

**T.C.  
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**CsSe BİLEŞİĞİNİN YARİMETALİK ÖZELLİKLERİNİN  
YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE  
İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan  
Mustafa KARACA**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Selçuk KERVAN**

**Fizik Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Haziran 2015  
NEVŞEHİR**



**T.C.  
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**CsSe BİLEŞİĞİNİN YARİMETALİK ÖZELLİKLERİNİN  
YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE  
İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan  
Mustafa KARACA**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Selçuk KERVAN**

**Fizik Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Haziran 2015  
NEVŞEHİR**

Prof. Dr. Selçuk KERVAN danışmanlığında **Mustafa KARACA** tarafından hazırlanan “**CsSe Bileşiğinin Yarımetalik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

08/06/2015

### JÜRİ

Başkan : Prof. Dr. Selçuk KERVAN

Üye : Doç. Dr. Sezen AKSÖZ

Üye : Doç. Dr. Aytekin ERYILMAZ



ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 12.06.2015 tarih ve 2015/25-03 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

12/6/2015

Doç. Dr. Şahlan ÖZTÜRK  
Enstitü Müdürü



## TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Mustafa KARACA

## TEŞEKKÜR

“CsSe Bileőinin Yarı-metalik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi” başlıklı tez çalışmam boyunca, insanlığı ile rahat bir çalışma ortamı sağlayan, ufku ile çalışmalarımnda derinleştiren ve ilmi donanımı ile çalışmamın her aşamasında karşılaştığım her türlü teorik ve pratik problemlerde kolaylıkla çözüm üretip net düşünebilmemi sağlayan çok değerli Sayın Hocam Prof. Dr. Selçuk KERVAN’a, çalışmalarımın her adımında motive olmamda, gerekli doküman ve bilgiye ulaşmamda ve her türlü teknik ve içerikle alakalı problemlerde emeklerini esirgemeyen çok değerli Sayın Hocam Doç. Dr. Nazmiye KERVAN’a, yüksek lisans programında ders aldığım, emeklerini esirgemeyen Sayın Hocam Doç. Dr. Sezen AKSÖZ ve tüm Hocalarıma, Maddi ve manevi desteklerinden dolayı AİLEME teşekkür ederim.

# CsSe BİLEŞİĞİNİN YARIMETALİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Mustafa KARACA

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2015

## ÖZET

Bu tez çalışmasında, CsCl tipi, NaCl tipi, ZnS tipi, NiAs tipi ve Wurtzite yapılar için CsSe bileşiğinin yapısal, manyetik ve yarı-metalik özelliklerini araştırmak için yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı tam-potansiyel çizgisel genişletilmiş düzlem dalga (FPLAPW) metodu kullanılmıştır. Sonuçlar, CsSe bileşiğinin ferromanyetik taban durumunun, bileşik geçiş metal atomları içermemesine rağmen toplam manyetik momenti  $1\mu_B$ /f.u. olan CsCl tipi yapı için en kararlı olduğunu göstermektedir. CsSe bileşiği tüm yapı tipleri için yarı-metalik ferromanyettir. Yarı-metalik bant aralığı tüm yapı tipleri için yaklaşık olarak  $3.5eV$ 'tur. Curie sıcaklığının ortalama alan yaklaşımında (MFA)  $390 K$  olduğu tahmin edilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** *Spintronik, s-p ferromanyet, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), elektronik yapı.*

**Tez Danışman:** Prof. Dr. Selçuk KERVAN

**Sayfa Adeti:** 112

**INVESTIGATION OF THE HALF METALLIC PROPERTIES OF THE CsSe  
COMPOUND WITH DENSITY FUNCTIONAL THEORY  
(M. Sc. Thesis)**

**Mustafa KARACA**

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**June 2015**

**ABSTRACT**

In this thesis study, the full-potential linearized augmented plane wave (FPLAPW) method based on the density functional theory is used to investigate the structural, magnetic and half-metallic properties of the CsSe compound in the CsCl-type, NaCl-type, ZnS-type, NiAs-type and Wurtzite structures. The results show that the ferromagnetic ground state of the CsSe compound is the most stable with CsCl-type structure with a total magnetic moment of  $1\mu_B$ /f.u. although this compound does not include transition metal atoms. The CsSe compound is half-metallic ferromagnet for all types of structure. The half-metallic band gap is about 3.5 eV for all types of structure. The Curie temperature is estimated to be 390 K in the mean field approximation (MFA).

***Keywords: Spintronics, s-p ferromagnet, the density functional theory (DFT), electronic structure.***

**Thesis Supervisor: Prof. Dr. Selçuk KERVAN**

**Page Number: 112**



## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI .....	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
TABLOLAR LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xii
SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xvi
<b>BÖLÜM 1</b>	
<b>GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>BÖLÜM 2</b>	
<b>KATILARIN BAND TEORİSİ.....</b>	<b>3</b>
2.1. Katıların Yapısına Genel Bakış.....	3
2.2. Katıların Sıkı Paketli Yapısı.....	3
2.2.1. Sıkı paketli yapıların özellikleri .....	5
2.3. Basit Sıkı Paketli Yapılar .....	6
2.4. Metallerin Yapıları.....	9
2.4.1. Metallerde çok yapıklık (polimorfizm).....	10
2.4.2. Metalik yarıçaplar.....	11
2.5. İyonik Katılar.....	11
2.5.1. Kaya tuzu yapısı.....	12
2.5.2. Sezyum klorür yapısı .....	13
2.5.3. Sfalerit yapısı (Zn-blend).....	14

2.5.4.	Wurtzite yapısı.....	15
2.5.5.	Florit ve antiflorit yapısı.....	15
2.5.6.	Rutil.....	15
2.5.7.	Perovskit yapısı.....	15
2.5.8.	Nikel arsenik yapısı.....	16
2.6.	İyonik Katıların Enerjisi.....	16
2.6.1.	Örgü enerjisi.....	17
2.7.	İyonik Yarıçaplar.....	22
2.8.	Ters Örgü.....	23
2.8.1.	Kristallerde dalga kırınımı.....	23
2.8.2.	Saçılan dalga genliği.....	24
2.8.3.	Laue denklemleri.....	30
2.8.4.	Brillouin bölgeleri.....	31
2.8.4.	Hücre bazının Fourier analizi.....	34
2.9.	Serbest Elektron Fermi Gazı.....	35
2.9.1.	Enerji düzeyleri ve Fermi enerjisi.....	36
2.10.	Enerji Bantları.....	41
2.10.1.	Yarı serbest elektron modeli.....	43
2.10.1.1.	Enerji aralığının kaynağı.....	45
2.10.1.2.	Enerji aralığının büyüklüğü.....	47
2.10.2.	Bloch fonksiyonları.....	48
2.10.3.	Kronig-Penney modeli.....	49
2.10.4.	Boş örgü yaklaşıklığı.....	53
2.10.5.	Bir banttaki yörünge sayısı.....	54
2.10.5.1.	Metaller ve yalıtkanlar.....	55

### **BÖLÜM 3**

<b>GEOMETRİK OPTİMİZASYON: TÜREVLER</b> .....	57
3.1. Giriş.....	57
3.2. Türevler ve Pertürbasyon Teori.....	58
3.3. Varyasyonel Çözümlerin Türevleri.....	61
3.3.1. Kısıtlanmış varyasyonel optimizasyon.....	62
3.4. Parametre Bağımlı Baz Fonksiyonlar.....	63
3.5. SCF Enerjisinin Türevi.....	64
3.6. Optimizasyon Algoritmaları.....	69
3.6.1. Geçiş yapı hesaplamaları .....	72

### **BÖLÜM 4**

<b>YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEOREMİ</b> .....	74
4.1. Yoğunluk Fonksiyoneline Genel Bakış .....	74
4.2. DFT Oluşumundaki Kronolojik Çalışmalar.....	74
4.3. Schrödinger Denklemi ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	76
4.4. Hartree Çarpımı.....	78
4.5. Çok Parçacık Problemini Çözmek için İlk Girişimler.....	79
4.5.1. Serbest elektron modeli (FEM).....	79
4.5.2. Yük yoğunluğu.....	80
4.5.3. Thomas-Fermi teorisi.....	81
4.5.4. Hartree-Fock metodu.....	82
4.6. Hohenberg-Kohn Teoremi.....	87
4.6.1. Fonksiyonel kavramı.....	87
4.7. Kohn-Sham Denklemleri.....	89
4.7.1. Değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli.....	90

4.7.2.	Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA).....	93	
4.7.3.	Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA).....	94	
4.7.4.	Orbital bağımlı fonksiyoneller.....	95	
4.7.5.	Hibrid fonksiyoneller.....	96	
<b>BÖLÜM 5</b>			
<b>SONUÇLAR, TARTIŞMA .....</b>			<b>97</b>
5.1.	Hesaplama Yöntemi .....	97	
5.2.	Hacim Optimizasyonu.....	98	
5.3.	Spin Polarize Durum Yoğunlukları.....	101	
5.4.	Bant Yapıları.....	103	
<b>KAYNAKLAR.....</b>			<b>109</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>			<b>112</b>

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Metallerin yapıları.....	10
Tablo 2.2. Atomların görünen yarıçapları ile CN arasında ki bağıl oranlar.....	11
Tablo 2.3. Genel kristal yapıları.....	12
Tablo 2.4. Bazı bileşiklerin Madelung sabitleri.....	19
Tablo 2.5 Bazı elementlerin iyon konfigürasyonlarına bağlı Born exponentleri.....	21
Tablo 2.6. Bazı alkali halojenürler için enerji değerleri.....	22
Tablo 2.7. Alkali halojenlerin $r_0$ değerleri.....	22
Tablo 3.1. Metod ve zaman kompleksi eşleştirmesi.....	71
Tablo.3.2. Geometrik optimizasyon algoritmaları için gerekli hafıza listesi.....	72
Tablo 5.1 CsCl, NaCl, ZnS, NiAs ve wurtzite tipi CsSe bileşiği için hesaplanan denge örgü parametreleri, Se atomunun z-koordinatı, bulk modülleri, kütle yoğunlukları, oluşum ( $E_f$ ) ve kohezif ( $E_c$ ) enerjileri.....	99
Tablo 5.2. Beş tip yapıya sahip CsSe bileşiği için kararlı örgü parametrelerinde valans bandı maksimumu (VBM), iletkenlik bandı minimumu (CBM), bant aralığı ve hesaplanmış olan toplam ve atomlara ait manyetik moment değerleri.....	103

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1	Sıkı paketli yapı için 1.tabakada ki atomların yerleşimi.....	4
Şekil 2.2.	Sıkı paketli yapı için 1. ve 2. tabakalarda ki atomların yerleşimi.....	4
Şekil2.3.	Sıkı paketli yapı için1. 2. ve 3. tabakalardaki atomların yerleşimi. Hegzagonal yapı (hcp).....	5
Şekil 2.4.	Sıkı paketli yapı için 1. 2. ve 3. tabakalardaki atomların yerleşimi. Yüzey Merkezli Kübik Yapı (fcc).....	5
Şekil 2.5.	a)Tetrahedral boşluklu yapı, b) Octaedral boşluklu yapı.....	6
Şekil 2.6.	Hegzagonal yapı (hcp).....	7
Şekil 2.7.	Hegzagonal yapıya ait birim hücre (hcp).....	7
Şekil 2.8.	Yüzey merkezli kübik yapıya ait birim hücre (fcc).....	7
Şekil 2.9.	Yüzey merkezli kübik yapı (fcc).....	8
Şekil 2.10.	Cisim merkezli kübik yapıya ait birim hücre (bcc).....	8
Şekil 2.11.	Basit kübik yapıya ait birim hücre (P).....	9
Şekil 2.12.	NaCl kristal yapısı.....	13
Şekil 2.13.	CsCl kristal yapısı.....	14
Şekil 2.14.	ZnS kristal yapısı.....	14
Şekil 2.15.	NiAs kristal yapısı.....	16
Şekil 2.16.	Coulomb kanununa göre elektrostatik çekim enerjisi.....	18
Şekil 2.17.	Bragg denklemi $2d\sin\theta = n\lambda'$ nın bulunması.....	23
Şekil2.18.	Periyodu $a$ olan bir $n(x)$ fonksiyonu ve onun Fourier dönüşümünde kullanılan $2\pi p/a$ terimleri.....	25
Şekil2.19.	Kristal numunede konumları $\vec{r}$ kadar farklı iki noktadan saçılan ışınlar...27	
Şekil 2.20.	Saçılma vektörü $\vec{\Delta k}$ 'nin tanımı.....	28
Şekil 2.21.	Ewald küresi.....	30

Şekil 2.22. a)	Ters örgünün ‘O’ orijini çevresindeki ters örgü vektörleri.....	32
Şekil 2.22. b)	Kare ters örgüde Wigner-Seitz yöntemi ile Brillouin bölgelerinin çizimi (renkli kısım birinci Brillouin bölgesi).....	32
Şekil 2.23.	İki boyutta eğik örgüde birinci Brillouin bölgesinin çizimi.....	33
Şekil 2.24.	Tek boyutta kristal örgü ve ters örgü.....	33
Şekil 2.25.	L uzunlukta bir doğru üzerine hapsedilmiş $m$ kütleli bir elektronun ilk üç enerji düzeyi ve dalga fonksiyonları.....	37
Şekil 2.26.	Değişik sıcaklıklarda Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ( $T_F \equiv \epsilon_F/k_B = 50000K$ ).....	39
Şekil 2.27.	$N$ sayıda serbest elektron sisteminin taban durumunda, dolu yörüngeler $k_F$ yarıçaplı bir küreyi doldururlar.....	40
Şekil 2.28.	Yalıtkan, metal, yarımetal, ve yarıiletkenlerde izinli enerji bantlarındaki elektron doluluk şeması.....	42
Şekil 2.29. a)	Serbest elektronda $\epsilon$ enerjisinin $k$ dalga vektörü ile değişimi b) Örgü sabiti $a$ olan tek atomlu doğrusal örgüde elektron enerjisinin dalga vektörü ile değişimi.....	44
Şekil 2.30. a)	Doğrusal bir örgüdeki iyon merkezlerinin etkisi altındaki bir iletkenlik elektronun potansiyel enerjisi b) $ \varphi(-) ^2 \propto \sin^2 \pi x/a$ , $ \varphi(+) ^2 \propto \cos^2 \pi x/a$ ve ilerleyen bir dalga için örgüdeki $\rho$ olasılık yoğunluğu.....	46
Şekil 2.31.	Kronig-Penney periyodik kare kutu potansiyeli.....	50
Şekil 2.32.	$(P/Ka) \sin Ka + \cos Ka$ fonksiyonunun $P=3\pi/2$ değeri için grafiği.....	52
Şekil 2.33.	Kronig-Penney modelinde $P=3\pi/2$ değeri için enerjinin dalga sayısı ile değişimi.....	52
Şekil 2.34.	Boş basit kübik (sc) örgüde ilk birkaç serbest elektron enerji bandının birinci Brillouin bölgesine taşınmış olarak $(k_x, 0, 0)$ 'a göre grafiği.....	54

Şekil 2.35.	Dolu yörüngeler ve bant yapısına göre a. Yalıtkan oluşumu b. Bant örtüşmesi nedeni ile metal ve yarımetal oluşumu c. Elektron yoğunluğu nedeni ile metal oluşması.....	56
Şekil 4.1.	Kohn-Sham Eşitliğinde ki döngüsel durumu ifade eden akış diyagramı...	92
Şekil5.1.	CsCl-tipi, NaCl-tipi, NiAs-tipi, wurtziteve, ZnS-tipi yapıların birim hücreleri.....	98
Şekil5.2.	CsCl, NaCl, ZnS, NiAs ve wurtzite tipi CsSe bileşiği için hacim optimizasyonu. Sürekli çizgiler Murnaghan durum denklemlerini temsil etmektedir. PM, FM ve AFM sırasıyla paramanyetik, ferromanyetik ve antiferromanyetik hesaplamaları göstermektedir.....	100
Şekil5.3	Kararlı örgü sabitlerinde beş tip yapıya sahip CsSe bileşiği için spin polarize toplam DOS ve her bir atom için DOS eğrileri.....	102
Şekil5.4.	CsCl tipi yapı için Cs ve Se atomlarının s, p ve d durumlarına ait spin-polarize olmuş DOS.....	104
Şekil5.5.	Spin yukarı ve spin aşağı elektronları için kararlı örgü sabitlerinde tüm yapılar için CsSe bileşiğinin elektronik band yapısı.....	106
Şekil5.6.	CsCl-tipi yapı için örgü sabitine bağlı olan yarı-metalik davranış, CsSe bileşiği, Cs ve Se atomları için hesaplanmış manyetik momentler ve spin polarizasyonu.....	107



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

<b>a</b>	Örgü sabiti
<b>A</b>	Madelung sabiti
<b>AFM</b>	Anti-ferromanyetik
<b>B</b>	Bulk modülü
<b>Bc</b>	Cisim merkezli kübik örgü
<b>BZ</b>	Brillouin bölgesi
<b>BBB</b>	Birinci Brillouin Bölgesi
<b>C</b>	Isı kapasitesi
<b>CN</b>	Komşu sayısı
<b>ccp</b>	Kübik en sık örgü
<b>D</b>	Serbestlik derecesi
<b>DFT</b>	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
<b>DFP</b>	Davidson-Fletcher-Powell
<b>DOS</b>	Durum yoğunluğu
<b>e</b>	Elektronik yük
<b>EOS</b>	Enerji durumları
<b>EXX</b>	Tam değiş-tokuş
<b>E<sub>0</sub></b>	Pertürbe olmayan durum Enerjisi
<b>E<sub>0</sub><sup>α</sup></b>	Kararlı durumda ki α parametrelerine göre enerjinin kısmi türevleri
<b>E<sub>kris</sub></b>	Kristalizasyon enerjisi
<b>E<sub>n</sub></b>	Enerji öz değerleri
<b>E<sub>f</sub></b>	Formasyon enerjisi
<b>E<sub>c</sub></b>	Kohensiv enerji
<b>E<sub>F</sub></b>	Fermi enerjisi
<b>E<sub>g</sub></b>	Yasak enerji aralığı
<b>E<sub>H</sub></b>	Hartee enerjisi
<b>E<sup>bulk</sup></b>	Her bir elementel bulk atomu başına toplam enerji
<b>E<sup>iso</sup></b>	Yalıtılmış atomların enerjisi
<b>EOS</b>	Katıların hal denklemi

$E_R$	Born itme enerjisi
$E_{TF}$	Thomas-Fermi toplam enerjisi
$E_{xc}$	Değiş-tokuş enerjisi
$E_{xc}^{GGA}$	GGA yaklaşımı ile değiş tokuş-korelasyon enerjisi
<b>fcc</b>	Yüzey merkezli kübik örgü
<b>FEM</b>	Serbest elektron modeli
<b>FM</b>	Ferromanyetik
<b>FPLAPW</b>	Genişletilmiş tam düzlem dalga potansiyeli
$\vec{G}$	Ters örgü vektörü
<b>GGA</b>	Genelleştirilmiş grandiyent yaklaşımı
$\hat{H}$	Hamiltonyen operatörü
$H_0$	Pertürbe olmayan durum Hamiltoniyeni
$h^{ad}$	Katkı Hamiltoniyeni
<b>hcp</b>	Hegzagonal en sık yapı
<b>HEG</b>	Homojen elektron gazı
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>IRC</b>	En küçük enerji yolu
$K$	Ters örgü vektörü
$K_{max}$	En büyük ters örgü vektörü
<b>KS</b>	Khon-Sham
<b>LDA</b>	Yerel yoğunluk yaklaşımı
<b>MFA</b>	Ortalama-Alan Yaklaşımı
<b>MRAM</b>	Manyetik hafızalar
$M_{tot}$	Toplam manyetik moment

<b><math>n_{KS}</math></b>	Kohn-Sham yoğunluk fonksiyonu
<b><math>N</math></b>	Parçacık sayısı
<b><math>N_a</math></b>	Avagadro sayısı ( $6,02 \times 10^{29}$ )
<b><math>n(\vec{r})</math></b>	Elektron yoğunluğu
<b><math>P</math></b>	Basit kübik yapıya ait birim hücre
<b><math>PBE</math></b>	Perdev-Burke –Ernzernof fonksiyonu
<b><math>PM</math></b>	Paramanyetik
<b><math>PW</math></b>	Düzlem dalga
<b><math>PW91</math></b>	Perdew ve Wang'ın 1991 fonksiyonu
<b><math>r_s</math></b>	Küre yarıçapı
<b><math>R</math></b>	Örgü öteleme vektörü
<b><math>R_{mt}</math></b>	En küçük yarıçap (muffin-tin)
<b><math>SCF</math></b>	Sonlu-temel-genişleme formu
<b><math>SCH</math></b>	Schöridinger
<b><math>SIC</math></b>	Kendi kendine düzeltme etkileşmesi
<b><math>sp</math></b>	Spin polarize
<b><math>T</math></b>	Elektronların kinetik enerjisi
<b><math>T_c</math></b>	Curie Sıcaklığı
<b><math>T_{opt}</math></b>	Geometrik optimizasyon için gerekli olan CPU zamanı
<b><math>T_{single}</math></b>	Tek-nokta enerjisi için gerekli olan CPU zamanı
<b><math>T(\rho)</math></b>	Kinetik enerji fonksiyoneli
<b><math>U</math></b>	Örgü enerjisi
<b><math>V</math></b>	Hacim
<b><math>V(x)</math></b>	$x$ konumunda ki potansiyel
<b><math>V_H(\mathbf{r})</math></b>	Hartree potansiyeli

$V_{xc}(\vec{r})$	Değiş-tokuş bağlanma enerjisi
$V_{e\check{c}}$	Elektron ve atomik çekirdek topluluğu arasındaki etkileşme enerjisi
$V_{ee}$	Farklı elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir
<b>ZBSE</b>	Zamandan bağımsız Schrödinger eşitliği
$\epsilon$	Zorlanma tensörü
$\Psi$	Dalga fonksiyonu
$\Psi_0$	Pertürbe olmayan durum dalga fonksiyonu
$\mu_B$	Bohr magnetonu
<b>X</b>	SCH denkleminin varyasyonel çözümleri olan Hamiltoniyenin bağlı olduğu parametrelerin optimize edilmiş çekirdek koordinatları seti

## 1.BÖLÜM

### GİRİŞ

Spintronik, son yıllarda elektronik uygulamalarda, elektronların yükü ile birlikte spin serbestlik derecesinin de kullanılabilmesi sebebiyle önemli bir konu haline gelmiştir[1]. Bir spin yönünde metalik karakter ve diğer spin yönünde Fermi enerjisi etrafında bir band aralığı sergileyen yarı-metalik manyetik malzemelerin spin vanaları, manyetik direnç gösteren rastgele erişim hafızaları (MRAM) ve manyetik sensörler gibi spintronik cihazlarda umut verici uygulamalarından dolayı araştırmaları ilgi çekmektedir [2]. de Groot et al'ın [3] 1983'deki keşfinden beri, Heusler bileşikleri [4-7], seyreltilmiş manyetik yarı-iletkenler [8] ve metal oksitler gibi çok sayıda yarı-metalik manyetik malzeme [9] teorik olarak incelenmiştir.

Son zamanlarda CaP, CaAs ve CaSb gibi geçiş metal elementleri içermeyen bazı ikili sp bileşiklerin teorik hesaplamalarda yarı-metalik olduğu görülmüştür[10]. Hiç geçiş metal elementi içermeyen bu bileşiklerdeki ferromanyetizma, 3d geçiş metal bileşiklerinde önem arz eden p-d değiş-tokuş ve çift değiş-tokuştankaynaklanmaz. Yarı-metalik ferromanyetizma çoğunlukla s ve p durumlarının spin polarizasyonundan dolayı oluştuğu için, bu tür malzemeler sp yarı-metalik ferromanyetler olarak kabul edilir. sp yarı-metalik ferromanyetler küçük manyetik momentlere sahiptirler ve küçük enerji kaybı ve daha düşük kaçak alanlardan dolayı spintronik cihaz uygulamalarında daha çok tercih edilebilirler [11]. NaN, KN, RbN, CsN, CaN, SrN ve BaN gibi alkali metal ve toprak alkali nitritlerin [12-14], LiS, NaS ve KS gibi kaya tuzu (NaCl) ve çinko-sülfür (ZnS) yapılarıdaki alkali metal sülfürlerin [15] ve CaC, SrC ve BaC gibi çinko-sülfür (ZnS) ve wurtzite yapılarıdaki toprak-alkali karbidlerin [16] yarı-metalik ferromanyet oldukları teorik olarak bildirilmiştir. Kaya tuzu ve çinko-sülfür yapısındaki RbSb ve RbTe bileşiklerinin her ikisinin de yarı-metalik ferromanyet olduğu daha önce yapılan çalışmada görülmüştür [17]. Kaya tuzu yapıdaki RbSb ve RbTe bileşiklerinin, çinko-sülfür yapıdaki bileşiklerden taban durumu enerji hesaplamalarına göre daha kararlı olduğu bulunmuştur. Manyetik momentler RbSb için  $2\mu_B/f.u$  ve RbTe için  $1\mu_B/f.u$  olarak hesaplanmıştır. Kararlı kaya tuzu yapı için yarı-metalik bant boşlukları RbSb ve

RbTe bileşikleri için sırasıyla  $2.94 eV$  ve  $3.61 eV$  bulunmuştur. Bu tezde ise yarı-metalik malzemeler üzerindeki çalışmalar kapsamında, spintronik uygulamalar için CsSe bileşiğinin uygunluğunu göstermek amacıyla bu malzemenin beş farklı kristal yapıda paramanyetik, ferromanyetik ve antiferromanyetik durumlar için teorik olarak elektronik yapısı incelenmiştir.

## 2. BÖLÜM

### KATILARIN BAND TEORİSİ

#### 2.1. Katıların Yapısına Genel Bakış

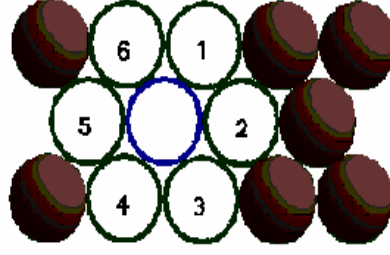
Bu bölümdeki amaç, katıların makroskobik görünümünden mikroskobik durumlarına geçiş yaparak yoğunluk fonksiyonel teorisine temel teşkil eden atomik boyuttaki gizemi aralamak ve yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) daha köklü ve kararlı bir bakış açısı yakalamaktır. Ayrıca uygulamalar için yapılacak analiz ve sentezleri sağlam bir temele oturtmaktır.

İncelemeleri tam olarak anlamlandırabilmek için sınırlar, metotlar, kullanılacak parametreler ve bu parametreleri oluşturan öngörüler yerinde olmalıdır. İşte katıların yapısını da tam olarak görebilmek için yoğunlaşılması gereken parametrelerden biri katılar için gerekli en sık yapılarıdır. Sık yapılarda boşluk oranı en az ve komşu sayısı (koordinasyon sayısı CN) maksimumdur. Gerçekten metalik katılarda CN büyük olup 12 veya 8 iken, iyonik katılarda 6, moleküler katılarda 4'dür. Bu değişim bir ölçüde üç tip katının yoğunluğunu da yansıtır. Sıkı paketli yapı ve en yüksek koordinasyon sayısı ile metaller en yoğun katılardır. Sıkı paketli yapı modeli, metallere başka öteki katı maddelerin yapılarının tartışılması için de iyi bir başlangıç oluşturur.

#### 2.2. Katıların Sıkı Paketli Yapısı

Sıkı paketli yapı modelini daha kolay anlamak için metalik katıları dikkate alalım. Çünkü metal atomlarını aynı büyüklükte küreler olarak düşünebiliriz. Birinci tabaka küreleri iki boyutlu en sık düzenlemede CN'nin 6 olduğu görülür (Şekil 2.1).

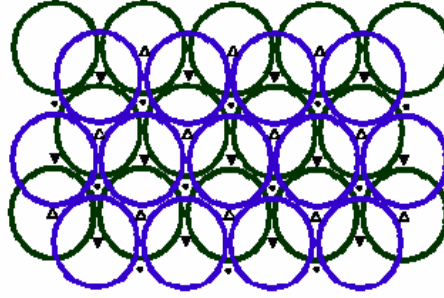
1. tabaka



Şekil 2.1. Sıkı paketli yapı için 1. tabakadaki atomların yerleşimi

İkinci tabaka küreleri birinci tabaka kürelerinin arasında oluşan çukurların bir türü (•) kullanılarak elde edilir (Şekil 2.2). Bu durumda ikinci tür boşluklar (•) kullanılamaz.

2. tabaka

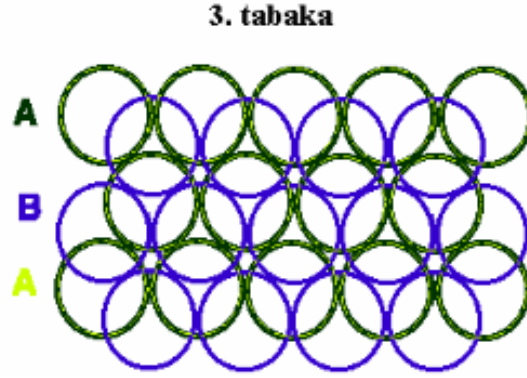


Şekil 2.2. Sıkı paketli yapı için 1. ve 2. tabakalardaki atomların yerleşimi

Üçüncü tabaka kürelerini yerleştirmek için iki alternatif bulunur:

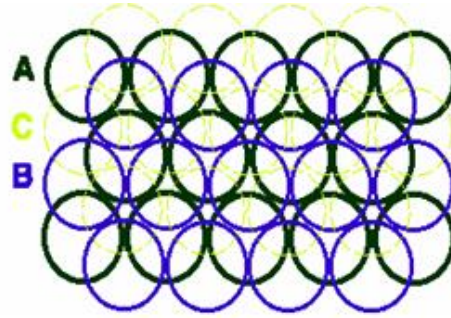
1. Ya birinci tabaka kürelerinin üzerine gelecek şekilde yerleştirilir: Bu durumda tabakaların sırası ABAB... şeklinde olur, buna hegzagonal sıkı paketli yapı (hcp) denir (Şekil 2.3).





Şekil 2.3. Sıkı paketli yapı için 1. 2. ve 3. tabakalardaki atomların yerleşimi. Hegzagonal yapı (hcp)

2. Ya da ikinci tür boşluklar (•) üzerine gelecek şekilde yerleştirilir, bu durumda tabakaların sırası ABC... şeklinde olur, buna da kübik sıkı paketli yapı (ccp) denir. Bu sonuncuya özel olarak yüzey merkezli kübik sıkı paketli yapı (fcc) da denir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Sıkı paketli yapı için 1. 2. ve 3. tabakalardaki atomların yerleşimi. Yüzey merkezli kübik yapı (fcc)

### 2.2.1. Sıkı paketli yapıların özellikleri

Koordinasyon sayısı (CN) = 12 atomların aynı hacimde en etkin paketlemesini verir.

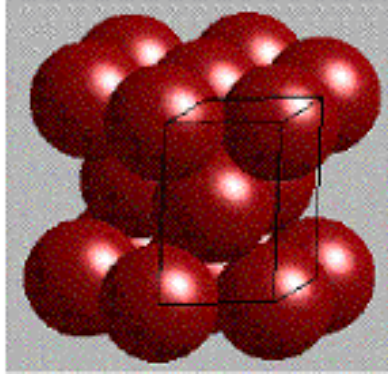
Boşluk oranları = % 26

Boşluklar:

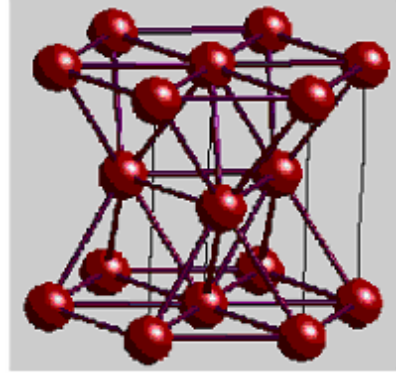
Oktahedral (O) ( $r = 0.414$ ) her küre için ~ 1

Tetrahedral (T±) ( $r = 0.225$ ) her küre için ~ 2





Şekil 2.6. Hegzagonal yapı ( hcp )

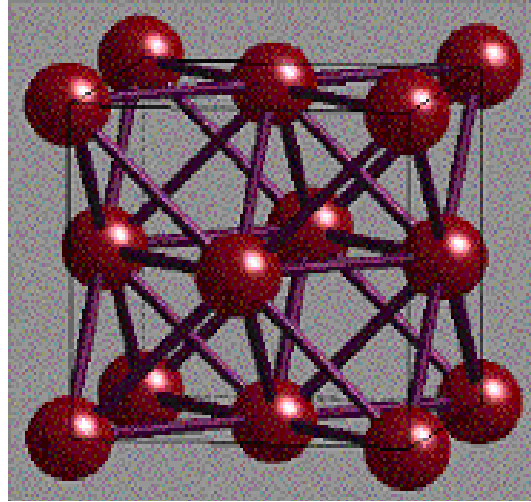


Şekil 2.7. Hegzagonal yapıya ait birim hücre ( hcp )

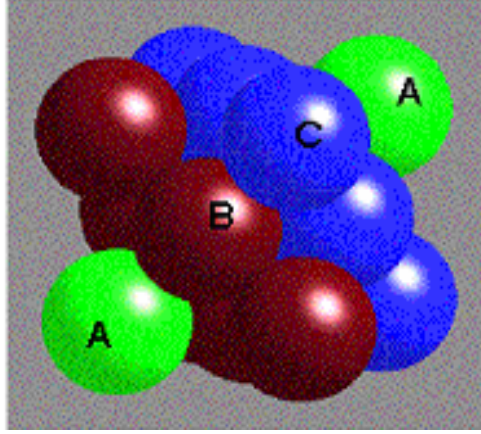
Hegzagonal:  $a = b, c = 1.63a, \alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ, \alpha_3 = 120^\circ$

Birim hücredeki atom sayısı: 2

Kübik sıkı paketli yapı (ccp) veya yüzey merkezli kübik sıkı paketli (fcc) yapısında da fcc birim hücrenin tekrarlandığı görülebilir (Şekil 2.8 ve Şekil 2.9).



Şekil 2.8. Yüzey merkezli kübik yapıya ait birim hücre (fcc)

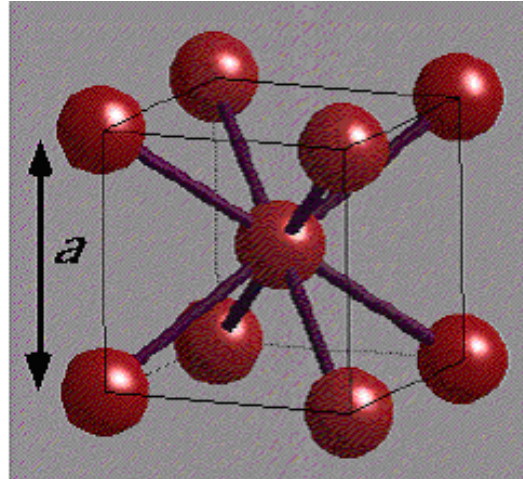


Şekil 2.9. Yüzey merkezli kübik yapı (fcc)

Kübik:  $a = b = c$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$

Birim hücredeki atom sayısı: 4

Tüm metaller yukarıda söylendiği gibi sıkı paketli yapıda olmayabilir. Başka bazı paketleme modelleri de boşluğu oldukça etkin bir şekilde kullanabilir. Hatta sıkı paketli yapıları metaller ısıtıldıklarında faz değişimine uğrayarak daha gevşek yapıya dönüşebilirler. Bu yapılardan biri cisim merkezli kübik (bcc) yapısıdır (Şekil 2.10).



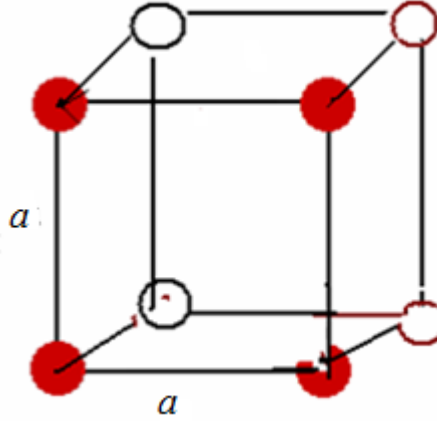
Şekil 2.10. Cisim merkezli kübik yapıya ait birim hücre (bcc)

Cisim merkezli kübik yapıda:  $a = b = c$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$

Birim hücrede 2 atom bulur,  $CN=8$  ve boşluk oranı % 32'dir.

Bu yapıda küpün merkezinde bir atom bulunur (Şekil 2.10). bcc yapısındaki metallerde  $CN = 8$ 'dir. Bu yapı, ccp ve hcp yapılarından daha gevşek yapı olmasına rağmen, fark çok büyük değildir. Çünkü merkez atom sadece % 15 daha uzakta ikincil en yakın altı komşu atoma sahiptir. Bu yapıda boşluk oranı % 32 iken öteki sıkı paketli yapılarda % 26'dır.

En az rastlanan metalik yapılardan biride basit kübik yapıdır (P ile gösterilir) (Şekil 2.11).  $CN$  sadece 6'dır. Katı Hg bu yapıya çok yakın yapıdadır.



Şekil 2.11. Basit kübik yapıya ait birim hücre (P)

Basit kübik (P):  $a = b = c$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$

Birim hücrede 1 atom vardır ve  $CN = 6$ 'dır.

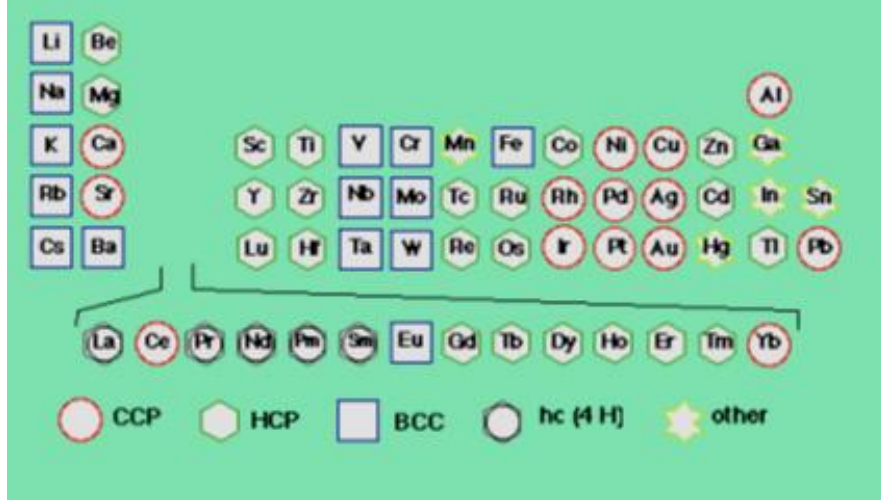
#### 2.4. Metallerin Yapıları

Metallerin hangi tür yapıyı oluşturacağı onların değerlik orbitallerindeki elektron sayısına bağlıdır. Buna göre şöyle denilebilir:

- Değerlik elektronları daha çok olanlar kübik,

- Değerlik elektronları daha az olanlar ise hegzagonal sıkı paketli yapı oluşturma eğilimi gösterirler. Tablo 2.1’de tüm metallerin yapıları görülmektedir.

Tablo 2.1. Metallerin yapıları



#### 2.4.1. Metallerde çok yapılilik (polimorfizim)

Metaller genellikle sıcaklığa bağlı olarak çeşitli yapılar oluşturur. Bu yapılar düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa doğru  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ... ile gösterilir. Bazı hallerde metaller daha yüksek sıcaklıklarda düşük sıcaklık formuna dönüşebilir. Bu nedenle çoğu metaller çok yapılidir (polimorfik). Örneğin Fe çok yapıli bir metalik katıdır:

$\alpha$  – Fe bcc yapısında olup  $905^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar kararlıdır.  $\gamma$  – Fe fcc yapısında olup  $1401^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar kararlıdır ve tekrar  $\alpha$  – Fe bcc yapısına dönüşür. Erime noktasına kadar ( $1530^{\circ}\text{C}$ )  $\beta$  – Fe hcp yapısında olup yüksek basınçta oluşur.

Düşük sıcaklıklarda sıkı paketli yapıya sahip olan metaller, yüksek sıcaklıklarda bcc yapısına dönüşür. Bunun nedeni, artan atomik titreşimlerin daha gevşek yapıyı istemesidir. Dönüşüm noktası bir çok metalde (Ca, Ti, Mn) oda sıcaklığının üstündeyken, bazılarında (Li, Na gibi) oda sıcaklığının altındadır.

## 2.4.2. Metalik yarıçaplar

Bir elementin metalik yarıçapı, normal koşullarda ( $25^{\circ}C$  ve  $1 atm.$ ) katı içindeki komşu iki atomun merkezleri arasındaki uzaklığın yarısı olarak tanımlanır. Bununla birlikte, bu uzaklık (yarıçap) örgünün CN'na bağlı olarak değişir ve genellikle de CN arttıkça artar.

Pek çok katının polimorfik olduğu yukarıda belirtilmişti. Çok çeşitli polimorfik metal ve alaşımlarda Gold Schmidt tarafından yapılan çekirdekler arası uzaklık çalışmalarında atomun görünen yarıçapı ile CN arasında aşağıdaki ortalama bağıl oranlar bulunmuştur (Tablo 2.2).

Bir elementin yarıçapından söz edilirken hangi tür örgüde bulunduğu belirtilmesi gerekmektedir. Örneğin  $CN = 8$  olan bir yapıda Na'un yarıçapı  $1.85 \text{ \AA}$ 'dur.  $CN = 12$  olan bir örgüde yarıçapı bulmak istenirse;  $1.85 \times 1/0.97 = 1.91 \text{ \AA}$  olduğu bulunur.

Tablo2.2.Atomların görünen yarı çapları ile CN arasındaki ortalama bağıl oranlar

Koordinasyon Sayısı	Bağıl Oran
12	1
8	0.97
6	0.96
4	0.88

## 2.5. İyonik Katılar

Sık istiflenen atomlar metallerdeki gibi nötral olmayıp yarısı anyon, yarısı katyon ise Sıkı paketli yapılar artık en kararlı yapılar olmayacaktır. Bununla birlikte sıkı paketli yapılar, sınırlı da olsa belirli iyonik kristallerin yapılarını anlamaya yardımcı olabilir. Çoğu iyonik yapılarda anyonların (bazen katyonların) fcc veya hcp modelinde yığıldığı,

kanyonlarında örgüdeki oktahedral ve tetrahedral boşlukları işgal ettikleri varsayılabilir. Sıkı paketli yapı zıt yüklü iyonların yerleşmesi için biraz genişleyerek bozulabilir. Buna rağmen iyonik yapılardan bahsederken sıkı paketli yapı iyi bir başlangıç noktasıdır. Deneysel olarak bir katının yapısı x-ışını difraksiyonu kullanılarak tayin edilir. İyonik katılar ilk incelenen katılardır. Aşağıda tanımlanan yapılar bu yöntemle elde edilmiştir (Tablo 2.3).

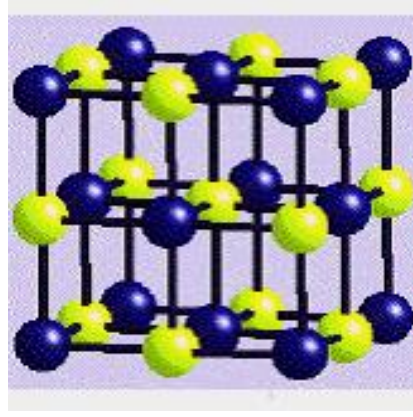
Tablo 2.3. Genel kristal yapıları

Kristal Yapısı	Örnekler
Kaya tuzu	NaCl, LiCl, KBr, RbI, AgBr, AgCl MgO, CaO, TiO, FeO, NiO, SnAs
Sezyum klorür	CsCl, CaS, CaCN, CuZn
Çinko sülfür	ZnS, CuCl, CdS, HgS, GaP, InAs
Wurtzite	ZnS, ZnO, BeO, MnS, AlN, SiC
Florit	CaF <sub>2</sub> , BaCl <sub>2</sub> , HgF <sub>2</sub> , PbO
Antiflorit	K <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> S, Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> S
Rutil	TiO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , WO <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub>
Perovskit	CaTiO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub>

### 2.5.1.Kaya tuzu yapısı

NaCl yapısı, Cl<sup>-</sup> iyonlarının fcc modelini oluşturduğu, kanyonların da N tane oktahedral boşlukları işgal ettiği bir yapı olarak dikkate alınır (Şekil 2.12). Şekilden her iyonun altı zıt yüklü iyon tarafından sarıldığı görülebilir. Bu nedenle her iki tür iyonun da CN=6'dır. Bu durumda yapıya 6:6 koordinasyonlu denir. Bu notasyonda ilk sayı kanyonun, ikinci sayı anyonun CN' larını gösterir.



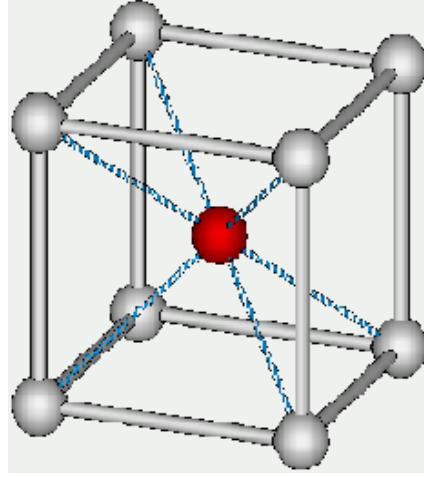


Şekil 2.12. NaCl kristal yapısı

Merkez iyonun en yakın altı komşusu birim hücrenin yüzey merkezlerinde ve zıt yüklü iyonlardır. Biraz daha uzakta olan ikincil komşuları birim hücrenin kenar ortasında bulunan aynı yüklü 12 iyonudur. Üçüncül en yakın sekiz komşusu birim hücrenin köşelerinde olup merkez iyonla aynı yüklüdür.

### 2.5.2. Sezyum klorür yapısı

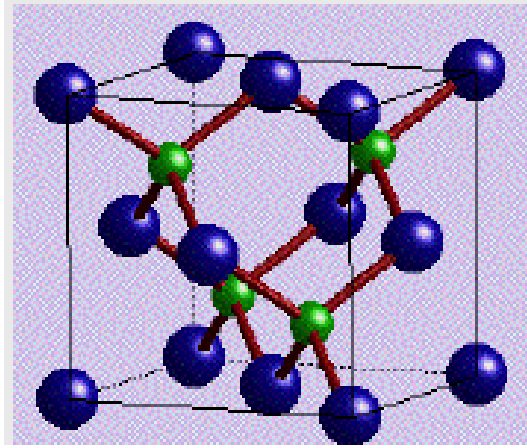
Kaya tuzu yapısına göre çok daha az rastlanan bir yapıdır. Bu yapı CsCl, CsBr, CsI gibi benzer yarıçaplı iyonların oluşturduğu bileşiklerde görülür(Şekil 2.13). Sezyum klorür yapısı kübik birim hücreye sahiptir. Her bir örgü noktası bir halojenür iyonu tarafından işgal edilmiştir. Metal katyonu hücre merkezindedir (veya tersi). Her iki tip iyonun  $CN= 8'$ dir (8:8). Kıyaslanabilir yarıçaplı iyonlar için uygun bir yapıdır.



Şekil 2.13. CsCl kristal yapısı

### 2.5.3. Çinko sülfür( Sfalerit ) yapısı

Çinko sülfür veya Sfalerit (ZnS) yapısı genişlemiş bir fcc anyon örgüsüne dayanır (Şekil 2.14). Katyonlar tetrahedral boşluklardan bir türü işgal ettiğinden  $CN=4$ 'tür (4:4).



Şekil 2.14. ZnS kristal yapısı

#### 2.5.4. Wurtzite yapısı

Wurtzite minerali  $ZnS$ ' ün başka bir polimorfudur. Yapısal olarak anyonların genişlemiş hcp örgüsünü oluşturmasıyla sfaleritten ayrılır. Sfaleritte anyonlar fcc yapısını oluşturur. Fakat bu kez katyonlar bir tür tetrahedral boşluğu işgal ederler.  $CN = 4:4'$  dür.  $ZnO$ ,  $AgI$  ve birçok bileşik bu yapıdadır.

#### 2.5.5. Florit ve antiflorit yapısı

Florit yapısı  $Ca^{2+}$  katyonlarının genişlemiş fcc örgüsüne dayalıdır. İsmi florit mineralinden alır. Flor anyonları tetrahedral boşluklarda bulunur. Florit yapıda  $CN = 8:4'$  dür.

$K_2O$  gibi bazı alkali metal oksitlerde antiflorit yapısını oluşturur. Antiflorit yapısı florit yapısının tersi olup bu kez katyonlar (anyonların sayısının iki katı) her iki tür tetrahedral boşluğu işgal eder ( $N$  atomlu örgüde  $2N$  tane tetrahedral boşluk vardır). Antiflorit yapıda  $CN = 4:8'$  dir.

#### 2.5.6. Rutil

Rutil, titanyum dioksidin ( $TiO_2$ ) bir mineral formudur. Bu yapı hcp anyon örgüsüne bir örnektir. Fakat burada katyonlar oktahedral boşlukların yarısını doldurur. Dolayısı ile titanın  $CN = 6$  olurken oksijenin  $CN = 3$  olur. Yapı  $6:3$  olarak bulunur.

#### 2.5.7. Perovskit yapısı

Mineral perovskit ( $CaTiO_3$ ) yapısı, pek çok  $ABX_3$  katısının özellikle oksitlerin esas yapısını oluşturur. İdeal perovskit yapısı kübiktir. A atomları 12 O atomu, B atomu 6 O atomu tarafından sarılır. A ve B atomlarının yüklerinin toplamı 6 olmalıdır. Altı yük sayısı çeşitli yollarla gerçekleştirilebilir:  $A^{2+}$ ,  $B^{4+}$  ve  $A^{3+}$ ,  $B^{3+}$  veya  $A(B_{1/2}B'_{1/2})O_3$  formülüne göre karıştırılarak (örneğin,  $La(Ni_{1/2} Ir_{1/2})O_3$  gibi). Perovskit

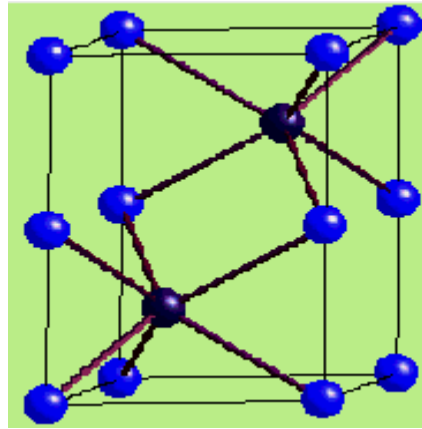
yapısı ilginç elektriksel özellikler gösterir: Piezoelektrik, ferroelektrik ve yüksek sıcaklık süper iletkenlik gibi.

### 2.5.8. Nikel arsenik yapısı

Nikel arsenik (NiAs) kristal yapısı Şekil 2.15’de gösterilmiştir. NiAs yapı yüzey merkezli kübiktir (fcc) ve buna karşılık gelen Bravais örgüsü de hekzagonaldır. Yapının uzay grubu  $194 (P63 / mmc)$ ’dir. İdeal hekzagonal sıkı-paket yapının ideal  $c/a$  oranı  $1.633$  olmasına karşın NiAs yapının  $c/a$  oranı  $1.39$ ’dur. Yapıya örnek bileşikler; AuSn, CoTe, CrSe, CuSn, FeS, IrS, MnAs, NiSn, PdSb, PtB, RhSn, VP, ZrTe, NiAs’ dir. Yapı, dört baz (temel) atomdan oluşur ve atomların konumları;

Ni  $(0, 0, 0); (0,0,1/2)$

As  $(1/3,2/3,1/4); (2/3, 1/3, 3/4)$ ’de bulunur.



Şekil 2.15. NiAs kristal yapısı

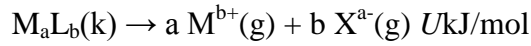
### 2.6. İyonik Katıların Enerjisi

Tüm katılardaki bağlanma teorik olarak moleküler orbital bandları şeklindedir. Band teorisi iyonik katıların neden yalıtkan olduğunu oldukça iyi açıklamaktadır. Fakat bu bağ modeli iyonik katıların enerjisini açıklayamaz. Bu tür katıların enerjileri basit olarak iyonik modellerle açıklanabilir. Bu modelde yüklü küreler topluluğu kulombik olarak

etkileşirler. Modelden sapmaların olması muhtemeldir. Çünkü pek çok katı değişen oranlarda kovalent karakter içerir. Örneğin alkali metal halojenürler bile önemli ölçüde kovalent karaktere sahiptir. Bununla birlikte iyonik model son derece faydalı bilgiler verir.

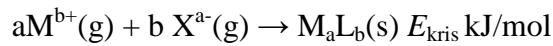
### 2.6.1. Örgü enerjisi

Örgü enerjisi  $U$ , bir mol katıyı gaz iyonlarına dönüştürmek için gerekli olan enerji miktarıdır.



Bu miktar deneysel olarak doğrudan ölçülemez. Çünkü bir kristal süblimleştirildiğinde izole gaz iyonları elde edilemez. İyon çiftleri ve kümeler oluşur. Fakat Born Haber çeviriminden ve katının kristal yapısı dikkate alınarak elektrostatik modelle hesaplanabilir.

Yukarıda tanımdan örgü enerjisi pozitifdir. Çünkü iyonlara ayırmak daima enerji ister. Tepkimenin tersinden çıkan enerjiye kristalizasyon enerjisi denir.



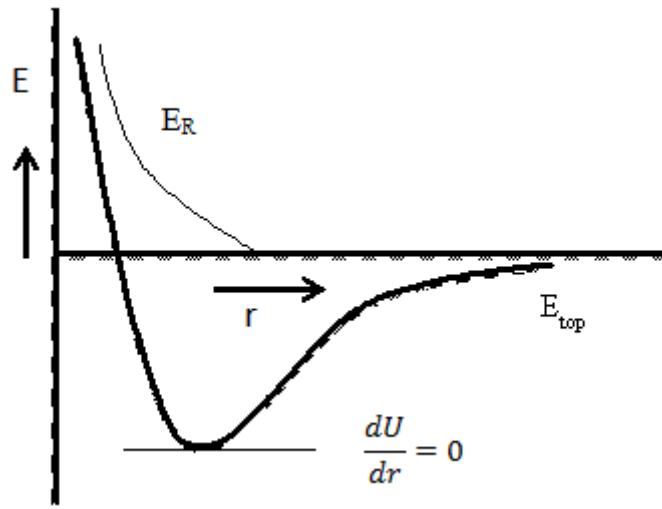
Bu nedenle,  $U = - E_{krist}$  dir.

Elektrostatik olmayan itme enerjileri, dağılım kuvvetleri ve sıfır nokta enerjileri gibi daha hassas faktörlerin de dikkate alınması gerekir. Fakat basit elektrostatik model bağ enerjilerinin %90'nın nedenini açıklar.

Kristal enerjisini Born ve Lande şöyle hesaplamıştır: Aralarında  $r$  kadar uzaklık olan  $M^{Z+}$  ve  $M^{Z-}$  iyon çifti arasındaki elektrostatik çekim enerjisi, Coulomb kanununa göre şöyledir:

$$E = \frac{Z^+Z^-e}{4\pi\epsilon_0 r_0} \quad (2.1)$$

Burada  $\epsilon_0$  boşluğun dielektrik sabiti=  $8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{m}$  ve  $r_0 = r_+ + r_-$  (metre)' dir. Yüklere biri negatif olduğundan sonuç negatif olur. İyonlar arası mesafe küçüldükçe enerji giderek artar (şekil 2.16'daki koyu çizgi). Elektronik yük,  $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$  olduğundan eşitlik aşağıdaki biçimde yazılır:



Şekil 2.16. Coulomb kanununa göre elektrostatik çekim enerjisi

Kristal örgüde bir iyon çifti için birden fazla etkileşim söz konusudur. Örneğin NaCl örgüsünde bir iyon ile ona en yakın zıt yüklü altı iyon arasındaki çekime ilaveten aynı yüklü 12 iyonla da itmeleri vardır. Tüm bu geometrik etkileşimlerin toplamı Madelung sabiti, A olarak bilinir. Bu nedenle kristaldeki bir iyon çiftinin enerjisi şöyle ifade edilir:

$$E = A \frac{Z^+Z^-e}{4\pi\epsilon_0 r_0} \quad (2.2)$$

Madelung sabiti NaCl kristalinde şöyle hesaplanabilir: merkezdeki  $\text{Na}^+$  iyonu ile en yakın zıt yüklü 6 klor iyonu arasında çekim, ikincil en yakın aynı yüklü 12 iyonlar arasında itme ve üçüncül en yakın zıt yüklü 8 iyonlar arasında çekim vs. geometrik olarak hesaplanabilir. Eğer bu işleme kristaldeki bütün iyonlar göz önüne alınarak

devam edilirse Madelung sabiti elde edilir. Yukarda tanımlanan etkileşimlerin ilk üçü şöyledir:

$$A = +\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{2} + \frac{8}{\sqrt{3}} \dots \dots \quad (2.3)$$

Madelung sabiti Convergence serisinden de matematiksel olarak hesaplanabilir. Fakat bu işlem zordur. Tablo 2.4’ de bazı bileşikler için hesaplanan Madelung sabitleri verilmiştir:

Tablo 2.4. Bazı bileşiklerin Madelung sabitleri

Yapı	CN	Geometrik Faktör (A)
NaCl	6:6	1.74756
CsCl	8:8	1.76267
ZnS (blend)	4:4	1.63806
ZnS (würtzite)	8:4	1.64132
CaF <sub>2</sub> (florit)	8:4	2.51939
TiO <sub>2</sub> ( rutil )	6:3	2.408
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (korondum)	6:4	4.1719

Coulomb çekim enerjisini dengeleyecek itme enerjisi olmadığı zaman kararlı örgü meydana gelmez. Çekim enerjisi sonsuz küçük mesafelerde sonsuz olur. Şüphesiz iyonlar sadece pozitif ve/veya negatif yüke sahip parçacıklar değildir. Birbirlerine yaklaştıkları zaman birbirlerini iten elektron bulutlarına sahiptirler. İtme şekil 2.16’ da ( ince çizgi) gösterilmiştir. Bu itme büyük mesafelerde ihmal edilebilir. Fakat iyonlar yaklaştıkça itme kuvveti artar. Born, itme enerjisini (  $E_R$  ) şu şekilde ifade etmiştir:

$$E_R = \frac{B}{r^n} \quad (2.4)$$

$B$  bir sabit  $n$  ise Born eksponenti olup deneysel olarak elde edilebilir.

Bir mol (Avagadro sayısı =  $N$ ) tanecik içeren kristal örgünün toplam enerjisi

$$U = E_{\text{Ç}} + E_R = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0r_0} + \frac{NB}{r^n} \quad (2.5)$$

şeklinde bulunur. Şekil 2.16'da eğrinin minimumu denge halini gösterir. Bu durumda denklem 2.5 ile verilen eşitlik şöyle olur:

$$\frac{dU}{dr} = 0 = -\frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0r^2} - \frac{nNB}{r^{n+1}} \quad (2.6)$$

Bu ifade fiziksel olarak itme ve çekim kuvvetlerinin dengede olduğunu gösterir. Bu son eşitlikten  $B$  sabitinin değeri çekilerek denklem 2.5' de yerine konulduğunda denge enerjisi bulunur:

$$B = -\frac{AZ^+Z^-e^2r^{n-1}}{4\pi\epsilon_0n}$$

$$U_0 = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0r} - \frac{AZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0rn}$$

$$U_0 = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (2.7)$$

Bu ifade iyonik bir bileşiğin örgü enerjisini verir ve Born-Lande eşitliği olarak bilinir. Bu son eşitlik yukarıda belirtilen faktörleri içermemesine rağmen oldukça doğru değerler verir. Böylece, kristal yapısı (doğru  $A$  ve  $r_0$  için) bilinen iyonik bileşiklerin örgü enerjileri hesaplanabilir. Bu iki bilgiyi de x-ışını difraksiyonu çalışmalarından bulmak mümkündür.



Bohr eksponentinin ( $n$ ) değeri sarılan iyonun elektron yapısına bağıdır. Büyük iyonlar bağıl olarak büyük elektron yoğunluğuna sahiptir. Dolayısı ile büyük  $n$  değerlerine sahiptir. Pauling tarafından kullanılan genel değerler iyon konfigürasyonuna bağıl olarak Tablo 2.5' de verilmiştir.

Tablo2.5.Bazı elementlerin iyon konfigürasyonlarına bağıl Born eksponentleri

İyon Konfigürasyonu	$n$
He	5
Ne	7
Ar, Cu <sup>+</sup>	9
Kr, Ag <sup>+</sup>	10
Xe, Au <sup>+</sup>	12

Yukarda verilen itme enerjisi ifadesi yerine, birçok başka fonksiyonlar teklif edilmektedir.

Bu şekilde hesaplanan örgü enerjisinden başka, örgünün enerjisine katkıda bulunan üç enerji çeşidi daha vardır:

**1. Vander Waals veya London kuvvetleri:** Tüm atom, iyon ve moleküller arasında elektronların hareketinden kaynaklanan çok zayıf kuvvetlerdir. Bu etkileşim  $1/r^6$  ile orantılıdır. Bu kuvvetler atom ve iyonların polarizasyon ve iyonlaşma enerjilerinden hesaplanabilir.

**2. Sıfır nokta enerjileri:** Kristaldeki iyonların mutlak sıfırda dahi sahip oldukları titreşimden kaynaklanır. Kristaldeki titreşim frekanslarından hesaplanır.

**3. Isı kapasitesi düzelmesi:** Mutlak sıfırdan daha yüksek sıcaklıklarda  $\Delta E$  değerinin de eklenmesi zorunludur. Burada  $C_v$  ilgili maddenin ısı kapasitesidir.

$$\Delta E = \int_0^T [C_{v(MX)} - C_{v(M)} - C_{v(X)}] dt \quad (2.8)$$

Birkaç alkali halojenür için bu enerji değerleri  $kJ/mol$  olarak Tablo 2.6' da verilmiştir.

Tablo 2.6. Bazı alkali halojenürler için enerji değerleri

Enerji	LiF	NaCl	CsI
Coulomb	-12.4	-8.82	-6.4
İtme	+1.4	+1.03	+0.63
Vander Waals	-0.17	+0.13	+0.48
Sıfır nokta	+0.17	+0.08	+0.3

## 2.7. İyonik Yarıçaplar

Basit elektrostatik modelin başarısı, iyonların varlığına dair düşünceyi doğrular. İki zıt yüklü iyonun merkezleri arasındaki uzaklık  $r_0$  ( $r_+ + r_-$ ) olarak belirtilmişti.  $r_+$  ve  $r_-$  ölçülebilir mi? Doğrudan deneysel olarak ölçmek mümkün değildir.

Tablo 2.7' de alkali halojenlerin  $r_0$  değerleri görülmektedir. CsBr, CsCl, CsI hariç (bunlar CsCl yapısındadır) bu bileşiklerin hepsi NaCl yapısında kristallenir.

Tablo 2.7. Alkali halojenlerin  $r_0$  değerleri

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
Li <sup>+</sup>	201 (56)	257 (18)	275 (27)	302
	(30)	(24)	(23) (21)	
Na <sup>+</sup>	231 (50)	281 (17)	298 (25)	323
	(35)	(33)	(33)	(30)
K <sup>+</sup>	266 (48)	314 (15)	329 (23)	353

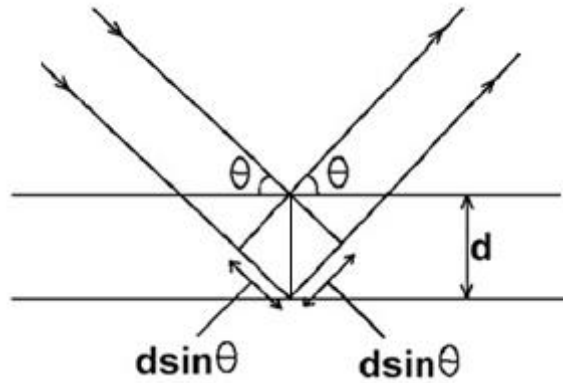
Bu sonuçlar iyonik yarıçapların yaklaşık sabit olduklarını gösterir. Eğer bir iyonun yarıçapı ölçülebilirse diğerleri de bulunabilir.

İyon yarıçaplarını ilk kez Lande (1920'de) ölçmüştür. Lande' ye göre  $\text{Li}^+$  gibi küçük bir iyon  $\Gamma$  gibi büyük iyonların oluşturduğu örgü boşluğuna tam olarak yerleşmektedir.  $2r_0$  ve  $r_0$ 'ın sayısal değerleri x-ışını difraksiyonu ile ölçülür.  $2r_0/2 = r_0$  olarak hesaplanır ( $r_0 = 213 \text{ pm}$ ).  $r_0 = r_- + r_+$  eşitliğinden  $r_+$ , yani  $\text{Li}^+$ 'nin yarıçapı bulunur.  $\text{LiX}$  ( $\text{Br}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ) bileşikler de incelenerek X iyonlarının yarıçapları ölçülür.  $\text{Br}^- = 188 \text{ pm}$ ,  $\text{Cl}^- = 172 \text{ pm}$ ,  $\text{F}^- = 132 \text{ pm}$  bulunur. Benzer şekilde  $\text{Na}^+ = 99$ ,  $\text{K}^+ = 142$ ,  $\text{Rb}^+ = 155 \text{ pm}$  değerleri hesaplanır. Bu değerlerin doğruluğu Lande hipotezinin doğruluğuna bağlıdır. Bugün, genellikle kabul edilen değerler Lande' nin değerlerinden birkaç pm farklıdır[18].

## 2.8. Ters Örgü

### 2.8.1. Kristallerde dalga kırınımı

Kristal yapısı foton, nötron ve elektronların kırınımı yoluyla incelenir. Kırınım dalga boyuna ve kristal yapısına bağlıdır.  $5000 \text{ \AA}$  kadar optik dalga boylarında bir dalganın kristal atomlarının her birinden saçılması sonucu bildiğimiz optik kırınım meydana gelir. Gelen radyasyonun dalga boyu örgü sabiti boyutlarında veya daha küçük ise, bu kez kırınım olayı çok farklı doğrultularda oluşabilir.



Şekil 2.17. Bragg denklemi  $2d \sin \theta = n\lambda$ 'nin bulunması

Bir kristalden kırınım olayının basit bir açıklaması W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. Paralel örgü düzlemlerinin  $d$  aralıkları ile sıralandığı düşünülün (Şekil 2.17.). Gelen

ışın kâğıt düzlemi içindedir. Komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı  $2d\sin\theta$  olur ve  $\theta$  düzlemlerle yapılan açıdır. Yapıcı girişim olayı için, ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki bu yol farklarının dalga boyunun tam katları olması gerekir:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.9)$$

Bu Bragg yasasıdır. Bragg yasasının gerçekleşebilmesi için  $\lambda \leq 2d$  olması gerekir. Bragg yasası örgünün periyodik oluşunun bir sonucudur. Dikkat edilirse her örgüye konulabilecek baz atomlarının cinsine bağlı değildir. Ancak bazın bileşimi Denklem 2.9' da  $n$  ile gösterilen değişik mertebelerden yansıyan ışının şiddetini etkiler.

### 2.8.2. Saçılan dalga genliği

Bragg'ın ispat ettiği Denklem 2.9. örgü noktalarından saçılan ışınların yapıcı girişim oluşturabilme koşulunun basit ama net bir ifadesidir. Ancak, baz atomlarından oluşan saçılmanın şiddetini belirlemek için daha derin bir analiz yapmak gerekir.

Kristal  $\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3$  şeklindeki her ötelemeye göre değişmez kalır. Burada  $u_1, u_2, u_3$  tamsayılar ve  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  kristal eksenleridir. Kristalin yerel her fiziksel özelliği (örneğin, yük yoğunluğu, elektron sayı yoğunluğu veya manyetik moment yoğunluğu)  $\vec{T}$  altında değişmez kalır.

Burada önemli olan, elektron sayı yoğunluğu  $n(\vec{r})$ ' nin  $\vec{r}$  konumuna göre ve  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  yönlerinde periyodik bir fonksiyon oluşudur. O halde,

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r}) \quad (2.10)$$

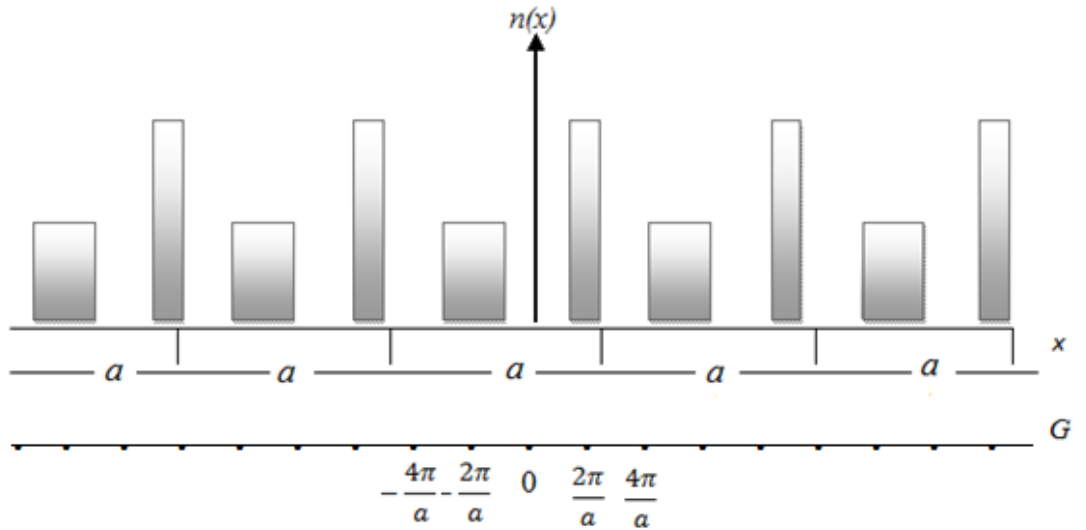
yazılabilir ve bu periyodik fonksiyon Fourier analizi için ideal bir durumdur. Bir kristalin en önemli özellikleri elektron yoğunluğunun Fourier bileşenleri ile doğrudan ilişkili olurlar.

Önce, tek boyutta  $x$  yönünde ve  $a$  periyotlu bir  $n(x)$  fonksiyonu ele alalım

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0}^{\infty} \left( C_p \cos \frac{2\pi p x}{a} + S_p \sin \frac{2\pi p x}{a} \right) \quad (2.11)$$

olur. Burada  $p$  pozitif tamsayılar  $C_p$  ve  $S_p$  reel sabitler olup seri açılımının Fourier katsayılarıdır.  $2\pi/a$  faktörü  $n(x)$ 'in periyotlu olmasını sağlar.

$2\pi p/a$  faktörü kristalin Fourier uzayında veya ters uzayda bir nokta olarak düşünülebilir. Tek boyutta bu noktalar bir doğru üzerinde yer alırlar.



Şekil 2.18. Periyodu  $a$  olan bir  $n(x)$  fonksiyonu ve onun Fourier dönüşümünde kullanılan  $2\pi p/a$  terimleri

Denklem 2.11' deki seri daha kısa olarak

$$n(x) = \sum_p n_p e^{i2\pi p x / a} \quad (2.12)$$

şeklinde yazılırsa toplama tüm tam sayılar üzerinden olur.

Fourier analizini üç boyutlu periyodik bir  $n(\vec{r})$  fonksiyonuna genişletmek kolaydır. Bunun için öyle  $\vec{G}$  vektörler kümesi bulmalı ki

$$n(\vec{r}) = \sum_p n_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.13)$$

olarak yazılabilir ve her  $\vec{T}$  ötelemesine göre değişmez kalsın. Bulunacak  $n_G$  katsayıları x-ışınları saçılma genliğini belirler.

Denklem 2.13'ün ters dönüşümü sonucu

$$n_G = \frac{1}{V_c} \int dV n(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.14)$$

bulunur. Burada  $V_c$  kristalin ilkel hücre hacmidir.

Elektron yoğunluğunun Fourier analizi için  $\vec{G}$  vektörleri bulunmalıdır. Ters örgünün eksen vektörleri  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  olmak üzere

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (2.15)$$

eşitlikleri yazılır. Eğer  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  kristal örgünün eksen vektörleri ise  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  ters örgünün eksen vektörleri olurlar. Denklem 2.15'de tanımlanan her vektör kristal örgünün diğer iki eksenine dik olur. Bu açık yazılırsa

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.16)$$

olup  $i = j$  ise  $\delta_{ij} = 1$  ve  $i \neq j$  ise  $\delta_{ij} = 0$ 'dır.

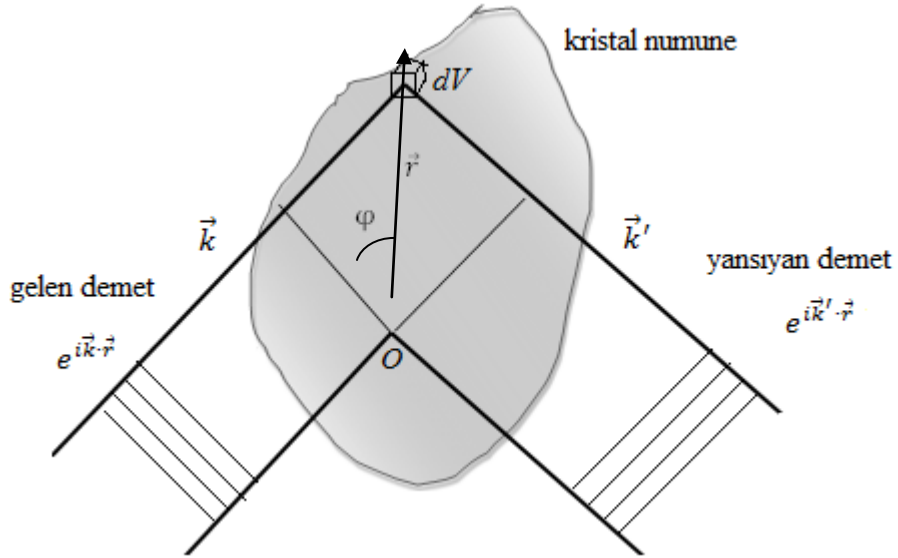
Ters örgü noktaları için en genel öteleme vektörü  $\vec{G} = v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3$  olup  $v_1, v_2, v_3$  tamsayılarıdır. Bu yapıdaki  $\vec{G}$  vektörüne ters örgü öteleme vektörü denir.

Her kristal yapısına bağı olarak iki vektör vardır: kristal örgüsü ve ters örgü. Bir kristalden oluşan x-ışınları saçakları kristal ters örgüsünün resmidir. Ters örgü kristalin Fourier uzayındaki örgüsüdür. Dalga vektörleri daima Fourier uzayında çizilir ve bu uzayda her noktanın dalgayı tanımlayıcı bir özelliği vardır, ancak kristal yapısıyla tanımlanan  $\vec{G}$  vektörlerinin özel bir anlamı vardır. Denklem 2.13. ve kristalin  $\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3$  ötelemeleri altında değişmez kaldığı gerçeği kullanılırsa

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_p n_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{T}} \quad (2.17)$$

$e^{i\vec{G}\cdot\vec{T}} = 1$  olacaktır, çünkü  $e^{i\vec{G}\cdot\vec{T}} = e^{i2\pi(\text{tamsayı})}$  olup  $e^{i2\pi(\text{tamsayı})} = 1$  'dir. O halde aranan  $n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r})$  koşulu  $\vec{G}$  ters örgü vektörleri ile sağlanmış olur.

**Teorem:**  $\vec{G}$  ters örgü öteleme vektörleri, olabilecek tüm x-ışını yansımalarını belirler.



Şekil 2.19. Kristal numunede konumları  $\vec{r}$  kadar farklı iki noktadan saçılan ışınlar

Şekil 2.19’da görüldüğü gibi gelen  $\vec{k}$  dalgasının  $O$  ve  $\vec{r}$  noktaları arasındaki yol farkı  $r \sin \phi$ ’ dir. Buna karşılık gelen faz farkı  $( 2\pi r \sin \phi ) / \lambda$  olup  $\vec{k} \cdot \vec{r}$ ’ye eşittir. Saçılan dalganın faz farkı ise  $-\vec{k}' \cdot \vec{r}$ ’dir.

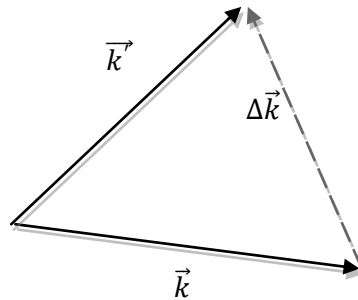
Toplam faz farkı  $(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}$  olup  $dV$  hacim elemanından saçılan dalganın  $O$  etrafındaki hacim elemanından saçılan dalgaya göre faz faktörü  $e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}}$  olur. Gelen ve yansıyan ışınların dalga vektörleri sırasıyla  $\vec{k}$  ve  $\vec{k}'$ ’dür. Bir hacim elemanından saçılan dalganın genliği oradaki yerel elektron yoğunluğu  $n(\vec{r})$  ile orantılıdır.  $\vec{k}$  yönünde saçılan dalganın toplam genliği bu  $n(\vec{r})dV$  katkılarının  $e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}}$  faz faktörüyle çarpımının tüm kristal hacmindeki integraline eşittir.

Diğer bir deyişle, saçılan elektromanyetik dalganın elektrik veya manyetik alan vektörlerinin genlikleri,  $F$  saçılma genliği denilen şu integralle orantılıdır:

$$F = \int dV n(\vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} = \int dV n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.18)$$

$$\vec{k} + \Delta\vec{k} = \vec{k}' \quad (2.19)$$

Burada  $\Delta\vec{k}$  dalga sayındaki değişmeyi gösterir ve saçılma vektörü adını alır (Şekil 2.20). Elastik saçılmada vektörlerin büyüklüğü eşittir:  $k = k'$ . Ayrıca periyodik bir örgüden Bragg saçılması için  $\Delta\vec{k} = \vec{G}$  olmalıdır.



Şekil 2.20. Saçılma vektörü  $\Delta\vec{k}$ ’ nın tanımı



Denklem 2.18. ve Denklem 2.13. birlikte düzenlenirse saçılma genliği

$$F = \sum_G \int dV n_G e^{i(\vec{G}-\Delta\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (2.20)$$

olarak bulunur. Saçılma vektörü ile ters örgü vektörü birbirine eşit olduğunda, yani

$$\Delta\vec{k} = \vec{G} \quad (2.21)$$

olduğunda üstel fonksiyonun argümanı sıfır olur ve  $F = Vn_G$  bulunur.

Elastik saçılmada enerji korunacağından gelen ve saçılan dalga vektörlerinin büyüklükleri eşit olur ve  $k^2 = k'^2$  yazılabilir. Denklem 2.19. veya Denklem 2.21.kullanılırsa kırınım koşulu  $(\vec{k} + \vec{G})^2 = k^2$  veya

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 = 0 \quad (2.22)$$

olarak yazılabilir. Periyodik bir örgüden elastik saçılma teorisinin ana sonucu budur.  $\vec{G}$  ters örgü vektörü ise  $-\vec{G}$  de bir öyledir. Bu değişiklik yapılırsa kırınım koşulu olarak sık kullanılan bir ifade yazılır:

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 \quad (2.23)$$

Denklem 2.23. Bragg koşulu olan Denklem 2.9' un değişik bir ifadesidir. O zaman  $(hkl)$  indisli paralel örgü düzlemleri arasındaki uzaklık  $d(hkl)=2\pi/G$  olur. Buna göre,  $2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$  koşulu

$$2d(hkl)\sin\theta = \lambda \quad (2.24)$$

olarak yazılabilir.

### 2.8.3. Laue denklemleri

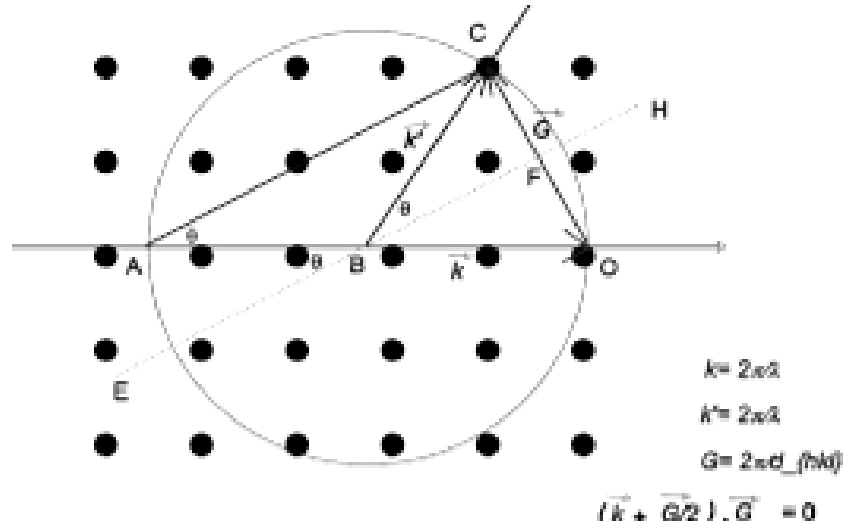
Kırınım teorisinin sonucu olan Denklem 2.21. farklı bir şekilde ifade edilirse Laue denklemleri elde edilir. Bu denklemlerin yararı geometrik yoruma açık olmalarındandır. Hem  $\Delta\vec{k}$  ve hem de  $\vec{G}$ 'nin  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  ile skaler çarpımlarını alıp, Denklem 2.16. ve  $\vec{G} = v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3$  kullanılırsa

$$\vec{a}_1 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi v_1; \quad \vec{a}_2 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi v_2; \quad \vec{a}_3 \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi v_3 \quad (2.25)$$

eşitlikleri elde edilir. Bu denklemin basit bir geometrik yorumu vardır. Birinci denklem  $\Delta\vec{k}$  vektörünün  $\vec{a}_1$  eksenli bir koni yüzeyinde bulunacağını söylemektedir.

O halde,  $\Delta\vec{k}$ 'nin bir yansıma sırasında bu üç denklemini de sağlayabilmesi için üç koni yüzeyinin ara kesitinde olmalıdır. Bu çok katlı bir koşuldur.

Ewald çizimi denilen ilginç bir teknik Şekil 2.21'de gösterilmiştir. Bu teknik, üç boyutta kırınım koşulunu sağlayabilmek için gerekli olan koşulu görmeyi sağlar.



Şekil 2.21. Ewald küresi

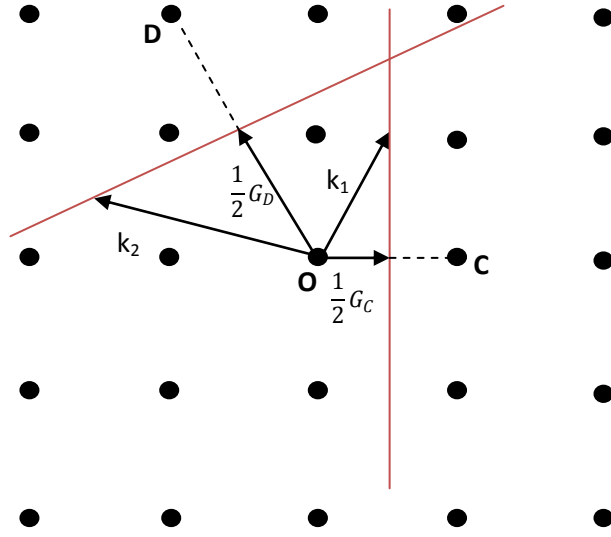
Şekil 2.21'deki noktalar ters örgü noktalarıdır  $\theta$  ise Bragg saçılma açısıdır. Bu tekniğe göre  $k = 2\pi / \lambda$  'lık küre çizilir. Eğer bu küre yüzeyi başka bir örgü noktasından geçiyorsa saçılma gerçekleşir.

#### 2.8.4. Brillouin bölgeleri

Katıhal fiziğinde en çok kullanılan kırınım koşulu Brillouin tarafından ifade edilmiştir. Bu koşul elektronların band teorisi ve diğer elemanter uygulamalar için çok yararlıdır. Bir Brillouin bölgesi ters örgüde Wigner-Seitz ilkel hücresi olarak tanımlanır. Brillouin bölgesinin önemi, Denklem 2.22'deki  $2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$  'nin çarpıcı bir geometrik ifadesi olduğundandır. Eşitliğin her iki tarafı 4 ile bölünürse;

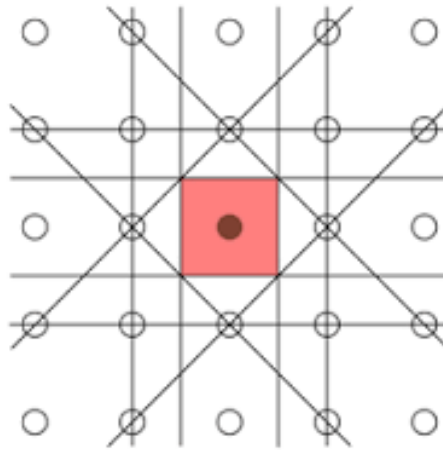
$$\vec{k} \cdot \left(\frac{1}{2}\vec{G}\right) = \left(\frac{1}{2}G\right)^2 \quad (2.26)$$

olur. Ters uzayda  $\vec{k}$  ve  $\vec{G}$  vektörleri ile çalışılır. Orijini bir ters örgü noktasına birleştiren bir  $\vec{G}$  vektörü seçip bu vektörün tam orta noktasından bir dik düzlem çizilsin. Bu düzlem Brillouin bölgesinin sınırının bir parçasıdır (Şekil 2.22a). Bir x-ışını demetinin kristalden kırınım yapabilmesi için  $\vec{k}$ 'nın büyüklüğü ve yönü Denklem 2.26. koşulunu sağlamalıdır. Bu durumda saçılan dalga vektörü  $\vec{k} - \vec{G}$  yönünde olup,  $\Delta\vec{k} = -\vec{G}$  olacaktır. O halde Brillouin bölgesi Bragg yansıması veren tüm dalga vektörlerini gösterir.



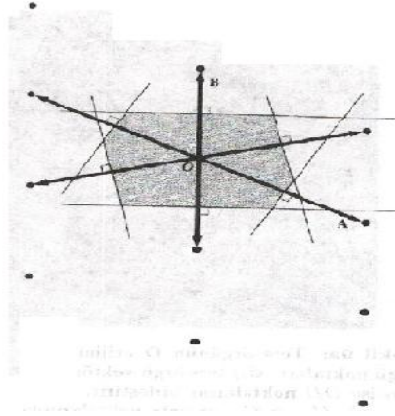
Şekil 2.22. a) Ters örgünün 'O' orijini çevresindeki ters örgü vektörleri

Ters örgü vektörlerini ortadan kesen düzlemler kümesi bir kristalde dalga iletimi teorisinde büyük önem taşır. Orijinden çizilip de bu düzlemlerden birinin üzerinde biten dalga vektörüne sahip bir dalga kırınım koşulunu sağlayacaktır. Bu düzlemler kristalin Fourier uzayını bölgelere ayırırlar; örneğin iki boyutlu kare örgü için Şekil 2.22.b)'de çizildiği gibi. Merkezdeki kare hücre, ters örgünün ilkel hücresi ve aynı zamanda Wigner-Seitz tipi hücredir.

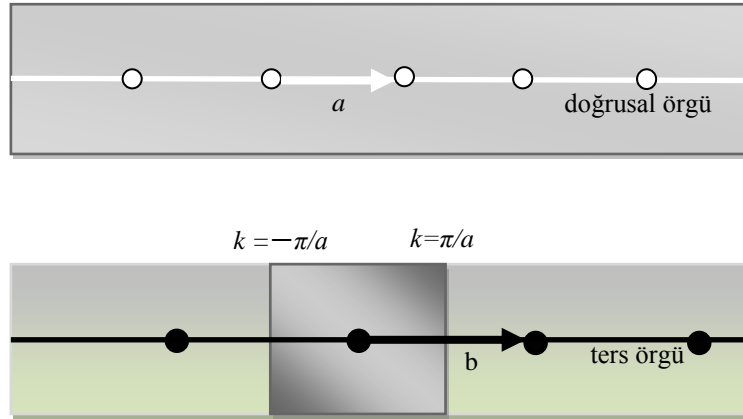


Şekil 2.22. b) Kare ters örgüde Wigner-Seitz yöntemi ile Brillouin bölgelerinin çizimi (renkli kısım birinci Brillouin bölgesidir)

Ters örgünün merkezindeki hücre katılar teorisinde önemli bir yer tutar ve birinci Brillouin bölgesi adını alır. Birinci Brillouin bölgesi, ters örgünün orijininden çizilen ters örgü vektörlerini ortadan kesen düzlemlerin oluşturduğu en küçük hacimdir. Şekil 2.23'de iki boyutlu eğik örgünün Şekil 2.24'de tek boyutlu lineer örgünün birinci Brillouin bölgeleri gösterilmiştir. Lineer örgünün bölge sınırları  $\pm\pi / a'$  da oluşur ( $a$  örgü sabitidir).



Şekil 2.23. İki boyutta eğik örgüde birinci Brillouin bölgesinin çizimi



Şekil 2.24. Tek boyutta kristal örgü ve ters örgü

#### 2.8.4. Hücre bazının Fourier analizi

Denklem 2.21'deki kırınım koşulu  $\Delta\vec{k} = \vec{G}$  sağlandığında saçılma genliği Denklem 2.18. ile verilir.  $N$  hücreden oluşan bir kristal için bunun ifadesi

$$F_G = N \int dV n(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} = NS_G \quad (2.27)$$

olur. Burada  $S_G$  yapı faktörü adını alır ve bir köşesi  $\vec{r} = 0$ 'da olan bir hücre üzerinden alınan integrallerle tanımlanır.

Bazen  $n(\vec{r})$  elektron yoğunluğunu, bir hücredeki her  $j$  atomuna bağlı  $n_j$  elektron yoğunluk fonksiyonları toplamı olarak yazmak kolaylık sağlar.  $j$ . atomun merkezi  $\vec{r}_j$  ise  $n_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$  fonksiyonu bu atomun  $\vec{r}$ 'deki elektron yoğunluğuna katkısını verir. Hücredeki tüm atomların  $\vec{r}$ 'de oluşturduğu elektron yoğunluğu, hücre bazındaki  $s$  elektronun toplam katkısıdır:

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^s n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (2.28)$$

$n(\vec{r})$ 'yi bu şekilde ayrıştırma işlemi tek değildir, çünkü her atoma ne kadar yük bağlı olduğu her zaman tam olarak bilinemez.

Denklem 2.27. ile tanımlanan yapı faktörü bir hücredeki  $s$  tane elektronun her biri için integraller toplamı olarak yazılabilir  $\vec{\rho} = (\vec{r} - \vec{r}_j)$ :

$$S_G = \sum_j^s \int dV n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} = \sum_j e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_j} \int dV n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\rho}} \quad (2.29)$$

Buradan atomik yapı faktörü

$$f_i = \int dV n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\rho}} \quad (2.30)$$

eşitliği ile tanımlanır. Denklem 2.29. ve 2.30. birleştirilirse bazın yapı faktörü

$$S_G = \sum_j f_j e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}_j} \quad (2.31)$$

şeklinde yazılabilir.

## 2.9. Serbest Elektron Fermi Gazı

Metallerin özelliklerinin büyük bir bölümü serbest elektron modeli ile açıklanabilir. Bu modele göre atomların valans elektronları kristal ortamda iletkenlik elektronlarına dönüşür ve metal içinde serbestçe hareket edebilirler.

Serbest elektron modelinin en iyi işlediği metallerde bile, iletkenlik elektronlarının yük dağılımı iyon merkezlerinin kuvvetli elektrostatik etkileşmesini yansıtır. Serbest elektron modelinin en büyük yararı iletkenlik elektronların kinetiğine bağlı özelliklerde kendini gösterir.

Tek valanslı  $N$  tane atomdan oluşan bir kristalde  $N$  iletkenlik elektronu ve  $N$  pozitif iyon merkezi bulunur.  $\text{Na}^+$  iyonu, serbest iyonun  $1s$ ,  $2s$  ve  $2p$  yörüngelerinde bulunan  $10$  elektrona sahip olup bunların metal içindeki dağılımı yaklaşık olarak serbest iyonunki ile aynıdır.

Metalik özelliklerin serbest elektron hareketi açısından yorumlanması kuantum mekaniğinin bulunuşundan çok önce başlamıştır. Klasik teori birçok olayda şaşırtıcı başarılar elde etmiştir, örneğin Ohm yasası veya elektrik ve ısı iletkenliği arasındaki ilişki gibi. Ancak klasik teori ısı sığası veya iletkenlik elektronlarının manyetik duygunluğu gibi sorunları açıklamakta başarısızdır. Bu başarısızlığın sebebi serbest elektron modeli değil Maxwell dağılım fonksiyonudur.

Bir zorluk daha vardır ki, değişik türde birçok deney şunu göstermektedir: metaldeki bir iletkenlik elektronu, diğer elektronlardan ve iyon merkezlerinden saçılmadan, doğrusal bir çizgide uzun mesafeler gidebilmektedir. Alçak sıcaklıklarda çok saf bir metalde ortalama serbest yol, atomlar arası uzaklığın  $10^8$  katı ( $1\text{cm}$ ' den fazla) olabilmektedir.

Bir yoğun madde ortamı bir elektrona nasıl bu kadar saydam olabilmektedir? Sorunun yanıtı iki kısımda verilebilir: a) İletkenlik elektronları periyodik bir örgüdeki iyon merkezlerinden saçılmaya uğramazlar, çünkü kuantum madde dalgaları periyodik yapılarda serbestçe ilerleyebilirler. b) Bir iletkenlik elektronu diğer iletkenlik elektronları tarafından çok nadir olarak saçılmaya uğrar. Bu Pauli dışlama ilkesinin bir sonucudur. Serbest elektron Fermi gazı deyiimiyle, Pauli ilkesine uyan serbest elektronların oluşturduğu gaz anlaşılır.

### 2.9.1. Enerji düzeyleri ve Fermi enerjisi

Bu kesimde kuantum teorisi ve Pauli ilkesini hesaba katarak tek boyutlu bir serbest elektron gazı incelenecek. Kütlesi  $m$  olan bir elektron iki tarafında sonsuz duvarlar olan  $L$  uzunlukta bir bölgeye kapatılmış olsun (Şekil 2.25). Elektronun dalga fonksiyonu  $H\varphi = \epsilon\varphi$  Schrödinger dalga denkleminin bir çözümü olur. Potansiyel enerji ihmal edilirse  $H = \frac{p^2}{2m}$  olup  $p$  momentumdur. Kuantum teorisinde  $p$  momentumu  $-i\hbar \frac{d}{dx}$  operatörüyle temsil edilir ve

$$H\varphi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = \epsilon_n \varphi_n \quad (2.32)$$

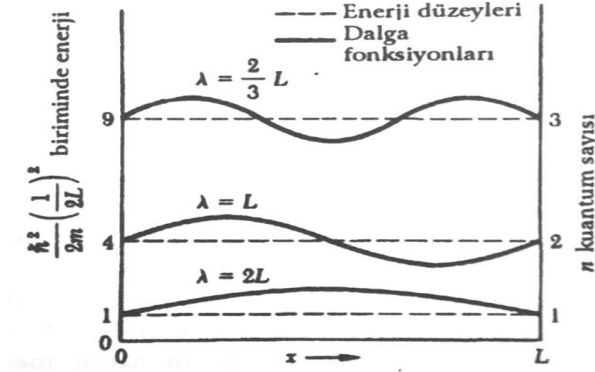
yazılır. Burada  $\epsilon_n$  elektronun bir  $n$  yörüngesindeki enerjisidir.

Denklem 2.32. ikinci dereceden sabit katsayılı lineer homojen diferansiyel denklem olup  $\varphi = e^{\alpha x}$  çözümleri önerilerek çözülür. Bu ifade Denklem 2.32'de yerine yazılırsa ve  $k$  dalga sayısı olmak üzere  $k = \frac{2m\epsilon}{\hbar^2}$  dönüşümü uygulanırsa  $\alpha = \pm ik$  bulunur. Yani normalize olmamış dalga fonksiyonu

$$\varphi = Ce^{ikx} + De^{-ikx} \quad (2.33)$$



şeklinde bulunur. Elektron  $0 \leq x \leq L$  koordinatları arasında hapsedilmişsa sınır koşulları da kullanılarak ve normalize ederek özfonksiyonu ve enerji özdeğerleri aşağıdaki gibi olur:



Şekil 2.25. L uzunlukta bir doğru üzerine hapsedilmiş  $m$  kütleli bir elektronun ilk üç enerji düzeyi ve dalga fonksiyonları

$$\varphi_n = \frac{1}{\sqrt{L}} \sin kx, \quad [k = 2\pi/\lambda_n, n \lambda_n/2 = L \text{ olup } k = n\pi/L \text{ olur ve } k = \frac{2m\epsilon}{\hbar^2}] \quad (2.34)$$

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (2.35)$$

Bu doğru üzerine  $N$  tane elektron yerleştirmek istendiğinde Pauli dışlama ilkesi herhangi iki elektronun tüm kuantum sayılarının aynı olamayacağını söyler. Buna göre, her yörünge bir tek elektron tarafından doldurulur. Bu ilke atom, molekül ve tüm katılardaki elektronlar için geçerlidir.

Doğrusal bir katıda  $n$  baş kuantum sayısı herhangi pozitif tamsayı değerleri ve  $m_s$  manyetik kuantum sayısı ise spin yönüne göre  $\pm 1/2$  değerleri alabilir. Buna göre,  $n$  ile belirtilen yörüngede, biri yukarı spinli diğeri aşağı spinli olmak üzere, en fazla 2 elektron bulunabilir.

Aynı enerjiye sahip birden fazla yörünge olabilir. Aynı enerjili yörüngeler sayısına katlılık denir.

$N$  tane elektron  $n = 1$ 'den itibaren yüksek enerjilere doğru sıralandığında en yüksekte kalan dolu yörünge kuantum sayısı  $n_F$  olsun. Her yörüngede 2 elektron olacağından  $n_F = N/2$  olur. Burada  $n_F$  en yüksek enerjili yörünge kuantum sayısıdır.

Fermi enerjisi,  $N$  elektronlu sistemin taban durumunda en yüksekteki dolu olan yörünge enerjisi olarak tanımlanır. Denklem 2.35'de  $n = n_F$  alınır, ek boyutta Fermi enerjisi bulunur:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{n_F \pi}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{N\pi}{2L} \right)^2 \quad (2.36)$$

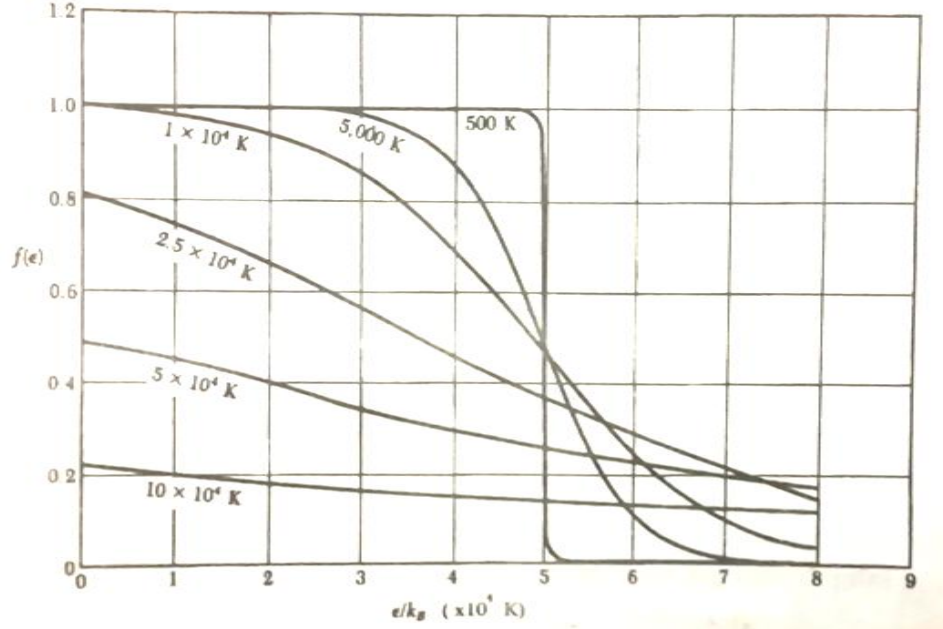
Taban durumu sistemin mutlak sıfırdaki ( $T = 0K$ ) durumudur. Sıcaklık arttığında ne olur? Bu istatistik mekanik konusudur ve çözümü Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu olur.

Sıcaklık arttığında elektron gazının kinetik enerjisi artar. Mutlak sıfırda boş olan bazı enerji düzeyleri dolmaya, dolu olan bazı düzeyler de boşalmaya başlar ( Şekil 2.26). Şekil üç boyutlu Fermi gazı içindir. Toplam parçacık sayısı sabit ve sıcaklıktan bağımsızdır. Fermi-Dirac dağılımı, ısısal dengedeki ideal bir elektron gazında enerjisi  $\epsilon$  olan bir yörünge dolu olma olasılığını verir:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad (2.37)$$

$\mu$  parametresi sıcaklığın bir fonksiyonudur. Verilen bir problemde  $\mu$ ' nün seçimi, toplam elektron sayısını doğru (yani  $N$ ) verecek şekilde yapılır. Mutlak sıfırda  $\mu = \epsilon_F$  olur, çünkü  $T \rightarrow 0$  olurken  $\epsilon = \epsilon_F = \mu$  değerinde  $f(\epsilon)$  fonksiyonu 1 (dolu) değerinden 0 (boş) değerine kesikli bir düşüş yapar. Tüm sıcaklıklarda  $\epsilon = \mu$  olduğunda  $f(\epsilon) = 1/2$  değerini alır, çünkü bu değerde Denklem 2.37'nin paydası 2 değerini vermektedir.

$\mu$  büyüklüğüne kimyasal potansiyel adı verilir. Mutlak sıfırda kimyasal potansiyel, en yüksek dolu yörüngenin enerjisi olarak tanımlanan Fermi enerjisine eşittir.



Şekil 2.26. Değişik sıcaklıklarda Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ( $T_F \equiv \epsilon_F/k_B = 50000\text{K}$ )

Dağılım fonksiyonunun yüksek enerjili bölgesinde  $(\epsilon - \mu) \gg k_B T$  olur; bu bölgede  $f(\epsilon) \approx e^{(\epsilon - \mu)/k_B T}$  yazılabilir. Bu limite Maxwell-Boltzmann dağılımı denir.

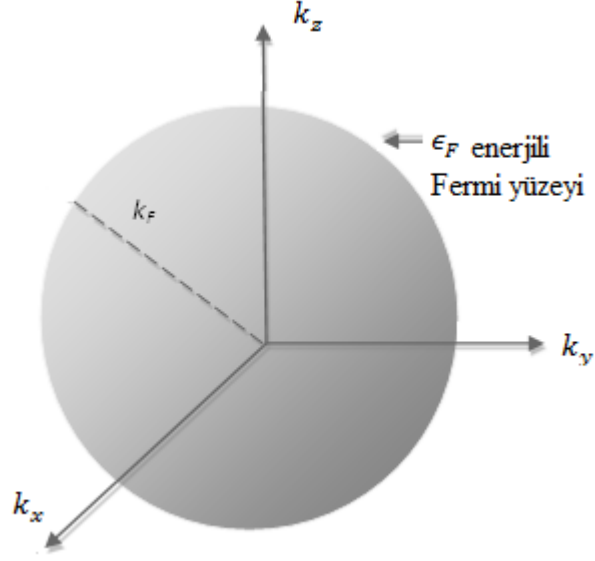
$N$  sayıda serbest elektronlu sistemin taban durumundaki dolu yörüngeler  $\vec{k}$  uzayında bir küre içindeki noktalarla temsil edilebilirler. Kürenin yüzeyindeki enerji Fermi enerjisi olur ve Fermi yüzeyindeki dalga vektörünün büyüklüğü

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \quad (2.38)$$

bağıntısını sağlar (Şekil 2.27).  $k_F$  dalga vektörlü elektronun enerjisi bu eşitlikle verilir.  $\vec{k}$  uzayında her  $(2\pi/L)^3$  hacim elemanı içinde bir dalga vektörü, yani farklı bir

$(k_x, k_y, k_z)$  üçlüsü yer alır. O halde,  $4\pi k_F^3/3$  hacimli küre içindeki toplam yörüngeler sayısı

$$2 \frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = N \quad (2.39)$$



Şekil 2.27.  $N$  sayıda serbest elektron sisteminin taban durumunda, dolu yörüngeler  $k_F$  yarıçaplı bir küreyi doldururlar

olmalıdır. Burada 2 çarpanı, her  $\vec{k}$  için, spin kuantum sayısı  $m_s$ ' nin alabileceği iki değer içindir. Buradan

$$k_F = \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (2.40)$$

bulunur ve Denklem 2.38'den Fermi enerjisi yazılabilir:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (2.41)$$

Fermi yüzeyindeki elektronun hızı ise

$$v_F = \left( \frac{\hbar k_F}{m} \right) = \left( \frac{\hbar}{m} \right) \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (2.42)$$

olur.

Şimdi, birim enerji aralığındaki yörünge sayısı, yani  $D(\epsilon)$  durum yoğunluğunu bulmak için, Denklem 2.41'den enerjisi  $\leq \epsilon$  olan yörünge sayısı çekilirse

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.43)$$

olur ve durum yoğunluğu

$$D(\epsilon) \equiv \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \quad (2.44)$$

şeklinde elde edilir.

## 2.10. Enerji Bantları

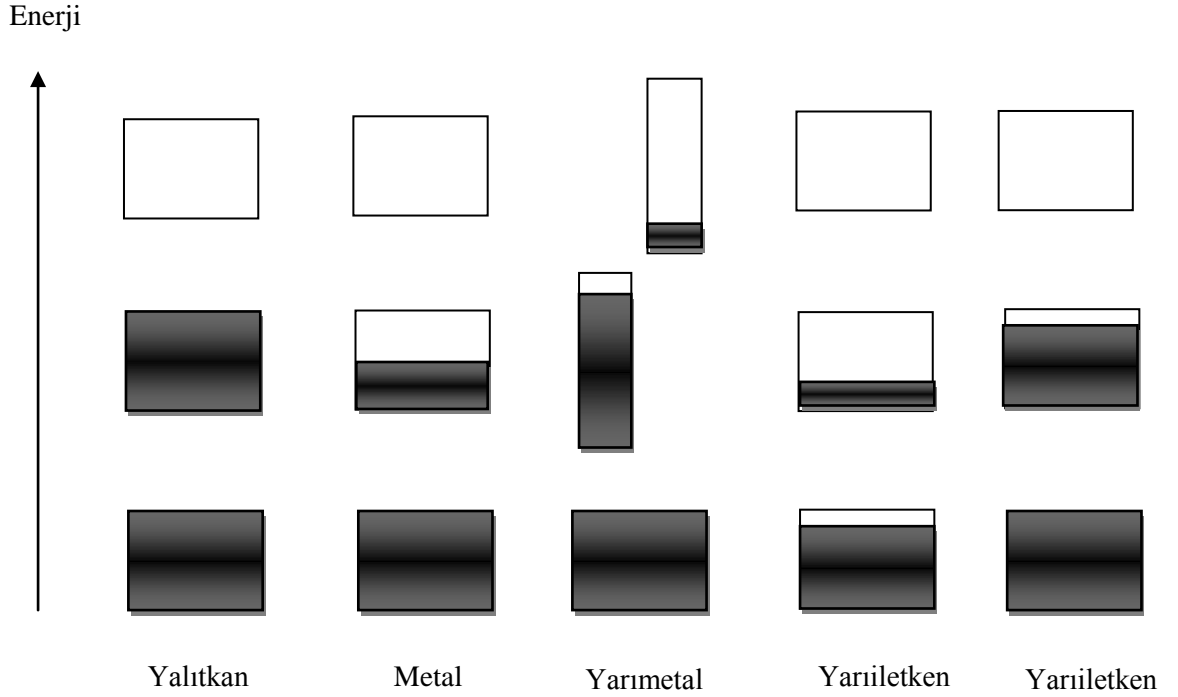
Serbest elektron modeli metallerin ısı sığası, termal iletkenlik, manyetik geçirgenlik ve elektrodinamiği hakkında çok iyi bilgi vermektedir. Ancak, bu model diğer önemli soruları yanıtsız bırakmaktadır: metal, yarımetal, yarıiletken ve yalıtkanlar arasındaki farkı; Hall katsayılarının pozitif değerler alabilmesini; serbest atomlardaki valans elektronlarıyla metaldeki iletken elektronları arasındaki ilişkiyi ve özellikle manyetik transport konusunda olduğu gibi birçok transport özelliklerini açıklayamamaktadır. Bu durumda biraz daha ileri bir teori gerekir.

İyi bir iletkenle iyi bir yalıtkan arasında çarpıcı bir fark vardır.  $1K$  sıcaklıkta saf bir metalin iletkenlik öz direnci  $10^{-10}$  ohm-cm kadar küçük olabilmektedir. İyi bir yalıtkanın

öz direnci  $10^{22}$  ohm-cm kadar yüksek olabilmektedir. Bu  $10^{32}$  mertebelik fark belki de katıların en önemli özelliğidir.

Her katı madde elektron içerir. Kristaldeki elektronlar, elektron yörüngelerinin bulunmadığı enerji bölgeleri ile ayrılmış enerji bantları içinde yer alırlar (Şekil 2.28). Enerji aralıkları veya bant aralıkları denilen bu yasak bölgeler iletkenlik elektron dalgalarının kristal iyonları ile etkileşmesi sonucu oluşur.

İzinli enerjileri tamamen boş veya tamamen dolu ise kristal, bir yalıtkan gibi davranır, çünkü elektronlar bir elektrik alanda hareket edemezler. Bir veya daha çok bant yarı dolu (örneğin %10 veya %90 oranında) ise kristal, bir metal gibi davranır. Bir veya daha çok bant zayıf oranlarda dolu veya boş ise kristal, yarımetal veya yarıiletken olur.



Şekil 2.28. Yalıtkan, metal, yarımetal, ve yarıiletkenlerde izinli enerji bantlarındaki elektron doluluk şeması

İletken ve yalıtkanlar arasındaki farkı anlamak için, serbest elektron modelini genişletmek ve kristaldeki periyodik örgü yapısını hesaba katmak gerekir. Bu yeni durumda ortaya çıkan en önemli özellik, bant aralıklarının oluşabileceği kavramıdır.

Bir kristalde elektronların kazandığı başka önemli özellikler de vardır: örneğin, uygulanan elektrik veya manyetik alanda elektronlar, etkin bir  $m^*$  kütlesine sahipmiş gibi davranırlar. Bu etkin kütle serbest bir elektronun kütlesinden daha küçük, daha büyük veya negatif olabilir. Yine, uygulanan bir elektromanyetik alanda elektronlar pozitif veya negatif  $+e$  veya  $-e$  yüklere sahipmiş gibi davranırlar ki Hall katsayısının negatif veya pozitif değerler almasının açıklaması burada yatar.

### 2.10.1. Yarı serbest elektron modeli

Serbest elektron modelinde, elektronun alabileceği enerji değerleri sıfırdan sonsuza kadar dağılmıştır. Enerji

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (2.45)$$

değerlerini alır. Bir kenarı  $L$  uzunlukta bir küpün periyodik sınır koşulları için dalga sayıları

$$k_x, k_y, k_z = 0 ; \pm \frac{2\pi}{L} ; \pm \frac{4\pi}{L} ; \dots \quad (2.46)$$

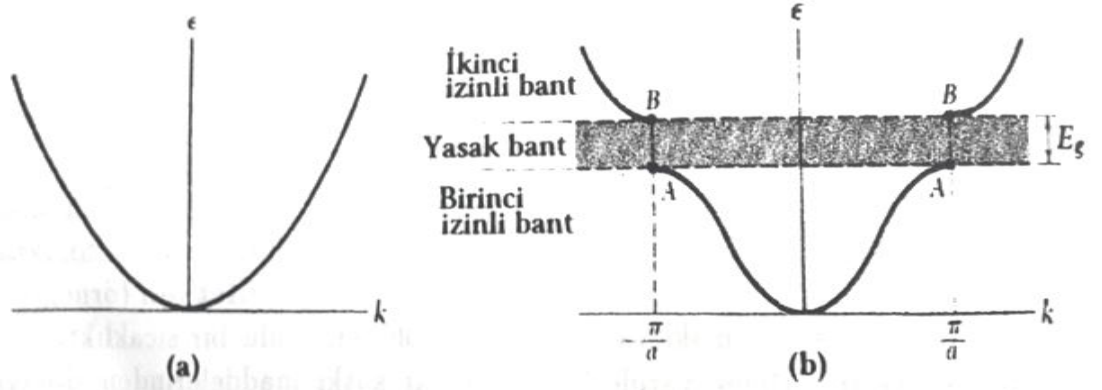
olur. Serbest elektron dalga fonksiyonu ise

$$\varphi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.47)$$

şeklinde  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  momentumuna sahip ilerleyen dalga yapısındadır.

Yarı serbest elektron modelinde bir kristalin bant yapısı, bant elektronları ile periyodik iyon potansiyelleri arasındaki zayıf etkileşme ile açıklanabilir. Bu model metallerde elektron davranışı konusundaki tüm soruları kalitatif olarak açıklayabilmektedir.

Bir kristalde dalga ilerlemesinin karakteristik özelliği Bragg yansımasıdır. Enerji aralıklarının oluşma nedeni kristalde elektron dalgalarının Bragg yansımasıdır. Şekil 2.29'da görüldüğü gibi, Bragg yansıması durumunda Schrödinger denkleminin dalga çözümleri oluşmaz. Bu enerji aralıkları bir katının yalıtkan veya iletken olmasının başlıca nedenidir.



Şekil 2.29. a) Serbest elektronun  $\epsilon$  enerjisinin  $k$  dalga vektörü ile değişimi b) Örgü sabiti  $a$  olan tek atomlu doğrusal örgüde elektron enerjisinin dalga vektörü ile değişimi

Enerji bantlarının oluşmasını basit olarak açıklayabilmek için, örgü sabiti  $a$  olan doğrusal kristal problemine bakılacak. Bant yapısının alt bölgesi Şekil 2.29a'da tamamen serbest elektronlar için, Şekil 2.29b'de yarı serbest fakat  $k = \pm \pi / a$  değerinde bir enerji aralığı olan elektronlar için gösterilmiştir.  $\vec{k}$  dalga sayılı bir dalganın kırınımı için  $(\vec{k} + \vec{G})^2 = k^2$  Bragg koşulu tek boyutta yazılırsa

$$k = \pm \frac{1}{2} G = \pm \frac{n\pi}{a} \quad (2.48)$$



olur. Burada  $G = 2\pi n/a$  ters örgü vektörü ve  $n$  bir tamsayıdır. İlk yansımalar ve ilk enerji aralığı  $k = \pm \pi/a$ 'da oluşur.  $\vec{k}$  uzayında  $-\pi/a$  ile  $+\pi/a$  arasındaki bölgeye bu örgünün birinci Brillouin bölgesi denir.  $n$  tamsayısının diğer değerleri için başka enerji aralıkları oluşur.

$k = \pm \pi/a$  değerlerindeki dalga fonksiyonları  $e^{i\pi x/a}$  veya  $e^{-i\pi x/a}$  şeklinde ilerleyen serbest elektron dalgası şeklinde değildir. Bu özel  $k$  değerlerinde dalga fonksiyonları sağa ve sola eşit ilerleyen eşit miktarlarda bileşenlerden oluşur.  $k = \pm \pi/a$  Bragg koşulu sağlandığı zaman, sağa ilerleyen bir dalga Bragg etkisiyle sola, sola ilerleyen dalga ise sağ yöne yansır. Ardışık bir Bragg yansıması dalganın ilerleme yönünü tersine çevirir. Ne sağa ne de sola ilerleyebilen bir durağan dalga oluşur.

Elektronun zaman içinde kararlı durumu durağan dalgalarla temsil edilir.  $e^{\pm i\pi x/a}$  gibi ilerleyen iki dalga kullanarak durağan bir dalga şöyle kurulabilir:

$$\varphi(+)=e^{i\pi x/a}+e^{-i\pi x/a}=2\cos \pi x/a$$

$$\varphi(-)=e^{i\pi x/a}-e^{-i\pi x/a}=2i\sin \pi x/a \quad (2.49)$$

Durağan dalgalar,  $x \rightarrow -x$  yapıldığında işaret değiştirme özelliklerine göre (+) veya (-) ile gösterilmişlerdir. Her ikisi de eşit miktarda sağa ve sola ilerleyen bileşenlere sahiptirler.

### 2.10.1.1. Enerji aralığının kaynağı

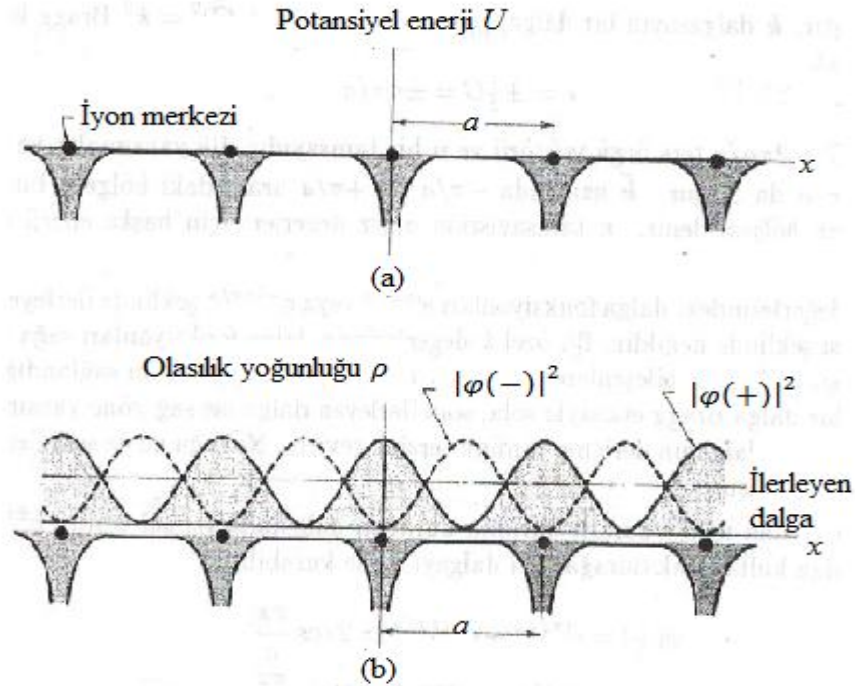
Durağan  $\varphi(+)$  ve  $\varphi(-)$  dalgaları elektronların farklı bölgelerde yığılmalarına yol açar ve dolayısıyla, iki dalga farklı potansiyel enerjiye sahiptir. Enerji aralığının kaynağı budur. Bir parçacığın olasılık yoğunluğu  $\rho = \varphi^* \varphi = |\varphi|^2$  ile verilir. Salt bir ilerleyen dalga için  $\rho = e^{-ikx} e^{-ikx} = 1$  olacağından yük yoğunluğu düzgün dağılmış olur.

Düzlem dalgaların lineer toplamında yük yoğunluğu düzgün olmaz. Örneğin, Denklem 2.49'daki  $\varphi(+)$  durağan dalgası için

$$\rho(+)=|\varphi(+)|^2\approx\cos^2\pi x/a$$

olur. Şekil 2.30'da görüldüğü gibi elektron (yani negatif yük) yığılması  $x=0, a, 2a, \dots$  noktalarındaki iyonlar üzerinde oluşur ve buralarda potansiyel enerji en düşük değerdedir.

Şekil 2.30a'da pozitif iyon merkezlerinin oluşturduğu alanda iletkenlik elektronlarının elektrostatik potansiyel enerji değişimi görülmektedir. İyon merkezleri net pozitif yük taşırlar çünkü bir metalde atomların valans elektronları serbest hale geçip iletkenlik bandını oluştururlar. Pozitif bir iyonun oluşturduğu alanda bir elektronun potansiyel enerjisi negatif olacağından elektron iyon etkileşmesi çekicidir.



Şekil 2.30. a) Doğrusal bir örgüdeki iyon merkezlerinin etkisi altındaki bir iletkenlik elektronun potansiyel enerjisi b)  $|\varphi(-)|^2 \propto \sin^2 \pi x/a$ ,  $|\varphi(+)|^2 \propto \cos^2 \pi x/a$  ve ilerleyen bir dalga için örgüdeki  $\rho$  olasılık yoğunluğu

Diğer durağan dalga  $\varphi(-)$  için olasılık yoğunluğu

$$\rho(-) = |\varphi(-)|^2 \approx \sin^2 \pi x/a$$

olur ve elektronlar iyon merkezinden uzakta bulunurlar. Şekil 2.30b'de  $\varphi(+)$ ,  $\varphi(-)$  durağan dalgaları ve ilerleyen bir dalga için elektron konsantrasyonları gösterilmiştir.  $\varphi(+)$  dalga fonksiyonu elektron yükünün pozitif iyon merkezinde toplanmasına ve dolayısıyla ilerleyen bir dalganın gördüğü ortalama potansiyele göre potansiyel enerjinin azalmasına yol açar.  $\varphi(-)$  fonksiyonu elektron yükünün iki iyon ortasındaki bölgede toplanmasına ve potansiyel enerjinin artmasına yol açar. Bu şekil, enerji bantları kavramının anlaşılmasında önemli bir yer tutar.

Bu üç yük dağılımı için potansiyel enerjinin ortalama veya beklenen değeri hesaplandığında,  $\rho(+)$ 'nin ilerleyen dalganinkinden daha küçük,  $\rho(-)$ 'nin ise ilerleyen dalganinkinden daha büyük olduğu bulunur.  $\rho(+)$  ve  $\rho(-)$  dağılımlarının enerjileri arasındaki fark  $E_g$  ise, genişliği  $E_g$  olan bir enerji aralığı oluşur. Şekil 2.29'da enerji aralığının hemen altındaki A noktasında dalga fonksiyonu  $\varphi(+)$ , hemen üstündeki B noktasında ise  $\varphi(-)$  olur.

### 2.10.1.2. Enerji aralığının büyüklüğü

Brillouin bölge sınırı olan  $k = \pi/a$  değerinde dalga fonksiyonları (birim uzunluk için normalize edilmiş olarak)  $\sqrt{2}\cos \pi x/a$  ve  $\sqrt{2}\sin \pi x/a$  olurlar. Kristalin bir  $x$  noktasındaki bir elektronun potansiyel enerjisi,

$$U(x) = U\cos 2\pi x/a$$

şeklinde yazılır. İki durağan dalga arasında birinci dereceden enerji farkı

$$\begin{aligned}
E_g &= \int_0^1 dx U(x) [|\varphi(+)|^2 - |\varphi(-)|^2] \\
&= 2 \int dx U \cos \frac{2\pi x}{a} \left( \cos^2 \frac{2\pi x}{a} - \sin^2 \frac{2\pi x}{a} \right) = U
\end{aligned} \tag{2.50}$$

olur. Bu sonuca göre, enerji aralığı potansiyelinin Fourier bileşeni katsayısına eşittir.

### 2.10.2. Bloch fonksiyonları

Periyodik bir potansiyelde Schrödinger denklemi çözümlerinin alacağı özel şekil F. Bloch tarafından önemli bir teorem olarak ispat edilmiştir:

$$\varphi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \tag{2.51}$$

Burada  $u_k(\vec{r})$  kristal örgünün periyoduna sahip bir fonksiyondur:  $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T})$ . Denklem 2.51'deki sonuç Bloch teoremi olarak şöyle ifade edilir: Periyodik bir potansiyelde dalga denkleminin öz fonksiyonları,  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  düzlem dalgası ile kristal örgüsünün periyoduna sahip bir  $u_k(\vec{r})$  fonksiyonunun çarpımı şeklinde yazılabilirler.

Denklem 2.51. yapısındaki tek-elektron dalga fonksiyonuna Bloch fonksiyonu denir ve daha sonra görüleceği gibi ilerleyen dalgaların toplamı olarak yazılabilir. Bloch fonksiyonları, iyon merkezlerinin oluşturduğu potansiyel alanda serbestçe dolaşan elektronları temsil etmek üzere, yerleşmiş dalga paketleri şeklinde ifade edilebilirler.

Burada,  $\varphi_k$  dalga fonksiyonu katlı değilse, yani aynı enerji ve dalga sayısına sahip dalga fonksiyonu sayısı bir tane olduğu durumda, Bloch teoreminin kısmi bir ispatı verilecek. Özdeş  $N$  tane örgü noktasının çevre uzunluğu  $Na$  olan bir halka üzerinde yer aldığını düşünülün. Potansiyel enerjinin periyodu  $a$  olduğundan,  $s$  bir tamsayı olmak üzere

$$U(x) = U(x + sa) \text{ olur.}$$

Halkanın simetri özelliği göz önüne alınarak dalga denkleminin

$$\varphi(x + a) = C\varphi(x) \quad (2.52)$$

şeklinde çözümleri aranacak ( $C$  bir sabit). Buna göre, her bir nokta üzerinden geçerek halka etrafında bir kez dönülürse

$$\varphi(x + Na) = \varphi(x) = C^N \varphi(x)$$

olmalıdır, çünkü dalga fonksiyonu  $\varphi(x)$  tek değerli bir fonksiyondur. Burada  $C$ 'nin birimin  $N$ . dereceden kökleri olduğu görülür:

$$C = e^{i2\pi s/N}; \quad s = 0, 1, 2, \dots, N-1$$

O halde

$$\varphi(x) = e^{i2\pi s x/Na} u_k(x) \quad (2.53)$$

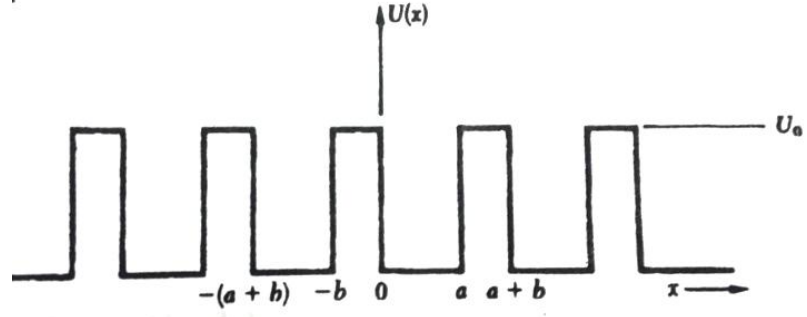
fonksiyonu, eğer  $u_k(x) = u_k(x + a)$  özelliğine sahipse, Denklem 2.52'yi sağlar.  $k = 2\pi s/Na$  alınırsa Denklem 2.51'deki Bloch teoremi bulunmuş olur.

### 2.10.3. Kronig-Penney modeli

Dalga denkleminin tam çözümü olduğu periyodik bir potansiyel Şekil 2.31'de gösterilen kare kuyular dizisidir. Dalga denklemini yazılırsa

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} + U(x)\varphi = \epsilon\varphi \quad (2.54)$$

$U(x)$  potansiyel ve  $\epsilon$  enerji özdeğerleri olur.



Şekil 2.31. Kronig-Penney periyodik kare kutu potansiyeli

$U=0$  olan  $0 < x < a$  bölgesinde dalga fonksiyonu

$$\varphi = Ae^{iKx} + Ae^{-iKx} \quad (2.55)$$

şeklinde sağa ve sola ilerleyen iki düzlem dalganın toplamı olup enerjisi

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad (2.56)$$

olur.  $U=U_0$  yüksekliğindeki engelin bulunduğu  $-b < x < 0$  bölgesinde ise dalga fonksiyonu

$$\varphi = Ce^{Qx} + De^{-Qx} \quad (2.57)$$

olup dalga sayısının enerji ile ilişkisi

$$U_0 - \epsilon = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} \quad (2.58)$$

şeklinde olur. Çözümlerin Denklem 2.51'deki Bloch formunda olması istenir. O halde,  $a < x < a + b$  bölgesindeki çözümün Denklem 2.57'deki  $-b < x < 0$  bölgesi çözümü ile ilişkisi Bloch teoremine göre

$$\varphi(a < x < a + b) = \varphi(-b < x < 0)e^{ik(a+b)} \quad (2.59)$$

olmalıdır. Bu bağıntı, çözümü belirtmekte kullanılan  $k$  indisini tanımlamaya yarar.

$A, B, C, D$  sabitlerinin seçimi  $\varphi$  ve  $d\varphi / dx'$  in  $x = 0$  ve  $x = a'$  da sürekli olmasını sağlayacak şekilde olmalıdır. Bu koşullar, kuantum mekaniğinde kare kuyu probleminde bilinen sınır koşullarıdır.  $x = 0$ 'da yazılırsa

$$A + B = C + D \quad (2.60)$$

$$iK(A - B) = Q(C - D) \quad (2.61)$$

olur ve  $x=a'$ 'daki koşulları, Denklem 2.59'daki engeldeki çözüm  $\varphi(-b)$  cinsinden yazıldığında

$$Ae^{iKa} + Be^{-iKa} = (Ce^{-Qb} + De^{Qb})e^{ik(a+b)} \quad (2.62)$$

$$iK(Ae^{iKa} - Be^{-iKa}) = Q(Ce^{-Qb} - De^{Qb})e^{ik(a+b)} \quad (2.63)$$

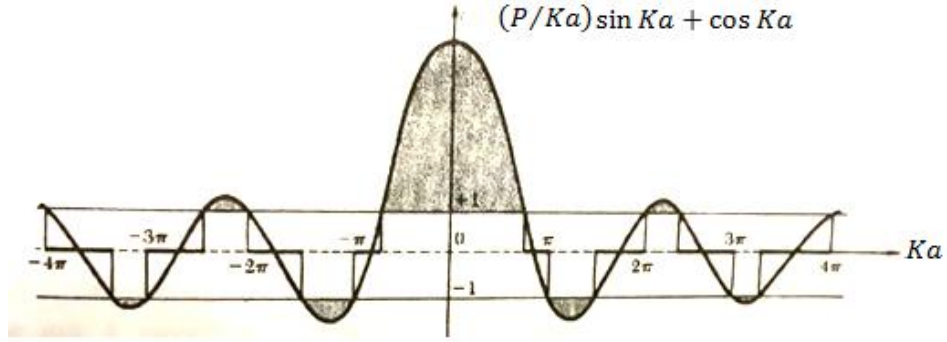
olur. Denklem 2.60, Denklem 2.63'deki dört denklemin çözümünün olabilmesi için katsayılar determinantı sıfır olmalıdır:

$$[(Q^2 - K^2)/2QK] \sinh Qb \sin Ka + \cosh Qb \cos Ka = \cos k(a + b) \quad (2.64)$$

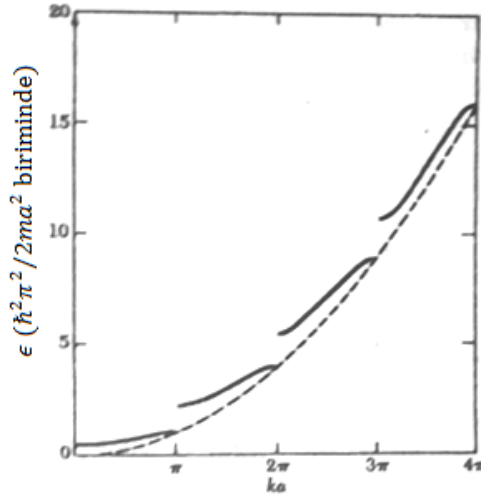
Bu denklemi elde etmek kolay fakat uzundur. Ancak, potansiyel periyodik delta fonksiyonları ile temsil edilirse sonuç basitleşir. Bunun için,  $b \rightarrow 0$  ve  $U_0 \rightarrow \infty$  limitlerine  $Q^2 ab/2 = P$  gibi sonlu kalacak şekilde gidilir. Bu limitte  $Q \gg K$  ve  $Qb \ll 1$  olur ve Denklem 2.64'de verilen eşitlik

$$(P/Ka) \sin Ka + \cos Ka = \cos ka \quad (2.65)$$

şeklinde basitleşir. Bu denklemin çözümlerinin var olduğu  $K$  dalga sayısı aralıkları ( $P=3\pi/2$  değeri için) Şekil 2.32’de, bunlara karşılık gelen enerji değerleri Şekil 2.33’de gösterilmiştir.



Şekil 2.32.  $(P/Ka) \sin Ka + \cos Ka$  fonksiyonunun  $P = 3\pi/2$  değeri için grafiği



Şekil 2.33.Kronig-Penney modelinde  $P=3\pi/2$  değeri için enerjinin dalga sayısı ile değişimi

Şekil 2.32’de  $\epsilon$  enerjisinin alabileceği değerler, fonksiyonun  $\pm 1$  aralığında kaldığı  $Ka$  bölgesindedir. Diğer enerji değerlerinde dalga denkleminin ilerleyen dalga veya Bloch tipi çözümü olmaz ve dolayısıyla yasak enerji aralıkları oluşur. Şekil 2.33’de Kronig-Penney modelinde  $P=3\pi/2$  değeri için enerjinin dalga sayısı ile değişimi görülmektedir.  $ka = \pi, 2\pi, 3\pi, \dots$  değerlerinde enerji aralıkları oluşmaktadır. Burada önemli olan indis, Denklem 2.55’deki enerjii veren  $K$  değil Bloch fonksiyonlarındaki  $k$  dalga sayısıdır.



#### 2.10.4. Boş örgü yaklaşıklığı

Gerçek kristallerin bant yapıları genellikle birinci Brillouin bölgesinde enerjinin dalga vektörüne bağımlılığını gösteren grafikler olarak verilir. Dalga vektörü birinci bölgenin dışında ise, uygun bir ters örgü vektörü çıkarılarak tekrar birinci bölgeye taşınırlar. Böyle bir öteleme her zaman bulunabilir. Bu işlem fiziği görebilme ve kâğıt tasarrufu açısından yararlıdır.

Bant enerjileri, serbest elektron enerjisi olan  $\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  değerine yaklaşık olarak eşitse, hesapları başlatırken önce serbest elektron enerjilerini birinci bölgeye taşımak iyi olur. Öyle bir  $\vec{G}$  aranır ki birinci bölgedeki bir  $\vec{k}'$  vektörü

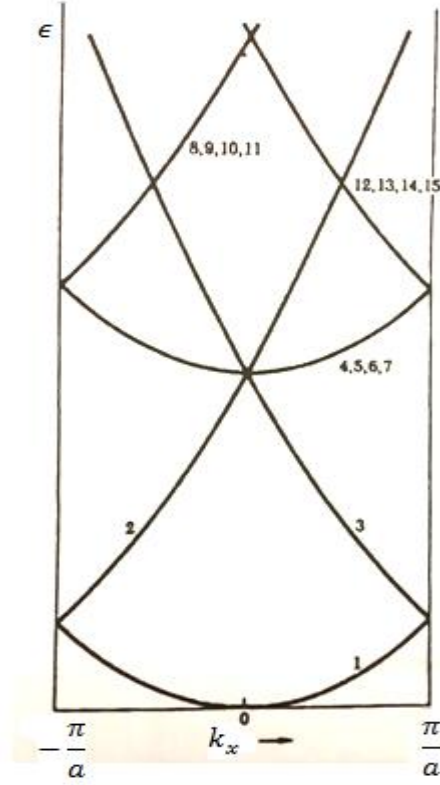
$$\vec{k}' + \vec{G} = \vec{k}$$

bağıntısını sağlasın. Burada  $\vec{k}$  serbest elektronun boş örgüdeki dalga vektörü olup üzerinde hiçbir sınırlama yoktur.

$\vec{k}'$  üzerindeki üsse gerek kalmadığı için onu kaldırıp serbest elektron enerjisini şöyle yazılabilir:

$$\epsilon(k_x, k_y, k_z) = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) (\vec{k} + \vec{G})^2 = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) [(k_x + G_x)^2 + (k_y + G_y)^2 + (k_z + G_z)^2]$$

Burada  $\vec{k}$  birinci Brillouin bölgesinde olur ve  $\vec{G}$  buna uygun ters örgü noktalarının her biri olabilir.



Şekil 2.34. Boş basit kübik (sc) örgüde ilk birkaç serbest elektron enerji bandının birinci Brillouin bölgesine taşınmış olarak  $(k_x, 0, 0)$ 'a göre grafiği

Buna bir örnek basit kübik yapı için Şekil 2.34'de verilmiştir. Serbest elektron enerjisi  $\hbar^2(\vec{k} + \vec{G})^2/2m$  ile verilir. Kalın çizgiler birinci Brillouin bölgesinde olup  $-\pi/a \leq k_x \leq \pi/a$ 'dır. Enerji bantlarının bu tarzda çizilmesine indirgenmiş bölge gösterimi denir.

### 2.10.5. Bir banttaki yörünge sayısı

Örgü sabiti  $a$  olan ve çift  $N$  sayıda ilkel hücreden oluşan doğrusal bir örgüde durum sayısını bulmak için dalga fonksiyonuna kristal sınırında periyodik sınır koşulu uygulanır. Birinci Brillouin bölgesinde elektron dalga vektörünün alabileceği değerler

$$k = 0 ; \pm \frac{2\pi}{L} ; \pm \frac{4\pi}{L} ; \dots \dots \dots \pm \frac{N\pi}{L} \quad (2.66)$$

şeklindedir. Bu seri  $\frac{N\pi}{L} = \frac{\pi}{a}$  olan bölge sınırında kesilsin.  $-\frac{N\pi}{L} = -\frac{\pi}{a}$  olan nokta, bir ters örgü vektörü ile  $\frac{\pi}{a}$  noktasına geçeceğinden, ele alınmaz. Toplam nokta sayısı  $N$ , yani ilkel hücre sayısına eşit olur.

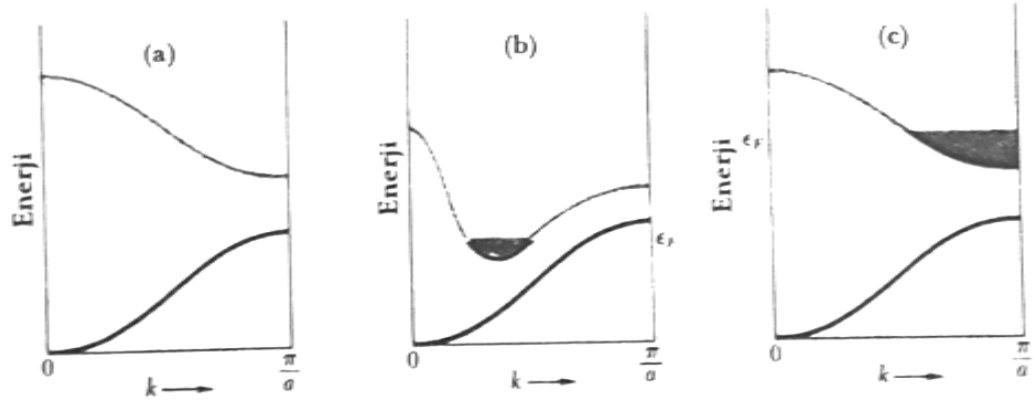
Her ilkel hücre her enerji bandına bağımsız tek bir  $\vec{k}$  değeri ile katkıda bulunur. Bu sonuç üç boyutta da geçerlidir. Elektron spininin iki bağımsız yönde de olabileceği hesaba katılırsa, her enerji bandında  $2N$  tane bağımsız yörünge bulunur. Eğer, her ilkel hücrede bir valans elektronu varsa, bandın yarısı elektronla dolu olur. Her atom banta iki valans elektronu veriyorsa dolu olur. Veya her ilkel hücrede tek valanslı iki atom bulunuyorsa, bant yine tamamen doludur.

#### 2.10.5.1. Metaller ve yalıtkanlar

Valans elektronları bir veya daha çok bandı tamamen dolduruyor ve diğerlerini boş bırakıyorsa, kristal bir yalıtkan olur. Dolu bir bant bir sonraki boş banttan yeterli bir enerji aralığı ile ayrılmışsa, elektronların toplam momentumunu sürekli bir şekilde değiştirme olanağı yoktur ve elektrik alan uygulandığında hiçbir değişiklik olmaz. Bu durum, elektrik alanda  $\vec{k}$ 'nın düzgün olarak artabildiği serbest elektron durumundan çok farklıdır.

Bir kristaldeki ilkel hücrede valans elektronları sayısı çift tamsayı ise, bu kristal yalıtkan olur. (Ancak, iç yörüngelerde sıkı bağlı olan ve bant teorisi ile açıklanamayan elektronları ayrı tutmak gerekir). Kristalde ilkel hücre başına iki valans elektronu olduğu durumda, bantların birbirini örtüp örtmediğine bakmak gerekir. Bant enerjileri birbirini örtüyorsa tamamen dolu bir bant ve dolayısıyla yalıtkan oluşumu yerine, kısmen dolu iki bant ve dolayısıyla metal yapı elde edilir (Şekil 2.35). Şekil 2.35b'de görülen örtüşmenin Brillouin bölgesinde aynı doğrultuda olması gerekmez. Örtüşen durumların sayısı az ise yarımetal oluşur.

Alkali metaller ve soylu metaller ilkel hücre başına bir valans elektronu içerirler ve dolayısıyla metal olurlar. Toprak alkali metallerde ilkel hücre başına iki valans elektronu bulunur; ancak, bant enerjileri birbirini örttüğü için metal, ama iyi olmayan metal olurlar. Elmas, silisyum ve germanyum dört valanslı iki elektronu, yani ilkel hücre başına sekiz valans elektronu bulunur. Ayrıca, bantlar birbirini örtmediği için, mutlak sıfırda bu kristaller yalıtkan olurlar[19].



Şekil 2.35. Dolu yörüngeler ve bant yapısına göre a) Yalıtkan oluşumu b) Bant örtüşmesi nedeni ile metal ve yarımetal oluşumu c) Elektron yoğunluğu nedeni ile metal oluşması

## 3.BÖLÜM

### GEOMETRİK OPTİMİZASYON: TÜREVLER

Moleküler elektronik yapının hesabı için kullanılan en yaygın yöntem molekülün minimum enerjisini hesaplamaktır. Doğal olarak, bu yöntem minimum enerjideki molekül için geometrik parametrelerin değerlerinin (bağ mesafesi, bağlar arası açılar, dihedral açılar... vb.) belirlenmesini kapsamaktadır ve bunlar toplam enerjinin bu parametrelere göre türevlerinin sıfır olduğu durumdaki değerlerdir. Açıkça bu, parametre değerlerinin bir sistemi boyunca minimumun sistematik olarak araştırıldığı "assisted brute force" metodunun bir çeşidi ile yapılabilir. Fakat en güvenilir ve sonuçta en verimli yol tam olarak enerjinin türevlerini hesaplamak ve enerjinin hiper yüzey boyunca bir minimumu bularak ve doğrulayarak sonuca ulaşmaktır.

#### 3.1. Giriş

Bu kesim boyunca atomların ve moleküllerin elektronik yapılarının hesaplanması problemi üzerinde durulacak. Bu yapılırken elektronların dağılımı ve enerjileri ana araştırma alanı olacak. Gerçekte hesaplama sonuçlarından biri molekülün toplam enerjisinin herhangi bir kullanımında bulunmamıştır. Ancak rastgele bağlı konumlardaki çekirdeklerin oluşturduğu alan içindeki elektronların bir kümesinin toplam enerjisini hesaplayabilmek, sadece yeterince kapsamlı hesaplama kümesi ile bu çekirdeklerin rastgele bağlı konumlarına göre bu çekirdeklerin alanındaki elektronların kümesinin minimum enerjisinin hesaplanabileceği demektir.

Geometrik parametrelerin bir fonksiyonu olarak enerjinin değişiminde birçok minimum iyi olabilir ve normalde kimyasal ilgiden dolayı yerel minimumların yerleştirilmesi ile ilgilenilmiştir. Böylelikle bir minimumun seçildiği ve parametrelerde sistematik değişimlerin yapıldığı basit sistem arama metodu zaman israfı kadar hata eğiliminde

olmayı kanıtlayabilir. Çünkü hiper yüzey üzerindeki her nokta tam moleküler dalga fonksiyonu hesabını gerektirir. Tarihsel olarak bu problem için iki çeşit yaklaşım vardır:

- Numerik yöntemler
- Türev yöntemleri

Hartree-Fock eşitliğinin yaklaşık çözümlerini üretmek için kullanılan yöntemler düşünüldüğünde ikinci yöntemle ilişkili problemlerin yeteri kadar açık olduğu görülebilir. Örnek olarak;

- Tek elektron Hamiltoniyeni parametre olarak çekirdek konumuna bağlıdır.
- Atomik orbitaller (veya baz fonksiyonları) çekirdek üzerinde merkezlenmiştir.
- Böylece bu baz fonksiyonlarını içeren integraller parametre olarak çekirdek konumlarına bağlı olacaklardır.

Önce bu iki görüş açısından problem ayrı ayrı incelenerek başlanabilir. Bunlardan ilki daha genel bir durumdur ve parametrelere bağlı Hamiltonyen ile ilişkili olan Schrödinger eşitliğine uygulanır. İkincisi lineer (baz-küme) genişleme yönteminin yaklaşık kullanımına bağlıdır ve atoma bağlı fonksiyonlar kullanılır.

### 3.2. Türevler ve Pertürbasyon Teorisi

Pertürbe edilmiş Hamiltonyen

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda H_1 \quad (3.1)$$

bağıntısı  $\lambda$  parametresine göre Hamiltonyen'in değişimin en basit mümkün durumudur. Buradan

$$\frac{\partial H}{\partial \lambda} = H_1 \quad (3.2)$$

ifadesi Hamiltoniye'nin  $\lambda$ ' ya lineer olarak bağılı olmasından elde edilir ve  $n \geq 2$  için

$$\frac{\partial^n H}{\partial \lambda^n} \equiv 0 \quad (3.3)$$

olur. Hamiltoniye'nin lineer olmayan yöntemde (parametrenin çekirdek koordinatı olduğu durumda) bir parametreye bağılı olduğu genel durumda, tüm mertebeden kısmi türevler sıfırdan farklı olabilir. Fakat moment için Schrödinger eşitliğinin birinci mertebeden kısmi türevi düşünülebilir:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \alpha} \{H\Psi = E\Psi\} &\equiv \left\{ \left( \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} \right) \Psi + H \left( \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} \right) = \frac{\partial E}{\partial \alpha} + E \left( \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} \right) \right\} \\ &\equiv H^\alpha \Psi + H\Psi^\alpha = E^\alpha \Psi + E\Psi^\alpha \end{aligned} \quad (3.4)$$

burada eşitliğin muhtemel parametrelerden sadece birine bağımlılığına dikkat çekmek için bu şekilde gösterim kullanılmıştır.

Pertürbasyon teorisinde olduğu gibi, çözümü bilinen pertürbe olmamış eşitliği verecek şekilde parametrelerin sıfır seçilebildiği kararlı durum Schrödinger eşitliği için düzenleme yapılır

$$H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (3.5)$$

ve tüm parametreler kararlı durum (sıfır) değerlerini aldığıında, türev eşitliği değerlendirildikten sonra kararlı çözümleri araştırılabilir:

$$H_0^\alpha \Psi + H_0 \Psi_0^\alpha = E_0^\alpha \Psi_0 + E_0 \Psi_0^\alpha \quad (3.6)$$

Kararlı durumda  $\alpha$  parametresine göre enerjinin kısmi türevi için

$$E_0^\alpha = (H_0 - E_0)\Psi_0^\alpha + H_0^\alpha\Psi_0 \quad (3.7)$$

açılımı elde edilir. Bu eşitlik soldan  $\Psi_0^*$  ile çarpılıp integral alındığında

$$E_0^\alpha = \int \Psi_0^* H_0^\alpha \Psi_0 dV \quad (3.8)$$

bilindik ifade ortaya çıkar. Burada  $H_0$  Hamiltonyen' inin Hermitik olması ve  $\Psi_0$ 'ın sıfıncı mertebeden eşitliği çözmesi gerçeği ve  $\Psi_0^\alpha$  bulunan integralin yok olmasını sağlar.

Bu basit sonuç ve Schrödinger eşitliğinin yüksek mertebeden türevleri için açılım, toplam enerjinin gradyentinin sıfıncı mertebeden dalga fonksiyonundan ve Hamiltoniyenin türevinden elde edilebileceğini söyler: dalga fonksiyonunun n. türevinin enerjinin  $(2n+1)$ . türevini belirlediği pertürbasyon teorisinin ' $2n+1$ ' kuralı ile tamamen benzerdir.

n=0 durumu asıl dalga fonksiyonuna (sıfıncı türev) bağlı enerjinin birinci türevini verir. Bu iyi gidişatı azaltan iki sebep vardır:

- Verilen bazda tam varyasyonel olarak en uygun küme olan, Hartree-Fock eşitliğinin çözümlerine sahip değiliz.
- Hamiltoniyenin parametre olarak çekirdeğin konumlarına açıkça bağlı olduğu gerçeğine ilave olarak baz fonksiyonları genellikle atom merkezlidir ve bu yüzden parametre olarak çekirdek koordinatlarına bağlıdırlar.

Bu iki ifade setlerden birinin varyasyonel diğerinin ise varyasyonel olmadığı parametrelerin iki setine göre enerjinin türevleri göz önüne alınarak aynı anda ele alınabilir.



### 3.3. Varyasyonel Çözümlerin Türevleri

Schrödinger eşitliğinin tam çözümlerinin yerine,  $C$  ile gösterilen parametrelerin kümesinin optimize edildiği (bu parametreler çoğunlukla lineer katsayılardır) bazı varyasyonel çözümlerin olduğu varsayalım. İlave olarak Hamiltoniyenin geometrik anlamda beklentiden dolayı  $X$  ile gösterilen parametre setine bağlı olduğu varsayılırsa;

$$E = \frac{\int \Psi^*(C)H(X)\Psi(C)dV}{\int \Psi^*(C)\Psi(C)dV} = W'(C; X) \quad (3.9)$$

eşitliği yazılır. Eğer  $C$  parametresi optimize edilirse ozaman

$$\frac{\partial W'}{\partial C_i} = 0 \quad (3.10)$$

olur ve bu bağıntı sıfırcı mertebeden dalga fonksiyonunun Schrödinger eşitliğini çözdüğü ilk durumun yerine geçen koşuldur.

Elbette optimize olan bu varyasyonel parametrelerin tam değerleri  $X$  (çekirdek koordinatları) parametresine bağlı olacaktır. Böylece  $C$ ' nin  $X$ ' e fonksiyonel bağılılığı,  $X:C(X)$  ile gösterecektir.

Eğer  $X$  kümesinin bir elemanına göre enerji fonksiyonunun türevi alınırsa,

$$\frac{\partial E}{\partial X_a} = \frac{\partial W'}{\partial X_a} + \sum_i \left( \frac{\partial W'}{\partial C_i} \right) \left( \frac{\partial C_i}{\partial X_a} \right) = \frac{\partial W'}{\partial X_a} \quad (3.11)$$

yazılabilir. Burada varyasyonel parametreler optimize edilmiştir ve tüm ilişkili türevlerin hepsi sıfırdır. Bu nedenle  $2n+1$  kuralının varyasyonel benzeri, enerjinin birinci mertebeden türevlerini değerlendirmek için varyasyonel parametrelerin birinci mertebeden türevlerine gerek olmadığı gerçeğidir.

Enerji türevlerinin diğerk kümeleri kimyasal bakımdan ilgi çeker. Çünkü çekirdek konumlarına göre enerjinin ikinci türevleri molekülün titreşim frekanslarını belirleyen (harmonik) kuvvet sabitleridir. Bu sayıları elde etmek için çekirdek koordinatlarına göre varyasyonel parametrelerin birinci mertebeden türevlerini elde etmek gerekmektedir ( $n=1, 2n+1=3$ ).

### 3.3.1. Kısıtlanmış Varyasyonel Optimizasyon

Yukarıda anlatılmak istenen, enerji fonksiyonunda ortaya çıkan parametrelerin her iki kümesinin bağımsız olduğu ve bunun geometrik parametreler için açıkça doğru iken, genel lineer genişleme türünden ise varyasyonel parametreler için kesinlikle doğru olmadığıdır. Bu katsayılar dalga fonksiyonunun ortogonal olma koşulu tarafından kısıtlanmıştır. SCF (Self-Consistent-Field Method) eşitliklerinin türevlerinde Lagrange çarpanları yöntemi kullanılarak parametreler arasında gereğinden fazla olanlara izin verilmiştir.

Varyasyonel parametreler üzerindeki herhangi bir kısıtlama dolaylı olarak geometrik parametrelere bağlanacak ve böylelikle bu kısıtlamalar eşitlik olarak

$$f_m(C, X) = 0 \quad (3.12)$$

yazılır. Burada  $R'$  ye bağıllık  $C(X)$  aracılığı ile dolaylı olabilir.

Bu kısıtlamalar Lagrangian fonksiyonunun içine dahil edilebilir.

$$W(C, \lambda, X) = W'(C, X) - \sum_m f_m(C, X)\lambda_m \quad (3.13)$$

Böylece  $W(C, \lambda, X)$ 'in varyasyonu  $C_i$  ve  $f_m'$  leri belirleyen iki koşul oluşturur:

$$\frac{\partial W}{\partial C_i} = 0 \quad \frac{\partial W}{\partial \lambda_m} = f_m = 0$$

Bu en uygun değerler kullanıldığında, sistemin enerjisi için

$$E = W(C(X), \lambda, X) \quad (3.14)$$

varyasyonel parametrelerin geometrik parametrelere bağlılığına tekrar dikkat çekilmiştir. Geometrik parametrelerin birine göre bu açılımın türevi

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial X_a} &= \frac{\partial W}{\partial X_a} + \sum_i \left( \frac{\partial W}{\partial C_i} \right) \left( \frac{\partial C_i}{\partial X_a} \right) + \sum_m \left( \frac{\partial W}{\partial \lambda_m} \right) \left( \frac{\partial \lambda_m}{\partial X_a} \right) \\ &= \frac{\partial W}{\partial X_a} \end{aligned} \quad (3.15)$$

olur. Burada kısıtlanmış varyasyonel eşitliğinden

$$\left( \frac{\partial W}{\partial C_i} \right) = \left( \frac{\partial W'}{\partial C_i} \right) = 0 \quad (3.16)$$

$$\left( \frac{\partial W}{\partial \lambda_m} \right) = f_m = 0 \quad (3.17)$$

ifadeleri kullanılmıştır.

### 3.4. Parametreye Bağlı Baz Fonksiyonları

Buraya kadar  $C_i$  varyasyonel parametreleri deneme dalga fonksiyonunda görünen herhangi bir özel yapıda tanımlanmadı. Fakat birçok notasyon bilinen lineer genişleme parametreleri önermektedir. Genel olarak kullanılan üç fonksiyon vardır. Bu lineer genişleme parametreleri kurulacak olan toplam dalga fonksiyonunun dışındaki yörüngeler için ise, o zaman moleküler geometrik parametreler üzerindeki genişleme fonksiyonlarının mümkün bağımlılıkları sorusu doğal olarak ortaya çıkar. Genel olarak en az üç olasılık kullanımı vardır:

1. Atomik orbitaller: Atom merkezli fonksiyonlardır. Tam olarak çekirdek geometrisine bağlıdır. Bu yüzden, çekirdek hareket ettiğinde, onun baz fonksiyonu da onunla hareket eder.

2. Düzlem Dalgalar: Katıhal teorisinde kullanımı vardır. Bu fonksiyonlar yoğunluk fonksiyonel yöntemi ile birlikte moleküler teorilerde çok sık kullanılır. Bu fonksiyonlar çekirdek konumuna bağlı değildir ve gradyent hesaplamalar ile dikkate değer basitleştirmeler sunar.

3. . Dalgalanan fonksiyonlar: Bu fonksiyonlar, tipik olarak, s-tipi fonksiyonlardır, öyle ki bu fonksiyonların konumları varyasyon yöntemi ile optimize edilebilir. Aslında çekirdeklerin merkezinde olmamasına rağmen, bu fonksiyonların en uygun konumları açıkça çekirdeklerin konumlarına bağlıdır.

Geometrik parametrelere bağlı temel fonksiyonların kullanımı aşağıda ki parametrelere bağlı moleküler integraller olarak son enerji fonksiyonunda kendini gösterir. Böylece yukarıda ki 1 ve 3 durumları için örnek olarak

$$\frac{\partial(ij,kl)}{\partial X_a} \neq 0 \quad (3.18)$$

yazılabilir.

Baz fonksiyonlarının çekirdek geometrisine bu bağımlılığı, öz-uyumlu orbital merkezli teoriler (SCF, MCSCF) (The Multiconfigurational Self-Consistent-Field Method) ile ilişkili enerji türevlerinin hesaplanmasında ana faktördür.

### 3.5. SCF Enerjisinin Türevi

SCF eşitliklerinin (Hartree-Fock eşitliklerinin) sonlu-baz-genişleme formu, son zamanlardaki gelişmeler açısından, kısıtlanmış varyasyonel eşitliklerinin bir kümesidir. Öyle ki;

- Hartree-Fock Hamiltonyen'indeki tek-elektron Hamiltonyen çekirdek koordinatlarına bağlıdır.
- Optimum genişleme katsayıları çekirdek koordinatlara bağlıdır.
- Baz fonksiyonları (atomik orbitallerin (AO)) çekirdek koordinatlara bağlıdır.
- Hartree-Fock Hamiltonyen'indeki Coulomb ve değiş-tokuş operatörleri, genişleme katsayıları ve çekirdek koordinatlarına bağlıdır.

Kısıtlamalar genişleme katsayıları üzerindedir çünkü moleküler orbitaller (MO) dikleştirilmiş ve normalize edilmiş olmalıdır. Eğer  $n$  MO,  $m$  baz fonksiyonlarının terimlerine göre açılırsa serbestlik derecesi  $mn$  değil  $n(m-n)$  olur. SCF denkleminin türevlerinde özel  $\delta C$  katsayılarını kullanmak yerine matris terimleri ile çalışılmıştır.

Bu kesimde kısıtlamaların varlığı önemli bir problem olduğu için herhangi bir model kısıtlaması olmadığı en uygun tek determinant olan UHF (the Unrestricted Hartree-Fock Approach) (DODS) (Different Orbitals for Different Spins) modeli kullanılır. Formalizm daha genel bir model olan kapalı-kabuk modeli ile aynıdır. Tek fark, UHF, durumunda,  $R'$  nin spin-orbital bazından çok fazla olmasıdır, yani  $P = R$ , kapalı-kabuk durumunda  $R$  uzaysal-orbital bazından çok fazla iken yani  $P = 2R$  olmasıdır.

Bu tamamıyla Lagrangian'nin sınırsız minimizasyonunu kullanmaya eşdeğerdir:

$$W = tr C^\dagger h^{ad} C - tr(C^\dagger S C - 1)\epsilon \quad (3.19)$$

Burada  $h^{ad}$  katkı Hamiltonyen' idir ve

$$h^{ad} = \frac{1}{2}(h^F + h) \quad (3.20)$$

ile verilir. Gerekli olan varyasyonel ekstremum:

$$\frac{\partial W}{\partial C_{ij}} = 0 \quad (3.21)$$

şeklindedir ve tüm  $C_{ij}$  için matris SCF eşitliklerini oluşturur, fakat açıkça bileşen formdadır.

Denklem 3.19.

$$W = W' - tr(C^\dagger SC - 1)\epsilon \quad (3.22)$$

olarak yazarız. Burada

$$W' = tr C^\dagger h^{ad} C = \frac{1}{2} tr C^\dagger \{h + [h + G(CC^\dagger)]\} C \quad (3.23)$$

şeklindedir. O zaman  $C_{ij}$ 'ye göre  $W'$ 'nin kısmi türevlerinin sıfır olduğu varyasyonel ekstremumda, geometrik parametrelere göre bu Lagrangian'nin türevi yalnız bu parametrelere göre enerji integrallerinin türevini içerir:

$$W^a = \frac{\partial W}{\partial X_a} = \frac{\partial W'}{\partial X_a} - \frac{\partial}{\partial X_a} \{tr(C^\dagger SC - 1)\epsilon\} \quad (3.24)$$

Buradaki eşitlik bunların hepsi varyasyonel olarak sıfır türevi ile çarpıldığı için  $\frac{\partial C_{ij}}{\partial X_a}$  terimlerini içermez.

Sonuçta açılım tam olarak

$$W^a = tr C^\dagger \left\{ h^a + \frac{1}{2} G^a(CC^\dagger) \right\} C - tr C^\dagger S^a C \epsilon \quad (3.25)$$

olur.  $R$  matrisi ile daha kullanışlı olarak

$$R = CC^\dagger$$

$$W^a = \text{tr} \left( h^a + \frac{1}{2} G^a(R) \right) R - \text{tr} C^\dagger S^a C \epsilon \quad (3.26)$$

yazılır. Bu son eşitlikte moleküler integral türevleri kısaltılmış formda

$$(h^a)_{ij} = \frac{\partial}{\partial X_a} (h)_{ij} = \frac{\partial h_{ij}}{\partial X_a} \quad (3.27)$$

$$(S^a)_{ij} = \frac{\partial}{\partial X_a} (S)_{ij} = \frac{\partial S_{ij}}{\partial X_a} \quad (3.28)$$

şeklinde yazılır. Burada kısmi kısaltılmış notasyon  $G$  elektron itme matrisinin türevleri için kullanılmıştır. Genel olarak,  $G$  matrisi  $R$ ' ye bağlı olduğundan türevler birçok terime yol açacaktır, fakat varyasyonel koşul bunların bir kaçını ortadan kaldıracaktır ve notasyon olarak

$$G^a(R)$$

bunu ifade etmek için kullanılır.

$2n + 1$  kuralına uygun olarak Denklem 3.26'nın, MO katsayılarının türevlerini içermediğine ve böylelikle toplam SCF enerjisinin türevlerinin SCF matrisi  $C$ 'nin ve moleküler integral türevlerinin bilgisinden elde edilebileceğine dikkat etmelidir. Aynı zamanda, her bir moleküler integralin örneğin  $(ij, kl)$ 'nin kısmi integraller cinsinden geometrik parametrelerin sayısına bağlı olan birçok türev integralleri  $(ij, kl)^a$  ürettiğine dikkat etmelidir. Her türev, integral türevlerinin hesaplandığı SCF teorisinin bilinen tekniği ile oluşturulan matrislerin çarpımlarının izlerinin alındığı direkt yöntem ile hesaplanabilir.

Bu türevlerin işaretleri ve değerleri, moleküler geometriye göre SCF enerjisindeki bir minimum için sistematik bir araştırmanın yapılmasına olanak tanır. Orbitalerin

optimizasyonunu gerektiren Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan herhangi bir varyasyonel yaklaşım için yukarıdaki sonucun açılımı şaşırtıcı şekilde basittir. Moleküler elektronik yapının MCSCF modelinde, model dalga fonksiyonu bazı baz fonksiyonlarının lineer kombinasyonu olarak varyasyonel olarak optimize edilmiş olan MO'ın bir kümesinden kurulmuş antisimetrik terimlerin lineer bir kombinasyonu olarak yazılır:

$$\Psi = \sum_{K=1}^M D_K \Phi_K \quad (3.29)$$

$$\Phi_K = \det\{\Psi_{K_1}, \Psi_{K_2}, \dots, \Psi_{K_n}\} \quad (3.30)$$

$$\Psi_{K_1} = \Phi C_i^K \quad (3.31)$$

Tüm lineer varyasyonel parametreler MCSCF yönteminde optimize edilmiştir, böylece  $D_K$ 'ya göre sonuç enerjisinin türevleri ve  $C_1^K$  elemanları sıfır olur.

MCSCF enerjisinin ve Denklem 3.25. SCF enerjisinin türevleri arasındaki tek fark yalnızca baz fonksiyonu integralinin terimlerindeki orijinal enerji ifadesindeki farklılığı yansıtmasıdır. SCFMO teorisinin  $R$  matrisi SCFMO modelinin enerji ifadesini tamamıyla belirler. Fakat MCSCF modelinde, tek-elektron ve iki-elektron yoğunluk matrislerinin her ikisine de gereksinim vardır. Tabii ki bu çoklu determinant durumunda tek-elektron yoğunluğu, iki-elektron yoğunluğunu etkilemez. Fakat baz fonksiyonları üzerinden moleküler integral terimlerinde enerji ifadesi bilindiğinde, bunların türevleri SCFMO durumunda bulunduğu gibi enerji integralleri ile türevlerinin yer değiştirdiği aynı açılım ile basitçe verilir.

MCSCF enerji açılımı

$$E = \sum_{i,j=1}^M P_{ji}^l h_{ij} + \sum_{i,j,k,l=1}^M P_{jl,ik}^2 (ij, kl) \quad (3.32)$$

ve türevi



$$E^a = \sum_{i,j=1}^M P_{ji}^l h_{ij}^a + \sum_{i,j,k,l=1}^M P_{jl,ik}^2 (ij,kl)^a - tr C^\dagger S^a C \epsilon \quad (3.33)$$

şeklinde yazılır [20].

### 3.6. Optimizasyon Algoritmaları

Minimum enerjiye uyan koordinatların kümesini bulmak için birçok farklı algoritma vardır. Bunlar optimizasyon algoritması olarak adlandırılırlar, çünkü bir fonksiyonun minimum veya maksimumunu aynı şekilde bulmak için kullanılabilirler.

Eğer yalnızca enerji biliniyorsa, ozaman en basit algoritma, basit algoritma olarak adlandırılır. Bu sadece koordinatlar için daha küçük ve daha büyük değerlerin denendiği ve daha düşük enerjiyle sonuçlanan değişikliklerin işlendiği sistematik bir yoldur. Basit optimizasyon çok nadiren kullanılır, çünkü bunlar algoritmaların herhangi birinin en çok CPU (Central Processing unit) (merkezi işlem birimi) zamanına ihtiyaç duyarlar. Yalnız enerji bilindiğinde kullanılan çok daha iyi bir algoritma Fletcher-Powell (FP) algoritmasıdır. Bu algoritma sonraki adımdaki enerji değişikliklerini takip ederek gradyentlerin bir listesini oluşturur. Fletcher-Powell algoritması genellikle enerji gradyentleri hesaplanamadığında tercih edilen bir yöntemdir.

Eğer enerji ve enerjinin gradyentleri hesaplanabiliyorsa başka algoritmalar kullanılır. En verimli algoritmalarından bazıları kuadratik potansiyel yüzey kullanan kuasi-Newton algoritmalarıdır. En etkili kuasi-Newton algoritmalarından biri ikinci türevlerden Hessian matrisinin kurulduğu Berny algoritmasıdır. Bu bir makul varsayım değilse, dik iniş ve ölçekli dik iniş algoritmaları kullanılır. Diğer iyi bir algoritma iteratif alt uzayın geometrik doğrudan ters dönmesi (GDIIS) (the Geometric Direct Inversion of the Iterative Subspace) algoritmasıdır. Moleküler mekanik programlar çoğunlukla, her yönde küçük adımlar almak yerine her koordinatta sırayla takip ederek minimum bulan eşlenik gradyent metodunu kullanır. Polak-Ribiere algoritması moleküler mekanik problemleri için eşlenik gradyentin özel bir uyarlamasıdır.

Gradyentleri ve ikinci türevlerin (Hessian matrisi) her ikisini kullanan algoritmalar çoğunlukla daha az optimizasyon basamağına, fakat Hessian matrisini hesaplamak için gerekli zamandan dolayı daha çok CPU zamanına gereksinim duyar. Bazı durumlarda, Hessian matrisi nümerik olarak gradyentlerin farkından hesaplanır. Bu metotlar diğer algoritmalar geometrik optimizasyonda hata verdiklerinde kullanılır. En çok kullanılanlarından bazıları özvektörü izleyen (EF) (Eigenvector Following), Davidson-Fletcher-Powell (DFP) ve Newton Raphson metotlarıdır.

Geometrik optimizasyon algoritmasının seçimi geometrik optimizasyonu yapmak için gerekli bilgisayar zamanı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Gradyent tabanlı metotlar çok daha verimlidir. Mesela kuasi-Newton metodu GDIIS'den daha iyidir.

Aynı sonucu elde etmek için daha çok yada daha az verimli bir şekilde programlanabilen birçok farklı algoritmalar bulunmaktadır. Bu yüzden, belirli bir yöntemde bir programdan diğerine farklı zaman kompleksi olacaktır. Tablo 3.1'de bazı genel zaman kompleksleri verilmiştir. Tabloda  $M$  atom numarasını,  $L$  periyodik sınır koşulları kullanılarak hesaplanan molekülleri ihtiva eden kutunun bir yanının uzunluğunu,  $A$  aktif uzay orbitallerinin sayısını ve  $N$  hesaplamadaki orbitallerin sayısını göstermektedir. Böylece,  $N$  daha fazla atom içerdiğinde ya da daha büyük baz kümesi kullanıldığında artabilir.

Geometrik optimizasyon hesaplamaları tek-enerji hesaplamalarından çok daha uzun vakit alır. Bunun sebeplerinden birincisi geometrisinin değişmesinden dolayı çok fazla hesaplama yapılması, ikincisi ise enerji gradyentlerini hesaplamak için her bir döngünün uzun sürmesidir. Geometrik optimizasyon için gerekli olan CPU zamanı  $T_{opt}$ ,  $D$  ile gösterilen serbestlik derecesi sayısına bağlıdır. Serbestlik derecesi örneğin bağ uzunlukları, açılar ve bunlar gibi optimize edilen geometrik değişkenlerdir. Pratik bir kural olarak geometrik optimizasyon için süre, tek-nokta enerjisinin CPU zamanı

Tablo 3.1. Metod ve zaman kompleksi eşleştirmesi

Metod	Skala	Açıklama
DFT	$N$	Lineer olarak artan algoritmalar ile (çok büyük moleküller)
MM	$M^2$	
MD	$M^2$ veya $L^6$	
Yarı ampirik	$N^2$	Küçük ve orta büyüklükte moleküller(integralle sınırlı)
HF	$N^2 - N^4$	En kısa yol integrali ve simetri kullanımına bağlı durumlarda
Yarı ampirik	$N^3$	Çok büyük moleküller için(ters matris ile sınırlı)
HF	$N^3$	Pseudospektral metod
DFT	$N^3$	
QMC	$N^3$	Ters Slater matris ile
MP2	$N^5$	
CC2	$N^5$	
MP3, MP4(SDQ)	$N^6$	
CCSD	$N^6$	
CISD	$N^6$	
MP4	$N^7$	
CC3, CCSD(T)	$N^7$	
MP5	$N^8$	
CISDT	$N^8$	
CCSDT	$N^8$	
MP6	$N^9$	
MP7	$N^{10}$	
CISDTQ	$N^{10}$	
CASSCF	$A!$	$A$ aktif uzay orbitallerinin sayısı
Full CI	$N!$	
QMC	$N!$	Ters Slater matris kullanılmadan

$T_{\text{single}}$  kullanılarak,

$$T_{\text{opt}} \cong 5 * D^2 * T_{\text{single}} \quad (3.34)$$

eşitliği ile tahmin edilebilir.

Ab initio (yaklaşık kuantum mekaniksel bir hesaplama), yarı ampirik veya moleküler dinamik hesaplamaları için gerekli olan CPU zamanı genel olarak araştırmacılar için en önemli faktördür. Çok büyük moleküller için hafıza kullanımı moleküler mekanik hesaplamaları için endişe kaynağıdır. Tablo 3.2’de geometrik optimizasyon algoritmaları için gerekli olan hafıza listesi verilmiştir.

Zaman kompleksi yalnız CPU zamanının büyük sistemlerde nasıl yükseldiğini belirler. Hatta küçük bir iş için bile daha karmaşık algoritmalar daha çok CPU zamanı harcar.

Tablo.3.2.Geometrik optimizasyon algoritmaları için gerekli hafıza listesi

Algoritma	Hafıza kullanımı
Birleşik gradyent	$D$
Fletcher-Reeves	$D$
Polak-Ribiere	$D$
Simplex	$D^2$
Powell	$D^2$
Quasi-Newton	$D^2$
Fletcher-powell	$D^2$
BFGS	$D^2$

### 3.6.1. Geçiş yapı hesaplamaları

Eğer bir programa moleküler yapı verilirse ve bir geçiş yapısının bulunması söz konusu ise, önce Hessian matrisi (çekirdek hareketine göre enerjinin ikinci türevinin matrisi) hesaplanır. Sonrasında Hessian matrisinin negatif değerlerine karşılık gelen yönlerde enerjinin artacağı şekilde ve Hessian matrisinin pozitif değerlerinde enerjinin azalacağı şekilde çekirdekler hareket ettirilir.

Bu durum, potansiyel enerji yüzeyinin kuadratik bir şekle sahip olduğunu kabul eden kuasi-Newton tekniğinde sıkça kullanılır. Böylelikle başlangıç geometrisi geçerli varsayımı yapmak için geçiş yapısı geometrisine yeterince yakın değilse, optimizasyon yalnızca doğru geometriyi belirleyebilecektir. Kuasi-Newton teknikleri genel olarak başlangıç geometrisine karşı senkron geçiş metotlarından daha duyarlıdır.

Basit optimizasyonlar geçmişte denenmiştir. Bunlar yüzeyi kuadratik almazlar, fakat çok fazla bilgisayar zamanı gerektirirler. Bazı yazılım paketleri, başlangıç geometrisini elde etmek için bir geçiş metodu seçmede kullanıcıya gereksinim duyacaktır ve sonrasında kuasi-Newton metodu ile ayrı bir hesaplama yapacaktır. Diğer yazılımlarda geçiş metodu hesaplaması otomatik olarak çalışır ve sonrasında kuasi-Newton hesaplaması yapılır.

Bir geçiş yapısı reaksiyon yolunda bir maksimumdur. İyi tanımlanmış bir reaksiyon yolu en küçük enerji veya esas reaksiyon yoludur(IRC).Kuasi-Newton metotları bir döngüden diğerine IRC yolu etrafında salınım yapar. Çeşitli araştırmacılar bu gözleme dayalı kuasi-Newton optimizasyonundan IRC yolunu elde etmek için başka metotlar önermişlerdir.

Bir geçiş yapısı, denge geometrisinden geçiş yapısına reaksiyon yolunu izleyerek elde edilebilir. Bu teknik öz değer takibi olarak bilinir, çünkü kullanıcı titreşim modunun yeterli kinetik enerjiyi verecek olan istenen reaksiyona yol açacağını belirtir. Bu yöntem IRC elde etmek için kullanılan en iyi yol değildir, ne de bir geçiş yapısı bulmak için en hızlı ve en güvenilir yoldur [21].

## 4.BÖLÜM

### YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEOREMİ

#### 4.1. Yoğunluk Fonksiyoneline Genel Bakış

Fizik ve mühendislik içinde pek çok alan vardır; bu alanlarda bilimsel ve teknolojik ilerlemenin anahtarı, maddenin özelliklerini atomların ve moleküllerin seviyesinde anlayabilmek ve kontrol edebilmektir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), atomların ve moleküllerin kuantum davranışlarını tanımlayan temel denklem olan Schrödinger denkleminin çözümlerini bulmak için olağanüstü başarılı bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım, kuantum mekaniği teorisini az sayıda fizikçi ve kimyacı tarafından kullanılan özel bir sanat olmaktan çıkarıp kimya, fizik, malzeme bilimi, kimya mühendisliği, jeoloji ve diğer disiplinlerde çok sayıda araştırmacı tarafından kullanılan bir araca dönüşmüştür. 1986'da başlığında veya özetinde “yoğunluk fonksiyoneli teorisi” kelimeleri bulunan makaleler için Bilimsel Atıf İndeksi (the Science Citation Index) içerisinde yapılan arama 50'den fazla sonuç üretmezken, bu arama 1996 ve 2006 yılları için tekrarlandığında, sırasıyla 1100 ve 5600'den fazla sonuç üretmiştir.

#### 4.2. DFT Oluşumundaki Kronolojik Çalışmalar

Parçacık sisteminin toplam enerjisini elektriksel yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak inceleyen, Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan ve orijinali Thomas ve Fermi' ye ait olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, ilk olarak 1960'lı yıllarda Walter-Kohn ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Elektronik, kimya ve fizik gibi dallarda,  $N$  (çok) cisimli sistemlerin fonksiyonlarının çözümünde, bir dalga fonksiyonunun elektron yoğunluğunun temel bir değişkeni olarak kullanıldığı bu teori aşağıda verilen farklı çalışmalara uygulanmıştır. Bu teorinin daha kısa, daha kullanışlı, daha modern olduğuna ve sistemi tek tek değil de tüm olarak ele aldığı sonucuna varılmıştır.

Barth ve Williams (1983) tarafından, Atomlar, Katılar ve Moleküller için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi uygulamaları konulu çalışma yapılmıştır.

Barth (1984) tarafından, Katılar için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi konulu çalışma yapılmıştır.

March ve Callaway (1984) tarafından, Yoğunluk Fonksiyonu Metotları: Teori ve Uygulamaları konulu çalışma yapılmıştır.

Tarazona (1984) tarafından, Erimenin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi konulu çalışma yapılmıştır.

Almbladh ve Bart (1985) tarafından, Uyarılma Enerjilerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi konulu çalışma yapılmıştır.

Avery ve Dahl (1989) tarafından, Kuantum Kimya ve Fizikte Yerel Yoğunluk Yaklaşımı konulu çalışma yapılmıştır.

Dreizler ve Gross (1990) tarafından, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi konulu çalışma yapılmıştır.

Woodward (1991) tarafından, Polimerler için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi konulu çalışma yapılmıştır.

Barth (1992) tarafından, Farklı Yoğunluk Fonksiyonel teorisi Yaklaşımları, Avantajları ve Limitleri konulu çalışma yapılmıştır.

Talanquer ve Oxtoby (1994) tarafından, Gaz-likit Çekirdeklenmelerinde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Yaklaşımı konulu çalışma yapılmıştır.

Seok ve Oxtoby (1998) tarafından, n-alkanların Çekirdeklenmesi: Yoğunluk Fonksiyonu Yaklaşımı konulu çalışma yapılmıştır.

Wolde ve Frenkel (1998) tarafından, Lennard-Jonessisteminde Gaz-likit Çekirdeklenmeleri Bilgisayar Simülasyon Çalışmaları konulu çalışma yapılmıştır.

Napari (2000) tarafından, Akışkan Sistemlerde Faz Davranışları ve Çekirdeklenme için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi konulu çalışma yapılmıştır.

Armagan (2002) tarafından, Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı ve Uygulamaları konulu çalışma yapılmıştır.

Bağcı (2004) tarafından, Yarıiletkenlerin Atomik, Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin Density Functional Theory ile Belirlenmesi konulu çalışma yapılmıştır.

#### **4.3.Schrödinger Denklemi ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı**

Yirminci yüzyılın en etkileyici gelişmelerinden biri, kuantum mekaniğinin geliştirilmesidir ve tekrarlanan deneysel gözlemler, bu teorinin şaşırtıcı bir doğrulukla içinde yaşadığımız evreni tanımladığını kanıtlamıştır.

Bu kesimde, DFT'nin temelini oluşturan kuantum mekaniğinin temel fikirleri gözden geçirilecektir. Buradaki amaç DFT' de kullanılan tekniklerin tam bir türetimini sunmak değil, DFT için önemli olan en temel denklemlerin açık, kısa ve tanıtıcı bir sunumunu yapmaktır.

Bazı iyi tanımlanmış atom topluluklarının özelliklerinin tarif edilmek istendiği bir durum varsayalım. Bunun için ilgi çekici bir mineralin kristalini tanımlayan izole bir molekül veya atomlar düşünülebilir. Bu atomlar hakkında bilinmek istenen en temel şeylerden biri, onların enerjisidir ve daha da önemlisi, atomların etrafında hareket edilirse enerjilerinin nasıl değiştiğidir. Bir atomun nerede olduğunu tanımlamak için, çekirdeğin ve elektronların nerede olduklarının tanımlanması gerekir. Atomlara kuantum mekaniği uygulandığında ortaya çıkan önemli bir gözlem, atomik çekirdeklerin bireysel elektronlardan çok daha ağır olmasıdır; bir çekirdek içindeki her bir proton veya nötron, elektron kütesinden 1800 kat daha büyük bir kütle sahiptir.



Bu kabaca elektronun çevrelerindeki değişikliklere çekirdeklerin yapabileceğinden çok daha hızlı bir şekilde karşılık verdiği anlamına gelir. Bunun sonucu olarak burada fiziksel soru iki kısma ayrılabilir. İlk olarak atomik çekirdeklerin sabit konumları için, elektronun hareketini tanımlayan denklemler çözülür. Bir çekirdek kümesinin alanında hareket eden elektronların verilen bir kümesi için, elektronların en düşük enerji konfigürasyonu veya durumu bulunur. En düşük enerjili durum elektronların taban durumu olarak bilinir ve çekirdeklerin ve elektronların farklı matematiksel problemlere ayrılması Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Eğer  $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M$  konumlarında  $M$  tane çekirdek bulunuyorsa, o zaman taban durum enerjisi  $\epsilon$ , bu çekirdeklerin konumlarının bir fonksiyonu olarak  $\epsilon(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$  şeklinde ifade edilebilir. Bu fonksiyon, atomların adyabatik potansiyel enerji yüzeyi olarak bilinir.

Schrödinger denkleminin zamandan bağımsız, rölativistik olmayan en basit formu,

$$H \varphi = E \varphi \quad (4.1)$$

olarak bilinir. Bu denklemi daha iyi anlamak için içerdiği nicelikleri tanımlamak gerekir. Bu denklemde  $H$  Hamiltoniyen operatörüdür,  $\varphi$  Hamiltoniyenin çözümlerinin veya öz durumlarının bir kümesidir. Bu çözümlerden her biri,  $\varphi_n$ , bir  $\epsilon_n$  özdeğere sahiptir ve özdeğer denklemini sağlayan reel bir sayıdır. Hamiltoniyen'in detaylı tanımı, Schrödinger denklemiyle tanımlanan fiziksel sisteme bağlıdır. Hamiltoniyenin basit bir forma sahip olduğu ve Schrödinger denkleminin tam olarak çözülebildiği harmonik salıncı veya bir kutu içindeki parçacık bir gibi iyi bilinen çeşitli örnekler vardır. Burada çok daha karmaşık olan, çok sayıda elektronun çok sayıda çekirdek ile etkileştiği durum ile ilgilenilecek. Bu durum için, Schrödinger denkleminin daha kapsamlı bir tanımı,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \varphi = \epsilon \varphi \quad (4.2)$$

şeklindedir. Burada  $m$  elektronun kütesidir. Bu eşitlikte tanımlanan köşeli parantez içindeki üç terim, sırasıyla her bir elektronun kinetik enerjisi, elektron ve atomik çekirdek topluluğu arasındaki etkileşme enerjisi ve farklı elektronlar arasındaki

etkileşme enerjisidir. Burada seçilen Hamiltonyen için,  $\varphi$  elektronik dalga fonksiyonudur.

#### 4.4. Hartree Çarpımı

Denklem 4.2'deki  $\varphi = \varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  fonksiyonu  $N$  tane elektronun her birinin uzaysal koordinatlarının bir fonksiyonudur ve  $\epsilon$  elektronların taban durum enerjisidir. Taban durum enerjisi zamana bağlı değildir ve bu nedenle bu denklem de zamandan bağımsız Schrödinger denklemidir.

Elektron dalga fonksiyonu tüm  $N$  tane elektronun koordinatlarının her birinin bir fonksiyonu olmasına rağmen,  $\varphi$ 'yi her bir elektronun dalga fonksiyonlarının bir çarpımı olarak

$$\varphi = \varphi_1(\vec{r})\varphi_2(\vec{r}), \dots, \varphi_N(\vec{r}) \quad (4.3)$$

şeklinde yazmak mümkündür. Dalga fonksiyonu için yazılan bu ifade Hartree çarpımı olarak bilinir ve bu şekilde toplam dalga fonksiyonunun her bir elektronun dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazmanın iyi nedenleri vardır. Dikkat edilirse, basitçe her bir atom tek bir çekirdeğe ve çok sayıda elektrona sahip olduğundan, elektronların sayısı ( $N$ ) çekirdeklerin sayısından ( $M$ ) oldukça büyüktür. Eğer tek bir  $\text{CO}_2$  molekülü ile ilgilenilirse, tam dalga fonksiyonu 66 boyutlu bir fonksiyondur (22 elektronun her biri için 3 boyut).  $100 \text{ Pt}$  atomlarının nano kümesi ile ilgilenilirse, tam dalga fonksiyonu 23000 boyuttan daha fazlasına gereksinim duyar. Bu rakamlar yüzyılın önemli bir bölümünde birçok parlak zekâyı meşgul eden uygulamadaki malzemeler için Schrödinger denkleminin neden çözüleceği hakkında bir fikir vermelidir.

$H$  Hamiltoniyenine bakıldığında elektron-elektron etkileşmelerini tanımlayan terim, denklemin çözümü açısından, en kritik terimlerden biridir. Bu katkının formu yukarıda tanımlanan,  $\varphi_i(\vec{r})$  bireysel elektron dalga fonksiyonunun eş zamanlı olarak diğer bütün elektronlarla ilişkili bireysel elektron dalga fonksiyonları dikkate alınmadan

bulunamayacağını ifade eder. Diğer bir deyişle, Schrödinger denklemi çok cisim problemidir.

#### **4.5. Çok Parçacık Problemini Çözmek İçin İlk Girişimler**

DFT yaklaşımını tanımlamadan önce çok cisim problemini çözmek için daha önce yapılanları kısaca özetlemek yararlı olur. Önce alüminyum gibi çok basit metal için gerçekten çok iyi çalışan serbest elektron modeli (FEM) incelenecek. Daha sonra dalga fonksiyonu yerine temel değişken olarak elektron yük yoğunluğu kullanıldığı için DFT'nin ilk biçimi olarak düşünülen Thomas-Fermi modeli ile Hartree ve Hartree-Fock yaklaşımları ile devam edilecek.

##### **4.5.1. Serbest elektron modeli (FEM)**

Metaller için yukarıda bahsedilen elektron problemini ilk çözüme girişimi serbest elektron modeli (FEM) olmuştur. Bu çok basit modelde, metallerde iletim elektronlarının fermiyonların ideal bir gazını oluşturduğu varsayılır, yani elektronların fermiyon istatistiğine uyduğu özelliği ile ideal bir gazda nötr gaz moleküllerinin yaptığına benzer bir yolla elektronların birbirleri ile etkileştiği varsayılır. İyon merkezleri ve çekirdek sabit olarak alınır.

FEM, başlangıçta Sommerfeld'den dolayı gümüş ve alüminyum gibi metalleri açıklamada başarılı olmuştur. Ancak bu bir metaldeki iletim elektronlarının serbest olduğu manasına gelmez. Eğer olsaydı, bu metaller kısa sürede parçalanacaktı ve bilinen oldukça kuvvetli bağlar içeren maddeler olmayacaktı. Daha önce belirtildiği gibi, elektronlar Coulomb etkileşmesi yoluyla birbirleriyle ve çekirdek ile çok güçlü bir şekilde etkileşir. FEM çalışmalarının bu kadar iyi olmasının sebebi Landau hipotezinde formüle edilmesidir. Çok sayıda etkileşen parçacıktan oluşan bir sistemin sahip olduğu düşük uyarılmış durumlarda, kuasi parçacık olarak isimlendirilen parçacıkların kendileri görülebilir ve birçok durumda kuasi parçacık sisteminin enerji spektrumu etkileşen sistemin spektrumuna çok benzerdir. Fiziksel olarak elektron sisteminde bir

kuasi parçacığa diğer elektronların dağılımı ile düzenli bir şekilde çevrilmiş tek bir elektron gözüyle bakılabilir. Bu fikir, boşluk polarizasyonunuzdan dolayı Dirac elektronunun yük normalizasyonuna benzerdir. Bu yöndeki diğer bir fikir, etkili bir potansiyelde hareket eden bağımsız bir elektron üzerine çok elektron problemini tasarlamaktır. Burada DFT'nin Khon-Sham yaklaşımına ihtiyaç duyulur.

#### 4.5.2. Yük yoğunluğu

Schrödinger denkleminin çözülmesi kuantum mekaniğinin en temel problemlerinden biri olarak görülse de koordinatların herhangi bir seti için dalga fonksiyonunun doğrudan gözlenemediği fark etmek önemlidir. Teoride ölçülebilen nicelik,  $N$  tane elektronun belirli bir koordinat setinde  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$  bulunma olasılığıdır. Bu olasılık,  $\varphi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  'ye eşittir buradaki yıldız (\*) kompleks eşleniği gösterir. Dikkat edilmesi gereken başka bir nokta şudur: Deneylerde materyal içindeki elektrona, kolay bir şekilde 1. elektron, 2. elektron gibi etiketler verilmelidir. Bu, fiziksel olarak ilgilenilen niceliğin, gerçekte,  $N$  elektron setinin herhangi bir sırada  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$  koordinatlarına sahip olma olasılığı olduğu anlamına gelir. Bu olasılık, uzayın belli bir noktasındaki elektron yoğunluğu  $n(\vec{r})$  ile yakından ilişkilidir. Bu elektron yoğunluğu bireysel elektron dalga fonksiyonları cinsinden yazılabilir:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}) \quad (4.4)$$

Burada toplam elektronlar tarafından işgal edilen bütün bireysel elektron dalga fonksiyonları üzerinden alınır. Toplam içindeki terim,  $\varphi_i(\vec{r})$  bireysel elektron dalga fonksiyonu içindeki bir elektronun  $\vec{r}$  konumuna yerleşme olasılığıdır. 2 çarpanı, elektronların spinlerinden dolayıdır ve Pauli dışarlama ilkesi, her bir bireysel elektron dalga fonksiyonun farklı spine sahip iki farklı elektron tarafından işgal edilebileceğini söyler. Bu tamamen kuantum mekaniksel bir etkidir ve klasik fizikte karşılığı yoktur. Bu tartışmanın temel noktası, yalnızca üç koordinatın bir fonksiyonu olan Schrödinger denkleminin dalga fonksiyonu çözümünden elde edilen ve fiziksel olarak gözlenebilen çok büyük miktarda bilgi içermesidir.

### 4.5.3. Thomas-Fermi teorisi

Dalga fonksiyonunun yük yoğunluğu ile yer değiştirmesi fikri 1927 de önerilmiştir ve elektronik yapı için Thomas-Fermi yaklaşımı olarak isimlendirilir. Dirac değiş-tokuş enerjisini tanımlayan bir terim ilave ederek teoriyi geliştirdi. Sistemin toplam enerjisi  $E_{TF}$  olarak yazılır:

$$E_{TF}[n(\vec{r})] = C_F \int n^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{n(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (4.5)$$

şeklinde yazılır. Burada

$$C_F = \left(\frac{3}{10}\right) (3\pi^2)^{2/3} = 2,871 \text{ dir.}$$

Bu ifadede değiş tokuş ve korelasyon terimleri yer almaktadır. Yukarıda ki açılımda, çok elektron sisteminin kinetik enerji ve korelasyon terimleri homojen bir elektron gazı (HEG) varsayılarak hesaplanır. HEG DFT' de temel öneme sahiptir. Homojen elektron gazının yoğunluğu  $n$ :

$$n = N / V \quad (4.6)$$

şeklinde yazılır. Burada  $N$ ,  $V$  hacimdeki elektronların toplam sayısıdır. Elektron yoğunluğu

$$r_s = (3/4\pi n)^{1/3} \quad (4.7)$$

şeklinde tanımlanan  $r_s$  parametresi kullanılarak ifade edilir. Burada,  $r_s$  tam olarak bir elektron içeren bir kürenin yarıçapıdır. Yarıçapı daha büyük olanın elektron yoğunluğu daha düşüktür. Atom ve malzemelerde, elektron yoğunluğu homojen olmaktan uzaktır ve HEG yaklaşımının işe yaramadığını ortaya çıkarır. Thomas-Fermi teorisi herhangi nicel etkileyici sonuçlar üretmede başarısızdır, ancak dalga fonksiyonu yerine temel

değişken olarak elektron yük yoğunluğunu kullanma fikri çok verimli olmasını sağlar. Sonuç olarak, Denklem 4.5' deki tüm terimlerin yük yoğunluğunun integralleri olduğuna yani yük yoğunluğunun fonksiyonları olduğuna dikkat edilmelidir.

#### 4.5.4.Hartree-Fock Metodu

$N$  tane elektronun dalga fonksiyonu düşünölsün. Elektronların birbirleriyle etkileşmedikleri varsayölsün. Bu doğruysa, elektronlar için Hamiltonyen

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad (4.8)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $h_i, i$ . elektronun kinetik ve potansiyel enerjisini tanımlar. Denklem 4.2' de yazılan tam Hamiltonyen sadece elektron-elektron etkileşmeleri ihmal edilirse bu şekli alır. Eğer, bu Hamiltoniyene bağı olan sadece bir elektron için Schrödinger denklemi yazılırsa çözümler

$$h\chi = E\chi \quad (4.9)$$

şeklinde tahmin edilir. Bu denklem ile tanımlanan özfonksiyonlara spin orbitalleri denir. Her tek-elektron denklemi için birden fazla özfonksiyon vardır ve bu nedenle bu,  $\chi_j(\vec{x}_i)$  ( $j = 1, 2, \dots$ ) şeklinde spinorbitallerinin bir setini tanımlar. Burada,  $\vec{x}_i$   $i$ . elektronun konumunu ve spin durumunu (yukarı veya aşağı) tanımlayan koordinat vektörüdür.  $\chi_j(\vec{x}_i)$  spinorbitallerinin enerjisi  $E_j$  ile gösterilecek.  $j = 1$  ile gösterilen orbitalin en düşük enerjiye sahip olduğu,  $j = 2$  ile gösterilen orbitalin sonraki en yüksek enerjiye sahip olduğu ve buna benzer şekilde spin orbitallerini etiketlemek yararlıdır. Toplam Hamiltoniyen basitçe tek-elektron operatörlerinin,  $h_i$ , toplamı olduğunda,  $H$  nin özfonksiyonları tek-elektron spin orbitallerinin çarpımı olarak

$$\varphi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \chi_{j_1}(\vec{x}_1) \cdots \chi_{j_N}(\vec{x}_N) \quad (4.10)$$

şeklinde yazılır. Bu dalga fonksiyonun enerjisi spin-orbital enerjilerinin toplamına eşittir,  $E_{j_1} + \dots + E_{j_N}$ . Daha önce  $N$ -elektron dalga fonksiyonu için bunun Hartree çarpımı olarak ifade edildiği görülmüştü.

Maalesef, Hartree çarpımı dalga fonksiyonları için tüm önemli kriterleri sağlamaz. Elektronlar fermiyon olduklarından, iki elektron birbiri ile yer değiştirdiğinde dalga fonksiyonu işaret değiştirmek zorundadır. Bu antisimetri prensibi olarak bilinir. İki elektronun değiş-tokuş etmesi Hartree çarpımının işaretini değiştirmez, bu ciddi bir eksikliklerdir. Slater determinantı kullanılarak dalga fonksiyonu için daha iyi bir yaklaşım elde edilebilir. Slater determinantında,  $N$ -elektron dalga fonksiyonu antisimetri prensibine uyacak şekilde tek-elektron dalga fonksiyonlarının birleştirilmesiyle oluşturulur. Bu, genel dalga fonksiyonunun tek-elektron dalga fonksiyonlarının matrisinin determinantı olarak ifade edilmesiyle yapılır. İki elektron için Slater determinantı

$$\varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{bmatrix} \chi_j(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_2) \\ \chi_k(\vec{x}_1) & \chi_k(\vec{x}_2) \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_j(\vec{x}_1)\chi_k(\vec{x}_2) - \chi_j(\vec{x}_2)\chi_k(\vec{x}_1)] \quad (4.11)$$

şeklinde yazılır.  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  katsayısı normalizasyon katsayısıdır. Bu ifade dolaylı olarak elektron değiş-tokuşunun fiziksel bir tanımını verir. İki elektron değiş-tokuş ederse, işareti değişir. Bu ifade başka avantajlara da sahiptir. Örneğin, iki elektron aynı koordinata sahipse veya tek-elektron dalga fonksiyonlarının ikisi aynı ise bu ifade elektronlar arasında bir ayırım yapmaz ve sıfır olur. Bu, Slater determinantının Paulidışarlama ilkesini sağladığı anlamına gelir. Slater determinantı  $N$  elektron sistemine kolaylıkla genelleştirilebilir, bu durumda tek-elektron spin orbitallerinin  $N \times N$  matrisinin determinantı olur. Slater determinantı kullanılarak, Schrödinger denklemini çözmek için burada kullanılan metodun değiş-tokuşu içereceği kabul edilmiş olur. Ancak bu, hassas sonuçları elde etmek için açıklanması gerekli olan elektron korelasyonunun tek çeşidi değildir.

İlgilenilen herhangi bir sistemde elektronların birbirleriyle etkileştiği biçildiğinden, yukarıdaki tanım biraz gereksiz görülebilir. Schrödinger denklemini çözmek için geliştirilen çok sayıdaki dalga fonksiyonu temelli yaklaşımlar bu etkileşimlerin nasıl yaklaştırıldıklarına bağlı olarak farklılık kazanır. Kullanılabilen yaklaşım türlerini anlamak için, en basit yaklaşım olan Hartree-Fock metoduna detaylı bir şekilde bakmak faydalı olacaktır. Aynı zamanda Hartree-Fock hesaplamaları ve DFT hesaplamaları arasında çok sayıda benzerlik vardır. Bu nedenle bu metodun anlaşılması, biraz daha farklı bir bakış açılarından bu fikirleri görmek için kullanışlı bir yoldur.

Bir Hartree-Fock (HF) hesabında, atomik çekirdeklerin konumları sabitlenir ve  $N$ -tane etkileşen elektronun dalga fonksiyonunu belirlemek amaçlanır. Bir HF hesabı yapmanın ilk kısmı çözülecek denklemleri tanımlamaktır. Her elektron için Schrödinger denklemi

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \chi_j(\vec{x}) = E_j \chi_j(\vec{x}) \quad (4.12)$$

şeklinde yazılır. Sol taraftaki üçüncü terim Hartree potansiyelidir:

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (4.13)$$

Basit bir dille ifade edilirse bu, tek bir elektronun diğer elektronların etkisini, uzayda elektronlar birbirine yaklaştıkça meydana gelen anlık itici kuvvetleri hissetmek yerine, yalnızca ortalama olarak hissettiği anlamına gelir.

HF metodunun buradaki tanımını tamamlamak için, yukarıdaki tek-elektron denklemlerinin nasıl çözüldüklerinin ifade edilmesi ve bu çözümlerin  $N$ -elektron dalga fonksiyonunu verecek şekilde nasıl birleştirildiğinin tanımlanması gerekir. HF yaklaşımı, tam dalga fonksiyonuna tek bir Slater determinantı kullanarak yaklaşılabileceğini varsayar. Bu, tek elektron denkleminin  $N$  tane en düşük enerjili spin orbitallerinin,  $\chi_j(\vec{x})$   $j = 1, \dots, N$  için, bulunduğu ve toplam dalga fonksiyonun bu spin orbitallerinin Slater determinantından oluşturulduğu anlamına gelir.



Pratik bir hesaplamada tek-elektron denklemini gerçekten çözmek için, bilgisayarda keyfi sürekli bir fonksiyon tanımlanamadığı için, sınırlı miktarda bilgi kullanarak spin orbitallerini tanımlamak gerekir. Bunu yapmak için tam spin orbitallerine yaklaşmak amacıyla birbirlerine eklenebilen sonlu bir fonksiyon kümesi tanımlanır. Bu sonlu fonksiyon kümesi  $\Phi_1(\vec{x}), \Phi_2(\vec{x}), \dots, \Phi_K(\vec{x})$  şeklinde yazılırsa, o zaman spin orbitallerine

$$\chi_j(\vec{x}) = \sum_{i=1}^K \alpha_{j,i} \Phi_i(\vec{x}) \quad (4.14)$$

olarak yaklaşılabilir. Bu denklem kullanıldığında, HF metodunda kullanılan tüm spin orbitallerini tam olarak tanımlamak için,  $i = 1, \dots, K$  ve  $j = 1, \dots, N$  için sadece  $\alpha_{j,i}$  açılım katsayılarını bulmak gerekir. Hesaplamalar için  $\Phi_1(\vec{x}), \Phi_2(\vec{x}), \dots, \Phi_K(\vec{x})$  fonksiyonlarının kümesine baz kümesi denir. Sezgisel olarak, daha büyük baz kümesi kullanmanın (yani  $K$ 'nin artırılması) hesapların doğruluğunu artıracacağı, ancak bir çözüm bulmak için gerekli çabayı artıracacağı da tahmin edilebilir. Benzer şekilde, gerçek malzemelerde ortaya çıkan spin orbitallerine çok benzer baz fonksiyonlarının seçilmesi, bir HF hesabının doğruluğunu artıracaktır.

Artık bir HF hesabı yapmak için, bireysel spin orbitallerinin açıldığı bir baz kümesi, spin orbitalleri tarafından sağlanması gereken denklemler ve spin orbitalleri bir kez bilindiğinde son dalga fonksiyonunu oluşturmak için reçete olmak üzere gerekli tüm parçalar hazır bulunmaktadır. Ancak üstesinden gelinecek kritik bir zorluk vardır. Spin orbitallerini bulmak için, tek-elektron denklemlerinin çözülmesi gerekir. Tek-elektron denklemindeki Hartree potansiyelini tanımlamak için elektron yoğunluğu bilinmelidir. Elektron yoğunluğunu bilmek için de, bireysel spin orbitalleri kullanarak bulunan elektron dalga fonksiyonu tanımlanmalıdır. Bu döngüyü kırmak için, bir HF hesabı aşağıdaki gibi özetlenebilen iteratif bir yöntemdir:

1.  $\alpha_{j,i}$  açılım katsayıları belirlenerek  $\chi_j(\vec{x}) = \sum_{i=1}^K \alpha_{j,i} \Phi_i(\vec{x})$  spin orbitalleri için bir başlangıç tahmini yapılır.

2. Tahmin edilen bu spin orbitallerinden, elektron yoğunluğunu  $n(\vec{r}')$  tanımlanır.
3. 2. adımdaki elektron yoğunluğu kullanılarak, spin orbitalleri için tek-elektron denklemleri çözülür.
4. 3. adımda bulunan spin orbitalleri 2. adımda kullanılan orbitalleri ile uyumluysa, bu durumda bunlar, hesaplamaya çalışılan HF probleminin çözümleridir. Uyumlu değilse, spin orbitalleri için yeni bir tahmin yapılmalıdır ve ozaman 2. adıma geri dönülür.

Bu yöntem, bir DFT hesaplaması içerisinde Kohn-Sham denklemlerinin çözümünde kullanılan iteratif metotla son derece benzerdir. Aslında bir HF hesabı yaparken büyük öneme sahip olan çok sayıda ayrıntı açıklanmadı. Bu detaylardan yalnızca birkaçını belirtmek gerekirse: Yeteri kadar benzer spin orbitallerinin iki setinin uyumlu olduğuna nasıl karar verilir? 4. adımda spin orbitallerin nasıl güncellenebilir ki, tam hesaplama bir çözüme yakınsak olsun? Baz kümesi ne kadar büyük olmalıdır? Spin orbitalleri için kullanışlı bir başlangıç tahmini nasıl yapılabilir? Tek-elektron denklemleri için çözümleri tanımlayan açılım katsayıları yeterli olarak nasıl bulunabilir? Bu soruların her birine, fiziksel olarak ilgilenilen malzemeler için HF hesaplamaları yapmayı mümkün kılan makul cevaplar bulunabilir.

Hartree-Fock metodu elektron değiş-tokuşunun tam bir tarifini verir. Bu, iki veya daha fazla elektronun koordinatı tam Schrödinger denkleminin gerçek çözümleri olarak değiştirildiğinde, HF hesaplamalarındaki dalga fonksiyonlarının tamamen aynı özelliklere sahip olduğu manasına gelir. Sonsuz büyüklükte bir baz kümesi ile HF hesaplamaları yapılırsa,  $N$  tane elektronun hesaplanacak enerjisi Hartree-Fock limiti olarak bilinir. Bu enerji gerçek elektron dalga fonksiyonundan elde edilen enerjisi ile aynı değildir, çünkü HF metodu elektronların diğer elektronlarla nasıl etkilendiğini tam olarak tanımlamaz. Daha kısa bir şekilde ifade edilirse, HF metodu elektron korelasyonları ile uğraşmaz.

## 4.6. Hohenberg-Kohn Teoremi

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin tüm alanı, Kohn ve Hohenberg tarafından ispatlanmış olan iki temel matematiksel teoreme ve 1960'ın ortalarında Kohn ve Sham'ın türettikleri bir dizi denkleme dayanmaktadır. Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanan ilk teorem şudur: Schrödinger denkleminde elde edilen taban durum enerjisi, elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyoneldir.

### 4.6.1. Fonksiyonel kavramı

Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanan ilk teorem taban durum dalga fonksiyonu ve taban durum elektron yoğunluğu arasında birebir eşleme olduğunu ifade eder. Bu sonucun önemini kavramak için öncelikle “fonksiyonel” kavramının ne olduğunu bilmek gerekir. İsminden de anlaşılacağı gibi, fonksiyonel fonksiyon kavramıyla çok yakından ilişkilidir. Bir fonksiyon bir değişkenin veya değişkenlerin değerini alır ve bu değişkenlerden tek bir sayı tanımlar.  $f(x) = x^2 + 1$  tek değişkene bağlı bir fonksiyonun basit bir örneğidir. Fonksiyonel buna benzer, ancak bir fonksiyonu alır ve fonksiyondan bir sayı tanımlar. Örneğin,

$$F(f) = \int_{-1}^{+1} f(x) dx \quad (4.15)$$

ifadesi  $f(x)$  fonksiyonunun bir fonksiyoneldir.  $f(x) = x^2 + 1$  kullanılarak bu fonksiyonel hesaplanırsa  $F[f] = \frac{8}{3}$  elde edilir.  $n(\vec{r})$  elektron yoğunluğu olmak üzere burada taban durum enerjisi  $E$ 'nin,  $E[n(\vec{r})]$  şeklinde açılabileceğini söyledikleri Hohenberg ve Kohn'ın sonucu düzeltilebilir. Bu alanın yoğunluk fonksiyonel teorisi olarak bilinmesinin nedeni budur.

Hohenberg ve Kohn'ın sonucunu düzeltmenin diğer bir yolu, taban durum elektron yoğunluğunun taban durumun enerji ve dalga fonksiyonu dahil olmak üzere bütün özelliklerini benzersiz bir şekilde belirlemesidir. Bu sonuçlar niçin önemlidir? Bu,  $3N$

tane değişkenin bir fonksiyonu olan dalga fonksiyonu yerine, üç uzaysal değişkene bağlı olan elektron yoğunluğunun bir fonksiyonunu bularak Schrödinger denkleminin çözümünün mümkün olacağı anlamına gelir. Burada, Schrödinger denkleminin çözülmesi ifadesini daha düzgün bir şekilde söylemek gerekirse, taban durum enerjisini bulmak demektir. Yani 100 Pd atomlu bir nano-küme için teorem 23000'den daha fazla boyutta sahip bir problemi yalnızca 3-boyutlu bir probleme indirger.

Ne yazık ki, birinci Hohenberg-Kohn teoremi, Schrödinger denklemini çözmek için kullanılabilir elektron yoğunluğunun bir fonksiyonelinin mevcut olduğunu söylemesine rağmen, fonksiyonelin gerçekte ne olduğu hakkında bir şey söylemez. İkinci Hohenberg-Kohn teoremi bu fonksiyonelin önemli bir özelliğini tanımlar: Toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminin tam çözümüne karşılık gelen doğru elektron yoğunluğudur. Eğer doğru fonksiyonel formu bilinseydi, o zaman uygun elektron yoğunluğunu bulmak için bir tarif veren, fonksiyonelden enerjinin minimize edilmesine kadar elektron yoğunluğu değiştirilebilirdi. Bu varyasyon prensibi uygulamada fonksiyonelin yaklaşık formlarıyla birlikte kullanılır.

Hohenberg-Kohn teoremi ile tanımlanan fonksiyoneli yazmanın yararlı bir yolu  $\varphi_i(\vec{r})$  tek-elektron dalga fonksiyonlarını kullanmaktır. Denklem 4.4' den hatırlanırsa, bu fonksiyonlar  $n(\vec{r})$  elektron yoğunluğunu toplu olarak tanımlar. Enerji fonksiyoneli

$$E[\{\varphi_i\}] = E_{bilinen} [\{\varphi_i\}] + E_{xc} [\{\varphi_i\}], \quad (4.16)$$

şeklinde yazılabilir. Burada fonksiyonel, basit analitik formda  $E_{bilinen} [\{\varphi_i\}]$  ve diğerleri  $E_{xc}$  şeklinde yazılmak üzere iki kısma ayrıldı. Eşitlikteki "bilinen" terimleri dört katkıdan oluşur.

$$E_{bilinen} [\{\varphi_i\}] =$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \varphi_i^* \nabla^2 \varphi_i d^3r + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{\text{iyon}} \quad (4.17)$$

Sağ taraftaki terimler sırasıyla, elektron kinetik enerjileri, elektronlar ve çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşimleri, elektron çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimleri ve çekirdek çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimleridir. Toplam enerji fonksiyonelindeki diğer terim olan  $E_{\text{xc}}[\{\varphi_i\}]$  değiş tokuş-korelasyon fonksiyonelidir ve “bilinen” terimlerinin içermediği diğer bütün kuantum mekaniksel etkileri içerecek şekilde tanımlanır.

Şimdi hala tanımlanmamış olan değiş tokuş-korelasyon enerji fonksiyonelinin yararlı bir şekilde ifade edebileceği düşünölsün. Toplam enerji fonksiyonelinin minimum enerji çözümleri bulunurken neler dikkate alınmalıdır? Şu ana kadar, dalga fonksiyonunu elde etmek için Schrödinger denklemini tam olarak çözenin zorluğu yanında kolay çözenin bir yolunun olduğunun garantisi gerçekte sunulmadı. Bu zorluk Kohn-Sham tarafından çözülmüştür. Kohn-Sham doğru elektron yoğunluğunun, her biri sadece tek bir elektron içeren denklemlerin bir araya gelmesi ile oluşan denklem setinin çözümünü içerecek şekilde açılarak bulunacağını göstermişlerdir.

#### 4.7. Kohn-Sham Denklemleri

Kohn-Sham Denklemleri

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (4.18)$$

formuna sahiptir. Bu denklemler yüzeysel olarak denklem 4.2' ye benzerdir. Temel fark, tam Schrödinger denkleminin (Denklem 4.29) içinde görölen toplamaların Kohn ve Sham denklemlerinde eksik olmasıdır. Bunun nedeni, Kohn ve Sham denklemlerinin çözümlerinin, sadece üç uzaysal değişkene bağılı olan  $\varphi_i(\vec{r})$  tek-elektron dalga fonksiyonları olmasıdır. Kohn ve Sham denkleminin sol tarafında  $V$ ,  $V_H$  ve  $V_{\text{xc}}$  olmak üzere 3 tane potansiyel terimi vardır. Bunlardan birincisi aynı zamanda tam Schrödinger

denkleminde görülür ve yukarıda verilen toplam enerji fonksiyonelinin “bilinen” kısmında (Denklem 4.17) bulunur. Bu potansiyel elektron ve atomik çekirdekler topluluğu arasındaki etkileşmeyi tanımlar. İkincisine Hartree potansiyeli denir ve

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' \quad (4.19)$$

şeklinde tanımlanır. Bu potansiyel, Kohn-Sham denklemlerinden birinde dikkate alınan elektron ve problemdeki tüm elektronlar tarafından tanımlanan toplam elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkisini tanımlar.

#### 4.7.1. Değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli

Hartree potansiyeli, aynı zamanda toplam elektron yoğunluğunun bir parçası olan Kohn-Sham denkleminde tanımlanan elektron için kendi kendine etkileşime katkısı içerir. Bu yüzden  $V_H$  'nin bir kısmı, elektron ve kendisi arasında bir Coulomb etkileşmesi gerektirir. Bu kendi kendine etkileşime fiziksel değildir ve bir kaç tane için düzeltme, tek-elektron denklemlerinde değiş tokuş ve korelasyon katkılarını tanımlayan Kohn-Sham denklemlerindeki en son potansiyel olan  $V_{xc}$  içerisine katılır.  $V_{xc}$ , biçimsel olarak değiş tokuş-korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevi olarak tanımlanabilir:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} \quad (4.20)$$

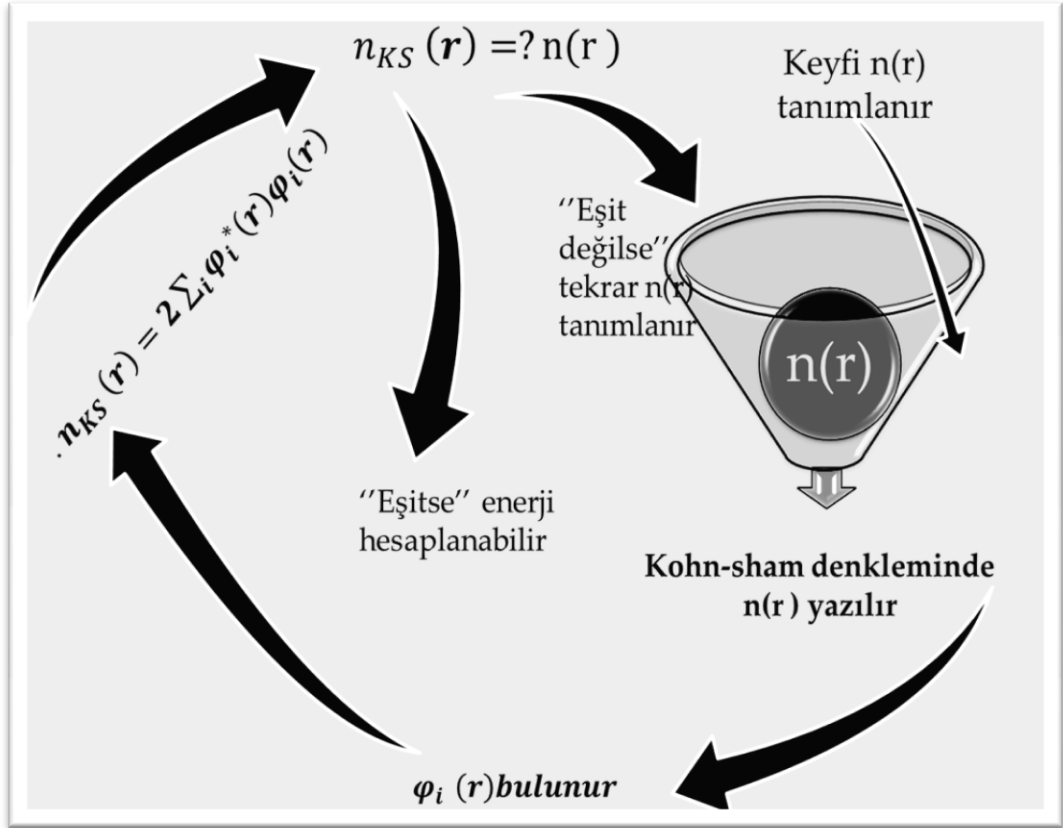
Bir fonksiyonel türevin matematiksel tanımı, bir fonksiyonun türev tanımından biraz daha zordur, ancak kavramsal olarak normal bir türev gibi düşünülebilir. Fonksiyonel türevinin normal türevle özdeş olmadığını vurgulamak amacıyla  $d$  yerine  $\delta$  kullanılarak yazılmıştır.

Eğer Kohn-Sham denklemleri hakkında döngüsel bir belirsizlik varsa, doğru yapıyor demektir. Kohn-Sham denklemlerini çözmek için, Hartree potansiyeli tanımlanmalı ve Hartree potansiyelini tanımlamak için de elektron yoğunluğunu bilmek

gerekir. Fakat elektron yoğunluğunu bulmak için tek-elektron dalga fonksiyonları bilinmeli ve bu dalga fonksiyonlarını bilmek için de Kohn-Sham denklemleri çözümlenmelidir. Bu döngüyü kırmak için, problem genelde aşağıdaki algoritmada özetlendiği gibi iteratif bir yolla ele alınır:

1. Bir başlangıç deneme elektron yoğunluğu  $n(\vec{r})$  tanımlanır.
2. Tek-parçacık dalga fonksiyonlarını  $\varphi_i(\vec{r})$  bulmak için deneme elektron yoğunluğu kullanılarak tanımlanan Kohn-Sham denklemleri çözülür.
3. Adım 2'den elde edilen Kohn-Sham tek-parçacık dalga fonksiyonları ile tanımlanan elektron yoğunluğu hesaplanır,  $n_{KS}(\vec{r}) = 2 \sum_i \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r})$ .
4. Hesaplanan elektron yoğunluğunu  $n_{KS}(\vec{r})$ , Kohn-Sham denklemlerini çözmek için kullanılan elektron yoğunluğunu  $n(\vec{r})$  ile karşılaştırılır. Eğer her iki yoğunluk aynı ise o zaman bu taban durum elektron yoğunluğudur ve toplam enerjiyi hesaplamak için kullanılabilir. Eğer iki yoğunluk birbirinden farklı ise, o zaman deneme elektron yoğunluğu bir şekilde güncellenmelidir. Bu yapıldığında, süreç tekrar 2. adımdan başlar (Şekil 4.1).

Bu süreçte bir dizi önemli ayrıntı atlanmıştır (İki elektron yoğunluğunun aynı olduğu hesaba katılmadan önce, bunlar birbirlerine ne kadar yakın olmalıdır? Deneme elektron yoğunluğunu güncellemenin iyi bir yolu nedir? Başlangıç yoğunluğunu nasıl tanımlamak gerekir?). Fakat bu iteratif metodun kendi içinde tutarlı olan Kohn-Sham denklemlerinin çözüme nasıl yol açabileceği açıkça görülmüş olur.



Şekil 4.1. Kohn-Sham Eşitliğinde ki döngüsel durumu ifade eden akış diyagramı

Buraya kadar Schrödinger denkleminin taban durum enerjisi bulmak istendi, ancak bu işlem çok cisim problemi olması nedeni ile son derece zordur. Kohn, Hohenberg ve Sham'ın elde ettiği güzel sonuçlar, aranan taban durumun, bir enerji fonksiyonelinin enerjisinin minimize edilmesiyle bulunabileceğini ve bununda tek-parçacık denklem kümesi için kendi içinde tutarlı bir çözüm bularak başarılabilirliğini göstermiştir. Diğer taraftan bu güzel formülasyonda kritik bir zorluk vardır: Kohn-Sham denklemlerini çözmek için değiş tokuş-korelasyon fonksiyonelinin,  $E_{xc}[\{\varphi_i\}]$ , belirlemek gerekir. (4.16) ve (4.17) denklemlerinden tahmin edilebileceği gibi  $E_{xc}[\{\varphi_i\}]$ 'nin tanımlanması son derece zordur. Yine de, Denklem 4.17'nin amacı, tüm kolay parçaları açık olarak yazmış olmaktır.



#### 4.7.2.Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Gerçekte Hohenberg-Kohn teoremi ile varlığı garanti edilen değiş tokuş-korelasyon fonksiyonelinin doğru şekli tamamen bilinmemektedir. Neyse ki bu fonksiyonelin tam olarak türetilebileceği bir durum vardır: Bu durumda elektron yoğunluğu uzaydaki tüm noktalarda sabittir, yani  $n(\vec{r}) = \text{sabit}$ . Kimyasal bağları tanımlayan ve genellikle malzemeyi ilginç yapan elektron yoğunluğundaki değişimler olduğundan, bu durum herhangi bir gerçek malzeme, sınırlı bir değerde ortaya çıkabilir. Fakat düzgün elektron gazı, Kohn-Sham denklemlerini aktif olarak kullanmak için bir pratik bir yol sağlar. Bunu yapmak için, her konumdaki değiş tokuş-korelasyon potansiyeli, bu konumda gözlenen elektron yoğunluğundaki düzgün elektron gazından dolayı bilinen değiş tokuş-korelasyon potansiyeli olması için ayarlanır:

$$V_{xc}(\vec{r}) = V_{xc}^{\text{elektron gazı}}[n(\vec{r})] \quad (4.21)$$

Bu yaklaşım, yaklaşık değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli tanımlamak için, sadece yerel yoğunluğu kullanır ve bu nedenle yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) olarak adlandırılır. LDA, Kohn-Sham denklemlerini tam olarak tanımlama imkânını sağlar. Ancak bu denklemlerden elde edilen sonuçların, gerçek değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli kullanılmadığından dolayı, gerçek Schrödinger denklemini tam olarak çözmediğini hatırlatmak önemlidir.

LDA, DFT hesaplamaları içinde denenilen tek fonksiyonel değildir. Doğayı daha doğru bir şekilde temsil eden fonksiyonellerin geliştirilmesi, kuantum kimyasında en önemli aktif araştırmalardan biridir.

Thomas Fermi yaklaşımında homojen sistemlerde etkileşme olmadığı durumda ki birim hacim başına kinetik enerji

$$t_s^{\text{hom}}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (4.22)$$

şeklindedir. Burada  $n = sbt$  ve homojen sistemlerde  $n = n(\vec{r})$  'dir ve tüm uzay üzerinden integrasyon yapılarak toplam kinetik enerji ( $T_s$ ) elde edilir:

$$T_s^{LDA}(n) = \int d^3r t_s^{hom}(n(\vec{r})) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(\vec{r})^{5/3} \quad (4.23)$$

### 4.7.3. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)

LDA' dan sonra bilinen en iyi fonksiyonel sınıfı, yerel elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğundaki yerel gradyent hakkındaki bilgileri kullanır; bu yaklaşım genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) olarak bilinir. LDA' dan daha fazla bilgi içerdiğinden dolayı, GGA' nın daha doğru olması gerektiği düşünülebilir, ancak bu her zaman doğru değildir.

Elektron yoğunluğunun gradyentinden elde edilen bilgiler bir GGA fonksiyoneli içine çok çeşitli yollarla dâhil edilebildiğinden, çok sayıda farklı GGA fonksiyoneli vardır. Katıları içeren hesaplamalarda yaygın bir şekilde kullanılan fonksiyonellerden ikisi Perdew-Wang fonksiyoneli (PW91) ve Perdew-Burke-Ernzernof fonksiyonelidir (PBE). Bu fonksiyonellerin her biri GGA fonksiyonelleridir ve diğer onlarca GGA fonksiyonelleri özellikle izole moleküllerle ilgili hesaplamalar için geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Farklı fonksiyoneller herhangi bir atomik konfigürasyon için farklı sonuçlar vereceğinden, DFT hesabı yerine herhangi bir özel hesaplamada hangi fonksiyonelin kullanıldığı belirtilmelidir.

Elektron yoğunluğu ve bu yoğunluğun gradyentinden alınan bilgiye dahil olarak GGA fonksiyonellerinin buradaki tanımı, başka fiziksel bilgileri kullanan daha gelişmiş fonksiyonellerin yapılandırılabilceğini gösterir. Gerçekten de, çok çok daha fazla detaylı fiziksel bilgi içeren kademeli bir fonksiyonel sistemi yapılandırılabilir[22].

GGA yaklaşımı ile değiş tokuş-korelasyon enerjisi

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r n(\vec{r})f(n, \nabla n) \quad (4.24)$$

olarak yazılabilir. Burada  $f(n, \nabla n)$  çeşitli kriterlere göre çok iyi davranan sonuç fonksiyonunun modellendiği bazı fonksiyonlardır. Perdew ve arkadaşları bu yolla fonksiyonları kurmuştur. GGA' daki değiş tokuş-korelasyon potansiyeli  $n$ ,  $\nabla n$ ,  $\nabla^2 n$  ve  $\nabla n \cdot \nabla |\nabla n|$  tipindeki terimleri içeren karmaşık bir ifade olur. Fonksiyon

$$F(\psi) = \int d^3 r f(\vec{r}, \psi(\vec{r}), \nabla \psi(\vec{r})) \quad (4.25)$$

biçiminde olduğunda, fonksiyonun türevi

$$\frac{\delta F(\psi)}{\delta \psi} = \frac{\partial f}{\partial \psi} - \nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial \nabla \psi} \quad (4.26)$$

şeklinindedir. Birçok durumda bu fonksiyonlar LDA' dan daha üstündür ve bu nedenle DFT hesaplamalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

#### 4.7.4. Orbital bağımlı fonksiyoneller

GGA birçok yönden, LDA' ya göre üstün olmasına rağmen, hala kuvvetli bir şekilde bağlantılı sistemlerle ilgili uzun süreli problemleri çözemez. Bu çeşit sistemlere örnek, geçiş metal oksitler, lantanitler, aktinitler ve ağır fermiyon sistemlerdir. Görünüşe göre korelasyon tanımlamasında gelişmeye yer vardır. Kendi kendine düzeltme etkileşmesinde (SIC), elektron-elektron etkileşmesinin bilinen işlemlerinde sunulan yapay kendi kendine etkileşimler ortadan kaldırmaya çalışır. Kendi kendine etkileşmeler Hartree-Fock yaklaşımında ve tam değiş-tokuş (EXX) yöntemlerinde tam olarak iptal edilmiştir. Ancak bu yöntemler başka dezavantajlara sahiptir. Bir başka yöntemde, U parametresi aracılığıyla oluşturulan orbital bağımlı etkileşimdeki LDA+U' dur. Tarihsel olarak, Elektronik yapı hesaplamalarında Hubbard U' nun etkisini dahil etmek için ilk girişimler Lopez-Aguilar ve Costa-Quintana tarafından yapılmıştır. Fakat bundan önce bile Hartree-Fock yaklaşımında bunun nasıl yapılacağı tartışmasının yolu vardır. Yaklaşık bir on yıl sonra Anisimov ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği NiO' e

uygulamaları Boring ve arkadaşlarının bağımsız çalışmaları olan Ce metaline uygulamaları gelir.

#### **4.7.5 Hibrid fonksiyoneller**

LDA ve GGA fonksiyonları katıhal için iyi çalışır fakat atomlar ve moleküller için daha az çalışır. Kuantum kimyasında bu nedenle B3LYP benzeri hibrid fonksiyonlar çok popüler olmuştur. Hibrid fonksiyonları orbital-bağımlı Hartree-Fock parçası ile açık yoğunluk fonksiyonun birleştirilmesi ile oluşturulur. Parametrelerdeki katsayılar atomik ve moleküllere fit edilmesi ile belirlenir[23].

## 5. BÖLÜM

### SONUÇ ve TARTIŞMA

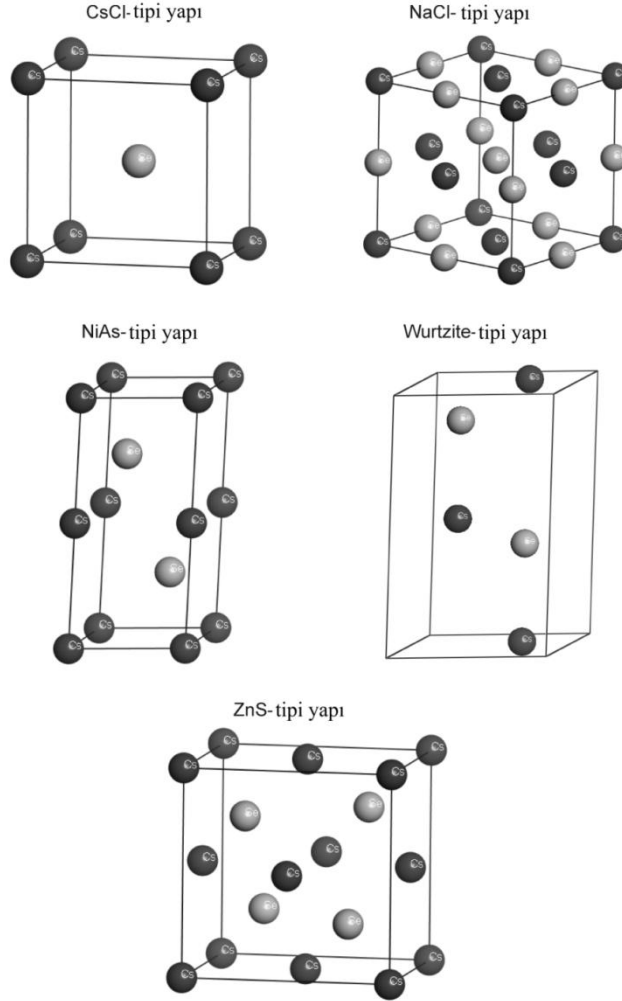
#### 5.1. Hesaplama Yöntemi

Bu tez çalışmasında, yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayalı geometrik optimizasyon ve elektronik yapı hesaplamaları, tam potansiyel çizgisel genişletilmiş düzlem dalga (FP-LAPW) metodunun [24] uygulandığı WIEN2K programı [25] ile yapılmıştır.

Değiş-tokuş korelasyon düzeltmesi için Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) geliştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) [26,27] kullanılmıştır. Rölativistik etki skaler yaklaşımda dikkate alınmıştır. Baz setinin yakınsaklığı, 8 olarak belirlenen kesme parametresi  $R_{mt}K_{max}$  ile kontrol edilmiştir. Burada  $R_{mt}$  en küçük muffin-tin küre yarıçapı ve  $K_{max}$  ise düzlem dalga açılımında kullanılan en büyük ters örgü vektörüdür. Bütün atomlar için muffin-tin kürelerin yarıçapları  $R_{mt}$ , 2.5 a.u. olarak seçilmiştir. Yük yoğunluğu Fourier açılımındaki en büyük vektörün boyu ( $G_{max}$ ) 12 a.u.<sup>-1</sup> alınmıştır. Valans ve içteki elektronları ayıran kesme enerjisi -6 Ry olarak alınmıştır. Öz-uyum döngüleri için yük yakınsaması 0.0001e olarak seçilmiştir. Brillouin bölgesi (BZ) integrasyonu, CsCl-, NaCl- ve ZnS-tipi yapılar için her öz-uyum döngüsünde yük yoğunluğunu oluşturmak için indirgenemez Brillouin bölgesinde (Brillouin bölgesinin tamamında toplam 10000 tane  $k$ -noktası) 286 (21x21x21) tane özel  $k$  noktası ile tetrahedron yöntemi[24] kullanılarak yapılmıştır.  $k$ -uzay integrasyonu wurtzite ve NiAs tipi yapıları için sırası ile 560 (26x26x14) ve 480 (28x28x11) özel  $k$  noktası ile gerçekleştirilmiştir. CsCl tipi yapı için antiferromanyetik hesaplamalar  $P4mm$  (No.99) uzay grubuna sahip tetragonal 1x1x2 süper hücre kullanılarak yapılmıştır. Antiferromanyetik durum için Brillouin bölgesi (BZ), indirgenemez Brillouin bölgesindeki (BZ'nin tamamında toplam 2000 tane  $k$ -noktası) 144 (15x15x7) özel  $k$  noktası ile integre edilmiştir

## 5.2. Hacim Optimizasyonu

Hacim optimizasyonu, en kararlı fazı belirlemek üzere ferromanyetik ve paramanyetik durumlar için CsCl-, NaCl-, NiAs-, wurtziteve, ZnS-tipi yapılar (Şekil 5.1) için gerçekleştirilmiştir. Ayrıca CsCl-tipi yapı için antiferromanyetik hacim optimizasyonu da yapılmıştır.



Şekil 5.1. CsCl-tipi, NaCl-tipi, NiAs-tipi, wurtziteve, ZnS-tipi yapıların birim hücreleri

Hacime karşı hesaplanan toplam enerjiler deneysel Murnaghan durum denklemi [28] kullanılarak fit edilmiştir. Şekil 5.2’de beş tip yapı için hacmin fonksiyonu olarak toplam enerjinin değişimi verilmiştir. Şekil 5.2’de görüldüğü gibi ferromanyetik CsCl-

tipi yapı enerji bakımından en kararlı yapıdır. Hesaplanmış olankararlı örgü sabitleri ve bulk modülleri 5 farklı yapı için Tablo 5.1’de verilmiştir. Bulk modülleri kütle yoğunluğunun artmasıyla artmaktadır ve CsCl tipi yapıya sahip CsSe bileşiği beş tip yapı arasında en yüksek bulk modülüne sahiptir.

Tablo 5.1.CsCl, NaCl, ZnS, NiAs ve wurtzite tipi CsSe bileşiği için hesaplanan denge örgü parametreleri, Se atomunun z-koordinatı, bulk modülleri, kütle yoğunlukları, oluşum ( $E_f$ ) ve kohezif ( $E_c$ ) enerjileri

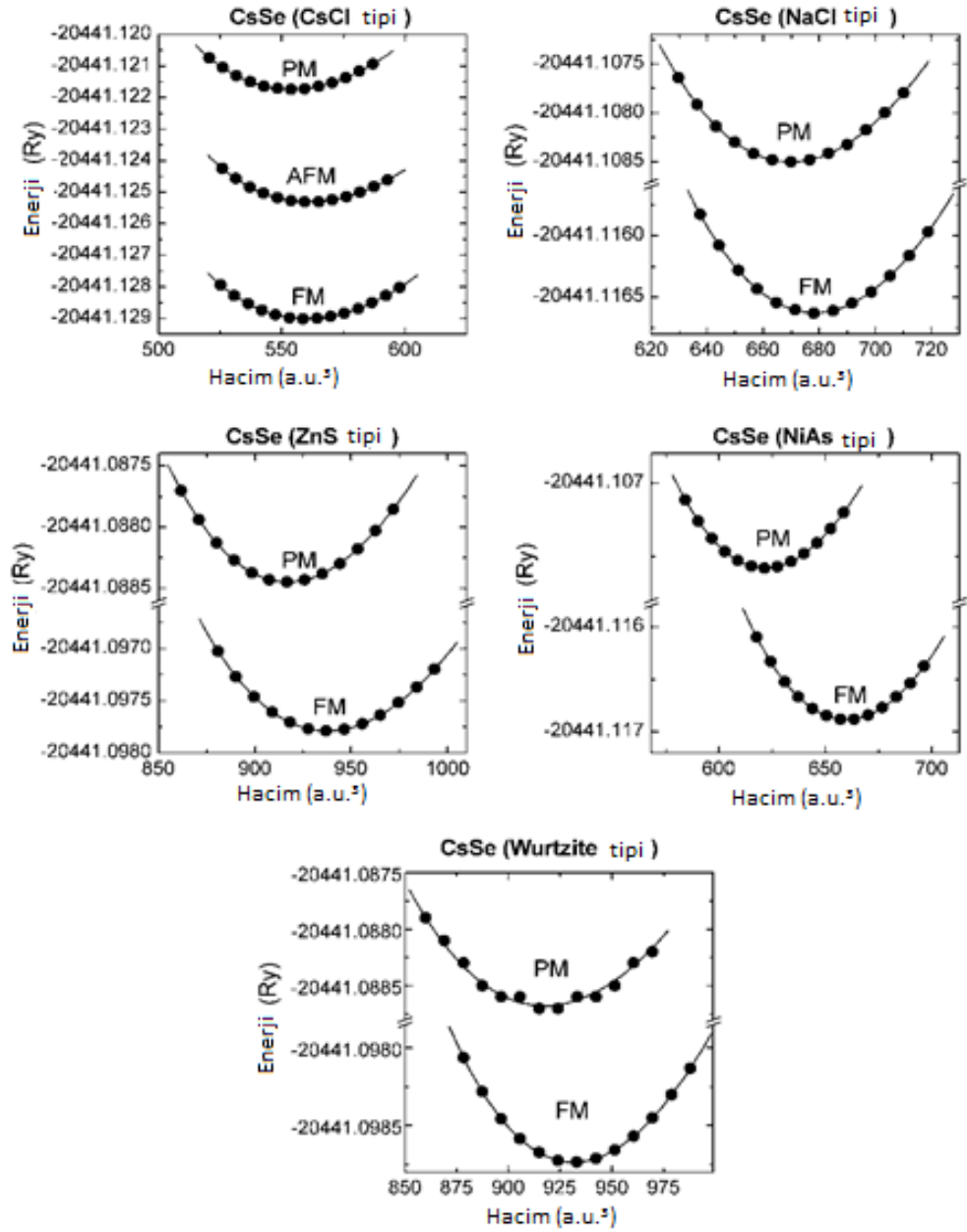
Yapı Tipi	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$u$	$B$ (GPa)	$E_f$ (eV)	$E_c$ (eV)
CsCl	4.362			12.9412	-1.20	-5.45
NaCl	7.380			8.7357	-1.04	-5.28
ZnS	8.221			5.8269	-0.78	-5.03
NiAs	4.747	10.018		7.8419	-1.04	-5.29
Wurtzite	5.829	9.376	0.374	5.8693	-0.79	-5.04

Bir bileşiğin termal kararlılığını belirleyen oluşum enerjisi ( $E_f$ ) ve kohezif enerjisi ( $E_c$ ) aşağıda verilen formüller kullanılarak hesaplanabilir:

$$E_f = E_{CsSe}^{top} - [E_{Cs}^{bulk} + E_{Se}^{bulk}] \quad (5.1)$$

$$E_c = E_{CsSe}^{top} - [E_{Cs}^{izo} + E_{Se}^{izo}] \quad (5.2)$$

Burada  $E_{CsSe}^{top}$ , CsSe bileşiğinin toplam enerjisidir ve  $E_{Cs}^{bulk}$  ve  $E_{Se}^{bulk}$  her bir saf hacimsel atom için toplam enerjiyi ifade eder.  $E_{Cs}^{izo}$  ve  $E_{Se}^{izo}$  sırasıyla izole edilmiş Cs ve Se atomlarının enerjileridir. Beş farklı yapı için Tablo 5.1’de verilen oluşum enerjisi ve kohezif enerjisinin negatif değerleri, CsSe bileşiğinin enerji bakımından kararlılığını göstermektedir.



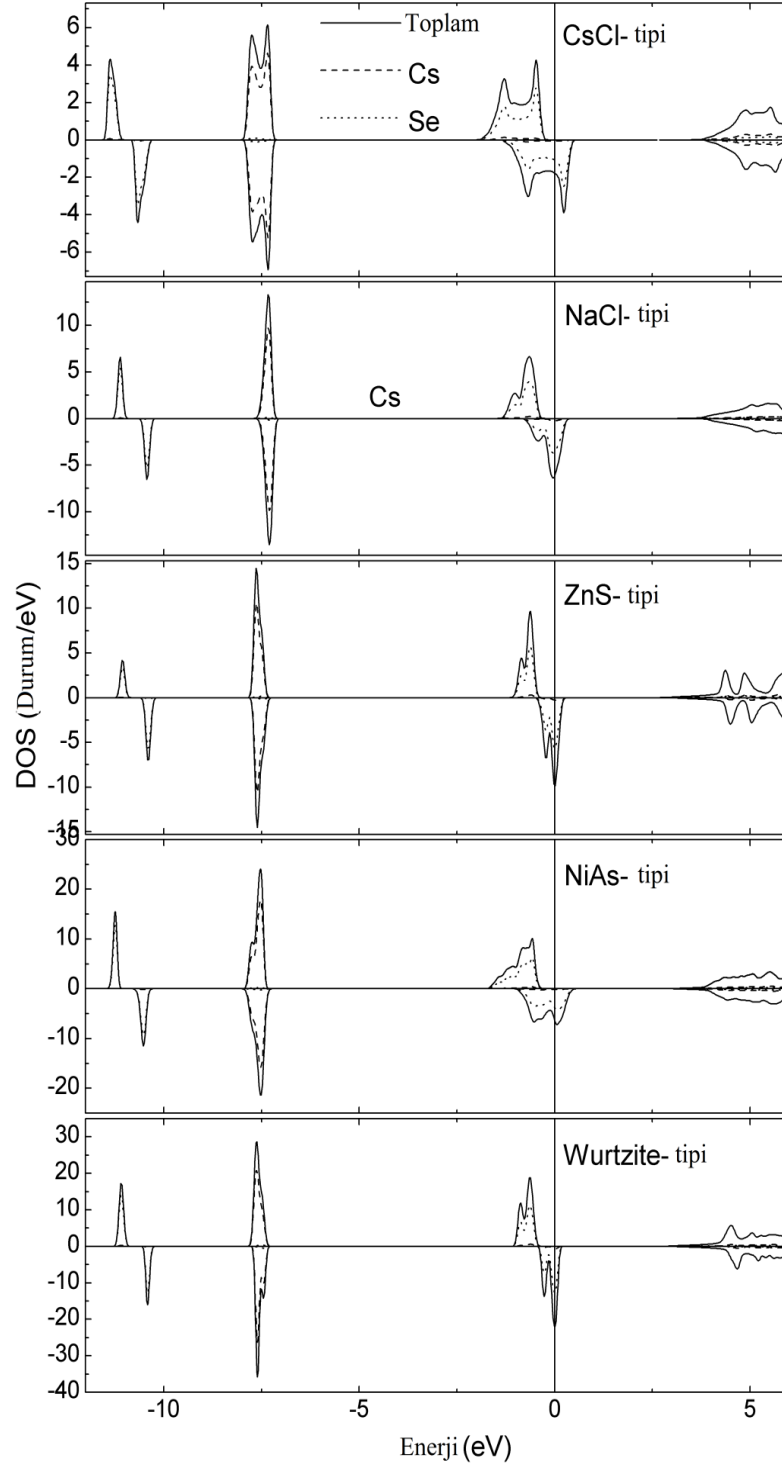
Şekil 5.2. CsCl, NaCl, ZnS, NiAs ve wurtzite tipi CsSe bileşiği için hacim optimizasyonu. Sürekli çizgiler Murnaghan durum denklemlerini temsil etmektedir. PM, FM ve AFM sırasıyla paramanyetik, ferromanyetik ve antiferromanyetik hesaplamaları göstermektedir.



### 5.3. Spin Polarize Durum Yoğunlukları

Hesaplanmış olan spin polarize toplam durum yoğunlukları (DOS) ve her bir atom için DOS'lar, optimize edilmiş örgü parametrelerinde beş tip kristal yapı için Şekil 5.3'de çizilmiştir. Beş tip yapı için CsSe bileşiğinin toplam DOS'ları ve her bir atomun DOS'u genellikle şekil olarak benzer olmasına rağmen, ZnS ve wurtzite yapıları arasındaki ve NaCl ve NiAs yapıları arasındaki enerji bakımından benzerlikler daha açıktır. Bu benzerlik temelde, durum yoğunluklarının benzer olmasına sebep olan ZnS ve wurtzite yapıları arasındaki ve NaCl ve NiAs yapıları arasındaki benzer yerel atomik çevreye bağlanabilir.

Spin aşağı durumları metalikken, spin yukarı durumlarında Fermi seviyesinde bir enerji aralığının olduğu açıktır. Fermi enerjisi yakınlarında spin yukarı bandında görülen enerji aralığı, yarı-metalik ferromanyetizma ve %100 spin polarizasyonuna sebep olur. Valans bandı maksimumu (VBM), iletkenlik bandı minimumu (CBM) ve bant aralığı tüm kristal tipleri için Tablo 5.2'de verilmiştir. Spin dönme aralığı valans bandı maksimumunun mutlak değerine eşittir ve bir spin yukarı valans bandı elektronunun spin aşağı iletkenlik bantlarına uyarılması ile spin yukarı valans bandında bir spin boşluğu oluşturmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanabilir. Spin dönme aralığının sıfırdan farklı değeri beş tip yapı CsSe bileşiğinin gerçek yarı-metalik ferromanyet olduğunu göstermektedir. CsCl-tipi yapıya ait Cs ve Se atomlarının s, p ve d durumları optimize edilmiş örgü parametresi için Şekil 5.4' de görülmektedir.  $-8.0 eV$  altındaki enerji bölgesi başlıca Cs-s ve Se-s elektronlarını içerir.  $-8 eV$  ile Fermi seviyesi arasındaki durum yoğunlukları, Cs-d ve Se-d durumlarının nispeten küçük katkılarından daha çok Cs-p ve Se-p durumlarına karşı gelir. Cs-d ve Se-d durumlarının çoğu Fermi seviyesinin altındadır. Fermi seviyesine yakın bantlar çoğunlukla Se-p orbitallerinden kaynaklanırken, iletkenlik bantları genellikle Cs-d orbitalleri tarafından oluşturulmaktadır. Toplam manyetik momentin değeri  $1 \mu_B/f.u.$ 'dur ve toplam manyetik momentlere asıl katkı çoğunlukla Se-p durumlarının spin yarılmasından gelmektedir. Toplam, Cs ve Se atomlarının ve ara bölgenin hesaplanan manyetik moment değerleri tüm yapılar için Tablo 5.2' de listelenmiştir.



Şekil 5.3. Kararlı örgü sabitlerinde beş tip yapıya sahip CsSe bileşiği için spin polarize toplam DOS ve her bir atom için DOS eğrileri

Tablo 5.2. Beş tip yapıya sahip CsSe bileşiğiiçinkararlı örgü parametrelerinde valans bandı maksimumu (VBM), iletkenlik bandı minimumu (CBM), bant aralığı ve hesaplanmış olan toplam ve atomlara ait manyetik moment değerleri

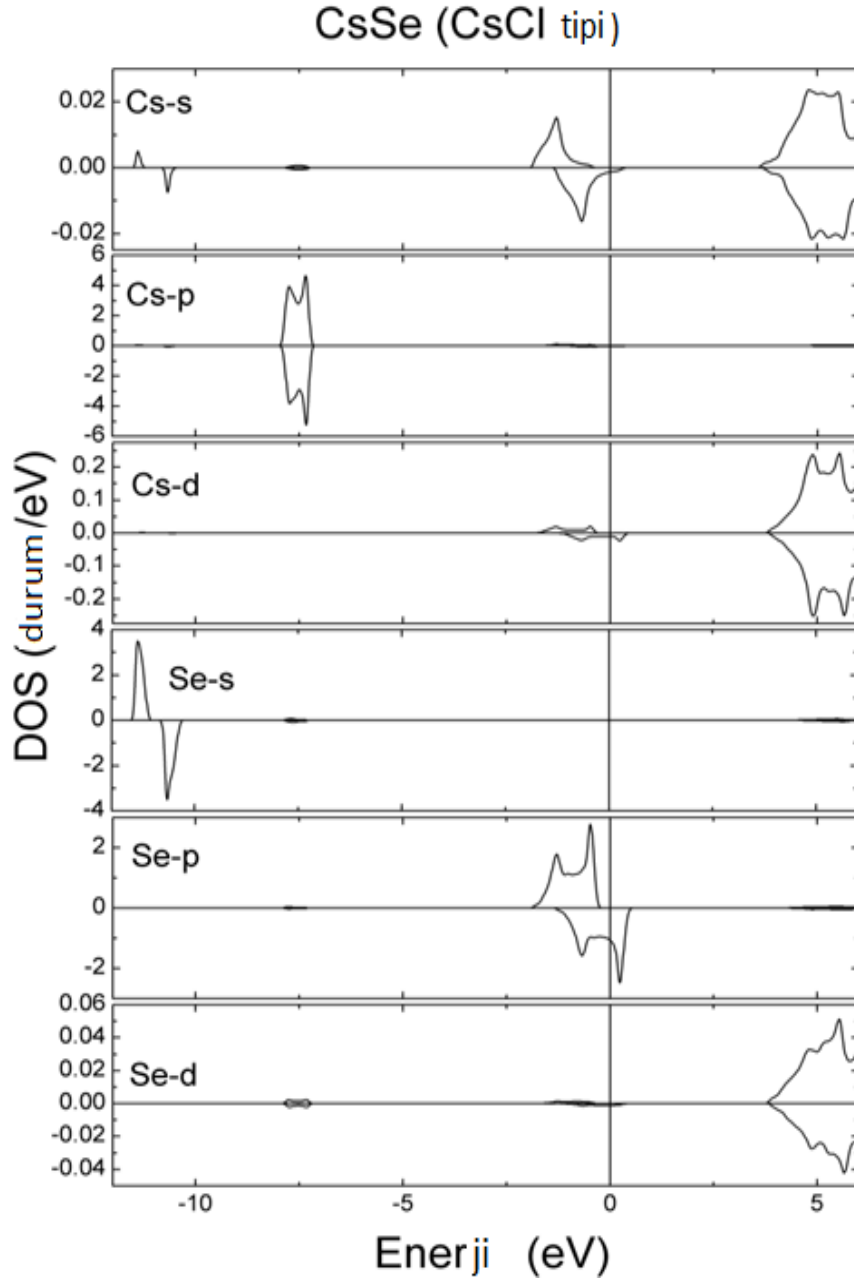
Yapı Tipi	VBM (eV)	CBM (eV)	Bant aralığı (eV)	$M_{top}$ ( $\mu_B$ )	$M_{Cs}$ ( $\mu_B$ )	$M_{Se}$ ( $\mu_B$ )	$M_{in}$ ( $\mu_B$ )
CsCl	-0.18	3.57	3.75	1.00	0.01	0.70	0.29
NaCl	-0.30	3.25	3.55	1.00	0.03	0.65	0.32
ZnS	-0.40	2.81	3.21	1.00	0.03	0.64	0.33
NiAs	-0.28	2.92	3.20	1.00	0.02	0.68	0.30
Wurtzite	-0.39	2.82	3.21	1.00	0.03	0.64	0.33

Toplam manyetik moment  $M_{top} = n - 8$  formülüne uyar. Burada  $n$ , birim formül (f.u.) başına valans elektronlarının toplam sayısıdır. Toplam manyetik momente Cs atomunun katkısı çok küçüktür, oysa burada toplam manyetik momente esas katkı Se atomu ve ara bölgeden gelmektedir. Cs atomunun küçük manyetik momentini Cs-s durumları ve Se-p durumları arasında oluşan hibridizasyondan kaynaklanır. Se-p durumlarının Cs-d durumları ile hibridizasyonu nedeniyle büyük ara bölge manyetik momentini oluşturur. Çünkü d durumlarının çoğu Cs atomunun muffin-tin küresi içinde bulunur. Ara bölgedeki büyük manyetik moment aynı zamanda NaS, KS, CaSi, CaAs, RbSb ve RbTe bileşiklerinde de gözlenmiştir [15, 17, 29,30].

#### 5.4. Bant Yapıları

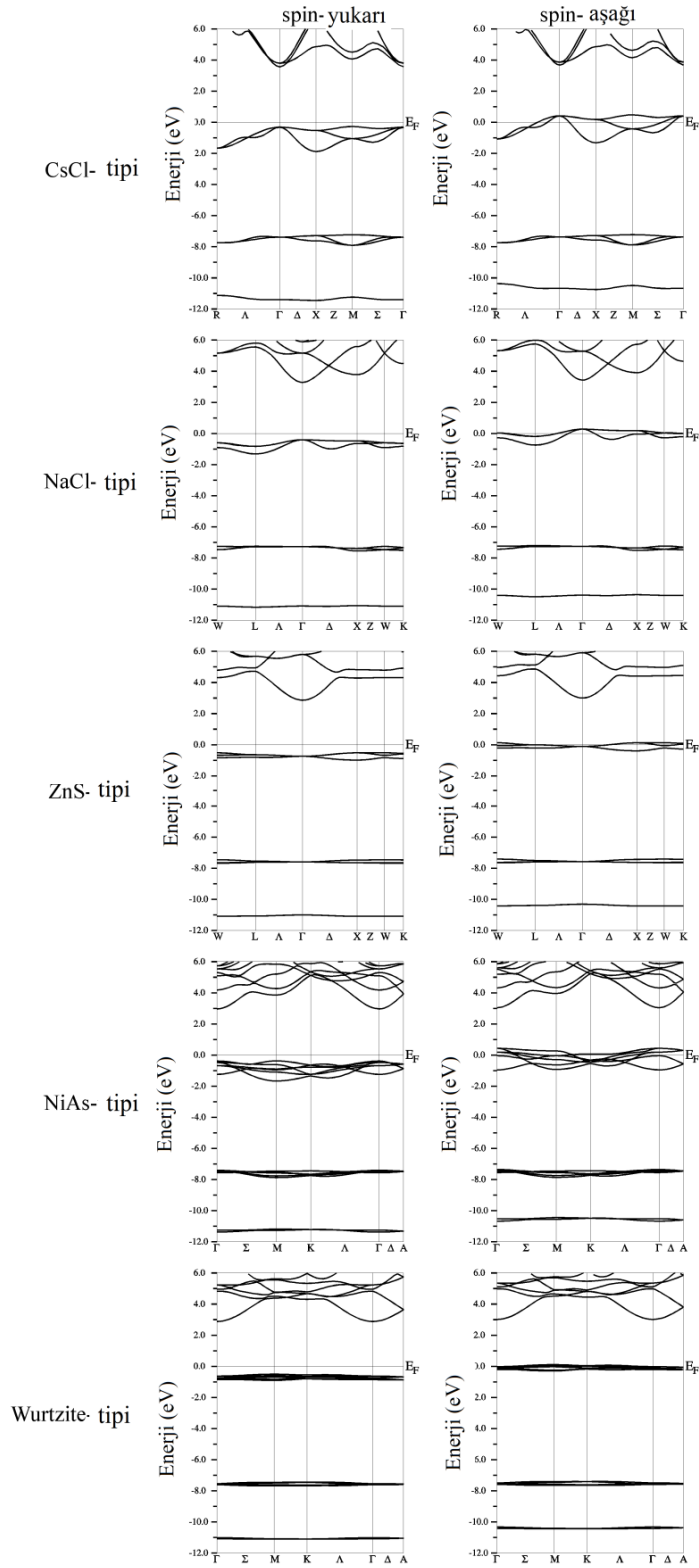
Beş tip yapı için optimize edilmiş örgü parametrelerinde CsSe bileşiğinin GGA yaklaşımı kullanılarak elde edilen bant yapıları spin aşağı ve spin yukarı elektronları için Şekil 5.5'de görülmektedir. Ayrıca Şekil 5.5 CsSe bileşiğinin yarı-metalik karakterini de göstermektedir. Spin aşağı bant yapısında görülen Fermi seviyesindeki kesişimler metalik faza karşılık gelir. Ancak Fermi seviyesindeki enerji aralığı spin yukarı bant yapısında ortaya çıkar. CsCl tipi için bu enerji aralığı, M noktasındaki en

yüksek işgal edilen bant ile  $\Gamma$  noktasında en düşük işgal edilemeyen bandın enerjileri arasındaki farktan belirlenebilir.

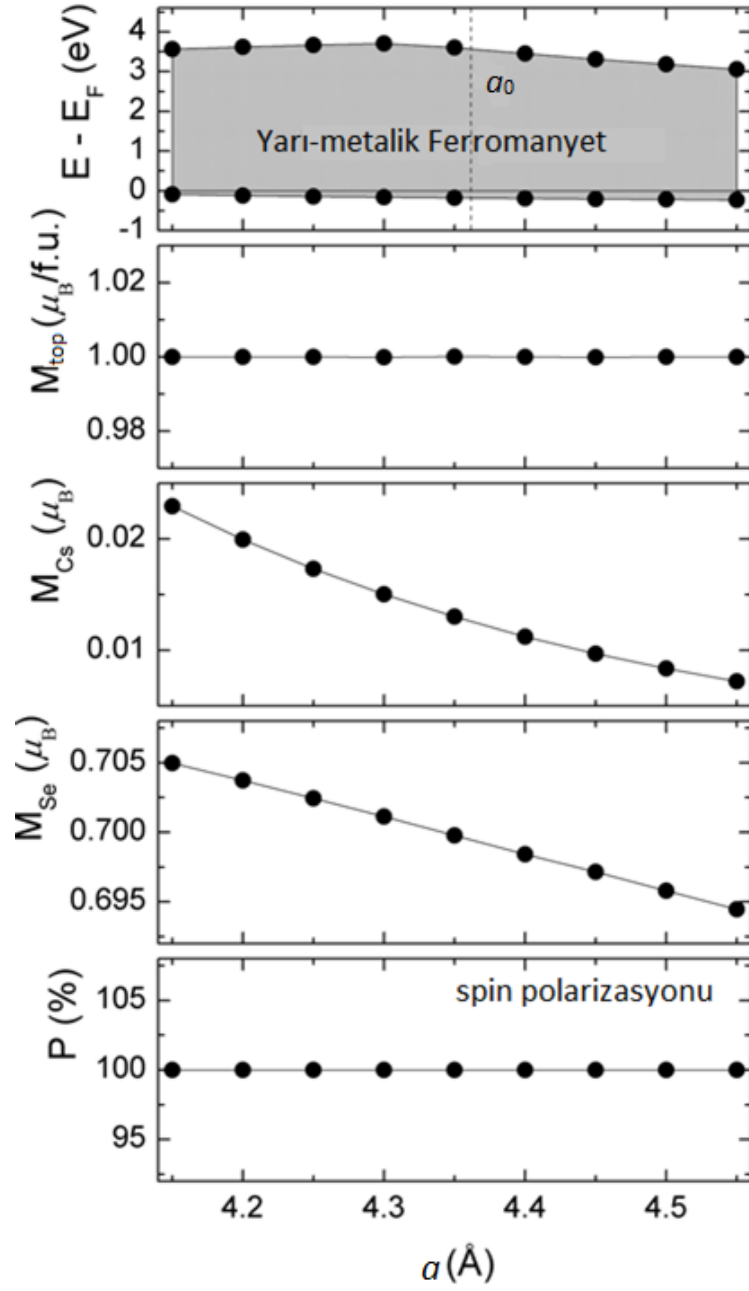


Şekil 5.4. CsCl tipi yapı için Cs ve Se atomlarının s, p ve d durumlarına ait spin-polarize olmuş DOS

Ferromanyetik CsCl tipi yapının en kararlı yapı olduğu görüldüğü için CsCl-tipi yapı için örgü parametresindeki değişikliklere bağlı olan yarı-metalik davranışın kararlılığı potansiyel spintronik uygulamalar için araştırılmıştır. Şekil 5.6’da görüldüğü gibi CsCl tipi yapılı CsSe bileşiği, optimize edilmiş örgü sabitinin altında ve üstünde örgü sabitinin geniş bir aralığı için yarı-metalik bir karaktere sahiptir. CsSe bileşiğinin yarı-metalik durumu genel olarak  $a$  örgü parametresinin değişiminden etkilenmez. Toplam manyetik moment örgü sabitinin tüm aralığı içinde değişmezken, Cs ve Se atomlarının manyetik momentleri örgü sabiti artarken azalmaktadır.



Şekil 5.5. Spin yukarı ve spin aşağı elektronları için kararlı örgü sabitlerinde tüm yapılar için CsSe bileşiğinin elektronik band yapısı.



Şekil 5.6. CsCl-tipi yapı için örgü sabitine bağlı olan yarı-metalik davranış, CsSe bileşiği, Cs ve Se atomları için hesaplanmış manyetik momentler ve spin polarizasyonu

Birim hücrenin boşlukları örgü sabitinin artması ile artmaktadır. Bu yüzden de Cs ve Se atomlarının manyetik momentleri azalırken ara bölgenin manyetik momenti

artmaktadır. CsSe bileşigi örgü parametresinin tüm aralığında %100 spin polarizasyonunu korumaktadır.

Ortalama alan yaklaşımında (MFA), Curie sıcaklığı ( $T_C$ ) aşağıda verilen bağıntı kullanılarak hesaplanabilir:

$$T_C = \frac{2}{3k_B} \Delta E \quad (5.3)$$

Burada  $\Delta E$  antiferromanyetik ve ferromanyetik durumlar arasındaki toplam enerji farkıdır [31]:

$$\Delta E = E_{AFM} - E_{FM} \quad (5.4)$$

CsCl tipi yapı için  $\Delta E$  enerji farkı  $50.46 \text{ meV}$  olarak hesaplanmıştır ve bu da  $390 \text{ K}$  Curie sıcaklığına karşı gelmektedir. CsCl-tipi yapıdaki CsS bileşiğinin Curie sıcaklığının ortalama alan yaklaşımı kullanılarak  $2584 \text{ K}$  olduğu tahmin edilmiştir [32]. Çinko sülfür  $\text{CaZ}$  ( $Z = \text{N, P, As, Sb}$ ) bileşiklerinin hesaplanmış olan Curie sıcaklıkları rastgele faz yaklaşımı (RPA) ile  $280$  ve  $430 \text{ K}$  arasında değişmektedir [33]. Bu değerler burada hesaplanmış olan Curie sıcaklığına yakındır.



## KAYNAKLAR

1. Prinz, G.A.,'' Magnetoelectronics'', *Science*, 282 (5394), 1660-1663, 1998
2. Zutic, I., Fabian, J., Das Sarma S.,''Spintronics: Fundamentals and applications'', *Rev. Mod. Phys.*, 76, 323, 2004
3. de Groot, R. A., Mueller, F. M., van Engen P. G., Buschow, K. H. J.,'' New class of Materials: Half-metallic ferromagnets'', *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024, 1983
4. Liu, G.D., Dai, X.F., Lui, H.Y., Chen, J.L., Li, Y.X., Xiao, G., Wu, G.H.,''Mn<sub>2</sub>CoZ(Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb) compounds: Structural, electronic, and magnetic properties'', *Phys. Rev. B*, 77, 14424, 2008
5. Kervan, S., Kervan, N.,'' Half Metallicity in the full-Heusler Fe<sub>2</sub>MnP compound'', *Intermetallics*, 24, 56-59, 2012
6. Kervan, N.,''Half-metallicity in the full-Heusler Co<sub>2</sub>ScP compound: A density functional study'', *J. Magn. Magn. Mater.*, 324, 4114–4117, 2012
7. I. Galanakis, P.H., Dederichs, N. Papanikolaou, ''Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys'', *Phys. Rev. B*, 66,134428, 2002
8. Saeed, Y., Nazir, S., Shaukat, A., Reshak, A. H.,''Ab-initio calculations of Co-based diluted magnetic semiconductors Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>X (X¼S, Se,Te), *J. Magn. Magn. Mater.*, 322, 3214–3222, 2010
9. Dedkov, Y.D., Rüdiger, U., Güntherodt, G., and C.Ambrosch-Draxl''Evidence for observation of the half-metallic ferromagnetic state of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by spin-resolved photoelectron spectroscopy'', *Phys. Rev. B*, 65, 064417, 2002
10. Kusakabe, K., Geshi, M., Tsukamoto, H., Suzuki, N., ''New half-metallic materials with an alkaline earth element'', *J. Phys.: Condens. Matter*, 16, S5639, 2004
11. Gao, G.Y., Yao, K.L.,''Half-metallic sp-electron ferromagnets in rocksalt structure: The case of SrC and BaC'', *Appl. Phys. Lett.*, 91, 082512, 2007
12. Lakdja, A., Rozale, H., Chahed, A., ''Half-metallic ferromagnetism in the hypothetical RbN and CsN compounds: First-principle calculations'', *Comp. Mater. Sci.*, 67, 287-291, 2013

13. Yan, E., "Half-metallic properties in rocksalt and zinc-blende  $MN$  ( $M=Na, K$ ):A first-principle study", *Physica B:Condensed Matter*, 407, 879, 2012
14. Gao, G.Y., Yao, K.L., Liu, Z.L., Zhang, J., Min, Y., Fan, S.W.," A first-principle study of half-metallic ferromagnetism in binary alkaline-earth nitrides with rock-salt structure", *Phys. Lett. A*, 372, 1512, 2008
15. Gao, G.Y., Yao, K.L., Song, M.H., Liu, Z.L., "Half-metallic ferromagnetism In rocksalt and zinc-blende  $MS$  ( $M=Li, Na$  and  $K$ ):A first-principle study", *J. Magn. Magn. Mater.* 323, 2652-2657, 2011
16. Gao, G. Y., Yao, K. L., Şaşıoğlu, E., Sandratskii, L. M., Liu, Z. L., Jiang, J. L., "Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende  $CaC, SrC$ , and  $BaC$  from first principles", *Phys. Rev. B*, 75, 174442, 2007
17. Şenol, Ç., Kervan, S., Kervan, N.,"Half-metallic ferromagnetism in the  $RbX$  ( $X= Sb, Te$ ) compounds with the rock salt and zinc-blende structures: A first-principle calculations", *Intermetallics*, 52, 1-8, 2014
18. İnternet: Kristal örgü yapıları "2009 Crystal lattice-structures", <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/index.html> (2009)
19. Kittel, C., "Introduction to solid state physics, 6th ed.", Bekir Karaoğlu, *John Willey & Sons Inc.*, s.21-33, 97-102, 121-136, İstanbul, 1996.
20. Cooc, D.B.,"Geometry optimisation: derivatives", Handbook of computational chemistry, *Oxford University*, s.672-681, New York, 1998
21. Young, D.C., "Predicting Molecular Geometry", Computational chemistry: A practical guide for applying techniques to real-world problems, *John Willey & Sons Inc.*,s.70-71, 129-131, 151-154, New York, 2001
22. Sholl, D.S., "What is The Density Functional Theory ", Density functional theory: A practical introduction, *John Willey & Sons Inc.*, *Hoboken*, New Jersey, Canada, s.1-23, 2009
23. Wills, J. M., "Full-potential electronic structure method, springer series in solid-states sciences", London, New York, 2010
24. Singh, D.," Planes Waves", Pseudo-potentials and the LAPW method, *Kluwer Academic Publishers*, Boston, Dortrecht, London, 1994

25. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Hvasnicka, D., Luitz, J., WIEN2k, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties, *Karlheinz Schwarz, Techn. University Wien, Austria*, ISBN: 3-9501031-1-2, 2001
26. Perdew, J. P., Burke, K., Wang, Y., "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system", *Phys. Rev. B*, 54(23), 16533, 1996
27. Perdew, J. P., Burke, S., Ernzerhof, M., "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865, 1996
28. Murnaghan, F.D., "The Compressibility of media under extreme pressure", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 30, 244-247, 1944
29. Sieberer, M., Redinger, J., Khmelevskiy, S., Mohn, P., "Ferromagnetism in tetrahedrally coordinated compounds of 111-V elements: Ab initio calculations", *Phys. Rev. B*, 73, 024404, 2006
30. Gao, G.Y., Yao, K.L., Liu, Z.L., Jiang, J.L., Yu, L. H., Shi, Y. L., "Search for new half-metallic ferromagnets in zinc blende CaSi and CaGe by first-principles calculations", *J. Phys.: Condens. Matter*, 19(31), 315222, 2007
31. Sato, K., Dederichs, P.H., Katayama-Yoshida, H., Kudrnovsky, J., "Exchange interactions in diluted magnetic semiconductors", *J. Phys.: Condens. Matter*, 16(48), S5491, 2004
32. Rostami, M., Afshari, M., Moradi, M., "Bulk and surface half-metallicity of CsS in CsCl structure: A density functional theory study", *J. Alloys Compd.* 575, 301, 2013
33. Laref, A., Şaşıoğlu, E., Galanakis, I., "Exchange interactions, spin waves, and Curie temperature in zincblende half-metallic sp-electron ferromagnets: the case of CaZ (Z = N, P, As, Sb)", *J. Phys.: Condens. Matter*, 23, 296001, 2011

## ÖZGEÇMİŞ

Mustafa KARACA 1978 yılında Sivas' da doğdu. İlk ve orta öğrenimi Sivas' da (1992), lise öğrenimini ise İstanbul Kuleli Askeri Lisesi' de tamamladı (1996). Daha sonrasında 1996-1999 yılları arasında Ankara'da Kara Harp Okulu'nda öğrenim gördü fakat Harbiye'den 1999 yılında bitirmeden ayrıldı. 2000 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı ve 2004 yılında derece ile mezun oldu. 2004-2009 yılları arasında yurt dışında olimpiyat koordinatörlüğü yaptı. Bu dönemde Uluslar Arası Olimpiyatlarda birincilik dereceleri ve Uluslar Arası Proje Yarışmalarında ( Euro-Asia International Project Olympiads (INEPO)) yine birincilik dereceleri alan öğrenciler yetiştirdi. Ayrıca bu olimpiyatlarda Jürilik yaptı. 2007' de evlendi. 2009' da Türkiye'ye dönüş yaptı ve sırası ile Ankara ve Nevşehir'de özel eğitim kurumlarında Fizik öğretmenliği yaptı. 2013 yılında Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında Katı-Hal Fiziği alanında yüksek lisansa başladı.

Adres: Güzelyurt Mahallesi, Karanfil sokak,  
13/1 Merkez/Nevşehir

Telefon: (539) 202 14 84

E-mail: [karacos58.mk@gmail.com](mailto:karacos58.mk@gmail.com)

