Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü

Matematik ve Fenbilimleri Eğitimi Anabilim Dalı

Fizik Eğitimi Bilim Dalı

YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE Ca*X* (*X*=O, S, Se ve Te) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK, DİNAMİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK ARAŞTIRILMASI

Yusuf Soyvural

Yüksek Lisans Tezi

Van, 2017

YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE Ca*X* (*X*=O, S, Se ve Te) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTONİK, ELASTİK, DİNAMİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK ARAŞTIRILMASI

Yusuf Soyvural

Danışman

Prof. Dr. Fethi Soyalp

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü

Matematik ve Fenbilimleri Eğitimi Anabilim Dalı

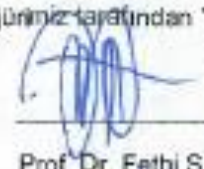
Fizik Eğitimi Bilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Van, 2017

KABUL VE ONAY

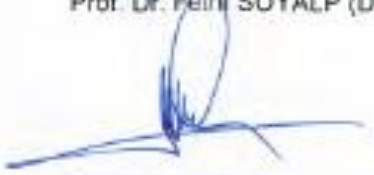
Yusuf Soyvural tarafından hazırlanan "Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile *CaX* (*X*=O, S, Se ve Te) Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik, Elastik, Dinamik ve Termodinamik Özelliklerinin Teorik Olarak Araştırılması" başlıklı bu çalışma, 05/01/2017 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Fethi SOYALP (Başkan)



Prof. Dr. Fethi SOYALP (Danışman)



Doç Dr. Serhat KOCAKAYA



Yrd. Doç. Dr. Hanife Can ŞEN

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Fuat TANHAN

Enstitü Müdürü

BİLDİRİM

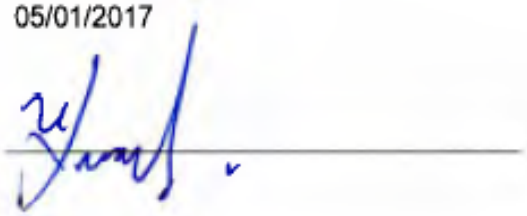
Hazırladığım tezin tamamen kendi çalışmam olduğunu ve her alıntıya kaynak gösterdiğimi taahhüt eder, tezimin kâğıt ve elektronik kopyalarının Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü arşivlerinde aşağıda belirttiğim koşullarda saklanmasına izin verdiğimi onaylarım:

☐ Tezimin tamamı her yerden erişime açılabilir.

☐ Tezim sadece Yüzüncü Yıl Üniversitesi yerleşkesinden erişime açılabilir.

☑ Tezimin 1 Yıl süreyle erişime açılmasını istemiyorum. Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin tamamı her yerden erişime açılabilir.

05/01/2017



Yusuf Soyvural

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresi boyunca mükemmel bilgisi ve engin tecrübeleriyle bana yol gösteren, cana yakın ve sevecen tavırlarıyla bu çalışmada sıkılmadan yol almamı sağlayan ve en önemlisi büyük bir sabırla tezimin sonuçlandırılmasına kadar yardımlarını esirgemeyen değerli hocam, Prof. Dr. Fethi SOYALP 'a teşekkür ederim.

Ayrıca tezime olan katkılarından dolayı tüm enstitü çalışanlarına da teşekkür ederim.

ÖZET

SOYVURAL, Yusuf. *Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile CaX (X=O, S, Se, ve Te) Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik, Elastik, Dinamik ve Termodinamik Özelliklerinin Teorik Olarak Araştırılması,* Yüksek Lisans Tezi, Van, 2017.

Bu tez çalışmasında, NaCl (*B1*) yapıdaki Ca*X* (*X*=O, S, Se, Te) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, dinamik ve termodinamik özellikleri ile ilgili hesaplamalar, yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan pseudo potansiyel düzlem dalga yaklaşımı kullanılarak; yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) içinde araştırıldı. NaCl yapısı için optimize edilmiş örgü sabitleri, bağımsız elastik sabitleri, hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre birinci mertebeden türevleri rapor edilmiş ve daha önceki mevcut deneysel ve teorik hesaplamalar ile karşılaştırılmıştır. Bu bileşiklerin elektronik bant yapıları, tam ve parçalı elektronik durum yoğunlukları hesaplandı. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) 'ne dayalı doğrusal-tepki yaklaşımı kullanılarak fonon dispersiyon eğrileri, tam ve parçalı fonon durum yoğunluğu eğrileri elde edildi. CaO, CaS, CaSe ve CaTe bileşikleri için sabit hacimdeki özısıları, entropileri ve serbest enerji değişimleri sıcaklığa bağlı olarak hesaplandı.

Anahtar Sözcükler

CaO, CaS, CaSe, CaTe, Ca*X*, yapısal, elastik, elektronik, dinamik, termodinamik, fononlar.

ABSTRACT

SOYVURAL, Yusuf. *Theoretical Analysis of Structural, Electronic, Elastic, Dynamic And Thermodynamic Properties of CaX (X=O, S, Se, and Te) Compounds With Density Functional Theory*, Msc Thesis, Van, 2017.

In this thesis study, first-principles calculations related to structural, electronic, elastic, dynamic and thermodynamic properties of the Ca*X* (*X*=O, S, Se,Te) compounds in the NaCl (*B1*) structure are presented, using the pseudo potential plane-wave approach based on density functional theory, within the local density functional approximation.The optimized lattice constants, independent elastic constants, bulk modules, and first-order pressure derivative of the bulk modules are reported for the NaCl structure and compared with earlier experimental and theoretical calculations. The electronic band structures, total and partial density of states have been calculated. A linear-response approach to Density Functional Theory (DFT) is used to derive the phonon dispersion curves, and the vibrational total complete and partial density of states. Thermodynamics properties such as temperature dependence of heat capacities, entropy and free energy have been successfully calculated.

Key Words

CaO, CaS, CaSe, CaTe, Ca*X*, structural, elastic, electronic, dynamic, thermodynamic, phonons.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY……i

BİLDİRİM……ii

TEŞEKKÜR ……iii

ÖZET……iv

ABSTRACT……v

İÇİNDEKİLER……vi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ……x

TABLOLAR DİZİNİ……xiv

ŞEKİLLER DİZİNİ……xv

1. GİRİŞ……1

1.1. Ca*X* (*X*=O, S, Se, Te) Bileşikleri……4

1.2. Yalıtkan, İletken ve Yarı-iletken……5

1.3. İyonik Katılar……6

1.3.1. Etkileşim Potansiyel Enerjisi……7

1.3.2. Sodyum Klorür (NaCl) Kristal Yapısı……9

2. MATERYAL VE METOD……12

2.1. Kristal Yapılar……12

2.1.1. Örgü ve Örgü Türleri……14

2.1.2. Kübik Kristallerde Örgü Konumları ve Doluluk Oranları……17

2.1.2.1. Basit Kübik Hücre İçin Doluluk Oranı……18

2.1.2.2. Hacim Merkezli Kübik Hücre İçin Doluluk Oranı……19

2.1.2.3. Yüzey Merkezli Kübik Hücre İçin Doluluk Oranı……19

2.1.3. Fourier Analizi……20

2.1.4. Ters Örgü Vektörleri……22

2.1.5. Kırınım Koşulları……...23

2.2. Brillouin Bölgeleri……...……..26

2.2.1. Basit Kübik Örgü İçin Ters Örgü…….26

2.2.2. Hacim Merkezli Kübik Örgü İçin Ters Örgü……..27

2.2.3. Yüzey Merkezli Kübik Örgü İçin Ters Örgü……..28

2.3. Elastik Özellikler……...……30

2.3.1. Hooke Kanunu……..30

2.3.2. Bir Kristalin Elastik Özellikleri…….31

2.3.2.1. Kesirsel Genleşme……35

2.3.2.2. Genel Elastik Kararlılık Durumu……..35

2.3.3. Kübik Kristal Yapının Elastik Sabitleri……...36

2.3.3.1. Lame Katsayıları……38

2.3.3.2. Bulk Modülü……39

2.3.3.3. Young Modülü……40

2.3.3.4. Poisson Oranı……40

2.4. Örgü Dinamiği……42

2.4.1. Bir Boyutta Dalga Denklemi……42

2.4.2. Esnek Dalgalar……..42

2.4.3. Tek Atomlu Kristallerin Örgü Titreşimleri……..45

2.4.4. İki Atomlu Örgü Titreşimleri……51

2.4.5. Örgü Titreşimlerinin Kuantumlanması……...54

2.5. Isısal Özellikler……...……56

2.5.1. Sınır Şartları……..56

2.5.2. Periyodik Sınır Şartı İçin Durum Yoğunluğu…….60

2.5.3. Periyodik Sınır Şartının Çözüme Etkisi……60

2.5.4. Özgül Isı……62

2.5.4.1. Klasik Teori……63

2.5.4.2. Einstein Modeli……64

2.5.5. Durum Yoğunluğu……67

2.5.6. Özgül Isı İçin Debye Modeli……67

3.YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ……71

3.1. Çok Cisim Problemi……71

3.1.1. Schrödinger Denklemi……72

3.2. Born–Oppenhemier Yaklaşımı……74

3.2.1. Varvasyon İlkesi……76

3.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları……79

3.3.1. Hartree Yaklaşımı……79

3.3.2. Hartree – Fock Yaklaşımı……80

3.3.2.1. Korelasyon Enerjisi……84

3.3.2.2. Elektron Yoğunluğu……84

3.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları……85

3.4.1. Thomas – Fermi Teorisi……86

3.4.2. Hohenberg – Kohn Teoremi……88

3.4.2.1. Birinci Hohenberg – Kohn Teoremi……88

3.4.2.2. İkinci Hohenberg – Kohn Teoremi……90

3.4.3. Kohn – Sham Yaklaşımı……92

3.4.3.1. Kohn – Sham Denklemleri……94

3.4.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı……97

3.4.5. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı……98

3.4.6. Pseudo – Potansiyel Yaklaşımı……99

4. BULGULAR VE SONUÇ……102

4.1. Giriş……102

4.2. Ca*X* (*X*=O, S, Se, ve Te) Bileşiklerinin Yapısal ve Elastik Özelliklerinin Hesaplanması……...103

4.3. Ca*X* (*X*=O, S, Se, ve Te) Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri……....111

4.4. Ca*X* (*X*=O, S, Se, ve Te) Bileşiklerinin Dinamik Özelliklerinin Hesaplanması……...115

4.5. Ca*X* (*X*=O, S, Se, ve Te) Bileşiklerinin Termodinamik Özelliklerinin Hesaplanması……...120

4.6. Sonuç……...122

KAYNAKÇA……..124

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	
$\overrightarrow{a_1}, \overrightarrow{a_2}, \overrightarrow{a_3}$	İlkel örgü öteleme vektörleri
u_1, u_2, u_3	Örgü sabitleri (tamsayılar)
$\vec{T}$	Üç boyutlu örgü öteleme vektörü
V_C	İlkel birim hücre hacmi (kafes hacmi)
V_k	İlkel birim hücreyi işgal eden bir atomik kürenin hacmi
λ	Gelen ve yansıyan ışının dalga boyu
$n(\vec{r})$	Elektron sayı yoğunluğu
n_G	x-ışınlarının saçılma genliği
$\overrightarrow{b_1}, \overrightarrow{b_2}, \overrightarrow{b_3}$	Ters örgü ilkel vektörleri
$\vec{G}$	Ters örgü öteleme vektörü
F	i. Saçılan dalganın toplam genliği ii. Bir atoma etkiyen kuvvet
σ_{ij}	Gerilme tensörü veya Zor tensörü
ε_{ij}	Zorlanma tensörü (Deformasyon)
C_{11} , C_{12} , C_{44}	Elastik sabitleri
λ , μ, G	Lame katsayıları
E	i. Young Modülü ii. Sistemin iç enerjisi
ν	Poisson Oranı
B	Bulk Modülü
u , ϑ	Dalgaların genlikleri
$u(x,t)$	Dalganın hareket denklemi ya da Yerdeğiştirme fonksiyonu
w	Açısal frekans
M	Atomun kütlesi, Çekirdeğin kütlesi
$\vec{K}$	Fonon dalga vektörü
P	Bir kristalin fiziksel momentumu
L	i. İçerisinde dalga ilerleyen bir çubuğun uzunluğu ii. Küp şeklindeki bir cismin kenar uzunlukları
dN	dk aralığındaki izinli modların sayısı

$g(w)$	Durum yoğunluğu
C_V	Sabit hacim altında öz ısı
$\bar{\in}$	Bir boyutta harmonik titreşicinin ortalama enerjisi
$\in_n$	İzole edilmiş bir harmonik titeşicinin enerji değerleri
Q_E	Einstein sıcaklığı
Q_D	Debye sıcaklığı
q_D	Debye yarıçapı
w_D	Debye frekansı
$\hat{H}$	Hamiltoniyen operatörü
E_i	Enerji özdeğerleri
Ψ_i	Dalga fonksiyonları
Z_A , Z_B	Çekirdeklerin atom numaraları
$\vec{r}_i$, $\vec{r}_j$	Elektronların koordinatları
$\vec{R}_A$, $\vec{R}_B$	Çekirdeğin koordinatları
$\vec{r}_{ij}$, $\vec{R}_{AB}$	Parçacıklar arasındaki mesafe
$\hat{H}_{elec}$	Elektronik hamiltoniyen
Ψ_{elec}	Elektronik dalga fonksiyonu
E_{elec}	Elektronik enerji
E_{tot}	Toplam enerji
$\hat{T}$	Elektron – çekirdek etkileşiminin kinetik enerjisi
$\hat{V}_{Ne}$	Elektronlar üzerindeki çekirdeğe uygulanan çekici potansiyel
$\hat{V}_{ee}$	Elektron – elektron itme potansiyeli
E_{nuc}	Çekirdeklerin itme enerjisi
V_{ext}	Dış potansiyel
E_0	Taban durum enerjisi
Ψ_0	Taban durumu dalga fonksiyonu
$E[\rho]$	Enerjinin beklenen değeri
V_{nuc}	Çekirdek potansiyeli
V_H	Hartree potansiyeli
E_{cor}	Korelasyon enerjisi
Φ_{SD}	Slater determinantı

$\boldsymbol{E_{ncl}}$	Klasik olmayan elektron – elektron etkileşim enerjisi
$\boldsymbol{E_{Ne}}$	Çekirdek – elektron enerjisi
$\boldsymbol{\hat{f}}$	Fock operatörü
$\boldsymbol{\varepsilon_i}$	Lagrange çarpanı
$\boldsymbol{K_{ij}}$	Değiş – tokuş integrali
$\boldsymbol{J_{ij}}$	Coulomb integrali
$\boldsymbol{E_{HF}}$	Hartree – Fock enerjisi
$\in_{\boldsymbol{F}}$	Fermi enerjisi
$\boldsymbol{t[\rho]}$	Kinetik enerji yoğunluğu
$\boldsymbol{T_{TF}}$	Thomas – Fermi kinetik enerjisi veya YYY kinetik enerjisi
$\boldsymbol{\Psi_{HF}}$	Hartree – Fock dalga fonksiyonu
$\boldsymbol{V_{HF}}$	Hartree – Fock potansiyeli
$\boldsymbol{\rho(\vec{r})}$	Elektron yoğunluğu ya da Olasılık yoğunluğu
$\boldsymbol{E_{\alpha}[\rho]}$	Kinetik,, değişim ve korelasyon katkılarının (α) enerji yoğunluğu
$\boldsymbol{E_{TF}}$	Thomas – Fermi enerjisi
$\boldsymbol{E_{TFD}[\rho]}$	Thomas – Fermi – Dirac enerji yoğunluğu
$\boldsymbol{T[\rho]}$	Kinetik enerji
$\boldsymbol{V[\rho]}$	Potansiyel enerji
$\boldsymbol{E[\rho]}$	Toplam enerji
$\boldsymbol{F_{HK}[\rho]}$	Hohenberg – Kohn fonksiyoneli
$\boldsymbol{\rho_0(\vec{r})}$	Sistemin gerçek taban durum yoğunluğu
$\boldsymbol{\breve{\rho}(\vec{r})}$	Sistemin taban durum yoğunluğu
$\boldsymbol{T_{HF}}$	Hartree – Fock kinetik enerjisi
$\boldsymbol{\hat{f}^{KS}}$	Tek elektron Kohn – Sham operatörü
$\boldsymbol{E_{XC}[\rho]}$	Değişim – korelasyon enerjisi
$\boldsymbol{V_{XC}}$	Değişim – korelasyon potansiyeli
$\boldsymbol{S_{\sigma}(\vec{r})}$	Boyutsuz yoğunluk eğimi
$\boldsymbol{V_{eff}(\vec{r})}$	Etkin potansiyel
$\boldsymbol{E_{XC}^{LDA}[\rho]}$	Yerel yoğunluk yaklaşımı değiş – tokuş korelasyon enerjisi
$\boldsymbol{E_{XC}^{GGA}[\rho]}$	Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı değiş – tokuş korelasyon enerjisi
$\boldsymbol{V_{XC}^{LDA}[\rho]}$	Yerel yoğunluk yaklaşımı değiş – tokuş potansiyeli

Kısaltmalar	
YFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
YYY	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GEY	Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı
HF	Hartree – Fock
sc	Basit kübik yapı
bcc	Hacim merkezli kübik yapı
fcc	Yüzey merkezli kübik yapı
BBB	Birinci Brillouin Bölgesi
Eş.	Eşitlik, Denklem
Şek.	Şekil, Figür

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1. Yüzey merkezli kübik kafes yapısı için, merkez atomun en yakın komşu atomlarının sayısı……11

Tablo 2. Üç boyutlu örgü türleri ve örgü parametreleri (Gokce, 2015)……..…15

Tablo 3. Kristal sistemlerine ait kristal örgü geometrisi (Srivastava, 2015)…....16

Tablo 4. Kübik kristallerde örgü konumları (Gokce, 2015)…….……17

Tablo 5. Matris notasyonu tensör dönüşümleri için Voight gösterimleri (Schreiber, ve ark., 1973)…..……...34

Tablo 6. Bazı kübik kristallerin oda sıcaklığındaki veya 300 K ’deki adyabatik elastik rijitlik sabitleri (Kittel, 2005)…….……38

Tablo 7. Hooke Yasası ’nın izotropik formu için elastik sabitleri arasındaki ilişkiler (Sadd, 2005, Shames, ve ark., 1992)……..……...41

Tablo 8. Atomik birimler (Koch, ve ark., 2001)…….……73

Tablo 9. CaO bileşiğinin bu çalışmada ve literatürde teorik ve deneysel olarak hesaplanan örgü sabitleri $a_0(\text{Å})$, hacim modülü B_0(GPa), hacim modülünün basınca göre türevi $B_0{}'$ ve ikinci mertebeden elastik sabitleri C_{ij} (GPa)…….……108

Tablo 10. CaS bileşiğinin bu çalışmada ve literatürde teorik ve deneysel olarak hesaplanan örgü sabitleri $a_0(\text{Å})$, hacim modülü B_0(GPa), hacim modülünün basınca göre türevi $B_0{}'$ ve ikinci mertebeden elastik sabitleri C_{ij} (GPa)…..……109

Tablo 11. CaSe bileşiğinin bu çalışmada ve literatürde teorik ve deneysel olarak hesaplanan örgü sabitleri $a_0(\text{Å})$, hacim modülü B_0(GPa), hacim modülünün basınca göre türevi $B_0{}'$ ve ikinci mertebeden elastik sabitleri C_{ij} (GPa)…..……110

Tablo 12. CaTe bileşiğinin bu çalışmada ve literatürde teorik ve deneysel olarak hesaplanan örgü sabitleri $a_0(\text{Å})$, hacim modülü B_0(GPa), hacim modülünün basınca göre türevi $B_0{}'$ ve ikinci mertebeden elastik sabitleri C_{ij} (GPa)…….……111

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. İletim bandı (Rencz, ve ark., 2013)……..……..5

Şekil 2. Bant genişliklerine göre; 1. Yarı iletken, 2. Yalıtkan, 3. İletken (Rencz, ve ark., 2013)…..…….……6

Şekil 3. İyonlar arası mesafenin (r) bir fonksiyonu olarak iki atom arasındaki etkileşmeyi temsil eden potansiyel enerji (ϕ) eğrisi (Keer, 1993)……..8

Şekil 4. Sodyum klorür (NaCl) kristali birim hücresi (Hofmann, 2015)……..….10

Şekil 5. (a)Tek atomlu kristal örgü, (b)İki atomlu kristal örgü (Hofmann, 2015) ……12

Şekil 6. Kristal örgü, Birim hücre (Aydın, 2015) ve Üç boyutlu ilkel kristal örgüsü ……...12

Şekil 7. Wigner-Seitz ilkel hücresi (Kittel, 1996)……..……13

Şekil 8. Birim hücreye ait örgü parametreleri (Aydın, 2015)…..……..……..14

Şekil 9. Kübik birim hücrede örgü konumları (Aydın, 2015)…..……..……...17

Şekil 10. Basit kübik yapının üç boyutlu çizimi (a), (b), (c), (Sweeney, 2010) ve üstten görünümü (d)…….…..18

Şekil 11. Hacim merkezli kübik yapının üç boyutlu çizimi (a), (b), (c), (Sweeney, 2010) ve üstten görünümü (d)…….……..…….19

Şekil 12. Yüzey merkezli kübik yapının üç boyutlu çizimi (a), (b), (c), (Sweeney, 2010) ve üstten görünümü (d)…….……..…….20

Şekil 13. Bir kristal numunede $\vec{r}$ kadarlık bir faz farkıyla saçılan ışınlar (Kittel, 1996)……..……..…….23

Şekil 14. Saçılma vektörü (Kittel, 1996)…….……..……24

Şekil 15. Hacim merkezli kübik örgü (a) ilkel öteleme vektörleri (Srivastava, 2015), Brillouin bölgesi (b) (Kittel, 2005)…….…….27

Şekil 16. Yüzey merkezli kübik örgü (a) ilkel öteleme vektörleri (Srivastava, 2015), Brillouin bölgesi (b) (Kittel, 2005)…….…….29

Şekil 17. Bir hacim elemanı yüzeyleri üzerinde zor ’un bileşenleri…….……..32

Şekil 18. Hooke Kanunu ’nun genel biçimi (Tsymbal, 2011)……34

Şekil 19. Sırasıyla, (a) boyuna sıkıştırma, (b) enine genişletme, (c) kayma modülü ’nün iki boyutlu gösterimi (Tsymbal, 2011)…….37

Şekil 20. Sonsuz uzunlukta ve kesit alanı A olan bir çubukta esnek dalga…....43

Şekil 21. Bir elastik dalganın dispersiyon eğrisi (Omar, 1975)……...44

Şekil 22. Denge durumundaki atom düzlemleri (kesikli çizgiler) ile boyuna bir dalganın geçmesi ile yer değiştiren atom düzlemleri (sürekli çizgiler) (Kittel, 2005)…….46

Şekil 23. k ‘ya karşı w ‘nun çizimi (Kittel, 2005)……...48

Şekil 24. Aynı tür atomlar arasındaki uzaklık a olan M_1 ve M_2 kütleli, farklı genlikli atomların doğrusal örgüde denge konumları ve yer değiştirmeleri (Durlu, 1992)…….51

Şekil 25. İki tür atomdan oluşan bir zincirin normal kip frekansları (Hook, ve ark., 1971)…….53

Şekil 26. (i) L uzunluğunda bir çubukta ilerleyen dalga, ve (ii) çubuğun uçlarının birleştirilmiş biçimi (Akat, 2010)……..57

Şekil 27. k ‘nın izinli değerleri (Akat, 2010)…….....58

Şekil 28. Katıların sıcaklığa bağlı özgül ısıları (Omar, 1975)…….63

Şekil 29. Üç boyutlu uzayda hareket eden bir dalga için izin verilen q değerlerinin sadece $q_x q_y$ iki boyutlu gösterimi, Debye Küresi (Omar, 1975)….69

Şekil 30. Pseudo potansiyel ve gerçek dalga fonksiyonları (Koç, 2010)…....100

Şekil 31. B1 (NaCl) yapısındaki CaS bileşiği için farklı k-noktalarına karşılık gelen enerji değerlerinin gösterimi…….103

Şekil 32. B1 (NaCl) yapısındaki CaS bileşiği için YYY ‘ındaki toplam enerji-kesme enerjisi eğrisi…….104

Şekil 33. B1 (NaCl) yapısında CaO bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerji eğrisi……106

Şekil 34. B1 (NaCl) yapısında CaS bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerji eğrisi……106

Şekil 35. B1 (NaCl) yapısında CaSe bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerji eğrisi……107

Şekil 36. B1 (NaCl) yapısında CaTe bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerji eğrisi…….107

Şekil 37. Yüksek simetri yönleri boyunca B1 (NaCl) yapıdaki CaO bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri……..112

Şekil 38. Yüksek simetri yönleri boyunca B1 (NaCl) yapıdaki CaS bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri.……....112

Şekil 39. Yüksek simetri yönleri boyunca B1 (NaCl) yapıdaki CaSe bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri……..113

Şekil 40. Yüksek simetri yönleri boyunca B1 (NaCl) yapıdaki CaTe bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri.……..…..114

Şekil 41. B1 (NaCl) yapıdaki CaO bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrileri……...116

Şekil 42. B1 (NaCl) yapıdaki CaS bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrileri……...117

Şekil 43. B1 (NaCl) yapıdaki CaSe bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrileri……...118

Şekil 44. B1 (NaCl) yapıdaki CaTe bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrileri……...119

Şekil 45. Ca*X* (*X*=O, S, Se, Te) bileşiklerinin sıcaklığa bağlı sabit hacimdeki ısı kapasiteleri……..……...120

Şekil 46. Ca*X* (*X*=O, S, Se, Te) bileşiklerinin sıcaklığa bağlı entropi değişimleri ……..121

Şekil 47. Ca*X* (*X*=O, S, Se, Te) bileşiklerinin sıcaklığa bağlı serbest enerji değişimleri……..122

1. GİRİŞ

Malzeme biliminde metal ve yarı-metallerin katı alaşımlarının birçok teknolojik uygulama alanında rol alması, onların daha birçok alanda ilerleme kaydedeceğini göstermektedir. İki ya da daha çok yarı-iletken elementin katı çözeltileri olan yarı-iletken alaşımlar, özellikle elektronik ve elektro-optik cihaz imalatında önemli teknolojik uygulamalara sahiptirler. Yapay yarı-iletkenlerin elektronik ve optik özelliklerini değiştirmenin en kolay yollarından biri, ara madde özellikleri sergileyen yeni bir malzeme elde etmek amacıyla, farklı sertliklerde farklı optik bant boşluklarına sahip iki bileşiğin alaşımlarını elde etmektir (Slimani, ve ark., 2009).

Bazı alkali sülfitler (CaS, SrS, BaS) fotoğraf ve röntgen çekimleri için mükemmel araştırma malzemeleridirler. Alkali toprak sülfitlerin bu özellikleri optik ve elektronik alanda geniş kullanım imkanı sağlar. Bu nedenle bu bileşiklerin elektronik yapıları ile ilgili detaylı çalışmalar yapmak için öncelikle bazı fiziksel özellikleri açıklanmalıdır (Stepanyuk, ve ark., 1989). CaS ve SrS alkali toprak sülfitler Eu^{+2} ile katkılandırıldığında çok ince, renkli elektro-lüminesans filmler için kullanılabilirler ve beyaz ışık yayan fosfor diyotlara dönüştürülebilir.

Katkılı alkali toprak kalkojenürler de opto-elektronik uygulamalar için ışıldayan ilginç malzemelerdir. Kalsiyum kalkojenürler (CaS, CaSe, CaTe) nadir toprak iyonları ile katkılandığında; verimli katot ışını fosfor tüpü, radyasyon dozimetrisi ve yüksek çözünürlüklü optik uyarmalı lüminesans görüntüleme malzemeleri olarak kullanılırlar. Bu bileşikler ayrıca hassas kızılötesi cihazlarda da kullanılırlar. Kalsiyum kalkojenürlerin Ca*X* (*X*=O, S, Se, Te, Po) kataliz, lüminesans ve kızılötesi alanlarındaki teknolojik uygulamaları, teorik ve deneysel çalışmalarda ilgi konusu olmuştur (Shi, ve ark., 2012).
CaS bileşiklerinin yüksek güç seviyesinde ve yüksek sıcaklıkta çalışabilen cihazlarda potansiyel kullanımları ve mavi-yeşil aralıkta optik malzemeler için

gereklilikleri nedeniyle geniş bant boşlukları, yarı iletken teknolojisinde oldukça ilgi çekmektedir (Chen, ve ark., 2007).

AX (*A*=Mg, Sr, Ba, Ca; *X*=O, S, Se, Te) bileşiklerinden tüm Ba ve Sr bileşikleri dışındaki alkali toprak kalkojenürlerin basınç altında birinci dereceden faz geçişiyle NaCl (*B1*) yapıdan CsCl (*B2*) yapıya dönüştüğü bulunmuştur. Kalsiyum kalkojenürler arasında CaO 'nun 61 GPa basınçta *B1→B2* faz dönüşümüne sahip olduğu ve 135 GPa basınçta da kararlı yapıda olduğu bilinmektedir. CaS ve CaSe için NaCl yapıdan birinci dereceden faz dönüşümleri sırasıyla 40 GPa ve 38 GPa olarak gözlemlenmiştir. CaTe için ise 25 GPa basınçta NaCl yapıdan NaCl ve MnP karışımı ara bir yapıya; 33 GPa basıncın üzerindeki basınçlarda da CsCl yapıya, birinci dereceden faz dönüşümü gerçekleşmektedir (Luo, ve ark., 1994).

Farklı kristalografik fazları ve olası yüksek basınç faz dönüşümlerinin göreceli kararlılıkları, *Me*O (*Me*=Mg, Ca, Sr) toprak alkali oksitleri uzun süre ilgi odağı haline getirmiştir. İyonik oksit bağlarını anlamak için bu bileşikler tipik bir durum olarak kabul edilir. Ayrıca endüstriyel bilimler için temel malzemelerdir. Çünkü mikro-elektronik katalizde çok geniş uygulama alanları vardır. Bu oksitler basıncın 140 GPa 'a ulaştığı dünyanın alt katmanlarının önemli bileşenleridir. Bu bileşiklerin toprak içindeki elektronik yapıları normal basınçta önemli ölçüde değişir. Bu nedenle bu bileşikler jeofizik ilgi alanına da girer. Normal şartlarda NaCl (*B1*) yapıda kristalleşen bu bileşikler $\mathrm{E_g} = 7 - 10$ eV gibi geniş bant aralığındadırlar. Bu bileşiklerin en önemli özelliği, basınç altında NaCl (*B1*) yapıdan CsCl (*B2*) yapıya dönüşmeleridir (Baltache, ve ark., 2004).

Kaya tuzu yapısında kristalleşebilen ve belli bir dereceye kadar kovalent olan iyonik CaO bileşiğinin mikro-elektronik kataliz malzeme sınıfında yer alması onu incelemeye değerli kılmıştır. Yeryüzünün alt katmanlarında yeterli miktarda bulunması nedeniyle ucuz olan CaO bileşiğinin yüksek basınçta yapısal faz dönüşümleri ve elastik özellikleri, yeryüzünün alt katmanlarının elastik davranışlarını anlamak için oldukça önemlidir. Bu nedenle jeofizik bilim dalında da ilgi çeken bir malzemedir.

Bahsi geçen bu malzemelerin teknolojik uygulama alanlarında kullanılmadan önce yapısal, elastik, elektronik, dinamik ve termodinamik özelliklerinin iyi bilinmesi ve kullanım durumlarına göre iyileştirilmesi gerekir. Katıların elastik sabitleri, kristallerin mekanik ve dinamik davranışları arasında bir bağlantı sağlar ve katıların faaliyetlerinin doğası hakkında önemli bilgiler verir. Ancak bu katı bileşiklerin olağanüstü yapılarından dolayı her zaman deneysel hesaplamalarla fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili en uyumlu sonuçlara ulaşmak mümkün değildir. Bunun için bilgisayar destekli programlara gereksinim duyulur.

Bir sistemin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilişkili olan elektron-elektron ve elektron-çekirdek etkileşimlerinin formüllerinin tam olarak oluşturulamaması, çok parçacıklı sistemlerde Schrödinger denkleminin analitik çözümünü mümkün kılmamaktadır. Halbuki, bir sistemin moleküler özelliklerinin tayin edilmesi Schrödinger denkleminin çözülmesi ile mümkün olmaktadır. Bu nedenle bu etkileşimlerin modellenmesi için yaklaşık yöntemlere gereksinim duyulmuştur. 1927 yılında Born-Oppenheimer' ın çok parçacıklı sistemler için toplam dalga fonksiyonunun elektronik dalga fonksiyonu biçiminde yazılabileceğini öngörmeleriyle birlikte, yaklaşık çözüm yöntemleri geliştirilmeye başlanmıştır. 1957 yılında Hartre-Fock teorisinin geliştirilmesiyle de çok parçacıklı sistemler için toplam enerji ve bu enerjiye bağlı fiziksel ve kimyasal özellikler, Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümüyle elde edilebilir hale gelmiştir. 1964 yılında Hohenberg-Kohn, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) ile sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu kullanarak hesaplama yapmak yerine; yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu kullanarak hesap yapma yöntemini geliştirmeye çalışmışlardır. Bu teoriler, bir katının veya sistemin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tayin edilmesi için büyük bir hassasiyetle sistemin toplam enerjisinin elde edilmesine olanak sağlayan ve en etkili bilgisayar destekli hesaplama yöntemlerinden olan ab-initio yöntemler olarak adlandırılır. Kohn-Sham Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)' nin Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) veya Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) içinde, elektron sistemlerinin kuantum mekaniksel temel durumlarının tam çözümlerine temel olan ab-initio yöntemi kullanılmaktadır. Günümüzde kristal yapılarının

özelliklerinin araştırılmasında kullanılan Quantum-ESPRESSO, ABINIT, SIESTA, VASP, Wien2k bilgisayar yazılımlı paket programları, karmaşık yapıların bile elektronik yapı hesaplamalarını oldukça kolaylaştırdığı gibi hesaplama süresini de oldukça kısaltmaktadır. Bu ve benzeri programların çoğu Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi temel alınarak yazılmıştır.

Tüm bu örnekler, bu malzemelerdeki *AB* (*A*=Mg, Sr, Ba, Ca; *B*=O, S, Se, Te) iyonlarının değişimi ve bu değişimden dolayı ortaya çıkan farklılıkların detaylı incelenmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Bu nedenle çalışmamız, ilk-prensipler yöntemi ile CaO, CaS, CaSe ve CaTe malzemelerinin NaCl yapısında örgü sabitlerinin, bulk modüllerinin, tam ve parçalı elektronik durum yoğunluklarının, fonon dispersiyon eğrilerinin, termodinamik özelliklerinin ve elektronik bant yapılarının hesaplanmasına ve literatürdeki verilerle karşılaştırılmasına yöneliktir.

1.1.Ca*X* (*X*=O, S, Se, Te) Bileşikleri

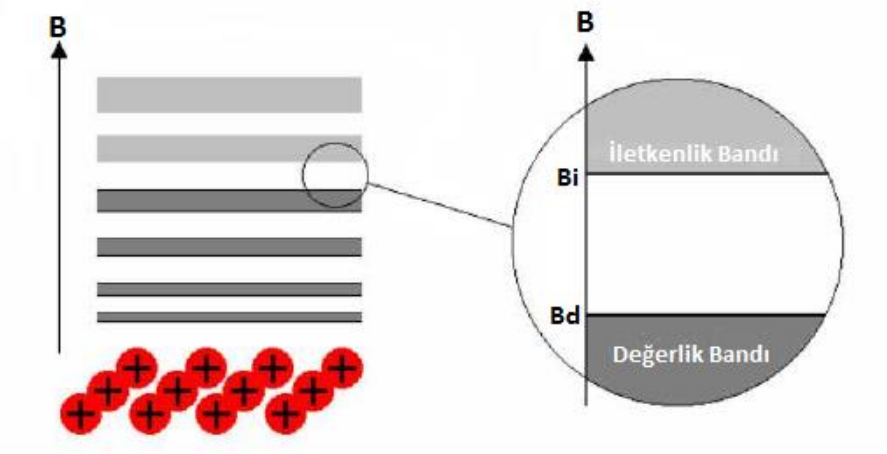
Kalsiyum Oksit (CaO), çevreye kükürt gazı salan çelik borularda indirgenmiş korozyon üretimi için külün erime noktasını yükseltmede, cila ve boya maddeleri gibi kaplamalarda renk vermeleri için, inşaat sektöründe çimentonun temel malzemesi olarak, yarı-iletkenlerde tel ve dış kılıf arasında ısınan elementlerin yalıtımında, asitleri nötralize etmede, atık suların arıtılmasında asit akışını nötralize etmek ve ağır metalleri çökeltmek için, adli vakalarda parmak izini ortaya çıkarmada, hidratlanmış ya da sönmüş kireç olarak harç veya sıva yapımında ve daha bir çok alanda kullanılır. CaO, molekül ağırlığı 56.0768 g/mol ve yoğunluğu 3.35 g/cm^3 olan soluk sarı rekli toz şeklindedir. CaO ’nun erime noktası 2572 ℃ ve kaynama noktası 2853 ℃ tır. CaO kübik bir yapıya sahip olup; 60 – 70 GPa basınç altında %11 ‘lik bir hacim azalması ile NaCl yapısından CsCl yapısına dönüşür (Ropp, 2012).

Kalsiyum selenür (CaSe), mikro-elektronik, katalizör ve lüminesans uygulamalarında potansiyel bir kullanım alanına sahiptir. Yüksek parlaklığı nedeniyle kızılötesi hassas cihazlarda da kullanılır.

Molekül ağırlığı 119.0452 g/mol, yoğunluğu 3.81 g/cm^3 olan CaSe kahverengi-beyaz kübik kristalinin erime noktası 1408 ℃ olup; nem ve hava dışında sulu ortamlarda da kararsız yapıda olduğundan sulu bir çözelti içinde elde edilemez. CaSe fosfor gibi kullanıldığından çok önemlidir; ancak kararsız yapısı nedeniyle aydınlatma sektöründe hiç kullanılmamıştır. Yakın zamanda fosfor olarak kullanılabilmesi için stronsiyum (Sr) elementi ile kombine edilmiştir. Sr/Ca oranı azaldıkça örgü parametreleri küçülür ve emisyon dalga boyu kırmızıya kayma eğilimi sergiler. Fosfor olarak kullanıldığından, kırmızı ışık yayan LED 'ler için umut vericidirler. InGaN tabanlı mavi bir çip üzerinde yeşil fosfor ile karıştırıldıklarında; kırmızı fosfor LED 'lerden beyaz ışık elde edilir. Ayrıca 70 GPa basınç altında Zinc-Blend yapısında bir izolatör olarak değişim gösterir (Ropp, 2012).

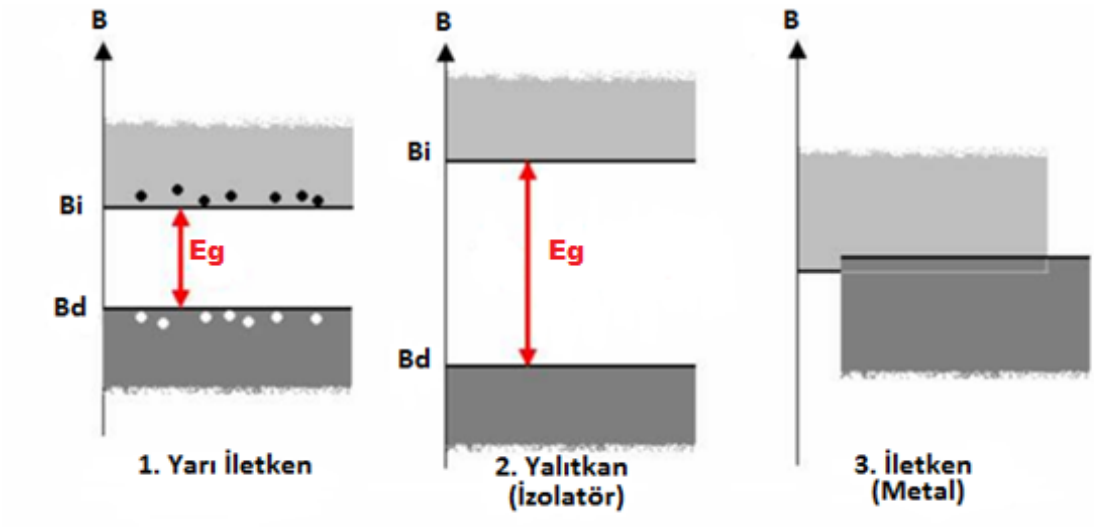
1.2. Yalıtkan, İletken ve Yarı-iletken

Elektronların geçişi için izin verilen bazı enerji düzeyleri mevcuttur. Seviyelerin geri kalanları ise yasak bölgelerdir. Elektronlar, birçok atom içeren bir kristal sisteminde yer alırken; her elektron, izin verilen seviyelerde belli enerji düzeylerine sahiptir. Böylece büyük sistemlerde elektronlar, bant boşluklarına ayrılmış enerji bantlarını meydana getirir (Rencz, ve ark., 2013).



Şekil 1. İletim bandı (Rencz, ve ark., 2013).

Şek.1'de Bi iletkenlik bandı olup; burada elektronlar serbestçe hareket edebilirler. Bd ise elektronların kısmen bir ilişki içinde olduğu değerlik bandıdır. Valans bandı olarak bilinen değerlik bandı neredeyse boştur. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan bölge bant aralığı olup, bu aralığın uzunluğuna bant genişliği (Eg) denir. Bant genişliği arttıkça elektronların bir biri ile etkileşimi azalacağından iletkenlik azalır (Rencz, ve ark., 2013).



Şekil 2. Bant genişliklerine göre; 1. Yarı iletken, 2. Yalıtkan, 3. İletken (Rencz, ve ark., 2013).

1.3. İyonik Katılar

Bir katıda atomlar, eksi ve artı elektrik yükleri arasındaki çekici Coulomb etkileşimi sayesinde bir arada tutulurlar. Manyetik alan kaynaklı kuvvetlerin etkisi zayıf olup; kütle çekiminden kaynaklı kuvvetler ise tamamen ihmal edilebilirler. İyonik bileşiklerde iyonlar, karşılıklı çekim güçleri tarafından bir arada tutulurlar. Sonsuz dizide iyonların oluşturduğu iyonik kafes içinde iyonların dizilişi düzenli bir yapı ortaya çıkarır. Bu iyonik kristaller serbest olmayan elektronlar nedeni ile sert ve kırılgan olup; iyi bir ısı ve elektriksel iletkenliğe sahip değillerdir. Ayrıca zıt yüklü iyonlar arasındaki güçlü elektrostatik çekim kuvvetleri, bileşikler için yüksek erime ve kaynama noktalarına sebep olurlar. Elektrostatik çekim kuvvetleri nedeniyle iyonlar

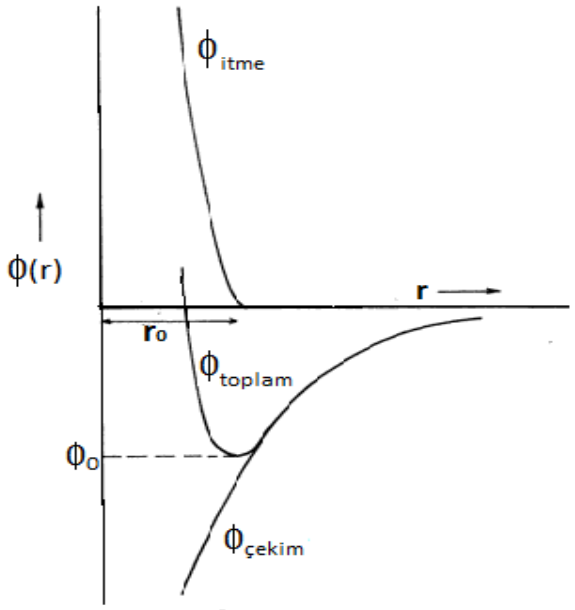
örgüye sıkıca bağlıdır ve kolaylıkla yer değiştirmezler. Bu ise; iyonik bileşiğin sert bir yapı sergilemesine neden olur. Bu nedenle kristal yüzeyleri kolayca çizilmez (Keer, 1993).

Atomlar, iyonlar veya moleküllerin kinetik ve potansiyel enerjilerinden oluşan toplam enerjisi, birbirinden etkilenmeyecek kadar uzakta bulunan serbest, yüksüz ve katıdaki atom sayısı ile aynı sayıda atom içeren bir sistemin toplam enerjilerinden daha düşük ise bir araya gelen bu atomlar kararlı bir kristal meydana getirirler. Bu enerji farkı, atom veya molekülleri kristalden sökmek için gerekli olan enerjiye eşittir. Bağ enerjisi veya potansiyel enerji olarak adlandırılan fark enerjisinin büyüklüğü kararlığın durumunu belirler. Bağlanma enerjisi etkileşimleri itici ve çekici olmak üzere iki çeşittir. Çekici etkileşim negatif yüklü elektronlar ve pozitif yüklü çekirdek arasındadır. Coulomb kanununa göre, çekme kuvveti iyonlar arasındaki uzaklığın karesiyle ters orantılıdır. Bu nedenle çekim kuvvetini en üst düzeye çıkarmak için mümkün olduğunca iyonlar arasındaki mesafenin az olması ve bunun korunması gerekir. Benzer biçimde benzer iyonlar arasındaki etkileşim nedeniyle itmeyi en aza indirmek için benzer iyonları olabildiğince uzak tutmak gerekir (Dikici, 2013).

1.3.1. Etkileşim Potansiyel Enerjisi

İki atomdan oluşan bir sistemde, atomlar arasındaki etkileşim potansiyel enerjisi, atomlar arasındaki uzaklığa bağlı olarak hızlı bir değişim gösterir. Burada durgun olan atomun merkezinin koordinat başlangıcı olduğunu ve diğer atomun bu atoma sonsuzdan yaklaştığını kabul edelim. İtici güç Heisenberg ’in belirsizlik ilkesi ve Pauli ’nin dışlama ilkelerinin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Atomlar birbirine yeteri kadar yaklaştıkları zaman, elektron dağılımlarının çakışmasından dolayı ortaya çıkan potansiyel enerji, Pauli dışlama ilkesine göre iticidir. Pauli dışlama ilkesi, bir sistemdeki herhangi iki elektronun aynı kuantum durumunda bulunamayacağını, yani bir sistemdeki herhangi iki elektronun kuantum sayılarının tamamının aynı sayıda olamayacağını ifade eder. İki

atomun elektron yük dağılımları üst üste geldiğinde bir atomun elektronları daha önce başka bir atomun elektronları tarafından işgal edilen konumlara yerleşmeye çalışır. Pauli ilkesi, atomun bu çoklu işgale kalkışmasını yasaklar. Bir parçacığın hareketi küçük bir hacim içinde sınırlandırıldığında, o parçacığın doğrusal momentumundaki belirsizlik büyür ve bunun sonucu olarak ta kinetik enerjisi artar (Dikici, 2013). Elektronların daha yüksek enerjili durumlara geçmesi sistemin toplam enerjisini artıracağı için etkileşmeye itici özellik kazandırır. Çekici güç ise bir zıt itici güç tarafından dengelenir ve iyonlar arası boşluğa bir denge tekabül eder (Keer, 1993).



Şekil 3. İyonlar arası mesafenin (r) bir fonksiyonu olarak iki atom arasındaki etkileşmeyi temsil eden potansiyel enerji (Φ) eğrisi (Keer, 1993).

$r > r_0$ ise; kuvvet çekicidir ve potansiyel bu durumda artar.
$r < r_0$ ise; kuvvet iticidir ve bu durumda potansiyel artar.
$r = r_0$ ise; itici ve çekici kuvvetler birbirine eşit olup, bu kuvvetler dengededir.

$\Phi(r)$, iyonların bir çift örgü enerjisi veya ortalama potansiyeli ise; her iki iyon üzerindeki denge koşullarında net bir yük yoktur. Atom çifti mümkün olan en küçük enerji durumunda bulunma eğiliminde olduğundan, bağlanma enerjisi

Φ_0 (kristali serbest atomlarına ve nötr atomlarına ayırmak için gerekli olan enerji) ve dengedeki iyonlar arasındaki mesafe r_0 olmak üzere;

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0 \tag{1.1}$$

sistemin minimum enerjide en kararlı yapıda olduğu denge konumunu ifade eder. Potansiyel enerji için yaygın olarak kullanılan bir formül de aşağıdaki gibidir:

$$\Phi(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \tag{1.2}$$

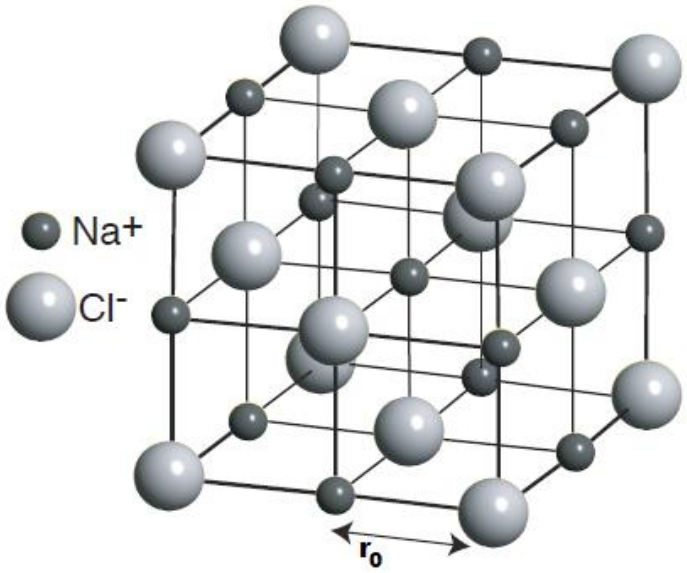
Eş.(1.2) 'de ilk terim itici potansiyel enerjiyi, ikinci terim ise çekici potansiyel enerjiyi temsil eder. A ve B sırasıyla itici ve çekici etkileşimin oran sabiti, m ve n ise bağ tipine göre değişen karakteristik sabitlerdir. Gazlar, polar olmayan sıvılar ve moleküler katılar için bu sabitler; n=12 ve m=6 olup; iyonik katılar için n= 9-10 ve m=1 dir. (Keer, 1993).

İyonik kristal yapılarının kararlılığını etkileyen faktörler belirlenirken olası tüm kristal yapılarının örgü enerjileri (iyonik bir kristali serbest iyonlarına ayırmak için gerekli olan enerji) teorik olarak tahmin edilebilirse, düşük potansiyel enerjiye denk gelen kararlı bir yapı elde edilebilir. Ayrıca, örgü enerjisi ideal bir durumda şarj noktalarında iyonik bir kristal olarak kabul edilir (Keer, 1993).

1.3.2. Sodyum Klorür (NaCl) Kristal Yapısı

Şek.4 'te de görüldüğü gibi merkez iyonun (Na^+) birinci en yakın 6 komşusu birim hücrenin yüzey merkezlerinde ve merkez iyonla zıt yüklü olan Cl^- iyonlardır. Biraz daha uzakta olan ikinci en yakın komşuları birim hücrenin kenarlarının ortasında bulunan ve merkez iyonla aynı yüklü olan 12 tane iyondur. Birim hücrenin köşelerinde yer alan 8 tane üçüncü en yakın komşuları ise merkez iyonla zıt yüklü olan iyonlardır. Üçüncü veya daha uzak mesafede yer alan en yakın komşular, mesafe uzak olmasına rağmen sayıca çok oldukları

için etkileşim potansiyelleri yakın mesafelerde yer alan en yakın komşu atomların potansiyel enerjiye katkılarıyla kıyaslanabilir. En yakın komşu atomlarının birim hücre içindeki payı (doluluk oranı) sebebiyle bir metal eridiğinde kristal yapısını tamamen kaybetse bile, paketlenmiş yapısını koruma eğiliminde olduğu için elektriksel özellikleri neredeyse değişmeden kalır (Hofmann, 2015).



Şekil 4. Sodyum klorür (NaCl) kristali birim hücresi (Hofmann, 2015).

Örgü sabiti 5.6402 Å olan yüzey merkezli kübik NaCl kristali için Cl^- atomların konumları 000, ½ ½ 0, ½ 0 ½ , 0 ½ ½ , Na^+ atomlarının konumları ise ½ ½ ½ , 00 ½ , 0 ½ 0, ½ 00 'dır.

NaCl örgüsünde bir iyon ile ona en yakın zıt yüklü altı iyonun dışında diğer komşu iyonlarıyla da yaptığı etkileşimler mevcuttur ve bu tüm etkileşimlerin toplamı Madelung sabiti (A) olarak bilinir. Bu durumda NaCl kristalindeki tüm iyonların geometrik etkileşimi göz önüne alınırsa, Madelung sabiti aşağıdaki gibi elde edilir:

$$A = +\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} \ldots = 1.74756 \qquad (1.3)$$

(Keer, 1993). Böylece NaCl kristalinde bir iyon çiftinin enerjisi;

$$\Phi(r) = \frac{AZ^{+}Z^{-}e}{4\pi\varepsilon_0 r_0} \tag{1.4}$$

olarak elde edilir ve burada $\varepsilon_0 = 8.85\,.\,10^{-12}\ \mathrm{C}^2/\mathrm{m}$ boşluğun dielektrik sabiti ve $\mathrm{e} = 1.6\,.\,10^{-19}\ \mathrm{kulon}$ elektronik yükü temsil eder (Keer, 1993).

Tablo 1. Yüzey merkezli kübik kafes yapısı için, merkez atomun en yakın komşu atomlarının sayısı.

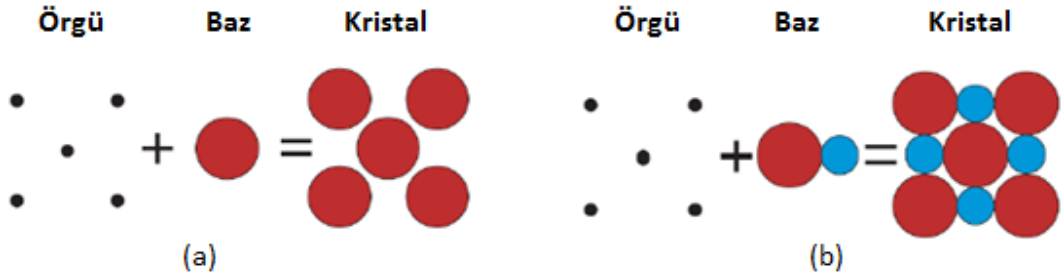
i	1	2	3	4	5	6	7	8
$Z(N_i)$	0	6	24	12	24	8	48	6

Burada $Z(N_i)$; merkez atomun i. en yakın komşu atomlarının sayısıdır.

2.MATERYAL VE METOD

2.1. Kristal Yapılar

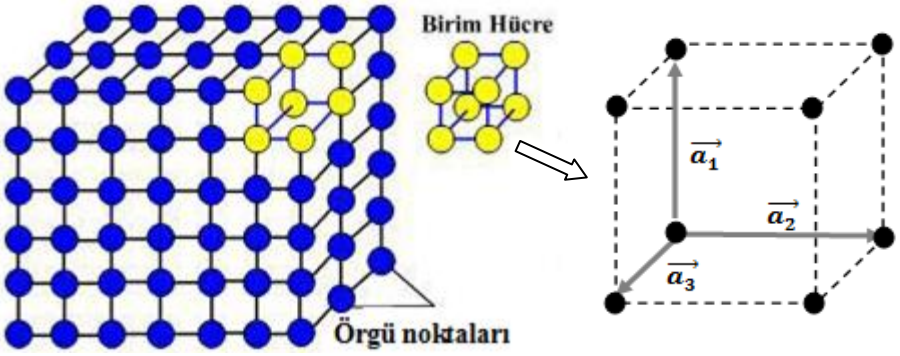
Üç boyutlu uzayda atomların periyodik tekrarı ile oluşan yapıya kristal denir.



Şekil 5. (a) Tek atomlu kristal örgü; (b) İki atomlu kristal örgü (Hofmann, 2015).

Diğer bir ifadeyle öteleme simetrileri altında değişmeyen uzayda, noktaların sonsuz periyodik dizisi olarak tanımlanan örgü ile atomların veya atom gruplarının sabitlendiği her bir kafes noktası olarak tanımlanan baz 'ın kombinasyonlarından herhangi birine kristal adı verilir.

Kristal = Örgü (Kafes) + Baz (Atom) (2.1)



Şekil 6. Kristal örgü, Birim hücre (Aydın, 2015) ve Üç boyutlu ilkel kristal örgüsü

$\overrightarrow{a_1}, \overrightarrow{a_2}, \overrightarrow{a_3}$ ilkel örgü öteleme vektörleri ve u_1, u_2, u_3 tamsayıları da örgü sabitleri (genleşme katsayıları) olmak üzere, üç boyutlu örgü için öteleme vektörü aşağıdaki gibi verilir:

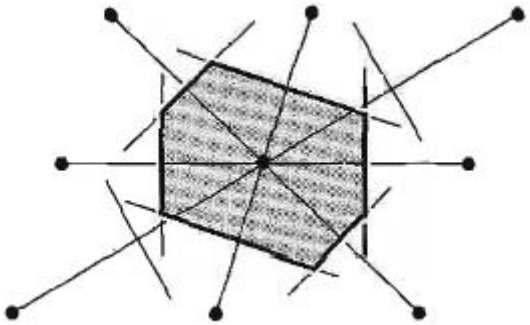
$$\vec{T} = \vec{r} + u_1\overrightarrow{a_1} + u_2\overrightarrow{a_2} + u_3\overrightarrow{a_3} \quad (2.2)$$

Bu, bize bir r noktasından bakıldığında atomların dizilimi nasılsa; a 'ların bir tamsayı katı kadar ötelenmesi ile varılan her T noktasından bakıldığında da aynı gözükeceğini söyler.
Şek.6 'da $\overrightarrow{a_1}, \overrightarrow{a_2}, \overrightarrow{a_3}$ ilkel örgü öteleme vektörleri, hacmi

$$V_c = |\overrightarrow{a_1}.\overrightarrow{a_2}x\overrightarrow{a_3}| \quad (2.3)$$

olan bir kafes meydana getirirler. Bir örgüde atomik düzenlemenin aynı şekilde gözüktüğü herhangi iki nokta için seçilen uygun u tamsayıları ile Eş.(2.2)'yi sağlayan örgülere ilkel örgü denir (Sweeney, 2010).

İlkel hücrenin önemli bir türü de Wigner-Seitz ilkel hücresidir. Wigner-Seitz ilkel birim hücresi herhangi bir örgü noktasına yakın ve bu örgü noktası etrafındaki bölgedir. Wigner-Seitz hücresi, Brillouin bölgesinin tanımlanması açısından son derece önemlidir (Sȍlyom, ve ark., 2014).

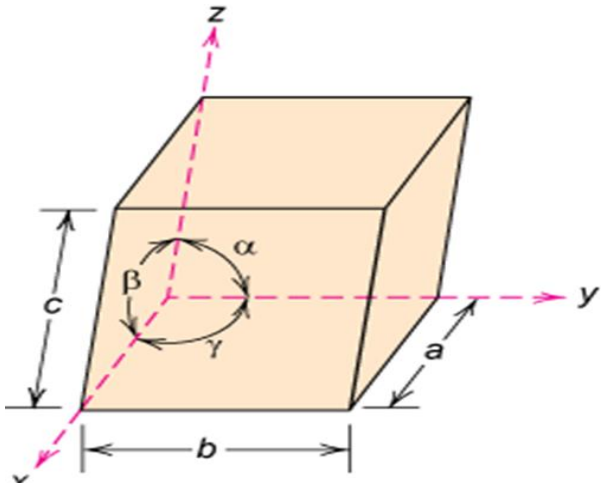


Şekil 7. Wigner-Seitz ilkel hücresi (Kittel, 1996).

Bir kafes noktası seçilir ve bu noktanın kendisine en yakın komşu kafes noktaları ile birleştiği doğrular orta noktadan, bu doğrulara dik bir düzlem tarafından kesilir. Düzlemler tarafından sınırlanan bölge Wigner-Seitz ilkel birim hücresi olarak adlandırılır (Sȍlyom, ve ark., 2014).

2.1.1. Örgü ve Örgü Türleri

Örgü içinde alınan bir noktadan çıkan üç boyutta a, b, c vektörlerinin kristal içinde belirlediği bölgeye birim örgü hücresi denir. Üç boyutta bu birim örgü hücresi üç vektör ve üç açı tarafından tanımlanan bir paralel yüzlüdür. Bu vektörler ve aralarındaki açı değerleri farklı kristal yapılarını ortaya çıkarır (Aydın, 2015).



Şekil 8. Birim hücreye ait örgü parametreleri (Aydın, 2015).

Eksen uzunlukları ve eksenler arasındaki açılar ile atom içermeyen birim hücre tekrarı, kafes geometrisini tarif edebilir. Bu düzen, üç boyutta 7 kafes sistemine (triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, hegzagonal ve rombohedral) yol açar. Bu 7 kafes sistemi için simetri koşulları dikkate alınarak 32 tane kristalografik nokta grubu elde edilir. Uzay örgünün nokta grubu bu 32 kristalografik nokta grubundan birine denk gelir. Bu grup, makroskobik kristalin özelliklerini belirlemek için kullanılır (Srivastava, 2015).

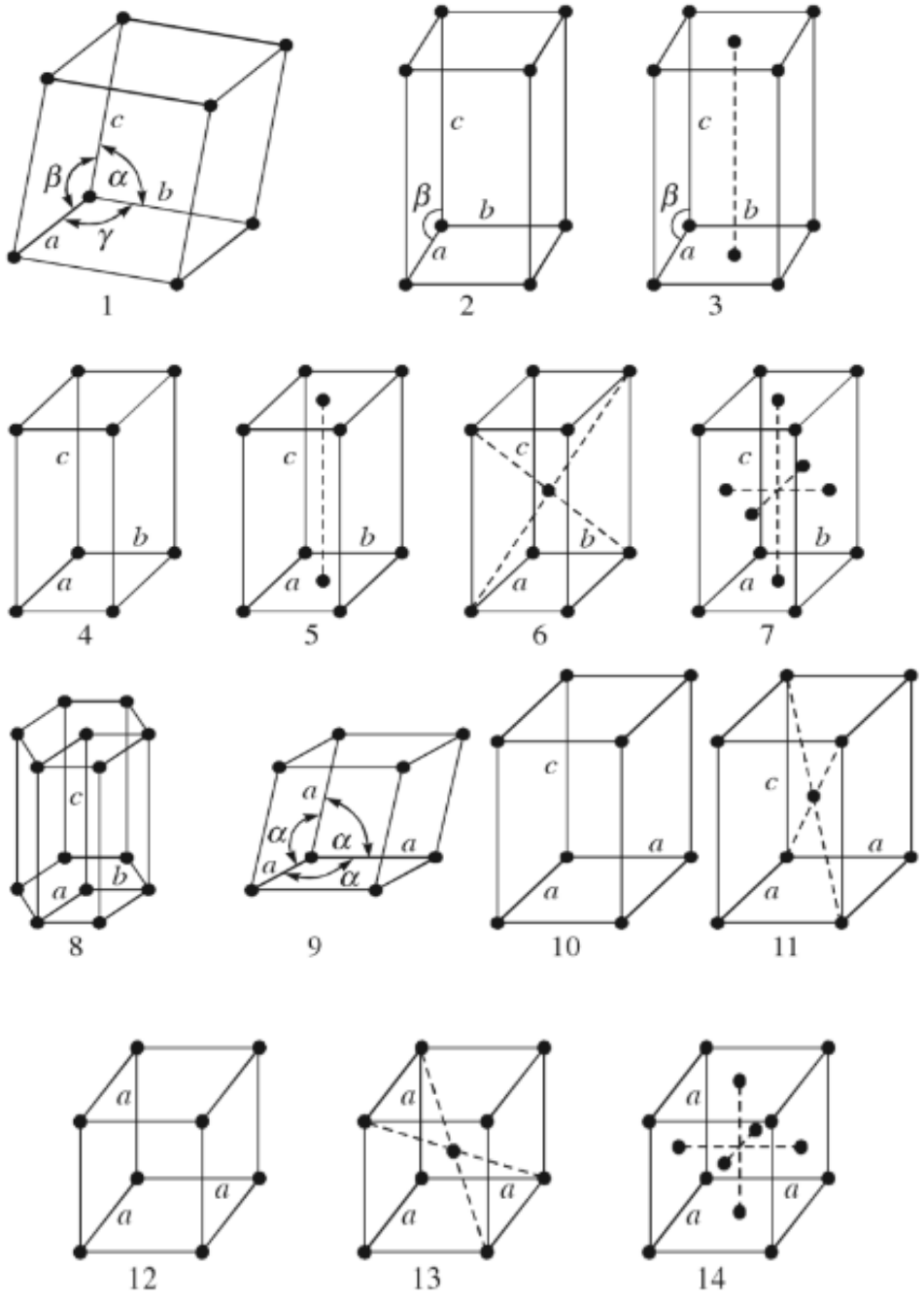
Eksen uzunlukları, eksenler arası açılar ve kafes türlerine göre de kafes geometrisi basit, yüzey merkezli, hacim merkezli ve taban merkezli (baz merkezli) olarak tanımlanabilir. Bunlar da üç boyutlu 14 tane Bravais Örgüsü 'nün oluşmasını sağlar. Bu, bir kafes sistemi için birkaç çeşit kafes olacağı anlamına gelmektedir. Örneğin; bir kübik kafes sistemi için basit kübik (sc), yüzey merkezli kübik (fcc), hacim merkezli kübik (cisim merkezli kübik, bcc), taban (baz) merkezli kübik (bcc) kafes türleri mevcuttur.

Tablo 2. Üç boyutlu örgü türleri ve örgü parametreleri (Gokce, 2015).

		Kafes Parametreleri		
Kristal Sistemi	*Örgü Sayısı*	*Bravais Örgü*	*Eksen Uzunlukları ve Eksenler Arası Açılar*	*Simetri Elemanı*
1Triklinik	1	**1** Basit	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	Yok
2 Monoklinik	2	**2** Basit **3** Taban Merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90° \neq \gamma$	1 tane 2-katlı dönme ekseni
3 Ortorombik	4	**4** Basit **5** Taban Merkezli **6** Hacim Merkezli **7** Yüzey Merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	3 tane 2-katlı ortogonal dönme ekseni
4 Hegzagonal	1	**8** Basit	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$	1 tane 3-katlı dönme ekseni
5 Rombohedral (Triagonal)	1	**9** Basit	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120, \neq 90°$	1 tane 3-katlı dönme ekseni
6 Tetragonal	2	**10** Basit **11** Hacim Merkezli	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	1 tane 4-katlı dönme ekseni
7 Kübik	3	**12** Basit **13** Hacim Merkezli **14** Yüzey Merkezli	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	4 tane 3-katlı dönme ekseni

Tablo 2 ’de sırasıyla 2-katlı dönme simetrisi, 3-katlı dönme simetrisi ve 4-katlı dönme simetrisi olarak adlandırılan simetri elemanları, kristalin bir eksen etrafında sırasıyla 180°, 120° ve 90° dönmesi anlamına gelir. Bir örgü noktasından geçen ve dönme ekseni olarak adlandırılan bir eksen etrafında yapılan dönmeler sonucunda eğer kristal örgü değişmez kalabiliyorsa, bu işleme dönme simetri işlemi adı verilir. Ancak rastgele her dönme işleminde kristal değişmezliğini koruyamayabilir. Bu nedenle n, bir tam dönme için döndürme işleminin kaç kez tekrarlanmasını gösteren bir tamsayı olmak üzere; $2\pi/n$ radyanlık aralıklarla dönme açısı değiştirilen bir kristalin değişmez kalmasını sağlayan en küçük dönme işleminin yapıldığı eksene dönme ekseni denir ve bu eksen n -kat dönme ekseni olarak adlandırılır (Dikici, 2013).

Tablo 3. Kristal sistemlerine ait kristal örgü geometrisi (Srivastava, 2015).



14 farklı Bravais örgüsünün olması öteleme simetrisinden kaynaklanır. Fakat öteleme simetrisi kristallerde olası tek simetri değildir. Öteleme simetrisi dışında simetriler de mevcut olabilir.

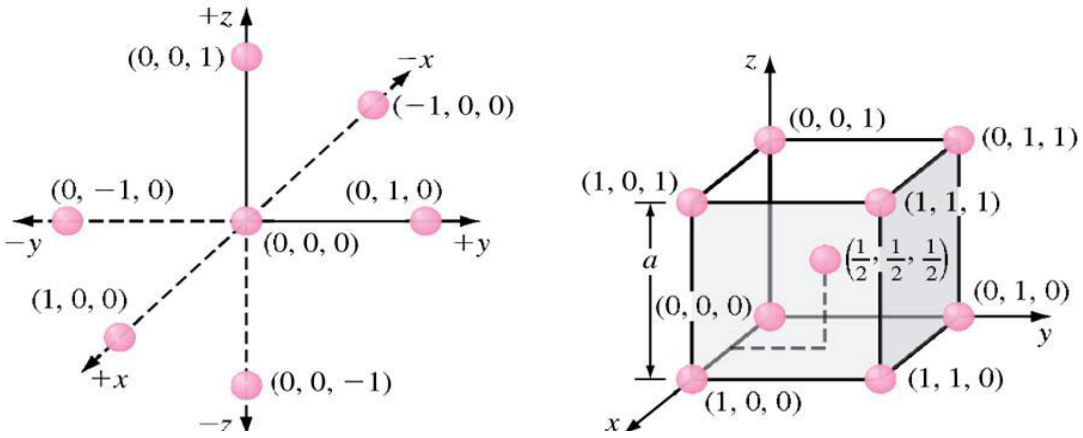
2.1.2. Kübik Kristallerde Örgü Konumları ve Doluluk Oranı

Bir kübik örgüde komşu atomların sayısına koordinasyon sayısı denir. Metalik katılarda bu sayı 12 veya 8 iken; iyonik katılarda 6 ve moleküler katılarda 4 tür. Koordinasyon sayısındaki değişim, bir nevi katının yoğunluğunu da belirler. En sık istiflenme ve en yüksek koordinasyon sayısı ile metaller en yoğun katılardır.

Tablo 4. Kübik kristallerde örgü konumları (Gokce, 2015).

Kübik Kristal	Kübik Kristalin Örgü Konumları
Basit Kübik Yapı (sc)	000, 100, 010, 001, 110, 101, 011, 111
Hacim Merkezli Kübik Yapı (bcc)	000, 100, 010, 001, 110, 101, 011, 111, ½, ½, ½
Yüzey Merkezli Kübik Yapı (fcc)	000, 100, 010, 001, 110, 101, 011, 111, ½ ½ 0, ½ 0 ½, 0 ½ ½, ½ 1 ½, 1 ½ ½, ½ ½ 1

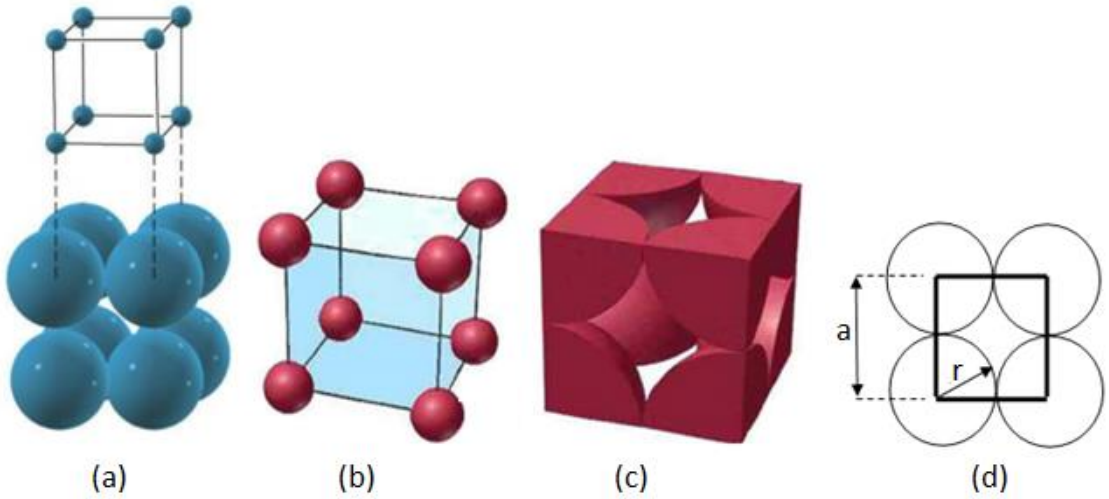
Bir birim hücrede atom veya iyon sayısı hesaplanırken Şek.9 ’dan görüldüğü gibi birim hücre içindeki atomun 1/1 ‘i, birim hücre yüzeyindeki atomların 1/2 ‘si, birim hücre kenarlarındaki atomların 1/4 ‘ü ve birim hücre köşesindeki atomların 1/8 ‘i alınır. Böylece birim hücre içerisinde küreler tarafından işgal edilen hacim hesaplanabilir. Hesaplanan bu hacmin birim hücre hacmine bölümü birim hücrenin doluluk oranını verir.



Şekil 9. Kübik Birim Hücrede Örgü Konumları (Aydın, 2015).

2.1.2.1. Basit Kübik hücre için doluluk oranı

Kenar uzunluğu a birim olan basit kübik yapıdaki ilkel birim hücrede atom küreler sadece küpün köşelerinde yer alır. Her köşe bir atomun sekizde birinden oluşur. Dolayısıyla küp köşesinde her bir atomun küreye katkısı 1/8 olup, birim hücre başına küre sayısı 8.(1/8)=1 dir. İlkel birim hücrede atom küreler bir birine teğettir.



Şekil 10. Basit kübik yapının üç boyutlu çizimi (a), (b), (c), (Sweeney, 2010) ve üstten görünümü (d).

İki küre merkezi arasındaki mesafe a iken, ilkel birim hücrede küreler birbiri ile temas edecek şekilde teğet olduğundan küre yarıçapları a/2 olur. Metalik yarıçap ise, normal koşullarda kristal içindeki komşu iki atomun merkezleri arasındaki uzaklığın yarısı olarak tanımlanır. Fakat bu uzaklık, örgünün koordinasyon sayısına bağlı olarak değişir ve genellikle koordinasyon sayısı ile doğru orantılıdır. Bu nedenle bir elementin yarıçapından söz ederken, hangi yapıda olduğu belirtilmelidir. Bir kürenin hacmi,

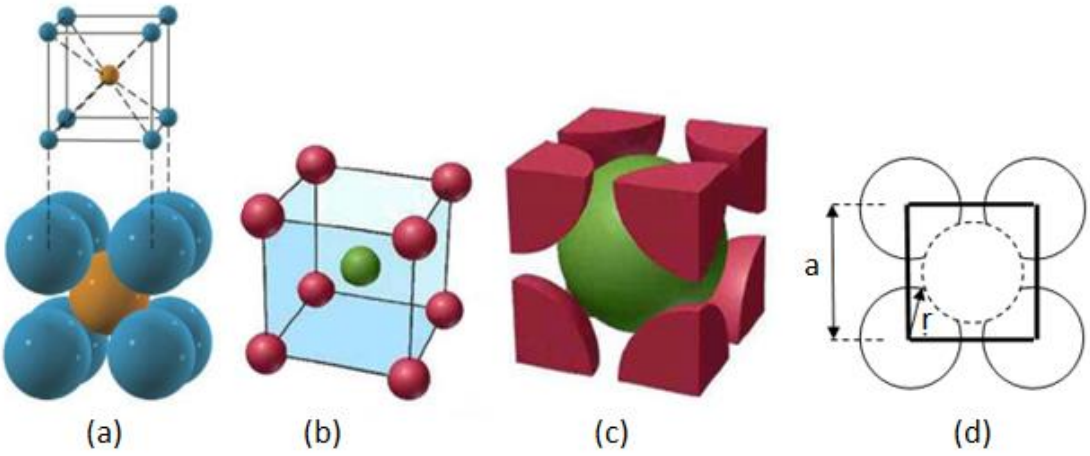
$$V_k = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3 \qquad (2.4)$$

İlkel birim hücre hacmi, $V_c = a^3$ tür. Birim hücre başına işgal edilen küre hacmi, aşağıdaki gibi olur:

$$V_k/V_c = 0.523 = \%52{,}3 \qquad (2.5)$$

2.1.2.2. Hacim Merkezli Kübik Hücre İçin Doluluk Oranı

Hacim merkezli kübik hücrenin her bir köşesini kürelerin 1/8 'i işgal eder. Buna ek olarak merkezde bir küre yer alır. Toplamda birim hücre başına 2 küre yer alır.



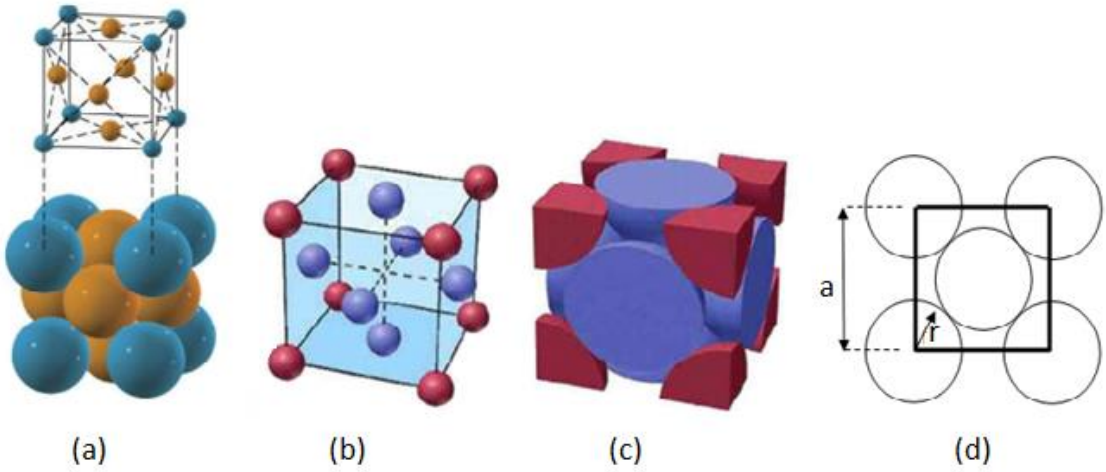
Şekil 11. Hacim merkezli kübik yapının üç boyutlu çizimi (a), (b), (c), (Sweeney, 2010) ve üstten görünümü (d).

Şek.11(d) 'de; köşelerdeki atom ve merkezde bulunan atomdan dolayı cisim köşegeni; $\sqrt{3}a = 4r$ olur. Buradan bir kürenin yarıçapı $r = \sqrt{3}a/4$ olarak elde edilir. Böylece birim hücre başına işgal edilen küre hacmi aşağıdaki gibi olur:

$$\frac{V_k}{V_c} = \frac{2.\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{3}a}{4}\right)^3}{a^3} = 0.679 \cong \%68 \qquad (2.6)$$

2.1.2.3. Yüzey Merkezli Kübik Hücre İçin Doluluk Oranı

Yüzey merkezli kübik yapıda köşelerdeki hücrelerin birim hücreye katkısı 8.(1/8)=1 hücre kadardır. Bunun dışında yüzeylerdeki kürelerin hücreye katkısı 6.(1/2)=3 küre kadardır. Bu nedenle yüzey merkezli kübik birim hücrede küre sayısı toplam 4 tanedir.



Şekil 12. Yüzey merkezli kübik yapının üç boyutlu çizimi (a), (b), (c), (Sweeney, 2010) ve üstten görünümü (d).

Şekil 12 (d) 'de, köşegen uzunluğu $\sqrt{2}a = 4r$ olduğundan, birim hücrenin yarıçapı $r = \sqrt{2}a/4$ olur. Böylece birim hücre başına işgal edilen hacim;

$$\frac{V_k}{V_c} = \frac{4.\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{2}a}{4}\right)^3}{a^3} = 0.74 = \%74 \qquad (2.7)$$

olur. Bu nedenle yüzey merkezli kübik yapıda boşluk hacmi de %26 olur.

2.1.3. Fourier Analizi

Kristal yük yoğunluğu Eş.(2.2) 'de verilen T ötelemesi altında değişmezdir. Burada önemli olan, elektron sayı yoğunluğu $n(\vec{r})$ 'nun $\vec{r}$ konumuna göre, $\overrightarrow{a_1}, \overrightarrow{a_2}, \overrightarrow{a_3}$ yönlerinde periyodik fonksiyon oluşudur. Bu nedenle,

$$n\left(\vec{r} + \vec{T}\right) = n(\vec{r}) \qquad (2.8)$$

yazılabilir. Bir kristalin en önemli özellikleri, elektron yoğunluğunun Fourier bileşenleri ile doğrudan ilişkili olmasıdır.

Öncelikle aşağıdaki gibi tek boyutta a periyotlu ve x yönünde bir $n(x)$ fonksiyonu düşünelim:

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0}^{\infty} \left(C_p . \cos \frac{2\pi p x}{a} + S_p . \sin \frac{2\pi p x}{a} \right) \tag{2.9}$$

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

$$n(x+a) = n_0 + \sum \left[C_p . \cos \left(\frac{2\pi p x}{a} + 2\pi p \right) + S_p . \sin \left(\frac{2\pi p x}{a} + 2\pi p \right) \right] \tag{2.10}$$

$$n(x+a) = \sum \left[C_p . \cos \left(\frac{2\pi p x}{a} \right) + S_p . \sin \left(\frac{2\pi p x}{a} \right) \right] = n(x) \tag{2.11}$$

$2\pi p/a$ faktörü, kristalin Fourier uzayında veya ters örgü uzayında bir nokta olarak düşünülebilir ve tek boyutta bu noktalar bir doğru üzerinde yer alırlar (Kittel, 1996). Eş.(2.9), seri halinde daha kısa bir biçimde aşağıdaki gibi yazılırsa; toplam ifadesi tüm tamsayılar üzerinden olur:

$$n(x) = \sum\nolimits_p n_p . exp \left(\frac{i 2\pi p x}{a} \right) \tag{2.12}$$

Üç boyutlu periyodik bir $n(\vec{r})$ fonksiyonunun Fourier Analizi 'ne uzantısı basittir. Bunun için;

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

olarak yazılabilen ve her $\vec{T}$ ötelemesine göre değişmez kalan bir $\vec{G}$ vektörler kümesi bulalım. Buradan elde edilecek olan n_G katsayıları X-ışınlarının saçılma genliğini belirler. Eş.(2.13) 'ün ters dönüşümü sonucu,

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

elde edilir (Kittel, 1996).

2.1.4. Ters Örgü Vektörleri

Elektron yoğunluğuna Fourier Analizi ile devam etmek için $\vec{G}$ vektörleri bulunmalıdır. $\overrightarrow{a_1}, \overrightarrow{a_2}, \overrightarrow{a_3}$ kristal örgünün vektörleri, $\overrightarrow{b_1}, \overrightarrow{b_2}, \overrightarrow{b_3}$ ise ters örgünün vektörleri olmak üzere;

$$\overrightarrow{b_1} = 2\pi \frac{\overrightarrow{a_2} x \overrightarrow{a_3}}{\overrightarrow{a_1}.\overrightarrow{a_2} x \overrightarrow{a_3}}, \qquad \overrightarrow{b_2} = 2\pi \frac{\overrightarrow{a_3} x \overrightarrow{a_1}}{\overrightarrow{a_2}.\overrightarrow{a_3} x \overrightarrow{a_1}}, \qquad \overrightarrow{b_3} = 2\pi \frac{\overrightarrow{a_1} x \overrightarrow{a_2}}{\overrightarrow{a_3}.\overrightarrow{a_1} x \overrightarrow{a_2}} \tag{2.15}$$

eşitlikleri yazılabilir (Kittel, 1996).

Ters örgü vektörleri kristal örgünün diğer iki eksenine dik olur. Bu durum aşağıdaki şekilde verilir:

$$\overrightarrow{b_\iota}.\overrightarrow{a_\iota} = 2\pi\delta_{ij} \quad \left(i = j \text{ ise } \delta_{ij} = 1 \text{ ve } i \neq j \text{ ise } \delta_{ij} = 0\right) \tag{2.16}$$

v_1, v_2, v_3 tamsayıları ile ters örgü öteleme vektörü aşağıdaki gibi verilir:

$$\vec{G} = v_1\overrightarrow{b_1} + v_2\overrightarrow{b_2} + v_3\overrightarrow{b_3} \tag{2.17}$$

Her kristal yapısına bağlı olarak kristal örgü ve ters örgü şeklinde iki farklı örgü vardır. Kristal örgüde vektörler “uzunluk” boyutuna, ters örgüde ise vektörler “uzunluğun tersi” boyutuna sahiptir. Kristal örgü gerçek uzaydaki, ters örgü ise kristalin Fourier uzayındaki örgüsüdür. Kristalin $\vec{T}$ ötelemesi altında değişmezliği gerçeğinden yola çıkarak Eş.(2.8), Eş.(2.14) formunda yazılırsa;

$$\sum_G n_G \,.\, e^{i\vec{G}\vec{r}}.\, e^{i\vec{G}\vec{T}} = \sum_G n_G.\, e^{i\vec{G}\vec{r}} \tag{2.18}$$

$$n\left(\vec{r} + \vec{T}\right) = \sum_G n_G.\, exp\left(i\vec{G}\vec{r}\right).\, exp\left(i\vec{G}\vec{T}\right) \tag{2.19}$$

olur. Ancak burada, $exp\left(i\vec{G}\vec{T}\right) = 1$ dir. Çünkü;

$$exp\left(i\vec{G}\vec{T}\right) = [i.\,(v_1b_1 + v_2b_2 + v_3b_3).\,(u_1a_1 + u_2a_2 + u_3a_3)] \tag{2.20}$$

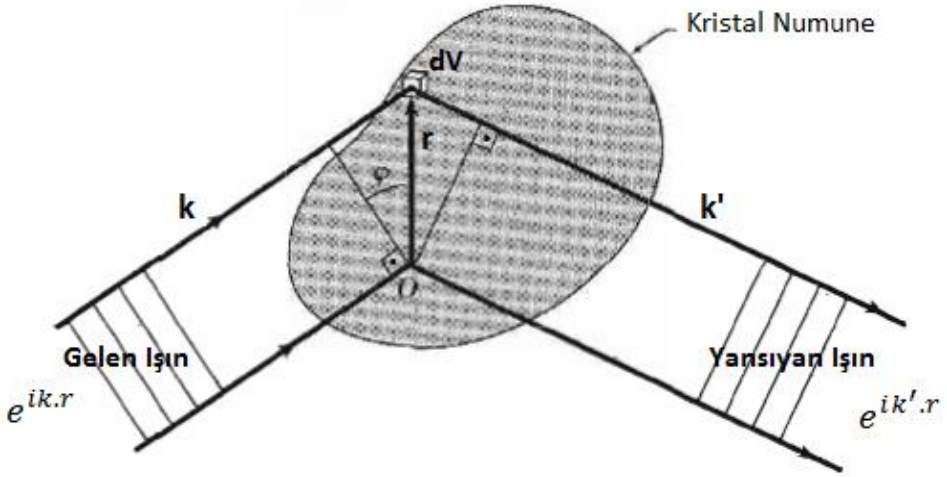
$$exp\left(i\vec{G}\vec{T}\right) = exp[i.\,2\pi(v_1u_1 + v_2u_2 + v_3u_3)] \tag{2.21}$$

$$exp\left(i\vec{G}\vec{T}\right) = exp(2\pi i.\,p) = 1 \tag{2.22}$$

dir. Buradan, Eş.(2.8) koşulunun $\vec{G}$ ters örgü vektörleri ile sağlandığı anlamı ortaya çıkar (Kittel, 1996).

2.1.5. Kırınım Koşulları

Teorem: $\vec{G}$ ters örgü vektörlerinin kümesi, olası X-ışınları yansımalarını belirler (Kittel, 1996).



Şekil 13. Bir kristal numunede $\vec{r}$ kadarlık bir faz farkıyla saçılan ışınlar (Kittel, 1996).

Şek.13 'te k gelen dalga vektörü, k' yansıyan (saçılan) dalga vektörüdür. Gelen $\vec{k}$ dalgasının O ve $\vec{r}$ noktaları arasındaki yol farkı $r.\sin\varphi$ olup, buna denk gelen faz farkı $2\pi r.\sin\varphi\,/\lambda$ dır ve $\vec{k}.\vec{r}$ 'ye eşittir. Saçılan dalganın faz farkı ise $-\overrightarrow{k'}.\vec{r}$ olup, toplam faz farkı $\left(\vec{k}-\overrightarrow{k'}\right).\vec{r}$ dir. O halde, dV hacim elemanından saçılan dalganın, O noktası etrafındaki hacim elemanından saçılan dalgaya göre faz faktörü $e^{i\left(\vec{k}-\overrightarrow{k'}\right).\vec{r}}$ olur (Kittel, 1996).

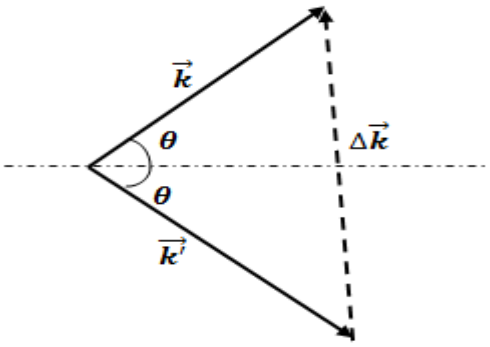
Bir hacim elemanından saçılan dalganın genliği, o hacim elemanı içindeki yerel elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ ile orantılıdır. $\vec{k}$ yönünde saçılan dalganın toplam genliği, bu $n(\vec{r}).dV$ katkılarının $e^{i\left(\vec{k}-\overrightarrow{k'}\right).\vec{r}}$ faz faktörüyle çarpımının tüm kristal hacmindeki integraline eşit olup, aşağıdaki gibi verilir:

$$F=\int dV.n(r).exp(i(k-k').r)=\int dV.n(r).exp(-i\Delta k.r) \qquad (2.23)$$

Şekil 19 ‘da görüldüğü gibi,

$$k - k' = -\Delta k \;\; veya \;\; k + \Delta k = k' \tag{2.24}$$

dır (Kittel, 1996).



Şekil 14. Saçılma Vektörü (Kittel, 1996).

Burada $\Delta\vec{k}$ saçılma vektörü, dalga sayısındaki değişimi gösterir ve periyodik örgüde Bragg saçılması için ters örgü vektörüne eşittir, yani $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ olmalıdır. Bu ifade Eş.(2.23) ‘te yerine yazılırsa;

$$F = \sum_G dV.n_G.exp[i(G - \Delta k).r] \tag{2.25}$$

olur ve $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ kırınım koşulu kullanılırsa;

$$F = \sum_G dV.n_G = V.n_G \tag{2.26}$$

elde edilir (Kittel, 1996). Elastik saçılmalarda enerji korunduğundan dolayı gelen ve saçılan dalgaların büyüklükleri eşit olur. Sonuç olarak;

$$k^2 = k'^2 \Rightarrow k^2 = (k + \Delta k)^2 \tag{2.27}$$

$\Delta\vec{k} = \vec{G}$ kırınım koşulu ile,

$$k^2 = (k + G)^2 \tag{2.28}$$

olur ve aşağıdaki ifade elde edilir:

$$2\vec{k}.\vec{G} + G^2 = 0 \tag{2.29}$$

$\vec{G}$ bir ters örgü vektörü olduğundan, $-\vec{G}$ de bir ters örgü vektörü olur. Böylece,

$$2\vec{k}.\vec{G} = G^2 \tag{2.30}$$

elde edilebilir (Kittel, 1996).

Bir hkl düzleminin normali ile koordinat eksenleri arasındaki açılar sırasıyla α, β, γ olmak üzere; kristal eksenlerini x, y ve z noktalarında kesen düzlem ile bu düzleme paralel olan ve koordinat başlangıcından geçen düzlem arasındaki en yakın uzaklık d_{hkl} aşağıdaki gibi verilir:

$$d_{hkl} = x.cos\alpha = y.cos\beta = z.cos\gamma \tag{2.31}$$

$cos^2\alpha + cos^2\beta + cos^2\gamma = 1$ olduğu için,

$$d_{hkl} = \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{y^2} + \frac{1}{z^2}\right)^{-1} \tag{2.32}$$

n, Miller indisleri için en küçük tamsayılar elde edilirken kullanılan ortak bir çarpan olmak üzere; x, y, z ifadeleri aşağıdaki gibi verilebilir:

$$h = n.\frac{a_1}{x}, \qquad k = n.\frac{a_2}{y}, \qquad l = n.\frac{a_3}{z} \tag{2.33}$$

Bu durumda;

$$d_{hkl} = \frac{n}{\sqrt{\frac{h^2}{{a_1}^2} + \frac{k^2}{{a_2}^2} + \frac{l^2}{{a_3}^2}}} \tag{2.34}$$

olarak elde edilir. Kafes düzlemleri için hkl, Eş.(2.35) 'te ters örgü vektörü tarafından verilen yöne dikey, paralel kafes düzlemleri ailesinin Miller İndisleri'dir.

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \tag{2.35}$$

Buradan da;

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|G_{hkl}|} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{{a_1}^2} + \frac{k^2}{{a_2}^2} + \frac{l^2}{{a_3}^2}}} \tag{2.36}$$

elde edilir (Kachhava, 2003).

Eş.(2.35) ve Eş.(2.36) kullanılarak, Eş.(2.30) aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$2.\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right).\sin\theta = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad veya \quad 2d_{hkl}.\sin\theta = \lambda \tag{2.37}$$

$\vec{G}$ vektörünü tanımlayan hkl tamsayıları, gerçek bir kristal düzleminin endeksleriyle aynı olmak zorunda değildir, aksine ortak bir n faktörü olarak alınabilir. Böylece $\left|\vec{k}\right| = \left|\vec{k'}\right| = 2\pi/\lambda$ Bragg Denklemi'ne ulaşılır (Kittel, 1996).

2.2. Brillouin Bölgeleri

Birinci Brillouin Bölgesi (BBB), ters örgüde Wigner-Seitz ilkel hücresi olarak tanımlanır. Bir X-ışını demetinin kırınımı gerçekleştirebilmesi için $\vec{k}$ 'nın büyüklüğü ve yönünün Eş.(2.30) 'u sağlaması gerekir. Bu nedenle Brillouin Bölgesi, Bragg yansımasını veren tüm dalga vektörlerini de belirtir.

2.2.1. Basit Kübik Örgü İçin Ters Örgü

Basit kübik örgü ilkel öteleme vektörleri aşağıdaki gibidir:

$$a_1 = a\hat{x}\,, a_2 = a\hat{y}\,, a_3 = a\hat{z} \tag{2.38}$$

Burada $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ birbirine dik (orthogonal) vektörlerin birim uzunluğudur.

Bu durumda ters örgü vektörleri aşağıdaki gibi olur:

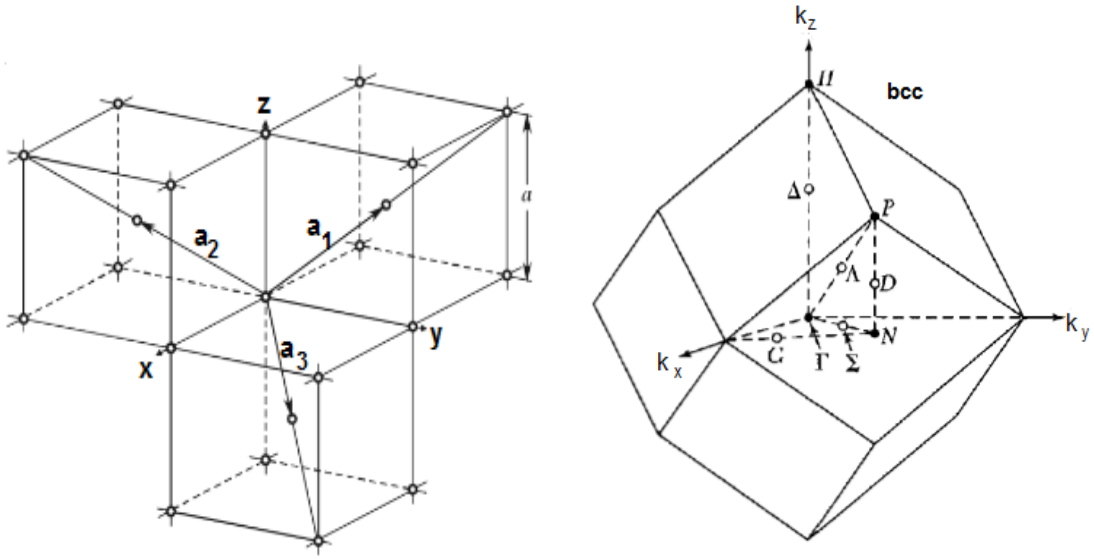
$$b_1 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{x}\,, \qquad b_2 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{y}\,, \qquad b_3 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)\hat{z} \tag{2.39}$$

Eş.(2.38) ve Eş.(2.39)'dan basit bir kübik örgünün ters örgülerinin de basit kübik olduğu anlaşılmaktadır. BBB 'nin sınırları normal düzlemde aşağıda verilen altı tane ters örgü vektörünün orta noktalarıdır.

$$\pm\frac{1}{2}b_1 = \pm\left(\frac{\pi}{a}\right)\hat{x}\,, \qquad \pm\frac{1}{2}b_2 = \pm\left(\frac{\pi}{a}\right)\hat{y}\,, \qquad \pm\frac{1}{2}b_3 = \pm\left(\frac{\pi}{a}\right)\hat{z} \tag{2.40}$$

Bu altı tane düzlemin sınırları, bir kenarı $(2\pi/a)$ ve hacmi $(2\pi/a)^3$ olan bir küp belirtir ve bu küp, basit kristal örgünün BBB 'dir (Kittel, 2005).

2.2.2. Hacim Merkezli Kübik Örgü İçin Ters Örgü



(a) (b)

Şekil 15. Hacim merkezli kübik örgü (a) ilkel öteleme vektörleri (Srivastava, 2015), (b) Brillouin bölgesi (Kittel, C., 2005).

Şek.15 'te verilen hacim merkezli kübik örgünün ilkel öteleme vektörleri aşağıdaki gibidir:

$$a_1 = \frac{1}{2}a(-\hat{x}+\hat{y}+\hat{z}), \qquad a_2 = \frac{1}{2}a(\hat{x}-\hat{y}+\hat{z}), \qquad a_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x}+\hat{y}-\hat{z}) \tag{2.41}$$

$$a_2 x a_3 = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} \end{vmatrix} = \frac{a^2}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \tag{2.42}$$

$$a_1 . a_2 x a_3 = \frac{a^3}{4} + \frac{a^3}{4} = \frac{a^3}{2} \tag{2.43}$$

Eş.(2.42) ve Eş.(2.43), Eş.(2.15) 'te yerine yazılırsa;

$$b_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{y} + \hat{z}), \qquad b_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{z}), \qquad b_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y}) \tag{2.44}$$

ters örgüleri elde edilir. Eş.(2.3) 'ten hacim merkezli kübik örgü ilkel hücre hacmi $V = a^3/2$ dir. Ters örgü ilkel hücresi, paralel yüzlü b_1, b_2, b_3 ters örgü vektörleri tarafından oluşturulur. Ters örgü ilkel hücresinin hacmi de $2(2\pi/a)^3$ dır. Hücre bir tane ters örgü noktası içerir; çünkü sekiz köşe noktalarının her biri sekiz paralel yüz arasında paylaşılır. Katı hal fiziği, BBB olarak ters örgü hücre merkezini (Wigner-Seitz) alır. Hacim merkezli kafeslerde BBB 'nin sınırları normal düzlemde aşağıda verilen 12 ters örgü vektörünün orta noktalarıdır.

$$b_1 = \frac{2\pi}{a}(\pm\hat{y} \pm \hat{z}), \qquad b_2 = \frac{2\pi}{a}(\pm\hat{x} \pm \hat{z}), \qquad b_3 = \frac{2\pi}{a}(\pm\hat{x} \pm \hat{y}) \tag{2.45}$$

Bu durumda her yüzün merkezi kökenli vektörleri de aşağıdaki gibi olur:

$$b_1 = \frac{\pi}{a}(\pm\hat{y} \pm \hat{z}), \qquad b_2 = \frac{\pi}{a}(\pm\hat{x} \pm \hat{z}), \qquad b_3 = \frac{\pi}{a}(\pm\hat{x} \pm \hat{y}) \tag{2.46}$$

(Kittel, 2005).

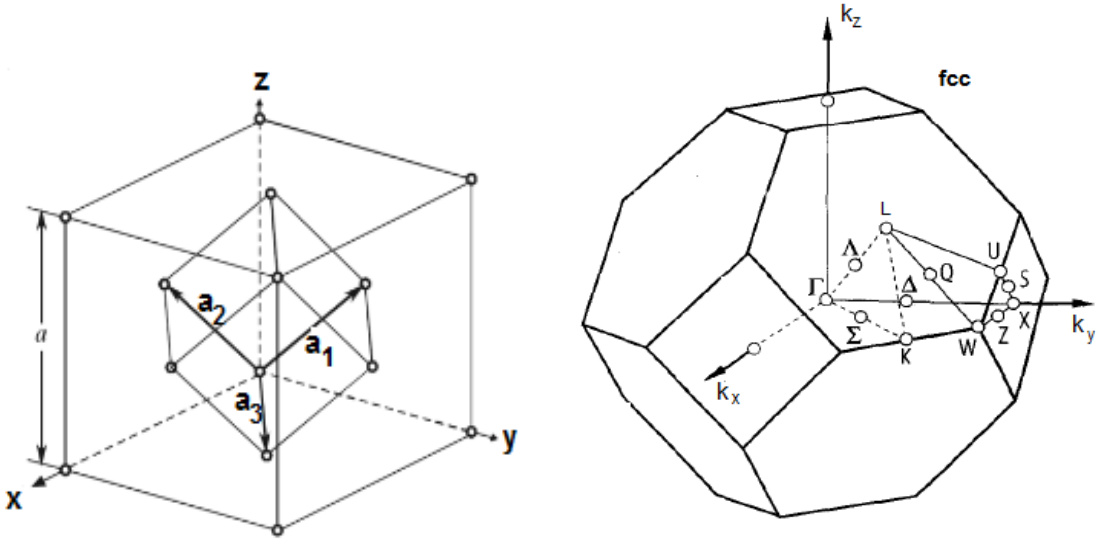
2.2.3. Yüzey Merkezli Kübik Örgü İçin Ters Örgü

Yüzey merkezli kübik örgü ilkel öteleme vektörleri aşağıdaki gibidir:

$$a_1 = \frac{1}{2}a(\hat{y} + \hat{z}), \qquad a_2 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{z}), \qquad a_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y}) \tag{2.47}$$

Yüzey merkezli kübik örgü ilkel hücre hacmi de Eş.(2.3) 'ten $V = a^3/4$ tür. Bu durumda ters örgü vektörleri aşağıdaki gibi olur:

$$b_1 = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}), \qquad b_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}), \qquad b_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \qquad (2.48)$$



(a) (b)

Şekil 16. Yüzey merkezli kübik örgü (a) ilkel öteleme vektörleri (Srivastava, 2015), (b) Brillouin bölgesi (Kittel, 2005).

Ters örgü ilkel hücre hacmi de Eş.(2.3) 'ten;

$$V = |b_1 . b_2 x b_3| = 4.\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 \qquad (2.49)$$

olarak elde edilir (Kittel, 2005). BBB 'nin sınırları normal düzlemde aşağıda verilen 8 tane ters örgü vektörünün orta noktalarıdır.

$$\frac{2\pi}{a}(\pm\hat{x} \pm \hat{y} \pm \hat{z}) \qquad (2.50)$$

Fakat sekiz yüzlünün (oktahedron) köşeleri, Eş.(2.51) 'de verilen diğer altı tane ters örgü vektörüne dik olan açıortay düzlemleri tarafından kesilir.

$$\frac{2\pi}{a}(\pm 2\hat{x}), \qquad \frac{2\pi}{a}(\pm 2\hat{y}), \qquad \frac{2\pi}{a}(\pm 2\hat{z}) \qquad (2.51)$$

Eş.(2.47) ile verilen bir yüzey merkezli kübik yapının örgü öteleme vektörleri, Eş.(2.44) ile verilen bir hacim merkezli kübik yapının ters örgüleridir.

Tek fark uzunluk faktörünün $2\pi/a$ olmasıdır. Orijinal örgünün ilkel hücre hacmi V iken, ters örgünün ilkel hücre hacmi $(2\pi)^3/V$ olur. Ayrıca ters örgü ilkel hücre hacmi, BBB 'nin hacmine eşittir (Kittel, 2005).

2.3. Elastik Özellikler

2.3.1. Hooke Kanunu

Şek.3 'te iyonlar arası mesafenin (r) bir fonksiyonu olarak, iki atom arasındaki etkileşmeyi temsil eden potansiyel enerji ifadesi denge konumunda Taylor serisine açılırsa aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\Phi(r) = \Phi_0 + \frac{\partial \Phi}{\partial r}\bigg|(r - r_0) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2}\bigg|(r - r_0)^2 + \cdots \qquad (2.52)$$

Burada, bir atomun denge konumundan yer değiştirmesi $u = r - r_0$ olarak alınır ve küçük yer değiştirmeler için yüksek mertebeden terimler ihmal edilirse, denge konumunda Eş.(1.1) dikkate alınarak; potansiyel enerji ifadesi aşağıdaki gibi yeniden düzenlenebilir:

$$\Phi(r) = \Phi_0 + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2}\bigg|(r - r_0)^2 \qquad (2.53)$$

Burada, $k = \partial^2\Phi/\partial r^2$ alınırsa; Eş.(2.53) aşağıdaki gibi olur.

$$\Phi(r) = \Phi_0 + \frac{1}{2}ku^2 \qquad (2.54)$$

k atomlar arası kuvvet sabiti ve u yer değiştirme olmak üzere; denge konumunda bir atoma etki eden kuvvet;

$$F = -\frac{\partial \Phi}{\partial r} = -ku \qquad (2.55)$$

olarak elde edilir. Bu eşitlik basit şekliyle Hooke kanunu olarak bilinir (Tsymbal, 2011, Schreiber, ve ark., 1973).

2.3.2. Bir Kristalin Elastik Özellikleri

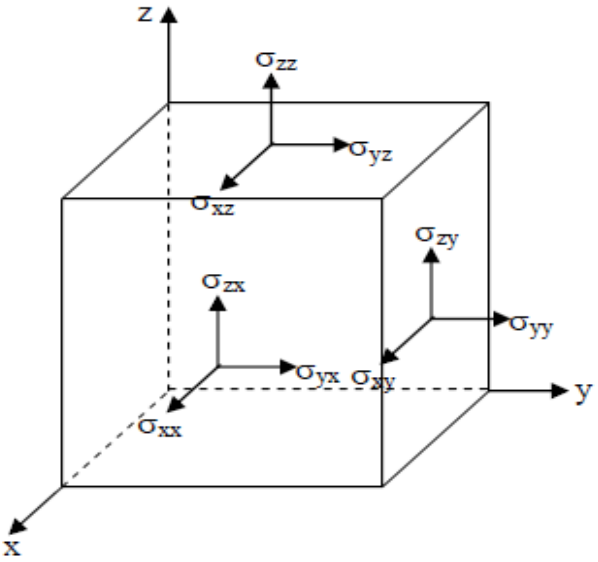
Katıların elastik sabitleri, onların mekaniksel ve dinamiksel yaklaşımları hakkında bilgi verir. Katının sertliği, mekaniksel kararlılığı ve katıyı oluşturan atomların en yakın komşu atomlarıyla oluşan bağ kuvvetlerinin incelenmesi, elastik sabitleri hesaplamalarını gerektirir. Aslında bu hesaplamalar, bir dış zorlanmaya karşı malzemenin gösterdiği tepkidir. Katıların elastik özellikleri atomlar denge konumlarından ayrıldıklarında atomlar arası kuvvetler tarafından belirlenir (Schreiber, ve ark., 1973).

Çok küçük deformasyonlarda bu kuvvetler atomların yer değiştirmeleriyle orantılıdır. Birim yüzey başına düşen kuvvet yani σ zoru ile birim uzunluk başına yerdeğiştirme olan katının şeklindeki değişim (deformasyon) yani ε zorlanması birbiri ile doğru orantılıdır. Esnekliğin doğrusal olması durumunda Hooke Kanunu 'na göre üç boyutlu uzayda C elastik sabiti orantı sabiti olmak üzere zor ve zorlanma aşağıdaki gibi birbirine bağlıdır.

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \qquad (i,j,k,l = 1,2,3\ ) \tag{2.56}$$

σ_{ij} zor tensörü bileşininde ilk indis (i) kuvvetin doğrultusunu, ikinci indis (j) ise bu bileşenin uygulandığı düzlemin normalini yani gerilmeye maruz kalan küp yüzeyini ifade etmektedir. Şek.17 'de σ_{xx} , x eksenine paralel ve küpün x yönüne dik olan yüzeyine uygulanan kuvvettir. Benzer biçimde σ_{xy} , x eksenine paralel ve küpün y yönüne dik olan yüzeyine uygulanan kuvvet bileşenidir.
$i = j$ ise yüzeye dik olan $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$ zor bileşenleri, normal gerilmeleri (sıkıştırma); $i \neq j$ ise yüzeye paralel olan $\sigma_{xy}, \sigma_{yx}, \sigma_{xz}, \sigma_{zx}, \sigma_{yz}, \sigma_{zy}$ zor bileşenleri, kesme gerilmelerini (kayma) temsil eder (Schreiber, ve ark., 1973).
Bir hacim elemanının yüzeyleri üzerinde zor'un 9 tane bileşeni vardır ve zor matrisi aşağıdaki gibi verilir:

$$\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{vmatrix} \tag{2.57}$$



Şekil 17. Bir hacim elemanı yüzeyleri üzerinde zor'un bileşenleri.

Normal gerilme bileşenleri pozitif ise, hacim elemanı o bileşenler doğrultusunda çekiliyordur; ancak negatiflerse bir basınç altında sıkıştırılıyordur. Eğer normal gerilme bileşenleri birbirine eşit ise ($\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz}$) hacim elemanı izotropik gerilmeye maruz kalmıştır. Denge durumunda net moment sıfır olacağından $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ olur, yani zor tensörü simetrik olur. Böylece; $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$, $\sigma_{xz} = \sigma_{zx}$ ve $\sigma_{yz} = \sigma_{zy}$ elde edilir. Bu nedenle sadece altı tane bağımsız zor bileşeni olur. Zor tensörü, deformasyon tensörünün simetrik bir parçasıdır, antisimetrik kısmı ise dönmeyi temsil eder (Schreiber, ve ark., 1973).

ε katsayıları, şekil veya hacim bozulmalarını tanımlayan boyutsuz bir sabittir ve çok küçük zorlanmalarda değerleri $\ll 1$ dir (Kittel, 1996). Bir hacim elemanı zorlandığında hacim elemanının farklı kısımları farklı miktarlarda yerdeğiştirir. Buna göre ε_{ij} zorlanması, gerilmenin etkisiyle hacim elemanının denge konumundan u yerdeğiştirmesi ve bir x referans noktası cinsinden;

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) = \frac{1}{2}\left(\varepsilon_{ij} + \varepsilon_{ji}\right) , \qquad i,j = 1,2,3 \tag{2.58}$$

olarak verilir (Dove, 1993).

Burada;

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x} \quad , \varepsilon_{yy} = \frac{\partial u_y}{\partial y} \quad , \varepsilon_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z} \tag{2.59}$$

normal zorlanmalar olup; hacimsel değişimi (genleşme veya daralma) ifade ederler.

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x}\right) \tag{2.60}$$

$$\varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x}\right) \tag{2.61}$$

$$\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y}\right) \tag{2.62}$$

kesme zorlanmaları ise; şekil değişikliğini temsil eder. Zorlanma tensörünün $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ simetrisi nedeniyle, zorlanma matrisinin de altı bağımsız değişkeni vardır.

$$\varepsilon = \begin{vmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{vmatrix} \tag{2.63}$$

C_{ijkl} orantı sabiti, elastik sabiti olup ortamın esnekliğinin bir ölçüsüdür ve malzeme homojen ise elastik davranışı ortama bağlı olarak değişmez, böylece elastik modülleri sabit kalır. C_{ijkl} dördüncü dereceden matrisinin genel olarak $3^4 = 81$ tane bileşeni vardır. Ancak zor ve zorlanma tensörleri simetrik olduğundan;

$$C_{ijkl} = C_{ijlk} = C_{jikl} = C_{jilk} \tag{2.64}$$

yazılabilir. Böylece bağımsız elastik sabitlerinin sayısı 36 'ya iner (Pollard,1977). 6X6 boyutundaki elastik matrisin eleman sayısı; $C_{ij} = C_{ji}$ simetrisi nedeni ile $(36-6)/2 \quad +6 = 21$ bağımsız bileşene iner. İndis çiftleri tek indisle değiştirildiğinde yaygın olarak kullanılan Voight Gösterimleri elde edilir.

Tablo 5. Matris notasyonu tensör dönüşümleri için Voight Gösterimleri (Schreiber, ve ark., 1973).

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

Tablo 5 'e göre, $C_{1113} \rightarrow C_{15}$, $C_{2311} \rightarrow C_{41}$, $C_{2312} \rightarrow C_{46}$, … yazılabilir. Buna göre Voight Gösterimleri kullanılarak düzlemler için; $1 = xx$, $2 = yy$, $3 = zz$, $4 = yz, zy$, $5 = zx, xz$, $6 = xy, yx$ yazılabilir. Bu durumda elastik cisim üzerindeki herhangi bir noktada gerilmenin altı bağımsız bileşeninin her biri deformasyonun altı bileşeninin bir fonksiyonu olur.

$$\sigma_{xx} = C_{11}.\varepsilon_{xx} + C_{12}.\varepsilon_{yy} + C_{13}.\varepsilon_{zz} + 2C_{14}.\varepsilon_{yz} + 2C_{15}.\varepsilon_{zx} + 2C_{16}.\varepsilon_{xy} \quad (2.65)$$

$$\sigma_{yy} = C_{21}.\varepsilon_{xx} + C_{22}.\varepsilon_{yy} + C_{23}.\varepsilon_{zz} + 2C_{24}.\varepsilon_{yz} + 2C_{25}.\varepsilon_{zx} + 2C_{26}.\varepsilon_{xy} \quad (2.66)$$

$$\sigma_{zz} = C_{31}.\varepsilon_{xx} + C_{32}.\varepsilon_{yy} + C_{33}.\varepsilon_{zz} + 2C_{34}.\varepsilon_{yz} + 2C_{35}.\varepsilon_{zx} + 2C_{36}.\varepsilon_{xy} \quad (2.67)$$

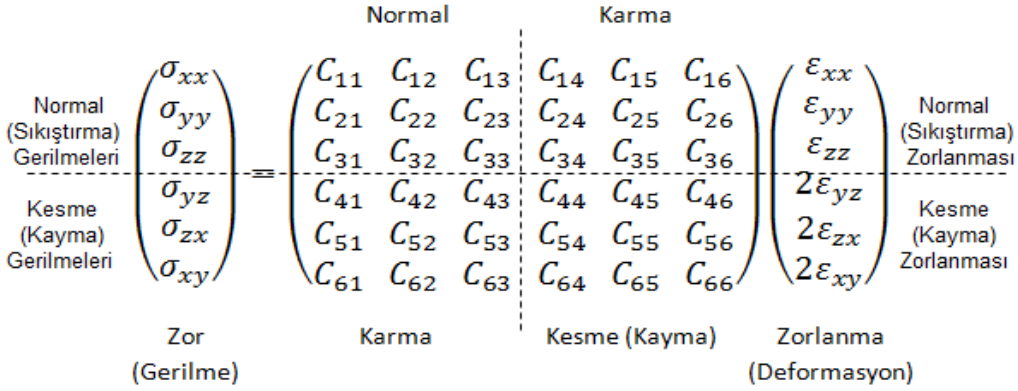
$$\sigma_{yz} = C_{41}.\varepsilon_{xx} + C_{42}.\varepsilon_{yy} + C_{43}.\varepsilon_{zz} + 2C_{44}.\varepsilon_{yz} + 2C_{45}.\varepsilon_{zx} + 2C_{46}.\varepsilon_{xy} \quad (2.68)$$

$$\sigma_{zx} = C_{51}.\varepsilon_{xx} + C_{52}.\varepsilon_{yy} + C_{53}.\varepsilon_{zz} + 2C_{54}.\varepsilon_{yz} + 2C_{55}.\varepsilon_{zx} + 2C_{56}.\varepsilon_{xy} \quad (2.69)$$

$$\sigma_{xy} = C_{61}.\varepsilon_{xx} + C_{62}.\varepsilon_{yy} + C_{63}.\varepsilon_{zz} + 2C_{64}.\varepsilon_{yz} + 2C_{65}.\varepsilon_{zx} + 2C_{66}.\varepsilon_{xy} \quad (2.70)$$

(Sadd, ve ark., 2005).

Bu ilişki Hooke Kanunu'nun genel biçimi olup, aşağıda Şek.18 'de olduğu gibi verilir



Şekil 18. Hooke Kanunu'nun genel biçimi (Tsymbal, ve ark., 2011).

2.3.2.1. Kesirsel Genleşme

δ deformasyon sonucu meydana gelen kesirsel genleşme yani birim hacme tekabül eden hacim artması (Dilatasyon) aşağıdaki şekilde elde edilir. Deformasyondan sonra kenarları x', y', z' olan dikdörgenler prizmasının hacmi $V' = x'.y'\mathrm{x}\,z'$ olur. Burada ikişerli bileşenler ihmal edilirse;

$$V' = \begin{pmatrix} 1+\varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & 1+\varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & 1+\varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \cong 1+\varepsilon_{xx}+\varepsilon_{yy}+\varepsilon_{zz} \tag{2.71}$$

elde edilir. Buradan kesirsel genleşme aşağıdaki gibi olur:

$$\delta = \frac{V'-V}{V} = \varepsilon_{xx}+\varepsilon_{yy}+\varepsilon_{zz} \tag{2.72}$$

(Kittel, 2005).

2.3.2.2. Genel Elastik Kararlılık Durumu

Bir kafesin elastik davranışı, ikinci dereceden elastik sabitler matrisi tarafından yorumlanır.

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial\varepsilon_i \partial\varepsilon_j}\right) \tag{2.73}$$

Burada E kristalin enerjisi, V_0 denge hacmi, ε ise zorlanmayı göstermektedir. Kristal yapı, dış yükün yokluğunda ve harmonik yaklaşımda kararlı, ancak ve ancak, bütün fonon modları tüm dalga vektörleri için pozitif frekanslı ve elastik enerji tarafından verilen;

$$E = E_0 + \frac{1}{2}V_0 \sum_{i,j=1}^{6} C_{ij}\,.\,\varepsilon_i.\,\varepsilon_j + O(\varepsilon^3) \quad , E > 0, \forall\varepsilon \neq 0 \tag{2.74}$$

denkleminin kuadratik formu her zaman pozitiftir. Bu ifade elastik kararlılık kriteri olarak bilinir.

Born tarafından belirtilen kararlılık koşulları; C matrisi kesinlikle pozitiftir ve C matrisinin tüm özdeğerleri pozitiftir, matematiksel ifadeleriyle eşdeğerdir (Mouhat, ve ark., 2014).

2.3.3. Kübik Kristal Yapının Elastik Sabitleri

Kübik kristaller x, y, z eksenlerinin simetrilerinin aynı olması nedeniyle;

$$C_{11} = C_{22} = C_{33},\ \ C_{12} = C_{21} = C_{23} = C_{32} = C_{13} = C_{31},\ \ C_{44} = C_{55} = C_{66} \qquad (2.75)$$

olur ve karma basınç/kesme kayması oluşturmaz. Bu nedenle, kübik bir kristal yapı sadece üç bağımsız elastik sabitine (C_{11}, C_{12}, C_{44}) sahiptir ve bağımsız elastik sabitleri matrisi aşağıdaki gibi verilir:

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & . & . & . \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & . & . & . \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & . & . & . \\ . & . & . & C_{44} & . & . \\ . & . & . & . & C_{44} & . \\ . & . & . & . & . & C_{44} \end{pmatrix} \qquad (2.76)$$

Bir kristalin ikinci mertebeden elastik sabitlerinin pozitif olması, kristalin kararlılığını gösterir. Kübik kristal yapıların denge koşulları çok basit bir biçimde aşağıdaki forma indirgenir.

$$C_{11} - C_{12} > 0\,, \qquad C_{11} + 2C_{12} > 0\,, \qquad C_{44} > 0 \qquad (2.77)$$

Bunlar gerekli ve yeterlidir. Ancak bunlara ek olarak;

$$C_{11} > 0\,, \qquad C_{11} > |C_{12}|\,, \qquad C_{12} > C_{44} \qquad (2.78)$$

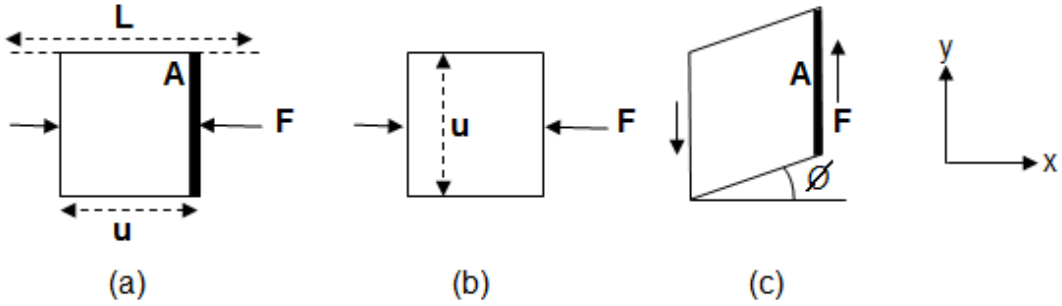
yazılabilir (Kittel, 1996, Mouhat, ve ark., 2014). Burada kübik yapılar için;

$$C_{11} = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) \qquad (2.79)$$

$$C_{12} = \frac{1}{3}(C_{12} + C_{23} + C_{31}) \qquad (2.80)$$

$$C_{44} = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \qquad (2.81)$$

olarak yazılabilir (Kittel, 1996).



Şekil 19. Sırasıyla, (a) boyuna sıkıştırma, (b) enine genişletme, (c) kayma modülü'nün iki boyutlu gösterimi (Tsymbal, 2011).

Şek.24 'te (a) da verilen boyuna sıkıştırma Young Modülü olarak ta bilinir ve C_{11} ile gösterilir, (b) de verilen enine genişletme C_{12} ve kayma modülü C_{44} ile gösterilip; aşağıdaki formüller ile ifade edilirler.

$$C_{11} = \frac{\sigma_{xx}}{\varepsilon_{xx}} = \frac{F/A}{u/L} \tag{2.82}$$

$$C_{12} = \frac{\sigma_{xx}}{\varepsilon_{yy}} \tag{2.83}$$

$$C_{44} = \frac{\sigma_{xy}}{\varepsilon_{xy}} = \frac{F/A}{\emptyset} \tag{2.84}$$

(Tsymbal, 2011).

Kesme modülü C_{44} başka bir şekilde $(C_{11} - C_{12})/2$ ile de verilir ve malzeme içerisinde her yöne bu değerle yaklaşırsa; kübik kristalin neredeyse izotropik olduğu söylenir (Schreiber, ve ark., 1973).

Tablo 6. Bazı kübik kristallerin oda sıcaklığındaki veya 300 K 'deki adyabatik elastik rijitlik sabitleri (Kittel, 2005).

Elastik sabitleri, 10^{12} dyne/cm^2 veya 10^{11} N/m^2			
	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Elmas	10.76	1.25	5.76
Na	0.073	0.062	0.042
Li	0.135	0.114	0.088
Ge	1.285	0.483	0.680
Si	1.66	0.639	0.796
GaSb	0.885	0.404	0.433
InSb	0.672	0.367	0.302
MgO	2.86	0.87	1.48
NaCl	0.487	0.124	0.126

2.3.3.1. Lame Katsayıları

İzotropik bir cisim yani elastik davranışı istikamete bağlı olmayan bir cisim için bağımsız elastik sabitlerinin sayısı Lame Katsayıları olarak adlandırılan λ ve μ şeklinde iki sabite iner. Bu sabitler kullanılarak gerilme-deformasyon ilişkilerini tanımlayan Eş.(2.65) 'ten Eş.(2.70) 'e kadar olan denklemler tekrar düzenlenirse;

$$\sigma_{xx} = (\lambda + 2\mu)\varepsilon_{xx} + \lambda\varepsilon_{yy} + \lambda\varepsilon_{zz} = \lambda\delta + 2\mu\varepsilon_{xx} \tag{2.85}$$

$$\sigma_{yy} = \lambda\varepsilon_{xx} + (\lambda + 2\mu)\varepsilon_{yy} + \lambda\varepsilon_{zz} = \lambda\delta + 2\mu\varepsilon_{yy} \tag{2.86}$$

$$\sigma_{zz} = \lambda\varepsilon_{xx} + \lambda\varepsilon_{yy} + (\lambda + 2\mu)\varepsilon_{zz} = \lambda\delta + 2\mu\varepsilon_{zz} \tag{2.87}$$

$$\sigma_{yz} = \mu\varepsilon_{yz} \quad , \quad \sigma_{zx} = \mu\varepsilon_{zx} \quad , \quad \sigma_{xy} = \mu\varepsilon_{xy} \tag{2.88}$$

elde edilirler (Sadd, ve ark., 2005). Burada μ kayma modülü, elastik izotropik bir cismin gerilmesine karşı koyan direnç olarak tanımlanabilir ve,

$$\mu = G = \frac{\sigma_{xy}}{\varepsilon_{xy}} \tag{2.89}$$

şeklinde yazılabilir.

Genel olarak Lame Katsayıları aşağıdaki gibi verilir:

$$\mu = G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad , \quad \lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \tag{2.90}$$

Kübik yapılar için ilgili kayma modülü;

$$\mu = G = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \tag{2.91}$$

olarak verilir (Sadd, ve ark., 2005).

2.3.3.2. Bulk Modülü

Bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılmasıyla malzemenin hacminde oluşacak olan değişime karşı gösterdiği dirence gerekli olan enerjinin ölçüsüne Bulk Modülü veya Hacim Modülü denir. Bulk Modülü özellikle de kübik kristallerde hem teorik hem de deneysel açıdan malzemenin sertliğini temsil eden en önemli özelliklerdendir. Kübik kristalin enerji yoğunluğu;

$$\phi = \frac{1}{2}B\delta^2 , \qquad \frac{1}{3}\delta = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} \tag{2.92}$$

olmak üzere; kübik yapılar için ilgili Bulk Modülü;

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \tag{2.93}$$

ile verilir ve sıkıştırılabilirlik ise $K = 1/B$ dir (Kittel, 2005). İncelenen yapılar optimize edildikten sonra farklı hacimlere denk gelen toplam enerji değerleri hesaplanır. Ardından hesaplanan toplam enerji ve hacim değerleri Murganhan Hal Denklemi'ne fit edilir. Elde edilecek olan hacim ve enerji eğrisinin minimum olduğu nokta teorik örgü sabitini verir. Bunun dışında Hacim Modülü ve Hacim Modülü'nün birinci türevleri de hesaplanabilir (Turgut, 2014).
Bulk Modülü Lame Katsayıları cinsinden aşağıdaki gibi verilir.

$$B = \lambda + \frac{2\mu}{3} \tag{2.94}$$

2.3.3.3. Young Modülü

Malzemeye bir gerilme veya sıkıştırma kuvveti uygulanması halinde oluşan "zor/zorlanma" oranı olarak tanımlanır. Kübik yapılar için ilgili Young Modülü;

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \tag{2.95}$$

olup; Lame Katsayıları cinsinden aşağıdaki gibi verilir.

$$E = \mu\left(\frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu}\right) \tag{2.96}$$

2.3.3.4. Poisson Oranı

Serbest bir yanal yüzeye sahip olan malzemenin bir zor altında kesit alanında meydana gelen azalmaya Poisson Oranı denir. Başka bir ifadeyle; bir cisimde oluşan enine daralma miktarının boyuna uzama miktarına oranı olarak tanımlanabilir. Poisson Oranı'nın 0.5 değerine yaklaşması malzemenin sıkıştırılamaz, 1 değerine yaklaşması ise sıkıştırılabilir nitelik kazandığını belirtir. Kübik bir yapının Poisson Oranı aşağıdaki şekillerde verilebilir:

$$\nu = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{E}{3G}\right) \quad , \quad \nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad , \quad \nu = \frac{1}{2}\left(\frac{3B - 2C_{44}}{3B + C_{44}}\right) \tag{2.97}$$

Lame Katsayıları türünden ise aşağıdaki gibi verilir.

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{yy}}{\varepsilon_{xx}} = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \tag{2.98}$$

(Shames, ve ark., 1992).

Tablo 7. Hooke Yasası'nın izotropik formu için elastik sabitleri arasındaki ilişkiler (Sadd, 2005, Shames, ve ark., 1992).

	$\boldsymbol{E}$	$\boldsymbol{\nu}$	$\boldsymbol{B}$	$\boldsymbol{\mu}(=\boldsymbol{G})$	$\boldsymbol{\lambda}$
$\boldsymbol{E},\boldsymbol{\nu}$			$\frac{E}{3(1-2\nu)}$	$\frac{E}{2(1+\nu)}$	$\frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}$
$\boldsymbol{E},\boldsymbol{B}$		$\frac{3B-E}{6B}$		$\frac{3BE}{9B-E}$	$\frac{3B(3B-E)}{9B-E}$
$\boldsymbol{E},\boldsymbol{\mu}$		$\frac{E-2\mu}{2\mu}$	$\frac{\mu E}{3(3\mu-E)}$		$\frac{\mu(E-2\mu)}{3\mu-E}$
$\boldsymbol{E},\boldsymbol{\lambda}$		$\frac{2\lambda}{E+\lambda+R}$	$\frac{E+3\lambda+R}{6}$	$\frac{E-3\lambda+R}{4}$	
$\boldsymbol{\nu},\boldsymbol{B}$	$3B(1-2\nu)$			$\frac{3B(1-2\nu)}{2(1+\nu)}$	$\frac{3B\nu}{1+\nu}$
$\boldsymbol{\nu},\boldsymbol{\mu}$	$2\mu(1+\nu)$		$\frac{2\mu(1+\nu)}{3(1-2\nu)}$		$\frac{2\mu\nu}{1-2\nu}$
$\boldsymbol{\nu},\boldsymbol{\lambda}$	$\frac{\lambda(1+\nu)(1-2\nu)}{\nu}$		$\frac{\lambda(1+\nu)}{3\nu}$	$\frac{\lambda(1-2\nu)}{2\nu}$	
$\boldsymbol{B},\boldsymbol{\mu}$	$\frac{9B\mu}{3B+\mu}$	$\frac{3B-2\mu}{6B+2\mu}$			$B-\frac{2}{3}\mu$
$\boldsymbol{B},\boldsymbol{\lambda}$	$\frac{9B(B-\lambda)}{3B-\lambda}$	$\frac{\lambda}{3B-\lambda}$		$\frac{3}{2}(B-\lambda)$	
$\boldsymbol{\mu},\boldsymbol{\lambda}$	$\frac{\mu(3\lambda+2\mu)}{\lambda+\mu}$	$\frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)}$	$\frac{3\lambda+2\mu}{3}$		
$\boldsymbol{R}=\sqrt{\boldsymbol{E^2}+\boldsymbol{9\lambda^2}+\boldsymbol{2E\lambda}}$					

2.4. Örgü Dinamiği

2.4.1. Bir Boyutta Dalga Denklemi

Bir boyutta dalganın hareket denklemi;

$$u(x,t) = u.exp(ikx - iwt) \tag{2.99}$$

ile verilir. Burada u genlik, $k = 2\pi/\lambda$ dalga vektörü, λ dalga boyu w açısal frekanstır. Bu denklemin genel bir çözümü;

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \ , \qquad c = \frac{w}{k} \tag{2.100}$$

şeklindedir. Burada $u(x,t)$ çözümü sürekli bir dalga boyuna sahip sinüzoidal bir fonksiyondur. Bu fonksiyon ile tanımlanan hareketler harmonik hareketlerdir. Herhangi bir nokta x-ekseni boyunca w açısal frekansı ile titreşir. Dalga her zaman sabit genlikte sinüzoidal biçimini korur, ancak max. ve min. pozisyonlar zamana göre değişir. $t = 0$ anında $x_{max} = wt/k$ halini alır. Burada c faz hızı Eş.(2.100) ile verilir. Dalgada tüm tepe ve çukurlar bu hızla yer değiştirir. Ancak başka hızlar da tanımlanabilir. Örneğin; grup hızı olarak ta bilinen $\partial w/\partial k$, dar bir w frekans aralığında bir dalga paketi dağılımının ortalama hızını verir (Dove, 2003).

2.4.2. Esnek Dalgalar

Bir katı farklı atomlardan oluşur ve bu farklılık örgü titreşimlerinin incelenmesinde göz önünde bulundurulmalıdır. Ancak örgünün yaptığı titreşim hareketinin dalga boyu örgü sabitinden çok uzun olduğunda, katının atomik yapısı göz ardı edilir. Ve katı sürekli bir ortam gibi düşünülebilir. Bahsedilen bu titreşimler esnek dalgalardır.

Şimdi model olarak sonsuz uzunlukta çubuk şeklindeki esnek bir cisim üzerinde ilerleyen esnek bir dalgayı inceleyelim. Dalganın boyuna olduğunu varsayıp, çubuk üzerinde verilen bir x-noktasının t anındaki yerdeğiştirmesini

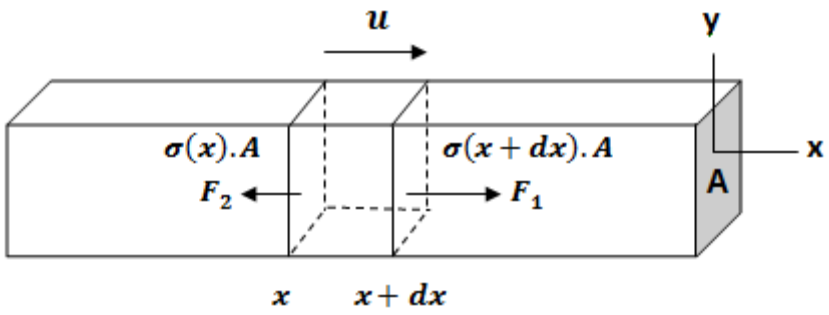
$u(x,t)$ fonksiyonu ile gösterelim. Birim uzunluk başına yerdeğiştirme olarak tanımlanan $\varepsilon(x,t)$ zorlanması (deformasyon);

$$\varepsilon(x,t) = \frac{\partial u(x,t)}{\partial x} \tag{2.101}$$

İle verilsin. Hooke Kanunu'na göre zor ve zorlanma, E elastik sabiti (Young Modülü) olmak üzere,

$$\sigma(x,t) = E.\varepsilon(x,t) \tag{2.102}$$

ile verilir (Omar, 1975).



Şekil 20. Sonsuz uzunlukta ve kesit alanı A olan bir çubukta esnek dalga.

Çubuğun yapıldığı maddenin yoğunluğu ρ ve kesit alanı A olduğuna göre, dx elemanının hareketi Newton'un ikinci kanunu kullanılarak;

$$F = m.a = dm.a = (\rho.dV).a = (\rho.A.dx).a \tag{2.103}$$

$$(\rho A dx)\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} = [\sigma(x+dx,t) - \sigma(x,t)]A \tag{2.104}$$

biçiminde yazılabilir. Bu denklemde soldaki terim basitçe kütle ile ivmenin çarpımı olup, sağdaki terim ise A yüzeyine +x yönünde etki eden F_1 kuvveti ile –x yönünde etki eden F_2 kuvvetinden elde edilen net kuvvettir. Yeterince ince bir kesit için, $dx \to 0$ limit durumunda;

$$\lim_{dx\to 0} \frac{\sigma(x+dx,t) - \sigma(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial \sigma(x,t)}{\partial x} \tag{2.105}$$

olduğundan,

$$\sigma(x+dx,t)-\sigma(x,t)=\frac{\partial\sigma(x,t)}{\partial x}.\partial x \qquad (2.106)$$

olarak yazılabilir. Eş.(2.101), Eş.(2.102) 'de yerine yazıldıktan sonra, $\sigma(x,t)$ zor fonksiyonu Eş.(2.104) 'te yerine yazılırsa;

$$\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2}-\frac{\rho}{E}.\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2}=0 \qquad (2.107)$$

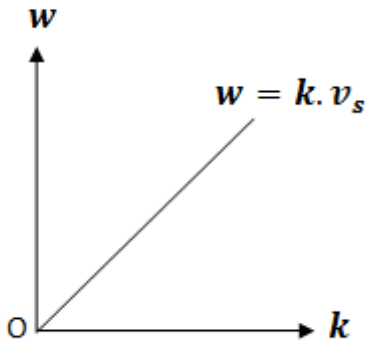
bir boyutta hareket denklemi elde edilir. Eş.(2.107) ile verilen bir boyuttaki hareket denklemi ikinci mertebeden lineer homojen kısmi bir diferansiyel denklem olduğundan; çözüm için

$$u(x,t)=C.e^{i(kx-wt)} \qquad (2.108)$$

biçiminde bir düzlem dalga düşünelim. Burada C bir sabittir ve k bir boyutta dalga vektörünün büyüklüğüdür. Eş.(2.108), Eş.(2.107)' de yerine yazılırsa;

$$w=k\sqrt{E/\rho} \qquad (2.109)$$

olur ve bu ifade, w açısal frekansı ile k dalga vektörünün büyüklüğünü birbirine bağlayan dispersiyon (dağılım) ilişkisi olarak ta bilinir. $c=w/k$ faz hızı olduğundan, $v_s=\sqrt{E/\rho}$ sabiti de bu hıza eşittir ve dalganın, ortam özelliklerine bağlı olarak değişen grup hızı olarak adlandırılır (Omar, 1975).



Şekil 21. Bir elastik dalganın dispersiyon eğrisi (Omar, 1975).

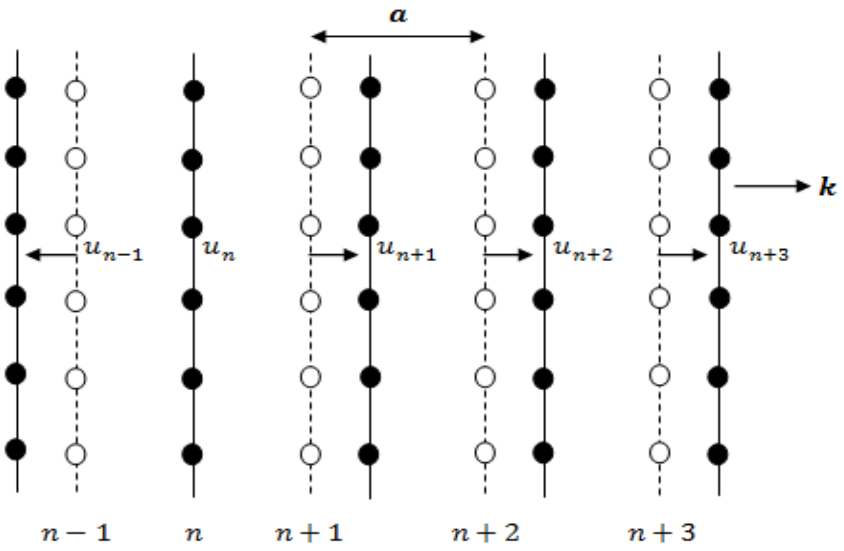
Aslında burada tartışılan tanıdık bir ses dalgasıdır. Şek.21 'de w doğrusunun eğimi, esnek dalganın yayıldığı ortam içindeki sesin yayılma hızına eşittir. w ile k arasındaki bu doğrusal dispersiyon ilişkisi, diğer benzer dalgalar için de

uyumludur. Örneğin; boşlukta yayılan bir optik dalga için, c ışık hızı olmak üzere dispersiyon bağıntısı $w = ck$ şeklindedir.

Burada boyuna dalgalar için yapılan bu analizler enine dalgalar için de geçerlidir. Ayrıca bir katıda keyfi bir elastik dalganın yayılımı iki elastik sabiti ile tanımlanabilir. Burada katının izotropik olduğu varsayılır. Ancak, kristaller aslında anizotropiktir ve elastik özelliklerine anizotropi etkisi kolayca gösterilmiştir. Bu da izotropik katı için ikiden fazla elastik sabitinin gerekliliğine yol açar. Bununla birlikte simetri, bu sabitlerin ilişkili olduğunu ve bağımsız elastik sabitleri sayısında önemli bir azalmaya yol açan bir gerçek olduğunu gösterir. Örnek olarak, bir kübik kristalde sadece üç bağımsız elastik sabiti olduğunu ve bunların C_{11}, C_{12}, C_{44} olduğunu gördük. C_{11}, $[110]$ doğrultusu boyunca gerilme ve deformasyonla ilgilidir, C_{44} ise aynı yönde gerilme ve deformasyon kayması ile ilgilidir. C_{12} de başka bir yönde basınç gerilimi ile ilgilidir. C_{11}, C_{12} ve C_{44} elastik sabitleri, kristal içinde belirli yönlerde ses hızları ölçülerek belirlenebilir. Örneğin; (2.102) denklemine göre $[110]$ doğrultusu boyunca sırasıyla enine ve boyuna dalgaların hızlarının $\sqrt{C_{11}/\rho}$ ve $\sqrt{C_{44}/\rho}$ olması beklenir. $[111]$ doğrultusunda ise $\sqrt{(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3\rho}$ olarak bulunan boyuna dalganın hızından, C_{12} sabiti elde edilebilir (Omar, 1975).

2.4.3. Tek Atomlu Kristallerin Örgü Titreşimleri

Birim hücresinde tek bir atom bulunan bir kristali ve bu kristalin esnek titreşimlerini ele alalım. Kübik bir kristal için $[100]$, $[110]$ veya $[111]$ doğrultularında dalga yayılımını düşünmek matematiksel olarak kolaylık sağlar. Bir dalga bu doğrultulardan birisi boyunca yayılıyorsa, bütün atom düzlemleri dalga vektörü doğrultusuna paralel veya dik olarak aynı fazda hareket eder. Biri boyuna, diğer ikisi de karşılıklı olarak birbirine dik doğrultularda enine kutuplanmış dalga düzlemleri düşünelim. Şek.22 'de; $F_{sol} = C(u_n - u_{n-1})$ soldaki dalgadan kaynaklanan ve sola doğru olan kuvveti, $F_{sağ} = C(u_{n+1} - u_n)$ sağdaki dalgadan kaynaklanan ve sağa doğru olan kuvveti belirtmektedir. Bu durumda toplam kuvvet $F_n = F_{sağ} - F_{sol}$ olur (Hook, ve ark., 1971).



Şekil 22. Denge durumundaki atom düzlemleri (kesikli çizgiler) ile boyuna bir dalganın geçmesi ile yer değiştiren atom düzlemleri (sürekli çizgiler) (Kittel, 2005).

Şek.22 'de herhangi bir düzlem için atomların denge konumlarından itibaren yer değiştirmeleri u_n ile gösterilirse; n. atom üzerindeki kuvvet iki durumdan kaynaklanır. $n+m$ düzleminin yer değiştirmesi sonucu, n düzlemi üzerinde ortaya çıkacak kuvvet $u_{n+m}-u_n$ yer değiştirmeler farkı ile orantılı olacaktır. Kübik ve daha yüksek dereceden terimler yeterince küçük esnek şekil bozulmalarında ihmal edilebilirler. Bu nedenle yer değiştirmelerde lineer olan enerji terimleri denge durumunda yok olur. Burada en yakın komşu etkileşimlerini dikkate alacağız. O halde n düzlemine $n\pm1$ düzleminin uyguladığı toplam kuvvet;

$$F_n = C\sum_m (u_{n+m}-u_n) = C(u_{n+1}-u_n)+C(u_{n-1}-u_n) \qquad (2.110)$$

olup; bu bağıntı Hooke Kanunu'na uyar. C esneklik modülü, burada kuvvet sabiti olup; enine ve boyuna titreşimler için farklı değerler alır. Burada C 'yi düzlemin bir atomu için ele alırsak, n düzlemindeki bir atoma etki eden kuvvet F_n olup, bu atomun n düzlemindeki hareket denklemi aşağıdaki gibi olur.

$$M\frac{d^2u_n}{dt^2} = C\sum_m (u_{n+m} - u_n) \tag{2.111}$$

Burada M atomun kütlesidir. $m = \pm 1$ için denklem tekrar yazılırsa, aşağıdaki gibi olur.

$$M\frac{d^2u_n}{dt^2} = C(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \tag{2.112}$$

Bu denklemin çözümlerini bütün yer değiştirmeler için zamana bağlı $exp(-iwt)$ olarak aramalıyız. Çünkü tüm atomların hareket denklemleri benzer biçimde olup, sadece n değeri değişmektedir. Bu nedenle tüm atomların u genliği ile salınım yaptığı bir dalga çözümü denemeliyiz.

$$u_n = u.exp(-iwt) \tag{2.113}$$

Eş.(2.113), Eş.(2.112)' de yerine yazılırsa;

$$-Mw^2u_n = C(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \tag{2.114}$$

denklemi elde edilir. na , $n.$ atomun yer değiştirmemiş konumu olmak üzere dalga denklemimiz aşağıdaki gibi olur.

$$u_n = u.exp[i(nka - wt)] \tag{2.115}$$

Burada a düzlemler arası aralık ve k dalga vektörüdür. Bu durumda ilerleyen dalga denklemimiz genel olarak bütün artı ve eksiler için;

$$u_{n\pm m} = u.exp[i(n \pm m)ka].\exp(-iwt) \tag{2.116}$$

halini alır. Bulunan bu eşitlik ve Eş.(2.115), Eş.(2.114)' te yerine yazıldıktan sonra gerekli sadeleştirmeler yapılırsa;

$$Mw^2 = -C[\exp(ika) + \exp(-ika) - 2] \tag{2.117}$$

elde edilir. Burada, $\exp(ika) + \exp(-ika) = 2\cos(ka)$ özdeşliğinden faydalanarak; Eş.(2.117)' den aşağıda verilen dispersiyon bağıntısına ulaşılır.

$$w^2 = \frac{2C}{M}(1 - coska) \tag{2.118}$$

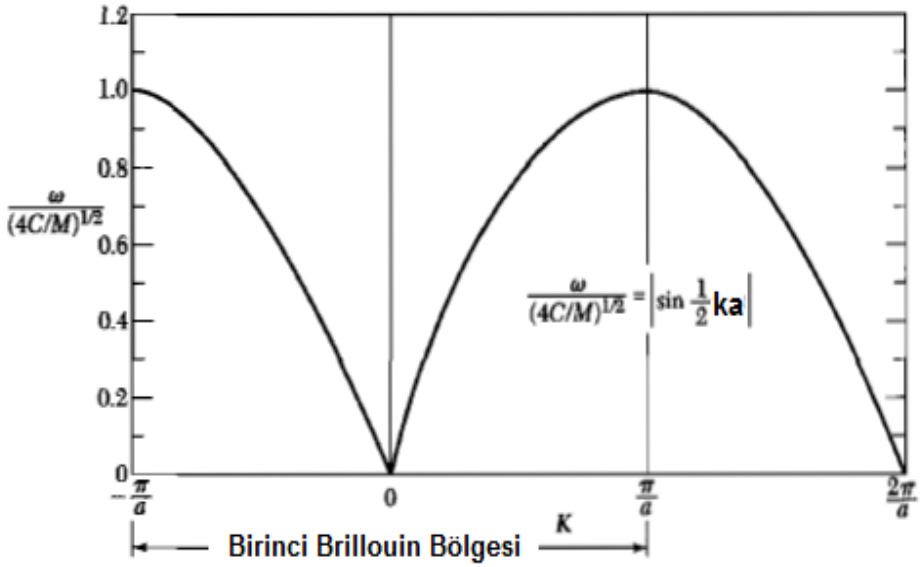
$k = \pm\pi/a$ şeklinde belirlenen BBB sınırlarında,

$$\frac{d(w^2)}{dk} = \frac{2Ca}{M}.\sin(\pm\pi) = 0 \qquad (2.119)$$

olduğu için; k 'ya karşı w eğrisinin eğimi sıfırdır. Eş.(2.118)' de yarım açı formüllerinden faydalanarak $1 - coska = 2sin^2 ka/2$ yerine yazılırsa;

$$w = 2\sqrt{\frac{C}{M}}.\left|sin\frac{ka}{2}\right| \qquad (2.120)$$

elde edilir. Bu durum aşağıdaki şekilde verilmiştir (Durlu, 1992, Kittel, 1996).



Şekil 23. k 'ya karşı w 'nın çizimi (Kittel, 2005).

$k \ll 1/a$ veya $\lambda \gg a$ bölgesi, süreklilik yaklaşıklığına karşılık gelir. Burada k ile w doğru orantılıdır (Kittel, 1996).

$sin^2 ka/2$, en fazla 1 olduğu için; dalganın mümkün olan maximum frekansı $w_{max} = (4C/M)^{1/2}$ olur ve bu, örgünün "kesilme frekansı" olarak bilinir.

Uzun dalga boyu sınırlarında $(ka \ll 1)$, $Mw^2 = Ck^2a^2$ olur. Bu nedenle, bu sınırda grup hızının ve (w/k) faz hızının her ikisinin de $v = a(C/M)^{1/2}$ bağıntısıyla verilen değere eşit olduğu dalgalarda dağılım olmaz. Bu dalgalar uzun dalga boylu ses dalgalarıdır. Sadece mümkün olan bir yayılma yönü ve bir

kutuplanma yönü olduğu için, bir boyutta kristalin sadece bir ses hızına sahip olduğuna dikkat edilmelidir (Hook, ve ark., 1971).

Bu şekilde Brillouin Bölgesi sınırlarına uzanan fonon dalga vektörünün özel bir durumu vardır. Dalga vektörlerinin sadece BBB 'nde fiziksel anlamı mevcuttur. Bunun için, ard arda gelen iki düzlemin yer değiştirmelerinin oranı;

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = \frac{u.exp[i(nka)].exp(ika).exp(-iwt)}{u.exp[i(nka)].exp(-iwt)} = \exp(ika) \qquad (2.121)$$

olur. $-\pi \leq ka \leq \pi \Longrightarrow -\pi/a \leq k \leq \pi/a$ bölgesi, doğrusal örgünün BBB 'dir. BBB dışındaki k değerleri, sadece $\pm\pi/a$ limitleri arasındaki değerlerin tanımladığı örgü hareketlerini tekrarlar. Bu limitler dışında k değerini, bu sınırlar arasında bir dalga vektörü verecek şekilde $2\pi/a$ 'nın katlarına çıkarırsak, p bir tamsayı olmak üzere, BBB dışında kaldığını farz ettiğimiz k dalga vektörü; $k' = k - 2\pi p/a$ şeklinde tanımlanabilir. $\exp(i2\pi p) = 1$ olduğundan, yer değiştirmeler oranı;

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = exp(ika) = exp(ik'a).exp(i2\pi p) = exp(ik'a) \qquad (2.122)$$

olur. O halde yer değiştirme daima BBB 'nde bulunan bir dalga vektörü ile betimlenebilir. $\pm\pi/a$ Brillouin Bölgesi'nin sınırlarında $u_n = u.\exp(ika)$ çözümü, bir duran dalgayı temsil eder. Bu durum, X-ışınlarının Bragg Yansıması'na eşdeğerdir (Durlu, 1992, Kittel, 1996).

Şimdi de yayılan bir dalga paketi düşünülürse, işin içine grup hızı girer ve grup hızı ortamdaki enerjinin iletim hızı olup, frekansın dalgaya göre gradyenti ile verilir.

$$v_g = dw/dk \quad \text{veya} \quad v_g = grad_k w(k) \qquad (2.123)$$

Eş.(2.123), Eş.(2.120) ile verilen dispersiyon bağıntısıyla birleştirilirse;

$$v_g = \frac{dw}{dk} = \sqrt{\frac{Ca^2}{M}} \; .cos\frac{ka}{2} \qquad (2.124)$$

elde edilir. Burada yine $k = \pm\pi/a$ değerlerinde (duran dalgalar için) grup hızı, sıfırdır. Metaller dikkate alındığında gerçek kuvvetler, oldukça uzun etki alanı olan kuvvetler olabilirler. Bu etki alanını saptamak için, dispersiyon bağıntısının her iki yanını $cospka$ ile çarpıp, k 'ya göre her iki yanın $-\pi/a$ ile $+\pi/a$ değerleri arasındaki integrali alınırsa;

$$w^2 = (2/M)\sum_{m>0} C_m(1 - cosmka) \tag{2.125}$$

eşitliğinden;

$$\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} {w_k}^2 . \cos(pka)\, dk = \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} \left(\frac{2C_m}{M}\right). (1 - cosmka). \cos(pka)\, dk \tag{2.126}$$

elde edilir. Burada integral, $m = p$ dışındaki değerlerde sıfır olur. O halde;

$$\int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} {w_k}^2 . \cos(pka)\, dk = -2\pi \frac{C_m}{Ma} \tag{2.127}$$

olur. Bu denklem düzenlenirse;

$$C_m = -\frac{Ma}{2\pi}\int {w_k}^2 . \cos(pka)\, dk \tag{2.128}$$

elde edilir (Durlu, 1992, Kittel, 1996).

İki veya daha fazla atom içeren ilkel baza sahip kristallerde fonon dispersiyon eğrisi akustik ve optik olmak üzere iki kip oluşturur. Boyuna akustik (BA) ve enine akustik (EA) ile boyuna optik (BO) ve enine optik (EO) kipleri oluşur. Eğer ilkel hücrede p tane atom varsa, dispersiyon bağıntısı $3p$ tane kip (3 tane akustik, $3p - 3$ tane optik) oluşturur. Kiplerle ilgili sayılar, atomların serbestlik dereceleriyle bulunur. İlkel hücrede p tane atomu bulunan bir kristalde N tane ilkel hücre varsa, toplam pN tane atom olur ve bu atomların her birinin x, y, z gibi üçer tane serbestlik derecesi olduğundan kristal için toplam $3pN$ tane serbestlik derecesi olur. Bunlardan $3N$ tanesi akustik kipleri oluştururken, geriye

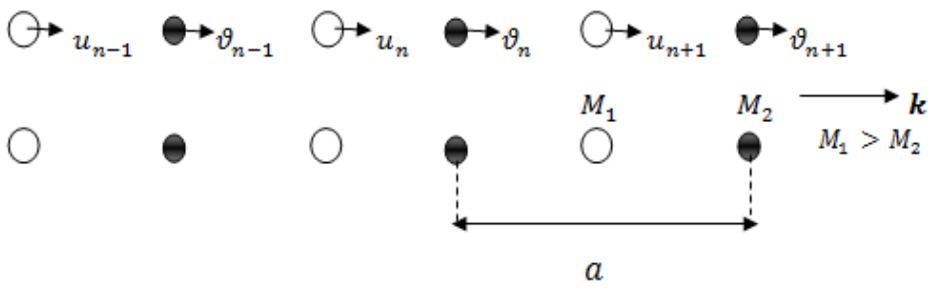
kalan $(3p-3)N$ tanesi de optik kipleri oluşturur. Burada kiplerin sayısı hareket denklemlerinin sayısına eşittir (Durlu, 1992, Kittel, 1996).

2.4.4. İki Atomlu Örgü Titreşimleri

$$u_n(x=na,t)=u.e^{-iwt}.e^{inka} \tag{2.129}$$

$$\vartheta_n(x=na,t)=\vartheta.e^{-iwt}.e^{inka} \tag{2.130}$$

ardışık düzlemlerde farklı u ve ϑ genliklerine sahip duran dalga denklemleridir. Şek.24 'te görüldüğü gibi M_1 kütleli atomları bir düzlem üzerinde olan ve bu kümedeki düzlemlerin arasına girmiş M_2 kütleli ikinci bir düzlem kümesi bulunan kübik bir kristali dikkate alalım.



Şekil 24. Aynı tür atomları arasındaki uzaklık a olan M_1 ve M_2 kütleli, farklı genlikli atomların doğrusal örgüde denge konumları ve yerdeğiştirmeleri (Durlu, 1992).

Her düzlemin sadece en yakın komşu düzlemleri ile etkileştiği ve kuvvet sabitlerinin bütün en yakın komşu düzlem çiftleri arasında özdeş olduğunu varsayarak, M_1 ve M_2 kütleli atomların hareket denklemleri aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$M_1\frac{d^2u_n}{dt^2}=C(\vartheta_n+\vartheta_{n-1}-2u_n) \tag{2.131}$$

$$M_2\frac{d^2\vartheta_n}{dt^2}=C(u_{n+1}+u_n-2\vartheta_n) \tag{2.132}$$

Hareketli dalga formunda, ardışık düzlemlerde farklı u ve ϑ genlikleri ile arayacağımız çözümler (2.129) ve (2.130) eşitlikleri olmalıdır. Bu çözümler (2.131) ve (2.132) denklemlerinde yerlerine yazılırsa;

$$-w^2 M_1 u = C\vartheta\big(1 + exp(-ika)\big) - 2Cu \tag{2.133}$$

$$-w^2 M_2 \vartheta = Cu\big(1 + exp(ika)\big) - 2C\vartheta \tag{2.134}$$

elde edilir. Bu iki denklem, katsayılar determinantı sıfıra eşitlenerek çözülebilir.

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1 w^2 & -C\big(1 + exp(-ika)\big) \\ -C\big(1 + exp(ika)\big) & 2C - M_2 w^2 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} u \\ \vartheta \end{vmatrix} = 0 \tag{2.135}$$

Eş.(2.135)' ten,

$$M_1 M_2 w^4 - 2C(M_1 + M_2)w^2 + 2C^2(1 - \cos ka) = 0 \tag{2.136}$$

elde edilir ve bu denklemden de,

$$w^2 = C\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \pm C\sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^2 - \frac{4Sin^2 ka/2}{M_1 M_2}} \tag{2.137}$$

ifadesi elde edilir. Eş.(2.137) 'yi çözmek yerine; $ka \ll 1$ ve BBB sınırında $(ka = \pm\pi)$ sınır koşulları ile çözümler aramak daha kolaydır. Çok küçük ka değerleri için;

$$Coska = 1 - \frac{1}{2}(ka)^2 + \cdots \tag{2.138}$$

olduğundan; Eş.(2.137) 'den;

$$w^2 \cong 2C\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \tag{2.139}$$

optik modü ve,

$$w^2 \cong \frac{C}{2(M_1 + M_2)}(ka)^2 \tag{2.140}$$

akustik modü elde edilir. BBB sınırlarında $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ olduğu dikkate alınırsa; $k_{max} = \pm\pi/a$ 'da kökler,

$$w^2 = \frac{2C}{M_1} \quad , \quad w^2 = \frac{2C}{M_2} \tag{2.141}$$

olarak bulunurlar. $k = 0$ da Eş.(2.139) 'dan optik mod için bulunan büyüklük, Eş.(2.133) 'te yerine yazılırsa;

$$-w^2 M_1 u \cong 2C\vartheta - 2Cu \tag{2.142}$$

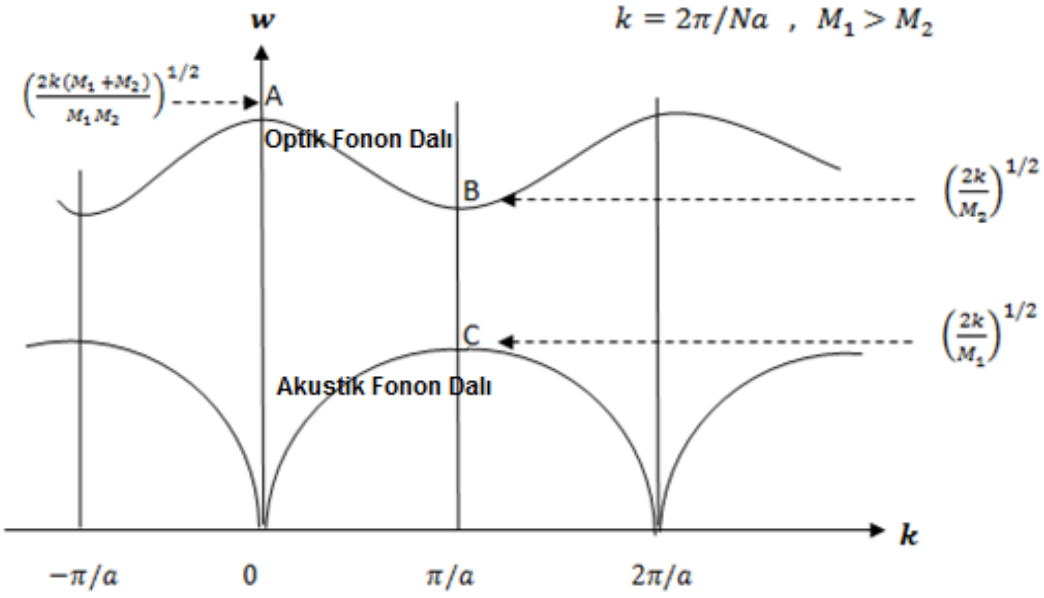
olur ve,

$$-2C\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) M_1 u = 2C(\vartheta - u) \tag{2.143}$$

elde edilir ve sonuçta;

$$\frac{u}{\vartheta} = -\frac{M_2}{M_1} \tag{2.144}$$

olur.



Şekil 25. İki tür atomdan oluşan bir zincirin normal kip frekansları (Hook, ve ark., 1971).

Bu, atomların zıt yönde titreştiklerini ancak kütle merkezlerinin sabit olduğunu ifade eder. Akustik titreşimlerde ise atomlar ve kütle merkezleri birlikte hareket eder. Kısacası böyle bir hareket, kristal içindeki komşu elektrik yüklerinin zıt işaretli yükler taşımaları durumunda uygun bir elektromanyetik dalganın enine elektrik vektörü ile uyarılabilir (Durlu, 1992, Kittel, 1996).

Şek.25 'te iki tür atomdan oluşan bir zincirin normal kip frekansları, A noktasında iki tür atom, kütle merkezleri durgun olacak biçimde zıt fazda salınım yapmaktadır. B noktasında daha hafif olan M_2 kütlesi salınım yapmakta ve M_1 kütlesi ise durgun kalmaktadır. C de ise, M_1 kütlesi salınım yapmakta ve M_2 kütlesi ise durgun kalmaktadır (Hook, ve ark., 1971).

2.4.5. Örgü Titreşimlerinin Kuantumlanması

Örgü titreşimleri kuantumlanmıştır ve kuantum enerjisi elektromanyetik dalgalardaki fotona benzer şekilde fonon olarak isimlendirilir. Kristallerde elastik dalgalar fononlardan oluşmuştur. w açısal frekanslı elastik bir kip, n fonon tarafından işgal edildiğinde enerjisi;

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar w \qquad (2.145)$$

olur. Burada $\hbar w/2$ kipin sıfır nokta enerjisi ve $\hbar$ Planck sabitidir. u genliği, kristalde bir hacim elemanının x 'teki denge konumundan yaptığı yer değiştirmesi olmak üzere;

$$u = u_0.coskx.coswt \qquad (2.146)$$

duran dalga kipini ele alalım. Bir titreşimin toplam enerjisinin zamana göre ortalaması alındığında yarısı kinetik enerji diğer yarısı potansiyel enerji olmaktadır. ρ kütle yoğunluğu olmak üzere; kinetik enerji enerji yoğunluğu,

$$\frac{1}{2}\rho\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2 \qquad (2.147)$$

olur. Kristal hacmi V olmak üzere Eş.(2.147) 'nin integrali alınırsa;

$$\frac{1}{4}\rho V w^2 {u_0}^2 Sin^2 wt \qquad (2.148)$$

elde edilir. $Sin^2 wt$ 'nin zaman ortalaması 1/2 olduğundan kinetik enerji ortalaması, ortalama enerji değerine eşitlenirse;

$$\frac{1}{8}\rho V w^2 {u_0}^2 = \frac{1}{2}\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar w \qquad (2.149)$$

oluşur. Böylece kipin genliğinin karesi;

$${u_0}^2 = \frac{4\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar}{\rho V w} \qquad (2.150)$$

olarak bulunur. Eş.(2.150) incelendiğinde kip için, yer değiştirmenin kipteki n fonon sayısına bağımlılığı ortaya çıkar. Burada w negatif ya da pozitif değerde olabilir, ancak fonon enerjisi daima pozitif olduğundan w 'yı da pozitif almak daha uygundur. Eğer kristal yapısı kararsız ise o zaman w^2 negatif ya da sanal olabilir (Kittel, 1996, Durlu, 1992).

Bir kristalde dalga vektörü seçim kuralları mevcuttur. Bir kristal tarafından elastik olarak saçılan bir X-ışınları fotonu için dalga vektörü $\overrightarrow{k'} = \vec{k} + \vec{G}$ ile verilir, burada $\vec{G}$ ters örgü vektörü, $\vec{k}$ gelen fotonun dalga vektörü, $\overrightarrow{k'}$ ise saçılan fotonun dalga vektörüdür. Yansıma sırasında kristal $-\hbar G$ momentumuna sahip olacak şekilde geri tepilir. Böylece etkileşen dalgaların toplam dalga vektörünün bir ters örgü vektörünün eklenmesi ile korunduğunu gösterir. Sistemin gerçek momentumu korunmaktadır. Fotonun saçılması, bir fonon ortaya çıkaracak şekilde elastik değilse, fononun dalga vektörü $\vec{K}$ olmak üzere, $\overrightarrow{k'} + \vec{K} = \vec{k} + \vec{G}$ olur, ancak eğer bu olay sırasında K fononu emilmişse bağıntı, $\overrightarrow{k'} = \vec{k} + \vec{K} + \vec{G}$ olur. Fononun taşıdığını düşündüğümüz $P = h/\lambda = \hbar K$ momentumu çoğu zaman kristalin momentumu olarak tanımlanır. Bu momentum değeri ile fonon, aynı elektronlar, nötronlar veya fotonlar gibi diğer parçacıklarla etkileşmeye girebilir, ancak fiziksel anlamda momentum taşımazlar. Bunun açıklaması fonon koordinatları ile ilgilidir. Bir kristalin fiziksel momentumu;

$$P = M\left(\frac{d}{dt}\right)\sum u_n \tag{2.151}$$

biçiminde verilir ve,

$$\sum_{n=0}^{N-1} x^n = \frac{(1-x^N)}{(1-x)} \tag{2.152}$$

olduğunda; kristalde bir k fotonu varsa, N atom için toplam momentum;

$$P = M\left(\frac{du}{dt}\right)\sum_n \exp(inKa) = M\left(\frac{du}{dt}\right)\left(\frac{1-\exp(iNKa)}{1-\exp(iKa)}\right) \tag{2.153}$$

olacaktır. p tamsayı olmak üzere, K sınır şartı için $K = \pm 2\pi p/Na$ değerini alır ve $\exp(iNKa) = \exp(\pm 2\pi p) = 1$ olduğundan; Eş.(2.153),

$$P = M\left(\frac{du}{dt}\right)\sum \exp(iNKa) = 0 \tag{2.154}$$

olacak biçimde kristal momentumu sıfır olarak bulunur. Bu durumun gözlenmediği tek durum $K = 0$ kipi için olandır ve bu durumda bütün u_n değerleri u 'ya eşit olur ve $P = NM(du/dt)$ elde edilir (Durlu, 1992).

2.5. Isısal Özellikler

2.5.1. Sınır Şartları

İçinde dalgaların bir boyutta ilerlediği Şek.20' deki sonsuz uzunluklu ve sürekli çubuğu yeniden ele alalım. Sınır koşulları, çubuğun uçlarına uygulanan kısıtlamalar ile tespit edilir. Örneğin; çubuğun uçları sabitlenmiş olabilir, geri kalanı da iç titreşimler ile serbest olabilir (Omar, 1975). Bahsettiğimiz bu çubukta ilerleyen dalga denkleminde zamana bağlı kısmın etkisi olmayacağı için; dalga denkleminin zamana bağlı kısmını ayırırsak;

$$u(x,t) = C.\exp(-iwt).\exp(ikx) \tag{2.155}$$

olur. Burada k sürekli olan her değeri alır ve bu yüzden izinli w modlarının sayısı sonsuzdur. Şimdi bu çubuğun sonlu olduğunu düşünürsek ne olur? Sınır

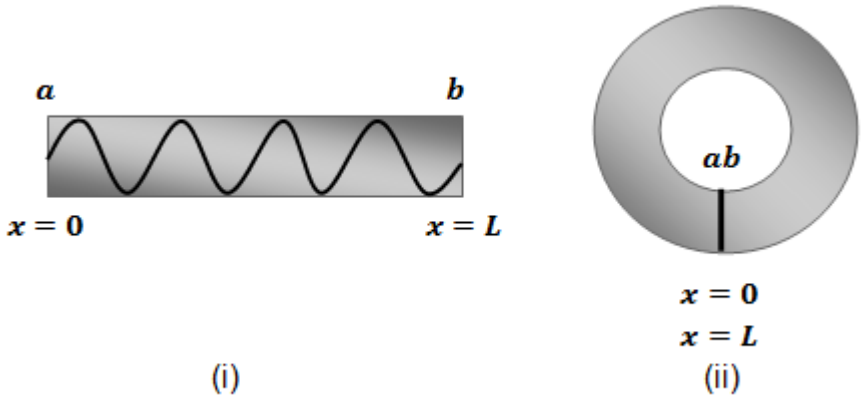
şartları, taşıyıcı çubuğun uçlarına uygulanan sınırlamalar tarafından belirlenir. Bu sınırlamalar çubuğun uçlarına uygulanacağına göre, artık çubuk sonlu bir uzunluğa sahip olmak zorundadır (Dikici, 2013).

Sonlu uzunluğa sahip bu çubuğun;

i. her iki ucu aynı hareketi yapmaya zorlanırsa; buna periyodik sınır şartı denir. Bu şart sağlandığında çubuk çember şeklinde bükülmüş ve her iki ucu birleştirilmiş gibi olur. Bu nedenle her iki uç aynı hareketi tekrarlar. Bu durumda,

$$u(x = a, t) = u(x = b, t) \tag{2.156}$$

olur (Dikici, 2013).



Şekil 26. (i) L uzunluğunda bir çubukta ilerleyen dalga, ve (ii) çubuğun uçlarının birleştirilmiş biçimi (Akat, 2010).

Taşıyıcı çubuğun uzunluğu L olarak alınır, koordinat başlangıcı olarak çubuğun sol ucu $x = 0$ seçilirse; periyodik sınır şartı $u(x, t)$ yerdeğiştirme fonksiyonun,

$$u(x = 0, t) = u(x = L, t) \tag{2.157}$$

olması gerektiğini belirtir. Bu durumda Eş.(2.155) aşağıdaki gibi olur:

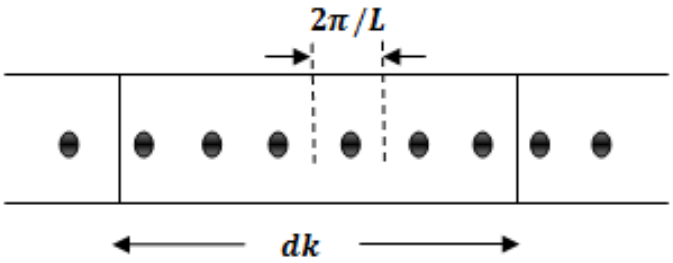
$$C.\exp(-iwt).\exp(ik0) = C.\exp(-iwt).\exp(ikL) \tag{2.158}$$

Bu durumda, $\exp(ikL) = 1$ olur. Burada L sabit olduğundan; k dalga vektörü değişken olabilir ancak, alabileceği değerler de sınırlıdır. Çubuk sadece bu

eşitliği sağlayan k değerlerinin belirlediği dalga boylarına sahip dalga hareketlerini yapabilir. $k = 2\pi/\lambda$ ve n tamsayı olmak üzere; $\exp(\pm 2n\pi) = 1$ olduğundan, $kL = 2n\pi$ şartı sağlanmalıdır, yani

$$k = n\frac{2\pi}{L}\ , (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \tag{2.159}$$

olmalıdır. Burada k 'nın sadece $2\pi/L$ 'nin tam katları olan değerleri alabildiği görülür. Bu izinli k değerleri, k-ekseni boyunca işaretlendiğinde düzenli ve $2\pi/L$ aralıklı bir boyutlu diziliş elde edilir (Dikici, 2013).



Şekil 27. k 'nın izinli değerleri (Akat, 2010).

$\lambda = 2\pi/k$ olduğundan; dalga boyları da sınırlandırılmış olur. Eş.(2.159) 'da izinli her k değeri, titreşimin bir modunu temsil eder ve her mod denge konumu civarında kendi bağımsız hareketini tekrarlar ve kendi dalga boyu ile titreşir. Bu dalgaların her biri birer duran dalgadır. Bir boyutlu bu k-uzayı kesikli bir yapıya sahiptir ve izinli modların sayısı sonsuzdur. Çubuğun L uzunluğu büyüdükçe $2\pi/L$ aralığı sıfıra yaklaşır. Bu durum, çubuğun her iki ucunun da sonsuza gitmesine karşılık gelir ve k sürekli hale gelir. Bu durumda Eş.(2.155) ile verilen ilerleyen dalga denkleminin çözümü aşağıdaki gibi olur:

$$u(x,t) = C.\exp(-iwt).\exp i\left(\frac{2n\pi}{L}\right)x \tag{2.160}$$

(Dikici, 2013).

ii. her iki ucundan da hareketsiz kalması sağlanır. Buna da ikinci sınır şartı denir. Bu durumda,

$$u(x=a,t)=u(x=b,t)=0 \tag{2.161}$$

olur. İkinci sınır şartı için ilerleyen dalga fonksiyonu;

$$u(x=0,t)=u(x=L,t)=0 \tag{2.162}$$

şeklinde olmalıdır. Bu ifade, Eş.(2.155) 'te yerine yazılırsa;

$$C.exp(-iwt).\exp(ik0)=C.\exp(-iwt).\exp(ikL)=0 \tag{2.163}$$

elde edilir. Bu durumda çubuğun her iki ucu hareketsiz kalır, fakat geriye kalan kısmı değişik titreşim hareketleri yapabilir. Eş.(2.155) ile verilen denklemin çözümünün daha kolay bir hale gelmesi için A ve B keyfi sabitler olmak üzere;

$$u(x,t)=\exp(-iwt).(A.Coskx+B.Sinkx) \tag{2.164}$$

gibi alınırsa; $u(x=0,t)=0$ şartı için $A=0$ olmalıdır. Bu durumda Eş.(2.164) ile verilen denklemi aşağıdaki gibi olur:

$$u(x,t)=B.\exp(-iwt).Sinkx \tag{2.165}$$

Burada $u(x=L,t)=0$ şartı için, $SinkL=0$ olmalıdır.

$$kL=n\pi \Rightarrow k=n\frac{\pi}{L}\ ,(n=1,2,3,\dots) \tag{2.166}$$

olmalıdır. Böylece ilerleyen dalga denklemi;

$$u(x,t)=B.\exp(-iwt).Sin\left(n\frac{\pi k}{L}\right) \tag{2.167}$$

duran dalgasına dönüşür (Dikici, 2013).

iii. bir ucu sabit tutulup, öteki ucu serbest bırakılırsa, çubuğun serbest kalan ucu sonsuza uzanır. Buna üçüncü sınır şartı denir. Bu durumda;

$$u(x=a,t)=0 \tag{2.168}$$

olur. $u(x=0,t)=0$ olması gerektiği için yine $A=0$ olmalıdır. Bu durumda;

$$u(x,t)=B.\exp(-iwt).Sinkx \tag{2.169}$$

elde edilir (Dikici, 2013).

2.5.2. Periyodik Sınır Şartı İçin Durum Yoğunluğu

Periyodik sınır şartının sağlanması sonucunda elde edilen izinli k noktaları arasındaki uzaklık $2\pi/L$ olduğundan; k-uzayındaki her $2\pi/L$ aralığına bir mod düşer. O halde dk aralığındaki izinli modların sayısı dN , dk 'nın $2\pi/L$ ' de birine eşit olur.

$$dN = \frac{dk}{2\pi/L} = \frac{L}{2\pi}dk \tag{2.170}$$

k ve w dispersiyon bağıntısıyla bir birine bağlanırsa; w ile $w + dw$ arasında bulunan izinli modların sayısı bulunabilir. Bunun için,

$$dN = g(w)dw \tag{2.171}$$

olacak biçimde bir $g(w)$ durum yoğunluğu fonksiyonu tanımlanabilir. Eş.(2.170) ve Eş.(2.171) kullanılarak;

$$dN = \frac{L}{2\pi}dk = g(w)dw \ , \qquad g(w) = \frac{L}{2\pi}.\frac{1}{\frac{dw}{dk}} \tag{2.172}$$

elde edilir. $-k$ 'nın yanında $+k$ bölgesinde bulunan modlar da dikkate alınarak;

$$g(w) = \frac{L}{\pi}.\frac{1}{\frac{dw}{dk}} \tag{2.173}$$

olur. $w = vk$ bağıntısı kullanılırsa,

$$g(w) = \frac{L}{\pi v} \tag{2.174}$$

elde edilir (Dikici, 2013).

2.5.3. Periyodik Sınır Şartının Çözüme Etkisi

Şimdi de L uzunluğunda kenarlara sahip küp şeklindeki bir cismi ele alalım. Koordinat başlangıcını bu küpün köşelerinden biri olarak seçersek;

$$u(x=0,y=0,z=0\,,t)=u(x=L,y=L,z=L,t) \tag{2.175}$$

periyodik sınır şartının sağlanması gerekir. Böylece;

$$C.\,\mathrm{e}^{-\mathrm{iwt}}.\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\{\mathrm{k_x(0)+k_y(0)+k_z(0)}\}}=\mathrm{C.\,e}^{-\mathrm{iwt}}.\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\{\mathrm{k_x(L)+k_y(L)+k_z(L)}\}} \tag{2.176}$$

$$exp\{i(k_x(0)+k_y(0)+k_z(0))\}=exp\{i(k_x(L)+k_y(L)+k_z(L))\} \tag{2.177}$$

olması gerekir.

$$exp(ik_xL+ik_yL+ik_zL)=1 \tag{2.178}$$

ifadesi için;

$$k_x=n\frac{2\pi}{L}\ ,\qquad k_y=n\frac{2\pi}{L}\ ,\qquad k_z=n\frac{2\pi}{L} \tag{2.179}$$

elde edilir. Üç boyutlu uzayda her bir nokta bir modu temsil eder. Ve burada;

$$\sqrt{{k_x}^2+{k_y}^2+{k_z}^2}=\frac{2\pi}{\lambda} \tag{2.180}$$

dır. k-uzayındaki her nokta, ters uzayda bir nokta olduğundan, bu noktalardan birini içine alan BBB 'nin hacmi $V=(2\pi/L)^3$ olur. k yarıçaplı bir küre içindeki modların sayısını (N) bulalım. Bu kürenin hacmi, $V_k=4\pi k^3/3$ tür. Bu uzaydaki her bir nokta başına düşen hacim ise; $V'=(2\pi/L)^3$ tür. Bu hacim aynı zamanda BBB 'nin de hacmidir. Her nokta bir moda karşılık geldiğinden, k yarıçaplı küre içindeki nokta sayısı, modların sayısına eşit olacaktır. Buna göre;

$$N=\frac{V_k}{V'}=\frac{L^3}{(2\pi)^3}.\frac{4}{3}.\pi k^3 \tag{2.181}$$

bulunur. L kenarlı küpün hacmi $V=L^3$ olduğundan;

$$N=\frac{V}{(2\pi)^3}.\frac{4}{3}.\pi k^3\ \ ,\ \ dN=\frac{V}{(2\pi)^3}.4\pi k^2dk \tag{2.182}$$

yazılabilir. Burada dN, yarıçapları k ve $k+dk$ olan küreler arasındaki noktaların sayısıdır. Eş.(2.171) ve $w=vk$ denklemi kullanılarak;

$$g(w)dw = dN = \frac{V}{(2\pi)^3}.4\pi\left(\frac{w}{v}\right)^2.\frac{dw}{v} \tag{2.183}$$

elde edilir. Buradan da;

$$g(w) = \frac{V}{2\pi^3}.\frac{w^3}{v^3} \tag{2.184}$$

durum yoğunluğu bulunur (Dikici, 2013).

2.5.4. Özgül Isı

Bir katının sıcaklığını artırmak için, o katının her mol gramına verilmesi gereken Kelvin cinsinden birim sıcaklık başına ısı miktarına öz ısı veya özgül ısı denir. Bir cisim ısıtılırken hacmini sabit tutmak zor olduğundan, sabit hacim altında öz ısı ölçülmez. Mod frekansları ve elektron enerji seviyeleri atomlar arası uzaklığa bağlı olduğundan sabit basınç altında da öz ısı hesaplamak zordur. Bu nedenle öz ısı, sabit basınç altında ölçülür; sabit hacim altında ise hesaplanır (Dikici, 2013). Termodinamiğin birinci yasasına göre ölçüm yapılan madde bir gaz ise ve hacmi değişmezse ($dV = 0$) üzerinde herhangi bir iş yapılmış olmayacağından ($pdV = 0$), maddeye verilen ısı yalnızca onun iç enerjisinde bir artışa neden olur ya da tersine madde dışarıya ısı verirse yalnızca iç enerjisinde azalma olacaktır (Akat, 2010).

Termodinamiğin birinci yasasına göre, bir cismin yuttuğu dQ ısısı;

$$dQ = dE_T + pdV \tag{2.185}$$

ile verilir. dE_T cismin toplam enerjisindeki artmayı, pdV ise ısıyı yutan cisim tarafından yapılan işi simgeler. Sabit hacim altında $dV = 0$ seçilerek öz ısı;

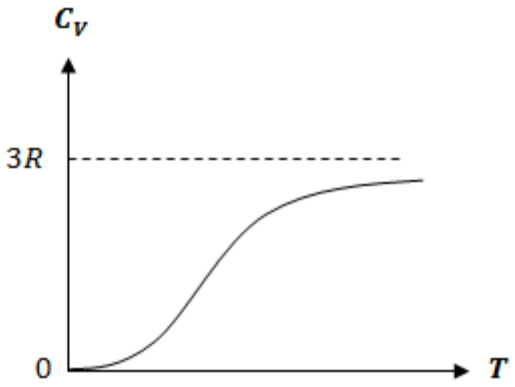
$$C_V = T\sum\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V \tag{2.186}$$

veya,

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \tag{2.187}$$

olarak elde edilir. Burada S entropiyi, E sistemin iç enerjisini ve T Kelvin cinsinden sıcaklığı göstermektedir (Dikici, 2013).

Tek atomlu hemen hemen bütün katıların öz ısıları, oda sıcaklığı bölgesinde; $C_V = 3R = 3N_A k_B$ değerine yaklaşmaktadır. Burada R evrensel gaz sabiti olup; $R = N_A k_B$ ile verilir. N_A Avagadro sayısı olup değeri $6{,}02217.10^{23}\ mol^{-1}$ dir ve k_B Boltzman sabiti olup değeri $1{,}38062.10^{-16}\ erg/K$ dır (Omar, 1975).



Şekil 28. Katıların sıcaklığa bağlı özgül ısıları (Omar, 1975).

Belirli bir ısı Şek.28 'deki gibi sıcaklığa bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda C_V 'nin değeri $3R$ 'ye yakındır. Bundan dolayı $R \cong 2\ cal/K$ olup, yüksek sıcaklıklarda $C_V \cong 6\ cal/K$ dir. Bu aralık genellikle oda sıcaklığı için geçerlidir. Aslında C_V 'nin yüksek sıcaklıklarda $3R$ 'ye yakın olması Dulong-Petit yasası olarak adlandırılır. T düştükçe, C_V azalır ve mutlak sıfırda tamamen kaybolur. Ayrıca mutlak sıfıra yakın özgül ısı C_V , T^3 ile orantılıdır (Omar, 1975). Şimdi teorik olarak C_V 'yi , deneysel sonuçlarla elde edilen değerlerle karşılaştıralım.

2.5.4.1. Klasik Teori

Katıdaki her bir atom bulunduğu konuma harmonik bir kuvvet ile bağlıdır. Katı ısıtıldığında atomlar kendi denge konumları civarında harmonik titreşicilere benzer biçimde hareketler yaparlar. Bu hareket ile ilişkili enerji E dir. Bir boyutlu

harmonik titreşicinin ortalama enerjisi $\bar{\epsilon}= k_B T$ dir. Üç boyutlu bir harmonik titreşici olarak davranan atomlar için, atom başına ortalama enerji $\bar{\epsilon}= 3k_B T$ olduğundan, katının bir molü başına ortalama enerjisi;

$$E = 3N_A k_B T = 3RT \tag{2.188}$$

dir. Burada $R = N_A k_B$ kullanılırsa; sabit hacim altında özgül ısı aşağıdaki gibi elde edilir.

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3R \tag{2.189}$$

Bu sonuç, yüksek sıcaklıklarda deneysel veriler ile uyuşmaktadır. Ancak düşük sıcaklıklarda tamamen başarısız olur. Bu nedenle klasik öz ısı modeline göre; düşük sıcaklık bölgesinde öz ısının sabit kalması gerektiği sonucuna varılabilir. Bu ise, deney sonuçları ile uyuşmamaktadır. Dolayısıyla bu model, düşük sıcaklıklar için geçerli olmaz. Klasik öz ısı modeliyle deney sonuçları arasındaki uyuşmazlık 1905 yılına kadar sürdü ve o zamanlarda daha çok yeni olan Planck 'ın kuantum kavramını kullanan Einstein, bu uyuşmazlığı kısmen ortadan kaldırdı (Omar, 1975, Akat, 2010).

2.5.4.2. Einstein Modeli

Bu modelde atomlar bağımsız harmonik salınıcılar olarak kabul edilir, ancak kuantum mekaniği ile verilen harmonik titreşicinin enerjisi klasik sonuçtan oldukça uzaktır.

$$\bar{\epsilon}= k_B . T \tag{2.190}$$

Kuantum mekaniğine göre izole edilmiş bir harmonik titreşicinin enerji değerleri;

$$\epsilon_n = n\hbar w \, , (n = 0, 1, 2, \dots) \tag{2.191}$$

ile sınırlıdır. Bu harmonik titreşicinin enerjileri kuantumlanmıştır. Burada w harmonik titreşicinin frekansıdır. Taban durumu $n = 0$ 'a tekabül eder ve $\epsilon= 0$ olur. Eş.(2.191), izole bir harmonik titreşici anlamına gelir, fakat katı içindeki

atomun harmonik titreşicileri izole değildir. Sürekli değişen, harmonik titreşicinin enerjisinin ısıl dengede ortalama değeri;

$$\bar{\epsilon}=\sum_{n=0}^{\infty}\epsilon_n\,.\,e^{-\left(\frac{\epsilon_n}{k_BT}\right)}/\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\left(\frac{\epsilon_n}{k_BT}\right)} \tag{2.192}$$

ile verilir. Üstel $e^{-\epsilon_n/k_BT}$ Boltzman faktörü, enerji durumunun ϵ_n işgal edilme olasılığını verir ve doğru normalleşmesi için payda toplamı eklenir.

$$\bar{\epsilon}=\frac{\hbar w}{e^{\hbar w/k_BT}-1} \tag{2.193}$$

(Omar, 1975).

Verilen bir titreşicinin E_{or} ortalama enerjisi için Einstein, enerjinin klasik eş bölüşüm ifadesi yerine Planck'ın kesikli enerji değerleri için kullandığı;

$$E_{or}=\sum_{n=0}^{\infty}n\hbar w.\,e^{-\frac{n\hbar w}{k_BT}}/\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\frac{n\hbar w}{k_BT}}=\frac{\hbar w}{e^{\frac{\hbar w}{k_BT}}-1} \tag{2.194}$$

ifadesini aldı. Böylece her biri aynı w açısal frekansına ve aynı E_{or} ortalama enerjisine sahip N_A tane titreşiciden (atom) oluşan bir katının toplam termal enerjisi;

$$E=N_A.E_{or}=\frac{N_A\hbar w}{e^{\hbar w/k_BT}-1} \tag{2.195}$$

olarak elde edilir. Eş.(2.195), sabit hacimde özgül ısı ifadesinde yerine yazılırsa;

$$C_V=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V=N_A.k_B.\left(\frac{\hbar w}{k_BT}\right)^2.\frac{e^{\hbar w/k_BT}}{(e^{\hbar w/k_BT}-1)^2} \tag{2.196}$$

bulunur. Üç boyutlu uzayda her titreşici üç serbestlik derecesine sahip olduğundan; bağımsız titreşicilerin sayısı bir boyutlu uzaydaki sayının üç katı olur.

$$C_V=3N_A.k_B.\left(\frac{\hbar w}{k_BT}\right)^2.\frac{e^{\hbar w/k_BT}}{(e^{\hbar w/k_BT}-1)^2} \tag{2.197}$$

(Akat, 2010).

Yüksek sıcaklıklarda; $k_B T \gg \hbar w$ dır. Bu harmonik titreşicinin kuantum durumunda olduğu anlamına gelir.

$$C_V = 3R\left(\frac{\hbar w_E}{k_B T}\right)^2 \cdot \frac{e^{\hbar w_E / k_B T}}{(e^{\hbar w_E / k_B T} - 1)^2} \tag{2.198}$$

Bu denklem Einstein sıcaklığı Q_E olmak üzere, $k_B Q_E = \hbar w_E$ ve

$$C_V = 3R\left(\frac{Q_E}{T}\right)^2 \frac{e^{Q_E/T}}{(e^{Q_E/T} - 1)^2} \tag{2.199}$$

dir (Omar, 1975). Bu ifade ile deney arasındaki en iyi uyuşma bakır için $Q_E = 240\ K$ sıcaklığında elde edilmiştir. Bu sıcaklıktan yararlanarak;

$$w_E = \frac{Q_E k_B}{\hbar} = 2{,}5.\,10^{13}\ s^{-1} \tag{2.200}$$

bulunur. $T \gg Q_E$ yüksek sıcaklıklar bölgesinde;

$$e^{Q_E/T} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(Q_E/T)^n}{n!} \cong 1 + \frac{Q_E}{T} + \cdots \tag{2.201}$$

seri açılımı kullanılarak;

$$C_V \cong 3R\left(\frac{Q_E}{T}\right)^2 \frac{1 + \frac{Q_E}{T}}{\left(1 + \frac{Q_E}{T} - 1\right)^2} \cong 3R\left(1 + \frac{Q_E}{T}\right) \cong 3R \tag{2.202}$$

elde edilir. Bu, deney sonuçları ve klasik öz ısı modelinin verdiği sonucun aynısıdır (Akat, 2010).

Düşük sıcaklık bölgesinde, $T \ll Q_E$ için $e^{Q_E/T} \gg 1$ dir. Bu durumda;

$$C_V \cong 3R\left(\frac{Q_E}{T}\right)^2 e^{-Q_E/T} \tag{2.203}$$

olur. Burada öz ısının mutlak sıfır sıcaklığında sıfıra gitmesi, deney sonuçlarıyla uyuşmaktadır.

Sonuç olarak geniş bir sıcaklık bölgesinde büyük bir başarı sağlayan Einstein Öz ısı Modeli, çok düşük sıcaklıklarda yetersiz kalmaktadır. Bu boşluk Debye tarafından doldurulmaya çalışılmıştır (Akat, 2010).

2.5.5. Durum Yoğunluğu

Durum yoğunluğu $g(w)$, w ile $w+dw$ arasındaki açısal frekanslardaki titreşim sayısı olarak tanımlanır ve $g(w)dw$ ile verilir. Durum yoğunluğu, iç enerji ve ısı kapasitesi ile ayrılmaz bir biçimde yazılabilir.

$$U = \int \left(n(w) + \frac{1}{2}\right) \hbar w . g(w) dw \tag{2.204}$$

$$C_V = \int \frac{\partial n}{\partial T} \hbar w . g(w) dw \tag{2.205}$$

(Dove, 2003).

2.5.6. Özgül Isı İçin Debye Modeli

Einstein modelinde atom, bağımsız bir titreşici olarak kabul edilmişti. Bu bağımsızlık fikri nedeniyle uygulanabilirliği yoktu. Burada atomlar bir biri ile etkileşirken, bir atomun hareketi diğer komşu atomların da hareketini etkiler. Herhangi bir katı madde içinde bir atomun hareketi, aslında mevcut olan diğer tüm atomları etkiler; böylece bu hareket komşu atomları da etkiler. Sonuç olarak tek tek atomların hareketleri yerine, katının veya kristal örgünün hareketini bir bütün olarak düşünmek gerekir. Bu tür sürekli modlar daha önce katı içindeki ses dalgaları için tartışıldı. Bir katı içinde ses dalgaları, bağımsız salınımlar yapmazlar; aksine kendi hareketlerini aynı genlikli ve sabit bir fazda gerçekleştirirler. Debye, kristal örgü titreşimlerinin de esnek dalgalara benzer bir yapıda olduklarını ve bunların $w = kv_s$ ile verilen dağınım bağıntısına sahip olduklarını kabul etti. Debye öz ısı modelinde titreşicilerin frekansları geniş bir bölgeye yayılır. Bu, sadece tek bir frekansın kabul edildiği Einstein modeline benzemez. Debye modeli, düşük frekans $(w = 0)$ ya da sonsuz dalga boyuna $(k = 0)$ karşılık gelen bir frekans ile belirlenir; fakat dalga boyu atomlar arası aralığa karşılık gelebilecek kadar kısa olduğunda Debye yaklaşımı kesinlikle geçersiz olacaktır. Bu modeldeki en büyük açısal frekans w_D Debye frekansıdır (Omar, 1975).

Şimdi Debye modeli ile belirlenen ısıyı hesaplayalım. Titreşim enerjisini bulmak için her modu ortalama tek bir harmonik titreşicinin enerjisine eşdeğer alalım. Debye tüm örgü titreşimleri için toplam enerjiyi;

$$E = \int \bar{\in}\,(w)\, g(w) dw \qquad (2.206)$$

olarak aldı ve kristal örgüyü de sürekli bir ortam olarak kabul ettiği için de $g(w)$ durum yoğunluğu fonksiyonu olarak esnek dalgalar için elde edilmiş olan durum yoğunluğu fonksiyonunu kullanmakta herhangi bir sakınca görmedi. İntegral izin verilen tüm frekanslar üzerinden yapılır. Eş.(2.206) 'da $g(w)$ durum yoğunluğu fonksiyonu, $g(w)dw$ ise w ile $w + dw$ aralığındaki modların sayısıdır ve bu modların her birinin enerjisi $\bar{\in}\,(w)$ dır. Debye yaklaşımında kafes sürekli bir ortam gibi titreştiği için, durum yoğunluğu ifadesi toplam enerji ifadesinde yerine yazılırsa;

$$E = \frac{3V}{2\pi^2 {v_s}^3} \int w^2 \frac{\hbar w}{e^{\hbar w/k_B T} - 1} dw \qquad (2.207)$$

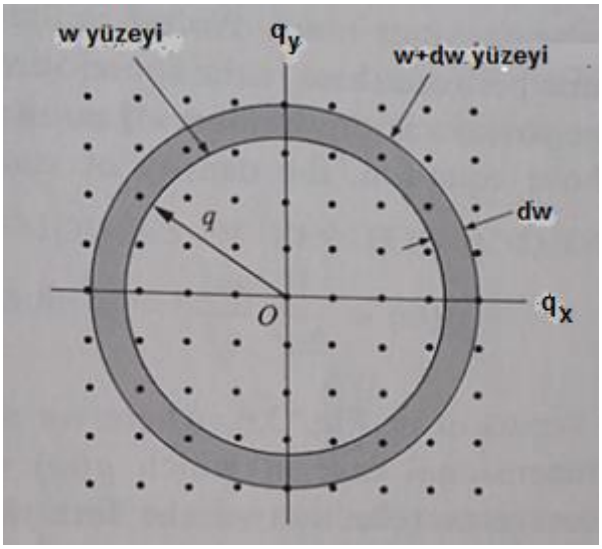
olur. İntegrali değerlendirmek için önce frekansın sınırlarını bilmemiz gerekir. Alt sınır açıkça $w = 0$ dır. Üst kesici frekans modların sayısı Debye ile katı maddenin tüm serbestlik derecesine eşit olmalıdır. Her atom üç serbestlik derecesine sahip olduğundan bu sayı $3N_A$ 'ya eşittir ve durum yoğunluğu aşağıdaki gibi olur:

$$\int_0^{w_D} g(w) dw = 3N_A \qquad (2.208)$$

Burada Debye frekansı isimli w_D frekansı, kesme frekansıdır. Debye frekansı Eş.(2.208) 'den durum yoğunluğu ile hesaplanabilir ve sonuç kolaylıkla;

$$w_D = v_s (6\pi^2 n)^{1/3} \qquad (2.209)$$

olur. Burada $n = N_A/V$,katı atomların yoğunluğudur. Denklem ayrıca geometrik olarak elde edilebilir. Frekansa karşılık eş-yüzey eğrileri grafiği çizilirse, q-uzayında $w = w_D$ olur ve k-noktalarını N_A 'ya eşit olacak biçimde çevreleyen bir küre elde edilir. Bu yüzeye Debye Küresi ve q_D 'ye Debye yarıçapı denilir (Omar, 1975).



Şekil 29. Üç boyutlu uzayda hareket eden bir dalga için izin verilen q değerlerinin sadece $q_x q_y$ iki boyutlu gösterimi, Debye Küresi (Omar, 1975).

Kürenin içindeki noktaların sayısı;

$$N_A = \frac{V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi}{3}{q_D}^3 \tag{2.210}$$

olur. Bu denklemden Debye yarıçapı için bir çözüm bulunabilir.

$$q_D = (6\pi^2 n)^{1/3} \tag{2.211}$$

Debye frekansı, dağınım ilişkisinde yerine yazılırsa; sonucun kolaylıkla (2.209) eşitliğine yol açtığı görülür. Toplam enerji şimdi aşağıdaki gibi verilir:

$$E = \frac{3V}{2\pi^2 {v_s}^3}\int_0^{w_D} \frac{\hbar w^3}{e^{\hbar w/k_B T}-1}dw \tag{2.212}$$

Özgül ısıyı elde etmek için E toplam enerjisinin T 'ye göre türevini almak gerektiğinde; integrali hesaplamak yerine T 'ye göre türevini almak daha kolaydır. Bu durumda özgül ısı aşağıdaki gibi elde edilir:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{3V}{2\pi^2 {v_s}^3}\frac{\hbar^2}{k_B T^2}\int_0^{w_D} \frac{w^4 e^{\hbar w/k_B T}}{(e^{\hbar w/k_B T}-1)^2}dw \tag{2.213}$$

Bu ifadeyi basitleştirmek için;

$$x = \frac{\hbar w}{k_B T}\,, \qquad dx = \frac{\hbar}{k_B T}dw \tag{2.214}$$

dönüşümleri yapılır ve Q_D Debye sıcaklığı olmak üzere; $k_B Q_D = \hbar w_D$ eşitliği kullanılarak Eş.(2.214)' ten elde edilen,

$$x_D = \frac{\hbar w_D}{k_B T} = \frac{Q_D}{T} \tag{2.215}$$

bağıntısı kullanılırsa Eş.(2.213) ile verilen Debye özısısı aşağıdaki gibi olur:

$$C_V = 9R\left(\frac{T}{Q_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2} dx \tag{2.216}$$

$T \gg Q_D$ yüksek sıcaklıklar bölgesinde; Eş.(2.216) ile verilen integralin üst sınırı çok küçük olur. Bu yüzden integraldeki x değişkeni belirlenen aralık boyunca çok küçük kalacağından, $e^x \cong 1 + x + \cdots$ alınabilir. Burada ikinci terimden sonraki terimler çok küçük olacağından sadece ilk iki terim alınır ve Eş.(2.216) ile verilen integralde yerine yazılırsa;

$$\int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2} dx = \int_0^{x_D} \frac{x^4(1+x)}{(1+x-1)^2} dx \approx \int_0^{x_D} x^2 dx = \frac{1}{3}\left(\frac{Q_D}{T}\right)^3 \tag{2.217}$$

olur ve böylece Eş.(2.216) ile verilen Debye özısısı aşağıdaki gibi elde edilir:

$$C_V = 9R\left(\frac{T}{Q_D}\right)^3 \frac{1}{3}\left(\frac{Q_D}{T}\right)^3 = 3R \tag{2.218}$$

Bu sonuç Klasik model ve Einstein özısı modellerinden elde edilen deneysel sonuçların aynısıdır. $T \ll Q_D$ düşük sıcaklıklar bölgesinde; $x_D \to \infty$ olacağından;

$$E = 9RT\left(\frac{T}{Q_D}\right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \tag{2.219}$$

elde edilir. Burada integralin $\pi^4/15$ olan değeri, Eş.(2.219) 'da yerine yazılırsa;

$$E \cong \frac{3\pi^4 R T^4}{5{Q_D}^3} \quad , \quad C_V \cong \frac{12}{5}\pi^4 R\left(\frac{T}{Q_D}\right)^3 \tag{2.220}$$

olur. Sonuçta düşük sıcaklık bölgesinde öz ısının T^3 ile doğru orantılı olarak sıfıra yaklaştığa gösterilmiş olur (Omar, 1975, Dove, 2003, Dikici, 2013).

3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

3.1. Çok Cisim Problemi

Maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri Antik Yunan'lılardan beri açıklanmaya çalışılan ve bilim adamlarının zihinlerini meşgul eden temel bir konudur. O dönemlerde daha küçük parçacıklara bölünemeyen atom terimi icat edildi. Atomların bir koleksiyonundan sonra madde oluştu. Atomun daha kesin bir tanımı için aradan yirmi yüzyıldan daha fazla bir zaman geçmek zorunda kaldı. Diğer bilim adamlarının yanı sıra Mendeleyev, sistematik çalışmaları sonucunda 1869 yılında elementlerin priyodik tablosunu oluşturdu.

1897 yılında elektronun keşfinden sonra Joseph Thomsan'ın atomun yapısı ile ilgili ilk modern modeli, 1910 yılında öğrencisi Ernest Rutherford tarafından düzenlenerek, bir atomun pozitif yüklü küçük bir çekirdek ve çekirdeğin yükünü nötralize eden negatif yüklü bir dizi elektrondan oluştuğu gösterilmiştir. Gezegen sistemlerinin birbiriyle olan etkileşimleri dikkate alınarak yerçekimi ve elektrostatik etkileşimler arasındaki birçok benzerlikten faydalanan bilim adamları yirminci yüzyılın başlarında Z_e yüklü bir çekirdeğin yörüngesi etrafında dolanan bir dizi Z yüklü elektronların bir görüntüsünü oluşturdular. Bir dizi deneysel gözlem, bu elektronların yörünge fikri ile uyumsuzdu. Özellikle başarılı elektromanyetik teoriye göre, yüklü elektronların orbital içindeki hareketi enerji yaydığından dolayı, elektronların yavaşlaması ve nihayetinde çekirdeğin içine düşmesi gerekir. Açıkçası bu tablo, maddenin var oluşu ile ilgili günlük deneyimlerimiz ile maddenin esasen kararsız olduğu çelişkisini ima eder.

Maddenin klasik mekanik ve elektromanyetizmanın yasalarına uymayan bu tür küçük ölçekte fikri, Kuantum Mekaniği (Bohr, 1913) olarak bilinen bir dizi yasa olarak tanındı. Elektronun radyasyon problemini çözmek için Bohr, radyasyon yayamayan elektron için bazı tuhaf yörüngelerin varlığını öne sürdü. Belirli enerjiler ve yarıçaplarına karşılık gelen bu yörünleri başka bir yörüngeden sadece emilim veya emisyon yoluyla gerçekleşebilen enerjinin bir kuantumu olarak tanımladı. Bu teorinin çekici yönlerinden biri, farklı enerji düzeyleri içinde

gerekli olan Planck ‘ın siyah cisim ışıması ile kavramsal uyumluluğuydu. Atomların oldukça hassas frekanslarda ışık emisyonu, frekansı bu seviyeler arasındaki enerji farkıyla orantılı olan bir kuantum ışıması yayarak; yüksek enerji düzeyinden düşük enerji düzeyine bir elektronun düşmesi olarak açıklanabiliyordu. Bu fikirler birkaç on yıl içinde matematiksel aparatlarla kuantum mekaniğinin dilini büyük ölçüde geliştirdi ve bu alana çok büyük bir ivme kazandırdı. Schrödinger ‘in 1926 ‘da yayınlanan denklemi, kısa zamanda çok elektronlu atomlar ve moleküller gibi çok parçacıklı sistemler (Heitler, ve Londan, 1927) ve katılara (Bloch, 1928) uygulandı. Genel olarak, bazen bir dış alanın etkisi altında etkileşen atom koleksiyonlarını, maddenin bir parçası olarak hayal edebiliriz. Bu parçacık topluluğu gaz fazında veya yoğunlaştırılmış fazda olabilir. Bu, katı, sıvı ya da amorf fazda homojen veya heterojen de olabilir. Bu ölçekteki tüm bu sistemleri , atom çekirdeğinin ve Coulomb yoluyla etkileşen elektronların elektrostatik kuvvet setleri olarak net bir şekilde tanımlayabiliriz (Kohanoff, 2006).

3.1.1. Schrödinger Denklemi

Bir kuantum sistemini çözüme kavuşturmak için, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin yaklaşık bir çözümüne ihtiyaç vardır.

$$\widehat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \quad \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \qquad (3.1)$$

Burada $\widehat{H}$, kristaldeki elektronların ve iyonların davranışları göz önünde bulundurularak manyetik veya elektrik alanın yokluğunda N elekton ve M çekirdekten oluşan moleküler bir sistemin hamiltoniyeni, E_i enerji özdeğerleri ve Ψ_i dalga fonksiyonlarıdır. Sistemin hamiltoniyeni;

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i{}^2 - \frac{1}{2}\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{M_A}\nabla_A{}^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \qquad (3.2)$$

Burada M_A , A çekirdeğinin kütlesi, Z_A ve Z_B çekirdeklerin atom numaraları, $\vec{r}_i$ ve $\vec{r}_j$ elektronların, $\vec{R}_A$, $\vec{R}_B$ çekirdeğin koordinatlarıdır. Hamiltoniyen operatöründe,

birinci ve ikinci terimler sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri, üçüncü terim çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim alanıdır. Dördüncü terim, elektronlar arasındaki ve beşinci terim de çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşimleridir (Soyalp, 2006, Koch, ve ark., 2001, Kohanoff, 2006).

Kinetik enerji terimlerinde yer alan Laplace operatörü ${\nabla_q}^2$, kartezyen koordinatlarda diferansiyel operatörlerin toplamıdır:

$${\nabla_q}^2 = \frac{\partial^2}{\partial {x_q}^2} + \frac{\partial^2}{\partial {y_q}^2} + \frac{\partial^2}{\partial {z_q}^2} \tag{3.3}$$

Eş.(3.2) 'de;

$$\vec{r}_{ij} = \left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right| \ , \qquad \vec{R}_{AB} = \left|\vec{R}_A - \vec{R}_B\right| \tag{3.4}$$

parçacıklar arasındaki mesafelerdir. Sistemin i 'nci durumu için açılımı $\Psi_i\left(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N\right)$ olan dalga fonksiyonu, $3N$ tane uzaysal $\{\vec{r}_i\}$ koordinatlarına ve toplu bir şekilde $\{\vec{x}_i\}$ olarak elektronların N tane $\{S_i\}$ yörünge koordinatına ve çekirdeğin $3M$ tane uzaysal $\left\{\vec{R}_A\right\}$ koordinatına bağlıdır. Dalga fonksiyonu Ψ_i , kuantum sistemi hakkında bilinen eldeki tüm bilgileri içerebilir. Bu bölümde verilen tüm denklemler herhangi temel fiziksel sabitler olmadan kompakt formda görülebilir. Atomlar ve moleküller ile çalışırken; atomik birimlerden oluşan bir sistemi kullanabiliriz. Bu sistemde fiziksel büyüklükler, temel sabitlerin katları ve bu sabitlerin kombinasyonları olarak ifade edilebilir. Bir elektronun kütlesi m_e ve yükünün büyüklüğü $|e|$, Planck sabiti $\hbar = h/2\pi$ ve geçirgenlik sabiti $4\pi\varepsilon_0$ bu birimlerin başlıcalarıdır (Koch, ve ark., 2001).

Tablo 8. Atomik Birimler (Koch, ve ark., 2001).

Büyüklük	Atomik Birim	SI birimlerinde değeri	Sembolü
Kütle	Elektronun kütlesi	$9{,}1094.10^{-31}\ kg$	m_e
Yük	Elementer yük	$1{,}6022.10^{-19}\ C$	e
Hareket	Planck sabiti$/2\pi$	$1{,}0546.10^{-34}\ js$	$\hbar$
Uzunluk	$4\pi\varepsilon_0\hbar/m_e e^2$	$5{,}2918.10^{-11}\ m$	a_0 (bohr)
Enerji	$\hbar^2/m_e {a_0}^2$	$4{,}3597.10^{-18}\ j$	E_h (hartree)

Az sayıdaki basit sistem için Schrödinger denkleminin analitik olarak çözümü mümkündür ve daha karmaşık sistemler için de nümerik çözümler yapılabilir. Fakat elektron sayıları daha fazla olan atomlarda, büyük moleküllerde veya katılarda nümerik ve analitik çözümler, problemin karmaşık olmasından dolayı imkansız gibidir. Bu karmaşıklığı gidermek için çeşitli yaklaşımlara ihtiyaç duyulmuştur. Born-Oppenheimer 'in 1927 'de çok parçacıklı sistemlerin toplam dalga fonksiyonunun elektronik dalga fonksiyonu biçiminde yazılabileceğini öngörmesiyle, yaklaşım yöntemler geliştirilmeye başlanmıştır. 1957 'de Hartree-Fock teorisinin geliştirilmesi, çok parçacıklı sistemler için toplam enerjinin ve enerjiye bağlı birçok fiziksel ve kimyasal niceliğin, Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümüyle elde edilmesini mümkün kılmıştır. 1964 'te Hohenberg ve Kohn, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) ile sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu, elektron yoğunluğunu yer ve zamanın bir fonksiyonu olarak alıp hesaplama yapma yöntemini geliştirmişlerdir.

3.2. Born–Oppenheimer Yaklaşımı

Born – Oppenheimer yaklaşımında, elektron ve çekirdeğin hareketi ayrı ayrı incelenir. Bu yaklaşıma göre çekirdek, elektronlardan daha ağır olduğu için çekirdeğin hareketi elektronların hareketinden çok daha yavaş olur. Bundan dolayı çekirdeğin konumu elektronların tek tek hareketlerinden etkilenmez. O halde sabit bir çekirdeğin alanında hareket eden elektronları düşünebiliriz. Çekirdek ise durgun olarak kabul edildiğinden dolayı kinetik enerjisi sıfır olarak kabul edilir. Çekirdeğin elektronlar üzerinde etkili bir dış potansiyel meydana getirdiği düşünülür. Bundan dolayı çekirdeğin kinetik enerjisi sıfırdır ve sadece potansiyel enerjileri sabittir. Bu yaklaşımda, N tane elektronun, hareket etmeyen M tane çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülür. Bu nedenle, Eş.(3.2) 'de ikinci terim yani çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilebilir ve son terim olan çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşimi de sabit düşünülerek ihmal edilebilir. Böylece hamiltoniyen denklemi, N tane elektronun, hareket etmeyen M tane çekirdeğin alanındaki hareketini tanımlayan elektronik hamiltoniyene dönüşür:

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \nabla_i{}^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>1}^{N} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.5)$$

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3.6)$$

(Soyalp, F., 2006).

Schrödinger denkleminin $\hat{H}_{elec}$ ile çözümü, Ψ_{elec} elektronik dalga fonksiyonu ve E_{elec} elektronik enerjisine bağlıdır. Çekirdeğin koordinatları Ψ_{elec} içinde açıkça görünmediğinde, Ψ_{elec} 'nin elektronik koordinatlarına bağlı olur. Böylece toplam enerji, elektronik enerji ile sabit olan çekirdeklerin itme terimlerinin toplamına eşit olur.

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc} \quad (3.7)$$

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (3.8)$$

$$\hat{H}_{elec}\Psi_{elec} = E_{elec}\Psi_{elec} \quad (3.9)$$

Elektronlar üzerinden çekirdeğe uygulanan çekici potansiyel yani Eş.(3.6) 'da verilen $\hat{V}_{Ne}$ operatörünün beklenen değeri, sık sık dış potansiyel V_{ext} olarak isimlendirilir ve ; YFT 'nde çekirdeğin alanıyla sınırlı olmamasına rağmen dış manyetik alan veya elektrik alanla sınırlı olabilir. Şu andan itibaren Eş.(3.6) ve Eş.(3.7) 'nin sadece elektronik sorunu ile ilgileneceğimiz için e ve N indislerini atabiliriz (Koch, ve ark., 2001).

Dalga fonksiyonu Ψ, kendiliğinden ölçülemez. Fiziksel bir yorum, sadece dalga fonksiyonunun karesi ile ilişkili olabilir:

$$|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (3.10)$$

$1, 2, 3, .., N$ aynı hacim elemanı $d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$ içinde bulunan olası elektronları temsil eder. Eğer herhangi bir elektronun koordinatları (i ve j) yer değiştirirse; elektronlar ayırt edilemez olacağından, bu olasılık değiştirilmemelidir:

$$\left|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N)\right|^2 = \left|\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)\right|^2 \quad (3.11)$$

Böylece, iki dalga fonksiyonu en fazla $e^{i\emptyset}$ karmaşık moduyla farklılık gösterebilir. Bu ise doğal olarak sadece olasılıkların özdeş olduğunu gösterir ya da işaret değişimine yol açar. Elektronlar, spin=1/2 ile fermiyonlardır ve bu nedenle Ψ , herhangi iki elektronun spin koordinatları ve uzaysal değişim ile uyumlu olmak için antisimetrik olmak zorundadır:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (3.12)$$

Yakında bu antisimetrikliğin, Pauli dışarlama ilkesinin kuantum mekaniğine genellemesi gibi muntazam bir sonuç ile karşılaşacağız. Dalga fonksiyonunun olasılık yorumunun mantıksal bir sonucu olarak, Eş.(3.11) 'de tüm değişkenler üzerinden alınan integral 1 'e eşittir. Başka bir ifadeyle, N tane elektronun uzayda herhangi bir yerde birlikte bulunma olasılıkları kesinlikle 1 'e eşit olmak zorundadır:

$$\int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 \, d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = 1 \quad (3.13)$$

Eş.(3.11) 'i karşılayan dalga fonksiyonu, normalizasyon olduğunu gösterir (Koch, ve ark., 2001).

Born-Oppenheimer yaklaşımı elektronik yapı hesaplamalarında hayati bir rol oynar. Born-Oppenhemir yaklaşımı yaygın olarak kullanılmasına rağmen elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığında geçersizdir. Örneğin; uyarılmış moleküllerde çekirdek o kadar hızlı hareket eder ki, elektron bu hareketi aynı anda fark edemez. Bu durumlarda Hartree-Fock yaklaşımı kullanılır (Soyalp, 2006).

3.2.1. Varvasyon İlkesi

Keyfi bir molekül için Eş.(3.9) ile verilen Schrödinger denkleminin çözümü; ilk olarak hedef sistemin özel hamiltoniyen operatörünü kurmakla mümkündür. Bu amaçla söz konusu sistem için hamiltoniyenin özel parçalarını bilmeliyiz. (3.3) eşitliğini kontrol ettiğimizde, ortaya sadece sistemdeki elektronların atom numaraları (N) olan gerçek moleküllere ve dış potansiyele

(V_{ext}) bağlı bilgiler ortaya çıkar. İkinci yapmamız gereken, molekül içindeki tüm çekirdeklerin yüklerini ve konumlarını tamamen belirlemektir. Kinetik enerjiyi veya elektron-elektron itme etkileşimini temsil eden operatörler gibi, diğer tüm parçalar belirli moleküllerden bağımsız olabilir. İkinci adımda Ψ_i özfonksiyonlarını ve $\widehat{H}$ 'ın E_i özdeğerlerini bulmak zorundayız. Ψ_i belirlendikten sonra, tüm önemli özelikler dalga fonksiyonuna uygun operatörler uygulanarak elde edilir. Ne yazık ki; bu basit ve zararsız görünümlü program neredeyse hiç pratik değildir ve bilinen moleküler ve atomik sistem için Schrödinger denkleminin kesin bir çözümüne uygun bir strateji sunmaz. Yine de, durum tamamen umutsuz değildir. Taban durumunda yani enerjinin en düşük olduğu E_0 durumunda dalga fonksiyonunun Ψ_0 sistematik yaklaşımı için bir tarifi vardır. Bu, kuantum mekaniği uygulamalarında çok önemli bir yer tutan varvasyon ilkesidir.

Standart kuantum mekaniğinden, herhangi bir uygun $\widehat{0}$ operatörü ile temsil edilen ölçülebilir özel bir beklenen değeri kullanarak; karmaşık ta olsa aşağıda verilen Eş.(3.14) ile normalize bir deneme dalga fonksiyonunu düşünebiliriz.

$$\langle\widehat{0}\rangle = \int \dots \int \Psi^*{}_{deneme}\widehat{0}\Psi_{deneme}d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = \langle\Psi_{deneme}|\widehat{0}|\Psi_{deneme}\rangle \qquad (3.14)$$

Burada ilk kez 1958 yılında Dirac tarafından kullanılan integraller için çok elverişli ve sık sık kuantum kimyasında kullanılan bağlantı notasyonunu sunabiliriz. $\Psi^*{}_{deneme}$ ifadesinde $*$, Ψ_{deneme} 'nin kompleks eşleniğini gösterir. Varvasyon ilkesi, Eş.(3.14) üzerinden hesaplanan gerçek taban durum enerjisi E_0 'ın, hesaplanan tahmini bir Ψ_{deneme} enerjisinin üst sınırı olduğunu belirtir.

$$\langle\Psi_{deneme}|\widehat{H}|\Psi_{deneme}\rangle = E_{deneme} \geq E_0 = \langle\Psi_0|\widehat{H}|\Psi_0\rangle \qquad (3.15)$$

Burada eşitlik ancak ve ancak Ψ_{deneme}, Ψ_0 'a eşit olduğunda tutarlıdır (Koch, ve ark., 2001). Sistem Ψ durumda olduğu zaman, beklenen enerji değeri aşağıdaki gibi verilir:

$$E[\Psi] = \frac{\langle\Psi|\widehat{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \qquad (3.16)$$

Burada,

$$\langle \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\vec{x} \tag{3.17}$$

$E[\Psi]$ tam minimizayonu ile izin verilen tüm N elektronlarının dalga fonksiyonları, gerçek taban durumu Ψ_0 ve enerjisini $E[\Psi_0] = E_0$ verecektir. Yani;

$$E_0 = \min_{\Psi \to N} E[\Psi] = \min_{\Psi \to N} \langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \right| \Psi \rangle \tag{3.18}$$

(Koch, ve ark., 2001, Parr, ve ark., 1994, Cuevas, 2003).
Burada, $\Psi \to N$ indisleri, Ψ 'nın izin verilen N-elektron için dalga fonksiyonunu gösterir. Uygun tüm fonksiyonlar üzerinden böyle bir araştırma mümkün değilken; olası tüm fonksiyonların alt kümeleri için varvasyon ilkesini uygulayabiliriz. Genellikle bu alt kümeler (3.18) eşitliğinde minimizasyon gibi bazı cebirsel yapılardan oluşturulabilir. Sonuçta bu özel alt kümelerden elde edilebilir tam dalga fonksiyonu için en iyi yaklaşım olacaktır (Koch, ve ark., 2001). Bir alt kümeyi sınırlayan kısıtlama altında tam bir dalga fonksiyonunun kendiliğinden tespit edilemeyeceğinin fark edilmesi önemlidir. Tipik bir örnek Hartree-Fock yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda alt küme N-spin orbitalin tüm antisimetrik çarpımlarından (Slater Determinantı) oluşur.

Şimdi tamamını özetleyecek olursak; öncelikle N ve V_{ext} bilinenleri ile $\hat{H}$ oluşturabiliriz. En azından Eş.(3.18) 'de verilenler ile taban durum enerjisinin ve sistemin diğer bütün özelliklerinin belirlenmesini sağlayan taban durumu dalga fonksiyonunu elde edebiliriz. Bu şu şekilde ifade edilebilir:

$$\{N, Z_A, R_A\} \Longrightarrow \hat{H} \Longrightarrow \Psi_0 \Longrightarrow E_0 \text{ (ve diğer tüm özellikler)} \tag{3.19}$$

Böylece, N ve V_{ext} tamamen Ψ_0 ve E_0 ile belirlenir ve artık çekirdeğin dış potansiyeli V_{ext} ve elektronların sayısı N 'in bir fonksiyonu olarak taban durum enerjisini;

$$E_0 = E[N, V_{ext}] \tag{3.20}$$

olarak yazabiliriz (Koch, ve ark., 2001, Parr, ve ark., 1994)

3.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları

Bir katıdaki elektronların davranışlarının incelenmesi, katıdaki çok elektronlu dalga fonksiyonlarının hesaplanmasına bağlıdır. Bu ise; zamandan bağımsız Schrödinger denklemleriyle hesaplanabilir ve bu kolay değildir. Çünkü aynı anda yaklaşık olarak 10^{23} tane diferansiyel denklemin çözülmesini gerektirir. Bu zorluğu gidermek için bazı yaklaşımlar sunulmuştur (Aydın, 2015).

3.3.1. Hartree Yaklaşımı

1928 'de Hartree, çözülmesi mümkün olmayan elektronik Schrödinger denklemini basitleştirmek için, çok elektronlu Schrödinger denklemini tek elektronlu Schrödinger denklemine dönüştürerek, denklemi basit hale getirmeye çalıştı. Bunu yaparken, Schrödinger denklemine elektronların etkileşimini ayrı ayrı toplayıp eklemektense; bir elektron üzerine diğer elektronların ortalama etkisini denkleme ekledi. Hartree yaklaşımı ile çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılabilir:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \prod_{i=1}^{N} \Psi_i(\vec{x}_i) \tag{3.21}$$

Ayrıca, i.elektrona etki eden potansiyel, çekirdek ve Hartree potansiyellerinin toplamına eşittir.

$$V_i = V_{nuc} + V_H \tag{3.22}$$

Pauli ilkesine göre, iki elektron aynı kuantum durumunda bulunamazken; Hartree teorisinde (3.20) eşitliğine göre dalga fonksiyonu elektron koordinatları değiş-tokuşu altında antisimetrik değildr. Bunun dışında, iki elektronun aynı anda aynı yerde bulunma ihtimali sonlu bir olasılığa sahiptir; yani elektronun dışındaki diğer elektronların nasıl etkilendiğini gösterememesi bu yaklaşımın başlıca kusurlarındandır (Koch, ve ark., 2001).

3.3.2. Hartree – Fock Yaklaşımı

Temeli bağımsız parçacık modeline dayanan öz-uyumlu alan metodu yani Hartree-Fock yaklaşımını 1928 de Hartree öne sürmüştür. Ancak bu yaklaşımda elektronların yer değişimi dikkate alınmadığından, Fock bu eksikliği gidermeye çalışmıştır. Hartree dalga fonksiyonları simetrik olup Pauli dışarla ilkesini ihmal ederken; HF yaklaşımında herhangi iki elektronun $\vec{x}$ koordinatlarının değişimi açısından kullanılan elektronların dalga fonksiyonun Eş.(3.12) ile verildiği gibi antisimetrik olması gerekir (Kohanoff, 2006).

HF yaklaşımının temel yapısında dalga fonksiyonu temelli kuantum kimyasal yöntemler büyük öneme sahiptir. Bu yaklaşımın ardındaki fiziksel anlayış, YFT 'nin çeşitli yönleriyle analizi için bize çok yardımcı olacaktır. Yukarıda ele alındığı gibi (3.18) eşitliğini, uygun tüm aramaları yaparak N-elektron dalga fonksiyonu aracılığıyla çözmek mümkün değildir. Tam dalga fonksiyonu için, pratikte uygulanabilen mantıklı fiziksel bir yaklaşım sunması için uygun bir alt küme tanımlamamız gerekir. HF 'un planı basit olarak, henüz fiziksel olarak karmaşık çok elektronlu dalga fonksiyonu için güvenilir bir yaklaşım değildir. N-elektron dalga fonksiyonlarının $\Psi_i(\vec{x}_i)$, antisimetrik bir çarpımı ile N-elektron dalga fonksiyonu yaklaşımı oluşur. Bu çarpım genel olarak Slater Determinantı Φ_{SD} ile verilir.

$$\Psi_{HF} \approx \Psi_0 \approx \Phi_{\mathrm{SD}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{x}_1) & \Psi_2(\vec{x}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{x}_1) \\ \Psi_1(\vec{x}_2) & \Psi_2(\vec{x}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{x}_N) & \Psi_2(\vec{x}_N) & \dots & \Psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \tag{3.23}$$

Slater Determinantı' nın sadece köşegen elemanları ile uygun bir gösterimi;

$$\Psi_{HF} \approx \Phi_{\mathrm{SD}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} det\{\Psi_1(\vec{x}_1) \quad \Psi_2(\vec{x}_2) \quad \dots \quad \Psi_N(\vec{x}_N)\} \tag{3.24}$$

şeklindedir. Tek-elektron fonksiyonlarına $\Psi_i(\vec{x}_i)$, spin orbitalleri denir ve bir $\Phi_{\mathrm{i}}(\vec{\mathrm{r}})$ mekansal uzayı ve iki spin fonksiyonundan;$\alpha(s)$ veya $\beta(s)$ birinden oluşur.

$$\Psi(\vec{x}) = \Phi(\vec{r})\sigma(s), \qquad \sigma(s) = \alpha, \beta \tag{3.25}$$

Spin orbitallerin önemli bir özelliği de ortonormal olmalarıdır.

$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1$ ve $\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0$ dır. (3.26)

Hesaplamalarda kolaylık olması için spin orbitalleri de genellikle ortonormal seçilir.

$$\int \Psi_i^*(\vec{x})\Psi_i(\vec{x})d\vec{x} = \langle\Psi_i|\Psi_j\rangle = \delta_{ij} \quad (3.27)$$

Burada, δ_{ij} kroniker delta olup; aşağıdaki gibi verilir:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} i = j\ ise, 1 \\ i \neq j\ ise, 0 \end{cases} \quad (3.28)$$

Spin orbitalleri, $d\vec{r}$ hacim elemanı içinde σ ile verilen spin ve elektronun bulunma olasılığını temsil eden $|\Psi(\vec{x})|^2 d\vec{x}$ olağan fiziksel yorumunu taşır. $(N!)^{-1/2}$ çarpımı, Φ_{SD} 'nda normalizasyon şartının yerine getirilmesini sağlamaktadır. Bir determinantın belirleyici değişiklikleri iki satır veya iki sutunun değişimi üzerine oturdulduğundan dolayı, Slater Determinantı aslında antisimetriktir (Koch, ve ark., 2001).

Şimdi dalga fonksiyonu formuna karar verdik. Sonraki adım en iyi, özellikle düşük bir enerji veren Slater Determinantı'nı bulmak için varvasyon ilkesini kullanmaktır. Slater Determinantı'nın tek esnekliği, spin orbitalleri tarafından sağlanmasıdır. Tek elektron dalga fonksiyonunu kullanan Slater Determinantı'nın kullanılması, varvasyon ilkesini gerçekleştirmesi ve toplam enerjiyi minimize eden bir dalga fonksiyonu kullanması HF yaklaşımının avantajlarındandır. HF yaklaşımında spin orbitalleri $\{\Psi_i\}$, şimdi farklı kısıtlamalar altında ortonormal kalırlar ve ilgili Slater Determinantı ile elde edilen enerji minimum olur.

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{\mathrm{SD}} \to N} E[\Phi_{\mathrm{SD}}] \quad (3.29)$$

Slater Determinantı ile hamiltoniyen operatörünün beklenen değeri, determinant ve hamiltoniyendeki özel terimler ile ilgili parçaların genişletilmesiyle türevlenebilir.

HF enerjisi;

$$E_{HF} = \langle \Phi_{\mathrm{SD}} | \hat{H} | \Phi_{\mathrm{SD}} \rangle = \sum_{i}^{N} \left(i | \hat{h} | i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i}^{N} \sum_{j}^{N} (ii|jj) - (ij|ji) \tag{3.30}$$

ile verilir. Burada, 1/2 faktörü çift toplamı (ij ve ji) gidermek için dahil edilmiştir. Buradan;

$$H_i = \left(i | \hat{h} | j \right) = \int \Psi_i{}^*(\vec{x}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{A}^{M} \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \Psi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \tag{3.31}$$

kinetik enerji ve elektron-çekirdek etkileşimleri nedeniyle oluşan katkıları tanımlanır.

$$J_{ij} = (ii|jj) = \int \int \Psi_i(\vec{x}_1) \Psi_i{}^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j(\vec{x}_2) \Psi_j{}^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \tag{3.32}$$

$$J_{ij} = (ii|jj) = \int \int |\Psi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} \left| \Psi_j(\vec{x}_2) \right|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \tag{3.33}$$

$$K_{ij} = (ij|ji) = \int \int \Psi_i(\vec{x}_1) \Psi_j{}^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j(\vec{x}_2) \Psi_i{}^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \tag{3.34}$$

Bu integraller tamamen reeldir ve aşağıdaki şartı sağlarlar.

$$J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0 \tag{3.35}$$

Burada J_{ij} Coulomb integralini, K_{ij} değiş-tokuş integralini simgeler. Burada çok önemli olan $J_{ij} = K_{ij}$ eşitliğini görebilirz (Parr, ve ark., 1994, Koch, ve ark., 2001). HF yaklaşımına göre, elektronların potansiyellerinin sadece çekirdekten olan uzaklıklarına göre değiştiği varsayılır. Bundan dolayı hesaplanan değerler, gerçek değerlerden her zaman daha fazla çıkar. Eş.(3.30) 'dan E_{HF} , açıkçası spin orbitallerin bir fonksiyonudur. $E_{HF} = E[\{\Psi_i\}]$, Böylece elde edilen denklemlerden, HF diferansiyel denklemi aşağıdaki gibi verilebilir:

$$\hat{f} \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad , \quad i = 1, 2, 3, \ldots, N \tag{3.36}$$

Bu N denklemleri, özdeğer denklemleri görünümündedir ve burada ε_i Lagrange çarpanları, $\hat{f}$ operatörlerinin özdeğerleridir. ε_i , orbital enerjilerinin fiziksel yorumudur. Burada $\hat{f}$ Fock operatörü, etkili bir tek-elektron operatörü olarak aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$\hat{f_i} = -\frac{1}{2}\nabla_i{}^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \tag{3.37}$$

Burada ilk iki terim elektron-çekirdek etkileşiminden gelen kinetik enerji ve potansiyel enerjidir. $V_{HF}(i)$, HF potansiyelidir. Bu potansiyel, i.elektron nedeniyle geriye kalan $N-1$ elektronun maruz kaldığı ortalama itici potansiyeldir. Böylece, hamiltoniyende karmaşık iki-elektron itme operatörü $1/r_{ij}$, basit tek elektron operatörü $V_{HF}(i)$ ile değiştirilebilir. Açıkçası, V_{HF} , iki bileşenden oluşur.

$$V_{HF}(\vec{x}_1) = \sum_j^N \Big(J_j(\vec{x}_1) - K_j(\vec{x}_1)\Big) \tag{3.38}$$

Coulomb operatörü J aşağıdaki gibi belirlenir,

$$J_j(\vec{x}_1) = \int \left|\Psi_j(\vec{x}_2)\right|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \tag{3.39}$$

ve spin orbitallerinde Ψ_j başka elektronun yaydığı ortalama yük nedeniyle $\vec{x}_1$ pozisyonundaki elektronun potansiyelini temsil eder. Elektronun $d\vec{x}_2$ hacim elemanı içinde bulunma olasılığının $\left|\Psi_j(\vec{x}_2)\right|^2 d\vec{x}_2$ olduğunu hatırlayalım. Böylece, belirli bir $\vec{x}_1$ noktasındaki elektron ile başka bir $\vec{x}_2$ pozisyonundaki elektron arasındaki mesafeye tekabül eden Coulomb itmesi, uzayda olası başka bir elektronun bulunduğu nokta ile ağırlaştırılmıştır. Sonuç olarak, bu etkileşimler tüm uzay ve spin koordinatlar üzerine entegre edilmiştir. Bir spin orbitali $\Psi_i(\vec{x}_1)$ üzerine $J_j(\vec{x}_1)$ uygulanmasının sonucu, sadece $\vec{x}_1$ pozisyonunda Ψ_i 'nin değerine bağlıdır, bu operatörler ve eş potansiyel yerel olarak adlandırılır. Eş.(3.38) 'de ikinci terim, HF potansiyeline değiş-tokuş'un katkılarıdır. Değiş-tokuş operatörü $\widehat{K}$ hiçbir klasik yoruma sahip değildir ve

sadece bir spin orbitali üzerinde çalışıldığı zaman ki etkileri yoluyla tanımlanabilir.

$$\widehat{K}_j(\vec{x}_1)\Psi_i(\vec{x}_1) = \int \Psi_j{}^*(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\Psi_i(\vec{x}_2)d\vec{x}_2\Psi_j(\vec{x}_1) \tag{3.40}$$

Yukarıdaki tanımdan da görüldüğü gibi, $\widehat{K}_j(\vec{x}_1)$ iki spin orbitalinde değişkenlerin değişimine yol açar. Ayrıca $\Psi_i(\vec{x}_1)$ üzerinde $\widehat{K}_j(\vec{x}_1)$ ile yapılan operasyonun sonucunda Ψ_i , $\vec{x}_2$ ile ilişkili olduğunda uzayda tüm noktalar üzerinde Ψ_i 'nin değerine bağlıdır. Sonuç olarak; bu operatör ve eş değişim potansiyeli yerel olmayan olarak isimlendirilir (Koch, ve ark., 2001).

3.3.2.1. Korelasyon Enerjisi

Etkileşen çok elektronlu bir sistem için tam dalga fonksiyonu, asla tek bir determinant veya birkaç determinantın basit bir kombinasyonu değildir. Bundan dolayı, HF teorisinde etkileşim enerjisinin hesaplanmasındaki hata, korelasyon enerjisi olarak isimlendirilir.

$$E_{cor}{}^{HF} = E_0 - E_{HF} \tag{3.41}$$

Burada E_0 taban durum enerjisidir. HF enerjisi varvasyonel metodla hesaplandığı için, $E_{HF} \geq E_0$ dır. Bu nedenle korelasyon enerjisi negatiftir (Parr, ve ark., 1994).

3.3.2.2. Elektron Yoğunluğu

Dalga fonksiyonunun (3.10) eşitliğinden olasılık yorumu, elektron yoğunluğuna $\rho(\vec{r})$ sebep olur. Uzaysal değişkenlerden biri hariç olmak üzere tüm elektronların spin koordinatları üzerinden alınan çoklu integral olarak ta tanımlanır. Hacim elemanı $d\vec{r}$ içinde N elektrondan herhangi birinin bulunma olasılığı ile belirlenir. Açıkçası, $\rho(\vec{r})$ olasılık yoğunluğudur. Ancak elektronlar ayırt edilemez olduğundan; belli bir elektronun bu hacim elemanı içindeki bir pozisyonda bulunma olasılığı, olasılığın N katıdır.

$$\int \rho(\vec{r})\, d\vec{r} = N \tag{3.42}$$

$\rho(\vec{r})$ toplam elektronların sayısına göre integrali sonsuza kadar alınabilen ve sadece üç uzaysal değişkeni negatif olmayan bir fonksiyondur. $\rho(\vec{r} \to \infty) = 0$ $\rho(\vec{r})$ gözlemlenebilir, örneğin X-ışını kırınımı ile deneysel olarak ölçülebilir. Önemli bir diğer özellik ise; herhangi bir pozisyondaki bir atom için $\rho(\vec{r})$ 'nin çekirdeğin pozitif yükü nedeniyle çekici kuvvete uygulanan sonlu bir değer ile maksimumu sergilemesidir. Ancak bu pozisyonların yoğunluk gradyentinin kesikli ve zirve sonuçları vardır. Bu zirve, hamiltoniyende $r_{iA} \to 0$ olduğunda; $-Z_A/r_{iA}$ kısmının tekil bir sonucu olarak ortaya çıkar. Bu zirvenin çekirdeğin yükü ile aşağıdaki gibi yakından ilişkisi vardır:

$$\lim_{r_{iA}\to 0} [\nabla_r + 2Z_A]\, \tilde{\rho}(\vec{r}) = 0 \tag{3.43}$$

Burada, $\tilde{\rho}(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$ 'nin küresel ortalamasıdır. Çekirdeklerden uzak mesafeler için de üstel asimptotik ifadeler kullanılır, $\rho(\vec{r}) \sim exp\left[-2\sqrt{2\mathrm{I}}|\vec{r}|\right]$. Burada, I tam iyonlaşma enerjisidir (Cuaves, 2003).

3.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları

Bir önceki bölümde anlatılan yaklaşımlara paralel olarak, L. H. Thomas ve E. Fermi, yaklaşık olarak Hartree (1927 – 1928) ile aynı zamanlarda tam elektron yoğunluğunu çok cisim probleminin temel değişkeni olarak alabilecekleri fikrini ileri sürdüler. Bu fikirden hareketle 1927 de Thomas ve 1928 de Fermi, tek-elektron orbitallerine gerek duymadan , yoğunluk için bir diferansiyel denklem türettiler. Orijinal Thomas-Fermi yaklaşımı aslında çok ilkeldi ve elektronların kinetik enerjisi için kullanılan yaklaşım, kısıtlamalara bağlı olarak sürdürülemedi. Ancak bu, son zamanlarda özellikle son yirmi yılda yoğun madde fiziğinde elektronik yapı hesaplamaları için tercih edilen ve ayrıca kuantum kimyası tarafından da kabul gören YFT'nin sonraki gelişimi için temel oldu (Kohanoff, 2006). Ardından Hohenberg-Kohn (1964) ve Kohn-Sham (1965) yapmış oldukları çalışmalarla katının veya molekülün enerjisini hesaplarken kullanılan çok parçacıklı dalga fonksiyonlarını temel değişken olarak almanın

problemin çözümünü güçleştireceğini ileri sürerek, dalga fonksiyonunun yerine yer ve zamanın bir fonksiyonu olarak elektron yoğunluğunu temel değişken olarak alıp; YFT 'nin temelini attılar.

YFT 'nin kullanıldığı yaklaşımda temel değişken olarak çok parçacık dalga fonksiyonunun yerine, tek parçacık yoğunluğu kullanılır. $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu, sadece üç uzaysal koordinatın fonksiyonu olduğu için; çok büyük sistemlerdeki hesaplamalarda bile YFT kolaylık sağlar. YFT yer ve zamanın bir fonksiyonu olan yük yoğunluğunu temel değişken olarak ele alıp; çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirler. Taban durum özellikleri ise zamandan bağımsız Schrödinger denklemiyle çözülür. Yani atom, molekül ve katı yapıların enerjisini kuantum mekaniksel yasalardan faydalanarak bulur. Hesaplanan enerji ise yapının denge durumu, termodinamik özellikleri, elastik sabitleri ve bunlar gibi bir çok fiziksel özelliğe cevap olabilecek fonksiyonlar üretir (Soyalp, 2006).

3.4.1. Thomas – Fermi Teorisi

1927 'de Thomas ve ondan bağımsız olarak 1928 'de Fermi, elektron yoğunluğu açısından bir sistemin elektronik enerjisinin hesaplanması için homojen bir elektron gazına dayanarak toplam enerji için bir fikir sundular. Fikir, aşağıdaki gibi verilen homojen olmayan bir sistem için benzer nicelikler inşa etmektedir.

$$E_\alpha[\rho] = \int \rho(r)\, \varepsilon_\alpha[\rho(r)]dr \qquad (3.44)$$

Burada, $\varepsilon_\alpha[\rho(r)]$ uzaydaki her noktada yoğunluk ile varsayılan değerde yerel olarak hesaplanan kinetik, değişim ve korelasyon (α) katkılarının enerji yoğunluğudur. Böylece ilk kez yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) önerilmiş oldu. Yukarıdaki ifadede köşeli parantez, enerji ve elektron yoğunluğu üzerinde enerji yoğunluğuna bağlı bir fonksiyon belirtir. Bir homojen elektron gazının elektron yoğunluğu, Fermi enerjisine $(\in_F)$ aşağıdaki bağıntıyla bağlıdır:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \in_F{}^{3/2} \tag{3.45}$$

ve kinetik enerji; $T = 3\rho \in_F/5$ tir. Böylece kinetik enerji yoğunluğu;

$$t[\rho] = \frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2)^{2/3}\rho^{2/3} \tag{3.46}$$

Bu nedenle de YYY kinetik enerjisi;

$$T_{TF} = C_F \int \rho^{5/3}(r)\, dr \tag{3.47}$$

olur. Burada, $C_F = 3(3\pi^2)^{2/3}/10 = 2.871$ hartree (hidrojen atomunun ikinci iyonlaşma enerjisine yani 27.21 eV'a eşdeğer olan enerjinin atomik birimi) 'dır. Buna göre; atom numarası Z olan N elektronlu bir atom için Thomas-Fermi enerjisinin fonksiyonu;

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int \rho^{5/3}(\vec{r})\, d\vec{r} - Z\int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tag{3.48}$$

olarak yazılabilir. Değişim, homojen elektron gazı için Slater ifadesi dikkate alınarak; oldukça düzgün bir biçimde bu aynı yerel tablonun içine dahil etmiştir.

$$E_x[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(r) dr \tag{3.49}$$

Burada, $C_x = 3(3/\pi)^{1/3}/4 = 0.739$ hartree 'dır. Thomas-Fermi teorisinin, değiş-tokuş ve korelasyon terimlerini dikkate almaması üzerine; Dirac bu eksikliği gidermiştir. Değişim, bu yaklaşımın bu düzeyinde düzenlendiğinde Thomas-Fermi-Dirac teorisi adını alır. Korelasyon da elektron gazının herhangi bir yerel yaklaşımı kolayca kullanılarak dahil edilebilir.

$$E_C[\rho] = -0.056 \int \frac{\rho^{4/3}(r)}{0.079 + \rho^{1/3}(r)} dr \tag{3.50}$$

Burada tüm sayısal sabitler, atomik birimlerden elde edilmiştir. Böylece bu yaklaşımlar, çok cisim enerjisi ifadesi olan;

$$E = T + V_{ext} + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_x \tag{3.51}$$

denkleminde yerine yazılırsa;

$$E_{TFD}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r)\, dr + \int \rho(r) V_{ext}(r)\, d\vec{r} + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$-C_x \int \rho^{4/3}(r) d\vec{r} + E_C[\rho] \tag{3.52}$$

elde edilir. Buradan elektronik yoğunluk sayesinde elektronik değerlerin sadece E_{TFD} 'ye bağımlılığı görülebilir. Bu anlamda bu fonksiyon bir yoğunluk fonksiyonudur denilebilir (Kohanoff, 2006).

Bu basit Thomas-Fermi modelinin önemi, yoğunluk ve taban durum enerjisini hesaplamada iyi performans sergileyememesi; ancak enerjinin sadece elektron yoğunluğu kullanılarak daha iyi bir şekilde tespit edilebilmesidir.

3.4.2. Hohenberg – Kohn Teoremi

1964 yılında Hohenberg ve Kohn, çok elektron dalga problemini çözüme kavuşturmak için, değişim yaklaşımı içinde temel bir değişken almayı önerdiler ve bu değişkeni de elektron yoğunluğu olarak aldılar. Buna göre sistemin temel durumu, toplam enerjiyi minimum yapacak elektron yoğunluğu dağılımıyla tanımlanabilir. Ayrıca Hohenberg ve Kohn, sistemin diğer temel özelliklerini de elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gösterdiler. Bu teorem iki kısımdan oluşur. Birincisi, dış potansiyel ve elektron yoğunluğu arasında kullanılan ilişkiye, ikincisi, varvasyon ilkesinin kullanımına dayanır (Parr, ve ark., 1994).

3.4.2.1. Birinci Hohenberg – Kohn Teoremi

Birinci Hohenberg-Kohn teoremi, çok cisim probleminin taban durum özelliklerini sadece üç uzaysal koordinata bağlı elektron yoğunluğuna göre belirler. Teorem, elektron yoğunluğunu ve sistemin bütün özelliklerini benzersiz

hamiltoniyen operatörünün belirlediğini kanıtlar. Bu birinci teorem, $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli durumunun eşşiz bir $\rho(\vec{r})$ fonksiyonu olduğunu belirtmektedir. Dış potansiyel H 'ı belirlediği için bir çok parçacığın taban durumunun eşsiz $\rho(\vec{r})$ fonksiyonu olduğunu görebiliriz (Koch, ve ark., 2001).

Bir sabitten daha fazla farklılık gösteren $V_{ext}(\vec{r})$ ve $V_{ext}{}'(\vec{r})$ şeklinde iki farklı dış potansiyel düşünelim. Her birinin temel taban durumu için benzer $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun verildiğini düşünürsek; iki hamiltoniyenin (H ve H') taban durum yoğunluklarının aynı olmasına rağmen normalize dalga fonksiyonlarının (Ψ ve Ψ') farklı olacağı görülecektir.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad , \quad \hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}{}' \tag{3.53}$$

Benzer şekilde, taban durum enerjileri de sırasıyla E_0 ve $E_0{}'$ olup; $E_0 \neq E_0{}'$ dır. Her iki dalga fonksiyonunun benzer elektron yoğunluğuna sebep olduğunu farz edelim. Bu;

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 \, ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \tag{3.54}$$

birer dalga fonksiyonunun karesinden elde edilen yoğunluğun düzenlenmesi ile iyi bir olasılıktır (Parr, ve ark., 1994, Koch, ve ark., 2001, Bo, 2008). H için bir deneme dalga fonksiyonunu Ψ' olarak alırsak; varvasyon ilkesinin etkisiyle,

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle$$

$$= E_0{}' + \int \rho(\vec{r}) \, [V_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}{}'(\vec{r})] d\vec{r} \tag{3.55}$$

elde edilir. Benzer biçimde $\hat{H}$ için bir deneme dalga fonksiyonunu Ψ olarak alırsak;

$$E_0{}' < \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle$$

$$= E_0 + \int \rho(\vec{r}) \, [V_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}{}'(\vec{r})] d\vec{r} \tag{3.56}$$

olacaktır ve Eş.(3.55) ile Eş.(3.56) toplanırsa; $E_0 + E_0{}' < E_0 + E_0{}'$ çelişkisi elde edilecektir. Bu nedenle farklı iki dış $V_{ext}(\vec{r})$ potansiyeli için, $\rho(\vec{r})$ taban durumları

aynı verilemez (Koch, ve ark., 2001, Cuevas, 2003, Parr, ve ark., 1994, Kohanoff, 2006). Böylece $\rho(\vec{r})$; N, $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli, $T[\rho]$ kinetik enerji, $V[\rho]$ potansiyel enerji ve $E[\rho]$ toplam enerji gibi birçok taban durum özelliklerini belirler. Kısacası, bir dış potansiyel tarafından belirlenen sistemin bütün özellikleri taban durum yoğunluğu ile belirlenir.

Şimdi toplam enerjiyi elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak alalım:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{Ne}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\, V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho] \tag{3.57}$$

Hohenberg-Kohn fonksiyoneli, kinetik enerji ve elektron-elektron itme operatörünün toplamı ile taban durumu dalga fonksiyonuna yoğunluk ile bağlıdır.

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee} = \langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} \right| \Psi \rangle \tag{3.58}$$

$F_{HK}[\rho]$, sadece ρ 'ya bağlıdır ve herhangi bir $V_{Ne}(\vec{r})$ dış potansiyelinden bağımsızdır. "Ne" çekirdeğe bağlı etkileşimler ile tam olarak tanımlanabilen mevcut dış potansiyelin özel bir türünü simgeler. Bu, $F_{HK}[\rho]$ fonksiyoneli, YFT için mükemmel bir olgudur. Eğer bilinirse; Schrödinger denklemi tamamen çözülmüş olurdu. Bu fonksiyonların açık formu, ne yazık ki kapalı formunu tamamen yalanlar (Koch, ve ark., 2001, Bo, 2008).
Ancak,

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl} = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \tag{3.59}$$

ifadesinden, klasik elektron-elektron Coulomb itme enerjisini çıkarabiliriz ve böylece, E_{ncl} klasik olmayan elektron-elektron etkileşiminin katkısı kalır. $T[\rho]$ ve $E_{ncl}[\rho]$ fonksiyonlarının açık formu, YFT 'nin başlıca değişkenleridir (Bo, 2008).

3.4.2.2. İkinci Hohenberg – Kohn Teoremi

Şimdiye kadar üzerinde durduğumuz taban durum yoğunluğu, temel ilkeler ile ilgili tüm özellikleri elde etmek için yeterli oldu. Fakat, belli bir

yoğunluğun aradığımız gerçek taban durum yoğunluğu olduğundan nasıl emin olabiliriz? 1964 'te Hohenberg ve Kohn' un ikinci teoremi bu problemin üstesinden nasıl gelineceğini kanıtlamıştır. Açıkçası bu teorem, sistemin taban durum enerjisini veren, ancak ve ancak giriş yoğunluğu gerçek taban durum yoğunluğu ρ_0 ise en düşük enerjiyi veren $F_{HK}[\rho]$ durum fonksiyonelidir. Bu varvasyon ilkesinden başka bir şey değildir.

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\check{\rho}] \tag{3.60}$$

Ancak varvasyon ilkesinin uygulanabilirliği, taban durumu ile sınırlıdır. Dolayısıyla, uyarılmış durumlar için bu strateji kolaylıkla aktarılamaz. Başka bir ifadeyle bunun anlamı;

$$\check{\rho}(\vec{r}) \geq 0\,, \qquad \int \tilde{\rho}\,(\vec{r}) d\vec{r} = N \tag{3.61}$$

gibi herhangi bir sınır koşulunu sağlayan ve bazı dış potansiyeller V_{ext} ile ilişkili olan herhangi bir deneme yoğunluğu $\check{\rho}(\vec{r})$ için, gerçek taban durum enerjisi E_0 , bir üst sınırı temsil eden;

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \tag{3.62}$$

Eş.(3.61) ve Eş.(3.62) 'den elde edilen enerjidir (Cuevas, 2003).

Eğer E_0 ,

$$E_0[\rho] = \int \rho_0\,(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0] \tag{3.63}$$

denkleminin içine sokulursa; sonuçlanır.

Dalga fonksiyonu için belirlenen varvasyon ilkesinin kullanımı ile, Eş.(3.60) 'ın kanıtı kolaylaşır. Herhangi bir deneme yoğunluğunun $\check{\rho}(\vec{r})$, kendi hamiltoniyenini $\widehat{H}$ ve kendi dalga fonksiyonunu Ψ tanımladığını hatırlayalım. Bu dalga fonksiyonu, artık gerçek dış potansiyelden oluşturulan hamiltoniyen için deneme dalga fonksiyonu olarak adlandırılır.

Böylece;

$$\langle \breve{\Psi} | \hat{H} | \breve{\Psi} \rangle = T[\breve{\rho}] + E_{ee}[\breve{\rho}] + \int \breve{\rho}\,(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r}$$

$$= E[\breve{\rho}] \geq E_0[\rho] = \langle \breve{\Psi}_0 | \hat{H} | \breve{\Psi}_0 \rangle \qquad (3.64)$$

olur (Koch, ve ark., 2001, Parr, ve ark., 1994). Kısacası, bir dış potansiyel ile belirlenen sistemin tüm özellikleri, taban durum yoğunluğu ile hesaplanabilir ve izin verilen tüm yoğunluklar için sistemin taban durum yoğunluğu ancak ve ancak gerçek taban durum yoğunluğuna eşit ise; $\breve{\rho}(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$, ρ yoğunluğu ile ilşkili ve Eş.(3.63) olarak bilinen taban durum enerjisinin minimum değerine ulaşılır.

3.4.3. Kohn – Sham Yaklaşımı

Hohenberg-Kohn teoremi ilk prensip ilkeler içinde taban durum yoğunluğundan elde edilen toplam enerji için bir kanıt sağlamasına rağmen, $\rho(\vec{r})$ veya $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ 'nin nasıl elde edildiği ile ilgili bilgi veremiyordu. 1965 te Kohn ve Sham, YFT 'ni pratik elektronik yapı teorisinin içine transfer ettiler (Bo, 2008). Kohn ve Sham metodu, orbitaller yolu ile kinetik enerji için yoğunluk fonksiyoneli oluşturma güçlüğünü ortadan kaldırır. Kohn-Sham metodu, zor olan çok cisim problemini, matematiksel olarak Hartree-Fock denklemlerine benzeyen bir elektron denklem takımına indirger (Soyalp, 2006).

Kohn-Sham denklemleri, değişim-korelasyon fonksiyoneli tarafından belirlenen etkin bir tek parçacık potansiyelinde elektron-elektron karmaşıklığını giderir. Bu potansiyel, "Kohn-Sham Tek Parçacık Potansiyeli" 'dir. Önceki bölümlerde, bir atomik veya moleküler sistemin taban durum enerjisinin;

$$E_0 = \min_{\rho \to N} \left(F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right) \qquad (3.65)$$

şeklinde yazılabileceğini gördük. Burada, $F[\rho]$ evrensel fonksiyoneli, kinetik enerji katkılarını, klasik Coulomb etkileşimini ve kendi kendine öz uyumlu klasik

olmayan kısmını, değişim ve elektron korelasyon etkilerini içeren kapsamlı bir fonksiyondur.

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \tag{3.66}$$

Bunlardan sadece $J[\rho]$ bilinmektedir. Burada asıl sorun $T[\rho]$ ve $E_{ncl}[\rho]$ ifadelerini bulmaktır. Bu aşamada Thomas-Fermi modeli, YFT için iyi bir örnek olabilir. Ancak, zayıf kinetik enerji yaklaşımı nedeniyle gerçekten çok kötü performansa sahiptir. Bunu Kohn ve Sham 1965 'te gidermeye çalışmıştır. Bunu anlamak için, Hartree-Fock yaklaşımına geri dönelim. Orada, dalga fonksiyonumuz N-spin orbitalden oluşan bir tek Slater determinantıydı. Bu determinant aynı zamanda, etkileşim içinde olmayan N elektronlu hayali bir sistemin tam dalga fonksiyonu olarak görüldü. Dalga fonksiyonunun bu tipi için kinetik enerji kesinlikle aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$T_{HF} = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\langle\Psi_i|\nabla^2|\Psi_i\rangle \tag{3.67}$$

Bu ifadede görülen Ψ_i HF spin orbitalleri, E_{HF} 'un beklenen değeri minimum olacak şekilde seçilir.

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{\mathrm{SD}\to\mathrm{N}}}\langle\Phi_{SD}\big|\hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}\big|\Phi_{SD}\rangle \tag{3.68}$$

(Koch, ve ark., 2001).

YFT için önemli olan, etkileşim içinde olmayan fermiyonlar için etkileşim içinde olan sistemimizin büyük bir bölümünü yukarıdaki kinetik enerjiyi kullanarak hesaplayabilmektir. Daha önemli olan sonraki adım, yukarıda verilen etkileşim içinde olmayan fermiyonlar; Slater determinantlarıdır. Böylece, yerel bir $V_S(\vec{r})$ potansiyeli içinde bir hamiltoniyenle etkileşim içinde olmayan bir sistemin kurulması mümkündür.

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{N}{\nabla_i}^2 + \sum_{i}^{N}V_S\,(\vec{r}_i) \tag{3.69}$$

Bu hamiltoniyen operatörü, herhangi bir elektron-elektron etkileşimi içermez, aslında, etkileşim içinde olmayan bir sistemi tanımlar. Buna göre, kendi taban durumu dalga fonksiyonu bir Slater determinantı ile temsil edilir.

$$\hat{f}^{KS}\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \tag{3.70}$$

$\hat{f}^{KS}$, tek elektron Kohn-Sham operatörü olup;

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_S(\vec{r}) \tag{3.71}$$

ile verilir. Gerçekten ilgili olduğumuz bu yapay sistemin bağıntısı, kesinlikle gerçek hedef sistemimiz olan, etkileşim içindeki elektronların taban durum enerjisine eşit olan kare orbitallerin toplamından elde edilen yoğunluk gibi V_S potansiyel etkisinin seçilmesiyle şimdilik belirlenmiştir.

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_S |\Psi_i(\vec{r}, S)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \tag{3.72}$$

(Koch, ve ark., 2001).

3.4.3.1. Kohn – Sham Denklemleri

Şimdi orijinal problemimize geri dönelim. Yapılması gereken, kinetik enerjinin saptanması için en iyi yolu bulmaktır. Kohn ve Sham'ın fikri oldukça zekiceydi. Belli bir potansiyelden kinetik enerjiyi tam olarak hesaplamak mümkün olmadığı için Kohn ve Sham'ın fikri gerçekten de iyi bir yaklaşımdı. Onlar gerçek bir yoğunluk ile etkileşim içinde olmayan referans sisteminin gerçek kinetik enerjisini Eş.(3.67) 'den elde etmek için bir etkileşim önerdiler.

$$T_S = -\frac{1}{2}\sum_i^N \langle\Psi_i|\nabla^2|\Psi_i\rangle \tag{3.73}$$

(Koch, ve ark., 2001).

Sistemler benzer yoğunlukları kullansa bile etkileşim içinde olmayan kinetik enerji, etkileşimli sistemin gerçek kinetik enerjisine eşit değildir. $T_S \neq T$
Kohn ve Sham, $F[\rho]$ fonksiyonelini aşağıdaki gibi ayrıştırmak için hesaplamalar yaptılar.

$$F[\rho](\vec{r}) = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \tag{3.74}$$

Burada, sözde değişim-korelasyon enerjisi $E_{XC}[\rho]$, Eş.(3.74) yardımı ile aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \tag{3.75}$$

Gerçek kinetik enerjinin artan kısmı T_C , sadece klasik olmayan elektrostatik katkılara ilave edilir. Başka bir ifadeyle, değişim-korelasyon enerjisi E_{XC} , bilinmeyen herşeyi içeren bir fonksiyondur (Koch, ve ark., 2001, Cuevas, 2003, Parr, ve ark., 1994).

Şimdi asıl soru şu: Etkileşim içinde olmayan referans sisteminde eşsiz orbitalleri nasıl belirleyebiliriz? Başka bir deyişle, herhangi bir gerçek sistemde aynı yoğunlukla karekterize edilen Slater determinatı ile sağlanan bir V_S potansiyelini nasıl tanımlayabiliriz? Bu problemin çözümü için Eş.(3.74) ile tarif edilen ayırma koşulları içinde, etkileşim sisteminin enerjisi için aşağıdaki ifadeyi yazalım:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho]$$

$$= T_S[\rho] + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int V_{Ne}\,\rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_i^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2}\sum_i^N \sum_j^N \int\int |\Psi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} \left|\Psi_j(\vec{r}_2)\right|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$+E_{XC}[\rho(\vec{r})] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\Psi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \tag{3.76}$$

(Cuevas, 2003).

Burada sadece büyük bilinmeyen E_{XC} terimi açık bir şekilde verilebilir. Benzer biçimde Hartree-Fock yaklaşımı içinde, şimdi varvasyon ilkesini uygulayabilir ve $\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle = \delta_{ij}$ genel kısıtlamaları altında bu enerji ifadesini en aza indirmek için Ψ_i orbitallerinin sırasıyla hangi koşulları yerine getirmesi gerektiğini sorabiliriz. Sonuç olarak, Kohn-Sham denklemleri;

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}\right]\right)\Psi_i = \left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_S(\vec{r}_1)\right)\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \quad (3.77)$$

olarak ortaya çıkar (Koch, ve ark., 2001, Cuevas, 2003, Parr, ve ark., 1994).
Bu denklemi, etkileşim içinde olmayan referans sisteminden tek parçacık denklemleri ile kıyaslarsak; köşeli parantezlerin içindeki ifadelerin Eş.(3.71) 'den dolayı $V_S(\vec{r})$ ile özdeş olduğu görülebilir ve burada $V_S(\vec{r})$ potansiyeli $V_{eff}(\vec{r})$ etkin potansiyeline eşittir.

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_S(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (3.78)$$

Burada aşağıda Eş.(3.79) ile verilen V_{XC}, Eş.(3.77) ile verilen $\varepsilon_i\Psi_i$ ve Eş.(3.72) ile verilen $\rho(\vec{r})$ denklemlerine Kohn-Sham denklemleri denir (Koch, ve ark., 2001).

Eş.(3.77) ve Eş.(3.78) 'in çeşitli katkıları öğrenildikten sonra, sahip olduğumuz V_S potansiyel kavramına tek parçacık denklemlerini eklememiz gerekir. Bu da, orbitalleri ve bunlardan dolayı taban durum yoğunluğunu ve taban durum enerjisini Eş.(3.76) ile belirler. V_S 'nin yoğunluğa bağlı olduğu ve bu nedenle Kohn-Sham denklemlerinin yinelenerek çözülmesi gerektiği unutulmamalıdır. Değişim-korelasyon potansiyeli V_{XC}, ρ 'ya göre E_{XC} fonksiyonunun türevi olup, aşağıdaki gibi verilir:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho} \quad (3.79)$$

Eğer E_{XC} ve V_{XC} 'nin kesin formları bilinseydi; Kohn-Sham yaklaşımının tam enerjiye yol açaçağını fark etmek açısından çok önemli olacaktı. Açıkçası, en

yüksek yörüngeyi işgal eden orbitaller dışında, Kohn-Sham orbitalleri hiçbir fiziksel öneme sahip değildir (Cuevas, 2003).

3.4.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı(YYY), tüm değişim-korelasyon yaklaşımlarının temelidir. Bu modelin merkezinde, değişmeyen bir elektron gazı fikri yatar. Bu sistemde nötr bir topluluk içindeki elektronlar, arka planda pozitif bir yük dağılımı üzerinde hareket eder. YYY 'nın temel fikri, aşağıda verilen E_{XC} formu şeklinde yazılabilir. YYY 'nda bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve her noktadaki elektronun, çevresinde yer alan aynı yoğunluğa sahip diğer elektronlarla aynı çok cisim etkileşimine maruz kaldığı varsayılır. Böylece, değiş-tokuş korelasyon enerjisi, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali ile hesaplanabilir (Cuevas, 2003).

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \in_{XC} \left(\rho(\vec{r})\right) d\vec{r} \tag{3.80}$$

Böylece, değişim-korelasyon potansiyeli;

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho(\vec{r})} = \in_{XC} \left(\rho(\vec{r})\right) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \in_{XC} (\rho)}{\partial \rho} \tag{3.81}$$

olarak yazılır (Parr, ve ark., 1994). Burada $\in_{XC} \left(\rho(\vec{r})\right)$, değişmeyen elektron gaz yoğunluğunun yani $\rho(\vec{r})$ 'nin parçacık başına düşen değişim-korelasyon enerjisidir. Parçacık başına bu enerji, büyük olasılıkla bu yoğunluk pozisyonlarında bir elektron içerir. $\in_{XC} \left(\rho(\vec{r})\right)$ miktarı, değişim ve korelasyon katkıları içinde bölünmüş olabilir:

$$\in_{XC} \left(\rho(\vec{r})\right) = \in_{X} \left(\rho(\vec{r})\right) + \in_{C} \left(\rho(\vec{r})\right) \tag{3.82}$$

Belirli bir yoğunluğa sahip homojen bir elektron gazı içinde bir elektronun enerji alış-veriş 'ini temsil eden $\in_X$ değişim parçası, ilk olarak 1920 yılının sonlarında Bloch ve Dirac tarafından elde edilmiştir.

$$\in_X = -\frac{3}{4}\left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}\right)^{1/3} \tag{3.83}$$

$\in_C$ kısmı ise, korelasyon parçası olarak bilinir (Koch, ve ark., 2001, Cuevas, 2003).

Hesaplamalar, YYY 'nın atomun iyonlaşma enerjisini, moleküllerin ayrışma ve bağlanma enerjilerini tipik olarak %10-20 oranında hassas bir doğrulukla verdiğini göstermiştir. Ancak YYY 'nın tipik olarak %2 gibi bir doğrulukla moleküllerin ve katıların bağ uzunluklarını verir. Bu makul doğruluk oranlarına rağmen YYY, kimyadaki birçok uygulama için yetersizdir. YYY, ayrıca etkileşim etkilerinin hakim olduğu ağır fermiyonlar gibi sistemlerde başarısız olabilir (Cuevas, 2003).

3.4.5. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı

Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY), yoğunluk eğiminin büyük değerlerinde yerel yaklaşımın yetersiz kalması durumunda kullanılır. YYY 'nın ötesine gitmek için ilk mantıklı adım, sadece belli bir $\vec{r}$ noktasında, $\rho(\vec{r})$ yoğunluğu ile ilgili bilgilerin kullanımı değildir; fakat şarj yoğunluğunun eğimi ile ilgili bilgilerle yoğunluğu tamamlamak için, homojen olmayan $\nabla\rho(\vec{r})$ gerçek elektron yoğunluğunu hesaba katmak gerekir. Bu yaklaşımın genel formu;

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta)\, d\vec{r} \tag{3.84}$$

olarak verilir. Burada, α ve β spin indisleridir. Uygulamada E_{XC}^{GGA} genellikle değişim ve korelasyon katkılarına bölünür ve iki terim için yaklaşımlar ayrı ayrı aranır.

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \tag{3.85}$$

Bu fonksiyonellerden bazıları herhangi bir fiziksel modele dayalı değildir. Başka bir deyişle, E_X^{GGA} ve E_C^{GGA} gerçek formları, genellikle bu fonksiyonellerin fiziksel olarak anlaşılmasına yardımcı olmaz. Değişim kısmını tekrar yazarsak;

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(S_\sigma)\, {\rho_\sigma}^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \tag{3.86}$$

F fonksiyonunun argümanı σ , spin için indirgenmiş gradiyent (eğim) yoğunluğudur.

$$S_\sigma(\vec{r}) = \frac{|\nabla \rho_\sigma(\vec{r})|}{{\rho_\sigma}^{4/3}(\vec{r})} \tag{3.87}$$

Eş.(3.87) ile verilen $S_\sigma(\vec{r})$, homojen olmayan yerel bir parametre olup; boyutsuz yoğunluk eğimidir. S_σ , büyük eğimler için sadece büyük değer almaz; çekirdekten kaynaklanan dış katkılar gibi küçük yoğunluklar bölgesinde de büyük değerler alır. Benzer şekilde, bağlanma bölgeleri gibi büyük yoğunluk bölgelerinde de küçük eğimler için, S_σ küçük değerler olarak ortaya çıkar. Homojen elektron gazı için ise, her bölgede $S_\sigma = 0$ dır (Koch, ve ark., 2001).

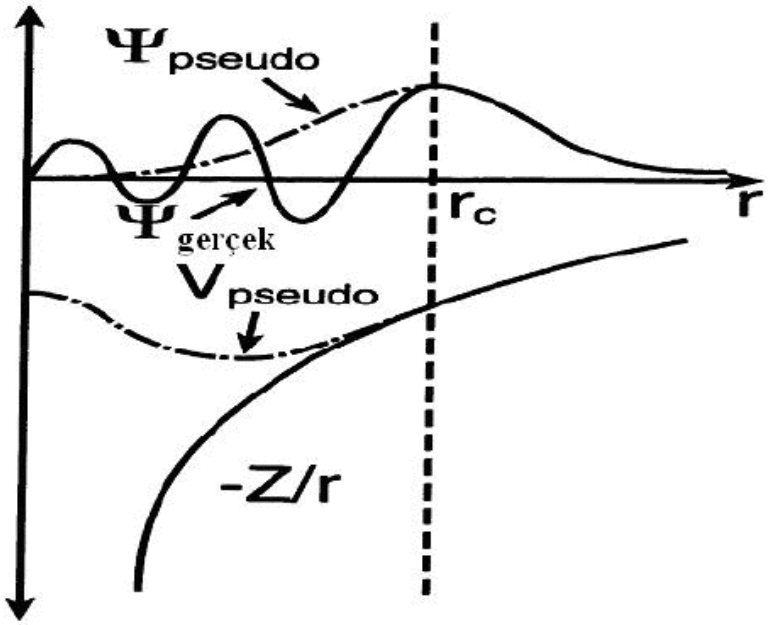
YYY hesaplamalarında bağ enerji değerleri deneysel sonuçlardan daha büyük, örgü sabiti değerleri ise deneysel sonuçlardan daha küçük çıkmıştır. Yüzey, ara yüzey ve dinamik hesaplamalar için fonon dispersiyon hesaplamalarında iyi sonuçlar veren YYY, dielektrik sabitleri ve onlara bağlı büyüklükler ile zayıf bağlarda özellikle de hidrojen bağlarında iyi sonuçlar vermemektedir. GEY hesaplamalarında ise, katılarda ve moleküllerde bağ uzunlukları deneysel sonuçlardan daha büyük, hacim modülü ise daha küçük çıkmaktadır. Ancak, reaksiyon bariyerleri hesaplamalarında GEY, iyi sonuçlar vermektedir (Soyalp, 2006).

3.4.6. Pseudo Potansiyel Metod

Bir kristalin özellikleri atomun bağlarına katılan elektronlar tarafından belirlenir. Kor (çekirdek) elektronları çekirdeğin çevresine yerleşirken, en dış yörüngede bulunan elektronlar ise bağa katılırlar. Bundan dolayı, kristalin özellikleri değerlik (valans) elektronları tarafından belirlenir. Kor elektronları kimyasal bağlara aktif olarak katılmadığından, hareketsiz ancak etkili noktalara karşılık gelen serbestlik dereceleri; yükü $Z_V = Z - Z_{core}$ olan atom çekirdekleri

ile kor elektronlarıyla ilişkili Z_{core} yükünün değiştirilmesiyle ortadan kaldırılabilir. Bu etkili iyon koru, çekirdek elektronları ile birlikte çekirdeği temsil eder. Bu şekilde açıkçası işlem gören elektronların sayısı çok daha azdır ve böylece gerekli elektronik durumların sayısı ve temel setin boyutu önemli derecede kısıtlanır. Ancak, değerlik elektronları ile kor elektronları arasındaki etkileşim artık Coulomb etkileşiminin bir parçası değildir. Şimdi, çekirdek elektronları ile nükleer yükün ayrılmasına ilişkin elektron-elektron etkileşiminin olduğu bölümü içerir. Coulomb etkileşimi daha sonra korunmuş bir Coulomb potansiyeli ile değiştirilmelidir. Bu potansiyel, aynı açısal momentumun temel orbitallerine göre değerlik orbitallerinin ortogonalliğini hesaba katmalıdır; böylece gerekli düğüm sayısı ile birlikte değerlik fonksiyonları üretilir (Kohanoff, 2006).

Kısacası, kristal özelliklerinin belirlenmesinde iyonik potansiyel ile kor elektronların etkileşimlerinin birleşimini temsil eden Coulomb potansiyeli yerine Pseudopotansiyel kullanılır. Pseudopotansiyel yaklaşıma göre, iyon korlarının herhangi bir etkisinin söz konusu olmadığı durumlarda kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde tamamen değerlik elektronları etkilidir.



Şekil 30. Pseudo potansiyel ve gerçek dalga fonksiyonları (Koç, 2010).

Pseudo potansiyelde verilen bir yarıçap, kor yarıçap r_c olarak alınarak; gerçek potansiyel gibi üretilir. Benzer şekilde herbir Pseudo dalga fonksiyonu Şek.30 'da gösterildiği gibi r_c kesme yarıçapının ötesinde uygun gerçek dalga fonksiyonuna uymalıdır. Ayrıca kor bölgesinin dışında elde edilen yük yoğunlukları, gerçek yük yoğunluğuna özdeş olmalıdır. Bu yüzden kor bölgesi üzerinde gerçek ve Pseudo-dalga fonksiyonlarının genliklerinin karesinin integrali özdeş olmalıdır. Bu şart norm-koruma olarak bilinir. Bu tür yerel ve yerel olmayan Pseudo potansiyellerinin çeşitli ortamlardaki iyon korlarından dolayı saçılmayı tanımlayabildiği bilinir (Koç, 2010). Bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için; zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde bulunan Ψ dalga fonksiyonu,

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \tag{3.88}$$

şeklinde yazılabilir. Burada ϕ, değerlik elektronlarından gelen ve etkisi az olan bir fonksiyondur. ϕ_c ise, iyon korlarından kaynaklanan bir fonksiyondur. Burada b_c katsayıları da normalizasyon sabitleridir. Böylece;

$$H\phi = \sum_c (\varepsilon - E_c)|\phi_c\rangle\langle\phi_c|\phi = \varepsilon\phi \tag{3.89}$$

yazılır. Eş.(3.89) 'da E_c kor bölgesindeki özdeğerlerden biridir. Buradan hareketle;

$$(H + V_R)\phi = \varepsilon\phi \tag{3.90}$$

$$\left(T + V_{ps}\right)\phi = \varepsilon\phi \tag{3.91}$$

şeklinde iki eşitlik yazılabilir. Burada V_R itici potansiyeli, V_{ps} potansiyeli ise Philips ve Kleinman tarafından (Philips, ve Kleinman, 1959);

$$V_{ps} = V_A + V_R \tag{3.92}$$

şeklinde tanımlanan operatörlerdir. V_{ps}, V_R itici potansiyel ile V_A etkin potansiyelinin birleşiminden oluşan zayıf ancak etkili bir potansiyeldir. İşte bu V_{ps} potansiyeline Pseudo potansiyel ve ϕ 'ye de Pseudo dalga fonksiyonu denir (Aydın, 2015)

4. BULGULAR VE SONUÇ

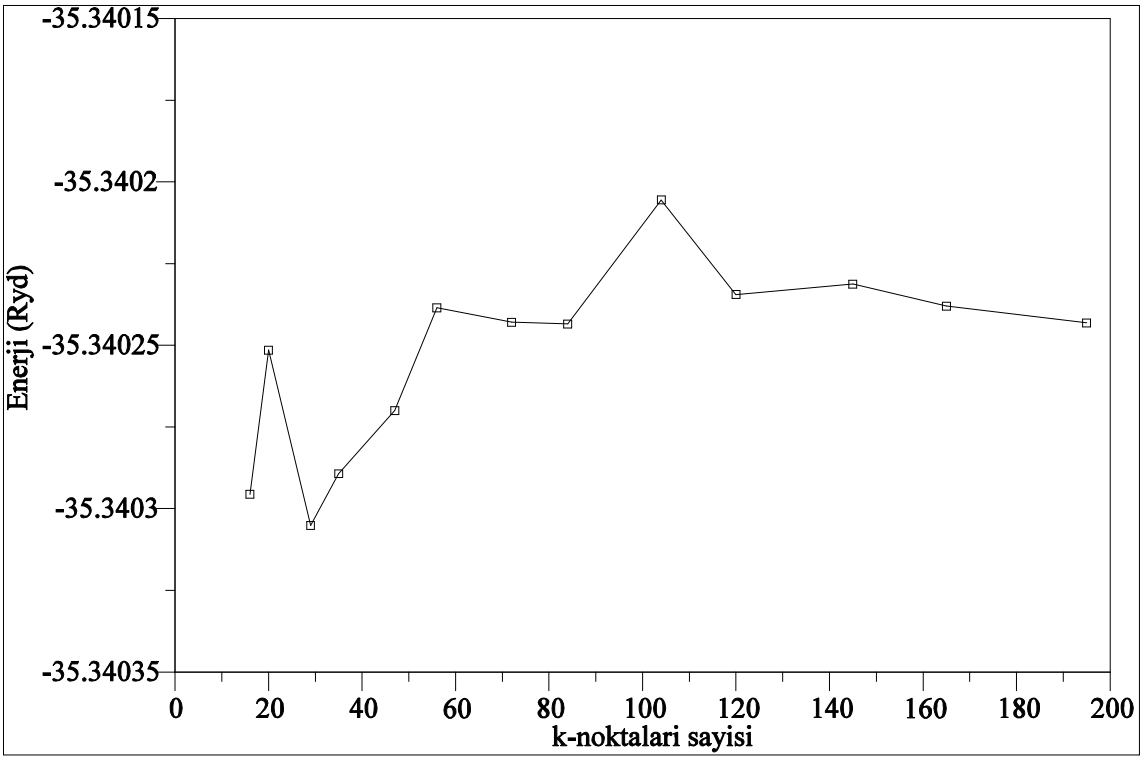
4.1. Giriş

Bu tez çalışmasında Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) altında Pseudopotansiyeller kullanılarak Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ile NaCl (B1) yapısında CaO, CaS, CaSe ve CaTe yarı-iletken bileşiklerinin yapısal, elastik, elektronik, dinamik ve termodinamik özellikleri hesaplandı. İlk önce bu bileşiklerin örgü sabitleri, hacim modülleri, hacim modüllerinin basınca göre birinci türevleri hesaplandı. Daha sonra belirlenen örgü sabitleri kullanılarak hacim-koruma yaparak elastik sabitleri hesaplandı. Hesaplanan bu fiziksel büyüklükler daha önce elde edilmiş literatürdeki veriler ile Tablo 9-12. 'de karşılaştırıldı. Yine hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisine dayalı lineer tepki yaklaşımı içinde elektronik bant yapıları, elektronik durum yoğunlukları, fonon dispersiyon eğrileri, fonon durum yoğunluğu eğrileri ve termodinamik özellikleri hesaplandı.

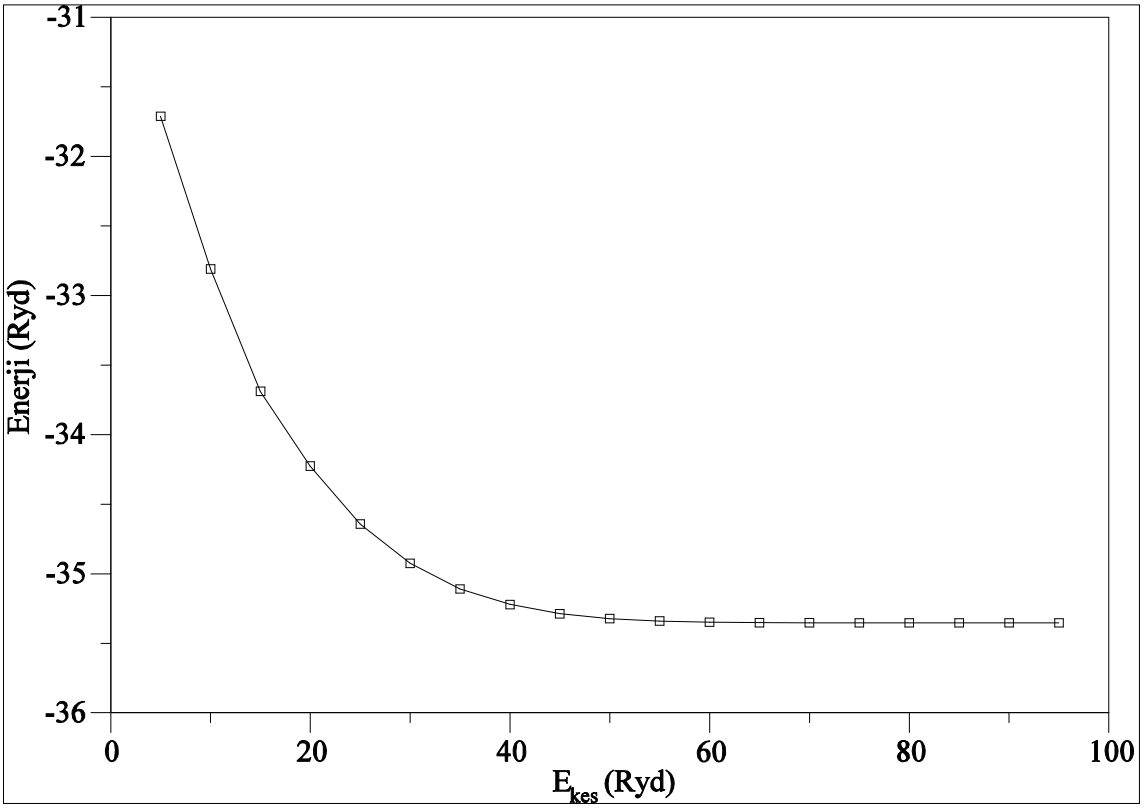
NaCl yapısındaki Ca*X* (*X*=O, S, Se ve Te) bileşiklerinin belirtilen hesaplamaları Quantum-ESPRESSO-5.0.2 (Baroni, ve ark., 1987) paket programları kullanılarak hesaplandı. Elastik sabitlerinin hesaplanmasında Elastic Code (Golesorkhtabar, 2013) yardımıyla hesaplamalar yapıldı. Bu tez çalışmasında YYY altında geliştirilen Pseudopotansiyeller kullanılarak bütün hesaplamalar tamamlandı. Kohn-Sham tek parçacık dalga fonksiyonları bir düzlem dalga seti içinde genişletildi. Kohn-Sham denklemlerinin öz-uyumlu çözümü indirgenemez Brillouin bölgesinde özel k-noktaları kulanılarak 50 Ryd'lik kesme enerjisine kadar hesaplandı. Elektronik yük yoğunluğu 600 Ryd olarak alındı. k-uzayında integraller hesaplanırken 160 tane Chadi Cohen tipi k-noktası üzerinde toplama işlemi yapıldı.

4.2. Ca*X* (*X*=O, S, Se ve Te) Bileşiklerinin Yapısal ve Elastik Özelliklerinin Hesaplanması

Söz konusu bileşiklerin fiziksel özelliklerini doğru belirleyecek kesme enerjisi ve $\vec{k}$-noktaları sayısını tespit etmek test hesaplamaları yapıldı. $\vec{k}$-noktaları sayılarını belirlemek için farklı $\vec{k}$-noktaları sayısına karşılık gelen sistemin minimum enerjileri hesaplandı. CaS bileşiği için farklı $\vec{k}$-noktaları sayılarına karşılık gelen toplam enerji değerlerinin grafiği Şek.31 'de verilmiştir. Bu grafikten uygun $\vec{k}$-noktaları sayısı 160 olarak tayin edildi. Hesaplanan diğer bileşikler de CaS bileşiğinin yapısında oldukları için eşdeğer $\vec{k}$ sayısı kullanıldı.



Şekil 31. B1 (NaCl) yapısındaki CaS bileşiği için farklı k-noktalarına karşılık gelen enerji değerlerinin gösterimi.



Şekil 32. B1 (NaCl) yapısındaki CaS bileşiği için YYY ‘ındaki toplam enerji-kesme enerjisi eğrisi.

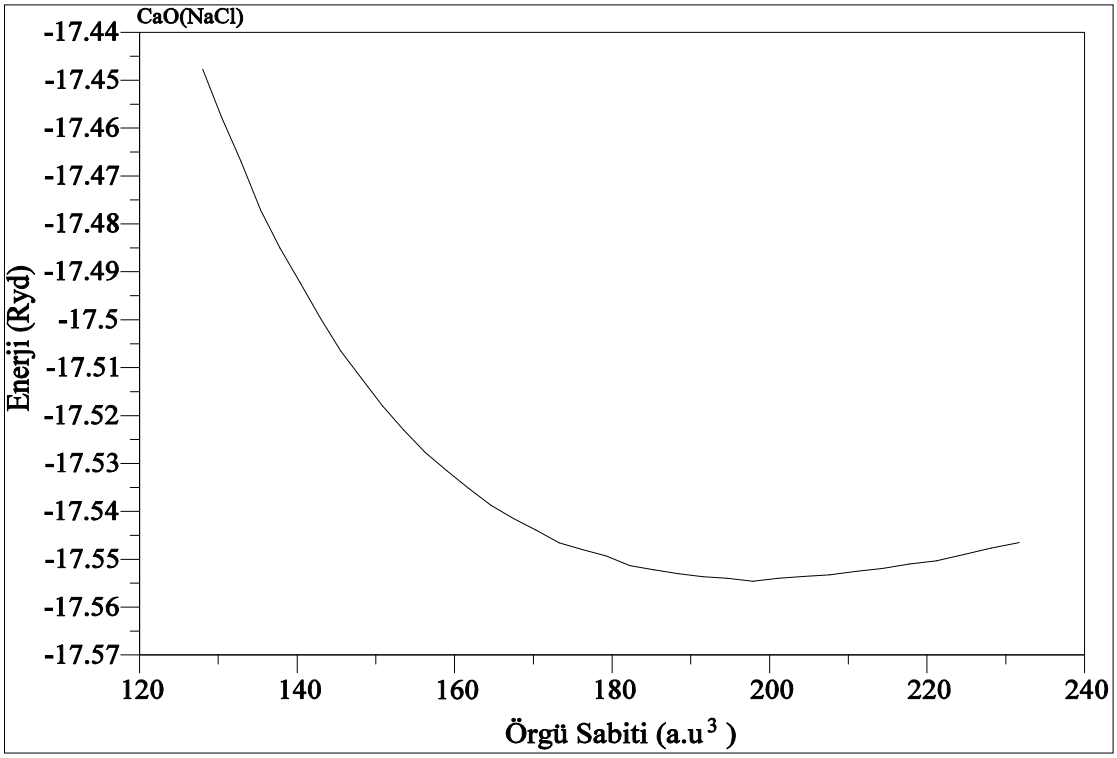
B1(NaCl) yapıdaki CaS bileşiği için farklı kesme enerjisi değerine karşılık gelen toplam enerji değerlerinin grafiği Şek.32 ‘de verildi. Şek.32 grafiğinden kesme enerjisi olarak daha sonraki hesaplamalarda kullanılmak üzere 50 Ryd olarak tayin edildi.

Ca*X* (*X*=O, S, Se ve Te) bileşiklerinin yapısal ve elastik özelliklerini, bu bileşiklerin her birinin taban durumundaki örgü sabitlerini belirlemek için bu bileşiklerin toplam enerjileri farklı örgü sabitlerinde hesaplandı. Hesaplanan bu enerji değerleri Murnaghan denklemine (Murnaghan, 1944) fit edilerek bu bileşiklerin taban durumlar için örgü sabitleri a_0 , hacim modülleri B_0 ve hacim modülünün basınca göre birinci türevleri B_0' belirlendi. Şek.33, Şek.34, Şek.35 ve Şek.36 ‘da bu bileşiklerin 50 Ryd kesme enerjisinde farklı hacim değerlerine karşılık hesaplanan toplam enerji grafikleri çizilerek verildi.

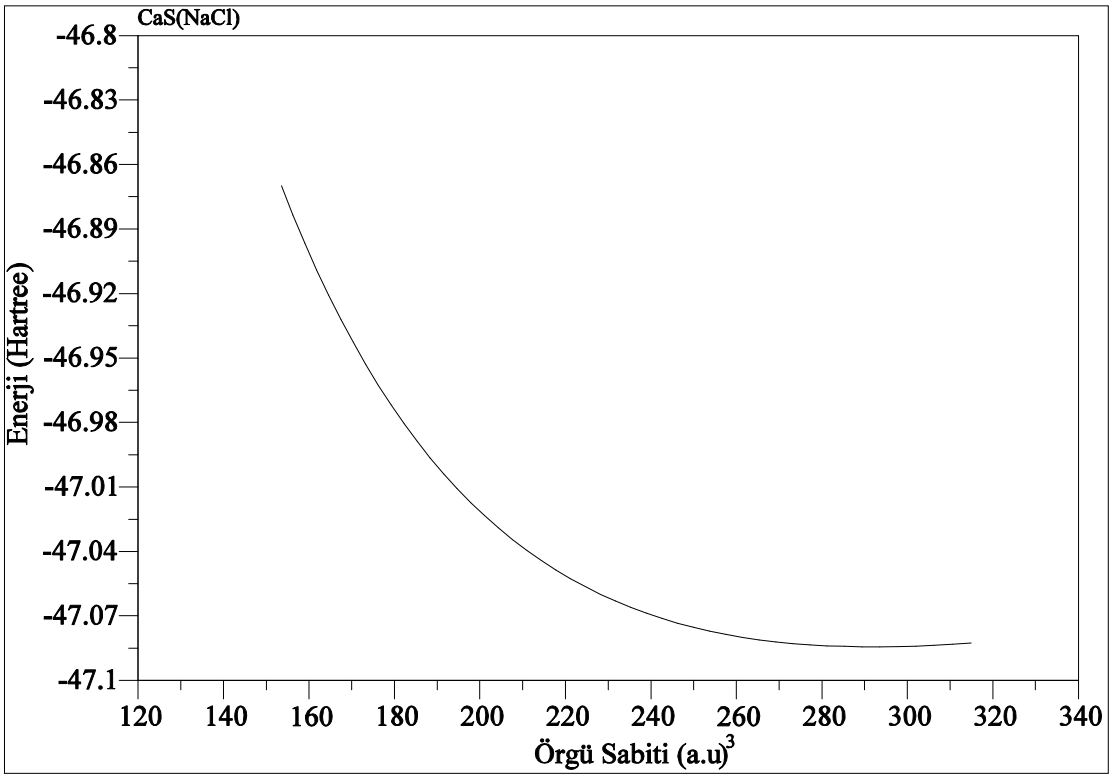
CaO bileşiği için hesaplanan örgü sabiti 4.903 Å , hacim modülü 113.6 GPa ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi 3.97 dir. Hesaplanan örgü

sabiti deneysel olarak ölçülen 4.81 Å (Wyckoff, 1965) değeri ile çok iyi bir uyum göstermektedir. Hacim modülü ise deneysel olarak ölçülen 112 GPa (Drickamer, ve ark., 1966) değerleri ile mükemmel bir uyum göstermektedir.

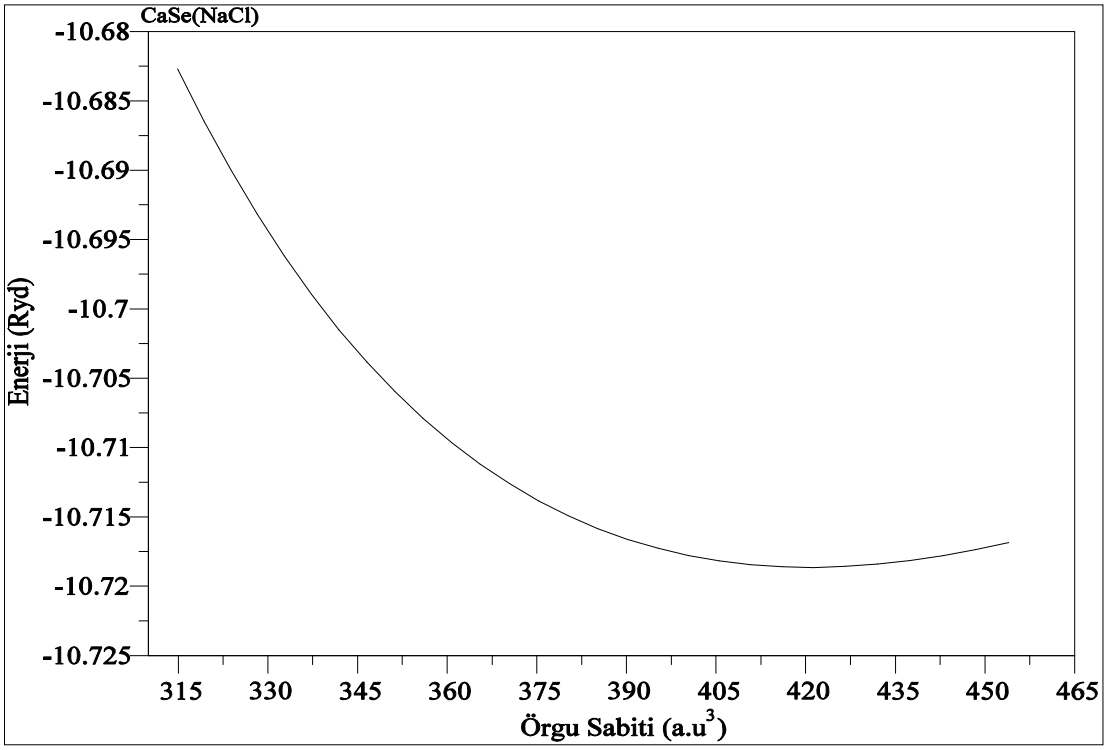
CaS, CaSe ve CaTe bileşiklerinin elastik sabitleri için literatürde deneysel çalışmaya rastlanamadı. Ancak bu çalışmada elde edilen diğer teorik sonuçlar ile çok iyi bir uyum göstermektedir. CaS bileşiği için NaCl kristal yapısında hesaplanan taban durum özelliklerinden örgü sabiti $a_0 = 6.059$ Å, hacim modülü $B_0 = 14.6$ GPa ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi ${B_0}' = 3.94$ tür. Bu değerler deneysel olarak ölçülen $a_0 = 5.68$ Å, $B_0 = 64$ GPa ve ${B_0}' = 4.2$ değerleri (Luo, ve ark., 1994) ile uyum içindedir. CaSe bileşiği için hesaplanan örgü sabiti $a_0 = 6.29$ Å, hacim modülü $B_0 = 46.6$ GPa ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi ${B_0}' = 4.17$ dir. Bu değerler deneysel olarak ölçülen $a_0 = 5.91$ Å, $B_0 = 51$ GPa ve ${B_0}' = 4.2$ değerleri (Luo, ve ark., 1994) ile çok iyi bir uyum içindedir. Son olarak NaCl yapıdaki CaTe bileşiğinin hesaplanan taban durum özelliklerinden örgü sabiti $a_0 = 6.42$ Å, hacim modülü $B_0 = 37.2$ GPa ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi ${B_0}' = 4.1$ dir. Bu değerler deneysel olarak ölçülen $a_0 = 6.34$ Å, $B_0 = 41.8$ GPa ve ${B_0}' = 4.3$ değerleri (Luo, ve ark., 1994) ile çok iyi bir uyum göstermektedir.



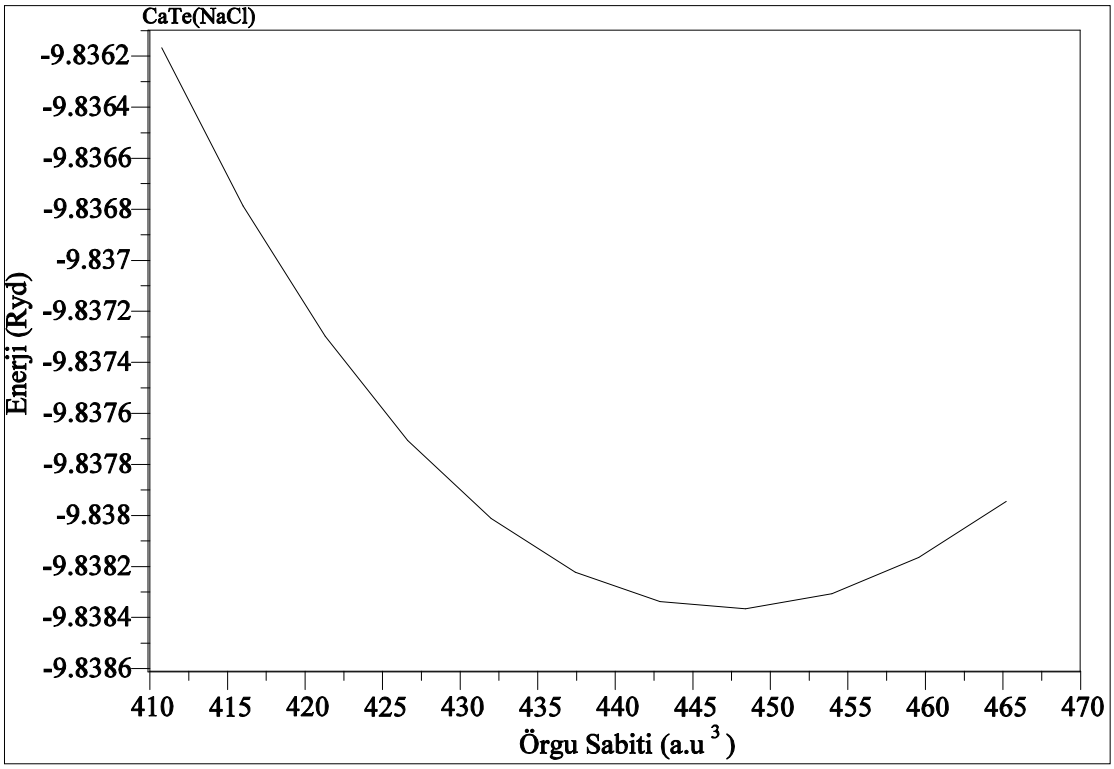
Şekil 33. B1 (NaCl) yapısında CaO bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerji eğrisi.



Şekil 34. B1 (NaCl) yapısında CaS bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerji eğrisi.



Şekil 35. B1 (NaCl) yapısında CaSe bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerji eğrisi.



Şekil 36. B1 (NaCl) yapısında CaTe bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerji eğrisi.

Ca*X* (*X*=O, S, Se ve Te) bileşiklerinin elastik özellikleri Elastic Code yardımıyla yine Quantum-ESPRESSO paket programı ile hesaplandı. İkinci mertebeden elastik sabitleri C_{11}, C_{12} ve C_{44} Tablo 9-12. 'de literatürdeki diğer sonuçlar ile karşılaştırıldı. CaO, CaS, CaSe ve CaTe bileşikleri için hesaplanan C_{11}, C_{12} ve C_{44} değerleri Born mekanik sağlamlık kriterleri olan $C_{11} > 0,\ C_{12} > 0,\ C_{44} > 0,\ C_{11} > C_{44},\ C_{11} + 2C_{12} > 0,\ C_{11} - C_{12} > 0$ kriterlerini sağlamaktadır.

CaO bileşiği için $C_{11} = 215.8$ GPa, $C_{12} = 51.3$ GPa ve $C_{44} = 73.0$ GPa olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değerler Hite ve Kearney tarafından deneysel olarak ölçülen $C_{11} = 203 \pm 0.01$ GPa, $C_{12} = 61 \pm 0.01$ GPa ve $C_{44} = 76 \pm 0.01$ GPa değerleri ile çok iyi bir uyum göstermektedir.

Tablo 9. CaO bileşiğinin bu çalışmada ve literatürde teorik ve deneysel olarak hesaplanan örgü sabitleri $a_0(\text{Å})$, hacim modülü B_0 (GPa), hacim modülünün basınca göre birinci türevi $B_0{}'$ ve ikinci mertebeden elastik sabitleri C_{ij} (GPa).

CaO (NaCl)	a_0	B_0	$B_0{}'$	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Teorik/LDA **Soyvural, ve Soyalp, 2016**	**4.903**	**113.6**	**3.97**	**215.8**	**51.3**	**73.0**
Teorik/LMTO **Springborg, ve ark., 1986**	**4.65**	**96**				
Teorik **Andersen ve ark., 1979**	**4.6**					
Teorik **Yamashita, ve ark., 1983**	**4.82**	**119**				
Teorik/MEM **Israel, ve ark., 2003**	**4.8105**					
Teorik/PWPP **Marinelli, ve ark., 2003**	**4.817**	**111**		**226**	**57**	**84**
Teorik/FP-LAPW **Baltache, ve ark., 2004**	**4.72**	**128**	**4.11**	**274**	**54**	**53**
Teorik/PWPP **Deng, ve ark., 2007**	**4.8104**	**111.99**	**4.39**	**215.13**	**66.94**	**77.82**
Teorik. **Mehl, ve ark., 1986**	**4.820**	**102**	**4.33**	**206**	**50**	**66**
Teorik **Tsuchiya, ve ark., 2001**	**4.840**	**109**	**4.00**	**223**	**53**	**84**
Teorik. **Mehl, ve ark., 1988**	**4.714**	**129**	**4.47**			
Teorik/PWPP/GGA **Zi-Jiang, ve ark., 2007**	**4.816**	**107**		**207**	**58**	**76**
Teorik/PPWP **Zhang, ve ark., 2009**	**4.834**	**109.679**		**207.4**	**58.3**	**75.95**
Teorik/PWPP/LDA **Karki, ve ark., 1998**	**4.838**	**117**	**4.41**	**239**	**51.6**	**77.4**
Teorik/GGA **Ghebouli, ve ark., 2010**	**4.8224**	**100.7**	**4.623**	**200.239**	**56.598**	**57.821**
Teorik/FP-LAPW **Kholiya, ve ark., 2010**			**4.02**			
Teorik **Liu, ve ark., 2012**	**4.84**			**215.07**	**58.64**	**78.39**
Teorik **Naeemullah, ve ark., 2014**	**4.77**	**103.47**				
Deneysel **Hite, ve ark., 1967**				**203**	**61**	**76**
Deneysel **Pichet, ve ark., 1988**	**4.811**	**110**	**4.26**			
Deneysel **Wyckoff, 1965**	**4.81**					
Deneysel **Yamashita, ve ark., 1983**		**107**				
Deneysel **Chang, ve ark., 1977**				**221.89**	**57.81**	**80,32**
Deneysel **Drickamer, ve ark., 1966**		**112**				

Tablo 10. CaS bileşiğinin bu çalışmada ve literatürde teorik ve deneysel olarak hesaplanan örgü sabitleri $a_0(\text{Å})$, hacim modülü B_0(GPa), hacim modülünün basınca göre birinci türevi $B_0{}'$ ve ikinci mertebeden elastik sabitleri C_{ij} (GPa).

CaS (NaCl)	a_0	B_0	$B_0{}'$	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Teorik/LDA **Soyvural, ve Soyalp, 2016**	**5.57**	**64.0**	**4.61**	**153.0**	**23.4**	**35.4**
Teorik/VIB **Ekbundit, ve ark., 1996**	**5.651**	**62.3**	**4.20**			
Teorik/SCIB **Ekbundit, ve ark., 1996**	**5.644**	**67.8**	**4.06**			
Teorik/PIB **Ekbundit, ve ark., 1996**	**5.591**	**72.7**	**4.15**			
Teorik/LDA **Rodriguez-Hernandez, ve ark., 2002**	**5.66**	**70**	**4.07**			
Teorik/PWPP **Marinelli, ve ark., 2003**	**5.721**	**57**		**135**	**20**	**38**
Teorik/GGA **Charifi, ve ark., 2005**	**5.717**	**57.42**	**3.8**	**108.23**	**32.01**	**36.08**
Teorik/LDA **Charifi, ve ark., 2005**	**5.564**	**67.40**	**4.4**	**122.87**	**39.66**	**41.94**
Teorik **Luo, ve ark., 1994**	**5.598**	**65.2**	**4.1**			
Teorik/GGA **Chen, ve ark., 2007**	**5.701**	**53.79**	**6.180**			
Teorik/FP-LMTO/LDA **Khachai, ve ark., 2009**	**5.685**	**64.85**	**4.24**	**131.66**	**31.45**	**53.94**
Teorik **Guo, ve ark., 2008**	**5.6899**	**58.93**	**4.72**	**122.59**	**21.99**	**33.13**
Teorik **Cortona, ve ark., 1995**	**5.6**	**65.0**				
Teorik **Camp, ve ark., 1995**	**5.4279**	**63.8**	**3.9**			
Teorik/GGA/WC **Shaukat, ve ark., 2008**	**5.65**	**56.6**	**4.12**			
Teorik/GGA/PBE **Shaukat, ve ark., 2008**	**5.72**	**56.6**	**4.12**			
Teorik/LDA **Shaukat, ve ark., 2008**	**5.57**	**68.36**	**4.3**			
Teorik/LDA **Bayrakci, ve ark., 2009**	**5.67**	**68.5**	**4.1**	**134.1**	**35.7**	**29.7**
Teorik/FP-LAPW **Slimani, ve ark., 2009**	**5.722**	**57.106**				
Teorik **Kholiya, ve ark., 2010**			**4.11**			
Teorik **Arya, ve ark., 2008**		**64.59**	**4.56**			
Teorik/MCTP **Gupta, ve ark., 2010**		**62.01**		**112.69**	**36.67**	**37.71**
Teorik/CTP **Gupta, ve ark., 2010**		**60.54**		**109.7**	**35.96**	**36.52**
Teorik **Hao, ve ark., 2010**	**5.714**	**57.7**		**123.3**	**23.6**	**33.5**
Teorik/GGA **Boucenna, ve ark., 2013**		**54.49**		**119.57**	**21.95**	**33.02**
Teorik **Naeemullah, ve ark., 2014**	**5.65**	**61.92**				
Deneysel **Luo, ve ark., 1994**	**5.689**	**64**	**4.2**			
Deneysel/BM **Ekbundit, ve ark., 1996**		**56.3**	**4.0**			
Deneysel **Rodriguez-Hernandez, ve ark., 2002**	**5.696**	**64**	**4.2**			
Deneysel **Zimmer, ve ark., 1985**		**47.4**	**5.1**			

Tablo 11. CaSe bileşiğinin bu çalışmada ve literatürde teorik ve deneysel olarak hesaplanan örgü sabitleri $a_0(\text{Å})$, hacim modülü B_0(GPa), hacim modülünün basınca göre birinci türevi $B_0{}'$ ve ikinci mertebeden elastik sabitleri C_{ij} (GPa).

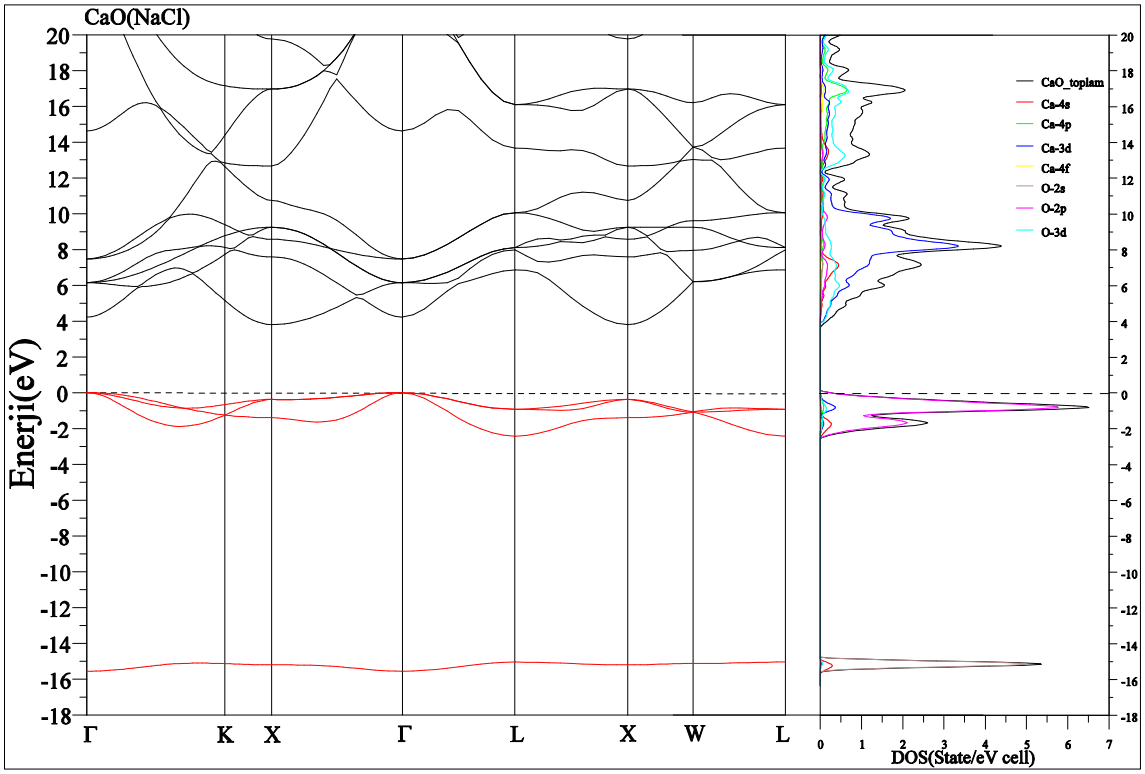
CaSe (NaCl)	a_0	B_0	$B_0{}'$	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Teorik/LDA **Soyvural, ve Soyalp, 2016**	**6.296**	**46.6**	**4.17**	**135**	**17**	**21**
Teorik/HF **Marinelli, ve ark., 2000**	**6.103**	**53.4**		**109.6**	**21.8**	**37.6**
Teorik/LDA **Rodriquez-Hernandez, ve ark., 2002**	**5.899**	**66**	**4.1**			
Teorik/PWPP **Marinelli, ve ark., 2003**	**6.087**	**50**		**115**	**18**	**31**
Teorik/GGA **Charifi, ve ark., 2005**	**5.968**	**48.75**	**3.4**	**95.17**	**25.56**	**27.11**
Teorik/LDA **Charifi, ve ark., 2005**	**5.790**	**57.51**	**4.4**	**106.76**	**23.12**	**29.90**
Teorik **Luo, ve ark., 1994**	**5.829**	**56.2**	**4.1**			
Teorik/FP-LAPW/GGA **Khenata, ve ark., 2006**	**5.968**	**52.28**	**3.34**	**112.6**	**22.0**	**34.43**
Teorik/FP-LMTO/LDA **Khachai, ve ark., 2009**	**5.851**	**63.94**	**4.39**	**135.06**	**28.38**	**57.96**
Teorik/LDA **Bayrakci, ve ark., 2009**	**5.91**	**60.88**	**4.84**	**120.32**	**31.15**	**27.56**
Teorik/FP-LAPW **Slimani, ve ark., 2009**	**5.964**	**47.958**				
Teorik **Kholiya, ve ark., 2010**			**4.05**			
Teorik **Arya, ve ark., 2008**		**50.76**	**4.60**			
Teorik/MCTP **Gupta, ve ark., 2010**		**50.99**		**100.55**	**26.21**	**28.00**
Teorik/CTP **Gupta, ve ark., 2010**		**49.20**		**96.48**	**25.56**	**27.11**
Teorik **Hao, ve ark., 2010**	**5.920**	**48.56**		**104.6**	**20.6**	**28.5**
Teorik/GGA **Boucenna, ve ark., 2013**		**45.45**		**101.15**	**17.6**	**26.4**
Teorik **Naeemullah, ve ark., 2014**	**5.89**	**46.3**				
Deneysel **Luo, ve ark., 1994**	**5.916**	**51**	**4.2**			
Deneysel **Rodriquez-Hernandez, ve ark., 2002**	**5.916**	**51**	**4.2**			

Tablo 12. CaTe bileşiğinin bu çalışmada ve literatürde teorik ve deneysel olarak hesaplanan örgü sabitleri $a_0(\text{Å})$, hacim modülü B_0(GPa), hacim modülünün basınca göre birinci türevi $B_0{}'$ ve ikinci mertebeden elastik sabitleri C_{ij} (GPa).

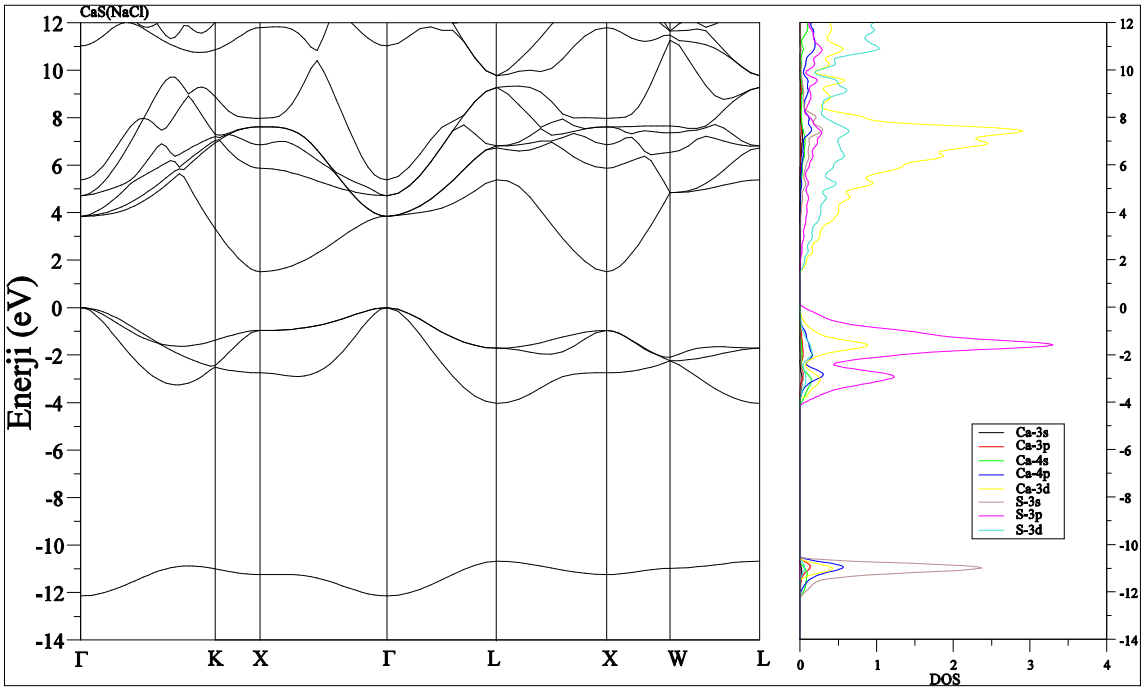
CaTe (NaCl)	a_0	B_0	$B_0{}'$	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Teorik/LDA **Soyvural, ve Soyalp, 2016**	**6.424**	**37.2**	**4.17**	**123**	**13**	**20**
Teorik/LDA **Rodriguez-Hernandez, ve ark., 2002**	**6.336**	**53.8**	**3.77**			
Teorik/GGA **Charifi, ve ark., 2005**	**6.396**	**39.60**	**3.3**	**89.26**	**14.77**	**18.52**
Teorik/LDA **Charifi, ve ark., 2005**	**6.208**	**44.03**	**4.3**	**97.42**	**17.33**	**23.99**
Teorik/FP-LAPW/GGA **Khenata, ve ark., 2006**	**6.414**	**43.26**	**3.08**	**92.9**	**18.4**	**36.64**
Teorik **Luo, ve ark., 1994**	**6.231**	**45.4**	**4.2**			
Teorik/FP-LMTO/LDA **Khachai, ve ark., 2009**	**6.255**	**50.69**	**4.36**	**117.9**	**17.09**	**54.8**
Teorik/LDA **Bayrakci, ve ark., 2009**	**6.33**	**48.58**	**4.2**	**95.89**	**24.92**	**19.95**
Teorik **Wills, ve ark., 1987**	**6.231**	**45.4**	**4.2**	**92.9**	**18.4**	**36.64**
Teorik/FP-LAPW **Slimani, ve ark., 2009**	**6.396**	**38.724**				
Teorik **Kholiya, ve ark., 2010**			**4.12**			
Teorik **Arya, ve ark., 2008**		**39.07**	**4.81**			
Teorik/MCTP **Gupta, ve ark., 2010**		**41.80**		**92.78**	**16.31**	**19.91**
Teorik/CTP **Gupta, ve ark., 2010**		**39.60**		**87.26**	**15.77**	**19.34**
Teorik **Hao, ve ark., 2010**	**6.394**	**39.22**		**86.1**	**15.8**	**19.9**
Teorik/GGA **Boucenna, ve ark., 2013**		**36.53**		**81.48**	**14.06**	**18.31**
Teorik **Naeemullah, ve ark., 2014**	**6.308**	**40.68**				
Deneysel **Zimmer, ve ark., 1985**	**6.356**	**42 ∓ 3**	**5**			
Deneysel **Rodriguez-Hernandez, ve ark., 2002**	**6.356**	**42**	**4.3**			
Deneysel **Luo, ve ark., 1994**	**6.348**	**41.8**	**4.3**			

4.3. Ca*X* (*X*=O, S, Se ve Te) Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri

NaCl yapısındaki CaO bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri Şek.37 ’de verilmiştir. Elektronik bant yapısı grafiğinden görüleceği gibi Fermi enerji seviyesi sıfıra çekilmiştir. Valans bantlarının maksimumu Γ ‘dadır. İletkenlik bantlarının minimum noktası ise X noktasında yani 3.8138 eV civarındadır. -15 eV taki bant O-*4s* bandı, biraz Ca-*4s* elektronlarından oluşmaktadır. E_F civarı 0 eV civarındaki bantlar büyük çoğunlukla O-*4p* elektronlarından birazda Ca-*3d* elektronlarından kaynaklanmaktadır. 4.22 eV civarından başlayan iletkenlik bantları büyük çoğunlukla Ca-*3d* elektronları ve O-*3d* elektronlarından oluşmaktadır. Bunun yanında biraz O-*2p* elektronları bulunmaktadır. Dolayısıyla NaCl yapısındaki CaO bileşiği dolaylı bant aralıklı bir yarı-iletken olup, yasak bant aralığı 3,8138 eV tur.



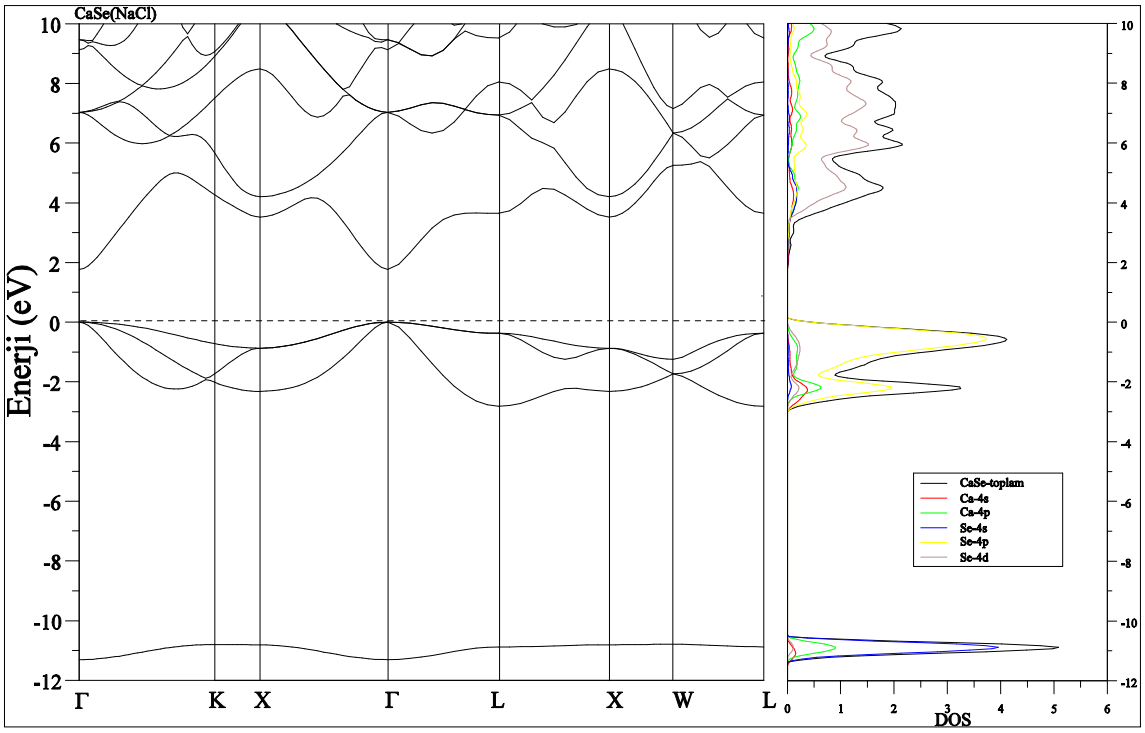
Şekil 37. Yüksek simetri yönleri boyunca B1 (NaCl) yapıdaki CaO bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 38. Yüksek simetri yönleri boyunca B1 (NaCl) yapıdaki CaS bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri.

Şek.38 ‘de CaS bileşiğinin tam ve parçalı elektronik durum yoğunluğu eğrileri verilmiştir. Şek.38 ‘de görüldüğü gibi durum yoğunluğu üç kısımdan oluşmaktadır. Aşağı valans bant bölgesi −12 eV civarındadır. Bu bantların büyük çoğunluğu S-*3s* elektronlarından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında az bir miktar Ca-*4p* ve Ca-*3d* elektronlarından katkı gelmektedir.

Fermi enerji seviyesinin altında bulunan valans bantlarının ikinci kısmı −4 eV ‘tan başlamaktadır. Bu bantların büyük çoğunluğu S-*3p* elektronlarından gelmektedir. Bu bantlara Ca-*3d*, Ca-*4p* ve S-*3d* elektronları da katkı sağlamaktadır. CaS bileşiğinin elektronik bant yapısında da görüldüğü gibi yarı-iletken özellik göstermektedir. Valans bantları ile iletkenlik bantları arasında 1.51 eV yasak bant aralığı görülmektedir. Valans bantlarının maximumu Γ noktasındadır. İletkenlik bandının minimumu X noktasındadır. Dolayısıyla NaCl yapıdaki CaS bileşiği dolaylı bant aralıklı bir yarı-iletkendir. İletkenlik bantları Fermi enerjisinin üzerinde 1.51 eV ‘tan başlamaktadır. Parçalı durum yoğunluğu eğrilerinden görüleceği gibi iletkenlik bantları Ca-*3d*, S-*3d* ve S-*3p* elektronlarından oluşmaktadır.

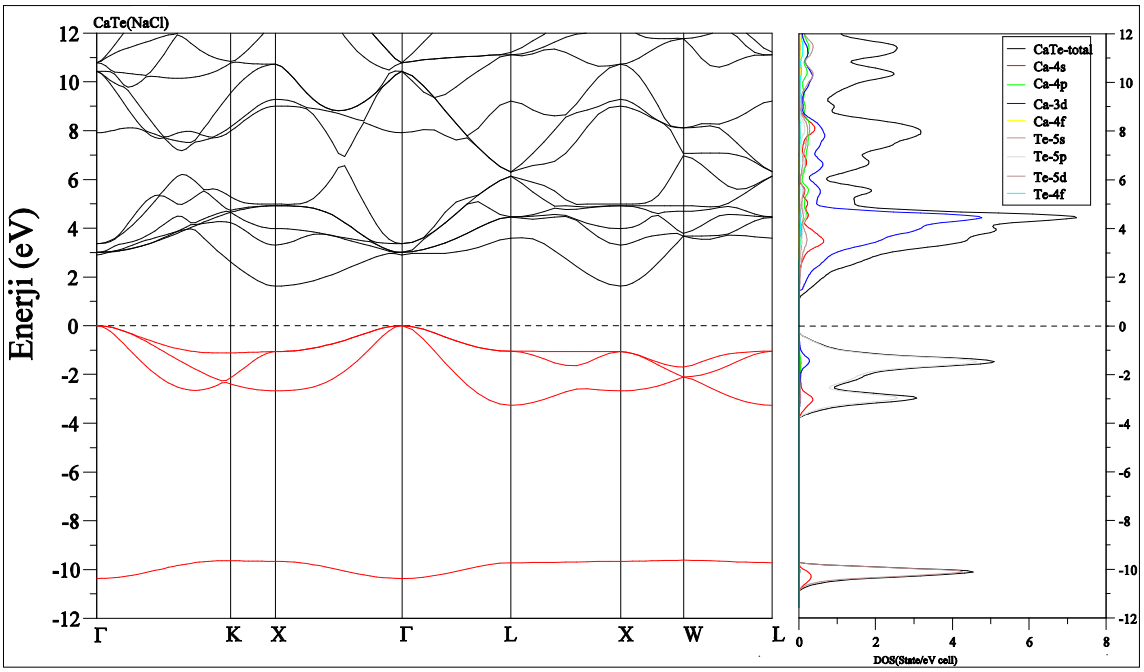


Şekil 39. Yüksek simetri yönleri boyunca B1 (NaCl) yapıdaki CaSe bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri.

NaCl yapıdaki CaSe bileşiğinin elektronik bant yapısı ve tam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri Şek.39 'da verildi. Elektronik bant yapısından da görüleceği gibi CaSe bileşiği NaCl kristal yapısında yarı-iletken özelliği göstermektedir. Yasak bant aralığı 1.77 eV 'tur. Bu bileşiğin valans bantlarının en yüksek değeri ve iletkenlik bantlarının en düşük noktasının Γ noktasında olduğu görülmektedir. Bu da, bu bileşiğin doğrudan bant aralıklı bir yarı-iletken olduğunu göstermektedir.

CaSe bileşiğinin durum yoğunluğu eğrileri incelendiğinde Fermi enerjisinin altında −11 eV enerji seviyesinde keskin bir pik oluşmuştur. Bu pik, büyük çoğunlukla Se-*4s* ve az bir miktar Ca-*4P* bantları elektronlarından kaynaklanmaktadır. −1 eV enerji seviyesinde ise büyük çoğunluğu Se-*4p* birazda Ca-*4p* ve Se-*4d* bant elektronlarının katkısıyla büyük bir pik oluşmuştur.

Yine CaSe bileşiğinin parçalı durum yoğunluğu grafiğinde iletkenlik bantları bölgesindeki bantları baskın olarak Se-*4d* bant elektronları ve birazda Se-*4p,* Ca-*4p* bant elektronları oluşturmaktadır.



Şekil 40. Yüksek simetri yönleri boyunca B1 (NaCl) yapıdaki CaTe bileşiğinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu eğrileri.

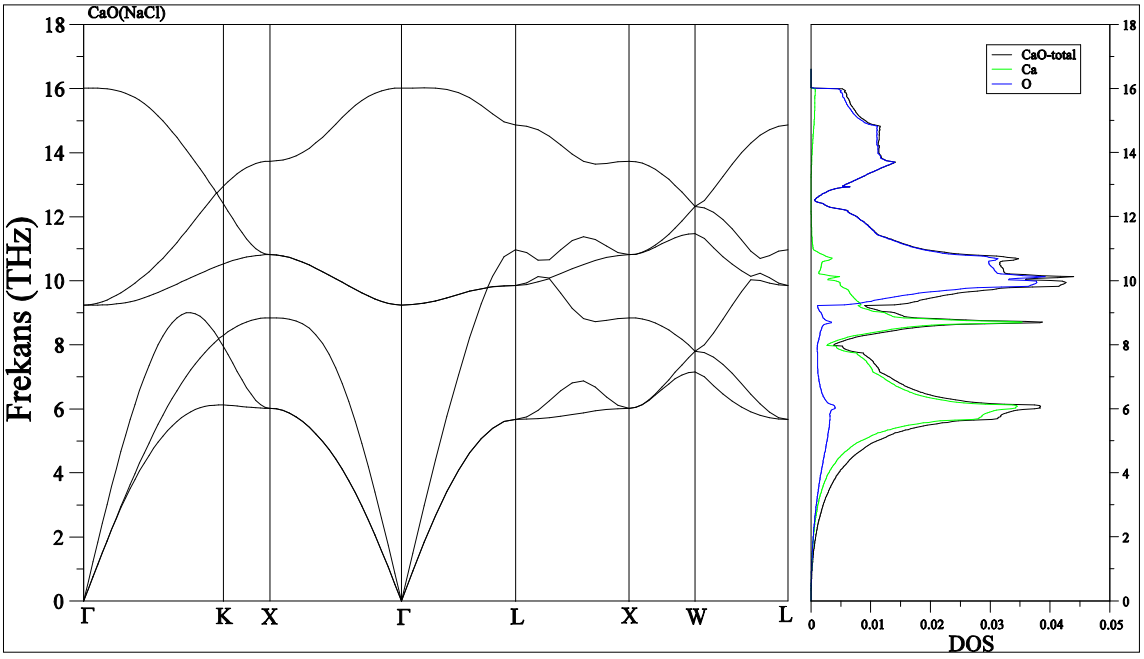
Şek.40 ‘ta CaTe bileşiğinin elektronik bant eğrileri, tam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri verildi. Elektronik bant yapısı eğrisine göre NaCl yapıdaki CaTe 1.62 eV bant aralıklı bir yarı-iletkendir. CaTe ‘nin elektronik bant yapısı eğrilerinden valans bantlarının en yüksek değerinin Γ simetri noktasında, iletkenlik bantlarının en düşük değerinin X noktasında olduğu görülmektedir. Bu da bu bileşiğin dolaylı bant aralıklı bir yarı iletken olduğunu göstermektedir.

CaTe bileşiğinin hesaplanan parçalı durum yoğunluğu eğrisi incelendiğinde Fermi enerji seviyesinin altında −2 eV civarında Te-*5p* bandından kaynaklı keskin iki pik oluşmuştur. Bu bileşiğin iletkenlik bantları bölgesindeki bantları çoğunlukla Ca-*3d* ve az bir miktar Ca-*4s* ve Ca-*4p* bantlarından kaynaklanmaktadır.

4.4. Ca*X* (*X*=O, S, Se ve Te) Bileşiklerinin Dinamik Özelliklerinin Hesaplanması

B1(NaCl) yapısındaki CaO, CaS, CaSe ve CaTe bileşiklerinin birim hücresinde iki tane atom vardır. Her atom üç serbestlik derecesine sahip olduğu için üçü akustik, üçü optik olmak üzere toplam 6 tane fonon frekansı bulunmaktadır. Ca*X* (*X*=O, S, Se, Te) bileşiklerinin fonon dispersiyon eğrileri, tam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri hesaplandı ve Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca Şek.41-44 ‘te çizildi.

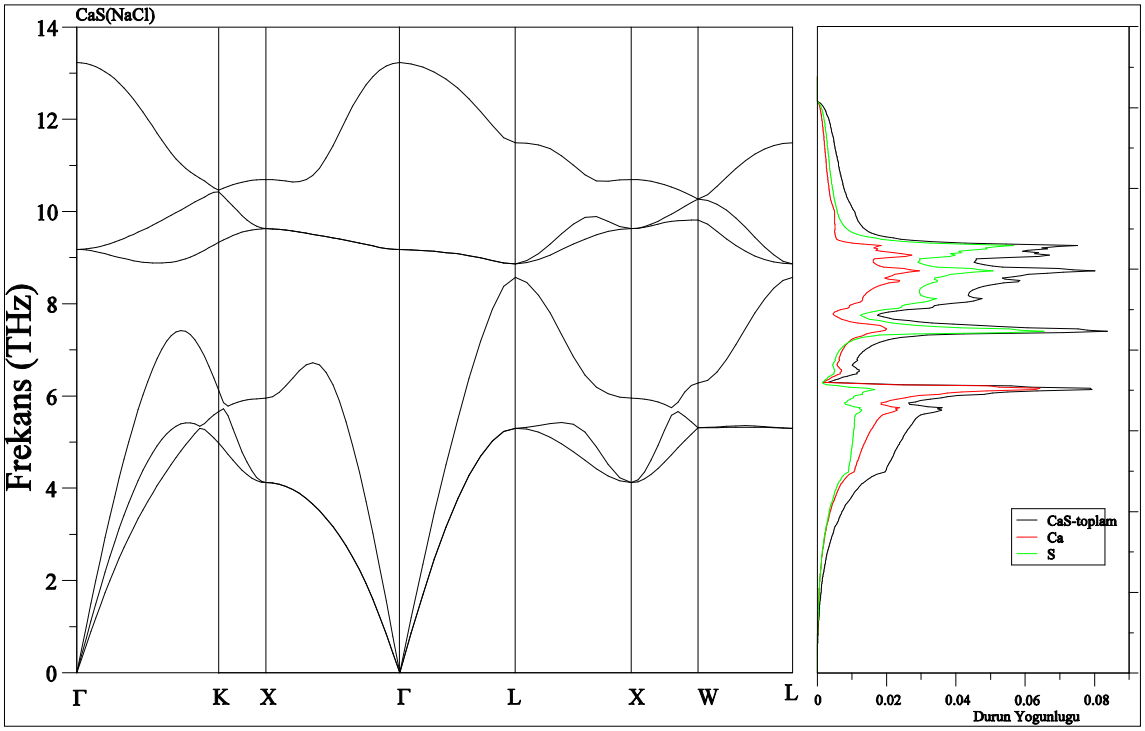
Bu şekillerde sol tarafta fonon dispersiyon eğrileri, sağ tarafta ise fonon tam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri verildi. Fonon dispersiyon eğrilerinde görüldüğü gibi bütün bileşikler NaCl kristal yapısında dinamiksel olarak kararlıdır. Çünkü bütün fonon frekansları reeldir. Akustik ve optik modlarda Ca ve *X* (*X*=O, S, Se, Te) ataomlarının katkısı vardır. Genel olarak akustik dallarda ağır olan atomların katkısı daha çoktur.



Şekil 41. B1 (NaCl) yapıdaki CaO bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrileri.

CaO bileşiğinin fonon dispersiyon eğrileri yüksek simetri yönleri boyunca çizilerek Şek.41 'de verildi. Bu bileşiğin Brillouin bölgesi merkezinde üç tane fonon modu hesaplandı. İkili dejenere olan Enine Optik (EO) ve Boyuna Optik (BO) modlarıdır. Bunların değerleri 9.24 THz ve 16.01 THz 'dir. Bütün bileşiklerin fonon dispersiyon eğrilerinde görüldüğü gibi Γ–X ve Γ–L yönleri boyunca Enine Akustik (EA) ve Enine Optik (EO) fonon modları dejeneredir. CaO bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisi ve durum yoğunluğu eğrileri incelendiğinde akustik fonon bölgesinde Γ–X yönü boyunca 1 tane EA ve 1 tane BA modu görülmektedir.

Fonon durum yoğunluğu eğrilerinde görüldüğü gibi 6 THz civarında büyük bir pik bulunmaktadır. Bu pik, Γ–K–X yönü boyunca uzanan yatay EA fonon modlarından kaynaklanmaktadır. Yine Γ–X ve Γ–L yönleri boyunca uzanan EO fonon modları DOS 'te 8.2 THz 'te keskin bir fonon modu oluşturmaktadır. CaO bileşiğinin X noktasındaki fonon modları 6.01 THz, 8.45 THz, 10.81 THz ve 13.73 THz 'dir. Aynı bileşiğin L noktasındaki fonon modları 5.67 THz, 9.85 THz, 10.97 THz ve 14.86 THz 'dir.

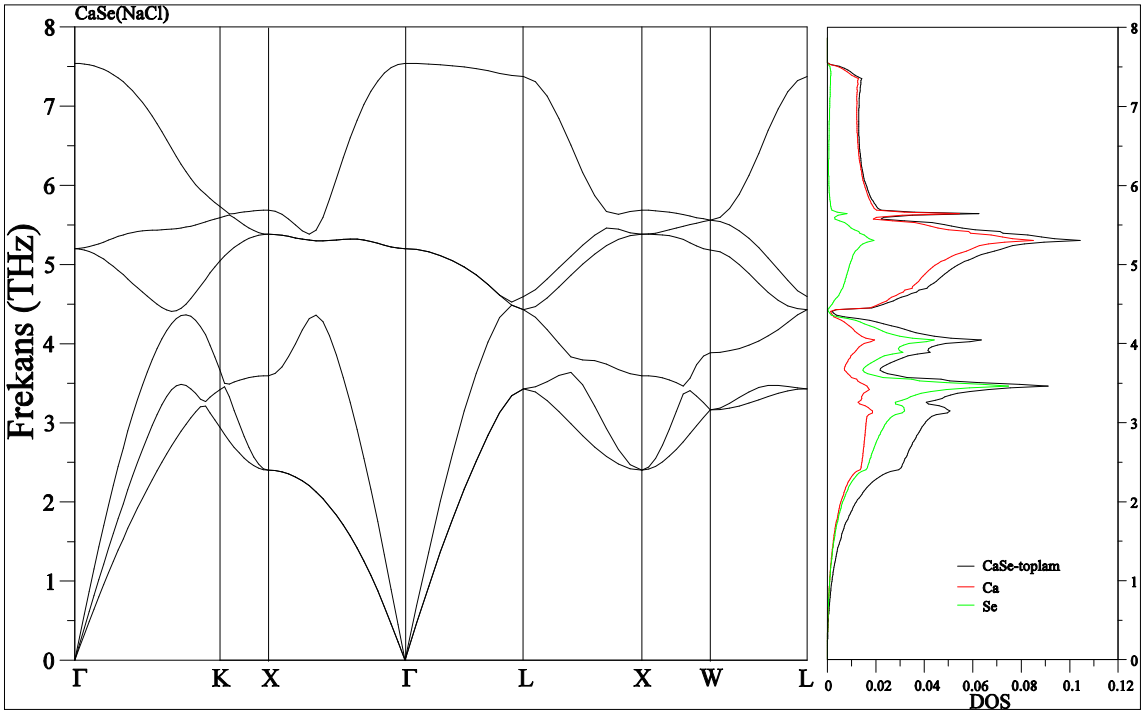


Şekil 42. B1 (NaCl) yapıdaki CaS bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrileri.

CaS bileşiğinin Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri, tam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri Şek.42 ‘de verildi. CaS bileşiğinin Brillouin bölgesi merkezinde iki tane fonon modu hesaplandı. Bu değerler 9.17 THz ve 13.22 THz ‘dir. CaS bileşiğinin akustik modlar ile optik modlar arasında bir bant aralığı mevcuttur.

Akustik modlar ile optik modlar iç içe geçmemişlerdir. Yani, akustik modların enerjisi optik modların enerjisinden her zaman düşüktür. Şek.42 ‘de CaS ‘nin fonon durum yoğunluğu eğrisinde görüldüğü gibi akustik fonon bölgesinde Ca atomlarının titreşim frekansları yüksek iken optik fonon bölgesinde S atomlarının titreşim frekansları daha yüksektir.

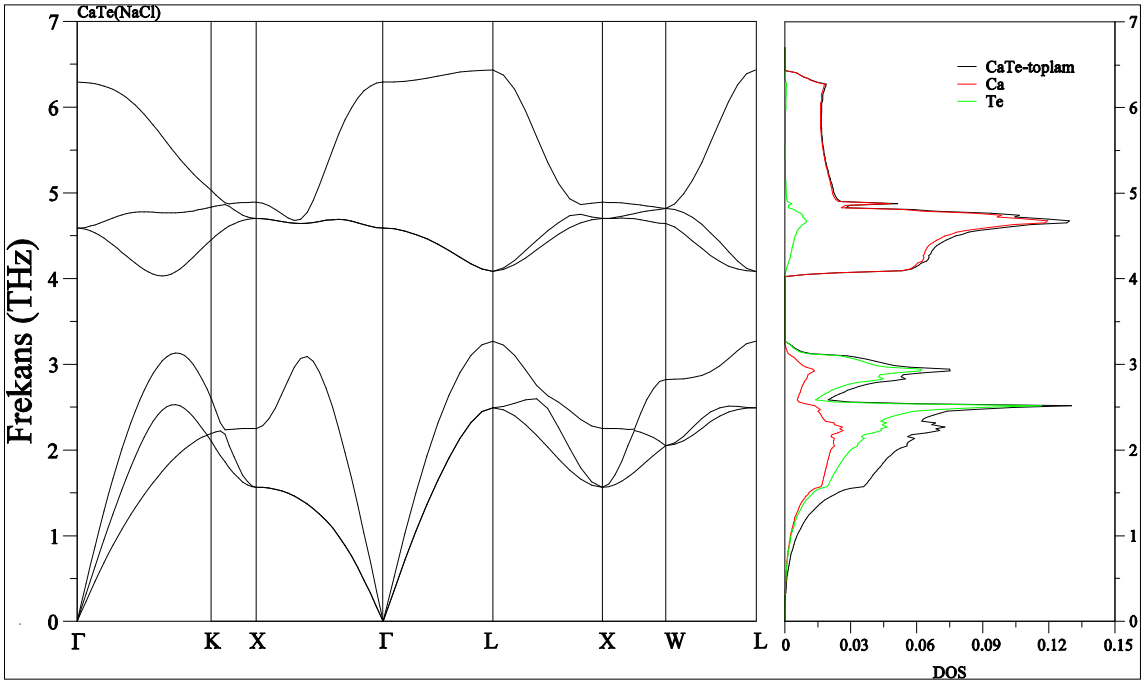
CaS bileşiğinin X noktasındaki titreşimleri 4.12 THz, 5.95 THz, 9.62 THz ve 10.69 THz olarak hesaplandı. L noktası titreşimleri 5.30 THz, 8.57 THz, 8.86 THz ve 11.49 THz olarak hesaplandı.



Şekil 43. B1 (NaCl) yapıdaki CaSe bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrileri.

CaSe bileşiğinin Brillouin bölgesi boyunca yüksek simetri yönlerinde hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri, tam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri Şek.43 'te verildi. Brillouin bölgesi merkezinde hesaplanan fonon modları 5.20 THz ve 7.53 THz dir. Γ−X ve Γ−L yönleri boyunca EA ve EO fonon modları dejeneredir. Diğer yönlerde herhangi bir dejenerelik bulunmamaktadır.

CaSe bileşiğinin fonon frekansları $\vec{q}$ dalga vektörüne bağlı kuvvetli dispersiyon göstermektedir. Fonon dispersiyon eğrisinde akustik fonon modları ile optik fonon modları Γ−L−X bölgesinde birbirlerini kesmektedir. Tam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri Şek.43 'ün sağ tarafındadır. Bu grafiğe göre düşük enerji bölgesi akustik fonon frekanslarından kaynaklanırken yüksek enerji bölgesi optik fonon frekanslarından kaynaklanmaktadır. Parçalı fonon durum yoğunluğu eğrisine göre düşük frekanslarda Ca atomunun titreşim enerjisi yüksek iken, yüksek frekanslarda Se atomlarının titreşim enerjileri daha yüksektir. CaSe bileşiğinin yüksek simetri noktalarında hesaplanan fonon modları şöyledir: X noktası için 2.40 THz, 3.59 THz, 5.38 THz ve 5.68 THz değerleri hesaplanmıştır. L noktası için 3.43 THz, 4.42 THz, 4.59 THz ve 7.37 THz olarak hesaplanmıştır.



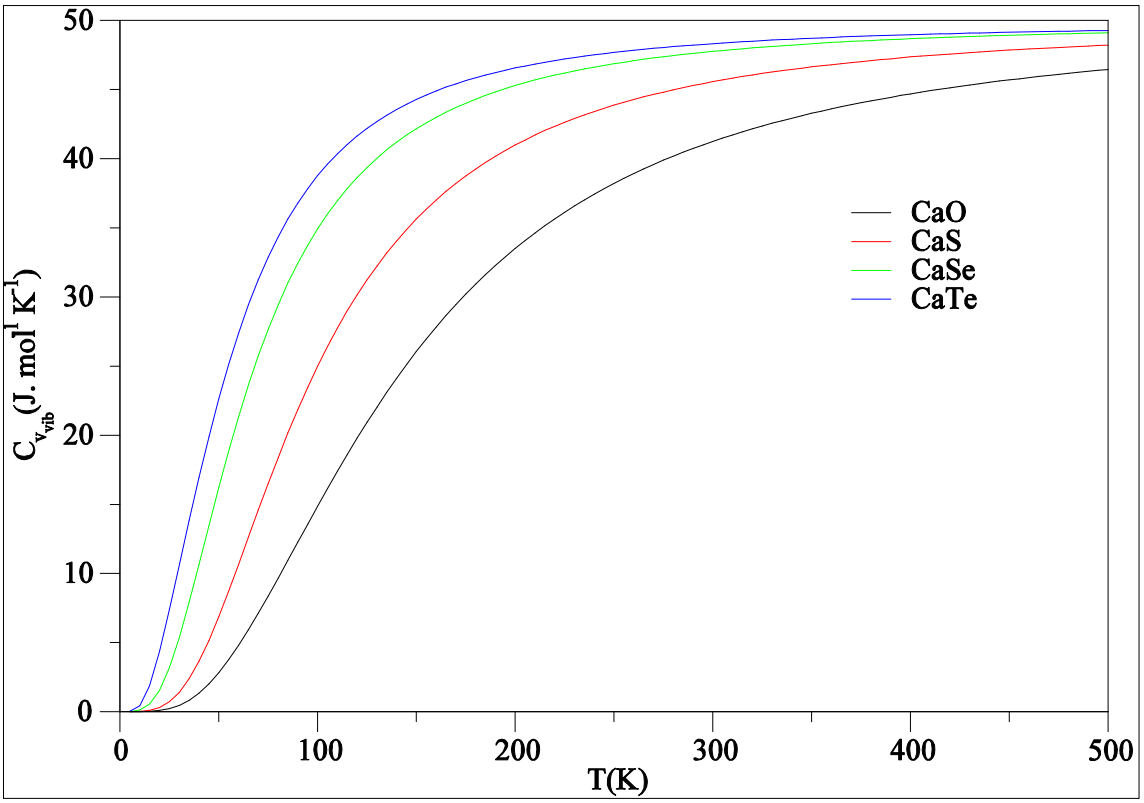
Şekil 44. B1 (NaCl) yapıdaki CaTe bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrileri.

CaTe bileşiğinin fonon dispersiyon eğrileri, tam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri hesaplanarak Şek.44 'te verildi. Brillouin bölgesi merkezinde dejenere olmuş iki tane EO ve bir tane BO optik mod hesaplandı. Hesaplanan bu optik fonon modları 4.58 THz ve 6.29 THz dir. CaTe bileşiğinde CaO, CaS ve CaSe bileşiklerinden farklı olarak akustik fonon modları ile optik fonon modları arasında bir bant aralığı mevcuttur. Bu bant aralığı durum yoğunluğu grafiğinde 1.5 THz lik bir bant aralığı ortaya çıktığı görüldü.

CaTe bileşiğinde Ca atomu 40.078 a.k.b ağırlığında, Te atomu 127.600 a.k.b ağırlığındadır. Dolayısıyla akustik fonon bölgesinde Te atomlarının titreşimleri baskın iken, optik fonon bölgesinde Ca atomlarının titreşimleri baskındır. Bu durum parçalı durum yoğunluğu eğrilerinde görülebilir. CaTe bileşiğinin yüksek simetri noktalarında hesaplanan fonon modları şöyledir. X noktası için 1.56THz, 2.25 THz, 4.70 THz ve 4.89 THz olarak hesaplandı, L noktası için 2.49 THz, 3.27 THz, 4.08 THz ve 6.43 THz olarak hesaplandı.

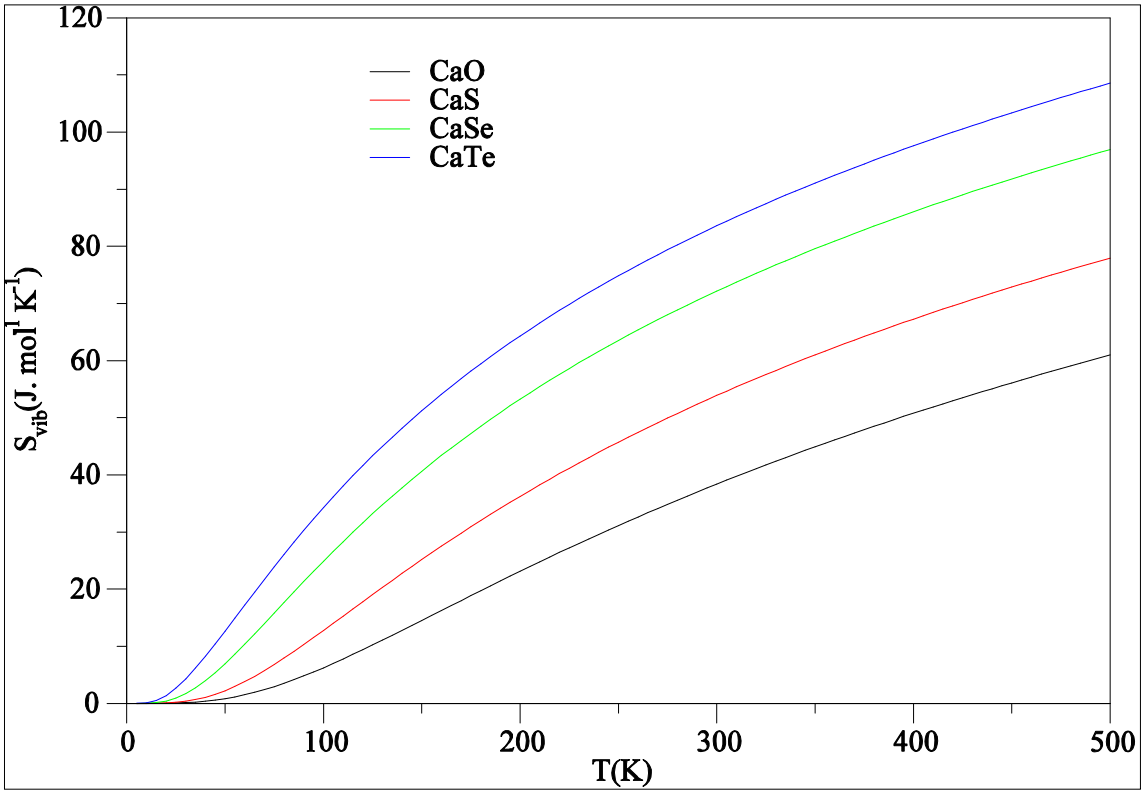
4.5. Ca*X* (*X*=O, S, Se ve Te) Bileşiklerinin Termodinamik Özelliklerinin Hesaplanması

Şek.45 'te CaO, CaS, CaSe ve CaTe bileşikleri için sabit hacimdeki ısı kapasitesi C_V 'nin sıcaklığa bağlı değişimleri verildi. Bu çalışmada ısı kapasitesine fonon frekanslarının katkısı da hesaplandı. Akustik fonon modlarının ısı kapasitesine önemli etkisi vardır. Şekilde görüldüğü gibi sıcaklığa bağlı en hızlı değişen CaO olduğu görülmektedir.



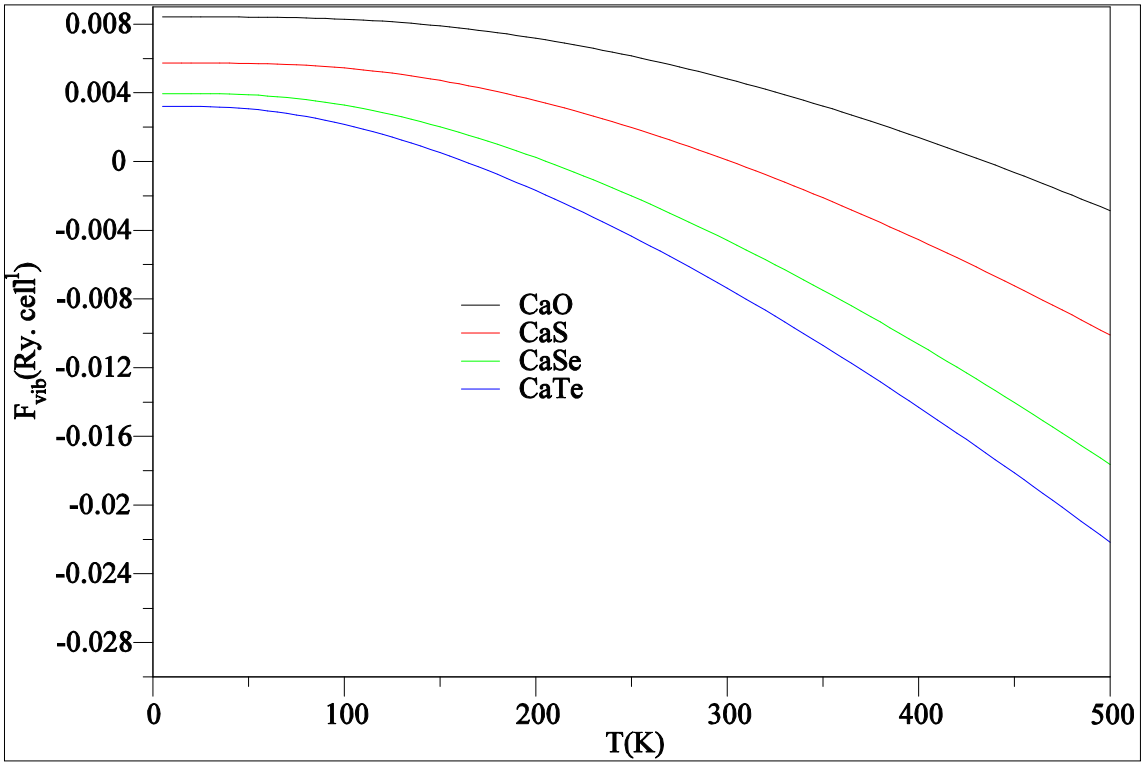
Şekil 45. Ca*X* (*X*=O, S, Se, Te) bileşiklerinin sıcaklığa bağlı sabit hacimdeki ısı kapasiteleri.

Genel olarak O K – 200 K sıcaklık aralığında ısı kapasiteleri sıcaklıkla birlikte hızlı bir şekilde artmıştır. 200 K – 500 K arasında ise, ısı kapasitesi C_V sıcaklıkla beraber yavaşça artarak Dulong-Petit sınırına yaklaşmıştır.



Şekil 46. Ca*X* (*X*=O, S, Se, Te) bileşiklerinin sıcaklığa bağlı entropi değişimleri.

Şek.46 ve Şek.47 'de CaO, CaS, CaSe ve CaTe bileşiklerinin sıcaklığa bağlı entropileri S_{Vib} ve serbest enerjileri F_{Vib} verildi. Entropi ve serbest enerji değişimlerine fononların katkısı gözönüne alınarak hesaplandı. Ca*X* (*X*=O,S,Se ve Te) bileşiklerinin entropileri sıcaklığın artışıyla arttığı görülür. Bu bileşiklerin iç enerjileri ise sıcaklığın artmasıyla azaldığı görülür.



Şekil 47. Ca*X* (*X*=O, S, Se, Te) bileşiklerinin sıcaklığa bağlı serbest enerji değişimleri.

4.6. Sonuç

Bu tez çalışmasında *B1* (NaCl) kristal yapıdaki CaO, CaS, CaSe ve CaTE yarı-iletken bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, dinamik ve termodinamik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi yardımıyla Quantum-ESPRESSO-5.0.2 paket programı kullanılarak araştırıldı.

Önce bu yarı-iletkenlerin taban durum özellikleri hesaplanarak literatürde var olan deneysel ve teorik sonuçlar ile Tablo 9-13 ile karşılaştırıldı. Hesaplanan örgü sabitleri a_0, hacim modülü B_0,hacim modülünün basınca göre birinci türevleri $B_0{}'$ ve ikinci mertebeden elastik sabitlerinin C_{11}, C_{12} ve C_{44} literatürdeki değerlerle çok iyi bir uyum içerisinde oldukları görüldü. Hacim koruma yöntemi ile tamamen teorik olarak hesaplanan C_{ij} değerleri Born mekanik sağlamlık kriterlerini karşılamaktadır.

Elektronik bant yapısı bir katının en temel özelliklerinden biridir. Bu çalışmada teorik olarak hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak CaO, CaS, CaSe ve CaTe yarı-iletken bileşiklerinin elektronik bant yapıları Brillouin bölgesi içinde yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanarak verildi. Elektronik bant yapılarının yanında parçalı ve tam elektronik durum yoğunluğu eğrileri de hesaplanarak çizildi. Elektronik durum yoğunluğu eğrilerinden görüldüğü gibi bütün bileşikler yarı-iletken özellik göstermektedir. Bu bileşiklerin yasak bant aralığı değerleri CaO için 3.81 eV, CaS için 1.51 eV, CaSe için 1.77 eV ve CaTe için 1.62 eV olarak hesaplandı.

NaCl (B1) yapıdaki CaO, CaS, CaSe ve CaTe bileşiklerinin dinamik özellikleri Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisi kullanılarak araştırıldı. Bu yar-iletken bileşiklerin fonon dispersiyon, tam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri hesaplandı ve Brillouin bölgesi içinde yüksek simetri yönleri boyunca Şek.41-44 'te verildi. Fonon dispersiyon eğrileri incelendiğinde bütün fonon frekanslarının reel olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuç ta, bu bileşiklerin *B1*(NaCl) kristal yapısında dinamik olarak kararlı olduklarını göstermektedir.

CaO, CaS, CaSe ve CaTe bileşikleri için sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi C_V, entropileri S_{Vib} ve serbest enerjileri F_{Vib} gibi fiziksel büyüklükleri fonon katkısı da eklenerek hesaplandı. Elde edilen termodinamik büyüklükler Şek.45-47 'de sunuldu.

4. KAYNAKÇA

Akat, E. (2010). *Katıhal fiziğinin temelleri. Yeditepe Üniversitesi.* İstanbul: Papatya yayıncılık.

Andersen, O.K., Skriver, H.L., ve Johanson, B. (1979). Electronic structure of transition metal compounds; ground-state properties of the *3d*-monoxides in the atomic sphere approximation. *Pure Appl. Chem.* 52, 93.

Arya, B.S., Aynyas, M., ve Sanyal, S.P. (2008). *J. Optoelectron. Advan. Matter.* 10 (2008).

Aydın, N. (2015). *Yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile bazı* ABF_3 *(A=Cs, B=Ca, Cd) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, dinamik ve termodinamik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi.* Yüzüncü Yıl Üniversitesi. Yayımlanmamış yüksek lisans tezi.

Baltache, H., Khenata, R., Sahnoun, M., Driz, M., Abbar, B., ve Bouhafs, B. (2004). Full potential calculation of structural, electronic and elastic properties of alkaline earth oxides MgO, CaO and SrO. *Physica B* 344 (2004) 334-342.

Bayrakci, M., Colakoglu, K., Deligoz, E., ve Ciftci, Y.O. (2009). A first-principle study of the structural and lattice dynamical properties of Ca*X* (*X*=S, Se, and Te). *High Pressure Research,* Vol.29, No.2, June 2009, 187-203.

Boucenna, S., Medkour, Y., Louail, L., Boucenna, M., Hachemi, A., ve Roumili, A. (2013). High pressure induced structural, elastic and electronic properties of calcium chalcogenides Ca*X* (*X*=S, Se and Te) via first-principles calculations. *Computational Materials Science* 68 (2013) 325-334.

Camp, P.E.V., Doren, V.E.V., ve Martins, J.L. (1995). *Phys. Status Solidi b,* 190, 193.

Chang, Z., P., ve Graham, E., K. (1977). *J. Phys. Chem. Solids* 38 (1977) 1355.

Charifi, Z., Baazizi, H., Hassan, F. El Haj, ve Bouarissa, N. (2005). High pressure study of structural and electronic properties of calcium chalcogenides. *J. Phys.: Condens. Matter* 10 (2005) 4083-4092.

Chen, Z. J., Xiao, H. Y., ve Zu, X. T. (2007). Structural and electronic properties of CaS Crystal: A density functional theory investigation. *Physica B* 391 (2007) 193-198.

Cortona, P., Monteleone, A.V., ve Becker, P. (1995). *Int. J.Quantum Chem.* 56, 831.

Deng, Y., Jia, O-H., Chen, X-R., ve Zhu, J. (2007). Phase transition and elastic constants of CaO from first-principle calculations. *Physica B* 392 (2007) 229-232.

Dikici, M. (2013). *Katı hal fiziği. Örgü titreşimleri-Enerji bandları–Nanoteknoloji-Süperiletkenlik.* Ankara: Seçkin Yayıncılık. 3.Baskı.

Dikici, M. (2013). Katı hal fiziği. Örgü titreşimleri-Enerji bandları–Nanoteknoloji-Süperiletkenlik. *4.Bölüm:Örgü titreşimleri, 4.2.4. Sonlu uzunluklu ve sürekli bir ortamda duran dalgalar, 127-135.* Ankara: Seçkin Yayıncılık. 3.Baskı.

Dove, Martin, T. (2003). *Structure and dynamics: An atomic view of materials.* Oxford Master Series in Condens Matter Physics. New York: Oxford University Press, Inc.

Dove, Martin, T. (1993). *Introduction to lattice dynamics*. Dr. Andrew, P., Dr. Robert, P. (Eds.) Cambridge: Cambridge University.

Drickamer, H.G., Lynch, R.W., Clendenen, R.L., ve Perez-Albuerne, E.A. (1966). Seitz, F., ve Turnbull, D. (Eds.) *Solid State Physics,* Vol 19*. New York*

Durlu, T., N. (1992). *Katıhal fiziğine giriş.* Ankara: Candan Dizgi Tic. Ltd. Şti. Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Üçüncü baskı.

Durlu, T., N. (1992). Katıhal fiziğine giriş. *Bölüm 4: Örgü dinamiği, 55-64.* Ankara: Candan Dizgi Tic. Ltd. Şti. Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Üçüncü baskı.

Ekbundit, S., Chizmesyai A., La Violette, R., ve Wolf, G. H. (1996). Theoretical and experimental investigation of the equations of state and phase stabilities of MgS and CaS. *J. Phys.: Condens. Matter* 8 (1996) 8251-8265.

Ghebouli, B., Ghebouli, M.A., Fatmi, M., ve Benkerri, M. (2010). First-principles calculations of structural, elastic, electronic and optical properties of *X*O (*X*=Ca, Sr and Ba) compounds under pressure effect. *Materials Science in Semiconductor Processing* 13 (2010) 92-101.

Gokce, A. G., 2015. *FİZ4001 Katıhal fiziği-I.* [Çevrim-içi: http://kisi.deu.edu.tr/aytac.gokce/SSP_1.pdf], Erişim Tarihi: 28 Kasım 2016.

Guo, Y-D., Yang, Z-J., ve Dai, W. (2008). The phase transition, and elastic and thermodynamics properties of CaS derived from first-principles calculations. *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 115203 (7pp).

Gupta, D.C., ve Singh, K.C. (2010). Effect of covalency, zero-point energy and charge transfer on the phase-transition, elastic and thermophysical properties of Ca-chalcogenides under compression. *Phase Transitions,* Vol. 83, No. 3, March 2010, 182-194.

Hao, A.M., Yang, X.C., Gao, Z.M., Liu, X., Zhu, Y., ve Liu, R.P. (2010). First-principles investigations on structural and elastic properties of Ca*X* (*X*=S, Se and Te) under high pressure. *High Pressure Research,* Vol. 30, No. 2, June 2010, 310-317.

Hite, H.E., ve Kearney, R.J. (1967). *J. Appl. Phys.,* 38, 5424-5.

Hofmann P. (2015). *Lectures accompanying the book: Solid state physics.* Berlin:Wiley-VCH. [Çevrim-içi: http://philiphofmann.net/book_material/lectures/lecture1_gen.pdf], Erişim Tarihi: 9 Kasım 2016.

Hook, J., R., ve Hall, H., E. (1971). *Katıhal fiziği. John Wiley and Sons Ltd.* Çevirenler: Köksal, F. (Ondokuz Mayıs Üniversitesi), Altunbaş, M. (Karadeniz Teknik Üniversitesi), Dinçer, M. (Ondokuz Mayıs Üniversitesi), Başaran, E. (Gebze İleri teknoloji Enstitüsü). İstanbul: Literatür yayıncılık, 1.basım,Mart 1999.

Israel, S., Saravanan, R., Srinivasan, N., ve Mohanlal, S.K. (2003). An investigation on the bonding in MgO, CaO, SrO and BaO from the MEM electron density distributions. *Journal of physics and chemistry of solids* 64 (2003) 879-886.

Kachhava, C. M. (2003). *Solid state physics. Solid state devices and electronics.* New Delhi: New Age International Publishers Ltd. [Çevrim–içi: https://books.google.com.tr/books?id=O3_LJ7pH78sC&printsec=frontcover&hl=tr&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false], Erişim Tarihi: 10 Kasım 2016.

Karki, B.B., ve Crain, J. (1998). Structure and elasticity of CaO at high pressure. *Journal of Geophysical Research.* Vol,103, No.B6, 12405-12411.

Keer, H. V. (1993). *Principles of the solid state.* New Delhi: New Age International Publishers Ltd. [Çevrim-içi: https://books.google.com.tr/books?id=m0mGM5lID9AC&pg=PR3&hl=tr&source=gbs_selected_pages&cad=2#v=onepage&q&f=false], Erişim Tarihi : 9 Kasım 2016

Khachai, H., Khenata, R., Haddou, A., Bouhemadou, A., Boukortt, A., Soudini, B., Boukabrine, F., ve Abid, H. (2009). First-principles study of structural, electronic and elastic properties of calcium chalcogenides. *Physics procedia* 2 (2009) 921-925.

Khenata, R., Sahnoun, M., Baltache, H., Rérat, M., Rached, D., Driz, M., ve Bouhafs, B. (2006). Structural, electronic, elastic and high-pressure properties of some alkaline-earth chalcogenides: An ab initio study. *Physica B,* 371 (2006) 12-19.

Kholiya, K., Verma, S., Pandey, K., ve Gupta, B.R.K. (2010). High-pressure behaviour of calcium chalcogenides. *Physica B,* 405 (2010) 2683-2686.

Kittel, C. (1996). *Introduction to solid state physics.* United States of America: John Wiley & Sons, Inc. 7th edition.

Kittel, C. (1996). Introduction to solid state physics. *4:Phonons I, Crystal Vibrations, 90-99.* United States of America: John Wiley & Sons, Inc. 7th edition

Kittel, C. (2005). Introduction to solid state physics. *Chapter2: Wave diffraction and the reciprocal lattice. brillouin zones, 33-42.* United States of America: John Wiley & Sons, Inc. 8th edition.

Koch, W., ve Holthausen, M. C. (2001). *A chemist's guide to density functional theory.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH. Second edition.

Koch, W., ve Holthausen, M. C. (2001). A chemist's guide to density functional theory. *1 Elemantary quantum chemistry, 3-14.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH. Second edition.

Koch, W., ve Holthausen, M. C. (2001). A chemist's guide to density functional theory. *1 The kohn – sham approach, 41-45.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH. Second edition.

Koch, W., ve Holthausen, M. C. (2001). A chemist's guide to density functional theory. *6 The quest for approximate exchange- correlation functionals, 70-76.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH. Second edition.

Koç, H. (2010). Sb_2S_3 *ve* SbI_3 *kristallerin enerji band yapısı ve optik özellikleri: Ab-initio (temel prensip) hesaplamaları.* Çukurova Üniversitesi. Yayımlanmış doktora tezi.

Kohanoff, J. (2006). *Electronic structure calculations for solids and molecules. Theory and computational methods.* New York: Cambridge University Press.

Kohanoff, J. (2006). Electronic structure calculations for solids and molecules. Theory and computational methods. *4 Density functional theory, 51-53.* New York: Cambridge University Press.

Liu, L., Wu, X.Z., Wang, R., Feng, H.F., ve Wu, S. (2012). High-pressure effect on elastic constants, stacking fault energy and correlation with discolation properties in MgO and CaO. *Eur. Phys. J. B* (2012) 85: 226.

Luo, H., Greene, R.G., Ghandehari, K., Li, T., ve Ruoff, A. L. (1994). Structural phase transformations and the equations of state of calcium chalcogenides at high pressure. *Physical Review B,* Volume 50, Number 22, 1 December 1994-II.

Luo, H., Greene, R.G., Ghandehari, K., Li, T., ve Ruoff, A. L. (1994). *Phys. Rev. B,* 50, 16, 232.

Marinelli, F., Masri, P., ve Lichanot, A. (2000). Ab initio calculations of elastic properties and electronic structure of calcium selenide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 (2000) 603-608.

Marinelli, F., Dupin, H., ve Lichanot, A. (2000). Comparison of elastic constants and elactronic structures in the series of the alkaline-earth selenides: a quantum chemical approach. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 (2000) 1707-1715.

Marineli, F., ve Lichanot, A. (2003). Elastic constants and electronic structure of alkaline-earth chalcogenides. Performances of various hamiltonians. *Chemical Physics Letters* 367 (2003) 430-438.

Mehl, M.J., Cohen, R.E., ve Krakauer, H.(1988). *J. Geophys. Res. 93* (1988) 800.

Mehl, M.J., Hemley, R.J., ve Boyer, L.L. (1986). *Phys. Rev. B,* 33, 8685.

Mouhat, F. ve Couder, F-X. (2014). Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. Phys. Rev. B 90, 224104 (2014).

Murnaghan, F.D. (1944). *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 30 (1994).

Naeemullah, Murtaza, G., Khenata, R., Safeer, A., Alahmed, Z.A., ve Bin Omran, S. (2014). Shift of band gap from indirect to direct and optical response of CaO by doping S, Se, Te. *Computational Materials Science* 91 (2014) 43-49.

Omar, M., Ali (1975). *Elementary solid state physics: Principles and applications.* United States of America: Addison-Wesley Publishing Company.

Omar, M., Ali (1975). Elementary solid state physics: Principles and applications. *Chapter3. Lattice vibrations: Thermal, acoustic, and optical properties., 3.2. Elastic waves, 68-70.* United States of America: Addison-Wesley Publishing Company.

Parr, R.G., ve, Yang, W. (1994). Den*sity–functional theory of atoms and molecules.* Breslow, R., Goodenough, J.B., Holpern, J., ve Rowlinson, J.S. (Eds.) The international series of monographs on chemistry–16. New York: Oxford Sciences Publications.

Pichet, P., Mao, H.,K., ve Bell, P.,M. (1988). *J. Geophys. Res.* 93 (1988) 15279.

Pollard, H., F. (1977). *Sound waves in solids.* London: Pion Limited.

Rencz, M., ve Nagy, G. (2013). *Electronics - The basics of semiconductor physics.* [Çevrim-içi: https://www.google.com.tr/?gws_rd=ssl#q=Electronics+%7B+The+basics+of+semiconductor+physics], Erişim Tarihi: 18 Ağustos 2015.

Rodriguez-Hernandez, P., Radescu, S., ve Munoz, A. (2002). Relative stability of calcium chalcogenides from ab initio theory. *High Pressure Research,* 2002, Vol. 22, pp. 459-463.

Ropp, R.C. (2012). Encyclopedia of the alkaline earth compounds. *The alkaline earths as metals, 1.2.3. Calcium, 12-15.* İspanya:ELSEVIER [Çevrim-içi: https://books.google.com.tr/books?id=yZ786vEild0C&pg=PA106&lpg=PA106&dq=Calcium+Selenide&source=bl&ots=WtDadENzW9&sig=PyEsTOS-kmjNDulIOv-T_YCWLZk&hl=tr&sa=X&ved=0CFEQ6AEwCDgoahUKEwjLl4Dk2qTHAXCOhQKHdA4BLE#v=onepage&q=Calcium%20Selenide&f=_false], Erişim Tarihi: 9 Kasım 2016.

Sadd, M.H. (2005). *Elasticity. theory, applications, and numerics.* United States of America: Elsevier, Inc.

Schreiber, E., Anderson, O.L., ve Soga, N. (1973). Elastic constant and their measurement. United States of America: McGraw-Hill Book Company.

Schreiber, E., Anderson, O.L., ve Soga, N. (1973). Elastic constant and their measurement. *Chapter two: Elasticity in crystals, 9-14.* United States of America: McGraw-Hill Book Company.

Shames, I.H., ve Cozzarelli, F.A. (1992). *Elastic and inelastic stress analysis.* United States of America: Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 07632.

Shaukat, A., Saeed, Y., Ikram, N., ve Akbarzadeh, H. (2008). First principles calculations of structural, electronic, and optical properties of various phases of CaS. *Eur. Phys. J. B,* 62, 439-446 (2008).

Shi, L., Wu, L., Duan, Y., Hao, L., Hu, J., Yang, X., ve Tang, G. (2012). Band structure, phase transition, phonon and elastic instabilities in calcium polonide under pressure: A first-principles study. *Solid State Communications* 152 (2012) 2058-2062.

Slimani, M., Meradji, H., Sifi, C., Labidi, S., Ghemid, S., Hannech, E. B., ve Hassan, F. El Haj (2009). Ab initio investigations of calcium chalcogenides alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 485 (2009) 642-647.

Soyvural, Y., ve Soyalp, F. (2016). The first-principles study of CaS and CaSe in *B1* and *B2* structures. *International physics conference at the anatolian peak.* 25-27 Şubat 2016, Erzurum, Türkiye.

Soyvural, Y., ve Soyalp, F. (2016). Ab-initio structural, electronic, elastic, phonon and thermodynamical properties for *B1*(NaCl) CaO. *Türk fizik derneği, 32.uluslararası fizik kongresi.* 6-9 Eylül 2016, Bodrum, Türkiye.

Sólyom, A., ve Richter, P. (2014). *Physics 3. Quantum mechanics and solid state physics for electric engineers lecture notes.* Dept. Atomic physics. Faculty of natural sciences. Budapest University of Technology and Economics–BME. [Çevrim-içi: http://tankonyvtar.ttk.bme.hu/pdf/126.pdf], Erişim Tarihi: 9 Kasım 2016.

Springborg, M., ve Taurian, O. E. (1986). Self-consistent electronic structures of CaO and BaO. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19 (1986) 6347-6355.

Srivastava, J. P. (2015). *Elements of solid state physics.* Fourth education. Aligarh Muslim University. Delhi: 110092 PHI Learning Private Limited. Fourth edition [Çevrim-içi: https://books.google.com.tr/books?id=82fkBQAAQBAJ&pg=PA138&lpg=PA138&dq=solid+state+physics+heat+capacity&source=bl&ots=UL_7qv5R50&sig=KC6PLkx9ZaHJ44WX8lvh6o3YRo&hl=tr&sa=X&ved=0ahUKEwiA0ezBmdPMAhVrSZoKHT6SCtQQ6AEISjAG#v=onepage&q=solid%20state%20physics%20heat%20capacity&f=false], Erişim Tarihi: 9 Kasım 2016.

Stepanyuk, V. S., Szasz, A., Farberovich, O. V., Grigorenko, A. A., Kozlov, A. V., ve Mikhailin, V.V. (1989). An elctronic band structure calvulation and the optical properties of alkaline-earth sulphides. *Phys. Stat. Sol. (b)* 155, 215-220.

Sweeney, S. (2010). *Solid state physics–Lecture1.* Advanced Technology Institute and Department of Physics University of Surrey, Guildford, GU2 7XH, UK. [Çevrim-içi: http://personal.ph.surrey.ac.uk/~phs1ss/2SS/2SS%20lecture%201.pdf], Erişim Tarihi: 10 Kasım 2016.

Tsuchiya, T., ve Kawamura, K. (2001). *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 10086.

Tsymbal, E., Y.,2011. Physics 927. *Section4: Elastic properties.* [Çevrim-içi: http://unlcms.unl.edu/cas/physics/tsymbal/teaching/SSP-927/Section%2004_Elastic_Properties.pdf], Erişim Tarihi: 29 Kasım 2016.

Turgut, K. (2014). $L2_1$ *Yapısındaki heusler tipi* Ni_2GXa *(X=Co, Cu, Ni, Sc, Ti, V ve Zn) alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve fonon özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi.* Ahi Evran Üniversitesi. Yayımlanmış yüksek lisans tezi.

Yamashita, J., ve Asano, S. (1983). *J. Phys. Soc. Japan,* 52, 3506.

Wills, J.M., ve Cooper, B. (1987). *Phys. Rev. B,* 36 (1987) 389.

Wyckoff, R.W.G. (1965). *Crystal structure,* Vol 1*. New York: Wiley.*

Zhang, J., ve Kuo, J-L. (2009). Phonon and elastic instabilities in rocksalt calcium oxide under pressure: a first-principles study. *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 015402 (6pp).

Zi-Jiang, L., Jian-Hong, Q., Yuan, G., Qi-Feng, C., Ling-Cang, C., ve Xiang-Dong, Y. (2007). Thermoelasticity of CaO from first principles. *Chinese physics,*1009-1963/2007/16(02)0499-07.

Zimmer, H.G., Winzen, H., ve Syassen, K. (1985). High-pressure transitions in CaTe and SrTe. *Phys. Rev. B,* 32, 4066.

Ek 1: Cilt Sırtı

YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE Ca*X*(*X*=O,S, Se, ve Te) 'İN TABAN DURUM ÖZELLİKLERİNİN ARŞ.

Yusuf Soyvural

2017



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü

Matematik ve Fenbilimleri Eğitimi Anabilim Dalı

Fizik Eğitimi Bilim Dalı

YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE Ca*X*(*X*=O, S, Se, ve Te) BİLEŞİKLERİNİN TABAN DURUM ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Yusuf Soyvural

Yüksek Lisans Tezi

Van, 2017