

**KÜBİK YAPIDAKİ Pd<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve Pt<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) HEUSLER ALAŞIMLARININ YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**Arif EKİZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2012  
ANKARA**

Arif EKİZ tarafından hazırlanan ‘‘KÜBİK YAPIDAKİ Pd<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve Pt<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) HEUSLER ALAŞIMLARININ YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ’’ adlı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Şule UĞUR

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Hüseyin ÜNVER

Fizik Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Prof. Dr. Bahtiyar SALAMOV

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Şule UĞUR

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: / / 2012

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

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

Arif EKİZ

**KÜBİK YAPIDAKİ Pd<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve Pt<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) HEUSLER ALAŞIMLARININ YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Arif EKİZ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Haziran 2012**

**ÖZET**

Bu tezde L<sub>21</sub> yapıdaki Pd<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve Pt<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) Heusler alaşımlarının yapısal, elastik ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) içinde geliştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) kullanılarak araştırıldı. Yapısal parametreler (örgü sabiti, yığın modülü, yığın modüllerinin basınca göre birinci türevi) ve elastik sabitleri elde edildi. Pd<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve Pt<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu)'in elektronik bant yapıları ve durum yoğunluğu eğrileri hesaplandı. hesaplanan toplam spin manyetik momentleri Pd<sub>2</sub>CoAl için 1,82  $\mu$ B, Pd<sub>2</sub>FeAl için 3,20  $\mu$ B, Pt<sub>2</sub>CoAl için 1,86  $\mu$ B ve Pt<sub>2</sub>FeAl için 3,31  $\mu$ B dır. Bu Heusler alaşımlarının fonon frekanslarını ve durum yoğunluklarını hesaplamak için yoğunluk fonksiyonel teorisi içinde lineer tepki yaklaşımı kullanıldı. Fonon frekansları gösteriyorki L<sub>21</sub> yapıdaki bütün malzemeler dinamik olarak kararsızdır.

**Bilim Kodu** : 202.1.147

**Anahtar kelimeler** : Heusler Alaşımlar, Elektronik Band Yapısı, fonon, YFT

**Sayfa Adedi** : 93

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

**THEORETICAL INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC,  
ELASTIC AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF Pd<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti,  
Cu) AND Pt<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) HEUSLER ALLOYS IN CUBIC  
STRUCTURE**

**(M.Sc.Thesis)**

**Arif EKİZ**

**GAZİ UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY  
June 2012**

**ABSTRACT**

**In this thesis, the structural, electronic, elastic and vibrational properties of the Pd<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) and Pt<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) Heusler alloys in L<sub>21</sub> structure were investigated by using the density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA). The structural parameters (Lattice constant, bulk moduls, presure first derivative of bulk modulus) and elastic constant were obtained. Electronic band structures and densities of states were derived for Pd<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) and Pt<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu). The calculated total spin magnetic moments are 1,82 μB for Pd<sub>2</sub>CoAl, 3,20 μB for Pd<sub>2</sub>FeAl, 1,86 μB for Pt<sub>2</sub>CoAl, 3,31 μB for Pt<sub>2</sub>FeAl. A linear response approach to the density functional theory is used to calculate the phonon frequencies and densities of states for these Heusler allos. Phonon spectra calculations show that all materials in L<sub>21</sub> structure are unstable dynamically.**

**Science Code : 202.1.147**

**Key Words : Heusler Alloys, Electronic Band Structure, Phonon, DFT**

**Page Number : 93**

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

## TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım sırasında bana her konuda destek olan, karŐılaŐtıđım bütün zorlukların çözümlenmesinde yardımlarını benden esirgemeyen, ilgileriyle beni çalıŐmaya motive eden değerli hocam Sayın Doç. Dr. Şule UğUR'a teŐekkürlerimi bir borç bilirim.

Her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen Linux iŐletim sistemi ve quantum-espresso programını bilgisayarıma kurmamda yardımcı olan Ahmet İYİGÖR'e, çok teşekkür ederim.

Ayrıca bugüne kadar bana maddi ve manevi her konuda destek vererek sabırlarını esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teŐekkürlerimi borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ .....	1
2. TEMEL TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1. Kristal Yapılar .....	3
2.2. Kristal Örgü Türleri.....	5
2.2.1. İki boyutlu uzayda Bravais örgü türleri .....	6
2.2.2. Üç boyutlu uzayda Bravais örgü türleri .....	8
2.3. Ters Örgü Vektörleri .....	9
2.4. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi ve Yüksek Simetri Noktaları.....	12
2.5. Heusler Alaşımların Yapısal Özellikleri .....	13
3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ .....	15
3.1. Çok Cisim Problemi.....	15
3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı .....	16
3.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları.....	17
3.3.1. Hartree yaklaşımı .....	17
3.3.2. Hartree-Fock (HF) yaklaşımı .....	20
3.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) .....	23

**Sayfa**

3.4.1. Thomas Fermi (TF) teorisi .....	23
3.4.2. Hohenberg ve Kohn teoremleri .....	26
3.4.3. Kohn-Sham denklemleri .....	32
3.4.4. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY).....	34
3.4.5. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) .....	36
3.5. Sanki (Pseudo) Potansiyel Metodu (PP) .....	38
4. FONON KAVRAMI.....	41
4.1. Fononlar ve İki Atomlu Örgüde Örgü Titreşimleri.....	41
4.2. Kristallerin Üç Boyutta Örgü Titreşimleri .....	41
4.3. Lineer Tepki ve Örgü Dinamiği .....	44
4.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İçinde Lineer Tepki.....	48
4.5. Fonon Frekanslarının Durum Yoğunluklarının Hesaplanması .....	49
5. MALZEME VE KULLANILAN YÖNTEM.....	51
5.1. Giriş.....	51
5.2. Heusler Alaşımlarda Bant Yapısı Hesaplamaları.....	52
5.3. Quantum-Espresso Programı .....	53
5.4. Quantum-Espresso Programının Kod Yapısı .....	55
6. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	58
6.1. Giriş.....	58
6.2. Pd <sub>2</sub> XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve Pt <sub>2</sub> XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) Heusler Bileşiklerinin Yapısal Özellikleri .....	59
6.3. Pd <sub>2</sub> XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve Pt <sub>2</sub> XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) Heusler Alaşımlarının Elektronik Özellikleri .....	65
6.4. Pd <sub>2</sub> XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve Pt <sub>2</sub> XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) Heusler Alaşımlarının Elastik Özellikleri .....	77



**Sayfa**

6.5. Pd <sub>2</sub> XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve Pt <sub>2</sub> XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) Heusler Alaşımlarının Titreşimsel Özellikleri .....	78
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	85
KAYNAKLAR .....	87
ÖZGEÇMİŞ .....	93

**ÇİZELGELERİN LİSTESİ**

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Üç boyutlu uzayda kristal sistemi.....	8
Çizelge 6.1. Pd <sub>2</sub> XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu), Pt <sub>2</sub> XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) alaşımlarının örgü sabitleri ( $a_0$ ), yığın modülleri (B), yığın modülünün basınca göre I. Türevleri (B') ve toplam manyetik değerleri.....	59
Çizelge 6.2. Pd <sub>2</sub> XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve Pt <sub>2</sub> XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) Heusler alaşımlarının yığın modülü (B) ve elastik sabitleri (C <sub>11</sub> , C <sub>12</sub> ve C <sub>44</sub> ).....	78

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Kristal yapısı.....	3
Şekil 2.2. Birim hücre.....	4
Şekil 2.3. Wigner-Seitz ilkel hücresi.....	4
Şekil 2.4. Üç boyutta Wigner-Seitz hücresi.....	5
Şekil 2.5. İki boyutta örgü türleri.....	7
Şekil 2.6. Basit kübik yapının ters örgü vektörleri.....	10
Şekil 2.7. Yüzey ve cisim merkezli kübik yapının ters örgü vektörleri.....	10
Şekil 2.8. Gerçek örgü ve ters örgü vektörleri.....	11
Şekil 2.9. Kartezyen koordinatlarda yüzey merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları.....	13
Şekil 3.1.Çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom.....	38
Şekil 3.2. Pseudo potansiyel ve pseudo dalga fonksiyonunun şematik gösterimi.....	40
Şekil 5.1. (a) $C1_b$ ve $L2_1$ yapıları yarı ve tam Heusler alaşımlarla uyumludur. Örgü içiçe geçmiş 4 alt örgüyü içerir. Yarı Heusler alaşımlar (XYZ) durumunda dört alt örgünün birisi boştur. (b) B2-tipi düzensiz yapılarda Y ve Z alt örgülerinin yerleşiminin üç mümkün konfügrasyonu.....	52
Şekil 6.1. $L2_1$ kristal yapısındaki $Pd_2CoAl$ alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi.....	60
Şekil 6.2. $L2_1$ kristal yapısındaki $Pd_2FeAl$ alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi.....	60
Şekil 6.3. $L2_1$ kristal yapısındaki $Pd_2NiAl$ alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi.....	61
Şekil 6.4. $L2_1$ kristal yapısındaki $Pd_2TiAl$ alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi.....	61
Şekil 6.5. $L2_1$ kristal yapısındaki $Pd_2CuAl$ alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi.....	62

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 6.6. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> CoAl alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi.....	62
Şekil 6.7. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> FeAl alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi.....	63
Şekil 6.8. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> NiAl alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi.....	63
Şekil 6.9. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> TiAl alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi.....	64
Şekil 6.10. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> CuAl alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi.....	64
Şekil 6.11. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pd <sub>2</sub> CoAl alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi(siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı).....	67
Şekil 6.12. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pd <sub>2</sub> CoAl alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi.....	67
Şekil 6.13. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pd <sub>2</sub> FeAl alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi(siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı).....	68
Şekil 6.14. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pd <sub>2</sub> FeAl alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi.....	68
Şekil 6.15. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pd <sub>2</sub> NiAl alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi(siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı).....	69
Şekil 6.16. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pd <sub>2</sub> NiAl alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi.....	69
Şekil 6.17. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pd <sub>2</sub> TiAl alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi(siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı).....	70
Şekil 6.18. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pd <sub>2</sub> TiAl alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi.....	70

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 6.19. L2 <sub>1</sub> kristal yapısındaki Pd <sub>2</sub> CuAl alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi(siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı).....	71
Şekil 6.20. L2 <sub>1</sub> kristal yapısındaki Pd <sub>2</sub> CuAl alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi.....	71
Şekil 6.21. L2 <sub>1</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> CoAl alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi(siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı).....	72
Şekil 6.22. L2 <sub>1</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> CoAl alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi.....	72
Şekil 6.23. L2 <sub>1</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> FeAl alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi(siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı).....	73
Şekil 6.24. L2 <sub>1</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> FeAl alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi.....	73
Şekil 6.25. L2 <sub>1</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> NiAl alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi(siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı).....	74
Şekil 6.26. L2 <sub>1</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> NiAl alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi.....	74
Şekil 6.27. L2 <sub>1</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> TiAl alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi(siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı).....	75
Şekil 6.28. L2 <sub>1</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> TiAl alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi.....	75
Şekil 6.29. L2 <sub>1</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> CuAl alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi(siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı).....	76
Şekil 6.30. L2 <sub>1</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> CuAl alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi.....	76
Şekil 6.31. L2 <sub>1</sub> kristal yapısındaki Pd <sub>2</sub> CoAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	80

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 6.32. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pd <sub>2</sub> FeAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	80
Şekil 6.33. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pd <sub>2</sub> NiAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	81
Şekil 6.34. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pd <sub>2</sub> TiAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	81
Şekil 6.35. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pd <sub>2</sub> CuAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	82
Şekil 6.36. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> CoAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	82
Şekil 6.37. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> FeAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	83
Şekil 6.38. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> NiAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	83
Şekil 6.39. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> TiAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	84
Şekil 6.40. L <sub>21</sub> kristal yapısındaki Pt <sub>2</sub> CuAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	84

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$a_0$	Örgü sabiti
<b>B</b>	Yığın modülü
<b>B'</b>	Yığın modülünün basınca göre birinci türevi
<b>fcc</b>	Yüzey merkezli kübik örgü
<b>sc</b>	Basit kübik örgü
<b>bcc</b>	Cisim merkezli kübik örgü
$\vec{R}$	Örgü vektörü
<b>C</b>	Elastik sabiti
$\epsilon$	Zorlanma tensörü
$E_{cut}$	Kesme enerjisi
$E_F$	Fermi enerjisi
$E_H$	Hartee enerjisi
$\vec{G}$	Ters örgü vektörü
$\hat{H}$	Hamiltonyen operatörü
$\rho(\vec{r})$	Elektron yoğunluğu
<b>T</b>	Kinetik enerji fonksiyoneli
$V_{dış}(\mathbf{r})$	Dış potansiyel
$V_{SCF}$	Öz-uyum(SCF) yoğunluk fonksiyonel potansiyeli
$V_{dt-e}(\vec{r})$	Değiş-tokuş bağlanma enerjisi
$\sigma$	Zor tensörü
$\Psi$	Dalga fonksiyonu

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>a.u.</b>	Atomic unit (atomik birim)
<b>FMR</b>	Ferromanyetik rezonans
<b>GGY</b>	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
<b>HF</b>	Hartree fonksiyonu
<b>KS</b>	Kohn-Sham
<b>LA</b>	Boyuna akustik mod
<b>LO</b>	Boyuna optik mod
<b>PP</b>	Sanki (Pseudo) potansiyel
<b>PW</b>	Düzlem dalga
<b>QE</b>	Quantum-Espresso
<b>SCF</b>	Öz uyum denklemi
<b>TA</b>	Enine akustik mod
<b>TF</b>	Thomas-Fermi
<b>TFD</b>	Thomas-Fermi-Dirac
<b>TO</b>	Enine optik mod
<b>YYY</b>	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı



## 1. GİRİŞ

Heusler tipi alaşımlar yüz yıllardan beri bilinmektedir.  $X_2YZ$  ( $X_2$ :  $Co_2$ ,  $Cu_2$ ,  $Ni_2$ ,  $Pd_2$ ,  $Pt_2$ .,  $Y$ :  $Mn$ ,  $Zr$ ,  $Ti$ ,  $Co$ ,  $Ni$ .,  $Z$ :  $Ge$ ,  $Ga$ ,  $Al$ ,  $Sn$ .) formundaki bu bileşikler üçlü intermetalik alaşımlardır. Birçok Heusler tipi alaşım ferromanyetiktir ve ilginç manyetik özellikler gösterirler. Bu özellikleri Heusler tipi alaşımların birçok elektronik cihaz yapımında kullanılacak ideal bir malzeme grubu olduğunu göstermektedir [1, 2].

Spintronik, diğer bir adıyla magneto-elektronik olarak bilinen alan, manyetizmanın en yeni gelişen branşdır [3]. Fert ve Grünberg tarafından 1988 yılında dev manyeto-direnç (GMR) özelliğinin keşfiyle başlayan spintroniğin ana fikri, elektronun yükünü kullanan geleneksel cihazları elektronun spinini de kullanan cihazlar ile yer değiştirmesi ve böylece daha iyi nano-elektronik cihazların üretimi için elektron spininin serbestlik derecesinden yararlanmayı amaçlar. Çünkü alışlagelmiş elektronik cihazlara spinin serbestlik derecesinin eklenmesi, veri işleme hızını artırma, elektriksel güç kullanımını azaltma ve sürekli bellek gibi çok önemli avantajlara sahiptir [4].

Bu tez çalışmasındaki hesaplamalar, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) üzerine kurulu Quantum-Espresso kodu ile yapılmıştır [5]. Pseudo-potansiyeller  $Pd_2XAl$  ( $X=Co$ ,  $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Ti$ ,  $Cu$ ) ve  $Pt_2XAl$  ( $X=Co$ ,  $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Ti$ ,  $Cu$ ) alaşımları için Perdew-Burke-Ernzerhof [6] tarafından önerilen form içinde Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) uygulanarak kullanılmıştır. Kohn-Sham tek parçacık fonksiyonları bir düzlem dalga seti içinde genişletilmiştir. Kohn-Sham denkleminin öz-uyumlu çözümü, indirgenemez Brillouin bölgesinde özel  $\vec{k}$ -noktaları kullanılarak 40 Rydberg'lık kesme enerjisinde hesaplanmıştır.

Bu tezin amacı; incelenen  $L2_1$  alaşımlarının yapısal parametrelerini belirlemek, elektronik band yapılarını elde edip tartışmak, ikinci derecede elastik sabitlerini hesaplamak ve fonon dağılım eğrilerini temel simetri yönleri boyunca hesaplayıp açıklamaktır.

Bu amaçlar için hesaplamalarda kullanılan teorilerin ayrıntıları tezin ilk dört bölümünde verilmiştir. Ele alınan malzemelerin özellikleri ve kullanılan bilgisayar programının kod yapısı beşinci bölümde anlatılmıştır. Altıncı bölümde ise, ilk olarak  $L2_1$  yapıdaki Heusler bileşiklerinin yapısal özellikler yoğunluk fonksiyonel teorisi ile bulunmuş ve daha önceki çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Daha sonra elektronik band yapıları, ikinci dereceden elastik sabitleri de yine yoğunluk fonksiyonel teorisi ile hesaplanmıştır. Son olarak yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi kullanılarak fonon dağılım eğrileri çizilmiş ve detaylı bir şekilde tartışılmıştır.

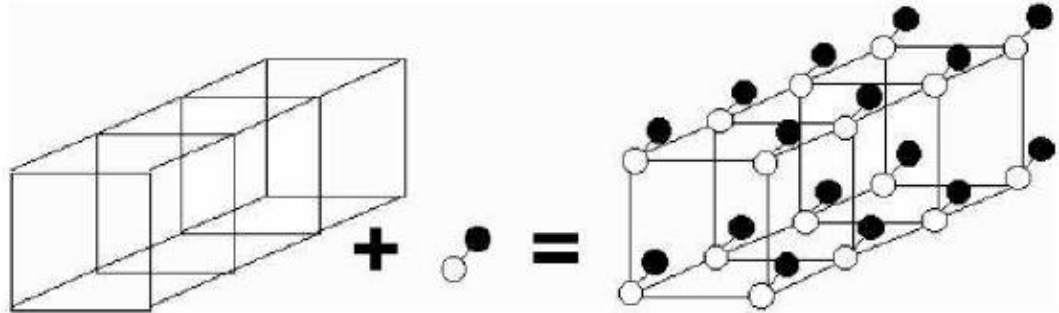
## 2. TEMEL TEORİK BİLGİLER

### 2.1. Kristal Yapılar

Bir kristal, birbirine özdeş yapıtaşlarının düzenli olarak bir araya gelmesiyle oluşur. Yapıtaşları tek atomlar veya farklı tipteki atomlardan oluşan atom grupları olabilir. Başka bir deyişle kristal, atomların üç boyutlu ve belirli düzende dizilmesiyle meydana gelir [7,8]. Atomların bu şekilde bir araya gelerek oluşturduğu şekle *örgü*, örgüdeki atomların oluşturduğu her düğüm noktasındaki elemanlara da *baz* (*motif/temel*) denir. Bu bazın uzayda tekrar etmesiyle kristal yapı oluşur. Örgü ve baz arasındaki ilişki,

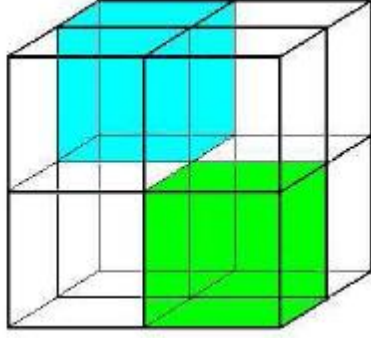
$$\text{Örgü} + \text{Baz} = \text{Kristal Yapı}$$

şeklindedir.



Şekil 2.1. Kristal yapı

Kristal örgüyü tanımlayan en küçük parçaya *birim hücre* adı verilir. Kristalin tüm simetri elemanlarını içerir. Birim hücre seçilirken bu hücrenin hacminin kristalin hacmini boşluk bırakmadan doldurulmasına dikkat edilmelidir. Birim hücrede bir veya birden fazla atom ya da molekül bulunabilir.

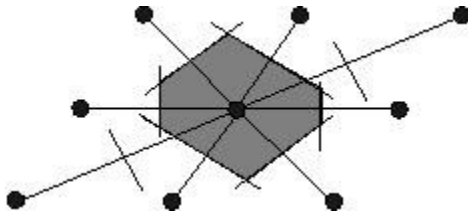


Şekil 2.2. Birim hücre

$\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  ve  $\vec{a}_3$  ilkel eksenleriyle tanımlanan paralelkenar prizmaya ilkel hücre adı verilir. İlkel hücre, kristal öteleme işlemini tekrarlayarak tüm uzayı doldurur. Bu hücre aynı zamanda minimum hacimli hücredir ve bu hacim aşağıdaki gibi ifade edilebilir [7].

$$\Omega = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.1)$$

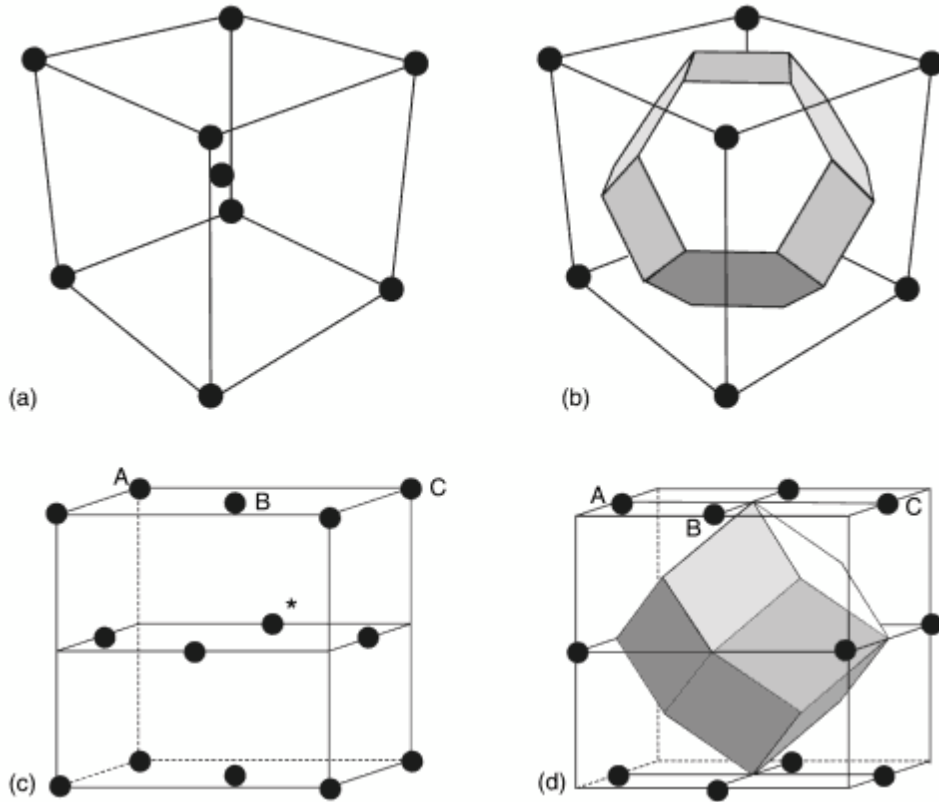
İlkel hücre türleri içinde genelde kullanılan Wigner-Seitz hücresidir. Ayrıca bu hücre orijine simetriktir. Düzlemde böyle bir hücreyi kurmak için, merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu noktadan en yakın diğer örgü noktalarına bir çizgi ve ardından her çizginin orta dikmeleri çizilir. En küçük kapalı alanın oluşturduğu bölge Wigner-Seitz hücresi olarak bilinir.



Şekil 2.3. Wigner-Seitz ilkel hücresi [7]

Üç boyutta Wigner-Seitz hücresi örnekleri Şekil 2.4'de verilmiştir. Wigner-Seitz hücresi hesaplamalarda, bir merkez örgü noktasına en yakın noktaların oluşturduğu

çok özel ve tek hücre olması ve ilkel ötelemelerin seçiminden bağımsız olup Bravais örgünün tüm simetri özelliklerine sahip olduğu için çok faydalı olur.



Şekil 2.4. Üç boyutta Wigner-Seitz hücresi (a) cisim merkezli kübik yapı (bcc) (b) cisim merkezli kübik yapının Wigner-Seitz hücresi (c) yüzey merkezli kübük örgü (fcc) (\* Wigner-Seitz hücresi için merkez örgü noktaları) (d) yüzey merkezli kübik yapının Wigner-Seitz hücresi [9].

## 2.2. Kristal Örgü Türleri

Bir kristal yapıyı daha iyi inceleyebilmek için gerçekte atomların kendi dizilişleri değil de onların yerine kristallerin simetri özelliğini taşıyan noktalar dizisi göz önüne alınır. Yani her bir atom veya atom kümesi uzayda bir nokta ile temsil edilir. Bu

şekilde meydana gelen noktalar kümesine “uzay örgüsü ” veya “Bravais Örgüsü” denir.

Üç boyutlu bir kristal,  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  ve  $\vec{a}_3$  temel öteleme vektörleriyle tanımlanan örgü üzerinde atomların düzenlenmesiyle oluşur. Bu atomik düzenleme her bakış açısında aynı olmalıdır. Yani  $\vec{R}$  gibi bir noktada nasıl gözükyorsa,

$$\vec{R}' = \vec{R} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.2)$$

olan  $\vec{R}'$  noktada da aynı olmalıdır. Burada  $n_1$ ,  $n_2$  ve  $n_3$  tamsayılardır ( $n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ ) ise öteleme vektörüdür [7].

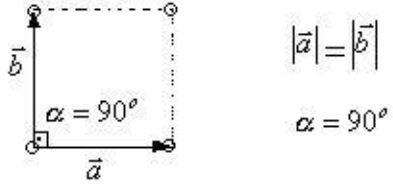
Kristal eksenlerini oluşturan  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  ve  $\vec{a}_3$  vektörleri birbirlerine dik olabildikleri gibi aralarında farklı açılarda bulunabilir. Bu vektörlerin uzunlukları ile aralarındaki açılar belirli bir kristalin özelliklerini ortaya koyar.

Kristallerdeki örgü kavramını belirleyen ilk gösterim Bravais tarafından ortaya atıldığı için bu değişik örgü çeşitlerine Bravais örgüleri adı verilmiştir. İki boyutta toplam 5, üç boyutta toplam 14 Bravais örgüsü vardır [7, 10].

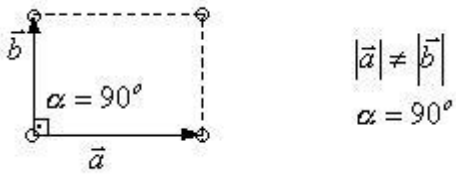
### 2.2.1. İki boyutlu uzayda Bravais örgü türleri

İki boyutlu uzayda Bravais örgüleri ilkel öteleme vektörlerin kendi aralarındaki ilişkiye ve  $\alpha$  açısına göre sınıflandırılmıştır. Örgü tipleri: kare örgü, dikdörtgen örgü, merkezli dikdörtgen örgü, eğik örgü ve altıgen örgüdür.

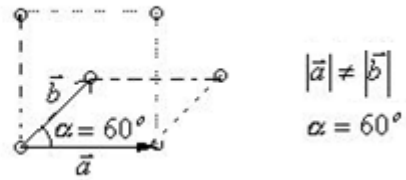
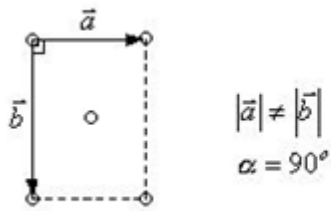
Kare örgü



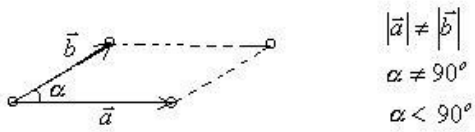
Dikdörtgen örgü



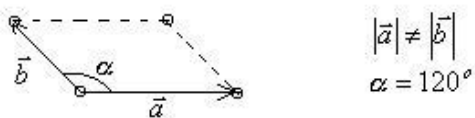
Merkezi dikdörtgen örgü



Eğik örgü



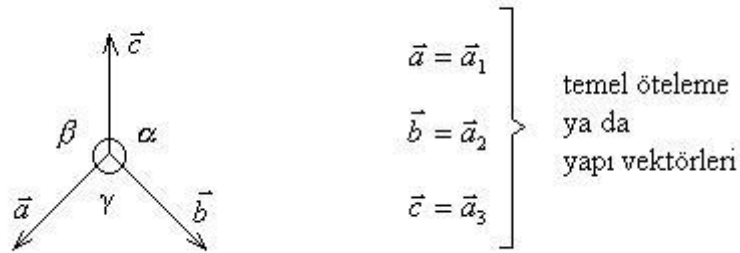
Altıgen örgü



Şekil 2.5. İki boyutta örgü türleri

### 2.2.2. Üç boyutlu uzayda Bravais örgü türleri

3 boyutlu uzayda 14 değişik Bravais örgü vardır. Bu örgülerden 7 tanesi ilkel diğer 7 tanesi ilkel olmayan hücreleri içerir.



$\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  ve de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 'ların hepsine birden birim hücre parametreleri denir. Bu 14 çeşit bravais örgüden 7 tanesi kristal sistemin isimlerini içerir [11].

Çizelge 2.1. Üç boyutlu uzayda kristal sistemi

Sistem	Bravais Örgüsü	Birim Hücre
Triklinik	Basit	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoklinik	Basit Taban Merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorombik	Basit Taban Merkezli Cisim Merkezli Yüzey Merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	Basit Cisim Merkezli	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	Basit Cisim Merkezli Yüzey Merkezli	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hegzagonal	Basit	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Trigonal	Basit	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



### 2.3. Ters Örgü Vektörleri

$\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  ve  $\vec{a}_3$  vektörleriyle belirlenmiş bir kristal örgü, bütün geometrik özellikleri aynı kalacak şekilde bir ters örgü ile ifade edilebilir. Ters örgü bir kristalin elektronik ve titreşim özelliklerinin incelenmesi için gerekli olan dalga vektörlerinin bulunmasını sağlar [7]. Ters örgü vektörü  $\vec{G}$ ,

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (2.3)$$

şeklinindedir. Burada  $m_1$ ,  $m_2$  ve  $m_3$  miller indisleri olarak adlandırılır ve tamsayı değerlerini alır.  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  ise ters örgünün temel yer değiştirme vektörleridir. Birim hücrenin, gerçek ve ters örgünün hacimleri sırasıyla,

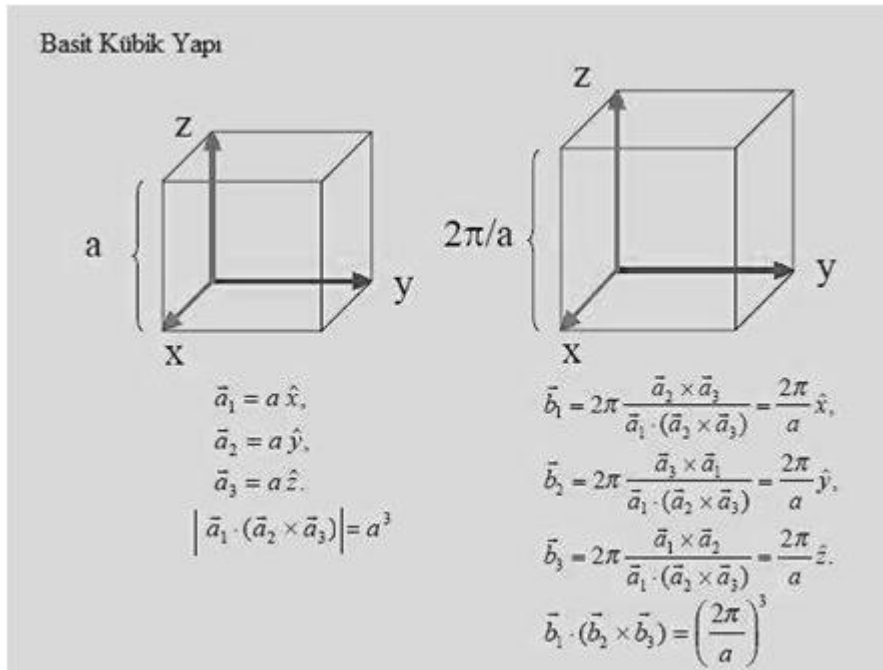
$$V_c = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad V'_c = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)| \quad (2.4)$$

olarak verilir. Burada  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  gerçek örgünün temel örgü vektörleridir. Bunlar kullanılarak ters örgü için temel örgü vektörleri  $b_1, b_2, b_3$  gerçek örgünün yer değiştirme vektörleri cinsinden yazılırsa

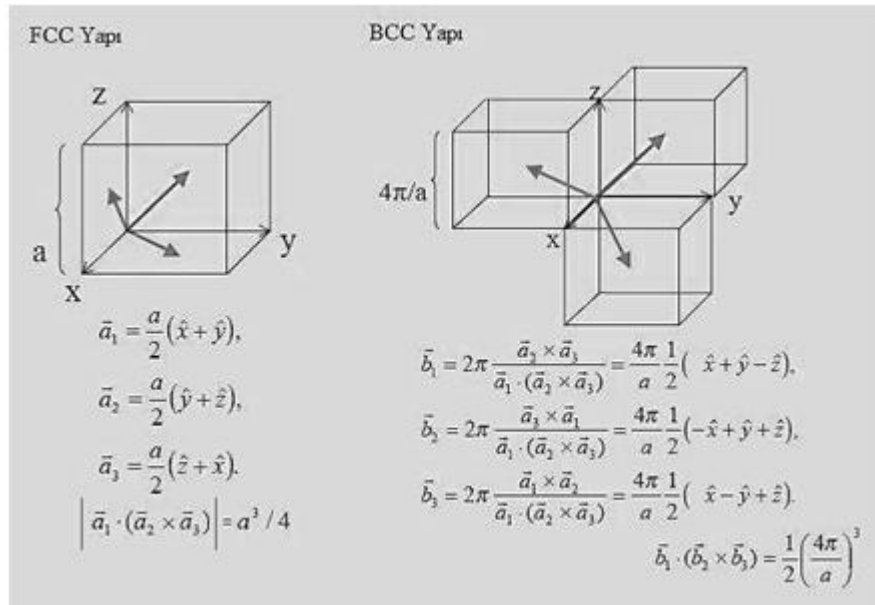
$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.5)$$

eşitlikleri bulunur. Eş. 2.5'de verilen  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$ ,  $\vec{b}_3$  ters örgü vektörlerinin oluşturduğu eksenler üzerine kurulan örgüye ters örgü denir. Verilen bir kristalin ilkel örgü öteleme vektörleri  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  kullanılarak, aynı örgünün ters örgü noktalarını veren ifade yazılabilir (Eş. 2.4).

Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'de basit kübik örgü (sc), cisim merkezli kübik örgü (bcc), yüzey merkezli kübik örgü (fcc) için gerçek örgü ve ters örgü vektörleri arasındaki ilişkiler verilmiştir.

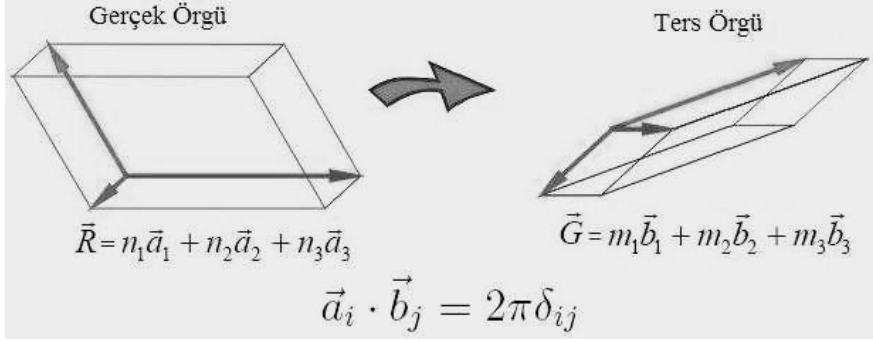


Şekil 2.6. Basit kübik yapının ters örgü vektörleri



Şekil 2.7. Yüzey ve cisim merkezli kübik yapının ters örgü vektörleri

Şekil 2.6'da genel olarak gerçek örgü ve ters örgü vektörleri arasındaki ilişkiler verilmiştir.



Şekil 2.8. Gerçek örgü ve ters örgü vektörleri

Ters örgünün önemli özelliklerinden birkaçı şöyledir ;

1. Gerçek uzayın birim vektörleri olan  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  vektörleriyle tanımlanan her örgünün  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  vektörleri ile verilen bir karşıt örgüsü vardır.
2. Eğer  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  ortogonal ise  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  de ortogonaldır.
3. Ters örgüdeki her bir ters örgü vektörü gerçek örgü düzlemine diktir.

$$\begin{aligned}
 \vec{R} \cdot \vec{G} &= (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3) \cdot (m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3) \\
 &= 2\pi(n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3) \\
 &= 2\pi N
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

4. Ters örgüdeki birim hücrenin hacmi, gerçek örgünün birim hücre hacmi ile ters orantılıdır.

$$\text{Gerçek örgü hacmi: } V_c = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \tag{2.7}$$

$$\text{Ters örgü hacmi : } V'_c = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)| = \frac{8\pi^3}{V_c} \tag{2.8}$$

5. Gerçek örgü, kendi ters örgüsünün tersidir [12].

## 2.4. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi ve Yüksek

### Simetri Noktaları

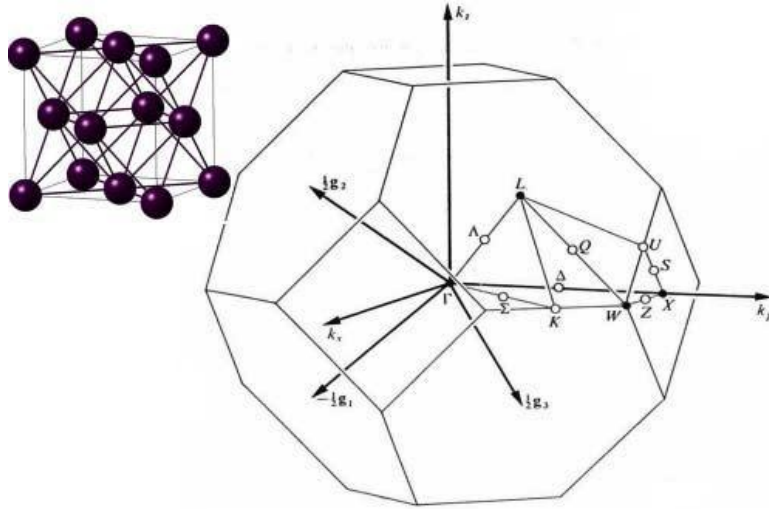
Birinci Brillouin bölgesi, ters örgünün orijininden çizilen ve ters örgü vektörlerini ortadan kesen düzlemlerin oluşturduğu en küçük hacimdir. Birinci Brillouin bölgesi ters örgüde Wigner ilkel hücresi olarak tanımlanır. Wigner-Seitz ilkel hücresi, bir örgü noktası ile en yakın komşularını birleştiren çizgileri dik olarak ortalarından kesen çizgilerin oluşturduğu ve yalnızca merkezinde bir örgü noktası içeren yapıdır [10].

Yüzey merkezli kübik örgü için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.9'da gösterilmiştir. Yüksek simetri noktaları aynı zamanda gerçek uzayda cisim merkezli kübik örgünün Wigner-Seitz hücresidir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde;

$\Gamma$  (0, 0, 0); L (1/2, 1/2, 1/2); X (1/2, 0, 1/2); W (1/2, 1/4, 3/4); K (3/8, 3/8, 3/4) şeklindedir [13]. İndirgenmiş Brillouin bölgesindeki temel simetri yönleri ise,

$$\Delta = \Gamma - X \quad \Lambda = \Gamma - L \quad \Sigma = \Gamma - K$$

doğrudur.



Şekil 2.9. Kartezyen koordinatlarda yüzey merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları

## 2.5. Heusler Alaşımların Yapısal Özellikleri

Heusler Alaşımlar 1903 yılından beri bilinmektedir. Alaşımlar ferromanyetik olmayan elementler içermesine rağmen, Friedrich Heusler 1903 yılında ferromanyetik olan Cu-Mn-Al alaşımını keşfetti ve bu alaşımlar onun adı ile anılır [14]. Günümüzde bu alaşımların iki sınıfı Heusler olarak bilinir. Yarı ve tam Heusler alaşımlar sırasıyla XYZ ve  $X_2YZ$  genel formülü ile belirtilir. X ve Y elementleri periyodik tablonun geçiş metali grubundan iken Z elementleri periyodik tablonun III-V grubunun elementidir.

Heusler tipi alaşımların birim hücresi, X atomu için  $(0, 0, 0)$  ve  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , Y atomu için  $(1/4, 1/4, 1/4)$  ve Z atomu için  $(3/4, 3/4, 3/4)$  pozisyonları ile iç içe geçmiş 4 tane fcc alt örgüsü içerir. Yarı-Heusler tipi alaşımlar ise XYZ türü alaşımlar olup birim hücreleri üç tane içi-içe girmiş fcc alt örgüsünden oluşmaktadır. Başka bir ifadeyle yarı-Heusler tipi alaşımlar; dört tane fcc alt örgüsünden oluşur, bu alt örgülerin üçü X, Y ve Z atomları tarafından doldurulurken dördüncü alt örgü boştur. Yarı-Heusler tipi alaşımlar  $C1_b$  yapısında kristalleşir.  $C1_b$  yapısı düzenli bir şeklin içinde X sitelerinin yarısının değiştirilmesiyle L2<sub>1</sub> yapısından elde edilebilir. Sonuç olarak  $C1_b$  yapısı merkezi simetrik değildir.

Bu alaşımlar çok zengin manyetik davranış gösterirler. Alaşımların aynı ailesinde çeşitli manyetik olgular bulunur: Heusler alaşımlar yarı-metalik davranış göstermelerinden dolayı spintronik uygulamaları açısından ideal malzemeler olmaktadır ve son zamanlarda çok ilgi çekmektedirler.

### 3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Çok elektronlu sistemlerin temel durum özelliklerini belirleyebilmek için yararlı bir yaklaşım olan Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT)'nin temeli, 1927 yıllarda Thomas ve Fermi [15-18] tarafından yapılan çalışmaları temel alan Hohenberg ve Kohn teoremleri [16] ve onun devamı olan Kohn–Sham teoremlerine dayanmaktadır [17]. Teorem çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yük yoğunluğu olan  $\rho(\vec{r})$ 'yi temel değişken kabul eder. Özellikle yoğunluk fonksiyonel teorisi metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların taban durum özelliklerini tanımlamak için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi proteinler ve karbon nano tüpler gibi kompleks materyallere de uygulanmıştır.

Yoğunluk fonksiyonel teorisi'nin ana önerisi, çok parçacık dalga fonksiyonu tanımlanmaksızın, yoğunlukların yardımı ile fermiyonların etkileştiği bir sistemi tanımlamaktadır. Bir dış potansiyelden elektron yoğunluğunu değerlendiren bir metod tanımlamak istendiğinde, sistemin Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Böylece çok elektronlu sistemlerin serbestlik derecesi büyük olacağından, bu denklemin çözümü oldukça karmaşık olacaktır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi Schrödinger denkleminin çözümü dışında, taban durum özelliklerini açıklamak için de oldukça iyi bir teorik çerçevedir. Bu bölümde öncelikle çok cisim problemi ve Born-Oppenheimer yaklaşımı açıklanmış ve daha sonra dalga fonksiyonu ve yoğunluk fonksiyonel yaklaşımları anlatılmıştır [19].

#### 3.1. Çok Cisim Problemi

Birbirleriyle etkileşen çekirdek ve elektronlardan oluşan bir sistemin zamana bağlı Schrödinger denklemi

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

şeklindedir. Burada  $\Psi$  dalga fonksiyonu,  $E$  ise sistemin toplam enerjisidir.  $H$  ise Hamiltoniyen operatörüdür.

Çekirdek ve elektronların etkileşmesi sonucu oluşan bir sistemin hamiltoniyeni genel olarak şöyle ifade edilebilir:

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_j^m \frac{\nabla_j^2}{M_j} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\
 & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_j^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^m \sum_{j \neq i}^m \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}
 \end{aligned} \quad (3.2)$$

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

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

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, s) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, s) \quad (3.3)$$

Burada  $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, s)$  çok parçacıklı sistemin dalga fonksiyonu ve  $E$  sistemin enerjisidir. Bu problemin çözümü oldukça zordur. Bu yüzden problemin çözümü için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bunlar, Born-Oppenheimer ve Hartree-Fock yaklaşımlarıdır [20].

### 3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bu yaklaşım, 1927 yılında yeni keşfedilmeye başlanan kuantum kimyasının ilk yıllarında Born ve Oppenheimer tarafından önerilmiş olup günümüzde de kullanılmaktadır [21, 22]. Born-Oppenheimer yaklaşımında elektron ve çekirdeklerin hareketleri ayrı ayrı incelenir. Elektron ve çekirdeğin kütlelerini karşılaştırdığımızda elektronun kütlesi çekirdeğin kütlesine göre çok daha hafiftir



$\left(\frac{M}{m} = 1836,1\right)$ . Bu nedenle çekirdeğin sabit olduğu bir alanda elektronları hareket halinde düşünebiliriz. Bu yaklaşımı dikkate aldığımızda Eş. 3.2’de verilen çekirdeğin kinetik enerjisi (2. terim) ihmal edilebilir. Ayrıca çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşmesi sabit düşünülebilir (son terim). Bu durumda hamiltonyen ifadesi,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_j^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.4)$$

şeklinde verilir. Sonuç olarak, Eş. 3.4’de görüldüğü üzere çekirdek potansiyelinin etkisinde hareket eden elektronların oluşturduğu elektron bulutunun kinetik enerjisi, elektron-elektron etkileşiminin oluşturduğu potansiyel enerji ve çekirdeğin elektronlar üzerinde oluşturduğu dış potansiyel kalır.

$$H = T_{el} + V_{ee} + V_{ei} \quad (3.5)$$

Bu yaklaşım, elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığı zamanlarda geçerli değildir. Kullanılan yaklaşımlardan bir diğeri de Hartree-Fock yaklaşımıdır [23].

### 3.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları

Bu yaklaşımda temel değişken olarak dalga fonksiyonu kullanılmaktadır. Hartree Teorisi ve Hartree-Fock Teorisi bu yaklaşımın temeli oluşturur [24].

#### 3.3.1. Hartree yaklaşımı

Katı içindeki elektronların tamamıyla kuantum mekaniksel davranışını açıklamak için, sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplamak kural gereğidir. Prensip olarak bu, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde elde edilebilir. Fakat pratikte potansiyel, katı içindeki diğer elektronların davranışlarıyla belirlenir.

Gerçekte birbirlerine yakın elektronlar, uzak olan elektronlardan daha güçlü etkileşmeler içindedir. Tüm elektronların Schrödinger denklemini çözebilmek için aynı anda  $10^{23}$  civarında diferansiyel denklemleri çözmek gerekir.

Günümüzde bu tür hesaplamalar bilgisayarların kapasitesinden oldukça yüksektir fakat gelecekte bu problem çözülebilir görünmektedir.

Problemi çözmek için ilk adım Hartree tarafından atılmıştır [25]. Hartree çok-cisim dalga fonksiyonlarının formu hakkında bir varsayım yaparak çok-cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir seti olarak üretmiştir. Homojen, değişmeyen bir sistem içinde, bu dalga fonksiyonları basit düzlem dalgalar olarak alınabilir. Bu varsayımın yapılmasıyla değişim (varyasyon) ilkelerini kullanmak mümkün olmaktadır. Toplam enerjiyi minimize eden parametreler aynı zamanda sistemin taban durum özelliklerini oldukça doğru bir şekilde açıklayan parametre değerlerinin bir setidir.

Hartree, değişim metodunu kullanarak çok-elektronlu sistemin Hamiltonyen denklemini ifade etti [25]. N-elektronlu sistem için, N tane denklem vardır. N tek-elektron dalga fonksiyonlarının her biri, çarpım şeklinde çok-elektron dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu denklemler zamandan bağımsız Schrödinger denklemine oldukça benzer. Diğer elektronların hareketi sistemin elektron dağılımının zaman ortalamasına yakından bağlıdır. Bu önemli faktör her bir elektronu tek parçacık olarak ayırmaya imkan verir. Dolayısıyla Hartree yaklaşımı, kristal içindeki elektronlar için yaklaşık olarak tek-parçacık dalga fonksiyonlarını hesaplamamıza izin verir ve böylece diğer ilgili özelliklerde hesaplanabilir. Fakat Hartree yaklaşımı; nötral homojen bir sistemde katı içindeki elektronları tutan bağlanma enerjileri olmayacağını ifade ettiğinden iyi sonuçlar vermez. Aynı zamanda bu ifade elektronları katılardan koparmak için, onlara sonlu bir enerji verilmesi gerektiğini ispat eden deneysel bulgularla ters düşer.

Pauli dışarlama ilkesine göre, uzayın aynı noktasında aynı kuantum sayılarına sahip iki fermiyon bulunamaz. Bu ilke açıkça, aynı kuantum setlerine sahip özdeş fermiyon çiftleri arasındaki etkin itmeyi ifade eder.

Matematiksel olarak Pauli dışarılama ilkesi, parçacık çiftlerinin değiş-tokuşu sırasında antisimetrik olan dalga fonksiyonlarını sağlamak için kullanılır.

Fermiyonların değiş-tokuş işlemi sırasında sadece işaretleri değişir. Hartree dalga fonksiyonları antisimetrikten ziyade simetrik bir özelliğindedir. Yani Hartree yaklaşımı, Pauli dışarılama ilkesini ihmal eder.

Elektronlar sistemi için Schrödinger denklemi şu şekilde yazılabilir.

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (3.6)$$

burada elektronik hamiltoniyen şu şekildedir:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_j^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.7)$$

Hartree yaklaşımında [26, 27] çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılabilir. Bu durumda elektronik dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (3.8)$$

şeklinde ifade edilir. Burada i. elektrona etki eden potansiyel

$$V_i(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (3.9)$$

eşitliği ile verilir.[27] Potansiyel, iyon ve Hartree potansiyelinin toplamıdır. Eş. 3.8'den yararlanarak iyon ve Hartree potansiyelleri,

$$V_{iyon}(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|} \quad (3.10)$$

$$V_H(\vec{r}) = -\int d\vec{r}' \frac{r(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.11)$$

şeklinde elde edilir.  $i$ . elektrona etkiyen Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimi

$$\rho(\vec{r}') = \sum_{i \neq j} |\Psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (3.12)$$

ile verilir.

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \quad (3.13)$$

şeklinde ifade edilen hamiltoniyenin Eş. 3.8 ile alınan beklenen değerini (toplam enerjiyi) en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi ile verilir. Bu denklem şu şekilde yazılabilir:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi(\vec{r}) \quad (3.14)$$

Eş 3.15, orbitaller için öz uyumlu çözüldüğünde Eş. 3.8 ile sistemin dalga fonksiyonu elde edilmiş olacaktır. Hartree yaklaşımında değiş tokuş ve korelasyon etkileri hesaba katılmadığı için günümüzde oldukça az kullanılmaktadır. Hartree yöntemi Pauli ilkesini sağlamaz. Çünkü elektronik dalga fonksiyonu, Eş. 3.12'den görüldüğü gibi tek tek elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır ve herhangi iki elektronun yer değiştirmesiyle simetrik kalır. Oysa Pauli ilkesine göre bu durumda elektronik dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Bu Hartree yönteminin kusurudur.

### 3.3.2. Hartree-Fock (HF) yaklaşımı

Hartree-Fock yaklaşımı antisimetrik dalga fonksiyonlarını kullanarak tek-elektron dalga fonksiyonlarından, çok-elektron dalga fonksiyonunu Hartree teorisinden daha

iyi ifade etti [25]. Bu yaklaşımda dalga fonksiyonu, Hartree dalga fonksiyonundan daha karmaşıktır. Fakat bu fonksiyon Slater determinantı ile tanımlanabilir. Bu önerinin başlamasıyla değişim ilkesi boyunca sistem için, Hamiltonyen denklemini açıklamak tekrar mümkün hale geldi. Burada bir elektronla, ortalama elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşmesini tanımlayan Hartree potansiyeli vardır. Elektronlara etki eden bu potansiyele değiş-tokuş potansiyeli adı verilir. Antisimetrik dalga fonksiyonu kullanan değiş-tokuş potansiyeli doğrudan Pauli dışarlama ilkesiyle ilgilidir ve bu potansiyel yüksüz bir homojen sistemdeki elektronların bağlanma enerjilerine katkıda bulunur. Böylece Hartree teorisinin başlıca yetersizliği düzeltilmiş olur. Fakat Hartree-Fock teorisi fiziğin bazı dallarının ihmal edildiği basit durumlarda Hartree teorisinden daha kötü sonuçlar verir. Bir yere kadar değiş-tokuş etkisi ihmal edilirse o zaman Hartree teorisini kullanmak daha uygun sonuçlar verir. Yukarıdaki iki metot katı içindeki elektronların çok-cisim problemini çözmede başarılı olmasalar da iki önemli fiziksel işlemi (değiş-tokuş ve korelasyon) açıkladılar.

Hartree-Fock yaklaşımı aynı zamanda, “öz-uyum alanı” metodu (SCF), (Self Consistent Field) olarak bilinir [25]. Bu yaklaşım kısaca özetlenirse;

1. Sistem içindeki tüm elektronlar, yaklaşık orbitallerin bir setiyle tanımlanır.
2. Bir elektron seçilir ve potansiyel diğer elektronların dağılımının sabit olarak alınmasıyla hesaplanır.
3. Schrödinger denklemi bu potansiyel için çözülür ki bu onun için yeni bir orbital verir.
4. İşlem sistem içindeki diğer tüm elektronlar için tekrarlanır. Burada potansiyel kaynağı olarak sabitlenmiş orbitaller içindeki elektronların hareketi kullanılır.
5. Bir döngünün sonunda başlangıç setinden yeni orbitaller vardır.
6. İşlemler orbitaller içinde değişim olmadığı veya çok küçük olduğu duruma kadar tekrar edilir.

Hartree-Fock yaklaşımı etkilenmeyen elektron orbitallerine karşı gelen dalga fonksiyonlarını temsil etmek için kullanılan bir yaklaşımdır [29, 30]. Sistemin dalga fonksiyonu, antisimetri özelliğini sağlayacak şekilde seçilir. Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışarılama ilkesi gereği, sistemdeki iki elektronun yer değiştirmesi altında,

$$\Psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (3.15)$$

antisimetrik olmalıdır.

Eş. 3.15'i sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinantı ile verilir ve

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.16)$$

şeklinde ifade edilir [57]. Eş. 3.14'e benzer olan Hartree-Fock denklemi de enerji beklenen değerini en küçük yapan Eş. 3.16'deki tek elektron dalga fonksiyonlarını verir ve

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi(\vec{r}) - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\Psi_j(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \varepsilon_i \Psi(\vec{r}) \quad (3.17)$$

şeklinde ifade edilir. Burada son terim değiş-tokuş terimidir.  $\sigma_i$  ve  $\sigma_j$  spinleri aynı olduğunda sıfırdan farklıdır. Bu yaklaşımın avantajı da tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanmasıdır. Fakat Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki korelasyonu göz önüne almaması ve

değiş-tokuş terimi yerel olmadığından Hartree-Fock denkleminin çözümü oldukça zordur ve hesaplanması da yoğunluk fonksiyoneli teorisine göre oldukça uzundur.

### 3.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin temeli, etkileşim içindeki çok elektronlu bir sistemin taban durum elektron yoğunluğu  $\rho(\vec{r})$ ' ye bağlı olarak sistemin taban durum özelliklerini belirlemektir.  $\rho(\vec{r})$  elektron yoğunluğu, uzayda  $\vec{r}$  noktasında birim hacim başına elektronların sayısı olarak tanımlanır [17, 31].

Konuma bağlı olan bu elektron yoğunluğu ifadesi taban durum ve tüm uyarılmış durumlar için çok elektron dalga fonksiyonlarındaki bütün bilgiyi içermektedir.

Çok sayıda çalışmada incelenen Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi; parçacıklar arasındaki etkileşmeyi içeren bağımsız parçacık yaklaşımlarının geliştirilmesinde önemli bir kaynak olmuştur [32-37].

Kohn-Sham yaklaşımındaki YYY (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı) ve GGY (Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı) fonksiyonellerinin kayda değer başarısı malzeme bilimindeki doğru ve pratik metodlar içinde YFT'ye olan ilgiyi arttırmıştır [17, 38].

#### 3.4.1. Thomas Fermi (TF) teorisi

Hartree ve Hartree-Fock yaklaşımlarının ortaya atıldığı yıllarda, çok elektron probleminin çözümüne farklı bir katkı da 1927 yılında Thomas ve Fermi tarafından yarı klasik bir yaklaşımla ortaya konmuştur [18, 39, 40]. Thomas-Fermi(TF) teorisi temel değişken olarak çok-elektron dalga fonksiyonun yerine elektronik yük yoğunluğunu kullanmayı önermektedir. Çok elektronlu sistemin ilk yoğunluk fonksiyonel teorisi TF yaklaşımı, Hohenberg-Kohn teoremi ispatlanmadan önce geliştirilmiştir [41]. Çok elektron probleminin çözümü için Thomas ve Fermi tarafından ileri sürülen bu yaklaşımda, çok-elektron dalga fonksiyonunu kullanarak

elektronik sistem için Schrödinger denklemini çözmek yerine  $\rho(r)$  elektron yoğunluğunu kullanarak, elektronik sistemin tüm terimleri elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılan sistemin toplam enerjisi minimize edilir. TF yaklaşımı günümüzde elektronik sistemlerin hesaplamaları için yeterince hassas olmamasına rağmen YFT'nin nasıl çalıştığını açıklar.

Bu yaklaşımda elektronlar bağımsız parçacıklar olarak düşünülür. TF toplam enerji fonksiyoneli, homojen etkileşmeyen elektron gazından elde edilmiştir. Dolayısıyla elektronik sistemin toplam enerjisi elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak aşağıdaki şekilde yazılır:

$$E^{TF}(\rho(r)) = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + A_k \int \rho^{\frac{5}{3}}(r) + \int \rho(r)v(r)dr \quad (3.18)$$

Elektronik sistemin toplam enerjisini oluşturan birinci terim elektron-elektron etkileşmesidir. Bu etkileşme elektrostatik enerjiden kaynaklanır [42]:

$$E_{es}(\rho(r)) = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (3.19)$$

Elektronik sistemin toplam enerjisini oluşturan ikinci terim kinetik enerjidir. Bu terimin nasıl elde edildiğini ifade edelim. Elektronik sistemin kinetik enerji terimi

$$T(\rho(r)) = \int t(\rho(r))dr \quad (3.20)$$

Burada  $t(\rho(r))$ ,  $\rho(r)$  yoğunluklu etkileşmeyen elektronik sistemin kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli. Eğer  $\rho(r)$  uzayda yeterince yavaş değişirse başka bir deyişle  $r$  konumundaki bir elektron kendini  $\rho(r)$  yoğunluklu homojen bir ortamda hissederse bu yaklaşım oldukça iyi bir yaklaşımdır. Böylece homojen elektron gazı için kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli,



$$t(\rho(r)) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} dk \quad (3.21)$$

şeklinde ifade edilir. Burada Fermi dalga vektörü aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$k_F = [3\pi^2 \rho(r)]^{1/3} \quad (3.22)$$

Buradan,

$$A_k = \frac{3}{10m} \hbar^2 (3\pi^2)^{2/3} \quad (3.23)$$

olmak üzere kinetik enerji fonksiyoneli,

$$T(\rho(r)) = A_k \int (\rho(r))^{5/3} dr \quad (3.24)$$

şeklinde ifade edilir. Elektronik sistemin toplam enerjisindeki son terim ise elektronlar ile iyonlar arasındaki elektrostatik çekim enerjisidir. Bu eşitliğin son terimindeki iyonlardan kaynaklanan statik Coulomb potansiyeli,

$$V(r) = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{|r - R_\alpha|} \quad (3.25)$$

ile ifade edilir. Elektronik sistemin elektron sayısının sabit olduğu varsayıldığından

$$N = \int \rho(r) dr \quad (3.26)$$

şartı da hesaba katıldığında  $E[\rho]$  fonksiyoneli varyasyon metodu kullanılarak minimize edilir.

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left| \int \rho(r) dr - N \right| \right\} = 0 \quad (3.27)$$

varyasyon alındığı zaman

$$\frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{5}{3} A_k \rho^{\frac{2}{3}}(r) + V_{ext} - \mu = 0 \quad (3.28)$$

bilinen TF denklemini elde edilir. TF yaklaşımı önemli bir başlangıç olmasına rağmen, doğruluğu sınırlıdır. Çünkü Hartree-Fock yaklaşımında belirtilen bir atomun değiş-tokuş enerjisi hesaba katılmamıştır. Dirac 1930 yılında TF yaklaşımına bir değiş-tokuş terimi kattı.

Thomas-Fermi-Dirac (TFD) yaklaşımında elektronik sistemin toplam enerjisi elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak

$$E^{TFD}[\rho(r)] = E[\rho(r)] - \frac{3}{4} A_l \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (3.29)$$

şeklinde ifade edilir [43]. Denklemin sağ tarafındaki ikinci terim Dirac değişim terimidir ve  $A_l$  pozitif bir katsayıdır. TFD yaklaşımı yine de pek çok uygulamada tam doğru sonuçlar vermemiştir. Bunun en önemli sebebi kinetik enerjinin temsilinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca elektron korelasyonu da ihmal edilmiştir. Fakat yine de YFT çekiciliği; 3N serbestlik derecesine sahip N tane elektronun çok cisim Schrödinger denklemini yazmaktansa yoğunluk için tek bir eşitlik yazmanın daha kolay olmasından kaynaklanmaktadır.

### 3.4.2. Hohenberg ve Kohn teoremleri

1964 yılında Hohenberg ve Kohn, çok-cisim sistemini tam olarak çözen yoğunluk fonksiyoneli teorisini formüle etmişlerdir [16]. Onlar bir  $V(\vec{r})$  dış potansiyeli içinde etkileşen bir elektron gazının temel durumu, temel değişken olarak dikkate alınan elektron yoğunluğunun, yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade

edilebileceğini kanıtladılar. Toplam enerji fonksiyonunun minimum değeri sistemin temel durum enerjisine karşılık gelmektedir. Ayrıca bu minimum değeri yönlendiren yük yoğunluğu, tam olarak tek parçacık probleminin temel durum yoğunluğudur.

Herhangi bir kuantum mekaniksel problemin çözümü  $\psi$  dalga fonksiyonunun belirlenmesine bağlıdır. Merkezi bir nicelik olan dalga fonksiyonu, sistem hakkında bilinebilen tüm bilgilere geçiş sağlar. Bir katı sistemi gibi geniş bir sistem için, dalga fonksiyonunu belirlemenin bazı problemleri vardır. Dalga fonksiyonu çok karmaşık bir niceliktir: Deneysel olarak ölçülemez ve  $N$  elektronun her biri için bir spin değişkeni ve üç uzaysal değişken olmak üzere  $4N$  değişkene bağlıdır. Katıhal sistemlerin çoğu, çok sayıda elektron ve iyonlar içerdiği için herhangi bir dalga fonksiyonuna dayalı davranışı inanılmaz derecede hesaplama gücü gerektirmektedir. Bu çözümü zorlaştırmakla kalmıyor aynı zamanda sistem hakkındaki tanımlayıcı olmayı da karmaşık hale getirmektedir. Diğer taraftan  $\rho(\vec{r})$  elektron yoğunluğunun değişken fonksiyon olduğu temel durum enerjisi için tam formal bir prensip geliştirmek mümkündür. Bu yoğunluk fonksiyonu  $\rho(\vec{r})$ , sadece üç uzaysal koordinata bağlıdır ve bu nedenle, Schrödinger denklemini çözümüne ulaşmayı amaçlamak 3-boyutlu reel uzayında bir hedeftir.

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

$$H = H_{el} + H_{nucl} \quad (3.30)$$

olarak yazılır. Burada,

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.31)$$

$$H_{nucl} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (3.32)$$

dır. Elektron ve çekirdek kütleleri arasındaki farklar avantaj olarak alınırsa Hamiltonyen basitleştirilebilir. Bütün çekirdeklerin en hafifinde bile, yani proton bir elektrondan yaklaşık 1836 kez daha ağırdır. Böylece çekirdek, elektronlarla kıyaslandığında daha yavaş hareket eder. Bu nedenle elektronlar sabit çekirdek alanında hareket ediyor olarak düşünülebilir. Bu Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinir [21]. Eğer çekirdek uzayda hareketsiz ise kinetik enerjileri sıfırdır ve çekirdek-çekirdek itmelerinden dolayı potansiyel enerjileri sadece bir sabittir. Sonuç olarak Eş. 3.30 denklemindeki Hamiltonyen,  $H_{el}$  elektronik Hamiltonyene indirgenir. Böylece sistemin çözümü sadece elektronik dalga fonksiyonudur. Bu durum öz değer problemine dönüşür.

$$H_{el} \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \quad (3.33)$$

Bu yaklaşımdan sonra sistemin toplam enerjisi,

$$E_{tot} = E_{el} + E_{nucl} \quad (3.34)$$

ile verilir. Burada  $E_{nucl}$ , Eş. 3.32'deki ikinci terimdir ve bir sabit olarak görülür.

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

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

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = N \quad (3.35)$$

Doğal olarak  $\rho(\vec{r})$ , iyon merkezlerinde ( $\vec{R}_k$ ) maksimuma sahiptir.

ii.  $\rho(\vec{r})$ , nükleer koordinatlar ( $\vec{R}_k$ ), nükleer yük ( $Z_k$ ) hakkında bilgi içerir.

$$\left. \frac{\partial}{\partial \vec{r}_k} \bar{\rho}(\vec{r}_k) \right|_{\vec{r}_k=0} = -2Z_k \bar{\rho}(0) \quad (3.36)$$

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

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

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = \langle \psi | \psi_{el}^*(\vec{r}) \psi_{el}(\vec{r}) | \psi \rangle \quad (3.37)$$

olarak tanımlanır.

İlk Hohenberg-Kohn teoremi sistemin tüm özelliklerini ve Hamiltonyen operatörünü belirleyen elektron yoğunluğunu sağlamaktadır. 1964'de Hohenberg ve Kohn, bir dış  $V(\vec{r})$  potansiyeli etkisi altındaki bir elektron gazını dikkate aldılar [11]. Hamiltonyeni aşağıdaki gibi verdiler,

$$H = T + V + U \quad (3.38)$$

Burada

$$T = \frac{1}{2} \int \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.39)$$

$$V = \int u(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.40)$$

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}')\psi(\vec{r}')\psi(\vec{r}) \quad (3.41)$$

Eş. 3.38'de tanımlandığı gibi  $\rho(\vec{r})$ ,  $V(\vec{r})$  'nin bir fonksiyonu olduğu görülmektedir. Sonra aynı yük yoğunluğu  $\rho(\vec{r})$ ' ye neden olan  $V(\vec{r})$  ve  $V(\vec{r}')$  iki dış potansiyel dikkate aldılar. Bu düşünce, Eş. 3.37'de verilen dalga fonksiyonundan nasıl bir yoğunluk formülü inşa edilmesi gerektiğini göstermektedir. İlk sonuçlar temel durumdaki  $\psi$  ve daha sonra dejenere olmayan elektron sistemi ile ilişkilendirilmiş  $\psi'$  sağlamaktadır. Gerçek Hohenberg-Kohn ispatının dejenere olmayan temel durumlarına getirilen kısıtlama daha sonra kaldırılacaktır. Potansiyeller en az bir sabitle birbirinden farklı olmasaydı, farklı Schrödinger denklemlerini sağlamadıkları için  $\psi'$ ,  $\psi$  'e eşit olamazdı.  $V(\vec{r})$  dış potansiyeline karşılık gelen temel durum enerjisi

$$E' = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle < \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H + V' - V | \psi \rangle \quad (3.42)$$

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

$$E' = E + \int [V'(\vec{r}) - V(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.43)$$

doldurulan ve doldurulmayan niceliklerde değişme aşağıdaki aynı işlemle bulunur.

$$E = E' + \int [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.44)$$

Eş. 3.43 ve Eş 3.44'ün toplamı bir tutarsızlığa neden olmaktadır.

$$E + E' < E + E' \quad (3.45)$$

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

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

$$E[\rho] = \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho] \quad (3.46)$$

Burada,

$$F[\rho] \equiv \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (3.47)$$

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

Giriş yoğunluğu sadece doğru temel durum yoğunluğu ise ve en düşük enerjiyi belirtiyorsa, Hohenberg-Kohn fonksiyonu  $F[\rho]$ , sistemin temel durum enerjisini ortaya çıkarır. Doğru temel durum enerjisini bulmak için değişken prensip kullanılabilir. Bu nedenle Eş. 3.46'daki ifade bir değişken problem olarak ele alınabilir. Değişken metodun uygulanabilir olmasında bazı kısıtlamalar vardır. İlk olarak bu metot sistemin en düşük enerji durumunu ifade ettiği için temel duruma sınırlandırılıyor. İkincisi, deneme yoğunluğu  $\rho$  pozitif olmalı ve Eş. 3.35'da verildiği gibi parçacıkların sayısı  $N$ 'yi integre etmelidir.

Herhangi bir deneme yoğunluğu  $\tilde{\rho}$ , kendi Hamiltoniyeni  $\tilde{H}$  ve kendi dalga fonksiyonu  $\tilde{\psi}$  tanımlıyor. Şimdi bu dalga fonksiyonu gerçek dış potansiyel  $V(\vec{r})$ 'den türetilen Hamiltonyen için deneme dalga fonksiyonu olarak alınabilir [44].

### 3.4.3. Kohn-Sham denklemleri

1964 yılında Hohenberg ve Kohn [16], sistemin temel durumunu toplam enerjii minimize eden elektron yoğunluk dağılımıyla tanımladılar. Ayrıca sistemin diğer tüm temel durum özelliklerini(örgü sabiti, kohesiv enerji v.b) temel durum elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gösterdiler. Eğer temel durum elektron yoğunluğu bilinirse, diğer tüm temel özelliklerin hesaplanabilir olduğunu ifade ettiler.

1965 yılında, Kohn ve Sham [17] değişimsel yaklaşımda basit bir düzenleme yaparak Hamiltoniyen denklemini yeniden yazmışlardır. Bu denkleme Kohn-Sham denklemi denir. Kohn-Sham denklemi zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin benzer bir formudur. Aradaki fark; elektronların potansiyelinin, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmesidir. Elektron-iyon etkileşmesinden gelen katkı eklendiğinde elektron-elektron etkileşme potansiyeli iki gruba ayrılır. Değiş-tokuş bağlanma korelasyon potansiyeli ve Hartree potansiyelidir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin formu genellikle bilinmez. Uzun zamandır yoğunluk fonksiyon teorisi katının bulk formunda ve yüzey-ara yüzey formunda temel durum özelliklerini ortaya çıkarmak için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Sistemin uyarılmış durumlarını açıklamak için değişimsel yaklaşım başarılı değildir.

Elektronların etkileştiği bir sistemde çok-cisimli dalga fonksiyonunun hesaplanması elektronların sayılarının az olmasıyla tanımlanabilir [45]. Çok-cisim dalga fonksiyonlarını hesaplamak oldukça zordur. Ancak bu zorluğu aşmanın bir yolu, tanımlanan nicelikleri elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade etmektir. YFT içinde genellikle Kohn-Sham denklemleri kullanılır [17]. Bu denklemler etkin bir potansiyel içinde hareket eden bağımsız parçacıkları ifade eder. Bu şekilde YFT,



Kohn-Sham elektronları denilen etkileşmeyen hayali bir sistem üzerinde etkileşen gerçek bir sistemin açıklanmasını sağlayan Kohn-Sham denklemlerini hesaba katar. Elektron-elektron etkileşmesi (Coulomb potansiyeli) bilinmesi nedeniyle çok elektronlu kuantum mekaniksel sistemin Hamiltonyen operatörü, elektronların hareketiyle tanımlanan  $V_{ext}(\mathbf{r})$  dış potansiyeliyle açıklanır. Problemin en temel yaklaşımı Schrödinger denkleminin tam olarak çözümünü elde etmektir. Yoğunluk fonksiyonu teorisini kuran Hohenberg ve Kohn teoremi, temel durum elektron yoğunluğu  $n(\mathbf{r})$  ve dış potansiyel  $V_{ext}(\mathbf{r})$  arasındaki ilişkiyi açıklar [16].

Kohn-Sham eşitliklerinin çözümü, neredeyse tümü doğru kinetik enerjiyi içeren, birbiri ile etkileşmeyen parçacıklar için tam kinetik enerjiyi verir.

Born-Oppenheimer yaklaşımında [21], bir dış potansiyelde etkileşen elektronlar için sistemin temel durum özellikleri Schrödinger denklemiyle

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi \quad (3.48)$$

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2(\vec{r}_i) + V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = E\Psi \quad (3.49)$$

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

$$E[n] = \min(F[n] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r}) \quad (3.50)$$

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

$$F[n] = T_0[n] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] \quad (3.51)$$

yazılabilir. Burada  $E_{xc}[n]$ ' ne değiş-tokuş bağlanma enerjisi denir. Tek parçacık öz-uyum düzleminin bir seti,  $E[n]$  toplam durum enerjisinin değişikliğinden elde edilebilir [17]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_i(\vec{r}) + V_{SCF}(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (3.52)$$

$$V_{SCF}(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (3.53)$$

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

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2, \quad v_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}(n)}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.54)$$

şeklinde yazılır. Eş. 3.52-54 Kohn-Sham eşitlikleri olarak isimlendirilir [52].

Kohn-Sham eşitlikleri çok parçacık karmaşık problemi, öz-uyumlu tek-parçacıklı eşdeğer bir sistemin Schrödinger denklemi ile değiştirerek çözüme ulaşmaya çalışmasına rağmen değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi kısmı tam olarak çözülememektedir. için iyi sonuç veren yaklaşımlar bulmak YFT'nin hala önemli sorunlarından [17, 47, 48].

Değiş-tokuş korelasyon enerjisini kesin olarak hesaplamak mümkün olmadığından Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) gibi yaklaşımlarla değeri yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir.

#### 3.4.4. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)

Katılar genellikle homojen elektron gazının sınırında kapalı olarak düşünülebilir. Bu sınır içerisinde, değiş-tokuş ve korelasyonun etkilerinin yerel bir karakterde olduğu bilinir. Bir homojen elektron gazı içinde olduğu gibi her bir noktada aynı olarak

kabul edilen değiş-tokuş korelasyon enerjisi için tüm uzay üzerinden basit bir integrale ifade edilen Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) elde edilebilir.

Eş. 3.54'de  $v_{XC}(\vec{r})$  bir yaklaşımla tanımlanmadıkça, değiş-tokuş bağlanma potansiyel enerjisinin bilinmemesi nedeniyle Kohn-Sham denklemi pratik bir yaklaşım olmaz. Bu durum için en çok kullanılan yaklaşım YYY'dir. Bu yaklaşımda değiş-tokuş enerjisi,  $n(\vec{r})$  yerel yoğunluğuna eşit yoğunluktaki homojen elektron gazının enerjisine

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int \varepsilon_{XC}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.55)$$

eşittir. Burada  $\varepsilon_{XC}$ ,  $n$  homojen yoğunluklu elektron gazının her bir parçacığının değiş-tokuş bağlanma enerjisidir. Böylece Eş. 3.54 yeniden düzenlenirse

$$v_{XC}(\vec{r}) = \mu_{XC}(n(\vec{r})), \quad \mu_{XC}(n) = \frac{d}{dn}[n\varepsilon_{XC}(n)] \quad (3.56)$$

şeklinde yazılabilir.

YYY, band hesaplamalarında oldukça geniş bir şekilde kullanılır[60]. Temel durum özellikleri (örgü sabiti, bulk modülü v.b.) YYY ile iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. YYY'nin performansı moleküler hesaplamalar için daha az etkileyicidir. YYY genellikle mikroskobik özelliklerde tahmin edilen yapılarda oldukça başarılıdır. Fakat başarısının yanı sıra eksiklikleri de vardır;

- 1) Uyarılmış enerji durumları, yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda yasak band aralıkları gerçek değerinin altındadır. Bu sürpriz değildir. Çünkü YFT temel durum seviyesini baz alır.
- 2) Kohesiv enerjiler gerçek değerinin üzerinde çıkarken örgü sabitleri gerçek değerinin altında çıkar. Bu yaklaşık olarak %3 kadardır.

3) Bazı manyetik sistemler için gerçek olmayan uyarılmış durumlar belirlenir. Örneğin Fe, cisim-merkezli kübik ve ferromanyetik olacağına, hekzagonal ve anti ferromanyetik olarak görülmüştür.

4) Van der-Waals etkileşimleri YYY ile uygun bir şekilde tanımlanamaz. Ancak son zamanlarda bazı öneriler getirilmiştir.

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

#### **3.4.5. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY)**

Yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan yaklaşımlara genellikle Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları (GGY) denilmektedir. GGY, her tür sistemlerde YYY'den daha iyi sonuçlar üretmez, fakat pek çok sistem için özellikle bağ uzunlukları ve toplam enerjiyi daha iyi tahmin ettiği gösterilmiştir.

Başka bir ifadeyle, elektron yoğunluğunun yerel değerleri üzerindeki değiş-tokuş korelasyon enerjisinin işlevsel bağıllığını ihmal etmek için yerel tanımlamaların sınırlandırılmasına GGY yaklaşımı denir. GGY açıkça elektron yoğunluğu eğrisi üzerinde değiş-tokuş korelasyonunun bağıllığıdır. Bu işlemler için pek çok araştırmacı tarafından kurallar geliştirildi. Ancak en iyi GGY yaklaşımı üzerinde bir fikir birliği yoktur. Perdew ve arkadaşları tarafından, katıhal uygulamaları için, kullanılması önerilen yaklaşım YYY'nin eksiklerini oldukça başarılı bir şekilde giderdi [49-52, 6, 53]. GGY büyük örgü sabitleri ve düşük bağlanma enerjileri için kullanıldı. Ferromanyetik Cr ve Mn için temel manyetik seviyelere uygulandı [54, 46, 55]. Soygazlar ve N<sub>2</sub> kristalleri GGY'ye göre sınırlı değillerdir. Moleküller, homojen elektron gazı değillerdir ve çekirdek yakınında şiddetlenen ve elektronların homojen olmayan dağılımlarını içerir. Bu özellik kimyasal bağlanmaya yol açar. Öyleyse homojensizliği iyi bir şekilde tanımlamamız gerekir. Yerel yoğunluk

fonksiyonunun eğimini alarak, yoğunluğun değişim hızını yavaşlatabiliriz. Böylece korelasyon enerjisi,

$$E_c = \sum F(\rho(\vec{r})\nabla\rho(\vec{r}_i)) \quad (3.57)$$

şeklinde yazılabilir.

Daha önce YYY yaklaşımında elektron yoğunluğunun yavaş değişmesini bir şart olarak alınmıştı. Oysa moleküller içinde yoğunluk oldukça yavaş olarak değişmemektedir. Bu yüzden YYY fonksiyonlarının ötesinde bir yaklaşım fonksiyonu gereklidir. Bu fonksiyon ise GGY yaklaşımı olarak tanımlanmaktadır.

GGY; genellikle moleküller içindeki homojen olmayan yoğunluk dağılımları için, diğer yaklaşımlar içinde daha doğru sonuçlar verir. Bu sistemlerin örgü sabitleri, temel durum özellikleri doğru bir şekilde bulunabilir [58]. Ayrıca her değiş-tokuş fonksiyonu herhangi bir korelasyon fonksiyonuyla birleştirilebilir.

Genellikle kullanılan GGY fonksiyonları arasında:

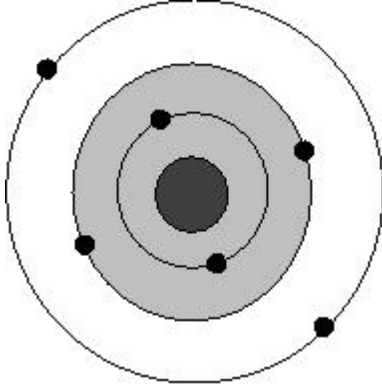
1. Perdew ve Wang'ın 1986 fonksiyonları (PW86 deneysel parametre içermez)
2. Becke'nin 1988 fonksiyonu (B88 1 deneysel parametre içerir)
3. Perdew ve Wang'ın 1991 fonksiyonu (PW91)
4. Ortak olarak kullanılan GCCF (gradient-corrected-correlation functionals)
5. Perdew'in 1986 fonksiyonu (P86 deneysel parametre içermez)
6. Becke'nin 1996 fonksiyonu (B96)
7. Perdew ve Wang'ın 1991 parametresiz korelasyon fonksiyonu (PW91)
8. Lee-Yang-Parr fonksiyonu (LYP)

sayılabilir.

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

Pseudo potansiyel metodu (PP) Cohan ve Heine'nin ortak çalışması olan bir araştırma makalesinde ele alınmıştır [59].

Bir atom; çekirdek, kor elektronları ve değerlik (valans) elektronları olmak üzere üç parçadan oluşmuş bir sistem olarak düşünülebilir. Dolu orbitaller kor elektronları tarafından temsil edilmektedir. Bu elektronlar genellikle çekirdeğin çevresinde yerleşmişlerdir.



Şekil 3.1. Çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom

Şekil 3.1'de taralı bölge kor bölgesini göstermektedir. Çekirdekle kor elektronların oluşturduğu sisteme *iyon koru* denir. Şekil 3.1'deki gibi çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir kristal düşünelim.

Pseudo potansiyel yaklaşımına göre, böyle bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken iyon korları hiç bir rol oynamaz. Başka bir deyişle katıların çoğu fiziksel özellikleri, kor elektronlarından çok daha fazla değerlik elektronlarına bağlıdır.

Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için Eş. 3.3'de verilen Schrödinger denkleminde yararlanılabilir. Eş. 3.3'deki  $\Psi$  dalga fonksiyonu,  $\emptyset$  fonksiyonu ile  $\emptyset_c$  fonksiyonlarının toplamı şeklinde yazılabilir [60, 61].

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (3.58)$$

Burada  $\phi$  , değerlik elektronlarından gelen etkisi az olan bir fonksiyondur.  $\phi_c$  ise iyon korlarından kaynaklanan bir fonksiyondur. Eş. 3.58'deki  $b_c$  katsayıları normalizasyon sabitleridir. Böylece Eş. 3.3

$$H\phi = \sum_c (\varepsilon - E_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \phi = \varepsilon \phi \quad (3.59)$$

şekline dönüşür. Burada,  $E_c$ , kor bölgesindeki öz değerlerden biridir. 3.59 eşitliği,

$$(H + V_R)\phi = \varepsilon \phi \quad (3.60)$$

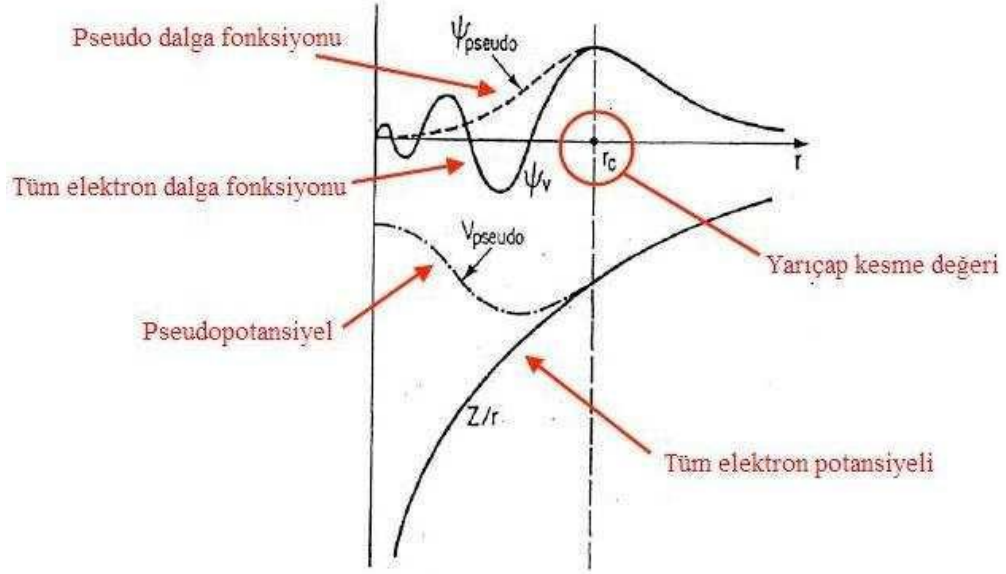
$$(H + V_{ps})\phi = \varepsilon \phi \quad (3.61)$$

şeklinde iki eşitlik olarak yazılabilir. Burada  $V_R$ , itici bir potansiyel operatörüdür.

$V_{ps}$  potansiyeli ise,

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (3.62)$$

şeklinde tanımlanan bir operatördür.  $V_{ps}$ , itici bir potansiyel olan  $V_R$  ile etkin bir potansiyel olan  $V_A$ 'nın birleşmesiyle yaptıkları etkileşmelerden oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir. İşte bu  $V_{ps}$  potansiyeline *sanki (pseudo) potansiyel* ve  $\phi$ 'ye de *sanki (pseudo) dalga fonksiyonu* denir.  $V_{ps}$  kısa menzilli bir potansiyeldir ve dalga fonksiyonu hesaplamalarında tercih edilir.



Şekil 3.2. Pseudo potansiyel ve pseudo dalga fonksiyonunun şematik gösterimi

Şekil 3.2'deki devamlı çizgiler tüm elektronların, kesikli çizgiler ise pseudo elektronların potansiyellerini gösterir. Dikkat edilirse kor bölgesi dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu birbirinin aynıdır. Buradaki  $r_c$  ise kor yarıçapıdır.



## 4. FONON KAVRAMI

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

Fononların titreşim özelliklerinin ve enerjilerinin incelenmesi katıhal fiziği için son derece önemlidir. Isı sıçması, ısı iletimi, ısıl genleşme ve elektron-fonon etkileşimi gibi özellikler fononlar ile doğrudan ilgilidir. Örgü titreşimlerinin enerji kuantumuna elektromanyetik dalgalardaki fotona benzer olarak fonon adı verilir. Bir örgü dalgasının enerjisi  $\hbar\omega$  ile ifade edilir [62]. Fononların enerjileri  $\hbar\omega$  katları şeklinde değişir. Kristallerdeki elastik dalgalar fononlardan oluşur. Fononlar Bose-Einstein istatistiğine uyan parçacıklardır. Bu nedenle aynı enerji seviyesinde sonsuz sayıda fonon bulunabilir [62]. Fononların ortalama dolum sayısı olarak adlandırılan  $\langle n(q, k) \rangle$  da;  $\vec{k}$  modundaki  $\vec{q}$  dalga vektörlü ortalama fonon sayısı şeklinde gösterilmektedir. Buna göre;  $\langle n(q, k) \rangle = \frac{1}{[\exp(\hbar_k\omega/k_B T)]^{-1}}$  şeklinde ifade edilir. Bir fononun enerjisi;  $\omega$  açısal frekanslı elastik bir titreşim modu için  $\hbar\omega$  momentumu ise  $\hbar k$ ' dir. Bu  $\hbar k$  momentumuna fononun kristal momentumu denir [64].

### 4.2. Kristallerin Üç Boyutta Örgü Titreşimleri

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

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_L + \vec{r}_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (4.1)$$

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

$$\vec{R}_L = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad L = \{n_1, n_2, n_3\} \quad (4.2)$$

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

$$\vec{r}_i = x_1^i \vec{a}_1 + x_2^i \vec{a}_2 + x_3^i \vec{a}_3 \quad 0 \leq x_1^i < 1 \quad (4.3)$$

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

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_{L,i} + \vec{u}_i(\vec{R}_L) \quad (4.4)$$

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

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{L,L} \sum_{ij} \vec{u}_i(\vec{R}_L) \cdot C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}_L) \cdot \vec{u}_j(\vec{R}_L) + \sigma(u^3) \quad (4.5)$$

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

$$C_{ai,\beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_L) = \left. \frac{d\varepsilon}{dU_{ai}(R_L)} \right|_0 \quad (4.6)$$

$$C_{ai,\beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_L) = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{ai}(\vec{R}_L) \partial u_{\beta j}(\vec{R}_L')} \right|_0 \quad (4.7)$$

eşitliği ile verilir. Eş. 4.7' deki ikinci türev denge konumunda hesaplanmaktadır. Eş. 4.5' de  $\partial u_{ai}(\vec{R}_L)$ ' ye göre türevi,  $\vec{R}_i$  konumundaki bir atomun üzerine etkileyen kuvvete eşittir;

$$\vec{F}_i(\vec{R}) = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{u}_i(\vec{R})} = -\sum_{\vec{R}'_j} C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}'_L) \cdot \vec{u}_j(\vec{R}'_L) + \sigma(u^2) \quad (4.8)$$

Eş. 4.7 ile verilen atomik kuvvet sabitleri bağımsız nicelikler olmadığı gibi, kristalin simetri özelliklerinden dolayı birbirleriyle ilişki içindedir. Özellikle kristalin öteleme simetrisine sahip olması nedeniyle kuvvet sabitleri sadece  $\vec{R} - \vec{R}'$  farkına bağlıdır. Bu ilişki,

$$\sum_{\vec{R}'_j} C_{i,j}(\vec{R} - \vec{R}') = 0 \quad (4.9)$$

şeklinde verilir. Son eşitlik kristalin öteleme simetrisi altında potansiyel enerjisinin değişmeyeceğini ifade eder. Eş. 4.8' e göre klasik hareket denklemi,

$$M_i u''(\vec{R}) = -\sum_{\vec{R}'_j} C_{i,j}(\vec{R} - \vec{R}') \cdot u_j(\vec{R}') \quad (4.10)$$

şeklindedir. Eş. 4.10' nun çözümü

$$u_i(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{R} - i\omega t} \quad (4.11)$$

formunda yazılabilir ve  $\vec{q}$ 'nun izinli değerleri Born-Von Karman periyodik sınır şartlarına göre seçilir. Eş. 4.10' da, Eş. 4.11 kullanılırsa

$$\omega^2 u_i = \sum_{\vec{R}'_j} \tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) \cdot u_j \quad (4.12)$$

sonucu elde edilir. Burada farklı bir Fourier dönüşümü tanımlanabilir:

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_{\vec{R}} C_{i,j}(\vec{R}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad (4.13)$$

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

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = (\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})^*)^T \quad (4.14)$$

$$\tilde{D}_{i,j}(-\vec{q}) = \tilde{D}_{i,j}(\vec{q})^* \quad (4.15)$$

hermitik özellik gösterir [82]. Eş. 4.12' min öz değer problemi Brillouin bölgesinde her bir  $\vec{q}$  noktasındaki  $\omega^2$  için,  $3n$  çözüme sahiptir ve  $\omega_m^2(\vec{q})$  ile gösterilir. Burada  $m=1,2,\dots,n$  'dir ve  $\omega_m^2(\vec{q})$  fonksiyonunun dalları olarak ifade edilir.  $\omega = \omega_m(\vec{q})$  eşitliği dağılım (dispersiyon) bağıntısı olarak bilinir.  $\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$  matrisinin hermitik olması nedeniyle  $u_{i,q}^m$ , özvektörleri ortanormallik ve kapalılık bağıntılarını

$$\sum_i u_{i,\vec{q}}^m \cdot u_{i,\vec{q}}^{m'} = \delta_{mm'} \quad (4.16)$$

$$\sum_i (u_{\alpha i,\vec{q}}^m)^* \cdot u_{\alpha' i,\vec{q}}^m = \delta_{ij} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (4.17)$$

sağlayacak olanlardan seçilirler[61-63].

### 4.3. Lineer Tepki ve Örgü Dinamiği

Harmonik kuvvet sabitleri, kristallerin statik, lineer ve elektronik tepkisiyle belirlenmiştir [65, 66]. Dolayısıyla, adyabatik yaklaşımda örgü bozukluğu, elektron üzerine etkileyen statik bir pertürbasyon olarak görülebilir. Bu Hellmann-Feynman teoreminin [67, 68] basit bir uygulamasıdır. Amaç, bir dış statik pertürbasyonun uygulaması üzerinde elektron yoğunluğunun lineer değişimi, pertürbasyonda ikinci dereceden değişimini göstermesi içindir [69].

Bir kristal yapı içerisinde elektron üzerine etkileyen bir dış potansiyel ( $V_{\vec{\lambda}}$ ),  $\vec{\lambda} \equiv (\lambda_i)$  parametrelerinin sürekli bir fonksiyonu olarak düşünülürse, Hellmann-Feynman

teoremi,  $\vec{\lambda}$  dış parametrelerinin bir fonksiyonu olarak kuvveti,  $V_{\vec{\lambda}}$  'nın türevinin temel durum beklenen değeriyle verilmesini ifade eder;

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int n_{\vec{\lambda}}(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} \quad (4.18)$$

Burada  $\varepsilon_{\vec{\lambda}}$  elektron temel durum enerjisi,  $n_{\vec{\lambda}}$  ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Toplam enerjideki değişimler Eş. 4.18' den elde edilir. Bu denklemi Taylor serisine açtığımızda, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int \left( n_0(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + \sum_j \frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_0(\vec{r}) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} \right) d\vec{r} + \sigma(\vec{\lambda}^2) \quad (4.19)$$

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

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\vec{\lambda}} &= \varepsilon_0 + \sum_i \lambda_i \int n_0(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left( \frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} \right) d\vec{r} \end{aligned} \quad (4.19)$$

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

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} = C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R} + \vec{R}') = C_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(\vec{R} + \vec{R}') + C_{\alpha i, \beta j}^{el}(\vec{R} + \vec{R}') \quad (4.20)$$

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

$$C_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(\vec{R} + \vec{R}') = \frac{\partial^2 \varepsilon_{iyon-iyon}}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \quad (4.21)$$

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

$$\varepsilon_{iyon-iyon} = \sum_{i,j} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R} + \tau_i + \vec{R}' - \tau_j|} \quad (4.22)$$

şeklinde verilir. Denklemdeki  $eZ_i$  hücre içindeki  $i$ . iyonun valans yüküdür. Sonlu sistemler için  $\varepsilon_{iyon-iyon}$  teriminin değerlendirilmesi problem oluşturmaz. Buna karşın sonsuz bir kristal için Eş. 4.22' nin toplamı yakınsamaz. Benzer durumlar elektron-iyon ve elektron-elektron etkileşme terimlerinde de vardır. Ancak kristalin yük nötrlüğü nedeniyle bu gibi problemler göz ardı edilmektedir. Tekil olmayan  $\varepsilon_{iyon-iyon}$  ifadesi Ewald yöntemiyle değerlendirilir. Kuvvet sabitlerine elektronik katkı,

$$C_{\alpha i, \beta j}^{el}(\vec{R} - \vec{R}') = \int \left( \frac{\partial n(\vec{r}) \partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} + n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \right) d\vec{r} \quad (4.23)$$

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

$$V_{iyon}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, i} v_i(\vec{r} - \vec{R} - \tau_i) \quad (4.24)$$

potansiyeldir. Eş. 4.23' deki  $\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R})}$ ;  $\vec{R}'$ 'deki birim hücre içinde bulunan  $i$ . iyonun  $\alpha$ -yönündeki yer değiştirmesine olan elektron yoğunluk tepkisidir. Kuvvet sabitlerinin matrisi ters uzayda

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}(\vec{q}) \quad (4.25)$$

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

$$C_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(\vec{q}) = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G}, \vec{q} + \vec{G} \neq 0} \frac{e^{-\frac{(\vec{q} + \vec{G})^2}{4\eta}}}{(\vec{q} + \vec{G})^2} Z_i Z_j e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot (\tau_i - \tau_j)} (q_\alpha - G_\alpha)(q_\beta - G_\beta) - \frac{2\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{e^{-\frac{\vec{G}^2}{4\eta}}}{\vec{G}^2} \left[ Z_i \sum_l Z_l e^{i\vec{G} \cdot (\tau_i - \tau_l)} G_\alpha G_\beta \right] \delta_{ij} \quad (4.26)$$

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

$$C_{\alpha i, \beta j}^{el}(\vec{q}) = \int \left( \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}}} \right)^* \left( \frac{\partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\beta j \vec{q}}} \right) d\vec{r} + \delta_{ij} \int \left( n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}=0} \partial u_{\beta j \vec{q}=0}} \right) d\vec{r} \quad (4.27)$$

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

$$u_{\alpha i}(\vec{R}) = u_{\alpha i \vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad (4.28)$$

olmak üzere;  $\frac{\partial n}{\partial u_{\alpha i \vec{q}}}$  ifadesi, elektron yoğunluğunun değişimini tanımlar. Eş. 4.27 örgü bozulmalarına karşı elektron yoğunluğunun tepkisini gösterir ve kristalin harmonik kuvvet sabitlerini hesaplamayı sağlar. Fonon frekansları dinamik matrisin köşegenleştirilmesiyle

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{\tilde{C}_{i,j}(\vec{q})}{\sqrt{M_i M_j}} \quad (4.29)$$

elde edilir. Burada  $M$  iyonik kütedir [63].

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

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

$$\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \frac{\langle \psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})} | \psi_{c,\vec{k}+\vec{q}} \rangle \langle \psi_{c,\vec{k}+\vec{q}} | \nabla V_{SCF}^{\vec{q}} | \psi_{v,\vec{k}} \rangle}{\epsilon_{v,\vec{k}} - \epsilon_{c,\vec{k}+\vec{q}}} \quad (4.30)$$

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

$$\begin{aligned} V_{SCF}(r) &= V_{dis}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} \\ &= V_{dis}(r) + V_H(r) + V_{dt-e}(r) \end{aligned} \quad (4.31)$$

Eş. 4.31' in lineerize edilmesiyle,

$$\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r}) = \Delta V_{bare}^{\vec{q}}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{\psi}_{v,\vec{k}}\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \Delta n(\vec{r}) \left[ \frac{dV_{dt-e}}{dn} \right]_{n=n_0(\vec{r})} \quad (4.32)$$



şeklinde yazılabilir. Burada  $n_0$  pertürbe olmamış elektron yoğunluğudur. Eş. 4.30 ve Eş. 4.32 bir sistemin formudur ve iteratif olarak çözülebilir.

Verilen  $\vec{q}$  ' nun pertürbasyonuna karşı lineer tepki sadece  $(\vec{q} + \vec{G})$  dalga vektörünün Fourier bileşenlerini içerir. Hesaplamalarda kolaylık için Eş. 4.30' un iletim bantları üzeri toplamından kaçınılmak istenir. Dolayısıyla Eş. 4.30 tekrar düzenlenirse

$$\Delta\tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \langle \psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} P_c G(\varepsilon_{v,\vec{k}}) P_c \Delta V_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r}) | \psi_{v,\vec{k}} \rangle \quad (4.33)$$

elde edilir. Burada  $P_c$  , iletkenlik durumu üzerindeki iz düşüm dür.  $G(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - H_{SCF}}$  ise pertürbe edilmemiş sistemin tek-elektron Green fonksiyonudur.  $\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}$  ifadesi yerel olmayan bir operatör olduğu durumlarda Eş. 4.33,

$$\Delta\tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_v \langle \psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} P_c | \Delta\psi_{v,\vec{k}+\vec{q}} \rangle \quad (4.34)$$

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

$$(\varepsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF}) | \psi_{v,\vec{k}+\vec{q}} \rangle = P_c \Delta V_{SCF}^{\vec{q}} | \psi_{v,\vec{k}} \rangle \quad (4.35)$$

Eş. 4.35 ile verilen lineer sistem,  $|\varepsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF}|$  determinantının yok olması nedeniyle sonsuz çözüm içerir [63].

#### 4.5. Fonon Frekanslarının Durum Yoğunluklarının Hesaplanması

Durum yoğunluğu, bir kristal yapıda birinci Brillouin bölgesinde seçilen  $\vec{q}$  dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu gösterir. Bu her frekansın durum yoğunluklarını gösteren eğrilerin bulunduğu bir grafikte ifade edilir.

Hesaplamalarda öncelikle mümkün olduğu kadar çok sayıda fonon frekansının belirlenmesi gerekir [81].

Daha sonra

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega_c}{8\pi^3} \sum_q \delta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (4.36)$$

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

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega_c}{8\pi^3} \sum_q \theta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (4.37)$$

Bu ifadede hesaplanan frekans farkı  $|\omega - \omega(\vec{q})| \leq \frac{\Delta\omega}{2}$  ise  $\theta = 1$  olur; diğer durumlarda ise sıfırdır. Burada  $\Delta\omega \approx 0.005\text{THz}$  olarak alınır. Bu hesaplama her bir frekans değeri için yapıldığı için uzun zaman alır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir pik oluşur. Bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir [81].

## 5. MALZEME VE KULLANILAN YÖNTEM

### 5.1. Giriş

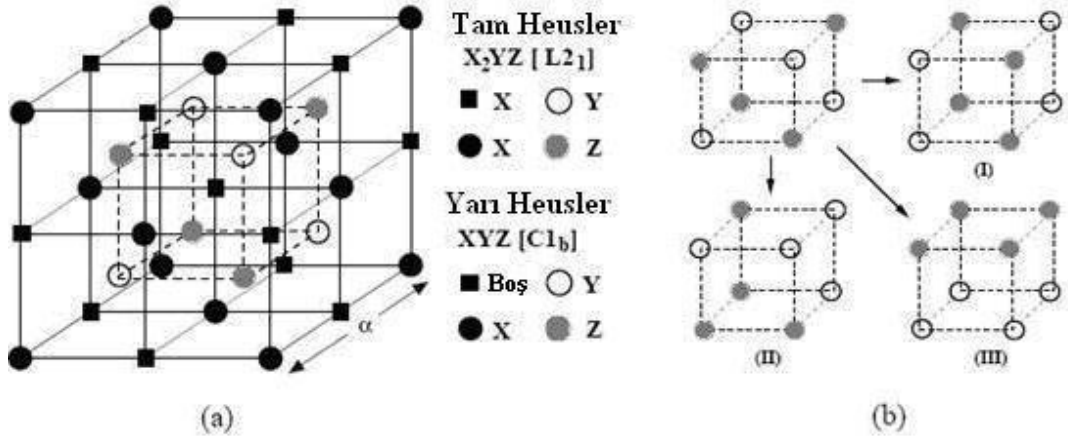
Heusler alaşımlar üzerindeki yoğun çalışmalar Friedrich Heusler'in, Cu-Mn alaşımlarına sp elementlerinin (Al, In, Sn, As, Sb, Bi yada B) eklenmesi ile alaşımın ferromanyetik bir malzemeye dönüştüğünü bulmasıyla başladı [70]. X-ray kullanarak Cu ve Mn siteleri arasındaki ayrımı belirlemenin zor olmasından dolayı 1929 yılına kadar bu alaşımların kristal yapısı tam olarak ortaya konulamamıştır. 1929 yılında Potter  $Cu_2MnAl$ 'nın tek kristallerini inceledi ve Cu-Mn-Al alaşımı üzerindeki X-ray ölçümleri bu sistemlerin bütün bileşenlerinin bir fcc süper örgünün üzerinde düzenlendiğini ortaya çıkardı [71]. 1934 yılında Bradley ve Rodgers X-ray ve normal olmayan (anomalous) saçılmayı kullanmasıyla ayrıntılı olarak Cu-Mn-Al sistemini inceledi [72].

Bu yıllarda yapılan deneysel çalışmalar sonucu, bilim adamları bileşim, kimyasal düzen ve manyetik özellikler arasında bir ilişki saptadılar. Heusler yapısının aslında iki bileşenli B2 bileşiklerinin (CsCl) XY ve XZ'nin düzenli bileşimlerinden oluştuğu bulundu. Örneğin CoMn ve CoAl  $Co_2MnAl$ 'yi üretir. Her iki bileşik CsCl tipi kristal yapıya sahip olabilir. Bu yüzden B2 yapısını oluşturmak için bileşiklerin yeteneği yeni Heusler bileşiklerinin oluşmasının olasılığını gösterir. Ayrıca bir de tam Heusler alaşımlarında dolu dört altörgüden birisinin boş bırakılmasıyla  $C1_b$  yapısı mümkün olduğu keşfedildi.  $L2_1$  bileşikleri tam Huesler alaşımlar olarak belirtilirken  $C1_b$  yapısı bileşikler yarı (half veya semi) Heusler alaşımlar olarak adlandırılır. Kapsamlı deneysel çalışmalar Heusler bileşiklerin çoğunun stokiyometrik bileşiklerinde ferromanyetik olarak düzenlendiğini gösterdi. Kristal yapısı, bileşimi ve manyetik özelliklerin belirlenmesinde önemli parametreler olduğu bulundu.

$Ni_2MnGa$  bileşiğinde manyetik şekil hafıza (shape memory) etkisinin gözlenmesi ve  $NiMnSb$  de yarı-metalik ferromanyetizmanın keşfedilmesiyle, bilimadamları Heusler alaşımlar üzerinde deneysel ve teorik olarak yoğun şekilde çalıştılar.

$Pd_2XAl$  ( $X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu$ ) ve  $Pt_2XAl$  ( $X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu$ ) alaşımlarının bu tezde çalışılan tüm özelliklerinin birlikte ele alındığı literatürde bir çalışma bulunmamaktadır. Gilleßen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [80] Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) kodunu kullanarak bu alaşımların örgü sabitleri ve toplam manyetik momentleri hesaplanmıştır.

Neumann ve arkadaşları [73] ise  $Pd_2TiAl$  alaşımının  $0,21 \mu B$  değerinde bir manyetik momente sahip olduğunu ve bu manyetik moment değerinin Titanyum elementinin d bandı ile bağlantılı olduğunu ölçtüler. Ancak daha sonra, tight-binding linearized muffin-tin orbitals method (TB-LMTO) paket programı kullanılarak Jezierski ve arkadaşları [81] tarafından yapılan teorik çalışmada bu elementin antiferromanyetik olmadığı bulunmuştur.



Şekil 5.1. (a)  $C1_b$  ve  $L2_1$  yapıları yarı ve tam Heusler alaşımlarla uyumludur. Örgü içiçe geçmiş 4 alt örgüyü içerir. Yarı Heusler alaşımlar ( $XYZ$ ) durumunda dört alt örgünün birisi boştur. (b) B2-tipi düzensiz yapılarda Y ve Z alt örgülerinin yerleşiminin üç mümkün konfügrasyonu.

## 5.2. Heusler Alaşımlarda Bant Yapısı Hesaplamaları

Heusler alaşımların bant yapısı hesapları 1980'li yılların başlarında Ishida ve meslekdaşları tarafından başlatıldı. Ishida ve meslekdaşları  $Ni_2MnSn$ ,  $Pd_2MnSn$  [74] ve  $Cu_2MnAl$  [75] tam Heusler alaşımlarının elektronik yapısını çalışmak için kendi içinde tutarlı olmayan küresel augmented düzlem dalga metodunu (SAPW)

kullandılar. 1983 yılında Kübler ve arkadaşları kendi içinde tutarlı (selfconsistent) augmented küresel düzlem dalga metodunu (ASW) kullanarak birkaç tam Heusler alaşımında ( $X_2YZ$  yapısında) manyetik momentin çiftlenimi ve oluşumu üzerine ayrıntılı bir çalışma yaptılar. Aynı yıllarda de Groot ve meslekdaşları augmented küresel düzlem dalga metodunu (ASW) kullanarak birkaç yarı Heusler alaşım üzerinde hesaplamalar yaptılar ve bu alaşımlardan NiMnSb ve PtMnSb yarı Heusler alaşımlarında yarı-metalik ferromanyetizmayı keşfettiler [76]. O zamandan beri bant yapısı hesaplamalarının temelinde Heusler alaşımların elektronik ve manyetik özelliklerini çalışmak için çok çaba harcandı.

### 5.3. Quantum-Espresso Programı

Quantum-Espresso, birçok kristal yapıdaki metaller, yarımetal ve yalıtkanların YFT içerisinde düzlem dalga temel setlerini ve sanki potansiyelleri kullanarak hesaplayan programdır. Program, Baroni ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [67-69]. Quantum-Espresso taban durum enerjisi ve tek elektron (K-S) orbitallerinin hesaplarında, atomik kuvvetleri, zorlanmaları, yapısal kararlı durumları belirlemedeki hesaplarda ve taban durumu için Born-Oppenheimer yüzeyindeki moleküler dinamik çalışmaları hesaplarında kullanılır [62, 63]. Bu program kararsız hücre moleküler dinamik çalışmaları, fonon frekansları ve herhangi bir genel dalga vektöründeki özvektörleri hesaplamada, metallerde elektron-fonon katsayısı hesaplamalarında, gerçek uzayda atomlar arası kuvvet sabitleri hesaplamalarında ve üçüncü derecede harmonik olmayan fonon ömrü hesaplamalarında çok başarılı sonuçlar vermektedir [62, 63]. Ayrıca bu program hem klasik (Hamann-Schlüter-Chiang) pseudo potansiyeller hem de Ultrasoft (Vanderbilt) sanki potansiyeller kullanarak, verilen Bravais örgüsü ve grup simetrisiyle periyodik bir kristalin elektronik bant yapısını, yük yoğunluğunu ve taban durumu toplam enerjisini hesaplar. Bu program periyodik örgü kolları ve diğer valans elektronlarının oluşturduğu potansiyel içindeki bir valans elektronu için, öz-uyum'dan K-S denklemlerini çözer. K-S denklemleri, orbitalleri sınırlı bir düzlem dalga temel setiyle genişletilir ve bu işlem iterasyon tekniğiyle çözülen özdeğer problemini kolaylaştırır [62, 63].

Quantum-Espresso, katının nokta grup simetrisi, yük yoğunluğu ve toplam enerjisi hesaplamak için gerekli olan işlem sayısına indirger. Bu niceliklerin hesabı, yapısal (örgü sabitleri, yığın modülü ve elastik sabitleri) ve dinamiksel (fonon frekansları) özelliklerini, yapısal faz geçişlerini ve katı üzerindeki basınç etkilerini açıklamaya izin verir [62, 63].

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

$$E_{tot} = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int n(\vec{r}) V_{dış}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) \rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) \varepsilon_{dt-e}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (5.1)$$

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

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}') n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) (\varepsilon_{dt-e}(n(\vec{r})) - \mu(n(\vec{r}))) d\vec{r} \quad (5.2)$$

$\psi_i(\vec{r})$  için K-S denklemleri, tek elektron için Schrödinger denklemine özdeştir. Burada dış potansiyel, diğer bütün denklemlerin çözümleri üzerinde öz-uyum (SC) ifadesine bağlıdır. Bu denklemlerin çözümleri iterasyon ile belirlenir. Keyfi bir  $V_{gir}^0(\vec{r})$  iç potansiyel ile iterasyon başlatılarak aşağıdaki yol izlenir [63, 64].

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{gir}^{(n)}(\vec{r}) \right] \psi_{gir}^{(n)}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{(n)} \psi_{gir}^{(n)}(\vec{r}) \quad (5.3)$$

$$n^n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i^{(n)}(\vec{r})|^2 \quad (5.4)$$

$$V_{çik}^n(\vec{r}) = V_{dış}(\vec{r}) + \int \frac{n^{(n)}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{dış} (n^{(n)}(\vec{r})) \quad (5.5)$$

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

$$V_{gir}^{(n+1)} = (1 - \beta)V_{gir}^{(n)} + \beta V_{çik}^n \quad (5.6)$$

karışımıdır. Burada  $\beta$ , 0 ile 1 arasında bir sayıdır. Bu parametre küçük sistemler için büyük tutulmalıdır ( $\cong 0,7$ ). Fakat yakınsamanın zor olduğu durumlarda daha küçük bir değer alınabilir [5, 63].

#### 5.4. Quantum-Espresso Programının Kod Yapısı

Her bir hücre başına  $n$  tane elektron içeren  $N$  hücreli periyodik bir sistem için özuyum (SC) döngüsünün her bir iterasyonunda, K-S denklemleri sabit bir potansiyelde çözülmelidir. Bu problem sınırlı baz seti üzerindeki özdeğer problemine dönüştürülebilir. Quantum-Espresso kodları arasında sayılan *Ntyp*: kristal yapı içerisindeki farklı tipteki atomların sayısını, *nat*: birim hücre içerisindeki atom sayısını,  $\Omega$ : birim hücre hacmini ve  $\vec{R}$ : örgü vektörü, periyodik bir kristali tarif eder. Her bir atom bir valans yükü,  $Z_{\mu(s)}$  ve PP ile karakterize edilir [62, 63].

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

fonksiyonudur [67, 68]. Her bir iterasyonda yük yoğunluğunu  $n(\vec{r})$ ' yi hesaplamak için, farklı noktalar üzerinden toplam alınır. Bu teknik özel noktalar tekniği olarak bilinir. Birinci Brillouin bölgesi içindeki bütün noktalar

$$n(\vec{r}) = \sum_{k \in IBZ} \sum_v \omega_{\vec{k}} |\psi_v(\vec{r}; \vec{k})|^2 \quad (5.7)$$

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

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{N_s} \sum_{m=1}^{N_s} n((s^m)^{-1}\vec{r} - f^m) \quad (5.8)$$

elde edilir. Burada  $(s^m|f^m)$ , kristalin örgü grubunun  $N_s$  simetrik operatörleridir. Yük yoğunluğunu hesaplamının etkili bir yolu hızlı fourier geçişini (HFG) kullanmaktır. Bu işlem için  $\vec{G}$  uzayında

$$\vec{G}_{m_1, m_2, m_3} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (5.9)$$

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

$$m_1 = -\frac{N_1}{2}, \dots, \frac{N_1}{2}; \quad m_2 = -\frac{N_2}{2}, \dots, \frac{N_2}{2}; \quad m_3 = -\frac{N_3}{2}, \dots, \frac{N_3}{2} \quad (5.10)$$

dir. Birim hücrenin büyüklüğü gerçek uzayda bir örgü noktasını,

$$\sigma_{m_1, m_2, m_3} = \frac{m_1 - 1}{N_1} \vec{a}_1 + \frac{m_2 - 1}{N_2} \vec{a}_2 + \frac{m_3 - 1}{N_3} \vec{a}_3 \quad (5.11)$$

şeklinde tanımlar.

$$m_1 = 1, \dots, N_1; \quad m_2 = 1, \dots, N_2; \quad m_3 = 1, \dots, N_3 \quad (5.12)$$



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

$$f(m_1, m_2, m_3) = \sum_{\ell_1} \sum_{\ell_2} \sum_{\ell_3} f(\ell_1, \ell_2, \ell_3) e^{i2\ell_1 m_1 / N_1} e^{i2\ell_2 m_2 / N_2} e^{i2\ell_3 m_3 / N_3} \quad (4.13)$$

ile elde edilebilir. Bu fourier geçişleri; yük yoğunluğunu hesaplamak için, ters uzaydaki  $\psi_v(m_1, m_2, m_3, \vec{k})$  örgüleri üzerindeki  $\psi(k)$  K-S orbitallerini hesaplar. Daha sonra bir HFG fourier geçişi ile birini düz uzaya dönüştürür. Böylece dalga fonksiyonunun karesi ve toplam yük hesaplanır [62, 63].

Quantum-Espresso programı giriş parametreleri herhangi bir dosyadan okunur ve başka parametreler hesaplanır. Bu parametreler arasında düz ve ters örgüler,  $\vec{k}$  vektörlerinin listesi, yerel ve yerel olmayan parametreler olarak sayılabilir. Küçük bir kesme enerjisinde Hamiltonyen'den, Hartree değiştokuş potansiyeli elde edilir. Bu işlem varsayılan herhangi bir başlangıç dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu ön hazırlıktan sonra öz-uyum dōngüsü, potansiyelin minimum olmasına kadar tekrarlanır. Her bir iterasyonda toplam enerji hesaplanır. *c-bands* işlemi iterativi kōřegenleřtirmek için *ceğter* işlemini kullanır. Bu işlemden sonra  $H\Psi$  çarpımını hesaplamak için *h-psi* işlemi çağırılır. Son işlem olarak; özuyum potansiyeli, K-S dalga fonksiyonları ve bunların özdeğerleri ek analizler için diske yazılır [62, 63].

## 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 6.1. Giriş

Bu tez çalışmasında, Pd<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu), Pt<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özelliklerinin hesaplamaları yoğunluk fonksiyonel teorisi üzerine kurulu Quantum-Espresso kodu ile yapıldı [77]. Sanki (pseudo) potansiyeller tüm alaşımlar için Perdew-Wang [49] tarafından önerilen form içerisinde Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı (GGY) uygulanarak kullanıldı.

Kohn-Sham tek parçacık fonksiyonları bir düzlem dalga seti içinde genişletildi. Hesaplamalar, Kohn-Sham denklemlerinin öz-uyumlu çözümü, indirgenemez Brillouin bölgesinde özel  $\vec{k}$ -noktaları kullanılarak ve 40 Ryd'lik kesme enerjisi değeri alınarak yapıldı. Örgü sabitlerinin hesaplanması sırasında  $\vec{k}$ -uzayında integraller alınırken Monkhorst-Pack tipi özel noktalar üzerinde toplama işlemi uygulandı [78]. Bu hesaplama Fermi yüzeyine kadar Smearing Tekniği ile yapıldı. Örgü titreşimsel özellikleri, öz-uyumlu yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon kuramı çerçevesinde incelendi. 8 dinamik matris, 12x12x12  $\vec{k}$ -noktası takımı kullanılarak hesaplandı. Daha sonra bu matrisler, Fourier-interpolasyon yapılarak fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrilerinin elde edilmesinde kullanıldı. Pd<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu), Pt<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) Heusler tipi alaşımlarının fonon dispersiyon, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri hesaplanarak temel simetri yönleri boyunca çizildi.

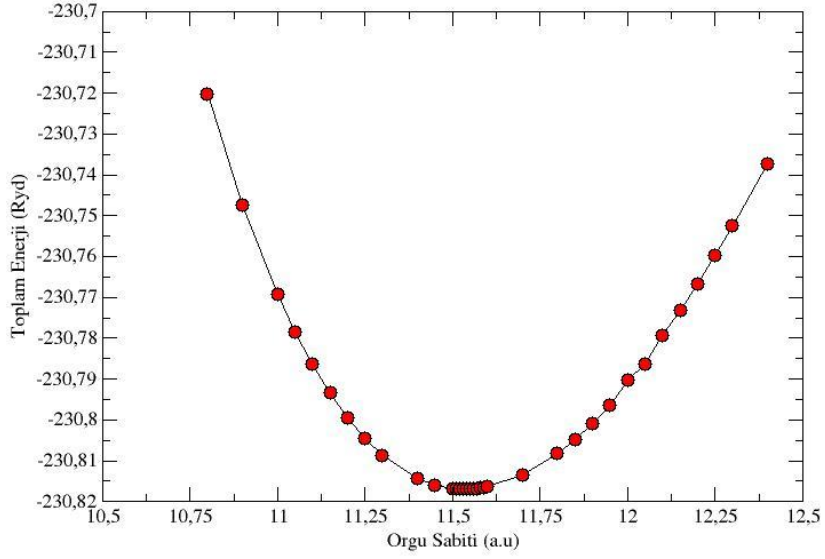
## 6.2. Pd<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve Pt<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) Heusler Bileşiklerinin Yapısal Özellikleri

İncelenen Pd<sub>2</sub>XAl ve Pt<sub>2</sub>XAl alaşımları, kübik L<sub>21</sub> yapıdadır. Bu yapıda Pd,(Pt) atomları (0,0,0), (0.5,0.5,0.5), X= Co, Fe, Ni, Ti, Cu (0.25,0.25,0.25) ve Al atomu (0.75,0.75,0.75) koordinatlarındadır. Alaşımların denge durumundaki örgü sabitlerini bulmak için, ilk farklı örgü sabiti değerlerine karşılık gelen toplam enerjiler hesaplandı.

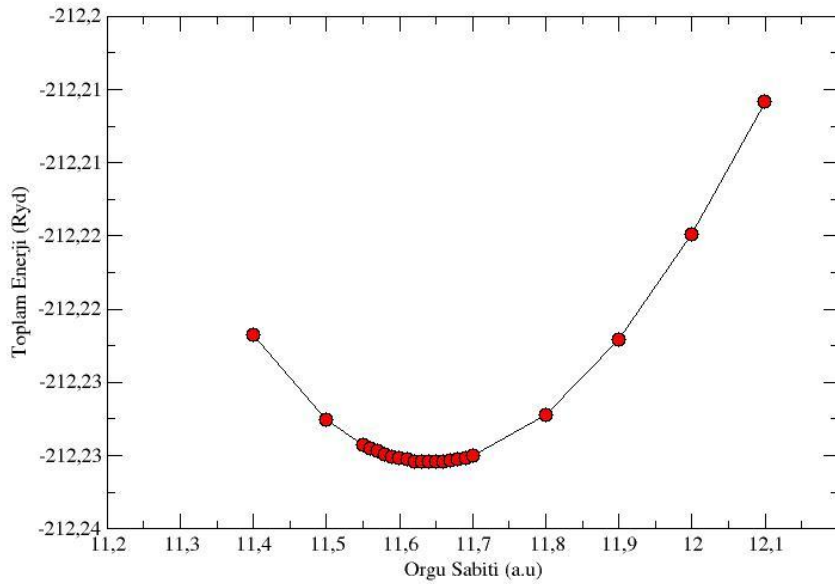
Daha sonra Murnaghan denkleminde [79] yararlanılarak denge konumundaki örgü sabitleri elde edildi. Ayrıca Şekil 6.1-10'da L<sub>21</sub> yapısında 40 Ryd kesme enerjisinde, örgü sabitlerine karşılık toplam enerji değerlerinin grafikleri çizilerek gösterildi. Hesaplanan örgü sabitleri ( $a_0$ ), toplam manyetik momentleri ( $\mu_B$ ), yığın modülleri (B) ve yığın modüllerinin basınca göre birinci türevleri (B') Çizelge 6.1'de diğer teorik ve deneysel çalışmalarla birlikte karşılaştırmalı olarak sunuldu.

Çizelge 6.1. Pd<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu), Pt<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) alaşımlarının örgü sabitleri ( $a_0$ ), yığın modülleri (B), yığın modülünün basınca göre I. Türevleri (B') ve toplam manyetik değerleri

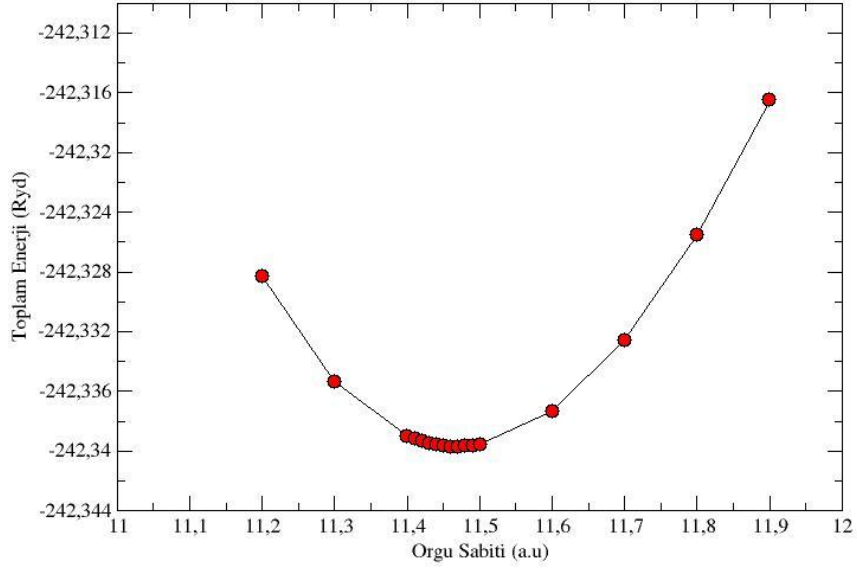
Malzemeler	$a_0(\text{Å})$		B (GPa)	B'	$\mu_B(\text{Bohr mag/cell})$	
	Bu Çalışma	Diğer[80]			Bu Çalışma	Bu Çalışma
<b>Pd<sub>2</sub>CoAl</b>	6,105	6,076	156,3	4,73	1,82	1,69
<b>Pd<sub>2</sub>FeAl</b>	6,161	6,132	152,9	4,73	3,20	3,13
<b>Pd<sub>2</sub>NiAl</b>	6,069	6,045	164,5	4,8	0	0
<b>Pd<sub>2</sub>TiAl</b>	6,275	6,254 6,322 [81]	155,5	4,68	0	0
<b>Pd<sub>2</sub>CuAl</b>	6,117	6,083	152,8	4,94	0	0
<b>Pt<sub>2</sub>CoAl</b>	6,126	6,103	186,1	4,38	1,86	1,7
<b>Pt<sub>2</sub>FeAl</b>	6,184	6,161	183,5	4,13	3,31	3,23
<b>Pt<sub>2</sub>NiAl</b>	6,089	6,074	200,4	4,51	0	0
<b>Pt<sub>2</sub>TiAl</b>	6,299	6,284	185,3	4,24	0	0
<b>Pt<sub>2</sub>CuAl</b>	6,134	6,107	181,3	5,41	0	0



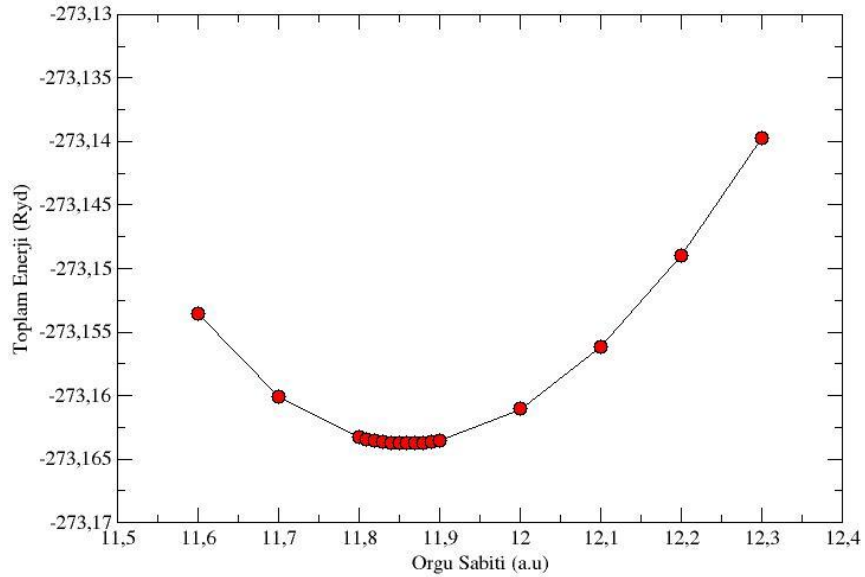
Şekil 6.1.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pd_2CoAl$  alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi



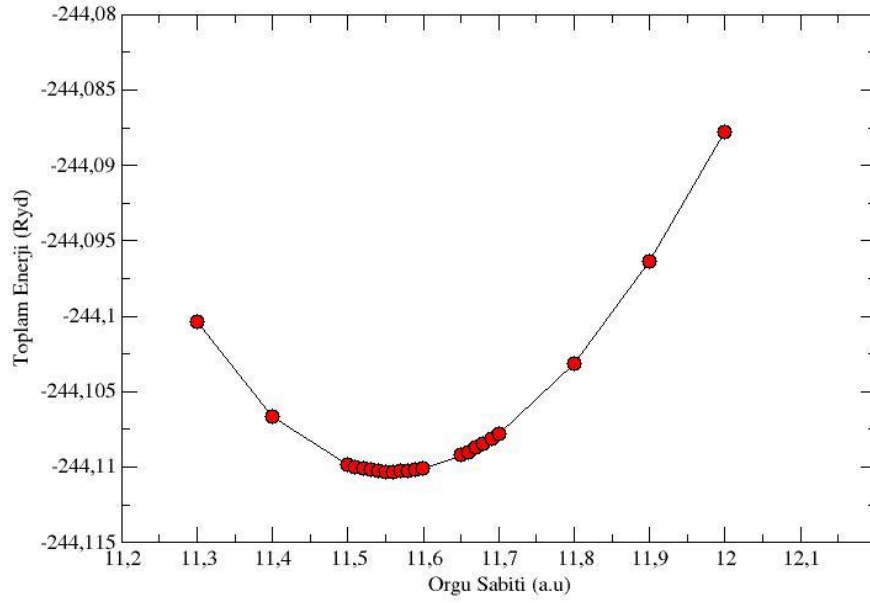
Şekil 6.2.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pd_2FeAl$  alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi



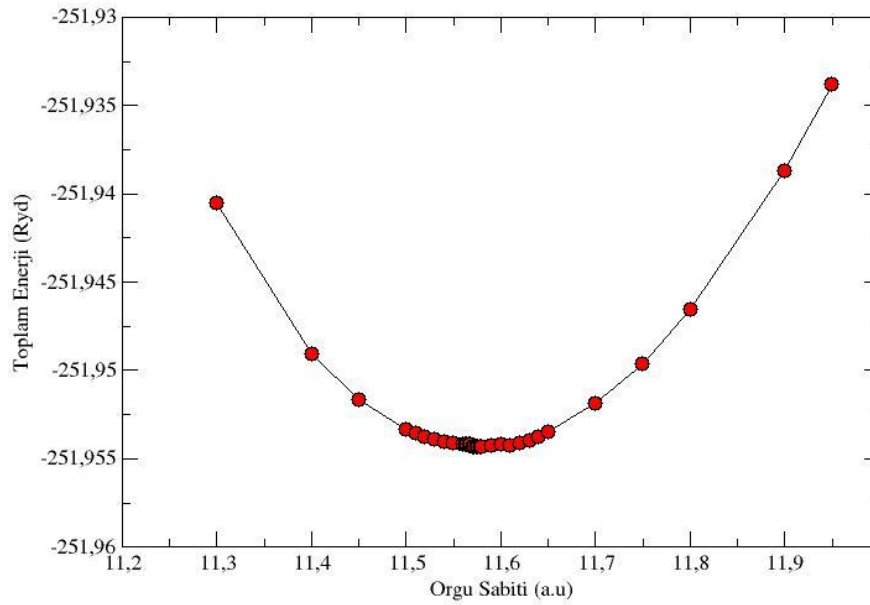
Şekil 6.3.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pd_2NiAl$  alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi



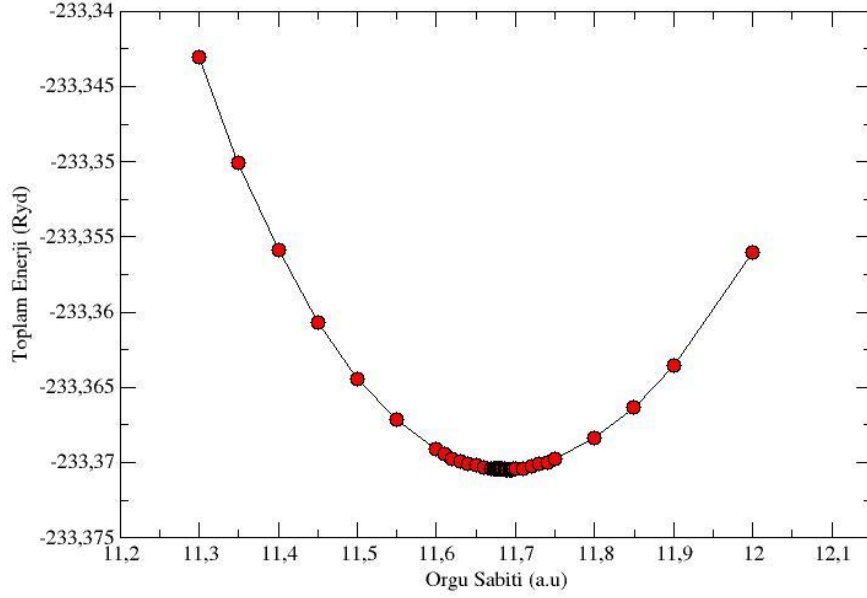
Şekil 6.4.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pd_2TiAl$  alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi



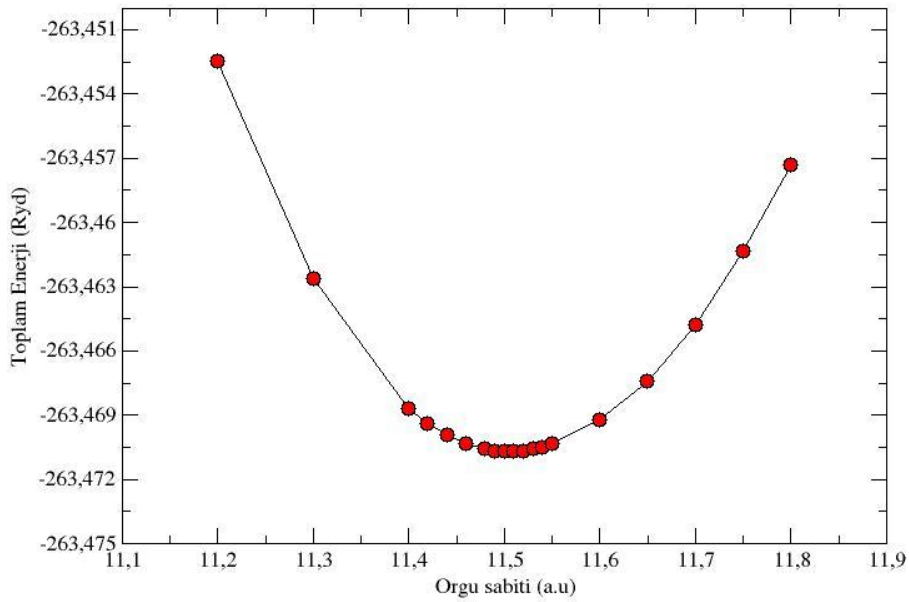
Şekil 6.5.  $L_{21}$  kristal yapısındaki  $Pd_2CuAl$  alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi



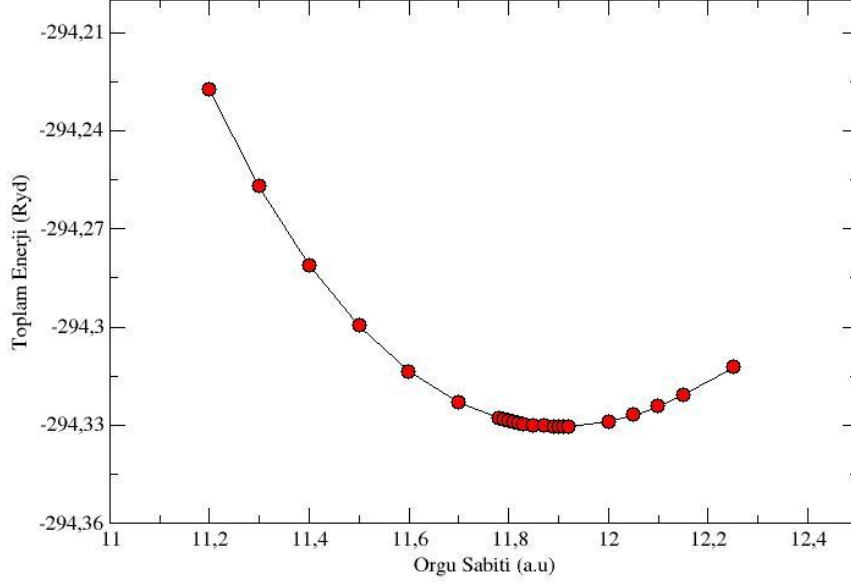
Şekil 6.6.  $L_{21}$  kristal yapısındaki  $Pt_2CoAl$  alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi



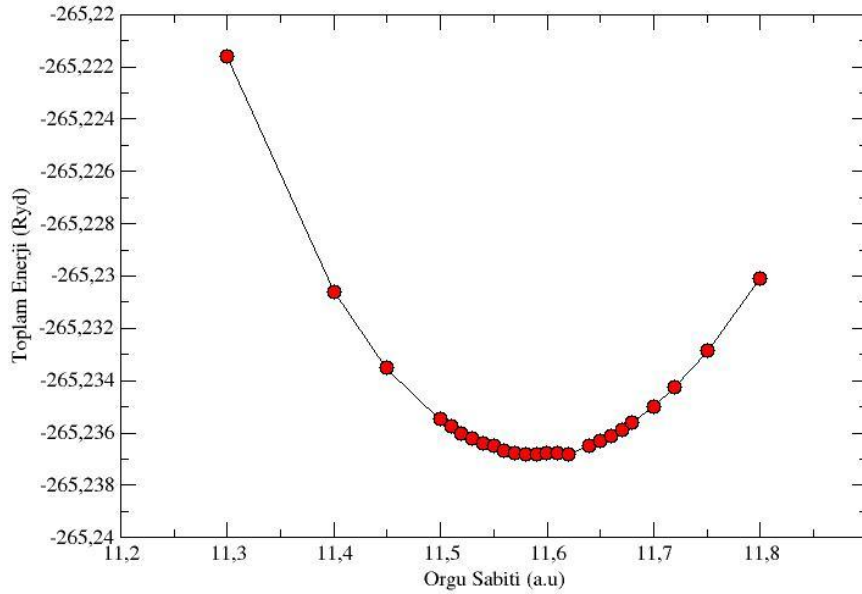
Şekil 6.7.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pt_2FeAl$  alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi



Şekil 6.8.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pt_2NiAl$  alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi



Şekil 6.9.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pt_2TiAl$  alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi



Şekil 6.10.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pt_2CuAl$  alaşımı için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi



### 6.3. Pd<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve Pt<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) Heusler Alaşımlarının Elektronik Özellikleri

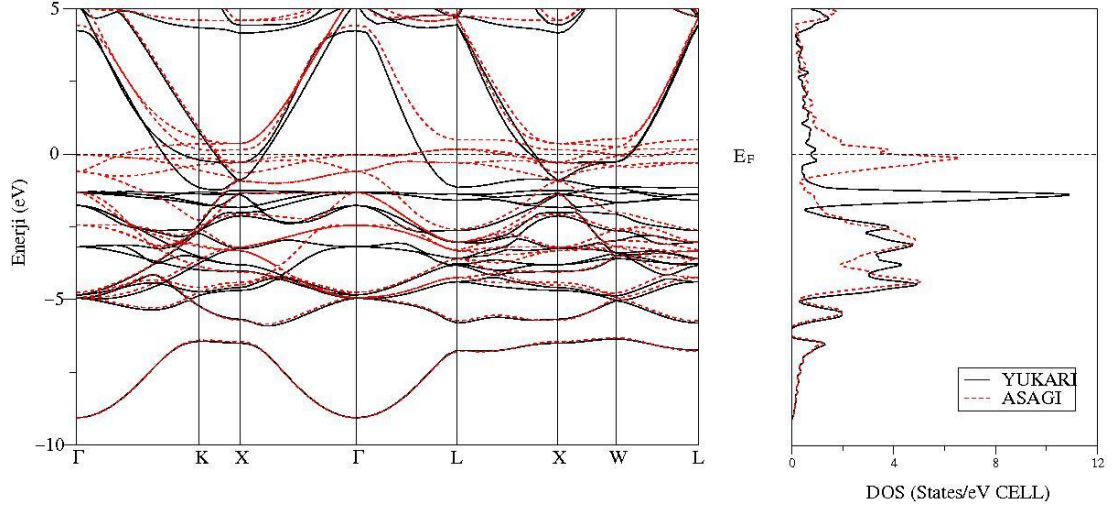
Pd<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve Pt<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) alaşımları için denge konumunda elde edilen örgü sabitleri kullanılarak spin-aşağı ve spin-yukarı durumları için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapıları ile toplam durum yoğunluğu eğrileri birlikte çizildi ve Şekil 6.11-13-15-17-19-21-23-25-27-29' da verilmiştir. Ayrıca bu Heusler alaşımların spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrileri çizildi ve şekil 6.12-14-16-18-20-22-24-26-28-30'da verildi.

Bu alaşımlara ait Fermi enerjileri Pd<sub>2</sub>CoAl alaşımı için 12,8070 eV, Pd<sub>2</sub>FeAl alaşımı için 12,7181 eV, Pd<sub>2</sub>NiAl alaşımı için 12,9439 eV, Pd<sub>2</sub>TiAl alaşımı için 13,3587 eV, Pd<sub>2</sub>CuAl alaşımı için 12,9287 eV, Pt<sub>2</sub>CoAl alaşımı için 14,3917 eV, Pt<sub>2</sub>FeAl alaşımı için 14,2848 eV, Pt<sub>2</sub>NiAl alaşımı için 14,5290 eV, Pt<sub>2</sub>TiAl alaşımı için 14,8776 eV ve Pt<sub>2</sub>CuAl alaşımı için 14,3917 eV olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler tüm enerji değerlerinden çıkarılarak, Fermi seviyesi (E<sub>F</sub>) 0 eV olarak alındı.

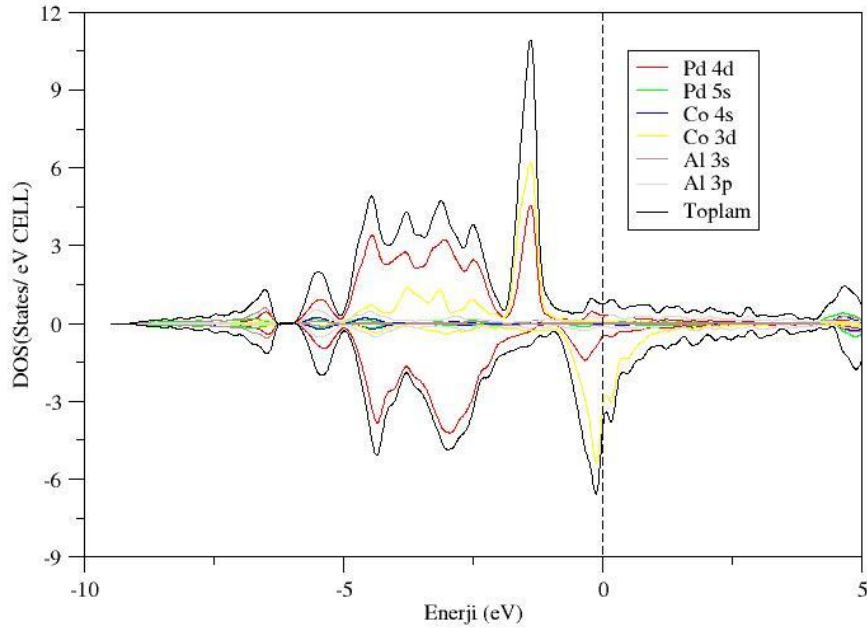
Kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden spin aşağı durumunda Pd<sub>2</sub>CoAl, Pd<sub>2</sub>FeAl, Pd<sub>2</sub>NiAl, Pd<sub>2</sub>TiAl, Pd<sub>2</sub>CuAl, Pt<sub>2</sub>CoAl, Pt<sub>2</sub>FeAl, Pt<sub>2</sub>NiAl, Pt<sub>2</sub>TiAl ve Pt<sub>2</sub>CuAl alaşımları için sırasıyla -2,93 eV, -3,224 eV, -0,485 eV, -3,408 eV, -1,937 eV, -3,11 eV, -3,224 eV, -0,485 eV, -3,59 eV ve -2,029 eV civarında, spin yukarı durumunda ise sırasıyla -1,386 eV, -2,544 eV, -0,485 eV, -3,408 eV, -1,937 eV, -1,294 eV, -2,63 eV, -0,485 eV, -3,59 eV ve -2,029 eV civarındaki keskin tepelerin Pd'nin 4d, Pt'nin 5d, Co, Fe, Ni, Ti ve Cu atomlarının ise 3d bandındaki elektronlarından kaynaklandığı görülmektedir. Ayrıca spin-aşağı durumda Fermi enerjisinin üzerinde sırasıyla Pd<sub>2</sub>FeAl ve Pt<sub>2</sub>FeAl alaşımlarında 0,59 eV ve 0,61 eV bölgesindeki keskin tepe Fe atomunun 3d bandındaki elektronlarından, Pd<sub>2</sub>TiAl ve Pt<sub>2</sub>TiAl alaşımlarında ise spin aşağı-yukarı durumlarında 0,93 eV ve 0,91 eV bölgesindeki tepeler Ti atomunun 3d bandındaki elektronlardan kaynaklanmaktadır.

Pd<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve Pt<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) alaşımlarının hiçbirinde yasak enerji aralığı bulunmamaktadır. Ayrıca valans ve iletkenlik

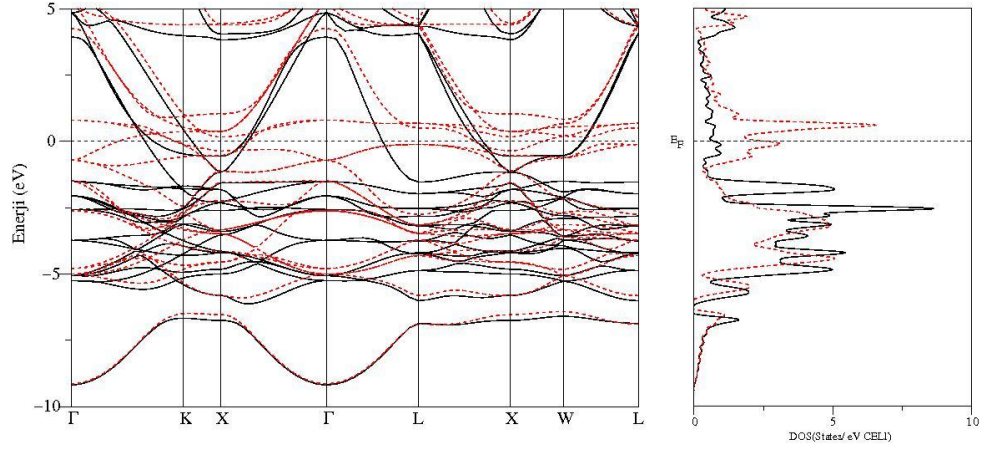
bantlarının iç içe geçtiği bant eğrilerinden açıkça görülmektedir. Dolayısıyla bu alaşımların tümü metalik özellik göstermektedir.



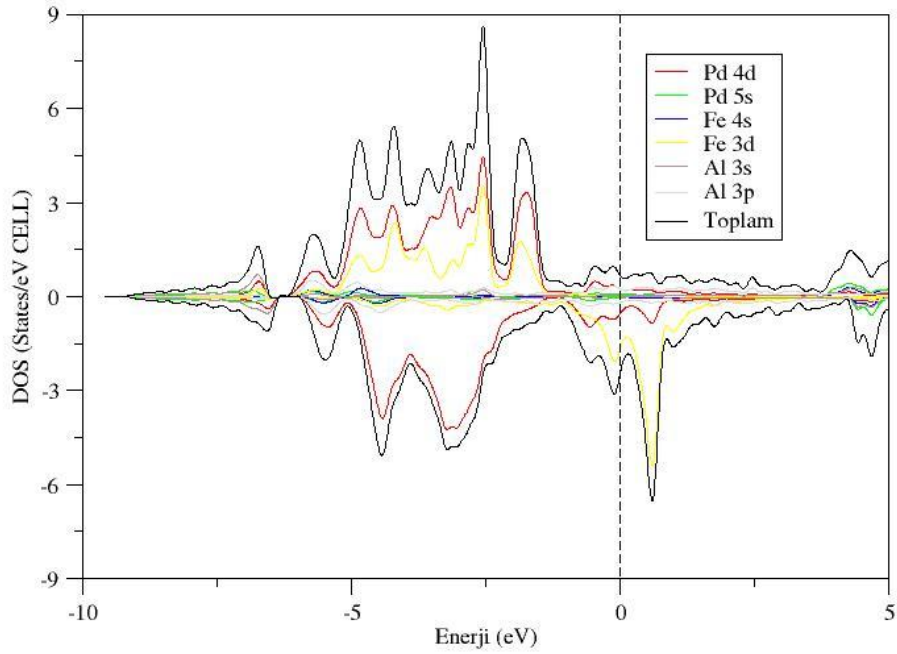
Şekil 6.11.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pd_2CoAl$  alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı)



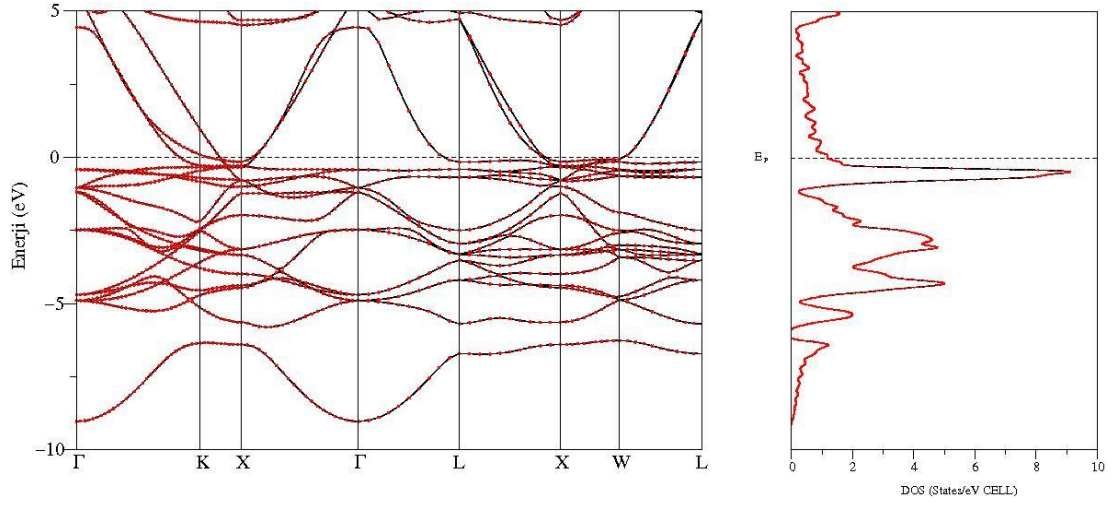
Şekil 6.12.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pd_2CoAl$  alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi



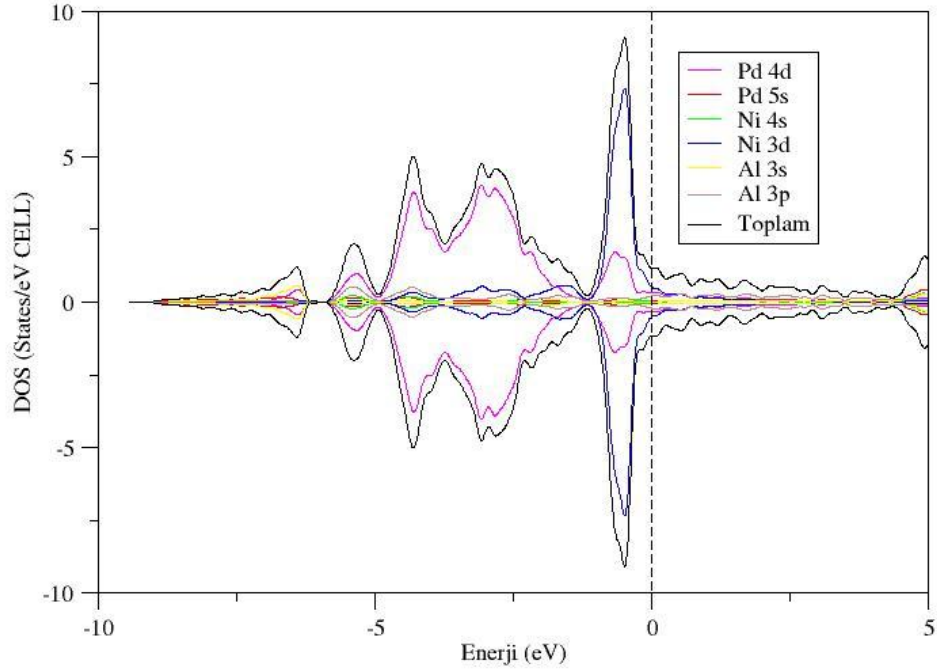
Şekil 6.13.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pd_2FeAl$  alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı)



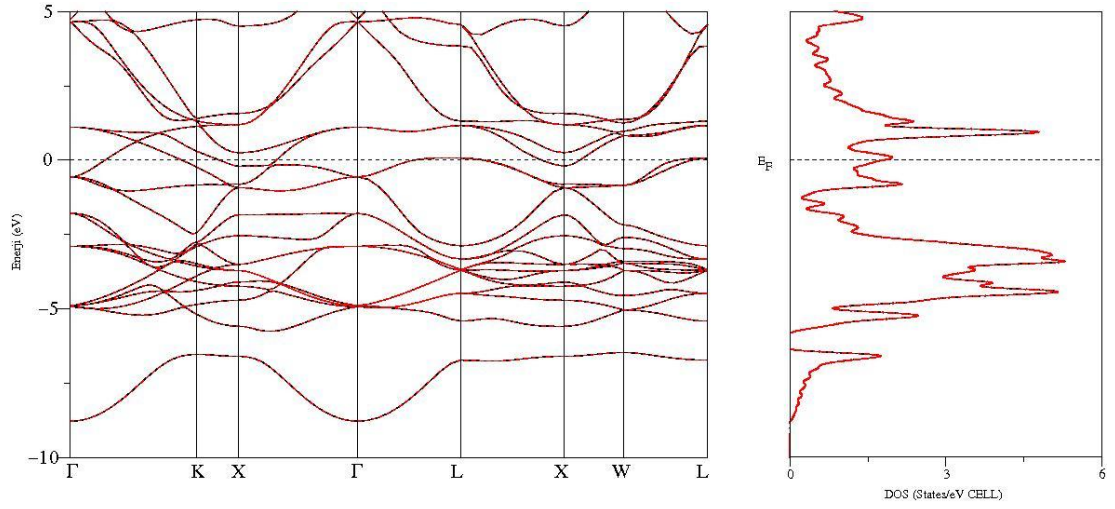
Şekil 6.14.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pd_2FeAl$  alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi



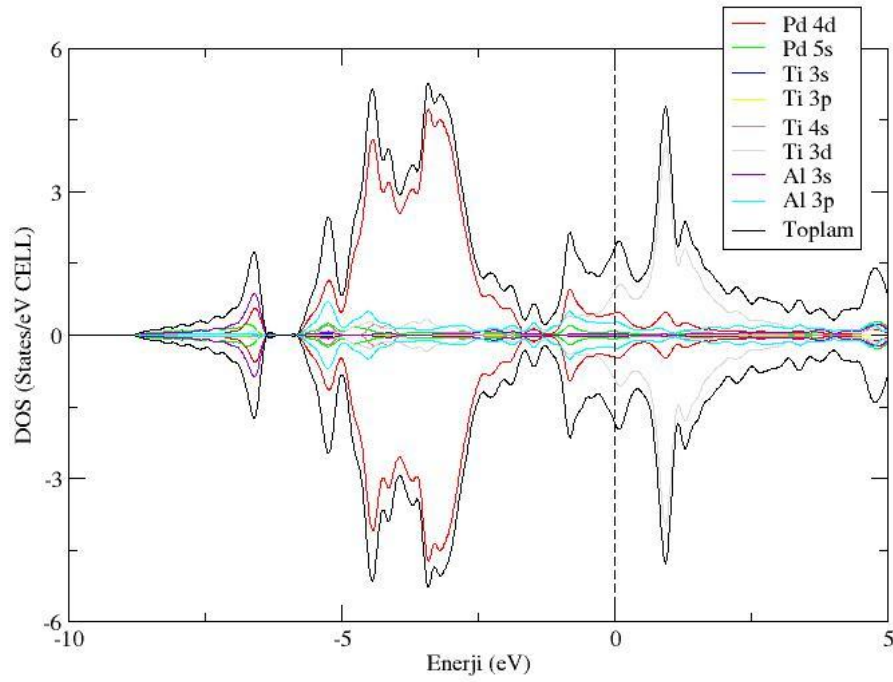
Şekil 6.15.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pd_2NiAl$  alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı)



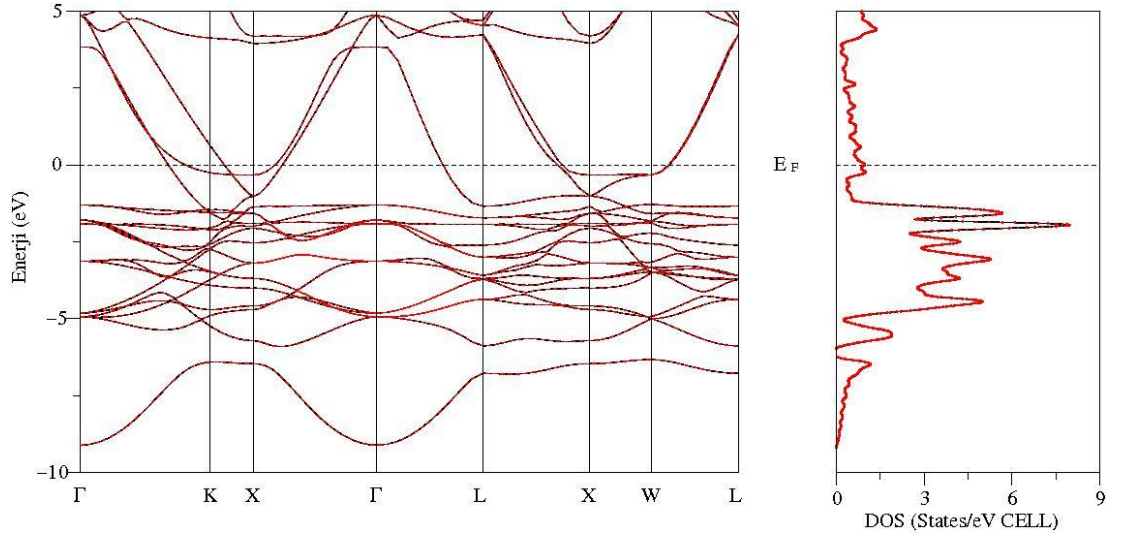
Şekil 6.16.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pd_2NiAl$  alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi



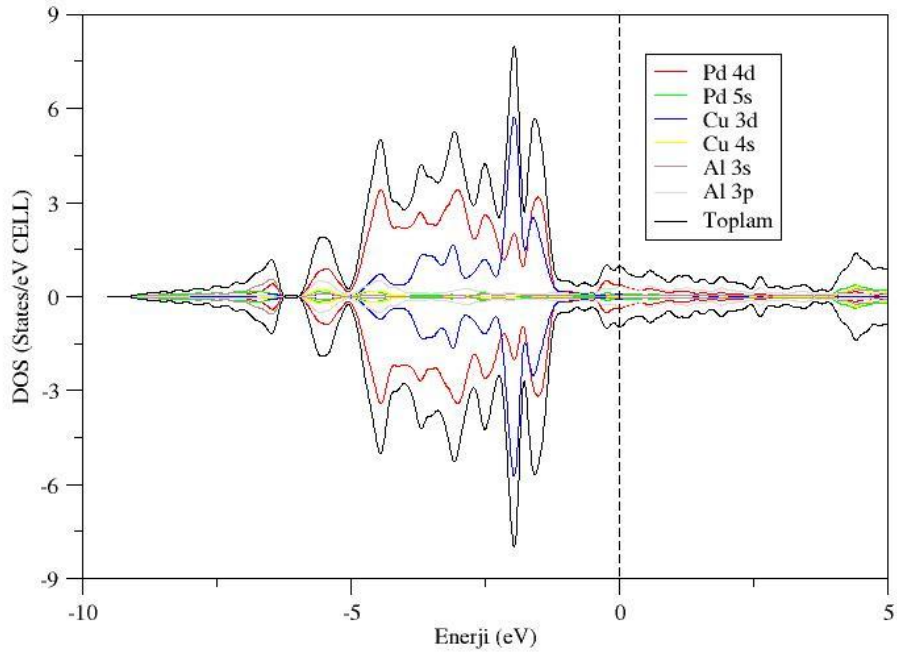
Şekil 6.17.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pd_2TiAl$  alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı)



Şekil 6.18.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pd_2TiAl$  alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi

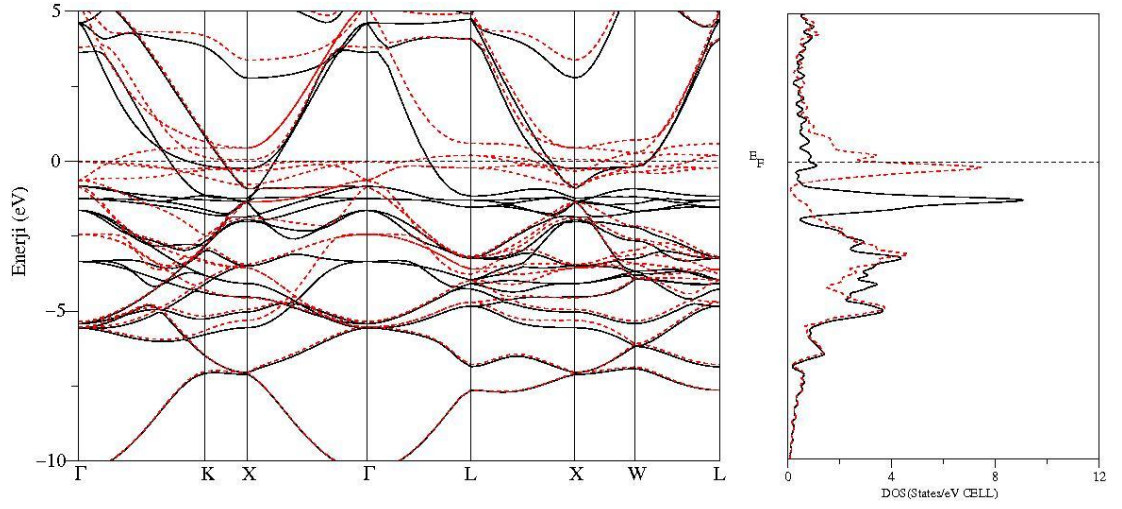


Şekil 6.19.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pd_2CuAl$  alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı)

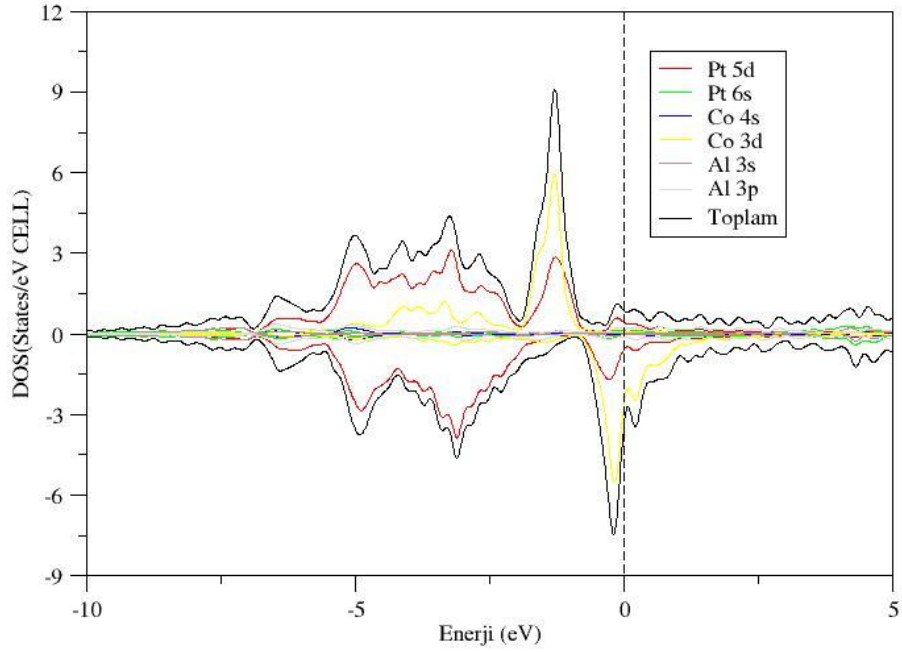


Şekil 6.20.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pd_2CuAl$  alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi



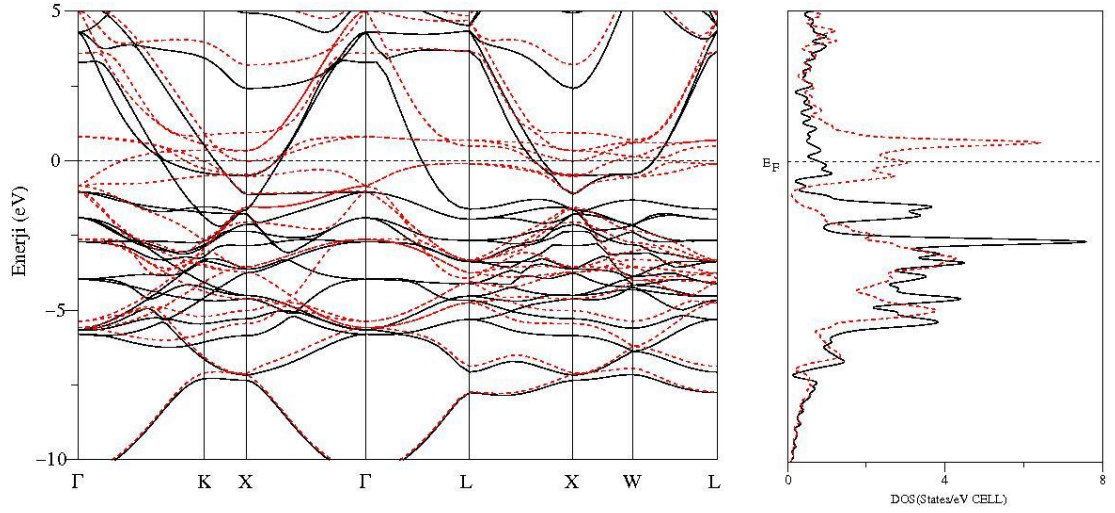


Şekil 6.21.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pt_2CoAl$  alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı)

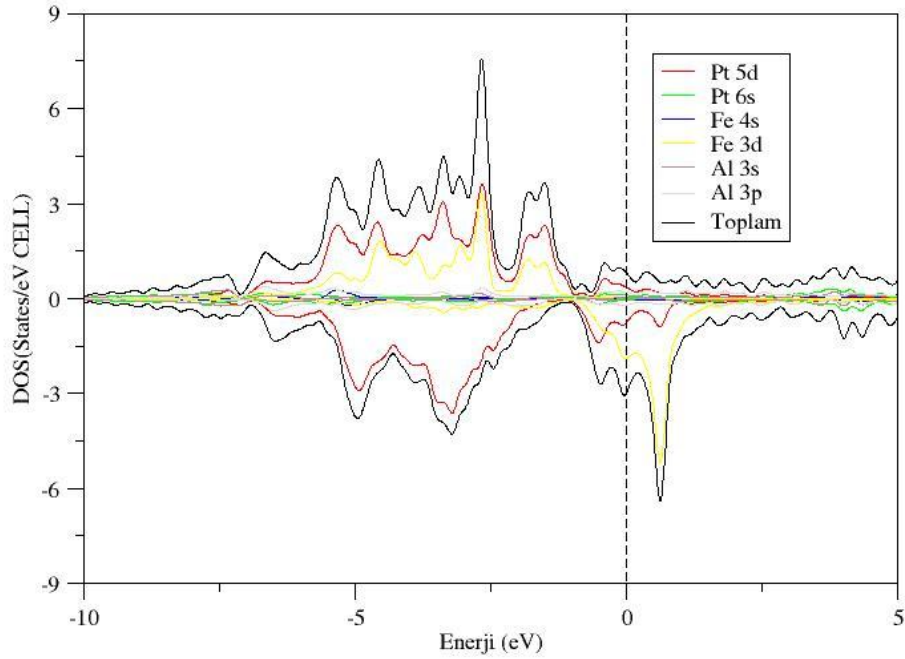


Şekil 6.22.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pt_2CoAl$  alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi

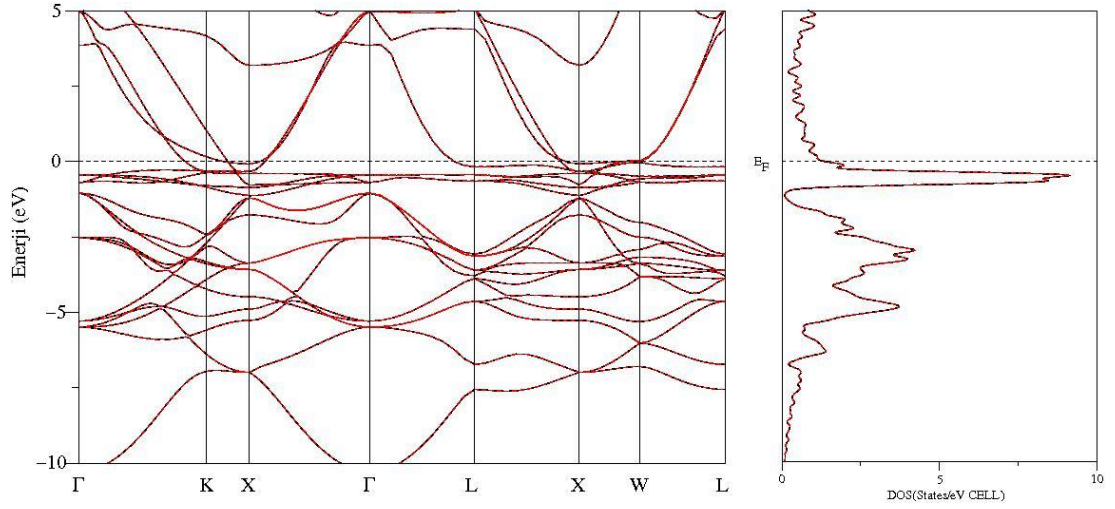




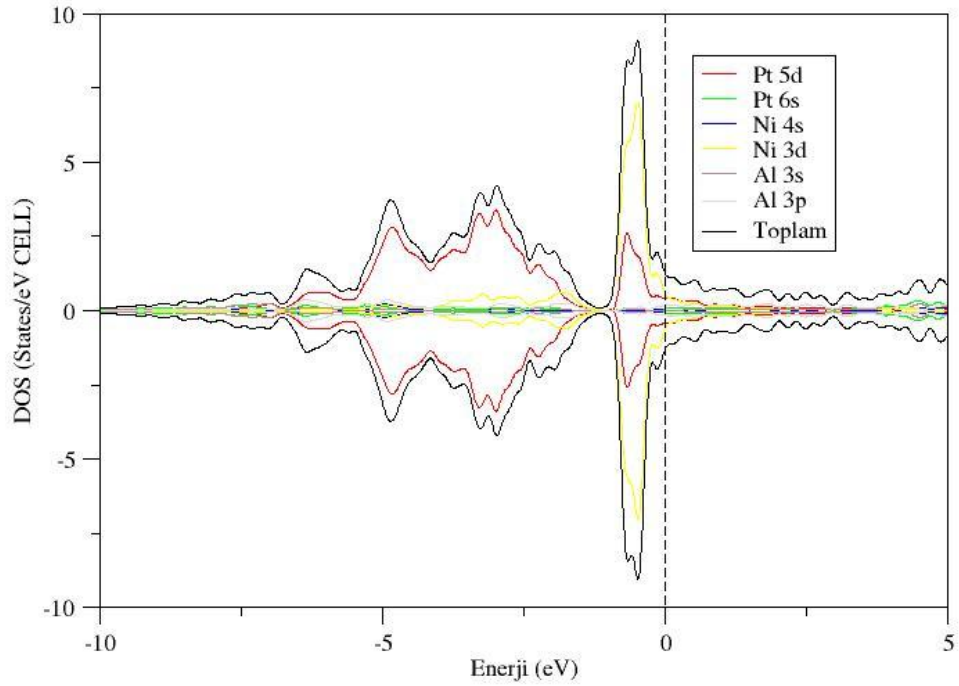
Şekil 6.23.  $L_{21}$  kristal yapısındaki  $Pt_2FeAl$  alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı)



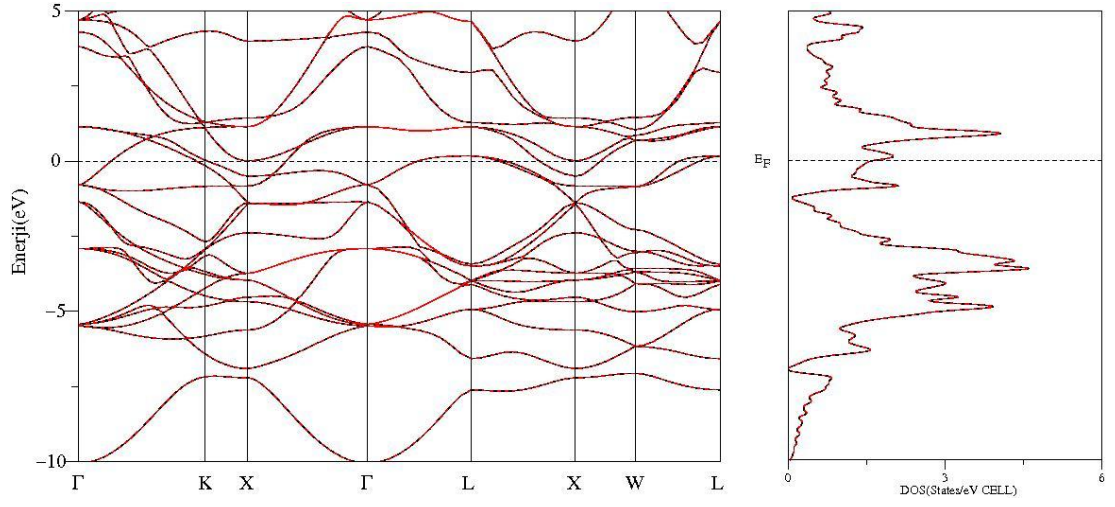
Şekil 6.24.  $L_{21}$  kristal yapısındaki  $Pt_2FeAl$  alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi



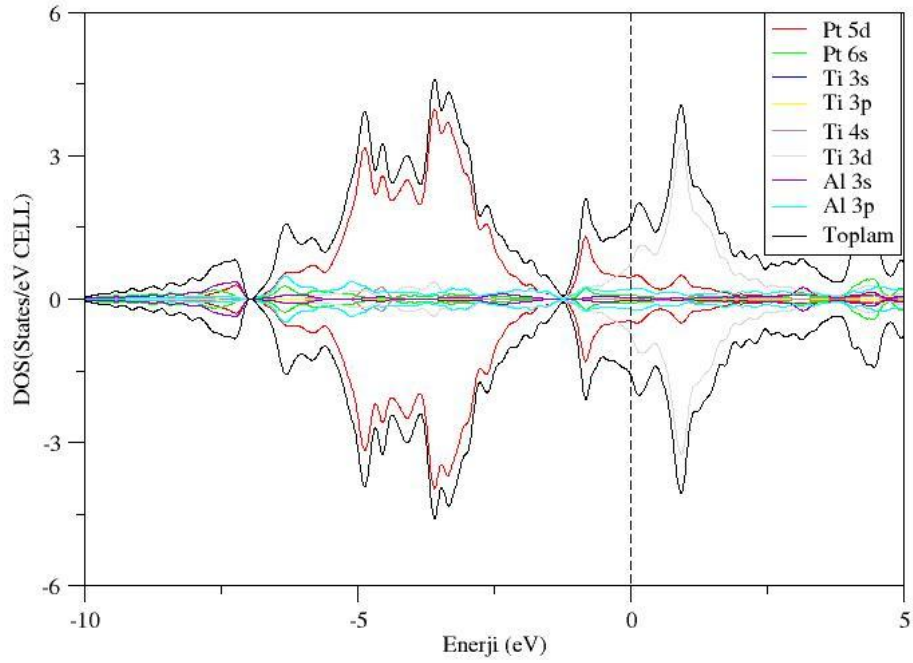
Şekil 6.25.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pt_2NiAl$  alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı)



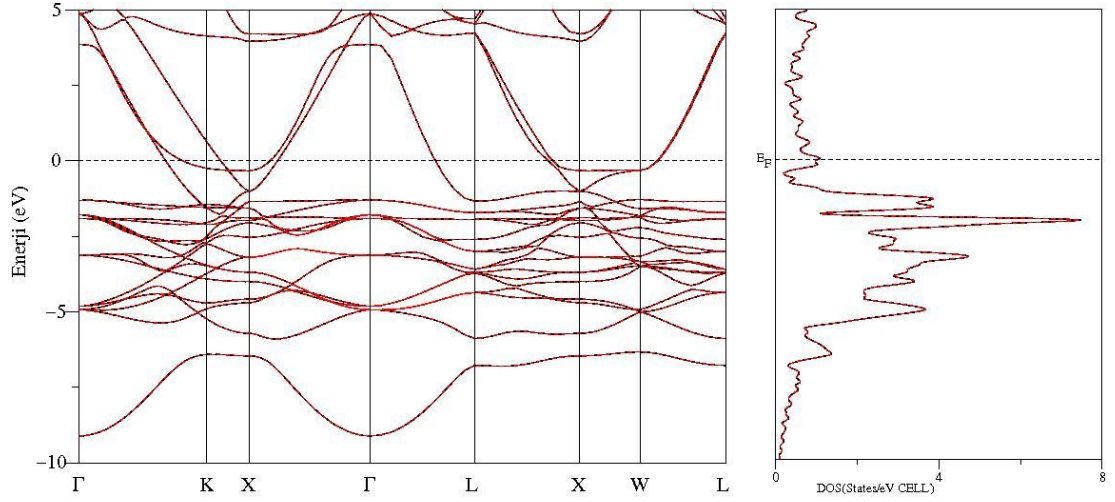
Şekil 6.26.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pt_2NiAl$  alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi



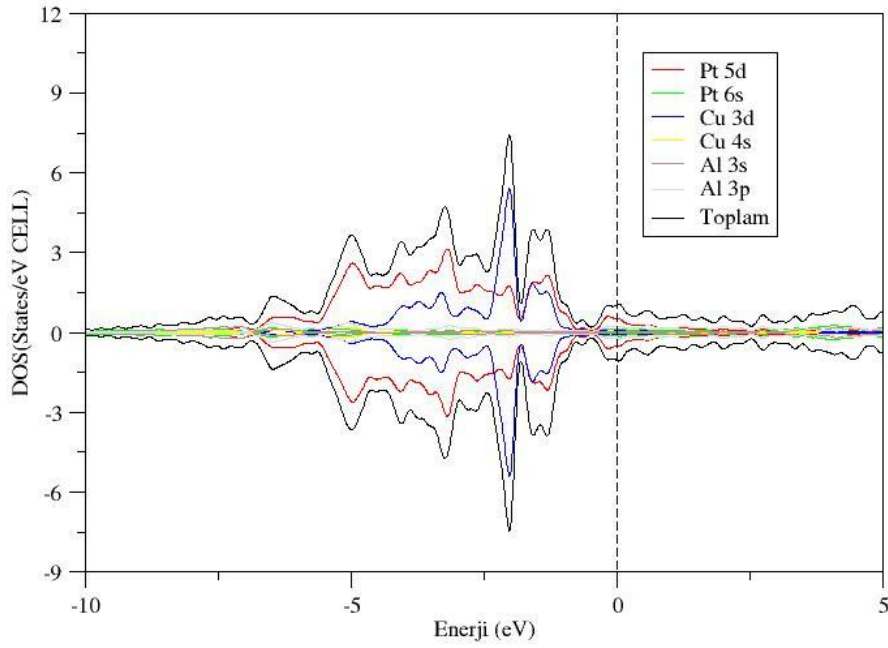
Şekil 6.27.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pt_2TiAl$  alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı)



Şekil 6.28.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pt_2TiAl$  alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 6.29.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pt_2CuAl$  alaşımı için yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrisi (siyah çizgiler spin-yukarı, kırmızı çizgiler spin-aşağı)



Şekil 6.30.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pt_2CuAl$  alaşımının spin yönelimlerine göre kısmi durum yoğunluğu eğrisi

#### 6.4. Pd<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve Pt<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) Heusler Alaşımlarının Elastik Özellikleri

Esneklik, uygulanan bir dış zorlanmaya karşı kristalin gösterdiği tepkiyi temsil eder ve en yakın komşu atomlar arasındaki bağ şiddetleri hakkında çok önemli bilgiler verir. Bu yüzden, esneklik sabitlerinin doğru bir şekilde hesaplanmasından elde edilen bilgiler, katının makroskopik mekaniksel özelliklerinin anlaşılmasında ve sert malzeme tasarımında çok önemli rol oynar. Küçük atomik yer değiştirmeler için atom içi kuvvetlerin harmonik doğası, katıların makroskopik davranışına da bir anlam kazandırır.

Bir katının sıkışması veya gerilmesi, esneklik sınırı aşılmadıkça katının yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır. Birim alan başına uygulanan kuvvet zor (stres) tensörü ile, katının şeklinde oluşan değişme zorlanma (strain) tensörü ile ifade edilir. Bu iki matris birbiri ile orantılıdır ve orantı katsayısına elastik sabiti denir. Katının önemli mekanik özellikleri bu sabitlere bağlıdır.

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

İkinci mertebeden olan  $C_{11}$  ve  $C_{12}$  elastik sabitleri hesaplamak için denge durumundaki örgüye küçük zorlanmalar uygulanarak yığın modülü (B),  $C_{44}$  ve kesme modülü  $C'=(C_{11}-C_{12})/2$  bulundu. Bu sabitlerin bulunmasında;

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \delta^2 \quad e = (\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0) \quad (6.1)$$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} C_{44} \delta^2 \quad e = (0, 0, 0, \delta, \delta, \delta) \quad (6.2)$$

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C' \delta^2 + O(\delta^3) \quad e = (\delta, \delta, (1 + \delta)^{-2} - 1, 0, 0, 0) \quad (6.3)$$

denklemleri [57], ve  $C_{11}=(3B+4C')/3$  ile  $C_{12}=(3B-2C')/3$  bağıntıları kullanıldı ve Çizelge 6.2'de verildi. Burada  $\delta$  zor miktarıdır. Hesaplamalar yapılırken 21 veri için  $\delta=0.02$  olarak alındı.

$Pd_2XAl$  (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve  $Pt_2XAl$  (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) Heusler alaşımlarının Born kararlılık ilkeleri[75] ikinci derece elastik sabitler için;  $C_{11} > 0$ ,  $(C_{11} / C_{12} > 1)$ ,  $(C_{11}^2 - C_{12}^2)$  ve  $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$  dır. Çizelge 6.2'deki hesapladığımız elastik sabitlerde bu kararlılık koşullarına uymaktadır. Ayrıca bu çalışmada ele alınan alaşımların elastik özellikleri ilk kez hesaplanmış bundan dolayı bir başka çalışmayla kıyaslama yapılamamıştır.

Çizelge 6.2.  $Pd_2XAl$  (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve  $Pt_2XAl$  (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) Heusler alaşımlarının yığın modülü (B) ve elastik sabitleri ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  ve  $C_{44}$ )

Malzemeler	B(GPa)	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)
<b><math>Pd_2CoAl</math></b>	155,63	124,89	170,99	90,96
<b><math>Pd_2FeAl</math></b>	211,45	303,26	165,55	295,84
<b><math>Pd_2NiAl</math></b>	270,69	461,39	175,34	469,12
<b><math>Pd_2TiAl</math></b>	224,22	397,11	137,77	320,17
<b><math>Pd_2CuAl</math></b>	249,88	388,18	180,78	407,4
<b><math>Pt_2CoAl</math></b>	187,59	258,78	152,00	354,47
<b><math>Pt_2FeAl</math></b>	224,88	245,49	214,57	280,07
<b><math>Pt_2NiAl</math></b>	300,48	464,04	218,70	478,47
<b><math>Pt_2TiAl</math></b>	259,86	417,96	180,38	110,54
<b><math>Pt_2CuAl</math></b>	282,96	392,32	228,28	420,37

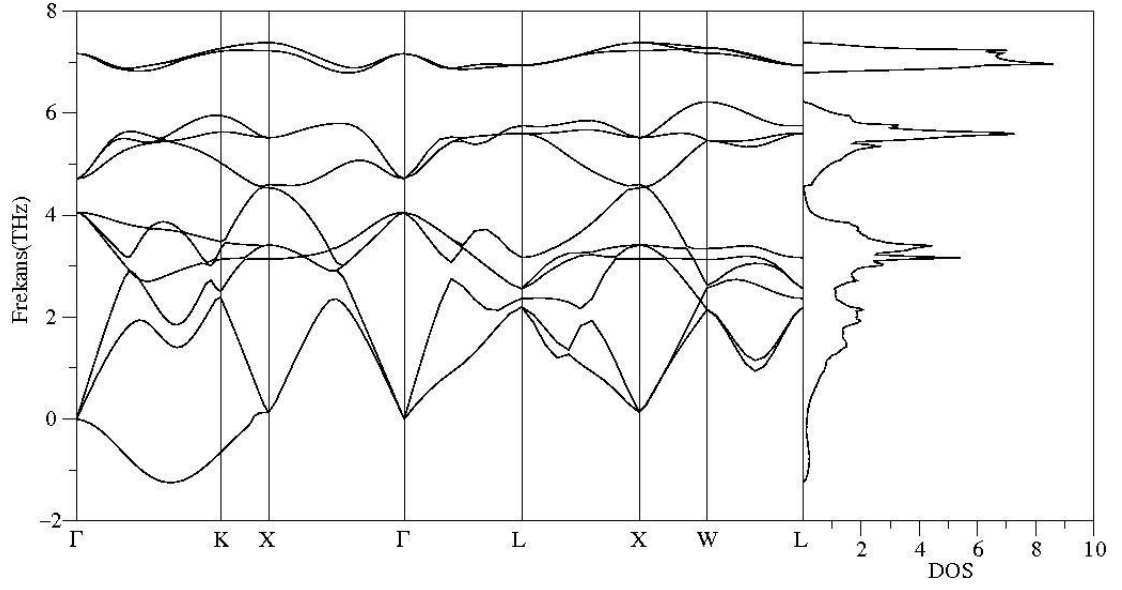
### 6.5. $Pd_2XAl$ (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve $Pt_2XAl$ (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) Heusler Alaşımlarının Titreşimsel Özellikleri

Bu tez çalışmasında  $L2_1$  yapıdaki  $Pd_2XAl$  (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve  $Pt_2XAl$  (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) Heusler alaşımları 3N serbestlik derecesine sahiptir ve birim hücresinde dört atom bulunmaktadır. Her atomun üç tane serbestlik derecesi

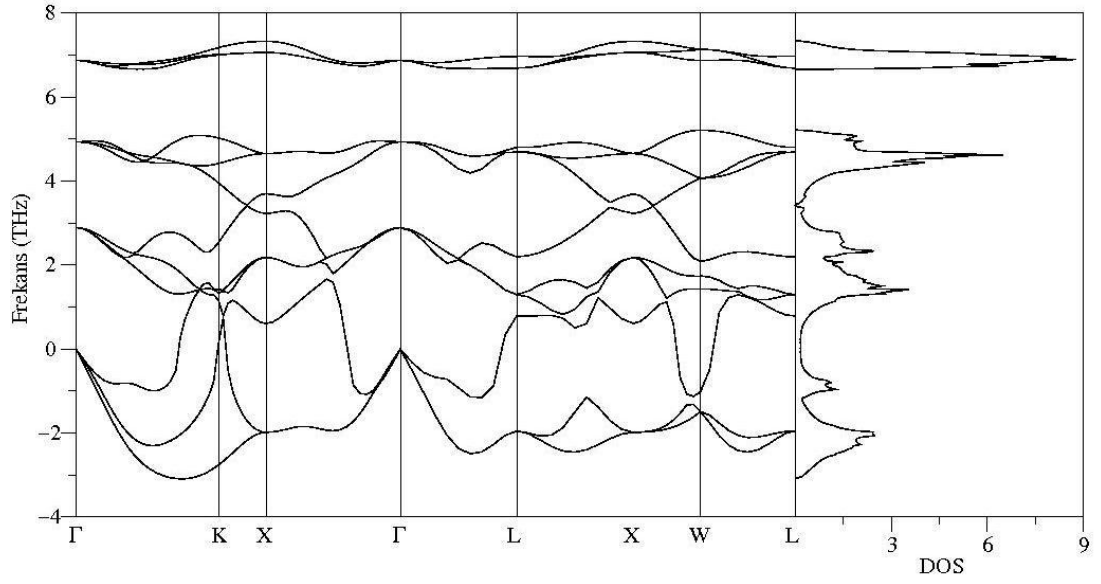
olduğundan herhangi bir dalga vektörü için üçü akustik, dokuzu optik olmak üzere toplam on iki fonon dalı vardır. Ancak X- $\Gamma$  ve  $\Gamma$ -L yüksek simetri yönlerinde TA ve TO fonon modlarının ikili dejenere durumlarından dolayı sekize düştüğü görülmektedir. Pd<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) ve Pt<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) alaşımlarının hesaplanan fonon dispersiyon, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca Şekil 6.31-40'da çizildi.

L<sub>21</sub> yapısında Pd<sub>2</sub>XAl ve Pt<sub>2</sub>XAl alaşımlarının Şekil 6.31-40'deki fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrilerinde görüldüğü üzere optik-optik fonon modların arasında boşluk bulunmaktadır. Bu boşluk Pd, Pt, Co, Fe, Ni, Ti, Cu ve Al atomları arasındaki kütle farkından kaynaklanmaktadır. Şekil 5.31' de görülen Pd<sub>2</sub>CoAl alaşımının fonon frekansları arasındaki boşluk 0,56 THz, Şekil 5.32' de görülen Pd<sub>2</sub>FeAl alaşımının fonon frekansları arasındaki boşluk 1,49 THz, Şekil 6.33' de görülen Pd<sub>2</sub>NiAl alaşımının fonon frekansları arasındaki boşluk 0,50 THz, Şekil 6.35' de görülen Pd<sub>2</sub>CuAl alaşımının fonon frekansları arasındaki boşluk 0,21 THz, Şekil 6.36' da görülen Pt<sub>2</sub>CoAl alaşımının fonon frekansları arasındaki boşluklar 1,37 THz ve 1,79 THz, Şekil 6.37' de görülen Pt<sub>2</sub>FeAl alaşımının fonon frekansları arasındaki boşluklar 1,23 THz ve 1,79, Şekil 6.38' de görülen Pt<sub>2</sub>NiAl alaşımının fonon frekansları arasındaki boşluklar 1,31 THz ve 1,91 THz, Şekil 6.39' da görülen Pt<sub>2</sub>TiAl alaşımının fonon frekansları arasındaki boşluklar 0,21 THz ve 0,53 THz ve Şekil 6.40' da görülen Pt<sub>2</sub>CuAl alaşımının fonon frekansları arasındaki boşluklar 0,38 THz ve 1,64 THz dir.

Pd<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) alaşımları için bölge merkezindeki optik fonon frekans değerleri sırasıyla 7,14- 4,71- 4,01 THz, 6,81- 4,90- 2,85 THz, 6,99- 5,45- 4,40 THz, 5,71- 4,28- 0,92 THz, 6,42- 4,46- 3,67 THz ve Pt<sub>2</sub>XAl (X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu) alaşımları için ise 7,68- 5,33- 2,55 THz, 7,75- 5,44- 1,13 THz, 7,83- 5,73- 3,11 THz, 7,66- 5,02- 0 , 7,76-5,85-2,95 THz olarak hesaplandı.

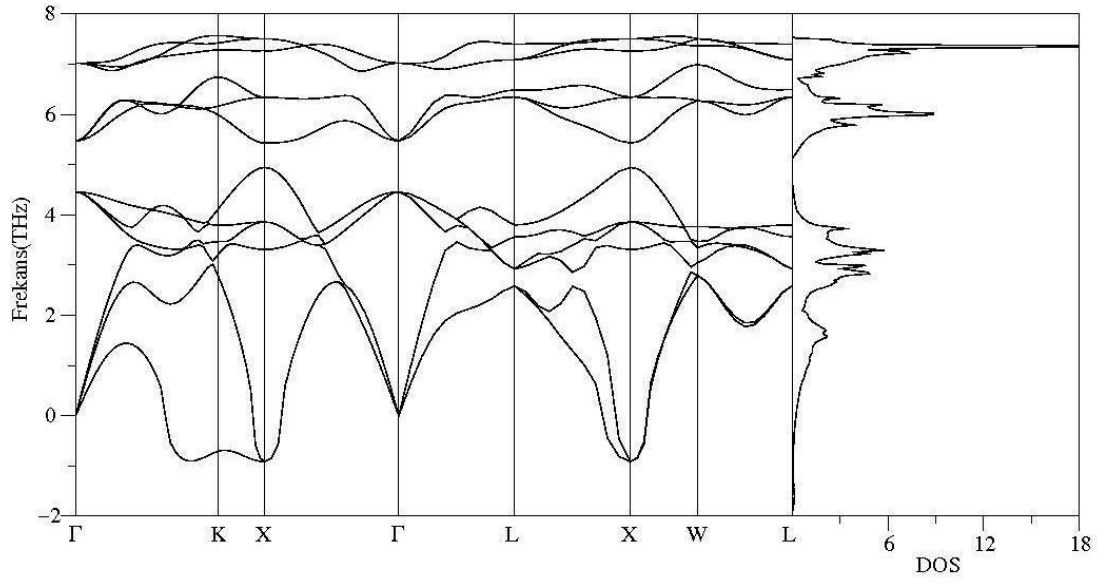


Şekil 6.31.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pd_2CoAl$  alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi

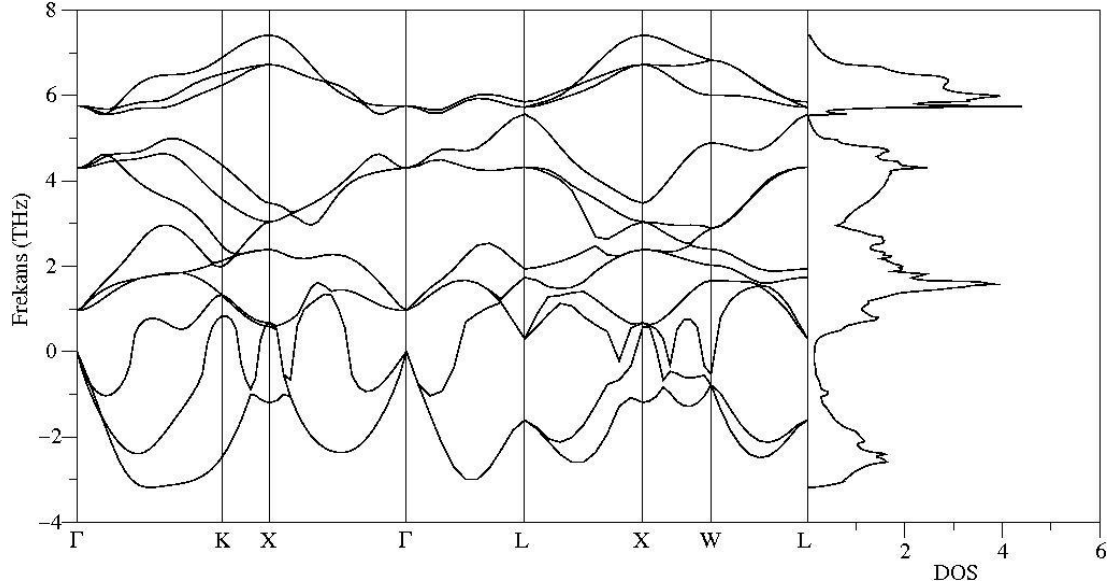


Şekil 6.32.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pd_2FeAl$  alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi

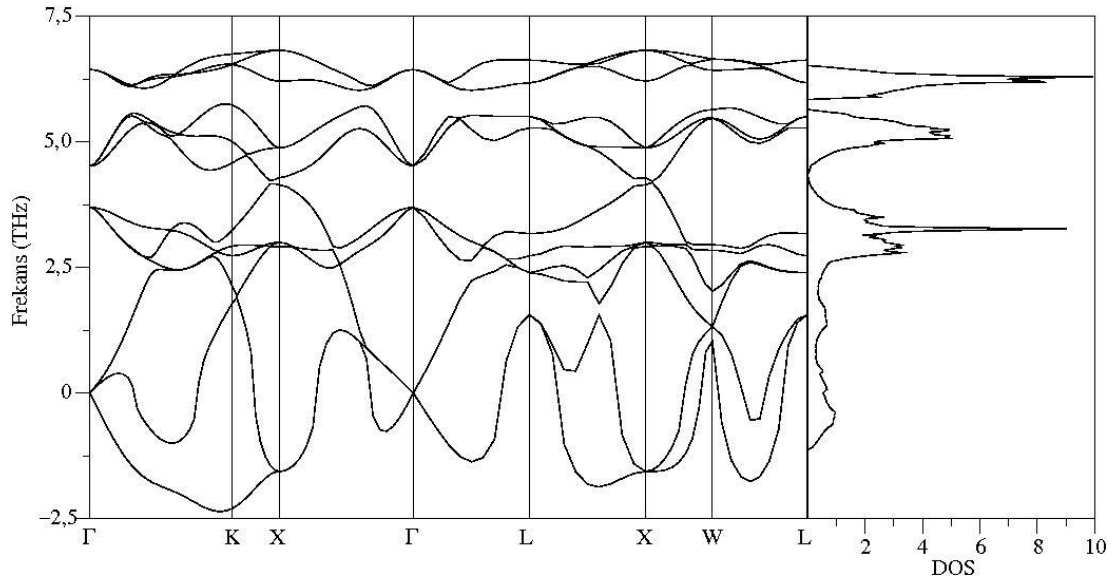




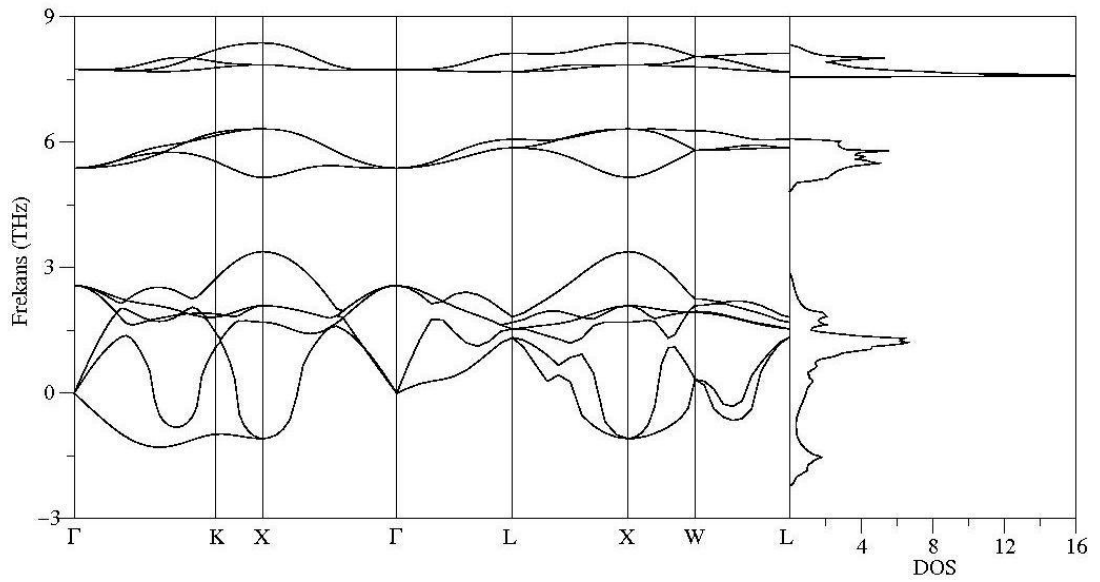
Şekil 6.33. L<sub>21</sub> kristal yapısındaki Pd<sub>2</sub>NiAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



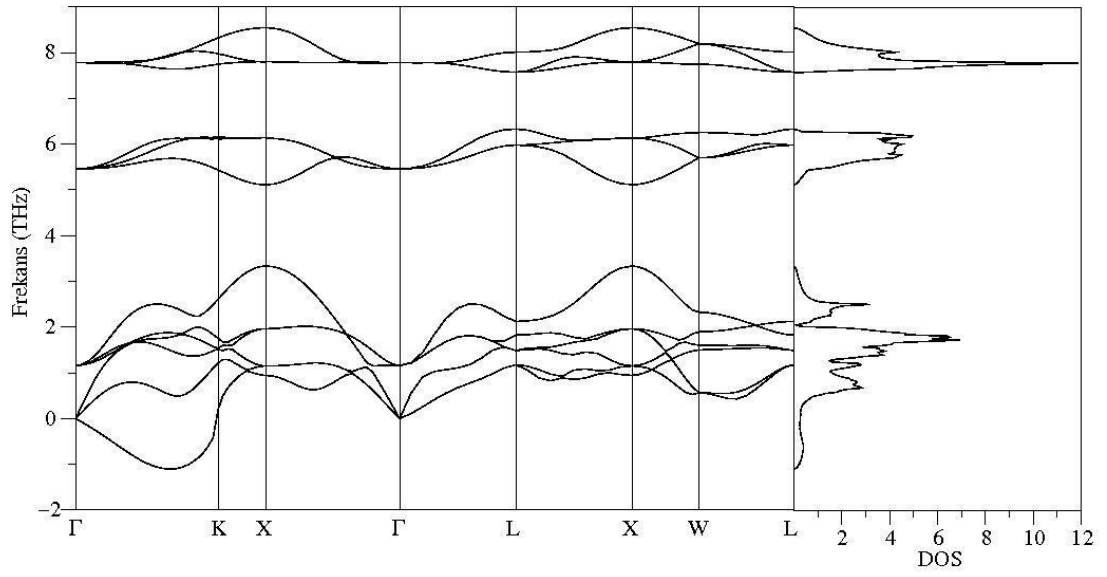
Şekil 6.34. L<sub>21</sub> kristal yapısındaki Pd<sub>2</sub>TiAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



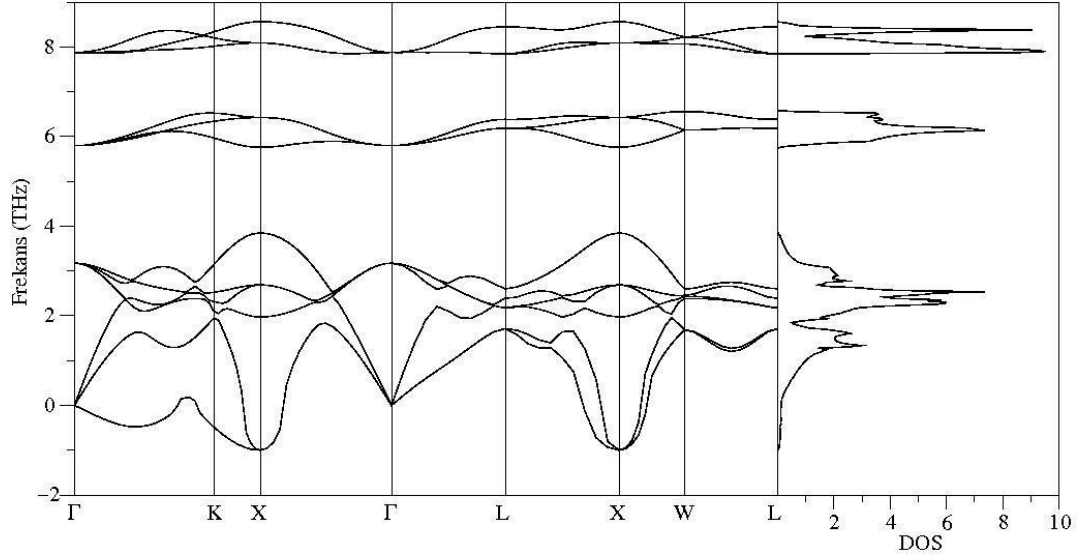
Şekil 6.35. L<sub>21</sub> kristal yapısındaki Pd<sub>2</sub>CuAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



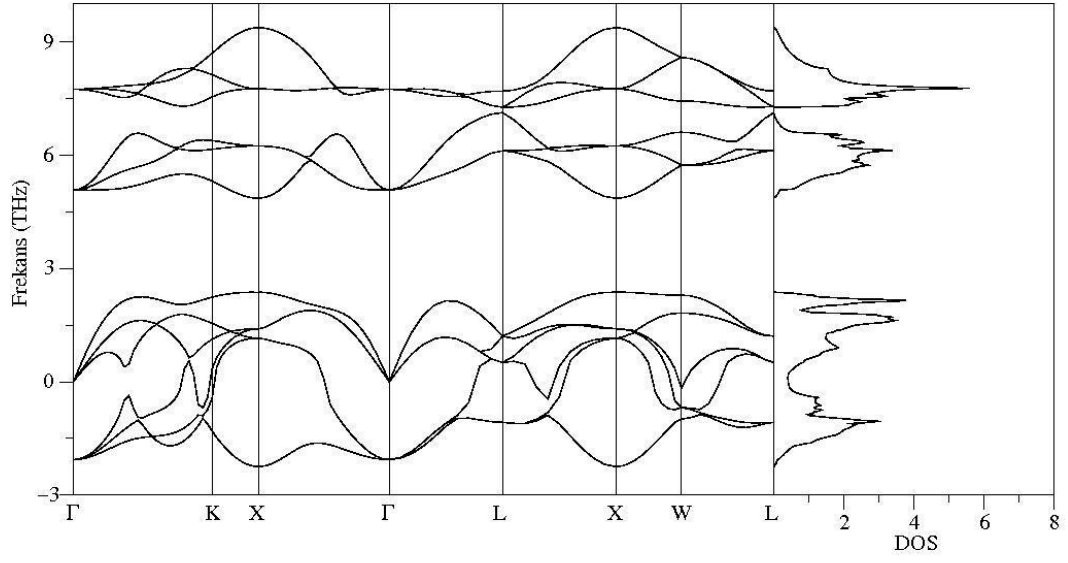
Şekil 6.36. L<sub>21</sub> kristal yapısındaki Pt<sub>2</sub>CoAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



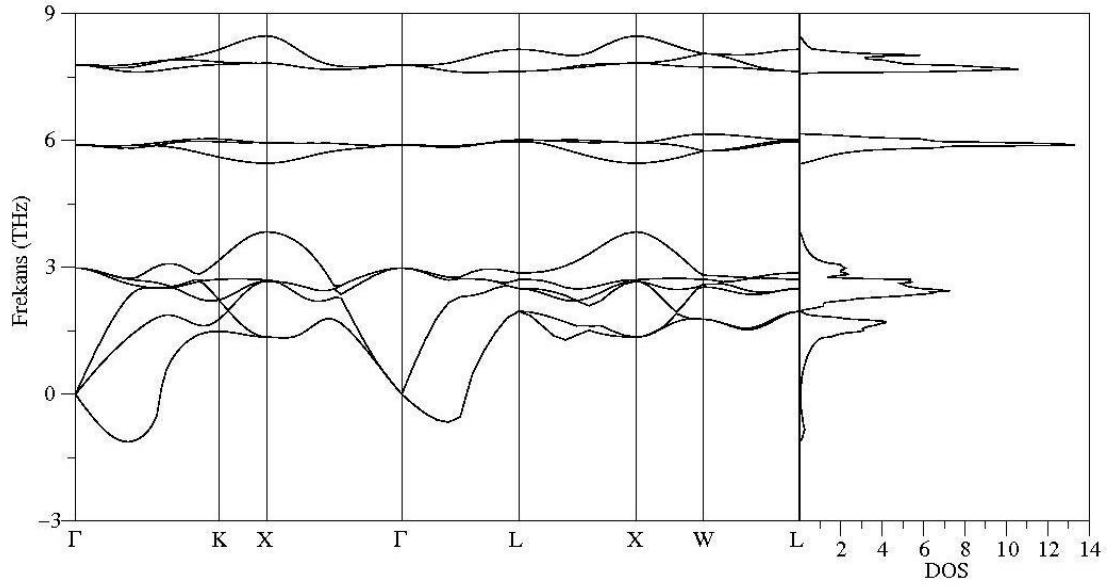
Şekil 6.37.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pt_2FeAl$  alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 6.38.  $L2_1$  kristal yapısındaki  $Pt_2NiAl$  alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 6.39. L<sub>21</sub> kristal yapısındaki Pt<sub>2</sub>TiAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi



Şekil 6.40. L<sub>21</sub> kristal yapısındaki Pt<sub>2</sub>CuAl alaşımının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi

## 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tezde, quantum-ESPRESSO programını ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımını (GGY) kullanarak kübik  $L2_1$  yapıdaki  $Pd_2XAl$  ( $X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu$ ) ve  $Pt_2XAl$  ( $X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu$ ) Heusler alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerini incelendi. Bu alaşımların örgü sabitleri hesaplanarak daha önceki çalışmalarla [80, 81] birlikte verildi. Hesaplanan değerlerin diğer çalışmalarla oldukça uyumlu olduğu bulundu. Ayrıca alaşımların, Murnaghan denkleminde yararlanılarak hesaplanan yığın modülleri ve yığın modüllerinin basınca göre I. türevleri de aynı çizelgede verildi. Ancak literatürde bu değerlere rastlanmadığından herhangi bir karşılaştırma yapılamadı.

$Pd_2XAl$  ( $X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu$ ) ve  $Pt_2XAl$  ( $X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu$ ) alaşımlarının  $L2_1$  yapısında elektronik bant eğrileri yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanarak Şekil 6.11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29'da çizildi. Elektronik katkının daha iyi bir şekilde analiz edilebilmesi için kısmi durum yoğunluğu eğrileri de Şekil 6.12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30'da çizildi. Bu alaşımların birçok bant eğrisinin elektronik bant grafiğinden görüldüğü gibi Fermi enerji seviyesini kestiği, iletkenlik ve valans bant eğrilerinin iç içe geçtiği görüldüğünden, bu alaşımların metalik özellik gösterdiği söylenebilir. Ayrıca  $Pd_2CoAl$ ,  $Pd_2FeAl$ ,  $Pt_2CoAl$  ve  $Pt_2FeAl$  alaşımları  $L2_1$  yapısında net bir manyetik momente sahip oldukları toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden anlaşıldı ve toplam manyetik moment değerleri Çizelge 6.1'de verildi.

$L2_1$  yapısında  $Pd_2XAl$  ( $X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu$ ) ve  $Pt_2XAl$  ( $X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu$ ) alaşımlarının yığın modülleri ve elastik sabitleri hesaplandı. Hesaplanan bu değerlerden alaşımların tümünün Born kararlılık kriterlerine uyduğu ve yapısal olarak kararlı olduğu görüldü.

Son olarak  $L2_1$  kristal yapısında  $Pd_2XAl$  ( $X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu$ ) ve  $Pt_2XAl$  ( $X=Co, Fe, Ni, Ti, Cu$ ) alaşımlarının fonon dispersiyon, toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri yüksek simetri yönleri boyunca çizildi. Bu tez çalışmasında ele alınan tüm

alaşımların  $L_2$  yapıda dinamik olarak karasız olduğu anlaşıldı. Bu alaşımların titreşim özellikleri, literatürde benzer çalışmaya rastlanmadığından herhangi bir sonuç ile karşılaştırılmadı.

## KAYNAKLAR

1. Heusler, F., *Vehandlugen der Deutschen Phsikalischen Gesellschaft*, 5:219 (1903)
2. Şerefoğlu, H., “Heusler tipi alaşımların manyetik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 1-3 (2006).
3. Zutic, I., Fabian, J., Das Sarma, S. “Spintronics: Fundamentals and applications” *Rev. Mod. Phys.*, 76:323, (2004).
4. Wolf, S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A., Daughton, J.M., Von Moln S., Roukes, M.L., Chtchelkanova, A.Y., Treger, D.M., *Science*, 294:1488, (2001).
5. Baroni, S., Giannozzi, P., Testa, A., “Green's-function approach to linear response in solids” , *Phys. Rev. Lett.*, 58: 1861-1864 (1987).
6. Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, 77: 3865-3868 (1996).
7. Kittel, C., “Introduction to Solid State Physics”, *John Wiley and Sons, New York*, 1-19 (1996).
8. Dikici, M., “Kristal yapılar”, Katıhal Fiziğine Giriş, *Ondokuz Mayıs Üniv.*,Samsun, 1-21 (1993).
9. Tilley, R.J.D., “Crystals and crystal structures”, *John Wiley and Sons*, England, 1-38 (2006).
10. Durlu, T.N., “Katıhal Fiziğine Giriş”, nc baskı, *Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara*, 1-65 (1992).
11. İnternet: Wikipedia Ansiklopedisi “Bravais rgs”  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Bravais\\_lattice](http://en.wikipedia.org/wiki/Bravais_lattice) (2009).
12. Sarıkurt, S., “l alaşım wurtzite  $In_xGa_{1-x}N$  malzemenin band yapı hesabı”, Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 14-16(2007).
13. İnternet : GoVASP dökümanları “(2009) brillouin zone”  
<http://docu.govasp.com/pdf-files/brillouin.pdf> (2009).
14. zdoğan, K., “Katkı ve dzensizliğin yarı-metalik ferromanyetik Heusler alaşımlarının manyetik zelliklerine etkisinin teorik incelenmesi”, Doktora Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mhendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, 1-3 (2009).

15. Fermi E., "A statistical method for determining some properties of the atom", *Rend. Accad.*, 6: 602-7 (1927).
16. Hohenberg, P., Kohn, W., "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.*, 136: B864-B871 (1964).
17. Kohn W., Sham, L. J., "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.*, 140: A1133-A1138 (1965).
18. Fermi, E., "A statistical method for the determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements", *Z. Phys.*, 48: 73-79 (1928).
19. Born, M., Kun, H., "Dynamical Theory of Crystal Lattice", *Clarendon Press*, Oxford, 457-460 (1940).
20. Kuralı, D., "Üçlü Alaşım Wurtzite  $Al_xGa_{1-x}N$  Malzemenin Band Yapısı Hesabı", Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 29 (2008).
21. Born, M., Oppenheimer, J. R., "Zur Quantentheorie der Molekeln", *Ann. Physik*, 84: 457-484 (1927).
22. Erkişi, A., "Bazı Bileşiklerin Elektronik Ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 3-5 (2007).
23. Kuralı, D., "Üçlü Alaşım Wurtzite  $Al_xGa_{1-x}N$  Malzemenin Band Yapısı Hesabı", Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 30 (2008).
24. Srivastava, G.P., "Theoretical modelling of semiconductor surfaces: microscopic studies of electrons and phonons", *World Scientific Publishing*, 17-34 (1999).
25. Haug, A., "Theoretical Solid State Physics", *Pergamon Press*, Oxford, 2:24-65 (1972).
26. İnternet: Wikipedia Ansiklopedisi "Yoğunluk fonksiyoneli teorisi" [http://en.wikipedia.org/wiki/Density\\_functional\\_theory](http://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory) (2007).
27. İnternet: Dokuz Eylül Üniversitesi "Yoğunluk fonksiyoneli teorisi" <http://kisi.deu.edu.tr/umit.akinci/kmc/node1.html> (2007).
28. Hartree, D. R., "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods", *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24: 89-110 (1928).



29. Şimşek Ş., “AgNbO<sub>3</sub> VE AgTaO<sub>3</sub> Kristallerinin Elektronik Band Yapısı Ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, 9 (2008).
30. Fock, V., “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkorperproblems”, **Z. Phys.**, 61:126-148 (1930).
31. İnternet: University of Minesota “Yoğunluk fonksiyoneli teorisi”  
<http://webusers.physics.umn.edu/> (2007).
32. Jones, R.O., Gunnarsson, O., “The density functional formalism, its applications and prospects”, **Rev. Mod. Phys.**, 61:689-746 (1989).
33. Dreizler, R.M., da Providencia, J., “Density Functional Methods In Physics”, **Plenum**, New York, 50-60 (1985).
34. Kryachko, E.S., Ludena, E.V., “Energy Density Functional Theory of Many Electron Systems”, **Kluwer Academic**, Boston, 110-120 (1990).
35. Von Barth, U., “Many Body Phenomena At Surfaces”, **Academic New York**, 90-100 (1984).
36. Harrison, W.A., “Electronic Structure and the Properties of Solids”, **W.H. Freeman and company**, San Francisco, 359-360 (1980).
37. Koch, W., Holthausen, M.C., “A Chemist’s Guide to Density Functional Theory”, **Wiley-VCH**, 1-89 (2000).
38. Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T.A., Joannopoulos, J.D., “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients”, **Rev. Mod. Phys.**, 64: 1045–1097 (1992).
39. Thomas, L. H., “The calculation of atomic fields”, **Proc. Cam. Phil. Soc.**, 23:542-550 (1927).
40. Lundqvist, S., March, N. H., “Theory of the Inhomogeneous Electron Gas”, **Plenum Press**, New York, 115-142 (1983).
41. Parr, R. G., Yang, W., “Density-Functional Theory of Atoms and Molecules”, **Oxford University Press**, 105-136 (1989).
42. Jones, R. G., Gunnarson, O., “The Density-Functional Formalism, its Applications and Prospects”, **Rev. Mod. Phys.**, 61: 689-746, (1989).
43. Lieb, E. H., “Thomas-Fermi and Related Theories of Atoms and Molecules”, **Rev. Mod. Phys.**, 53: 603-641, (1981).

44. Mete, E., "Electronic properties of transition metal oxides", Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 80 (2003).
45. Kohn, W., "Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals", *Rev. Mod. Phys.*, 71:1253 (1999).
46. Eder, M., Moroni, E. G., Hafner, J., "Structure and magnetic properties of thin Mn/Cu(001) and CuMn/Cu(100) films", *Surf. Sci. Lett.*, 243: 244 (1999).
47. Feng, D., Jin, G., "Introduction to Condensed Matter Physics", *World Scientific Publishing*, 301-317 (2005).
48. Kohano, J., Gidopoulos, N., "The Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry "Density Functional Theory: Basics, New Trends and Applications"", *John Wiley and Sons*, 25 (26):532-568 (2003).
49. Perdew, J. P., "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev. B.*, 33: 8822 (1986).
50. Becke, A. D., "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Phys. Rev. A*, 38: 3098 (1988).
51. Perdew, J. P., Chevary, A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pedersen, M. R., Singh, D.J. ve Fiolhais, C., "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for Exchange and correlation", *Phys. Rev. B*, 46: 6671 (1992).
52. Perdew, J. P., Wang, Y., "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Phys. Rev. B*, 45: 13244-13249 (1992).
53. Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., "Development of the Colle –Salvetti correlation-energy Formula into a functional of electron density", *Phys. Rev. B*, 37: 785-789 (1988).
54. Asada, T., Terakura, K., "Generalized-gradient-approximation study of the magnetic and cohesive properties of bcc, fcc, and hcp Mn", *Phys. Rev. B*, 47:15992 (1993).
55. Eder, M., Moroni, E. G., Hafner, J., "Structural, electronic, and magnetic properties of thin Mn/Cu(100) films", *Phys. Rev. B*, 61: 11492-11505 (2000).
56. Ceperley, D. M., Alder, M. J., "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method", *Phys. Rev. Lett.*, 45: 566-569 (1980).
57. Slater, J.C., "Note on Hartree's Method", *Phys. Rev.*, 35:210-211 (1930).
58. Wang, S. Q., Ye, H. Q., "First-Principle Study On Elastic Property And Phase Stability Of III-V Compounds" *Phys. Stat. Sol (b)*, 240: 45 (2003).

59. Harrison, A.H., “ Electronic Structure and the Properties of Solids”, *Freeman*, 407-425 (1966).
60. Srivastava, G.P., “The physics of phonons”, *Adam Hilger, Bristol*, 382-387 (1990).
61. Burns, G., “Solid State Physics”, *Academic Press, New York*, 140-165(1925).
62. Soyalp, F., “Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile bazı bileşiklerin Elektronik yapılarının ve titreşim özelliklerinin teorik olarak incelenmesi” Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 3-4 (2006).
63. Uğur, Ş., “AIN (110) Yüzeyinin Atomik Yapısının ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 2-33, (2004).
64. Kittel, C., “Introduction to Solid State Physics”, *John Wiley Sons, Inc.*, 63- 65 (1986).
65. De Cicco, P.D., Johnson, F. A., “The quantum theory of lattice dynamics. IV”, *Proc. R. Soc. London Ser. A.*, 310: 111-140 (1969).
66. Pick, R., Cohen, M.H., Martin, R.M., “Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation”, *Phys. Rev. B.*, 1: 910-920 (1970).
67. Hellmann, H., “Einführung in die Quantenchemie” , *Deitcke*, Leipzig, 78:75-115 (1937).
68. Feynman, R. P., “ Forces in Molecules” *Phys. Rev.*, 56: 340-343 (1939).
69. Gonze, X., Vigneron, J.P., “Density-functional approach to nonlinearresponse coefficients of solids”, *Phys. Rev. B.*, 39: 13120 (1989).
70. Heusler, O., “Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen”, *Annalen der Physik*. 19: 155 (1934).
71. Potter, H. H., “The electrical resistance of ferromagnetics ”, *Phys. Soc.*, 41:135 (1929).
72. Bradley, A. J., Rodgers, J. W., “The crystal structure of the Heusler alloys” *Proc. R. Soc. London Ser. A* 144 340 (1934).
73. Neumann, K.U., Crangle, J., Smith, J.G., Zayer, N.K., Zeibeck, K.R.A., “Ferromagnetism in an intermetallic compound containing palladium, titanium and aluminium”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 137 264-268 (1994).
74. Ishida, S., Kubo, Y., Ishida, J., Asano, S., “Electronic Structures of the Ferromagnetic Heusler Alloys”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 48 814 (1980).

75. Ishida, S., Kubo, Y., Ishida, J., Asano, S., “Electronic Structures of the Ferromagnetic Heusler Alloys”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 45 1239 (1978).
76. 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).
77. İnternet : Quantum Espresso “Pseudopotentials”  
<http://www.quantumespresso.org/pseudo.php> (2009).
78. Monkhorst, H.J., Pack, J.D., “Special Points for Brillouin-zone Integrations”, *Phys. Rev. B*, 13:5188-5192 (1976).
79. Murnaghan, F.D., “The compressibility of media under extreme pressures”, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, USA, 50:244-247 (1944).
80. Gilleßen, M., Dronskowski, R., Comput, J.. “Maßgeschneidertes und Analytik-Ersatz: über die quantenchemischen Untersuchungen einiger ternärer intermetallischer Verbindungen”, *Chem.* 30, 1290 (2009).
81. Jezierski, A., Morkowski, J. A., Szajek, A., Pugacheva, M., “Electronic structure in ternary intermetallic Pd<sub>2</sub>TiX (X=Al,Ga,In) Heusler-type alloys: are they magnetic?” , *J. Phys.*, 17: 60-179 (1995)
82. Duman, S., “III-N Tipi Yarı iletkenlerin Örgü Dinamiğinin Adyabatik Bağ Yüğü Modeli ile İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniv. Fen Edebiyat Fakültesi*, 58-59 (2002).
83. Böttger, H., “Principles of the Theory of Lattice Dynamics”, *Akademie-Verlag*, Berlin, 159 (1993).

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı Adı : EKİZ Arif  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 07.07.1988 Hekimhan  
e-mail : arifekiz@gazi.edu.tr, ekizarif@gmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik Bölümü	2010
Lise	Sümer Lisesi	2005

### Yabancı Dil

İngilizce