

**BAZI İKİLİ BİLEŞİKLERİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK,
TERMODİNAMİK VE TİTREŞİMSSEL ÖZELLİKLERİNİN
AB-INITIO YÖNTEM İLE İNCELENMESİ**

Belgin KOÇAK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2009

ANKARA

Belgin KOÇAK tarafından hazırlanan “BAZI İKİLİ BİLEŞİKLERİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK, TERMODİNAMİK VE TİTREŞİMSSEL ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Yasemin Ö. ÇİFTÇİ

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Yasemin Ö. ÇİFTÇİ

Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Bora ALKAN

Fizik Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Tarih : 22/12/2009

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 orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Belgin KOÇAK

**BAZI İKİLİ BİLEŞİKLERİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK,
TERMODİNAMİK VE TİTREŞİMSSEL ÖZELLİKLERİNİN
AB-INITIO YÖNTEM İLE İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Belgin KOÇAK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Aralık 2009**

ÖZET

Bu çalışmada geliştirilmiş gradyent yaklaşımı altında yoğunluk fonksiyonel teorisi ve düzlem-dalga pseudopotansiyeli kullanılarak PrX (X =N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özellikleri hesaplandı. Bileşiklerin örgü parametreleri, bulk modülleri, kohesif enerjileri, bant yapıları, elastik sabitleri (C_{ij}), Zener anizotropi faktörleri, Poisson oranları, Young ve Shear modülleri, fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunlukları hesaplandı. Ayrıca, yarı-harmonik debye modeli kullanılarak bileşiklerin termodinamik özellikleri belirlendi. Elde edilen sonuçların mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla uyum içinde olduğu görüldü.

Bilim Kodu : 202.1.073

Anahtar Kelimeler : Yoğunluk fonksiyonel teorisi, pseudopotansiyel, PrX(X =N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşikleri, yarı-harmonik debye modeli

Sayfa Adedi : 139

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Yasemin Ö. ÇİFTÇİ

**THE INVESTIGATION THE STRUCTURAL, ELECTRONIC, ELASTIC
THERMODYNAMICS AND VIBRATIONAL PROPERTIES SOME OF
BINARY COMPOUNDS BY AB-INITIO METHOD**

(M. Sc. Thesis)

Belgin KOÇAK

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
December 2009**

ABSTRACT

In this study, the structural, electronic, elastic, thermodynamics and vibrational properties of PrX (X =N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) compounds are calculated by using plane-wave pseudopotentials and density functional theory within the generalized gradient approximation. For these compounds the lattice parameters, bulk modulus, cohesive energies, band structures, elastic constants (C_{ij}), Zener anisotropy factors, Poisson ratios, Young and Shear moduli, phonon dispersion curves and density of state are calculated. The thermodynamic properties are also investigated, using quasi-debye model. The obtained results are in good agreement with the available experimental and theoretical data.

**Science Code : 202.1.073
Key Words : Density functional theory, pseudopotential, PrX(X =N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) compounds, quasi-debye model
Page Number : 139
Adviser : Doç. Dr. Yasemin Ö. ÇİFTÇİ**

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında bana yol gösteren, hiçbir konuda yardımını ve yakın ilgisini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Yasemin . ÇİFTÇİ'ye çok teşekkür ederim. Bugüne kadar bana maddi ve manevi her konuda destek vererek sabırlarını esirgemeyen sevgili anneme, babama ve ablama sonsuz teőekkürlerimi borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL TEORİK BİLGİLER.....	4
2.1. Kristal Yapı.....	4
2.2. Kristal Yapı Türleri	8
2.2.1. Sodyum klorür yapı.....	8
2.2.2. Sezyum klorür yapı	9
2.2.3. Çinko Sülfür yapı	9
2.2.4. Nikel Arsenik yapı	10
2.2.5. Tungsten karbür yapı	11
2.3. Ters Örgü ve Brillouin Bölgesi (BZ)	11
2.4. Yüksek Simetri Noktaları.....	15
3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ	18
3.1. Çok Cisim Problemi	18
3.2. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları.....	20
3.2.1. Hartree yaklaşımı	20

	Sayfa
3.3.2. Hartree-Fock yaklaşımı	21
3.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları	23
3.3.1. Thomas Fermi teorisi	23
3.3.2. Hohenberg-Kohn teoremleri	24
3.3.3. Kohn-Sham eşitlikleri	26
3.3.4. Spin yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları	28
3.3.5. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve yerel spin yoğunluk yaklaşımı (LSDA)	32
3.3.6. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)	34
3.4. Düzlem Dalga Baz Setleri	35
3.4.1. Bloch teoremi	36
3.4.2. Kohn-Sham denklemlerinin düzlem dalga gösterimi.....	37
3.4.3. k -noktası örnekleme	38
3.5. Pseudopotansiyel Yaklaşım.....	38
3.6. VASP(Viyana ab-initio simülasyon paketi) Metod.....	40
3.6.1. Potansiyeller, pseudopotansiyeller	42
3.6.2. PAW method (Projector-augmented wave method)	43
4. FONON DİSPERSİYON EĞRİLERİ.....	47
4.1. Teorik Genel Bakış.....	47
4.2. Bir Kristaldeki Fononlar	47
4.3. Fonon Frekanslarının Hesaplanması	50
4.4. Küçük Yer Değişim Metoduyla Kuvvet Sabiti Matrisinin Hesaplanması	51
4.5. Gibbs Kodu.....	55

Sayfa

5. BULGULAR VE TARTIŞMA	58
5.1. Yapısal Özellikler	58
5.1.1. Örgü Sabiti, bulk Modülü ve bulk modülü türevi hesaplanması.....	58
5.1.2. Kohesif enerjilerinin hesaplanması	66
5.1.3. Faz geçişi basıncının hesaplanması.....	68
5.2. Elektronik Özellikler	72
5.2.1. Bant yapıları ve durum yoğunluğu (DOS) eğrileri.....	72
5.3. Elastiksel Özellikler	79
5.3.1. Elastik Sabitler	79
5.3.2. Young modülü, shear Modülü, zener anizotropi faktörü ve poisson oranının hesaplanması.....	84
5.4. Termodinamik Özellikler	85
5.4.1. Hacmin basınçla değişimi	85
5.4.2. Ergime, Debye sıcaklıkları ve dalga hızlarının hesaplanması	88
5.4.3. Bazı termodinamik özelliklerin basınç-sıcaklık ilişkisi	90
5.5. Titreşimsel Özellikler	110
5.5.1. Fonon dispersiyon eğrileri	110
5.5.2. Entropinin sıcaklıkla değişimi.	114
5.5.3. Isı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.....	115
5.5.4. Serbest enerjinin sıcaklıkla değişimi	116
5.4.5. İç enerjinin sıcaklıkla değişimi	117
5.6. Spin Polarize Etkili Yapısal ve Elektronik Özelliklerin İncelenmesi	119
5.6.1. Örgü sabiti, bulk modülü ve bulk modülü türevi hesaplanması	119

	Sayfa
5.6.2. Spin polarize bant yapıları ve durum yoğunluk eğrileri	123
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	130
KAYNAKLAR	132
ÖZGEÇMİŞ	139

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Yedi kristal sistemi ve bunların Bravais örgü örnekleri.....	5
Çizelge 5.1. PrX(X=N, P, As) bileşiklerinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS(B3), WC(Bh) ve tetragonal yapılarında hesaplanan örgü parametreleri $a(\text{Å})$, $c(\text{Å})$, c/a oranı, bulk modülü B(GPa) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar.....	63
Çizelge 5.2. PrX(X=Sb, Bi) bileşiklerinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS(B3), WC(Bh) ve tetragonal yapılarında hesaplanan örgü parametreleri $a(\text{Å})$, $c(\text{Å})$, c/a oranı, bulk modülü B(GPa) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar.....	64
Çizelge 5.3. PrX(X=S, Se, Te) bileşiklerinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS(B3), WC(Bh) ve tetragonal yapılarında hesaplanan örgü parametreleri $a(\text{Å})$, $c(\text{Å})$, c/a oranı, bulk modülü B(GPa) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar.....	65
Çizelge 5.4. PrX (X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşiklerinin için NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS(B3), WC(Bh) ve tetragonal yapılarında hesaplanan kohesif enerji E_{coh} (eV/atom) değerleri.....	67
Çizelge 5.5. PrX(X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) için için hesaplanan geçiş basınçları ve deneysel bulgular ve diğer çalışmalar.....	69
Çizelge 5.6. PrX (X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler (GPa) ile diğer teorik çalışmalar.....	82
Çizelge 5.7. Elastik sabitleri hesaplamak için kullanılan strain matrisleri.	83
Çizelge 5.8. PrX (X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşikleri için hesaplanan Zener anizotropi faktörü (A), Poisson oranı (ν), Young modülü (Y) ve Shear modülü (C').....	85
Çizelge 5.9. PrX (X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşikleri için hesaplanan boyuna ($v_l (m/s)$), enine($v_t (m/s)$), ortalama ses hızları($v_m (m/s)$), Debye sıcaklığı ($\theta_D (K)$) ve erime sıcaklığı($T_m (K)$).....	90

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.10. PrX(X=N, P, As, Sb, Bi) bileşikleri için hesaplanan B1 yapıda örgü parametresi a (Å), bulk modülü B(GPa) ve bulk modülünün türevi(B') ile diğer deneysel ve teorik çalışmalar.....	119
Çizelge 5.11. PrX(X=S, Se, Te) bileşikleri için hesaplanan B1 yapıda örgü parametresi a (Å), bulk modülü B(GPa) ve bulk modülünün türevi(B') ile diğer deneysel ve teorik çalışmalar.....	120

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İki boyutta Wigner Seitz ilkel hücresinin gösterimi.....	6
Şekil 2.2. Üç boyutta Wigner-Seitz hücresi.....	7
Şekil 2.3. Sodyum klorür (NaCl) yapı.....	8
Şekil 2.4. Sezyum klorür (CsCl) yapı.....	9
Şekil 2.5. Çinko Sülfür (ZnS)yapı	10
Şekil 2.6. Nikel Arsenik (NiAs) yapı	10
Şekil 2.7. Tungsten karbür (WC) yapı	11
Şekil 2.8. İki boyutlu kare örgünün Brillouin Bölgeleri.....	14
Şekil 2.9. Basit kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi.....	15
Şekil 2.10. Bcc yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi.....	15
Şekil 2.11. Fcc yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi.....	16
Şekil 3.1. Tüm-elektronlar(devamlı çizgiler) ve pseudo elektron (kesikli çizgiler) potansiyelleri ile onlara eşlik eden dalga fonksiyonlarının şematik gösterimi.....	40
Şekil 3.2. Kohn-Sham taban durum hesaplaması.....	42
Şekil 4.1. Küçük yer değiştirme metodu ile termodinamik özellikleri hesaplamak için algoritma şeması.....	55
Şekil 5.1. PrX (X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Bi, (e)S, (f)Se, (g)Te) bileşikleri için NaCl(B1), CsCl(B2), ZnS(B3), WC(Bh) ve tetragonal yapıda enerji-hacim grafikleri.....	59
Şekil 5.2. PrX (X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Bi, (e)S, (f)Se, (g)Te) bileşikleri için entalpinin basınçla değişimi	70

Şekil	Sayfa
Şekil 5.3. Praseodim bileşikleri için B1 yapıda hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri a)PrN, b) PrP, c) PrAs, d) PrSb, e) PrBi, f) PrS, g) PrSe, h)PrTe.....	73
Şekil 5.4. Praseodim bileşikleri için B2 yapıda hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri a)PrN, b) PrP, c) PrAs, d) PrS, e)PrSe, f)PrTe	76
Şekil 5.5. PrSb ve PrBi bileşikleri için tetragonal yapıda hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri.....	78
Şekil 5.6. PrX(X=(a)N, (b)P, (c)As, (d) Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h) Te) bileşikleri için hacmin basınçla değişimi.....	86
Şekil 5.7. Praseodim piniktikleri için B1 yapıda V/Vo oranının basınçla değişimi a) PrN b)PrP c)PrAs d)PrSb e)PrBi.....	91
Şekil 5.8. Praseodim çalkojenleri için T=300 ve 1600K'de hem B1 hem de B2 yapıda V/Vo oranının basınçla değişimi a)PrS b)PrSe c)PrTe...	93
Şekil 5.9. Praseodim piniktiklerinin B1 yapıda T=300, 900, 2000K için bulk modülünün basınçla değişimi a)PrN, b)PrP, c)PrAs, d)PrSb, e)PrBi.....	94
Şekil 5.10. Praseodim çalkojenlerinin hem B1 hem de B2 yapıda T=300, 900, 2000K için bulk modülünün basınçla değişimi a)PrS, (b)PrSe, (c)PrTe.....	96
Şekil 5.11. Praseodim piniktiklerinin NaCl yapıda $P=0$ durumunda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi a)PrN, b)PrP, c)PrAs, d)PrSb, e)PrBi.....	97
Şekil 5.12. Praseodim çalkojenlerinin bileşiklerinin hem B1 hem de B2 yapıda $P=0$ durumunda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi a)PrS, b)PrSe, c)PrTe.....	99
Şekil 5.13. Praseodim piniktiklerinin B1 yapıda T=300, 900, 2000K'de lineer termal genişlemenin basınçla değişimi a)PrN, b)PrP, c)PrAs, d)PrSb, e)PrBi.....	100
Şekil 5.14. Praseodim çalkojenlerinin hem B1 hem de B2 yapıda T=300, 1600K'de lineer termal genişlemenin basınçla değişimi a)PrS, b)PrSe, c)PrTe.....	102

Şekil	Sayfa
Şekil 5.15. Praseodim piniktikleri B1 yapıda $P=0$ durumunda lineer termal genişlemenin sıcaklıkla değişimi a)PrN, b)PrP, c)PrAs, d)PrSb, e)PrBi.....	103
Şekil 5.16. Praseodim çalkojenlerinin hem B1 hem de B2 yapıda $P=0$ durumunda lineer termal genişlemenin sıcaklıkla değişimi a)PrS, b)PrSe, c)PrTe.....	105
Şekil 5.17. Praseodim piniktikleri için B1 yapıda ve $T=300$ ve $2000K$ 'de termodinamik parametrelerin X (X:Debye sıcaklığı veya ısı kapasitesi) basınçla değişimi a)PrN b)PrP c)PrAs d)PrSb e)PrBi.....	106
Şekil 5.18. Praseodim çalkojenleri için hem B1 hem de B2 yapıda ve $T=300$ ve $1600K$ 'de termodinamik parametrelerin X (X:Debye sıcaklığı veya ısı kapasitesi) basınçla değişimi a)PrS, b)PrSe, c)PrTe.....	109
Şekil 5.19. Praseodim piniktikleri için fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunlukları a)PrP, b)PrAs, c) PrSb, d)PrBi.....	111
Şekil 5.20. Praseodim çalkojenleri için fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunlukları a)PrS, b)PrSe, c)PrTe.....	113
Şekil 5.21. Praseodim piniktikleri için entropinin sıcaklıkla değişimi.....	115
Şekil 5.22. Praseodim çalkojenleri için entropinin sıcaklıkla değişimi.....	115
Şekil 5.23. Praseodim piniktikleri için ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.....	116
Şekil 5.24. Praseodim çalkojenleri için ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.....	116
Şekil 5.25. Praseodim piniktikleri için serbest enerjinin sıcaklıkla değişimi.....	117
Şekil 5.26. Praseodim çalkojenleri için serbest enerjinin sıcaklıkla değişimi.....	117
Şekil 5.27. Praseodim piniktikleri için iç enerjinin sıcaklıkla değişimi.....	118
Şekil 5.28. Praseodim çalkojenleri için iç enerjinin sıcaklıkla değişimi.....	118
Şekil 5.29. PrX(X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h)Te) bileşikleri için B1 yapıda enerji-hacim grafikleri.....	120
Şekil 5.30. PrX (X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h) Te) bileşikleri için B1 yapıda hesaplanan spin polarize etkili bant yapıları.....	124

Şekil	Sayfa
Şekil 5.31. PrX (X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h) Te) bileşikleri için B1 yapıda hesaplanan durum yoğunluğu eğrileri.....	127

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
bcc	Cisim merkezli kübik örgü
fcc	Yüzey merkezli kübik örgü
ν	Poisson oranı
B	Bulk Modülü
B'	Bulk Modülünün Birinci Türevi
A	Zener anisotropy faktörü
Y	Young's Modülü
Θ_D	Debye sıcaklığı
C	Elastik sabiti
P_t	Geçiş basıncı
C'	Shear modülü
V	Hacim
T_m	Erime Sıcaklığı
α	Lineer Termal Genleşme Katsayısı
C_v	Isı Kapasitesi

Kısaltmalar	Açıklama
VASP	Vienna ab-initio simulation Package
BZ	Brillouin bölgesi
WS	Wigner- Seitz
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
SDFT	Spin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
LSDA	Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı

Kısaltmalar**GGA****PAW****DOS****EOS****TE****NaCl****CsCl****ZnS****NiAs****WC****Açıklama**

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı

Projector-augment Method

Durum Yoğunluğu

Equation of State

Tüm elektron

Sodyum Klorür Yapı

Sezyum Klorür Yapı

Çinko Sülfür Yapı

Nikel Arsenik Yapı

Tungsten Karbür Yapı

1. GİRİŞ

Son yıllarda, kaya tuzu yapısında kristalleşen nadir toprak piniktikleri ve çalkojenlerinin gösterdikleri ilginç yapısal, elektronik, manyetik ve fonon özellikleri bu konu ile uğraşan birçok bilim adamının dikkatini çekmiştir [1-8]. Bu bileşiklerin elektronik ve manyetik özelliklerini, ağırlıklı olarak 4f elektron lokalize olmuş düzeyi belirler ve genişlemiş valans durumları aynı enerji aralığında birlikte bulunur[4-9].

Praseodim, nadir toprak grubu grubun elementlerindedir ve periyodik tabloda Seryumun yanında yer alır [6]. Birçok özellik bakımından Seryum ve Lantan bileşikleriyle benzerlik gösterir [5]. Bu gruptaki nadir toprak bileşikleriyle, karbon esaslı aydınlatmada, özellikle sinema endüstrisi tarafından stüdyo aydınlatmaları ve projeksiyon yapımında yaygın olarak kullanılır[10]. Praseodim çalkojenleri spintronik uygulamalarda, spin filtreleme cihazlarında ve çok düşük sıcaklıklarda nükleer soğutma ve birleştirilmiş elektron ve nükleer düzenleme çalışmalarında kullanılmaktadır[5,11].

Nadir toprak bileşikleriyle ilgili çok sayıda literatür çalışması olmasına rağmen, Praseodim bileşiklerinin yapısal ve elektronik özellikleriyle ilgili çok az deneysel ve teorik çalışma mevcuttur. K.C. Turberfield ve arkadaşları [12] PrX [X=P, As, Sb, Bi, S, Se, Te] bileşikleriyle için NaCl (B1) yapıdaki örgü parametrelerini inelastik nötron saçılması tekniğini kullanarak incelenmiştir. PrN bileşiğinin katalitik özellikleri H. Imamura ve arkadaşları [13] tarafından incelenmiştir. PrTe bileşiği için örgü sabiti ve NaCl (B1) yapısından CsCl (B2) yapısına geçiş basıncını A.Chatterjee ve arkadaşları [14] X-ray difraksiyonu yöntemiyle bulmuştur.

T. Adachi ve arkadaşları [15] LnP (Ln=La, Ce, Pr, Nd) bileşiklerinin BCT yapıdaki örgü parametreleri X-ray difraksiyonu yöntemiyle bulmuştur. J.Hayashi [16] ve arkadaşları tarafından LnSb (Ln=La, Ce, Pr, Nd) bileşiklerinin tetragonal(P4/mmm) yapıdaki örgü parametreleri X-ray difraksiyonu yöntemiyle deneysel olarak incelenmiştir. Yine X-ray difraksiyonu yöntemi kullanarak I. Shirota ve arkadaşları

[17, 18] tarafından CeX ($X=P, As, Sb, Bi$) ve PrX ($X=P, As, Sb, Bi$) bileşiklerinin NaCl (B1) yapısındaki örgü parametreleri, bulk modülü, geçiş basıncı değerleri ve elektronik özelliklerini yüksek basınçta incelenmiştir.

P. Larson ve arkadaşları [8] PrN bileşiğinin elektronik özelliklerini LSDA+ U (yerel spin yoğunluk yaklaşımı ile Hubbard U düzeltmeleri) yaklaşımı altında yoğunluk fonksiyon teorisi ve Full Potansiyel Lineer Muffin Orbital metodu (FP-LMTO) kullanarak hesapladı. Molly De ve arkadaşları [6] tarafından $PrP, PrAs, PrSb, PrBi$ bileşiklerinin elektronik ve optiksel özellikleri NaCl(B1) yapı için Lineer Muffin Metodu (LMTO) ve LDA yaklaşımı kullanarak hesaplanmıştır. G. Vaitheeswaran ve arkadaşları [5] tarafından ab initio metodu kullanılarak PrX ($X=P, As, Sb, Bi, S, Se, Te$) bileşikleri için B1 yapıdaki elektronik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmada incelenen yedi bileşiğin, metalik özellik gösterdiği ve Fermi enerji seviyesindeki durum yoğunluğunun PrP 'den $PrBi$ 'a ve PrS 'den $PrTe$ 'e doğru gidildikçe arttığı gözlemlenmiştir.

R.Yadav ve arkadaşları [10] tarafından PrX ($X=S, Se, Te$) bileşikleri için SOEC TOEC metodunu kullanılarak farklı sıcaklıklardaki elastik özellikleri ve ultrasonik sönüm yöntemiyle de farklı sıcaklıklardaki bazı termodinamik özellikleri (ısı kapasitesi, yoğunluk vs.) hesaplanmıştır.

Bu tez çalışmasında ilke prensip hesaplama yöntemi kullanarak PrX ($X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te$) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özellikleri çalışıldı. Tüm hesaplamalar, ab initio kuantum mekanik simülasyonu hesaplamalarında, düzlem dalga baz setleri üzerinde pseudopotansiyel ve PAW metodu kullanan kompleks bir yazılım olan VASP paket programı [19-21] kullanarak yapıldı.

Bu çalışmanın 2. bölümlerinde bazı temel kavramlar kısaca kristalografik özet adı altında verildi. 3. bölümde hesaplamalarımızın temeli olan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ve dayandığı ilkeler özetle anlatıldı. 4. bölümde kristallerin fonon özellikleri kısaca özetlendi. 5. bölümde bulgular ve tartışma kısmına yer verildi. Bu kısımda (i)

Yapısal özellikleri olarak PrX ($X=\text{N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te}$) bileşiklerinin NaCl (uzay grubu $\text{Fm}\bar{3}\text{m}(225)$), CsCl (uzay grubu $\text{Pm}\bar{3}\text{m}(221)$), ZnS (uzay grubu $\text{F}\bar{4}\text{3m}(216)$), WC (uzay grubu $\text{P}\bar{6}\text{m}2$) ve tetragonal (uzay grubu $\text{P}4/\text{mmm}$) kristal yapılarında örgü parametreleri, geçiş basıncı, kohesif enerji değerleri hesaplandı. (ii) Elektronik özellikleri olarak; bant yapıları hesaplandı ve durum yoğunluğu eğrileri çizildi. (iii) Mekaniksel özellikleri olarak; elastik sabitleri, Young modülü, Shear modülü, Zener anizotropi faktörü ve Poisson oranı hesaplandı. (iv) Termodinamik özellikleri olarak; hacmin basınçla değişimi incelendi, Debye, erime sıcaklıkları ve ses hızları hesaplandı ve yarı-harmonik debye modeli kullanılarak V/V_0 oranının, lineer termal genişleme katsayısı, bulk modülü, ısı kapasitesi, debye sıcaklığının basınç ve sıcaklıkla değişimi incelendi. (v) Titreşimsel özellikleri olarak; fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunları grafikleri ile entropi, entalpi, iç enerji ve serbest enerjinin sıcaklıkla değişimi incelendi. (vi) Spin polarize etkileri göz önüne alınarak geliştirilmiş gradyent yaklaşımı altında bileşiklerin yapısal ve elektronik özellikleri incelendi. Bu konuyla ilgili hesaplama sonuçlarımız, diğer teorik ve deneysel değerlerle birlikte tablo ya da grafikler halinde verildi, gerekli yorumları yapıldı.

Son olarak 7. bölümde, genel sonuçlar ve öneriler kısmı yer aldı.

2.TEMEL TEORİK BİLGİLER

2.1 Kristal Yapı

Kristal yapı belirli bir düzen içerisinde bir araya gelen atomların bu düzenlerini üç boyutta periyodik olarak devam ettirmeleri sonucu oluşur. Atomların ortaya çıkardığı düzeni bir nokta ile gösterecek olursak, üç boyutta oluşan kristal, noktalardan yapılmış bir kafes gibi düşünülebilir. Bu kafese “örgü” denir [22]. Örgüdeki her bir noktaya eşlik eden ve tamamen birbirinin aynısı olan atom veya molekül gruplarına ise “baz” adı verilir. Bir uzay örgüsünün her noktasına bir baz yerleştirilerek kristal yapı elde edilir. Yani bu yapı özetle,

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

şeklinde tanımlanabilir.

Üç boyutlu bir kristal \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 temel öteleme vektörleri (translasyon) ile tanımlanan örgü üzerinde atomların düzenlenmesi ile oluşur. Bu atomik düzenleme her bakış açısında aynı olmalıdır. Yani ρ gibi bir noktada nasıl gözüküyorsa,


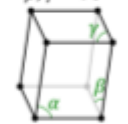
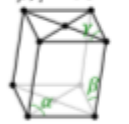
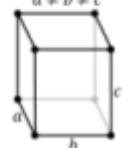
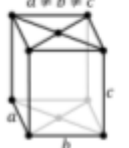
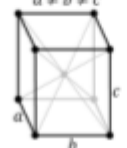
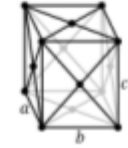
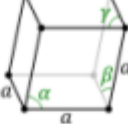

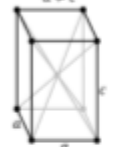
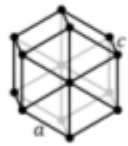


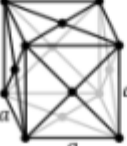
$$\vec{\rho}' = \vec{\rho} + (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3) \quad (2.1)$$

olan $\vec{\rho}'$ noktada da aynı olmalıdır. Burada n_1 , n_2 ve n_3 her değeri alabilen üç tamsayı, $(n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3)$ ise öteleme vektörüdür [23].

Bir kristalin tüm özelliklerini gösteren en küçük parçasına da "birim hücre" denir. Üç boyutta birim hücre boyutları (\vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3) ve eksenleri arası açılar (α , β , γ) göz önüne alınırsa, kristaller yedi grupta toplanırlar. Bunlara yedi kristal sistemi denir. Oluşan yedi birim hücrenin değişik konumlarında da başka noktaların bulunması ile

oluşan bu on dört çeşit nokta örgüye Bravais örgüsü denir [22, 23]. Çizelge 2.1’de bu yedi kristal sistemi ve bunların Bravais örgüleri görülmektedir.

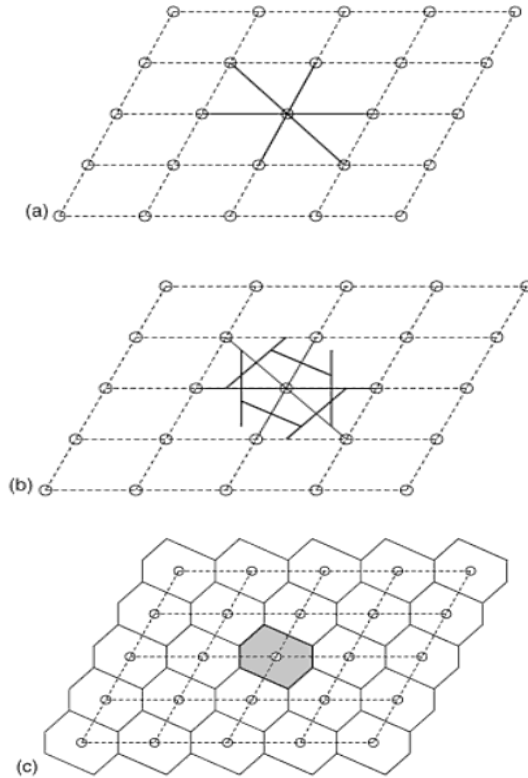
Çizelge 2.1. Yedi kristal sistemi ve bunların Bravais örgü örnekleri [24]

7 Farklı kristal sistemi	14 Bravais örgüsü örnekleri			
1. Triklirik	Basit $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
2. Monoklinik	Basit $\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 	Taban merkezli $\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 		
3. Ortorombik	Basit $a \neq b \neq c$ 	Taban merkezli $a \neq b \neq c$ 	Cisim merkezli $a \neq b \neq c$ 	Yüzey merkezli $a \neq b \neq c$ 
4. Rombohedral	Basit $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 			
5. Tetragonal	Basit $a \neq c$ 	Cisim merkezli $a \neq c$ 		
6. Hekzagonal	Basit 			
7. Kübik	Basit 	Cisim merkezli 	Yüzey merkezli 	

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ilkel eksenleriyle tanımlanan paralel kenar prizmaya ilkel hücre adı verilir. İlkel hücre, kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı doldurur. Bu hücre aynı zamanda minimum hacimli hücredir ve bu hacim aşağıdaki gibi ifade edilebilir [23].

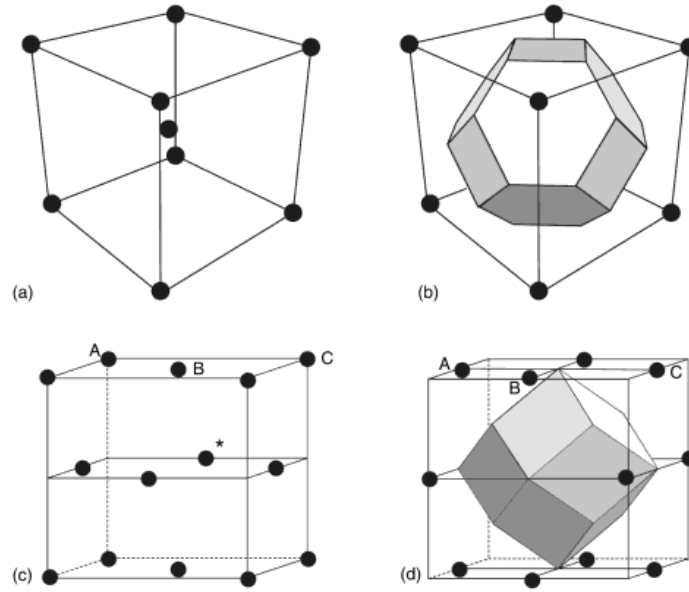
$$\Omega = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.2)$$

İlkel hücre türleri içinde en yaygın olarak kullanılanı Wagner Setiz hücresidir. Genel bir örgü için bir Wagner Setiz birim hücresi, bir örgü noktasının diğerlerine birleştiren vektörlerin orta noktalarından geçen dik düzlemlerin sınırladığı en küçük çok yüzlü alan olarak tanımlanır [25]. Şekil 2.1 iki boyutlu bir örgü için Wagner Setiz hücresinin bu elde edilmiş yöntemi açıklamaktadır [26].



Şekil 2.1. Wagner Setiz ilkel hücresinin gösterimi (a) Merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu noktadan öteki en yakın diğer örgü noktalarına bir çizgi çizilir. (b) Her çizginin orta dikmeleri çizilir (c) En küçük kapalı alan Wagner Setiz hücresini tanımlar [23, 26].

Şekil 2.2’de üç boyutta Wagner Setiz hücreleri örnekleri verilmiştir. Üç boyutta Wagner Setiz hücreleri, merkezi noktadan itibaren çizilen öteleme vektörlerinin orta dikme düzlemlerinin kapattığı bölgedir. Bu hücre hesaplamalarda, bir merkezi 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 yararlı olur.



Şekil 2.2. Üç boyutta Wagner Seitz hücreleri (a) cisim merkezli kübik yapı (bcc) (b) cisim merkezli kübik yapının Wigner Seitz hücreleri (c) yüzey merkezli kübik örgü (fcc) (* Wigner-Seitz hücreleri için merkez örgü noktaları) (d) yüzey merkezli kübik yapının Wigner-Seitz hücreleri [26]

Bilhassa bilgisayar programları için formal bağıntılar türetmek açısından, ilkel vektörlerin setini bir kare matrisi $a_{ij} = (\mathbf{a}_i)_j$ şeklinde bir kare matrisle ifade edilebilir; burada j Kartezyen bileşeni, i ilkel vektörü gösterir.

Tüm ilkel birim hücrelerin hacmi aynı olmalıdır, çünkü bu türden bir hücre ötelenmesi tüm boşluğu kaplamaktadır. Hacminin ifade edilmesi açısından en uygun olanı, ilkel vektörlerin belirlediği paralelyüzlü bir birim hücreyi seçmektir. Eğer $\Omega_{\text{hücre}}$, herhangi bir d boyutundaki hacim olarak tanımlanırsa (d uzunluk boyutunda olmak üzere) $\Omega_{\text{hücre}} = |a_1|$ ($d=1$); $|a_1 \times a_2|$, ($d=2$); ve $|a_1 \cdot (a_2 \times a_3)|$, ($d=3$)

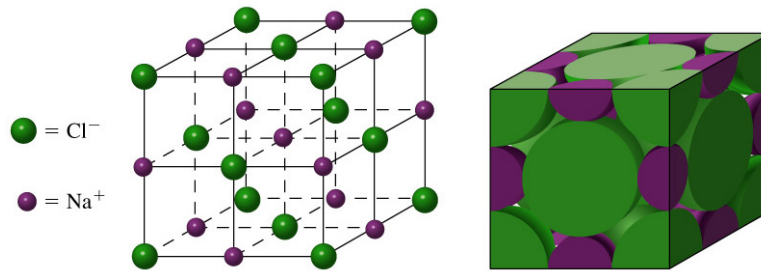
olarak alınabilir [27]. Bu da herhangi bir boyut için, a matrisinin determinanı olarak yazılabilir:

$$\Omega_{hücre} = \det(\mathbf{a}) = |\mathbf{a}| \quad (2.3)$$

2.2 Kristal Yapı Türleri

Atomların yerleşiminin geometrisine bağlı olarak değişen birçok kristal yapı tipi vardır. Katının fiziksel özellikleri genellikle kristalin yapı tipine bağlı olduğundan, bu yapıların bilinmesi oldukça önemlidir [28]. Bu kısımda tez çalışmasında kullandığımız bazı kristal yapılar özetlenmiştir [29].

2.2.1. Sodyum klorür(B1) yapı



Şekil 2.3. Sodyum klorür yapı [30]

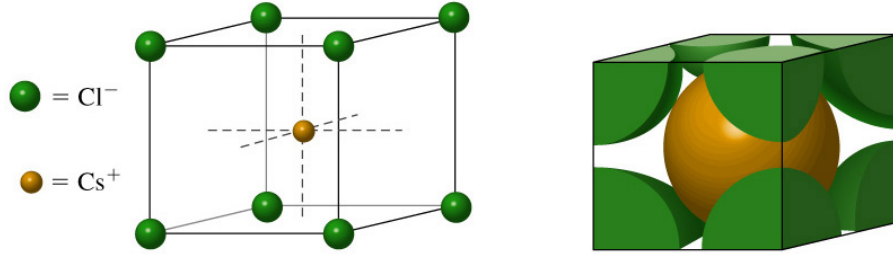
Uzay grubu $Fm\bar{3}m(225)$ olan sodyum klorür yapı Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Uzay örgüsü yüzey merkezli kübik olup her bir atomun öteki cinsten 6 tane en yakın komşusu vardır. NaCl yapının atomik koordinatları

Na 0.00 0.00 0.00

Cl 0.50 0.50 0.50

şeklindedir. AgCl, BaS, MgO, NaBr, CeSe, NaFl, KBr, MgO bu yapıya örnek bileşiklerdir.

2.2.2. Sezyum klorür(B2) yapı



Şekil 2.4. Sezyum klorür yapı [30]

Uzay grubu Pm3m (221) olan sezyum klorür yapı Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Uzay örgüsü basit kübik olup, her atom karşı cinsten atomların oluşturduğu bir kübün merkezindeymiş gibi görülebilir. Bu durumda, en yakın komşu sayısı sekizdir. CsCl yapının atomik koordinatları

Cs 0.00 0.00 0.00
Cl 0.50 0.50 0.50

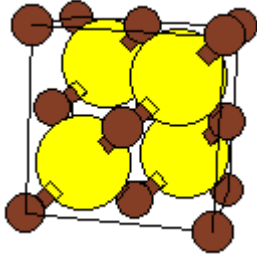
şeklindedir. CsBr, CsI, RbCl, AlCo, AgZn, BeCu, MgCe, RuAl bu yapıya örnek bileşiklerdir.

2.2.3. Çinko Sülfür(B3) yapı

Uzay grubu F43m (216) olan zinc-blende yapı Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Uzay örgüsü yüzey merkezli kübik olup her atomun çevresinde karşı cinsten dört atom düzgün bir dikdörtgenin köşelerinde bulunurlar. Atomik koordinatları

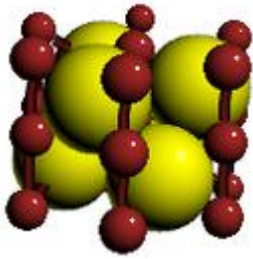
Zn 0.00 0.00 0.00
S 0.25 0.25 0.25

şeklindedir. BeS, BeSe, BeTe, Bas, BN, BP, GaAs ve GaP bu yapıya örnek bileşiklerdir.



Şekil 2.5. Çinko Sülfür yapı

2.2.4. Nikel-Arsenik (NiAs) yapı



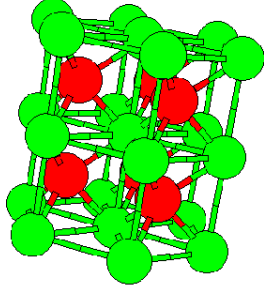
Şekil 2.6. Nikel-Arsenik yapı

Uzay grubu $P6_3/mmc$ olup, Nikel arsenik kristal yapı Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Üst ve alt paralelkenarların köşelerinde oturan atomlar bu kristalin örgüsünün hekzagonal olduğunu işaret etmektedir. Nikel arsenik kristal yapının da ilkel birim hücrelerinde 4 tane atom vardır ve bu yapının atomik koordinatları,

Ni	0.00000000	0.00000000	0.00000000
Ni	0.00000000	0.00000000	0.50000000
As	0.33333333	0.66666667	0.25000000
As	0.66666667	0.33333333	0.75000000

şeklindedir. Bu kristal yapı kaya tuzu kristal yapıya yakındır ve AuSn, CoTe, CrSe, CuSn, FeS, IrS, MnAs, NiSn, PdSb, PtB, RhSn, VP, ZrTe bu yapıya örnek bileşiklerdir.

2.2.5. Tungsten karbür (B_h) yapı



Şekil 2.7. Tungsten karbür yapı

Uzay grubu P6m2 olup, WC kristal yapı Şekil 2.7'de gösterilmiştir. Atomik koordinatları

W 0.00000000 0.00000000 0.00000000
C 0.66666666 0.33333333 0.50000000

şeklindedir. AlSn, BIr, MoC, MoP, NbS, WN, TaS, TiS, TeZr bu yapıya örnek bileşiklerdir.

2.3. Ters Örgü ve Brillouin Bölgesi (BZ)

Her bir atom için elektron yoğunluğu, atom başına düşen elektron sayısı, bağlanma türü ve örgü yapısına bağlıdır. Üç boyutta uzayda, her bir birim hücredeki elektron yoğunluğu aynı olan bir kristali tanımlayan herhangi bir fonksiyon $f(r)$ ele alalım.

$$f(r) = f(r + T(n_1, n_2, n_3)) \quad (2.4)$$

Eş. 2.4 ile verilen T bir ötelenmeyi tanımlar ve

$$T(\mathbf{n}) = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.5)$$

şeklindedir. Eş. 2.4 gibi bir periyodik fonksiyon, ters uzayda tanımlanan \mathbf{q} dalga vektörlü Fourier bileşenleri yardımı ile Fourier dönüşümü ile temsil edilebilir. Fourier dönüşümü aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$f(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega_{kristal}} \int_{\Omega_{kristal}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.6)$$

Fourier bileşenleri, periyodik $\Omega_{kristal}$ kristali $N_{hücre} = N_1 \times N_2 \times N_3$ şeklinde hücrelerinden oluşacak şekilde sınırlanırsa formüller çok basitleşir. O zaman her bir bileşen Born-Von Karmen periyodik sınır şartlarını sağlaması gerekir:

$$\exp(i\mathbf{q} \cdot N_1 \mathbf{a}_1) = \exp(i\mathbf{q} \cdot N_2 \mathbf{a}_2) = \exp(i\mathbf{q} \cdot N_3 \mathbf{a}_3) = 1 \quad (2.7)$$

Böylece \mathbf{q} , her bir ilkel \mathbf{a}_i vektörü için $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \frac{tam}{N_i}$ 'i sağlayan vektörler setine sınırlanmış olur. Hacim ($\Omega_{kristal}$) çok büyükse, son ifade sınır şartlarının seçiminden bağımsız olur. Sonuçlar sınırlandırılmış durumların başlıca seçiminden bağımsız olmalıdır. Periyodik bir fonksiyon için şu şekilde yazılabilir:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{q}) &= \frac{1}{\Omega_{kristal}} \sum_{n_1, n_2, n_3} \int_{\Omega_{hücre}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{T}(n_1, n_2, n_3))} \\ &= \frac{1}{N_{hücre}} \sum_{n_1, n_2, n_3} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}(n_1, n_2, n_3)} \frac{1}{\Omega_{hücre}} \int_{\Omega_{hücre}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{N_{hücre}} \prod_i \sum_{n_i} e^{i\mathbf{q} \cdot (n_i \times \mathbf{a}_i)} \frac{1}{\Omega_{hücre}} \int_{\Omega_{hücre}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (2.8)$$

tüm örgü noktaları üzerinden alınan toplam, bütün \mathbf{T} ötelemeleri için, $\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots) = 2\pi \times tam$ dışındaki tüm \mathbf{q} 'lar için sıfır olur. $\mathbf{T}(n_1, n_2, \dots)$, \mathbf{a}_i ilkel ötelemelerinin tam katları olduğundan, $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \times tam$ yazılabilir. \mathbf{q} 'nün bu şartı sağlayan Fourier bileşenleri seti “ters örgü” oluşturur. İlkel öteleme vektörleri (\mathbf{a}_i) nin ters vektörleri \mathbf{b}_i olarak alındığında ($i = 1, \dots, d$)

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.9)$$

şartını ancak $f(\mathbf{r})$ 'nin sıfırdan farklı bir Fourier bileşeni yani $\mathbf{q} = \mathbf{G}$ sağlar. Burada \mathbf{G} , ters örgü uzayının “örgü vektörüdür” :

$$\mathbf{G} (m_1, m_2, m_3) = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3 \quad (2.10)$$

Her bir \mathbf{G} için, periyodik fonksiyonun Fourier dönüşümü,

$$f(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{\text{hücre}}} \int_{\Omega_{\text{Hücre}}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.11)$$

olarak yazılabilir. Bir kare matris $b_{ij} = (\mathbf{b}_i)_j$ şeklinde tanımlanırsa (aynen a_{ij} matrisinde olduğu gibi), ilkel vektörler birbirine aşağıdaki gibi bağlı olur:

$$\mathbf{b}^T \mathbf{a} = 2\pi \mathbf{1} \rightarrow \mathbf{b} = 2\pi (\mathbf{a}^T)^{-1} \text{ veya } \mathbf{a} = 2\pi (\mathbf{b}^T)^{-1} \quad (2.12)$$

a_i ve b_i vektörlerinin birbiri arasında daha yaygın olarak kullanılan bağıntılar da vardır; örneğin $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ için aşağıdaki biçimde ifade edilebilir:

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{|a_1 \cdot (a_2 \times a_3)|}, \quad b_2 = 2\pi \frac{a_1 \times a_3}{|a_1 \cdot (a_2 \times a_3)|}, \quad b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{|a_1 \cdot (a_2 \times a_3)|} \quad (2.13)$$

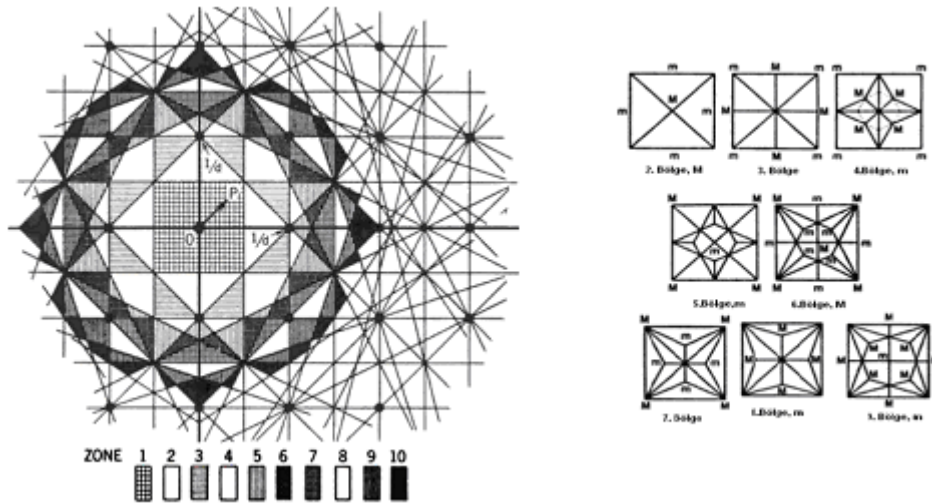
Ters örgünün herhangi bir ilkel hücrenin hacmi de gerçek uzaydaki Bravais örgüsü için kullanılan mantıkla hesaplanır. Bu hacim, birinci Brillouin bölgesinin Ω_{BZ} hacmidir ve herhangi bir d boyut için Eş. 2.3'e benzer bir şekilde

$$\Omega_{BZ} = \det(\mathbf{b}) = |\mathbf{b}| = \frac{(2\pi)^d}{\Omega_{\text{hücre}}} \quad (2.14)$$

olarak verilir. Bu eşitlik, Ω_{BZ} ve $\Omega_{\text{hücre}}$ arasındaki ilişkiyi de gösterir. Bu formüller,

$(d = 1); |b_1 \times b_2|$, $(d = 2); |b_1 \cdot (b_2 \times b_3)|$, $(d = 3)$; şeklinde geometrik biçimde de gösterilebilir [27].

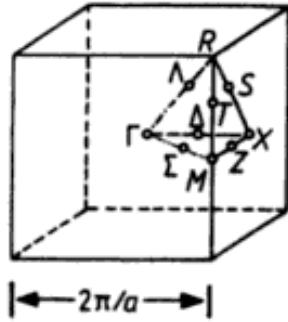
Brillouin bölgeleri ters örgüdeki ilkel birim hücre veya Wigner Seitz birim hücresi olarak tanımlanır. Birinci Brillouin Bölgesini, ters örgü noktasını merkez olarak alan ve bir düzlemler takımı ile sınırlandırılmış bulunan ters uzaydaki bir hacim olarak düşünebiliriz. Burada sözü edilen düzlemlerin özelliği, ters uzaydaki noktaları komşuları ile birleştiren vektörlerin orta dikmeleridir. Şekil 2.8'de bu şekilde oluşan iki boyutlu kare örgünün tüm Brillouin Bölgeleri gösterilmiştir. Merkezdeki kare hücre, ters örgünün ilkel hücresi ve aynı zamanda Wigner Seitz tipi bir hücredir [22].



Şekil 2.8. İki boyutlu kare örgünün Brillouin Bölge [31]

2.4. Yüksek Simetri Noktaları

Üç boyuttaki bazı kristal yapılar için birinci Brillouin bölgesi yüksek simetri noktaları ile birlikte gösterimi Şekil 2.9, 2.10 ve 2.11'de verilmiştir. Bütün yapılarda Γ noktası Brillouin bölgesinin merkezinde yer alır ve bant yapılarında belirleyici özelliğe sahiptir. Bcc ve fcc örgüleri biri diğerine göre birbirinin ters örgüsüdür.



Şekil 2.9. Basit kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi

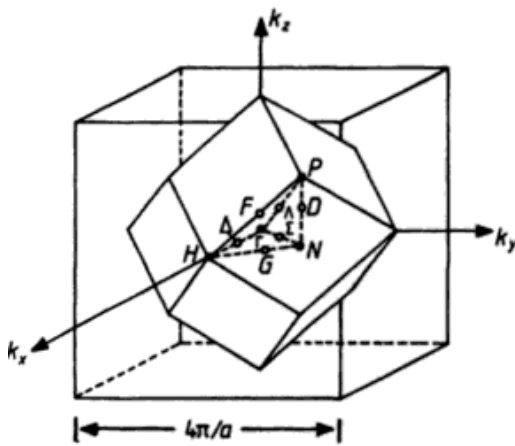
Şekil 2.9'dan görüldüğü gibi basit kübik yapı Γ , X, M, R olmak üzere dört simetri noktası içermektedir. Bu simetri noktaları kartezyen koordinatlar cinsinden ifadesi,

$$\Gamma = \frac{2\pi}{a}(0,0,0) \quad X = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right) \quad M = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \quad R = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

şeklinindedir. İndirgenmiş Brillouin bölgesindeki temel simetri yönleri ise,

$$\Delta = \Gamma - X \quad \Lambda = \Gamma - R \quad \Sigma = \Gamma - M$$

doğrultularındadır.



Şekil 2.10. Bcc yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi

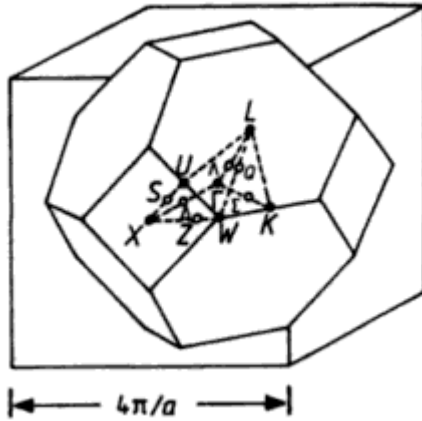
Şekil 2.10'da verilen bcc yapı için simetri noktaları Γ , H, N, P olup, bu simetri noktaları kartezyen koordinatlarda konumları;

$$\Gamma = \frac{2\pi}{a}(0,0,0) \quad H = \frac{2\pi}{a}(1,0,0) \quad N = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \quad P = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

şeklindedir. İndirgenmiş Brillouin bölgesindeki temel simetri yönleri ise,

$$\Delta = \Gamma - H \quad \Lambda = \Gamma - P \quad \Sigma = \Gamma - N$$

doğrultularındadır.



Şekil 2.11. Fcc yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi

Şekil 2.11'da verilen fcc yapı için simetri noktaları Γ , X, U, L, K ve W olup, bu simetri noktaları kartezyen koordinatlarda konumları;

$$\Gamma = \frac{2\pi}{a}(0,0,0) \quad X = \frac{2\pi}{a}(1,0,0) \quad U = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$$

$$L = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad K = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right) \quad W = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{2}, 0\right)$$

şeklinde olup indirgenmiş Brillouin bölgesindeki temel simetri yönleri ise,

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

doğrultularındadır [32].

3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

3.1. Çok Cisim Problemi

1925-1926 yılında Erwin Schrödinger tarafından geliştirilen Schrödinger denklemi kuantum mekaniksel hesaplamaların temel denklemi olup, katıların taban durum, elektronik ve titreşimsel özellik gibi pek çok özelliğin belirlenebilmesi ancak bu denklemin çözümü ile mümkündür. Zamandan bağımsız, rölavistik olmayan çok parçacıklı bir sistem için Schrödinger denklemi,

$$\{H - E\}\psi(r, R) = \{T_{k.e} + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} - E\}\psi(r, R) = 0 \quad (3.1)$$

ile ifade edilir. Burada $\psi(r, R)$ çok-parçacık dalga fonksiyonu; r elektron koordinatlarını, R çekirdek koordinatlarını, E çok parçacıklı sistemin toplam enerjisini, $T_{k.e}$ elektronların ve çekirdeğin kinetik enerjisi toplamı, V_{e-n} elektronların çekirdek etkileşim potansiyeli, V_{n-n} çekirdekler arası etkileşim potansiyeli ve V_{e-e} elektronlar arasındaki etkileşim potansiyel enerjisini ifade eder. Atomik birimlerde $\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$ olarak kabul edersek sistemin elektronların ve çekirdeğin kinetik enerji toplamı,

$$T_{k.e} = -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^N \nabla^2_i + \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla^2_\alpha \right\} \quad (3.2)$$

elektron-elektron etkileşim potansiyel enerjisi,

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,v(\neq i)}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_v|} \quad (3.3)$$

elektron-çekirdek etkileşim potansiyel enerjisi,

$$V_{e-n} = -\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (3.4)$$

çekirdek-çekirdek etkileşim potansiyel enerjisi,

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (3.5)$$

ile ifade edilir [33-35]. Eş. 3.1 ile verilen Schrödinger eşitliğini bu haliyle hidrojen atomu dışındaki sistemlerde tam çözümü mümkün değildir. Ancak bazı yaklaşımlar yapılarak yaklaşık bir çözüm elde edilir [35].

Bu yaklaşımlardan ilk katkı 1927 yılında Born ve Oppenheimer [36] tarafından yapılmıştır. Bu yaklaşıma göre çekirdeğin kütlesi elektron kütlesinden çok daha ağırdır ve elektronlar çekirdeğin hareketinden anında başka bir ifadeyle adyobatik olarak etkilenirler. Bu yüzden elektron ve çekirdeklerin hareketleri birbirinden bağımsız çözülmelidir. Bu yaklaşım altında toplam dalga fonksiyonu

$$\psi(R, r) = \chi(R)\eta(R, r) \quad (3.6)$$

şeklinde yazılabilir. Burada çekirdeğin dalga fonksiyonu $\chi(R)$ sadece çekirdek pozisyonlarına, elektronların dalga fonksiyonu $\eta(R, r)$ elektronik koordinat ve iyonik pozisyona bağlıdır. Bu ayrımla çekirdeğin Schrödinger denklemi

$$[T_n + V_{n-n} + \varepsilon_e(R)]\chi(R) = \varepsilon_i \chi(R) \quad (3.7)$$

ve elektronların Schrödinger denklemi,

$$[T_e + V_{e-e} + V_{e-n}]\psi(R, r) = \varepsilon_e(R)\psi(R, r) \quad (3.8)$$

şeklinde yazılır. Bir sistemde bulunan çok sayıdaki elektron hesaba katıldığında Eş. 3.8'i çözmek hala zordur. Bu denklemi çözebilmek için iki yaklaşım yapılmaktadır. Bunlar dalga fonksiyonu ve yoğunluk fonksiyonel yaklaşımıdır.

3.2. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları

Bu yaklaşımda temel değişken olarak dalga fonksiyonu kullanılmaktadır. Hartree Teorisi ve Hartree-Fock Teorisi bu yaklaşımının temelini oluşturur [35].

3.2.1. Hartree yaklaşımı

Hartree [37, 38], 1928 yılında bir atomdaki i 'inci elektronun diğerlerinden tamamen bağımsız olarak Ψ_i orbitalinde hareket ettiği varsayımı altında toplam kinetik enerjinin, her bir elektronun kinetik enerjilerinin toplamı biçiminde yazılabileceğini gösterdi. Bu durumda dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Pi \quad (3.9)$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i) \quad (3.10)$$

şeklinde ifade edilir. Burada i . elektrona etki eden potansiyel,

$$V_i(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (3.11)$$

eşitliği ile verilir. Potansiyel, iyon ve Hartree potansiyelinin toplamıdır. Eş. 3.9'den yararlanarak V_{iyon} ve $V_{Hartree}$ potansiyelleri,

$$V_{iyon}(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|} \quad (3.12)$$

$$V_H(\vec{r}) = -\int d\vec{r}' \frac{r(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.13)$$

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

$$n(\vec{r}') = \sum_{i \neq j} |\Psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (3.14)$$

şeklinde verilir.

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \quad (3.15)$$

şeklinde ifade edilen Hamiltonyenin Eş. 3.10 ile alınan beklenen değerini (toplam enerjiyi) en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi ile verilir. Bu denklem,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.16)$$

şeklinde ifade edilir. Eş. 3.16, orbitaller için öz uyumlu çözüldüğünde Eş. 3.10 ile sistemin dalga fonksiyonu elde edilmiş olacaktır. Hartree yaklaşımında değiş-tokuş ve korelasyon etkileri hesaba katılmadığı için günümüzde oldukça az kullanılmaktadır.

3.2.2. Hartree-Fock yaklaşımı

Hartree yöntemindeki elektronik dalga fonksiyonun Pauli ilkesini sağlamaması sorunu Hartree-Fock (1930) [38, 39] yaklaşımıyla aşıldı. Bu yaklaşımda elektronik dalga fonksiyonu, elektronik orbitallerin anti simetrik çarpımı olarak yazılır.

$$\Psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (3.17)$$

Eş. 3.17'yi sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinantı [40] ile verilir ve

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.18)$$

şeklinde ifade edilir. Eş. 3.16'ya benzer olan Hartree-Fock denklemi de enerji beklenen değerini en küçük yapan Eş. 3.18'deki tek elektron dalga fonksiyonlarını verir ve

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\Psi_j(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.19)$$

şeklinde ifade edilir. Burada son terim değiş-tokuş terimidir ve σ_i ve σ_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 (ilişkiyi) göz önüne almaması ve değiş tokuş terimi yerel olmadığından Hartree Fock denkleminin çözümü oldukça zordur ve hesaplanması da yoğunluk fonksiyonel teorisine göre oldukça uzundur.

3.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), günümüzde çok elektronlu sistemlerde katıların toplam enerji hesaplamaları için önerilen en yararlı yaklaşımı yapmış ve en yaygın olarak kullanılan teoridir. Hartree-Fock teorisi ve ondan türeyen geleneksel metodların aksine DFT elektronik yapı hesaplamalarında çok-cisim dalga fonksiyonu $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ yerine elektron yoğunluğu $n(r)$ temel değişken olarak kabul eder. DFT’de temel düşünce, bir sistemin elektron yoğunluğu ile enerjisi arasında birebir karşılık gelme ilişkisi olmasıdır. Yani N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu $3N$ (spin koordinatı ilave edilirse $4N$) tane değişkene bağlı olmasına rağmen yoğunluk sadece üç tane değişkenin fonksiyonudur. Özetle, üç boyutlu elektron yoğunluğu $3N$ boyutlu dalga fonksiyonuna göre daha kolay ele alınabilir. Bu da hem kavramsal hem de pratik olarak daha kolaydır [33, 34, 41, 42]. Buradaki tek problem, elektron yoğunluğu ile enerjiyi ilişkilendiren fonksiyonellerin elde edilmesidir. DFT yöntemlerinin amacı, sözü edilen fonksiyonelleri aramaktır [42].

DFT’de ilk çalışmalar Thomas ve Fermi modeli ile başlamış ve Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham teoremleri ile geliştirilmiştir. DFT’nin temelini Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham teoremleri oluşturur.

3.3.1. Thomas Fermi teorisi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin orijinal fikri Thomas [43] ve Fermi [44, 45] tarafından 1927 yılında önerilen metodudur. Thomas ve Fermi; çekirdek-elektron ve elektron-elektron etkileşmelerini elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak sistemin toplam enerjisini

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int dr n^{5/3}(r) + \int dr V(r)n(r) + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (3.20)$$

şeklinde ifade etmişlerdir. Elektronların sayısının sabit olduğu varsayıldığında ve $N = \int n(r)dr$ şartı da hesaba katıldığında $E[n]$ fonksiyoneli varyasyon metodu kullanılarak minimize edilebilir:

$$\frac{\delta}{\delta n(r)} \left[E_{TF}[n] - \mu \int n(r) d^3r \right] = 0 \quad (3.21)$$

Burada Lagrange çarpanı olan μ kimyasal potansiyel enerjisidir ve Eş. 3.22'deki gibi ifade edilir:

$$\mu = \frac{5}{3} C_k n(r)^{2/3} + v(r) + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' \quad (3.22)$$

Thomas Fermi modeli hesaplamalarda değiş tokuş ve korelasyon terimlerini dikkate almadığı için başarılı olmamasına rağmen, DFT'nin anlaşılması için önemlidir. 1928'de Dirac [46] değiş-tokuş enerjisini ekleyerek bu teorinin eksikliği gidermiş ve bugün halen kullanımda olan değiş-tokuş için yerel yaklaşımı formüle etmiştir. Bu teoreme göre sistemin toplam enerjisi için enerji fonksiyoneli

$$E_{TFD}[n] = E_{TF}[n] - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right) \int dr n^{1/3}(r) \quad (3.23)$$

şeklinde ifade edilir.

3.3.2. Hohenberg – Kohn teoremleri

1964 yılında Hohenberg ve Kohn, Thomas-Fermi modelini incelerken $n(r)$ elektron yoğunluğunun temel değişken olarak kabul edildiği, modern yoğunluk fonksiyonel teorisinin temeli olan iki önemli teoremin ispatını verdiler [34, 47]. Hohenberg ve Kohn tarafından bulunan iki teoreminin geleneksel formülasyonu şöyledir:

Teorem 1: Bir dış potansiyel $v(r)$ içinde etkileşen bir N elektronlu sistem için taban durum yoğunluğu $n(r)$, $v(r)$ 'yi tek başına belirler.

İspat: Taban durum yoğunluğu dejenere olmayan dış potansiyeli $v_1(r)$, taban durum yoğunluğu $n(r)$, toplam parçacık sayısı $N = \int n(r)dr$, hamiltonyen H_1 , taban durum yoğunluğu ψ_1 ve taban durum enerjisi E_1 olan bir sistem ele alalım. Bu sistemin taban durum enerjisi,

$$E_1 = \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle = \int n(r)v_1(r)dr + \langle \psi_1 | T + U | \psi_1 \rangle \quad (3.24)$$

şeklindedir. Benzer şekilde başka bir N parçacıklı başka bir sistem düşünelim. Bu sistemin de dış potansiyeli $v_2(r)$, hamiltonyen H_2 , ve taban durum enerjisi E_2 olsun. Bu sistemin de taban durum enerjisi,

$$E_2 = \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle = \int n(r)v_2(r)dr + \langle \psi_2 | T + U | \psi_2 \rangle \quad (3.25)$$

şeklindedir. Rayleigh –Ritz varyasyon ilkesine göre,

$$\begin{aligned} E_1 &< \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle \\ &= \int n(r)v_1(r)dr + \langle \psi_2 | T + U | \psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int |v_1(r) - v_2(r)|n(r)dr \end{aligned} \quad (3.26)$$

ve

$$E_2 < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle = E_1 + \int |v_2(r) - v_1(r)|n(r)dr \quad (3.27)$$

şeklinde yazılabilir. Buradaki dış potansiyel $v_2(r) \neq v_1(r) + \text{sbt}$ olup dolayısıyla taban durum yoğunluğu $\psi_2 \neq \psi_1$ dir. Bu eşitsizlikleri taraf tarafa toplarsak

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \quad (3.28)$$

ifadesini elde ederiz [33, 34, 47]. Bu teorem taban durum yoğunluğu dejenere olsun veya olmasın bütün sistemler için geçerlidir. Böylece yoğunluk $n(r)$, v 'yi tek başına belirlediği gibi sistemin taban durum özelliklerini; örneğin kinetik enerji $T[n]$, potansiyel enerji $V[n]$ ve toplam enerjisi $E[n]$ de belirler.

Teorem 2 (Varyasyonel Prensipten): $\tilde{n}(r) \geq 0$, $\int \tilde{n}(r) dr = N$ olmak üzere bir $n(r)$ deneme yoğunluğu için; $E_0 \leq E_v[\tilde{n}]$ şeklinde ifade edilir. Burada $E_v[\tilde{n}]$, enerji fonksiyonelidir ve

$$E_v[\tilde{n}] = \int v(r)\tilde{n}(r)dr + F[\tilde{n}] \quad (3.29)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki $F[n]$ fonksiyonu $n(r)$ için evrensel bir fonksiyondur ve

$$F[\tilde{n}] = \langle \tilde{\Psi} | T + U | \tilde{\Psi} \rangle \quad (3.30)$$

şeklinde tanımlanır. Taban durum enerjisini tekrar yazacak olursak

$$\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{n}(r) v(r) dr + F[\tilde{n}] = E_v[\tilde{n}] \geq E_v[n] = E_0 = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (3.31)$$

şeklindedir [33, 34].

3.3.3. Kohn-Sham eşitlikleri

Kohn-Sham (1965) yaklaşımına göre kinetik enerji ile etkileşim enerjilerini içeren $F[n]$ fonksiyonelini ayrıntılı bir ifadesi

$$F[n] = T[n] + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[n] \quad (3.32)$$

şeklindedir. Buradaki birinci terim $n(r)$ yoğunluklu etkileşmeyen elektronlar için kinetik enerjiyi, ikinci terim elektron-elektron etkileşme enerjisi, son terim ise değiş tokuş korelasyon enerjisidir. Eğer $E_{xc}[n]$ göz önüne alınmazsa denklemin minimize edilmesi Hartree denklemini verir. Eş. 3.32'de ki $T[n]$ ve $E_{xc}[n]$ ifadelerini tam olarak bilinmediğinden $F[n]$ fonksiyoneli bu haliyle tam olarak tanımlanamamaktadır. Bu sorunu gidermek için $\int \delta n(r) dr = N$ olarak alınırsa Eş. 3.32 elektron sayısı üzerinden aşağıda verilen kısıtlamaya tabidir. Burada Lagrange çarpanlar metodu kullanılarak çözüm, fonksiyonelin minimizasyonu ile bulunabilir ve

$$\int \delta n(r) \left[\frac{\delta T[n]}{\delta n(r)} + v(r) + e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} - \mu \right] dr = 0 \quad (3.33)$$

şeklinde ifade elde edilir. Buradaki μ , Lagrange çarpımı olup

$$\frac{\delta T[n]}{\delta n(r)} + v(r) + e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} = \mu \quad (3.34)$$

ifadesine eşittir. Böylece etkin potansiyel

$$v_{eff}(r) = v(r) + e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (3.35)$$

ve değiş tokuş korelasyon potansiyeli

$$v_{xc}(r) = \delta E_{xc}[n] / \delta n(r) \quad (3.36)$$

ifadesine eşittir. $n(r)$ yoğunluğu ise

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (3.37)$$

şeklinde tanımlanır. Kinetik enerji fonksiyonu da

$$T_S[n] = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \nabla \psi_i^*(r) \cdot \nabla \psi_i(r) dr = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \cdot (-\nabla^2) \psi_i(r) dr \quad (3.38)$$

şeklinde yazılabilir. Bu durumda sistemin taban durumu, aşağıdaki tek-parçacık Schrödinger denklemini sağlayacak şekilde yazılabilir:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (3.39)$$

Yukarıda ifade edilen Eş. 3.35, 3.36, 3.37'e Kohn-Sham denklemleri denir. Böyle bir sistem için ise taban durum enerjisi,

$$E_G = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[n] - \int n(r)v_{xc}(r) dr \quad (3.40)$$

şeklinde yazılabilir. Kohn-Sham eşitlikleri çok parçacık karmaşık problemi, öz-uyumlu tek-parçacıklı eşdeğer bir sistemin Schrödinger denklemi ile değiştirerek çözüme ulaşmaya çalışmasında rağmen değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi kısmı tam olarak çözülememektedir. $E_{xc}[n]$ için iyi sonuç veren yaklaşımlar bulmak DFT'nin hala önemli sorunlarından. [33, 34, 48].

3.3.4. Spin yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları

Yoğunluk fonksiyonel teorisi çerçevesinde spin polarize hesaplamalar, katı haldeki maddelerdeki serbest elektron manyetizmasını anlatmada güçlü bir araçtır. Bu tür hesaplamalar, yalnızca spin manyetik momentlerin nicel teorik belirlenmesine temel

oluşturmaz ayrıca katı haldeki maddelerdeki manyetizmanın oluşmasına neden olan ana mekanizmanın anlaşılmasında da kullanılabilir [49].

Spin yoğunluk fonksiyonel teorisindeki temel değişkenler, skaler elektronik yoğunluk $n(\vec{r})$ ve $\vec{m}(\vec{r})$ manyetikleşme yoğunluğu vektörüdür. Bu dört değişkenin yerine alternatif olarak, 2x2 spin yoğunluk matrisi $n^{\alpha\beta}(\vec{r})$ kullanılabilir. Burada α ve β işaretlerinin iki değeri olabilir: artan spin (spin up) için +, azalan spin (spin down) için -. + yerine \uparrow , ve - yerine \downarrow da literatürde sıklıkla kullanılabilir. $n(\vec{r})$, $\vec{m}(\vec{r})$ ve $n^{\alpha\beta}(\vec{r})$ arasındaki bağ:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\alpha} n^{\alpha\alpha}(\vec{r}) \quad \vec{m}(\vec{r}) = \sum_{\alpha\beta} \vec{\sigma}^{\alpha\beta} n^{\alpha\beta}(\vec{r}) \quad (3.41)$$

ve

$$n^{\alpha\beta}(\vec{r}) = \frac{1}{2} [n(\vec{r})\delta^{\alpha\beta} + m_x(\vec{r})\sigma_x^{\alpha\beta} + m_y(\vec{r})\sigma_y^{\alpha\beta} + m_z(\vec{r})\sigma_z^{\alpha\beta}] \quad (3.42)$$

ile verilir. Burada 2x2 matrisleri, üst Grek işaretleriyle gösterilir ve $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$

Pauli spin matrislerinden oluşan bir vektördür:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.43)$$

Hohenberg – Kohn – Sham spin yoğunluk fonksiyoneli [50, 51] :

$$E[n^{\alpha\beta}(\vec{r})] = T_s[n^{\alpha\beta}(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \sum_{\alpha\beta} \int V_{ext}^{\alpha\beta} n^{\alpha\beta}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (3.44)$$

şeklindedir. Bu ifadedeki birinci terim etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim Hartree yaklaşımındaki elektron-elektron etkileşimini, üçüncü terim dış potansiyel etkileşim enerjisi ve son terim değiş tokuş korelasyon enerjisidir. Dış potansiyel $V_{ext}^{\alpha\beta}$, çekirdeğin elektrostatik Coulomb potansiyeli ve manyetik alandan doğan potansiyeli içerir. Minimum fonksiyonel (Eş. 3.44), taban durumlu spin yoğunluk matrisi ve taban durumlu enerji verimi eklenilerek elde edilir. $T_s[n^{\alpha\beta}(\vec{r})]$ 'nin açık biçimi bilinmediği için Eş. 3.44'ün $n^{\alpha\beta}(\vec{r})$ 'e göre değişimi doğrudan gerçekleştirilemez. Bu problem, kinetik enerji fonksiyonel $T_s[n^{\alpha\beta}(\vec{r})]$ ve spin yoğunluk matrisi $T_s[n^{\alpha\beta}(\vec{r})]$:

$$T_s[n^{\alpha\beta}(\vec{r})] = \sum_{\alpha i}^N \int \varphi_i^{*\alpha}(\vec{r}) \cdot \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 \varphi_i^{*\alpha}(\vec{r})\right) d\vec{r} \quad (3.45)$$

ve

$$n^{\alpha\beta}(\vec{r}) = \sum_i \varphi_i^{*\alpha}(\vec{r}) \varphi_i^{*\beta}(\vec{r}) \quad (3.46)$$

olarak temsil etmesine olanak sağlayan tek parçacıklı dalga fonksiyonlar (yörüngeler) yardımıyla çözülebilir. Son iki denklem, spin yoğunluk matrisi açısından kinetik enerjinin açık bir şekilde anlatımını sağladığı için artık Eş. 3.44'ün minimumu, $E[n^{\alpha\beta}(\vec{r})]$ 'nin tek parçacıklı dalga fonksiyonlara göre değişimi bulunabilir. Bu, Kohn-Sham denklemlerine öncülük etmektedir:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 \varphi_i^{*\alpha}(\vec{r}) + \sum_{\beta} v_{eff}^{\alpha\beta}(\vec{r}) \varphi_i^{*\alpha}(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i^{*\alpha}(\vec{r}) \quad (3.47)$$

Burada, ε_i dalga fonksiyonlarıdır ve

$$\sum_{\alpha} (\varphi_i^{*\alpha}, \varphi_i^{*\alpha}) = 1 \quad (3.48)$$

olarak normalleştirildiğini garanti eden Langrange parametrelerini açıklar. Potansiyel $V^{\alpha\beta}_{eff}$ ise aşağıdaki biçimde tanımlanır:

$$v_{eff}(\vec{r}) = \delta^{\alpha\beta} e^2 \frac{n(\vec{r}^{\pm})}{|\vec{r}, -\vec{r}|} d\vec{r}^{\pm} + V_{ext}^{\alpha\beta}(\vec{r}) + V_{xc}^{\alpha\beta}(\vec{r}) \quad (3.49)$$

Buradaki en yararlı yaklaşım değiş tokuş korelasyon enerji fonksiyonel için $n^+(\vec{r})$ ve $n^-(\vec{r})$ özdeğerleri için spin yoğunluk matrisi $n^{\alpha\beta}(\vec{r})$ 'yi almaktır. Bu matris şu şekilde ifade edilir:

$$\sum_{\alpha'\beta'} U^{\alpha\alpha'}(\vec{r}) n^{\alpha\beta'}(\vec{r}) U^{\beta\beta'}(\vec{r}) = \delta^{\alpha\beta} n^{\alpha}(\vec{r}) \quad (3.50)$$

Burada $U^{\alpha\beta}(\vec{r})$, $-1/2$ spin rotasyon matrisleri ve $n^{\alpha}(\vec{r})$, öz değerlerdir. Bu matris ve öz değerlerin genellikle \vec{r} konumuna dayandığını belirtmek gerekir. Pek çok uygulamada, örneğin ferromanyetik ve antiferromanyetik katılarda, atomların tümü için ortak bir manyetikleşme eksenini vardır. z eksenini sonra, manyetik alan boyunca seçilebilir ve Eş. 3.50'deki $1/2$ spin rotasyon matrisi r 'den bağımsızdır. Bunun sadeleştirici sonucu: enerji ve tüm fiziki gözlenebilirler, (vektör $\vec{m}(\vec{r})$ 'nin değil) yoğunluğun ve manyetikleşme yoğunluğunun $m(\vec{r}) = |\vec{m}(\vec{r})|$ büyüklük fonksiyonelleridir. Artan spin ve azalan spin yörüngeleri φ_i^+ ve φ_i^- yönünden, spin yoğunlukları $n^+(\vec{r})$ ve $n^-(\vec{r})$ ise

$$n^{\pm}(\vec{r}) = \sum_i \left| \varphi_i^{\pm}(\vec{r}) \right|^2 \quad (3.51)$$

şeklinde ifade edilmekte olup yörüngeler için Eş. 3.47 ile verilen Kohn-Sham eşitliği ve etkin potansiyel aşağıdaki gibi yeniden ifade edilir [52]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + v_{eff}^{\alpha\beta}(\vec{r}) \right] \varphi_i^{\pm}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\pm} \varphi_i^{\pm}(\vec{r}) \quad (3.52)$$

$$v_{eff}^{\alpha\beta}(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}^{\pm}(\vec{r}) + V_{xc}^{\pm}(\vec{r}) \quad (3.53)$$

Dışarıdan uygulanan bir H manyetik alanda, dış potansiyel $V_{ext}^{\pm}(\vec{r})$ bir alan $-(\pm\mu_B H)$ terimini içerir. Burada eksi işareti çoğunluk elektronların (artan spin: +) azınlık elektronlarla (azalan spin: -) kıyaslandığında enerji bakımından avantajlı olduğu anlamına gelir. Değiş tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevi tarafından

$$V_{xc}^{\pm}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n^+(\vec{r}), n^-(\vec{r})]}{\delta n^{\pm}(\vec{r})} \quad (3.54)$$

olarak tanımlanan değiş-tokuş korelasyon potansiyeli $V_{ext}^{\pm}(\vec{r})$, dış manyetik alan olmadan bile iki spin yönü için farklı değerlere sahip olabilir. Yukarıda sunulan spin yoğunluk fonksiyonel teorisi prensipte kesindir, ancak içinde çok elektronlu sistemin tüm karmaşıklıklarının saklı olduğu bilinmektedir. Bu yüzden yaklaşıklığı alınmalıdır [49]. Yerel olarak spin yoğunluklarına dayalı olan yerel-spin yoğunluk yaklaşımı (LSDA) [53, 54] ve spin yoğunluğun gradyanlarına dayanan genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı (GGA) [55, 56] gibi yararlı yaklaşıklıklar geliştirilmiştir ve pek çok uygulamada oldukça doğru olduğu gösterilmiştir.

3.3.5. Yerel yoğunluk yaklaşımı(LDA) ve yerel spin yoğunluk yaklaşımı(LSDA)

Uzun süreden beri yerel yoğunluk yaklaşımı değiş tokuş korelasyon enerjisini (E_{xc}) hesaplamada kullanılan en yaygın yaklaşımdır. Bu yaklaşımda temel düşünce genel homojen olmayan elektronik sistemleri, yerel biçimde homojen olarak düşünmek ve daha sonra homojen elektron gazına karşılık gelen değiş tokuş korelasyon boşluğunu kullanmaktır. LDA yaklaşımında toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak verilir:

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

Buradaki $\varepsilon_{XC}[n(\mathbf{r})]$, $n(\mathbf{r})$ yoğunluklu homojen elektron gazının her bir parçacığı için değiş-tokuş korelasyon enerjisi ve ε_{XC}

$$\varepsilon_{XC}[n(\mathbf{r})] = Cx n(\mathbf{r})^{1/3}(\mathbf{r}) \quad (3.56)$$

şeklinde ifade edilir. Eş. 3.55'de ifade edilen C sabitinin değeri, $C = -3/4(3/\pi)^{1/3}$ olarak verilir.

LDA'nın bazı önemli özellikleri aşağıda verilmiştir [34]:

- Homojen sistemler için LDA daha iyi çalışır.
- Moleküllerin ve katıların bağlanma enerjilerini doğru değerlerinden daha büyük sonuç verir.
- Kimyasal eğilimler hakkında doğru bilgi verir.
- Kovalent, iyonik ve metalik sistemler için dielektrik özellikleri hakkında %10'luk bir sapma olurken daha fazla hesaplanırken, bağ uzunlukları bağ açıları ve fonon frekansları hesaplamalarında bu oran daha azdır.
- Zayıf bağlı sistemler için bağ uzunluğu çok kısa hesaplanır.

LDA yaklaşımı,

1. Yoğunluğun büyük değişimler gösterdiği ve öz uyumlu alanın önemli olduğu atomik sistemlerde,
2. Zayıf moleküler bağlarda (örneğin, hidrojen bağı)
3. Metalik yüzeylerde(XC potansiyeli bozunur katlandığı için),
4. Negatif yüklü iyonlarda
5. Yarıiletkenlerde enerji bant boşluğu hesaplamasında (çok küçük olması).

başarısız kalmaktadır.

Eş. 3.55'in spin polarize sistemlere genişletilmesi, yerel spin yoğunluk yaklaşımı (LSDA) olarak adlandırılır. LSDA'da değiş-tokuş enerjisi aşağıdaki şekilde verilir:

$$E_{XC}[n^+, n^-] = C_1 \int [(n^+)^{4/3} + (n^-)^{4/3}] d\mathbf{r} \quad (3.57)$$

C_1 , Eş. 3.56'daki ön çarpanla hemen hemen aynı ve $C_1 = -3/2 (3/4\pi)$ 'dir [34].

3.3.5. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)

Değiş-tokuş korelasyon enerji (E_{XC}) sadece elektron yoğunluğuna değil aynı zamanda bunun gradyantine (konuma bağlı olan ilk türevlere) bağlı olması düşüncesine dayanan yaklaşıma Genelleştirilmiş-Gradyent Yaklaşımı (GGA) denir. GGA yaklaşımında değiş-tokuş korelasyon enerjisi aşağıdaki denklemlerle verilir:

$$E_{XC} = \int n(r) \varepsilon_{XC}[n(r)] dr + \int F_{XC}[n(r), \nabla n(r)] dr \quad (3.58)$$

Buradaki ε_{XC} polarize olmayan gazın değiş tokuş enerjisi, F_{XC} buyutsuz bir ifadedir. Genellikle kullanılan GGA fonksiyonları olarak Perdew ve Wang'ın 1986 fonksiyonları (PW86), Becke'nin 1988 fonksiyonu (B88 1 deneysel parametre içerir), Perdew ve Wang'ın 1991 fonksiyonu (PW91), Ortak olarak kullanılan GCCF (gradient-corrected-correlation functionals), Perdew'in 1986 fonksiyonu (P86 deneysel parametre içermez), Becke'nin 1996 fonksiyonu (B96), Perdew ve Wang'ın 1991 parametresiz korelasyon fonksiyonu (PW91), Lee-Yang-Parr fonksiyonu (LYP) sayılabilir.

GGA yaklaşımı,

1. Bant enerjisi ve atomik enerjilerde
2. Bağ uzunlukları ve açıları

3. Su, buz ve buz kümeleri için enerji bilimi geometrik ve dinamik özellikleri
4. Bant enerjisi dışında yarı iletkenlerde
5. 5d ve 4d geçiş metalllerinde LDA'ya göre daha

iyi sonuç verir [34].

3.4. Düzlem Dalga Baz Setleri

Modern elektronik yapı yöntemleri, valans yörüngelerinin genişletilmesi, yük yoğunlukları ve potansiyeller için baz seti seçimine göre düzlem-dalga yöntemleri ve bazı lokalize temel fonksiyonları (örneğin, Gauss-tipi orbitaller kullanan yöntemler) olmak üzere iki ana sınıfa ayrılmaktadır. Bir düzlem dalga temelinin kullanımının birden fazla doğrudan avantajı vardır:

- (i) Bir Fast Fourier Transform algoritması vasıtasıyla, V potansiyel enerjisinin diagonalizasyon bir gösterimini bulunduran bir gerçek-uzay gösteriminden, T kinetik enerjisinin diagonalizasyon olduğu momentum-uzaya geçilmesi kolaydır,
- (ii) Temel-küme yakınsaklık kontrolü neredeyse önemsenmeyecek ölçüde kolaydır. Örneğin, seçili baz seti içindeki bir düzlem-dalga'nın en yüksek kinetik enerjisi bir fonksiyonu olarak izlenmesi yeterlidir.
- (iii) Atomların ve birim hücrenin gerilimleri üzerine etkileyen Hellmann-Feynman kuvvetleri, iyonik koordinatlar uyarınca beklenen Hamiltonyan değeri temelinde doğrudan hesaplanabilir,

Düzlem dalga baz setlerinde önemli bir nokta, bir düzlem-dalga genişletmesinin makul bir yakınsaklığı ancak ve ancak değerlik yörüngelerinin dögümsel karakteri bertaraf edildiği örneğin iyon-elektron etkileşimi bir çeşit pseudopotansiyelle tanımlandığı takdirde sağlanabilir. Bu da akla pseudopotansiyellerin doğruluğu ve aktarılabirliği sorusunu getirir ve buradaki ihtiyaç valans-çekirdek değış tokuş etkileşmelerinin doğrusallaştırır [57].

3.4.1. Bloch teoremi

Yukarıdaki kısımda verilen denklemlerle etkileşen çok parçacık problemini eşdeğer tek parçacık problemine indirgeyerek çözmek mümkündür. Ancak etkileşmeyen sonsuz sayıdaki elektronların, sonsuz sayıdaki çekirdek ya da iyonların durgun potansiyelinde hareketi hala çözüme ulaşmayan sorunlu kısımdır. Bunun için

1. Dalga fonksiyonu sistemdeki her bir sonsuz sayıdaki elektronların için hesaplanması
2. Her bir dalga fonksiyonuna genişletilmesi gereken temel setin, tüm katı üzerinden genişleteceği için, sonsuz olması

sorunlarının üstesinden gelinmelidir. Bu problemler, periyodik sistemler ve elektronik dalga fonksiyonu için Bloch teoreminin uygulayarak giderilebilir [58].

Bloch teoremi, periyodik yapıda olan bir katı içerisindeki her bir elektronik dalga fonksiyonunun, periyodik ve dalga kısmı şeklinde iki ayrı fonksiyonun çarpımı olarak yazılabileceğini ifade eder [58, 59].

$$\psi_i(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) f_i(\vec{r}) \quad (3.59)$$

Dalga fonksiyonunun periyodik kısmı $f_i(r)$, düzlem dalga baz setleri kullanılarak kullanarak açılabilir. Bu durumda $f_i(r)$

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{l,\vec{g}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (3.60)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki G ters örgü vektörleri olarak adlandırılır. Ters örgü vektörü, kristalin bir örgü vektörü olan tüm l 'ler ve tamsayı olan m için $G.l = 2\pi m$ şeklinde tanımlanır. Böylece Eş. 3.59 ve 3.60 yardımıyla dalga fonksiyonu şu şekilde yazılabilir [58]:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (3.61)$$

3.4.2. Kohn-Sham denklemlerinin düzlem dalga gösterimi

Düzlem dalgalar, elektronik dalga fonksiyonları için bir baz seti gibi kullanıldığı zaman, Kohn-Sham denklemlerinin çözümü basit bir ifadeye dönüşür. Eş. 3.61 ifadesi Kohn-Sham denklemleri içinde kullanılıp, r üzerinden integrasyon alınırsa;

$$\sum_{\vec{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{iyon}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{XC}(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{i,\vec{k}+\vec{G}'} = \varepsilon_i c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \quad (3.62)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki V_{iyon} iyonların etkileşmesinin, V_H Hartree'nin ve V_{xc} değiş tokuş korelasyon potansiyelinin fourier dönüşümüdür. Eş. 3.62'nin çözümü, parantez içindeki terimlerle verilen matris elemanlarından biri olan Hamiltonyen matrisinin diyagonalizasyonu ile ilerler. Matrisin büyüklüğü ve düzlem dalga setlerinin boyutları E_c (cut-off) enerjisiyle tanımlanır ve bu

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}_c| \leq E_c \quad (3.63)$$

şeklinde olmalıdır. Ancak düzlem dalgaları bu şekilde kesmek, toplam enerjinin hesaplanmasında hataya neden olur. Bu hata kesme enerjisinin değerinin artırılmasıyla azaltılabilir. Düzlem dalga baz setlerini kullanmanın getirdiği zorluklardan biri de baz durumlarının sayısının kesme enerjisine göre süresiz olmasıdır. Bu süresizlikler farklı noktaları için farklı kesme enerjilerinde olacaktır. Daha yoğun k -nokta setleri kullanılarak da bu sorun azaltılabilir [58].

3.4.3. k -noktası örnekleme

Katılarda elektronik durumlar, sadece sınır koşulları tarafından belirlenen k -noktaları setinde izinlidir. Toplam enerji hesaplamalarında, hesaplamaları kolaylaştırmak için tüm Brillouin bölgesi üzerinden integral almak yerine değeri birbirine yakın belirli sayıda k -noktaları üzerinden integral almak yeterli olur. Brillouin Bölgesinde özel k -noktalarında elektronik durumları hesaplayan birçok metot geliştirilmiştir [58]. Bunlara örnek olarak Chadi and Cohen [60]; Joannopoulos and Cohen[61]; Monkhorst and Pack [62]; Evarestov and Smirnov [63] gösterebiliriz. Bu metotlar kullanılarak yalıtkan ve yarı iletkenler için az sayıda k -noktası ile toplam enerji ve elektronik potansiyel için kesin yaklaşımlar elde edilebilir. Metalik sistemler için toplam enerji ve elektronik potansiyel hesaplamaları zor olmakla birlikte, daha yoğun k -noktaları seti kullanılmalıdır [58].

3.5. Pseudopotansiyel Yaklaşım

Bloch'un teoremi elektronik dalga fonksiyonlarının bir ayırık düzlem dalgaları seti kullanılarak genişletilebileceğini ortaya koyuyor olsa da, bir düzlem-dalga baz seti, sıkı şekilde bağlı çekirdek yörüngelerinin genişletilmesi ve çekirdek bölgesindeki valans elektronların dalga fonksiyonlarındaki hızlı dalgalanmaların izlenmesi için çok yüksek sayıda düzlem dalgası gerekli olduğundan ötürü genellikle elektronik dalga fonksiyonlarının genişletilmesi için kullanılmaya pek de uygun değildir. Tamamen elektronlara dayalı bir hesaplama yapılması için fazlasıyla geniş bir düzlem dalgası baz setine ve elektronik dalga fonksiyonlarının hesaplanabilmesi için de fazlasıyla uzun bir hesaplama zamanına ihtiyaç duyulacaktır. Pseudopotansiyel yaklaşıklık [58, 64-66], çok daha az sayıda düzlem-dalga temel durumu kullanılarak elektronik dalga fonksiyonlarının genişletilmesine imkan tanımaktadır.

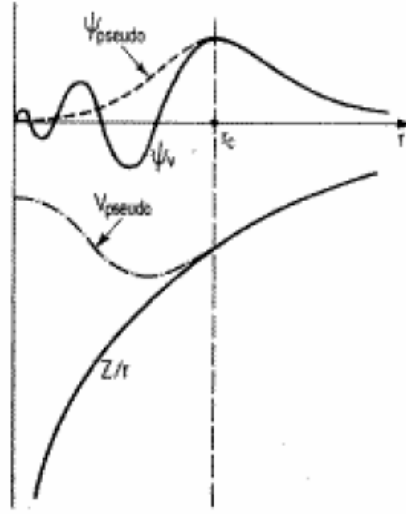
Katıların fiziksel özelliklerinin çoğunun çekirdek elektronlarından çok daha büyük ölçüde valans elektronlarına bağlı olduğu iyi bilinmektedir. Pseudopotansiyel yaklaşıklık bu özelliği, çekirdek elektronları çıkarmak ve hem bunları hem de kuvvetli iyonik potansiyellerini gerçek valans dalga fonksiyonları yerine bir

pseudopotansiyel dalga fonksiyonları kümesi üzerinde işleyen daha zayıf bir pseudopotansiyel ile değiştirmek suretiyle kullanır. Şekil 3.1’de, iyonik potansiyel, valans dalga fonksiyonu ve karşılık gelen pseudopotansiyel ile pseudo dalga fonksiyonu şematik olarak gösterilmiştir. Çekirdek elektronlarının bulunduğu bölgede, bu bölgedeki kuvvetli iyonik potansiyel sebebiyle valans dalga fonksiyonları hızlı salınım (dalgalanma) gerçekleştirir. Bu dalgalanmalar, dışlama ilkesinin gerektirdiği üzere çekirdek dalga fonksiyonları ve valans dalga fonksiyonları arasındaki ortogonaliteyi sağlar.

Pseudopotansiyel ideal olarak, dağılma özellikleri veya pseudo dalga fonksiyonları faz kaymalarının iyonun dağılma özelliklerine ve çekirdek elektronlarının valans dalga fonksiyonlarına eşdeğer olacak fakat pseudo dalga fonksiyonları çekirdek bölgesinde radyal düğüm oluşturmayacak şekilde oluşturulur. Çekirdek bölgesinde, iyon ve çekirdek elektronlarınca üretilen toplam faz kayması, valans elektronların çekirdek bölgesinde sahip olduğu her düğüm için iyon ve valans elektronlarca üretilen faz kaymasından π oranında daha yüksek olacaktır. Çekirdek bölgesi dışında iki potansiyel eşit ve bu iki potansiyelden kaynaklı dağılma da birbirinden ayırt edilemezdir. İyon çekirdeğince üretilen faz kayması valans dalga fonksiyonunun her açıl momentum bileşeni için farklıdır ve dolayısıyla pseudopotansiyel, açıl momentuma dayalı olmalıdır. Bir pseudopotansiyelin en genel şekli aşağıdaki gibidir:

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm| \quad (3.64)$$

burada $|lm\rangle$ küresel harmonikler ve V_l ise açıl momentum l için pseudopotansiyeli ifade etmektedir. Bu operatör ile elektronik dalga fonksiyonu üzerinde işlem yapılması dalga fonksiyonunu küresel harmoniklere ayrıştırır, ardından her biri ilgili pseudopotansiyel V_l ile çarpılır [58].



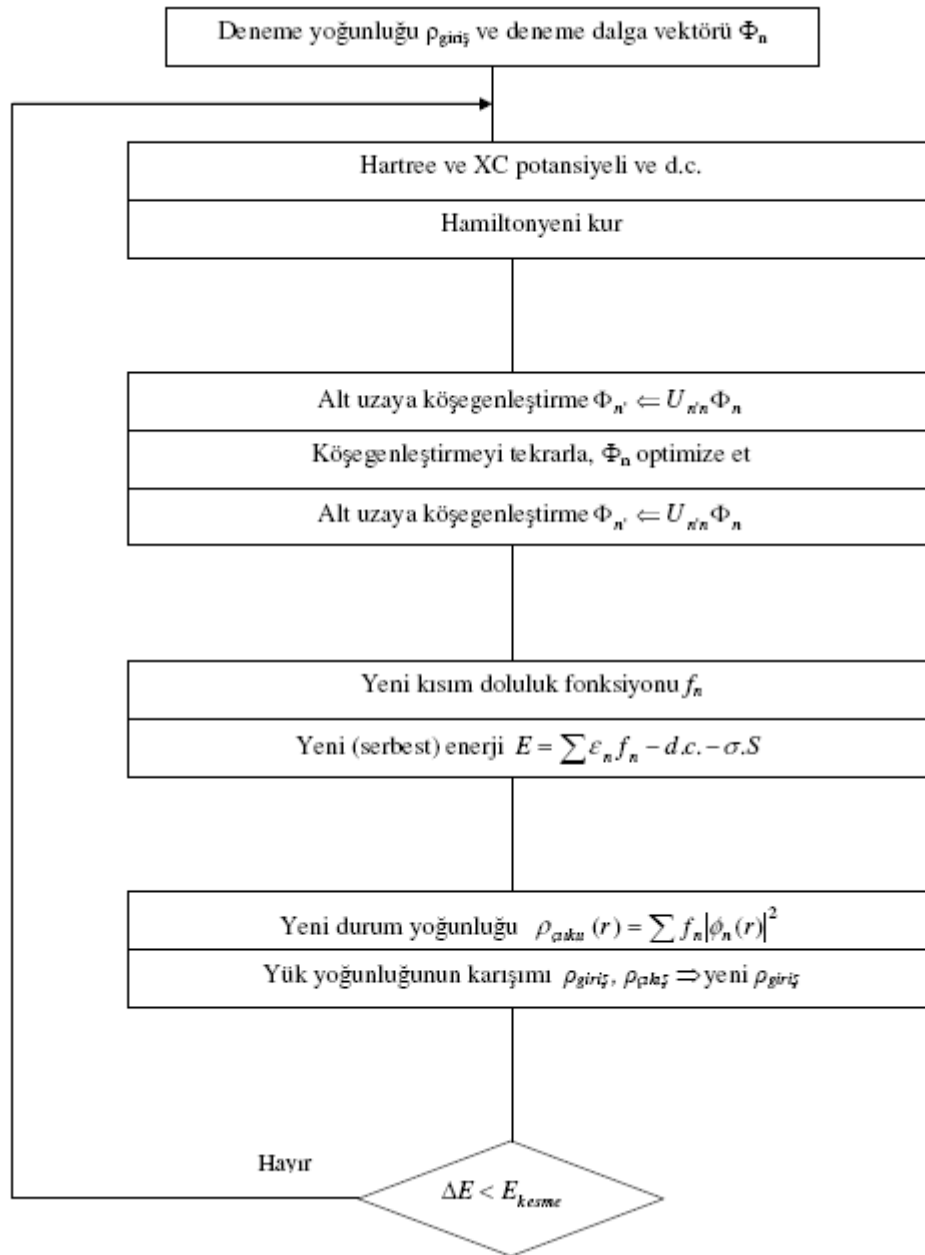
Şekil 3.1. Tüm-elektronlar (devamlı çizgiler) ve pseudo elektron (kesikli çizgiler) potansiyelleri ile onlara eşlik eden dalga fonksiyonlarının şematik gösterimi (Buradaki r_c kor yarıçapıdır.)

3.6. VASP (Viyana ab-initio simülasyon paketi) Metod

G. Kresse, J. Furthmüller ve J. Hafner tarafından geliştirilen Viyana ab simülasyon paketi yoğunluk fonksiyon teorisi çerçevesinde PAW metodu, pseudopotansiyeller ve düzlem dalga baz setleri kullanarak hesaplama yapan bir programdır. Bu program kullanılarak pek çok farklı alanda,

- yapı ve faz durumu
- mekanik ve dinamik özellikleri hesaplamada
- sıvılarda
- yarı kristallerde ve camlarda
- manyetizma ve manyetik nano yapılarda
- yarı iletkenler ve yalıtkanlarda,
- yüzey fiziğinde
- ince filmlerde
- kimyasal reaksiyon
- kataliz

hesaplama yapılabilir. VASP programı, Şekil 3.2’te şematik olarak verilen akış diyagramında olduğu gibi Kohn Sham denklemlerini çözer. Kohn Sham denklemleri, sınırlı bir düzlem dalga baz setiyle genelleştirilir. Düzlem dalga baz setleri oluşturmada önemli bir nokta, bir düzlem-dalga genişletmesinin makul bir yakınsaklığı ancak ve ancak valans yörüngelerinin düğümsel karakteri bertaraf edildiğinde örneğin, iyon-elektron etkileşimi bir çeşit pseudopotansiyelle tanımlandığı takdirde sağlanabildiğidir. Bu da akla pseudopotansiyellerin doğruluğu ve aktarılabilirliği sorusunu getirir ve buradaki ihtiyaç valans kor değiş tokuş bağıntı etkileşimlerini doğrusallaştırır. Aşağıda bu problemlerin PAW dalga yöntemiyle nasıl çözülebileceğini ele alacağız [57].



Şekil 3.2. Kohn-Sham taban durum hesaplaması [67]

3.6.1. Potansiyeller, pseudopotansiyeller

Pseudopotansiyeller, tüm düzlem dalga yöntemlerinde gerekli olan bir içerik olmasının yanı sıra aynı zamanda sınırlı-baz seti yöntemlerinde hesaplama çabasının azaltılması için de kullanılabilir. Pseudopotansiyel üretim yöntemleri norm koruma ve ultrasoft pseudopotansiyeller olmak üzere ikiye ayrılır.

Norm koruma pseudopotansiyeller, düğümsüz pseudo dalga fonksiyonları üzerine uygulanan “norm-koruma” kriterleri, sadece gerçek ve pseudo dalga fonksiyonlarının logaritmik türevlerinin değil, aynı zamanda enerjiye göre türevlerinin de seçili referans enerji ve kesim yarıçapında uyuşmasını garanti altına alır.

Ultrasoft pseudopotansiyellerde, norm koruma kriteri bırakılır ve logaritmik türevler iki ya da daha fazla referans enerjisinde eşleştirilerek valans elektronlarının dalga fonksiyonu hesaplanır. Birinci sıra elementleri ile d veya f elektronlara sahip sistemler için hesaplama yapabilme avantajına sahiptir.

Bir pseudopotansiyelin niteliğine yönelik kriterler deneye ne kadar iyi uyduğu değil, kesinlikli tüm-elektron hesaplamaları için ne kadar iyi sonuç ürettiğiyle değerlendirilir. Pseudopotansiyellerin açık bir dezavantajı, valans ve çekirdek elektron yoğunlukları arasındaki aşma miktarının tamamen ihmal edilebilir olmadığı bütün sistemlerde, valans ve çekirdek elektronları arasındaki değiş-tokuş etkileşiminin lineer olmama özelliği sebebiyle derinlikli lineer olmayan çekirdek düzeltmelerine gereksinilmesidir [57].

3.6.2. PAW method (*Projector-augmented wave method*)

İlk olarak Blöchl tarafından ortaya konulmuş olan PAW (projector-augmented wave) yöntemi, aynı anda hem pseudopotansiyel yönteminin hesaplama verimliliğine hem de sıklıkla katılar üzerindeki DFT hesaplamaları için kriter olarak kabul gören Full-Potansiyel Lineer Genişletilmiş Düzlem Dalga (FLAPW) yönteminin kesinliğine ulaşabilmeye amaçlamaktadır. Pseudopotansiyel yaklaşımın aksine, PAW yöntemi valans yörüngelerinin düğümsel özelliklerini göz önüne alarak; valans ve kor dalga fonksiyonları arasındaki dikliği güvence altına alır. PAW yaklaşımında, tüm-elektron (TE) valans dalga fonksiyonları ψ_n^{TE} pseudo (PS) dalga fonksiyonlarından, bir lineer dönüşüm vasıtasıyla yeniden yazılabilir:

$$|\psi_n^{TE}\rangle = |\psi_n^{PS}\rangle + \sum_i \left(|\phi_i^{TE}\rangle - |\phi_i^{PS}\rangle \right) \langle p_i^{PS} | \psi_n^{PS} \rangle \quad (3.65)$$

Pseudodalga fonksiyonları ψ_n^{PS} (n burada bant indisidir) varyasyona dayalı büyüklüklerdir ve düzlem-dalgalarda genişletilmektedir. Atomları saran PAW küreleri arasındaki bölgelerde ψ_n^{PS} , TE dalga fonksiyonları ψ_n^{TE} ile eşdeğer iken, küreler içerisinde ise ψ_n^{PS} sadece gerçek dalga fonksiyonlarına yönelik kötü bir yakınsamadır ve yalnızca bir hesaplama aracı olarak kullanılırlar. TE kısmi dalgaları ϕ_i^{PS} , küresel skaler rölativistlik Schrödinger denkleminin, valans rejiminde referans enerjisi ε_i ve açısal momentum l_i içerisinde bir spin polarize olmayan atom için çözümlerini vermektedir (atomik birimler kullanılmaktadır),

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + v_{eff}^{TE} \right) \left| \phi_i^{TE} \right\rangle = \varepsilon_i \left| \phi_i^{TE} \right\rangle \quad (3.66)$$

burada v_{eff}^{TE} , TE potansiyelinin küresel bileşenidir. “ i ” indisi, referans enerjisi ε_i , açısal momentum kuantum sayıları (l_i, m_i) ve atomik koordinatlar \vec{R}_i için kullanılır. PS kısmi dalgaları ϕ_i^{PS} ise düğümsüzdür ve bir çekirdek yarıçapı r_c dışarısında (yaklaşık olarak en yakın komşu uzaklığının yarısına eşit) TE kısmi dalgaları ile eşdeğerdir ve küreler içerisinde ϕ_i^{PS} ile sürekli biçimde eşleşmektedir.

Projektör fonksiyonları p_i^{PS} , kısmi dalgalarla çift olmak üzere sınırlanır; bunlar iki aşamalı bir prosedür ile yeniden yazılır: Öncelikle χ_i ara fonksiyonları aşağıdaki denklem vasıtasıyla hesaplanır:

$$\left| \chi_i \right\rangle = \left(\varepsilon_i + \frac{1}{2}\Delta - v_{eff}^{TE} \right) \left| \phi_i^{PS} \right\rangle \quad (3.67)$$

ki burada v_{eff}^{PS} , etkin pseudopotansiyelin küresel bileşenidir; r_c yarıçapı içerisinde gelişigüzel seçilebilir ancak $r \geq r_c$ için v_{eff}^{TE} ile eşleşmelidir. Projektör fonksiyonları χ_i 'in aşağıdakine göre lineer fonksiyonlarıdır:

$$\left| p_i^{PS} \right\rangle = \sum (B_{ji}^{-1}) \left| \chi_j \right\rangle \quad B_{ij} = \left\langle \phi_i^{PS} \left| \chi_j \right\rangle \quad (3.68)$$

öyle ki ϕ_i^{PS} ile p_i^{PS} çifttir; $r \geq r_c$ için $\left\langle p_i^{PS} \left| \phi_j^{PS} \right\rangle = \delta_{ij}$ ve $\left\langle r \left| p_i^{PS} \right\rangle = 0$ 'dır.

PS kısmi dalgalarının genelleştirilmiş bir Kohn-Sham denkleminin gerçek çözümleri olduğu gösterilebilir,

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}^{TE} + \sum_{ij} \left| p_i^{PS} \right\rangle D_{ij} \left\langle p_j^{PS} \right| \right) \left| \phi_k^{PS} \right\rangle = \varepsilon_i \left(1 + \sum_{ij} \left| p_i^{PS} \right\rangle Q_{ij} \left\langle p_j^{PS} \right| \right) \left| \phi_k^{PS} \right\rangle \quad (3.69)$$

integre edilmiş telafi yükleri Q_{ij} ve tek-merkezli güç parametreleri D_{ij} aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$D_{ij} = \left\langle \phi_i^{TE} \left| \phi_j^{TE} \right\rangle - \left\langle \phi_i^{PS} \left| \phi_j^{PS} \right\rangle \quad (3.70)$$

$$Q_{ij} = \left\langle \phi_i^{TE} \left| -\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}^{TE} \right| \phi_j^{TE} \right\rangle - \left\langle \phi_i^{PS} \left| -\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}^{PS} \right| \phi_j^{PS} \right\rangle \quad (3.71)$$

PAW yöntemi içerisinde, tüm-elektron bir öz durum ψ_n^{TE} , $n(\vec{r}) = \left\langle \psi_n^{TE} \left| \vec{r} \right\rangle \left\langle r \left| \psi_n^{TE} \right\rangle$, a karşılık gelen yük yoğunluğu üç katkıyla elde edilir.

$$n(\vec{r}) = n^{PS}(\vec{r}) - n^{PS,1}(\vec{r}) + n^{TE,1}(\vec{r}) \quad (3.72)$$

Burada;

$$n^{PS}(\vec{r}) = \left\langle \psi_n^{PS} \left| \vec{r} \right\rangle \left\langle r \left| \psi_n^{PS} \right\rangle \quad (3.73)$$

ifadesi, bir düzlem dalga bazda genişletilmiş bir pseudo yük yoğunluğudur;

$$n^{PS,1}(\vec{r}) = \sum_{i,j} \langle \phi_i^{PS} | r \rangle \langle r | \phi_i^{PS} \rangle \langle \psi_n^{PS} | p_i^{PS} \rangle \langle p_i^{PS} | \psi_n^{PS} \rangle \quad (3.74)$$

$$n^{TE,1}(\vec{r}) = \sum_{i,j} \langle \phi_i^{TE} | r \rangle \langle r | \phi_i^{TE} \rangle \langle \psi_n^{PS} | p_i^{PS} \rangle \langle p_i^{PS} | \psi_n^{PS} \rangle \quad (3.75)$$

ise atom-merkezli radyal şebekelerde genişletilen pseudo ve tüm-elektron, pseudo yük yoğunluklarıdır. Dalga fonksiyonlarının ve yük yoğunluğunun ayrışması, PAW yönteminin ilkesini ortaya koymaktadır. Bu ilkeye göre düğümsüz bir pseudo dalga fonksiyonu ve buna bağlı pseudo yük yoğunluğu, genelleştirilmiş bir Kohn Sham denklemini düzlem dalga bazında çözmek suretiyle elde edilir. Tam tüm-elektron dalga fonksiyonu ve tam düğümsel karakteri gösteren yük yoğunluğu, her ikisi de bir radyal destek örgüsü üzerinde genişletilen pseudo terimlerin çıkartılması ve tam terimlerin eklenmesiyle yeniden yazılır. Pseudo ve düzlem dalga terimlerin arasında hiç ara terim olmaksızın gerçekleşen bir analog ayrıştırma, kuantum mekaniksel operatörlerin tüm beklenen değerleri için, özellikle de elektronların toplam enerjisi için, geçerlidir; yani:

$$E = E^{PS} - E^{PS,1} + E^{TE,1} \quad (3.76)$$

Burada üç terimin her biri kinetik, Hartree ve değiş-tokuş etkileşim katkılarından oluşmaktadır [57].

4. FONON DİSPERSİYON EĞRİLERİ

4.1. Teorik Genel Bakış

Kuantumlanmış elemanter örgü titreşimleri dalga-parçacık karakterindedir ve burada parçacık özelliği taşıyan kısım *fonon* adını alır. Fononlar bir kristaldeki titreşimleri termal (ısı) olarak uyarırlar ve enerjileri $\hbar\omega$ katları şeklinde değişir [22]. Fononlar Bose-Einstein istatistiğine uyan parçacıklar oldukları için aynı enerji seviyesinde sonsuz sayıda fonon bulunabilir. Kristalin belli bir sıcaklıkta termodinamik, mekanik, dinamik gibi özelliklerini tanımlamak için fononların karakteristiklerini bilmek gereklidir [68].

Günümüzde katıların titreşim özelliklerini incelemede hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymayan ve özellikle metaller ve yarıiletkenler için deney sonuçları ile çok iyi uyum gösteren ab initio metodunun kullanılmaktadır. Diğer metotlara göre daha kuantum mekaniksel olan ve daha çok bilgisayar hesaplamasına ihtiyaç duyulan bu metot kullanılarak her türlü maddenin titreşim özelliklerini incelemek mümkündür. Hatta hakkında hiçbir deneysel veri bulunmayan maddeler bile bu metotla incelenebilir. Bu çalışmadaki fonon dispersiyon eğrileri VASP ve PHON programı yardımıyla küçük yer değiştirme metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Bu kısımda da bu metotlar kısaca açıklanmıştır.

4.2. Bir Kristaldeki Fononlar

Çok düşük sıcaklıktaki bir kristali ele alalım ve atom çekirdeklerinin denge konumları etrafındaki potansiyel enerji fonksiyonunu seriye açtığımızı düşünelim. Kristal, minimum enerji konumuna yakınsa, açılımın lineer terimi sıfırdır:

$$U_{harm} = E_{perf} + \frac{1}{2} \sum_{ls\alpha, l't\beta'} \Phi_{ls\alpha, l't\beta'} u_{ls\alpha} u_{l't\beta'} \quad (4.1)$$

Burada E_{perf} açılımının ilk terimi olup, denge konumlarındaki iyonlarla hesaplanan sistem enerjisidir. İkinci terimdeki u_{ls} s birim hücredeki atom yer değişimini α ve β kartezyen bileşenleri ve $\Phi_{ls\alpha,l't\beta}$ ise denge konumlarındaki atomların tümüyle değerlendirilen $\partial^2 U / \partial u_{ls\alpha} \partial u_{l't\beta}$ ikinci türevi tarafından verilen kuvvet sabiti matrisidir. Bu kuvvet sabiti matrisi, F_{ls} kuvvetleri ile u_{lt} yer değişimleri arasındaki ilişkiyi verir ve

$$F_{ls\alpha} = -\partial U / \partial u_{ls\alpha} = -\sum_{l't\beta} \Phi_{ls\alpha,l't\beta} \quad (4.2)$$

ile ifade edilir. Bu yarı(quasi) harmonik yaklaşım içinde(buradaki “quasi” kelimesi kuvvet sabiti matrisinin hacime bağlı olabileceğini göstermek için kullanılmıştır) potansiyel enerji fonksiyonu U_{harm} , sistemin fiziksel özelliklerini, özellikle de Helmholtz serbest enerjisini, belirler ve

$$F(V, T) = E_{perf}(V) + F_{harm}(V, T) \quad (4.3)$$

şeklinde gösterilir. Buradaki F_{harm} , yarı harmonik serbest enerji bileşenidir ve

$$F_{harm} = k_B T \sum_n \ln(2 \sinh(\hbar \omega_n / 2k_B T)) \quad (4.4)$$

biçiminde ifade edilir. Bu denklemdeki ω_n kristalin n. titreşim modunun frekansı, k_B Boltzman sabiti, V hacim ve T de sistemin ısıdır. Periyodik bir kristalde, titreşim modu dalga vektörü q ile karakterize edilebilir ve bu tür her bir dalga vektörü için, ilkel hücredeki her atomda üç titreşim modu vardır. Dalga vektör q 'daki mod frekansı ω_{qs} ile gösteriliyorsa, titreşimsel serbest enerji şu şekildedir:

$$F_{harm} = k_B T \sum_{qs} \ln(2 \sinh(\hbar \omega_{qs} / 2k_B T)) \quad (4.5)$$

Sonsuz bir kristal için birim hücre başına serbest enerji,

$$F_{harm} = \frac{k_B T}{\Omega} \int_{BZ} dq \sum_s \ln(2 \sinh(\hbar \omega_{qs} / 2k_B T)) \quad (4.6)$$

şeklindedir. Buradaki $\Omega = (2\pi)^3 / V$ Brillouin bölgesindeki hücre hacmidir. Biz burada yalnızca kristallerle ilgileneceğimiz için F_{harm} sembolünü ilkel hücre başına mükemmel kristalin Helmholtz serbest enerjisi göstermek için kullanacağız. Yukarıdaki integrali hesaplamamızın eşdeğer bir yolu da fonon durum yoğunluğu $g(\omega)$ iledir:

$$F_{harm} = k_B T \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \ln(2 \sinh(\hbar \omega_{qs} / 2k_B T)) \quad (4.7)$$

Burada $g(\omega)d\omega$, ω ile $\omega + d\omega$ arasındaki frekansın fonon sayısı ile orantılıdır ve $g(\omega)$, sıfırdan ile $+\infty$ kadar integral fonon çiftleri sayısına eşittir (basit hücredeki atom sayısının üç katı olacak şekilde normalize edilir). Titreşim frekansları ω_{qs} , dinamik matris öz değerlerinin kareköküdür ve $D_{s\alpha,t\beta}(q)$ şu şekilde tanımlanır:

$$D_{s\alpha,t\beta}(q) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \sum_i \Phi_{is\alpha,0t\beta} e^{iq(R_0 + \tau_t - R_i - \tau_s)} \quad (4.8)$$

Burada $R_1 + \tau_s$, ilkel hücre l 'deki M_s kütleli atomunun denge konumunu temsil eder ve toplam, kristaldeki ilkel hücrelerin sayısı üzerindedir. Kuvvet sabiti matrisinin tamamı biliniyorsa $D_{s\alpha,t\beta}$ ve böylece ω_{qs} frekansları herhangi bir q 'da elde edilebilir [69].

4.3. Fonon Frekanslarının Hesaplanması

PHON, “küçük yer değişim yöntemini” [70, 71] kullanarak kristallerin kuvvet sabit matrislerini ve fonon dispersiyonlarını hesaplayan bir yazılımdır. Küçük yer değişim yöntemi yaygın olarak kullanılsa ve çok doğru olsa da dikkat edilmesi gereken edilmesi gereken bazı noktalar vardır. Yoğun maddeyle ilgili hesaplamalar sıklıkla periyodik sınır şartlarını kullandığından, tekrarlanan hücre(süper hücre) yeterince büyük olmak zorundadır ki böylece $\Phi_{ls\alpha,l't\beta}$ elementler süper hücre sınırında önemsiz değerlere düşmüş olsun. Bu bazı maddeler, özellikle metaller için hali hazırda başarılıdır. Ancak, iyonik maddelerde yakınsaklık (çakışma) yavaş olabilmektedir. Bunun nedeni, sıfır dalga vektörü sınırı içinde yüklerin yer değişimi, uzun sıra kuvvetlerle etkileşen çift kutuplar yarattığı ve böylece kuvvet sabiti elementleri yalnızca r^{-3} olarak azalmasıdır. Bu çift kutuplar, ayrıca, sıfır dalga vektörü sınırı içinde makro elektrik bir alan oluşturur, bu durum elektrik alanına dik ya da paralel olan optik titreşim frekanslarının yarılmasına neden olur (buna LO-TO yarılması da denir). Küçük dalga vektör sınırı içinde dinamik matris hareketinin analitik olmamasına neden olur ve şu şekilde ifade edilir:

$$D_{s\alpha,t\beta}^{na} = (M_s M_t)^{-1/2} \frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{(qZ_s^*)\alpha(qZ_t^*)\beta}{q \infty q} \quad (4.9)$$

Burada Z_s^* atomu s için Born etkin yük tensörü, ∞ yüksek frekanslı statik dielektrik tensörüdür. Dinamik matrisin analitik olmayan bu kısmı (yalnızca dik fotonları etkileyen), sıfır dalga vektöründe tanımlanmaz ancak, Brillouin bölgesinin tamamındaki dinamik matrislerin ara değerinin hesaplanmasında yardımcı olan sınırlayıcı değerler sağlar. Genelde, bu sınırlayıcı değerlerin farklı yönler (burada inceleyeceğimiz kübik kristalde simetri, bu sınırlayıcı değerlerin sınırın alındığı yöne bağlı olmadığını gösterir) için farklı olabileceğini de belirtmek gerekir.

Z_s^* ve ∞ nicelikleri, kristallerdeki fononların hesaplanmasında ikinci bir önemli strateji sağlayan yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon (sarsım) teorisi (lineer tepki

metodu olarak da bilinir) [72-74] (DFPT) çerçevesinde hesaplanabilir. Yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisindeki Baroni [73, 74] ve diğerlerinin öncülük ettiği temel fikir, kristale pertürbasyon uygulandığında elektron yoğunluğundaki lineer bir derece değişiminin pertürbasyonun ikinci derecesine kadar enerjideki değişimden sorumlu olduğunu göstermek için Hellmann-Feynman teoemini kullanmaktır.

Standart pertürbasyon teorisini kullanarak, elektronik yük yoğunluğundaki bu lineer derece değişimi yalnızca değişikliğe uğramamış(sapmamış) dalga fonksiyonları kullanılarak hesaplanabilir. Eğer pertürbasyon, dalga vektörü q 'lu bir fonon dalgaysa pertürbasyondaki lineer dereceye olan yoğunluk değişiminin hesaplaması dalga vektör q 'daki dinamik matrisi belirlemede kullanılabilir. Bu yöntem, süper hücre oluşturulmasına ihtiyaç duyulmadan herhangi bir dalga vektör için uygulanabilir.

4.4. Küçük Yer Değişim Metoduyla Kuvvet Sabiti Matrisinin Hesaplanması

Harmonik yaklaşımda, $R_i + \tau_s$ konumdaki bir atoma uygulanan kuvvetin α kartezyen bileşeni:

$$F_{is\alpha} = -\sum_{jt\beta} \Phi_{is\alpha,jt\beta} u_{jt\beta} \quad (4.10)$$

dir. Burada $u_{js\beta}$, atomun $R_j + \tau_t$ 'deki β yönünde yer değişimidir. Kuvvet sabiti matrisi, $u_{jt\beta}$ tarafından tüm örgü atomlarının üç kartezyen bileşeni boyunca bir kere yer değiştirilerek ve $R_i + \tau_s$ 'deki atomlara uygulanan kuvvetlerin, $R_j + \tau_t$ 'deki bir atomun yer değişimiyle hesaplanarak;

$$\varphi_{is\alpha sjt\beta} = \frac{-F_{is\alpha, sjt\beta}}{u_{jt\beta}} \quad (4.11)$$

eşitliği ile elde edilir. Kristal, örgü vektör dönüşümleri altında sabit olduğu için yalnızca bir ilkel hücredeki ($j=0$) atomların yer değiştirmesi ve kristalin diğer tüm atomların üzerine uygulanan kuvvetlerin hesaplanması için gerekmektedir.

$D_{s\alpha,t\beta}(q)$ için formüldeki $\Phi_{ls\alpha,l't\beta}$ sonsuz mutlak örgüdeki kuvvet sabiti matrisidir. Dalga vektör q 'da hiçbir sınırlama yoktur oysa $\Phi_{ls\alpha,l't\beta}$ hesaplamaları yalnızca süper hücre geometrisinde yapılabilir. Başka bir varsayım olmadan, süper hücre hesaplamalarından sonsuz örgüyü $\Phi_{ls\alpha,l't\beta}$ sağlamak kesinlikle imkânsızdır çünkü süper hücre hesaplamaları yalnızca süper-örgünün ters örgü vektörleri olan dalga vektörlerde bilgi verir. Gerekli olan başka bir varsayım ise, $R_{lt} - R_{ls}$ ayrımı, seçilen süper örgünün farklı Wigner- Seitz (WS) hücrelerindeki konum olduğunda mutlak örgü $\Phi_{ls\alpha,l't\beta}$ yok olduğudur. Kısacası, R_{lt} merkezli WS hücresini alırsa ve R_{ls} farklı bir WS hücredeyse $\Phi_{ls\alpha,l't\beta}$ 'in mutlak örgü değeri yok olur; R_{ls} tamamen aynı WS hücredeyse, süper hücre değerine eşittir; R_{ls} aynı WS hücre sınırındaysa, bir tam sayı P tarafından bölünen süper hücre değerine eşittir ve P burada sınırında R_{ls} bulunan WS hücre sayısıdır. Bu varsayımla, süper hücre boyutları sistematik olarak arttıkça $\Phi_{ls\alpha,l't\beta}$ elementleri doğru mutlak örgü değerlerine yaklaşacaktır.

İlkel hücredeki atomların tümünün yer değiştirmesi her zaman gerekli değildir çünkü simetrilerin kullanılması, yapılması gerekli iş miktarını azaltabilir. Bu şu şekilde gerçekleşir: ilkel hücredeki bir atomu yer değiştiririz ve süper hücrenin diğer atomlarının tümüne yer değişimi tarafından uygulanan kuvvetleri hesaplarız. Sonrasında listedeki ikinci atomu yani atom ikiyi alırız ve simetri işlemi S 'yi bulmaya çalışırız. Şöyle ki, kristale S uygulandığında, ikinci atom birinci atoma gönderilir ve tüm kristal böyle bir dönüşümün altında sabittir. Bu simetriyi bulursak, o zaman atom *ikiyi* yer değiştirmeye gerek yoktur ve yer değiştirmesiyle ilişkili kuvvet sabiti matrisinin bölümü aşağıdaki formül kullanılarak bulunur:

$$\Phi_{is,02} = B(S)\Phi_{\lambda_{is}(s),01}B(S^{-1}) \quad (4.12)$$

Burada $B(S)$, kartezyen koordinatlardaki S 'nin parçası olan nokta grubu temsil eden 3×3 matristir ve $\lambda_{is}(s)$, $R_i + \tau_s$ 'deki atomun S simetri işlemiyle getirildiği kristal atomunu gösterir. İkinci atom birinci atoma bağlayacak herhangi bir simetri işlemi yoksa ikinci atom yer değiştirilir ve uygulanan kuvvet alanının tümü hesaplanır. Prosedür, basit hücre içindeki atomların için tekrarlanır.

Prensip olarak her bir atomun üç kartezyen yönü boyunca yer değiştirilmesi gerekir. Uyarılmış süper hücrede hala var olan simetri işlemlerinin sayısını maksimuma çıkarmak için atomlar bazı özel yönler boyunca yer değiştirilmesi bazen uygundur. Bu yolla, ilk sıradaki prensiplere dayalı bir düzende yapılan kuvvetler hesaplaması daha az pahalıdır çünkü hesaplamalardaki k -noktalarının sayısı en az indirilmektedir. Atomları doğrusal olarak üç yönde yer değiştirildiği sürece bu her zaman yapılabilir. Üç kartezyen yön boyunca yer değişimlerin meydana getirdiği kuvvetler, lineer kombinasyonla kolayca yeniden oluşturulabilir:

$$F_{is,0t\alpha} = \sum_l A_{l\alpha} \tilde{F}_{is,0tk} \quad (4.13)$$

Burada $\tilde{F}_{is,0tk}$ u_k boyunca τ_t 'deki atom yer değişimi ile ilgili, $R_i + \tau_s$ 'deki atomda meydana getirdiği kuvvettir ve $A = \left(\frac{u_1}{|u_1|}, \frac{u_2}{|u_2|}, \frac{u_3}{|u_3|} \right)^{-1}$, Kartezyen koordinatlarında sütunları normalleştirilmiş yer değişimler olan 3×3 matrisinin tersidir.

Simetriler kullanarak, yer değiştirmelerin sayısını daha da azaltmak mümkündür: yer değiştirme vektörü u_1 'e simetri işlemi U uygulanırsa, kişi u_1 'den lineer olarak bağımsız bir u_2 vektörü elde eder, sonrasında yer değiştirme u_2 'nin meydana getirdiği kuvvet alanı:

$$F_{is,02} = B(U)F_{\lambda_{is}(U^{-1}),0t1} \quad (4.14)$$

ile hesaplanabilir. Bu işlem, bağımsız üç yön bulununcaya kadar yapılır. Kuvvet sabiti matrisi, kristalin nokta grup simetri işlemleri altında sabittir. Az önce anlattığımız prosedür bunu otomatik olarak garanti etmez çünkü genelde kristal harmonik değildir ve bu nedenle Eş. 4.11, yalnızca bir yaklaşımdır. Kuvvet sabiti matrisi bu nedenle, kristalin nokta grup işlemlerine göre simetrikleştirilmelidir:

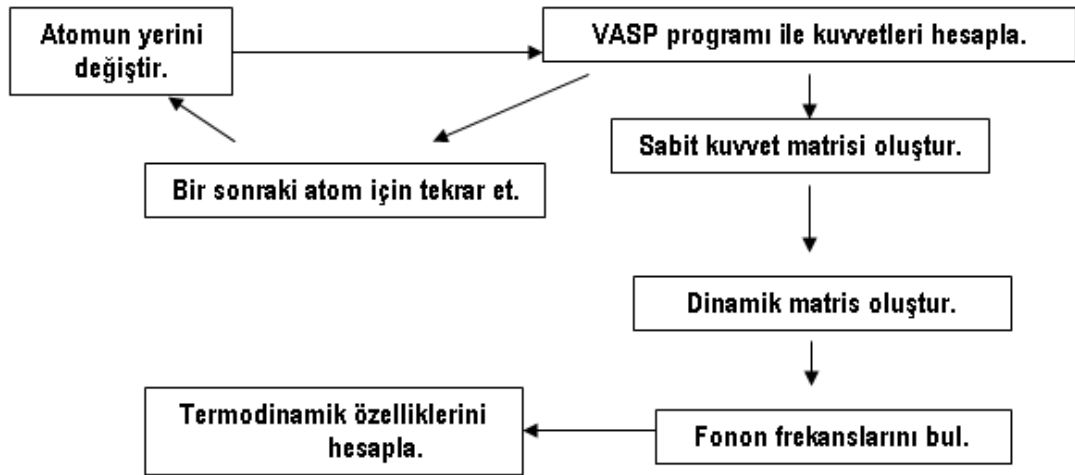
$$\Phi_{is,0t} = \frac{1}{N_G} \sum_U B(U) \Phi_{\lambda_{is}(U),0t} B(U^{-1}) \quad (4.15)$$

Kuvvet sabiti matrisinin simetrikleştirilmesi en düşük derecedeki tüm anharmoniklikleri ortadan kaldırır. Yer değiştirmeler küçükleştirildikçe, harmonik yaklaşım daha iyi hale gelir. Ancak yer değiştirmeler küçükse, meydana gelen kuvvetler de küçüktür ve sayısal hata, çok küçük olan kuvvetler için baskındır. Bu nedenle çok küçük yer değiştirmeler yapılamaz. En yakın komşu uzaklığın yüzdesinin bölümü iyi bir uyuşmadır ve pratik olarak, yer değiştirmeleri ayarlanabilir ve böylece atom üzerindeki kuvvetler $\approx 0.5 \text{ eV}/\overset{o}{A}$ 'dan büyük değildir.

Anlatılan prosedüre bir örnek olarak, sıkı paketlenmiş altıgensel kristal düşünülebilir. İlkel hücrede iki atom vardır ve bu nedenle prensip olarak altı bağımsız hesaplama gerekmektedir. Kristali bir atomdan diğerine dönüştürür ve uzamsal bir tersinim meydana getirirsek, kristal değişmez kalır. Atomun gelişigüzel bir yönde yer değiştirilmesi tüm kuvvet sabiti matrisin oluşturulması için yeterli olacaktır. Alternatif olarak, kristaldeki simetri işlemi sayısını yer değiştirmeye maksimuma çıkarmak için bir yer değiştirmeyi x-yönünde yapabiliriz. Sonrasında, örneğin saat yönünde 120° lik dönmeye bağımsız bir yer değiştirme elde edebilir. Böylece, z-yönünde yalnızca bir ek yer değiştirmeye ihtiyaç vardır. Sıkı paketlenmiş altıgensel bir kristalin kuvvet sabiti matrisi bir simetri yer değişimi ya da yüksek simetri yönlerinde iki yer değiştirme gerçekleştirilerek elde edilebilir [69].

Ab initio metoda dayalı fonon hesaplamalarında sıcaklık $T=0 \text{ K}$ 'de sınırlıdır ve termodinamik özelliklere fononlar yardımıyla hesaplanılır. Bu yarı-harmonik

tahminler oldukça tatmin edici bir şekilde termodinamik özellikleri bulur [75]. Bu metot yardımıyla harmonik kristallerde, frekanslar yardımı ile Helmholtz serbest enerji, entropi, özısı, iç enerji gibi birçok termodinamik özellikler hesaplanabilir[69]. Şekil 4.1’de küçük yer değiştirme metodu ile frekansların ve termodinamik özelliklerin nasıl bulunduğunu gösteren basit bir algoritma örneği verilmiştir.



Şekil 4.1. Küçük yer değiştirme metodu ile termodinamik özellikleri hesaplamak için algoritma şeması[76]

4.5. Gibbs Kodu

Bu tez çalışmasında termodinamik özellikleri incelerken “Gibbs” programı kullanıldı. Gibbs programı [77-81], katıların izotermal ve izobarik termodinamik özelliklerini hesaplamak için “yarı-harmonik debye” modelini kullanır. Kristaller için hal denklemi(EOS) ve kimyasal potansiyeli anahtar iki kelime olup, hal denklemleri faz geçişlerinin belirlenmesi ve katıların davranışlarının basınç (P) ve sıcaklık (T) gibi makroskopik değişkenlerle nasıl değiştiğini belirler. Yarı harmonik debye modelinde dengede olmama durumunda hal denklemi $G^*(V;P,T)$,

$$G^*(V ; P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(V; T) \quad (4.16)$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklemdeki ilk terim $E(V)$ toplam enerji, ikinci terim PV sabit hidrostatik basınç koşuluna karşılık gelir. Son terim ise A_{vib} , titreşimsel helmholtz serbest enerjidir. Ayrıca dengede olmama durumunda hal denklemi $G^*(V;P,T)$, $(V;P,T)$ 'nin bir fonksiyonu hacmi açısından minimize edilirse

$$\left(\frac{\partial G^*(V;P,T)}{\partial V} \right)_{P,T} = 0 \quad (4.17)$$

şeklinde de ifade edilebilir.

Eş. 4.16'da ifade edilen A_{vib} , titreşimsel helmholtz serbest enerji,

$$A_{\text{ib}} = nkT \left[\frac{9}{8} \frac{\Theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D \frac{\Theta}{T} \right] \quad (4.18)$$

şeklindedir. Burada Θ debye sıcaklığı, $D(\Theta/T)$ debye integralini ve n ise birim hücre başına atom sayısıdır. Bu denklemdeki debye integrali

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^{x^3}-1} dx \quad (4.19)$$

şeklindedir ve izotropik yaklaşım kullanarak debye sıcaklığı [82]

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} (6\pi^2 V^{1/2} n)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (4.20)$$

şeklinde yazılır. Burada V molar hacim, M molar kütle, $f(\sigma)$ poisson oranı, n birim hücre başına atoma sayısı ve B_s adyabatik bulk modülü olup hem V 'nin hem de T 'nin fonksiyonudur. Debye modelini hesaplamaları kolaylaştırmak için adyabatik bulk modülünün izotermik(B_T) olduğu varsayılır [83] ve

$$B_s \cong B_{static} = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (4.21)$$

denklemleri ile ifade edilir. Bu denklemlerdeki $E(V)$ bir kristalin 0K'deki toplam enerji değeridir.

Yarı harmonik debye modelinde ısı kapasitesi, termal ısı genleşmesi, aşağıdaki formüllerle verilir:

$$C_V = 3nk \left[4D(\Theta/T) - \frac{3(\Theta/T)}{e^{\Theta/T} - 1} \right] \quad (4.22)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (4.23)$$

Bunlara ilaveten gruneisen parametresi,

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (4.24)$$

denklemleri ile verilir.

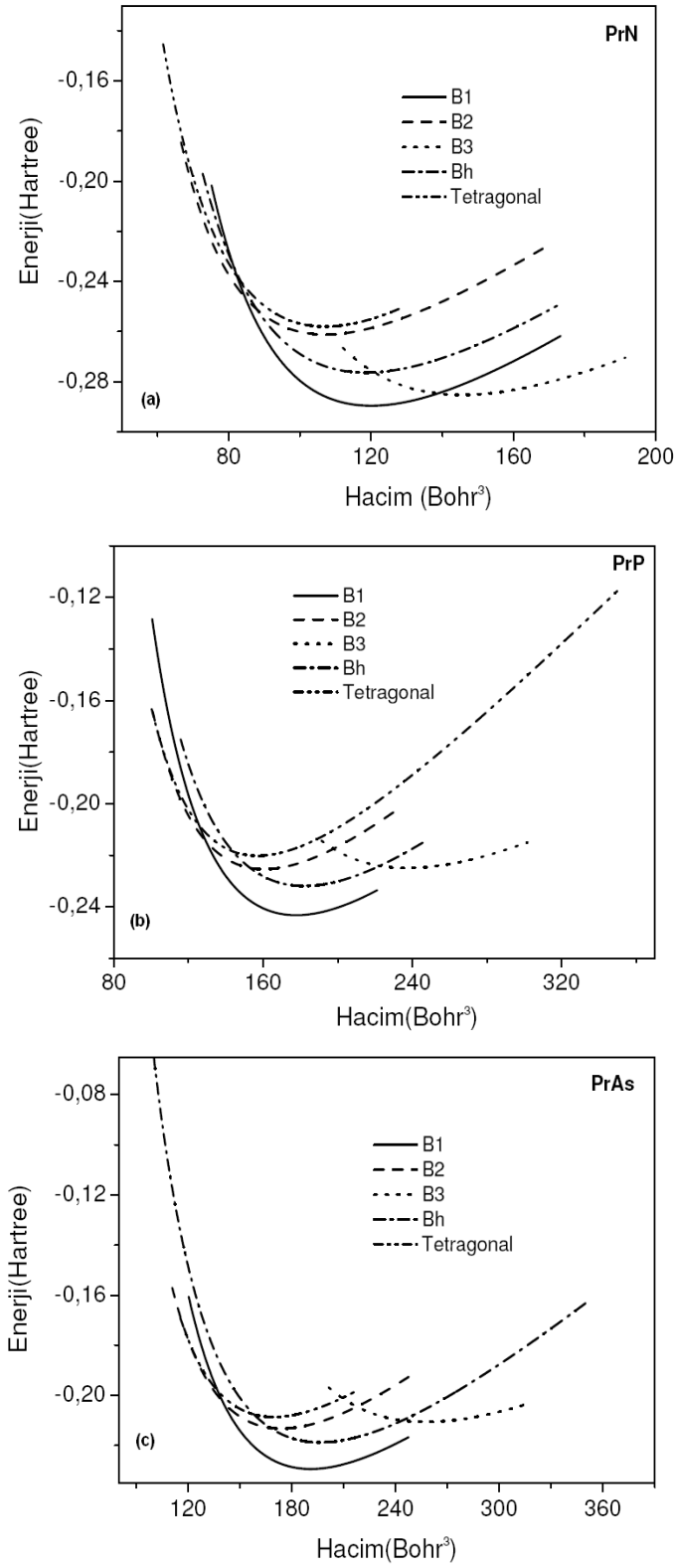
5. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada PrX (X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, titreşimsel ve termodinamik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi temeline dayanan Viyana ab-initio simülasyon paketi (VASP) kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda elektron-iyon etkileşimi için PAW (projector-augmented-wave) metodu, elektron-elektron etkileşimi için genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı(GGA), korelasyonlar için ise Perdew ve Zunger'in [54-56] geliştirdiği yöntem kullanıldı. Brillouin bölgesinde özel k -noktalarının üretimi için Monkhorst-Pack yöntemi ve $12 \times 12 \times 12$ Monkhorst-Pack örgü ağı kullanıldı. Pseudopotansiyel üretirken elektron dağılımı Pr: $5p^6 6s^2 4f^2 5d^1$, N: $2s^2 2p^3$, P: $3s^2 3p^3$, As: $4s^2 3d^{10} 4p^3$, Sb: $4d^{10} 5s^2 5p^3$, Bi: $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$, S: $3s^2 3p^4$, Se: $4s^2 4p^4$, Te: $5s^2 5p^4$ şeklinde alındı. Ayrıca spin polarize etkisi göz önünde bulundurularak bileşiklerin yapısal özellikleri ve bant yapıları tekrar incelendi ve elde edilen sonuçlar yorumlandı. Bütün bu hesaplamaların sonuçları literatür ile karşılaştırıldı, pek çok özelliğin deney ve başka teorik çalışmalarla uyum içinde olduğu görüldü.

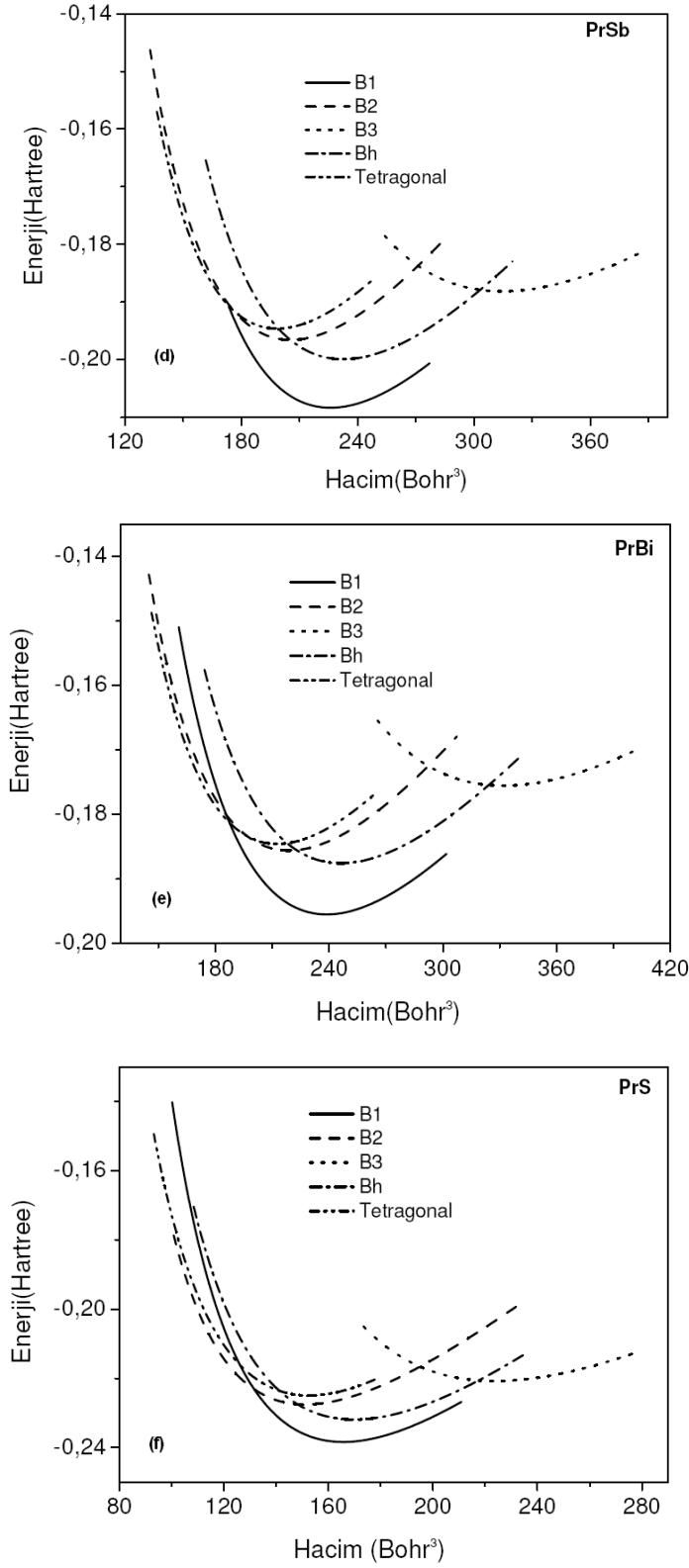
5.1.Yapısal Özellikler

5.1.1. Örgü sabiti, bulk modülü, bulk modülünün türevi

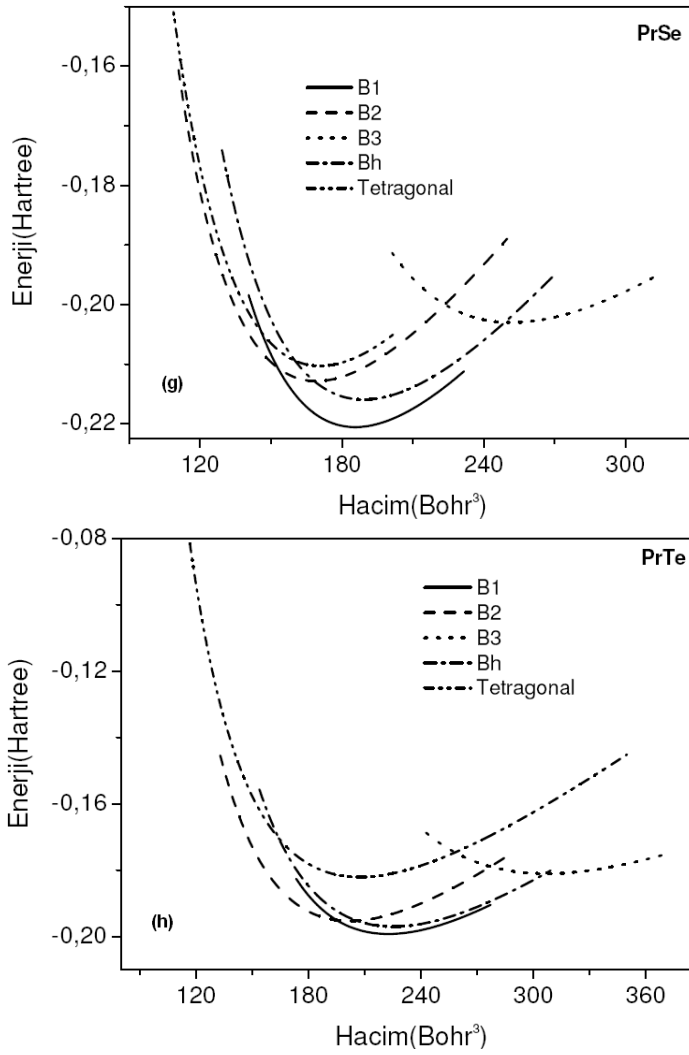
Yapısal özellikleri belirlemek için PrX (X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşiklerinin NaCl(uzay grubu Fm3m(225)), CsCl(uzay grubu Pm3m(221)), ZnS(uzay grubu F43m(216)), WC(uzay grubu P6m2) ve tetragonal(uzay grubu P4/mmm) kristal yapılarında farklı örgü sabiti değerlerinde toplam enerjileri hesaplandı. Örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerji-hacim grafiği Şekil 5.1'de çizildi. Çizilen bu grafiklerden PrX(X=N, P, As, Bi, S, Se, Te) bileşiklerinin taban durumunda NaCl(B1) yapısının en düşük enerjiye sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç daha önce PrX(X=N, P, As, Bi, S, Se, Te) bileşikleri üzerine yapılan deneysel ve teorik çalışmalarla uyumludur.



Şekil 5.1. PrX (X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Bi, (e)S, (f)Se, (g)Te) bileşikleri için NaCl(B1), CsCl(B2), ZnS(B3), WC(Bh) ve tetragonal yapıda enerji-hacim grafikleri



Şekil 5.1. (Devam) PrX (X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Sb (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h)Te) bileşikleri için NaCl(B1), CsCl(B2), ZnS(B3), WC(Bh) ve tetragonal yapıda enerji-hacim grafikleri



Şekil 5.1. (Devam) PrX (X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Bi, (e)S, (f)Se, (g)Te) bileşikleri için NaCl(B1), CsCl(B2), ZnS(B3), WC(Bh) ve tetragonal yapıda enerji-hacim grafikleri

Her bir bileşik için toplam enerjinin minimum olduğu örgü sabiti değerleri o bileşiğin denge durumu örgü parametresi olarak alındı. Belirlenen bu örgü sabitleri NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS(B3), WC(Bh) ve tetragonal yapılarında PrN, PrP, PrAs için Çizelge 5.1’de, PrSb, PrBi için Çizelge 5.2’de ve PrS, PrSe, PrTe için Çizelge 5.3’te diğer teorik ve deneysel çalışmalarla birlikte sunuldu.

Örgü sabitlerine ek olarak bileşiklerin bulk modülleri ve bulk modüllerinin basınca göre türevleri aşağıdaki Murnaghan eşitlikleri [84] fit edilerek hesaplandı.

$$E_{toplam}(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B_0}}{B_0 - 1} + 1 \right] \quad (5.1)$$

Bu denklemde ki V hücrenin hacmi, V_0 sıfır basınçtaki birim hücrenin hacmi, B_0 sıfır basınç altındaki Bulk modülü ve B'_0 sıfır basınç altındaki Bulk modülünün türevidir. Çalıştığımız bileşikler için hesapladığımız bulk modülü ve bulk modülünün türevi örgü sabitlerinin yanında çizelgelerde sunulmuştur.

GGA yöntemi kullanılarak bulunan örgü parametreleri değerleri teorik ve deneysel sonuçlardan daha büyük çıkmıştır. Bu da GGA yaklaşımı kullanıldığında beklenen bir sonuçtur. Bütün yapılarda örgü sabitleri PrN→PrBi ve PrS→PrSe doğru gidildikçe artmaktadır. Bulduğumuz NaCl(B1) yapı değerlerinin deneysel değerlerle kıyaslanması aşağıda özetlenmiştir:

- PrN bileşiği için örgü parametresi bulunan değer deneysel değerden %1.73 büyük,
- PrP için örgü parametresi bulunan değer deneysel değerlerden %0.76, %0.96, %1.32 büyük
- PrAs için örgü sabiti deneysel değerlerden yaklaşık %1,061-1,26 büyük
- PrSb için örgü sabiti deneysel değerlerden yaklaşık %1,09, 1,26, 1.28, 1,5 büyük,
- PrBi için örgü sabiti deneysel değerlerden yaklaşık %1.62, 1.72, 1.83, 2.86,
- PrS için örgü sabiti deneysel değerlerden yaklaşık %1.36, 1.43,
- PrSe için örgü sabiti deneysel değerlerden yaklaşık %1.6 büyük,
- PrTe için örgü sabiti deneysel değerlerden yaklaşık %1.4, 1.56 büyük çıkmıştır.

Çizelge 5.1. PrX(X=N, P, As) bileşiklerinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS(B3), WC(Bh) ve tetragonal yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a (Å), c(Å), c/a oranı, bulk modülü B (GPa) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar

Madde	Yapı	Referans	Örgü parametreleri			B(GPa)	B'
			a (Å)	c	c/a		
PrN	B1	Bu çalışma	5,224			129,14	3,97
		Teori[8]	5,29				
		Deney[85]	5,135				
	B2	Bu çalışma	3,166			119,43	4,21
	B3	Bu çalışma	5,568			92,25	3,82
	Bh	Bu çalışma	3,503	3,227	0,921	113,53	3,78
	Tetragonal	Bu çalışma	4,129	3,224	0,781	134,9	3,67
PrP	B1	Bu çalışma	5,950			75,218	3,768
		Teori[5]	5,890			70	
		Teori(LDA)[6]	5,905				
		Deney[2]	5,893				
		Deney[15]	5,900				
		Deney[12]	5,905				
		Deney[18]	5,872			74±2	
	B2	Bu çalışma	3,623			74,072	3,709
	B3	Bu çalışma	6,553			48,639	3,775
	Bh	Bu çalışma	4,042	3,741	0,925	68,459	3,420
	Tetragonal	Bu çalışma	4,632	3,918	0,846	78,164	3,637
PrAs	B1	Bu çalışma	6,094			67,457	4,010
		Teori[5]	6,048			64	
		Teori(LDA)[6]	6,030				
		Deney[2]	6,018				
		Deney[12]	6,030				
		Deney[18]	6,009			100±7	4,5±0,6
	B2	Bu çalışma	3,724			66,645	3,784
	B3	Bu çalışma	6,735			43,65	3,789
	Bh	Bu çalışma	4,146	3,834	0,926	62,022	3,592
	Tetragonal	Bu çalışma	4,756	4,089	0,860	68,103	3,961

Çizelge 5.2. PrX(X=Sb, Bi) bileşiklerinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS(B3), WC(Bh) ve tetragonal yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a (Å), c(Å), c/a oranı, bulk modülü B(GPa) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar

Madde	Yapı	Referans	Örgü parametreleri			B(GPa)	B'
			a (Å)	c	c/a		
PrSb	B1	Bu çalışma	6,446			54,177	3,902
		Teori[5]	6,345			55	
		Teori(LDA)[6]	6,376				
		Deney[2]	6,364				
		Deney[12]	6,376				
		Deney[18]	6,366			44±5	
		Deney[16]	6,350				
	B2	Bu çalışma	3,934			55,146	3,767
	B3	Bu çalışma	7,198			33,724	3,910
	Bh	Bu çalışma	4,387	4,08	0,930	50,029	3,900
	Tetragonal	Bu çalışma	5,018	4,446	0,886	58,376	4,022
		Bu çalışma (15GPa)	3,818	3,812	0,886		
		Deney (15GPa)[16]	3,896	3,197	0,82		
PrBi	B1	Bu çalışma	6,566			48,940	4,227
		Teori[5]	6,424			51	
		Teori(LDA)[6]	6,461				
		Deney[2]	6,448				
		Deney[18]	6,455			40±5	13±6
		Deney[12]	6,461				
	B2	Bu çalışma	4,018			49,234	3,884
	B3	Bu çalışma	7,329			30,254	4,023
	Bh	Bu çalışma	4,472	4,159	0,930	45,086	4,064
	Tetragonal	Bu çalışma	5,139	4,62	0,890	52,108	4,065

Çizelge 5.3. PrX(X=S, Se, Te) bileşiklerinin NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS(B3), WC(Bh) ve tetragonal yapılarında hesaplanan örgü parametreleri a (Å), c(Å), c/a oranı, bulk modülü B (GPa), bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar

Madde	Yapı	Referans	Örgü parametreleri			B(GPa)	B'
			a (Å)	c	c/a		
PrS	B1	Bu çalışma	5,813			83,177	4,330
		Teori[5]	5,746			89	
		Deney[12]	5,735				
		Deney[86]	5,731				
		Deney[87]				107	
	B2	Bu çalışma	3,552			78,057	4,332
	B3	Bu çalışma	6,425			52,863	3,964
	Bh	Bu çalışma	3,955	3,726	0,942	73,705	3,909
Tetragonal	Bu çalışma	4,643	3,714	0,800	83,013	3,724	
PrSe	B1	Bu çalışma	6,037			70,396	4,347
		Teori[5]	5,958			78	
		Deney[12]	5,942				
		Deney[86]	5,942				
		Deney[87]				92	
	B2	Bu çalışma	3,688			68,750	4,204
	B3	Bu çalışma	6,684			44,781	4,238
	Bh	Bu çalışma	4,101	3,879	0,946	63,724	4,187
Tetragonal	Bu çalışma	4,819	3,869	0,803	71,662	3,791	
PrTe	B1	Bu çalışma	6,414			56,278	4,397
		Teori[5]	6,307			57	
		Deney[12]	6,320				
		Deney[86]	6,315				
		Deney[14]	6,313				
	B2	Bu çalışma	3,911			57,562	4,126
	B3	Bu çalışma	7,139			35,584	4,108
	Bh	Bu çalışma	4,350	4,167	0,958	53,110	4,145
	Tetragonal	Bu çalışma	5,101	4,111	0,806	71,662	3,791

PrSb bileşiğinin tetragonal yapıdaki örgü sabiti, I. Shirovani ve arkadaşlarının buldukları sonuç ile karşılaştırıldı ve bu sonucun uyum içinde olduğu görüldü. NaCl(B1) yapısı dışındaki yapılarda çok az çalışma mevcut olduğu için bu yapılarda bulunan sonuçlar herhangi bir değerle karşılaştırılmadı.

Hesapladığımız bulk modülü sonuçları G. Vaitheswaran ve arkadaşlarının buldukları sonuçla uyum içerisindedir.

5.1.2. Kohesif enerjilerinin hesaplanması

Bir kristalin kohesif enerjisi, kristali oluşturan atomları, sonsuz uzakta, nötr, durgun ve serbest atomlar haline getirebilmek için kristale verilmesi gereken enerjidir. Ya da, Denge konumunda (r_0), bir potansiyel enerji çukurundaki enerji minimumunun derinliği olup bu değer, kararlı haldeki bir kristaldeki herhangi bir atomu kristalden söküp uzaklaştırmak için yapılması gereken iş'tir. Kohesif enerji,

$$E_{coh}^{AB} = E_{atom}^A + E_{atom}^B - E_{top}^{AB} \quad (5.2)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır. Burada E_{top}^{AB} sistemin toplam enerjisi, E_{atom}^A ve E_{atom}^B ise sistemi oluşturan atomların tek başına oldukları zamanki enerjidir [68]. PrX (X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşiklerinin için hesaplanan kohesif enerji E_{coh} (eV/atom) değerleri Çizelge 5.4 ile verildi. Bu bileşikleri için kohesif enerji ilk defa bu çalışmada yapıldığı için elde edilen sonuçlar başka çalışmalar ile karşılaştırılmadı.

Çizelge 5.4. PrX (X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşikleri için NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS(B3), WC(Bh) ve tetragonal yapılarında hesaplanan kohesif enerji E_{coh} (eV/atom) değerleri

Madde	Yapı	Referans	E_{coh} (eV/atom)
PrN	B1	Bu çalışma	14,181
	B2	Bu çalışma	8,755
	B3	Bu çalışma	10,267
	Bh	Bu çalışma	9,549
	Tetragonal	Bu çalışma	8,28
PrP	B1	Bu çalışma	12,342
	B2	Bu çalışma	5,898
	B3	Bu çalışma	7,725
	Bh	Bu çalışma	6,707
	Tetragonal	Bu çalışma	4,986
PrAs	B1	Bu çalışma	11,677
	B2	Bu çalışma	5,230
	B3	Bu çalışma	7,114
	Bh	Bu çalışma	6,008
	Tetragonal	Bu çalışma	4,400
PrSb	B1	Bu çalışma	10,721
	B2	Bu çalışma	4,424
	B3	Bu çalışma	7,114
	Bh	Bu çalışma	7,114
	Tetragonal	Bu çalışma	3,817
PrBi	B1	Bu çalışma	10,051
	B2	Bu çalışma	3,918
	B3	Bu çalışma	6,789
	Bh	Bu çalışma	4,605
	Tetragonal	Bu çalışma	3,427
PrS	B1	Bu çalışma	12,028
	B2	Bu çalışma	6,685
	B3	Bu çalışma	7,768
	Bh	Bu çalışma	7,345
	Tetragonal	Bu çalışma	5,972
PrSe	B1	Bu çalışma	11,219
	B2	Bu çalışma	5,835
	B3	Bu çalışma	7,093
	Bh	Bu çalışma	6,543
	Tetragonal	Bu çalışma	5,097
PrTe	B1	Bu çalışma	10,263
	B2	Bu çalışma	4,935
	B3	Bu çalışma	6,452
	Bh	Bu çalışma	5,764
	Tetragonal	Bu çalışma	4,077

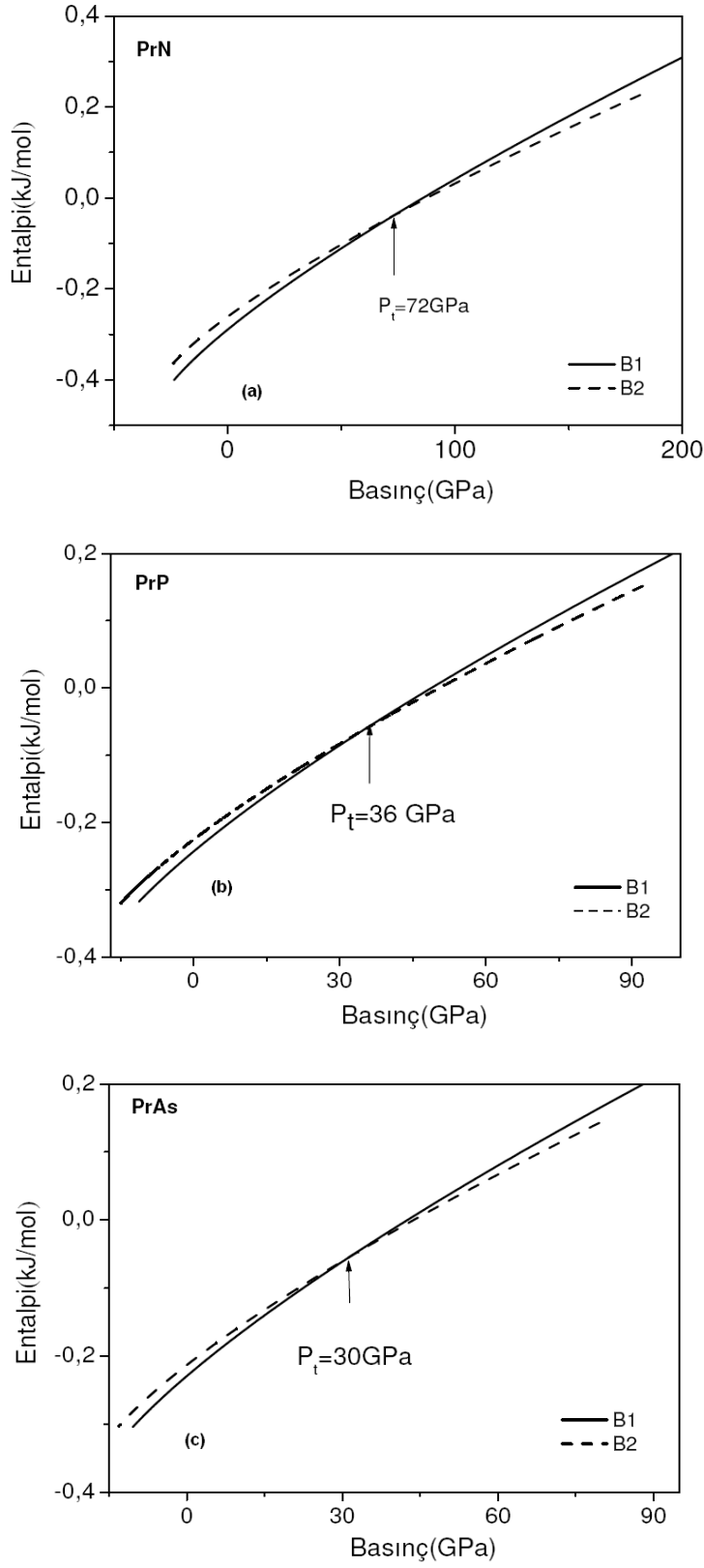
5.1.3. Faz geçişi basıncının hesaplanması

Yüksek sıcaklıklarda PrN, PrP, PrAs, PrS, PrSe, PrTe bileşikleri için B1 yapıdan B2 yapıya geçerken, PrSb, PrBi bileşikleri B1 yapıdan tetragonal yapıya geçişi olduğunu Şekil 5.1 yardımıyla söyleyebiliriz. I. Shiritani ve arkadaşlarının yaptıkları deneysel çalışmada da yüksek basınçlarda PrSb ve PrBi için B1 yapıdan tetragonal yapıya ve PrP, PrAs bileşiklerinin B1 yapıdan B2 yapıya geçtiğini gözlemlemiştir.

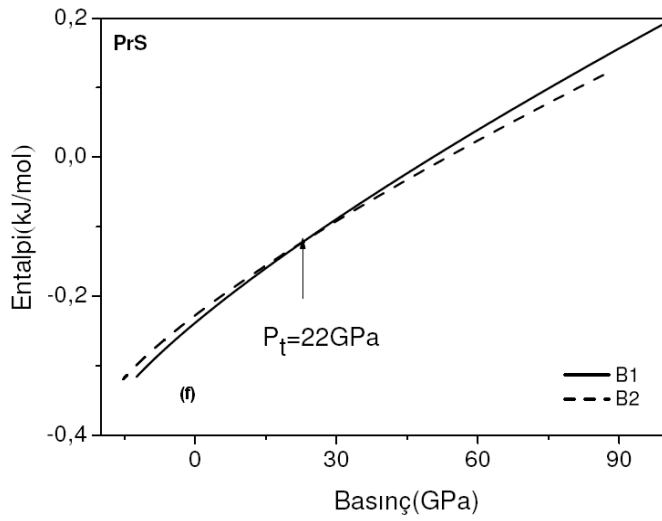
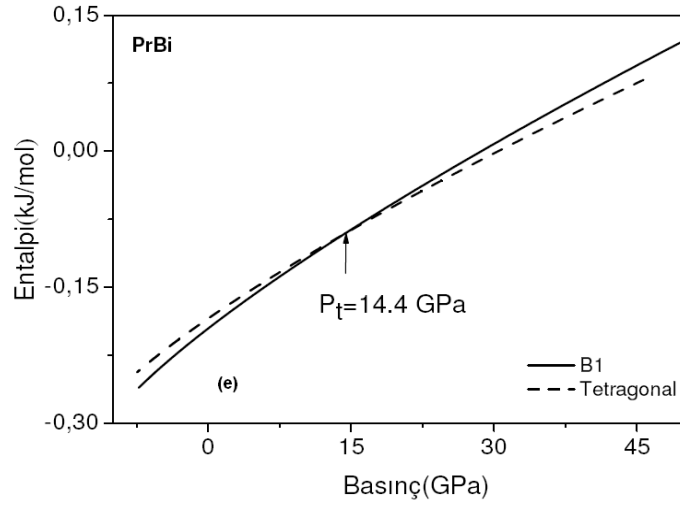
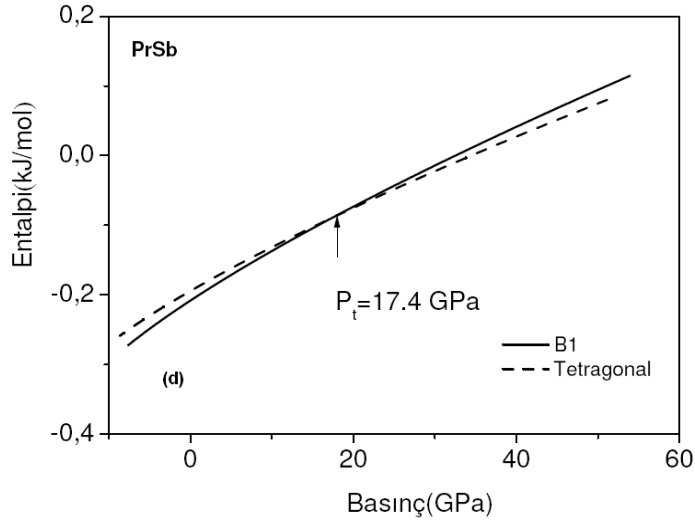
PrX(X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşikleri için hesaplanan faz geçiş basınçları mevcut deneysel ve teorik çalışmalarla birlikte Çizelge 5.5 ile çizilen entalpi basınç eğrileri Şekil 5.2’de verildi. Çizilen bu grafiklerde her iki eğrinin kesim noktası bize faz geçiş basıncını verir. Çizelge 5.2.’de verilen deneysel geçiş basınç değerleri dikkate alındığında yapılan hatalar PrP için %38.4, PrAs için %11.1, PrSb için% 13, PrBi için %2.85, PrTe %44.4 civarındadır. PrS ve PrSe bileşikleri de teorik geçiş basınçları dikkate alındığında yapılan hatalar sırasıyla %0, %16,6 civarındadır.

Çizelge 5.5. PrX(X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) için hesaplanan geçiş basınçları P_T (GPa) ve deneysel bulgular ile diğer çalışmalar

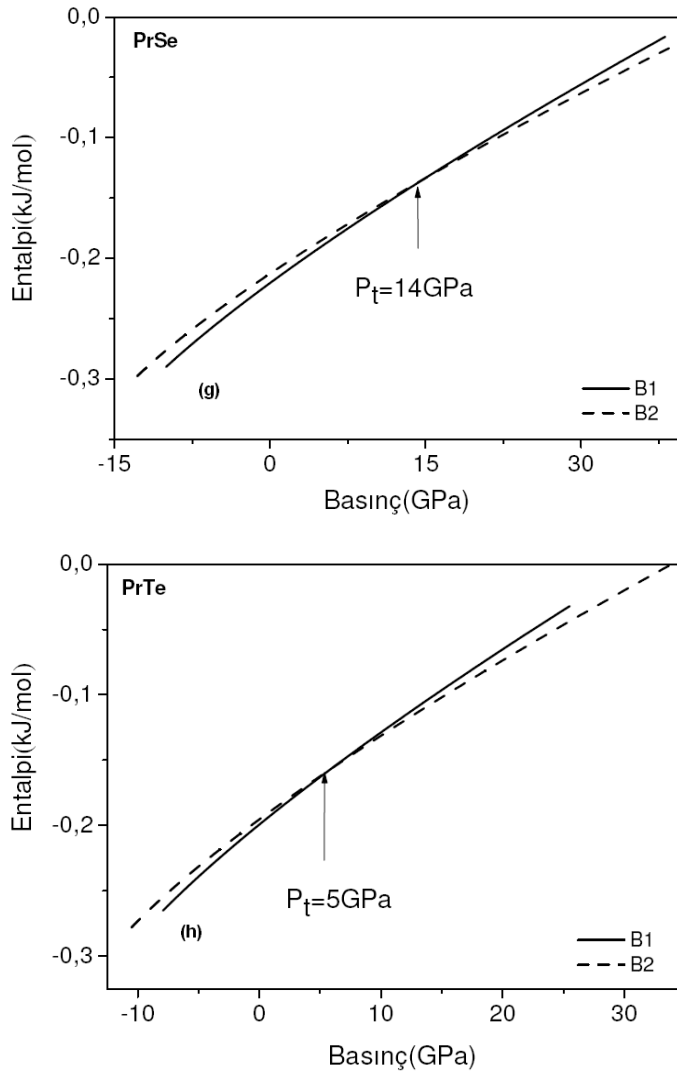
Madde	Referans	P_T (GPa)
PrN	Bu Çalışma(B1→B2)	72
PrP	Bu Çalışma(B1→B2)	36
	Teorik(B1→B2)[5]	16
	Deneysel[18]	26
PrAs	Bu Çalışma(B1→B2)	30
	Teorik(B1→B2)[5]	12
	Deneysel[18]	27
PrSb	Bu Çalışma (B1→Tetragonal)	17,4
	Deneysel(B1→Tetragonal)[16]	13
	Bu Çalışma(B1→B2)	20
	Teorik(B1→B2)[5]	8
PrBi	Bu Çalışma (B1→Tetragonal)	14,4
	Bu Çalışma(B1→B2)	16
	Teorik(B1→B2)[5]	14
	Deneysel[18]	14
PrS	Bu Çalışma(B1→B2)	22
	Teorik(B1→B2)[5]	22
PrSe	Bu Çalışma(B1→B2)	14
	Teorik(B1→B2)[5]	12
PrTe	Bu Çalışma(B1→B2)	5
	Teorik(B1→B2)[5]	5
	Deneysel[14]	9±1



Şekil 5.2. PrX(X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h)Te) için entalpinin basınçla değişimi



Şekil 5.2. (Devam) PrX(X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h)Te) için entalpinin basınçla değişimi



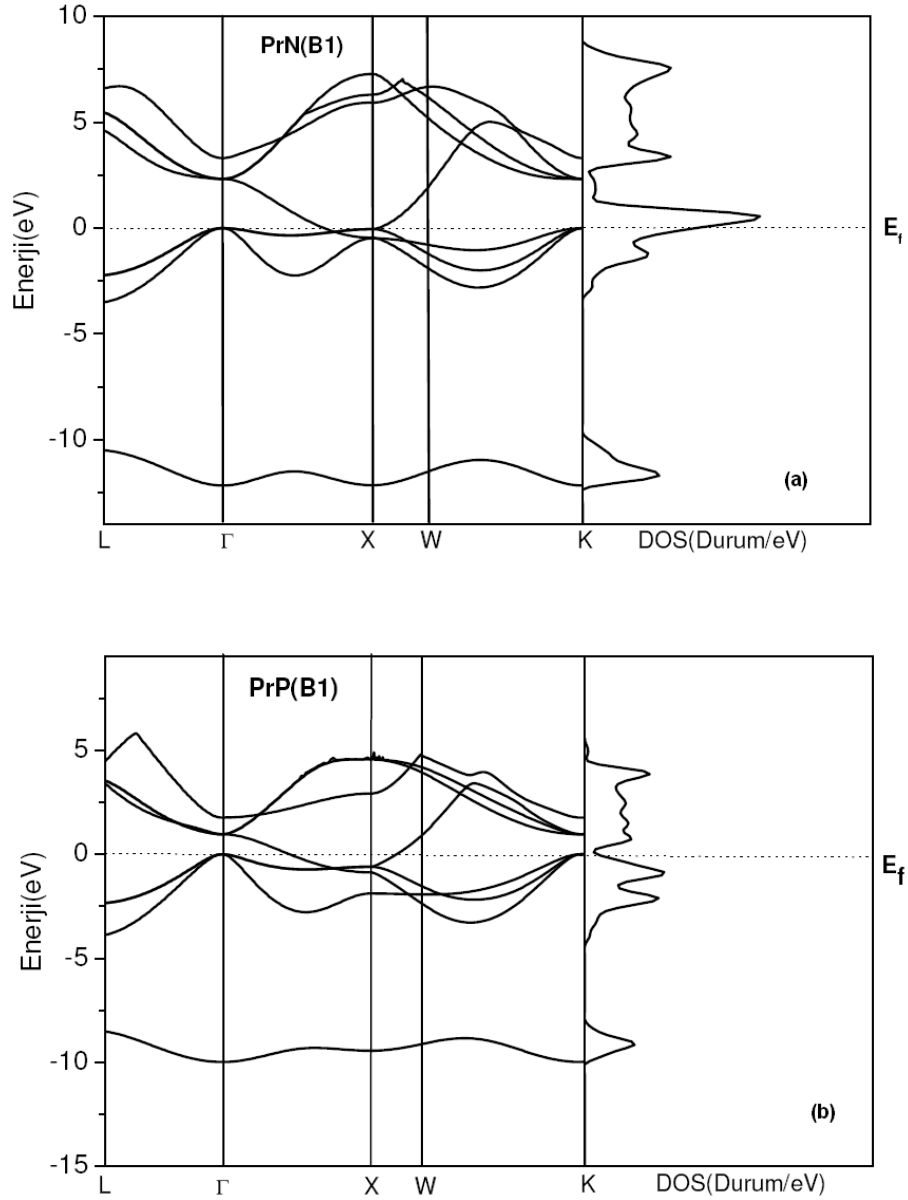
Şekil 5.2. (Devam) PrX (X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h)Te) için entalpinin basınçla değişimi

5.2. Elektronik Özellikler

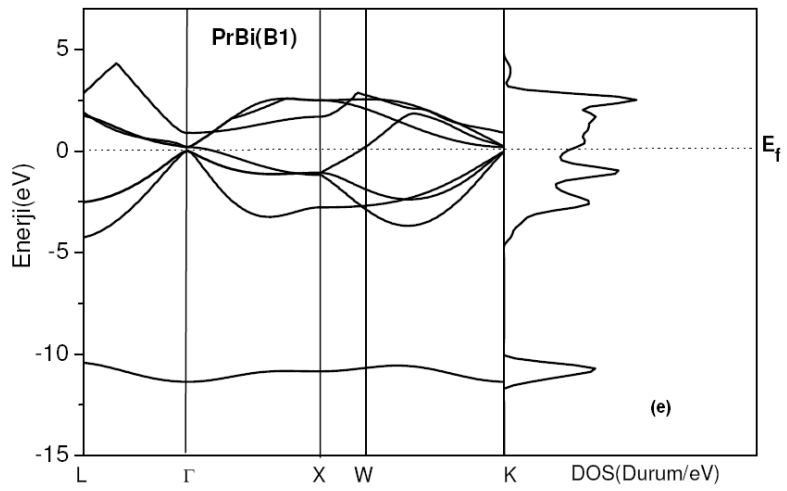
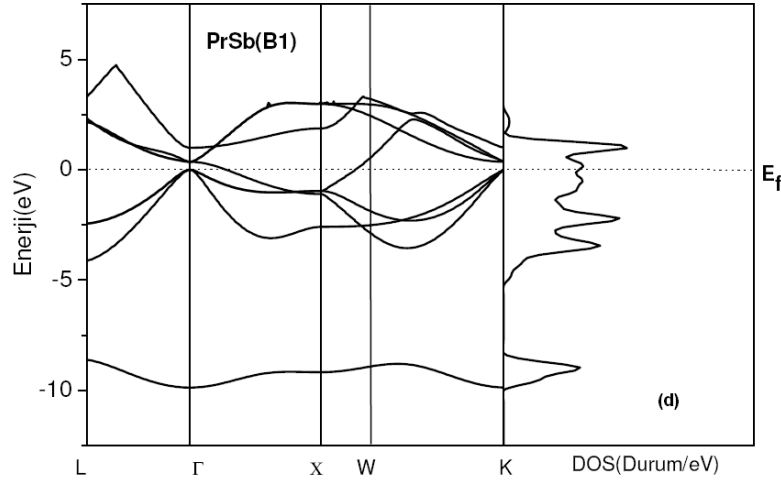
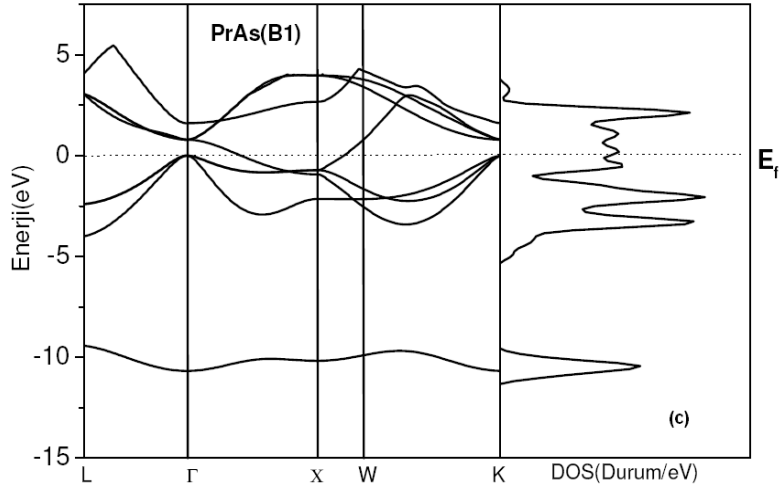
5.2.1. Bant yapıları ve durum yoğunluğu (DOS) eğrileri

Denge konumunda elde edilen örgü sabitleri kullanılarak yüksek simetri noktalarına karşılık gelen elektronik bant yapıları ve durum yoğunluk eğrileri elde edildi. Praseodim bileşikleri için önce kararlı yapı olan B1 yapı için Şekil 5.3’de daha sonra faz geçişin olduğu yapı için (PrN, PrP, PrAs, PrS, PrSe, PrTe bileşikleri için B2 yapıda ve PrSb, PrBi için tetragonal yapıda) Şekil 5.4 ve Şekil 5.5’de bant eğrileri

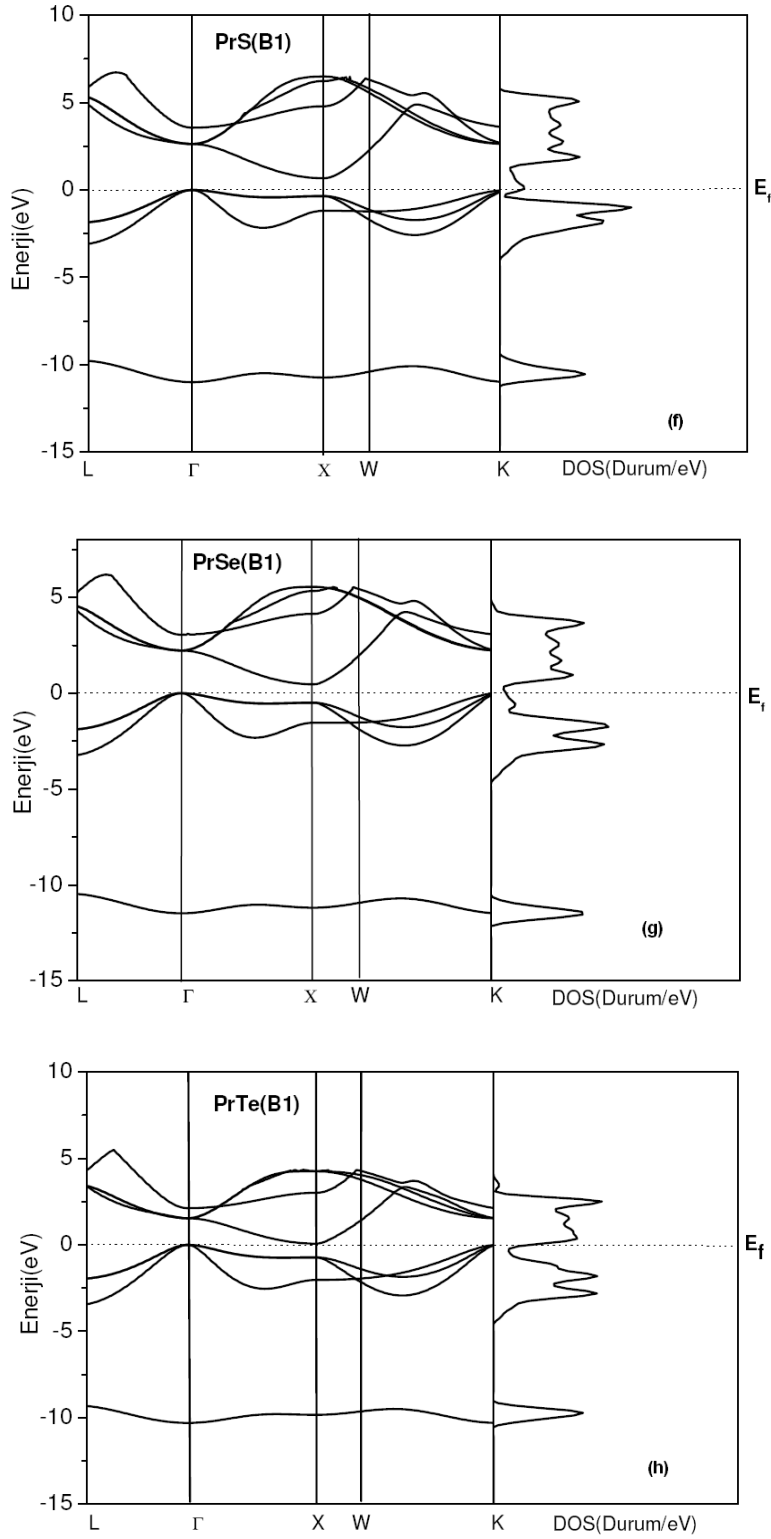
verildi. Praseodim bileşikleri için çizilen her üç yapıdaki bant eğrilerinde iletkenlik bandının minimumu ile valans bandı maksimumu çakıştığı için bileşikler metalik karaktere sahiptir. Ayrıca bileşikler için çizilen durum yoğunluğu eğrilerinde en düşük enerjili bant *s*-bahtıdır.



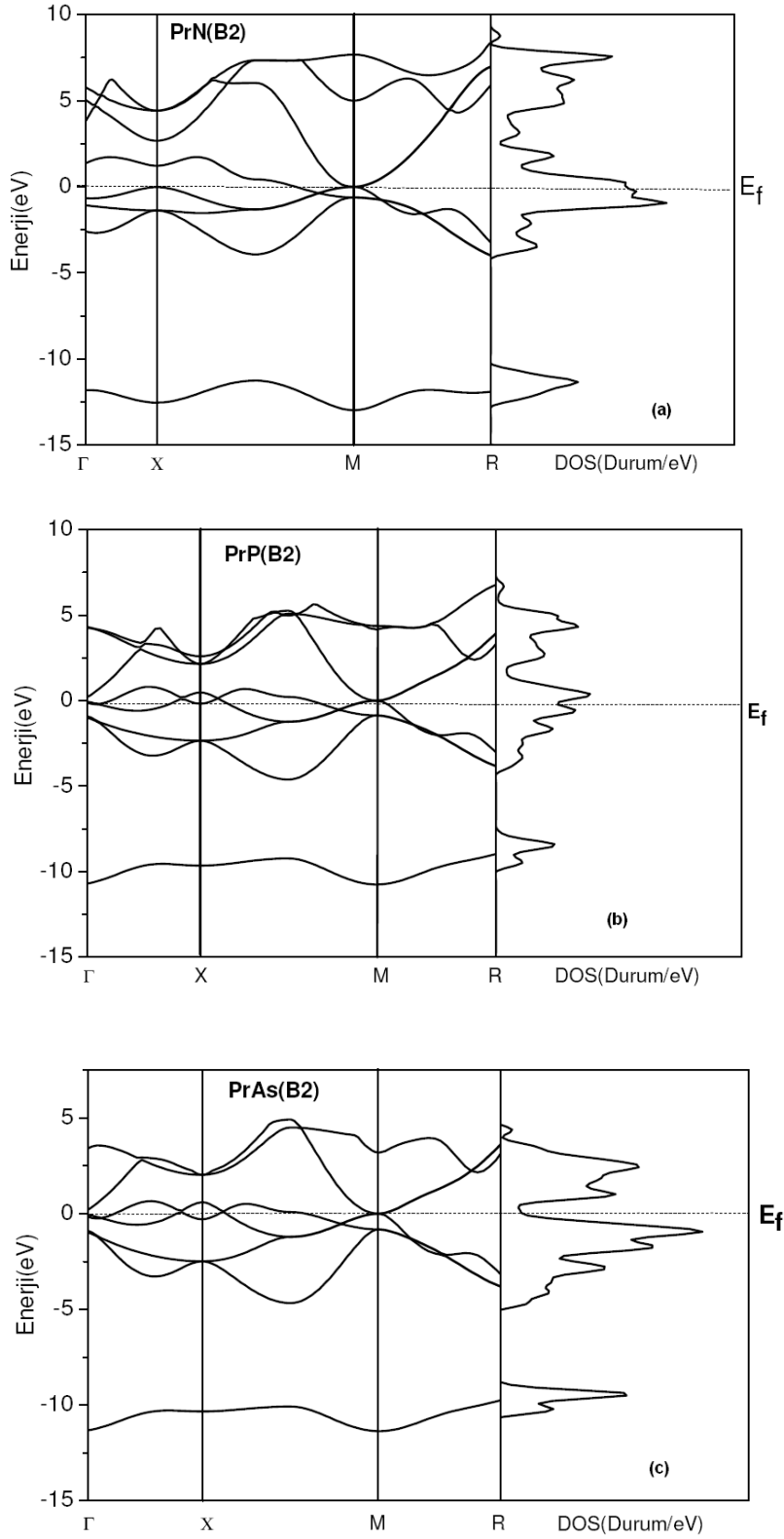
Şekil 5.3. Praseodim bileşikleri için B1 yapıda hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri a)PrN, b) PrP, c) PrAs, d) PrSb, e) PrBi, f) PrS, g) PrSe, h) PrTe



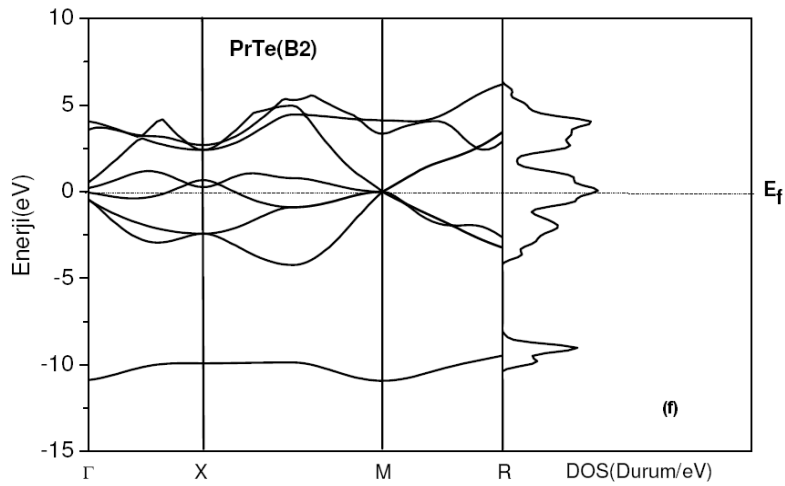
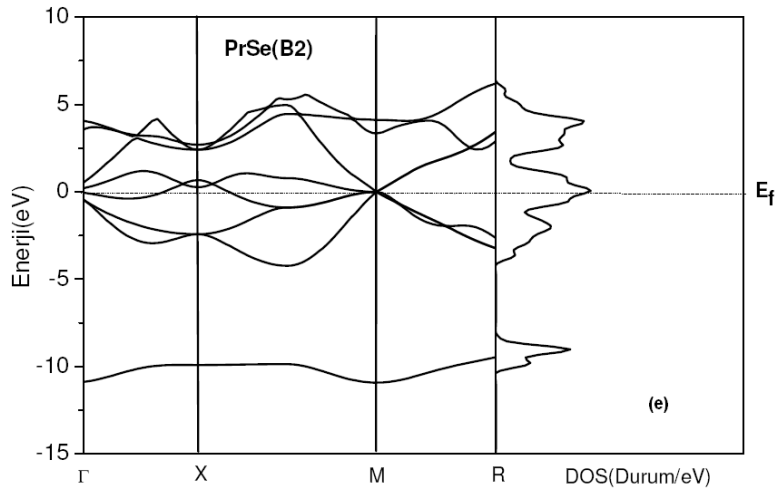
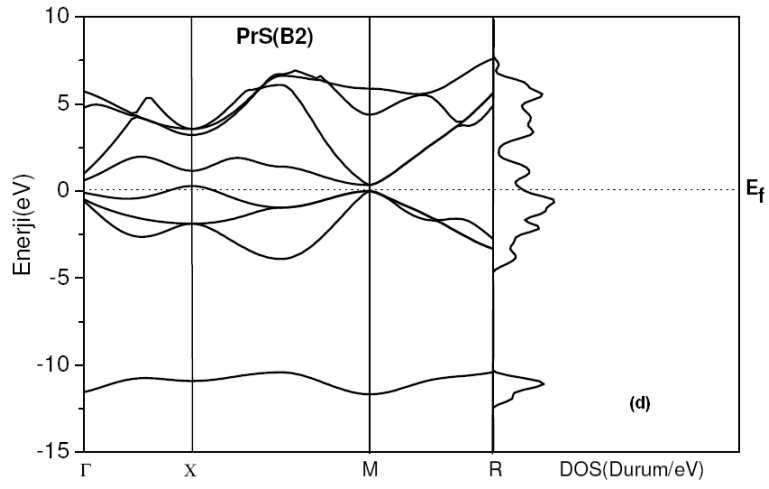
Şekil 5.3. (Devam) Praseodim bileşikleri için B1 yapıda hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri a)PrN, b) PrP, c) PrAs, d) PrSb, e) PrBi, f) PrS, g) PrSe, h) PrTe



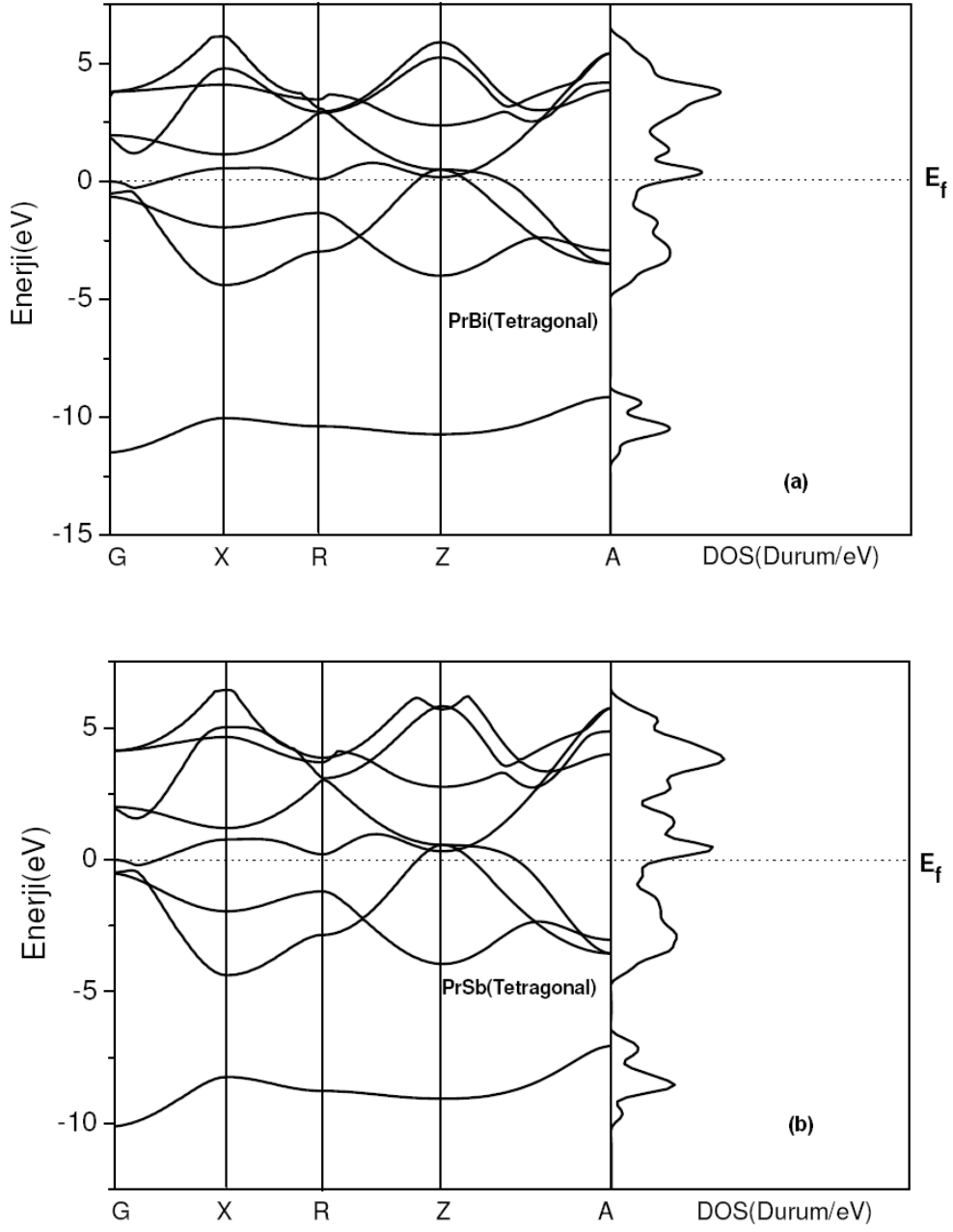
Şekil 5.3. (Devam) Praseodim bileşikleri için B1 yapıda hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri a)PrN, b) PrP, c) PrAs, d) PrSb, e) PrBi, f) PrS, g) PrSe, h) PrTe



Şekil 5.4. Praseodim bileşikleri için B2 yapıda hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri a)PrN, b) PrP, c) PrAs, d)PrS, e) PrSe, f) PrTe



Şekil 5.4. (Devam)Praseodim bileşikleri için B2 yapıda hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri a)PrN, b) PrP, c) PrAs, d)PrS, e) PrSe, f) PrTe



Şekil 5.5. PrSb ve PrBi bileşikleri için tetragonal yapıda hesaplanan bant yapıları ve DOS eğrileri

5.3. Elastik Özellikler

5.3.1. Elastik sabitlerin hesaplanması

Kristalik maddelerin elastik sabitleri, ab initio toplam enerji değerleri kullanılarak iki popüler yöntemle hesaplanmaktadır. Bunlardan biri, kristale birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulamak, diğeri de elastik sabitlerini, stres-strain (zor-zorlanma) ilişkisinin (Hooke Yasası) orantı katsayısı olarak almaktır. Bu çalışmada birinci yöntem kullanıldı. Birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde seçilen kübik ve tetragonal strain matrislerine çok küçük (%1-2) deformasyonlar uygulayarak elastik sabitleri aşağıda verildiği gibi hesaplandı. Elastik modülleri (Elastik sabitleri, bulk modülü vs.), toplam enerjinin strainlere göre ikinci türevi olduğu bilindiğinden, bu yöntemin oldukça doğru sonuçlar verdiği bilinmektedir.

Uygulanan deformasyon dolayısı ile strain(zorlanma), kristalin toplam enerjisini aşağıdaki gibi değiştirir [68, 88, 89]:

$$\Delta E = E_{top} - E_0 = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=6}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (5.3)$$

Burada V , birim hücrenin deformasyona uğramamış durumdaki hacmidir. ΔE , $e=(e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$ ise strainden kaynaklanan enerji artışıdır. C : elastik sabiti matrisidir. Bir kübik sistem üç bağımsız elastik sabitine (C_{11} , C_{12} , C_{44}) sahip olur. Kübik sisteminin ilkel örgü vektörleri;

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & a/2 & a/2 \\ a/2 & 0 & a/2 \\ a/2 & a/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

olarak tanımlanır. Buradaki a örgü sabitidir \mathbf{a}_i ($i=1,\dots,3$), ilkel örgü vektörleri verilen ifadeye göre kristale strain uygulandığında aşağıda verilen bağıntıya uygun olacak şekilde yeni örgü vektörleri oluşturur [68, 90]:

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} * (I + \varepsilon) \quad (5.5)$$

burada I birim matris, ε ise

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

strain matrisidir. Kristale $e = (0,0,0,\delta,\delta,\delta)$ shear(kayma) straini uygulandığında, C_{44} aşağıdaki bağıntıdan bulunabilmektedir:

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} C_{44} \delta^2 \quad (5.7)$$

$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ shear(kayma) modülü ise birim hücrenin hacmini koruyan ortorombik $e = (\delta, \delta, (1 + \delta)^{-2} - 1, 0, 0, 0)$ strain tensörünü kullanarak,

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C' \delta^2 \quad (5.8)$$

şeklindeki enerji değişimi ifadesinden bulunabilir.

Bulk modülünü;

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (5.9)$$

“fit işlemi” ile zaten bulmuştuk. Bunu ve C’ yi kullanarak C_{11} ve C_{12} hesaplandı. ($\delta, \delta, 0, 0, 0$) gibi bir strain uygulayarak bulk modülü (B)’nü

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \delta^2 \quad (5.10)$$

gibi ifadeden benzer şekilde hesaplayabilirdik. Biz bu tezde “fit işlemi” sonucunu kullandık.

Katıların elastik sabitleri, kristalin mekaniksel ve dinamiksel davranışları arasında bağlantı kurar ve katıdaki doğal kuvvetler hakkında önemli bilgiler verir. Malzemenin sertlik ve kararlılığı hakkında da bilgi verir ve elastik sabitlerin teorik ve deneysel değerlerinin karşılaştırılması kullandığımız potansiyelin güvenilirliğinin testi için önemli olur. Bu yüzden hesaplanan elastik sabitlerinin doğruluğu mevcut metodun kalitesi için de bir kriterdir. PrX(X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşikleri için hesaplanan elastik sabiti değerleri Çizelge 5.6’de verilmiştir. Kübik kristallerde elastik sabitler için mekanik kararlılık koşulları;

$$C_{11}-C_{12}>0 \quad C_{11}>0 \quad C_{44}>0 \quad C_{11}+2C_{12}>0 \quad (5.11)$$

olarak bilinir. Çizelge 5.6’deki hesapladığımız elastik sabitlerde bu denge koşullarına uymaktadır. Çizelge 5.7’de hesaplamalar yapılırken kullandığımız matrisler verilmiştir. Praseodim bileşikleri için elastik sabitler ilk defa bu çalışmada hesaplandığı için edilen sonuçlar başka çalışmalar ile karşılaştırılmadı.

Çizelge 5.6. PrX(X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler (GPa)

Madde	Yapı	Referans	C₁₁ (GPa)	C₁₂ (GPa)	C₄₄ (GPa)
PrN	B1	Bu çalışma	178,162	141,395	14,803
PrP	B1	Bu çalışma	115,790	85,361	6,324
PrAs	B1	Bu çalışma	106,671	77,259	5,327
PrSb	B1	Bu çalışma	88,359	62,722	3,317
PrBi	B1	Bu çalışma	80,934	56,938	2,844
PrS	B1	Bu çalışma	135,072	96,151	2,914
	B2	Bu çalışma	206,983	110,288	9,676
PrSe	B1	Bu çalışma	116,15	81,825	1,893
	B2	Bu çalışma	170,4	94,163	10,39
PrTe	B1	Bu çalışma	95,298	66,033	1,148
	B2	Bu çalışma	126,38	74,766	10,87

Çizelge 5.7. Elastik sabitleri hesaplamak için kullanılan strain matrisleri

$C_{11}-C_{12}$			C_{44}		
$\delta=0,01$			$\delta=0,01$		
0	0,505	0,4901	0,005	0,5025	0,5025
0,505	0	0,4901	0,5025	0,005	0,5025
0,505	0,500	0	0,5025	0,5025	0,005
$\delta=0,02$			$\delta=0,02$		
0	0,510	0,4806	0,01	0,505	0,505
0,510	0	0,4806	0,505	0,01	0,505
0,510	0,510	0	0,505	0,505	0,01
$\delta=0,03$			$\delta=0,03$		
0	0,515	0,4713	0,015	0,5075	0,5075
0,515	0	0,4713	0,5075	0,015	0,5075
0,515	0,515	0	0,5075	0,5075	0,015
$\delta=0,04$			$\delta=0,04$		
0	0,520	0,4623	0,020	0,510	0,510
0,520	0	0,4623	0,510	0,020	0,510
0,520	0,520	0	0,510	0,510	0,020
$\delta=0,05$			$\delta=0,05$		
0	0,525	0,4535	0,025	0,5125	0,5125
0,525	0	0,4535	0,5125	0,025	0,5125
0,525	0,525	0	0,5125	0,5125	0,025
$\delta=0,06$			$\delta=0,06$		
0	0,530	0,445	0,030	0,5150	0,5150
0,530	0	0,445	0,5150	0,030	0,5150
0,530	0,530	0	0,5150	0,5150	0,030
$\delta=0,07$			$\delta=0,07$		
0	0,535	0,4367	0,035	0,5175	0,5175
0,535	0	0,4367	0,5175	0,035	0,5175
0,535	0,535	0	0,5175	0,5175	0,035
$\delta=0,08$			$\delta=0,08$		
0	0,540	0,4287	0,040	0,5200	0,5200
0,540	0	0,4287	0,5200	0,040	0,5200
0,540	0,540	0	0,5200	0,5200	0,040
$\delta=0,09$			$\delta=0,09$		
0	0,545	0,4208	0,045	0,5225	0,5225
0,545	0	0,4208	0,5225	0,045	0,5225
0,545	0,545	0	0,5225	0,5225	0,045
$\delta=0,1$			$\delta=0,1$		
0	0,550	0,4132	0,050	0,5250	0,5250
0,550	0	0,4132	0,5250	0,050	0,5250
0,550	0,550	0	0,5250	0,5250	0,050

5.3.2. Young modülü, zener anisotropy faktörü ve poisson oranının hesaplanması

Mühendislik uygulamalarında önemli elastik özellikler olarak bilinen Zener anisotropy faktörü A, Poisson oranı ve Young's Modülü E, aşağıda verilen eşitliklerden hesaplanabilir.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (5.12)$$

$$V = \frac{1}{2} \left[\frac{(B - \frac{2}{3}G)}{(B + \frac{1}{3}G)} \right] \quad (5.13)$$

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (5.14)$$

$G = (G_V + G_R)/2$ shear modülleri olduğunda; G_V Voigt's shear modülleri G değerlerinin üst sınırına denk gelir ve G_R Reuss's shear modülleri G değerlerinin alt sınırına karşılık gelir ve $G_V = (c_{11} - c_{12} + 3c_{44})/5$ ve $5/G_R = 4/(c_{11} - c_{12}) + 3/c_{44}$ olarak yazılabilir [68]. Hesaplanan Zener anisotropy faktörü, Poisson oranı ve Young ve Shear (kayma) Modülü Çizelge 5.8' de gösterilmiştir.

PrX(X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşikleri için Zener anizotropi faktörü, Poisson oranı, Young modülü ve Shear (kayma) modülü hesabı ilk defa bu çalışmada yapıldığı için elde edilen sonuçlar başka çalışmalar ile karşılaştırılmadı.

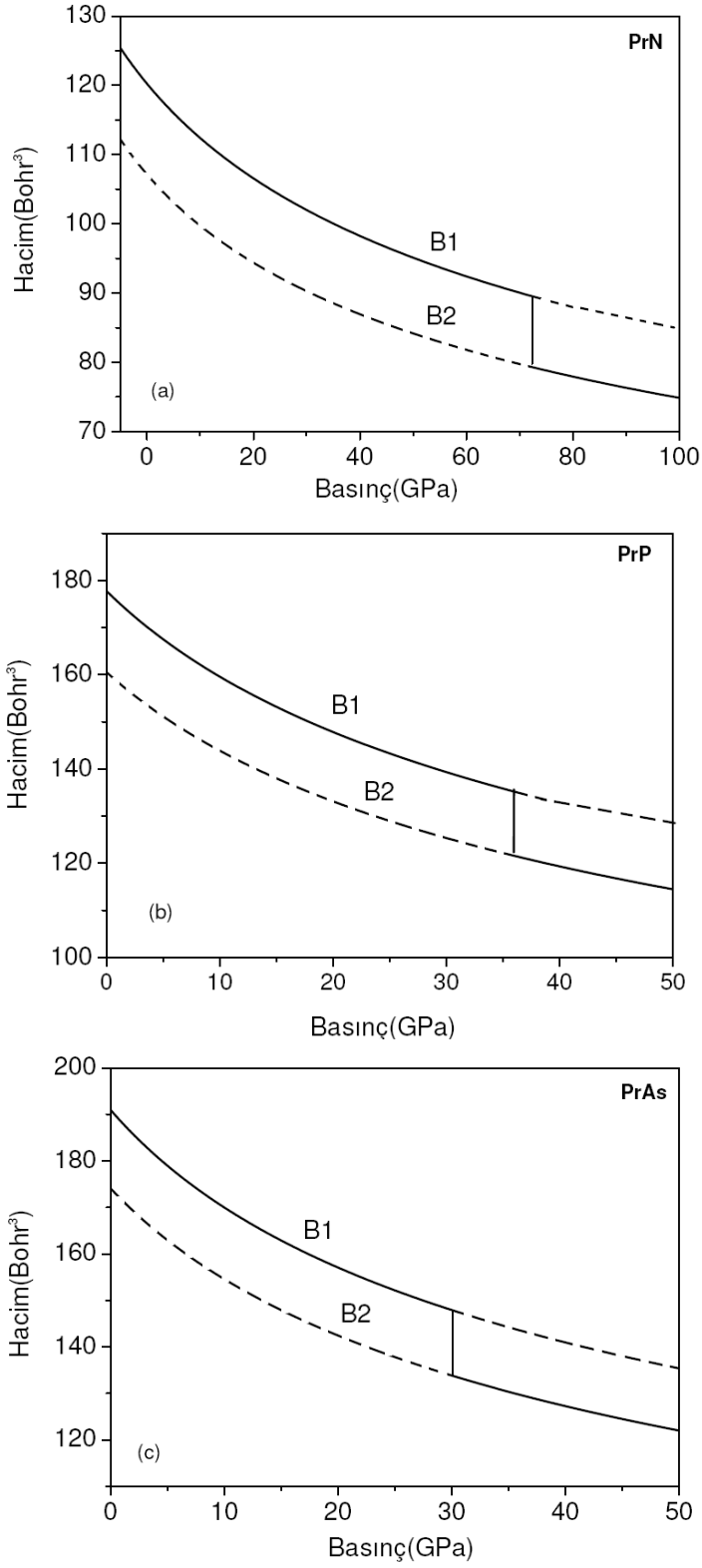
Çizelge 5.8. PrX (X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşikleri için hesaplanan Zener anizotropi faktörü (A), Poisson oranı (ν), Young modülü (Y) ve Shear modülü (C')

Madde	Yapı	A	ν	Y (GPa)	C' (GPa)
PrN	B1	0,800	0,440	46,607	18,383
PrP	B1	0,947	0,408	41,481	15,214
PrAs	B1	0,362	0,442	23,408	14,7
PrSb	B1	0,258	0,447	17,125	12,82
PrBi	B1	0,237	0,447	15,345	12
PrS	B1	0,149	0,459	20,354	19,46
	B2	0,200	0,384	54,482	48,34
PrSe	B1	0,110	0,462	15,985	17,162
	B2	0,272	0,379	49,841	38,118
PrTe	B1	0,078	0,463	12,236	14,63
	B2	0,421	0,376	42,661	25,8

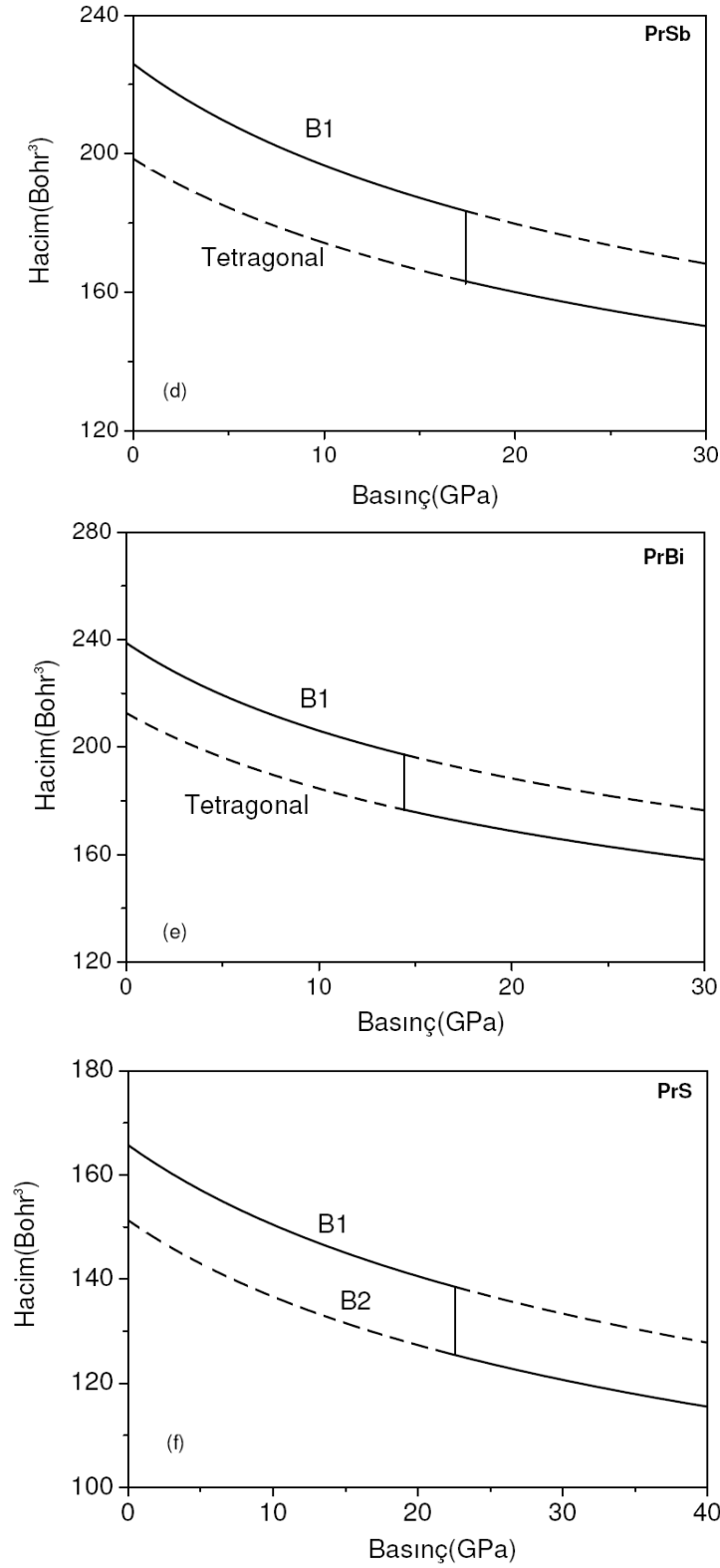
5.4. Termodinamik Özellikler

5.4.1. Hacim-basınç eğrisi

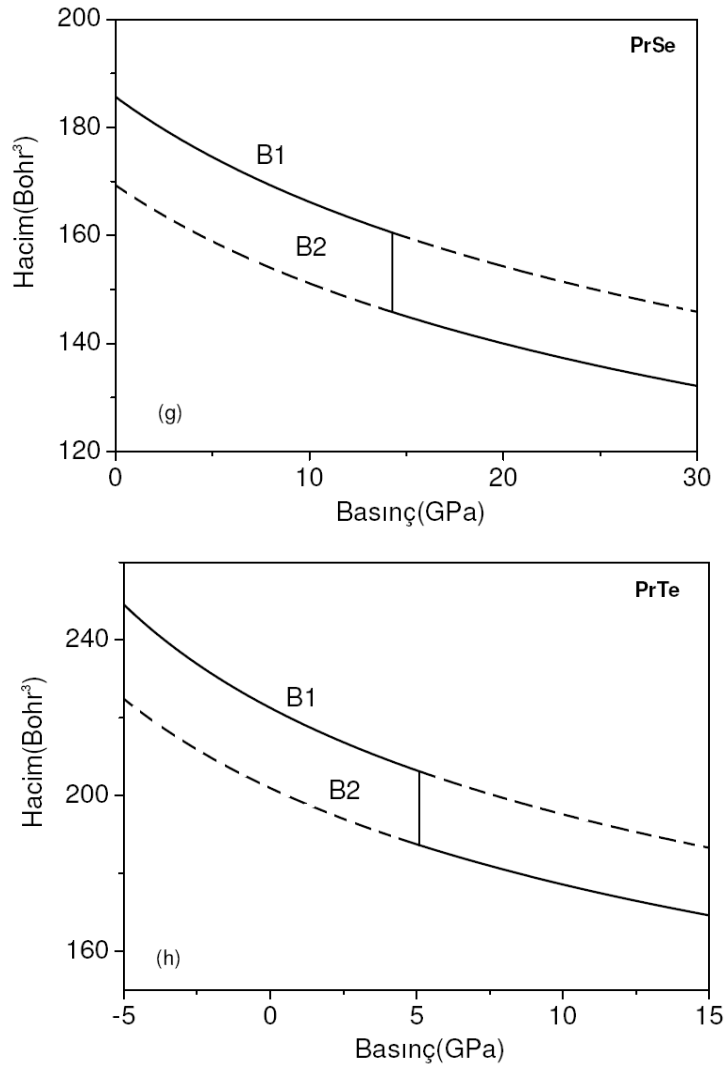
Praseodim bileşikleri için 0 K sabit sıcaklıkta uygulanan çeşitli basınç değerlerine karşılık gelen hacim değişimleri Şekil 5.6'da verilmiştir. Çeşitli basınç değerlerine karşılık gelen hacim değişimleri bileşikler için geçişin olduğu yapılarda incelenmiştir. Sabit sıcaklıkta basınç arttığında, beklendiği gibi hacimde azalma meydana gelmektedir.



Şekil 5.6. PrX(X=(a)N, (b)P, (c)As, (d) Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h) Te) bileşikleri için hacmin basınçla değişimi



Şekil 5.6. (Devam) PrX(X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h)Te) bileşikleri için hacmin basınçla değişimi



Şekil 5.6. (Devam) PrX(X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h) Te) bileşikleri için hacmin basınçla değişimi

5.4.2. Ergime, Debye sıcaklıkları ve dalga hızlarının hesaplanması

Debye sıcaklığı (θ_D) temel bir fiziksel özelliktir. Katıların yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerini ayırmak için kullanılır. Eğer $T > \theta_D$ ise bütün modların $k_B T$ enerjisine sahip olduğu, $T < \theta_D$ ise yüksek frekans modlarının “donmuş” olduğu söylenir. Bu çalışmada θ_D 'yı bulduğumuz elastik sabitlerini kullanarak aşağıdaki klasik [68, 91] bağıntıdan hesapladık.

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (5.12)$$

burada v_m ortalama dalga hızıdır ve yaklaşık olarak;

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (5.13)$$

ile verilir. v_l ve v_t boyuna ve enine dalga hızlarıdır ve Bulk (B) ve Kayma (Shear) modüllerinin aşağıdaki ifadelerinden bulunur:

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{ve} \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (5.14)$$

Ampirik bir bağıntı olan $T_M=553 \text{ K} + (591/\text{Bar})C_{11} \pm 300\text{T}$ kullanılarak ergime sıcaklığı da tahmin edildi. PrX(X=N, P,As, Sb, Bi, S, Se,Te) bileşikleri için ergime sıcaklığı sırasıyla 1607.7±300, 1237±300, 1103±300, 1075.2±300, 1031.3±300, 1351±300, 1239±300, 1116±300 olarak bulundu. PrX (X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşikleri için hesaplanan boyuna, enine, ortalama ses hızları, Debye sıcaklığı ve erime sıcaklığı Çizelge 5.9'da verildi Kullandığımız denklemin sadece C_{11} 'e bağlı olmasından dolayı, bulduğumuz sonuçların güvenilir olduğunu düşünmekteyiz.

Çizelge 5.9. PrX (X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşikleri için hesaplanan boyuna ($v_l(m/s)$), enine($v_t(m/s)$), ortalama ses hızları($v_m(m/s)$), Debye sıcaklığı ($\theta_D(K)$) ve erime sıcaklığı($T_m(K)$)

Madde	Yapı	$v_l(m/s)$	$v_t(m/s)$	$v_m(m/s)$	$\theta_D(K)$	$T_m(K)$
PrN	B1	4568,9	1497,2	1703,9	122,37	1607,7± 300
PrP	B1	4182,7	1648,2	1867,2	117,77	1237± 300
PrAs	B1	3514,6	1131,6	1288,3	79,3	1103±300
PrSb	B1	3086,2	952,8	1085,5	63,175	1075,2± 300
PrBi	B1	2611,4	803,3	915,1	52,288	1031,3± 300
PrS	B1	3975,5	1091,76	1245,47	80,381	1351± 300
	B2	2016,7	876,16	989,61	104,52	1776± 300
PrSe	B1	3420,4	907,34	1035,4	64,346	1239± 300
	B2	1785,4	787,67	889,12	90,44	1560± 300
PrTe	B1	3024,5	786,26	1288,3	52,49	1116± 300
	B2	1619,5	720,84	813,37	78,02	1299± 300

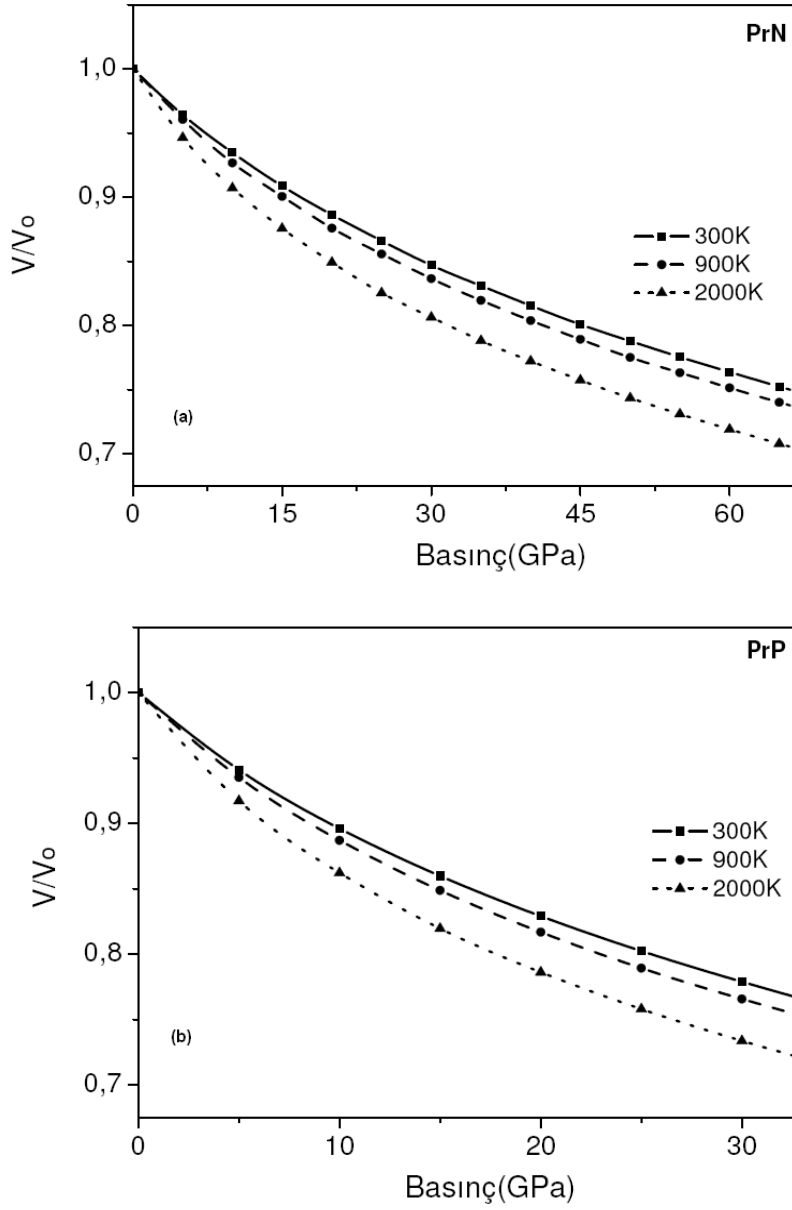
5.4.3. Bazı termodinamik özelliklerin sıcaklık-basınç ilişkisi

Aşağıdaki kısımda bahsedeceğimiz bazı termodinamik özelliklerin sıcaklık ve basınçla ilişkisi incelenirken Gibbs kodu ve VASP paket programı kullanıldı. Bu konuyla ayrıntılı bilgiye 4.Bölümde yer verildi.

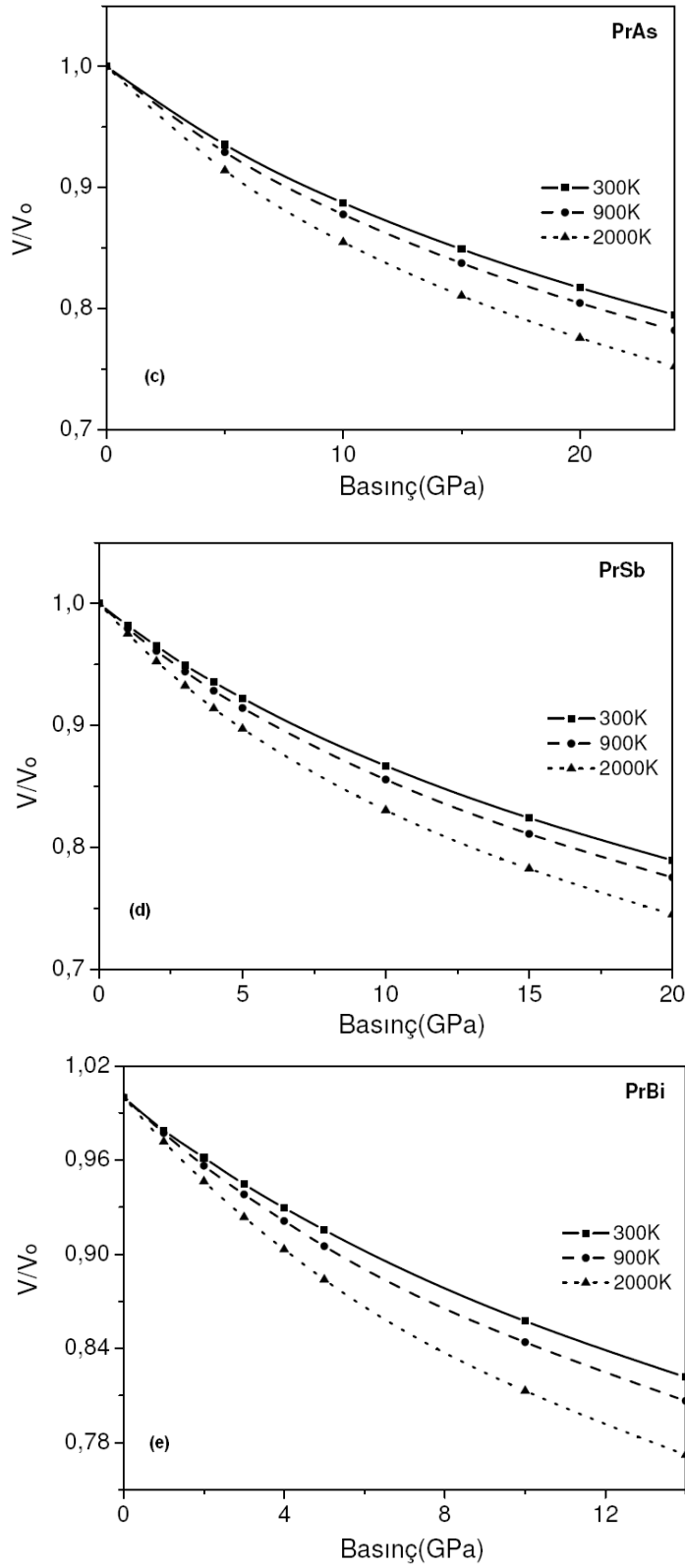
V/Vo oranının basınçla değişimi:

Praseodim piniktikleri (N, P, As, Sb, Bi) için B1 yapıda ve 300, 900, 2000K sıcaklıklarda V/Vo oranının basınçla değişimi grafiği Şekil 5.7'de verildi. Praseodim çalkojenleri (S, Se, Te) için de hem B1 hem de B2 yapıdaki V/Vo oranının basınçla grafiği Şekil 5.8'de verildi ve çizilen bu grafikte geçiş basıncının meydana geldiği basınç değeri belirtildi. Hem Şekil 5.7'de hem de Şekil 5.8 çizilen grafikler

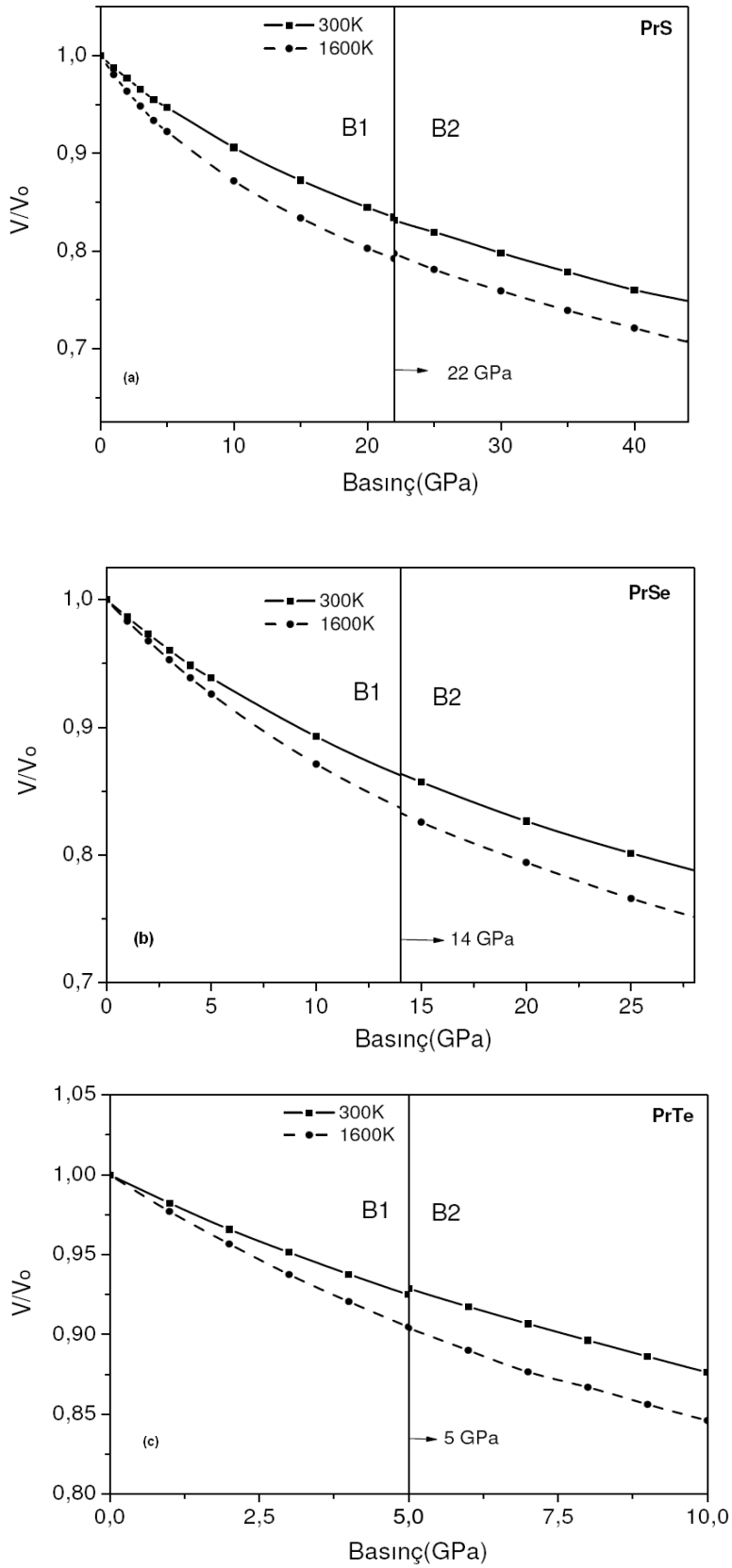
incelendiğinde basınç arttıkça V/V_0 oranının azaldığı görüldü. Ayrıca sıcaklık arttıkça da indirgenmiş hacmin basınçla değişimi azalmaktadır.



Şekil 5.7. Praseodim piniktikleri için B1 yapıda V/V_0 oranının basınçla değişimi
a) PrN, b)PrP, c)PrAs, d)PrSb, e)PrBi



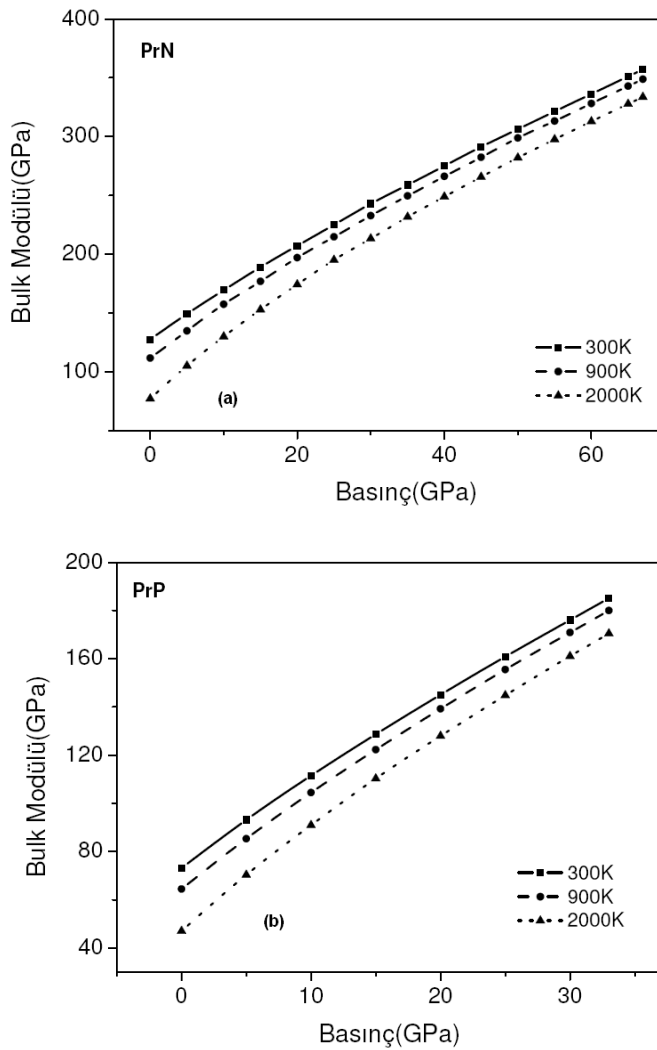
Şekil 5.7. (Devam) Praseodim piniktikleri için B1 yapıda V/V_0 oranının basınçla değişimi a)PrN, b)PrP, c)PrAs, d)PrSb, e)PrBi



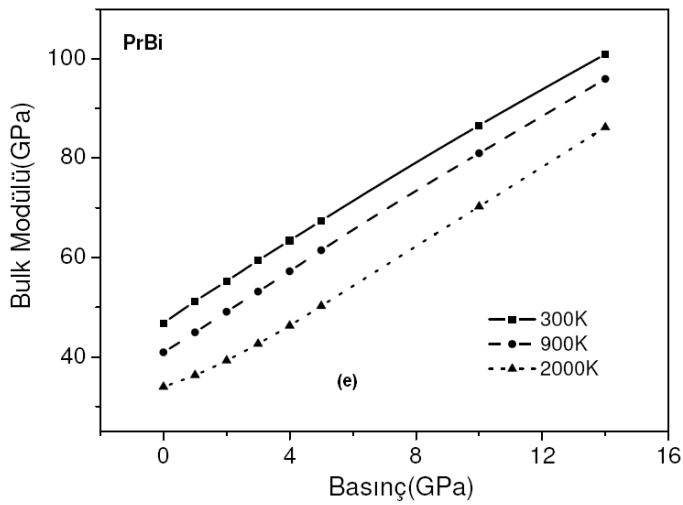
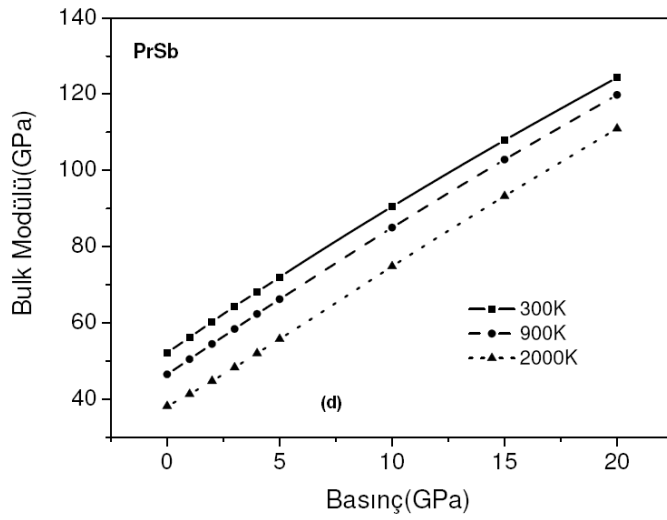
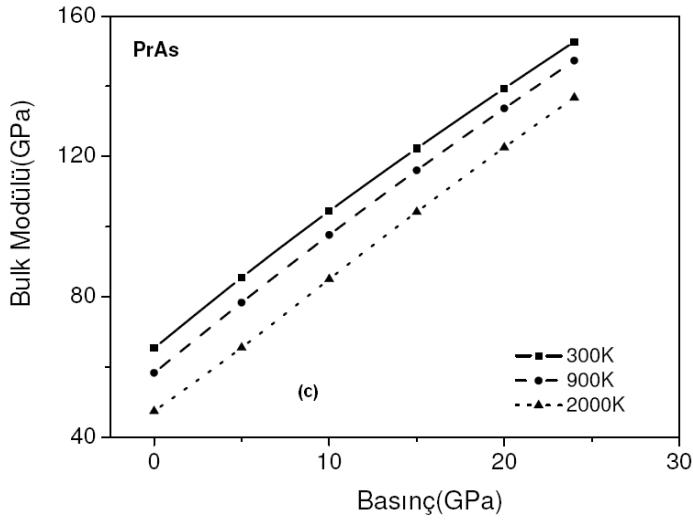
Şekil 5.8. Praseodim çalkojenleri için $T=300$ ve 1600K 'de hem de B1 hem de B2 yapıda V/V_0 oranının basınçla değişimi a)PrS, b)PrSe, c)PrTe

Bulk modülünün basınçla değişimi:

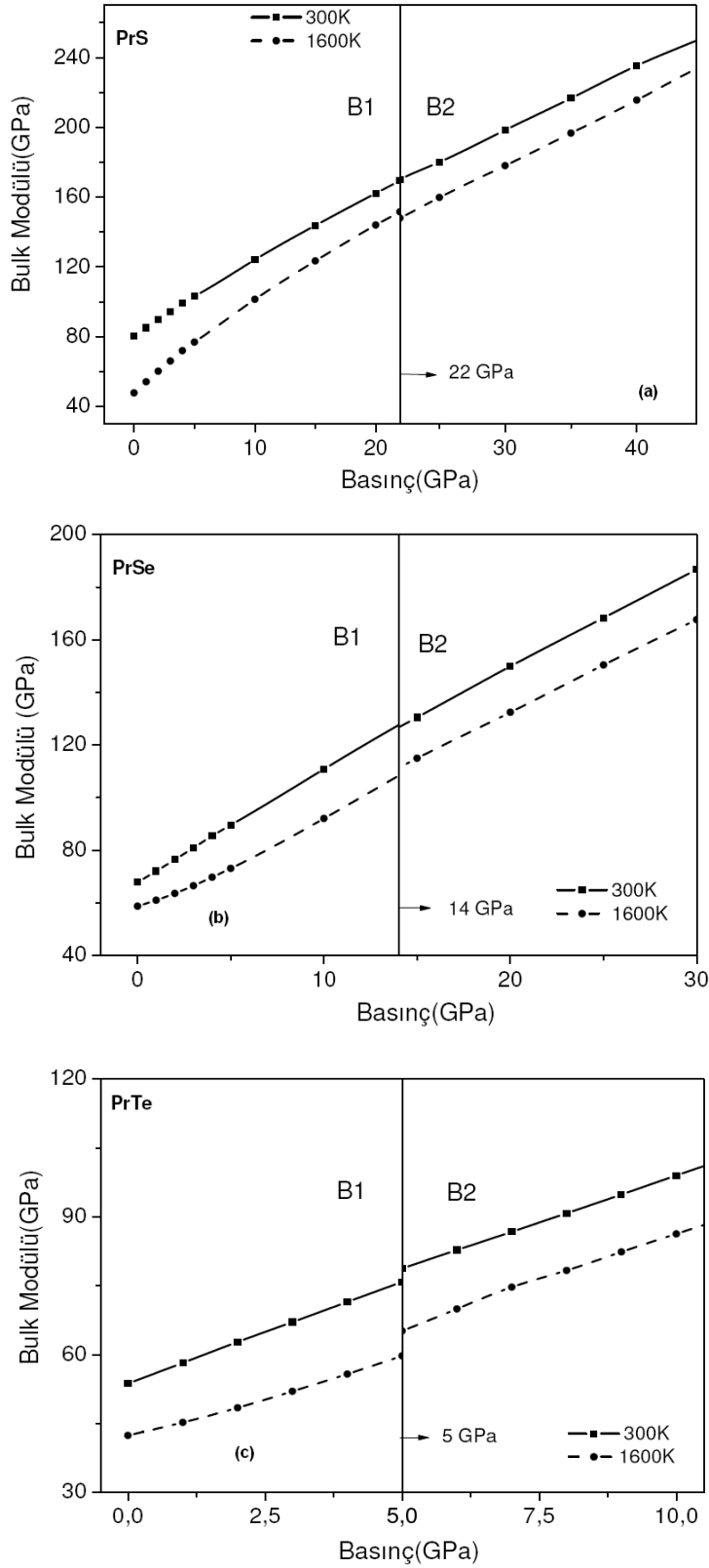
Bulk modülü; kristalin dış kuvvetlere karşı verdiği tepkinin bir ölçüsüdür ve materyallerin dayanıklılığının belirlenmesinde önemli bir role sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle katılar için hesaplanması son derece önemlidir. Praseodim piniktikleri (N, P, As, Sb, Bi) için B1 yapıda ve T=300, 900, 2000K sıcaklıklarda bulk modülünün basınçla değişimi grafiği Şekil 5.9'da, Praseodim çalkojenleri (S, Se, Te) için de hem B1 hem de B2 yapıdaki grafiği Şekil 5.10'da verildi. Grafikler incelendiğinde, basınç arttıkça bulk modülünde artış gözlemlenmiştir. Sıcaklık arttıkça, bulk modülünün basınçla değişim azalmaktadır.



Şekil 5.9. Praseodim piniktiklerinin B1 yapıda T=300, 900, 2000K için bulk modülünün basınçla değişimi a)PrN, b)PrP, c)PrAs, d)PrSb, e)PrBi



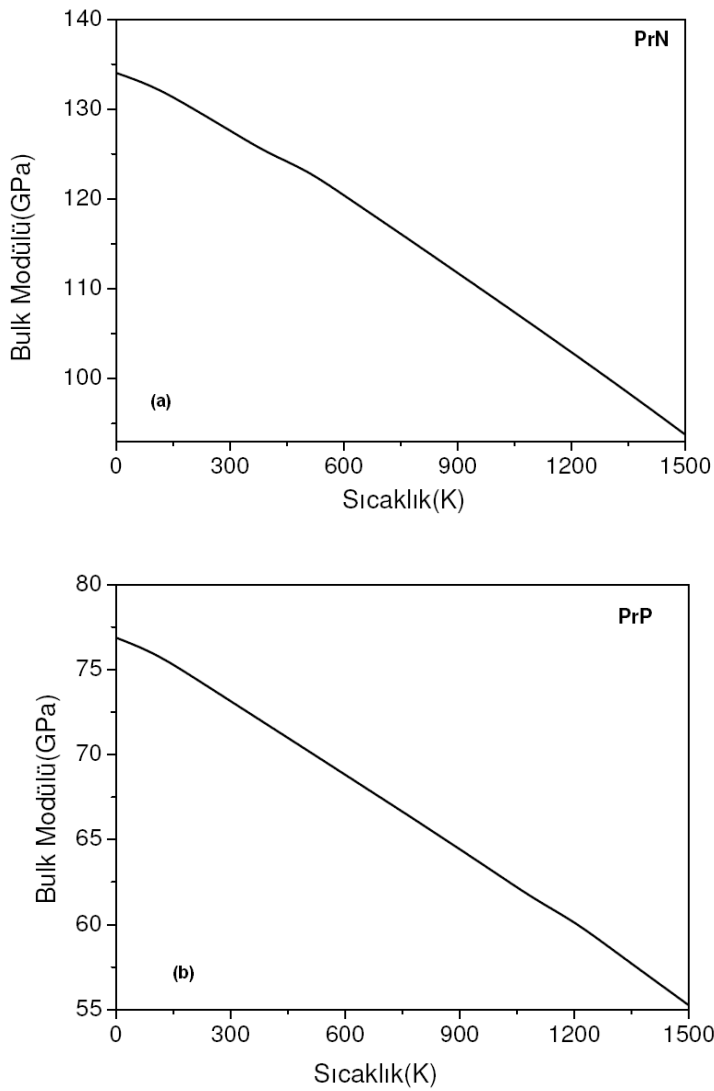
Şekil 5.9. (Devam) Praseodim piniktiklerinin B1 yapıda $T=300, 900, 2000\text{K}$ için bulk modülünün basınçla değişimi a)PrN, b)PrP, c)PrAs, d)PrSb, e)PrBi



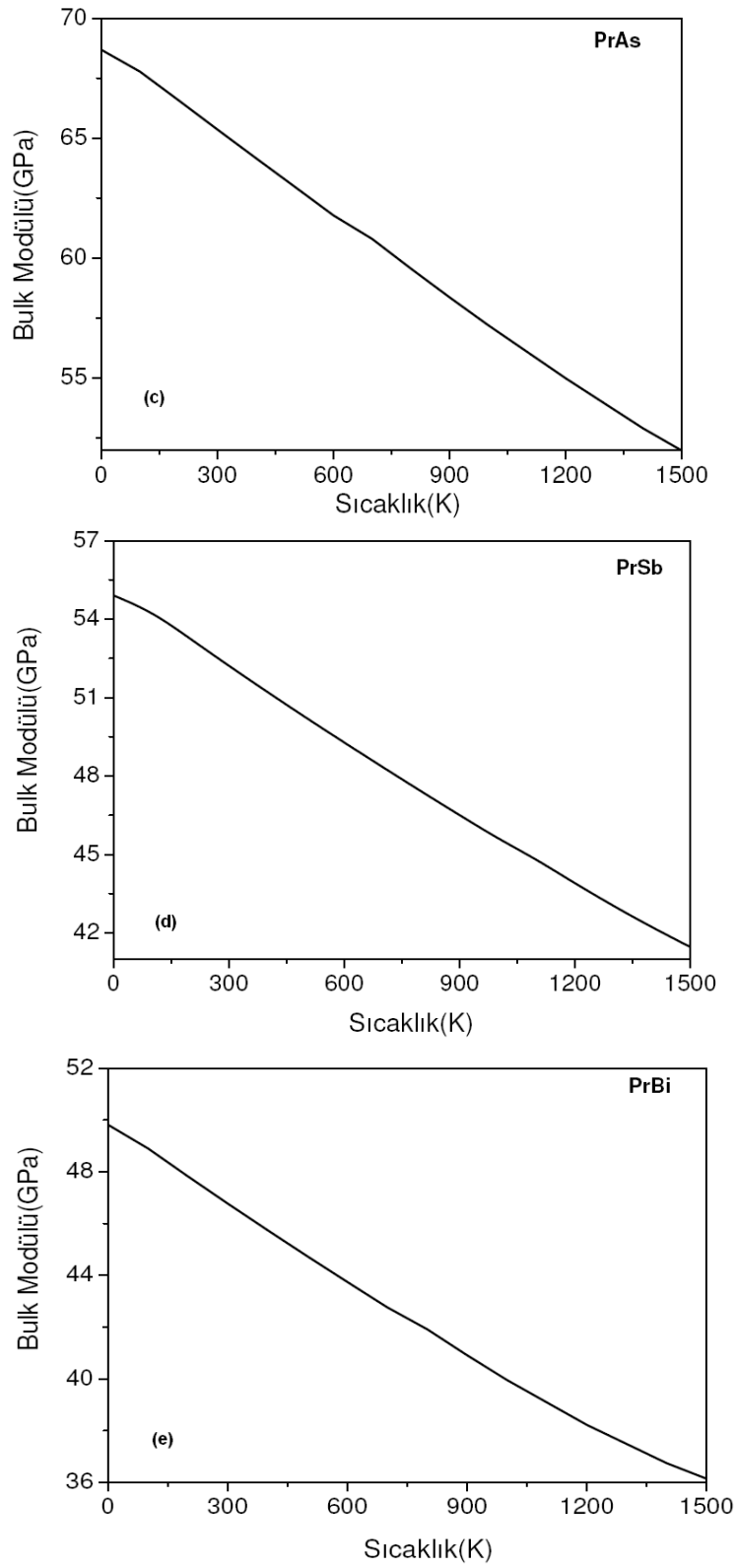
Şekil 5.10. Praseodim çalkojenlerinin hem B1 hem de B2 yapıda T=300, 900, 2000K için bulk modülünün basınçla değişimi a)PrS, (b)PrSe, (c)PrTe

Bulk modülünün sıcaklıkla değişimi:

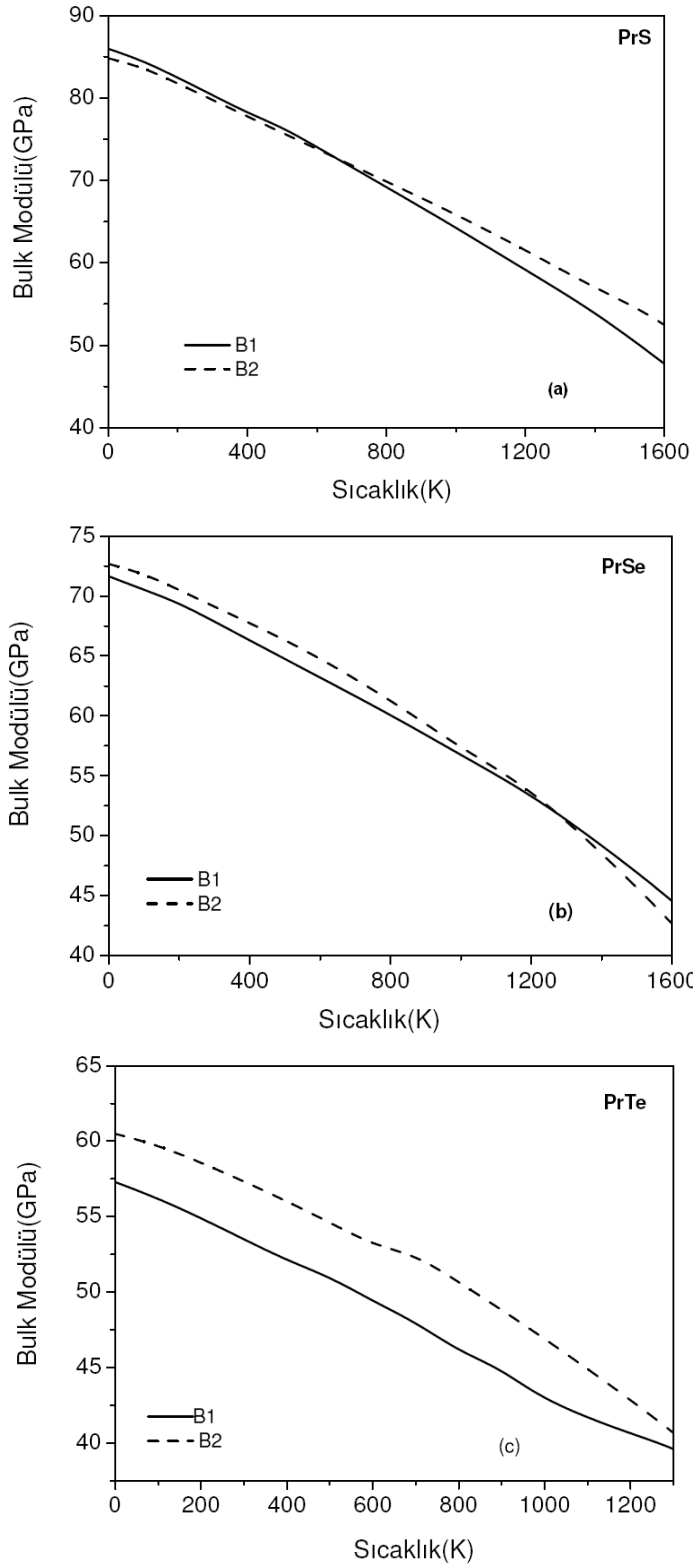
Praseodim piniktikleri (N, P, As, Sb, Bi) için sıfır basınçta, B1 yapıda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi grafiği Şekil 5.11’de ve Praseodim çalkojenleri (S, Se, Te) için hem B1 hem de B2 yapıdaki bulk modülünün sıcaklıkla değişimi grafiği Şekil 5.12’de verildi. Çizilen bu grafiklere bakıldığında bulk modülü arttıkça sıcaklığın azalmakta olduğu görülmektedir.



Şekil 5.11. Praseodim piniktiklerinin NaCl yapıda $P=0$ durumunda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi a)PrN, b)PrP, c)PrAs, d)PrSb, e)PrBi



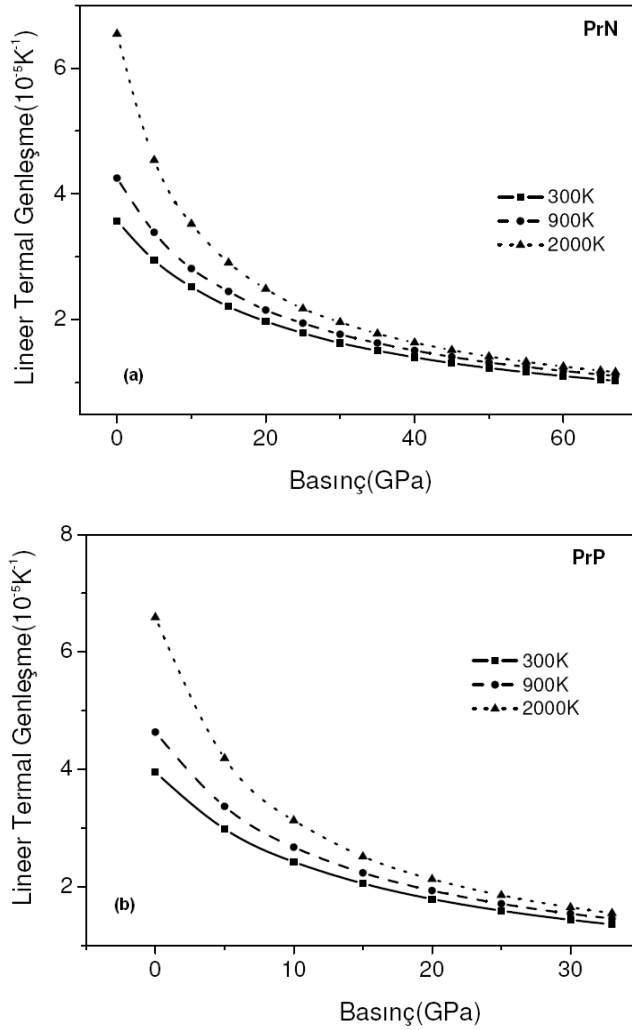
Şekil 5.11. (Devam)Praseodim piniktiklerinin NaCl yapıda $P=0$ durumunda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi a)PrN, b)PrP, c)PrAs, d)PrSb, e)PrBi



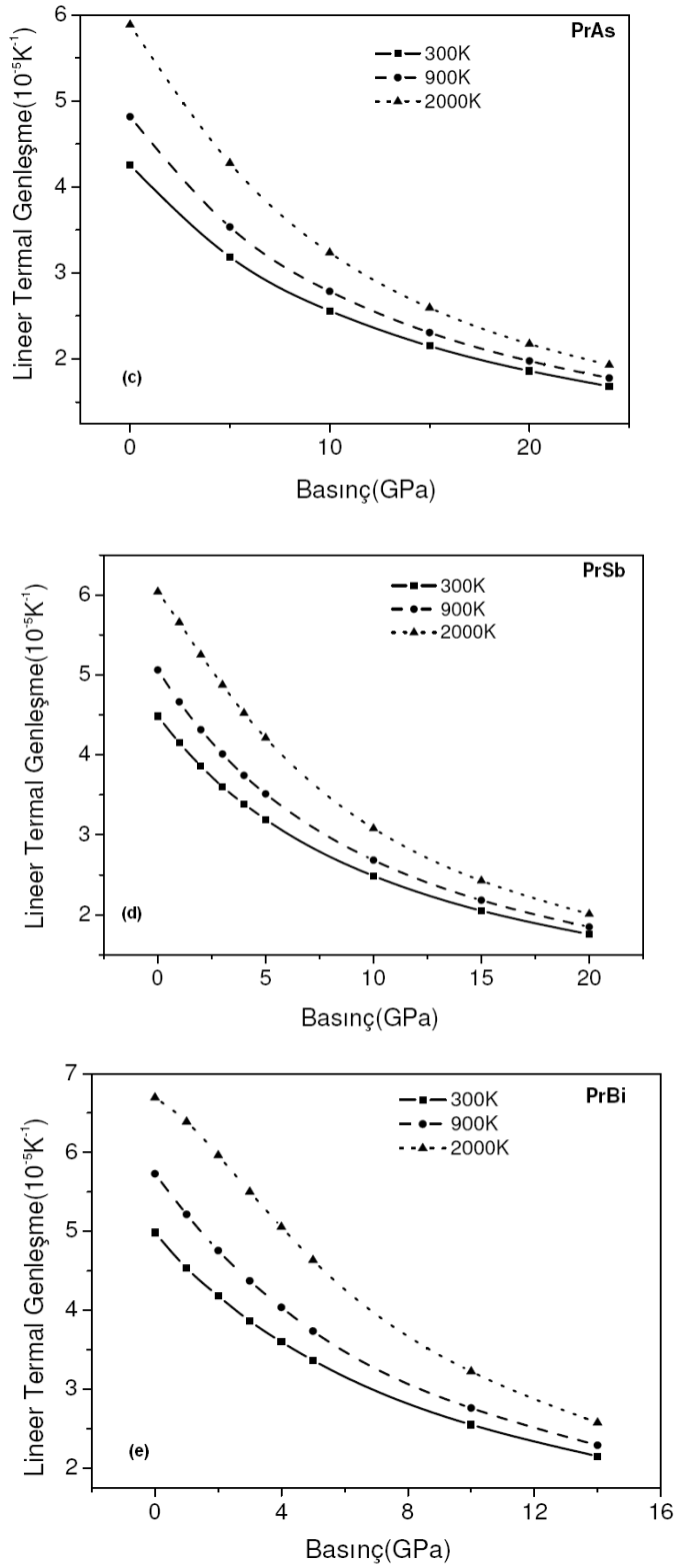
Şekil 5.12. Praseodim çalkojenlerinin bileşiklerinin hem B1 hem de B2 yapıda $P=0$ durumunda bulk modülünün sıcaklıkla değişimi a)PrS, b)PrSe, c)PrTe

Lineer termal genişlemenin basınçla değişimi:

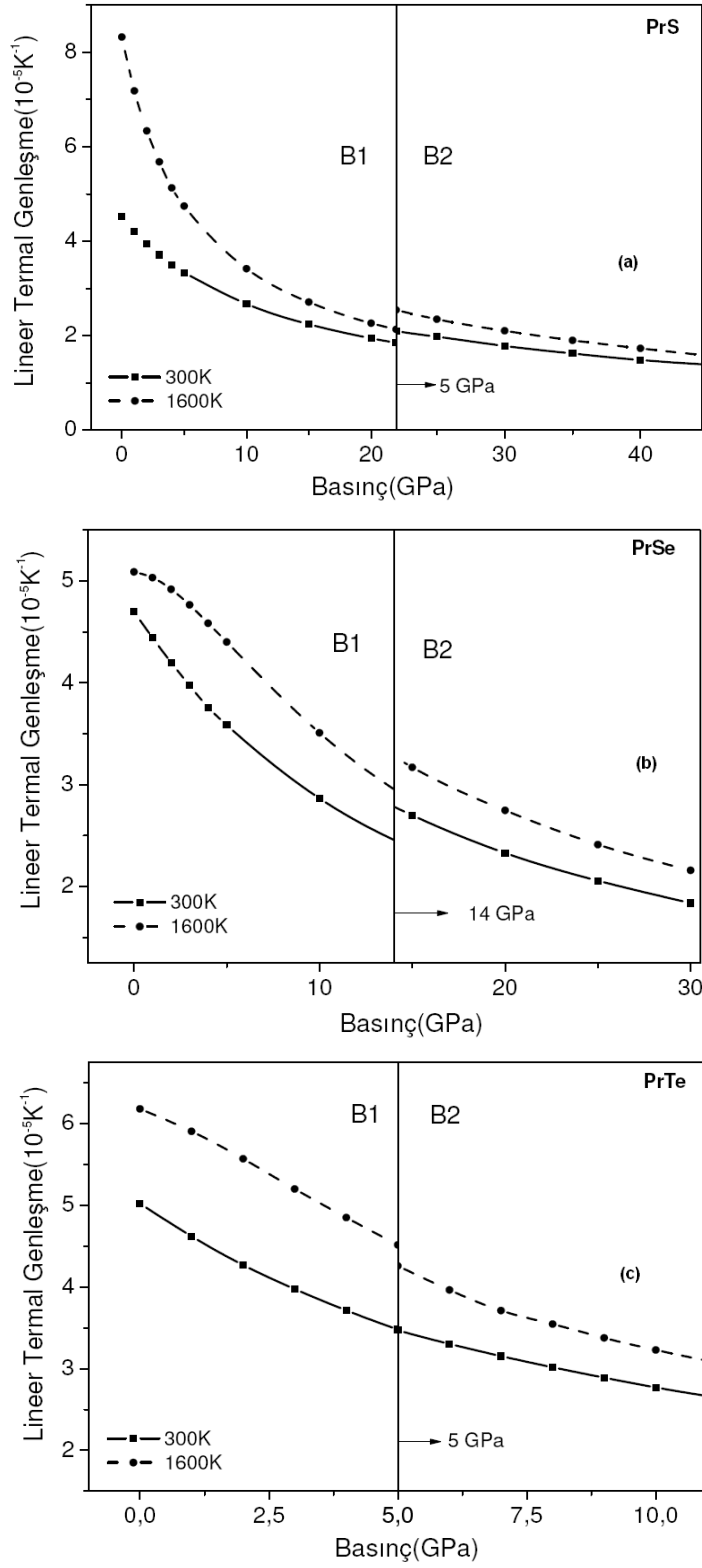
Praseodim piniktikleri (N, P, As, Sb, Bi) için B1 yapıda ve T=300, 900 ve 2000K’de lineer termal genişlemenin basınçla değişimi grafiği Şekil 5.13’de ve Praseodim çalkojenleri (S, Se, Te) için hem B1 hem de B2 yapıdaki T=300 ve 1600K’de bulk modülünün sıcaklıkla değişim grafiği Şekil 5.14’de verildi. Çizilen bu grafiklere bakıldığında düşük basınçta lineer genişleme katsayısının lineer olmayan bir şekilde azalmaktadır. Yüksek basınçta ise lineer genişleme katsayısı lineere yakın bir şekilde azalmaktadır.



Şekil 5.13. Praseodim piniktiklerinin B1 yapıda T=300, 900, 2000K’de lineer termal genişlemenin basınçla değişimi a)PrN, b)PrP, c)PrAs, d)PrSb, e)PrBi



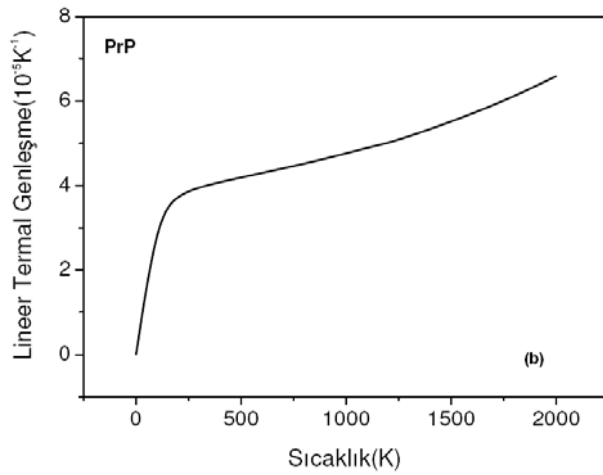
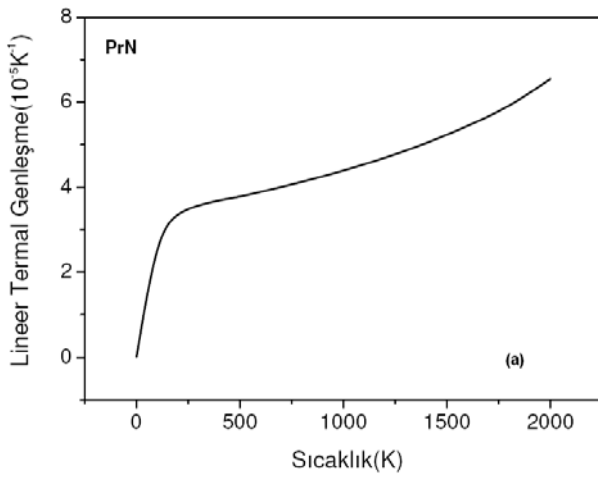
Şekil 5.13. (Devam)Praseodim pniktiklerinin B1 yapıda T=300, 900, 2000K'de lineer termal genişlemenin basınçla değişimi a)PrN, b)PrP, c)PrAs, d)PrSb, e)PrBi



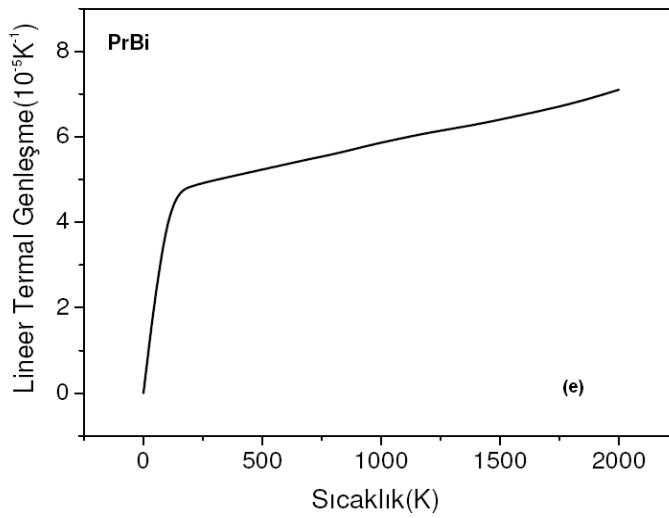
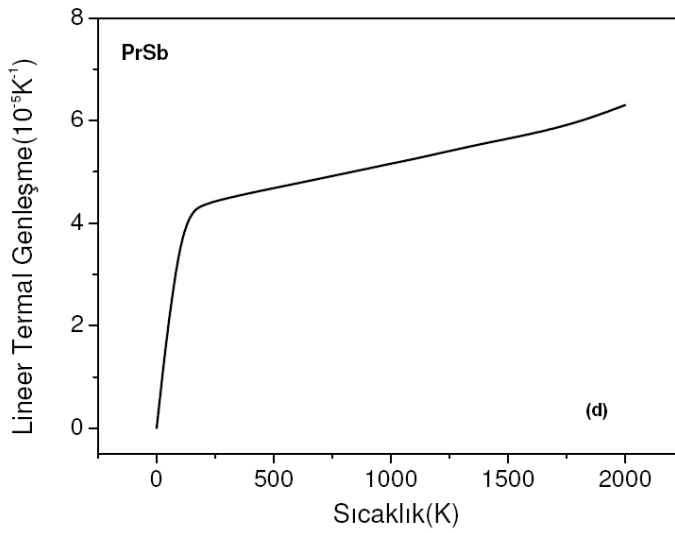
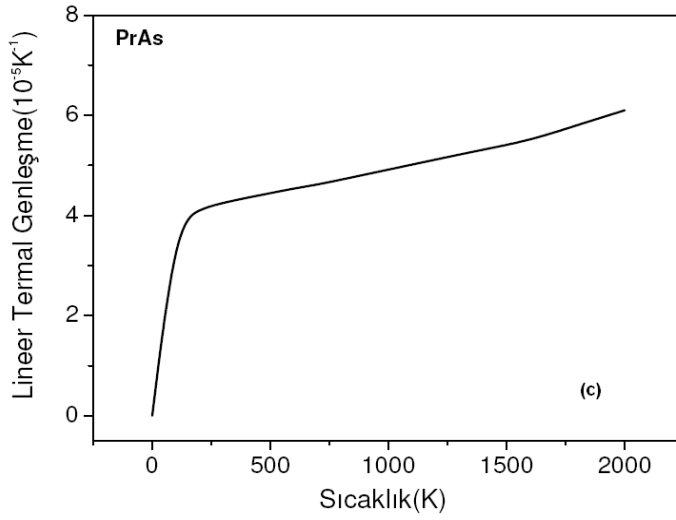
Şekil 5.14. Praseodim çalkojenlerinin hem B1 hem de B2 yapıda T=300, 1600K'de lineer termal genleşmenin basınçla değişimi a)PrS, b)PrSe, c)PrTe

Lineer termal genişlemenin sıcaklıkla değişimi:

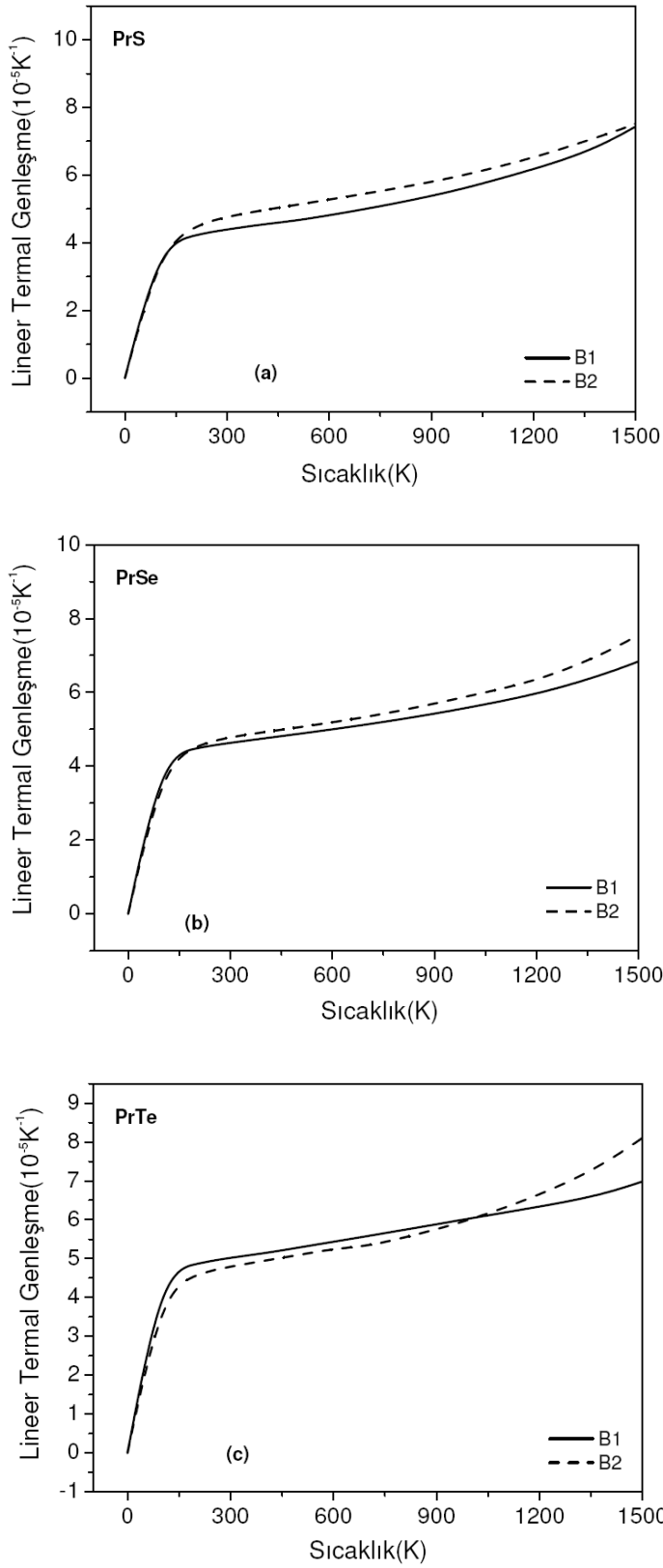
Praseodim piniktikleri (N, P, As, Sb, Bi) için sıfır basınçta, B1 yapıda lineer termal genişlemenin sıcaklıkla değişimi grafiği Şekil 5.15’de ve Praseodim çalkojenleri (S, Se, Te) için hem B1 hem de B2 yapıdaki lineer termal genişlemenin sıcaklıkla değişimi grafiği Şekil 5.16’da verildi. Çizilen bu grafikler yardımıyla düşük sıcaklıklarda lineer termal genişleme hızla artmakta(exponansiyel) olduğu, yüksek sıcaklıklarda ise yavaş yavaş lineer bir şekilde artmakta olduğu söylenebilir. Ayrıca Şekil 5.16 incelendiğinde düşük sıcaklıklarda B1 yapısındaki artışın B2 yapısından daha fazladır.



Şekil 5.15. Praseodim piniktikleri B1yapıda $P=0$ durumunda lineer termal genişlemenin sıcaklıkla değişimi a)PrN, b)PrP, c)PrAs, d)PrSb, e)PrBi



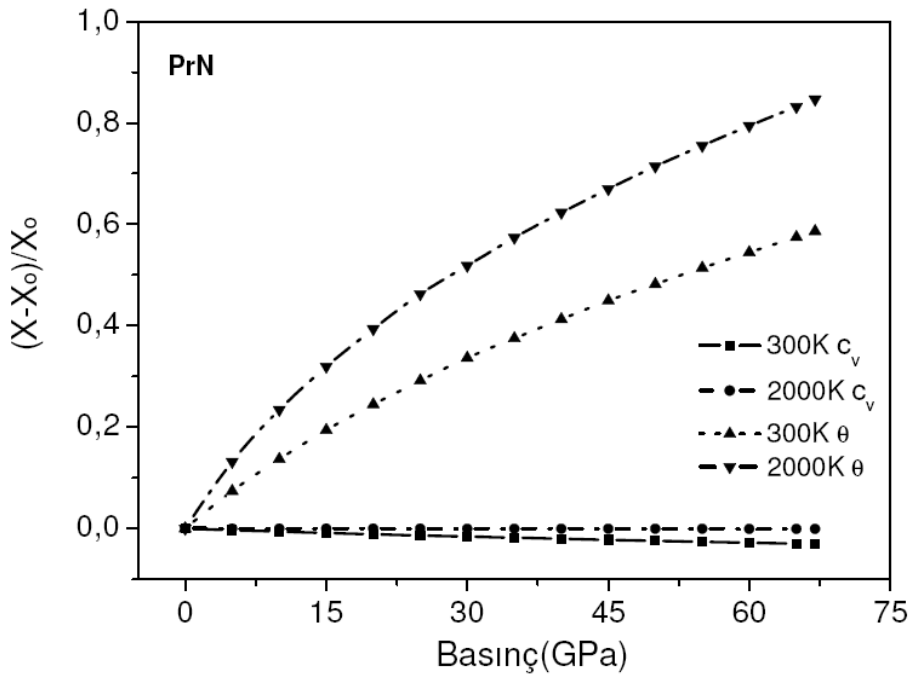
Şekil 5.15. (Devam) Praseodim piniktikleri B1 yapıda $P=0$ durumunda lineer termal genişlemenin sıcaklıkla değişimi a)PrN, b)PrP, c)PrAs, d)PrSb, e)PrBi



Şekil 5.16. Praseodim çalkojenlerinin hem B1 hem de B2 yapıda $P=0$ durumunda lineer termal genişlemenin sıcaklıkla değişimi a)PrS, b)PrSe, c)PrTe

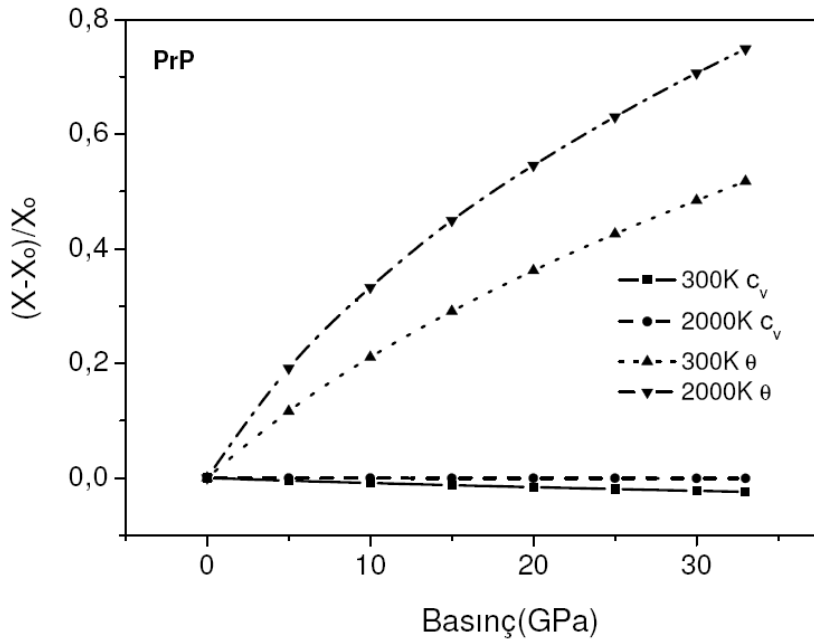
Debye sıcaklığı ve ısı kapasitesinin basınçla değişimi:

Praseodim piniktikleri (N, P, As, Sb, Bi) için B1 yapıda ve T=300, 2000K’de debye sıcaklığı ve ısı kapasitesinin basınçla değişimi grafiği Şekil 5.17’de, Praseodim çalkojenleri (S, Se, Te) için hem B1 hem de B2 yapıdaki T=300 ve 1600K’de Debye sıcaklığı ve ısı kapasitesinin basınçla değişimi grafiği Şekil 5.18’de verildi. Çizilen bu grafikte Debye sıcaklığı ve ısı kapasitesi $(X-X_0)/X_0$ formülünde normalize edildi. Buradaki X değeri debye sıcaklığı ve ya ısı kapasitesi, X_0 ise sıfır basıncındaki debye sıcaklığı ve ya ısı kapasitesidir. Çizilen bu grafiklerden aynı sıcaklıkta ısı kapasitesi basınçla birlikte azalmakta, debye sıcaklığı basınçla birlikte artmakta olduğu görülmektedir.

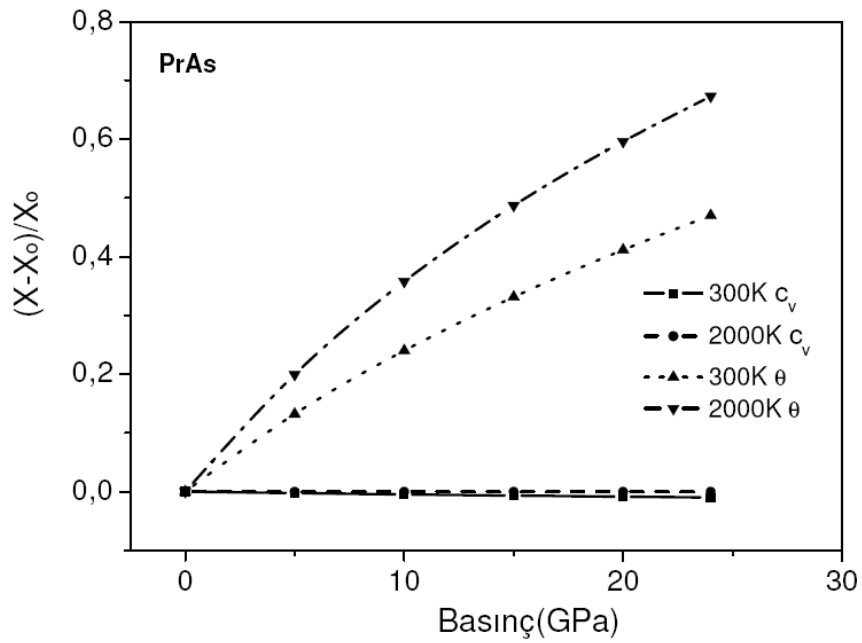


(a)

Şekil 5.17. Praseodim piniktikleri için B1 yapıda ve T=300 ve 2000K’de termodinamik parametrelerin X (X:Debye sıcaklığı veya ısı kapasitesi) basınçla değişimi a)PrN b)PrP c)PrAs d)PrSb e)PrBi

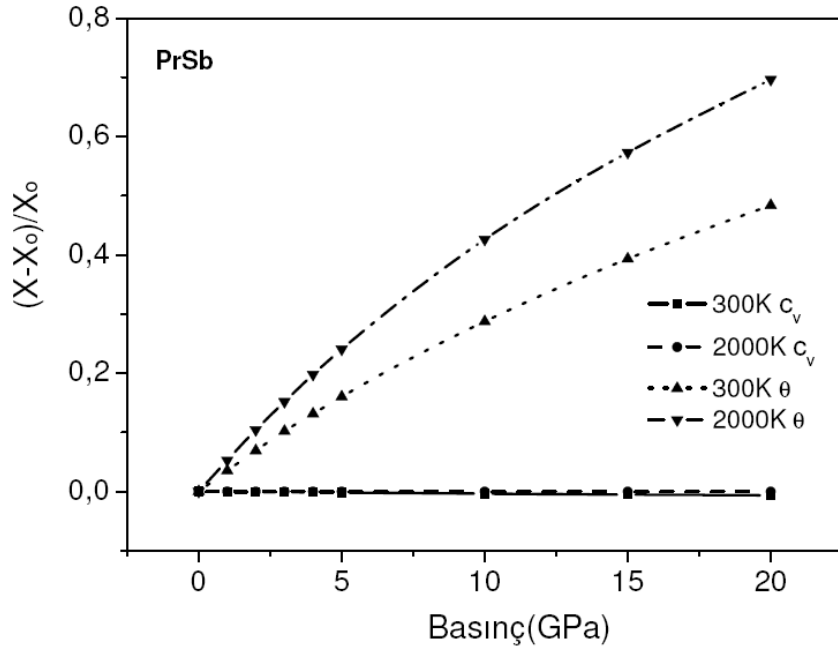


(b)

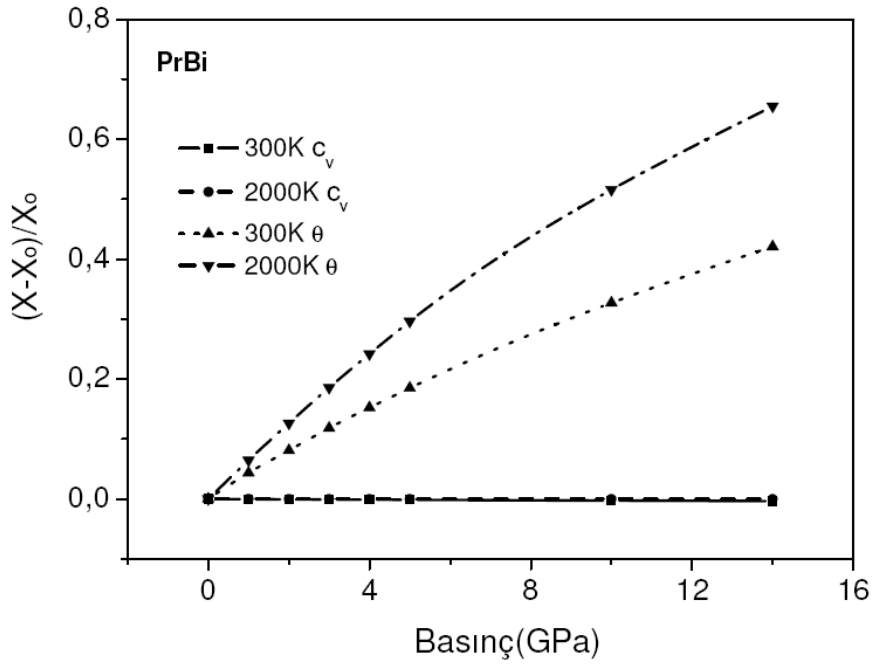


(c)

Şekil 5.17. (Devam) Praseodim piniktikleri için B1 yapıda ve $T=300$ ve 2000 K'de termodinamik parametrelerin X (X :Debye sıcaklığı veya ısı kapasitesi) basınçla değişimi a)PrN, b)PrP, c)PrAs, d)PrSb, e)PrBi

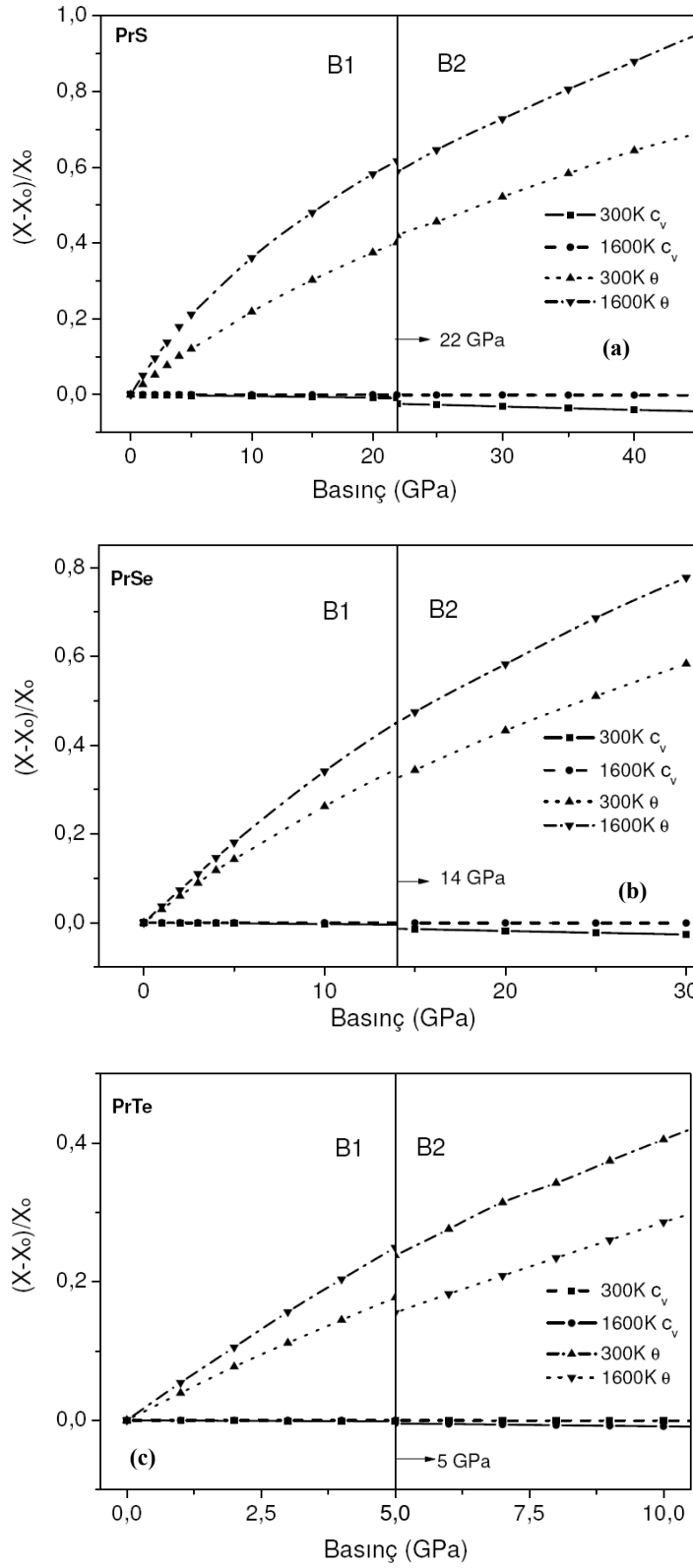


(d)



(e)

Şekil 5.17. (Devam) Praseodim piniktikleri için B1 yapıda ve $T=300$ ve 2000 K'de termodinamik parametrelerin X (X :Debye sıcaklığı veya ısı kapasitesi) basınçla değişimi a)PrN, b)PrP, c)PrAs, d)PrSb, e)PrBi



Şekil 5.18. Praseodim çalkojenleri için hem B1 hem de B2 yapıda ve $T=300$ ve 1600 K'de termodinamik parametrelerin X (X : Debye sıcaklığı veya ısı kapasitesi) basınçla değişimi a) PrS, b) PrSe, c) PrTe

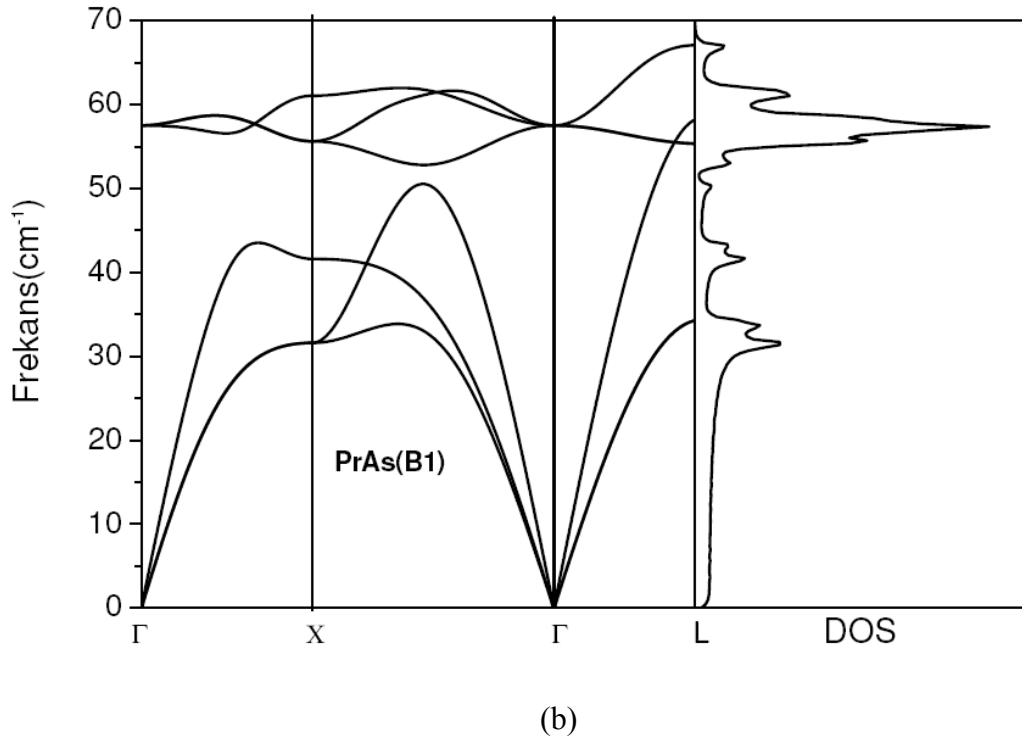
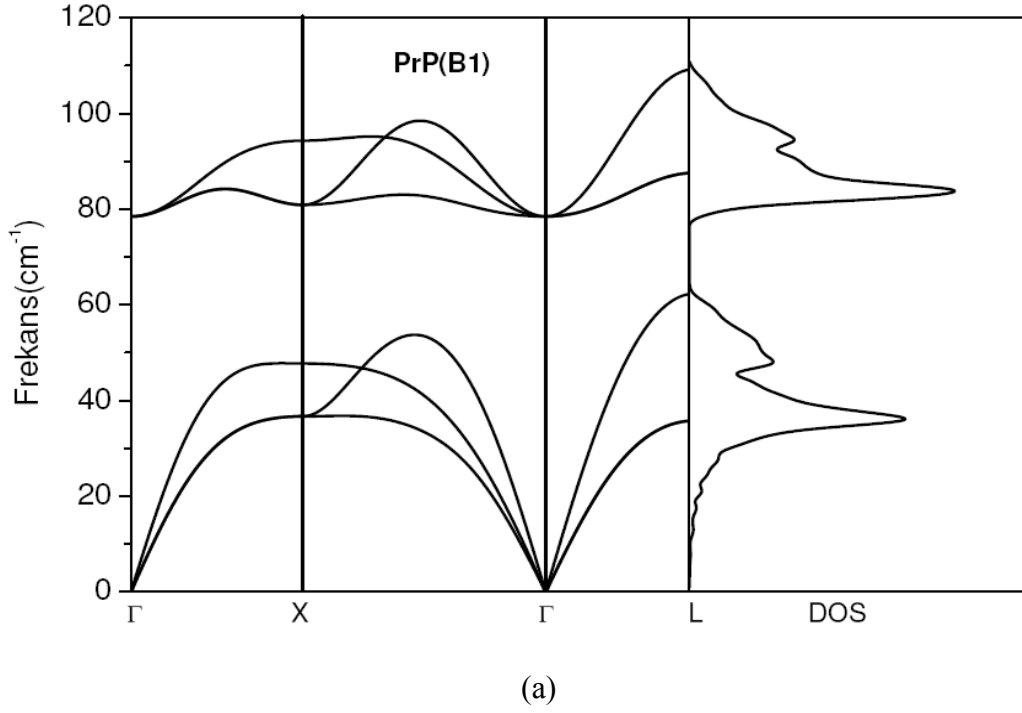
5.5. Titreşimsel Özellikler

5.5.1. Fonon dispersiyon eğrisi

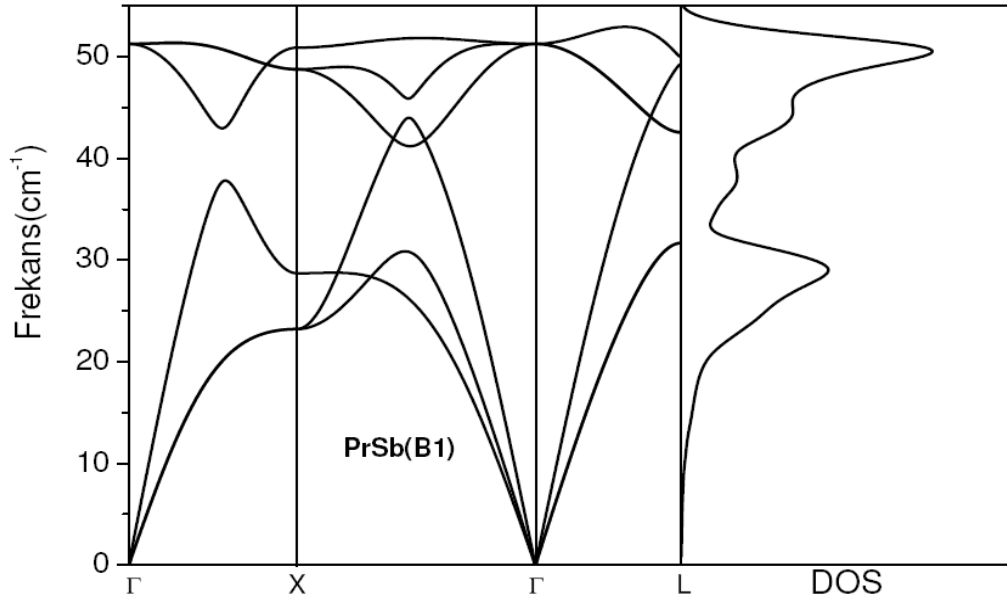
PrX(X=P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşikleri için yapılan hesaplamalarda genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı altında Hellmann-Feynman kuvvetleri ve küçük yer değiştirme metodu kullanıldı. Hesaplamalarda ab initio kodu VASP ve PHON ile fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunlukları hesaplandı. Yüksek simetri noktalarına karşılık gelen fonon dispersiyon eğrisi ve durum yoğunlukları için PHON programında 2x2x2'lik kübik süper hücre(48 atom) kuruldu.

Praseodim piniktikleri(P, As, Sb, Bi) için Şekil 5.19'da ve Praseodim çalkojenleri (S, Se, Te) için Şekil 5.20'de B1 yapıda yüksek simetri noktalarına karşılık gelen fonon dispersiyon eğrisi ve durum yoğunlukları eğrileri verildi. PrP için çizilen fonon dispersiyon eğrisinde optik ve akustik modlar arasında bir boşluk olduğu görülmekte ve bu boşluk PrP'den PrBi'a doğru gidildikçe azalmaktadır. Bu durum bileşiği oluşturan elementlerin kütle oranları arasından kaynaklanmaktadır. Aynı durum PrS, PrSe, PrTe bileşiklerinde geçerlidir. PrS'den PrTe'ye doğru gidildikçe kütle farkları azalacağından optik ve akustik modlar arasında boşluklar azalmaktadır.

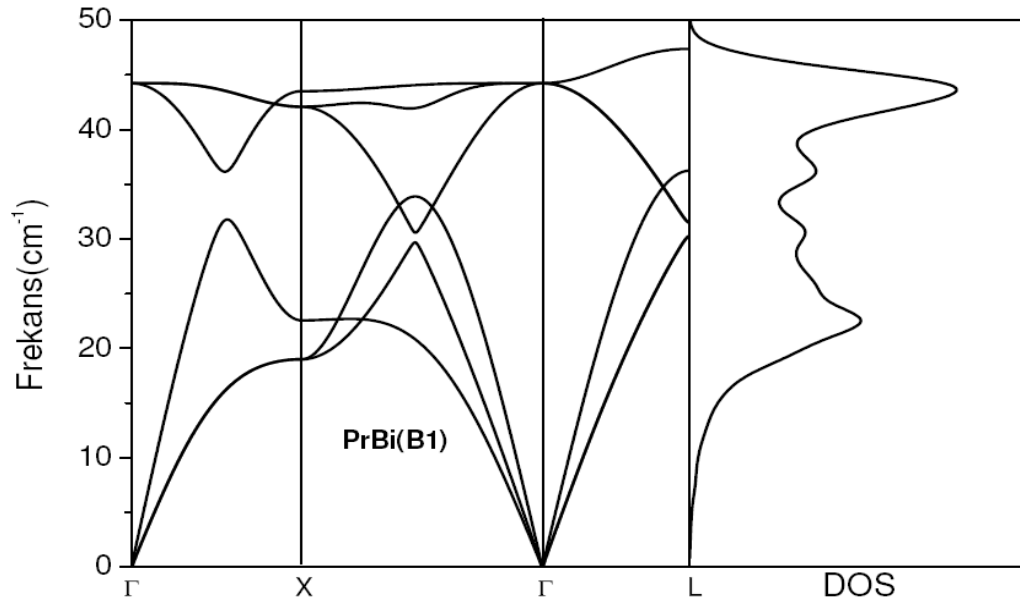
Praseodim bileşiklerinin ilkel hücresinde 2 tane atom mevcuttur ve her atomun üç tane serbestlik derecesi olduğundan herhangi bir dalga vektörü için altı tane frekans değeri bulunur. Fonon dispersiyonun $X-\Gamma$ yönünde fonon modları dejenere olmadığından altı adet fonon modu bulunurken $\Gamma-X$ ve $\Gamma-L$ yönlerinde TA ve TO fonon modlarının ikili dejenere olması sonucunda dört adet fonon modu görülmektedir. Ayrıca boyuna ve enine optik dallar X simetri noktasında birbirinden ayrılmış, Γ simetri noktasında ise üst üste gelmişlerdir.



Şekil 5.19. Praseodim piniktikleri için fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunlukları a)PrP, b)PrAs, c) PrSb, d)PrBi

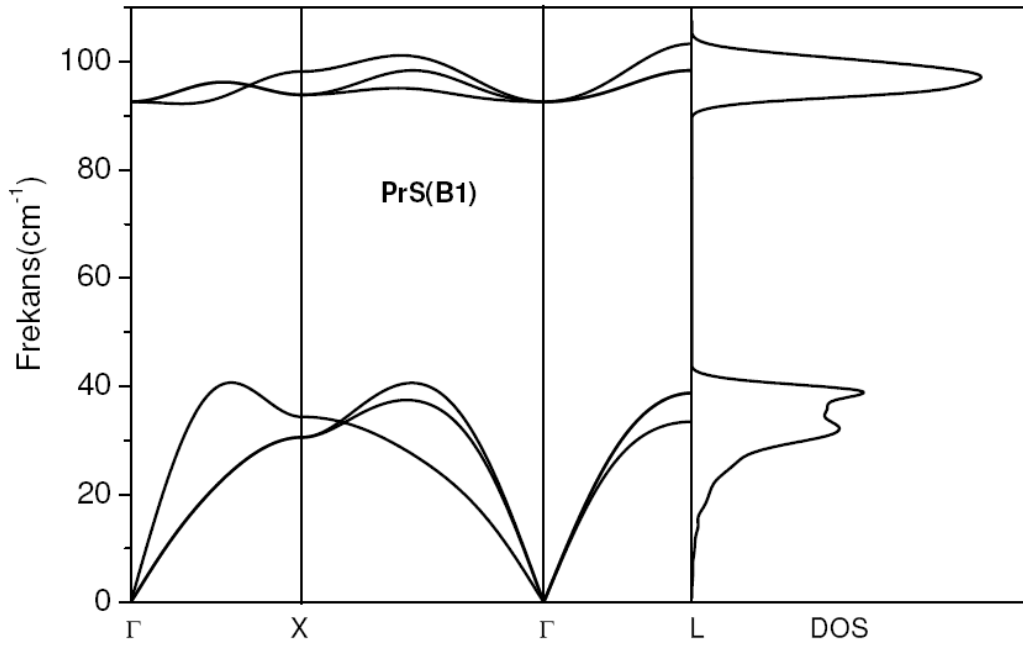


(c)

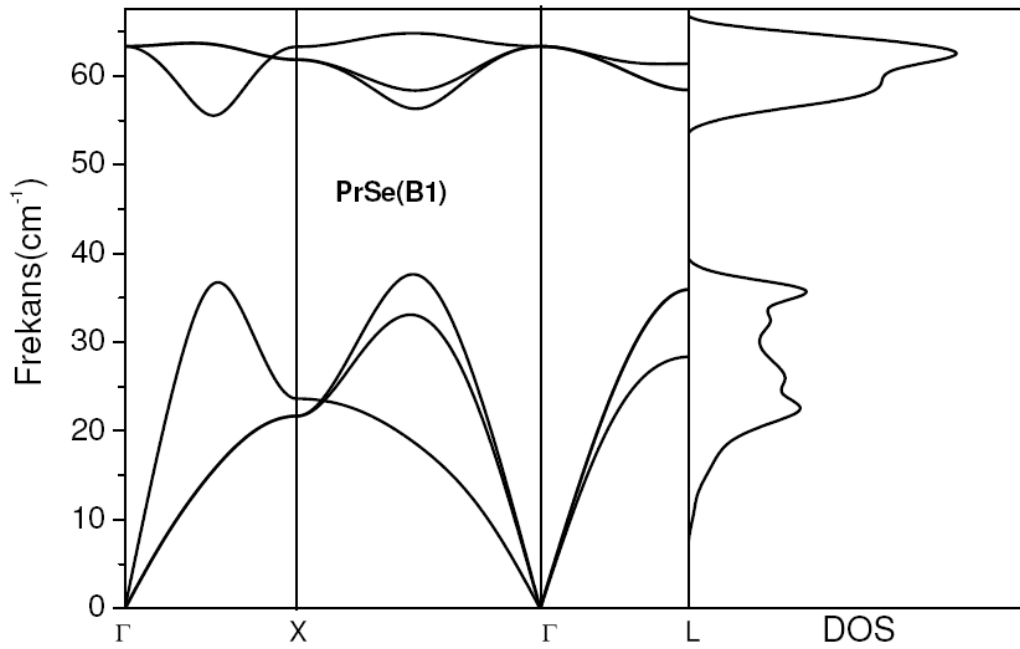


(d)

Şekil 5.19. (Devam) Praseodim piniktikleri için fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunlukları a)PrP, b)PrAs, c) PrSb, d)PrBi

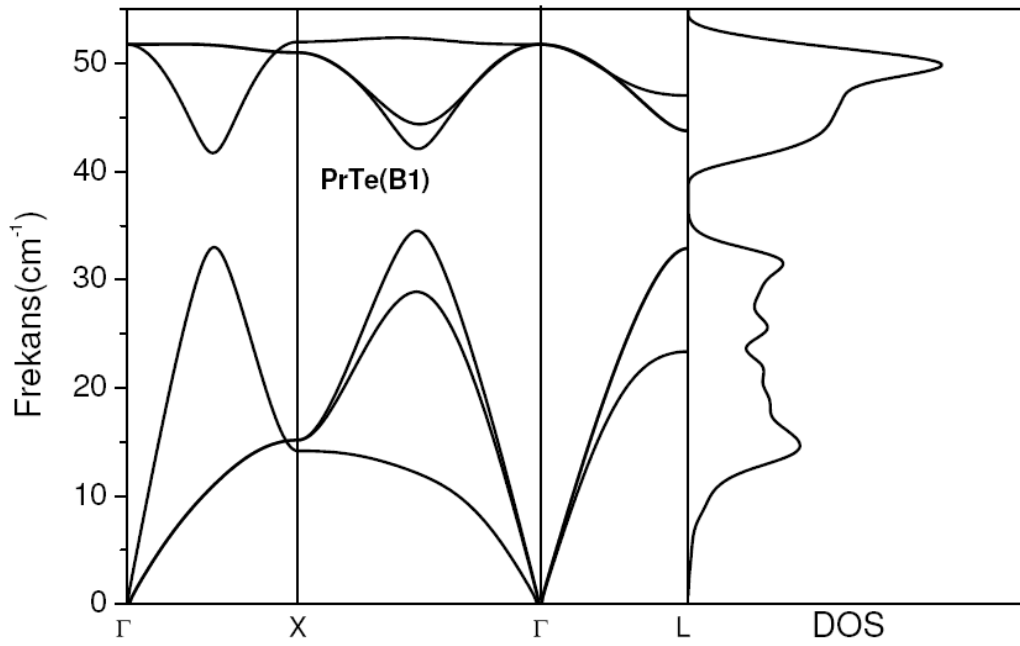


(a)



(b)

Şekil 5.20. Praseodim çalkojenleri için fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunlukları a)PrS, b)PrSe, c)PrTe

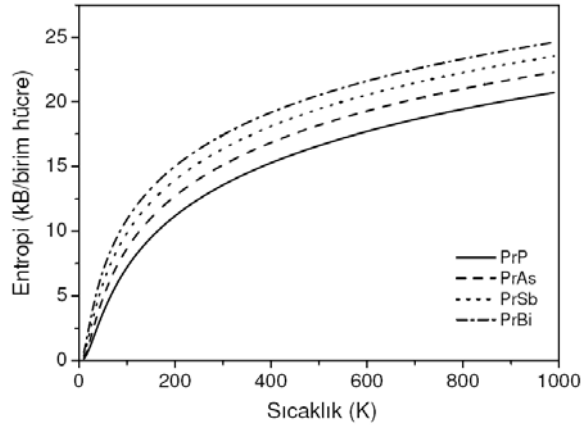


(c)

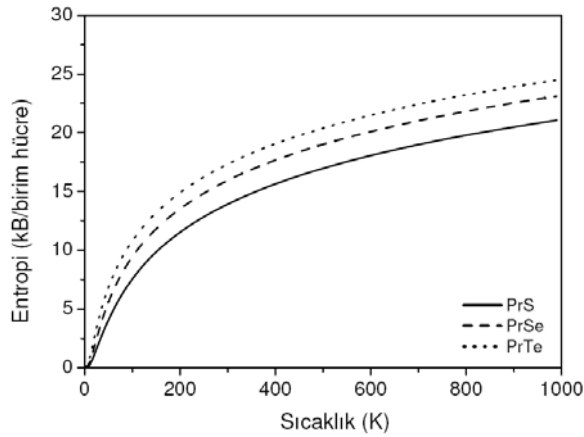
Şekil 5.20. (Devam) Praseodim çalkojenleri için fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunlukları a)PrS, b)PrSe, c)PrTe

5.5.2. Entropinin sıcaklıkla değişimi

B1 yapıda entropinin sıcaklıkla değişim PrX ($\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) piniktikleri için aynı grafik üzerinde Şekil 5.21’de, PrX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) çalkojenleri için Şekil 5.22’de verildi. Entropinin sıcaklıkla değişimi bileşikler için PrP ’den PrBi ’a, PrS ’den PrTe ’ye doğru giderken artmaktadır. Bu ilişki bileşiklerin kütleleri ile olan ilişkilerinden kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 5.21. Praseodim piniktikleri için entropinin sıcaklıkla değişimi

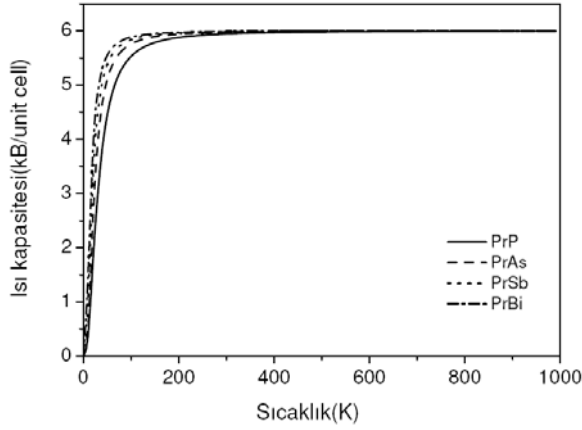


Şekil 5.22. Praseodim çalkojenleri için entropinin sıcaklıkla değişimi

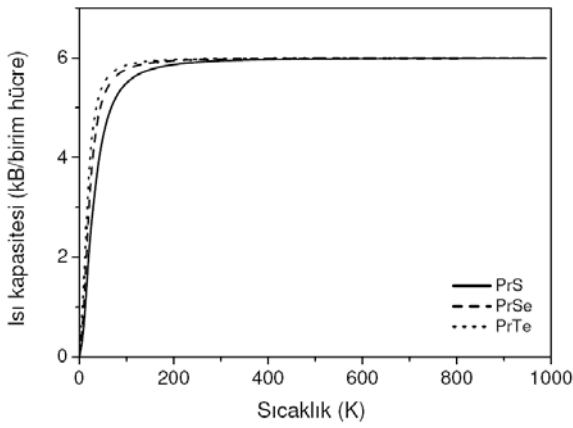
5.5.3. Isı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi

Isı kapasitesinin sıcaklıkla değişim grafiği Praseodim piniktikleri (P, As, Sb, Bi) bileşikleri için Şekil 5.23’de ve Praseodim çalkojenleri(S, Se, Te) için Şekil 5.24’de verildi. Anharmonik etkiyi azaltmak için sıcaklık 1000K’de sınırlı tutuldu. Yüksek sıcaklıklarda, ısı kapasitesi için örgüden gelen katkı Debye modeli ve Dulong Petit yaklaşımı takip eder. Bu grafiklere bakıldığında düşük sıcaklıklarda(100K) sıcaklıkla doğru orantılı bir şekilde artmakta, yüksek sıcaklıklarda da sabit kalmaktadır. Entropi

de olduğu gibi ısı kapasitesinin sıcaklık değişiminde bileşiklerin kütle değerleri ile arasında ilişki olduğu görülmektedir.



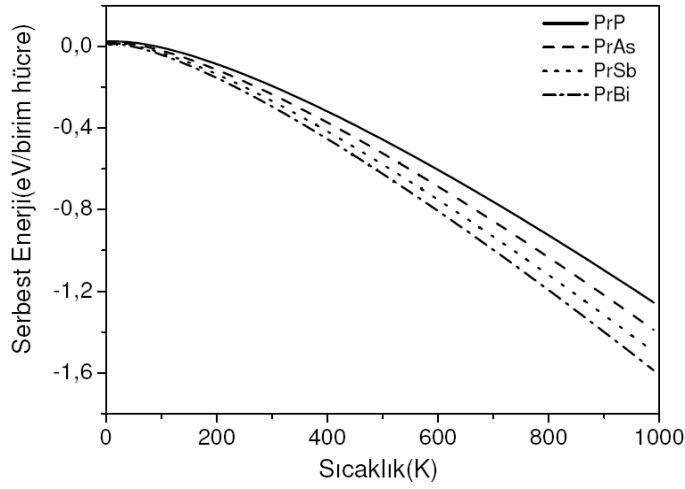
Şekil 5.23. Praseodim piniktikleri için ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi



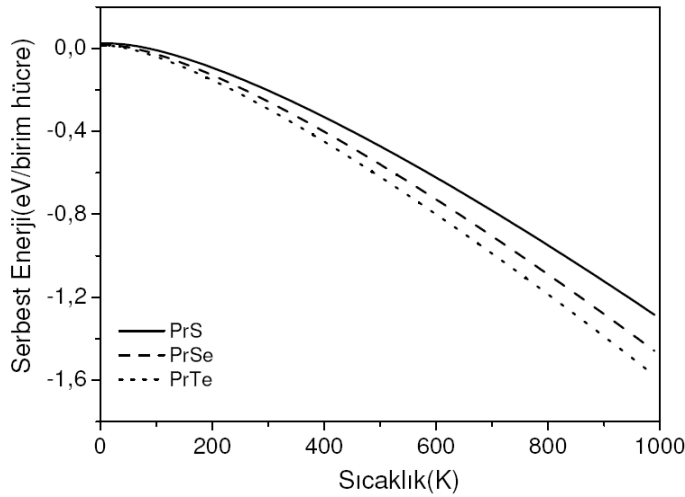
Şekil 5.24. Praseodim çalkojenleri için ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi

5.5.4. Serbest enerjinin sıcaklıkla değişimi

Serbest enerjinin sıcaklıkla değişim grafiği Praseodim piniktikleri (P, As, Sb, Bi) bileşikleri için Şekil 5.25 ve Praseodim çalkojenleri (S, Se, Te) bileşikleri için Şekil 5.26'da verildi. Çizilen bu grafiklerden sıcaklık arttıkça serbest enerjinin azalmakta olduğu görülmektedir.



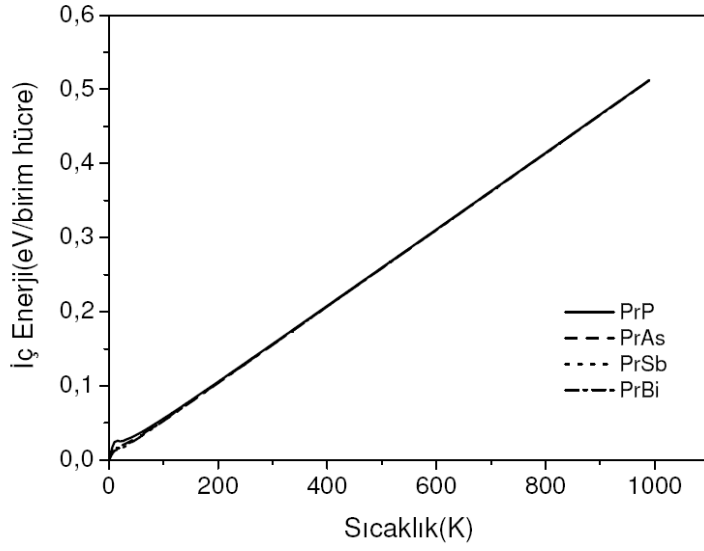
Şekil 5.25. Praseodim piniktikleri için serbest enerjinin sıcaklıkla değişimi



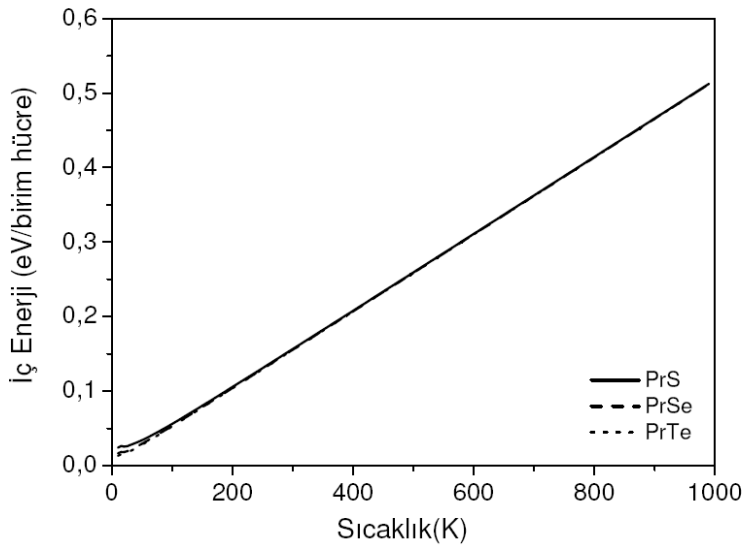
Şekil 5.26. Praseodim çalkojenleri için serbest enerjinin sıcaklıkla değişimi

5.5.5. İç enerjinin sıcaklıkla değişimi

İç enerjinin sıcaklıkla değişim grafiği Praseodim piniktikleri (P, As, Sb, Bi) için aynı grafik üzerinde Şekil 5.27 ile Praseodim çalkojenleri (S, Se, Te) için Şekil 5.28'de verildi. Sıcaklıkla iç enerjinin doğru orantılı olarak artmakta olup, iç enerjinin sıcaklıkla değişimi bileşikler için aynıdır.



Şekil 5.27. Praseodim piniktikleri için iç enerjinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 5.28. Praseodim çalkojenleri için iç enerjinin sıcaklıkla değişimi

5.6. Spin Polarize Etkili Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

5.6.1. Örgü parametresi, bulk modülü ve bulk modülünün türevi

Spin polarize yoğunluk fonksiyon teorisini kullanarak Praseodim bileşiklerinin B1 yapıda GGA yaklaşımı altında örgü parametresi, bulk modülü ve bulk modülünün türevi yeniden hesaplandı. Hesaplanan değerler PrX (X=N, P, As, Sb, Bi) bileşikleri için Çizelge 5.10. ve PrX (X=S, Se, Te) bileşikleri için Çizelge 5.11. ile verildi.

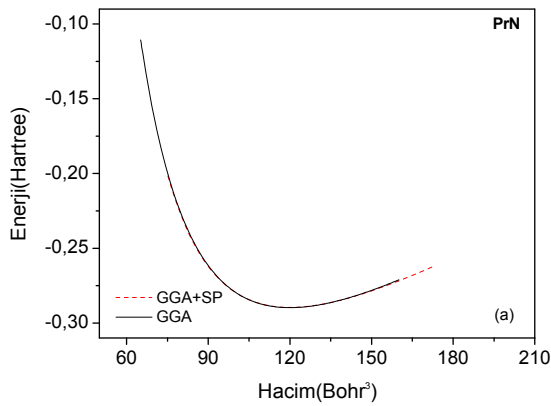
Çizelge 5.10. PrX(X=N, P, As, Sb, Bi) bileşikleri için hesaplanan B1 yapıda örgü parametresi a (Å), bulk modülü B(GPa) ve bulk modülünün türevi(B') ile diğer deneysel ve teorik çalışmalar

Madde	Referans	a(Å)	B(GPa)	(B')
PrN	Bu çalışma(GGA)	5,224	129,14	3,97
	Bu çalışma(GGA+SP)	5,22	131,253	4,128
	Teorik[8]	5,29		
	Deney[85]	5,135		
PrP	Bu çalışma(GGA)	5,950	75,218	3,768
	Bu çalışma(GGA+SP)	5,948	76,22	3,82
	Teori[5]	5,890	70	
	Teori(LDA)[6]	5,905		
	Deney[2]	5,893		
	Deney[15]	5,900		
	Deney[12]	5,905		
	Deney[18]	5,872	74±2	
PrAs	Bu çalışma(GGA)	6,094	67,457	4,010
	Bu çalışma(GGA+SP)	6,091	70,964	2,23
	Teori[5]	6,048	64	
	Teori(LDA)[6]	6,030		
	Deney[2]	6,018		
	Deney[12]	6,030		
	Deney[18]	6,009	100±7	4,5±0,6
PrSb	Bu çalışma(GGA)	6,446	54,177	3,902
	Bu çalışma(GGA+SP)	6,444	53,828	3,553
	Teori[5]	6,345	55	
	Teori(LDA)[6]	6,376		
	Deney[2]	6,364		
	Deney[12]	6,376		
	Deney[18]	6,366	44±5	
	Deney[16]	6,350		
PrBi	Bu çalışma(GGA)	6,566	48,940	4,227
	Bu çalışma(GGA+SP)	6,563	49,455	3,964
	Teori[5]	6,424	51	
	Teori(LDA)[6]	6,461		
	Deney[2]	6,448		
	Deney[18]	6,455	40±5	13±6
	Deney[12]	6,461		

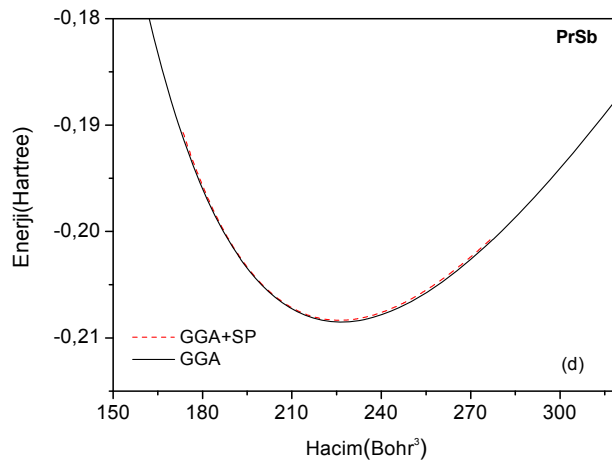
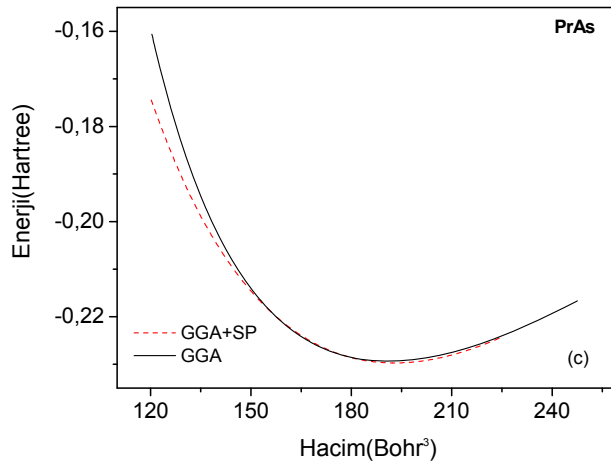
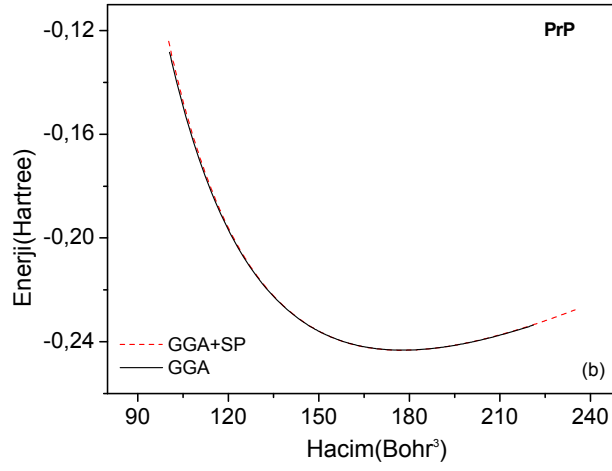
Çizelge 5.11. PrX(X=S, Se, Te) bileşikleri için hesaplanan B1 yapıda örgü parametresi a(Å), bulk modülü B (GPa) ve bulk modülünün türevi(B') ile diğer deneysel ve teorik çalışmalar

Madde	Referans	a(Å)	B(GPa)	B'
PrS	Bu çalışma(GGA)	5,813	83,177	4,330
	Bu çalışma(GGA+SP)	5,807	84,102	4,391
	Teori[5]	5,746	89	
	Deney[12]	5,735		
	Deney[86]	5,731		
	Deney[87]			107
PrSe	Bu çalışma(GGA)	6,037	70,396	4,347
	Bu çalışma(GGA+SP)	6,033	71,786	4,344
	Teori[5]	5,958	78	
	Deney[12]	5,942		
	Deney[86]	5,942		
	Deney[87]			92
PrTe	Bu çalışma(GGA)	6,414	56,278	4,397
	Bu çalışma(GGA+SP)	6,411	56,680	4,496
	Teori[5]	6,307	57	
	Deney[9]	6,320		
	Deney[86]	6,315		
	Deney[14]	6,313		

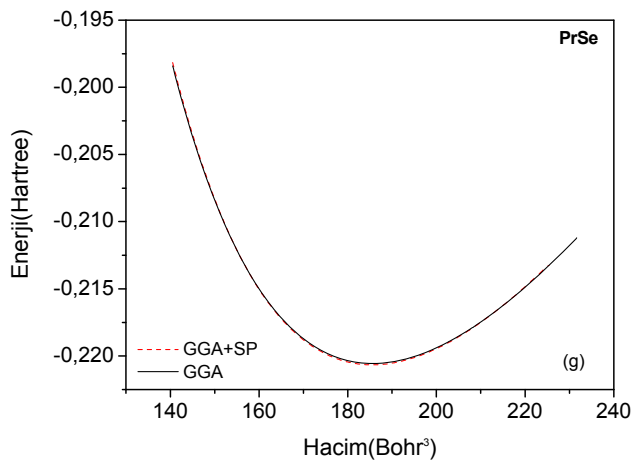
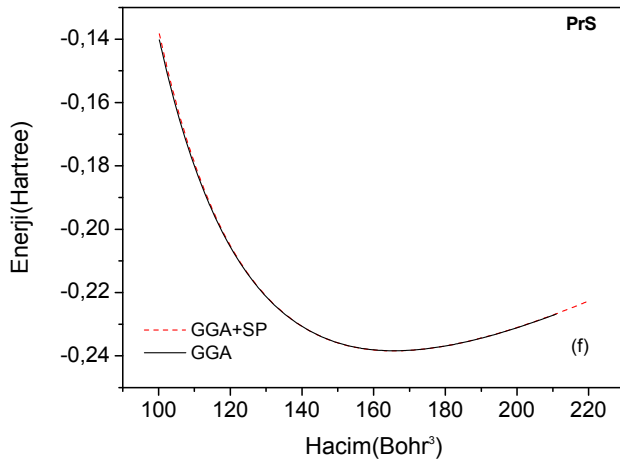
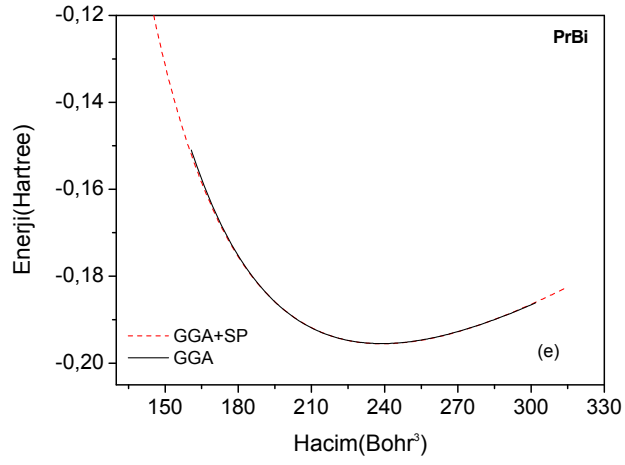
Spin polarize etkileri ilave ederek bulduğumuz sonuçlar, spin polarize etkisiz bulduğumuz sonuçlara çok yakın çıkmıştır ve çok az oranda deneysel sonuçlara daha yaklaşmıştır. Şekil 5.29'da PrX(X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşikleri için verilen enerji-hacim görüleceği gibi spin polarize etkili hesaplanan sonuçlar ile spin etkisiz hesaplanan sonuçlar arasında çok az miktarda değişim vardır.



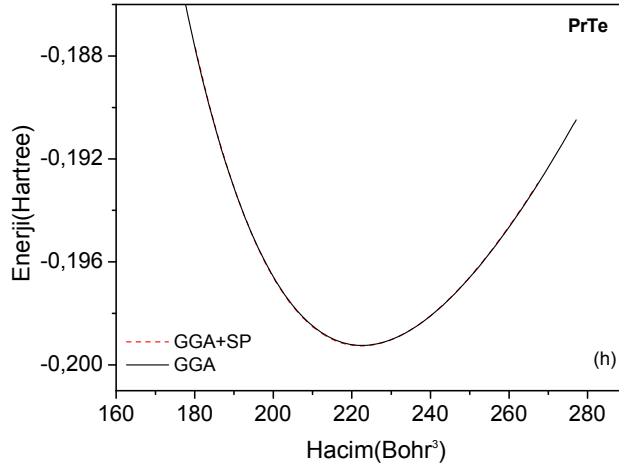
Şekil 5.29. PrX(X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h)Te) bileşikleri için B1 yapıda enerji-hacim grafikleri



Şekil 5.29. (Devam) PrX(X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h)Te) bileşikleri için B1 yapıda enerji hacim grafikleri



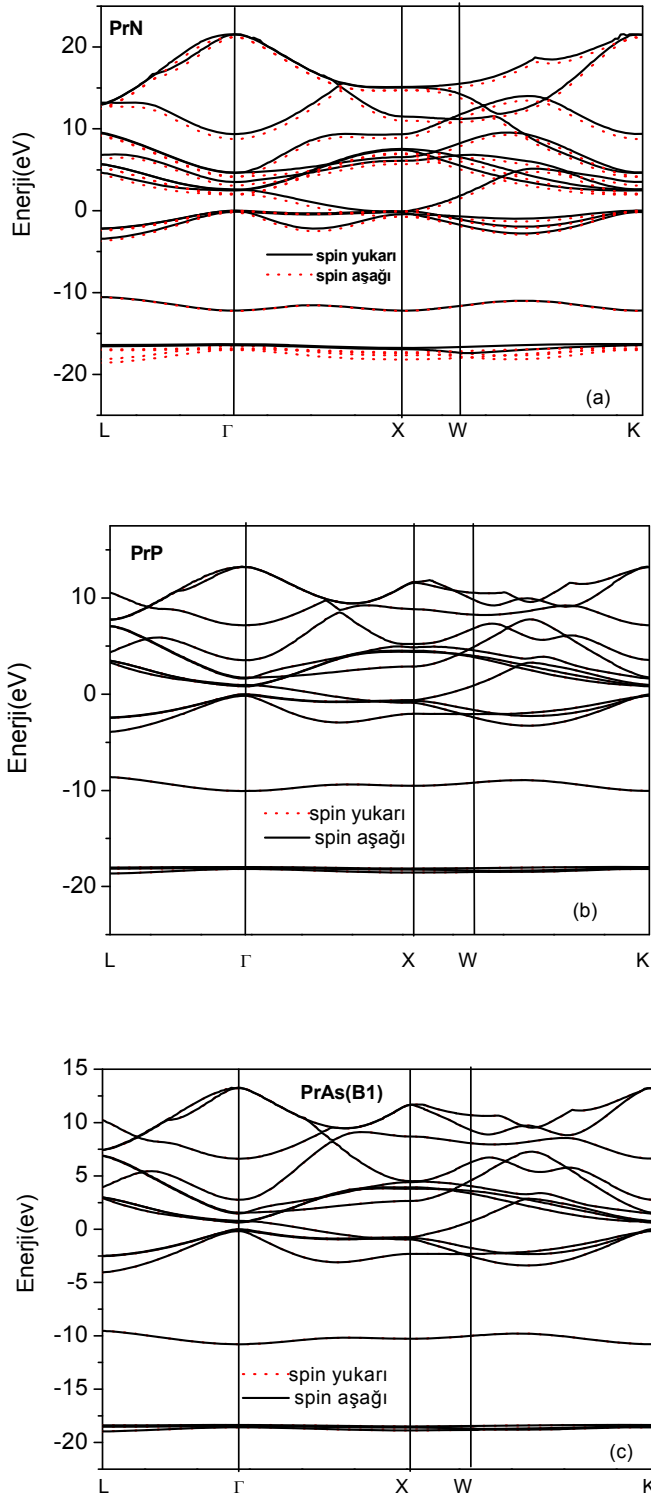
Şekil 5.29. (Devam) PrX(X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h)Te) bileşikleri için B1 yapıda enerji hacim grafikleri



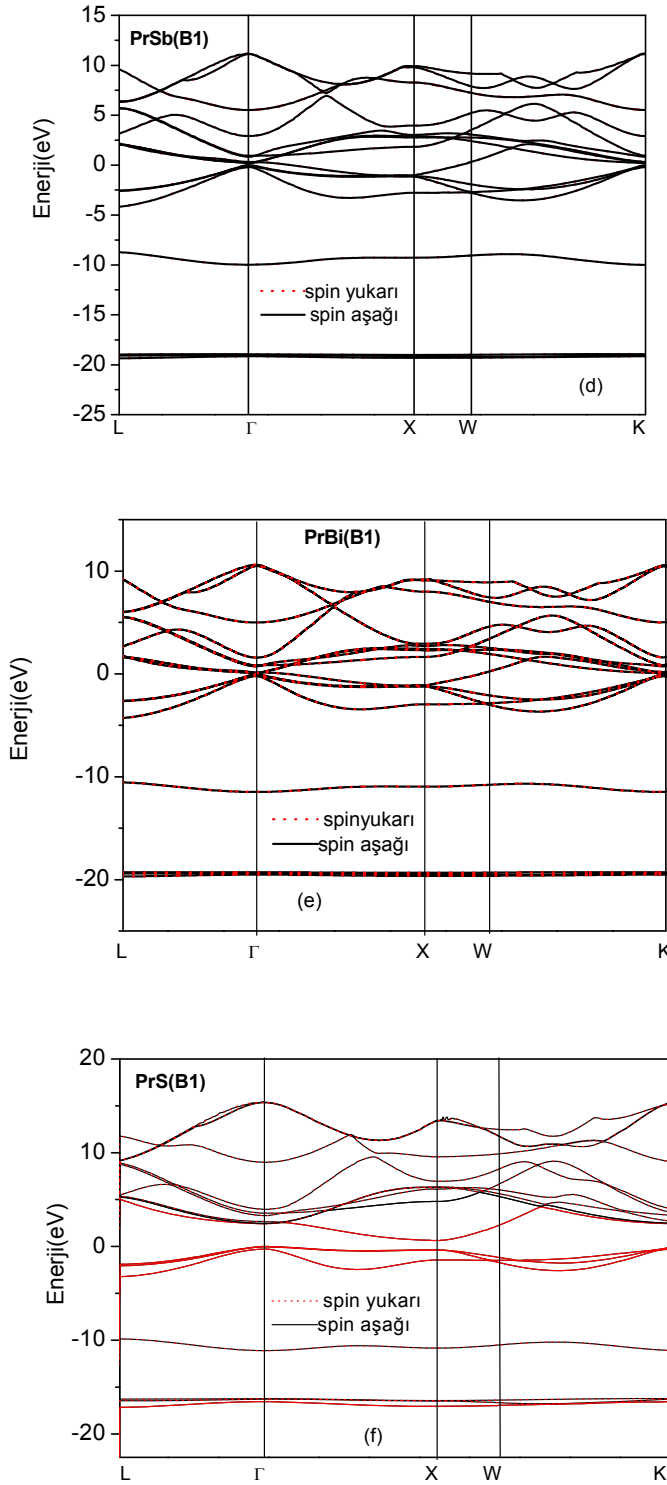
Şekil 5.29. (Devam) PrX(X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h)Te) bileşikleri için B1 yapıda enerji hacim grafikleri

5.6.2. Spin polarize bant yapıları ve Durum yoğunluk eğrileri

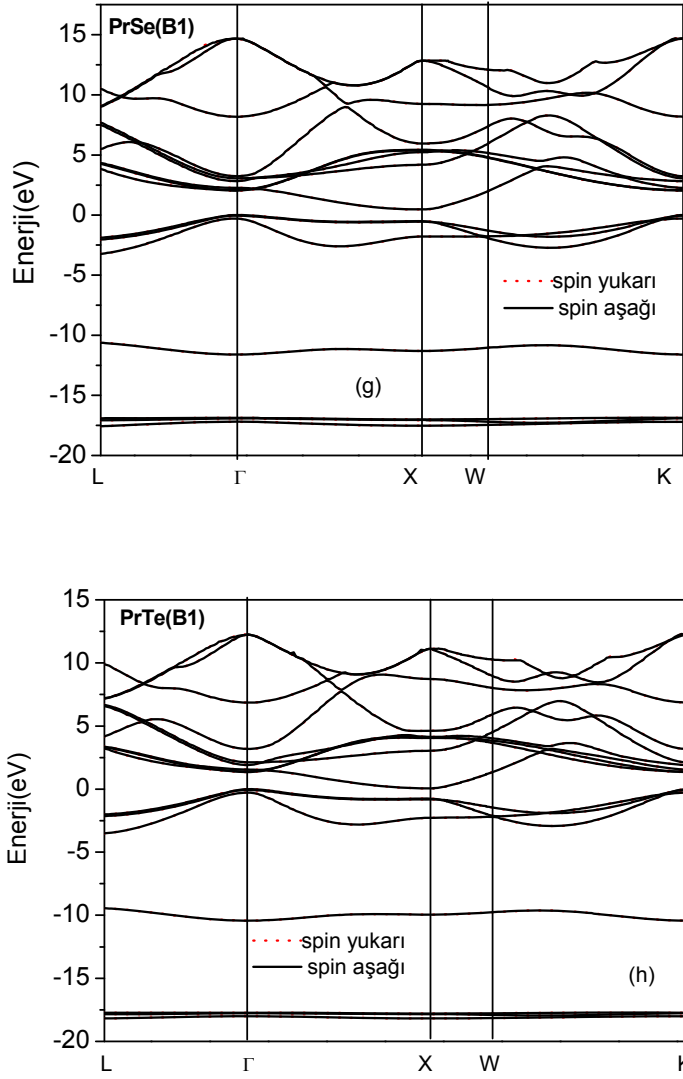
GGA yaklaşımı altında spin polarize etkileri göz önüne bulundurularak PrX(X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşiklerinin yüksek simetri noktalarına karşı gelen bant yapıları ve durum yoğunluk eğrileri incelendi. PrX(X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşiklerinin bant yapıları Şekil 5.30 ve durum yoğunluk eğrileri Şekil 5.31 ile verildi. Çizilen bant enerji diyagramlarında spin yukarı ve spin aşağı durumları PrN bileşiği hariç, diğer bileşiklerde hemen hemen aynı çıktı. Yine çizilen durum yoğunluk eğrilerinde de spin yukarı ve spin aşağı durumları tamamen simetrik çıkmıştır. Bu da bize PrX(X=N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) bileşiklerinin manyetik özelliğe sahip olmadığını gösterir.



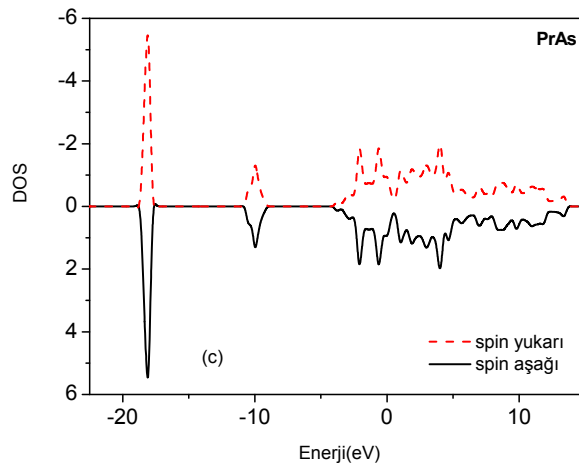
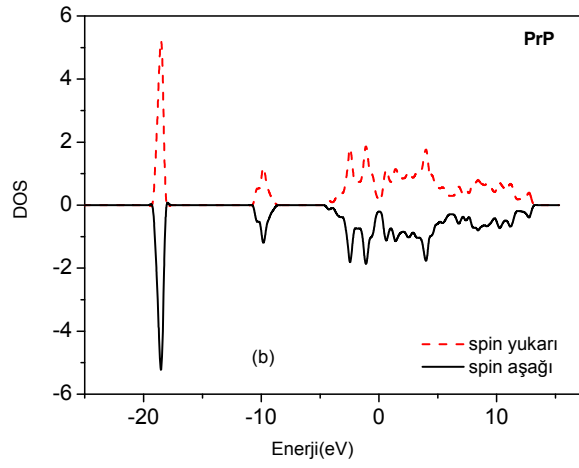
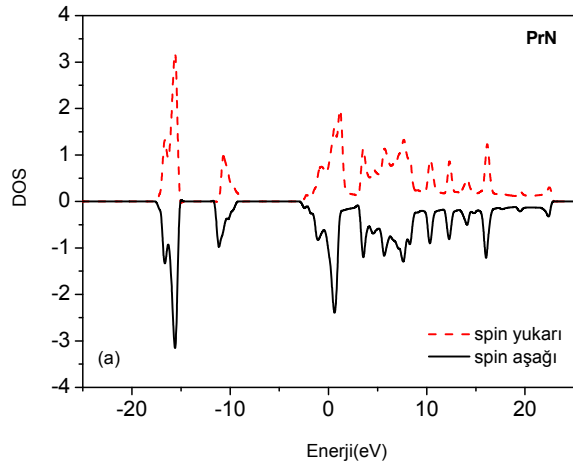
Şekil 5.30. PrX (X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h) Te) bileşikleri için B1 yapıda hesaplanan spin polarize etkili bant yapıları



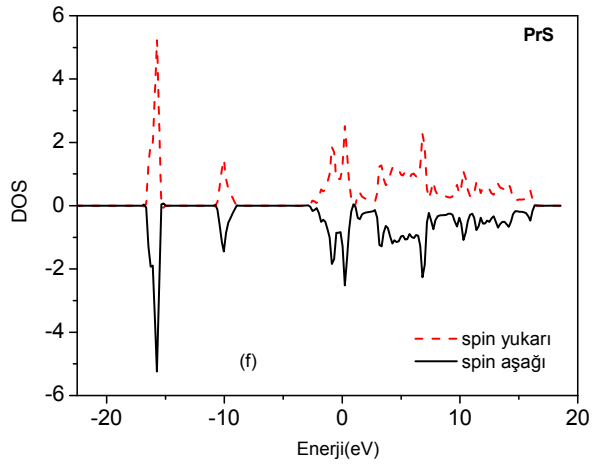
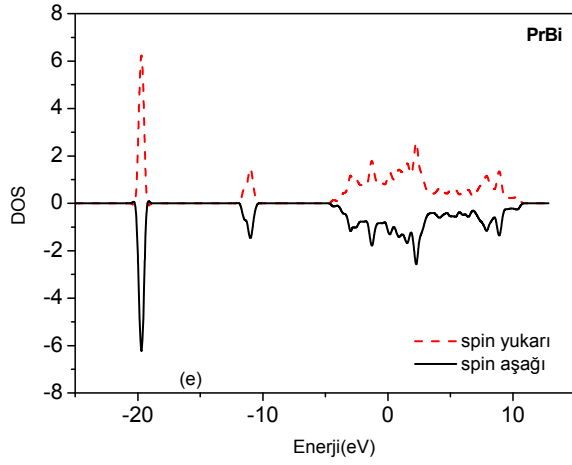
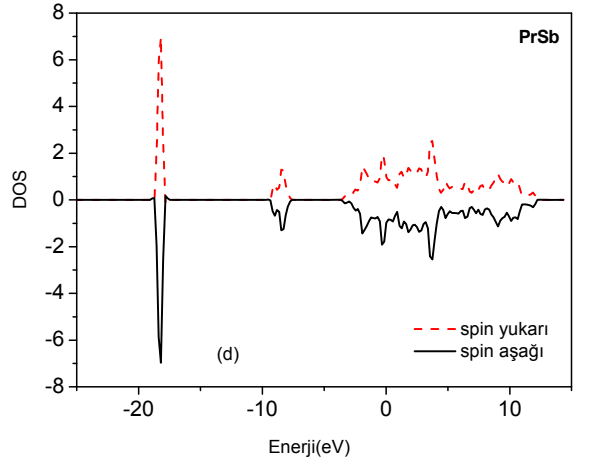
Şekil 5.30. (Devam) PrX (X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h) Te) bileşikleri için B1 yapıda hesaplanan spin polarize etkili bant yapıları



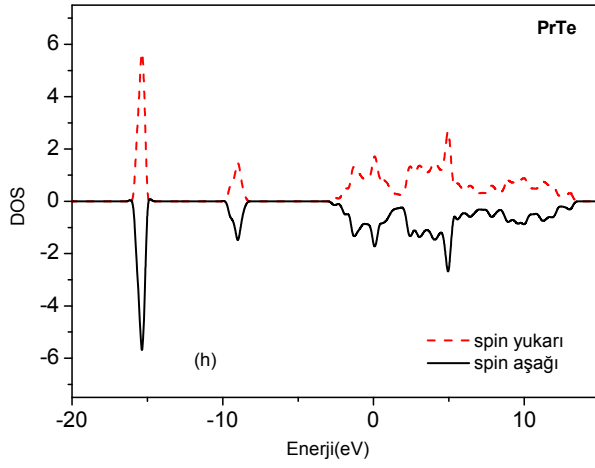
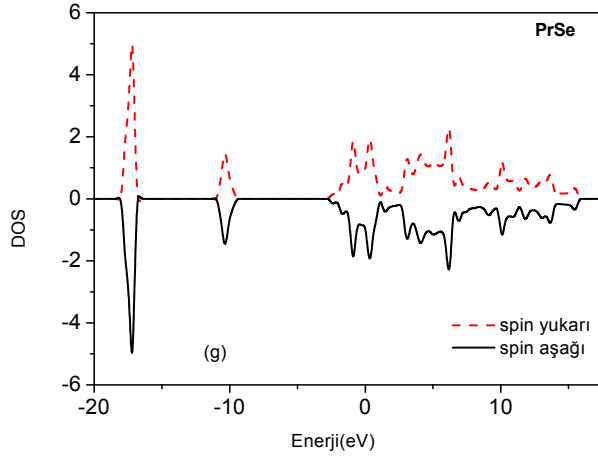
Şekil 5.30. (Devam) PrX (X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h) Te) bileşikleri için B1 yapıda hesaplanan spin polarize etkili bant yapıları



Şekil 5.31. PrX (X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h) Te) bileşikleri için B1 yapıda hesaplanan durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 5.31. (Devam) PrX (X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h) Te) bileşikleri için B1 yapıda hesaplanan durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 5.31. (Devam) PrX (X=(a)N, (b)P, (c)As, (d)Sb, (e)Bi, (f)S, (g)Se, (h) Te) bileşikleri için B1 yapıda hesaplanan durum yoğunluğu eğrileri

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüzde artan bilgisayar simülasyonları sayesinde hiçbir deneysel veriye gerek duymadan tamamen ilk prensip hesaplamaları ile katıların yapısal ve elektronik parametrelerini büyük bir doğrulukla hesaplamak mümkün hale geldi. Bu gelişmeler hem katıhal fiziği çalışmalarında birçok ilginç ve mevcut olanaklar açtı hem de materyaller üzerine bilimsel ilerlemenin derinlemesine algılanması açısından katkı sağladı [57, 92]. Örneğin, daha önce katıların deneylerle ulaşılamayan bazı özelliklerin ilk prensip hesaplarla tahmin edilmesi sağlandı [92].

Sunulan bu tez çalışmasında da yoğunluk fonksiyoneli yöntemleri kullanılarak praseodim bileşikleri için ilk prensiplere dayanan aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır:

1. Praseodim bileşiklerinin NaCl(B1), CsCl(B2), ZnS(B3), WC(Bh) ve tetragonal yapılarında örgü parametreleri, bulk modülleri, bulk modüllerinin basınca göre birinci türevleri, kohesif enerji değerleri hesaplandı. Elde edilen sonuçların deneysel değerler ve başka teorik değerlerle uyum içinde olduğu görüldü. PrSb bileşiği hariç diğer bileşikler için B2, B3, Bh ve tetragonal kristal yapıları ilk defa bu çalışmada incelendi.
2. PrN, PrP, PrAs, PrS, PrSe, PrTe bileşikleri B1 yapıdan B2 geçiş gözlemlenirken PrSb, PrBi bileşikleri B1 yapıdan tetragonal yapıya geçiş gözlemlendi. Bu durum deneysel çalışmalarla uyum içerisindedir.
3. Praseodim bileşikleri için bant yapıları ve durumlar yoğunlukları (DOS) eğrileri çizildi ve çizilen bu grafikler bu bileşiklerin metalik karakter sergilediğini gösterdi.
4. Elastik sabitlerin hesabı için literatürde “hacmini koruyan” (volume-conserving) diye bilinen yöntem kullanılarak Praseodim piniktikleri için B1 yapıda çalkojenler için hem B1 hem de B2 yapıda için elastik sabitler hesaplandı. Elastik sabitleri ilk defa bu çalışmada hesaplandı.

5. Elastik sabitleri yardımıyla da, bu bileşiklerin mekaniksel özelliklerden Zener anizotropi faktörü, Poisson oranı, Young modülü ve Shear modülü ve termodinamik özelliklerden Debye ve erime sıcaklıkları ile ses hızları hesaplandı. Bulduğumuz bu değerler ilk defa bu çalışmada hesaplandı.

6. Praseodim bileşikleri için ilk kez bu çalışmada ab initio temelli fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri çizildi. Optik ve akustik modlar arasında geniş boş bir bölge oluşmuştur. Oluşan bölgenin genişliği bileşiği oluşturan elementlerin kütle oranının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Fonon frekansları yardımıyla entropi, ısı kapasitesi, iç enerji ve serbest enerjinin sıcaklıkla değişimleri incelendi ve sonuçlar yorumlandı.

7. Praseodim bileşikleri için B1 yapıda çalkojenleri için hem B1 hem de B2 yapıda yarı harmonik debye modeli kullanılarak indirgenmiş hacmin, bulk modülünü, lineer termal genişlemenin debye sıcaklığının, ısı kapasitesinin basınçla değişimi ve bulk modülünü, lineer termal genişlemenin sıcaklıkla değişimi inceledi, sonuçlar yorumlandı.

8. Spin polarize yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak bileşiklerin yeniden örgü parametreleri, bulk modülleri, bulk modüllerinin basınçla göre birinci türevleri hesaplandı, bant yapıları ve durum yoğunluk eğrileri çizildi. Hesapladığımız değerler deneysel değerlere daha yakın çıktı ve spin polarize etkileri göz önüne alınarak çıkan bant grafiklerinde bileşiklerin manyetik özellik sergilemediği görüldü.

9. Praseodim bileşikleri için ilk defa bu çalışmada pek çok özellik ayrıntılı olarak incelendi. Bu bileşiklerin özelliklerinin kesin olarak sonuçlarının ortaya çıkarılması için, daha çok sayıda deneysel ve teorik çalışma yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

1. Duan, C. G., Sabirianov, R. F., Mei, W. N., Dowben, P. A., Jaswal, S. S., Tsymbal, E. Y., “Electronic, magnetic and transport properties of rare-earth monopnictides”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 19: 315220 (2007).
2. Hullinger, F., “Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths”, *North Holland*, Amsterdam 4: 153-236 (1979).
3. Lebegue, S., Svane, S., Katsnelson, M. I., Lichtenstein and Eriksson O., “Multiple effects in the electronic structure of light rare-earth metals” *Physical Review B*, 74: 045114 (2006).
4. Pagare, G., Sanyal, P. S., Jha, P. K., “High-pressure behaviour of lanthanum mono pnictides”, *Journal of Alloys and Compounds*, 398: 16-20 (2005).
5. Vaitheeswaran, G., Petit, L., Svane, A., Kanchana, V., Rajagopalan, M., “Electronic structure of praseodymium monopnictides and monochalcogenides under pressure”, *J.Phys.: Condens. Matter*, 16: 4429–4440 (2004).
6. De, M., Sinharoy, P. K., De, S. K., “Electronic and optical properties of praseodymium monopnictides”, *Physics Letters A*, 249: 147-152(1998).
7. Chandra Shekar, N. V., Sahu, P. Ch. , “Pressure induced structural behaviour in electron based AB, AB₂ and AB₃ intermetallics”, *J. Mater Science*, 41: 3207–3228 (2006).
8. Larson, P., Walter, R.L., Chantis, A., Van Schilfgaarde, M., “Electronic structure of rare-earth nitrides using the LSDA+*U* approach: Importance of allowing 4*f* orbitals to break the cubic crystal symmetry”, *Physical Review B*, 75: 045114 (2007).
9. Soyalp, F., Uğur, Ş., “Structural, electronic and phonon properties’ investigation of YP and YAs compounds”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69: 791-798 (2008).
10. Yadav, R. R., Singh, D., “Effect of Thermal Conductivity on Ultrasonic Attenuation in Praseodymium Monochalcogenides”, *Acoustical Physics*, 49: 595-604 (2003).
11. Andres, K., Bucher E., “Hyperfine Enhanced Nuclear Magnetic Cooling in Van Vleck Paramagnetic Intermetallic Compounds”, *J. Appl. Phys.*, 42:1522(1971).
12. Turberfield, K. C., Passell, L., Birgeneau, R. J., Bucher, E., “Crystal fields in rare earth metallic compounds”, *Phys. Rev. Letters*, 25 (11): 752-755 (1970).

13. Imamura, H., Imahashi, T., Zaimi, M., Sakata, Y., “Preparation and characteristic of various rare earth nitrides”, *J. of Alloys and Compounds*, 451: 636-639 (2008).
14. Chatterjee, A., Singh, A. K., Jayaraman, A., “Pressure-Induced Electronic Collapse and Structural Changes in Rare-Earth Monochalcogenides”, *Phys. Rev. B*, Volume 6, Number 6 (1972).
15. Adachi, T., Shirotani, I., Hayashi, J., Shimomura O., “Phase transitions of Lanthanide monophosphides with NaCl-type structure at high pressures”, *Phys. Lett. A*, 250: 389 (1998).
16. Hayashi, J., Shirotani, I., Tanaka, Y., Adachi, T., Shimomura, O. and Kikegawa, T., “Phase transitions of LnSb (Ln: lanthanide) with NaCl-type structure at high pressures”, *Solid State Commun.*, 114: 561(2000).
17. Shirotani, I., Hayashi, J., Yamanashi, K., Hirano, K., Adachi, T., Ishimatsu, N., Shimomura, O. and Kikegawa, T., “Phase transitions of LnAs (Ln=Pr,Nd,Sm,Gd,Dy and Ho) with NaCl-type structure at high pressures”, *Physical Rev. B*, 334:167 (2003).
18. Shirotani, I., Yamanashi, K., Hayashi, J., Tanaka, Y., Ishimatsu, N., “X-ray study with synchrotron radiation of cerium and praseodymium monopnictides with the NaCl-type structure at high pressures”, *J. Phys.:Condens. Matter*, 13:1939 (2001).
19. Kresse, G. and Hafner J., “Ab initio molecular dynamics for liquid metals”, *Phys. Rev. B*, 47: 558 (1993).
20. Kresse G. and Furthmüller J., “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”, *Phys. Rev. B*, 54: 11169 (1996).
21. Kresse G. and Furthmüller J., “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set”, *Comput. Mater. Sci.*, 6:15 (1996).
22. Durlu, T. N., “Katıhal Fiziğine Giriş”, Üçüncü baskı, *Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları*, Ankara, 1-65(1992).
23. Kittel C., “Introduction to Solid State Physics”, *John Wiley and Sons*, New York 1-19 (1996).
24. İnternet: Wikipedia Ansiklopedisi “Bravais Örgüsü”
http://en.wikipedia.org/wiki/Bravais_lattice(2009).
25. Hook, J. R., Hall, H. E., “Solid State Physics 2nd Edition”, Köksal, F., Dinçer, M., Altubaş, M., Başaran, E., *John Wiley and Sons*, 13 (1999).

26. Tilley, R. J. D., "Crystals and crystal structures", *John Wiley and Sons*, England, 1-38 (2006).
27. Martin, R. M., "Electronic Structure", *Cambridge University Press*, Cambridge, 73-81 (2004).
28. Dikici, M., "Kırtıl Fiziğine Giriş", *O.M.Ü. Yayınları*, Samsun, 1-19 (1993).
29. İnternet: U.S. Naval Research Laboratory "Kırtıl yapılar"
<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/index.html> (2009).
30. İnternet: İstanbul Teknik Üniversitesi "İyonik bağlı kırtıl yapılar"
http://www2.itu.edu.tr/~acihan/anorg/4_ıyon_bagi_kırtıl.ppt (2009).
31. Blakemore, J. S., "Solid state physics", Second Edition, *Cambridge University Press*, Cambridge, 218 (1985).
32. Srivastava, G. P., "The Physics of Phonons", *Adam Hilger*, Bristol, 7-14 (1990).
33. Feng, D., Jin, G., "Introduction to Condensed Matter Physics", *World Scientific Publishing*, 301-317 (2005).
34. Kohano, J., Gıdopoulos, N., "The Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry "Density Functional Theory: Basics, New Trends and Applications", *John Wiley and Sons*, 2 5 (26) : 532-568 (2003).
35. Srivastava, G. P., "Theoretical modelling of semiconductor surfaces: microscopic studies of electrons and phonons", *World Scientific Publishing*, 17-34 (1999).
36. Oppenheimer, J. R., Born, M., *Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann. Phys.*, 84: 457-460 (1927).
37. 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).
38. İnternet: Dokuz Eylül Üniversitesi "Yoğunluk fonksiyoneli teorisi"
<http://kisi.deu.edu.tr/umit.akinci/kmc/node1.html> (2007).
39. Fock, V., "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems", *Z. Phys.*, 61: 126-148 (1930).
40. Slater, J. C., "Note on Hartree's Method", *Phys. Rev.*, 35: 210-211 (1930).
41. İnternet: Wikipedia Ansiklopedisi "Yoğunluk fonksiyoneli teorisi"
http://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory (2009).

42. Parr, R. G. ve Yang, W., “Density-Functional Theory of Atoms and Molecules” *Oxford University Press*, Oxford (1989).
43. Thomas, L. H., “The calculation of atomic fields”, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 23: 542-550 (1927).
44. Fermi, E., “A statistical method for determining some properties of the atom”, *Rend. Accad.*, 6: 602-7 (1927).
45. 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).
46. Dirac, P.A.M. “Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom”, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, 26: 376-385 (1930).
47. Hohenberg, P. ve Kohn, W., “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.*, 136: B864-B871 (1964).
48. Kohn, W. and Sham, L. J., “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.*, 140:1133A (1965).
49. Zeller, R., “Spin-Polarized DFT Calculations and Magnetism” *Computational Nanoscience*:, 31, ISBN 3-00-017350-1, 419-445 (2006).
50. Barth, U. V., Hedin, L., “A local exchange-correlation potential for the spin polarized case”, *J. Phys. C*, 5: 1629–1642 (1972).
51. Pant, M. M., Rajagopal, A. K., “Theory of inhomogeneous magnetic electron gas”, *Solid State Commun.*, 10:1157–1160 (1972).
52. Eschrig, H., Sargolzaei, M., Koepernik, K. and Richter M., “Orbital polarization in the Kohn-Sham-Dirac theory”, *Europhys. Lett.*, 72: 611–617 (2005).
53. Vosko, S. H., Wilk, L. and Nusair, M., “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”, *J. Phys.*, 58: 1200–1211 (1980).
54. Perdew, J. P. and Zunger, A., “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, *Phys. Rev. B*, 23: 5048–5079 (1981).
55. Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh, D.J., and Fiolhais, C., “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”, *Phys. Rev. B*, 46: 6671–6687 (1992).

56. Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M., “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, 77: 3865–3868 (1996).
57. Hafner, J., “*Ab-Initio* Simulations of Materials Using VASP: Density-Functional Theory and Beyond”, *J. Comput Chem.*, 29: 2044–2078 (2008).
58. 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 (1992).
59. Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D., “Solid State Physics”, *Thomson Learnig*, 8:134 (1976).
60. Chadi, D. J. and Cohen, M. L., “Special points in the Brillouin zone”, *Phys. Rev. B*, 8: 5747-5753 (1973).
61. Joannopoulos, J. D., Cohen, M. L., “Electronic charge densities for ZnS in the wurtzite and zincblende”, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 6: 1572-1585 (1973).
62. Monkhorst, H. J. and Pack, J. D., “Special points for Brillouin-zone integrations” *Phys. Rev. B*, 13: 5188-5192 (1976).
63. Evarestov, R. A. and Smirnov, V. P., “Special points of the Brillouin zone and their use in the solid state theory”, *Phys. Status Solidi*, 119: 9 (1983).
64. Phillips, J. C. and Kleinman, L., “New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules”, *Phys. Rev. B.*, 116:287-294 (1959).
65. Cohen, M. L., Heine, V., “Solid State Physics”, H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, *Academic Press*, New York, 24: 37 (1970).
66. Yin, M. T., Cohen, M.L., “Theory of *ab initio* pseudopotential calculations”, *Phys. Rev. B*, 25: 7403–7412 (1982).
67. İnternet: Universität Wien “Vienna ab-initio simulation package” <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/> (2009).
68. Deligöz, E., “Bazı ikili (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi) bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemle incelenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 4-74 (2007).
69. Dario, A., “PHON: A program to calculate phonons using the small displacement method”, *Computer Physics Communications*, 180: 2622-2633 (2009).
70. Kresse, G., Furthmüller, J., Hafner, J., “*Ab initio* Force Constant Approach to Phonon Dispersion Relations of Diamond and Graphite”, *J. Europhys. Lett.*, 32:729 (1995).

71. Dario, A., Price, G. D., Gillan, M. J., “Thermodynamics of hexagonal-close-packed iron under Earth’s core conditions”, *Phys. Rev. B*, 64:045123 (2001).
72. Giannozzi, P., Gironcoli, S., Pavone, P., Baroni, S., “*Ab initio* calculation of phonon dispersions in semiconductors”, *Phys. Rev. B*, 43: 7231-7242 (1991).
73. Baroni, S., Giannozzi, P., Testa, A., “Green’s-function approach to linear response in solids”, *Phys. Rev. Lett.*, 58 :1861-1864 (1987).
74. Baroni, S., Gironcoli, S., Dal Corso, A., Giannozzi, P., “Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory”, *Rev. Mod. Phys.*, 73: 515(2001).
75. Tuncel, E., Çolakoğlu, K., Deligoz, E., Çiftci, Y.Ö., “A first-principle study on the structural, elastic, vibrational and thermodynamical properties of BaX (X = S, Se and Te)”, *Phys. Chem. Solids*, 70: 371-378 (2009).
76. Internet:Materials Process Design&Control Laboratory “The Small Displacement Method for Phonon Calculations”
<http://mpdc.mae.cornell.edu/Courses/MAE715/Symposium08/Shai-Per.pdf>
(2008).
77. Blanco, M. A., Francisco, E. and Lunana, V., “GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model”, *Comput. Phys. Commun.*, 158: 57 (2004).
78. Peng, F., Fu, H.Z., Cheng, X.L., “First-principles calculations of thermodynamic properties of TiB₂ at high pressure”, *Physica B*, 400: 83(2007).
79. Peng, F., Fu, H. Z., Yang, X. D., “Phase and thermodynamic properties of PtC from first-principles calculations”, *Solid State Commun.*, 145:91-94(2008).
80. Peng, F., Fu, H. Z., Yang, X. D., “*Ab initio* study of phase transition and thermodynamic properties of PtN”, *Physica B*, 403: 2851(2008).
81. Blanco, M. A., Pendàs, A. M., Francisco, E., Recio, J. M., Franko, R., “Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF₂ and Al₂O₃”, *J.Mol. Struct. (Theochem)* 368: 245-255 (1996).
82. Flórez, M., Recio, J. M., Francisco, E., Blanco, M. A., Pendàs, A. M., “First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides”, *Phys. Rev. B*, 66: 144112 (2002).
83. Francisco, E., Recio, J.M., Blanco, M.A., Pendàs, A.M., “Quantum-Mechanical Study of Thermodynamic and Bonding Properties of MgF₂”, *J. Phys. Chem. A.*, 102: 1595 (1998).

84. Murnaghan, F. D., “Electronic structure”, *Am. J. Math.*, 49: 235 (1937).
85. Ettmayer, P., Waldhart, J. and Vendl, A. “Über die Mischbarkeit von UN mit LaN, CeN, PrN, NdN, SmN, GdN, DyN und ErN”, *Mon. Chem.*, 110:1109-1112(1979).
86. Wyckoff, R. W. G ., “Crystal Structures”, *Interscience*, New York, 102 (1972).
87. Morosin, B., Schriber, J. E., “Remarks on the compressibilities of cubic materials and measurements on Pr chalcogenides”, *Phys. Lett.A.*, 73: 50-52 (1979).
88. Mehl, M. J., “Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds”, *Phys. Rev. B*, 47: 2493 (1993).
89. Page, Y. ve Saxe, P., “Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from *ab-initio* calculations of stress”, *Phys. Rev. B*, 65: 104104 (2002).
90. Deligoz, E., Colakoglu, K., Ciftci, Y., “Elastic, electronic and lattice dynamical properties of CdS, CdSe and CdTe”, *Physica B: Condensed Matter*, 373, 124 (2006).
91. Johnston, I., Keler, G., Rollins, R., Spicklemire, S., “Solid State Physics Simulations”, The Consortium for Upper-Level Physics Software, *John Wiley*, New York, 45-49 (1996).
92. Rached, D., Rabah, M., N., Benkhetou, N., Khenata, R., Soudini, B., Al-Douri, Y., Baltache, H., “First-principle study of structural, electronic and elastic properties of beryllium chalcogenides BeS, BeSe and BeTe”, *Computational Materials Science*, 37: 292–299 (2006).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KOÇAK, Belgin
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 12.08.1984 Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : (0536) 6378548
 e-mail : koakbelgin@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2009
Lisans	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2007

Yabancı Dil

İngilizce

Kongreler:

1. Koçak B., Çiftçi Y. Ö., Çolakoğlu K. ve Deligöz E. “PrAs bileşiğinin ab initio yöntemiyle yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özelliklerinin incelenmesi”, 15. Yoğun Madde Fiziği- Ankara Toplantısı, Bilkent Üniversitesi (2008).
2. Koçak B., Çiftçi Y. Ö., Çolakoğlu K. ve Deligöz E. “First – Principles Studies On Structural and Electronic Properties of PrP”, Türk Fizik Derneği, 25. Fizik Kongresi, Muğla (2008).
3. Koçak B., Çiftçi Y. Ö., Çolakoğlu K. “PrN bileşiğinin yapısal, elektronik, elastik ve termodinamik özelliklerinin ilk prensip hesaplamalarla incelenmesi”, 16.Yoğun Madde Fiziği- Ankara Toplantısı, Gazi Üniversitesi (2009).