

FeAl ALAŞIMLARININ
WIEN2k İLE İNCELENMESİ

Füruzan ÇEKİN BOZ

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Haziran - 2007

FeAl ALAŞIMLARININ
WIEN2k İLE İNCELENMESİ

Füruzan ÇEKİN BOZ

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Yrd. Doç. Dr.H. Yaşar OCAK

Haziran - 2007

KABUL VE ONAY SAYFASI

Füruzan Çekin Boz'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "FeAl Alaşımlarının WIEN2k ile İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisans yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

04 / 07 / 2007

Üye : Prof. M. Selami KILIÇKAYA

Üye : Yrd. Doç. Dr. H. Yaşar OCAK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ercan UÇGUN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun / / gün ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

FeAl ALAŞIMLARININ WIEN2k İLE İNCELENMESİ

Füruzan ÇEKİN BOZ

Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2007

Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr.H.Yaşar OCAK

ÖZET

FeAl alaşımı ve Fe₂Al₂ bileşiğinin enerji band yapısı, durum yoğunluğu(DOS), elektron yoğunluğu ve kararlılık durumu Wien2k programı ile ayrı ayrı incelendi. Bu çalışma yapılmadan önce TiC ve Fe için test edilerek, sonuçların literatürdeki sonuçlarla uyumlu olduğu görüldü. FeAl alaşımına ait yukarıdaki işlemler supercell ve basit FeAl yapı için ayrı ayrı hesaplandı. Yine Fe₂Al₂ bileşiğinde hem basit kübik hem de supercell kristal yapı için hesaplama yapıldı. Sonuçlar kendi içerisinde mukayeseli olarak karşılaştırılıp yorumlandı.

Anahtar Kelimeler: Band yapısı, Durum yoğunluğu, Elektron yoğunluğu, FeAl alaşımı, Kararlılık, Wien2k

EXAMINING OF FeAl ALLOYS USING WIEN2k PROGRAM

Füruzan ÇEKİN BOZ

Physics Department, M. S. Thesis, 2007

Thesis Supervisor: Asist. Prof. H.Y. OCAK

SUMMARY

Structure of energy bands, density of states(DOS), density of electron, stability of alloy and of FeAl and Fe₂Al₂ alloys examined by using Wien2k program. Before having started to study and examine of this work, program was tested for results of TiC and Fe. The results obtained from the test applied to TiC and Fe are shown. That it was appropriate with the results of those encountered in literature. We followed the procedure belong to FeAl structure for supercell FeAl, Fe₂Al₂ and basic FeAl, Fe₂Al₂. The results taken from this work were compared.

Keywords: Density of states, Density of electron, FeAl alloy, Stability, Structure of bands, Wien2k.

TEŐEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince karşılaştığım zorlukların çözümlenmesinde değerli bilgileri ve tecrübeleri ile yardımlarını esirgemeyen hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Hamza Yaşar OCAK ve Arş. Gör. Menderes ALYÖRÜK'e şükranlarımı sunarım.

Ayrıca Wien2k programının kullanım ve yöntemlerinde yol gösteren ve her türlü bilgilerini paylaşan hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ercan UÇGUN ile maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KUANTUM ÇOK CİSİM PROBLEMİNİ ÇÖZÜM YÖNTEMİ: YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ.....	29
2.1. Seviye 1: Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	30
2.2. Seviye 2: Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	33
2.2.1. Hohenberg ve Kohn Teoremleri.....	33
2.2.2. Kohn-Sham Denklemleri.....	37
2.2.3. Değiş-tokuş-karşılıklı etkileşme fonksiyonu.....	42
2.2.4. Seviye 3: Denklemlerin çözümü.....	45
2.2.4.1. Özdeğer ve özvektörlerin bulunması.....	47
2.3. APW, LAPW ve APW+lo Metodları.....	51
2.3.1. APW Metodu.....	51
2.3.2. LAPW Metodu.....	55
2.3.3. Lineerleştirmenin alternatif bir yolu APW+lo.....	57
3. WIEN2k PROGRAMININ TANITIMI.....	59
3.1. Case.struct ve Case.intst Dosyalarının Oluşturulması.....	59
3.2. Init_lapw Hesaplamaları.....	66
3.3. SCF Hesaplamaları.....	73
3.4. Hesaplama Özellikleri.....	73

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.4.1. Elektron yoğunluğu.....	74
3.4.2. Durum yoğunluğu (DOS).....	75
3.4.3. Bant yapısı.....	77
3.4.4. Bant karakter çizimiyle bant yapısı.....	79
3.4.5. Hacim grafiği çizimi.....	80
3.4.6. Süper örgünün oluşturulması.....	80
4. TiC, BCC Fe, BASİT YAPI FeAl VE SUPERCELL FeAl YAPILARININ WIEN2k PROGRAMI İLE TEST EDİLMESİ.....	83
4.1. NaCl Yapısı.....	83
4.2 Bcc Fe Yapısı.....	94
4.3. FeAl Alaşımının Fiziksel Özellikleri.....	105
4.3.1. Basit yapı FeAl.....	107
4.3.2. Supercell FeAl yapısı.....	114
4.3.3. Basit kübik Fe ₂ Al ₂ yapısı.....	119
4.3.4. Supercell Fe ₂ Al ₂ yapısı.....	124
5. SONUÇ.....	130
6. KAYNAKLAR DİZİNİ	132

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Şematik yarıiletken DOS grafiği.....	1
1.2 Şematik metal DOS grafiği.....	2
1.3 Üç boyutlu serbest elektron gazında tek parçacık durum yoğunluğunun enerjiyle değişimi.....	2
1.4 Metal, yarıiletken ve yalıtkanlarda enerji bantlarındaki elektron doluluk şeması.....	3
1.5 Brillouin bölgesinin çok önemli noktaları ve simetri çizgileri.....	4
1.6 Yüksek kristal simetrisi yönleri boyunca bcc Fe (spin yukarı) için band yapısı.....	4
1.7 V, Cr, Fe, Ni, Cu 3d geçiş metalleri bant yapıları.....	5
1.8 bcc Fe (spin yukarı) için DOS, bant yapısı ve bcc örgüsünün Brillouin bölgeleri.....	6
1.9 Silisyum için band yapısı.....	7
1.10 Silisyum için DOS grafiği.....	8
1.11 Enerji hacim grafiği.....	8
1.12 Ferromanyetik maddede spinlerin yönelişi.....	10
1.13 Maddede domainlerin yönelimi.....	11
1.14 $0 < K < T < K_d$ doyum manyetizasyonu.....	11
1.15 Demirdeki ferromanyetizmanın basitleştirilmiş band çizimi.....	12
1.16 Kendiliğinden manyetizasyonun oluşumu.....	13
1.17 Ferromanyetik maddede histerisiz eğrisi.....	14
1.18 Homojen bir zor etkisinde kalan bir küpün yüzeyleri üzerindeki kuvvetler.....	18
1.19 Homojen bir zor etkisi altındaki birim küpün yüzeylerine uygulanan kuvvetler.....	19
1.20 Homojen olmayan zor bileşenleri.....	20
1.21 Lineer ve lineer olmayan zorlanma eğrileri.....	23
2.1 Çekirdekler ve elektronlar arasındaki etkileşimler.....	29
2.2 Hartree-Fock ya da Kohn-Sham denklemlerinin çözümünde kendi içinde tutarlı olan yöntemde ki n tekrarlama için akış şeması.....	41
2.3 LDA Teoreminin şekille ifadesi.....	44
2.4 İki eş olmayan atomların durumu ile birim hücredeki muffin-tin ve arasındaki bölgeler.....	52

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.5 APW metodunun akış şeması.....	54
2.6 Ce için APW temel fonksiyonunun ℓ – oluşumunun u_ℓ^α radyal kısmı.....	56
2.7 Şekil.2.6'daki aynı k noktasında K vektöründe ve aynı enerjilerde elde edilen Ce için LAPW temel fonksiyonlarının ℓ – oluşumlarınınca $R_{\ell m}^{LAPW}$ radyal kısmı	57
3.1 Kübik uzay örgüleri.....	61
3.2 Kübik birim hücre.....	63
3.3 Birim hücre içindeki atomik küreler.....	64
3.4 Çekirdek, yarı çekirdek ve valans durumları.....	68
3.5 $u_\ell(r, E_\ell)$ enerjisi ve DOS'un şematik bağılılığı.....	70
3.6 FeAl için kübik birim hücre ve 1x1x2 'lik süper örgü yapısı.....	81
3.7 WIEN2k Programının akış şeması.....	82
4.1 TiC için elektron yoğunluğu.....	84
4.2 TiC için toplam DOS grafikleri.....	86
4.3 TiC için C-s DOS grafiği.....	87
4.4 TiC için için C-p DOS grafiği.....	88
4.5 TiC için için Ti-d DOS grafiği.....	89
4.6 TiC için için Ti-eg DOS grafiği.....	90
4.7 TiC için için Ti-t2g DOS grafiği.....	91
4.8 TiC band yapısı.....	92
4.9 TiC için enerji-hacim grafiği.....	93
4.10 bcc Fe toplam DOS grafiği.....	96
4.11 bcc Fe p-DOS grafiği.....	97
4.12 bcc Fe s-DOS grafiği	98
4.13 bcc Fe d-DOS grafiği	99
4.14 bcc Fe f-DOS grafiği	100
4.15 bcc Fe p-DOS grafiği	101
4.16 bcc Fe Toplam DOS grafiği	102

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.17 bcc Fe için elektron yoğunluğu grafiği.....	103
4.18 bcc Fe için elde edilen band yapısı grafiği.....	104
4.19 bcc Fe için elde edilen enerji-hacim grafiği.....	104
4.20 FeAl için elektron yoğunluğu grafiği.....	108
4.21 FeAl için DOS grafiği.....	109
4.22 FeAl için toplam DOS grafiği.....	110
4.23 FeAl için band grafiği.....	112
4.24 FeAl için hacim grafiği.....	113
4.25 Supercell FeAl için elektron yoğunluğu grafiği.....	117
4.26 Supercell FeAl için toplam DOS grafiği.....	117
4.27 Supercell FeAl için band grafiği.....	118
4.28 Supercell FeAl için hacim grafiği.....	118
4.29 Basit Kübik Fe ₂ Al ₂ için elektron yoğunluğu grafiği.....	121
4.30 Basit Kübik Fe ₂ Al ₂ için toplam DOS grafiği.....	122
4.31 Basit Kübik Fe ₂ Al ₂ için band grafiği.....	123
4.32 Basit Kübik Fe ₂ Al ₂ için hacim grafiği.....	124
4.33 Supercell Fe ₂ Al ₂ için elektron yoğunluğu grafiği.....	127
4.34 Supercell Fe ₂ Al ₂ için toplam DOS grafiği.....	127
4.35 Supercell Fe ₂ Al ₂ için band grafiği.....	129
4.36 Supercell Fe ₂ Al ₂ için hacim grafiği.....	129

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 İndis değıştirme tablosu.....	26
3.1 Kübik örgülerin özellikleri.....	61
3.2 Relativistik kuantum sayıları.....	66
4.1 FeAl alaşımı ve Fe ₂ Al ₂ bileşiğinin basit ve supercell yapıları için kararlılık noktaları parametreleri	131

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
\hat{H}	Çok parçacık sistemi Hamiltonyeni
u_ℓ^α	Dalga fonksiyonu radyal kısmı
\vec{k}	Dalga vektörü
ℓ	Elektron yörüngeleri
Y_m^l	Küresel harmonikler
ρ	Taban durum elektron yoğunluğu
\hat{H}_{sp}	Tek parçacık Hamiltonyeni
\vec{K}	Ters örgü vektörü
\vec{r}, \mathbf{r}	Yer vektörü
$\Delta, G, \Sigma, \Delta$	Yüksek simetri yönleri
a_{fcc}	fcc yapının örgü parametresi
APW	Arttırılmış düzlem dalgaları
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
\hat{e}	Elektron
E_F	Fermi Enerji
eV	Elektronvolt
$E_{vdış}$	Taban durumu toplam enerji fonksiyonu
E_{xc}	Değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerji
F_{HK}	Hohenberg – Kohn fonksiyonu
GGA	Genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı
HF	Hartree – Fock
KS	Kohn-Sham
LAPW	Lineer arttırılmış düzlem dalgaları
LDA	Yerel yoğunluk yaklaşımı
LMTO	Lineer muffin-tin orbital
M_e	Elektronların kütlesi
M_i	Çekirdeklerin kütlesi

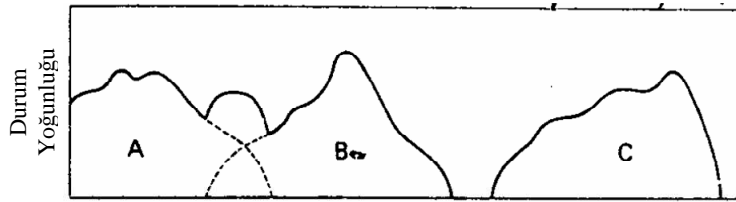
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ (devamı)

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
\emptyset_i	Tek parçacık dalga fonksiyonu
RMT	Muffin-Tin yarıçapı
R_y	Ryberg
s, p, d	Bant isimleri
T	Sıcaklık
T, H, N, P	Brillouin bölgeler
V	İlkel hücre hacmi
V_{xc}	Değiş-tokuş ve Karşılıklı etkileşme enerji fonksiyoneli
DOS	Density of states
GPa	Giga pascal
bct	Cisim merkezli tetragonal yapı
OC	Optik iletkenlik Spektrumu
LDA	Lokal spin yoğunluk yaklaşımı
B2	Basit Yapı

1. GİRİŞ

Katıhal fiziğinde kristal yapıların fiziksel özelliklerinin incelenmesi çok önemli bir yere sahiptir. Bu fiziksel özelliklerden; elektron yoğunluğu, durum yoğunluğu (Density of states: DOS), bant yapısı ve enerji – hacim değişimi ve denge durumu katılar için çok önemlidir. Bu özellikleri teorik olarak incelemede çok çeşitli bilgisayar programları kullanılmaktadır. Wien2k programı da katıların fiziksel özelliklerini incelemede dünyada çeşitli araştırma grupları tarafından başarıyla kullanılmaktadır [1].

Wien2k programı, her türlü kristal yapıların, örgü parametresi ve atomların yerlerinin bilinmesi ile kristal yapının fiziksel özellikleri hakkında gerekli bilgileri kısa zamanda elde etmemize olanak sağlar.



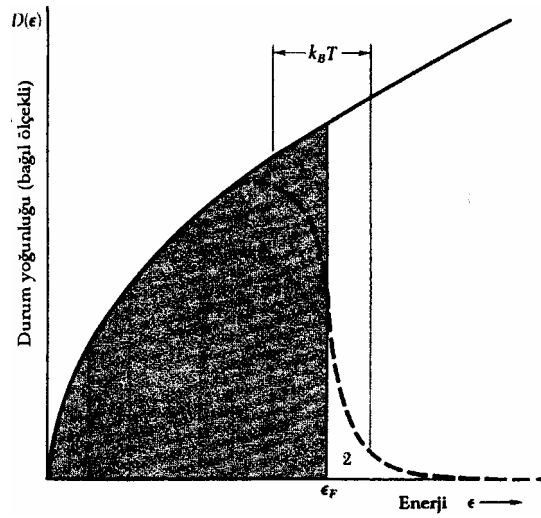
Şekil 1.1 Şematik yarıiletken DOS grafiği [5].

Kristal yapıların incelenmesinde Wien2k programı yoğunluk fonksiyonel (fonksiyonun fonksiyonu) teori (DFT) [2], Tam Potansiyel Lineer Arttırılmış Düzlem Dalgaları (FLAPW) [3] ve değiş-tokuş korelasyon enerjisi (EXC) için [4] genel grandyent yaklaşımı (GGA) kullanılmıştır

Bir n bandın en yüksek enerji durumları takip eden n+1 bandının en düşük enerji durumlarının üstüne gelebilir. Şekil 1.1.de A ve B bandı üst üste binmiş ki bunlara valans bandı denir, C bandı ise, iletim bandı, B'den ayrıdır. Bu enerji aralığıdır. Bu enerji aralığı yarıiletkenlerde yasa bölge olup, Fermi enerjisinin tanımlandığı bölgedir. Metallerde ise bütün bandlar üst üste biner (Şekil 1.2.) [5].

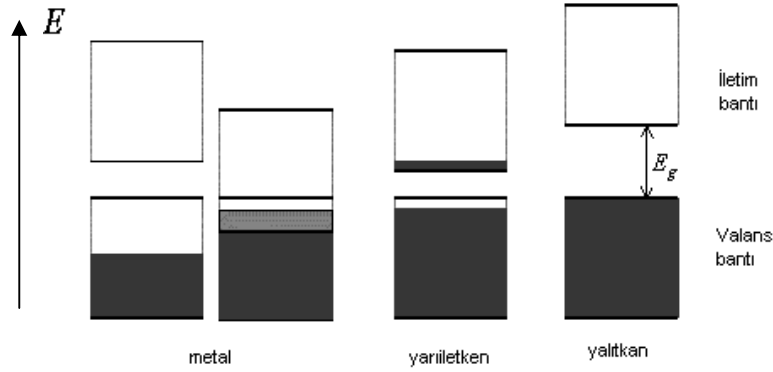


Şekil 1.2 Şematik metal DOS grafiği [5].



Şekil 1.3 Üç boyutlu serbest elektron gazında tek parçacık durum yoğunluğunun enerjiyle değişimi [6].

Bir katıda elektron dağılımı $n(E)dE$ ile belirlenir. $T = 0$ 'da enerji sınırına kadar yörüngeler doludur. E_F 'den yukarısı ise boştur. Şekil 1.3'de taralı bölge mutlak sıfırdaki dolu olan yörüngeleri gösterir. Sıcaklık 0 'dan T 'ye değişirken, ısısal olarak uyarılan elektronlar 1.bölgeden 2.bölgeye geçerler [6].

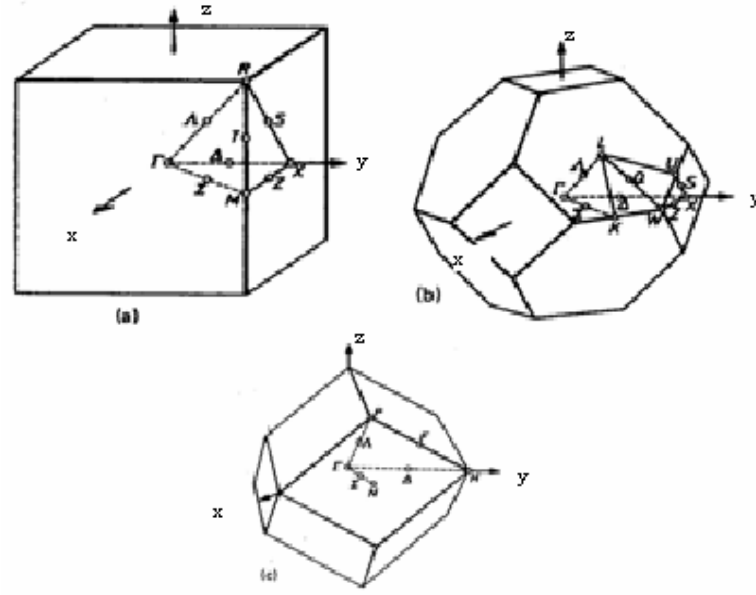


Şekil 1.4 Metal, yarı iletken ve yalıtkanlarda enerji bantlarındaki elektron doluluk şeması

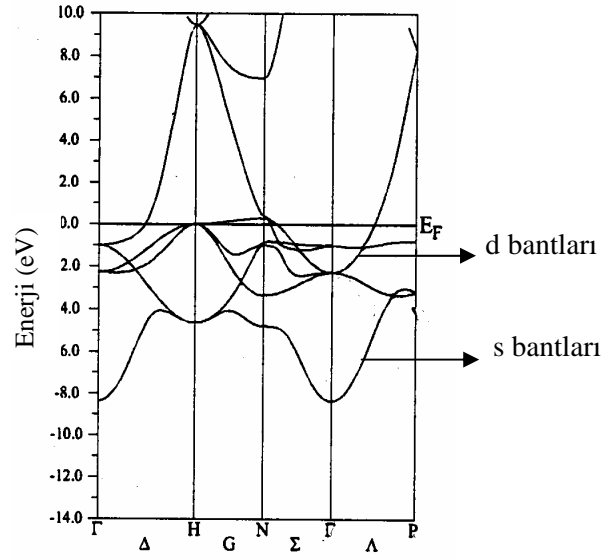
Şekil 1.4. te taralı alanlar elektronların doldurduğu kısımlardır. Enerji bantları tamamen dolu veya tamamen boş ise kristal, bir yalıtkan gibi davranır. Çünkü elektronlar bir elektrik alanında hareket edemezler. Bir veya daha çok bant yarı dolu (örneğin % 10 veya % 90 oranında) ise kristal, bir metal gibi davranır. Bir veya daha çok bant zayıf oranlarda dolu ise kristal, bir yarıiletken olur [6].

Atomlar birbirine yaklaşırken atom çekirdekleri ile e^- 'ler arasındaki Coulomb etkileşmesi, enerji düzeylerinin ayrışmasına ve enerji bantları oluşmasına yol açar. Serbest atomun belirli kuantum sayılı her bir enerji düzeyi, kristalde ayrı bir enerji bandı olarak genişler. Bant genişliği komşu atomlar arasındaki örtüşme etkisinin derecesiyle orantılıdır [6].

Ayrıca serbest atomun $\ell=1,2,\dots$ kuantum sayılı p,d durumlarına karşılık gelen enerji bantları oluşur. Bununla beraber katlı durumlar (enerji bantlarının üst üste binmesi) içinde farklı enerji bantları oluşur. Her biri dalga vektörünün geniş aralığında farklı enerjiye sahip olan enerji bantları, Brillouin bölgesindeki bazı \vec{k} değerlerinde birbirini örtebilirler [6].

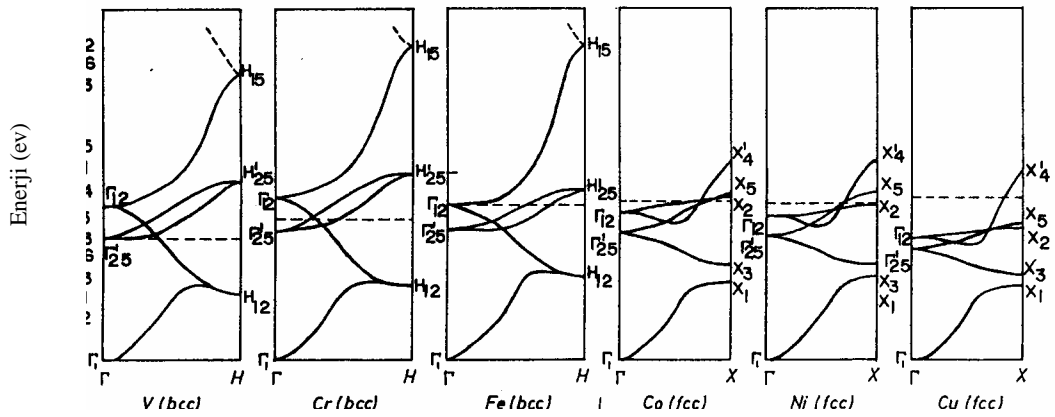


Şekil 1.5 Brillouin bölgeleri a) basit kübik (sc), b) fcc kübik, c) bcc kübik örgü. Brillouin bölgesinin yüksek simetri noktaları ve yüksek simetri yönleri [5]



Şekil 1.6 Yüksek kristal simetrisi yönleri boyunca bccFe (spin yukarı) için E(k) bandyapısı [7].

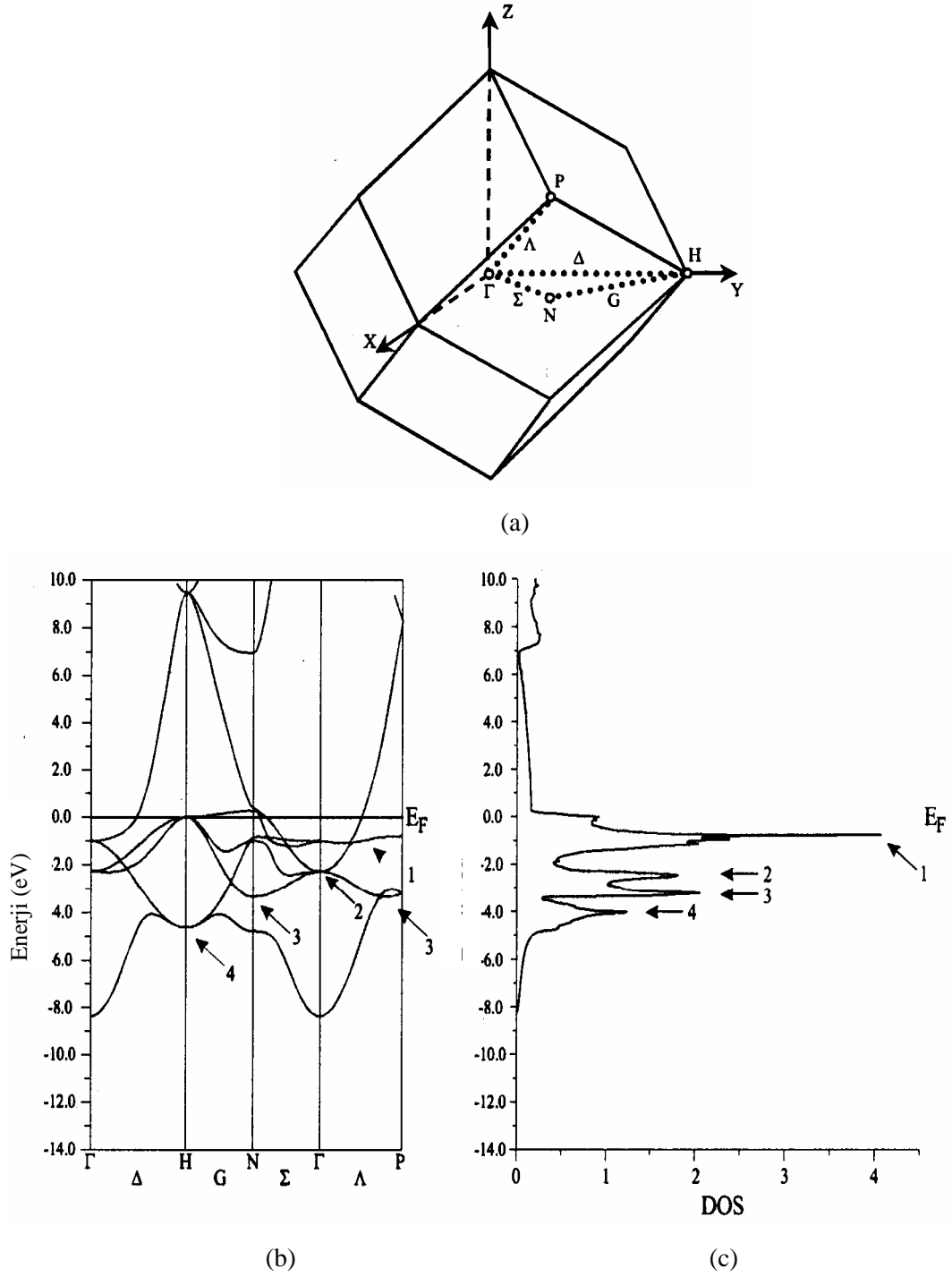
Şekil 1.6. da ise Brillouin bölgesi merkezi olan Γ ' dan başlayarak E_F enerjisine doğru çıkalım. E_F enerji yüzeyi, mutlak sıfırda dolu yörüngelerle boş yörüngeleri ayıran sınır olarak tanımlanır. İlk bant $4s \bar{e}$ 'lar bantı olup parabolik şeklindedir. d bandı ise oldukça geniş yassı bantlardan oluştuğu görülmektedir. En üstteki d bantlarının maksimumu Fermi enerjisinin biraz altındadır. Bu küçük enerji aralıkları (düşük dağılım) d elektronlarının kuvvetli yerleşmesi özelliğinden kaynaklanır [8].



Şekil 1.7 V, Cr, Fe, Ni, Cu 3d geçiş metalleri bant yapıları [2]

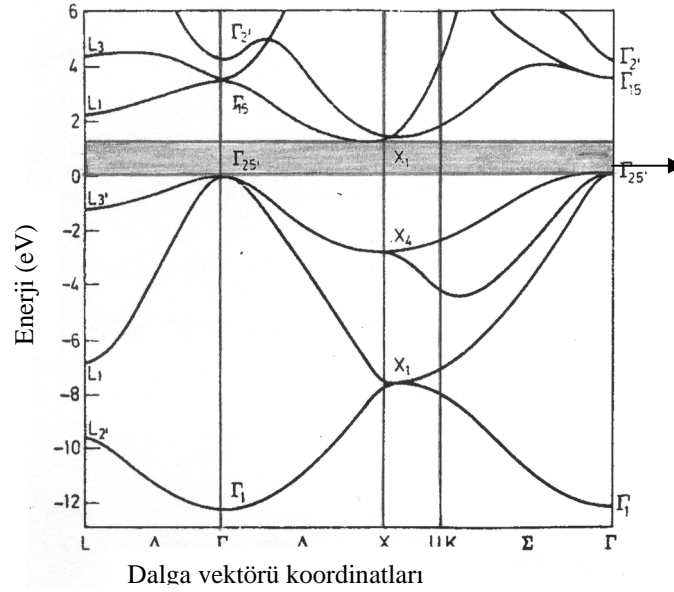
Şekil 1.7'de görüldüğü gibi, 3d elementleri için aynı kristal yapıya sahip metallerin bant yapıları birbirine çok benzerdir. Γ 'den yukarıya çıkıldıkça d bantlarının enerjisi azalmaktadır ve aynı zamanda d bantları küçülerek daralmaktadır [9].

Yapılan araştırmalarda bant yapıları ile elektronik durum yoğunluğu grafikleri arasında bir uyumun olduğu görülmüştür, şekil 1.8.[7]

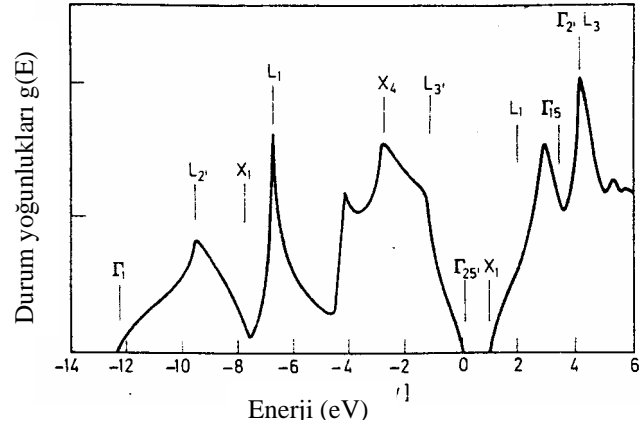


Şekil 1.8 a) bcc örgüsünün Brillouin bölgesi, b) bcc yapıdaki Fe için elektronik band yapısı, c) elektronik durum yoğunluğu[7].

Şekil 1.8.a'da bcc örgüsünün dört yüksek simetri noktalarıyla birinci Brillouin bölgeleri: Γ , H, N, ve P gösterilmiştir. Bu noktaların birleştirilmesiyle Δ , G, Σ ve Λ 'ın Brillouin bölgeleri yolları tanımlanmış olur. Şekil 1.8.b yol boyunca \vec{k} vektörlerine karşı gelen özdeğerleri gösterirken, şekil 1.8.c'de ise aynı yapılar için DOS grafiği öyle bir şekilde çizilir ki, enerji ölçeği, bant yapısı çizgisinin enerji ölçeğiyle denk olur. DOS'daki pikler bir çok \vec{k} vektörünün aynı özdeğerlere sahip olduğu anlamına gelir. Eğer bu yola bağlı olan (aynı özdeğerler) Brillouin bölgesinin alanından geçerse bir pikin DOS'ta olduğu aynı enerjilerde nispeten düz çizgi şeklinde görürüz. Yani DOS'taki yüksek piklerde enerji bantları düzleşirken, kısa piklerde parabolik olur. (Şekil 1.8.b) Şekildeki dört pik bant yapısı ile yakından alakalıdır [7].

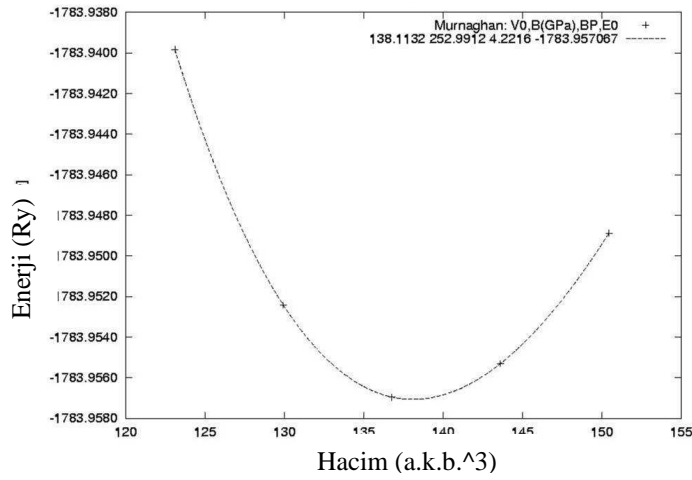


Şekil 1.9 Silisyum için band yapısı [10]



Şekil 1.10 Silisyum için DOS grafiği [11]

Yukarıdaki DOS ve bant yapıları grafiklerine bakılarak elementlerin metal yada yarımetal olduklarını anlayabiliriz. Metallerde DOS grafikleri bitişik olur. Fakat yarımetallerde DOS grafiği bant aralığında ayrılır. Bant yapısı grafiklerinde de aynı şekilde yarımetallerde bant aralığı ayrılır.



Şekil 1.11 TiC için enerji hacim grafiği[11]

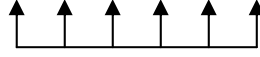
Şekil 1.11; bir sistemdeki denge durumunu açıklar. Dengedeki sistem için $\sum F_{(\rho)} = 0$ olacağından, $\frac{\partial V_{(\rho)}}{\partial \rho} = 0$ dır. Bu ise potansiyel enerjinin o sistemde en minimum olduğu durumdur. Potansiyel enerjinin minimum olduğu nokta küresel simetrik harekette ρ_0 kararlılık noktasına karşılıktır. Ayrıca, potansiyel enerjinin minimum olduğu nokta, sistemin kristal yapısına ait sabit hacmine de karşılık olduğundan, kristal örgünün örgü parametreleri de elde edilebilir. Bu örgü parametresi ile deneysel örgü parametresi birbirine ne kadar yakın ise kullanılan metodun da aynı oranda güvenilir olduğu ifade edilir. Tüm merkezi etkileşmeler için potansiyel eğrileri bir noktadan döner. Enerji belli oranda yükselir ve tekrar bir minimumdan geçmek üzere azalmaya başlar ki, ikinci minimumda sistem farklı bir kristal yapıya geçmiştir. Her iki minimum noktaları enerji ve hacim karşılıkları birbirlerinden farklıdır [12].

Kristal yapıların manyetik özellikleri de, araştırmacıların ilgi alanlarını oluşturur. Maddelerin yapısı ve aralarındaki etkileşmeyi vermesi bakımından manyetik özellikler son zamanlarda özel çalışma konusu olmuştur. Alçak sıcaklıklarda, pek çok paramanyetik malzemenin manyetik alan uygulanadığında sınırlı bir mıknatıslanmaya sahip oldukları bilinir. Bu kendiliğinden mıknatıslanma, sürekli dipol momentlerin yönelmesinden kaynaklanır ve her bir dipolün diğer dipollerin yöneldikleri doğrultudan haberdar olduklarını gösterir. Bu haberdar olma, momentler arası etkileşmeden ortaya çıkar. Dipollerin yöneldiği bu duruma geçiş katıları içinde düzenin derecesindeki artışı ve bu nedenle entropide azalmayı temsil eder. Maddelerin manyetik özelliklerinin belirlenmesinde duygunluk(alınganlık) kavramının önemli rolü vardır. Maddeler duygunluğun işaret ve büyüklüğüne bağlı olarak üç manyetik gruba ayrılırlar.

- Paramanyetik Maddeler: Duygunluğun pozitif yani dipol moment alana paralel ve aynı yönlü olan maddelere paramanyetik maddeler olarak adlandırılırlar. Paramanyetik maddelerin en iyi bilinen örnekleri, geçiş metallerinin iyonları ve nadir toprak elementlerinin iyonlarıdır. Bunlar paramanyetik özellikten sorumlu tam dolu olmayan atomik kabuğa sahiptirler.
- Diamanyetik Maddeler: Duygunluğu negatif yani; dipol moment ile manyetik alanın birbirlerine zıt yönde oldukları maddelere diamanyetik maddeler denilir. İyonik ve kovalent kristaller diamanyetik özellik gösterirler. Bu maddeler tamamlanmamış

kabuklu atom ve iyonlara sahip olup, bunların diamanyetik özellikleri manyetik alanın yörüngesel hareketi bozmasından kaynaklanır.

- Ferromanyetik Maddeler: Bütün momentlerin ani mıknatıslanmaya eşit olarak katkı gösterdikleri en basit manyetik düzen şeklidir[13]. Bu maddelerin manyetik duygunluğu çok büyük olabilir, yaklaşık 10^5 cm^{-3} , ve bu maddeler belli bir sıcaklığın altında hemen manyetize olabilirler. En iyi bilinen ferromanyetik maddeler Fe, Ni, Co'dur. Bunların dışında diğer bazı elementler ve geçiş metalleri ve nadir toprak elementlerinin alaşımları da ferromanyetik özellik gösterirler. Gd, Dy nadir toprak elementleri ve yalıtkan geçiş metal oksidi CrO_2 uygun koşullarda ferromanyetik olurlar. Bir ferromagnet, manyetik alan yokluğunda bile kalıcı manyetik momente sahiptir. Kalıcı manyetik momentin varlığı elektron spinleri ve manyetik momentlerin bir düzene sahip olduklarını akla getirir. Şekil 1.12 de gösterilen spin düzenleri kalıcı manyetik momentleri akla getirirler.[6]



Şekil 1.12 Ferromanyetik maddede spinlerin yönelişi

Ferromanyetizm; kristal içindeki moleküler manyetik momentlerin belli bir oranının tercihli bir doğrultuda yönelmesidir. Bu olay $3d$ ve $4f$ kabukları dolu olmayan geçiş ve nadir toprak elementlerinde sınırlanmıştır. Ferromanyetizm ancak belirli bir sıcaklığın altında görülebilir. Bu sıcaklığa ferromanyetik geçiş sıcaklığı yada kısaca Curie sıcaklığı denilir. Bu sıcaklık maddeye bağlı olup 1000 K seviyesindedir. Pek çok ferromagnet 1000 K mertebesindeki sıcaklıklarda, kendiliğinden mıknatıslanma sağlayarak çok daha kuvvetli bir etkileşmeye işaret ederler. Yegane olasılık, etkileşmenin, elektronların birbirleri ile ve katıdaki çekirdeklerle elektrostatik etkileşmelerinden ortaya çıkmasıdır. Değiş-tokuş, iki elektronun elektrostatik etkileşme enerjisinin manyetik momentlerinin bağlı yönelime bağlı olabilecekleri bir mekanizma sağlar[13].



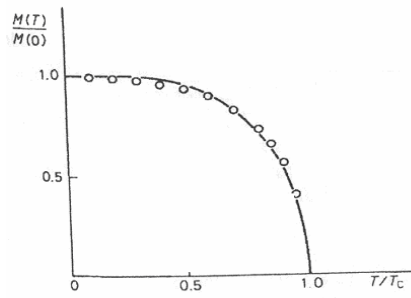
Şekil 1.13 (a) Genelde bir metalde bölgeler maddenin manyetize olmasını engeller.
 (b) Dışarıdan uygulanan manyetik alan altında bölgelerin yönelişi.

Bir maddenin duygunluğu;

$$\chi = \frac{C}{T - T_f} \quad 1.1$$

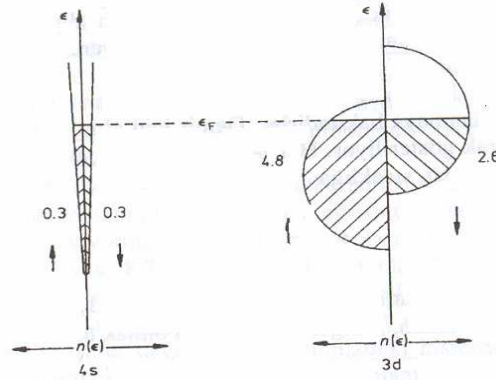
bağıntısı ile verilir. Buna Curie-Weiss Kanunu denilir. T_f Curie sıcaklığı, C ise Curie sabitidir.

$T < T_f$ sıcaklık bölgelerinde kendiliğinden manyetizasyonun yerini *doyum manyetizasyonu* alır. Bu manyetizasyon sıcaklık düştükçe artar ve 0 K 'de maksimum değerini alır.



Şekil 1.14 0 K ve TK'de doyum manyetizasyonu(koyu çizgi) Weiss yasası ile elde edilmiştir.[13]

Şekil 1.14'te Ni için ani mıknatıslanmanın sıcaklığa bağlılığı, teorik olarak tahmin edilen değerle karşılaştırılmaktadır. Nitel uyuşma olmasına karşın, küçük fakat önemli ayrılıklar vardır. Buradan da açıkça görüldüğü üzere, sıcaklık düşürüldükçe daha çok dipol manyetizasyon içinde yönelecektir. Ferromanyetizm metal ve yalıtkanlarda görülür, bu tip maddeler ferromanyetik maddeler olarak adlandırılırlar. İyi uyuşma nadir toprak ferromagnetleri Gd ve Dy için elde edilmektedir, ancak uyuşma geçiş elementleri olan Fe, Ni ve Co için zayıftır. Geçiş metallerinin paramanyetik tuzları için durumun aksine, metallerin kendileri için uyuşma, yörüngesel açısal momentumun söndürüldüğü varsayılarak geliştirilemez. Bu metallerdeki 3d elektronları atomlara yerleşik olmaktan çok hareketli elektron durumları bandını işgal ettiği biçimde tanımlanırlar. Kendiliğinden mıknatıslanma bu durumda ortaya çıkar, çünkü moleküller Şekil 1.15 te gösterildikleri gibi yukarı ve aşağı spinli bandların bağlı bir yer değiştirmesine neden olur. Bu şekil demir için 2,2 Bohr magneton doyma mıknatıslanmasının böyle bir mıknatıslanmada nasıl üretildiğini de açıklar.



Şekil 1.15 Demirdeki ferromanyetizmanın basitleştirilmiş band çizimi [13]

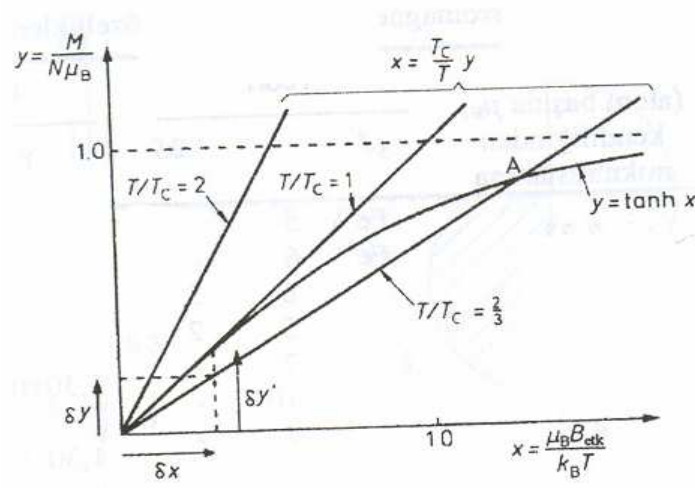
Ferromanyetik bölgede momentler kendiliklerinden manyetize olurlar. Bu durum ise bir iç manyetik alanın varlığında oluşur. Weiss teorisine uygun olarak bu alanın manyetizasyon ile orantılı olduğu düşünülebilir[13].

$$M = (kT / \mu_0 g \mu_B \lambda M) \cdot \chi$$

ve

$$M = Ng\mu_B \tanh(x) \quad 1.3$$

Bağıntılarından M , x 'e karşı grafiğe aktarılıp bunların kesim noktası bulunarak çözülür. Şekil 1.16 daki eğri (1.2)'e , doğrularda (1.3) bağıntısına karşılıktır. Bu doğrular farklı sıcaklıklar için çizilmiştir. Belli bir sıcaklığın altında bu eğriler birbirlerini, kendiliğinden manyetizasyonun olduğu bir A noktasında keserler. Böylece (1.2) de verilen manyetik alan ferromanyetizme götürür. Diğer kesim noktası ise orijinde olup, manyetize olmayan durumu gösterir.



Şekil 1.16 Kendiliğinden manyetizasyonun oluşumu

Moleküler alanın fiziksel orijini, komşu momentlerin etkileşmesidir. Etkileşme bunların spinlerine bağlıdır. İki moment arasındaki etkileşme enerjisi;

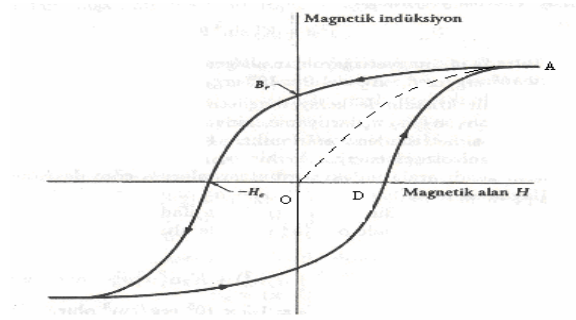
$$V_{ex} = -J\vec{s}_1\vec{s}_2 \quad 1.4$$

olarak verilir. Burada J' değiş-tokuş sabiti, \vec{s}_1 ve \vec{s}_2 de spinlerdir. V_{ex} enerjisi ise, *değiş-tokuş* enerjisi olarak bilinir. Yukarıdaki etkileşmenin ferromanyetizme götürmesi için J' 'nün pozitif olması gerekir. Çünkü $\vec{s} = -\vec{s}_2$ yani spinler antiparalel ise enerji $J's^2$, $\vec{s} = \vec{s}_2$ yani spinler

paralel ise enerji $-J's^2$ 'dir. Sonuç olarak, sonuncunun ilkinden küçük olması için $J' > 0$ olmalıdır. J' enerji boyutundadır[6].

J' değiş-tokuş sabiti, λ , Weiss sabitine bağlıdır. Eğer dipolün en yakın komşusu ile değiş-tokuş etkileşmesi yaptığını düşünülürse (J' , dipoller arasındaki uzaklık hızla azalır.), toplam değiş-tokuş enerjisi $-zJ's^2$ olur. Burada z , en yakın komşu sayısıdır.

Bilindiği üzere ferromanyetik madde, manyetize olmamış durumdadır. Onu manyetize etmek için bir dış alan uygulanması gerekir. Şekil 1.17 dış alan arttırıldıkça manyetizasyonun oluşumunu ve değişimini göstermektedir.



Şekil 1.17 Ferromanyetik maddede histerisiz eğrisi

Orijinden başlayarak manyetizasyon yavaşça artmaya başlar, fakat daha sonra, alan arttıkça daha hızlı artar ve A noktasında M doyumuna ulaşır. Alan kaldırılacak olursa, eğri orijinal eğri olan OA'yı takip etmez, şekildeki AD eğrisini takip eder. M_r ile gösterilen bir manyetizasyon hala vardır. Manyetizasyonu tam olarak ortadan kaldırmak için $-H_c$ ile gösterilen bir alan gereklidir. Bu alana zorlama alanı denilir. Eğer H periyodik olarak değişirse manyetizasyon şekildeki eğriyi çizer. Bu eğriye Histerisiz çerçevesi denilir. Histerisiz sistemdeki enerji kaybını gösterir. Bu kayıp çerçevenin alanı ile orantılıdır. İlk bakışta M , dM kadar artarken sistemin birim hacmi için enerji soğrulması, $\mu_0 H dM$ olur. Böylece toplam enerji kaybı,

$$E = \mu_0 \oint H dM \quad 1.5$$

Kristal yapıların ferromanyetik ve manyetik özellikleri hakkında birçok bilim adamı çalışmıştır. Ding-Sheng Wang (Cr, Mn, Fe)-Ni alaşımlarının manyetik özelliklerini incelemiştir. Bu maddeleri seçmesinin nedeni fcc yapıdaki Ag, Au soy metallerinin (001) yüzeyi ile ilgili deneysel çalışmalarda iyi etkileşime müsaade etmesidir, çünkü Cr ve Fe gibi birçok geçiş metali ile örgü $\sqrt{2}$ faktörü ile uyumludur[41]. Ding-Sheng Wang ferromanyetikler grubundan olan FeAu'nun ferromanyetikler grubundan olan $L1_0$ tetragonal yapısı üzerinde çalışmışlardır[41]. S.L. Quin ve P.M. Marcus tetragonal Fe ve Mn'nin sabit V hacmindeki toplam enerjilerini c/a 'nın bir fonksiyonu olarak incelemiştirler[43], Eitel L. Peltzer ve Blanca FeCr'un nonmanyetik, ferromanyetik ve antiferromanyetik durumlardaki band yapısını, durum yoğunluğunu c/a 'nın fonksiyonu olarak incelemiştirler [44], S.E.Kulkova ve arkadaşları, Fe bazlı ferromanyetik ve paramanyetik geçiş metal alaşımlarının özelliklerini incelemiştirler[45] ve G.Y. Guo ve arkadaşları ise Ni bazlı alaşımların manyetik özellikleri üzerinde incelemeler yapmışlardır[46]. G.Y. Guo ve H.H. Wang aynı zamanda sıkı paketli Cr filmlerin fiziksel özelliklerini ve faz kararlılıklarını incelemiştirler[47]. Bu çalışmaların tümünde full-potansiyel lineer genişletilmiş düzlem dalga yöntemi ve kristal yapı olarak $L1_0$ kullanılmıştır.

Katı bir cismin uygulanan kuvvete karşı gösterdiği tepki mekanik davranış olarak tanımlanır. Bu davranış biçimi mekanik özellikleri belirler. Mekanik özellikler farklı zorlanmalar altında oluşan gerilme ve şekil değiştirmelerini ölçerek ve gözleyerek saptanır. Cisimler artan dış zorlanmalar altında önce şekil değiştirir, sonra dayanımını yitirerek kırılır. Düşük gerilmeler altındaki şekil değişimleri *elastik* yani tersinirdir. Gerilme belli bir sınırı aşarsa plastik yani kalıcı şekil değiştirme oluşur. Elastik şekil değiştirmeye karşı direnç veya sertlik malzemenin esneklik modülü ile belirlenir. Malzemenin içyapısında kalıcı değişim veya kırılma oluşturan herhangi bir gerilme sınırı *mukavemet* olarak tanımlanır. Bazı mekanik özellikler içyapıya bağlı değildir. Esneklik modülü bu tür bir özellik olup, atomlar arası bağlar tarafından belirlenir ve içyapıya duyarlı değildir. Diğer taraftan, malzemenin plastik şekil değiştirme yeteneğini temsil eden esneklik ile mukavemet ve sertlik gibi sınır gerilmelerle ilgili özellikler iç yapıya büyük ölçüde bağlıdır[14].

Mekanik özelliklerin kaynağı atomlar arası bağ kuvvetleri olmakla beraber içyapıya ve çevre koşullarına büyük ölçüde bağlı olduklarından aralarında doğrudan bir bağ kurmak olanaksızdır.

Şekil değiştirme sürecinde atomların nasıl davrandıklarını ve içyapıda ne gibi değişikliklerin olduğunu bilmek gerekir. İçyapıyı değiştiren etkenler özellikleri de değiştirir. Bu etkenler ve uygulama yöntemleri iyi bilinirse içyapıda gerekli değişiklikler yapılarak özellikler uygulama amacına göre ayarlanabilir. Ancak bu ayarlamalar doğal olarak sınırlıdır ve bu sınırların uygulayıcı tarafından bilinmesi gerekir[14].

Cisimlerin mekanik özellikleri iki ayrı aşamada incelenebilir. Birinci aşamada bunların birer sürekli atom olduğu varsayılır. Bu sürekli atomların uygulanan dış kuvvetlere karşı tepkisi gözlemlenerek deneysel olarak saptanabilir. Bu aşamada atomların nasıl davrandıkları ve içyapılarında meydana gelen değişiklikler göz önüne alınmaksızın uygulanan gerilmeye karşı meydana gelen şekil değişiklikleri ölçülür. Böylece belirli şartlar altında elde edilen gerilme-şekil değiştirme bağıntıları malzemenin mekanik davranışları ile ilgili faydalı bilgiler verir. İkinci aşamada, şekil değiştirme ve kırılma süreçlerinde atomların nasıl davrandığı, içyapıda nasıl değişikliklerin olduğu, içyapılarla mekanik özellikler arasındaki ilişkiler, başka bir deyişle şekil değiştirme ve kırılmanın mekanizmaları ele alınır[14].

Bozulmamış bir cisim içindeki atomların düzenlenişi termal denge durumunda meydana gelir. Bu durumda, cismin bütün kısımları mekanik dengededir. Bu, eğer cismin herhangi bir kısmı ele alınırsa, o parçacık üzerine etki eden kuvvetlerin bileşkesinin sıfır olduğu anlamına gelir.

Bozulma meydana geldiğinde, moleküllerin düzenlenişi değişir ve cisim denge haline geri dönmeye çalışır. Bu yüzden, bozulmuş cismin içinde, cismi denge durumuna getirmeye çalışan kuvvetler ortaya çıkar. Cisim bozulduğu zaman ortaya çıkan bu kuvvetler iç zoru oluştururlar[15].

Dış kuvvetlerin etkisi altında kalan cisim, içindeki bölgeleri komşu alan bölgeler üzerine kuvvet uygulayan cisimin, zorlanmış durumda olduğu söylenir. Zorlanmış durumdaki

bir hacim elemanı üzerine iki cins kuvvet etki eder. Bunlardan biri, büyüklüğü incelenen hacim elemanındaki madde miktarı ile orantılı olan cisim(veya hacim) kuvvetidir. Bu tip kuvvetlere yerçekimi kuvveti örnek olarak gösterilebilir. İkincisi, incelenen hacim elemanını saran madde tarafından o cisme uygulanan yüzey kuvvetidir. Bu kuvvet, hacim elemanının yüzeyinin alanı ile orantılıdır. Yukarıdaki ifadelerden *zor* için, birim alan başına yüzey kuvvetidir, denilebilir.

Ortamı içinde veya sınır yüzeyinde bir δs yüzey elemanı alınırsa, bu yüzey elemanına etki eden kuvvet $K\delta s$ kadar olur. Kuvvet fonksiyonları sürekli kabul edildiğinden,

$$\lim_{\delta s \rightarrow 0} \frac{K\delta s}{\delta s} = T(x_1, x_2, x_3) \quad 1.6$$

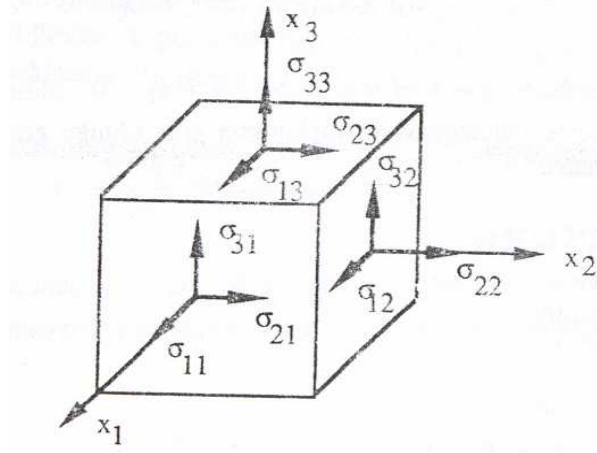
olur. Burada, T vektörü, yüzeyin birim alanı başına (x_i) noktasına etki eden yüzey kuvvetidir ve zor vektörü olarak adlandırılır[15].

Eğer δs yüzey elemanı ortamın iç kısmında ise, δs elemanının bir yanı pozitif diğer yanı negatif olur. Bu durumda pozitif kısmın negatif kısma uyguladığı kuvvet $K\delta s$ 'dir. Eğer δs yüzey elemanı pozitif yana doğru yönelmiş birim uzunluklu bir normal vektörü çizilirse, bu normal vektörünün negatif tarafında kalan maddelerin pozitif taraftakine $-K\delta s$ kuvveti uygulaması beklenir. Bu Newton'un üçüncü hareket yasasının bir sonucudur.

Ortamın herhangi bir noktasındaki zorun durumu, zor tensörü bileşenleri olarak bilinen dokuz nicelikle tam olarak tayin edilebilir. Zor tensörü simetrik olduğundan, bu tensörün bağımsız elemanlarının sayısı altıya düşer.

Zor, homojen zor ve homojen olmayan zor olarak iki kısımda incelenebilir.

Homojen Zor: Bu durum, zorun cisim içinde homojen olduğu, cismin tamamen istatistiksel dengede olduğu ve cisim kuvvetlerinin ve denge momentlerinin olmadığı sınırlanmalarda geçerlidir.[15] Termodinamik hesaplamalar için, kristalin homojen ve anizotropik elastikiyette olduğu düşünülür. Kristal yüzeyindeki birim alana uygulanan zor ve bunun sunucundaki zorlanmalar homojendir. Tercihli olarak uygulanan başlangıç zoru ile uyumlu, tercihli başlangıç yapısından kısmi sınırlı zorlanma sonucunda yeni bir konfigürasyon oluşur. Bu tip zorlanmaların ek zorların uygulanması ile elde edildiği düşünülür.[16]



Şekil 1.18 Homojen bir zor etkisinde kalan bir küpün yüzeyleri üzerindeki kuvvetler[15].

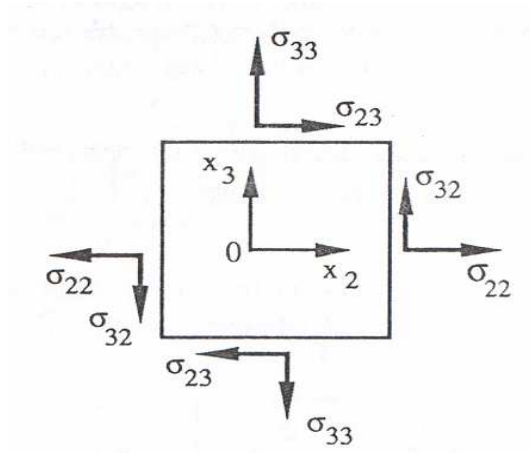
Cismin içinde, şekil 1.18 'deki gibi yüzeyleri $0x_1, 0x_2, 0x_3$ eksenlerine paralel olacak şekilde birim küp seçilirse, bu birim küpün dışındaki madde tarafında küpün içindeki maddelere uygulanan kuvvetler küpün yüzeyleri aracılığı ile iletilecektir. Her yüzeyden geçen kuvvet 3 bileşene ayrılabilir. Eksenlerin pozitif uçları tarafında bulunan üç yüzey düşünülürse, $0x_j$ ye dik küb yüzeyine $0x_i$ doğrultusundaki kuvvet bileşenleri σ_{ij} ile gösterilir ve bu kristalde net bir tork olmadığına simetrik olarak alınır.[15, 16]. Böylece zor tensörü tanımlanmış olur. σ_{ij} 'nin işaret seçimi alışlagelmiş yöntemlere göre; pozitif basınç kristalin içine doğru iken pozitif zor dışı doğrudur[16].

Zor homojen zor olmadığından, birim küpün karşılıklı iki yüzeyi üzerine etki eden kuvvetler büyüklük olarak eşit fakat zıt yönlüdürler[15]. Elastik sabitler, durum fonksiyonlarının çoklu zorlanma türevleridirler, aynı zamanda zorlanmalar simetrik olduğundan, elastik sabitler tamamen Voigt simetrisine uyarlar. Voigt simetrisinin anlamı elastik sabitlerin, zorlanmaya bağlı olan i, j indislerinin yer değiştirmesinde, değişiklik olmamasıdır[16].

$\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$; zorun dik bileşenleridir.

$\sigma_{12}, \sigma_{21}, \sigma_{23}$; zorun kesme bileşenleridir.

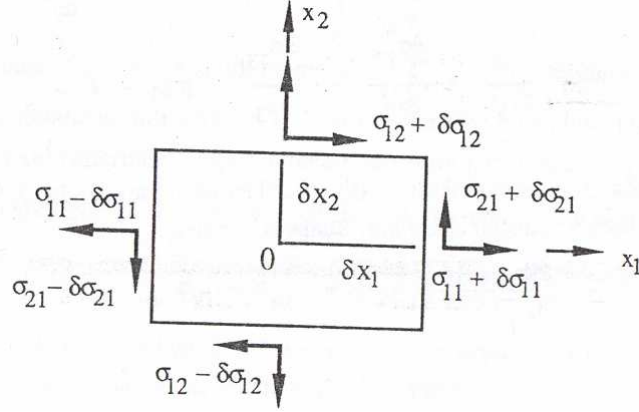
Yukarıda tanımlanan işaret seçimine göre, $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ bileşeninin pozitif değeri *germe zoru*, negatif değeri sıkıştırma zoru olarak adlandırılır.



Şekil 1.19 Homojen bir zor etkisi altındaki birim küpün $0x_2$ ve $0x_3$ eksenlerine dik yüzeyler üzerindeki kuvvetler. $0x_1$ ekseni şekil düzlemine diktir.

Homojen Olmayan Zor; Zor homojen olmadığında, yani cisim statiksel olarak dengede olmadığında cisim kuvvetleri varken de zor tensörü simetriktir.

Bu durumda zor bileşenleri, homojen zorda olduğu gibi tanımlanır fakat zorun noktadan noktaya değiştiği kabul edilir.



Şekil 1.20 Homojen olmayan zor bileşenleri

Zor tensörü ile rankı iki olan diğer tensörler arasındaki fark şöyle tanımlanabilir; kristal içinde belirli yönelimlere sahip olan, manyetik alınganlık gibi, kuadratiklerle temsil edilen kristal özelliklerini ölçen tensörler, kristal simetrisine uymalıdır. Bunlar madde tensörleri olarak adlandırılırlar. Zorlanma tensöründe olduğu gibi, zor tensörleride kristal içinde herhangi bir yönelime sahip olabilirler. Cam gibi izotropik cisimlerde olduğu gibi izotropik olmayan cisimlerde de zor tensörü ifade edilebilir. Zor tensörü, bir kristal özelliğini temsil etmez fakat kristale etki eden kuvvetleri temsil eder. Bu tip tensörlere alan tensörleri denilir.

Katı cisimlerin veya katı içindeki kısımların kinematik ve dinamik davranışlarını ifade etmek için; denge, cisim kuvveti, yüzey kuvveti, dış kuvvet, bozulma, zorlanma ve hareket denklemleri gibi kavramlar türetilmiştir.

Katı cisimler kesin manada sert olmadıkları için, uygun kuvvetlerin etkisi altında bu maddelerin hem büyüklükleri hem de şekilleri değişir. Bu büyüklük ve şekildeki değişim ortadan kalksa bile cisim eski şekline dönemez. Cismin eski haline dönebildiği olaylarda vardır. İlk duruma geri dönebilme özelliğine esneklik denir. Büyüklük ve şekildeki meydana gelen değişiklikler *bozulma* olarak tanımlanır. Bozulma halinde, zorlanma terimi ile ifade edilir.

Şekil ve büyüklük değişimi büyük olduğunda, dış kuvvetler ortadan kalsa bile, cisim eski haline dönemez. Böyle durumlara plastik bozulma denilir.

Cismin durumunu tam olarak bilebilmek için, cismin yapısının yanında iç düzeninin de bilinmesi gerekir. Zorlanmamış durum seçildiğinde, cismin iç düzenlenişi biliniyor kabul edilir. Genel olarak bozulmanın yavaş işlediği ve bu sayede cismin termodinamik dengeye sahip olduğu kabul edilir. Bu durumda, küçük bozulmalar için olayın termodinamik olarak tersinir olduğu söylenebilir.

Bozulmamış bir cisim alalım. Bozulma u_i yer değiştirme vektörüne küçük bir δu_i değişimi meydana getirmiş olsun. Şimdi iç zor tarafından δu_i değişimi meydana getirilirken yapılan işi hesaplayalım; birim hacim elemanın

$$F_i = \frac{\partial \sigma_{i,j}}{\partial x_j} = \sigma_{i,j} \quad 1.7$$

kuvvetinin etkisi altında, δu_i kadarlık bir yer değişiminin sonucu, yani, iç zor tarafından yapılan iş;

$$\partial R = \sigma_{i,j} \delta u_i \quad 1.8$$

Ve dV hacim elemanı tarafından yapılan iş ise, $\partial R dV = \sigma_{i,j} \delta u_i dV$ olur. Bütün cisim için yapılan iş ise;

$$\int_V \partial R dV = \int_V \frac{\partial \sigma_{i,j}}{\partial x_j} \delta u_i dV \quad 1.9$$

olur. Green teoremi kullanılarak ve σ_{ij} 'nin simetrisinden faydalanılarak, ε_{ij} , zorlanma tensörü cinsinden birim hacim başına yapılan iş;

$$\partial R = -\sigma_{i,j} \delta \varepsilon_{i,j} \quad 1.10$$

olarak bulunur. bu ε_{ij} zorlanma tensörü bileşenlerindeki değişim cinsinden, σ_{ij} iç zoru tarafından yapılan birim hacim başına işi verir. δR ifadesi enerji yoğunluğu olarak tanımlanır.

Zor etkisinde kalan bir boyutlu katı cisim uzar ya da kısalır. Zor, esneklik sınırı değerinden daha küçük olduğunda, yani, zor ortadan kalktığında cisim eski şekline döner. Yeteri kadar küçük zorlar için zorlanmanın büyüklüğü uygulanan zorun büyüklüğü ile doğru orantılıdır. Katı cisimlerin bu özelliği ilk olarak Galileo tarafından incelenmiştir. Galileo'dan kırk yıl kadar sonra ise Hooke bu konu üzerinde çalışmış ve şimdi kendi adı ile anılan esneklik yasalarını ortaya koymuştur.

Hooke yasasına göre, izotropik bir tele tek boyutta bir σ zorlanması uygulanırsa, tel doğrultusunda boyuna ε zorlanması meydana gelir. Bu iki nicelik birbirlerine

$$\varepsilon = S\sigma \quad \text{veya} \quad \sigma = C\varepsilon \quad 1.11$$

eşitlikleri ile bağlıdır. Burada, C, sertlik sabiti veya Young Modülü olarak, S ise *esneklik sabiti* olarak adlandırılmaktadır. 1.11 eşitliğinden;

$$C = 1/S \quad 1.12$$

olduğu görülür. Bu ifade sertlik ve esneklik sabitleri arasındaki zıtlığı açıkça göstermektedir.

Bir kristaldeki atomları bir arada tutan bağ kuvvetleri; iyonik, kovalent, metalik veya Van Der Walls türündedir. Bu bağ kuvvetlerinin hepsi, atomlar veya iyonlar arasındaki uzun mesafeli elektrostatik çekim kuvvetlerinden oluşurlar. Kristaldeki elektron bulutlarının üst üste gelmemesini, kısa mesafeli itici bulutlar sağlar. İki atom merkezini arasındaki doğal r_0 mesafesi için bu kuvvetler birbirlerini dengeler ve net kuvvet sıfır olur. Net kuvvet, potansiyel enerjinin negatif gradyentidir, zor etkisinin olmadığı durumda $r=r_0$ 'dır.

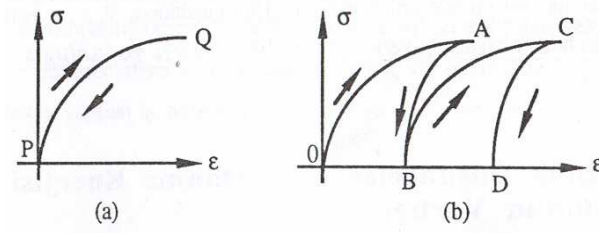
Bir boyutlu kristalde r eksenini boyunca bir F kuvveti uygulanır ve bu kuvvet etkisi altında atomlar arası uzaklığın $u=r-r_0$ kadar değiştiği düşünülürse, kristalin V potansiyel enerjisi fonksiyonunu $r-r_0$ civarında Taylor serisine açılarak görülebilir.

$$V(r) = V(r_0) + u \left(\frac{dV_r}{dr} \right)_{r=r_0} + \frac{u^2}{2!} \left(\frac{d^2V_r}{dr^2} \right)_{r=r_0} \quad 1.13$$

Burada $\left(\frac{dV_r}{dr}\right)_{r=r_0}$, $V(r)$ potansiyel enerjisinin $r-r_0$ 'daki eğimidir ve değeri sıfırdır. Küçük yer değiştirmeler için (1.13) serisinde u^2 den sonraki ifadeler ihmal edilebilir. Böylece;

$$V(r) = V_0 + \frac{u^2}{2} \left(\frac{d^2V}{dr^2}\right)_{r=r_0} \quad 1.14$$

bulunur. Bu ifadeden de görüldüğü gibi F kuvveti, meydana gelen u değişimi ile doğru orantılıdır. Buna Hooke Yasası denilir.



Şekil 1.21 Lineer ve lineer olmayan zorlanma eğrileri

Şekil 1.21.a 'da lineer olmayan zorlanma eğrisi gösterilmiştir. Bu tip zorlanma eğrisi veren madde için, zorun uygulanması ve kaldırılması aşamalarında aynı PQ eğrisi çizilir. Bu tip eğriler veren zorlanmalar için, zor ortadan kalktığında zorlanma ortadan kalkar, yani, cisim eski haline geri döner. Bu zorlanmalar esnek zorlanmalardır. $\sigma = f(\varepsilon)$ zoru, ε zorlanmasının tek-değerli ve lineer olmayan bir fonksiyonudur.

Şekil 1.21.b 'de AO eğrisi cismin zorlanması halini, AB eğrisi ise zorun kaldırılması halini temsil eder. Zorun yüklenmesi ve kaldırılması sonucu geriye BO ile gösterilen plastik

zorlanma kalır. Plastik zorlanmada $\sigma = f(\varepsilon)$ ifadesi tek değerli değildir. Zor uygulanması ve kaldırılması tekrarlanırsa şekil 1.21.b 'deki dişli eğri elde edilir ve madde eski haline dönemez.

Bu sürekli ortamlardaki zor durumu σ_{ij} zor tensörü ve zorlanma durumu ε_{ij} zorlanma tensörü ile daha kolay anlatılabilir. Esnek ortam sabit oda sıcaklığında tutulduğunda;

$$\sigma_{ij} = F_{ij}(\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \dots, \varepsilon_{12}) \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad 1.15$$

Analitik fonksiyonun varlığı ve ε_{ij} 'nin sıfır olması durumunda σ_{ij} 'lerin de sıfır olduğu kabul edilirse, F_{ij} , fonksiyonu tek boyut için ε_{ij} 'ler cinsinden Taylor serisine açılırsa;

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= C_{ijmn} \varepsilon_{mn} \\ \varepsilon_{ij} &= S_{ijmn} \sigma_{mn} \quad (i, j, m, n = 1, 2, 3) \end{aligned} \quad 1.16$$

elde edilir. C_{ijmn} sertlik katsayısı, S_{ijmn} esneklik katsayılarıdır. Bu katsayılar cismin içinde noktadan noktaya değişir ve bunlar *esneklik katsayıları* olarak adlandırılırlar.

Zor ve zorlanmayı birbirine bağlayan 81 katsayı vardır. Bunların sayısı değişik zor durumları dikkate alınarak 81 katsayının bağımsız olanları azaltılabilir.

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= C_{ijmn} \varepsilon_{mn} \\ \sigma_{ij} &= C_{ijm1} \varepsilon_{m1} + C_{ijm2} \varepsilon_{m2} + C_{ijm3} \varepsilon_{m3} + \\ \sigma_{ij} &= C_{ij11} \varepsilon_{11} + C_{ij12} \varepsilon_{12} + C_{ij13} \varepsilon_{13} + \\ &C_{ij21} \varepsilon_{21} + C_{ij22} \varepsilon_{22} + C_{ij23} \varepsilon_{23} + \\ &C_{ij31} \varepsilon_{31} + C_{ij32} \varepsilon_{32} + C_{ij33} \varepsilon_{33} \end{aligned} \quad 1.17$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{ij} &= S_{ijmn} \sigma_{mn} \\
\varepsilon_{ij} &= S_{ijm1} \sigma_{m1} + S_{ijm2} \sigma_{m2} + S_{ijm3} \sigma_{m3} + \\
\varepsilon_{ij} &= S_{ij11} \sigma_{11} + S_{ij12} \sigma_{12} + S_{ij13} \sigma_{13} + \\
&S_{ij21} \sigma_{21} + S_{ij22} \sigma_{22} + S_{ij23} \sigma_{23} + \\
&S_{ij31} \sigma_{31} + S_{ij32} \sigma_{32} + S_{ij33} \sigma_{33}
\end{aligned} \tag{1.18}$$

Örneğin; σ_{12} zorunun tek başına bir kristale uygulanması dengelenmemiş dönme momentini ortaya çıkarır, bu yüzden sistemin dengede kalabilmesi için σ_{12} zoru ; σ_{21} zoru ile birlikte bulunmalıdır. 1.18 denkleminde

$$\varepsilon_{ij} = S_{ij12} \sigma_{12} + S_{ij21} \sigma_{21} = (S_{ij12} + S_{ij21}) \sigma_{12} \tag{1.19}$$

elde edilir. S_{ij12} ve S_{ij21} katsayılarının birlikte bulunması gerekir. Bunların ayrı ayrı ele alınabileceği bir deney tasarlamak imkânsızdır ve bu katsayılar birbirlerine eşit olarak kabul edilir.

$$S_{ijmn} = S_{ijmn} \tag{1.20}$$

Aynı durum;

$$C_{ijmn} = C_{ijmn} \tag{1.21}$$

İçin de geçerlidir. Böylece 81 katsayıdan yalnızca 36 tane bağımsız katsayı kalır.

ε_{ij} ve σ_{ij} 'ler açık biçimde $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \dots, \sigma_{33}$ veya $\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \dots, \varepsilon_{33}$ gibi yazılırsa, zor ve zorlanma bileşenlerini birbirlerine bağlayan dokuz adet lineer eşitlik elde edilir.

$$\begin{aligned}
\sigma_{11} = & C_{1111}\epsilon_{11} + C_{1122}\epsilon_{22} + C_{1133}\epsilon_{33} + \\
& C_{1123}\epsilon_{23} + C_{1132}\epsilon_{32} + C_{1113}\epsilon_{13} + \\
& C_{1131}\epsilon_{31} + C_{1112}\epsilon_{12} + C_{1221}\epsilon_{21}
\end{aligned} \tag{1.22}$$

$$\begin{aligned}
\epsilon_{11} = & S_{1111}\sigma_{11} + S_{1122}\sigma_{22} + S_{1133}\sigma_{33} + \\
& S_{1123}\sigma_{23} + S_{1132}\sigma_{32} + S_{1113}\sigma_{13} + \\
& S_{1131}\sigma_{31} + S_{1112}\sigma_{12} + S_{1221}\sigma_{21}
\end{aligned} \tag{1.23}$$

eşitliklerinden yararlanıp, i ve j, m ve n katsayıları için aşağıdaki eşitliklerden yararlanıp

Çizelge 1.1 İndis değiştirme tablosu

Tensör Gösterimi	11	22	33	23 ve 32	31 ve 13	21 ve 12
Matris Gösterimi	1	2	3	4	5	6

σ_{ij} ve ϵ_{ij} 'nin matrisin gösterimi yapılabilir.

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{32} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{21} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & \dots & \dots & \dots & \dots & C_{16} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{61} & \dots & \dots & \dots & \dots & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{11} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{32} \\ 2\epsilon_{31} \\ 2\epsilon_{21} \end{bmatrix} \tag{1.24}$$

Zorlanma tensörü simetrik olduğundan burada bazı terimler tekrarlanmıştır. C ve S 'nin simetri özelliğinden yararlanılarak 6×6 'lık esneklik ve sertlik matrisleri elde edilir.

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & \dots & \dots & \dots & \dots & C_{16} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{61} & \dots & \dots & \dots & \dots & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix} \quad 1.25$$

$$\begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & \dots & \dots & \dots & \dots & S_{16} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{61} & \dots & \dots & \dots & \dots & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad 1.26$$

Yukarda bahsedilen simetri özelliklerinden yararlanılarak kübik sistemler için aşağıdaki sertlik katsayıları matrisi elde edilir. Kübik kristaller dört 3-kat ve üç 4-kat dönme simetrisine sahiptirler.

$$(C_{ij}) = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad 1.27$$

Burada bağımsız sertlik katsayılarının sayısı 3 'e iner ve 1.20 eşitliğindeki sertlik katsayıları matrisinin x_2 eksenini etrafında 4 kat dönme simetrisini de sağlar.

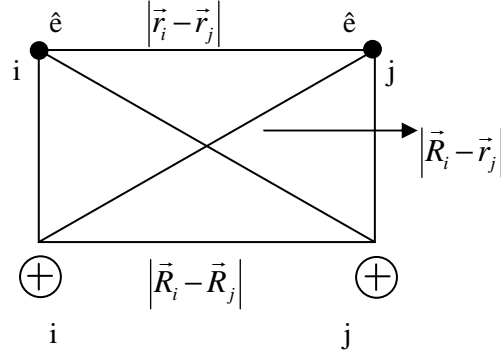
Bu alışmada Wien2k bilgisayar programının kristal yapıların özelliklerinin hesaplanması için kullanımı test edilecek, daha sonra da FeAl alaşımı için elde edilen deneysel sonuçlar baz alınarak bazı fiziksel, manyetik ve mekanik özellikler incelenecektir.

2. KUANTUM ÇOK CİSİM PROBLEMİNİ ÇÖZÜM YÖNTEMİ: YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ

Bir katı, ağır pozitif yüklü parçacıkların (çekirdekler) ve hafif negatif yüklü parçacıkların (elektronlar) bir topluluğudur. Eğer N tane çekirdek varsa, elektromanyetik olarak etkileşen $N + ZN$ tane parçacık problemi ile ilgilenilir [7]. Bu ise bir “çok cisim problemidir” ve bu parçacıklar çok hafif olduklarından kuantum mekaniği yöntemlerine ihtiyaç duyulur. Yani bir “kuantum çok cisim problemidir”. Bu sistemin çok-parçacık Hamiltonyeni aşağıdaki gibidir.

$$\hat{H} = \hat{T}_N(R) + \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{eN}(r, R) + \hat{V}_{ee}(r) + \hat{V}_{NN}(R)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad 2.1$$



Şekil 2.1 Çekirdekler ve elektronlar arasındaki etkileşmeler

M_i kütesine sahip çekirdekler \vec{R}_i ve m_e kütesine sahip elektronlar da \vec{r}_i yer vektörü ile tanımlanır. İlk terim çekirdekler için ikinci terim elektronlar için kinetik enerji operatörüdür. Son üç terim elektronlar ve çekirdekler arasındaki, elektronlar ve diğer elektronlar arasındaki, çekirdekler ve diğer çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşmesini tanımlar. Bu problemin bu şekliyle çözümü oldukça uzun zaman alacağından, çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda kabul edilebilir yaklaşık öz durumları bulabilmek için üç farklı seviyede yaklaşım yapılmıştır [7].

2.1. Seviye 1: Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Hamiltonyen iki veya daha fazla terime ayrılabilirdiğinden, bu yaklaşım; toplam özfonksiyonlara ayrılan Hamiltonyenin bireysel özfonksiyonlarının sonuçları olup, toplam özdeğerler de ayrılan Hamiltonyen terimlerinin bireysel özdeğerlerinin toplamıdır [17]. Genelleştirilmiş ilk koordinat için q_1 ve diğer koordinat için q_2 denirse;

$$\hat{H} = \hat{H}_1(q_1) + \hat{H}_2(q_2)$$

olur. Schrödinger eşitliği ise;

$$\hat{H}\psi(q_1, q_2) = E\psi(q_1, q_2)$$

dir. Buna göre bilinen toplam dalga fonksiyonu;

$$\psi(q_1, q_2) = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2)$$

şeklinde yazılır. Burada $\psi_1(q_1)$ ve $\psi_2(q_2)$ \hat{H}_1 ve \hat{H}_2 'nin özfonksiyonlarıdır. E_1 ve E_2 ise özdeğerleridir. Buna göre;

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(q_1, q_2) &= (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \\ &= \hat{H}_1\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) + \hat{H}_2\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \\ &= E_1\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) + E_2\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \\ &= (E_1 + E_2)\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \\ &= E\psi(q_1, q_2) \end{aligned}$$

eşitliği elde edilir.

Böylece \hat{H} 'nin özfonksiyonları \hat{H}_1 ve \hat{H}_2 'nin özfonksiyonlarının sonuçlarıdır. Özdeğerlerde \hat{H}_1 ve \hat{H}_2 'nin özdeğerlerinin toplamıdır. Relativistik olmayan Hamiltonyen sabit olduğu için, elektronik (elektron-elektron etkileşmesi) ve nükleer (çekirdek-çekirdek etkileşmesi) etkileşmelerin toplam dalga fonksiyonunu aşağıdaki gibi yazılır [17].

$$\psi(r, R) = \psi_e(r)\psi_N(R)$$

Burada bütün elektronik etkileşmeler r , bütün nükleer etkileşmeler de R ile gösterilir. Bu Born-Oppenheimer yaklaşımı olup, bu yaklaşıma göre Hamiltonyen denklemi, başta tanımlandığı gibi;

$$\hat{H} = \hat{T}_N(R) + \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{ee}(r) + \hat{V}_{eN}(r, R) + \hat{V}_{NN}(R) \quad 2.2$$

şeklinde yazılır [18].

Çekirdekler çok daha ağır parçacıklar olmaları nedeni ile elektronlardan çok daha yavaştır. Elektron ve çekirdek kütle oranı $\left(\frac{m}{M_A} \approx \frac{1}{10000}\right)$ olduğundan çekirdekler sabit konumlarında “dondurabilir”, yani çekirdeğin konumu eylemsiz referans sistemi olarak kabul edilir. Elektronların da bunlarla bir anlık dengede oldukları var sayılır. Çekirdek durgun olduğundan kinetik enerji sıfırdır. Bu durumda;

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{eN}(r; R) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{ee}(r) \quad 2.3$$

ve Schrödinger denklemi de;

$$\hat{H}_{el}\phi_e(r; R) = E_{el}\phi_e(r; R) \quad 2.4$$

şeklinde yazılır.

Bu “sabitlenmiş-çekirdek” Schrödinger eşitliğidir. Yukarıdaki eşitlikte $\hat{V}_{NN}(R)$ genellikle ihmal edilir. Böylece eşitlik sadece R parametresine bağlı olur. Çünkü etkileşme sürecinde R sabit olduğundan $\hat{V}_{NN}(R)$ sabit olur. Bu durumda özdeğerler de sabit bir oranda değişir.

Bu kabullere göre eşitlikler;

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{ee}(r) + \hat{V}_{eN}(r; R) \quad 2.5$$

$$\hat{H}_e \phi_e(r; R) = E_e \phi_e(r; R) \quad 2.6$$

olur [18]. Burada $\hat{T}_e(r)$ elektronların kinetik enerjisi, $\hat{V}_{ee}(r)$ $\hat{e}-\hat{e}$ etkileşmesinden dolayı potansiyel enerji ve $\hat{V}_{eN}(r; R)$ elektronlar ile çekirdekler arasındaki potansiyel enerjidir.

Bu yaklaşımlarla görüyoruz ki çok cisim probleminde sadece elektronlar rol oynarlar. Çekirdekler bu durumda etkisiz olup, ancak belirli bir pozitif yük kaynağına indirgenirler. Yani elektron bulutuna sadece “dış etki” de bulunurlar. Bu yaklaşıma göre birbirleriyle etkileşen ve çekirdeklerin potansiyelinde hareket eden “NZ” tane negatif parçacıklar topluluğu vardır.

Born-Oppenheimer yaklaşımının (2.1) eşitliğinden şu sonuç anlaşılır: Çekirdek hareket etmediğinden, kinetik enerjileri sıfır olur ve kinetik enerji terimi yok olur. \hat{V}_{NN} terimi ise bir sabite indirgenir. Sonuçta elimizde elektron gazının kinetik enerjisi, $\bar{e}-\bar{e}$ etkileşiminden dolayı potansiyel enerji ve çekirdeğin potansiyelinde hareket eden elektronların potansiyel enerjisi kalır. Burada dikkat edilmesi gerekir ki (2.5) denklemi kinetik ve $\bar{e}-\bar{e}$ terimlerine bağlı olarak sadece çok elektron sistemi ile ilgilenildiğini gösterir [7].

2.2. Seviye 2: Yoğunluk Fonksiyonel Teori

Bu teorinin tarihi 20. yüzyılın ilk otuzlu yıllarına kadar gider. DFT metodu, Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya konulmuş iki teorem yardımıyla 1964 yılında kurulmuştur [2].

Birinci seviye yaklaşımından (Born-Oppenheimer) elde ettiğimiz kuantum çok cisim problemi ilk orijinal halinden oldukça basittir. Fakat hala çözülmesi oldukça zordur. Denklem (2.5)'i daha incelenabilir formda bir yaklaşıma indirgeyecek çeşitli metotlar vardır. Bunların en önemlisi Hartree-Fock (HF) metodudur [19]. Bu metot, atomlar ve moleküller için daha kullanışlıdır. Bu nedenle daha çok kuantum kimyasında kullanılmaktadır. Bununla beraber, bu metot katılar için daha az doğru sonuç vermektedir. Bu nedenle, HF metodu ile katı sistemler için işlem yapılmaz. Bu çok daha kapsamlı ve daha uygun bir metot olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin (DFT) tanımlanması ile aşılmıştır [2 ve 20]. HF metodu gibi, DFT metoduda kuantum çok cisim problemini çözmek için genel bir metottur, bu metod aynı zamanda katıların özdeğer ve özfonksiyonlarının elde edilmesinde de kullanılır. Bu durum aynı zamanda çok cisim probleminin çözümü için büyük katkıda bulunur. Yöntem en düşük seviye yaklaşıklıklarında kayda değer doğruluklar gösterir ve kısa süreli değişken yoğunluklar altındaki çoğu problemlerde başarıyla kullanılır [21]. DFT metodu HF metodunda olduğu gibi sadece elektron gazına değil, aynı zamanda nükleer modeller oluşturmak için proton-nötron gazına da uygulanabilir [7].

2.2.1. Hohenberg ve Kohn Teoremleri

Green fonksiyonunun self-enerji formülasyonu çok farklı sistemlerde etkileşen parçacıkların fiziğinin tanımlanmasında kullanılabilirler. Bu özelliğinden dolayı birçok durum için uygun olmayabilir. İterasyon işlemleri birçok yön için de sonuca ulaşmak için kullanılabilir, çünkü hangi yönde uygulanmasının doğru olduğu kesin değildir. Bu yüzden üzerinde çalışılan sistemlerin fiziksel özelliklerinin ya da kullanışlı bir alternatif bakış açısının getirilmesi için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan biri de Hohenberg-Kohn Teoremidir[21].

Birinci teorem: Yoğunluk fonksiyonel teorisidir. Bu teori Hohenberg tarafından geliştirilmiştir, Kohn ve Sham da benzer tekniği değişken olduğu düşünülen elektron yoğunluğunda sistemin taban durum özelliklerini bulmak için kullanırlar[21]. Hohenberg ve Kohn, $\rho(\vec{r})$ taban durumu yoğunluğunun değişken olduğunu, aynı zamanda da çok-elektron sisteminin (atom, molekül ve katı) taban durum yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ ile dış potansiyel $V_{dış}$ arasında bire-bir uyumun olduğunu gösterdiler.

Karşılıklı Coulomb ve yoğunluk $\rho(r)$ etkisi altında hareket eden ve geniş bir hacimde hapsedilmiş birçok elektron dikkate alınır. Hamiltonyen denklemini de

$$H = T + V + V_{dış} \quad 2.7$$

olarak tanımlanır[2].

Kolaylık olsun diye dejenere durumlar dikkate alınmayacağı için ψ taban durumu dalga fonksiyonu olmak üzere taban durumu yoğunluğu;

$$\rho(\vec{r}) \equiv (\psi, \psi^*(r)\psi(r)\psi) \quad 2.8$$

şeklinde tanımlıdır [2]. Yoğunluk bazı iç potansiyellere bağlıdır. Bunun tersine, aynı $\rho(r)$ için etkisi olan bazı dış potansiyelleri de hesaba katarak, dış fonksiyonun yoğunluğun birim fonksiyonu olduğunun gösterilmesi kolaylaşır. Bu taban durum enerjisinin minimum olmasına yol açar[21]. Farklı bir taban durumu yoğunluğu farklı bir ψ' dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Eğer bu iki durum arasındaki yoğunluk farkı, $\rho'(r) - \rho(r) = \text{sabit}$ değilse farklı bir Schrödinger eşitliği sağlanıncaya kadar ψ' , ψ dalga fonksiyonunu karşılamıyor demektir.

Hamiltonyen ve taban durumu enerjileri arasındaki eşitlik;

$$E' = (\psi', H'\psi') < (\psi, H'\psi) = (\psi, (H + V' - V)\psi) \quad 2.9$$

dir. İki durum arasındaki enerji ilişkisi de;

$$E' < E + \int [(v'(r) - v(r))\rho(r)]dr \quad 2.10$$

yazılır. Değiş-tokuş etkisi dikkate alınarak benzer eşitlik,

$$E < E' + \int [(v(r) - v'(r))\rho(r)]dr \quad 2.11$$

yazılır. 2.10 ve 2.11 eşitlikleri taraf tarafa toplanırsa,

$$E + E' < E + E' \quad 2.12$$

sonucuna ulaşılır ki sistemin Hamiltonyeni bir sabit olur. Böylece V_{du} potansiyeli sadece $\rho(r)$ 'nin fonksiyoneliidir [2].

Buradan anlaşılmaktadır ki belirli birçok-elektron sistemi (2.5) Hamiltonyeni ile verilen tek bir dış potansiyele sahiptir. Dikkat etmek gerekir ki, yoğunluk fonksiyonel teorisi taban durumlara uygulanır. Bu da genelleştirilmiş durumların beklenen özelliklerini kolayca verir[21]. Schrödinger denklemi de, tek bir taban durumuna ait çok parçacık dalga fonksiyonunu verir. Bu dalga fonksiyonuna karşılık gelen elektron yoğunluğu kolaylıkla bulunur. Böylece, dış potansiyel kendisine karşılık gelen çok iyi tanımlanmış tek bir taban durumu yoğunluğuna dönüşür. Araştırmalar göstermektedir ki, yoğunluk fonksiyonu dalga fonksiyonundan daha az bilgi içermektedir. Eğer bu iddia doğruysa, tek bir dış potansiyeli bulmak mümkün olmayabilir. Sadece taban durumu yoğunluğu verilmiş ise, Hohenberg ve Kohn'un ilk teoremi tam olarak bunun mümkün olduğunu söyler. Bu da gösteriyor ki, yoğunluk fonksiyonu da en azından dalga fonksiyonunun sahip olduğu içeriğe sahiptir. Yani, bir atom, molekül ya da katı hakkında muhtemel tüm etkileşmeler bilinir. Bundan dolayı gözlenebilir tüm nicelikler sadece yoğunluğun fonksiyonu şeklinde yazılabilir [7].

İkinci Teorem: Değişim Prensibi

Taban durumu toplam enerji fonksiyonu;

$$E_{V_{dis}}[\rho] = \underbrace{\langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \psi | \hat{V}_{dis} | \psi \rangle \quad 2.13$$

$$E_{V_{dis}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{dis}(\vec{r}) d\vec{r} \quad 2.14$$

şeklinde tanımlıdır.

Açıkça $\rho(r)$ doğru değeri için $E_{V_{dis}}[\rho]$ taban durumu enerjisine eşittir. Burada ki Hohenberg-Kohn yoğunluk fonksiyonu $F_{HK}[\rho]$ herhangi birçok elektron sistemi için geneldir.

Bir N parçacıklı sistem için $\hat{\rho}(\vec{r})$ yoğunluk operatörü aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \rho(\vec{r}_i - \vec{r}) \quad 2.15$$

Bunun çok cisim dalga fonksiyonu ψ için çözümü yoğunluğu verir.

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \langle \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{\rho}(\vec{r}) | \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \\ &= \langle \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) | \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i \equiv \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) \\ &\quad \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i \equiv \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \end{aligned} \quad 2.16$$

Taban durumu yoğunluğunun bilindiği kabul edilirse, dış potansiyelden toplam enerjiye katkı tam olarak hesaplanabilir. F_{HK} fonksiyonu için tam bir ifade bilinmesine rağmen yine de F_{HK} çekirdekler ve konumları hakkında yeterli içeriğe sahip olmadığından, herhangi bir çok-elektron sistemi için genel bir fonksiyon olarak kabul edilir. Bunun anlamı prensipte $F_{HK}[\rho]$ için tasarlanan her bir atom, molekül ya da katı için kullanılacak bir ifade olmasıdır [7]

İkinci teorem, taban durumu yoğunluğunu bulmak için Rayleigh-Ritz'in değişim prensibini[2] kullanmayı mümkün kılar. Sonsuz sayıda ihtimal yoğunluklarının içinden $E_{V_{dış}}[\rho]$ 'yu minimum yapan bir tanesi de dış potansiyel $V_{dış}(\vec{r})$ 'ye karşılık gelen taban-durumu yoğunluğudur.

Enerji fonksiyonu $E_{V_{dış}}[\rho]$ 'nin anlamı şudur: katı için belirli bir $V_{dış}$ potansiyele karşılık gelen $\rho(r)$ yoğunluğu hesaplandığında, taban durumu enerjisini verir.

$E_{V_{dış}}[\rho]$ 'yu kararlı yapan ve taban durumu yoğunluğundan farklı herhangi bir $\rho_i(\vec{r})$ yoğunluğu, bir uyarılmış durum yoğunluğu olup, uyarılmış durum enerjisi de $E_i = E_{V_{dış}[\rho=\rho_i]}$ dır. Bu yerde de $E_{V_{dış}}[\rho]$, tüm uyarılmış durum yoğunluklarında kararlı olmaz. Eğer $\rho_j(\vec{r})$ böyle bir yoğunluk $E_j = E_{V_{dış}[\rho=\rho_j]}$ ise E_j ' uyarılmış durum enerjisine göre daha düşük seviyededir [7].

2.2.2. Kohn-Sham Denklemleri

Kinetik enerjinin toplam enerjiye katkısı oldukça büyüktür. Bu yüzden Thomas-Fermi-Wezsacker modelinin kinetik enerjisinde %1'lik bir hata dahi DFT'nin yararlı bir biçimde kullanılmasını engeller. Bu yüzden DFT'nin kullanımından Kohn-Sham denklemleri bulunana kadar kaçınıldı[22]. 1965 yılında yayınlanan Kohn-Sham denklemleri DFT'yi pratik bir sonuca dönüştürdüler [20]. Bu denklemler taban durumu yoğunluğunu elde etmede pratik bir kullanışa sahiptirler. Sırasıyla tam ve Hartree-Fock Hamiltonyenlerine karşılık gelen $E_e[\rho]$ ve $E_{HF}[\rho]$ toplam enerji fonksiyonlarıdır. (Bu kademedен sonra kolaylık olması için kare parantezler kaldırılır) [7].

Buna göre;

$$E_e = T + V \quad 2.17$$

$$E_{HF} = T_0 + \underbrace{(V_H + V_x)}_V \quad 2.18$$

şeklindedir.

Buradaki T kinetik enerji, $V \bar{e} - \bar{e}$ etkileşimine ait potansiyel enerji fonksiyonelleri, T_0 etkileşmeyen \bar{e} gazının kinetik enerji fonksiyoneli, V_H Hatree katkısı ve V_x 'de değiş-tokuş katkısıdır. Denklem (2.17)'den (2.18)'i çıkartılığında, karşılıklı etkileşme fonksiyoneli

$$V_c = T - T_0 \quad 2.19$$

olarak elde edilir. Toplam enerjiye değiş-tokuşun katkısı Hartree-Fock çözümünde bulunan fakat Hartree çözümünde bulunmayan katkı olarak tanımlanır [7].

Açıktır ki bu değiş-tokuş katkısı;

$$E_H = T_0 + V_H \quad 2.20$$

şeklinde verilen Hatree fonksiyonu için,

$$V_x = V - V_H \quad 2.21$$

olarak tanımlanır. Bu bilgilere göre, Hohenberg-Kohn fonksiyoneli aşağıdaki gibi yeniden düzenlenebilir.

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 = T_0 + V + \underbrace{(T - T_0)}_{V_c} \\ &= T_0 + V + V_c + V_H - V_H = T_0 + V_H + V_c + \underbrace{(V - V_c)}_{V_x} = T_0 + V_H + \underbrace{(V_x + V_c)}_{V_{xc}} \end{aligned} \quad 2.22$$

Burada V_{xc} değiş-tokuş-korelasyon enerji fonksiyonelidir. Bu fonksiyonelin katkılarının zorluklar içerip içermediği tam olarak bilinemez. Biran için V_{xc} 'nin bilindiği kabul edilirse, açık bir şekilde taban durumu enerji fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$E_{V_{dış}}[\rho] = \underbrace{T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho]}_{E_{HK}} + \int \rho(\vec{r}) V_{dış}(\vec{r}) d\vec{r} \quad 2.23$$

Kohn ve Sham göstermiştir ki çok elektron problemini kendisiyle uyumlu tek elektron probleminin eşlenik takımıyla değiştirebilmek mümkündür [20].

Toplam enerji fonksiyonu birkaç terimin toplamıdır. Durgun bir potansiyelde etkileşen homojen olmayan \bar{e} gazının taban durumu enerjisi;

$$E_{V_{dış}}[\rho] = \int V_{dış}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad 2.24$$

olarak yazılabilir [20].

Burada $T_0[\rho]$, $\rho(r)$ yoğunluklu etkileşmeyen elektron sisteminin kinetik enerji ve $E_{xc}[\rho]$ da ρ yoğunluklu homojen \bar{e} gazının \bar{e} başına değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir. Keyfi bir $\rho(r)$ için $E_{xc}[\rho]$ basit ve tam bir sonuç vermez. Buna karşılık eğer $\rho(r)$ yeterli bir şekilde yavaşça değişiyorsa

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad 2.25$$

eşitliği yazılabilir.

Kohn ve Sham teoremine göre, eşitlik (2.25) de, incelenen sistemlerdeki değiş-tokuş korelasyon etkilerini uygun bir gösterimini içerir [20].

Taban durumu yoğunluğunu bulmak için 2.23. bağıntısı iki dış potansiyele konu olacak şekilde etkileşmeyen klasik elektron gazının bir enerji fonksiyoneli şeklinde yorumlanabilir. Bu dış potansiyellerden biri çekirdekte, bir diğeri ise değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinden kaynaklanır [7]. Kohn-Sham Hamiltonyeni;

$$\hat{H}_{ks} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{dış} + \hat{V}_{xc} \quad 2.26$$

$$\hat{H}_{ks} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \int \rho(r) V_{du}(r) dr + V_{xc} \quad 2.27$$

şeklinde. Burada değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$$

şeklinde fonksiyonel türev olarak verilmektedir. Kohn-Sham teoremi bir N-elektronlu sistemin tam taban durumu yoğunluğu $\rho(\vec{r})$,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) \phi_i^*(\vec{r}) \quad 2.28$$

olmak üzere yeniden düzenlenebilir. Burada $\phi_i(\vec{r})$ tek-parçacık dalga fonksiyonları Kohn-Sham denkleminin N tane en düşük enerji çözümleri olmak üzere, K-S teoremi

$$\hat{H}_{ks} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad 2.29$$

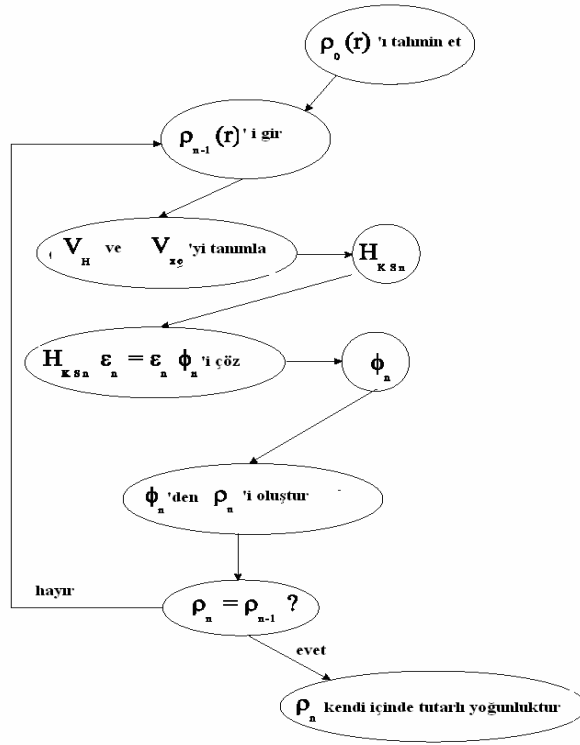
şeklinde yazılabilir [7].

Taban durumu yoğunluğunu bulmak için, Schrödinger denklemine benzeyen ancak etkileşmeyen tek-parçacık denklemlerinin çözümleri kullanılabilir. Bilinen çözümler $\bar{e}-\bar{e}$ etkileşmesinden dolayı n. mertebeden diferansiyel denkleme götürürki, bu çözüm oldukça uzun süre alır.

Burada dikkat edilmesi gereken nokta, ϕ_i tek-parçacık dalga fonksiyonları, \bar{e} 'nin dalga fonksiyonları değildir. Bunlar doğrudan fiziksel bir anlamı olmayan matematiksel parçacıkları tanımlamaktadır. Bu yöntem “sanki parçacıkların” hepsinin üzerinden hesaplanan yoğunluğun, doğrudan \bar{e} yoğunluğuna ulaşılmasını sağlar.

V_H Hartree operatörü ve V_{xc} değiş-tokuş ve korelasyon operatörünün her ikisi de $\rho(r)$ yoğunluğuna bağlıdır. Diğer bir deyişle araştırılacak ϕ_i 'ye de bağlıdır. Bunun anlamı kendi kendine tutarlı bir problem ile ilgileniliyor demektir. Çözümler (ϕ_i) orijinal denklemi (H_{ks} deki V_H ve V_{xc}) ye göre belirlenir ve denklem, çözümleri bilinmeden önce yazılamaz ve çözülemez. Bundan kurtulmak için tekrar eden bir işlem gerekir [7].

Hartree-Fock teorisinde olduğu gibi, Kohn-Sham denklemleri taban durum üzerinden orbitallerin genişletilmesi ile çözümleri. DFT'nin en büyük avantajı, uygulanırken alışıla gelmiş benzer gösterimlerden daha az taban durum tanımlamasına gereksinim duyulmasıdır.



Şekil 2.2 Hartree-Fock ya da Kohn-Sham denklemlerinin çözümünde kendi içinde tutarlı olan yöntemde ki n tekrarlama için akış şeması

Yukarıdaki şekil 2.2.e göre:

- i. ρ_0 başlangıç yoğunluğu tahmin edilir ve bundan H_{ks1} hamiltonyeni elde edilir.
- ii. Özdeğer problemi çözülür ve ρ_1 yoğunluğunun türetebileceği ϕ_1 elde edilir.
(Büyük bir olasılıkla ρ_0, ρ_1 'den farklı olacaktır.)
- iii. ρ_1, H_{ks2} 'yi elde etmede kullanılır ve bundan da ρ_2 elde edilir;
- iv. v.b işlem bu şekilde devam edebilir ve bu yolla H_{ksf} 'den meydana gelen bir ρ_f yoğunluğuna yakınsanır ki bu son yoğunluk ta Hamiltonyen'e uygundur.
- v. Son yoğunluk Hamiltonyende kullanılır.

2.2.3. Değiş-tokuş karşılıklı etkileşme fonksiyonu

Yukarıda tanımlanan Kohn-Sham işleminde, Born-Oppenheimer yaklaşımından farklı olarak başka hiç bir yaklaşım yapılmamıştır. Yukarıdaki yaklaşımlarda değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli ihmal edilmiştir. Bu yaklaşımda değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu teoriye dahil edilecektir.

Khon-Sham teorisi kinetik enerjinin kimyasal doğrulukta hesaplanmasına olanak sağlar, ve tüm ihtiyaç duyulan doğru değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisinin en basit biçimi Dirac değiş-tokuş terimidir[22]

(2.29) eşitlik sisteminin bütün çözümlerinin elektron yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olduğu görülür. Bu denklemin çözümünü, örneğin Hartree-Fock eşitliğini, daha kolay hale getiren etkin potansiyelin yer vektörüne bağlı olmasıdır. Bu yüzden Hartree yaklaşımında olduğu gibi fazla karmaşıklık yoktur. Ancak, bu sadece değiş-tokuş korelasyon enerjisi yerel yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak tanımlandığında doğru olur. Bu şekilde bir metod yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) olarak bilinir [23]. LDA'da, bir elektron sisteminin değiş-tokuş korelasyon enerjisi, elektron gazında \mathbf{r} noktasında elektron başına karşılıklı etkileşme enerjisi varsayılarak oluşturulur. Değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad 2.30$$

Burada ϵ_{xc} , r noktasında aynı elektron yoğunluğuna sahip olan homojen elektron gazında elektron başına değiş-tokuş-korelasyon enerjisine eşittir. Bu durumda karşılık gelen değiş-tokuş korelasyon potansiyel:

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(r)} = \epsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \epsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad 2.31$$

Kohn-Sham orbital denklemleri:

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{du}(r) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}^{LDA}(r) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad 2.32$$

2.32 denkleminin çözümü Kohn-Sham yerel yoğunluk yaklaşımı (KS-LDA) tanımlar. Bu da literatürde temelde basitçe LDA metodu olarak bilinir.

$\epsilon_{xc}(\rho)$ fonksiyonu değiş-tokuş ve korelasyon olarak ikiye bölünebilir:

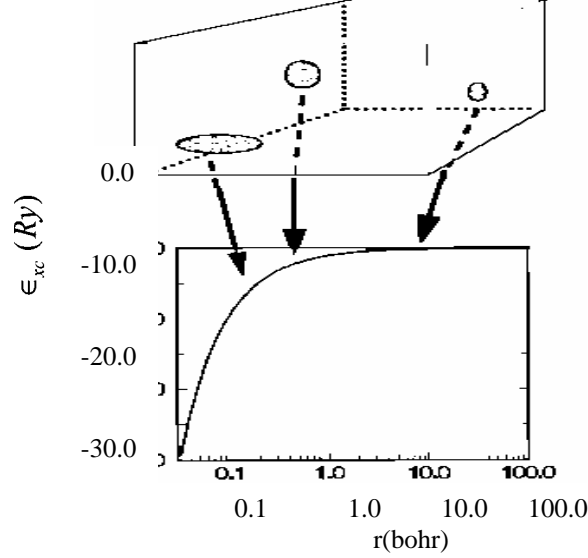
$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad 2.33$$

Değiş tokuş kısmı zaten biliniyor. Bu da Dirac değiş-tokuş enerji fonksiyoneli ile aşağıdaki gibi verilir [24].

$$\epsilon_{xc}(\rho) = -C_x \rho(r)^{1/3}, C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad 2.34$$

Burada homojen elektron gazı için $\epsilon_{xc}(\rho)$ sayısal olarak bilinmektedir.

Bu teoremin anlamı ise; belirli bir $\rho(\vec{r})$ yoğunluğuna bağlı olarak değiş-tokuş (ϵ_x) korelasyon (ϵ_c) enerjisi, madde sabit yoğunluklu sonsuz küçük hacimlere bölünerek bulunabilir. Bu şekilde her bir hacim, toplam değiş-tokuş-korelasyon enerjisine eşit miktarda katkıda bulunur ki, bu ise orijinal maddenin bu hacimde sahip olduğu yoğunluğun sabit olmasıdır.



Şekil 2.3 LDA Teoreminin şekille ifadesi.
(Yatay eksen homojen elektron gazının yoğunluğunu, dikey eksen ise homojen elektron gazının değiş tokuş-karşılıklı etkileşme enerjisini gösterir)[25]

Maddenin her bir sonsuz küçük hacmi değiş tokuş-korelasyon enerjisine aynı sonsuz küçük hacmi işgal eden ve bu hacimdeki orijinal maddenin yük yoğunluğu gibi aynı (toplam) yük yoğunluğuna sahip bir homojen elektron gazının katkısına eşit miktarda katkıda bulunur. Yani her bir sonsuz küçük hacimde gelen katkılar birbirine eşittir [25].

Hiçbir teori E_{xc} 'nin bu formda olmasını doğrudan sağlamaz. Bu sadece kabul edilebilir bir tahmindir. Bu düzenleme ile LDA'nın yavaş değişen yoğunluklu sistemler için daha iyi performans göstermesi beklenir. Fakat oldukça sürpriz bir şekilde diğer birçok (gerçek) durumlarda da çok hassas olduğu görülmüştür [7].

LDA'yı daha da iyileştirmek için atılacak bir sonraki adım, her bir sonsuz küçük hacmin değiş-tokuş-korelasyonuna katkısını sadece bu hacimdeki yerel yoğunluğa bağımlı kılmak değil, aynı zamanda komşu hacimlerdeki yoğunluklara da bağımlı kılmaktır. Diğer bir deyişle, yoğunluğun gradyenti rol oynayacaktır. Bu nedenle bu yaklaşım Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) adını almaktadır [26].

2.2.4. Seviye 3: Denklemlerin Çözümü

2.27 eşitliği seviye 2'deki yaklaşımda olduğu gibi ister HF ya da isterse de DFT kullanıldığında, aşağıdaki şekilde sonsuz sayıda tek-elektron denklemlerine dönüştürülür. (m, denklemlerdeki dereceyi temsil eden bir tamsayıdır) [7].

$$\left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_m^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_\alpha + V_{du}}_{\hat{H}_{sp}} \right) \phi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \phi_m(\vec{r}) \quad 2.35$$

\hat{H}_{sp} tek-parçacık hamiltonyeni olarak adlandırılır. HF için, V_α değiş-tokuş operatörüdür. ϕ_m ' ler HF için bir-elektron (ya da parçacık) orbitalleridir. Değiş-tokuş etkileri tam olarak işleme sokulmasına rağmen korelasyon etkileri hiç dahil edilmemiştir. Bu etkiler ise sadece HF-metodu ile yapılan çalışmalarda ilave edilir [7].

V_α ; DFT, L(S)DA, GGA ve diğer yaklaşımlar için de değiş-tokuş korelasyon operatörüdür. Değiş-tokuş ve korelasyonun her ikisinde de işleme sokulmuş ancak ϕ_m ' ler yaklaşık olarak matematiksel tek parçacık orbitalleri olarak tanımlanmıştır [7].

Hartree-Fock ve Kohn-Sham denklemleri arasındaki benzerliğin anlamı, aynı matematiksel yöntemlerin bunları çözmeye kullanılmasıdır. Birçok metotta “çözümün” verilen ϕ_p^b temel seti ile ϕ_m ' yi ifade etmede ihtiyacımız olan C_p^m katsayılarını bulmaktır. C_p^m , sonsuz set katsayısıdır.

$$\phi_m = \sum_{p=1}^p C_p^m \phi_p^b \quad 2.36$$

ϕ_m dalga fonksiyonları sonsuz boyutlu bir fonksiyon uzayına aittir ve P bu nedenle prensipte sonsuzdur. Pratikte, temel fonksiyonlar ancak sınırlı sayıda kullanılır. Böyle bir sınırlı değer, tam olarak ϕ_m 'yi tanımlayacaktır.

Seçilen bir temel seviyeye sahip olduğunda (aynı zamanda p için sonlu bir değer için) denklem (2.35) bir özdeğer problemi gibi ele alınarak çözülebilir [7].

Buna göre verilen herhangi bir m için, denklem (2.36) denklem (2.35)'de yerine koyulur ve $\langle \phi_i (i = 1, \dots, p) \rangle$ ile soldan çarpılırsa;

$$\langle \phi_i | \hat{H}_{sp} | \phi_j \rangle - \epsilon_m \langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0$$

$$\phi_i = \sum_{p=1}^p C_p^m \phi_p^b \quad \text{olduğundan,}$$

$$\sum_{p=1}^p C_p^m (\langle \phi_i^b | \hat{H}_{sp} | \phi_j^b \rangle - \epsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle) = 0 \text{ şeklinde karakteristik denklem elde edilir.}$$

Bu denklemi matris şeklinde aşağıdaki gibidir:

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_i^b | \hat{H}_{sp} | \phi_j^b \rangle - \epsilon_m \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad 2.37$$

Bu matris kümesi temel durumlardaki tek parçacık Hamiltonyeninin matris elemanlarından ve S_{ij} üst üste binmiş matris elemanlarından meydana gelir. Aynı zamanda bu matrisin temel kümesi ortonormal ise üst üste binmiş matris bir birim matrisdir. Hamiltonyen matrisinin köşegenleştirilmesi, p özdeğerlerini ve tanımlanan seviyedeki p özfonksiyonlarının herbirisini ifade eden p katsayılarını verir. (Eğer daha fazla özfonksiyon

gerekliyse, p artırılmalıdır). Daha fazla p özfonksiyonları daha iyi bir yaklaşım demektir. Ancak denklem (2.37)'deki matrisin köşegenleştirilmesi ve özdeğer problemlerinin çözümü de çok fazla zaman alır.

Bu zorluğun aşılması için m 'nin (n, \vec{k}) kuantum sayılarına karşılık geldiği, her bir \vec{k} dalga fonksiyonu için farklı bir temel kullanılmasının mümkün ve avantajlı olduğu bilinmektedir. Bu durumda p 'nin boyutu oldukça küçülür.

Eğer temel fonksiyonlar ϕ_m 'ye çok benzerse, dalga fonksiyonunu hassas bir şekilde tanımlamada bunların çok azına ihtiyaç duyulacaktır ve bu durumda p ve matris boyutu küçük olacaktır. Böyle bir temel küme “etkin” olarak adlandırılır. Bununla beraber, böyle bir problemi çözmeye başlamadan önce problemin genel çözümünün hemen hemen bilindiği kabul edilir. Bu nedenle böyle bir temel küme çok genel olamaz. Ancak bazı özel problemler için çok çabuk çözüm verebilir. Bu durumda birçok özfonksiyonlar tam doğru olarak tanımlanamaz. Diğer bir durumda ise, p ihtiyaçtan çok daha fazladır. Bu nedenle p 'nin sınırlandırılması yaklaşık olarak bulunan özfonksiyonların kabul edilemez olacağı sonucunu verir. Bu yaklaşımlar temel fonksiyondan çok fazla özellik taşırlar ve bu nedenle böyle kümeler “tarafli” olarak adlandırılır. Bütün bu yaklaşımlara rağmen teorik katıhal fiziğinde aynı anda etkili ve tarafsız bir temel küme bulunabilir [7].

2.2.4.1. Özdeğerler ve Özvektörlerin Bulunması

(\vec{e}_1, \vec{e}_2) baz grubuyla vektör uzayını inceleyelim. (\mathbb{R}^n , kolaylık için $n = 2$ alalım.)

Bu vektör uzayının ortogonal olması şart değildir. Bu baz ile ilgili olarak her \vec{x} vektörü (x_1, x_2) gibi iki notasyon ile tanımlanabilir. \hat{H} 'nin yanında \vec{x} 'i kullanabilmek için bir operatör belirlenir. Yani eşitlik bir $\vec{y} = (y_1, y_2)$ vektörüne denkleştirilebilir.

$$\hat{H} \vec{x} = \vec{y} \quad 2.38$$

Herhangi bir vektör için \hat{H} dönüşümü altında \vec{x} 'in bütün baz vektörleri bulunabilir. Yani kendisi ile paralel:

$$\hat{H} \vec{x} = \lambda \vec{x} \quad 2.39$$

denklemini yazılır. Bu durumda kullanılan baz vektörleri yeniden yazılır ve (x_1, x_2) için çözüm aranır.

$$\hat{H}(x_1 \vec{e}_1 + x_2 \vec{e}_2) = \lambda(x_1 \vec{e}_1 + x_2 \vec{e}_2) \quad 2.40$$

bu eşitlik sırasıyla \vec{e}_1 ve \vec{e}_2 ile çarpılıp yeniden yazılabilir.

$$x_1 \vec{e}_1 \cdot (\hat{H} \vec{e}_1) + x_2 \vec{e}_1 \cdot (\hat{H} \vec{e}_2) = \lambda(x_1 \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_1 + x_2 \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2) \quad 2.41$$

$$x_1 \vec{e}_2 \cdot (\hat{H} \vec{e}_1) + x_2 \vec{e}_2 \cdot (\hat{H} \vec{e}_2) = \lambda(x_1 \vec{e}_2 \cdot \vec{e}_1 + x_2 \vec{e}_2 \cdot \vec{e}_2) \quad 2.42$$

Eşitlik (2.39) ve (2.40) matris notasyonunda aşağıdaki gibi düzenlenir.

$$\begin{bmatrix} \vec{e}_1 \cdot (\hat{H} \vec{e}_1) & \vec{e}_1 \cdot (\hat{H} \vec{e}_2) \\ \vec{e}_2 \cdot (\hat{H} \vec{e}_1) & \vec{e}_2 \cdot (\hat{H} \vec{e}_2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} - \lambda \begin{bmatrix} \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_1 & \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 \\ \vec{e}_2 \cdot \vec{e}_1 & \vec{e}_2 \cdot \vec{e}_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad 2.43$$

Bu matris $H \vec{x} = \vec{y}$ şeklinde ifade edilebilir ise aşağıdaki gibi yazılır.

$$\begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix} \quad 2.44$$

Burada H_{ij} ler bilinmektedir. Her bir \vec{x} vektörü için \hat{H} 'nın etkileri matris çarpımı tarafından bulunabilir.

İkinci matrisin elemanları (S_{ij}) sadece baz vektörleri tarafından tanımlanmaktadır. Bu matrise üst üste çakışma matrisi denir. Bu yazılım ile (x_1, x_2) yazılımları bulunur.

$$\begin{bmatrix} H_{11} - \lambda S_{11} & H_{12} - \lambda S_{12} \\ H_{21} - \lambda S_{21} & H_{22} - \lambda S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad 2.45$$

λ parametresi hariç sol taraftaki matris tümüyle bilinmektedir. λ 'nın her bir değeri için, eşitlik (2.45) x_1 ve x_2 için çözülebilir. λ 'nın bütün değerleri için, matrisin determinanı sıfırdan farklı olacak, o zaman (2.45) eşitliği bir tek çözüme sahip olur ki, bu da (0,0)'dır. Bu vektör orijinal \vec{x} ile paraleldir. Fakat daha önemli olan farklı ilginç çözümlerin bulunabilir olmasıdır. Yalnız λ 'nın bu değerleri için gözlenen determinant aşağıdaki gibi olur. Çünkü ortogonal bir matris için $\det B = |H - \lambda S| = 0$ dır [27].

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \lambda S_{11} & H_{12} - \lambda S_{12} \\ H_{21} - \lambda S_{21} & H_{22} - \lambda S_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad 2.46$$

Yukarıdaki denkleme \hat{H} 'nın karakteristik eşitliği denir. $\det B = |H - \lambda S| = 0$ denkleminin özdeğer probleminin anlamlı çözümleri olması için, sağlanması gereken denklemin özdeğer problemine karakteristik denklem denir. Karakteristik eşitliğin köklerine \hat{H} 'nın özdeğerleri denir. Eğer $\lambda = \lambda_1$ ise, $[H - \lambda_1 S][x] = [0]$ denklemi sonsuz sayıda çözüme sahiptir. Gerçekten $(x_1 = a, x_2 = b)$ bir çözüm ise (β_a, β_b) de bir çözümdür. β , herhangi bir gerçek sayıdır. Bu çözüm metodu bizim baştaki ihtiyacımızı giderir. \hat{H} , eğer \vec{x} ile paralel bir \vec{x} vektörüne dönüşürse $\beta \vec{x}$ de aynı işlemi yapar. Bundan dolayı, n farklı özdeğerlerine ait

olan birim vektörler vektör uzayı için ortonormal bazlar $\begin{pmatrix} \rightarrow{\lambda_1} & \rightarrow{\lambda_2} \\ e_1 & e_2 \end{pmatrix}$ gibi alınabilir. Ortonormal baz, bir vektör uzayının $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ vektörden oluşan bazı olup, hepsi birbirine ortogonal olan ve normları da bir olan vektörlere denir. Ortogonal ise, iki vektörün skaler çarpımının sıfır olmasıdır [27].

\hat{H} operatörünün matris gösterimi için; (2.41) eşitliğine göre, matris elemanları,

$$\begin{aligned} H_{ij} &= e_i \cdot (\hat{H} e_j) \\ &= e_i \cdot (\lambda_j e_j) = \lambda_j \delta_{ij} \end{aligned} \quad 2.47$$

yazılabilir. Bu da köşegen üzerinde özdeğerler bulunan bir köşegen matristir.

$$[H] = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix} \quad 2.48$$

Yeni bir bazda bu operatörün özvektörlerini ve özdeğerlerini bulmak için; yukarıda tanımlanan aynı yöntem kullanılır. Açıkça önceki gibi (1,0) ve (0,1) özvektörleri ile, önceki gibi λ_1 ve λ_2 değerleri bulunur ki, yani eski vektörler, şimdiki baz vektörlerdir. Bu özdeğer ve özvektörler \hat{H} operatörün esas özelliklerini içerir.

Başlangıçta esas alınan ortonormallik ise, sonuçta ortaya çıkan üst üste bindirme matrisi birim matris olur. Bu ise (2.43) eşitliğinin çözümünü kolaylaştırır.

Karakteristik eşitliğin iki kökü birbirine uygun olabilir. Bu durumda, özdeğer bir çizgi vektörü yerine düzlem özvektör oluşturur ve bu düzlemde iki karşılıklı dikey baz vektörleri seçilir. Ancak onlar diğerlerinin özvektörleri ile farklı özdeğerlere sahiptir.

Bu sonuç sonsuz boyutun vektör uzaylarına da genişletilebilir (Yani fonksiyon uzaylarında ki parçacık dalga fonksiyonları tanımlanabilir).

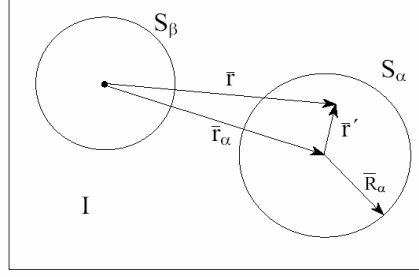
2.3. APW, LAPW ve APW+lo Metodları

Slater 1937’de bu yöntemi ilk olarak önerdiğinde, APW ve onun devamı olan yöntemler [3,28] yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak yapılan elektronik yapı çeşitlerinin çözümünde oldukça yaygındı [2,20]. Bu yaygın kullanımın sebebi genel potansiyelin lineerleştirilmiş şeklini kullanan APW metodu ile sözde potansiyel düzlem dalga yaklaşımından daha az sayıda temel seti kullanır. Fakat yine de bu temel set sayısı, lineer muffin-tin orbital (LMTO) metodu ya da Gaussiyen orbital tekniklerinden daha fazladır.

Yıllar boyunca, APW yönteminde bazı değişiklikler olmuştur. Örneğin tam potansiyel terimin eklenmesi ve atomik kuvvetlerin işin içine katılması gibi [29,30]. Şüphesiz ki tek önemli nokta Andersen tarafından önerilen APW metodunun [31] lineerleştirilmesidir. Aynı zamanda, E. Sjöstedt ve arkadaşları da orijinal APW metodunu lineerleştirmiştir [32] ve yakınsaklık durumu sonuçları Andersen’in önerdiği lineer artırılmış düzlem dalgaları (LAPW) metodundaki sonuçlara benzerlik gösterir.

2.3.1. APW Metodu

Çekirdekten uzaklaştıkça elektronların serbestlik dereceleri değişir. Serbest elektronlar düzlem dalgalarla tanımlanırlar. (Düzlem dalgalar sıfır potansiyel ile Hamiltonyenin özfonksiyonlarıdır.) Çekirdek yakınlarında elektronlar serbest atomdakine benzer şekilde hareket ederler ve benzer atomik fonksiyonlarla etkili bir şekilde tanımlanabilirler. Bundan dolayı uzay iki bölgeye bölünmüştür. Her bir atom etrafında R_α yarıçaplı küre çizilir. Bu küre S_α ile gösterilir. Etkileşmenin olduğu ikinci küre ise S_β dır. Bu tip küreler muffin-tin küresi (MT) olarak adlandırılır. Küreler tarafından doldurulan uzaya muffin-tin bölgesi denilir. Küreler dışında kalan boş alan, I ile gösterilir ve ara bölge olarak tanımlanır [7].



Şekil 2.4 İki eş olmayan atomların durumu ile birim hücredeki muffin-tin ve arasındaki bölgeler[7]

APW metoduna göre; $\psi_{\vec{k}}^n$ dalga vektörünün açılımı aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}}$$

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell,m} A_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_{\ell}^{\alpha}(r', E) Y_m^{\ell}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha} (MT) \end{cases} \quad 2.49$$

\vec{k}, \vec{K} ve \vec{r} sembolleri sırasıyla dalga vektörü, ters örgü vektörü ve atomlar arasındaki uzaklıktır. V birim hücre hacmidir. APW temel yapısının düzlem dalga takımında olduğu gibi \vec{k} – ya bağımlı olduğuna dikkat edilmelidir. Küreler içindeki durum ise $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_{\alpha}$ tarafından her bir kürenin merkezine göre tanımlıdır. (Şekil 2.4) $A_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ kuantum sayılarına bağlı olarak hesaplanan enerji boyutunda parametredir. u_{ℓ}^{α} 'ler E enerjili α serbest atom için Schödinger denkleminin radyal kısmının çözümleridir. $Y_m^{\ell}(\hat{r}')$ küresel harmoniklerdir.

Özfonksiyon sürekli değil ise kinetik enerjisi tam olarak tanımlanamaz. Böyle bir durum asla oluşmaz ve kürenin dışındaki düzlem dalganın kürenin yüzeyinin tamamı boyunca kürenin içindeki fonksiyonla uyuşması gerekir. Burada sorun düzlem dalganın titreşmesi ve kendiliğinden oluşmuş tek bir doğrultusunun olmasıdır. Bu nedenle bunun küresel harmoniklere

sahip bir fonksiyonla uyuşması için α atomu küresinin merkezi etrafında küresel harmoniklere sahip bir düzlem dalga oluşturulur:

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha} \sum_{\ell,m} i^\ell J_\ell \left(\left| \vec{k} + \vec{K} \right| \left| \vec{r} \right| \right) Y_m^{\ell*}(\vec{k} + \vec{K}) Y_m^\ell(\hat{r}') \quad 2.50$$

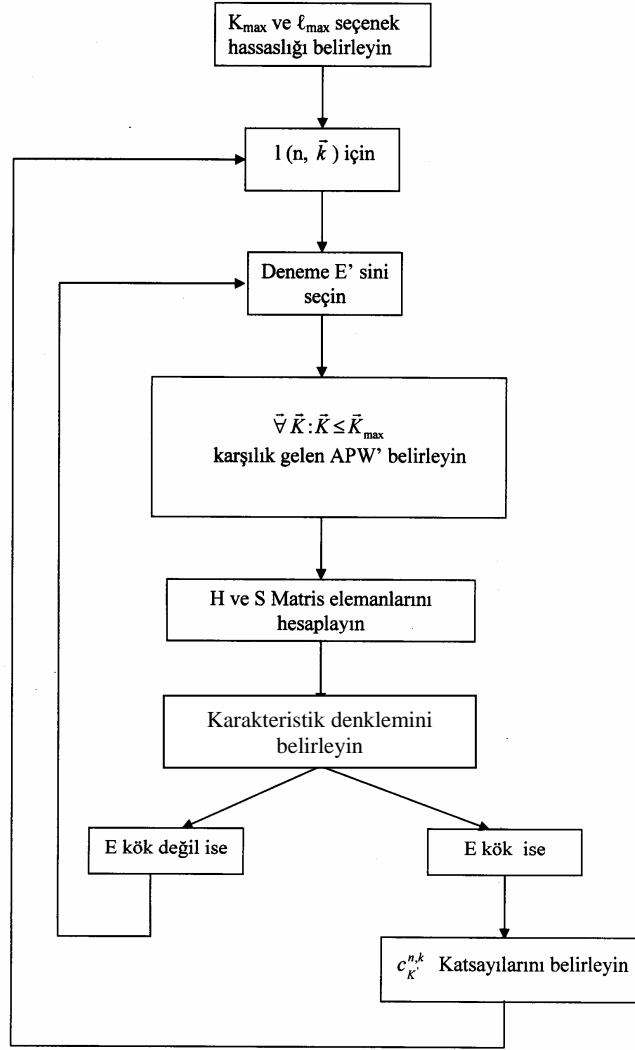
Pratik hesaplamalarda ℓm üzerinden yapılan toplamlar sonludur. $A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ sabitleri MT kürelerinde $J_\ell(\vec{k} + \vec{K}) R_\alpha$ Bessel fonksiyonlarının düzlem dalgalara genişletilmesiyle bulunur. Burada, $\vec{r}' = R_\alpha$ küre sınırlarında temel fonksiyonların sürekli olması gerektiğinden;

$$A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} = \frac{4\pi i^\ell e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} \bar{u}_\ell^\alpha(\bar{R}_\alpha, E)} J_\ell \left(\left| \vec{k} + \vec{K} \right| R_\alpha \right) Y_m^{\ell*}(\vec{k} + \vec{K}) \quad 2.51$$

dir. Bu, $A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ 'yi tanımlar. Fakat E hala tanımlı değildir.

İlk bakışta, APW temel kümesi kullanılabilecekmiş gibi görünse de, ancak yukarıda incelenen özfonksiyonların genişletilmesinde ki, $C_{\vec{K}}^{n, \vec{k}}$ sabitlerinin hesaplanmasında olduğu gibi düzlem dalga temel setlerinin bulunması metodu ile aynı yöntem takip edilir. Ancak bunlar da problemin çözümü için yetersizdir. Çünkü henüz E parametresi tanımlanmamıştır. Sonuçta dalga fonksiyonunun $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$, öz durumunu doğrudan APW ile tanımlamak için, E'yi $\in \frac{n}{\vec{k}}$ özdeğer (veya band enerjisine) eşitlemek gerekir. Bu sonuç problemin çözümü için oldukça önemlidir. Çözüm için tahmin edilen $\in \frac{n}{\vec{k}}$ değeriyle başlanılır ve bu E olarak alınır. Şimdi APW'leri tanımlayabilir ve Hamiltonyen matris elemanlarıyla üst üste binmiş matrisi (APW'ler ortogonal değil) oluşturabiliriz. Karakteristik eşitliğin tanımından (bkz. denklem 2.46) ve tahmini $\in \frac{n}{\vec{k}}$ nın bunun kökü olmayacağı anlaşıldığından ikinci tahmin yapılır. Bu yeni kabul edilen E'ye göre APW'ler yeniden tanımlanarak tüm matris elemanlarına benzer şekilde, kök bulma algoritmaları da kullanılarak tahmini kök $-\in \frac{n-1}{\vec{k}}$ bulunana kadar işleme devam edilir.

Bundan sonraki tüm işlemler $\in \frac{(n=2)}{k}$ üzerinden başlar ve benzer şekilde devam eder. (APW yönteminin akış şeması köklerin elde edilmesi şekil 2.5 de verildi).



Şekil 2.5 APW metodunun akış şeması

Pratikte, APW metodu için düzlem dalgalar eşik dalga sayısı olan $K_{\max} \approx 3,5 au^{-1}$ yaklaşık olarak alınırken, temel kümesinin boyutu $P = 131$ dir. Düzlem dalgalar için $K_{\max} \approx 5,5 au^{-1}$, $P = 270$ dir [7].

2.3.2. LAPW Metodu

APW yöntemindeki problem $u_\ell^\alpha(r', E)$ 'nin incelenen öz durumunun $E = \epsilon_{\vec{k}}^n$ bilinmeyen özenerjisinde oluşturulmak zorunda olmasıdır. Bilinen niceliklerden $u_\ell^\alpha(r', \epsilon_{\vec{k}}^n)$ ifadesini oluşturabilmeyi bize LAPW metodu sağlar. u_ℓ^α 'yı E_o enerjisinde hesaplırsak, bundan çok farklı olmayan enerjiler için Taylor açılımını yapabiliriz [7].

$$u_\ell^\alpha(r', \epsilon_{\vec{k}}^n) = u_\ell^\alpha(r', E_o) + (E_o - \epsilon_{\vec{k}}^n) \underbrace{\frac{\partial u_\ell^\alpha(r', E)}{\partial E} \Big|_{E=E_o}}_{\dot{u}_\ell^\alpha(r', E_o)} + O(E_o - \epsilon_{\vec{k}}^n)^2 \quad 2.52$$

Büyük oranda p -elektron bandını (orbital) ($\ell=1$) gösteren $\psi_{\vec{k}}^n$ öz durumunu tanımlanmaya çalışılmıştır [7]. Bunun anlamı Taylor açılımını yaptığımız LAPW' ta $A_{(\ell=1)m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ teriminin büyümesidir. Bu durumda denklem (2.52) $O(E_o - \epsilon_{\vec{k}}^n)^2$ terimi oldukça küçük olduğundan ihmal edilir ve sadece lineer terimler kalır. Bu yüzden E_o 'ı p -bandının yakınında seçmek avantajlıdır. Aynı şeyi fiziksel önemi olan tüm ℓ ($s-p, d$ ve f -bantları, yani $\ell=3$ 'e kadar) değerleri ve her bir atom için tekrarlanabilir. Sonuç olarak, tek bir genel E_o seçilmez, fakat $\ell=3$ 'e kadar E_ℓ^α bir seti seçilebilir. Daha yüksek ℓ için sabit bir değer alınabilir. Andersen [31] Koelling ve Arbmán [33] aynı yöndeki çalışmalarını enerjiden bağımsız LAPW yöntemiyle sonuçlandırmışlardır. Buna göre LAPW'nin son tanımı aşağıdaki gibidir [32].

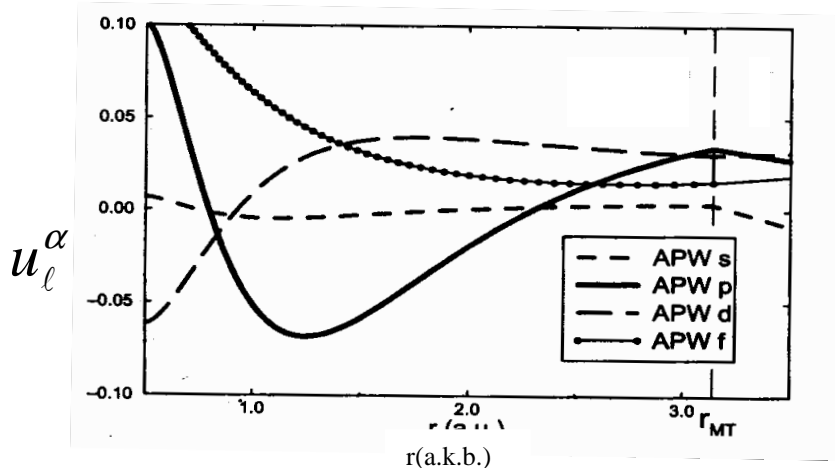
$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell, m} \underbrace{\left(A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_\ell^\alpha(r', E_\ell^\alpha) + B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_\ell^\alpha(r', E_\ell^\alpha) \right)}_{R_{\ell m}^{LAPW}} Y_m^\ell(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad 2.53$$

\dot{u}_ℓ^α radyal fonksiyonların öz türevleridir. $A_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ ve $B_{\ell m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ sabitleri özfonksiyonun sürekli olarak türevlerinden elde edilir [32].

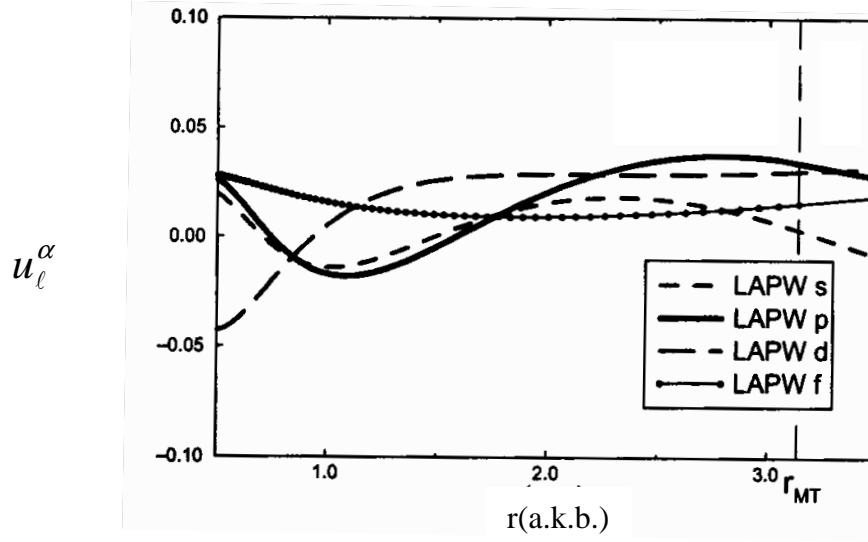
$$R_L^{LAPW}(r) = A_{lm}^{\alpha, \bar{k} + \bar{K}} u_\ell^\alpha(r', E_\ell^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \bar{k} + \bar{K}} \dot{u}_\ell^\alpha(r', E_\ell^\alpha), \quad \dot{u}_\ell^\alpha \equiv \frac{\partial u_\ell}{\partial E}$$

E_ℓ^α 'nin sabitlenmesinden sonra, temel fonksiyonların tümü bir kerede hesaplanabilir. Aynı işlem daha önce düzlem dalga temel setinde tanımlandığı gibi burada da uygulanabilir. Köşegenleştirme bu \bar{k} değeri için farklı p – band enerjilerine sebebiyet verir [7].

Düzlem dalga temel seti ile karşılaştırıldığında LAPW temel seti daha küçük olduğu sonucuna ulaşılabilir. İhtiyaç olan K_{\max} , istenilen hassaslığa bağlı olarak $K_{\max} = \frac{7.5 \leftrightarrow 9.0}{R_\alpha^{\min}} \approx 4au^{-1}$, a dönüşür. Bu düzlem dalgalarındaki $P \approx 270$ 'e karşılık temel set boyutunun $P \approx 195$ olmasına yol açar [7].



Şekil.2.6 Ce için APW temel fonksiyonunun ℓ – oluşumunun u_ℓ^α radyal kısmı. $k = 2\pi/a$ (0.101,0.208,0.107), $K = 2\pi/a$ (1,1,1). Radyal çözümler s yörüngesi için $E_\ell^\alpha = 0.3 Ry$ 'den diğerleri için $E_\ell^\alpha = 0.5 Ry$ 'den hesaplandı. [32].



Şekil.2.7 Şekil.2.6'daki aynı k noktasında K vektöründe ve aynı enerjilerde elde edilen Ce için LAPW temel fonksiyonlarının ℓ – oluşumlarınınca $R_{\ell m}^{LAPW}$ radyal kısmı. [32].

MT bölgesinde LAPW ve APW temel fonksiyonlarının ℓ ($\ell = 0,1,2,3$) yeniden oluşumlarının karşılaştırılması şekil 2.6 ve şekil 2.7'da görülmektedir. Şekillerden; (2.53) denklemindeki $R_{\ell m}^{LAPW}(r)$ lineer kombinasyonu APW'de kullanılan $u_{\ell}^{\alpha}(r', E_{\ell}^{\alpha})$ orijinal çözümlerinden farklı olduğu anlaşılır [32]. Şekil 2.6.da APW metodu ile çizilen eğrilerde, p bandı eğrisinin minimum noktası sistemin bu noktada dengede yani kararlı durumda olduğunu gösterir. Şekil 2.7.de LAPW metodu ile çizilen eğrilerde ise; s ve p bantlarının kararlı bir durumda olduğu görülür.

2.3.3. Lineerleştirmenin alternatif bir yolu APW+lo

APW ve LAPW yöntemlerinin avantajlarını birleştirmek mümkündür. Örneğin, APW temel fonksiyonlarından başka düzlem dalgaya ihtiyaç duymayan enerjiden bağımsız temelin bulunmasıdır [32].

Tek başına enerjiden bağımsız APW temel yapısı, belirlenen enerji parametreleri yakınında ki çözümlerde yeterli esnekliği sağlamaz. Değişken serbestlik, $\ell \leq 3$ gibi fiziksel önemi olan ℓ kuantum sayılı orbitalleri için bölgesel orbitaller oluşturan temel yapının kullanımıyla getirilebilir [34]. Yerel orbitaller APW temel yapısına ek bir durum getirmezler ve ara bölgedeki düzlem dalga sayıları bu yüzden etkilenmezler.

Yerel orbitaller ilk olarak Singh tarafından yarı-çekirdek durumları için LAPW yönteminde kullanıldı [34]. Bunlar MT kürelerinin içinde $\ell \leq 3$ olarak tanımlıdır [32].

$$\phi_{\ell m}^{lo}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ R_{\ell m}^{lo}(r') Y_m^\ell(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha (MT) \end{cases} \quad 2.54$$

Sjöstedtve arkadaşları çalışmasında [32], $R_{\ell m}^{lo}(r') = A_{\ell m}^{lo} u_\ell^\alpha(r', E_\ell^\alpha) + B_{\ell m}^{lo} \dot{u}_\ell^\alpha(r', E_\ell^\alpha)$ olarak daha kolaylık bakımından tüm temel fonksiyonlarda E_ℓ^α lineerleştirdiler (doğrultma). Bunun nedeni yerel orbitaller için lineerleşmiş enerjisinin yavaşça değişiminden hesaplamaların etkilememesidir. Dahası, linerizasyon enerjisi $u_{\vec{k}}(S_\alpha, E_\ell^\alpha)$ veya $\dot{u}_\ell(S_\alpha, E_\ell^\alpha)$ ' lerin sıfıra eşit ise temel fonksiyonların çiftlenmeyecek şekilde seçilebilir. $B_{\ell m}^{lo}$ MT sınırında $\phi_{\ell m}^{lo} = 0$ kullanılarak tanımlanırken, $A_{\ell m}^{lo}$, 1 alınır.

3. WIEN2k PROGRAMININ TANITIMI

Kompleks sistemler için bilgisayar simülasyonuna ihtiyaç duyulur. Katıların yapısı klasik mekanikten kuantum mekaniğine kadar çeşitli metotlar kullanılarak incelenir. Bu amaçla günümüzde bir çok simülasyon metodları kullanılmaktadır, bunlardan biri de çok atom içeren karmaşık bir sistemin elektronik yapısını incelemeye genel olarak yoğunluk fonksiyonel teoriyi kullanan WIEN2k programıdır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi dalga fonksiyonundan ziyade elektron yoğunluğuna dayanır. Ayrıca elektron yoğunluğunu değiş-tokuş ve korelasyon potansiyelini de işleme dahil eder [35].

Öncelikle ideal bir kristalin birim hücresi tanımlanır. Bir birim hücredeki özellikler bilinerek periyodik sınır şartları da kullanılarak sonsuz bir kristal tanımlanır. Kristalin öteleme ve nokta grubu simetri işlemide dahil edilerek, ideal kristal yapının bozulmaması ve işlemlerin basitleşmesi sağlanır [35].

Wien2k programı kristal yapıların; elektron yoğunluğu, durum yoğunlukları, band yapıları, spin yoğunlukları, toplam enerji, kuvvet, kararlılık şartları, yapı optimizasyonu, fonon dispersiyonu, elektrik alan gradyanları, manyetik özellikler, mekanik özellikler, x-ışınları soğurma ve yayılım spektralleri, fermi yüzeyleri ve optiksel özelliklerini inceler.

3.1. case.struct ve case.inst dosyalarının oluşturulması

Programın başlangıcında yapı dosyasının (case.struct) oluşturulması gerekir. Bu dosyanın oluşturulmasını tanımlayacağız.

TiC alaşımını bir model olmak üzere:

```

.....file:case.struct.....
TiC 1
F LATTICE,NONEQUIV. ATOMS: 2 2
MODE OF CALC=RELA unit=bohr 3
8.442749 8.442749 8.442749 90.000000 90.000000 90.000000 4
ATOM 1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000 5
MULT= 1 ISPLIT= 2 6

```

```

Ti   NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 2.0000           Z: 22.0 7
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000      8
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000      9
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000     10
ATOM 2: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.50000000
MULT= 1      ISPLIT= 2
C     NPT= 781 R0=0.00010000 RMT= 1.9000           Z: 6.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000

48  NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS                    11
1 0 0 0.0000000                                     12
0-1 0 0.0000000                                    13
0 0-1 0.0000000                                    14
1                                                    15
1 0 0 0.0000000
0 0-1 0.0000000
0-1 0 0.0000000
2
-1 0 0 0.0000000
0-1 0 0.0000000
0 0-1 0.0000000
.
.
-1 0 0 0.0000000
0 1 0 0.0000000
0 0 1 0.0000000
48

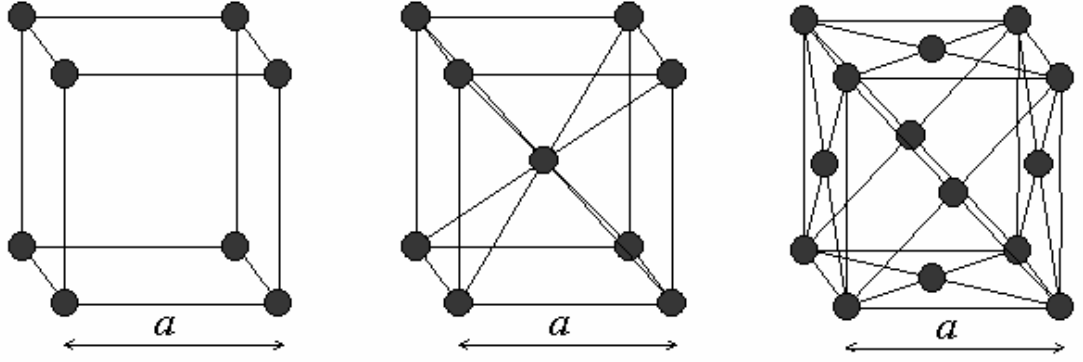
```

Dosyanın Tanıtımı

1. sıra : alaşım adı
2. sıra : örgü tipi, NAT

Örgü Tipi

- P – İlkel (primitive) örgü
- F – Yüzey merkezli örgü
- B – Cisim merkezli örgü



Basit kübik (sc)

Cisim merkezli kübik (bcc)

Yüzey merkezli kübik (fcc)

Şekil 3.1 Kübik uzay örgüleri [6]

Yukarıdaki şekilde en doğal olarak bulunun hücreler gösterilmiştir. Bunlar arasında sadece basit kübik (sc) olan ilkel hücredir.

Kübik sistemde üç örgü bulunur. Basit kübik (sc) örgü, cisim merkezli kübik (bcc) örgü ve yüzey merkezli kübik (fcc) örgü. Bu üç kübik örgünün özellikleri çizelgede gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Kübik örgülerin özellikleri [6]

	Basit	Cisim merkezli	Yüzey merkezli
Standart hücre hacmi	a^3	a^3	a^3
Hücre başına örgü noktası	1	2	4
İlkel hücre hacmi	a^3	$a^3/2$	$a^3/4$
Birim hacimde örgü nokta sayısı	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
En yakın komşu sayısı	6	8	12
En yakın komşu uzaklığı	a	$\sqrt{3}a / 2 = 0,866 a$	$a / \sqrt{2} = 0,707 a$
İkincil Komşu sayısı	12	6	6
İkincil komşu uzaklığı	$\sqrt{2}a$	a	a

Bir hücredeki bir noktanın konumu;

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3 \quad (j=1,2,3,\dots,s)$$

denklemleriyle atomik x,y,z koordinatlarıyla belirlenir. Burada, örgü noktası olarak seçtiğimiz orijini uygun şekilde yönlendirirsek $0 \leq x_i, y_j, z_j \leq 1$ olur.

Burada her koordinat hücrenin bir köşesinden seçilen orjine göre a_1, a_2, a_3 eksen uzunluklarının birer kesridir. Örneğin, bir hücrenin cisim merkezinin koordinatları $1/2, 1/2, 1/2$ olur. Yüzey merkezlerinin koordinatları, $1/2, 1/2, 0, 0, 1/2, 1/2, 1/2, 0, 1/2$, sayılabilir.

Basit kristal yapılarda fcc uzay örgüsüne NaCl yapısı ve bcc uzay örgüsüne de Fe'in yapısı örnek verilebilir.

NaCl kristal yapısında, uzay örgüsü fcc olup hücre bazı 000 da bir Cl^- iyonu ve $1/2, 1/2, 1/2$ de bir Na^+ iyonundan oluşur.

Her ilkel örgü dört NaCl birimi olup atomların konumları şöyledir:

Cl:	000	$1/2, 1/2, 0$	$1/2, 0, 1/2$	$0, 1/2, 1/2$
Na:	$1/2, 1/2, 1/2$	$0, 0, 1/2$	$0, 1/2, 0$	$1/2, 0, 0$

Fe'in atomik yapısında ise merkezdeki atomun konumu $(1/2, 1/2, 1/2)$ ve diğerleri de kübün köşelerinde yer alır [6].

NAT – Birim hücredeki eşdeğer olmayan atomlar sayısı.

3. sıra : Hesaplama modu;

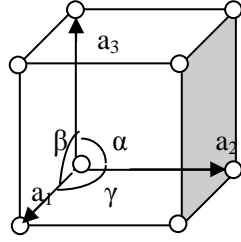
RELA – Bütün Relativistik çekirdek ve skaler relativistik valans

NREL – Relativistik olmayan hesaplama

4. sıra : a, b, c, α, β, γ

a, b, c – Örgü temel vektörleri (atomik birimde) (1 a.k.b. = 0.529177 Å)

α, β, γ – Örgü temel vektörleri arasındaki açılar.



Kübik sistemde $a_1 = a_2 = a_3$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ olur

Şekil 3.2 Kübik birim hücre

5. sıra : Atom – indeks, x, y, z

Atom – indeks – Eşdeğer olmayan atomun sayısı

x, y, z – Atomların konumlarını belirtir.

6. sıra : multiplicity, isplit

multiplicity – yapıda birbirine eş olan atomların sayısı

isplit – 2 d – elektronların e-g, t-2g e.g. : kübik

8 5 ve 6 seçeneklerini birleştirir.

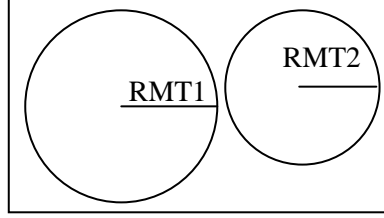
7. sıra : Atom ismi, NPT, RO, RMT, Z

Atom ismi – Periyodik cetveldeki atomun simgesi

NPT – Radial ağ noktalar sayısı (381) LDA hesaplamaları için iyi bir ağ verir.

RO – ilk radial ağ noktası (tipik bir şekilde 0.0005 ve 0.00005 arasında)

RMT – Atomik küre yarıçapı



Şekil 3.3 Birim Hücre içindeki atomik küreler

Atomlar en fazla birbirine değebilir. Fakat birbirinin içine geçemez.

Z – Atom numarası

8. – 10. sıra : Yerel dönme matris (her zaman ortogonal koordinat sisteminde)

11. sıra : Uzay gurubunun simetri işlemlerinin sayısı. Sıfır olarak bırakılırsa, simetri işlemleri genelde otomatik olarak oluşturur.

12. – 14. sıra : matrix, tau

matrix – simetri işlemi (uzay grup) matris gösterimi.

tau : ilkel olmayan vektör geçişi

15. sıra : simetri işleminin indeks sayısını belirtir.

Daha sonra “instgen_lapw” komutuyla otomatik olarak “case.inst” dosyası oluşur. Bu dosyada orbitallerin ayrı ayrı durumları tanımlanır.

```

.....file:case.inst.....
Ti                1
Ar 2 5           2
3, 2,2.0 N      3
3, 2,0.0 N
4,-1,1.0 N

```

```

4,-1,1.0 N
C
He 3 5
2,-1,1.0 N
2,-1,1.0 N
2, 1,1.0 N
2, 1,0.0 N
2,-2,1.0 N
2,-2,0.0 N
****
**** END of input (instgen_lapw)

```

Dosyanın Tanıtımı

1. sıra : title, Watson

title – isim

watson – Q – wat yüküyle R – wat kürenin yarıçapı (watson'a göre)

2. sıra : config

config – valans orbitallerinin (spinsiz) numarası ve soy gazı (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) göre çekirdek durum konfigürasyonu belirtir.

3. sıra : n, kappa, occup, plot

n – kuantum numarası

kappa – relativistik kuantum numarası

occup – işgal etme sayısı (spin başına)

plot – P – ayrı ayrı orbitalin yoğunluğunu belirtir.

N – bir boş alanda ayrı ayrı orbitalin yoğunluğunu muaf tutmak.

Kuantum numaralarının tanımlanması [36]

Spin kuantum sayısı = $s = +1$ veya $s = -1$

Orbital kuantum sayısı = $j = \ell + s/2$

Relativistik kuantum sayısı = $K = -s (j + 1/2)$

Çizelge 3.2 Relativistik kuantum sayıları

		$j = \ell + s/2$		K		max.işgal sayısı	
	ℓ	$s = -1$	$s = +1$	$s = -1$	$s = +1$	$s = -1$	$s = +1$
s	0		1/2		-1		2
p	1	1/2	3/2	1	-2	2	4
d	2	3/2	5/2	2	-3	4	6
f	3	5/2	7/2	3	4	6	8

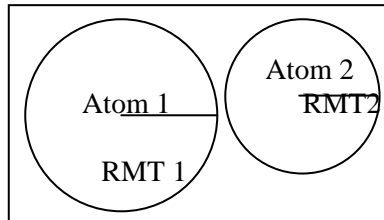
Ayrıca Fe için konfigürasyon 1S, 2S, 2P*2P, 3S, 3P*3P, 3d, 4S olup, burada “ * ” farklı relativistik kuantum sayılarını gösterir.

3.2. init_lapw hesaplamaları

Daha sonra “init_lapw” komutu çalıştırıldığında hesaplama başlar ve tüm adımlar otomatik olarak oluşur.

x nn : en yakın komşu atomlar arası uzaklığı hesaplar. Genelde 2 değeri girilerek 2. komşuluğa kadar gidilir.

case.outputnn : atomik küre yarıçaplarına (RMT) bakılır.



Bu atomik küreler en fazla birbirine değebilir. Fakat birbiri içine giremez. Aksi halde program hata verir.

x sgroup : bu program case.struct dosyasından (örgü tipi, örgü sabitleri, atom pozisyonlarını) kullanır. Aynı zamanda uzay gruplarını ve eşit olmayan durumların nokta gruplarını belirler.

case.outputsgroup : uzay gruplarını gösterir. Örneğin TiC için, nokta grupları;

- m -3m 41m -3 2/m Oh

- m -3m 41m -3 2/m Oh

- Uzay grubunun numarası ve adı : 225 (Fm – 3m)

x symmetry : Bu program “case.struct” dosyasından; örgü tipini ve atomik konumları kullanır. Genel bir şekilde uzay grup simetri işlemlerini meydana getirir.

case.outputs : simetri operasyonları ve atomun nokta grup simetrisi kontrol edilir.

x lstart : Atomik yoğunlukları meydana getirir.

Çekirdek durumlardan valans durumları ayırmak için bir enerji ve değişken korelasyon potansiyel (Vec) gerekir. Bunun için XC – potansiyel,

05 – LSDA, [37]

13 – GGA, [4]

14 – GGA, [38]

Genelde 13 (GGA, Perdew ve arkadaşları 96) kullanılması tavsiye edilir.

Ek olarak program valans durumlardan çekirdek durumları ayırmak için kesme enerjisini sorar. Bunun içinde genelde -6.0 Ry (Rydberg) iyi bir seçenektir. Yani bu enerjinin üstü yaklaşık olarak valans durumlarına karşılık gelir.

case.outputst : uygun atomik konfigürasyonu belirtir.

Genelde elektronik durumlar 3 tipe ayrılır. Bunlar çekirdek, yarı-çekirdek ve valans durumlarıdır.

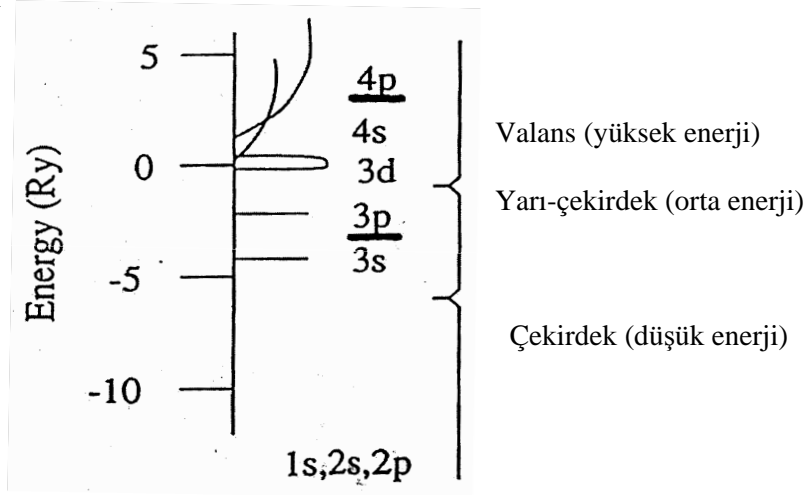
Örneğin : Titanyum için atomik durumlar: çekirdek (1S, 2S, 2P), yarı çekirdek (3S, 3P) ve valans (3d, 4S,4P).

1. Çekirdek durumlar :atomik kürenin içerisinde tamamen hapis edilmişlerdir. Enerjileri Fermi enerjisinin 7 – 10 Ry altındadır.

2. Yarı – çekirdek durumlar :Enerjileri Fermi enerjisinin 1 – 7 Ry arasındadır. Bu yükler atomik kürenin içinde tamamen sınırlanmaz bir kısmı kürenin dışına taşar.

3. Valans durumları : Enerji olarak en yüksek (işgal edilmiş) durumlardır. Atomik kürenin dışında azalan bir miktar yüke sahiptirler.

Örnek : Ti için



Şekil 3.4 Çekirdek, yarı çekirdek ve valans durumları [39]

case.in1_st : Burada en önemli parametreler RKMAX, baz fonksiyonlarının numaraları (matrislerin büyüklüğü) tanımlanır. Yani,

5 – 9 arasında APW

6 – 10 arasında LAPW

genelde uygundur. Biz değiştirebiliriz. APW veya LAPW (yani 1 veya 0 CONT/STOP). Daha zor orbitaller için (3d, 4f) APW yakınsaması yapılır.

```

.....file:case.in1_st.....
WFFIL      (WFPRI, SUPWF)                                1
  7.00   10   4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT          2
  0.30   5   0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW) 3
0  0.30   0.000 CONT 1                                    4
0 -4.35   0.005 STOP 1
1 -2.58   0.010 CONT 1
1  0.30   0.000 CONT 1
2  0.30   0.010 CONT 1
  0.30   3   0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
0 -0.78   0.010 CONT 1
0  0.30   0.000 CONT 1
1  0.30   0.000 CONT 1
K-VECTORS FROM UNIT:4 -7.0   1.5   emin/emax window      5
.....
.....

```

Dosyanın Tanıtımı

1. sıra : switch

WFFIL – standart seçenektir. case.vector dosyasında dalga fonksiyonunu yazar.

SUPWF – Durağan dalga fonksiyonunu hesaplar. (yalnız özdeğerleri çok hızlı test eder.)

WFPRI – özvektörleri yazar.

2. sıra : rkmax, Imax, Insmx

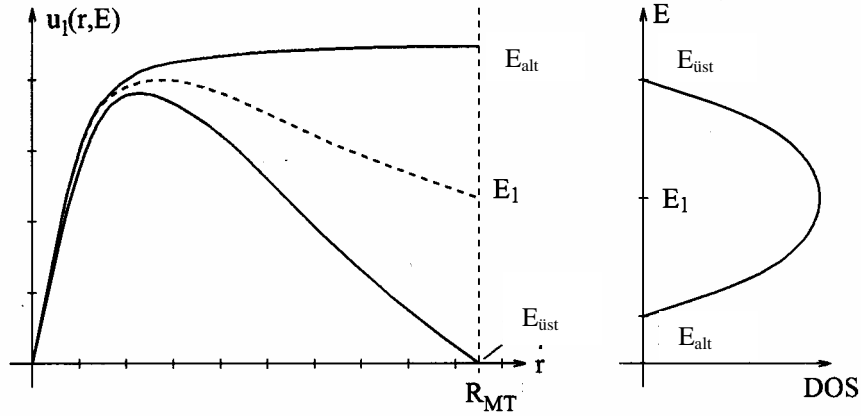
rkmax – $R_{mt} * K_{max}$ matris büyüklüğü (yakınsama) tanımlar. Burada K_{max} kesme dalga fonksiyonu, R_{mt} tüm atomik küre çapının en küçüğüdür. Genellikle bu değer 5 ve 9 arasında (APW + l_0) veya 6 -10 arasında (temel LAPW) değerlerinde olmalıdır. (K^2_{max} pseudo-potansiyel hesaplamalarında R_y parametrelerinde kesme düzlem dalgalarında kullanılır.)

l_{max} – Atomik kürelerin içinde parça dalgaları için l değeri maksimum alınır. (8 ve 12 arasında olmalıdır.)

l_{max} – parça dalgalar için maksimum l değeri muffin–tin olmayan matris elemanlarının hesaplanmasında kullanılır. ($l_{max} = 4$ tam iyidir.)

3. sıra : Entrial, ndiff, Napw

Entrial – Radyal Schrödinger denkleminin çözümünde (2.51) yapıldığı gibi $u_\ell(r, E_\ell)$ ’yi elde etmek için E_ℓ ’nin varsayılan enerji değeri kullanılır.



Şekil 3.5 $u_\ell(r, E_\ell)$ enerjisi ve DOS'un şematik bağılılığı [1]

n diff – Hariç tutulacakların sayısı

Napw – Bu atomun tümünü kapsayan l değerlerinin hepsi için aşağıdaki durum kullanılır.

LAPW temeli için 0

APW temeli için 1

4. sıra : ℓ , E_ℓ , de, switch, NAPWL

ℓ kısmi dalganın ℓ

E_ℓ $L = 1$ için E_ℓ

de $de = 0$ Enerji artışı

Bu $E(\ell)$ varsayılan enerjinin üzerine yazıyor. $de \neq 0$: artış miktarına göre bir rezonans enerjisi araştırır. $u_\ell(r, E)$ yarıçap doğrultusundaki fonksiyon muffin–tin yarıçapına kadar enerji ve RMT’yi değiştirir. Tipik bir durum şematik olarak şekil 3.5. de gösterilmektedir.

Enerji bandlarının altında E_{alt} u sıfır eğime sahiptir (Bağlanma durumu). Fakat bandların üstünde sıfır değere sahiptir (Bağlanmama durumu). E_ℓ enerjisinden başlayıp, yukarıya ve aşağıya doğru “de” artışı kullanılarak nerelerde $u_\ell(R_{MT}, E)$ nin işaret değiştirdiği bulunur. İşaret değiştirme değer olarak $E_{üst}$ ’ü belirler. Eğim olarak ta E_{alt} ’ı belirtir. Her ikisi de bulunursa E_ℓ , bunların aritmetik ortalaması olarak alınır ve deneme enerjisi ile değiştirilir. Eğer, E_{alt} ve $E_{üst}$ bulunmazsa E_ℓ özel değerinde kalır. $E_{üst}$ ve E_{alt} +1 ve -10Ry sınırları içinde tanımlıdır. E_{alt} ve $E_{üst}$ ’ün bulunamaması durumunda onların başlangıç değeri olan -2.00 alınır.

Switch – Sadece $de \neq 0$ değil ise anahtar kullanılır.

CONT – $E_{üst}$ yahut E_{alt} her ikisini de bulsa bile işlem yapmaya devam eder.

STOP – Her ikisini bulsa da işlemi durdurur. (Yarı – çekirdek durumları için özellikle yararlıdır.)

NAPWL – Bu atomun bu ℓ ($\ell = 0,1,2,3$) değeri; APW – yöntemi için 0, LAPW – yöntemi için de 1 kullanılır. APW + lo metodu, APW kullanıldığında yakınsama olayı güçlükle gerçekleşen 3d gibi orbitallerin dalga fonksiyonlarını bulmada kullanılır.

5. sıra : unit – number, EMİN, EMAX

unit – number – Brillouin bölgelerinde \vec{k} vektörlerini hangi dosyadan okunacağını belirtir. 5 giriş dosyasının kendisi olduğunu gösterir. Varsayılan değer 4 “case.klist” içerisindeki bilgilere karşılık gelir.

EMİN, EMAX – Özdeğerlerin araştırılacağı enerji aralığını gösterir. Bu aralık kısa tutulursa bilgisayarın hesaplama süresi kısalmır. Yalnız işgal edilmemiş durumlar için DOS hesaplanırken enerji aralığı sınırlanabilir.

case.in2_st : Burada LM genişlemesi sınırlanabilir (biraz hızlandırmak için). GMAX değeri değiştirilebilir. (15-24 değerleri önerilir) yada Fermi enerjisini bulmak için farklı bir Brillouin bölgesi integrasyon metodu belirlenebilir.

case.inm_st : “Güç yakınsayan sistemleri için” (d yada f elektronları yerleşmiş atomlar, manyetik sistemler) karıştırma faktörü 0.4’ten daha düşük değerlerde alınabilir.

x kgen : Brillouin bölgesinde k – ağı meydana getirir. Bütün Brillouin bölgesinde k noktalarının sayısı belirtilmeli (TiC ile karşılaştırma için 1000 kullanılır). Daha iyi hesaplamalar için daha büyük sayılar verilebilir.

case.klist : Brillouin bölgesindeki k noktalarının sayısı kontrol edilir ve birinci k noktası için enerji aralığı belirlenir.

x dstart : SCF döngüsü için başlangıç yoğunluğu üretir.

case.outputd : $G_{MAX} > G_{MIN}$ dan büyük olması gerekir. Bu dosyadan kontrol edilir.

Daha sonra spin – polarizyon yapıp yapılmayacağı sorulur.

3.3. SCF Hesaplamaları

SCF (self – consistency cycle) için “run_lapw” komutu yazılır ve çalıştırılır. Program aşağıdaki hesaplamaları otomatik olarak yapar.

LAPWO : Yoğunluktan potansiyeli oluşturur. Coulomb (V_c) ve değiş tokuş potansiyeli (V_{xc}) nin toplamı şeklinde toplam elektron yoğunluğunu giriş olarak alıp, toplam V_{tot} hesaplar.

Küreler içinde Coulomb potansiyeli doğrudan sınır değeri probleminin çözümü için klasik Green fonksiyonu metodundan elde edilir.

LAPW1 : Valans bandlarını hesaplar (özvektör ve özdeğerler meydana getirir). Hamiltonyen ve üst üste binme matrisi [33] oluşturur.

LAPW2 : Özvektörden valans yoğunlukları hesaplar.

LCORE : Çekirdek durumları ve yoğunlukları hesaplar.

MIXER : Giriş ve çıkış yük yoğunluklarını birleştirip yeni bir yoğunluk oluşturur.

Bu SCF işlemi giriş yoğunluğuna yakın bir yoğunluk bulana kadar döngü devam eder. Bu döngü yakınlığı istediğimiz hassasiyete ulaştıracak seviyeye kadar devam ettirilir.

Yukarıdaki işlem “run_lapw –cc 0.0001” komutuyla gerçekleştirilir. Burada hesaplamanın hassasiyeti –cc 0.0001’de oynama ile sağlanır.

3.4. Hesaplama Özellikleri

Bu kısımda elektron yoğunluğu, durum yoğunlukları (DOS), band yapıları ve hacim grafiklerinin nasıl çizdirildiği hakkında bilgi verilecek.

3.4.1. Elektron yoğunluğu

x lapw2: Valans yoğunluklarını 3S ve 3P'nin dışında tekrar hesaplar.

“case.in5” dosyası bu hesaplamada oluşturulur.

```

.....file:case.in5.....
-1 -1 0 4      1
-1 3 0 4      2
3 -1 0 4      3
3 2 3         4
100 100       5
RHO           6
ANG VAL NODEBUG 7
NONORTHO     8
.....

```

Dosyanın tanıtımı

1. sıra: ix, iy, iz, idv – Düzlem ve çizimin parçası birim hücrede üç noktayla belirtilir (x, y ve orjin). İlk sırada orjinin koordinatları belirtilir. Burada $x = ix/idv$ ve $y = iy/idv$ örgü vektörlerinin birimindedir.

2. sıra: ix, iy, iz, idv – x'in koordinatları

3. sıra: ix, iy, iz, idv – y'nin kordinatları (x ve y yönleri birbirine dik olmalıdır. Diğer türlü NONORTHO (ortogonal olmayan = dik olmayan) seçeneği tercih edilir)

4. sıra: nxsh, nysh, nzsh – En yakın komşu hücrelerin (x, y, z yönlerinde) sayısını belirtir. Burada atomik konumlar oluşturulur. (Çizim büyükse bu sayıları arttırmak gerekir. Aksi takdirde bazı atomlar çizimin dışında kalır.)

5. sıra: npx, npy, - Çizimdeki ağ noktaları sayısını belirtir.

6. sıra: switch

RHO – Yük (veya potansiyel) çizer. Atomik yoğunluk kullanmaz (Düzenli durum).

DIFF – Yoğunluk farkını çizer.

OVER – Atomik yoğunlukların süper pozisyonu belirtir.

7. sıra: iunits, cnorm

iunits – ATU – yoğunluk (potansiyel) atomik birimlerde $e/a.u^3$ (veya Ry)

ANG – Yoğunluk $e/\text{Å}^3$ de (potansiyeller için bu seçenek kullanılmaz.)

cnorm – VAL – case.clmval, r2v, vcoul dosyalar için kullanılır.

TOT – case.clmsum dosyalar için kullanır.

8. sıra: ORTHO – (varsayılan) Yönlerin dik olmasını zorlar.

NONORTHO – Yönler keyfi olabilir. Çizim programı dik olmayan eğrileri destekliorsa bu seçenek kullanılır (örneğin XCYSDENS).

x lapw5: Elektron yoğunluğunu hesaplar.

Bu işlemden sonra “rhoplot” komutu ile elektron yoğunluğu grafiği çizdirilir.

3.4.2. Durum yoğunluğu (DOS)

x lapw2 –qtl : Kısmi yükleri hesaplar.

“case.int” dosyası bu hesaplamada oluşturulur.

```

.....file:case.int.....
TiC                               # Title                               1
-0.50  0.00200  1.500 0.003      # EMIN,DE,EMAX for DOS,GAUSS-Broad  2
6                                     # NUMBER OF DOS-CASES              3
0  1  tot                           # jatom, doscase, description      4
1  4  Ti-d
1  5  Ti-eg
1  6  Ti-t2g
2  2  C-s
2  3  C-p
.....

```

Dosyanın tanıtımı

1. sıra : Element veya bileşik adı
2. sıra : e_{\min} , delta, e_{\max} , broad

e_{\min} – Enerji ağı (Ry’de) belirtir. Burada DOS hesaplar. (e_{\min} valans bandının en düşük seviyesinin birazcık altında olmalıdır).

delta – Enerji artışıdır.

e_{\max} – En yüksek bandın en düşük enerjisini kontrol eder (case.qtl). Bu iki değer minimum alınır.

broad – Gaus genişleme faktörünü belirtir.

3. sıra : ndos – DOS durumlarının sayısını belirtir.

4. sıra : jatom, jcol, description

jatom – Hangi atom için DOS’un hesaplanacağını belirtir. 0 – toplam DOS, jatom = nat + 1 ara bölgedeki DOS durumları demektir. Burada “nat” eşedeğer olmayan atomlar sayısıdır.

jcol – Kullanılan QTL dosyasındaki uygun sütunu belirtir. 1 toplam, 2...S, 3...P, demektir.

description - Durumların isimleri

x tetra : Durum yoğunluklarını hesaplar. Bu program tetrahedron metodunu kullanarak [40] kısmi ve toplam DOS’ ları hesaplar.

dosplot : Bu komutla DOS grafikleri çizdirilir.

3.4.3. Band yapısı

WIENROOT/SRC_templates /bcc.klist klasörünü “case.in1” dosyası altına eklenir.

x lapw1 –band : Özdeğeri hesaplar.

“case.insp” dosyası bant yapısını hesaplamak için oluşturulan giriş dosyasıdır.

```

.....file:case.insp.....
### Figure configuration
5.0 3.0 # paper offset of plot 2
10.0 15.0 # xsize, ysize [cm] 3
1.0 4 # major ticks, minor ticks 4
1.0 1 # character height, font switch 5
1.1 2 4 # line width, line switch, color switch 6
### Data configuration 7
-13.0 8.0 2 # energy range, energy switch (1:Ry, 2:eV) 8
1 0.73687 # Fermi switch, Fermi-level (in Ry units) 9
1 999 # number of bands for heavier plotting 1,1 10
1 6 0.2 # jatom, jtape, size of heavier plotting 11
.....

```

Dosyanın tanıtımı

1. sıra : Şekilin tanıtılması

2. sıra : xoffset, yoffset

xoffset – Çizimin orjininin x’e göre kaç cm ileride veya geride olduğunu belirtir.

yoffset – çizimin orjininin y’e göre kaç cm ileride veya geride olduğunu belirtir.

3. sıra : xsize, ysize

xsize – x yönünün (cm) de büyüklüğü

ysize – y yönünün (cm) de büyüklüğü

4. sıra : eincr, mtick

eincr – y ekseninde enerji artışlarını gösterir (büyük bölmeler).

mtick – y eksenindeki küçük bölmelerin sayısı

5. sıra : charh, font

charh – İsimlendirmenin boyutu

font – 0 Yazı yok

1 Times ve Symbol fontları kullanılır.

2 Times, times – italic ve sembol kullanılır.

6. sıra : linew, ilin, icol

linew – Çizgi genişliğidir.

İlin – 0 olursa açık yada nokta daireler.

1 Çizgiler

2 Çizgiler ve açık daireler.

3 Çizgiler ve dolu daireler.

icol – Renkleri belirtir.

0 Siyah çizer.

1 Tek renkle çizer.

2 Üç renkli çizer.

3 Çok renkle çizer.

4 Çok renkle çizer, her bir çizgi farklı bir renk gösterir.

7. sıra : Verilerin başladığını belirtir.

8. sıra : e_{\min} , e_{\max} , iunits

e_{\min} – çizimin minimum enerjisi

e_{\max} – çizimin maksimum enerjisi

iunits – 1 enerjiler Ry cinsinden

2 enerjiler eV cinsinden (EF enerjisi ile ilgili olarak)

9. sıra : iferm, efermi

iferm – 0 – EF’yi çizmez.

1 – EF düz çizgi şeklinde çizilir.

2 – EF noktalı çizgi çizilir.

3 – EF nokta nokta çizilir.

efermi – “case.scf” dosyasından EF enerjisi alınarak yerine yazılır.

10. sıra : nband1, nband2 – bandlar için en düşük ve en yüksek band indeksidir.

11. sıra : jatom, jcol, jsize

jatom – “case.qtl” dosyası mevcutsa jatom band karakteri çizilecek atomu belirler, (noktalar uygun yarıçaplı dairelerle yer değiştirir). “case.qtl” yok, yada sıfır ise band karakteri çizmez.

jcol – “case.qtl” dosyasında hangi sütunun kullanıldığını belirtir. (1 toplam, 2-S, 3-P.) Bununla ilgili bilgiler “case.qtl” dosyasının başlangıç satırında bulunur.

jsize – Band karakterinde kullanılacak dairelerin yarıçaplarının boyut faktörünü gösterir.

x spaghetti : Bu komut özdeğerleri kullanarak enerji band yapısı grafiğini çizer.

3.4.4. Band karakter çizimiyle band yapısı

x lapw1 –band : Özdeğerleri hesaplar.

x lapw2 –band –qtl : Kısmi yükleri hesaplar.

“case.insp” dosyasında karakter bandlarının çizimi için

jatom = 1 jtype = jsize = 0.2

Burada jtype hangi band karakter yapısını çizilecek ise o karakter yazılır.

1 – toplam, 2...S, 3...P, 4...d, 5...eg, 6...t2g

x spaghetti: Komutuyla band yapısı grafiği çizdirilir.

3.4.5. Hacim grafiği çizimi

init_elast : Bu komut bütün hesaplamaları hazırlar. Bu dosyanın çalışması için “case.struct” ve “case.inst” dosyaları olması gerekir.

elast_setup : Bu komut çalıştırılmadan önce “elast” klasörüne gidilir. Bu program “init.struct” ve “*.templ” dosyalarını kullanarak hesaplamalar için bütün giriş dosyalarını meydana getirir.

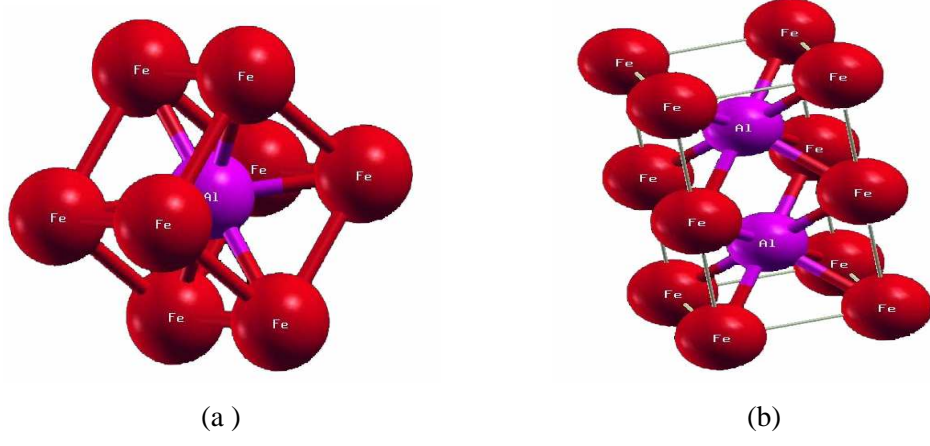
ana_elast : Hesaplamalar yapıldıktan sonra normalde bütün sonuçlar “elast/result” klasöründe saklanır, “elast/result” klasörüne girilir ve “ana_elast” komutu çalıştırılır. Bu komutla toplam enerjiler hesaplanarak analiz edilir. Ayrıca elastik sabitler ve basınç hesaplanarak sonuçların grafiği çizilir [7]. Wien2k programındaki hesaplamaların akış şeması şekil 3.7 de gösterilmektedir.

3.4.6. Süper örgünün oluşturulması

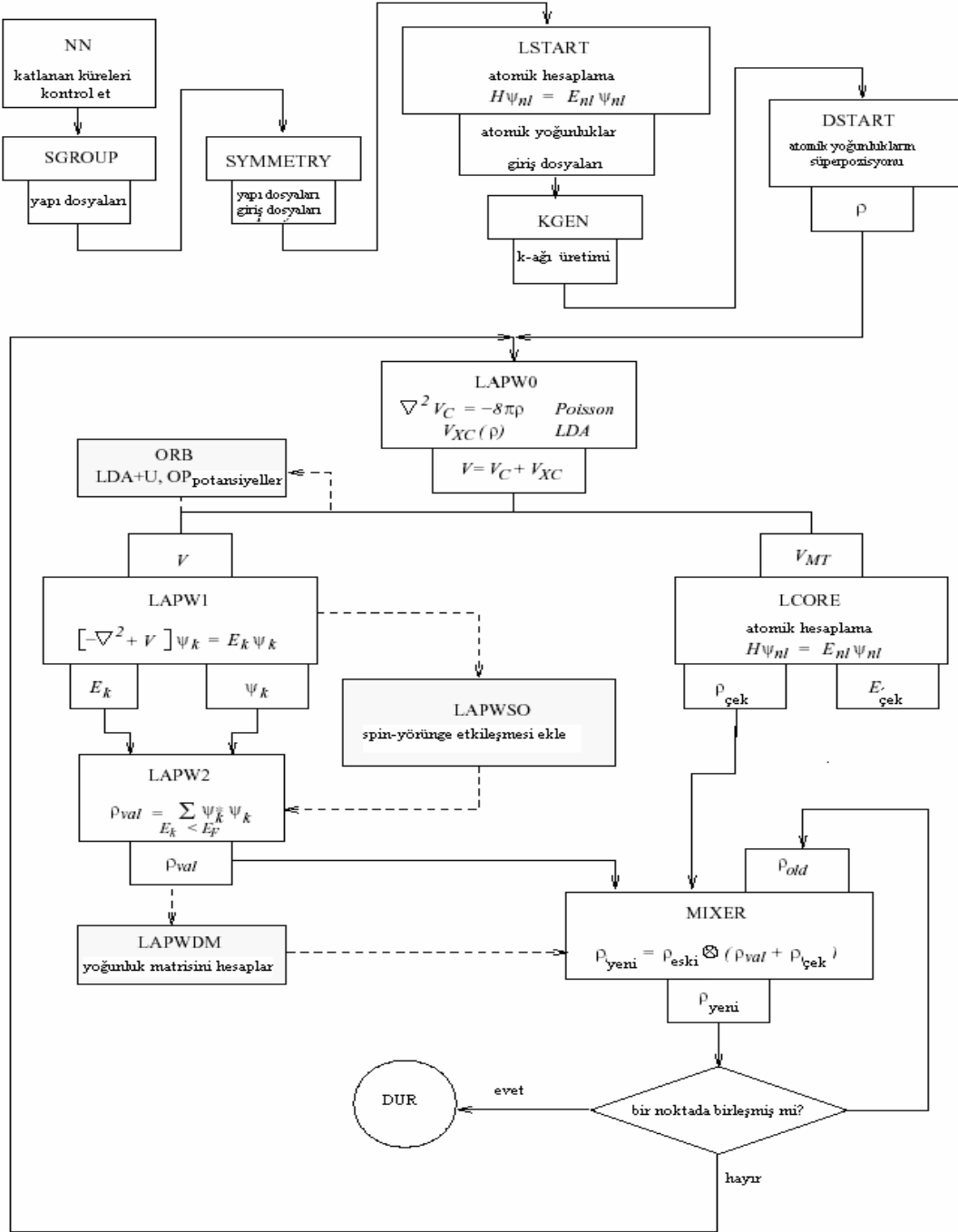
Bu program kullanılan Wien2k struct dosyasından supercell üretmede kullanılır. Orijinal struct dosyasının adı yazıldıktan sonra x, y, z yönlerindeki hücre sayısı girilir.

Eğer simetri izin verirse, hedef örgüyü; 2, 4, 6,... faktörleri yardımı ile bu supercelldeki hücre sayısını sağlayan P, B ve F merkezli örgülere çevirir.

Orijinal struct dosyasını süper örgü yapmak için **supercell** veya **x supercell** komutu kullanılır. Bu komuttan sonra dosyanın adı girilip x, y, z yönleri için örneğin; 1x1x2 değerleri girilirse, örgü x yönünde 1 birim, y yönünde 1 birim ve z yönünde ise 2 birim genişletilmiş olur.



Şekil 3.6 FeAl için a) kübik birim hücre b) 1x1x2 'lik süper örgü yapısı (XCRYSDEN ile çizildi)[41]



Şekil 3.7 WIEN2k Programının akış şeması

4. TiC, bcc Fe, BASİT FeAl ve SUPERCELL FeAl YAPILARININ WIEN2K PROGRAMI İLE TEST EDİLMESİ

Bu bölümde TiC, basit yapı FeAl ve supercell yapı FeAl yapılarına ait daha önceden elde edilmiş sonuçlar WIEN2k programı yardımıyla test edilmiştir.

4.1. NaCl Yapısı

Burada önemli olan TiC yapı dosyasının oluşturulmasıdır. Wien2k programının kullanım kılavuzundaki TiC yapısına ait temel bilgiler:

Maddenin adı	:TiC
Örgü tipi	:NaCl
a=b=c	:4.328 Å =8.727 au
$\alpha = \beta = \gamma$:90°
Atom 1	:Ti pozisyonu (0, 0, 0) ve RMT=2.0
Atom 2	:C pozisyonu (0.5, 0.5, 0.5) ve RMT =1.9

Bu bilgilerden yararlanılarak “TiC.struct” yapı dosyası oluşturuldu. (Bkz. 3.1) Daha sonra “intngen_lapw” komutuyla “TiC.inst” dosyası otomatik oluşur. Bundan sonra bölüm.3’de tanımlanan program akışına göre işleme devam edilir.

Burada “x lstart” komutunun çalışması esnasında 13 GGA ve kesme enerjisi –6.0 Ry alındı [4].

kgen, 1000 k noktası alınır. “TiC.inl_st” dosyasında Emax değeri 1.5’den 2.0 Ry olarak değiştirildi..

```

.....file:TiC.in1_st.....
WFFIL (WFPRI, SUPWF
7.00 10 4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-
0.30 5 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
0 0.30 0.000 CONT 1

```

```

0 -4.35 0.005 STOP 1
1 -2.58 0.010 CONT 1
1 0.30 0.000 CONT 1
2 0.30 0.010 CONT 1
0.30 3 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
0 -0.78 0.010 CONT 1
0 0.30 0.000 CONT 1
1 0.30 0.000 CONT 1
K-VECTORS FROM UNIT:4 -7.0 2.0 emin/emax

```

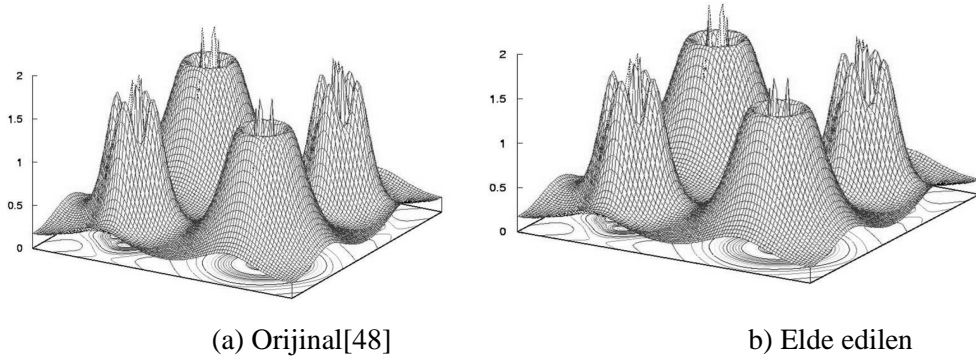
Elektron yoğunluğu grafiği için “TiC.in5” dosyası oluşturuldu ve sınırlar $z_{min}=0$ ve $z_{max}=2$ alındı.

```

.....file:TiC.in5.....
-1 -1 0 4
-1 3 0 4
3 -1 0 4
3 2 3
100 100
RHO
ANG VAL NODEBUG
NONORTHO

```

Elde edilen tüm sonuçların wien2k kullanım kılavuzundaki sonuçlar ile karşılaştırılması neticesinde [1], sonuçların son derece uyumlu olduğu görülmüştür.

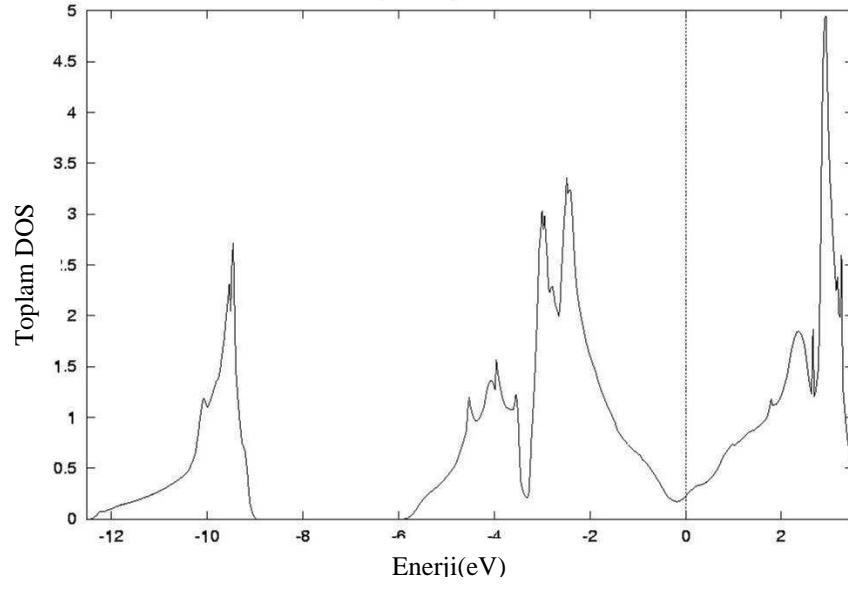


Şekil 4.1 TiC için elektron yoğunluğu

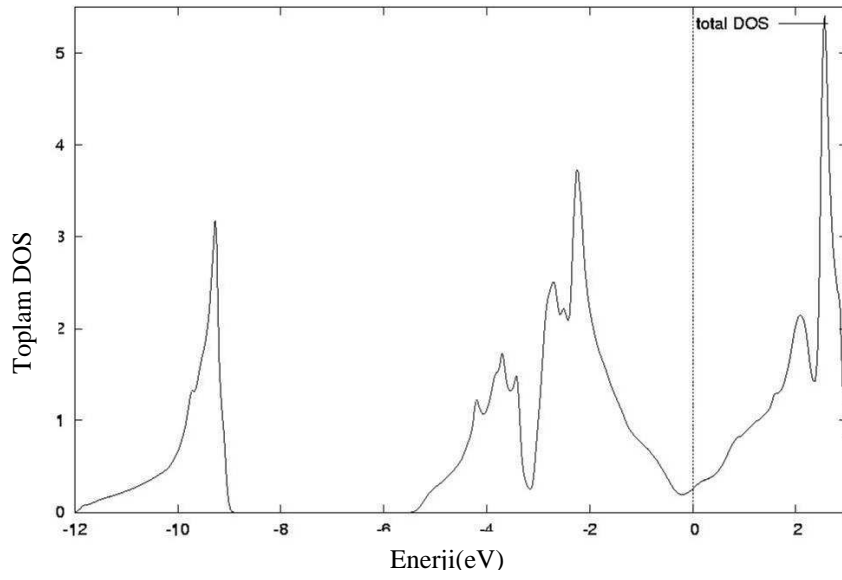
TiC DOS grafikleri için, "TiC.int" dosyası oluşturulur.

```
.....file:TiC.int.....  
TiC  
-0.50 0.00200 1.500 0.003 # Title  
6 # EMIN,DE,EMAX for DOS,GAUSS-Broad  
0 1 tot # NUMBER OF DOS-CASES  
1 4 Ti-d # jatom, doscase, description  
1 5 Ti-eg  
1 6 Ti-t2g  
2 2 C-s  
2 3 C-p  
.....
```

Grafikler herbir durum için ayrı ayrı elde edildi.

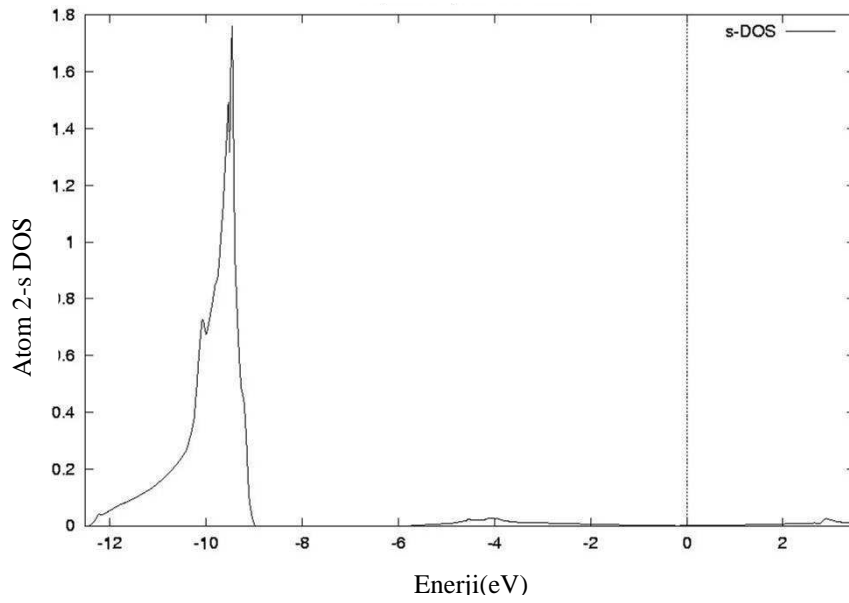


a) Orijinal[48]

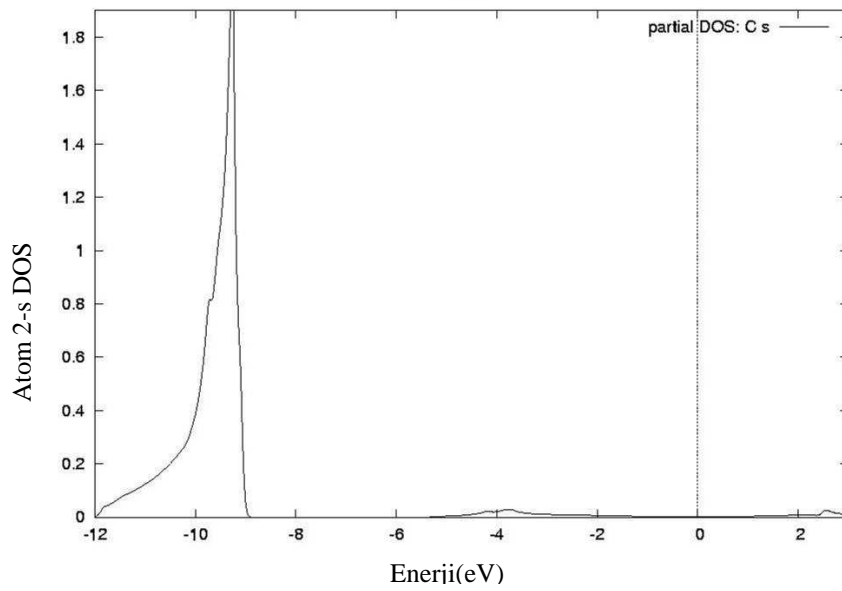


b) Elde edilen

Şekil 4.2 TiC için toplam DOS grafikleri

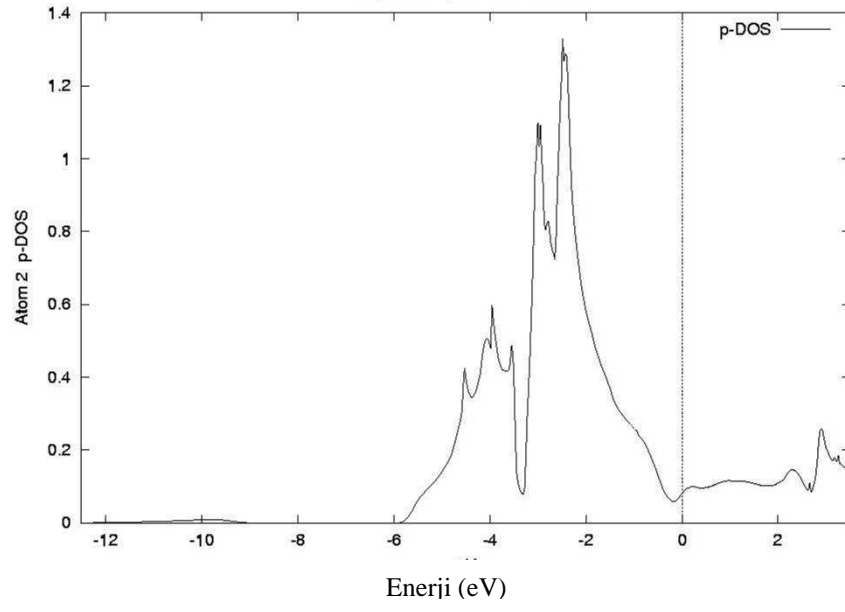


a) Orijinal[48]

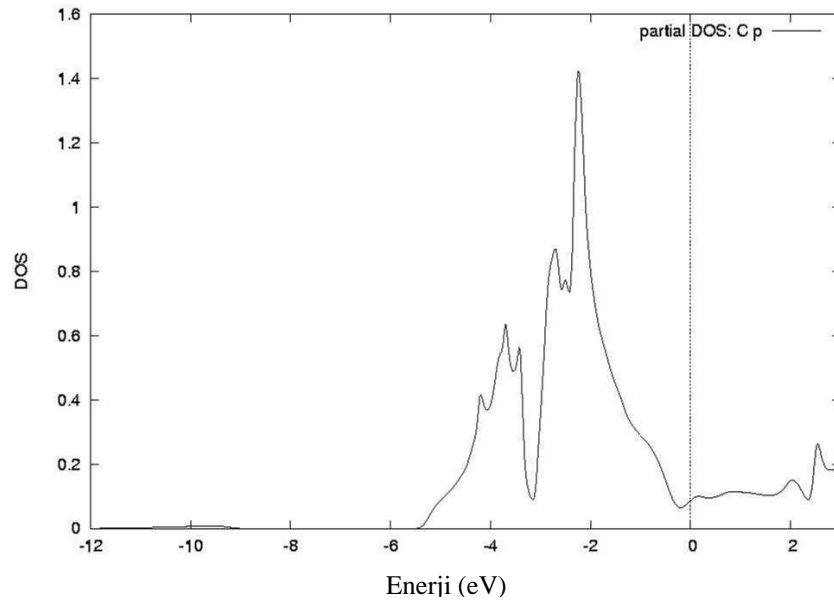


b) Elde edilen

Şekil 4.3 TiC için C-s DOS grafiği

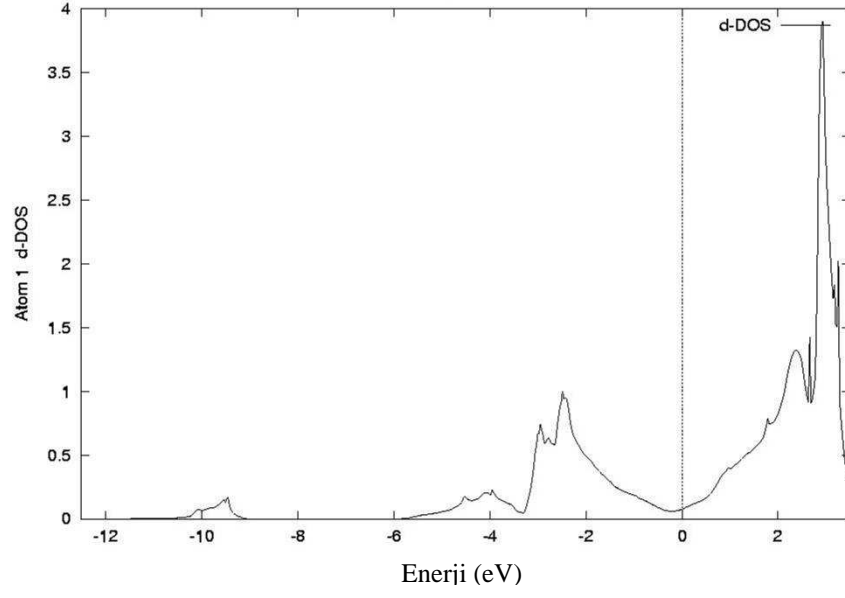


a) Orijinal[48]

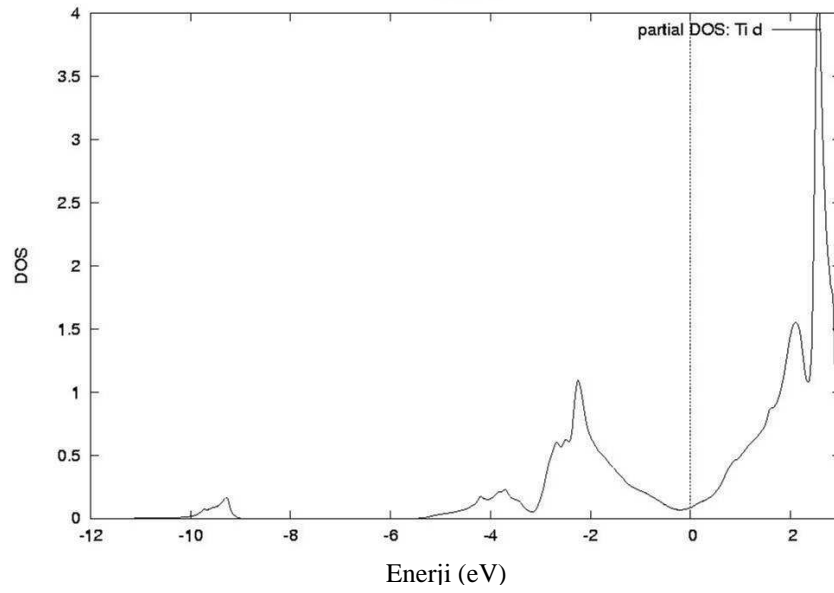


b) Elde edilen

Şekil 4.4 TiC için için C-p DOS grafiği

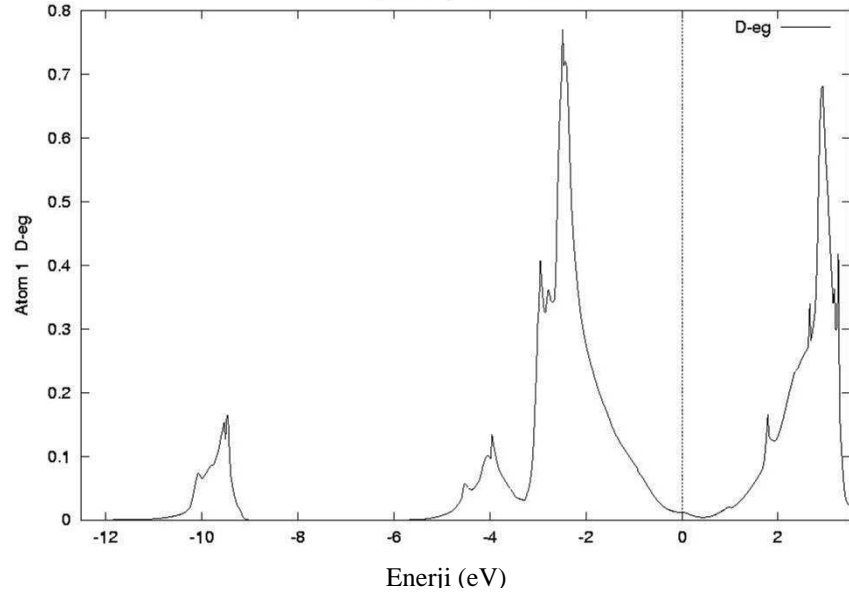


a) Orijinal[48]

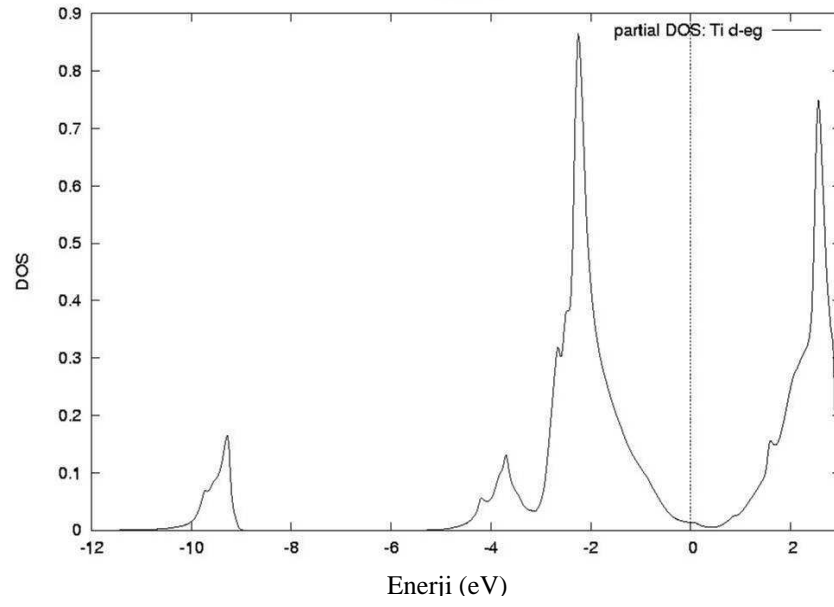


b) Elde edilen

Şekil 4.5 TiC için için Ti-d DOS grafiği

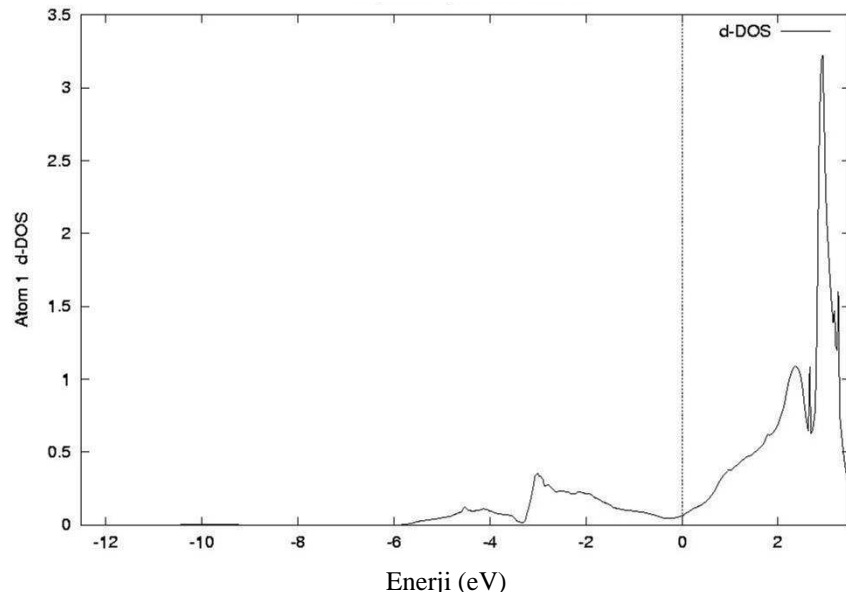


a) Orijinal[48]

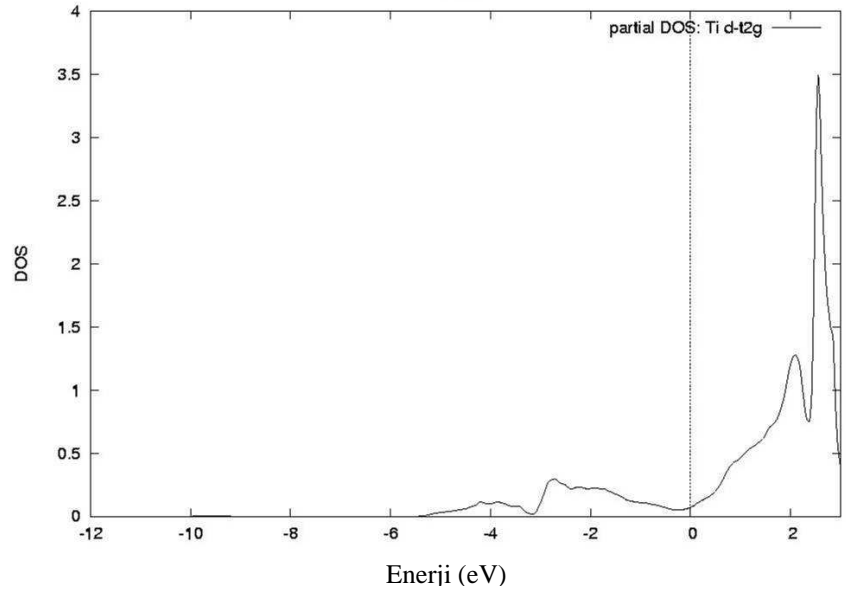


b) Elde edilen

Şekil 4.6 TiC için için Ti-eg DOS grafiği



a) Orjinal[48]



b) Elde edilen

Şekil 4.7 TiC için için Ti-t2g DOS grafiği

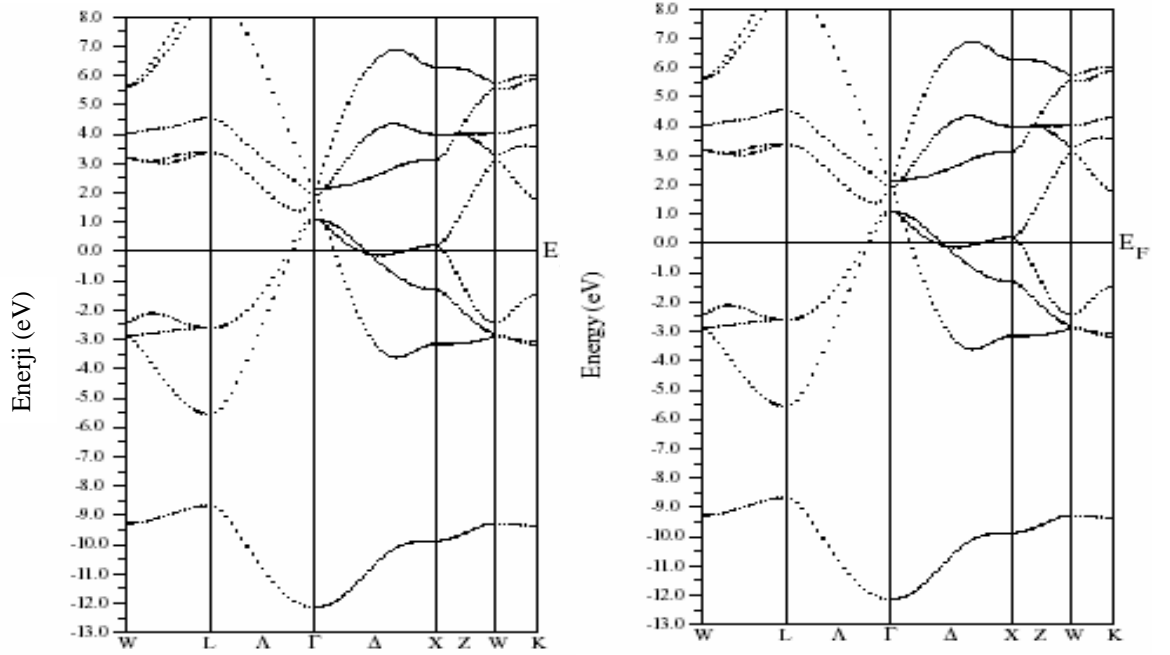
Band yapısı grafiği için, “TiC.insp” dosyası aşağıdaki biçimde düzenlendi.

```

.....file:case.insp.....
### Figure configuration
5.0 3.0 # paper offset of plot
10.0 15.0 # xsize, ysize [cm]
1.0 4 # major ticks, minor ticks
1.0 1 # character height, font switch
1.1 2 4 # line width, line switch, color switch
### Data configuration
-13.0 8.0 2 # energy range, energy switch (1:Ry, 2:eV)
1 0.73687 # Fermi switch, Fermi-level (in Ry units)
1 999 # number of bands for heavier plotting 1,1
1 6 0.2 # jatom, jtape, size of heavier plotting
.....

```

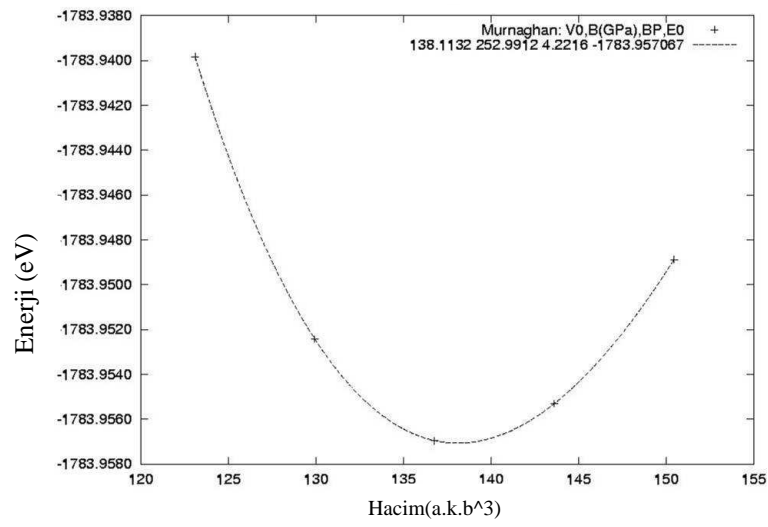
Grafiklerin enerjileri –13 ile 8 eV aralığında çizilerek orijinali ile karşılaştırıldı.



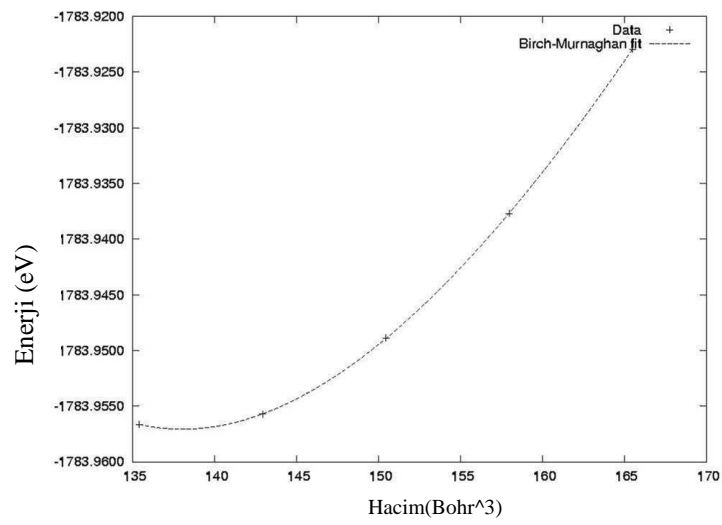
a) Orijinal[48]

b) Elde edilen

Şekil 4.8 TiC band yapısı



a) Orijinal[48]



b) Elde edilen

Şekil 4.9 TiC için enerji-hacim grafiği

4.2. bcc Fe yapısı

bcc Fe “bccFe.struct” dosyasını oluşturmak için aşağıdaki bilgileri kullanırız [7].

Yapının adı	:bcc Fe
Örgü tipi	:B
a=b=c	:2.87 Å =5.78 au
$\alpha = \beta = \gamma$:90°
Atom	:Fe pozisyonu (0, 0, 0) ve RMT=2.2

Manyetik olmayan bcc Fe (örgü tipi: B) konumu (0,0,0) ve uzay grubu Im3m (atom numarası:229)'dur. Deneysel örgü sabiti a=5.5169 au muffin-tin yarıçapı RMT= 2.2 au olur.

Bu verilere göre “bccFe.struct” oluşturulur. Aşağıdaki gibidir.

```

.....Fe.struct.....
Fe
B LATTICE,NONEQUIV.ATOMS: 1
MODE OF CALC=RELA unit=bohr
 5.416900 5.416900 5.416900 90.000000 90.000000 90.000000
ATOM 1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
      MULT= 1      ISPLIT= 2
Fe      NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 1.7500 Z: 26.0
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
48 NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS
1 0 0 0.00000000
0-1 0 0.00000000
0 0-1 0.00000000
 1
0-1 0 0.00000000
1 0 0 0.00000000
0 0-1 0.00000000
 2
.
.
.
-1 0 0 0.00000000
0 1 0 0.00000000
0 0 1 0.00000000
48
.....

```

“instgen lapw” komutuyla “bccFe.inst” dosyası otomatik olarak oluşur. TiC dosyasındaki işlemler aynı sırayla takip edilir.

TiC yapısında olduğu gibi x start 13 GGA [4] ve kesme enerjisi -6.0 Ry değerleri alındı. kgen’de ise 500 k noktası (Brillouin bölgesi 20) ve karıştırıcı faktör 0.10 (case.inm) olarak alındı.

```

.....file:bccFe.in1_st.....
WFFIL      (WFPRI, SUPWF
7.00      10  4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-
0.30      4  0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
1  0.30    0.000 CONT 0

0 -3.97    0.005 STOP 0
2  0.30    0.010 CONT 0
0  0.30    0.000 CONT 0
K-VECTORS FROM UNIT:4 -7.0    2.5    emin/emax window

```

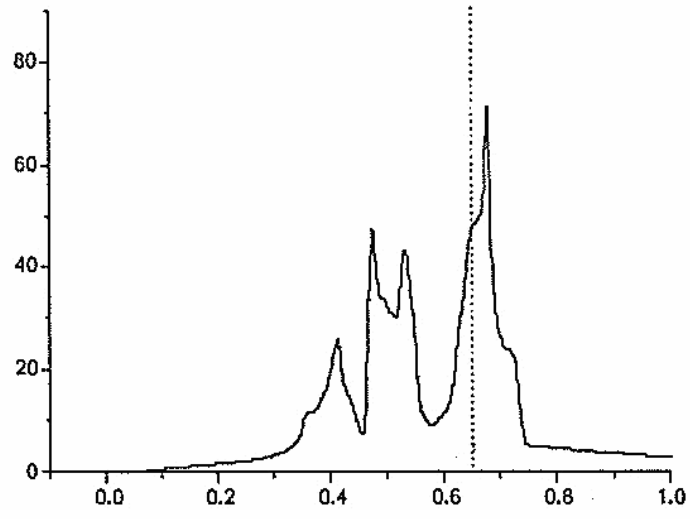
Bu dosyada Emax’sı 1.5’den 2.5 ve LAPW metodunu seçtik. Bu hesaplamalardan sonra “bccFe.int” dosyası oluşturulur.

```

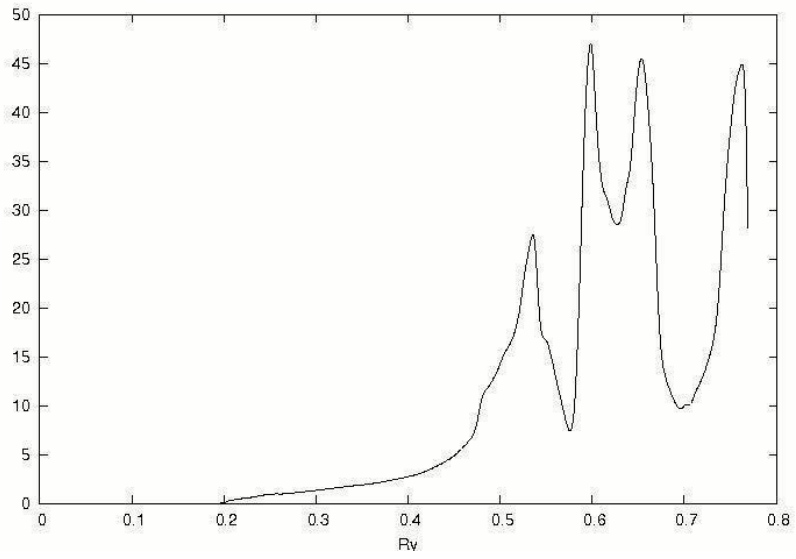
.....file:bccFe.int.....
bccFe      # Title
-0.50      0.001  3.000 0.003 # EMIN,DE,EMAX for DOS,GAUSS-Broad
7          # NUMBER OF DOS-CASES
0  1  cryst-tot
1  1  Fe-tot
1  2  Fe-s
1  3  Fe-p
1  4  Fe-d
1  7  Fe-f
2  1  Inter

```

Bu işlemlerden yararlanarak durum yoğunluğu (DOS) , elektron yoğunluğu ,bant yapısı ve enerji-hacim grafikleri çizildi. Bütün bunlara spin-polarize dahil edilmedi.

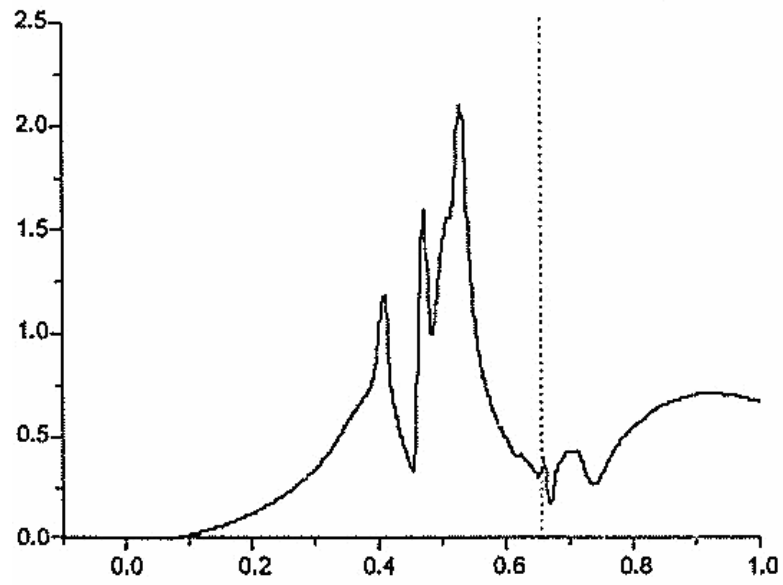


Orjinal

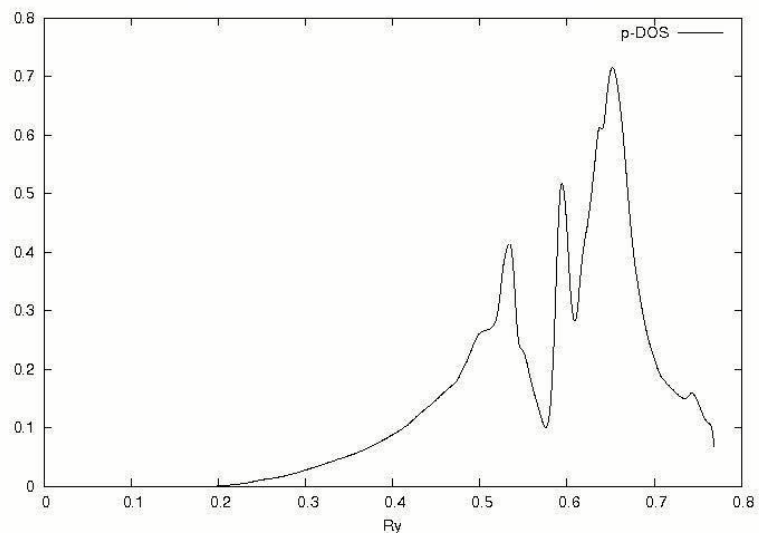


Elde Edilen

Şekil [4.10] bcc Fe toplam DOS grafiği

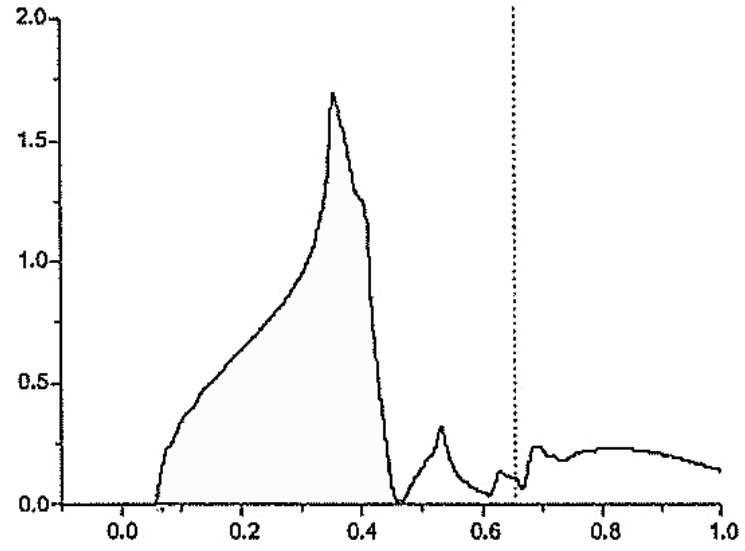


Orijinal

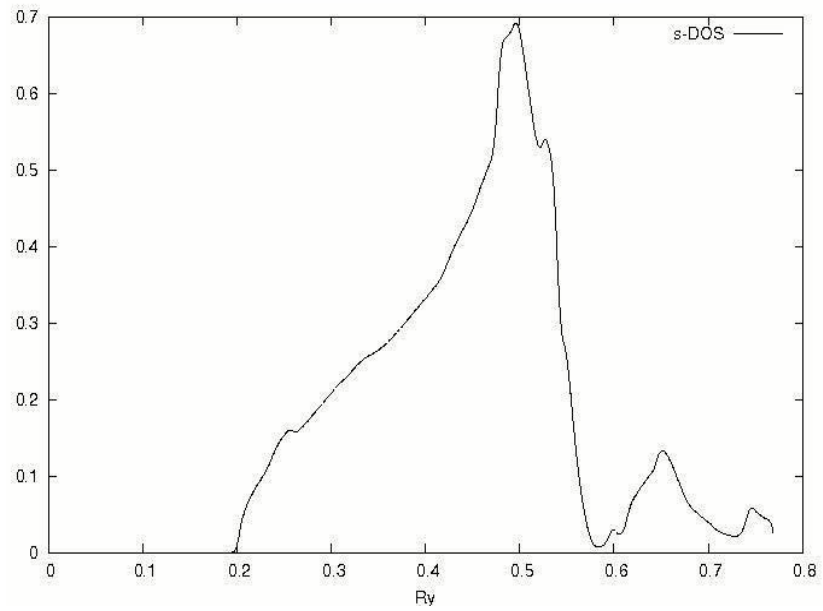


Elde Edilen

Şekil [4.11] bcc Fe p-DOS grafiği

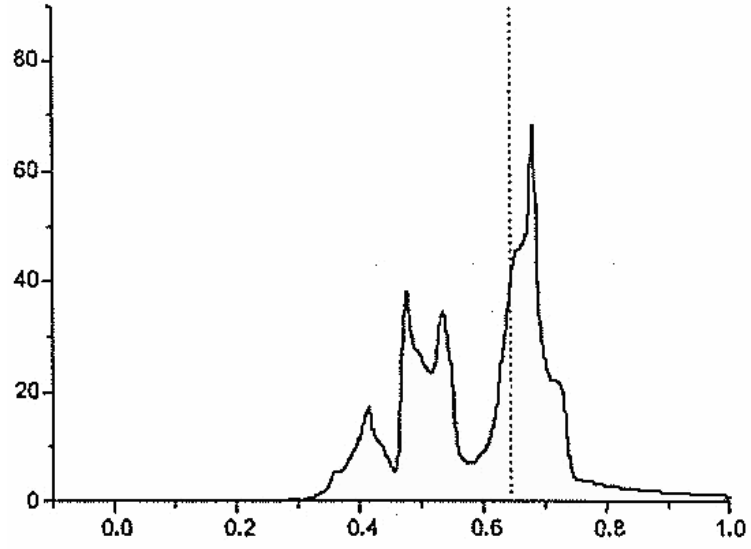


Orijinal

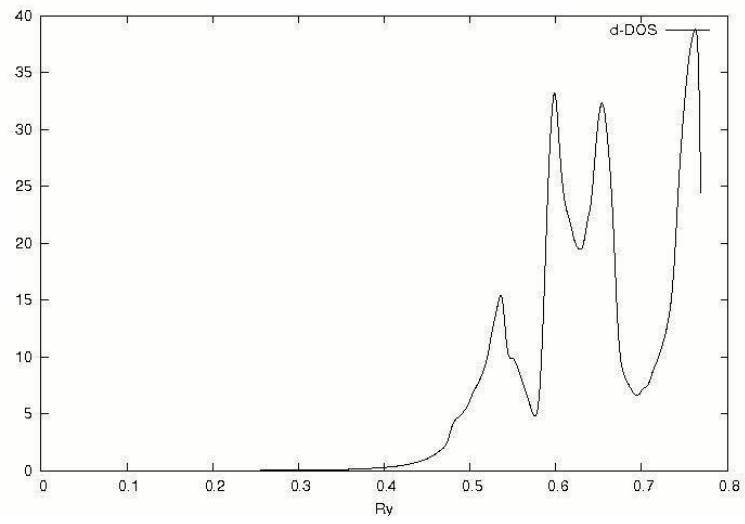


Elde Edilen

Şekil [4.12] bcc Fe s-DOS grafiği

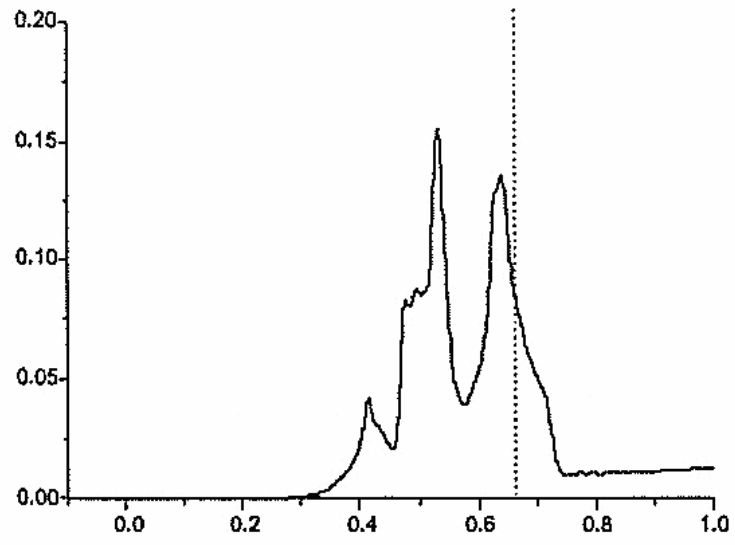


Orijinal

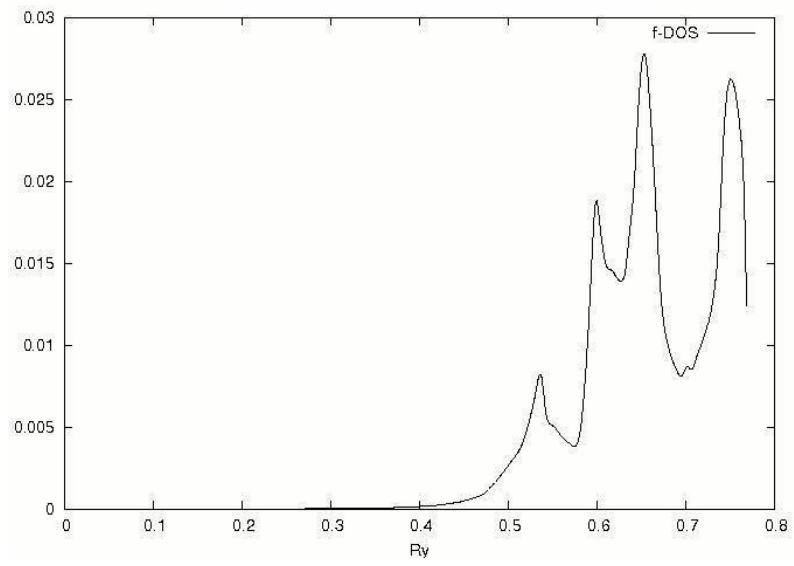


Elde Edilen

Şekil [4.13] bcc Fe d-DOS grafiği

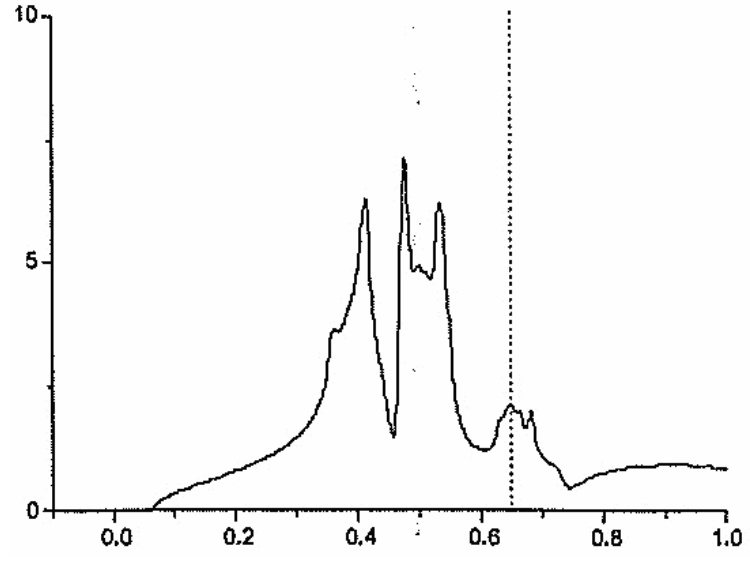


Orjinal

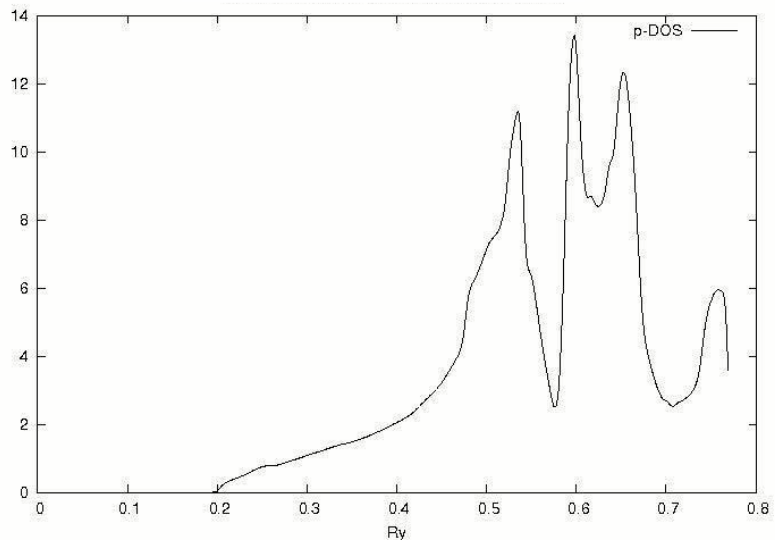


Elde Edilen

Şekil [4.14] bcc Fe f-DOS grafiği

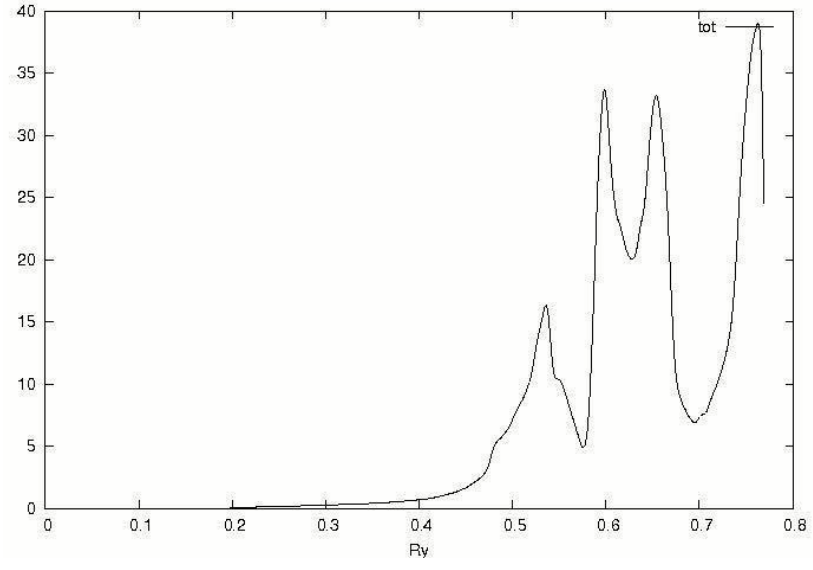


Orijinal



Elde Edilen

Şekil [4.15] bcc Fe p-DOS grafiği

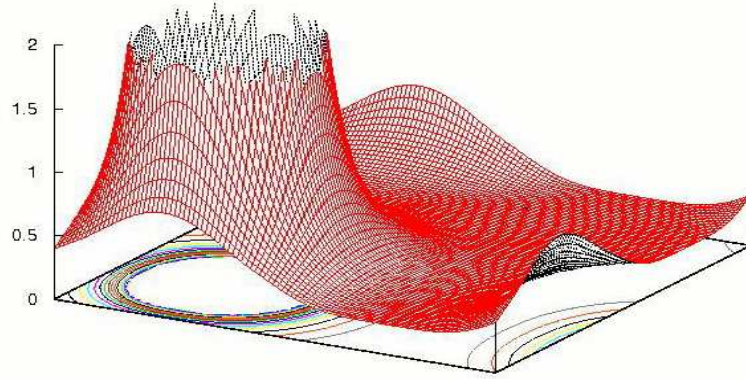


Şekil [4.16] bcc Fe Toplam DOS grafiği

Elektron yoğunluğu grafiği için “bccFe.in5” dosyası oluşturuldu ve sınırlar zmin=0 ve zmax=2 alındı.

```
.....file:bccFe.in5.....
-1 -1 0 4
-1 3 0 4
3 -1 0 4
3 2 3
100 100
RHO
ANG VAL NODEBUG
NONORTHO
.....
```

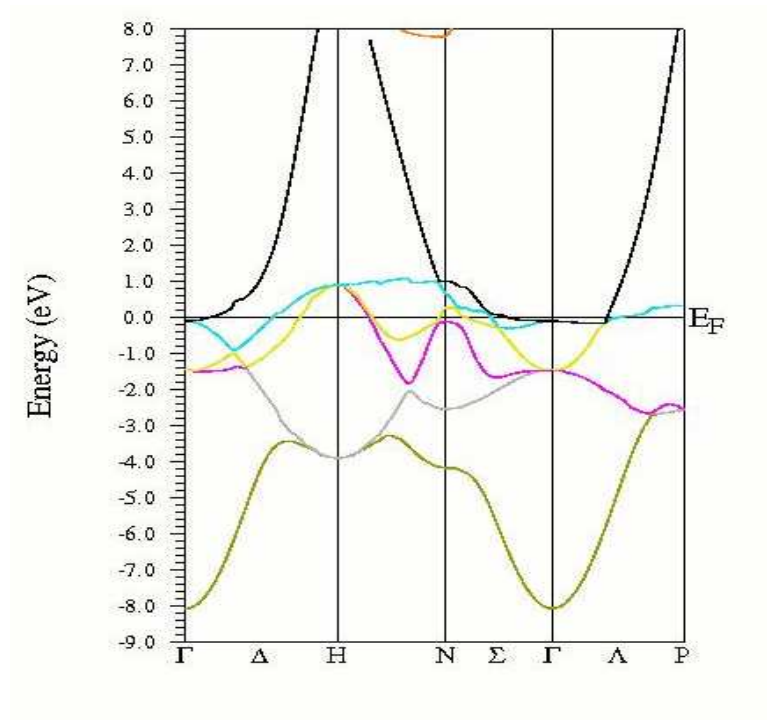
Bu “bccFe.in5” dosyası yardımıyla oluşturulan elektron yoğunluğu grafiği;



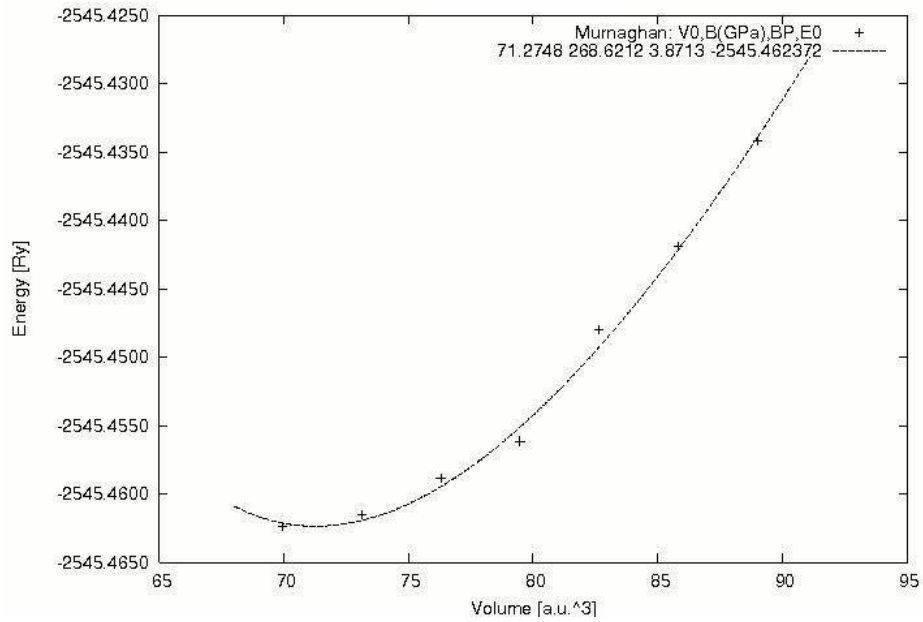
Şekil [4.17] bccFe için elektron yoğunluğu grafiği

Band yapısı grafiği için, “bccFe.insp” dosyası aşağıdaki biçimde düzenlendi.

```
.....file:case.insp.....
### Figure configuration
5.0 3.0 # paper offset of plot
10.0 15.0 # xsize, ysize [cm]
1.0 4 # major ticks, minor ticks
1.0 1 # character height, font switch
1.1 2 4 # line width, line switch, color switch
### Data configuration
-13.0 8.0 2 # energy range, energy switch (1:Ry, 2:eV)
1 0.73687 # Fermi switch, Fermi-level (in Ry units)
1 999 # number of bands for heavier plotting 1,1
1 6 0.2 # jatom, jtape, size of heavier plotting
.....
```



Şekil [4.18] bccFe için elde edilen band yapısı grafiği



Şekil [4.19] bccFe için elde edilen enerji-hacim grafiği

4.3. FeAl Alaşımının Fiziksel Özellikleri

LDA+ U yönteminin uygulanması paramanyetik zemin durumunu doğru bir şekilde öngörürken, lokal-spin-yoğunluk yaklaşımı(LDA) ile birlikte yoğunluk-işlev teorisini kullanan FeAl alaşımının elektronik-yapısal hesaplamalarının ilk ilkeleri, genellenmiş gradyent yaklaşımı(GGA) kullanırken dahi paramanyetik zemin durumunu doğru öngörememektedir. Bu nedenle, FeAl alaşımının korelasyonla(*iki rastgele deney sonucunun birbirleriyle ilintili olup olmama derecesi*) oluşan bir paramanyetik zemin durumunun olduğu düşünülmektedir. Eşit atomlu FeAl alaşımının elektronik yapıları ve optik iletkenlik spektrumu (OC), LDA+ U yöntemi dahil edilmeksizin, tam potansiyel doğrusallaştırılmış, büyütülmüş düzlem dalga yönteminin GGA ile birlikte kullanılmasıyla hesap edilmiştir. LDA+ U yönteminin uygulanması, deneysel ve rakamsal spektrumlar arasındaki uyumu belirgin bir şekilde geliştirirken, LDA+ U yöntemi olmadan hesaplanan OC spektrumu deneysel spektrumla uyuşmamaktadır. LDA+ U yönteminin uygulanması Fermi düzeyine yakın Fe eg ve $t2g$ bantlarını yeniden dağıtmakta ve bu dağıtım, basit bir GGA yöntemiyle hesaplanan OC spektrumu ile LDA+ U yöntemiyle hesaplanan spektrumlar arasındaki farka neden olmaktadır[42].

Ferromanyetik iletken metaller (Fe, Co ve Ni) eşit atomlu kompozisyona yakın çok çeşitli kompozisyonlarla birlikte sabit bir B2 (CsCl) yapısı oluşturmakta ve pek çok araştırmaya konu olmaktadır. Teknolojik anlamda bu alaşımlar 1500 °C gibi nispeten yüksek erime noktalarına, fazla aşınma ve oksitlenme direncine sahip olduğundan sağlam güç-ağırlık oranları; yüksek sıcaklığa dayanıklı yapısal maddeler, alaşımlar ve yumuşak manyetik maddeler için uygundur[43]. Bilimsel anlamda bu alaşımlar özel manyetik niteliklere sahiptir. Kesinlikle eşit atomlu olan bir kompozisyonla tamamen düzenli bir basit yapı oluştururlarsa manyetik değillerdir. Öte yandan, eşit atomlu alaşım düzensiz hale gelirse bazı manyetik olaylar ortaya çıkar. Lee ve çalışma arkadaşları[44-47], üç aluminidin (FeAl, CoAl, and NiAl) manyetik, transport, optik ve manyetik-optik özelliklerini yoğun bir şekilde incelediler ve az miktarda düzensiz eşit otumlu alaşımın ferromanyetik hale geldiğini buldular. Az miktarda düzensiz eşit atomlu alaşımlarda meydana gelen ferromanyetik olaylar, antiyapısal ferromanyetik-geçiş metallерinin atomları ve onların toplanmasına bağlanmıştır.

Bu üç aluminid içinde FeAl çok özel elektronik yapıya sahiptir. İyi bilinmektedir ki, CoAl ve NiAl alaşımları için lokal-yoğunluk tahminini kullanan elektronik yapı hesaplamalarının ilk ilkelerinin paramanyetik zemin durumunu doğruladığı deneysel sonuçlarla

da kanıtlanmıştır[45-48]. Ancak FeAl alaşımının paramanyetik zemin durumunun doğrulanması mümkün olmamıştır. GGA kullanılırken dahi bu mümkün olmamıştır[48-49]. Son zamanlarda Mohn ve çalışma arkadaşları[50] LDA+ U yöntemini Hubbard benzeri bir yerinde Coulomb geri tepkisiyle $U=5$ eV uygulamakta ve paramanyetik zemin durumunu doğru şekilde açıklamaktadır. FeAl alaşımının korelasyonla oluşan paramanyetik zemin durumu olduğunu belirtmektedir.

Kütle halindeki FeAl alaşımın optik özellikleri ve ince filmleri pek çok kez araştırılmıştır. Flaş buharlaşma tekniğiyle hazırlanmış kütle halindeki FeAl alaşımı ve ince filmlerinin elektrik geçirmeyen işlevleri spektroskopik elipsometri kullanılarak deneylerle araştırılmıştır[46]. Teorik optik geçirgenlik spektrumu da hesaplanmış ve görülmüştür ki, OC spektrumunun gözlenen özelliklerinin oluşması için Brillouin bölgesinin geniş içsel bölümleri, düzenli numunenin OC spektrumuna katkıda bulunmuştur[47]. Ayrıca kütle $Fe_{(1-x)}-Al_{(x)}$ alaşımlarının ($x=0.40, 0.45, \text{ ve } 0.50$) Bulk Modülü'nü rotasyonlu analiz edici spektroskopik elipsometre kullanarak ölçmüş ve deneysel sonuçlarla karşılaştırmak amacıyla OC spektrumlarını hesaplanmış [51], iki incelemede de deneyler ve hesaplamalar arasındaki uyumun çok da iyi olmadığı görülmüştür.

Ayrıca üç eşit atomlu aluminidlerin OC spektrumlarını ölçmüş ve matematiksel sonuçlarla karşılaştırmıştır[52]. Elektron konsantrasyonu arttıkça en yüksek değerlerin evrimi, FeAl-CoAl-NiAl, Fermi düzeyine (EF) yakın bantların dolmasıyla oluşmuştur. Matematiksel sonuçlar, λ olan ve olmayan CoAl ve NiAl alaşımlarının deneysel sonuçlarıyla oldukça uyumlu çıkmıştır[53]. Öte yandan, deney ile FeAl alaşımının hesaplanması arasındaki uyum CoAl ve NiAl alaşımlarının durumuna kıyasla çok daha düşük bulunmuştur. FeAl alaşımı korelasyonla oluşan paramanyetizm gösterdiğinden, LDA+ U yönteminin elektronik yapı hesaplamasında kullanılmasının uyumu artırabileceği önerilmiştir[50].

Burada amaç, bu önerinin doğruluğunu kontrol etmektir.. Alaşımın elektronik yapısı, doğrusallaştırılmış tam potansiyel[54] , büyütülmüş düzlem dalga yönteminden (FPLAPW)[55] yararlanılan WIEN2k programı kullanılarak hesaplanmıştır.

FeAl alaşımı 1x1x2 lik supercell yapı göstermektedir. İlk etapta bu alaşım için kübik birim hücre yapısını ve buna ait elektron yoğunluğu, DOS grafikleri, band ve hacim grafiklerini, daha sonra supercell yapının elektron yoğunluğu, DOS grafikleri, band ve hacim grafiklerini Wien2K programı yardımıyla test edip doğrulayalım.

4.3.1 Basit FeAl yapısı

Burada önemli olan FeAl yapı dosyasının oluşturulmasıdır.

Maddenin adı	:FeAl
Örgü tipi	:P(Basit Kübik Örgü)
a=b=c	: 2.89 Å = 5.34 au
$\alpha = \beta = \gamma$:90°
Atom 1	:Fe pozisyonu (0, 0, 0) ve RMT=1.83
Atom 2	:Al pozisyonu (0.5, 0.5, 0.5) ve RMT =1.62

Bu bilgilerden yararlanılarak “FeAl.struct” yapı dosyası oluşturulur ve aşağıdaki gibidir.

```

.....FeAl.....
P LATTICE,NONEQUIV.ATOMS: 2
MODE OF CALC=RELA unit=bohr
5.340000 5.340000 5.340000 90.000000 90.000000 90.000000
ATOM -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
MULT= 1 ISPLIT= 8
Fe NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 1.8300 Z: 26.0
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
0.0000000 1.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM 2: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.50000000
MULT= 1 ISPLIT= 8
Al NPT= 781 R0=0.00010000 RMT= 1.6200 Z: 13.0
LOCAL ROT MATRIX: 0.0000000 0.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 0.0000000
0 NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS
.....

```

Daha sonra “intsgen_lapw” komutuyla “FeAl.inst” dosyası otomatik oluşur. Bundan sonra bölüm.3’de tanımlanan program akışına göre işleme devam edilir.

Burada “x lstart” komutunun çalışması esnasında 13 GGA ve kesme enerjisi – 6.0 Ry alındı [4] ve kgen, 1000 k noktası alınır.

```

.....FeAl.in1.....
WFFIL (WFPRI, SUPWF)
7.00 10 4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT

```

```

0.30 4 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
1 0.30 0.000 CONT 0
1 -3.97 0.005 STOP 0
2 0.30 0.010 CONT 0
0 0.30 0.000 CONT 0
0.30 3 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
1 0.30 0.000 CONT 0
1 -4.80 0.005 STOP 0
0 0.30 0.000 CONT 0
K-VECTORS FROM UNIT:4 -9.0 2.5 emin/emax window

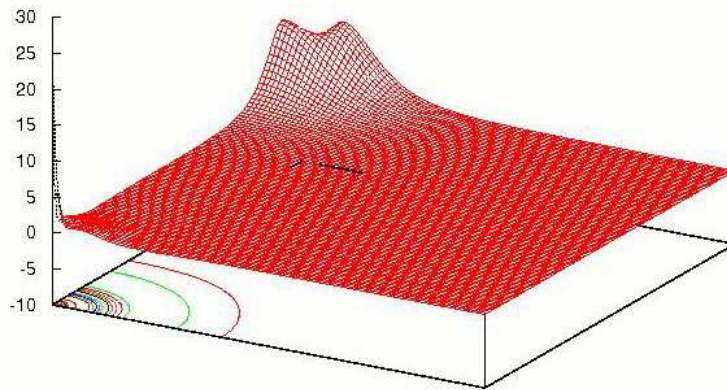
```

Elektron yoğunluğu grafiği için “FeAl.in5” dosyası oluşturuldu ve sınırlar zmin=0 ve zmax=2 alındı.

```

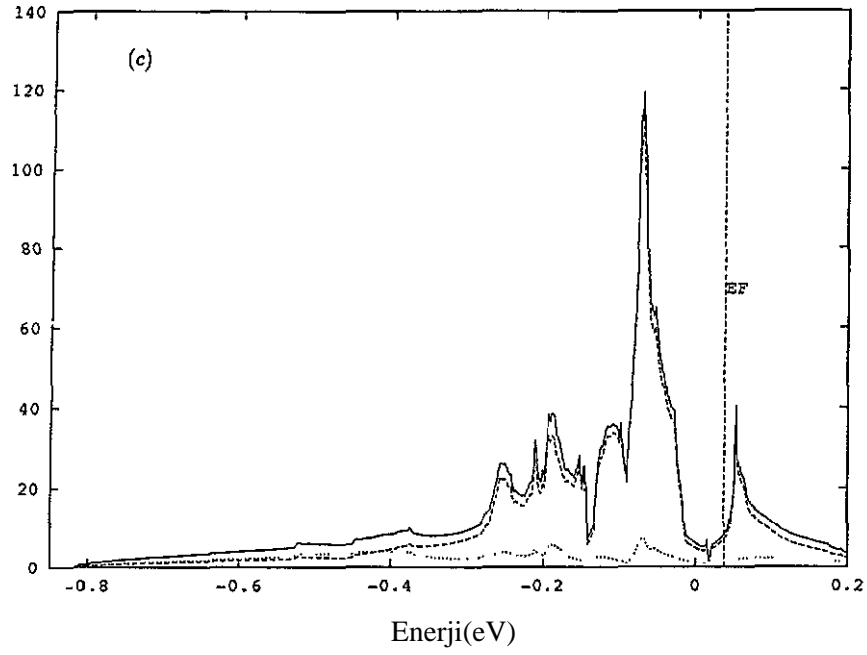
.....FeAl.in5.....
1 1 1 2 # x, y, z, divisor of origin
1 0 0 1 # x, y, z, divisor of x-end
0 0 1 2 # x, y, z, divisor of y-end
3 2 3 # number of shells
100 100 # number of points in x and y dir, (ratio close to lenght ratio)
RHO # RHO|DIFF|OVER; ADD|SUB or blank
ANG VAL NODEBUG # ANG|ATU; VAL|TOT; DEBUG|NODEBUG
ORTHO # optional: ORHO|NONORTHO plotting directions
.....

```

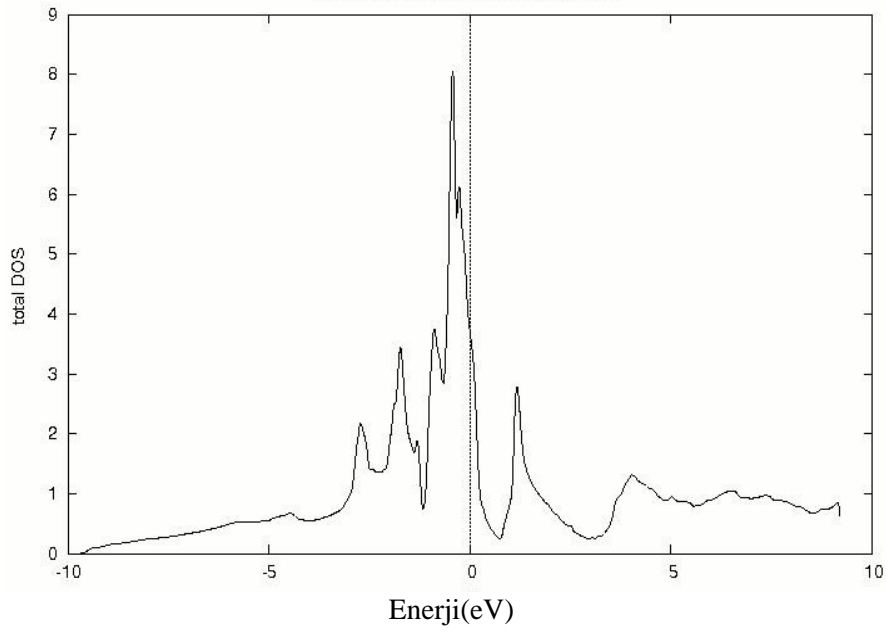


Şekil [4.20] FeAl için elektron yoğunluğu grafiği

Bu işlemlerden yararlanılarak, int dosyası yardımıyla durum yoğunluğu (DOS) grafikleri çizildi.

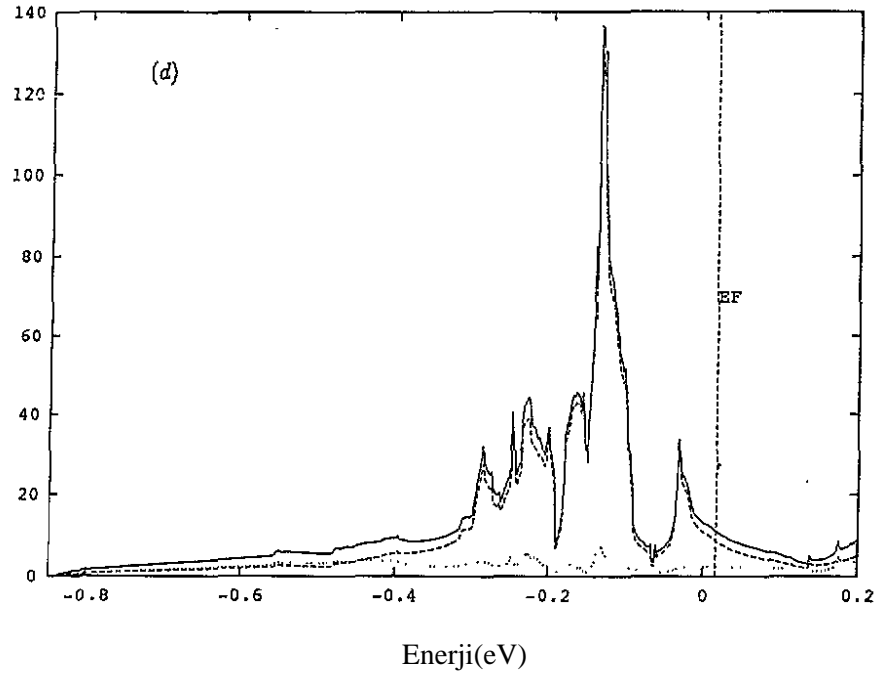


Orijinal

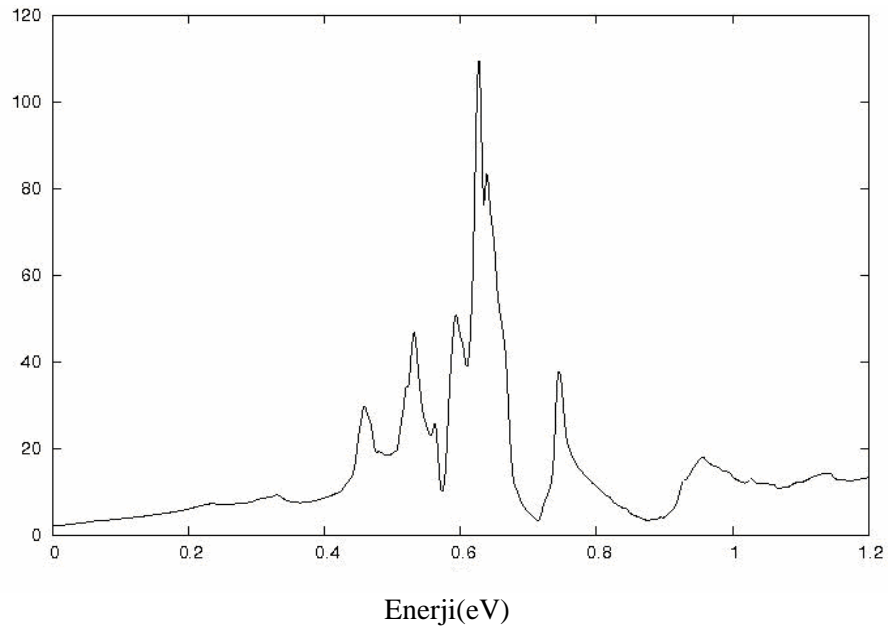


Elde edilen

Şekil [4.21] FeAl için DOS grafiği



Orijinal



Elde edilen

Şekil [4.22] FeAl için toplam DOS grafiği

Band yapısı grafiği için, “FeAl.insp” dosyası aşağıdaki biçimde düzenlendi.

```

.....FeAl.insp.....
### Figure configuration
5.0 3.0          # paper offset of plot
10.0 15.0       # xsize,ysize [cm]
1.0 4           # major ticks, minor ticks
1.0 1           # character height, font switch
1.1 1 4        # line width, line switch, color switch
### Data configuration
-14.0 8.0 2     # energy range, energy switch (1:Ry, 2:eV)
1 0.79314      # Fermi switch, Fermi-level (in Ry units)
1 999         # number of bands for heavier plotting 1,1
0 1 0.2       # jatom, jtype, size of heavier plotting

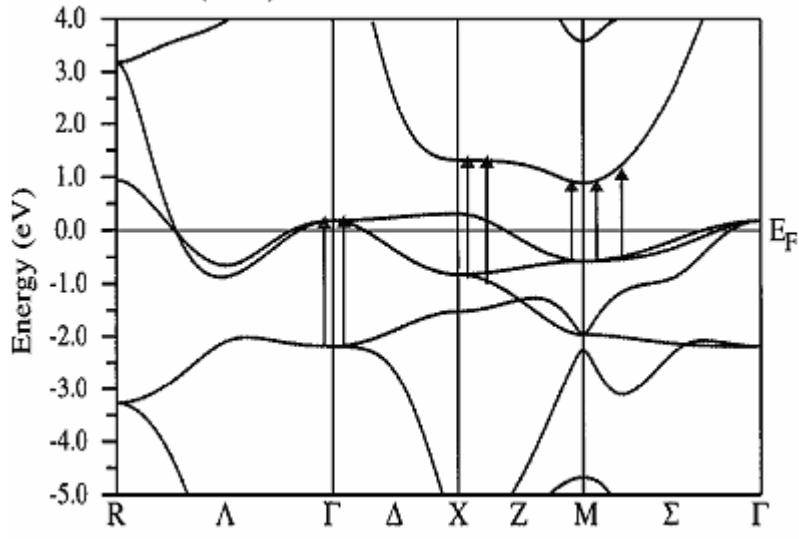
Fermi switch:
0...no line
1...solid line
2...dashed line
3...dotted line

Line switch:
0...dots
1...lines
2...lines and open circle
3...lines and filled circles

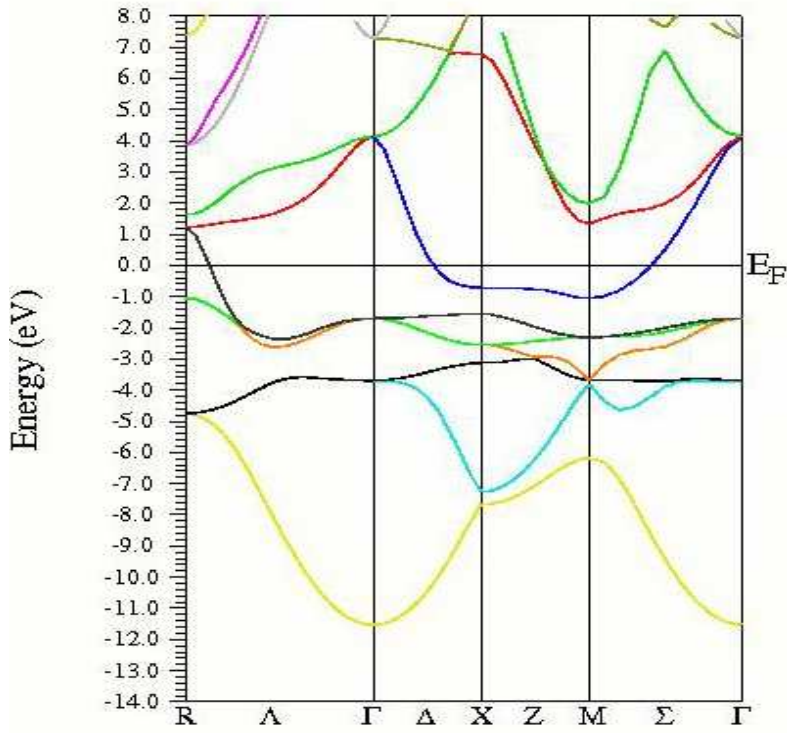
Color switch (re-define your colors in defins.f)
0...black
1...one-color plot
2...three-color plot
3...multi-color plot
4...multi-color plot, one color for each irr. representations

Font switch:
0...no text
1...Times and Symbol
2...Times, Symbol, and Times-Italic
3...Helvetica, Symbol, and Helvetica-Italic
4...(include your own fonts in defins.f)
.....

```

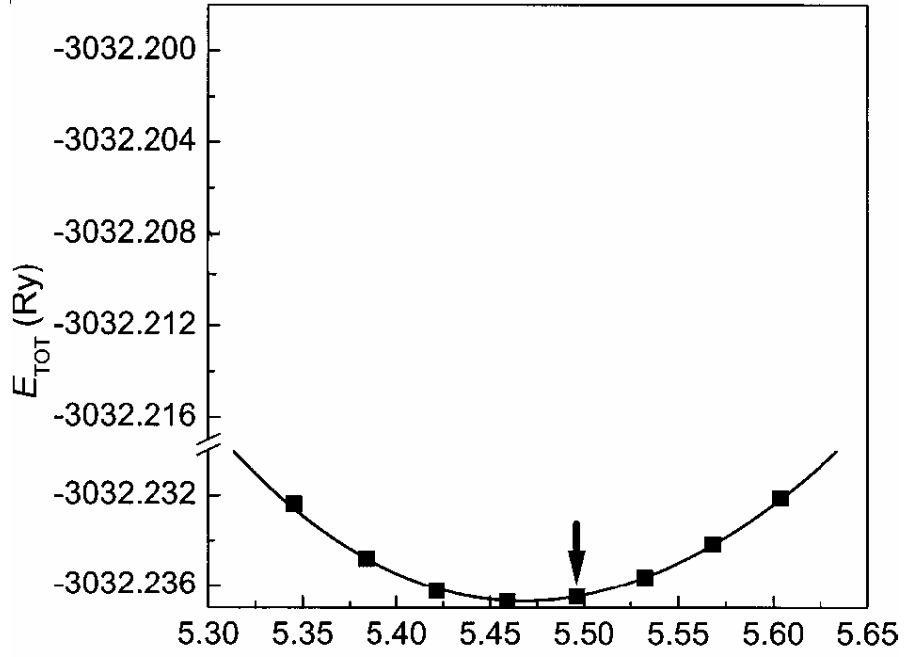


Orjinal

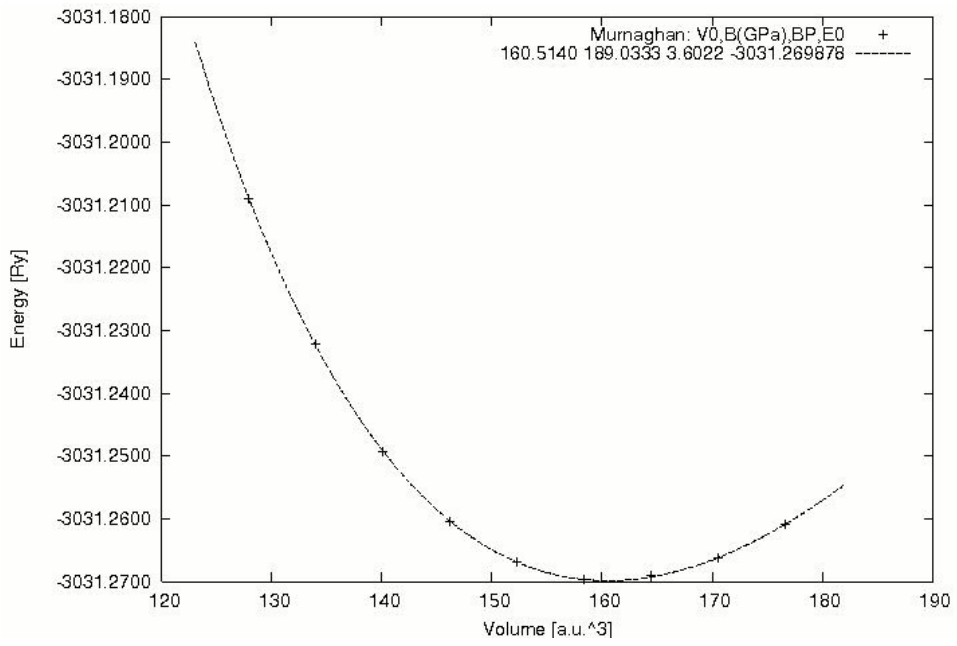


Elde edilen

Şekil [4.23] FeAl için band grafiği



Orjinal



Elde edilen

Şekil [4.24] FeAl için hacim grafiği

Şekil 4.24 deki orijinal hacim grafiğindeki sayısal değer a.u. cinsindedir. Elde ettiğimiz hacim grafiği ise a.u.³ dur. Dolayısıyla basit FeAl alaşımı için elde edilen değer (a.u.³)^{1/3} alındığında orijinal veriye eşit yaklaşık bir sonuç elde edilir. Buna göre;

$$\begin{aligned} (a.u.^3)^{1/3} &= (160)^{1/3} \\ a.u. &= 5.4288 \\ 5.4288 &\approx 5.45 \quad \text{olarak kabul edilebilir.} \end{aligned}$$

4.3.2. Supercell FeAl Yapısı

Supercell FeAl yapısına ait temel bilgiler;

Maddenin adı	:FeAl
Örgü tipi	:P(Basit Kübik Örgü)
a=b	: 2.89 Å =5.34 au
c	:5.4568 Å=10.68 au
$\alpha = \beta = \gamma$:90°
Atom 1	:Fe pozisyonu (0, 0, 0) ve RMT=1.83
Atom 2	:Fe pozisyonu (0, 0, 0.5) ve RMT =1.83
Atom 3	:Al pozisyonu (0.5, 0.5, 0.25) ve RMT=1.62
Atom 4	:Al pozisyonu (0.5, 0.5, 0.75) ve RMT=1.62

Örgüyü supercell yapmak için Bölüm 3.4.6 daki yol izlenir ve bu bilgilerden yararlanılarak “FeAl.struct” yapı dosyası oluşturulur

```
.....FeAl.....
P LATTICE,NONEQUIV. ATOMS 4
MODE OF CALC=RELA unit=bohr
5.340000 5.340000 10.680000 90.000000 90.000000 90.000000
ATOM -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
MULT= 1 ISPLIT=-2
Fe NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 1.83 Z: 26.0
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
0.0000000 1.0000000 0.0000000
0.0000000 0.0000000 1.0000000
```



```

ATOM -2: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.50000000
      MULT= 1      ISPLIT=-2
Fe      NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 1.83      Z: 26.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM -3: X=0.50000000 Y=-0.50000000 Z=0.25000000
      MULT= 1      ISPLIT=-2
Al      NPT= 781 R0=0.00010000 RMT= 1.62      Z: 13.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM -4: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.75000000
      MULT= 1      ISPLIT=-2
Al      NPT= 781 R0=0.00010000 RMT= 1.62      Z: 13.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000

      8      NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS
-1 0 0 0.00000000
 0-1 0 0.00000000
 0 0 1 0.00000000
      1
-1 0 0 0.00000000
 0 1 0 0.00000000
 0 0 1 0.00000000
      2
 0-1 0 0.00000000
-1 0 0 0.00000000
 0 0 1 0.00000000
      .
      .
      .
 1 0 0 0.00000000
 0 1 0 0.00000000
 0 0 1 0.00000000
      8

```

.....

Daha sonra “intsgen_lapw” komutuyla “FeAl.inst” dosyası otomatik oluşur. Bundan sonra bölüm.3’de tanımlanan program akışına göre işleme devam edilir.

Diğerlerinde olduğu gibi “x lstart” komutunun çalışması esnasında 13 GGA ve kesme enerjisi –6.0 Ry alındı [4] ve kgen, 1000 k noktası alınır.

.....SupercellFeAl.in1.....

```

WFFIL      (WFPRI, SUPWF)
7.00      10  4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT

```

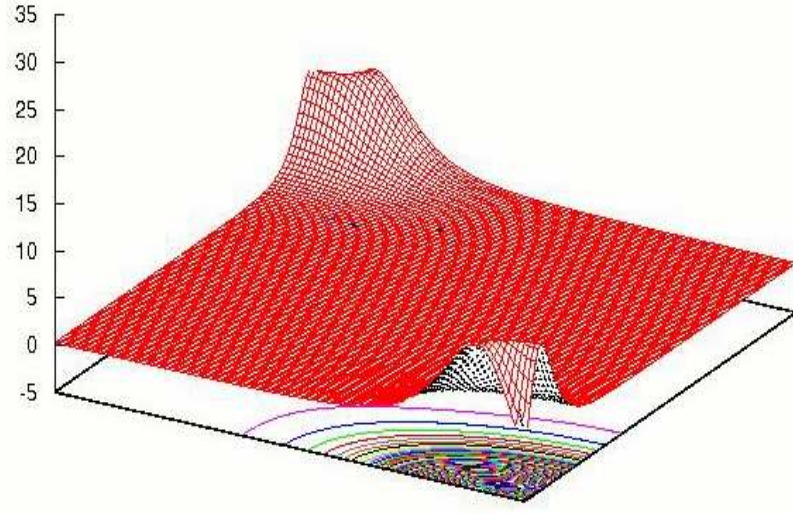
```

0.30 4 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
1 0.30 0.000 CONT 0
1 -3.97 0.005 STOP 0
2 0.30 0.010 CONT 0
0 0.30 0.000 CONT 0
0.30 4 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
1 0.30 0.000 CONT 0
1 -3.97 0.005 STOP 0
2 0.30 0.010 CONT 0
0 0.30 0.000 CONT 0
0.30 3 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
1 0.30 0.000 CONT 0
1 -4.80 0.005 STOP 0
0 0.30 0.000 CONT 0
0.30 3 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
1 0.30 0.000 CONT 0
1 -4.80 0.005 STOP 0
0 0.30 0.000 CONT 0
K-VECTORS FROM UNIT:4 -9.0 2.5 emin/emax window

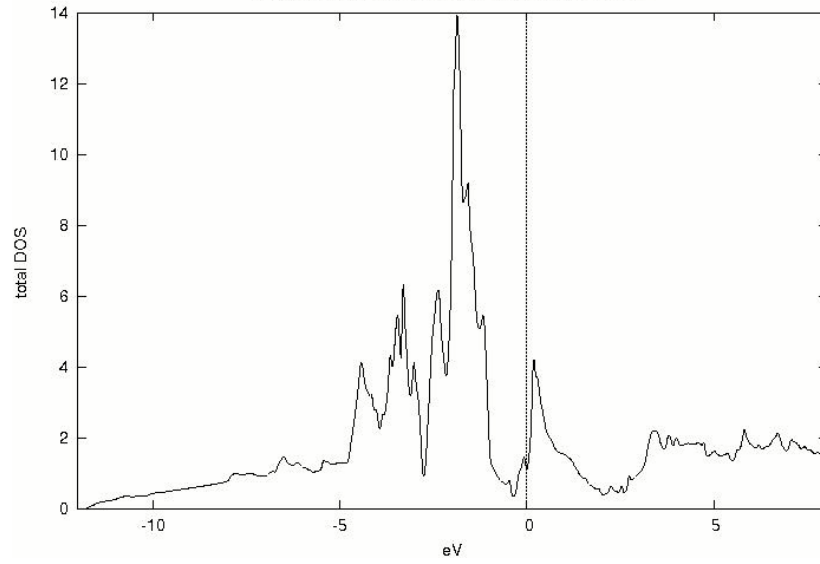
```

.....

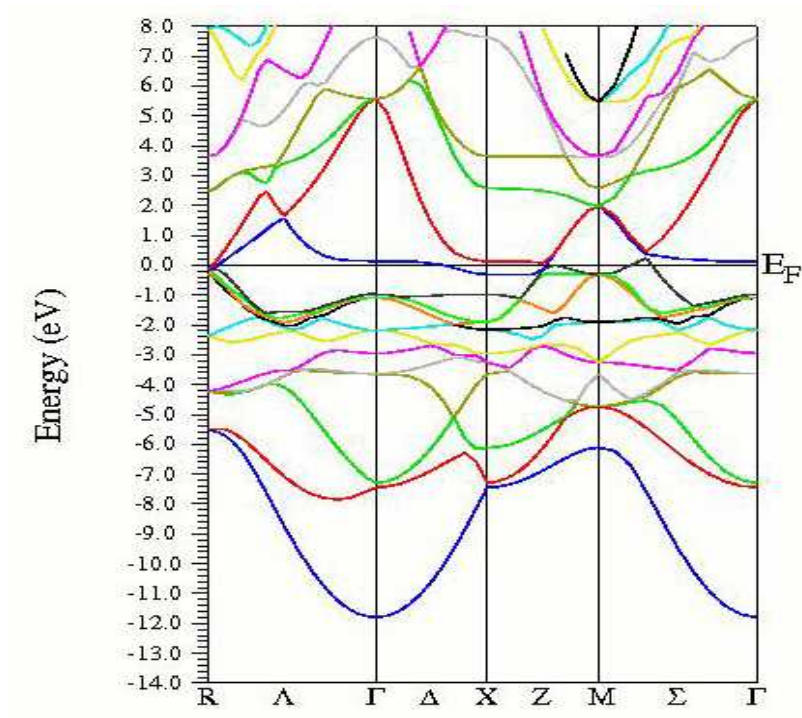
Bu hesaplamalardan sonra durum yoğunluğu(dos), band yapısı ve hacim grafikleri çizildi ve elde edilen sonuçlar verildi.



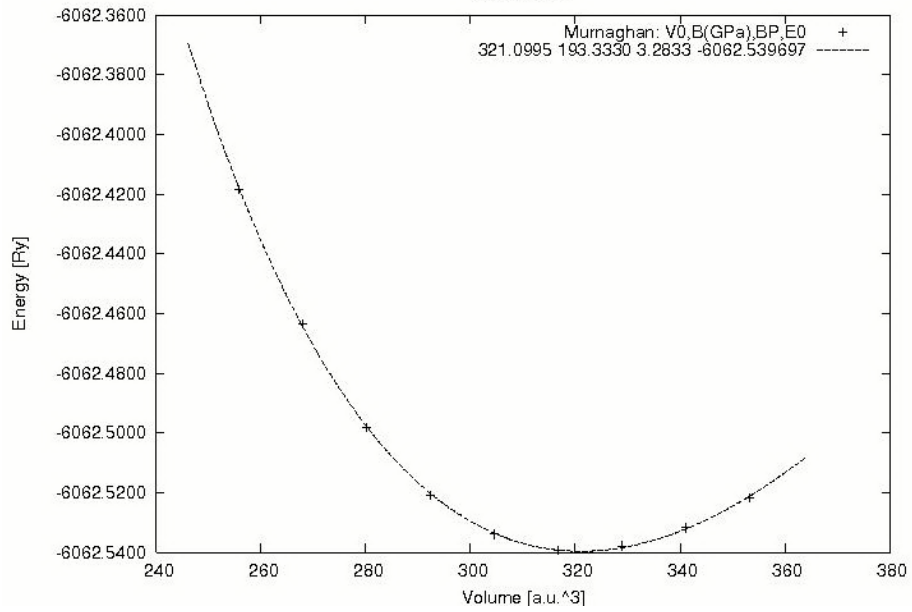
Şekil [4.25] Supercell FeAl için elektron yoğunluğu grafiği



Şekil [4.26] Supercell FeAl için toplam DOS grafiği



Şekil [4.27] Supercell FeAl için band grafiği



Şekil [4.28] Supercell FeAl için hacim grafiği

Şekil 4.28 de hacim grafiğindeki sayısal değer a.u.³ cinsindedir. Bunu basit kübik FeAl alaşımındaki a.u. hacim değeri ile benzerliğini gösterebiliriz. Biliyoruz ki supercell FeAl alaşımı 1x1x2 boyutundadır. Dolayısıyla bunu basit kübik FeAl alaşımına indirgemek için hacim değerini ikiye bölmemiz yeterlidir. O halde ;

$$\begin{aligned} (a.u.^3)^{1/3} &= 320 \text{ (Supercell FeAl hacim değeri)} \\ [(a.u.^3)^{1/3}] / 2 &= 320/2 \text{ (Kübik FeAl hacim değeri)} \\ (a.u.^3)^{1/3} &= 160 = 5.4288 \\ 5.4288 &\approx 5.45 \quad \text{olarak kabul edilebilir.} \end{aligned}$$

4.3.3. Basit Kübik Fe₂Al₂ Yapısı

Burada önemli olan basit Fe₂Al₂ yapı dosyasının oluşturulmasıdır. Fe₂Al₂ yapısına ait temel bilgiler:

Maddenin adı	:Fe ₂ Al ₂
Örgü tipi	:P(Basit Kübik Örgü)
a=b=c	:2.9099 Å =5.86773 au
$\alpha = \beta = \gamma$:90°
Atom 1	:Fe pozisyonu (0, 0, 0) ve RMT=1.78
Atom 2	:Al pozisyonu (0.5, 0.5, 0.5) ve RMT =1.58

Bu bilgilerden yararlanılarak “Fe₂Al₂.struct” yapı dosyası oluşturulur.

```
..... Fe2Al2.struct.....
P LATTICE,NONEQUIV.ATOMS: 2
MODE OF CALC=RELA unit=bohr
 5.86773 5.86773 5.86773 90.00000 90.00000 90.00000
ATOM 1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
MULT= 1 ISPLIT= 2
NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 1.7800 Z: 26.0
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM 2: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.50000000
MULT= 1 ISPLIT= 2
```

```

Al    NPT= 781 R0=0.00010000 RMT= 1.5800 Z: 13.0
LOCAL ROT MATRIX:  1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
48    NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS
-1 0 0 0.00000000
0-1 0 0.00000000
0 0-1 0.00000000
    1
-1 0 0 0.00000000
0-1 0 0.00000000
0 0 1 0.00000000
    .
    .
1 0 0 0.00000000
0 1 0 0.00000000
0 0 1 0.00000000
    48

```

.....

Daha sonra “intsgen_lapw” komutuyla “Fe₂Al₂.inst” dosyası otomatik oluşur. Bundan sonra bölüm.3’de tanımlanan program akışına göre işleme devam edilir.

Burada “x lstart” komutunun çalışması esnasında 13 GGA ve kesme enerjisi – 6.0 Ry alındı ve kgen, 1000 k noktası alınır ve “Fe₂Al₂.in1” oluşur.

..... Fe₂Al₂.in1_st.....

```

WFFIL    (WFPRI, SUPWF)
7.00    10  4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT
0.30    4  0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
1  0.30    0.000 CONT 0
1 -3.97    0.005 STOP 0
2  0.30    0.010 CONT 0
0  0.30    0.000 CONT 0
0.30    3  0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
1  0.30    0.000 CONT 0
1 -4.80    0.005 STOP 0
0  0.30    0.000 CONT 0
K-VECTORS FROM UNIT:4 -9.0    2.0    emin/emax window

```

.....

Elektron yoğunluğu grafiği için “Fe₂Al₂.in5” dosyası oluşturuldu ve sınırlar zmin=0 ve zmax=2 alındı.

..... Fe₂Al₂.in5.....

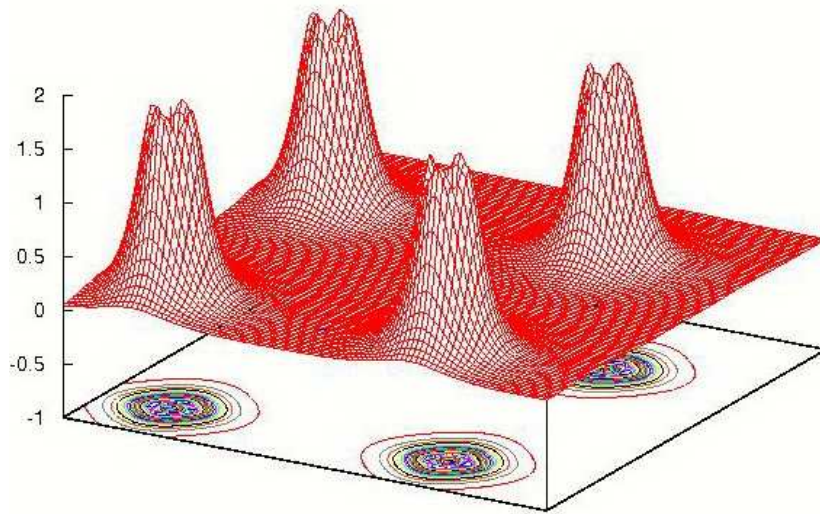
```

-1 -1 0 4      # x, y, z, divisor  of origin
-1 6 0 4      # x, y, z, divisor  of x-end
6 -1 0 4      # x, y, z, divisor  of y-end
3 2 3         # number of shells
100 100      # number of points in x and y dir, (ratio close to lenght ratio
RHO          # RHO|DIFF|OVER; ADD|SUB or blank
ANG VAL NODEBUG  # ANG|ATU; VAL|TOT; DEBUG|NODEBUG
ORTHO        # optional: ORHO|NONORTHO plotting directions

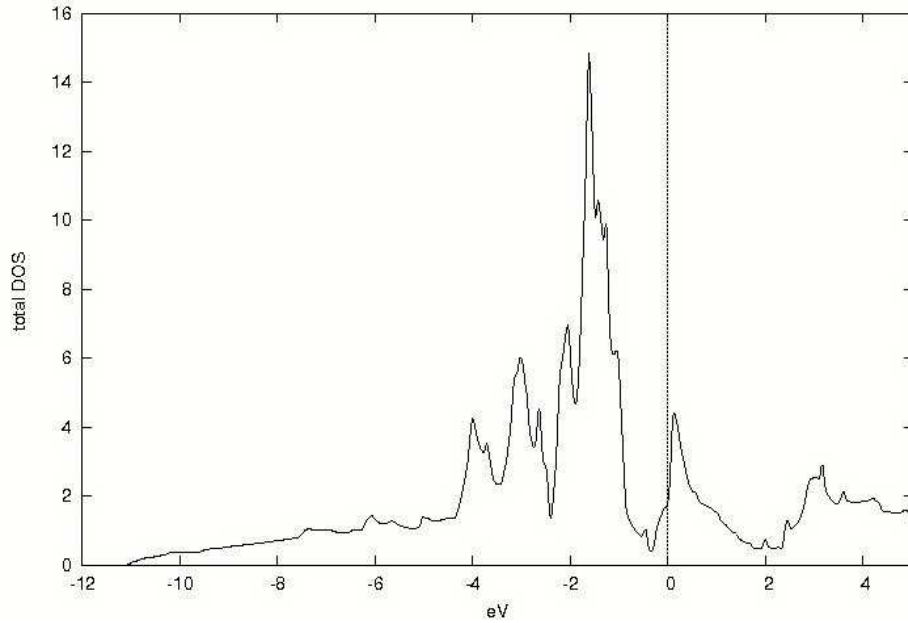
```

.....

Basit kübik Fe₂Al₂ için elektron yoğunluğu , band , hacim ve DOS grafiklerini inceleyelim.



Şekil [4.29] Basit Kübik Fe₂Al₂ için elektron yoğunluğu grafiği



Şekil [4.30] Basit Kübik Fe_2Al_2 için toplam DOS grafiği

Band yapısı grafiği için, “ Fe_2Al_2 .insp” dosyası şu şekildedir.

```

..... Fe2Al2.insp.....

### Figure configuration
5.0 3.0          # paper offset of plot
10.0 15.0       # xsize,ysize [cm]
1.0 4           # major ticks, minor ticks
1.0 1          # character height, font switch
1.1 1 4        # line width, line switch, color switch
### Data configuration
-13.0 8.0 2     # energy range, energy switch (1:Ry, 2:eV)
1 0.87369      # Fermi switch, Fermi-level (in Ry units)
1 999          # number of bands for heavier plotting 1,1
0 1 0.2        # jatom, jtype, size of heavier plotting

```

Fermi switch:
0...no line
1...solid line
2...dashed line
3...dotted line

Line switch:
0...dots
1...lines
2...lines and open circle

3...lines and filled circles

Color switch (re-define your colors in defins.f)

0...black

1...one-color plot

2...three-color plot

3...multi-color plot

4...multi-color plot, one color for each irr. representations

Font switch:

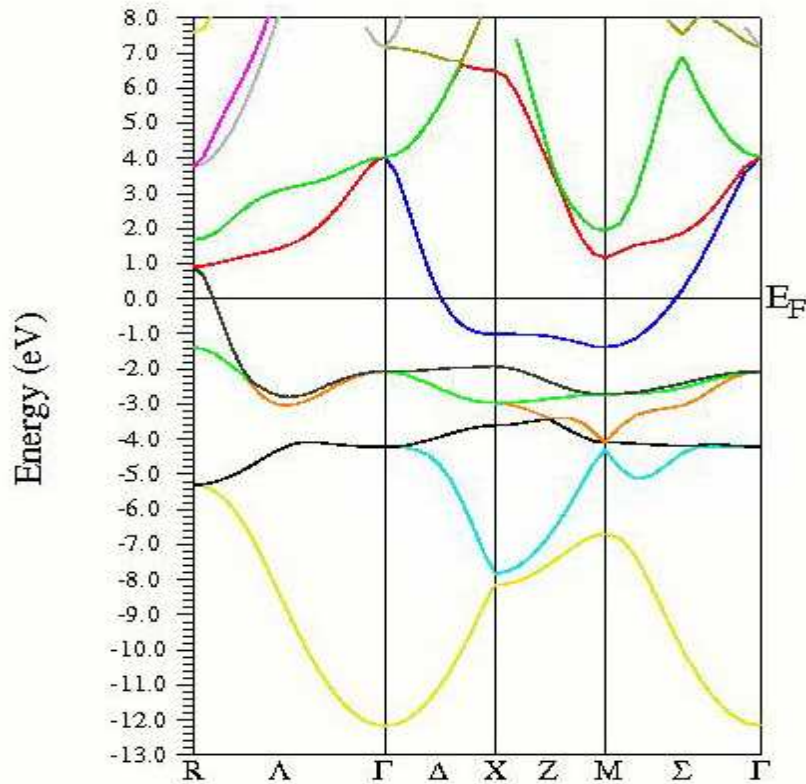
0...no text

1...Times and Symbol

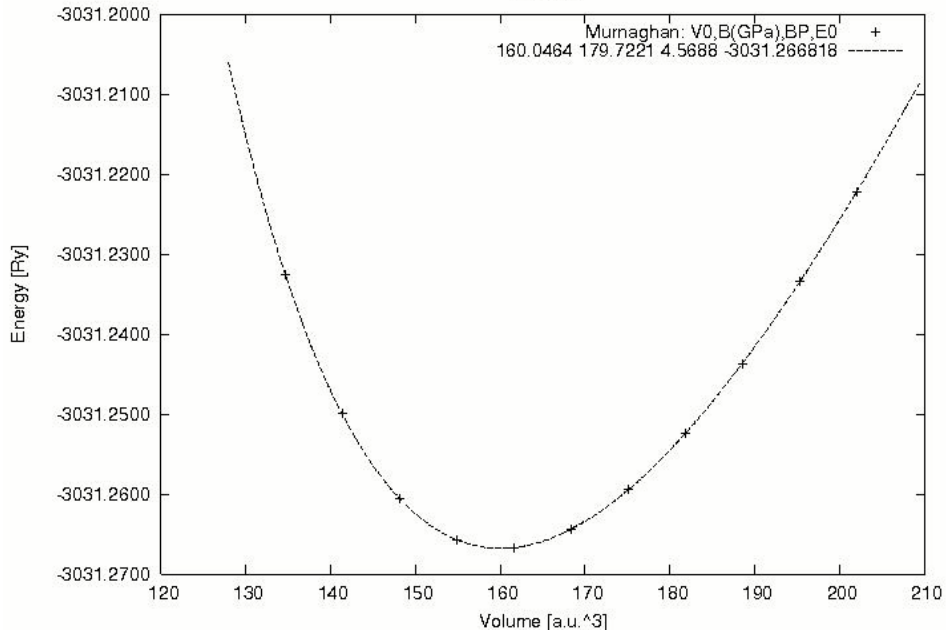
2...Times, Symbol, and Times-Italic

3...Helvetica, Symbol, and Helvetica-Italic

4...(include your own fonts in defins.f)



Şekil [4.31] Basit Kübik Fe₂Al₂ için band grafiği



Şekil [4.32] Basit Kübik Fe₂Al₂ için hacim grafiği

4.3.4. Supercell Fe₂Al₂ Yapısı

Burada önemli olan supercell Fe₂Al₂ yapı dosyasının oluşturulmasıdır. Fe₂Al₂ yapısına ait temel bilgiler:

Maddenin adı	:Fe ₂ Al ₂
Örgü tipi	:P(Basit Kübik Örgü)
a=b	:2.738 Å = 5.52175 au
c	:5.4766 Å = 11.0439 au
$\alpha = \beta = \gamma$:90°
Atom 1	:Fe pozisyonu (0, 0, 0) ve RMT=1.76
Atom 2	:Fe pozisyonu (0, 0, 0.5) ve RMT =1.76
Atom 3	:Al pozisyonu (0.5, 0.5, 0.25) ve RMT=1.56
Atom 4	:Al pozisyonu (0.5, 0.5, 0.75) ve RMT=1.56

Bu bilgilerden yararlanılarak “Fe₂Al₂.struct” yapı dosyası oluşturulur.

```

..... Fe2Al2.struct.....

FeAl
P LATTICE,NONEQUIV.ATOMS: 4
MODE OF CALC=RELA unit=bohr
 5.521750 5.521750 11.043490 90.000000 90.000000 90.000000
ATOM -1: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.00000000
      MULT= 1      ISPLIT=-2
Fe1  NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 1.7600 Z: 26.0
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM -2: X=0.00000000 Y=0.00000000 Z=0.50000000
      MULT= 1      ISPLIT=-2
Fe2  NPT= 781 R0=0.00005000 RMT= 1.7600 Z: 26.0
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM -3: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.25000000
      MULT= 1      ISPLIT=-2
Al1  NPT= 781 R0=0.00010000 RMT= 1.5600 Z: 13.0
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000
ATOM -4: X=0.50000000 Y=0.50000000 Z=0.75000000
      MULT= 1      ISPLIT=-2
Al2  NPT= 781 R0=0.00010000 RMT= 1.5600 Z: 13.0
LOCAL ROT MATRIX: 1.0000000 0.0000000 0.0000000
                   0.0000000 1.0000000 0.0000000
                   0.0000000 0.0000000 1.0000000

 8 NUMBER OF SYMMETRY OPERATIONS
-1 0 0 0.00000000
 0-1 0 0.00000000
 0 0 1 0.00000000
    1
-1 0 0 0.00000000
 0 1 0 0.00000000
 0 0 1 0.00000000
    .
    .
    .
 1 0 0 0.00000000
 0 1 0 0.00000000
 0 0 1 0.00000000
    8
.....

```

Otomatik olarak oluşan "Fe₂Al₂.in1_st" dosyası ve elektron yoğunluğu grafiği için gerekli olan "Fe₂Al₂.in5" dosyası aşağıdaki gibidir.

```

..... Fe2Al2.in1_st.....

WFFIL (WFPRI, SUPWF)

```

```

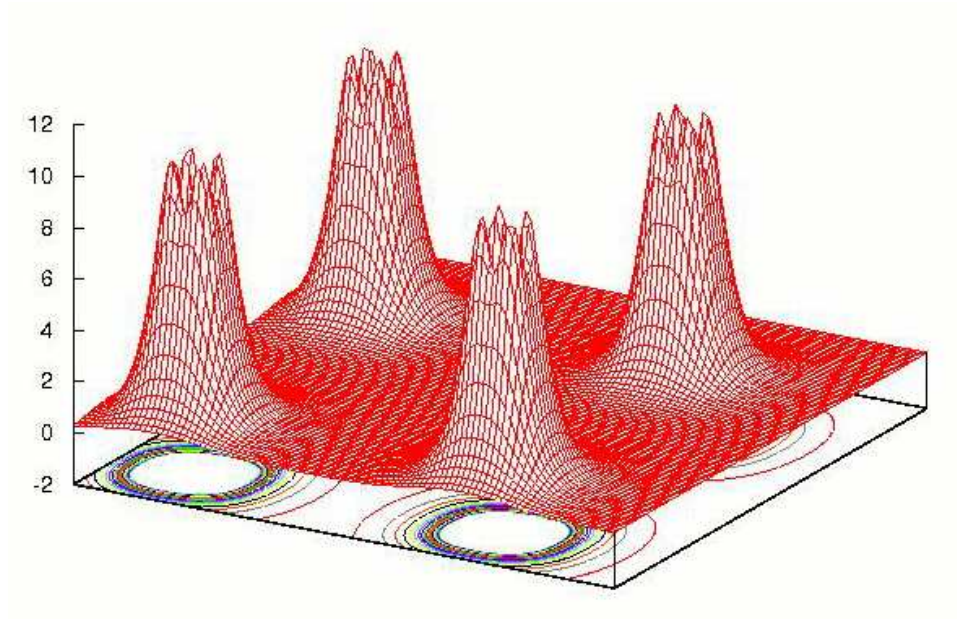
7.00 10 4 (R-MT*K-MAX; MAX L IN WF, V-NMT
0.30 4 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
1 0.30 0.000 CONT 0
1 -3.97 0.005 STOP 0
2 0.30 0.010 CONT 0
0 0.30 0.000 CONT 0
0.30 4 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
1 0.30 0.000 CONT 0
1 -3.97 0.005 STOP 0
2 0.30 0.010 CONT 0
0 0.30 0.000 CONT 0
0.30 3 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
1 0.30 0.000 CONT 0
1 -4.80 0.005 STOP 0
0 0.30 0.000 CONT 0
0.30 3 0 (GLOBAL E-PARAMETER WITH n OTHER CHOICES, global APW/LAPW)
1 0.30 0.000 CONT 0
1 -4.80 0.005 STOP 0
0 0.30 0.000 CONT 0
K-VECTORS FROM UNIT:4 -9.0 2.5 emin/emax window

```

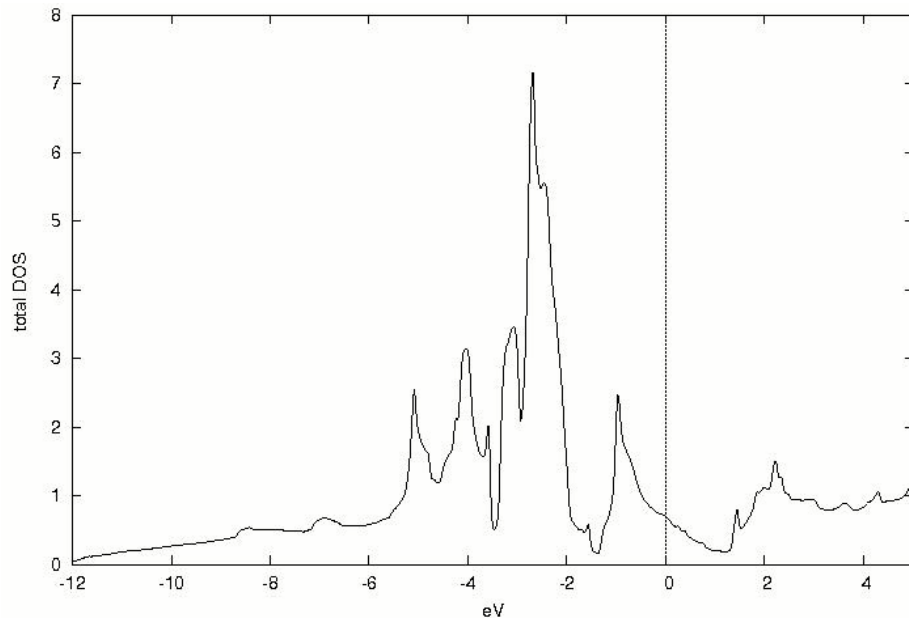
```

..... Fe2Al2.in5.....
-1 -1 0 4 # x, y, z, divisor of origin
-1 6 0 4 # x, y, z, divisor of x-end
6 -1 0 4 # x, y, z, divisor of y-end
3 2 3 # number of shells
100 100 # number of points in x and y dir, (ratio close to lenght ratio)
RHO # RHO|DIFF|OVER; ADD|SUB or blank
ANG VAL NODEBUG # ANG|ATU; VAL|TOT; DEBUG|NODEBUG
ORTHO # optional: ORHO|NONORTHO plotting directions
.....

```



Şekil [4.33] Supercell Fe_2Al_2 için elektron yoğunluğu grafiği



Şekil [4.34] Supercell Fe_2Al_2 için toplam DOS grafiği

Band yapısı grafiği için “Fe₂Al₂.insp” dosyası şu şekildedir.

```

..... Fe2Al2.insp.....

### Figure configuration
5.0 3.0          # paper offset of plot
10.0 15.0       # xsize,ysize [cm]
1.0 4           # major ticks, minor ticks
1.0 1          # character height, font switch
1.1 1 4        # line width, line switch, color switch
### Data configuration
-12.0 8.0 2     # energy range, energy switch (1:Ry, 2:eV)
1 0.80093      # Fermi switch, Fermi-level (in Ry units)
1 999          # number of bands for heavier plotting 1,1
0 1 0.2        # jatom, jtype, size of heavier plotting

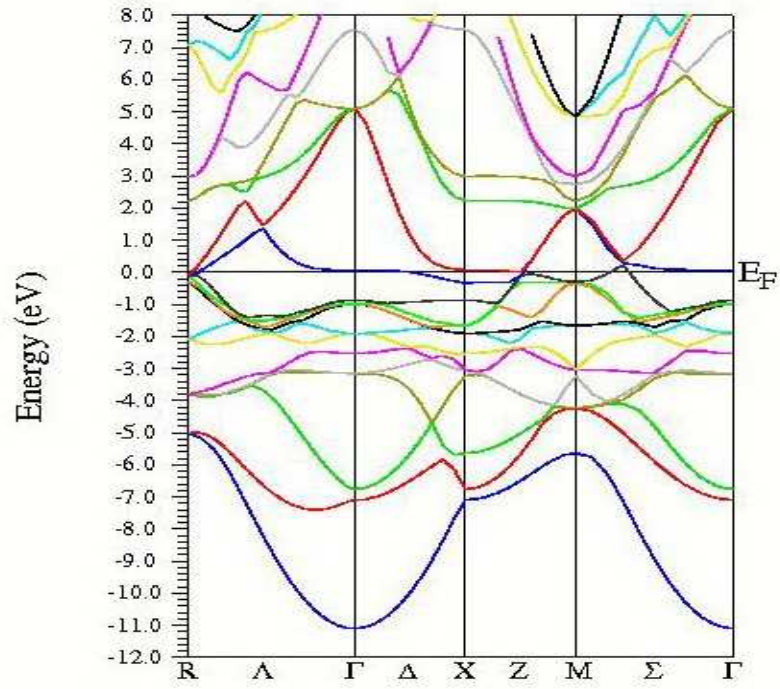
Fermi switch:
0...no line
1...solid line
2...dashed line
3...dotted line

Line switch:
0...dots
1...lines
2...lines and open circle
3...lines and filled circles

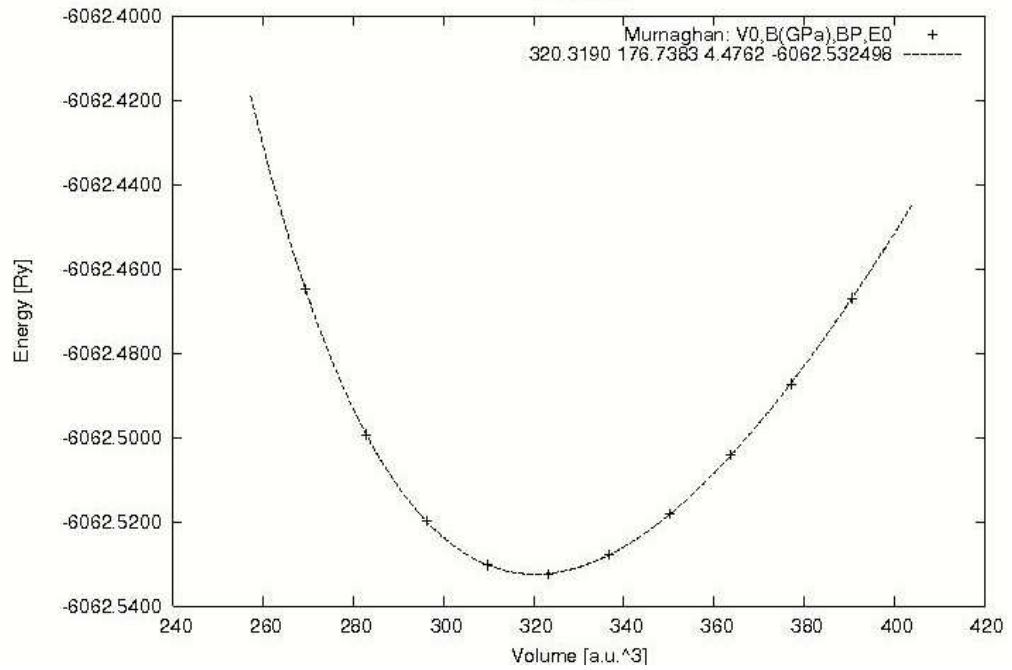
Color switch (re-define your colors in defines.f)
0...black
1...one-color plot
2...three-color plot
3...multi-color plot
4...multi-color plot, one color for each irr. representations

Font switch:
0...no text
1...Times and Symbol
2...Times, Symbol, and Times-Italic
3...Helvetica, Symbol, and Helvetica-Italic
4...(include your own fonts in defines.f)
.....

```



Şekil [4.35] Supercell Fe₂Al₂ için band grafiği



Şekil [4.36] Supercell Fe₂Al₂ için hacim grafiği

IV. SONUÇ

Bu çalışmada öncelikle TİC ve Fe için elektron yoğunluğu, durum yoğunluğu, band yapısı ve kararlılık durumları ayrı ayrı çalışılarak literatürdeki sonuçlarıyla test edilmek suretiyle, programın doğru kullanıldığı anlaşılmıştır.

FeAl ve Fe₂Al₂ alaşımlarının örgü parametreleri kullanılarak her iki yapı ayrı ayrı yapıldı. Bu yapılara ait elektron yoğunluğu, band yapısı, durum yoğunluğu ve kararlılık durumları hesaplandı. Çalışmaların sonuçları basit FeAl yapı için şekil 4.20-4.24, FeAl supercell yapı için de 4.25-4.28; basit Fe₂Al₂ yapısı için elde edilen sonuçlar da 4.29-4.32'de ve Fe₂Al₂ supercell yapıya ait sonuçlar da şekil 4.33-4.36' da verildi. Basit yapı FeAl ve supercell yapı FeAl' nin örgü parametreleri aynı olmasına rağmen kristal yapıdaki atomik dağılıma bağlı olarak elektron yoğunluğu, durum yoğunluğu, enerji bant yapısı ve kararlılık sonuçlarında bazı farklar olduğu bu farklılığın basit Fe₂Al₂ ve supercell Fe₂Al₂ yapısında da olduğu gözlemlendi. Bu yapıların (basit ve supercell yapı) temel kristal özelliklerinden dolayı birbirinden farklıdır.

Her dört kristal için de ilk olarak elektron yoğunlukları incelendi (şekil 4.20, 4.25, 4.29, 4.33). Bu grafikler valans elektronlarının dağılımını göstermektedir. Grafiklerdeki koniler elektronların yoğun olduğu bölgeyi, koni uçları arasındaki yüzey ise atomlar arasındaki elektron yoğunluğunun bir göstergesidir. Bu yüzeydeki elektronlar iletim elektronları olarak da bilinmektedir. Supercell FeAl kristal yapıda iletim elektron yoğunluğunun basit FeAl yapıya oranla küçük de olsa daha yoğun olduğu görülmektedir. Yine Fe₂Al₂ kristal yapısı ile bunun supercell örgüsünde de beklenildiği gibi valans elektron yoğunluklarının daha baskın olduğu, atomlar arası iletim elektronlarının ise kısmen yoğun olduğu görülmektedir.

Durum yoğunluğu(DOS) grafiklerde (4.21, 4.26, 4.30); kesikli doğru ile Fermi enerji düzeyi gösterilmektedir. Her pikin maksimum değeri ile minimum değeri arasındaki enerji "k_BT" ye eşittir. Bu grafiklerden valans elektronlarının dağılımını ve iletme olan katkılarını anlarsınız. İletime en büyük katkı 3d orbitallerinden gelir. Bu üç farklı kristal yapının elde edilen grafikleri incelendiğinde görülecektir ki; Fermi enerji değeri basit yapıda çok farklıdır. Ayrıca basit FeAl yapıda maksimum ve minimum pik aralığı daha küçük olduğundan "k_BT" enerjisi daha düşüktür. Bu enerjinin en büyük değerinin supercell FeAl yapıda olduğu görülmektedir. Enerji aralıklarının hemen hemen aynı olup, farklı enerji seviyesinde olmaları da atomik dağılımın farklılığına ve örgü yapısına bağlı olduğu şeklinde açıklanır.

Enerji band yapılarında ise, (4.23, 4.27, 4.31, 4.35), basit yapılarda Fermi enerji düzeyinde enerji bandlarının çok yoğunlaşmaması yasak enerji aralığının küçük de olsa var olduğunu, buna karşılık supercell yapıda enerji bandlarının Fermi düzeyinde çok yoğunlaşmış olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak da supercell örgünün yasak bölge enerji aralığı yoktur, denilebilir. Yani iletim elektronlarının baskınlığı söz konusudur. Bu band yapılarında Γ 'dan başlayarak yukarı çıktığında ilk band s olup, parabol şeklindedir. Sonraki band ise d olup, düzleşen eğriler küçülerek daralır ki enerjileri de çok küçüktür. Bunun nedeni ise d bandındaki elektronların kuvvetli etkileşimleridir. Bu d bandları Fermi enerji seviyesinde yoğunlaşırlar. Bu grafiklerden basit yapıların iletkenliğinin çok düşük olduğu da anlaşılmaktadır. Çünkü E_F düzeyinde boşluk daha büyüktür. Ayrıca bu band yapılarındaki parabolik bandlar DOS grafiklerindeki küçük pikleri (s orbitali), düzleşen bandlar ise yüksek pikleri(d orbitali), göstermektedir.

Bütün yapılara ait enerji-hacim grafikleri de ayrı ayrı incelendi (4.24, 4.28, 4.32, 4.36). Enerjinin minimum olduğu nokta kristalin denge, diğer bir ifadeyle kararlılık noktasıdır. Bu minimum nokta incelendiğinde FeAl alaşımının basit ve supercell yapılarının ve Fe_2Al_2 içinde farklı iki kristal yapıda da denge noktasının farklı enerji ve hacimde olduğu görülmektedir. Buna ait sonuçlar çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1

Kristal Yapı	Deneysel a(Å)	Teorik a(Å)	Enerji Değeri(eV)
FeAl Basit Kübik	2.8902	2.8901	-41225.27034
FeAl Supercell	2.8902	2.8901	-82450.53988
Fe_2Al_2 Basit Kübik	2.8998	2.9099	-82450.44197
Fe_2Al_2 Supercell	2.7361	2.7370	-41225.22872

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka D. and Luitz, J., 2001, WIEN2k: An Augmented Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria.
- [2] Hohenberg, P., and Kohn, W., 1964 Phys. Rev. 136, p 13864
- [3] Singh, D. J., 1994, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Kluwer, Dordrecht.
- [4] Perdew, J. P., Burke, S. and Ernzerhof, M., 1996, Phys. Rev. Let. 77, p 3865
- [5] Madelung, D., 1978, Introduction to Solid State Theory, New York.
- [6] Kittel., C., 1996, Katıhal Fiziğine Giriş, (Çev: B. Karaoğlu), İstanbul
- [7] Cottenier, S., 2002, Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods: a step – by – step introduction, Katholieke Univ.
- [8] Ibach, H. and Lüth, H., 1990, Solid State Physics, An Introduction to Theory and Experiment, Springer – Verlag.
- [9] Alonso, J., and March, N. H., 1989, Electrons in Metals and Alloys, Academic Press, London.
- [10] Chelikowsky, J. R. and Cohen, M. L., 1976, Phys. Rev. B 14, 556 p

KAYNAKLAR DİZİNİ(devamı)

- [11] Chelikowsky, J., Chadi, D. J., and Cohen, M. L., 1973, Phys. Rev. B 8, 2786 p.
- [12] Wallace and Duane. C., 1972, Thermodynamics of Crystals, New York, Wiley.
- [13] J.R. Hook, H.E. Hall, 1998, Katıhal Fiziği(KF),(Çev.F.Köksal, M. Dinçer, M. Altuntaş, E. Başaran), İstanbul.
- [14] Onaran K.,1991, Malzeme Bilimi,İstanbul.
- [15] Dikici M., 1993, Kristallerin Esneklik Özellikleri, Ondokuz Mayıs Üni. Yayınları, s.72.
- [16] Duane C. Wallace, 1998, Thermodynamics of Crystals,New York.
- [17] Sherrill, C. D., 1995, An Introduction to configuration Theory,
http://zopyros.ccqc.uga.edu/lec_top/ci/
- [18] Sherrill, C. D., 1997, The Born – Oppenheimer approximation,
<http://www.chemistry.gatech.edu/faculty/sherrillnotes/bo.html>
- [19] Ashcroft, N.W. and Mermin, N.D., 1976, Solid State Physics, Holt, Rinehart.
- [20] Kohn, W. and Sham, L. J., 1965, Phys. Rev 140, A1133

KAYNAKLAR DİZİNİ(devamı)

- [21] John J. Inkson, 1984, Many-Body Theory of Solids, U.S.A..
- [22] Wensauer A., Rössler U., 2003, Phys. Rev. B (cond-mat/0307529).
- [23] Jones, R. O. and Gunnarson, D., 1989, Rev. Mod. Phys. 61, 689 p.
- [24] Parr, R.G. and Yang, W., 1989, Denstiy Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford Universty Pres, New York.
- [25] Fuchs, M., 1999, Lecture notes, ICTP Workshop.
- [26] Perdew, J. P. and Wang, Y., 1991, Phys. Rev. B. 45, 8244 p.
- [27] Rızaoğlu, E. Ve Sünel, N., 2002, Klasik Mekanik, Ankara.
- [28] Slater, J. C., 1937, Phys. Rev. 51, 151 p.
- [29] Hamann, D. R., 1979, Phys. Rev. Lett. 42, 662 p.
- [30] Wimmer, E., Krakauer, H., Weinert, M., Freeman, A. J., 1981, Phys. Rev. B 24, 864 p.
- [31] Andersen, O. K., 1975, Phys. Rev. B 12, 3060 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devamı)

- [32] Sjöstedt, E., Nordström, L. and Singh, D. J., 2000, Solid State Communications 114, 15-20 p.
- [33] Koelling, D. D. and Arberman, G. D., 1975, J. Phys. F 5, 2041 p.
- [34] Singh, D. J., 1991, Phys. Rev. B 43, 6388 p.
- [35] Schwarz, K. and Blaha, P., 2003, Computational Materials Science 28, 259 p.
- [36] Liberman, D., Weber, J. T., and Cromer, D. T., 1965, Phys. Rev. 137A, 27 p.
- [37] Perdew, J. P. and Wang, Y., 1992, Phys. Rev. B 45, 13244 p.
- [38] Perdew, J.P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., and Fiolhais, C., 1992, Phys. Rev. B 46, 6671p.
- [39] Schwarz, K., 2003, DFT and the Concepts of the APW+lo method, 9 Th Wien2k Workshop, Vienna Univ. of Technology, Austria.
- [40] Blöchl, P.E., Jepsen, O. and Andersen, O. K., 1994, Phy. Rev. B 49, 16223 p.
- [41] A. Kokalj J. Mol Graphics Modelung 1999 Vol 17 176-179
- [42] 2004 American Institue of Physics

KAYNAKLAR DİZİNİ(devamı)

- [43] R. L. Fleischer, D. M. Dimick, and H. A. Lipsitt, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 19, 231 (1989), and references therein.
- [44] Y. P. Lee et al., *Phys. Rev. B* 59, 546 (1999); J. Y. Rhee et al., *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 38, 6401 (1999); J. Y. Rhee et al. *ibid.* 41, 2074(2002); Y. P. Lee et al. *J. Appl. Phys* 91, 4364(2002); K. W. Kim et al. *J. Korean Phys. Soc.* 35, s165(1999)
- [45] J. Y. Rhee Y. V. Kudryavtsev , K. W. Kim , and Y.P.Lee and K. W. Kim , *J. Appl. Phys* 87, 5887 (2000)
- [46] Yu. V. Kudryavtsev , V. V. Nemoshkalenko , Y.P.Lee , and K.W.Kim, *J.Appl. Phys.* 82, 5043 (1997)
- [47] V. N. Antonov , O. V Krasovska , E. E. Krasovskii , Yu V. Kudryavtsev , V. V. Nemoshkalenko , B. Yu. Yavorsky , Y. P. Lee , and K. W. Kim , *J.Phys. Condens. Matter*
- [48] B. I. Min , T. Oguchi , H. J. F. Jensen , and A. J. Freeman , *J. Magn. Magn Mater* 54-57 , 1091 (1986)
- [49] Sundararajan , B. R. Sahu , D. G. Kanhere P. V. Panat and G. P. Dus , *J. Phys. Condens. Matter* 7 , 6019 (1995)
- [50] P.Mohn, C.Persson , P. Blaha , K. Schwarz, P. Novak , and H. Eschrig, *Phys. Rev. Lett.* 87,196401 (2001)
- [51] Y.Rhee , *J. Phys.: Condens . Matter* 11, 8867 (1999)

KAYNAKLAR DİZİNİ(devamı)

- [52] Y.Rhee , J. Korean Phys. Soc. 43, 1091 (2003)
- [53] Y.Rhee, B. N. Harmon, and D. W. Lynch, Phys. Rev. B 55, 4124 (1997)
- [54] Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001).
- [55] Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 24, 864 (1981).
- [56] J. Y. Rhee, Curr. Appl. Phys. (to be published).
- [57] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [58] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30, 244 (1944).
- [59] J. F. Janak, A. R. Williams, and V. L. Moruzzi, Phys. Rev. B 11, 1522 (1975).