar. Buna karşın elektronların hızı çekirdeğin yakınında daha fazladır ve bu şekilde elektronlar daha yüksek bir kinetik enerjiye sahiptirler. Elektronlar, bu kararlı olan yörüngelerde çekirdek üzerine düşmezler. Çünkü çekirdeğe yaklaşan elektron potansiyel enerji kaybedip kinetik enerji kazanacaktır ve belirli bir mesafede dengelenecektir. Bu kararlı olan yörüngedir. Genellikle çekirdeğe yakın elektronlar en düşük enerjili orbitallerde hareket ederler. Kuantum mekaniğinde orbitaller en fazla iki elektron içerirler ve bu elektronlar Pauli dışarlanma ilkesine göre zıt yönlü spinlere sahip olmalıdır. Atomlar, elektronların yerleştiği orbitallerin enerji seviyeleri ile karakterize edilirler. Buna atomun elektronik yapısı veya band yapısı denir.

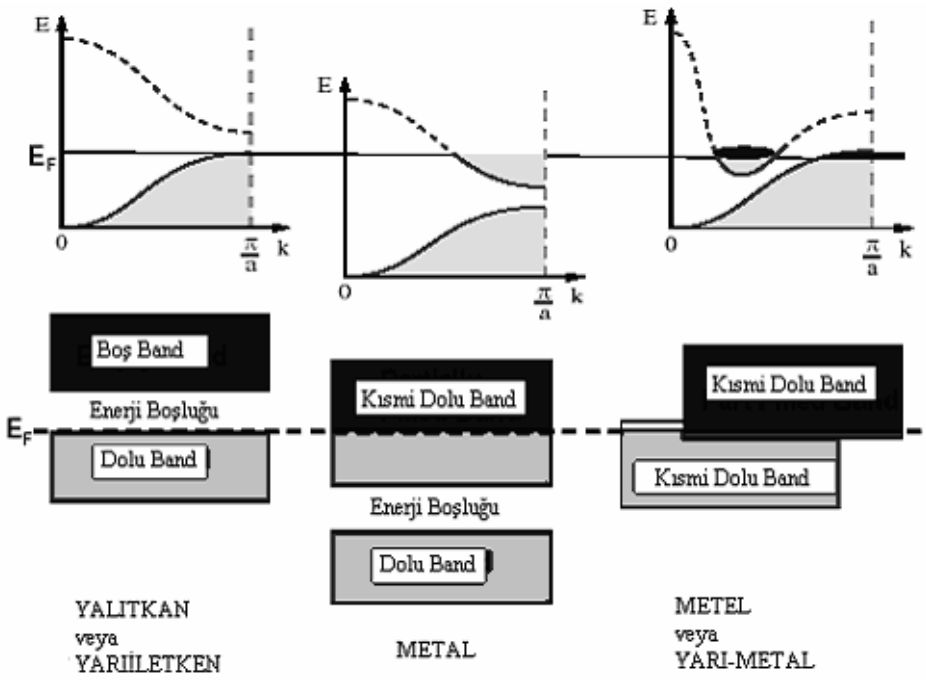
Katılarda atomlar genelde sıkı paketli yapıya sahip olup düzenli örgü biçiminde dizilmişlerdir. Bir katı, Şekil 2.1'deki gibi aralarında yasak enerji aralıkları olacak şekilde bir araya gelen atomlardan oluşan bandların birleşiminden oluşur.



Şekil 2.1. Katılarda izinli ve yasak enerji bandları

Atomlar arası mesafenin azalmasıyla, elektron dalga fonksiyonları Pauli prensibini ihlal etmek için üst üste gelerek enerji bandlarını oluşturur. Atomlarda düşük enerjili bandları dolduran elektronlar katının özelliklerini belirlemede önemli değildir. Fakat, daha yüksek enerjili bandlarını dolduran elektronlar katının bir çok özelliğini belirler. Özellikle değerlik ve iletkenlik bandları arasındaki yasak enerji aralığı (E_g) oldukça önemlidir. Bu bandların doluluk oranı ve yasak enerji aralığı katının doğasını belirler [14]. Bir katı sistemde izinli ve yasak enerji değerleri arasındaki süreksizlik $\vec{k}$ dalga vektörünün $\vec{k} = \pm \frac{n\pi}{a}$ (n, tamsayı) ile verilen değerinde meydana gelir. Serbest bir elektron için $E - \vec{k}$ eğrisi çizildiğinde sürekli ve düzgün bir eğri ortaya çıkar. Ancak elektronlar katı içerisinde serbest olmadıklarından, $E - \vec{k}$ eğrisi, elektronların V periyodik potansiyelle etkileşmesinden dolayı süreksizlikler ortaya çıkar. $\vec{E}$-$\vec{k}$ grafiğinin $-\frac{\pi}{a} \le \vec{k} \le \frac{\pi}{a}$ aralığındaki bölgesine I. Brillouin bölgesi denir. $\vec{E}$-$\vec{k}$ eğrisinin bütün parçalarını bu aralıkta çizmek mümkündür [14].

Metallerde, elektronlar bir atomdan diğerine sıçrama yapabilirler ve katı boyunca çok veya az serbestlik derecesinde hareket edebilirler. Atomik orbitallerin enerji seviyeleri Şekil 2.2' de gösterildiği gibi enerji bandları denilen kısımlara ayrılırlar. Elektronlar tarafından doldurulan en yüksek enerji seviyesine Fermi seviyesi denir. Bu seviye dolu ve boş durumları ayırır. Katıların pek çok özellikleri Fermi seviyesine yakın bandlardaki elektronların davranışlarıyla belirlenir. Enerji bandlarının doluluğuna bağlı olarak bir katıya metal, yarıiletken veya yalıtkan denilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Enerji bandlarına göre katıların sınıflandırılması

Metallerde Fermi seviyesi bir enerji bandının içindedir. Bu sayede küçük bir enerjiyle bir elektron, aynı band içinde daha yüksek bir enerji seviyesine çıkabilir. Bu olay bir metali karakterize eder ve elektronların bir atomdan diğer bir atoma sıçrama yapabileceği anlamını verir. Yani metalin tümü boyunca atomlar yerelleşmemiştir. Eğer Fermi seviyesi, tamamen dolu (valans) band ile boş (iletkenlik) band arasında bir yerde ise elektron valans bandından iletkenlik bandına sonlu bir enerji ile geçiş yapabilir. Bu durumda elektronlar daha az yerelleşmiştir. Yani elektron bir atomdan diğerine kolayca sıçrama yapamaz. Eğer valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji oldukça büyük ise katıya yalıtkan denir. Enerjinin

küçük olması durumunda ise katı, yarıiletken olarak adlandırılır. Yukarıda belirtildiği üzere katıların pek çok özellikleri Fermi seviyesindeki elektronların dinamiği ile açıklanmaktadır. Genel bir örnek katının elektromagnetik alana karşı gösterdiği hassasiyettir. Böyle bir alan, bir elektronu daha yüksek enerjili bir banda veya seviyeye geçirmek için gerekli olan enerjiyi sağlar. Geçen elektron arkasında bir deşik (hole) bırakır. Uyarılmış elektron ve deşiğin her ikisi de serbest hareket ederler. Bu yüzden katının elektrik alana tepkisi elektron-deşik çiftinin oluşumuna dayanır. Bu olay katı içinde elektriksel akımın akışına neden olur. Metallerde elektronlar oldukça uzak mesafelere akabilirler ve metal uygulanan alanı tamamıyla perdeleyebilir. Ancak optik frekanslarda perdeleme elektronların hareketlerinin kısıtlı olmasından dolayı kısmileşir. Yalıtkanlarda bu perdeleme elektronların bu maddelerde uzak mesafelere kadar akamamasından dolayı kısıtlanır. O zaman yük yoğunluğu sadece katılarda polarizasyon denilen kutuplanmayla değişir.

2.1.2. Fonon kavramı

Örgü dinamiği, kristal içinde hareket edebilen sonlu kütleye sahip atomların dizilimiyle ilgilenir. Atomların bu hareketi rasgele olmayıp onların komşu atomlarıyla etkileşmeleri nedeniyle denge durumları civarındaki titreşimlerinin bir süper pozisyonudur. Kristaldeki atomların titreşimlerinin ortak bir formu izinli bir dalga boyu ve büyüklüğe sahip dalga şeklindedir.

Işık, foton denilen parçacıkların bileşkesinden oluşan bir dalga hareketidir. Bir katı içindeki titreşimin normal modlarını parçacık benzeri düşünebiliriz. Benzer yaklaşım altında örgü titreşimlerinin kuantalanmasına fonon denir.

Örgü dinamiğinin temel problemi, kristaldeki titreşimin normal modlarını bulmaktır. Diğer bir ifadeyle örgü dinamiği, fonon enerjilerini veya w frekanslarını $\vec{k}$ dalga vektörlerinin bir fonksiyonu olarak hesaplar. w ve $\vec{k}$ arasındaki bağıntıya dispersiyon veya dağılım bağıntısı denir. Örgü dinamiği dispersiyon bağıntısını iki

farklı yolla bulur. Bunlardan birincisi Kuantum-mekaniksel yaklaşım, diğeri ise yarı-klasik yaklaşımdır.

2.1.3. Kuantum-mekaniksel yaklaşım

Fononların dispersiyon bağıntıları kuantum-mekaniksel yaklaşımın kullanılmasıyla doğrudan elde edilebilir. Burada problem, örgü titreşimleri için Schrödinger denkleminin çözümünü bulmaktır. Normal modlar için yaratılma ve yok etme operatörleri fonon hamiltonyeninde kullanılır. Bu operatörlerin isimleri fononları yaratma ve yok etme etkilerinden dolayı gelmiştir. Kısaca kuantum-mekaniksel yaklaşımların bazı sonuçları şunlardır;

- Kristal içindeki atomlar mutlak sıfır sıcaklığında bile hareket ederler.
- Örgü titreşimlerin kuantum enerjisi ηw ile verilir.
- Titreşimin normal modlarının enerjisi ηw'nın tam katlarıyla değişir.
- Atom titreşimlerinin genlikleri kuantize edilir ve $\sqrt{\eta w}$ biriminin katlarıyla değişebilir.

2.1.4. Yarı-klasik yaklaşım

Herhangi bir atomun klasik hareketi Newton kanunlarıyla açıklanabilir. Formal olarak *t* zamanında atomun konumu *r(t)* ise, herhangi bir *t* anında

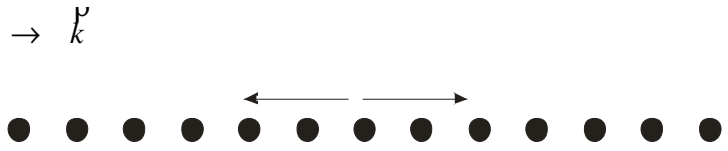
$$\frac{\partial^2 r(t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{m}\nabla\varphi(r,t) \tag{2.1}$$

dır. Burada *m,* atomik kütle ve $\varphi(r,t)$, atomun ani potansiyel enerjisidir. Bu potansiyel enerji atomun kristal içindeki diğer atomlarla etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Yarı-klasik yaklaşım harmonik yaklaşımla sınırlandırılmıştır. Bu durumda $\varphi(r,t)$ potansiyel enerjisinin Taylor serisine açılımında dördüncü kuvvetler ihmal edilmiştir. Hooke kanununa göre atom üzerine etkiyen kuvvet denge

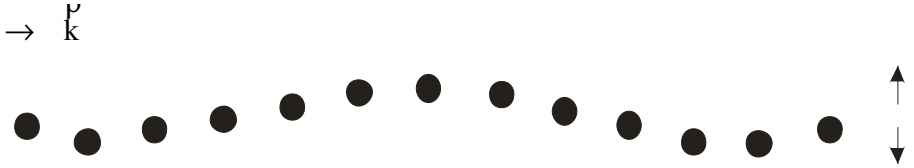
konumundaki yer değiştirmesiyle doğru orantılı olacaktır. Ayrıca yarı-klasik yaklaşım, kuantum mekaniğinin kullandığı örgü titreşimlerinin kuantize olması postülasını da kullanır.

2.1.5. Kristal titreşimlerinin normal modları

Kristal içindeki atomların titreşim modları boyuna ve enine olmak üzere iki türlüdür. Boyuna mod durumunda atomların denge konumlarından yerdeğiştirmeleri dalganın yönüyle paralelken, enine mod durumunda dikey yönündedir.

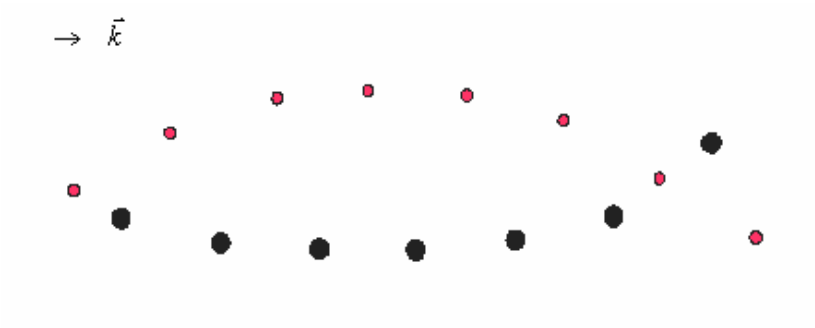


Şekil 2.3. Boyuna akustik mod.

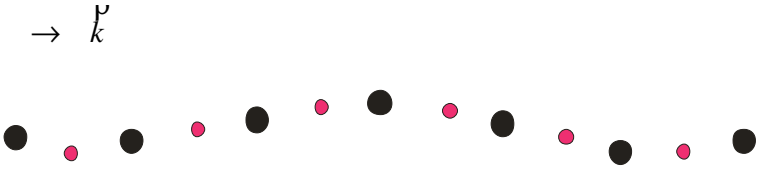


Şekil 2.4. Enine akustik mod.

Birim hücrede tek atom olması durumunda fonon dispersiyon eğrileri sadece akustik dallarla tanımlanır. Ancak birim hücrede birden fazla atom varsa ek olarak optik dallar görünür. Akustik ve optik dallar arasındaki fark birim hücredeki atomların daha fazla titreşim seçeneklerine sahip olmasından kaynaklanır. Örneğin iki atomlu hücrede bulunan A ve B atomları aynı fazda hareket edebilirler (akustik dal) veya zıt fazda hareket edebilirler (optik dal).



Şekil 2.5. İki atomlu zincir için enine optik mod



Şekil 2.6. İki atomlu zincir için enine akustik mod

Genellikle birim hücrede N atom varsa 3 tane akustik dal (birisi boyuna ve ikisi enine) ve 3N-3 tane optik dal (N-1 tane boyuna ve 2N-2 tane enine) bulunur.

2.1.6. Akustik fononlar

M kütleli özdeş atomların *a* uzunluğundaki aralıklarla birbirlerine Hooke kanununda olduğu gibi yaylarla bağlanıp lineer bir zincir oluşturduğunu düşünelim. Sadelik için atomların yerdeğiştirmelerinin zincire paralel olduğunu farzedelim. $U_n = n.$, $U_{n-1} = (n-1).$ ve $U_{n+1} = (n+1).$ atomun denge konumundan yerdeğiştirmesi ise *n.* atoma etkiyen kuvvet kendisinin ve en yakın komşu atomlarının yerdeğiştirmesiyle

$$F_n = \beta(U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}) \tag{2.2}$$

verilir. Hareket denklemi

$$M\frac{\partial^2 U_n}{\partial t^2} = \beta(U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}) \tag{2.3}$$

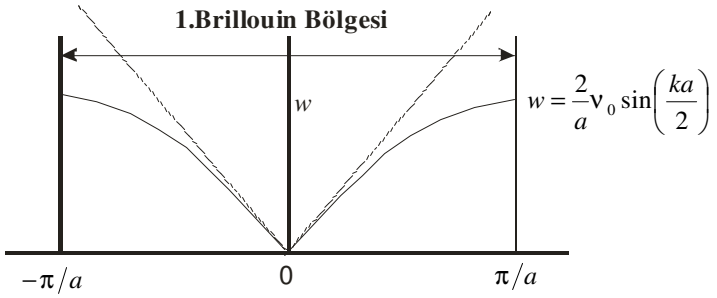
şeklindedir. Burada β yay sabitidir. Eş. 2.3' ün çözümü için

$$U_n = U_{n0}\exp[i(kna \pm wt)] \tag{2.4}$$

şeklinde ilerleyen bir dalga çözümü önerilir. Burada $U_{n0} = U_0$ olarak alınır. Eğer dalga çözümü hareket denkleminde yerine yazılırsa tek atomlu lineer bir zincirin

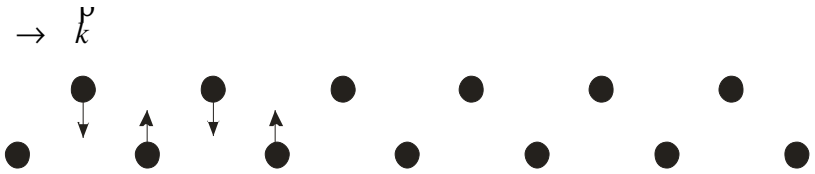
$$w = \pm\sqrt{\frac{4\beta}{M}}\sin\frac{ka}{2} \tag{2.5}$$

şeklinde fonon dispersiyon bağıntısı bulunur. Eş. 2.5' den elde edilen dispersiyon eğrisi Şekil 2.7' de verilmiştir.



Şekil 2.7. Akustik fonon dispersiyon eğrisi

Dispersiyon eğrisinin önemli özelliğinden birisi periyodik bir fonksiyon oluşudur. *a* uzunluklu birim hücre için tekrarlama periyodu $\frac{2\pi}{a}$ dır. Bu ters örgüde birim hücre uzunluğuna eşittir. Bu yüzden $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$ arasında uzayan dalga vektörleri yararlı bilgiler içerir. Dalga vektörlerinin bu sıralamasına birinci Brillouin bölgesi denir. Brillouin bölge sınırlarında zincirin en yakın komşu atomları zıt yönde titreşirler ve dalga duran dalga haline gelirler (Şekil 2.8).

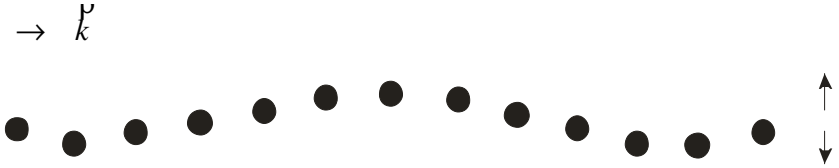


Şekil 2.8. Duran dalgalar

$\vec{k}$ sıfıra yaklaşırken (uzun dalga boyu limiti) $\sin(x) \to x$ olur. Bu durumda

$$w = \sqrt{\frac{4\beta}{M}}\frac{ka}{2} = v_0 k \tag{2.6}$$

olur. Burada v_0 faz hızıdır ve kristal içindeki sesin hızına eşittir. Küçük $\vec{k}$ limitinde fonon frekansları sıfıra yaklaşır ve bunlar akustik fononlar olarak adlandırılır. Uzun dalga boyu akustik fonon titreşimleri ise Şekil 2.9' da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Uzun dalga boyu akustik fonon titreşimleri

2.1.7. Optik fononlar

İlkel hücresi iki atomlu baza sahip olan bir örgü ele alalım. Bu atomlar iki çeşit olsun. Dolayısıyla m ve M kütlelerinin yerdeğiştirmeleri için iki çözüm yazılması gerekir. Hareket denklemleri:

$$m\frac{\partial^2 U_{2n}}{\partial t^2} = \beta(U_{2n+1} - 2U_{2n} + U_{2n-1}) \tag{2.7}$$

$$M\frac{\partial^2 U_{2n+1}}{\partial t^2} = \beta(U_{2n+2} - 2U_{2n+1} + U_{2n}) \tag{2.8}$$

şeklindedir. Eş. 2.7 ve Eş. 2.8' in çözümleri

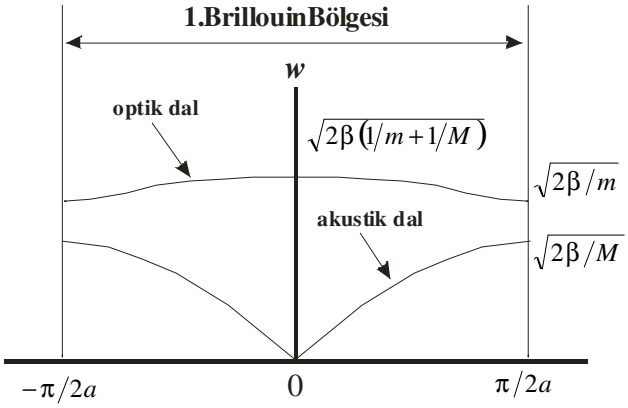
$$U_{2n} = A\exp[i(2nka \pm wt)] \tag{2.9}$$

$$U_{2n+1} = B\exp[i(2(n+1)ka \pm wt)] \tag{2.10}$$

şekilde farzedilir. Burada A ve B sırasıyla m ve M kütleli atomların titreşimlerinin büyüklükleridir. Diatomik durumda dispersiyon bağıntısının

$$w^2 = \beta(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}) \pm \beta\sqrt{(\frac{1}{m} + \frac{1}{M})^2 - \frac{4\sin^2 ka}{Mm}} \tag{2.11}$$

şeklinde iki çözümü vardır. Bu çözümler Şekil 2.10' da çizilmiştir.



Şekil 2.10. İki atomlu bir zincir için fonon dispersiyon eğrisi

Yayılan dalganın izinli frekansları, optik fonon olarak bilinen en üstteki dal ve akustik fonon olarak bilinen en düşük dal olmak üzere ayrılırlar. Burada iki dal arasında yayınımın olamayacağı bir frekans bandı vardır. Bu yasak bandın genişliği

kütleler arasındaki farka bağlıdır. Eğer iki kütle eşitse iki dal $\frac{\pi}{2a}$ da birleşir. Başka bir deyişle dejenere olur. Birinci Brillouin bölgesi $\vec{k} = -\frac{\pi}{a}$ dan, $\vec{k} = \frac{\pi}{a}$ ya doğru uzanır. Burada a , örgü sabitidir. Akustik dal tek atomik örgü için benzerdir. Fakat optik dal farklı dalga hareketi formu gösterir.

Optik dalda (uzun dalga boyu limiti), birim hücre içindeki iki atom birbirlerine göre zıt yönde hareket eder ve hafif kütleli atom daha büyük genlikle hareket eder. Akustik dalda (uzun dalga boyu limitinde) her iki atomun yer değiştirmeleri aynı büyüklükte, yönde ve fazdadır. Bu anlatım akustik ve optik dallar arasındaki farkı açıklar.

2.2. Lineer Tepki ve Üç Boyutta Örgü Dinamiği

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

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_L + \vec{\tau}_i \qquad i = 1,2,...,n. \tag{2.12}$$

olarak verilir. Her bir birim hücre, a_1, a_2 ve a_3 olmak üzere baz vektörleri cinsinden lineer bağımsız vektörler olarak tanımlanır. l=(0,0,0) orjin olmak üzere, örgü vektörü $\vec{R}_L$, ($\{\vec{a}_l\}$ baz vektörleri cinsinden).

$$\vec{R}_L = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \qquad L \equiv \{n_1, n_2, n_3\} \tag{2.13}$$

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

$$\vec{\tau}_i = x_1^i\vec{a}_1 + x_2^i\vec{a}_2 + x_3^i\vec{a}_3 \qquad 0 \le x_l^i < 1 \tag{2.14}$$

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

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_{L,i} + \vec{u}_i\left(\vec{R}_L\right) \tag{2.15}$$

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

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2}\sum_{L,L'}\sum_{i,j}\vec{u}_i\left(\vec{R}_L\right).C_{i,j}\left(\vec{R}_L,\vec{R}_{L'}\right).\vec{u}_j\left(\vec{R}_{L'}\right) + \sigma\left(u^3\right) \tag{2.16}$$

elde edilir. Burada $C_{\alpha i,\beta j}\left(\vec{R}_L,\vec{R}_{L'}\right)$ kat sayılarına atomlar arası kuvvet sabitleri denir.

$$C_{\alpha i,\beta j}\left(\vec{R}_L,\vec{R}_{L'}\right) = \left.\frac{d\varepsilon}{du_{\alpha i}(R_L)}\right|_0 \tag{2.17.a}$$

ve

$$C_{\alpha i,\beta j}\left(\vec{R}_L,\vec{R}_{L'}\right) = \left.\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial u_{\alpha i}\left(\vec{R}_L\right)\partial u_{\beta j}\left(\vec{R}_{L'}\right)}\right|_0 \tag{2.17.b}$$

eşitliği ile verilir. Eş. 2.17.b' deki ikinci türev denge konumunda hesaplanmaktadır. Eş. 2.16' nın $\partial u_{\alpha i}\left(\vec{R}\right)$' ye göre türevi, $\vec{R}_i$ konumundaki bir atomun üzerine etkiyen kuvvete eşittir;

$$\vec{F}_i\left(\vec{R}\right) = -\frac{\partial\varepsilon}{\partial u_i\left(\vec{R}\right)} = -\sum_{R',j}C_{i,j}\left(\vec{R},\vec{R}'\right).u_j\left(\vec{R}'\right) + \sigma\left(u^2\right) \tag{2.18}$$

Eş. 2.17.b ile verilen atomik kuvvet sabitleri bağımsız nicelikler olmadığı gibi, kristalin simetri özelliklerinden dolayı birbirleriyle ilişki içindedir. Özellikle kristalin öteleme simetrisine sahip olması nedeniyle kuvvet sabitleri sadece $\vec{R} - \vec{R}'$ farkına bağlıdır. Bu ilişki,

$$\sum_{R',j} C_{i,j}\left(\vec{R}-\vec{R}'\right)=0 \tag{2.19}$$

şeklinde verilir. Son eşitlik kristalin öteleme simetrisi altında potansiyel enerjisinin değişmeyeceğini ifade eder. Eş. 2.18' e göre klasik hareket denklemi,

$$M_i \ddot{u}_i\left(\vec{R}\right)=-\sum_{R',j} C_{i,j}\left(\vec{R}-\vec{R}'\right).u_j\left(\vec{R}'\right) \tag{2.20}$$

şeklindedir. Eş. 2.20' nin çözümü

$$u_i\left(\vec{R}\right)=\frac{1}{\sqrt{M_i}}u_i e^{i\vec{q}.\vec{R}-i\omega t} \tag{2.21}$$

formunda yazılabilir ve $\vec{q}$ 'nun izinli değerleri Born-Von Karman periyodik sınır şartlarına göre seçilir. Eş. 2.20' de, Eş. 2.21 kullanılırsa

$$\omega^2 u_i=-\sum_{R',j}\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}).u_j \tag{2.22}$$

sonucu elde edilir. Burada farklı bir Fourier transformu tanımlanabilir:

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})=\frac{1}{\sqrt{M_i M_j}}\sum_{R} C_{i,j}\left(\vec{R}\right)e^{-i\vec{q}.\vec{R}} \quad . \tag{2.23}$$

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

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})=\left(\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})^*\right)^T \tag{2.24}$$

$$\tilde{D}_{i,j}(-\vec{q})=\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})^* \tag{2.25}$$

hermitik özellik gösterir [15].

Eş. 2.22' in özdeğer problemi Brillouin bölgesinde herbir $\vec{q}$ noktasındaki ω^2 için, 3n çözüme sahiptir ve $\omega_m^2(\vec{q})$ ile gösterilir. Burada m=1,2….,n 'dir ve $\omega^2(\vec{q})$fonksiyonunun dalları olarak ifade edilir. $\omega = \omega_m(\vec{q})$ eşitliği dağılım (dispersiyon) bağıntısı olarak bilinir. $\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$ matrisinin hermitik olması nedeniyle $u_{i,\vec{q}}^{m}$,özvektörleri ortanormallik ve kapalılık bağıntılarını

$$\sum_i \left(u_{i,\vec{q}}^{m}\right)^* . u_{i,\vec{q}}^{m'} = \delta_{mm'}$$

$$\sum_m \left(u_{\alpha i,\vec{q}}^{m}\right)^* . u_{\alpha' j,\vec{q}}^{m} = \delta_{ij}\delta_{\alpha\alpha'} \qquad (2.26)$$

sağlayacak olanlardan seçilirler.

2.3. Lineer Tepki ve Örgü Dinamiği

Harmonik kuvvet sabitleri, kristallerin statik, lineer ve elektronik tepkisiyle belirlenmiştir [16,17]. Dolayısıyla, adyabatik yaklaşımda örgü bozukluğu, elektron üzerine etkiyen statik bir pertürbasyon olarak görülebilir. Bu Hellmann-Feynman teoreminin [18] basit bir uygulamasıdır. Amaç, bir dış statik pertürbasyonun uygulaması üzerinde elektron yoğunluğunun lineer değişimi, pertürbasyonda ikinci dereceden değişimini göstermesi içindir [19].

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

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int n_{\vec{\lambda}}(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} \ . \tag{2.27}$$

Burada $\varepsilon_{\vec{\lambda}}$ elektron temel durum enerjisi, $n_{\vec{\lambda}}$ ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Toplam enerjideki değişimler Eş. 2.27' den elde edilir. Bu denklemi Taylor serisine açtığımızda, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int \left(n_o(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + \sum_j \frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_o(\vec{r}) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda j} \right) d\vec{r} + \sigma\left(\vec{\lambda}^2\right) \tag{2.28}$$

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

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\vec{\lambda}} &= \varepsilon_o + \sum_i \lambda_i \int n_o(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left(\frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_o(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda j} \right) d\vec{r} \end{aligned} \tag{2.29}$$

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

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} = C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R} - \vec{R}') = C^{iyon}_{\alpha i, \beta j}(\vec{R} - \vec{R}') + C^{elektron}_{\alpha i, \beta j}(\vec{R} - \vec{R}') \tag{2.30}$$

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

$$C^{iyon}_{\alpha i, \beta j}(\vec{R} - \vec{R}') = \frac{\partial^2 \varepsilon_{iyon-iyon}}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \tag{2.31}$$

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

$$\varepsilon_{iyon-iyon} = \sum_{i,j} \sum_{\vec{R},\vec{R}'} \frac{e^2 Z_i Z_j}{\left|\vec{R} + \tau_i + \vec{R}' - \tau_j\right|} \tag{2.32}$$

şeklinde verilir. Denklemdeki eZ_i hücre içindeki *i*. iyonun valans yüküdür. Sonlu sistemler için $\varepsilon_{iyon-iyon}$ teriminin değerlendirilmesi problem oluşturmaz. Buna karşın sonsuz bir kristal için Eş. 2.32' in toplamı yakınsamaz. Benzer durumlar elektron-iyon ve elektron-elektron etkileşme terimlerinde de vardır. Ancak kristalin yük nötrlüğü nedeniyle bu gibi problemler göz ardı edilmektedir. Tekil olmayan $\varepsilon_{iyon-iyon}$ ifadesi Ewald yöntemiyle değerlendirilir. Kuvvet sabitlerine elektronik katkı,

$$C^{elektron}_{\alpha i,\beta j}\left(\vec{R} - \vec{R}'\right) = \int \left(\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R})} \frac{\partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\beta i}(\vec{R}')} + n_o(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \right) d\vec{r} \tag{2.33}$$

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

$$V_{iyon}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R},i} v_i\left(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_i\right) \tag{2.34}$$

potansiyeldir. Eş.2.33' deki $\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R})}$; $\vec{R}$'deki birim hücre içinde bulunan *i*.iyonun α-yönündeki yer değiştirmesine olan elektron-yoğunluk tepkisidir. Kuvvet sabitlerinin matrisi ters uzayda

$$C_{\alpha i,\beta j}\left(\vec{R}\right) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}.\vec{R}} \tilde{C}_{\alpha i,\beta j}(\vec{q}) \tag{2.35}$$

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

$$\tilde{C}^{iyon}_{\alpha i,\beta j}(\vec{q}) = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G},\vec{q}+\vec{G}\neq 0} \frac{e^{-(\vec{q}+\vec{G})^2/4\eta}}{(\vec{q}+\vec{G})^2} Z_i Z_j e^{i(\vec{q}+\vec{G}).(\tau_i-\tau_j)} (q_\alpha - G_\alpha)(q_\beta - G_\beta)$$
$$- \frac{2\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G}\neq 0} \frac{e^{-\vec{G}^2/4\eta}}{\vec{G}^2} \left[Z_i \sum_l Z_l e^{i\vec{G}.(\tau_i-\tau_l)} G_\alpha G_\beta \right] \delta_{ij} \qquad (2.36)$$

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

$$\tilde{C}^{elektron}_{\alpha i,\beta j}(\vec{q}) = \int \left(\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}}} \right)^* \left(\frac{\partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\beta i \vec{q}}} \right) d\vec{r} + \delta_{ij} \int \left(n_o(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}=0} \partial u_{\beta i \vec{q}=0}} \right) d\vec{r} \qquad (2.37)$$

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

$$u_{\alpha i}(\vec{R}) = u_{\alpha i \vec{q}} e^{i\vec{q}.\vec{R}} \qquad (2.38)$$

olmak üzere; $\partial n / \partial u_{\alpha i \vec{q}}$ ifadesi, elektron yoğunluğunun değişimini tanımlar. Eş. 2.37 örgü bozulmalarına karşı elektron yoğunluğunun tepkisini gösterir ve kristalin harmonik kuvvet sabitlerini hesaplamayı sağlar. Fonon frekansları dinamik matrisin köşegenleştirilmesiyle

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{\tilde{C}_{i,j}(\vec{q})}{\sqrt{M_i M_j}} \qquad (2.39)$$

elde edilir. Burada *M* iyonik kütledir.

2.4. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (YFT)

Yoğunluk fonksiyon teorisinin temelleri 1960'larda çok elektronlu sistemlerin temel durum özelliklerini açıklamak için yararlı bir metod olarak ortaya atılmıştır. Bu metod, Hohanberg-Kohn teoremi [20] ve onun devamı olarakta Kohn-Sham teoremi [21] temellerinde kurulmuştur [22]. Özellikle yoğunluk fonksiyon teorisi metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların taban durum özelliklerini tanımlamak için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. Yoğunluk fonksiyon teorisinin başarısı, sadece bulk materyallerde değil, proteinler ve karbon nano tüpler gibi kompleks materyallere de uygulanmasıdır. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi'nin ana önerisi, çok parçacık dalga fonksiyonu tanımlanmaksızın, yoğunlukların yardımı ile fermiyonların etkileştiği bir sistemi tanımlamaktadır. Bir dış potansiyelden elektron yoğunluğunu değerlendiren bir metod tanımlamak istendiğinde, sistemin Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Böylece çok elektronlu sistemlerin serbestlik derecesi büyük olacağından dolayı bu denklemin çözümü oldukça karmaşık olacaktır. Yoğunluk fonksiyon teorisi Schrödinger denkleminin çözümü dışında, taban durum özelliklerini açıklamak için de oldukça iyi bir teorik çerçevedir. Bu kesimde Yoğunluk fonksiyon teorisinin esas aldığı temel teoremler, elektronik enerji fonksiyonu ve çok parçacık probleminden bahsedeceğiz.

2.4.1. Çok-cisim problemi

Çok-cisim problemini açıklamak için, uzaysal ve zamansal olarak değişimi zayıf olan ve çeşitli kuvvetlerin alanında hareket eden sert bir küre ele alalım. Ancak bu alanların kürenin hareketine bağlı olmadığını da göz önünde bulunduralım. Eğer uzayın her noktasında kürenin üzerindeki kuvvet bilinirse, o zaman Newton kanunlarıyla kürenin yörüngesi kolaylıkla hesaplanabilir. Bu durum dış alanda hareket eden, bir parçacığın durumuna benzerdir. Değişim kürenin konumuna ve hızına bağlı olmadığı sürece ortaya konulan problemin çözümü kolaydır. Daha sonra bu probleme ikinci bir sert küre eklendiğini ve ayrıca yay aracılığıyla birinci küreye birleştiğini düşünelim. Yay doğal uzunluğundayken küreler arasında bir kuvvet olmayacaktır. Fakat genellikle yay gerilme ve sıkışma hareketleri yapacağından

birinci küre, ikinci küreye bir kuvvet uygular ve bu durumun terside söz konusu olur. Kürelerin hareketi hala Newton' un klasik hareket kanunlarıyla tanımlanabilir. Fakat birinci kürenin hareketi, ikinci kürenin hareketiyle oldukça yakından ilişkilidir. Bu durumda kürelerin yörüngeleri bağımsız olarak çözülemez. Eğer pek çok küre probleme dahil edilirse, problemin çözümü çok zorlaşır. Küreler yine Newton kanunlarına bağlıdır. Fakat bağlanmalar nedeniyle bu kanunların sayısının hızla artması denklemlerin çözümünü güçleştirmektedir. Bu ifade çok cisim probleminin temelini oluşturur.

Eğer kürelerin birbirlerine yaylarla bağlı olmadığını düşünürsek bu durumda; küreler birbirleriyle çarpışana kadar tek bir parçacık olarak hareket edeceklerdir. Bu düşünce tarzı problemi tekrar kolay hale getirir ve artık her bir kürenin yörüngesini açıklamak için tek parçacık teorisi kullanabilir. Küreler birbirlerine uzaklarsa önemli bir etkileşme içinde olmazlar. Fakat birbirlerine yaklaşırlarsa biri diğerine kuvvet uygular. Sınırlamalarda, yaklaşma oranı oldukça küçükse bu durum tek parçacık durumuna indirgenir aksi durumda ise durum çok cisim probleminin doğru bir halidir. Böylece tek-parçacık yaklaşımı, verilen çok-cisim problemi için parçacıklar arası kuvvetin oranına büyük ölçüde bağlıdır.

Katı içindeki elektronlar, kristal yapısını oluşturan iyon korlarıyla ve birbirleriyle güçlü bir etkileşim içindedirler. Ancak iyonların, aslında elektronların hareketinin zamanına göre hareket etmediği düşünülürse, elektron-iyon korları etkileşimi sürekli bir çok-cisim problemi değildir. Başka bir ifadeyle elektronların hareket denklemi, elektrostatik etkileşimlerle birbirlerine oldukça sıkı bağlıdır. Elektrostatik etkileşmelerin uzun erişimli doğası tek-parçacık açıklaması için iyi bir yaklaşım değildir. Yine de katı içindeki elektronik yapıyı açıklamak için en başarılı metod, tek parçacık davranışının yaklaşımı üzerine kurulmuştur.

2.4.2. Hartree ve Hartree-Fock yaklaşımı

Katı içindeki elektronların tamamıyla kuantum mekaniksel davranışını açıklamak için, sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplamak kural gereğidir. Prensip

olarak bu, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminden elde edilebilir. Fakat pratikte potansiyel, katı içindeki diğer elektronların davranışlarıyla belirlenir. Gerçekte birbirlerine yakın elektronlar, uzak olan elektronlardan daha güçlü etkileşmeler içindedir Tüm elektronların Schrödinger denklemini çözebilmek için aynı anda 10^{23} civarında diferansiyel denklemi çözmek gerekir. Günümüzde bu tür hesaplamalar bilgisayarların kapasitesinden oldukça yüksektir fakat gelecekte bu problem çözülebilir görünmektedir.

Problemi çözmek için ilk adım Hartree [13] tarafından atılmıştır. Hartree çok-cisim dalga fonksiyonlarının formu hakkında bir varsayım yaparak çok-cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir seti olarak üretmiştir. Homojen, değişmeyen bir sistem içinde, bu dalga fonksiyonları basit düzlem dalgalar olarak alınabilir. Bu varsayımın yapılmasıyla değişim ilkelerini kullanmak mümkün olmaktadır. Toplam enerjiyi minimize eden parametreler aynı zamanda sistemin taban durum özelliklerini oldukça doğru bir şekilde açıklayan parametre değerlerinin bir setidir.

Hartree [13] değişim metodunu kullanarak, çok-elektronlu sistemin Hamiltonyen denklemini ifade etti. *N*-elektronlu sistem için, *N* tane denklem vardır. *N* tek-elektron dalga fonksiyonlarının her biri, çarpım şeklinde çok-elektron dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu denklemler zamandan bağımsız Schrödinger denklemine oldukça benzer. Diğer elektronların hareketi sistemin elektron dağılımının zaman ortalamasına yakından bağlıdır. Bu önemli faktör her bir elektronu tek parçacık olarak ayırmaya imkan verir. Dolayısıyla Hartree yaklaşımı, kristal içindeki elektronlar için yaklaşık olarak tek-parçacık dalga fonksiyonlarını hesaplamamıza izin verir ve böylece diğer ilgili özelliklerde hesaplanabilir. Fakat Hartree yaklaşımı; nötral homojen bir sistemde, katı içindeki elektronları tutan bağlanma enerjileri olmayacağını ifade ettiğinden iyi sonuçlar vermez. Aynı zamanda bu ifade elektronları katılardan koparmak için, onlara sonlu bir enerji verilmesi gerektiğini ispat eden deneysel bulgularla ters düşer.

Pauli dışarlama ilkesine göre, uzayın aynı noktasında aynı kuantum sayılarına sahip iki fermiyon bulunamaz. Bu ilke açıkça, aynı kuantum setlerine sahip özdeş fermiyon çiftleri arasındaki etkin itmeyi ifade eder. Matematiksel olarak Pauli dışarlama ilkesi, parçacık çiftlerinin değiş-tokuşu sırasında antisimetrik olan dalga fonksiyonlarını sağlamak için kullanılır. Fermiyonların değiş-tokuş işlemi sırasında sadece işaretleri değişir. Hartree dalga fonksiyonları antisimetrikten ziyade simetrik bir özelliktedir. Yani Hartree yaklaşımı, Pauli dışarlama ilkesini ihmal eder.

Hartree-Fock yaklaşımı [13] ise antisimetrik dalga fonksiyonlarını kullanarak tek-elektron dalga fonksiyonlarından, çok-elektron dalga fonksiyonunu Hartree teorisinden daha iyi ifade etti. Bu yaklaşımda dalga fonksiyonu, Hartree dalga fonksiyonundan daha karmaşıktır. Fakat bu fonksiyon Slater determinantı ile tanımlanabilir. Bu önerinin başlamasıyla değişim ilkesi boyunca sistem için, Hamiltonyen denklemini açıklamak tekrar mümkün hale geldi. Burada bir elektronla, ortalama elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşmesini tanımlayan Hartree potansiyeli vardır. Elektronlara etki eden bu potansiyele değiş-tokuş potansiyeli adı verilir. Antisimetrik dalga fonksiyonu kullanan değiş-tokuş potansiyeli doğrudan Pauli dışarlama ilkesiyle ilgilidir ve bu potansiyel yüksüz bir homojen sistemdeki elektronların bağlanma enerjilerine katkıda bulunur. Böylece Hartree teorisinin başlıca yetersizliği düzeltilmiş olur. Fakat Hartree-Fock teorisi fiziğin bazı dallarının ihmal edildiği basit durumlarda Hartree teorisinden daha kötü sonuçlar verir. Bir yere kadar değiş-tokuş etkisi ihmal edilirse o zaman Hartree teorisini kullanmak daha uygun sonuçlar verir.Yukarıdaki iki metod katı içindeki elektronların çok-cisim problemini çözmede başarılı olmasalar da iki önemli fiziksel işlemi (değiş-tokuş ve korelasyon) açıkladılar.

Hartree-Fock yaklaşımı aynı zamanda, öz uyum alanı metodu (SCF), (self consistent field) olarak bilinir [13]. Bu yaklaşım kısaca özetlenirse;

1) Sistem içindeki tüm elektronlar, yaklaşık orbitallerin bir setiyle tanımlanır.
2) Bir elektron seçilir ve potansiyel diğer elektronların dağılımının sabit olarak alınmasıyla hesaplanır.

3) Schrödinger denklemi bu potansiyel için çözülür ki bu onun için yeni bir orbital verir.
4) İşlem sistem içindeki diğer tüm elektronlar için tekrarlanır. Burada potansiyel kaynağı olarak sabitlenmiş orbitaller içindeki elektronların hareketi kullanılır.
5) Bir döngünün sonunda başlangıç setinden yeni orbitaller vardır.
6) İşlemler orbitaller içinde değişim olmadığı veya çok küçük olduğu duruma kadar tekrar edilir.

2.4.3. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Bir sistem içerisindeki elektronların oluşturduğu çok parçacık sisteminin Schrödinger denklemini çözmek için çeşitli yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Born-Oppenheimer [23] yaklaşımı bir veya iki elektronlu sistemlerden daha karmaşık yapılara sahip olan sistemlerin Schrödinger denklemini çözmeye çalışan yaklaşımlardan biridir. Bu yaklaşımda ana düşünce, çekirdeğin kütlesinin elektron kütlesinden daha fazla olması nedeniyle çekirdekleri sabit, çakılı parçacıklar olarak düşünülmesi temeline dayanmaktadır. Elektronlar çekirdeğin konumundaki değişimlerden ani olarak etkilenirler. Bir moleküler sistem için tam Hamiltonyen denklemi aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$H = T^{elek}(r) + T^{çekirdek}(R) + V^{çekirdek-elek}(R,r) + V^{elek}(r) + V^{çekirdek}(R) \tag{2.40}$$

Burada ilk iki terim sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri, üçüncü terim çekirdek-elektron etkileşme potansiyeli, dördüncü terim elektron-elektron etkileşme potansiyeli ve son terim ise çekirdek-çekirdek etkileşme potansiyelidir. Ancak elektronik Hamiltonyen için ise,

$$\begin{aligned} H^{elek} = & -\frac{1}{2}\sum_{i}^{elek}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right) \\ & -\sum_{i}^{elek}\sum_{j}^{çek}\left(\frac{Z_j}{|R_j - r_i|}\right)+\sum_{i}^{elek}\sum_{j\pi i}^{elek}\left(\frac{1}{|r_i - r_j|}\right)+\sum_{i}^{çek}\sum_{j\pi i}^{çek}\left(\frac{Z_j Z_i}{|R_i - R_j|}\right) \end{aligned} \tag{2.41}$$

eşitliği kullanılır. Burada, çekirdekler sabit parçacıklar olması nedeniyle, çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilir. Sabitlenmiş çekirdeğin alanındaki elektronların hareketini açıklamak için, Schrödinger denkleminde kullanılan Hamiltonyen aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$H^{elek}\psi^{elek}(r,R) = E^{eff}(R)\psi^{elek}(r,R) \tag{2.42}$$

Elektronik dalga fonksiyonu için bu denklemin çözümü etkin nükleer potansiyel fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi üretilecektir.

$$H^{çek} = T^{çek}(R) + E^{eff}(R) \tag{2.43}$$

E^{eff}, nükleer Hamiltonyen için potansiyel olarak kullanılır. Bu Hamiltonyen, çekirdeğin titreşimsel, dönme ve öteleme durumlarını açıklayan çekirdek hareketleri için kullanılır.

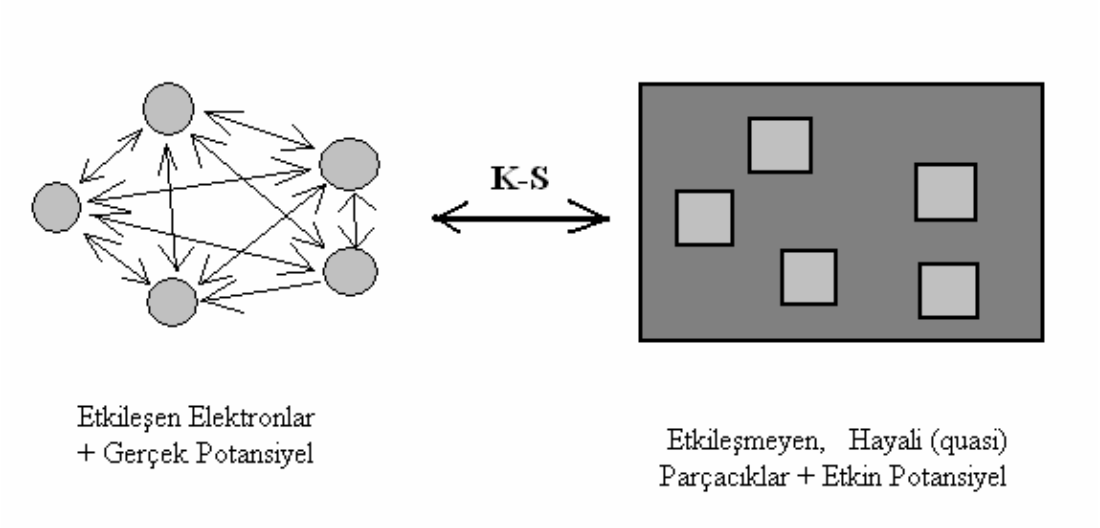
2.4.4. Kohn-Sham (K-S) denklemleri

Gerek Hartree-Fock gerekse Born-Oppenheimer yaklaşımlarının her ikisi de değişim ilkesine bağlıdır. 1964 yılında Hohenberg ve Kohn [20], çok-elektron dalga fonksiyonu problemini çözmek için değişim yaklaşımı içinde, temel bir değişken almayı önerdiler ve değişken olarak da elektron yoğunluğunu kullandılar. Bunun anlamı; sistemin temel durumu, toplam enerjiyi minimize eden elektron yoğunluk dağılımıyla tanımlanabilmesiydi. Ayrıca onlar, sistemin tüm diğer temel durum özelliklerini(örgü sabiti, kohesiv enerji v.b) temel durum elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gösterdiler. Bu durumda eğer temel durum elektron yoğunluğu bilinirse, diğer tüm temel özellikleri hesaplanabilir.

1965 yılında, Kohn ve Sham [21] değişimsel yaklaşıma basit bir form vererek Hamiltonyen denklemini yeniden yazdılar. Kohn-Sham denklemi denilen bu denklem zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin benzer bir formudur. Aradaki

fark elektronların potansiyeli, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmesidir. Elektron-iyon etkileşmesinden gelen katkı eklenir ve elektron-elektron etkileşme potansiyeli başlıca 2 parçaya ayrılır. Hartree potansiyeli ve değiş-tokuş bağlanma korelasyon potansiyelidir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin formu genellikle bilinmez. Yıllardır yoğunluk fonksiyon teorisi katının bulk formunda ve yüzey-ara yüzey formunda temel durum özelliklerini ortaya çıkarmak için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak değişimsel yaklaşım, sistemin uyarılmış durumlarını açıklamada başarılı değildir.

Elektronların etkileştiği bir sistemde çok-cisimli dalga fonksiyonunun hesaplanması elektronların sayılarının az olmasıyla tanımlanabilir [24]. Çok-cisim dalga fonksiyonlarını hesaplamak oldukça zordur. Ancak bu zorluğu aşmanın bir yolu, tanımlanan nicelikleri elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazmaktır. YFT içinde genellikle Kohn-Sham [21] denklemleri kullanılır. Bu denklemler etkin bir potansiyel içinde hareket eden bağımsız parçacıkları açıklar. Bu şekilde YFT, Kohn-Sham elektronları denilen etkileşmeyen hayali bir sistem üzerinde etkileşen gerçek bir sistemin açıklanmasını sağlayan Kohn-Sham denklemlerini hesaba katar. Elektron-elektron etkileşmesi (Coulomb potansiyeli) bilinmesi nedeniyle çok-elektronlu kuantum mekaniksel sistemin Hamiltonyen operatörü, elektronların hareketiyle tanımlanan $v_{ext}(r)$ dış potansiyeliyle açıklanır. Bu durum aşağıda Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Kohn-Sham denklemleri ile Yoğunluk Fonksiyon Teorisinin ana düşüncesi

Problemin en temel yaklaşımı, benzer taban durum yoğunlukları ile etkileşmesiz bir sistem olarak çok parçacık probleminin ana hatlarını Kohn-Sham denklemleriyle ortaya çıkartmak olası görünmektedir. Bu anlayışla, Schrödinger denklemi yeniden yazılabilmekte ve Khon-Sham denklemi diye bilinen tek parçacık denklemi elde edilebilir. Yoğunluk fonksiyonu teorisini kuran Hohenberg ve Kohn teoremi [20], temel durum elektron yoğunluğu *n(r)* ve $v_{ext}(r)$ arasındaki ilişkiyi açıklar.

Born-Oppenheimer yaklaşımında [23], bir dış potansiyelde etkileşen elektronlar sisteminin temel durum özellikleri Schrödinger denklemiyle aşağıdaki gibi verilir.

$$H\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...,\vec{r}_N) = E\Psi \tag{2.44}$$

$$\left[-\sum_i \frac{\eta^2}{2m}\nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{e^2}{2}\sum_{i\neq j}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\right]\Psi = E\Psi \tag{2.45}$$

Burada, $\vec{r}_i$ parçaçıkların koordinatlarını ve spinlerini belirtir. Temel durumda sistemin herhangi bir fiziksel özelliği, elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak

$$E[n] = \min\left(F[n] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}\right) \tag{2.46}$$

yazılabilir. Burada $\int n(\vec{r})d\vec{r} = N$ toplam elektron sayısıdır ve değeri sabittir. $F[n]$, $V_{ext}(\vec{r})$ potansiyelinden bağımsız genel bir fonksiyondur. $n(\vec{r})$ yoğunluklu etkileşmeyen elektron sisteminin kinetik enerjisi olarak tanımlanan $T_0[n]$ terimi cinsinden, $F[n]$ ifade edilecek olursa;

$$F[n] = T_0[n] + \frac{e^2}{2}\int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{\left|\vec{r} - \vec{r}'\right|}d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] \tag{2.47}$$

yazılabilir. Burada $E_{xc}[n]$'ne değiş-tokuş bağlanma enerjisi denir. Tek parçacık öz-uyum denkleminin bir seti, $E[n]$ toplam temel durum enerjisinin değişikliğinden elde edilebilir (20):

$$\left[-\frac{\eta^2}{2m}\nabla^2 + V_{SCF}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}). \tag{2.48}$$

Burada V_{SCF}, öz-uyum (SCF) yoğunluk fonksiyon potansiyelidir. İyonların dış potansiyel içinde hareket eden elektronların bir sistemi için

$$V_{SCF}(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + e^2\int \frac{n(\vec{r}')}{\left|\vec{r} - \vec{r}'\right|}d\vec{r}' + v_{XC}(\vec{r}) \tag{2.49}$$

şeklinde verilir. Eşitlikteki $n(\vec{r})$ ve $v_{XC}(\vec{r})$'nin açık ifadeleri

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \qquad v_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}(n)}{\delta n(\vec{r})} \tag{2.50}$$

olarak verilir. Eş. 2.48, Eş. 2.49 ve Eş.2.50 Kohn-Sham öz-uyum denklemleri olarak bilinir.

Genel olarak K-S denklemleri etkileşmeyen parçacıkların sistemini tanımlar. Bu yapı K-S denklemlerinin kolay çözümlü olmasını sağlar. Ancak K-S elektronlarının etkin bir potansiyelde hareket etmeleri nedeniyle, çok-cisim korelasyon etkileri K-S denkleminde tanımlanır. Dolayısıyla K-S denklemleri, çok-elektron sisteminin tam olarak açıklanmasını imkan verir.

2.4.5. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)

Kohn-Sham denklemlerinde en çok problemli terim şu anda değiş tokuş korelasyon terimidir ($v_{XC}(\vec{r})$) ve değiş-tokuş bağlanma potansiyel enerjisi bilinmediğinden dolayı bir yaklaşımla tanımlanmadıkça, Kohn-Sham denklemi pratik bir yaklaşım olmaz. Bu durum için en çok kullanılan yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımıdır (YYY) [12]. Bu yaklaşımda değiş-tokuş enerjisi, $n(\vec{r})$ yerel yoğunluğuna eşit yoğunluktaki homojen elektron gazının enerjisine

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int \varepsilon_{XC}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} \tag{2.51}$$

eşittir. Burada ε_{XC}, n homojen yoğunluklu elektron gazının her bir parçacığının değiş-tokuş bağlanma enerjisidir. Böylece Eş. 2.50 yeniden düzenlenirse

$$v_{XC}(\vec{r}) = \mu_{XC}(n(\vec{r})) \ , \ \ \mu_{XC}(n) = \frac{d}{dn}[n\varepsilon_{XC}(n)] \tag{2.52}$$

şeklinde yazılabilir.

YYY, band hesaplamalarında oldukça geniş bir şekilde kullanılır [4]. Temel durum özellikleri (örgü sabiti, bulk modülü v.b.) YYY ile iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. YYY'nın performansı moleküler hesaplamalar için daha az

etkileyicidir. YYY genellikle makroskopik özelliklerde tahmin edilen yapılarda oldukça başarılıdır. Fakat başarısının yanı sıra noksanlıkları da vardır;

1) Uyarılmış enerji durumları, yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda yasak band aralıkları gerçek değerinin altındadır. Bu sürpriz değildir. Çünkü YFT temel durum seviyesini baz alır.
2) Kohesif enerjiler gerçek değerinin üzerinde çıkarken örgü sabitleri gerçek değerinin altında çıkar. Bu yaklaşık olarak %3 kadardır.
3) Bazı manyetik sistemler için gerçek olmayan uyarılmış durumlar belirlenir. Örneğin Fe, cisim-merkezli kübik ve ferromanyetik olacağına, hekzagonal ve antiferromanyetik olarak görülmüştür. Benzer şekilde sıkı bağlı NiO ve La_2CuO_4 yalıtkanları da YYY uygulamalarında metalik olarak görülmüştür.
4) Vander-Waals etkileşmeleri YYY ile uygun bir şekilde tanımlanamaz. ancak son zamanlarda bazı öneriler getirilmiştir.

En sade biçimde değiş-tokuş enerjisini ve korelasyon enerjisini (bağlanma enerjisini) YYY kullanarak elde edebiliriz. Bu metod temelde homojen elektron gazı için kullanılır ve elektron yoğunluğu uzay boyunca sabittir. Bu sınır şartına göre elektron yoğunluğu oldukça yavaş değişir.

2.4.6. Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GEY)

Elektron yoğunluğunun yerel değerleri üzerindeki değiş-tokuş korelasyon enerjisinin işlevsel bağlılığını ihmal etmek için yerel tanımlamaların sınırlandırılmasına GEY yaklaşımı denir. GEY açıkça elektron yoğunluğu eğrisi üzerinde değiş-tokuş korelasyonunun bağlılığıdır. Bu işlemler için pek çok araştırmacı tarafından kurallar geliştirildi. Ancak en iyi GEY yaklaşımı üzerinde bir fikir birliği yoktur. Perdew ve arkadaşları tarafından [25-27], katıhal uygulamaları için, kullanılması önerilen yaklaşım YYY' nın eksiklerini oldukça başarılı bir şekilde giderdi. GEY büyük örgü sabitleri ve düşük bağlanma enerjileri için kullanıldı. Ferromanyetik Cr ve Mn için [28-30] temel manyetik seviyelere uygulandı. Soygazlar ve N_2 kristalleri GEY' ya göre sınırlı değillerdir. Moleküller, homojen elektron gazı değillerdir ve çekirdek

yakınında şiddetlenen ve elektronların homojen olmayan dağılımlarını içerir. Bu özellik kimyasal bağlanmaya yol açar. Öyleyse homojensizliği iyi bir şekilde tanımlamamız gerekir. Yerel yoğunluk fonksiyonunun eğimini alarak, yoğunluğun değişim hızını bulabiliriz. Böylece korelasyon enerjisi,

$$E_c = \sum_i F(\rho(\underset{\rho}{r_i})\nabla\rho(\underset{\rho}{r_i})) \tag{2.53}$$

şeklinde yazılabilir.

Daha önce YYY yaklaşımında elektron yoğunlunun yavaş değişmesi bir şart olarak alınmıştı. Oysa moleküller içinde yoğunluk oldukça yavaş olarak değişmemektedir. Bu yüzden YYY fonksiyonlarının ötesinde bir yaklaşım fonksiyonu gereklidir. Bu fonksiyon ise GEY yaklaşımı olarak tanımlanmaktadır. GEY; genellikle moleküller içindeki homojen olmayan yoğunluk dağılımları için, diğer yaklaşımlar içinde daha doğru sonuçlar verir. Bu sistemlerin örgü sabitleri ve temel durum özellikleri doğru bir şekilde bulunabilir. Ayrıca her değiş-tokuş fonksiyonu herhangi bir korelasyon fonksiyonuyla birleştirilebilir. Genellikle kullanılan GEY fonksiyonları arasında;

i) Perdew ve Wang' ın 1986 fonksiyonları (PW86 deneysel parametre içermez)
ii) Becke' nin 1988 fonksiyonu (B88 1 deneysel parametre içerir)
iii) Perdew ve Wang' ın 1991 fonksiyonu (PW91)
iv) Ortak olarak kullanılan GCCF (gradient-corrected-correlation functionals)
v) Perdew'in 1986 fonksiyonu(P86, deneysel parametre içermez)
vi) Becke'nin 1996 fonksiyonu (B96)
vii) Perdew ve Wang' ın 1991 parametresiz korelasyon fonksiyonu (PW91)
viii) Lee-Yang-Parr fonksiyonu (LYP)

sayılabilir.

2.4.7. Lineer-Muffin-Tin-Orbital metodu

Bu metodda; atomik küre yaklaşımı (AKY) kullanılır ve Wigner-Seitz hücresinin hacmiyle, aynı hacimdeki küreler yer değiştirir. Yaklaşım özellikle düzensiz sistemler için oldukça başarılıdır.

YFT'nin yerel yoğunluk yaklaşımına (YYY) dayanan, LMTO [31] metodunda Wigner-Seitz hücresi S_{ws} yarıçaplı küreyle doldurulur. Kürenin yarıçap değeri $\sum_t S_t^3 = NS_{ws}^3$ şartıyla belirlenir. Burada hücre içindeki N atom üzerinden toplam alınır. Atomik küre yaklaşımında küreler uzayı bütünüyle doldururlar. LMTO tek elektron Schrödinger denkleminin çözümüyle tanımlanır ve

$$c(r_R) = f_{RL}(\rho_R) + \sum f_{RL}^*(\rho_R) h_{RLR'L'} \tag{2.54}$$

şeklindedir. Burada $f_{RL}(\rho_R)$ küresel tek elektron potansiyeli $V(\rho)$ için radyal Schrödinger denkleminin çözümüdür. $f_{RL}^*(\rho_R)$ ise $s = E_{VRL}$ için enerjinin türev fonksiyonudur. Matris elemanları C parametresiyle tanımlanır ve perdeleme yapı matrisi S olmak üzere,

$$h_{RLR'L'} = (C_{RL} - E_{VRL})\delta_{RR'}\delta_{LL'} + \Delta_{RL}^{\frac{1}{2}} S_{RLR'L'} \Delta_{R'L'}^{\frac{1}{2}} \tag{2.55}$$

şeklindedir. C_{RL} potansiyel parametreleri ve bandın ortası olan E_{VRL} ile tanımlanır. Perdeleme yapı matrisi $S_{RLR'L'}$ atomların dağılımı hakkında tüm bilgileri içerir. Kristal için dalga fonksiyonu kısmi dalga fonksiyonların lineer kombinasyonu olarak

$$\psi_j(\rho) = \sum \chi(\in_j, \rho_R) u_{RL,j} \tag{2.56}$$

yazılabilir. Karakteristik denklem ise

$$\sum \left[P_{R'L'}(\in)\delta_{R'L'} - \delta_{RLR'L'} \right] u_{RL,j} \tag{2.57}$$

formundadır.

Metallerin ve alaşımların elektronik band yapıları son yıllarda farklı *ab-initio* metodlarıyla çalışıldı. Düzenli sistemlerin band yapısı hesabı için en çok kullanılan metodlardan birisidir [32,33]. Çok hızlı ve formalizmi basit olan LMTO metodu, farklı tipteki bilgisayarlar tarafından hiç bir problemle karşılaşmaksızın hesaplanabilir. Her bir hücresinde çok atom bulunan sistemler için ise daha hızlı bilgisayarlar kullanılabilir. Bu metod Heusler tipi alaşımlar ve magnetik olmayan sistemler için daha kullanışlıdır.

2.4.8. Full-Potansiyel Lineer Augmented düzlem dalga metodu

Kohn-Sham denklemleri çok-cisim probleminin çözümü için uygun bir formalizm sağlar. Bununla birlikte bazı özel nümeriksel metodlar denklemleri çözmek için gereklidir. Bunlardan birisi olan bu metod, matris denklemleri üzerinde diferansiyel denklemlerin yeniden formüle edilmesinde baz setlerini kullanır. Prensipte herhangi bir fonksiyonu, fonksiyonların baz setlerinin lineer kombinasyonu olarak yazabiliriz. Kohn-Sham orbitalleri,

$$\psi = \sum C_G \phi_G \tag{2.58}$$

şeklinde seriye açılabilirler. ϕ_G, baz fonksiyonlarının katkısıyla Kohn-Sham denklemleri genelleştirilmiş bir öz değer problemi

$$H_{G,G'}C = eS_{G,G'}C \tag{2.59}$$

olarak formüle edilebilir. Burada $H_{G,G'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle$, Hamiltonyen matrisi, $S_{G,G'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle$ örtüşme matrisi, ve C de C_G seri kat sayılarının vektörüdür.

Burada önemli olan konu baz fonksiyonlarının seçimidir. Çünkü bu seçim hızlı ve verimli bir hesaplama için oldukça önemlidir [34-36].

Düzlem dalgalar, ($e^{i(\vec{G}+\vec{k}).\vec{r}}$, $\vec{G}$ ters örgü vektörü) Kohn-Sham denklemlerinin sabit bir potansiyelde çözümleridirler ve Bloch formuna sahiptirler. Düzlem dalgalar analitik olarak basittir ve hesaplamalar hızlı Fourier dönüşümleri yardımıyla verimli bir şekilde elde edilir. Bu yüzden uygun bir baz olarak seçilirler. Ancak, etkin potansiyel güçlü Coulomb potansiyelini içerir ki bu potansiyel çekirdek yakınında dalga fonksiyonlarını güçlü bir şekilde değiştirmektedir. Bu nedenle Kohn-Sham orbitallerini doğru olarak açıklamak için çok sayıda düzlem dalgalar kullanılmalıdır.

FLAPW metodu 1980 yılında Arthur J.Freeman [34] tarafından geliştirilmiştir. Yerel yoğunluk fonksiyonu tabanlı FLAPW metodu, materyallerin elektronik yapılarının ve magnetik özelliklerinin hesaplanması için oldukça kesin sonuçlar verir. FLAPW yönteminin anahtar rolü, 3 boyutta Poission denkleminin çözümü için olan becerisidir. Poission denklemi bir materyalin elektrostatik potansiyelinin elektron dağılımına olan bağlılığını ifade eder. FLAPW yöntemiyle 3 boyutlu potansiyel etkileşimi, uygun hesaplamalarla tek boyuta indirgenebilir. FLAPW çalışmalarıyla süper örgülerin özellikleri açıklanabilmektedir. Bunların arasında metalik, yarıiletken ve yalıtkan katmanların özellikleri de vardır

1987 yılından önce Freeman ve arkadaşları kompleks bir yapıya sahip olan yitrium-barium-copper-oxide (yitriyum-baryum-bakır-oksit) tipi süperiletken maddelerin birtakım özelliklerini açıkladılar. Freeman ve grubu bu yeni süperiletken maddeleri açıklamak için FLAPW simülasyonunu geliştirerek, kristal yapısının nasıl olduğunu, kimyasal ve fiziksel özellikleri ve elektronik yapılarını açıkladılar. Freeman ve grubu bütün bu işlemleri FLAPW program paketleriyle yaptılar. Bunlardan bir tanesi "Dmol" paketidir. Bu paket program YYY bazlı çalışmalar yapar. Moleküllerin, bileşiklerin ve bunların toplamlarını içeren sistemleri açıklar.

2.5. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi İçinde Lineer Tepki

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

$$\Delta\tilde{n}\left(\vec{q}+\vec{G}\right) = \frac{4}{N\Omega}\sum_{\vec{k}}\sum_{c,v}\frac{\left\langle \psi_{v,\vec{k}}\left| e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}}\right|\psi_{c,\vec{k}+\vec{q}}\right\rangle\left\langle \psi_{c,\vec{k}+\vec{q}}\left|\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}\right|\psi_{v,\vec{k}}\right\rangle}{\varepsilon_{v,\vec{k}} - \varepsilon_{c,\vec{k}+\vec{q}}} \tag{2.60}$$

elde edilir. Burada $\Delta\tilde{n}\left(\vec{q}+\vec{G}\right)$ ifadesi $\Delta n(\vec{r})$'nin Fourier dönüşümü, Ω birim hücrenin hacmini, *v* ve *c* sırasıyla valans ve iletkenlik bandını ifade eder. Toplama ise birinci Brillouin bölgesindeki bütün $\vec{k}$ 'lar üzerindendir. Burada valans ve iletkenlik bandları bir yasak enerji aralığı ile birbirlerinden ayrılmıştır. Diğer bir değişle eğer Δn bilinirse ΔV_{SCF} Eş. 2.38' in lineerize edilmesiyle,

$$\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r}) = V_{bare}^{\vec{q}}(\vec{r}) + e^2\int\frac{n(\vec{r}_\iota)}{\left|\vec{r}-\vec{r}_\iota\right|}d\vec{r}_\iota + \Delta n(\vec{r})\left[\frac{dv_{XC}}{dn}\right]_{n=n_0(\vec{r})} \tag{2.61}$$

şeklinde yazılabilir. Burada n_0 pertürbe olmamış elektron yoğunluğudur. Eş. 2.60 ve Eş. 2.61 bir sistemin formudur ve iteratif olarak çözülebilir.

Verilen $\vec{q}$' nun pertürbasyonuna karşı lineer tepki sadece $\vec{q}+\vec{G}$ dalga vektörünün Fourier bileşenlerini içerir. Hesaplamalarda kolaylık için Eş. 2.60' ın iletim bandları üzeri toplamından kaçınılmak istenir. Dolayısıyla Eş. 2.60 tekrar düzenlenirse

$$\Delta\tilde{n}\left(\vec{q}+\vec{G}\right) = \frac{4}{N\Omega}\sum_{\vec{k}}\sum_{c,v}\left\langle \psi_{v,\vec{k}}\left| e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}}\right| P_c G\left(\varepsilon_{v,\vec{k}}\right) P_c \Delta V_{SCF}^{\vec{q}}\left|\psi_{v,\vec{k}}\right\rangle \right. \tag{2.62}$$

elde edilir. Burada P_c , iletkenlik durumu üzerindeki izdüşümdür. $G(\varepsilon) = \dfrac{1}{\varepsilon - H_{SCF}}$ ise pertürbe edilmemiş sistemin tek-elektron Green fonksiyonudur. $\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}$ ifadesi yerel olmayan bir operatör olduğu durumlarda Eş. 2.62,

$$\Delta\tilde{n}\left(\vec{q}+\vec{G}\right) = \frac{4}{N\Omega}\sum_{\vec{k}}\sum_{v}\left\langle \psi_{v,\vec{k}}\left| e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} P_c \right| \Delta\psi_{v,\vec{k}+\vec{q}} \right\rangle \tag{2.63}$$

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

$$\left(\varepsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF}\right)\left|\Delta\psi_{v,\vec{k}+\vec{q}}\right\rangle = P_c \Delta V_{SCF}^{\vec{q}} \left|\psi_{v,\vec{k}}\right\rangle \tag{2.64}$$

Eş. 2.64 ile verilen lineer sistem, $\left|\varepsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF}\right|$ determinantının yok olması nedeniyle sonsuz çözüm içerir.

2.6. Düzlem Dalga Pseudo-Potansiyel Metodu

2.6.1. Düzlem dalga gösterimi

Elektronik dalga fonksiyonu baz fonksiyon terimleriyle gösterilebilir. Bu işlem için mevcut olan 3 muhtemel durum şunlardır:

1) Yerelleşmiş baz setleri doğrudan olarak bir fiziksel anlama sahiptir ve bunlar atomik orbitallerden elde edilebilir. Sıklıkla küresel harmoniklerle kombine edilmiş radyal Gaussian bu amaç için kullanılır.
2) Düzlem dalgalar periyodik katıların hesapları için idealdir. Ayrıca düzlem dalgalar iyonlarla etkileşme içinde değillerdir. Elektronik durumların fiziksel bir portresini elde etmek için, düzlem dalgalar normal uzaya veya ters uzaya transfer edilmelidirler. Bu işlem hızlı Fourier dönüşümleri kullanılarak oldukça verimli bir şekilde elde edilebilir.

3) Çekirdeğe yakın bölgelerde düzlem dalga baz fonksiyonlarını kullanmak avantajdır. Çünkü ara bölgeleri incelemek zordur.

Ab-initio kodlarında düzlem dalgalar baz setleri olarak kullanılır. Bunların sakıncalarından birisi ters uzaydaki büyük titreşimlerin, kolaylıkla tarif edilmemesidir. Bununla birlikte Pseudo-potansiyel yaklaşımı periyodik sınır koşulları altında verimli bir doğruluk oluşturur. Periyodik bir sistem içinde elektronik dalga fonksiyonu Bloch teoremine göre,

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \varphi_{n,\vec{k}}(r)\exp(i\vec{k}.\vec{r}) \tag{2.65}$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\vec{k}$ dalga vektörü, n band indisi ve $\varphi_{n,\vec{k}}$, uzayda ilkel hücrenin periyodikliğine sahip olan

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \tag{2.66}$$

bir fonksiyondur. Bu formüller herhangi bir $\vec{R}$ vektörü içindir. Düzlem dalga gösteriminde, bu periyodik fonksiyon

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\sum_{G} C_{n,\vec{k},\vec{G}}\exp[i\vec{G}.\vec{r}] \tag{2.67}$$

seri olarak açılabilir. Burada Ω ilkel hücrenin hacmi ve $\vec{G}$ ters-örgü uzay vektörüdür. Bu vektörler,

$$\frac{1}{2\pi}\left|\vec{G}.\vec{R}\right| \in IN \tag{2.68}$$

özelliğini sağlar. Burada *IN* tamsayı setlerini göstermektedir, $\vec{R}$ ise herhangi bir örgü vektörüdür. Bu şekilde Bloch teoremi otomatik olarak sağlanır. Dolayısıyla Eş. 2.67,

$\varphi_{n,\vec{k}}$ dalga fonksiyonunun farklı karmaşık Fourier setleridir. Kat sayılar ters dönüşüm yardımıyla

$$C_{n,\vec{k},\vec{G}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} d^3\vec{r}\, \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \exp[-i\vec{G}.\vec{r}] \tag{2.69}$$

elde edilebilir. Pratikte $\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ dalga fonksiyonu uzaydaki tüm $\vec{r}$ noktalarında bilinmez. Fakat sonlu bir örgüde bu işlem daha kolaydır. Bu şekilde Eş. 2.69' in integrali farklı bir toplam üzerinden alınmalıdır. Ters uzayda bir orbitalin kinetik enerjisinin gösterimi,

$$\begin{aligned} T_n &= -\frac{1}{2}\left\langle \varphi_{n,k} \middle| \nabla^2 \middle| \varphi_{n,k} \right\rangle \\ &= \frac{1}{2\Omega} \sum_G |k+G|^2 \left| C_{n,k} \right|^2 \end{aligned} \tag{2.70}$$

şeklindedir. Hesaplamaların doğruluğu Eş. 2.67' de gösterilen seri içindeki, düzlem dalgaların sayısıyla belirlenir. Pratikte bu kontrol Eş. 2.70 ile belirtilen kinetik enerjiye olan katkının maksimumu olan ve E_c (kesme) enerjisi denilen terimle yapılır. Baz setlerinin boyutları E_c (kesme) enerjisiyle tanımlanır ve bu

$$\frac{1}{2}|k+G|^2 \le E_c \tag{2.71}$$

şartını sağlar. Büyük ve düzensiz metalik olmayan sistemlerin hesabı için bu şart, sıklıkla dalga vektörünün özel değerleri için kullanılır. Bu özel değer $\vec{k} = 0$ olan Gama noktasıdır. Bu durumda orbitaller sadece band indisi olan *n* ile etiketlenir.

2.6.2. Pseudo-potansiyel metodu

Periyodik sınır şartı kullanıldığı zaman düzlem dalga baz setleri kullanıldığı bir önceki kesimde anlatıldı. Kohn-Sham denklemleri bilinen baz fonksiyonlarının setiyle çözülebilir. Periyodik bir sistem tanımlanacağı zaman düzlem dalgalar nümerik çözümler sağlarlar ve kavramsal olarak açıktırlar. Düzlem dalgalar, Hartree potansiyelinin hesaplanması için Poisson denkleminin integrasyonuna izin verirler ve kinetik enerjinin hesaplanmasını da mümkün kılarlar. Atomların civarında kor orbitallerinin büyük titreşimleri nedeniyle düzlem dalgalar Kohn-Sham formalizminde doğrudan kullanılamazlar. Bu titreşimlere uygun bir çözüm elde edebilmek için, büyük baz setlerine gerek vardır. Ancak, kor orbitalleriyle bağlı toplam enerjiler, valans bandı dalga fonksiyonlarına bağlı enerjiden birkaç kat daha büyüktür.

Ayrıca kimyasal reaksiyonlar çekirdekten oldukça uzakta olan valans elektronlarını da içerir. Bu sonuca göre, kor elektronları kimyasal bağlanma durumunda hemen hemen etkisiz kalmaktadır. Onlar kor diziliminde yaklaşık olarak donmuş veya hareketsiz olarak alınırlar. Bu yaklaşım Kohn-Sham denklemlerinin çözümünde kullanılan bir kavramdır ve kor orbitalleriyle ilgili serbestlik derecelerinin tümüyle ihmal edilmesiyle oluşturulur. Eş. 2.48' nin dışında kor elektronlarının haritasını çıkarma işlemi, Pseudo-potansiyelin temelidir. Hamiltonyende çekirdek potansiyeli, tüm elektron hesaplamalarında valans elektronlarının enerjilerine karşılık gelen en düşük enerjilerine sahip yeni bir potansiyelle yer değiştirilir. Ek olarak, bu Pseudo-potansiyele çekirdekten uzaktaki bölgelerde, valans dalga fonksiyonlarının şeklini üretmeye ihtiyaç vardır.

Çekirdeğe yakın bölge içinde güçlü potansiyelin neden olduğu hızlı dalga fonksiyonu titreşimleri ve farklı durumlar arasındaki ortogonallik şartı büyük bir kesme enerjisi anlamına gelir ki bu şart baz setlerini kullanmayı gerekli kılar. Fizik ve kimya çalışmaları, kor elektronlarının atomlardan hemen hemen bağımsız olduğunu ve sadece valans elektronlarının atomlarla güçlü etkileşmeler gerçekleştirdiğini göstermiştir. Böylece kor elektronlarının durumları sabitlenmiş olarak kabul edilir ve

çekirdek ile kor elektronlarını her bir atomik tür için hesaba katan bir Pseudo-potansiyel türetilebilir. Bu modifiye potansiyele bağlı Pseudo-dalga fonksiyonları doğru dalga fonksiyonlarının hızlı salınımları gibi davranmaz. Onların gösterimi için düzlem dalgaların sayısının azaltılmasına ihtiyaç vardır. Hesaplamalar o zaman sadece valans elektronları kavramını içermektedir.

Bir potansiyel verilen bir kor yarıçapının dışındaki doğru potansiyele denkleştirilerek yapılır. Benzer şekilde, her bir Pseudo-dalga fonksiyonu bu uzaklığın ötesindeki dalga fonksiyonuna denkleştirilmelidir. Ayrıca kor bölgesinin dışında elde edilen yük yoğunlukları, doğru yük yoğunluğuna özdeş olmalıdır. Bu şart norm-korunumu olarak bilinir. Elementin atomik özellikleri faz kaymaları içerecek şekilde korunmalıdır. Faz kaymaları kor yönündeki saçılmalardandır. Bu faz kaymaları farklı açısal momentum durumları için farklı olacaktır. Bu yüzden genel olarak bir Pseudo-potansiyel farklı açısal bileşenleri için izdüşümleri yerel olmamalıdır. Pseudo-potansiyel için genel form yarı yerel

$$v_i\left(\vec{r},\vec{r}'\right) = v_{i,loc}\left(\vec{r}\right)\delta\left(\vec{r}-\vec{r}'\right) + \sum_l v_{i,l}\left(\vec{r},\vec{r}'\right) \tag{2.72}$$

bir ifadedir [37]. Burada

$$v_{i,l}\left(\vec{r}-\vec{r}'\right) = \frac{2l+1}{4\pi} v_{i,l}(r) P_l\left(\hat{r}.\hat{r}'\right)\delta\left(\vec{r}-\vec{r}'\right) \tag{2.73}$$

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

Pseudo-potansiyeller *ab-initio* işlemi kullanımıyla yapılır [38-40]. Doğru dalga fonksiyonu tüm-elektron YFT yaklaşımı kullanılarak yalıtılmış atom için hesaplanır. Valans dalga fonksiyonlarının sonuçlanmasıyla, norm korunumu izin verdiği

müddetçe salınımları ortadan kaldırmak için kor bölgesinde değişim yapılır. Bu işlem çok değişkenli sistemler arasında geçişi sağlayan bir Pseudo-potansiyel üretir.

2.7. Elektron-İyon Etkileşmeleri İçin Yerel Olmayan Potansiyel Kullanımı

Eğer elektron-iyon etkileşmesi yerel olmayan bir potansiyelle tanımlanırsa Eş. 2.27 ve Eş. 2.29' de genel bir tanımlama yapılmalıdır. Bu,

$$\frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial \lambda_i} = \sum_{\vec{k}} \sum_{v} \left\langle \psi_{v,\vec{k}} \left| \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda_i} \right| \psi_{v,\vec{k}} \right\rangle \tag{2.74}$$

ve

$$\frac{\partial^2 \varepsilon_\lambda}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \sum_{\vec{k}} \sum_{v} \left(\left\langle \psi_{v,\vec{k}} \left| \frac{\partial^2 V_\lambda}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right| \psi_{v,\vec{k}} \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \psi_{v,\vec{k}}}{\partial \lambda_i} \left| \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda_j} \right| \psi_{v,\vec{k}} \right\rangle + \left\langle \psi_{v,\vec{k}} \left| \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda_j} \right| \frac{\partial \psi_{v,\vec{k}}}{\partial \lambda_i} \right\rangle \right) \tag{2.75}$$

şeklindedir. Eş. 2.75' deki ilk terim köşegen terimdir ve sistemin tepkisinin bilinmesine gerek kalmadan hesaplanabilir. Sonraki iki terimde ise sistemin lineer tepkisinin bilinmesine gerek vardır. $\vec{q}$ - uzayında, iki katkının formları

$$\begin{aligned} \tilde{C}^{(1)}_{\alpha i,\beta j}(\vec{q}) &= \frac{2}{N} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \sum_{\vec{k}} \sum_{v} \left\langle \psi_{v,\vec{k}} \left| \frac{\partial^2 V_{iyon}}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \right| \psi_{v,\vec{k}} \right\rangle e^{-i\vec{q}.(\vec{R}-\vec{R}')} \\ &= \delta_{ij} \frac{2}{N} \sum_{\vec{k}} \sum_{v} \left\langle \psi_{v,\vec{k}} \left| \frac{\partial^2 V_{iyon}}{\partial u_{\alpha i \vec{q}=0} \partial u_{\beta i \vec{q}=0}} \right| \psi_{v,\vec{k}} \right\rangle \end{aligned} \tag{2.76}$$

ve

$$\tilde{C}^{(2)}_{\alpha i,\beta j}(\vec{q}) = \frac{4}{N}\sum_{\vec{k},\vec{k}'}\sum_{\vec{k}}\sum_{v}\left\langle \frac{\partial \psi_{v,\vec{k}}}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R})}\middle|\frac{\partial V_{iyon}}{\partial u_{\beta j}(\vec{R}')}\middle|\psi_{v,\vec{k}}\right\rangle e^{-i\vec{q}.(\vec{R}-\vec{R}')}$$

$$= \frac{4}{N}\sum_{\vec{k}}\sum_{v}\left\langle \frac{\partial \psi_{v,\vec{k}}}{\partial u_{\alpha i\vec{q}}}\middle|\frac{\partial V_{iyon}}{\partial u_{\beta j\vec{q}}}\middle|\psi_{v,\vec{k}}\right\rangle \tag{2.77}$$

şeklindedir. Spin toplamından 2 çarpanı gelir. Birinci terim $\vec{q}$' ya bağlı değildir. Bu yüzden sadece bir kez hesaplanır. Polar yarıiletkenlerde Coulomb kuvvetlerinin uzun erişim karakteri, $\vec{q} \to 0$ limitinde boyuna optik fononlar için (LO) makroskopik elektrik alana neden olur. Uzun dalga boyu limitinde makroskopik elektrik alan *E* örgü bozulmasına eşlik eder. Çünkü elektronik potansiyel $\Phi(\vec{r}) = -E.\vec{r}$' dir. Lineer tepki teorisinde, elektrik alanlar iyonik yer değiştirmelere karşı yoğunluk tepkisini belirlemek için yapılan öz-uyum işleminin yapılması sırasında bahsedilebilir [41]. Polar yarıiletkenler içindeki uzun dalga boyu titreşimler için daha uygun bir yol dinamik matristen yararlanmaktır. Uzun dalga boyu limitinde kuvvet sabitlerinin matris ifadesi analitik ve analitik olmayan katkıların toplamı olarak

$$\tilde{C}_{\alpha i,\beta j} = \tilde{C}^{an}_{\alpha i,\beta j} + \tilde{C}^{na}_{\alpha i,\beta j} \tag{2.78}$$

yazılabilir [42, 43]. Burada analitik parça olan $\tilde{C}^{an}$ bir merkezi bölge fononuna olan tepkiden elde edilen matristir ve sıfır makroskopik elektrik alana uyan Elektrik Sınır Şartları, (ESŞ) ile hesaplanır. Sıfır ESŞ, elektronik dalga fonksiyonları için periyodik sınır şartlarıyla herhangi bir elektronik yapı hesaplamalarını tamamıyla varsaymaktır. Analitik olmayan kısmın genel formu

$$\tilde{C}^{na}_{\alpha i,\beta j} = \frac{4\pi e^2}{\Omega}\frac{\sum_{\gamma} Z^{*}_{i,\gamma\alpha} q_{\gamma} \sum_{v} Z^{*}_{j,v\beta} q_{v}}{\sum_{\gamma,v} q_{\gamma}\varepsilon^{\infty}_{\gamma v} q_{v}} = \frac{4\pi e^2}{\Omega}\frac{(\vec{q}.\vec{Z}^{*}_{i})_{\alpha}(\vec{q}.\vec{Z}^{*}_{j})_{\beta}}{\vec{q}.\varepsilon^{\infty}.\vec{q}} \tag{2.79}$$

şeklindedir [43]. Burada $\varepsilon^{\infty}_{\alpha\beta}$ yüksek frekanslı statik dielektrik tensörüdür. $Z^{*}_{i,\alpha\beta}$ ise birim hücre içindeki *i*. atom için Born etkin yük tensörüdür. Eş. 2.79 dinamik

matrisin analitik olmayan kısmının, sistemin makroskopik dielektrik sabitini ve Z^* Born etkin yükünü içerdiğini buna karşın analitik olan kısmın ise fononla ilişkili olan makroskopik polarizasyonun ihmal edilmesiyle hesaplanabileceğini göstermektedir.

2.8. Dielektrik Tensörünün Hesaplanması

Dielektrik tensörü perdelenmiş elektrik alan E ile E_0 sabit elektrik alan arasındaki orantıdır ($E_0 = \varepsilon^{\infty} E$). Sabit elektrostatik potansiyel olan $\Phi_0(\vec{r}) = -E_0.\vec{r}$' nin matris elemanları periyodik sınır koşuluyla, sonsuz bir katı içinde eksik olarak tanımlanır. Sınır şartı aranmadan

$$\left\langle \psi_{v,\vec{k}} \middle| \vec{r} \middle| \psi_{c,\vec{k}} \right\rangle = \frac{\left\langle \psi_{v,\vec{k}} \middle| [H_{SCF}, \vec{r}] \middle| \psi_{c,\vec{k}} \right\rangle}{\varepsilon_{v,\vec{k}} - \varepsilon_{c,\vec{k}}} \tag{2.80}$$

şeklinde bir bakış açısı geliştirilebilir [43, 44]. Burada

$$[H_{SCF}, \vec{r}] = \frac{-i\hbar\vec{p}}{m} + [V_{iyon}, \vec{r}] \tag{2.81}$$

dir. $\vec{p}$ momentum operatörü, m ise elektronun kütlesidir. $[V_{iyon}, \vec{r}]$ komütasyonu elektron-iyon etkileşmeleri yerel olmayan bir potansiyel tarafından tanımlanırsa sıfır değildir. Dolayısıyla yerel olmayan Pseudo-potansiyelin matris elemanlarının düzlem dalgalar arasında $[H_{SCF}, \vec{r}]$' ye katkısı,

$$\begin{aligned}
\left\langle \vec{k}_1 \middle| [v_{i,l}, r_\alpha] \middle| \vec{k}_2 \right\rangle &= \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\vec{k}_1.\vec{r}} v_{i,l}(\vec{r}, \vec{r}')(r'_\alpha - r_\alpha) e^{-i\vec{k}_2.\vec{r}} d\vec{r} d\vec{r}' \\
&= -i\left(\frac{\partial}{\partial k_{1\alpha}} + \frac{\partial}{\partial k_{2\alpha}} \right) \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\vec{k}_1.\vec{r}} v_{i,l}(\vec{r}, \vec{r}') e^{-i\vec{k}_2.\vec{r}} d\vec{r} d\vec{r}' \\
&= -i\left(\frac{\partial}{\partial k_{1\alpha}} + \frac{\partial}{\partial k_{2\alpha}} \right) \tilde{v}_{i,l}(\vec{k}_1, \vec{k}_2)
\end{aligned} \tag{2.82}$$

şeklindedir. Pratik amaçlar için yardımcı fonksiyonlar bir kez hesaplandığında

$$\left|\phi_{v,k}^{\alpha}\right\rangle = P_c r_\alpha \left|\psi_{v,k}\right\rangle = \sum_c \left|\psi_{c,k}\right\rangle \frac{\left\langle \psi_{c,k}\right|[H,r_\alpha]\left|\psi_{v,k}\right\rangle}{\varepsilon_{c,k}-\varepsilon_{v,k}} = P_c G_0(\varepsilon_{v,k}) P_c [H,r_\alpha]\left|\psi_{v,k}\right\rangle \tag{2.83}$$

bulunur. Dış bir elektrik alan uygulandığı zaman sabit pertürbe potansiyeli sadece bir makroskopik (*G=0*) bileşenine sahipken, perdelenmiş potansiyel hem makroskopik hem de mikroskopik ($G \neq 0$) bileşenlerine sahiptir. Son ifade Eş. 2.61 ve Eş. 2.62 tarafından verilir. Önceki durumlar her bir birim hücrede makroskopik kutuplanmaya olan katkı P^{el}

$$\frac{\partial P^{el}}{\partial E_\alpha} = -\frac{e}{N\Omega}\int \vec{r}\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial E_\alpha} d\vec{r} \tag{2.84}$$

doğru orantılıdır [46]. Bu ifade düzenlenirse,

$$\frac{\partial P^{el}}{\partial E_\alpha} = \frac{4e}{N\Omega}\sum_{\vec{k}}\sum_{c,v} \frac{\left\langle \psi_{v,k}\right|\vec{r}\left|\psi_{c,k}\right\rangle \left\langle \psi_{c,k}\right|\left(\partial V_{SCF}/\partial E_\alpha\right)\left|\psi_{v,k}\right\rangle}{\varepsilon_{v,k}-\varepsilon_{c,k}} \tag{2.85}$$

bulunur [46,47]. Bu sonuç sonlu dalga vektörü $\vec{q}$' nun pertürbasyonuna karşı yoğunluğun tepkisi ile elde edilene denktir. Eş. 2.85 öz-uyum işleminin her bir iterasyonunda, $E = E_0 - 4\pi P^{el}$ perdelenmiş elektrik alanını elde etmek için kullanılabilir. Buna karşın hesaplamalarda, öz-uyum işlemi sırasında perdelenmiş elektrik alanının değerinin sabit tutulması ve sadece potansiyel değişiminin makroskopik bileşeninin alınması amaçlanır. Makroskopik polarizasyon Eş. 2.85' den elde edilebilir. Uygulanan bir perdelenmiş elektrik alanına karşı, $\left|\psi_{v,k}\right\rangle$ dalga fonksiyonunun tepkisini göstermek için,

$$\left|\frac{\partial \psi_{v,\vec{k}}}{\partial E_\beta}\right\rangle = P_c G_0\left(\varepsilon_{v,\vec{k}}\right) P \frac{\partial V_{SCF}}{\partial E_\beta}\left|\psi_{v,\vec{k}}\right\rangle \tag{2.86}$$

eşitliği yazılabilir. Buradan dielektrik tensörü,

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{\infty} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{16\pi e}{N\Omega}\sum_{\vec{k}}\sum_{v}\left\langle \phi_{v,\vec{k}}^{\alpha}\right|\left.\frac{\partial \psi_{v,\vec{k}}}{\partial E_\beta}\right\rangle \tag{2.87}$$

şeklinde verilir.

2.9. Born Etkin Yükünün Hesaplanması

Born etkin yükleri basitçe toplam makroskopik polarizasyon (iyonik+elektronik) P^{tot} ile sıfır ESŞ' li merkezi bölge fononu arasındaki bağıntıdan

$$Z_{i,\alpha\beta}^{*} = \frac{\Omega}{e}\frac{\partial P_\alpha^{top}}{\partial u_{\beta i\vec{q}=0}} \tag{2.88}$$

elde edilebilir [47, 48]. Burada $u_{\beta i\vec{q}=0}$ Eş. 2.27 ile tanımlanan brillouin bölgesindeki fononun büyüklüğüdür. Polarizasyona iyonik katkı önemsizdir. Buna karşın elektronik katkı, Eş. 2.85' deki gibi brillouin bölgesi fononuna olan lineer tepkiden

$$Z_{i,\alpha\beta}^{*} = Z_i + \frac{4}{N}\sum_{\vec{k}}\sum_{v}\left\langle \phi_{v,\vec{k}}^{\alpha}\right|\left.\frac{\partial \psi_{v,\vec{k}}}{\partial u_{\beta i\vec{q}=0}}\right\rangle \tag{2.89}$$

elde edilebilir. Burada Z_i , i. iyon için iyonik (Pseudo) yüktür ve $\frac{\partial \psi}{\partial u}$ örgü bozulmaları üzerinde elektronik dalga fonksiyonunun lineer değişimidir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Giriş

Yansıma, renk, dielektrik fonksiyonu ve nüfuz derinliği gibi optik özellikler malzemelerin karakterizasyonu için pek çok önemli bilgi sağlar. Özellikle görünür bölgede gelen ışığa karşı optik tepki, fermi enerjisinin altındaki işgal edilmiş durumlardan üstteki boş durumlara bağ elektronlarının bandlar arası geçişini gösterir. Bağlar arası etkileşme, infrared bölgedeki optik tepki, serbest elektron hareketine dayandırılan Drude modeliyle klasik olarak açıklanabilmektedir.

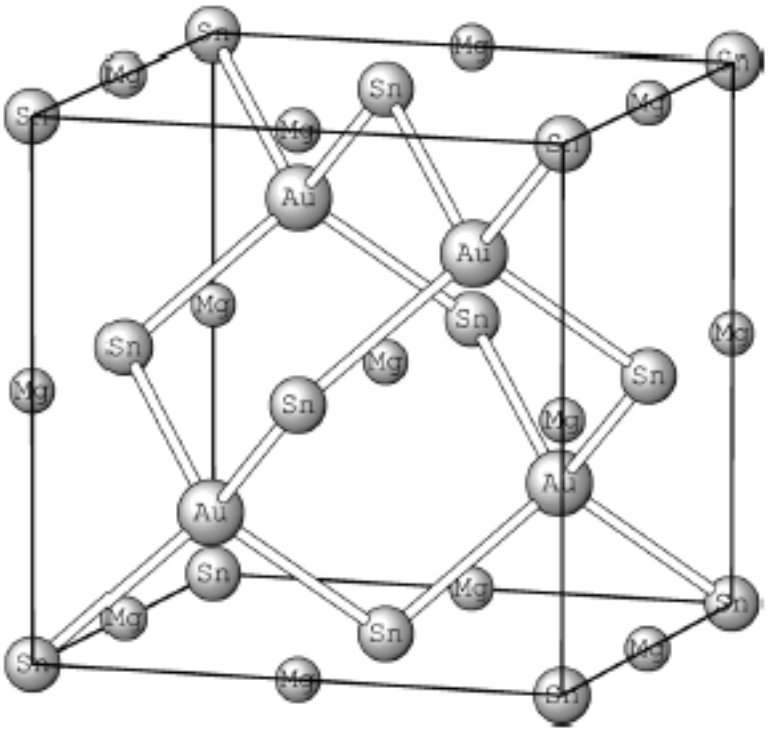
Beyaz ışığın farklı dalga boylarının maddeler tarafından soğurulması, kırınımı, yansıması veya saçılmasıyla renk algılanabilmektedir. Görünür ışığın dalga boyu 380-780 nm civarındadır.

Metalik elementlerin ve alaşımların renk oluşumları band teorisi yardımıyla açıklanabilir. Metal ile ışık etkileştiği zaman elektronlar metal yüzeyinden fermi seviyesinin altına veya üstüne foton soğurarak yerleşir. Bu durumda Fermi yüzeyinin üzerinde uyarılmış durumda olur. Işığın soğurulması ve yayılması enerji band merkezli atomik orbitallere bağlıdır. Altın ve bakırda spektrumun bitimindeki mavi bölgede yansımanın minimum olması nedeniyle sarı ve kırmızımsı bir renk görünümü olur.

Özellikle MgAuSn bileşiği mor renk gösterdiği için ilginç bir bileşiktir. Son yıllarda Lee ve arkadaşları [1] self-flux [55] tekniği kullanılarak $Mg_{0,36}Au_{0,10}Sn_{0,4}$ tek kristalini elde ettiler.

Şekil 3.1.' de görüldüğü gibi her birim hücresinde 3 tane atom bulunan MgAuSn kübik AlLiSi ($F4\bar{3}m$) yapıda kristallenir. Bu üç atom $\tau_{Mg}(0,0,0)$, $\tau_{Au}(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$,

$\tau_{Sn}(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ koordinatlarına sahiptir. Au ve Sn zinc-blend yapıdaki alt örgüyü oluşturur.



Şekil 3.1. MgAuSn' nin Kristal yapısı

3.2. Düzlem Dalga Öz-Uyum Alan Programı (PWSCF)

Bu tez çalışmasında kullanılan PWSCF programı, S. Baroni ve arkadaşları [41] tarafından geliştirilmiş bir bilgisayar programıdır. Bu program, verilen Bravais örgüsü ve grup simetrisiyle periyodik bir kristalin elektronik band yapısını, yük yoğunluğunu ve toplam enerjisini hesaplar. Algoritma, önceki bölümde anlatılan yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) içeren yoğunluk fonksiyonu teorisi (YFT) üzerine kurulmuştur. Program periyodik örgü korları ve diğer valans elektronlarının oluşturduğu potansiyel içindeki bir valans elektron için, öz-uyum'dan K-S denklemlerini çözer. K-S denklemleri, orbitalleri sınırlı bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir ve bu işlem iterasyon tekniğiyle çözülen özdeğer problemini kolaylaştırır.

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

Hesaplamalarda kullanılan YYY yaklaşımı, deneysel bir parametreye ihtiyaç duymadan değiş-tokuş enerjisini ifade eder. Bu yaklaşım kovalent ve metalik sistemler için oldukça iyi sonuçlar verir ve *ab-inito* yaklaşımının güçlü bir koludur. Dış potansiyel $V_{ext}(\vec{r})$ olmak üzere, K-S denklemleri ile YFT formülasyonu içinde etkileşen bir elektronik sistemin toplam enerjisi,

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

şeklinde verilir. Burada $n(\vec{r})$, elektronik yük yoğunluğudur. ε_{xc} ise YYY yaklaşımının içinde bulunan değiş-tokuş korelasyon enerjisidir ve yoğunluğun bir fonksiyonudur. PWSCF kodları, yük yoğunluğunu ve bunun sonucunda toplam enerjiyi hesaplamak için Eş. 2.50 kullanarak Eş. 2.45' ü çözer. Bunlar için Eş. 3.1' e eşit bir formül kullanılır. Bu formül K-S denklemlerinin $\psi_i(\vec{r})$ ile çarpımıdır.

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2}\int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' + \int n(\vec{r})(\varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) - \mu_{xc}(n(\vec{r})))\,d\vec{r} \tag{3.2}$$

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

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

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

$$V_{çik}^n(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int\frac{n^{(r)}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}' + \mu_{xc}\left(n^{(n)}(\vec{r})\right) \tag{3.5}$$

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

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

karışımıdır. Burada β, 0 ile 1 arasında bir sayıdır. Bu parametre küçük sistemler için büyük tutulmalıdır ($\cong 0{,}7$). Fakat yakınsamanın zor olduğu durumlarda indirgenmelidir.

3.3. PWSCF Programının Kod Yapısı

Her bir hücre başına n tane elektron içeren N hücreli periyodik bir sistem için öz-uyum (SC) döngüsünün her bir iterasyonunda, K-S denklemleri sabit bir potansiyelde çözülmelidir. Bu problem sınırlı baz seti üzerindeki özdeğer problemine dönüştürülebilir. PWSCF kodları arasında sayılan *Ntyp*: kristal yapı içerisindeki farklı tipteki atomların sayısını, *Nat*: brim hücre içerisindeki atom sayısını, Ω: birim hücre hacmini ve $\vec{R}$: örgü vektörü, periyodik bir kristali tarif eder. Her bir atom bir valans yükü, $Z_{\mu(s)}$ ve PP ile karakterize edilir.

Bloch teoremi, Brillouin bölgesi içindeki $\vec{k}$-vektörleri ile elektronik durumların sınıflandırılmasına izin verir. Kesim 2.5 'te anlatıldığı gibi dalga fonksiyonları sonlu bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir. *Npw*: düzlem dalgaların sayısını ifade eder. Kesme kinetik enerjisi *(Ecut)* ve kullanılan düzlem dalgalar (PW)'ler arasındaki ilişki Eş. 2.71 ile verilir. Burada *Ecut*, dalga fonksiyonunun büyüklüğünü sınırlar. Verilen bir $\vec{k}$ için K-S denkleminin çözümü, Npw boyutundaki özdeğer denkleminin çözümüne eşittir. *Ecut*, $\vec{k}$'dan bağımsız olarak belirlenir dolayısıyla Npw, $\vec{k}$'nın bir fonksiyonudur. Kesim 2.6'da anlatıldığı gibi PP matris elemanının içindeki en son terim yerel olmayan dağılımdan, yerel bir terimi ayırır. Matris elemanların tam olarak ifadesi PP'nin tipine bağlıdır. Program, Eş. 2.72 ve Eş. 2.73 eşitliklerinde görüldüğü gibi yarı yerel bir PP tipini kullanır. Her bir iterasyonda yük yoğunluğunu $n(\vec{r})$'yi hesaplamak için , farklı noktalar üzerinden toplam alınır. Bu teknik özel noktalar tekniği olarak bilinir. Birinci Brillouin bölgesi içindeki bütün noktalar

$$n(\vec{r}) = \sum_{k \in IBZ} \sum_{v} \omega_k^{\vec{}} \left| \psi_v \left(\vec{r}; \vec{k} \right) \right|^2 \tag{3.7}$$

eşitliği ile belirtilen antisimetrik yük yoğunluğudur. Burada $\omega_k^{\vec{}}$, Brillouin bölgesi içindeki toplam noktaların sayısına eşittir. Simetrize işlemi yapıldığında ise,

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{Ns} \sum_{m=1}^{Ns} n\left(\left(s^m \right)^{-1} \vec{r} - f^m \right) \tag{3.8}$$

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

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

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

$$m_1 = \frac{-N_1}{2},...,\frac{N_1}{2}-1 \; ; \quad m_2 = -\frac{N_2}{2},...,\frac{N_2}{2}-1 \; ; \; m_3 = -\frac{N_3}{2},...,\frac{N_3}{2}-1 \tag{3.10}$$

dir. Birim hücrenin büyüklüğü gerçek uzayda bir örgü noktasını,

$$\vec{G}_{m_1,m_2,m_3} = \frac{m_1-1}{N_1}\vec{a}_1 + \frac{m_2-1}{N_2}\vec{a}_2 + \frac{m_3-1}{N_3}\vec{a}_3 \tag{3.11}$$

şeklinde tanımlar. Burada $\vec{a}_1,\vec{a}_2,\vec{a}_3$; 2. bölümde tanımlanan üç temel öteleme vektörüdür ve

$$m_1 = 1,...,N_1 ; \; m_2 = 1,...,N_2 ; \; m_3 = 1,...,N_3 \tag{3.12}$$

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

$$\mathrm{f}(m_1,m_2,m_3) = \sum_{\lambda_1}\sum_{\lambda_2}\sum_{\lambda_3} \mathrm{f}(\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3) e^{i2\pi\lambda_1 m_1/N_1} e^{i2\pi\lambda_2 m_2/N_2} e^{i2\pi\lambda_3 m_3/N_3} \tag{3.13}$$

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

Programda giriş parametreleri bir dosyadan okunur ve başka parametreler hesaplanır. Bunlar arasında düz ve ters örgüler, k vektörlerinin listesi, yerel ve yerel olmayan PP olarak sayılabilir. Küçük bir kesme enerjisinde Hamiltonyenden, Hartree değiş-tokuş potansiyeli elde edilir. Bu işlem tahmini bir başlangıç dalga fonksiyonunu da

oluşturur. Bu ön hazırlıktan sonra öz-uyum döngüsü, potansiyelin yakınsamasına kadar (minimum olmasına kadar) tekrarlanır. Her bir iterasyonda toplam enerji hesaplanır. *c-bands* işlemi iterativi köşegenleştirmek için *cegter* işlemini kullanır. Bundan sonra $H\psi$ çarpımını hesaplamak için *h-psi* işlemini çağrılır. Son olarak; öz-uyum potansiyeli, K-S dalga fonksiyonları ve bunların özdeğerleri ek analizler için diske kaydedilir. Programda kullanılan bazı parametrelerin anlamları Ek 1' de verildi.

Giriş listesindeki değişkenler iki tipe ayrılır. Bunlardan birincisi herhangi bir beklenen değere sahip olmayan ve kullanıcı tarafından girilen değerlerdir. Örneğin: İlk celldem(1), a_o örgü parametresidir. İbrav ve celldm(i), i>2 programın başlangıcında açıklanır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu tez çalışmasındaki hesaplamalar, yoğunluk fonksiyon teorisine (YFT) dayanan *ab-initio* pseudopotansiyel metod kullanılarak yapıldı. Mg, Au ve Sn atomları için *ab-initio* norm-conserving pseudopotansiyeller Troullier ve Martins [49] taslağına göre oluşturuldu. Elektron-elektron etkileşmesi, Ceperley ve Alder [50] korelasyon taslağı ile yoğunluk fonksiyon teorisinin (YFT) yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) içinde düşünüldü. Tek parçacık dalga fonksiyonları, 50 Ryd kesme kinetik enerji temeliyle kurulan düzlem dalgalarda geliştirildi. Öz-uyum hesaplamalarında kullanılan indirgenemeyen Brillouin bölgesinde **k** noktalarının sayısı 120 dir [51]. Fermi seviyesi yukarısındaki birikme σ=0,05 Ryd' lik smearig parametresi ile yapıldı [52]. Örgünün dinamik özellikleri öz-uyum yoğunluk fonksiyon pertürbasyon teorisi [53] çerçevesinde hesaplandı. MgAuSn' nin tüm fonon dispersiyon eğrisini elde etmek için bir fourier yaklaşımı kullanıldı. Elde edilen frekanslardan MgAuSn için fonon durum yoğunluğu hesaplandı.

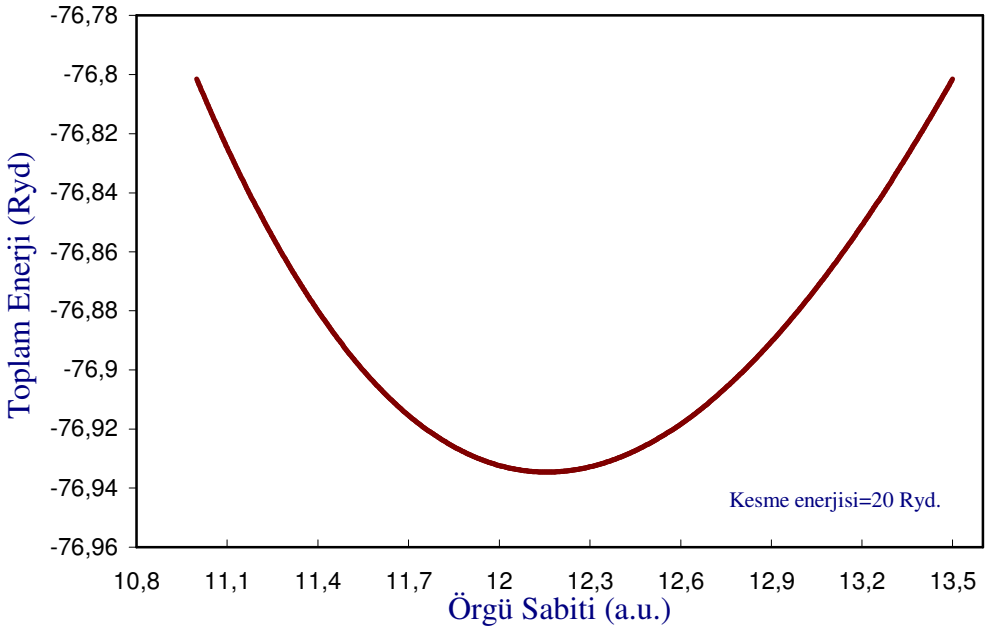
4.2. MgAuSn'nin Örgü Sabitinin Hesaplanması

Denge durumunda örgü sabitini belirleyebilmek için farklı örgü sabitleri için kristalin toplam enerjisi hesaplandı. Bu hesaplamalar, örgü sabitlerine karşılık, kristalin enerji grafiği çizilerek, Şekil 4.1-Şekil 4.7'de gösterildi. Bu şekillerden kesme enerjisi değerlerinin artmasıyla daha düşük enerji değerleri bulunduğu görülmektedir. 50 Ryd'lik kesme enerjisi değerinde kristalin minimum enerji değerine karşılık gelen örgü sabiti 12,075 (a.u.) olarak bulundu. 1 (a.u.)=0,529177249 Å olduğundan kristalin örgü sabiti 6,39 Å olarak bulunmaktadır. Bu değer deneysel değer olan 6,41 Å ile uyum içindedir [1]. Denge örgü parametrelerini belirlemek için farklı örgü parametrelerinin farklı değerleri için hesaplanan kristalin toplam enerji minimizasyonuyla belirlendi. Sonra bu enerji değerleri örgü sabiti, bulk modülü (B) ve bulk modülünün türevi (B') elde etmek için Murnaghan durum denklemlerine

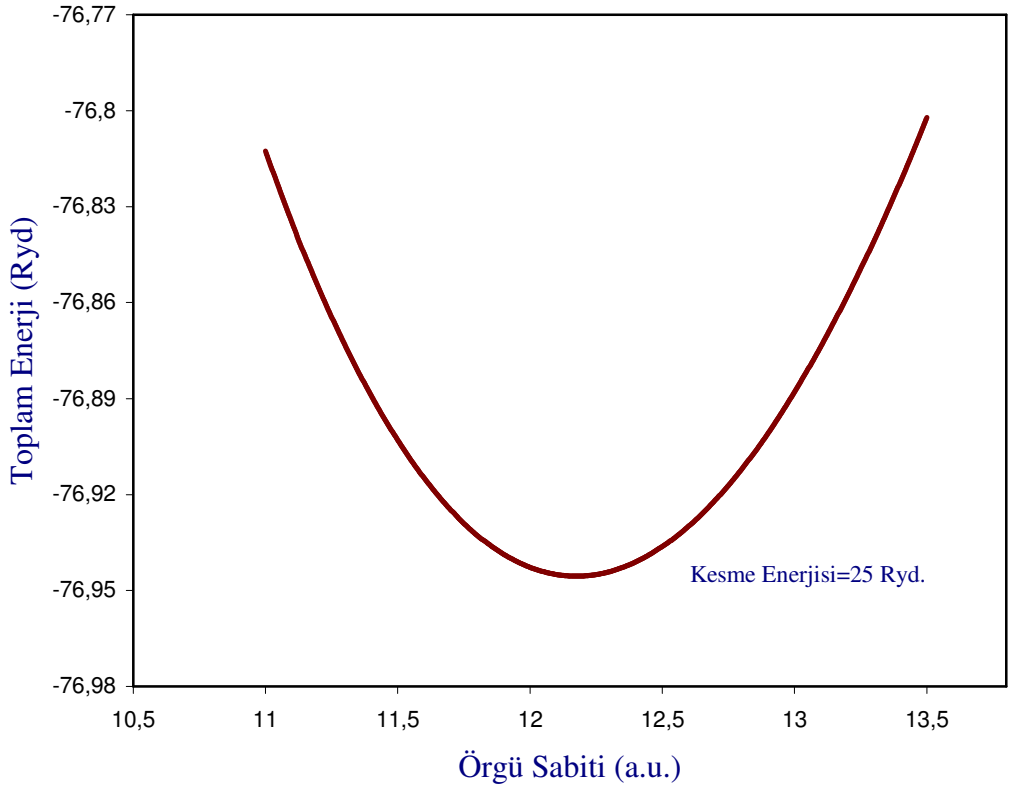
[54] fit edildi. Hesaplanan örgü sabiti, bulk modülü (B) ve bulk modülünün türevi ($B^{'}$) Çizelge 4.1'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Örgü sabiti, bulk modülü (B) ve bulk modülünün türevi ($B^{'}$), hesaplanan ve deneysel değerleri

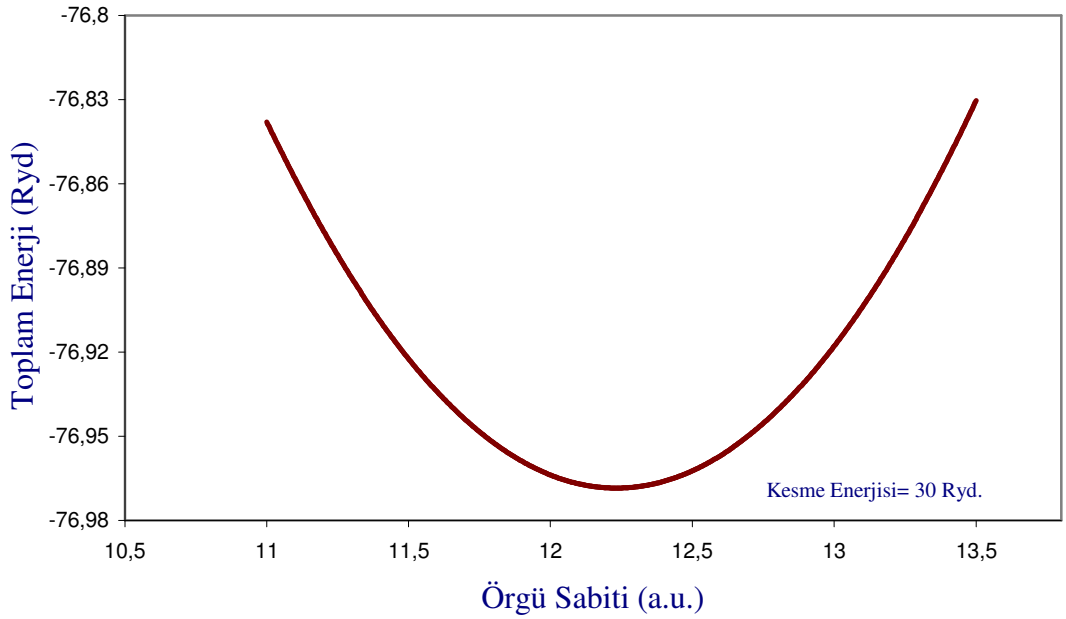
	a (Å)	B (kbar)	B′
Bu Çalışmada	6,38	8,31	5,38
Deneysel	6,41	-	-



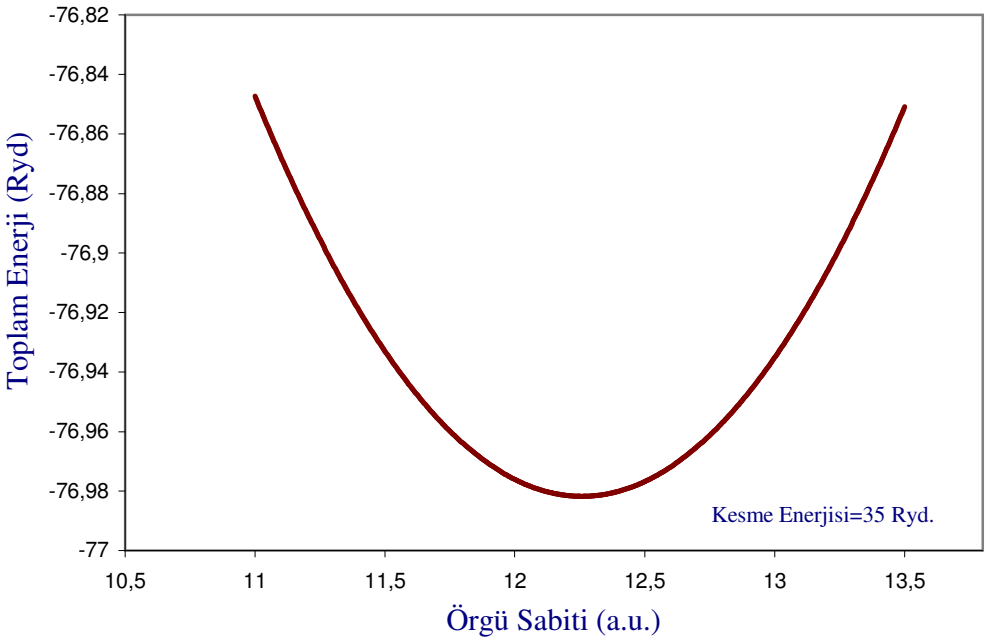
Şekil 4.1. *Ecut*=20 Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler



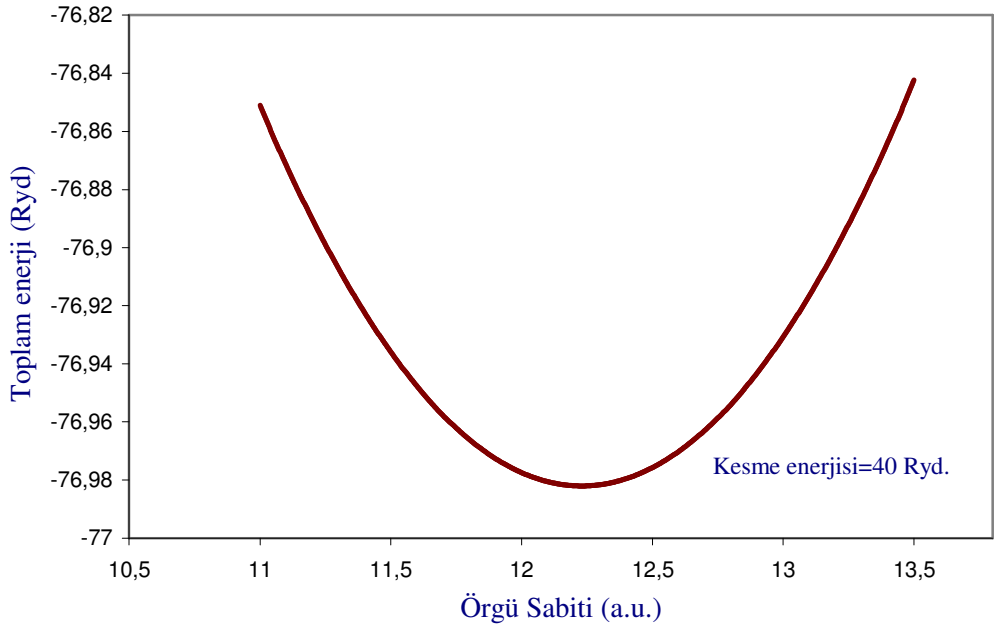
Şekil 4.2. *Ecut*=25 Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler



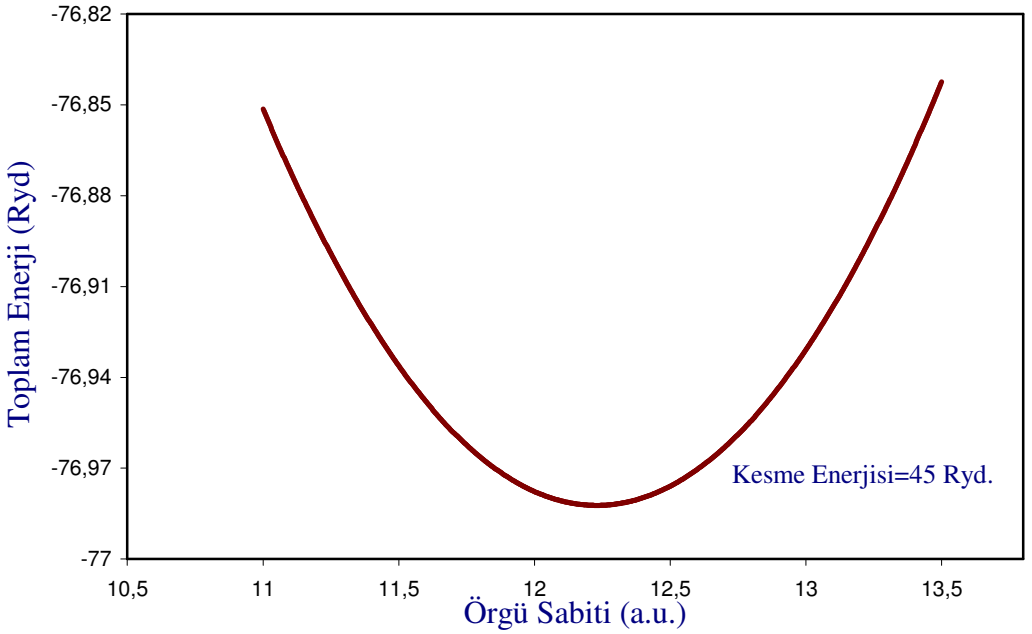
Şekil 4.3. *Ecut*=30 Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler



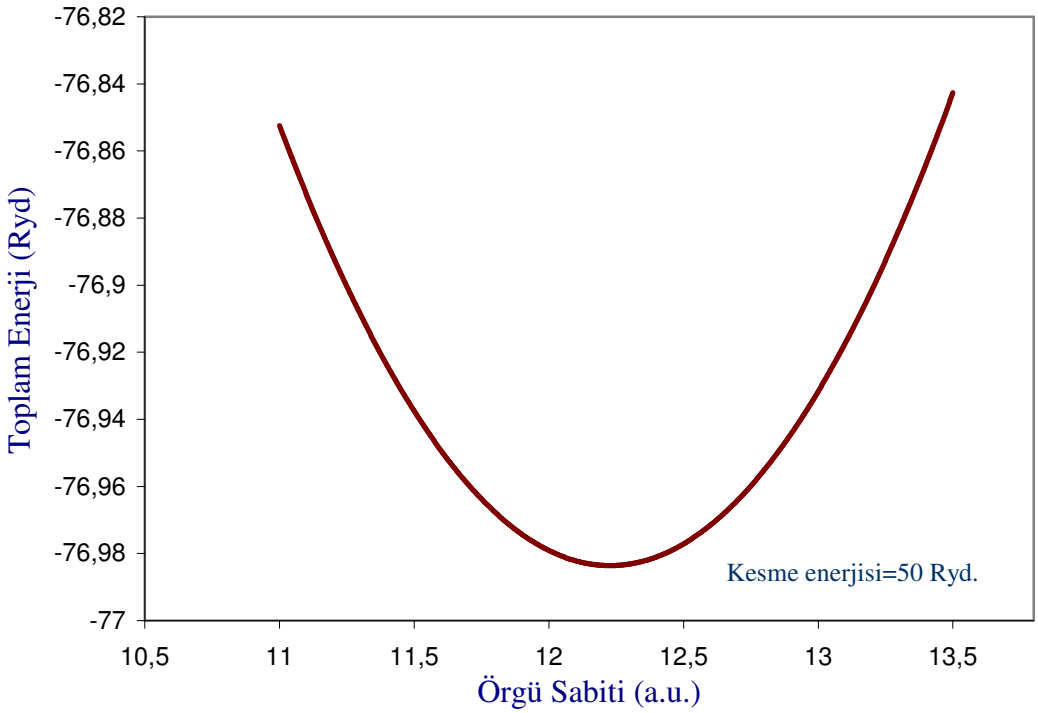
Şekil 4.4. *Ecut*=35 Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler



Şekil 4.5. *Ecut*=40 Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler



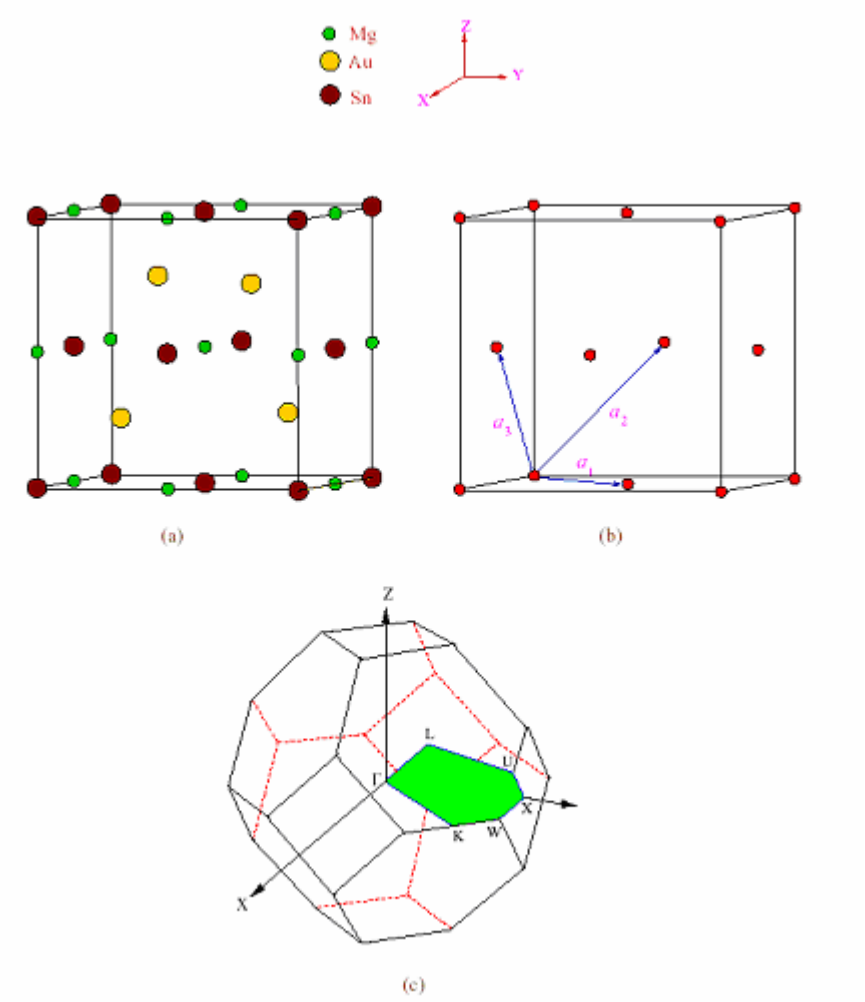
Şekil 4.6. *Ecut*=45 Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler



Şekil 4.7. *Ecut*=50 Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler

4.3. MgAuSn' nin Elektronik Yapısının Hesaplanması

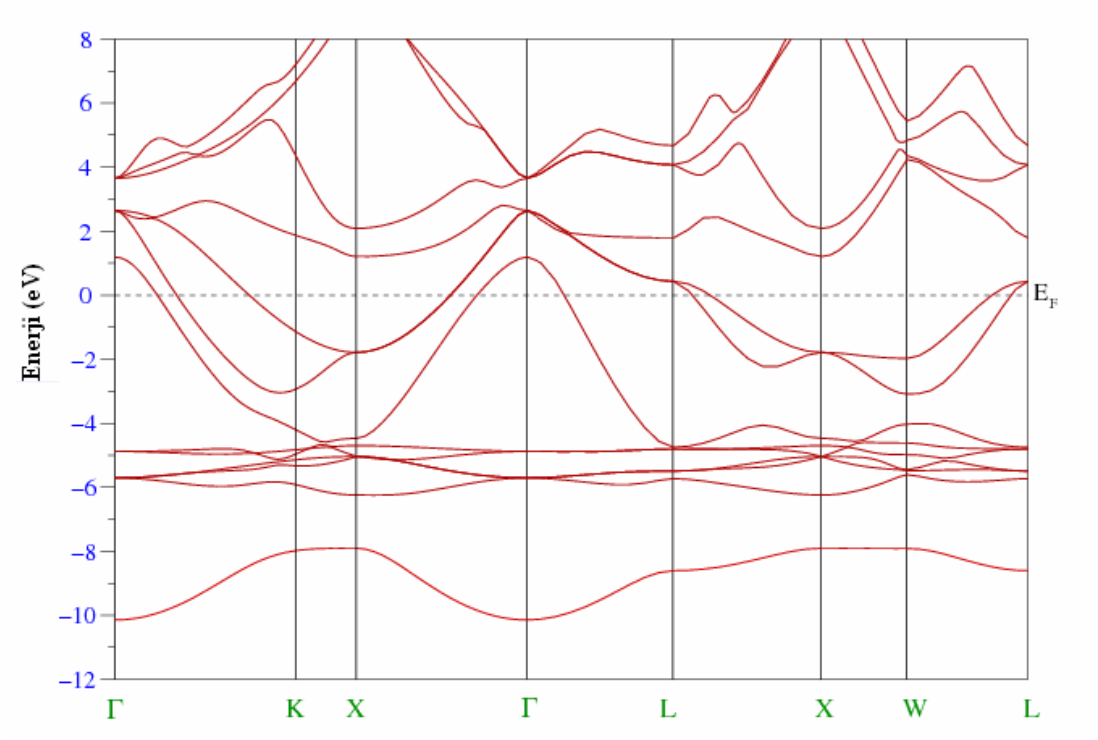
Şekil 3.1'den görüleceği gibi Mg ve Sn atomları yüzey merkezli kübik örgüye yerleşirken, Au atomları dörtyüzlü olacak şekilde yerleşirler. Bu bileşiğin ilkel hücresinde 3 tane atom vardır. Sistemin primitif birim hücresinde 17 valans elektronu bulunduğundan dolayı metaliktir. (Bu sayının tek olması bileşiğin metalik olduğunun göstergesidir.)



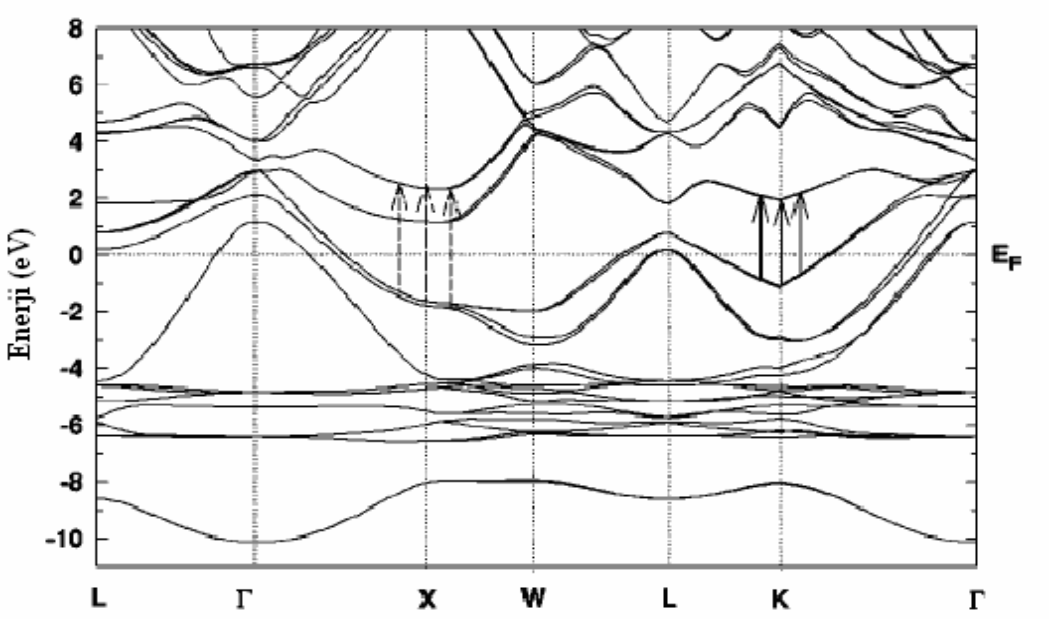
Şekil 4.8. a) Kübik AlLiSi fazında MgAu Sn yapısı. b) yüzey merkezli kübik örgü. c) ilk Brillouin bölgesi

Brillouin bölgesi ve simetri noktalarının genel gösterimi Şekil 4.8 'de verilmektedir. MgAuSn için hesaplanan elektronik band yapısı Şekil 4.9' da verilmiştir. -9 eV deki bandın Mg-p durumuyla hibritlenmiş Au-d karakterli ve -4,5 eV ve 6,5 ev aralığında

dağılan band ise Sn-p durumuyla hibritlenmiş Au-d karakterli olduğu görülmüştür. Genelde, hesaplanan band yapısı Lee ve arkadaşlarının [1] teorik olarak hesapladığı ve Şekil 4.10' da verilen değerlerle uyum içinde olup Şekil 4.9' da verilmiştir.



Şekil 4.9. Yüksek simetri yönlerinde MgAuSn' nin hesaplanan elektronik band yapısı



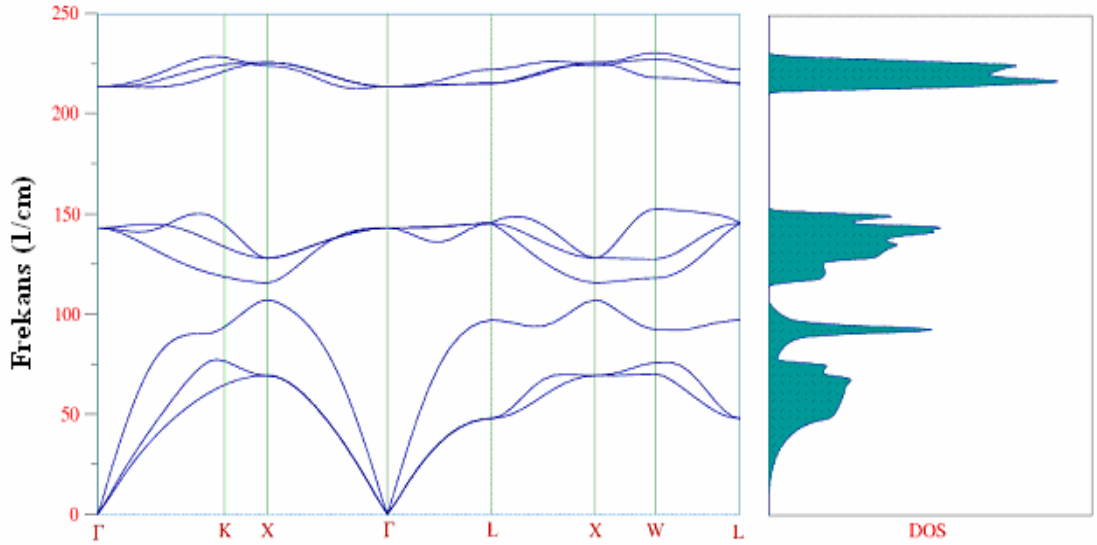
Şekil 4.10. TB-LMTO dan hesaplanan MgAuSn' nin yüksek simetri yönleri boyunca band yapısı

4.3. MgAuSn ' nin Dinamik Özelliklerinin Hesaplanması

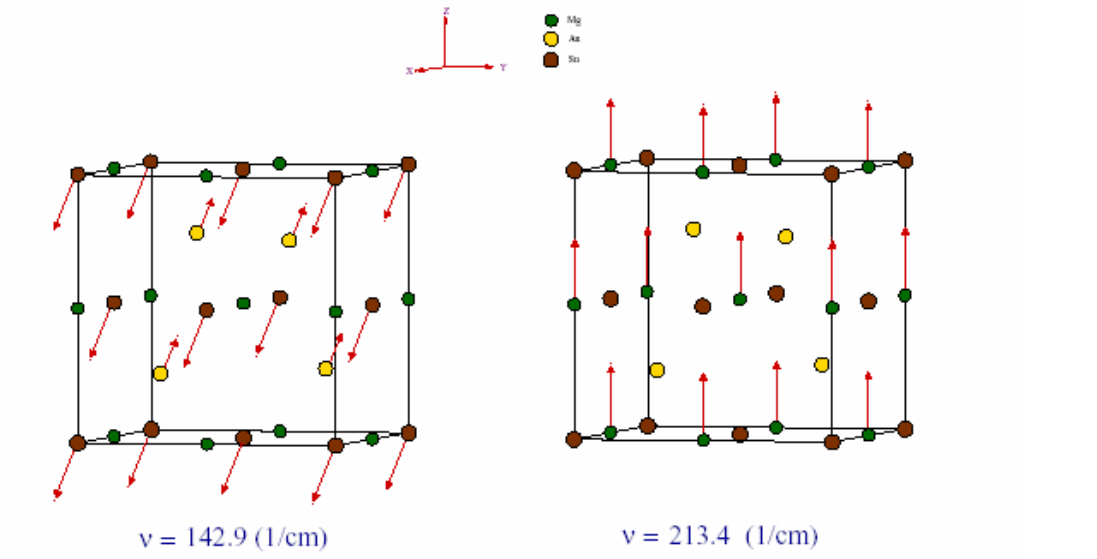
Daha öncede bahsedildiği gibi MgAuSn bileşiğinin ilkel hücresinde 3 tane atom mevcuttur. Her atomun 3 tane serbestlik derecesi olduğundan bir dalga vektörü için 9 tane frekans değeri hesaplandı. Bu frekanslardan 3 tanesi akustik, 6 tanesi ise optik daldır. Akustik frekanslardan iki tanesi enine, bir tanesi boyuna titreşimlere karşılık gelir. Optik frekanslarda ise iki tanesi boyuna, dört tanesi enine titreşimlere karşılık gelir. Temel simetri yönlerinde hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.11'de gösterildi.

Çeşitli simetri yönleri boyunca genişlemeden (şişkinlik) dolayı 120, 132, 139, 145, 216, ve 225 cm^{-1} optik fonon pikleri açıktır. Ağır Au atomlarından dolayı fonon spektrumundaki akustik ve optik fononlar arasında bir enerji aralığı vardır. Akustik-optik band aralığı yanında hafif Mg atomlarından dolayı fonon spektrumunda bir optik-optik band aralığı vardır. Fonon durum yoğunluğundaki 85 cm^{-1} keskin pik *W-L* boyunca boyuna akustik dalın şişkinliğinden kaynaklanır. Bölge merkezinde fonon modlarının frekansları 143 ve 213 cm^{-1} olarak bulunmuştur ve Şekil 4.12' de verildi.

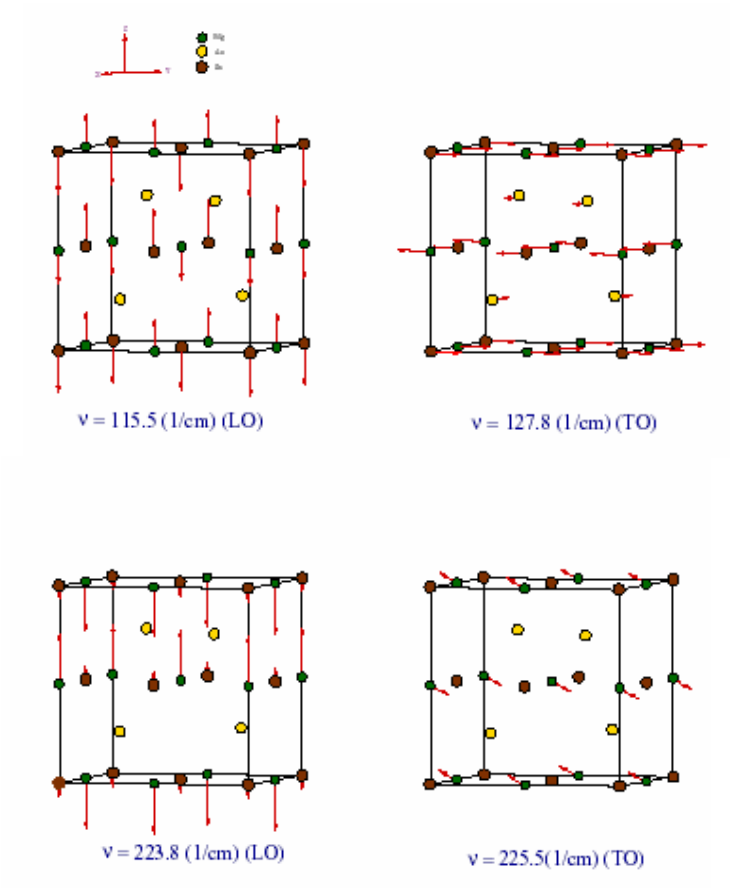
X noktasında MgAuSn nin optik fonon modlarının yer değiştirmeleri şematik olarak Şekil 4.13' da gösterilmiştir.



Şekil 4.11. MgAuSn' nin hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunlukları



Şekil 4.12. MgAuSn' nin bölge merkezindeki iki fonon modunun şematik gösterimi



Şekil 4.13. *X* noktasında MgAuSn nin optik fonon modlarının şematik gösterimi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Katıların bazı özelliklerini açıklamak için deneysel parametre içermeyen yoğunluk fonksiyon teorisi son yıllarda çok sık kullanılmaktadır. Bu yöntemle, deney yapılmadan önce önemli bir çok ipuçları elde etmek büyük doğrulukla mümkün olabilmektedir.

Bundan sadece birkaç yıl önce Lee ve arkadaşları [1] MgAuSn bileşiğinin optik ve elektronik özelliklerini deneysel yöntemlerle incelemişlerdir. Ancak bu bileşiğin titreşim özellikleri için literatürde teorik veya deneysel hiçbir çalışmaya rastlanmadı. Bu tez çalışmasında, mor renk verdiği için teknolojik olarak büyük önem taşıyan ternary MgAuSn bileşiğinin yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri incelendi. Bu incelemeye *ab initio* pseudopotansiyel (PP) metodunu kullanarak örgü sabitini hesaplamakla başlandı. Ayrıca bulk modülü ve bulk modülünün basınç türevi hesaplandı. Bulunan örgü sabitini kullanarak MgAuSn' nin elektronik band yapısını yüksek simetri yönlerince hesaplandı ve daha önceki TB-LMTO çalışmasıyla karşılaştırıldı. Hesaplanan band yapısından ve ilkel hücresinde 17 valans elektronu olması yüzünden MgAuSn'nin metalik özellik gösterdiği anlaşıldı.

Son olarak lineer tepki yaklaşımı kullanılarak titreşim özellikleri incelendi. Temel simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri çizildi ve durum yoğunluğu hesaplandı. Bölge merkezindeki Γ fonon modlarının frekansları 143 cm^{-1} ve 213 cm^{-1} olarak bulundu ve bu iki fonon modunda atomların yer değiştirme vektörleri şematik olarak gösterildi. X noktasındaki optik fonon modlarının şematik gösterim de verildi. 115,5 cm^{-1} ve 224,8 cm^{-1} deki modlarda atomlar boyuna titreşirken, 127,8 cm^{-1} ve 225,5 cm^{-1} deki modlarda enine titreştiği gösterildi.

Yapılan bu çalışmalar, 11^{th} International Conference on the applications of Density Functional Theory in Chemistry and Physics [56], Yoğun Madde Fiziği Ankara toplantısında [57] poster olarak sunuldu ve Physica Status Solidi B dergisine gönderildi. Ayrıca yoğunluk fonksiyon teorisi ile yapılan diğer çalışmalar [58-65] tezi yoğunlaştırmamak için içerikte verilmedi.

KAYNAKLAR

1. Lee, S.J., Park, J.M., Wiener, T.A., Miller, L.L. and Lynch, D.W., "Optical properties and electronic structure of MgAuSn", ***Phys. Rev. B,*** 64: 125122, (2001).

2. Allen, M. P, Tildesley, D. J, "Computer Simulation of Liquids", ***Clarendon Press,*** Oxford Science Publications, 270-285 (1987).

3. Van Gunsteren, W. F, and Weiner, P. K, "Computer Simulation of Biomolecular Systems", ***ESCOM,*** Leiden, 3-36 (1989).

4. İnternet: Computational Methods for Atomistic Simulations of Materials, http://www.accelrys.com/technology/qm/erich/index.html (2006).

5. Blackman, M., "Contributions to the Theory of the Specific Heat of Crystals", ***Proc. Roy. Soc.***, ***A***, 148: 365, (1935).

6. Fine, P.C., "The Normal Modes of Vibration of a Body-Centered Cubic Lattice", ***Phys. Rev.***, 56: 355-359 (1939).

7. Begbie, G. H. and Born, M., "Thermal scattering of X-rays by crystals. I: Dynamical foundation", ***Proc. R. Soc. London, Ser. A,*** 188: 179-188 (1946).

8. De Launay, J., "In Solid State Physics", edited by F. Seitz and D. Turnbull ***Academic Press,*** New York, 2: 219 (1954).

9. Lehman, G.W., Wolfram, T. and De Wames, R.E., "Axially Symmetric Model for Lattice Dynamics of Metals with Application to Cu, Al, and ZrH_2 ", ***Phys. Rev.,***128: 1593 (1962).

10. Clark, B.C., Gazis, D.C. and Wallis, R.F., "Frequency Spectra of Body-Centered Cubic Lattices", ***Phys. Rev.,*** 134: A1486-A1491 (1964).

11. Bhatia, A.B., "Vibration Spectra and Specific Heats of Cubic Metals. I. Theory and Application to Sodium", ***Phys. Rev.,*** 97: 363-371 (1955).

12. Gazis, D. C. and Wallis, R. F., "Conditions for Rotational Invariance of a Harmonic Lattice", ***Phys. Rev.,*** 151: 578-580 (1966).

13. Haug, A., "Theoretical Solid State Physics", ***Pergamon Press,*** Oxfort 2: 24-65, (1972).

14. Wilson, J., Hawkes,J.F.B. "optoelectronics", ***Prentice Hall***, New York, 76-125 (1989).

15. Böttger, H., "Principles of the Theory of Lattice Dynamics", ***Akademie-Verlag***, Berlin, 159 (1993).

16. De Cicco, P.D. and Johnson, F.A.,"The quantum theory of lattice dynamics. IV", ***Proc. R. Soc. London Ser. A.***, 310: 111 (1969).

17. Pick, R., Cohen, M.H. and Martin, R.M., "Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation" , ***Phys. Rev. B.***, 1: 910 (1970).

18. Hellmann, H., "Einführung in die Quantenchemie" , ***Deticke***, Leipzig, 78 (1937) and Feynman, R.P., ***Phys. Rev.***, 56: 340 (1939).

19. Gonze, X. and Vigneron, J.P., "Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids", ***Phys. Rev. B.***, 39: 13120 (1989).

20. Hohenberg, P. and Kohn, W.," Inhomogeneous Electron Gas", ***Phys. Rev.***, 136: B864 (1964).

21. Kohn, W. and Shamm, L.J.," Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", ***Phys. Rev.***, 140: A1133 (1965).

22. Srivastava , G.P. "The Physics of Phonons", ***Adam Hilger***, Bristol, 62-76 (1990).

23. Oppenheimer, J.R., Born, M., "Zur Quantentheorie der Molekeln", ***Ann Phys.,*** 84: 457 (1927).

24. Kohn, W.," Electronic structure of matter-wave functions and density functionals", ***Rev. Mod. Phys.***, 71: 1253 (1999).

25. Perdew, J. P.," Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas", ***Phys. Rev. B***, 33: 8822 (1986).

26. Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M.," Generalized gradient approximation made simple", ***Phys.Rev. Lett.,*** 77: 3865 (1996).

27. Becke, A. D.," Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", ***Phys. Rev.,*** A38: 3098 (1988).

28. Asada, T. and Terakura, K.," Generalized-gradient-approximation study of the magnetic and cohesive properties of bcc, fcc, and hcp Mn", ***Phys. Rev, B,*** 47: 15992 (1993).

29. Eder, M., Moroni, E. G. and Hafner, J.,"Structural, electronic, and magnetic properties of thin Mn/Cu(100) films", ***Phys. Rev.B,*** 17:1492 (2000).

30. Eder, M., Moroni, E. G. and Hafner, J.," Structure and magnetic properties of thin Mn/Cu(001) and CuMn/Cu(100) films", ***Surf. Sci.Lett.,*** 243: 244 (1999).

31. Andersen, O.K., and Wooley, R.G.,"Muffin-tin orbitals and molecular calculations:General formalizm", ***Mol. Phys.,*** 26: 905 (1973).

32. Andersen, O.K., Jepsen, O., and Sob, M., "Linearized Band Structure Methods", ***Electronic structure and Its Application,*** 2: 2 (1987).

33. Kudmovsky, J. and Drchal, V.," Electronic structure of random alloys by the linear band-structure methods", ***Phys. Rev. B.,*** 41: 7515 (1990).

34. Wimmer, E., Krakauer, H., Weinert, M. and Freeman, A. J.," Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O2 molecule", ***Phys. Rev. B***, 24: 864 (1981).

35. Singh, D., "Planewaves, Pseudo-potentials and LAPW method" ***Kluwer Academic Publishers***, New York, 82 (1994).

36. Wimmer, E., Weinert, M., Freeman, A. J.,"Total-energy all-electron density functional method for bulk solids and surfaces", ***Phys. Rev. B***, 26: 4571 (1982).

37. Bachelet, G.B. and Christensen, N.E.," Relativistic and core-relaxation effects on the energy bands of gallium arsenide and germanium", ***Phys. Rev.B***, 31: 879 (1985).

38. Bachelet, G.B., Hamann, D.R. and Schlüter, M.," Pseudopotentials that work: From H to Pu", ***Phys. Rev. B***, 26: 4199 (1982).

39. Hamann, D.R., Schlüter, M. and Chiang, C.," Norm-Conserving Pseudopotentials", ***Phys. Rev.Lett.,*** 43: 1494 (1979).

40. Von Barth, U., "Local-density theory of multiplet structure", ***Phys. Rev. A***, 20: 1693 (1979).

41. Baroni, S., Giannozzi, P. and Testa, A., "Green's-function approach to linear response in solids" , ***Phys. Rev. Lett.***, 58: 1861 (1987).

42. Born, M. and Huang, K. ., "Dynamical Theory of Crystal Lattice" , ***Oxford University Press***, Oxford, 7-98 (1954).

43. Cochran, W. and Cowley, R.A.," Dielectric constants and lattice vibrations", ***J. Chem. Phys. Solids***, 23: 447 (1962).

44. Baroni, S. and Resta, R.," *Ab initio* calculation of the macroscopic dielectric constant in silicon", ***Phys. Rev. B***, 33: 7017 (1986).

45. Hybertsen, M.S. and Louie, S.G.," *Ab initio* static dielectric matrices from the density-functional approach. I. Formulation and application to semiconductors and insulators", ***Phys. Rev. B***, 35: 5585 (1987).

46. Giannozzi, P., de Girancoli, S. and Resta, R., "in Proceedings of the Third International Conference on Phonon Physics" , ***World Scientific Publishing Co.***, Singapore, 205 (1990).

47. Littleewood, P.B.,“ On the calculation of the macroscopic polarisation induced by an optic phonon”, ***J. Phys. C***, 13: 4893 (1980).

48. Vogl, P.,“ Dynamical effective charges in semiconductors: A pseudopotential approach”, ***J. Phys. C***, 11: 251 (1978).

49. Troullier, N., and Martins, J. L., Phys. “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations” ***Phys. Rev. B,*** 43: 1993 (1991).

50. Ceperley, D. M., and Alder, B. I., “Ground state of the electron gas by a stochastic method” ***Phys. Rev. Lett.,*** 45: 566 (1980).

51. Chadi, D. J. and Cohen, M. L., “Special points in the Brillouin-zone” ***Phys. Rev. B,*** 8: 5747 (1973).

52. Methfessel, M. and Paxton, A., High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals” ***Phys. Rev. B,*** 40: 3616 (1989).

53. Baroni, S., de Gironcoli, S., Dal. Corso, A., Giannozzi, P., “Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory” ***Rev. Mod. Phys.,*** 73: 515 (2000).

54. Murnaghan, F. D., “The compresibility of media under extreme pressure” ***Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.,*** 50: 697 (1944).

55. Canfield, P.C., and Fisk, Z., “Growth of single crystals from metallic fluxes**”** ***Philosophical Magazine B*****,** 65: 1117 (1992).

56. Arıkan, N., Uğur, G., Duman, S., Tütüncü, H.M., “*Ab initio* study of structural, electronic and dynamical properties of the cubic AlLiSi phase of MgAuSn” ***CHIMIA***, 59 (7-8): 481 (2005).

57. Arıkan, N., Uğur, G., Tütüncü, H.M., “MgAuSn Bileşiğinin fonon dispersiyonu**”** ***XI. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı***, Ankara, 41 (2004).

58. Arıkan, N., Soyalp, F., Uğur, G., ve Tütüncü, H.M., “AuMg bileşiğinin elektronik ve titreşim özellikleri” ***Geleneksel Erzurum Fizik Günleri II***, Erzurum, 140 (2005).

59. Soyalp, F., Arıkan, N., Uğur, G., ve Tütüncü, H.M., “ Yoğunluk fonksiyon teorisi ile $NiSi_2$ bileşiğinin elektronik ve titreşim özelliklerinin incelenmesi” ***Geleneksel Erzurum Fizik Günleri II***, Erzurum, 139 (2005).

60. Arıkan, N., Soyalp, F., Uğur, Ş. ve Uğur, G. “ZnS’nin yapısal ve elektronik özelliklerinin hesaplanması” ***XII. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı***, Ankara, 45 (2005).

61. Uğur, Ş., Soyalp, F., Arıkan, N., ve Uğur, G. "Çinko sülfür yapısındaki AIN'nin fonon dispersiyonu" ***XII. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı***, Ankara, 54 (2005).

62. Soyalp, F., Arıkan, N., Uğur, Ş. ve Uğur, G. "FeX(X=C,N) bileşiğinin elektronik band yapısı" ***XII. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı***, Ankara, 34 (2005).

63. Soyalp, F., Arıkan, N., Uğur, Ş. ve Uğur, G. "CaF_2 Yapıdaki $AuIn_2$'nin taban durum özelliklerinin *ab-initio* hesabıyla araştırılması" ***XII. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı***, Ankara, 35 (2005).

64. Soyalp, F., Uğur, Ş., Arikan, N., Uğur, G., ve Tütüncü, H.M. "$PtGa_2$ bileşiğinin elektronik özelliklerinin incelenmesi" ***2005 Dünya Fizik Yılı-Türk Fizik Derneği 23. Uluslar arası Fizik Kongresi***, Muğla, (2005).

65. Soyalp, F., Uğur, Ş., Arikan, N., Uğur, G., ve Tütüncü, H.M. "$fesi_2$ bileşiğinin enerji band yapısı" ***2005 Dünya Fizik Yılı-Türk Fizik Derneği 23. Uluslar arası Fizik Kongresi***, Muğla, (2005).

EKLER

EK-1 Programda kullanılan bazı parametreler

KONTROL	
Calculation	Yapılacak bir işin zincir tanımının yapılması, yapılacak iş: 'scf', 'nscf', 'phonon', 'relax', 'md', 'vc-relax', 'vc-md', 'neb' (vc = değişken hücre)
Title	Başlık
verbosity	'high' | 'default' | 'low' | 'minimal'
restart_mode	'from_scratch' ve 'restart' yazılır. Proğram kesildiğinde başlayacağı yeri tanımlar
nstep	İyon+elektronik adımların sayısı. Tanımlı: Eğer 1 ise = 'scf', 'nscf' hesaplaması yapar. Eğer 0 ise = 'neb' hesaplaması yapar. Diğer durumlar için 50 dir.
iprint	Band enerjileri her iprint iterasyonlarla yazılır
tstress	TRUE: hesaplamalar 'vc-md' dir. Stres hesaplar
tprnfor	Mantıksaldır. Kuvveti yazar
dt	Zaman adımı (a.u.)
outdir	Tanımlı directory ('./'). Giriş, geçici veya çıkış dosyaları bulunur
prefix	'pwscf' Giriş/çıkış dosya isimleri. "prefix.wfc, prefix.rho, etc."
max_seconds	İşlemci zamanı, maximum süreden sonra işler durur
etot_conv_thr	iyon minimizasyonu için toplam enerji (a.u.) eşik degeri. (tanımlı=1.0D-4)
forc_conv_thr	İyon minimizasyonu için kuvvetler üzerinden eşik değeri. (tanımlı=1.0D-3)
disk_io	'high', 'default', 'low', 'minimal'
pseudo_dir	Pseudopotansiyeller için dosyalarının adreslerini (yerini) gösterir. (tanımlı = '$HOME/pw/pseudo/') İzinli maximum uzunluk 50 dir.

EK-1 (Devam) Programda kullanılan bazı parametreler

tefield	True : sawlike potansiyel bare iyon potansiyeline eklenir. False : eklenmez
SİSTEM	
ibrav	bravis örgü sabiti. (tam say değeri girilmelidir.)
celldm(i)	Örgü parametreleridir
a, b, c, cosab, cosac, cosbc	geleneksel kristaloğrafik sabitler. (a, b, c : angstrom)
nat	Birim hücre içindeki hücre sayısıdır
ntyp	Farklı atom çeşididir
nbnd	Hesaplanmış olan elektronik band sayısıdır
nelec	Birim hücredeki elektronların sayısıdır
ecutwfc	Dalga fonksiyonları için kinetik enerji cutoff (Ry) değeri
ecutrho	Yük yoğunluğu ve potansiyeli için kinetik enerji cutoff (Ry) değeri
nr1,nr2,nr3	Yük yoğunluğu (ve scf potansiyeli) için üç boyutlu FFT ağı. (FFT mesh [hard grid])
nr1s,nr2s,nr3s	Dalga fonksiyonu FFT ve yük yoğunluğunun düzgün kısmı için üç boyutlu ağ
nosym	TRUE : simetri kullanılmıyor. FALSE: simetri kullanılıyor
starting_magnetization(i)	lsda hesaplamalarında atomik tip ‘i’ üzerinde başlangıç sipin polarizasyonu (-1 ile 1) aralığında değerler alır. Simetri kırılır ve öz- uyumlar için başlangıç noktası sağlanır.
degauss	Metallerde Brillouin bölgesi integrasyonu için gaussian yayılma değeri
nelup, neldw	Sırasıyla yukarı ve aşağı sipinlerin sayısı. REAL

EK-1 (Devam) Programda kullanılan bazı parametreler

nspin	nspin=1: polarize olmamış hesaplamalar nspip=2 : sipin polarize hesaplamalar
ecfixed	40.0
ecfixed qcutz q2sigma	40.0 0.0 0.1 Değişken (karasız) hücre moleküler dinamik de kullanılan modifiye edilmiş fonksiyonlar (veya stres hesaplamalarında)
xc_type	Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu. XC fonksiyonları PP dosyalardan okunur
emaxpos	Birim hücredeki sawlike potansiyelin maksimum pozisyonu. (0<emaxpos<1)
eopreg	Sawlike potansiyelin azaldığı birim hücrenin kısmı. (0< eopreg < 1)
eamp	elektrik alanın genişliği. (1 a.u. = 51.44 10^{10} V/m)
ELEKTRONLAR	
electron_maxstep	Tam sayı (tanımlı = 50), Bir scf adımında iterasyonların maksimum sayısı
conv_thr	Gerçek (tanımlı = 1.D-6), öz-uyumlar için yaklaşık eşik değeri. Tahmini enerji hatası< conv_thr
mixing_mode	Karakter 'plain' : Broyden mixing yük yoğunluğu (tanımlı) 'TF' : Yukardakiler gibi, basit Thomas-Fermi perdelemesi ile. (Yüksek homojen sistemler için) 'local-TF': Yukardakiler gibi, yerel yoğunluk bağlı Thomas-Fermi perdelemesi ile. (Yüksek homojen sistemler için) 'potential': (eski) potansiyel mixing
mixing_beta	gerçek (default = 0.7D0), Öz-uyum için mixing faktörü. (= 0.7D0)

EK-1 (Devam) Programda kullanılan bazı parametreler

mixing_ndim	Tam sayı (tanımlı = 8) Mixing şemada kullanılan iterasyonların sayısı
mixing_fixed_ns	Tam sayı (default = 0), LDA+U için: fiksedilmiş ns ile iterastonların sayısı. ns Hubbard teriminde bulunan atomik yoğunluk
diagonalization	Karakter, 'david': Üst üste binme matrisiyle Davidson iterative diagonalteştirmesi 'diis' : DISS-benzeri diyagonalleştirmesi. (DIIS-like diagonalization) 'cg' : conjugate-gradient-gibiband'dan band diagonalleştirme
diago_thr_init	Gerçek (tanımlı = 1.D-2) ilk iterativ diagonalleştirme için eşik değeri. (= 1.D-2) Eşik değer öz-uyum ağından otomatik olarak güncellenir
diago_cg_maxiter	Tam sayı, Conjugate gradient diagonalleştirmesi için: İterasyonların maksimum sayısı
diago_david_ndim	Tam sayı (tanımlı = 4), Davidson diagonalleştirmesi için: Çalışma alanı boyutları
diago_diis_ndim	Tam sayı (tanımlı= 3) DIIS için: indirgenmiş uzayın boyutları
diago_diis_ethr	DISS için: Conjugate Gradient diagonalleştirmesi, diago_diis_ethr den daha küçük olan özdeğerler (ethr) için birleşik eşiğe kadar tekrarlanır
startingpot	Karakter, 'atomic': atomik yük süperpozisyonundan başlangıç potansiyeli. 'file' : Varolan "prefix".pot dosyasından başlar.

EK-1 (Devam) Programda kullanılan bazı parametreler

startingwfc	Karakter 'atomic': Atomik orbitallerin süperpozisyonundan başlar. 'random': Rasgele wfcs den başlar. 'file': Bir dalga fonksiyonundan başlar
IYONLAR	
ion_dynamics	Karakter, İyon dinamiklerinin açık tipi. Hesaplanan farklı olasılıkların farklı tipleri için izinlidir ve default değerler uygulanır.
ion_dynamics	**DURUM(** hasap='relax' **)** **'bfgs' :** (tanımlı) Güvenilir bir prosedüre bağlı, yeni bir BFGS quasi-newton algoritması yapısal gevşemeler için kullanılır. (deneysel) **'old-bfgs' :** Yapısal gevşemeler için eski BFGS quasi-newton metod kullanılır **'constrained-bfgs' :** Alışılagelen "constraint.f90" kısıtlı kodlama ile BFGS algoritmasının kullanımı. **'damp' :** Yapısal gevşeme için yavaşlatılmış (Beeman) dinamiklerinin kullanımı. **DURUM (** hesap= 'md' **)** **'verlet' :**(tanımlı) Newton denklemlerini integre etmek için Verlet algoritmasının kullanılması. **'constrained-verlet' :** Alışılagelen "constraint.f90" içindeki kısıtlı kodlama ile moleküler dinamik yapmak için Verlet algoritmasının kullanımı. **'beeman' :** Newton denklemlerini integre etmek için Beeman algoritmasını kullanır. **DURUM (**hesap = 'vc-relax' **)** **'damp' :** (tanımlı) Yapısal gevşeme için yavaşlatılmış (Beeman) dinamiklerinin kullanımı.

EK-1 (Devam) Programda kullanılan bazı parametreler

ion_temperature	'nose': termostat burnu, tanımlamaksızın 'rescaling': hız rescaling (sort of implemented) 'not_controlled': tanımlı.
tempw	MD çalışışırken sıcaklığın başlaması
ttol	gerçek (tanımlı = 1.D-3) hız rescaling için tolerans
upscale	gerçek (tanımlı= 10.D0) Yapısal optimizasyon conv_thr esnasında conv_thr için maksimum indirgeme faktörü otomatik olarak düşeçektir. Sonuçta kuvvetler hala tamdır. Fakat, conv_thr conv_thr / upscale den daha aşagıya düşmeyecektir.
potential_extrapolation	Önceki iyon adımlarından potansiyel ve dalga fonksiyonlarını tahmin etmede kullanılır. 'none' , 'atomic', 'wfc' veya 'wfc2' olabilir. 'none': tahmin yak. 'atomic': Atomik orbitallerin bir toplamıymış gibi potansiyeli tahmineder. (calculation='relax') 'wfc': Birinci tür formüllr ile yukarıda tahmin edilen dalga fonsiyonları gibi potansiyeli tahmineder 'wfc2': İkinci tür formüllerle yukarıda olduğu gibi potansiyeli tahmineder
lbfgs_ndim	Tamsayı (tanımlı = 1) Lineer scalig BFGS algoritmasında kullanılan vektörlerin yerini alan ve eski kuvvetlerin sayısı. (new-bfgs only)
trust_radius_max	Gerçek (tanımlı= 0.5D0 BOHR) Yapısal gevşemede maksimum iyon yerine geçer. (new-bfgs only)
trust_radius_min	Gerçek (tanımlı = 1.D-5 BOHR) *trust_radius* < *trust_radius_min* olduğu zaman yapısal gevşeme BFGS tekrar düzenlenmesinde maksimum iyonun yerine geçer. (new-bfgs only)
trust_radius_ini	Gerçek (tanımlı = 0.5D0 BOHR) yapısal gevşemede ilk iyonun yerine geçer. (new-bfgs only)

EK-1 (Devam) Programda kullanılan bazı parametreler

trust_radius_end	Gerçek (tanımlı = 1.D-7 BOHR) *trust_radius* < *trust_radius_end* olduğunda BFGS durdurulur
w_1, w_2	Gerçek (w_1 = 0.5D-1, w_2 = 0.5D0) Wolfe şartlarına bağlı lineer araştırmalarda kullanılan parametreler
CI_scheme	Karakter. (tanımlı = "no-CI") Yükselen görüntü şemasının belirli tipi
VEC_scheme	Karakter (tanımlı = "energy-weighted") değişken elastik sabitlerin şemasının belirli tipi "energy-weighted": enerjiye bağlı bir görüntünün etrafındaki elastik sabitler: doğruluk, etrafındaki saddle noktası daha yüksektir. "gradient-weighted": onun yerine toplam kuvvet normuna bağlı bir görüntü etrafındaki elastik sabitler: doğruluk, daha yüksek gradyentin etrafındaki noktalardan daha yüksektir
optimization	Mantıksal (tanımlı = .FALSE.) ilk ve son konfigrasyonlar optimize edilmektedir
minimization_scheme	Minimizasyon şemasının bellirli tipi
damp	Yavaşlama katsayısı. *"minimization_scheme", "damped-verlet"* farklı olduğunda önmi yoktur.
temp_req	Elastik banda birleştirilen sıcaklık. Her görüntü kendi termostadına sahiptir. Çıkıştaki sıcaklık. termalizasyondan önce hesaplanan elastik bandın ortalama sıcaklığıdır. *"minimization_scheme"*, *"simannealing"* den farklı olduğunda önemi yoktur.
ds	Minimizasyon adımları. (Hartree atomic units)
k_max, k_min	Değişken elastik sabitleri şeması kullanarak onları setetmek. Elastik sabitler [k_min, k_max] aralığındadır. Bu saddle (eyer) noktası etrafında çözünürlüğü artırmak için faydalıdır.
neb_thr	Hata *neb_thr* ‘den daha az olduğunda similasyon durur.

EK-1 (Devam) Programda kullanılan bazı parametreler

HÜCRE	
cell_dynamics	Hücre için dinamiklerin belirli tipi. Hesaplanan farklı olasılıkların farklı tipleri için izinverilir ve farklı değerler uygulanır.
cell_dynamics	**DURUM (calculation = 'vc-relax')** 'none': default 'sd': En dik düşüş (not implemented) 'damp-pr': Parrinello-Raman genişletilmiş lagrangianının Beeman (damped) dinamikleri. 'damp-w': Yeni Wentzcovitch genişletilmiş lagrangianının Beeman (damped) dinamikleri. **DURUM (calculation = 'vc-md')** **'none':** default **'pr':** Parrinello-Raman genişletilmiş lagragianının (Beeman) moleküler dinamikleri. **'w': Yeni** Wentzcovitch genişletilmiş lagrangianının (Beeman) moleküler dinamikleri.
press	Bir değişken md similasyonu iiçin hedef basınç[Kbar]
wmass	Değişken-hücre md similasyonu için gerçek olmayan hücre kütlesi.
cell_factor	Pseudopotansiyel tablosunun oluşturulmasında kullanılır. Bir similasyon sırasında hücrenin maksimum lineer küçülmesini (büzülmesini) geçmelidir.
FONON	
modenum	Tek mod için fonon hesaplaması.
xqq(3)	fonon hesaplaması için q-noktası. (units 2pi/a)
CARDS: { } = Seçmeli (isteğe bağlı)	

EK-1 (Devam) Programda kullanılan bazı parametreler

ATOMIC_SPECIES "ntyp" Aşağıdaki gibi cards X Mass_X PseudoPot_X	
X Karekteri	Atomları tanımlar.
Mass_X	Atomik türler. Eğer hasaplamalar 'scf', 'nscf', 'phonon' içinse kullanılmaz.
PseudoPot_X karakteri	Bu türler için PP'leri içeren dosya
ATOMIC_POSITIONS { alat | bohr | crystal | angstrom }	
alat	Atomların yerleri alat ünitelerindedir.
bohr	(a.u.) olarak atomların yerleri
crystal	Kristal kordinatlardaki atomik pozisyonlar.
angstrom	$\mathring{A}$ olarak atomik pozisyonlar.
X x y z {if_pos(1) if_pos(2) if_pos(3)} İlk görüntülerde biri ("first_image", "nat" position cards tarafından izlenmelidir.) ve son görüntülerden biri ("last_image", "nat" position cards tarafından izlenmelidir.) Aksitakdirde Aşağıdaki gibi "nat" cards vardır. X x y z {if_pos(1) if_pos(2) if_pos(3)} where : X : Character: ATOMIC_SPECIES'da belirtildiği gibi atomların etiketidir. x, y, z : Atomic pozisyonlardir. if_pos : Bu atomlar için kuvveti i bileşeni, 0 veya 1 olan if_pos(i) tarafından üretilir.	
K_POINTS { tpiba | automatic | crystal | gamma }	
gamma	Gamma noktasında k=0 kullanılır. Gamma noktasında optimize edilmiş bir set, hem hafıza.

EK-1 (Devam) Programda kullanılan bazı parametreler

automatic	k-noktalarının düzenli bir şeklini (grid) otomotik olarak üretir.
crystal	Kristal koordinatlardaki k-noktalarını okur.
tpiba	2pi/a ünitelerindeki (birimlerindeki) k-noktalarını okur.
crystal	Kristal koordinatlardaki k-noktalarını okur.
tpiba	2pi/a ünitelerindeki (birimlerindeki) k-noktalarını okur.
xk_x, xk_y, xk_z, wk	Örğünün (bütün simetriler ile) ve ağırlıkların birinci Brillouin bölgesindeki özel noktaları. Eğer simetri örgünün tam simetrisinden daha küçükse, uygun ağırlıklarla ekstra noktalar üretilir.
CELL_PARAMETERS { cubic | hexagonal }	optional card, needed only if ibrav = 0 is specified cubic : kübük simetriyi veya a subset var sayar. hexagonal: hexagonal simetriyi veya a subset varsayar.

ibrav yapı indeksidir:

ibrav	yapı	celldm(2)-celldm(6)
0	"free", see above	kullanılmaz (not used)
1	cubic P (sc)	kullanılmaz
2	cubic F (fcc)	kullanılmaz
3	cubic I (bcc)	kullanılmaz
4	Hexagonal and Trigonal P	celldm(3)=c/a
5	Trigonal R	celldm(4)=cos(aalpha)
6	Tetragonal P (st)	celldm(3)=c/a
7	Tetragonal I (bct)	celldm(3)=c/a
8	Orthorhombic P	celldm(2)=b/a,celldm(3)=c/a
9	Orthorhombic base-centered(bco)	celldm(2)=b/a,celldm(3)=c/a
10	Orthorhombic face-centered	celldm(2)=b/a,celldm(3)=c/a
11	Orthorhombic body-centered	celldm(2)=b/a,celldm(3)=c/a
12	Monoclinic P	celldm(2)=b/a,celldm(3)=c/a, celldm(4)=cos(ab)
13	Monoclinic base-centered	celldm(2)=b/a,celldm(3)=c/a, celldm(4)=cos(ab)
14	Triclinic P	celldm(2)= b/a,

EK-1 (Devam) Programda kullanılan bazı parametreler

celldm(3)= c/a,
celldm(4)= cos(bc),
celldm(5)= cos(ac),
celldm(6)= cos(ab)

Özel eksen z-eksenidir, bir taban-düzlem vektörx boyuncadır, ve diğer taban-düzlem vektör monoklinic için beta açısındadır, hexagonal (p) ve trigonal gruplar için 120 derece ve geri kalan gruplar için 90 derecede aşğıda gösterilen kristolografik vektörler için tetragonal (i) bcc, fccc hariçtir.

fcc bravais örgü.
==========

a1=(a/2)(-1,0,1), a2=(a/2)(0,1,1), a3=(a/2)(-1,1,0).

bcc bravais örgü.
==========

a1=(a/2)(1,1,1), a2=(a/2)(-1,1,1), a3=(a/2)(-1,-1,1).

tetragonal (i) bravais lattices.
==========
a1=(a/2,a/2,c/2), a2=(a/2,-a/2,c/2), a3=(-a/2,-a/2,c/2).
trigonal(r) gruplar.
==========
Bu gruplar için, z-ekseni üç katlı (3-fold) eksen olarak seçilir, fakat kristaloğrafik vektörler z-ekseni etrafında bir üç katlı yıldız formundadır (a three-fold star), ve ilkel hücre basit bir rhombohedrondur. Eğer c, kristoalografik vektörün herhangi bir çifti arasındaki açının Cosinüs'ü ise, ve eğer tx=sqrt((1-c)/2), ty=sqrt((1-c)/6), tz=sqrt((1+2c)/3) ise, kristaloğrafik vektörler aşağıdaki gibidir:
a1=a(0,2ty,tz), a2=a(tx,-ty,tz), a3=a(-tx,-ty,tz).

bco (taban merkezli orthorhombic)
==========
a1=(a/2,b/2,0), a2=(-a/2,b/2,0), a3=(0,0,c)
---
atomik rydberg brimde bütün nicelikler haric tutuldu:

2pi/a_0 nın birimlerinde XK, G, BG; (2pi/a_0)**2 ın birimlerinde GG, GCUTM;
a_0'ın biriminde TAU, AT (a_0=celldm(1)=ALAT=örgü parametresi)

ÖZGEÇMİŞ

1973 Yılında Adana'nın Kozan İlçesinde doğdu. Sırasıyla, Dikilitaş ilkokulunu, Kozan 50. yıl orta okulunu ve Kozan lisesini bitirdikten sonra 1989 yılında İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne girdi ve 1993' de aynı bölümden mezun oldu. 1994'de Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans programına girdi ve Eylül 1996 da aynı Enstitüde yüksek lisansını bitirdi. 1995 yılında Gazi Üniversitesi Kırşehir Eğitim Fakültesine Araştırma Görevlisi oldu ve 1998' de Öğretim Görevlisi oldu. Şubat 2004'de Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Doktora programına girdi. Halen Gazi Üniversitesi Kırşehir Eğitim Fakültesinde Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır.