

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GEÇİŞ METALİ KARBÜRLERİNİN
ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK
FONKSİYON TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökhan KURT

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ

Haziran 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GEÇİŞ METALİ KARBÜRLERİNİN
ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK
FONKSİYON TEORİSİ İLE İNCELENMESİ


YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökhan KURT

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ

Bu tez 14 / 06 / 2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. H. Murat TÜTÜNCÜ Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR Yrd. Doç. Dr. Sıtkı Duman
Jüri Başkanı Jüri Üyesi Jüri Üyesi

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmam boyunca bilimsel çalıőmalarımnda, sosyal hayatımda hiçbir zaman yardım ve katkılarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin Murat TÖTÖNCÖ'ye ve dostum Yrd. Doç. Dr. Sadık BAĞCI'ya teşekkür ederim.

Çalıőmalarımda desteklerini her zaman yanımda gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Sıtkı DUMAN'a, Arő. Gör. Battal Gazi YALÇIN'a őükranlarımı sunarım.

Çalıőtıęım sürece, hep yanımda olan eőim İlknur KURT ve dünya tatlısı yakıőıklı oğlum Gökhancan Ozan KURT 'a destek ve sabrımdan dolayı sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x

BÖLÜM 1.

KATIHAL FİZİĞİNDE TEMEL KONULAR.....	1
1.1. Kristal Nedir.....	1
1.2. Örgüler.....	2
1.3. Temel Vektörler.....	2
1.4. Üç Boyutta Örgüler.....	3

BÖLÜM 2.

ELASTİK SABİTLER VE ELASTİK DALGALAR.....	7
2.1. Elastik Gerilmenin Analizi.....	7
2.1.1. Genişleme.....	11
2.1.2. Sıkışma birleşenleri.....	12
2.2. Elastik Durum ve Sertlik Sabitleri.....	14
2.2.1. Elastik enerji yoğunluğu.....	15
2.2.2. Kübik kristalin elastik durum sabitleri.....	16
2.2.3. Hacim modülü ve sıkışabilirlik.....	18
2.3. Kübik Kristallerdeki Elastik Dalgalar.....	19
2.3.1. [100] Doğrultusundaki dalgalar.....	21
2.3.2. [110] ve [111] doğrultularındaki dalgalar.....	23

BÖLÜM 3.

YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ.....	27
3.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	27
3.1.1. Giriş.....	27
3.1.2. Temel değişken olarak yoğunluk.....	27
3.1.3. Enerji dönüşüm prensibi.....	28
3.1.4. Elektronik enerji fonksiyonu.....	29
3.1.5. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri.....	30
3.1.6. Yerel yoğunluk yaklaşımı.....	33
3.1.7. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı.....	35
3.1.8. Yapay (Pseudo) potansiyel metodu.....	37
3.1.9. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması.....	40
3.2. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi.....	42
3.3. Durum Yoğunluğu Hesaplama Metodu (Root-Sampling Method).....	43
3.4. Elastik Sabitlerinin Yoğunluk Fonksiyon Teorisiyle Hesaplanması....	44

BÖLÜM 4.

SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	47
4.1. Giriş.....	47
4.2. Statik Özellikler.....	47
4.3. Elastik Özellikler.....	49
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	65

SİMGELER VE KISALTMALAR

\vec{a}_i (i= Bir tamsayı)	: Örgü öteleme vektörleri
a	: Örgü sabiti
$\rho(w)$: Durum yoğunluğu
N_0	: Kristaldeki birim hücre sayısı
ω	: Frekans
\vec{R}	: Örgü vektörü
\vec{G}	: Ters örgü vektörü
\vec{b}_i (i= Bir tamsayı)	: Ters örgü için yer değiştirme vektörleri
\vec{q}	: Dalga vektörü
α	: Atomik kuvvet sabiti
u_i	: i. atomun yer değiştirmesi
Ω	: Kristal hacmi
F	: Kuvvet
$\rho(r)$: Taban durumu elektronik yük yoğunluğu
$n(r)$: Herhangi bir durum için elektronik yük yoğunluğu
V_{ee}	: Elektron-elektron etkileşme potansiyeli
$V_{dış}$: Bir elektronik sistemde elektronlardan kaynaklanan dış potansiyel
V_{dt}	: Değiş-tokuş potansiyeli
V_R	: İtici potansiyel
V_A	: Gerçek potansiyel
V_{ps}	: Pseudo potansiyel
V_{den}	: Deneme potansiyeli
V_{KS}	: Kohn-Sham potansiyeli
ϕ	: Pseudo dalga fonksiyonu
Ψ	: Gerçek dalga fonksiyonu
\hat{H}_{KS}	: Kohn-Sham hamiltoniyeni
ϵ	: Bir sistemi oluşturan parçalardan birinin enerjisi
E	: Toplam enerji
E_{dt}	: Değiş-tokuş potansiyeli
Φ	: Kristalin potansiyel enerjisi
$\Phi_{\alpha\beta}$: Atomik kuvvet sabiti
B_0	: Hacim modülü
B'_0	: Hacim modülünün birinci türevi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Atomların basit kübik yapıdaki dizilişleri.....	1
Şekil 1.2.	x ve y yönlerinde tanımlanmış örgüler.....	2
Şekil 1.3.	Örgü temel vektörleri.....	3
Şekil 1.4.	Üç boyutta 14 temel örgü.....	4
Şekil 1.5.	Yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi.....	5
Şekil 1.6.	Yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre.....	6
Şekil 2.1.	Gerilme durumunu belirleyen koordinat eksenleri, (A) gerilme uygulanmamış durumda dik eksen takımı (B) gerilme durumundaki deformasyon	9
Şekil 2.2.	(a)Üniform gerilmedeki, (b)üniform olmayan gerilmedeki yer değiştirme vektörleri.(c) A, B, C kenarlarına sahip paralel yüzünün hacmi	10
Şekil 2.3.	X doğrultusuna dik olarak yayılan bir düzlemin birim yüzeyine X doğrultusunda uygulanan bir kuvveti X_x sıkışma birleşeni ile ve Y doğrultusuna dik doğrultuda yayılan bir düzlemin X doğrultusunda uygulanan kuvvetin X_y sıkışma bileşeninin şematik görünümü.....	13
Şekil 2.4.	$X_z=X_y$ Statik dagedeki bir cisim için gösteriliş.....	13
Şekil 2.5.	Küpün 3 ile işaretlenmiş eksenleri etrafında $2\pi/3$ kadarlık döndürülmesi sonunda $x\rightarrow y$, $y\rightarrow z$ ve $z\rightarrow x$ değişmesi.....	17
Şekil 2.6.	Hacmi $\Delta x\Delta y\Delta z$ ile belirlenen küpün x doğrultusundaki $-X_x(x)$ sıkışması ve $x+\Delta x$ paralel yüzüne $-X_x(x+\Delta x)$ sıkışmasının uygulanmasının şematik görünümü.....	20
Şekil 2.7.	Kübik kristalin temel doğrultularında yayılan elastik dalgalar için elde edilen etkin elastik sabitler ve [110] ve [111] doğrultularındaki yayılmalar için iki enine dalganın bozulması.....	24
Şekil 3.1.	Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi.....	32

Şekil 3.2.	Çekirdek, öz (kor) elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom.....	38
Şekil 3.3.	Şekil, yapay potansiyel ve yapay dalga fonksiyonunu.....	40
Şekil 4.1.	HfC, TiC ve NbC geçiş metali karbürleri için enerji - örgü sabiti grafikleri.....	49
Şekil 4.2.	TaC, ZrC ve VC geçiş metali karbürleri için enerji - örgü sabiti grafikleri.....	50
Şekil 4.3.	HfC için elastik sabiti grafikleri.....	53
Şekil 4.4.	TiC için elastik sabiti grafikleri.....	54
Şekil 4.5.	NbC için elastik sabiti grafikleri.....	55
Şekil 4.6.	TaC için elastik sabiti grafikleri.....	56
Şekil 4.7.	ZrC için elastik sabiti grafikleri.....	57
Şekil 4.8.	VC için elastik sabiti grafikleri.....	58

TABLolar LİSTESİ

- Tablo 4.1. HfC, TiC, NbC, TaC, ZrC ve VC için örgü sabiti (a), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') değerleri.. 51
- Tablo 4. 2. HfC, TiC, NbC, TaC, ZrC ve VC için elastik sabitleri..... 59

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk fonksiyon teorisi, pseudo potansiyeli, brillouin bölgesi, karbid, örgü sabiti, elastik sabiti, hacim modülü.

Bu tezde, yoğunluk fonksiyon teorisine bağlı olan birinci ilke pseudo potansiyel metodunu kullandık. Atomlar için pseudo potansiyeller Troullier ve Martins' in şemasına göre üretilmiştir. Yoğunluk fonksiyon teorisi Perdew-Burke-Ernzerhof metodu kullanılarak genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (PBE-GGA) içinde kullanılmıştır. Khon-Sham eşitliklerinin kendi kendine tutarlı çözümlerinde özel \mathbf{k} noktaları kullanılarak ve Brillouin bölgesinin indirgenemez parçası örnek alınarak elde edilmiştir. 60 Ryd kesme kinetik enerjisi kullanılmıştır.

Bu tezin birinci bölümünde, karbidlerin taban durumu özellikleri toplam enerjinin birim hücrenin hacmi V ' ye göre minimize edilmesiyle tanımlanır. Daha sonra, teorik denge örgü sabiti a , statik hacim modülü B ve hacim modülünün basınca göre türevi B' Murnaghan eşitlik durumunun hacmin bir fonksiyonu olarak statik toplam enerji hesaplanarak elde edilmiştir. Malzemenin yapısal özelliklerini üreten bu modelde önceki teorik çalışmalar deneysel sonuçlar kadar iyi bulunmuştur.

Tezin ikinci bölümünde, bu maddelerin elastik sabitlerini hesaplamak için *ab initio* modeli kullanıldı. Kaya tuzu yapısı C_{11} , C_{12} ve C_{44} birbirinden bağımsız 3 tane elastik sabite sahiptir. Böylece, bu sabitleri elde etmek için 3 denklem grubuna ihtiyaç vardır. C_{11} - C_{12} sırasıyla hacim koruyucu tetragonal ve monoclinic gerilmeler tarafından hesaplanır. C_{11} ve C_{12} ' yi ayrı ayrı elde etmek için, bu elastik sabitler ve hacim modülü arasındaki ilişki; $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ kullanıldı. Enerji farkı 1mRy den daha az olduğu için elastik sabitleri çok yüksek hassaslıkta hesaplamaya ihtiyaç vardır. Bu durum iyi bir \mathbf{k} örgü noktası kullanılmasını gerektirir. Böylece elastik sabitler 24x24x24 Monkshort-Pack \mathbf{k} örgüsüyle hesaplanmıştır.

Elastik hesaplamalar için gerekli yapısal bilgi *ab initio* pseudo potansiyel hesaplamalarımızdan elde edilmiştir. Bulunan sonuçlar mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmış ve iyi bir uyum gözlenmiştir. Özellikle, kristalin mekanik dengesinde zorlanma enerjisi pozitif olmalıdır. Kübik kristal için, mekanik denge şartları; $C_{11}>0$, $C_{12}>0$, $C_{11}-C_{12}>0$, $C_{11}+2C_{12}>0$ olarak verilir. Hesapladığımız elastik sabitler bu denge koşullarına uyarlar. Bu sonuçlar gösterir ki, bütün karbid çalışmalarında bu hesaplamalar uygundur.

INVESTIGATION OF ELASTIC PROPERTIES OF TRANSITION METAL CARBIDES USING THE DENSITY FUNCTIONAL THEORY

SUMMARY

Keywords: Density function theory, pseudo potential, Brillouin zone, carbide, lattice constant, elastic constant, bulk modulus.

In this thesis, we have used a first-principles pseudo potential method based on the density functional theory. The pseudo potentials for atoms are generated according to the scheme of Troullier and Martins. The density functional theory has been implemented within a generalised gradient approximation, using the Perdew-Burke-Ernzerhof method. The Kohn-Sham single-particle functions were expanded in a basis of plane waves. Self-consistent solutions of Kohn-Sham equations were obtained by sampling the irreducible part of the Brillouin zone by employing special k points. A kinetic energy cut off of 60 Ryd is used.

In the first part of this thesis, the ground state properties of bulk refractory carbides are determined by minimization of the total energy with respect to the unit-cell volume V . Then, the theoretical equilibrium lattice constant a , the static bulk modulus B , and the first-order pressure derivative of the bulk modulus B' have been obtained by fitting the calculated static total energies as a function of volume to the Murnaghan equation of state. It is found that this model produces the structural properties of these materials which are in good agreement with previous theoretical as well as experimental results.

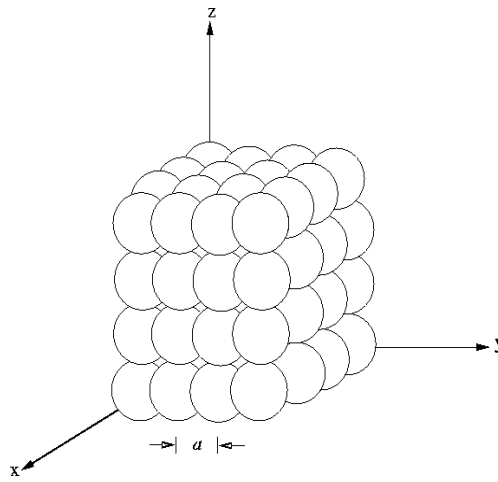
In the second part of thesis, *ab initio* model is used to calculate elastic constants of these materials. The rock-salt structure has only three independent elastic constants, namely C_{11} , C_{12} and C_{44} . Thus, a set of three equations is needed to obtain these constants. C_{11} - C_{12} are calculated by volume-conserving tetragonal and monoclinic strains, respectively. In order to obtain C_{11} and C_{12} separately, the relationship between these elastic constants and bulk modulus; $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ is also used. The elastic constants calculations require a very high degree of precision because the energy difference involved are the order less than 1 mRy. This circumstance requires the use of a fine k-point mesh. Thus, the elastic constants were calculated with a 24x24x24 Monkhorst-Pack \mathbf{k} mesh.

The structural information necessary for elastic calculations is taken from our *ab initio* pseudo potential calculations. The obtained results compare well with available experimental and theoretical results. In particular, the mechanical stability of crystal implies that strain energy must be positive. For cubic crystal, the necessary conditions for mechanical stability are given by $C_{11} > 0$, $C_{12} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ our calculated elastic constants obey these stability conditions, including the fact that C_{11} should be greater than C_{12} . This results shows that all studied refractory carbides are stable in this calculation.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Kristal Nedir

Çevremizdeki birçok katı kristal yapıdadır. Fakat kristal yapıya en iyi örnek her zaman elmas olarak gösterilir. Bunun nedeni açıktır; çünkü elmasın dış görünüşü de kristaldir. Metaller de kristal yapıdadırlar. Fakat metaller, birçok kristalin yüksek sıcaklıkta iç içe geçmesinden oluştukları için dış görünüşleri kristale benzemez. Kısaca kristal, atomları periyodik bir şekilde dizilmiş olan katıdır [1]. Şekil 1.1'de atomların kübik yapıda oluşturdıkları kristal gösterilmiştir. Biz kristalin üç boyutta sonsuza kadar olduğunu düşünürüz. Gerçekte kristaller sonlu yapılardır. Kristalin sonsuz olarak düşünülmesinin nedeni; yüzey etkilerinden uzaklaşmaktır. Bir kristalde atomlar Şekil 1.1'de görüldüğü gibi eşit aralıklarla dizilmişlerdir. Kısacası, bir atomun üzerine oturduğumuzda, atomun komşuluklarına bakarak nerede olduğumuzu söyleyemeyiz. Eğer kristalde bir atomdan başka bir atoma hareket edersek, hareket ettiğimiz farkına bile varmayız. Çünkü her atomun çevresi aynıdır. Bu yüzden kristaller geçiş simetrisine sahiptirler.

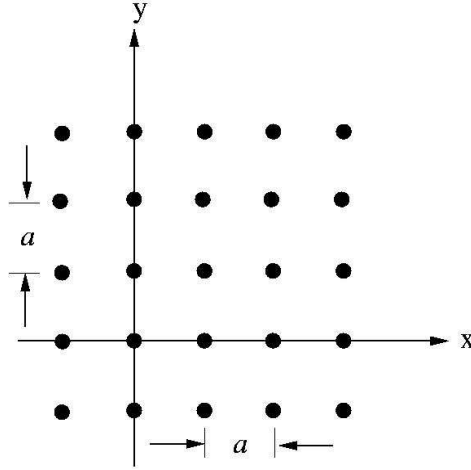


Şekil 1.1. Atomların basit kübik yapıdaki dizilişleri

1.2. Örgüler

Kristali daha iyi tanımlamak amacıyla hayal edilen noktalar grubuna örgü denir [2]. Bu noktalar grubu kristaldeki atomların pozisyonlarının bulunmasına yardımcı olur. Şekil 1.2’de bir düzlem örgü gösterilmiştir. Eğer her örgü noktasının yerine bir atom koyarsak iki boyutlu kristal elde etmiş oluruz.

Şekildeki bütün noktaların çevreleri aynıdır. Bunun sonucu olarak örgü, iki boyutta geçiş simetrisine sahiptir [2].



Şekil 1.2. x ve y yönlerinde tanımlanmış örgüler

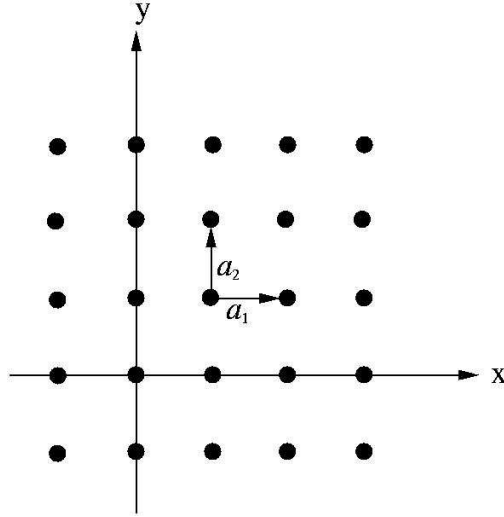
1.3. Temel Vektörler

Örgü içerisinde bizi bir noktadan diğer noktaya taşıyan vektöre örgü vektörü denir [2]. Örgü vektörü \vec{R} ile gösterilir. İki boyutta örgü vektörü iki farklı vektörün (\vec{a}_1 ve \vec{a}_2) lineer bileşeni olarak yazılabilir. Bu \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 vektörlerine örgü temel vektörleri denir [2]. Bu vektörlerin seçimi tamamen keyfidir. Tek şart bunların lineer bileşenlerinin her zaman bir örgü noktasına karşılık gelmesidir. İki boyutlu bir örgü için Şekil 1.3’de gösterildiği gibi;

$$\vec{a}_1 = a\hat{i} \quad (1.1)$$

$$\vec{a}_2 = a_2 \hat{j} \quad (1.2)$$

yazılabilir.



Şekil 1.3. Örgü temel vektörleri. $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$

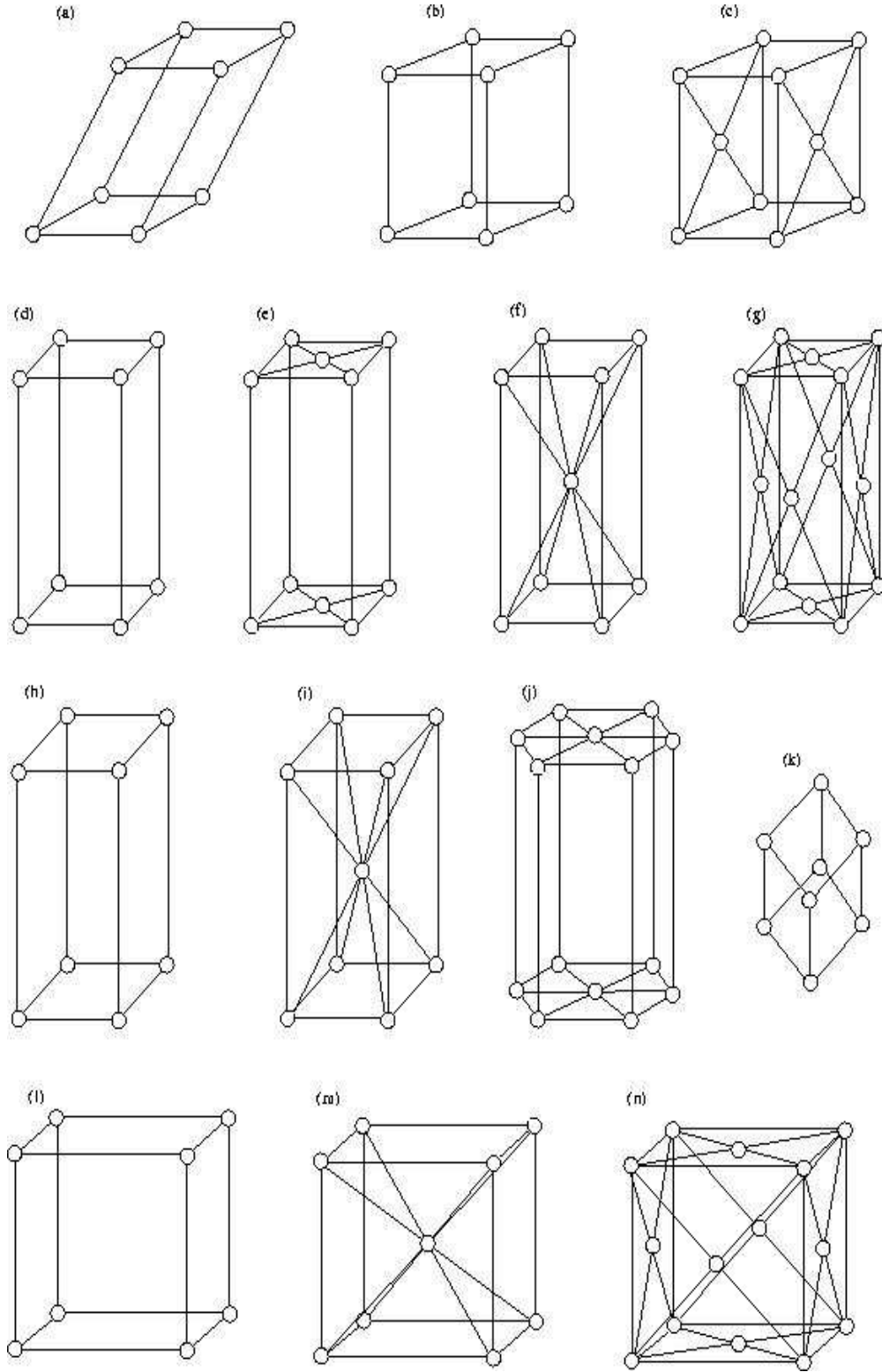
Bu vektörler cinsinden örgü vektörü;

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 \quad (1.3)$$

olarak ifade edilir. n_1 ve n_2 pozitif-negatif tam sayılar ve sıfır değerini alabilir.

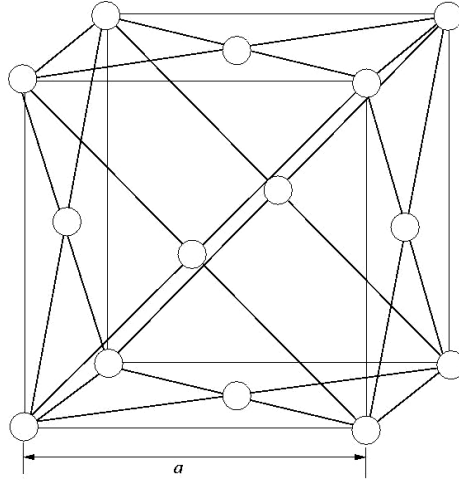
1.4. Üç Boyutta Örgüler

Üç boyutta 14 tane temel örgü vardır [1]. Bu örgüler Şekil 1.4'de gösterilmiştir. Bu örgüler sırasıyla; triklinik (a), ilkel monoklinik (b), taban merkezli monoklinik (c), ilkel ortorombik (d), taban merkezli ortorombik (e), hacim merkezli ortorombik (f), yüzey merkezli ortorombik (g), ilkel tetragonal (h), hacim merkezli tetragonal (i), altıgen (j), trigonal (k), basit kübik (l), hacim merkezli kübik (m), yüzey merkezli kübik (n) örgüdür.



Şekil 1.4. Üç boyutta 14 temel örgü; triklinik (a), ilkel monoklinik (b), taban merkezli monoklinik (c), ilkel ortorombik (d), taban merkezli ortorombik (e), hacim merkezli ortorombik (f), yüzey merkezli ortorombik (g), ilkel tetragonal (h), hacim merkezli tetragonal (i), altıgen (j), trigonal (k), basit kübik (l), hacim merkezli kübik (m), yüzey merkezli kübik (n)

Yüzey merkezli kübik örgü, basit kübik örgüden kolaylıkla elde edilebilir. Bir basit kübik örgünün yüzey merkezlerine birer örgü noktası konulursa oluşan yapı yüzey merkezli kübik örgü olarak bilinir. Şekil 1.5’de yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi gösterilmiştir. Bu hücredeki örgü noktalarını hesaplamaya çalışalım. 8 köşenin her biri 1/8 örgü noktası içerirken, 6 yüzün her biri 1/2 örgü noktası içerir. Böylece toplam 4 atom bu birim hücrede bulunur.



Şekil 1.5. Yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi

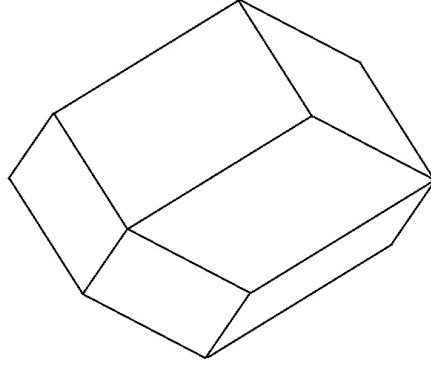
Bu hücre, yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre değildir. Bir örgü noktası içeren ve hacmi $\frac{a^3}{4}$ olan ilkel birim hücre Şekil 1.6’da gösterilmiştir. Yüzey merkezli kübik örgü için temel örgü vektörleri;

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a\hat{j} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (1.4)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (1.5)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{j} \quad (1.6)$$

olarak verilir. [110] yönündeki örgü atomları en yakın komşu atomlardır. En yakın komşu atom uzaklığı $\frac{a}{\sqrt{2}}$ olarak ifade edilir.



Şekil 1.6. Yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre

BÖLÜM 2. ELASTİK SABİTLER VE ELASTİK DALGALAR

Bu bölümde atomların periyodik düzenlenmesinden daha çok devamlı homojen bir ortamda kristalin elastik sabitleri göz önüne alınacaktır. Buradaki bütün yaklaşımlar 10^{11} veya $10^{1/2}$ cps den daha küçük frekanslarda yani 10^{-6} cm den daha uzun λ dalga boylarındaki elastik dalgalar için geçerli olmaktadır. Elektronik olarak yüksek frekanslar kolaylıkla elde edilemediğinden, yüksek frekanslardaki elastik dalgalar ancak elastik olmayan saçılma metotlarında kullanılır. Bütün yaklaşımlar için geçerli frekans bölgesi katıhal fiziğinde büyük bir ilgi uyandırmaktadır. Özellikle metallerin elektronik yapısını, örgü kusurlarını, süper iletkenliği incelemede ve kristallerin elastik sabitlerini ölçmede ultra ses dalgaları kullanılır. Sayısız teknolojik uygulamalarda katılardaki elastik dalgaların büyük bir önemi vardır. Aşağıdaki maddelerin bazıları çok karışık görülmektedir. Çünkü sembollerin alt kısmında çok sayıda kaçınılmaz indisler yer almaktadır. Fakat fiziksel temel çok basittir ve Newton'un ikinci kanunu ve Hooke kanunu kullanılır. Hooke yasası elastik bir katıda gerilme ile sıkışmanın direkt olarak orantılı olduğunu belirler. Gerilmenin çok büyük olduğu durumlarda lineer olmayan bölgenin oluşması nedeniyle Hooke kanunu geçerliliğini yitirir [2].

2.1. Elastik Gerilmenin Analizi

Bir koordinat sistemindeki gerilme bileşenleri $e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{xy}, e_{yz}, e_{zx}$ terimleri ile belirlenebilir. Ama bu durum yalnız çok küçük gerilmeler uygulanmasında geçerlidir. İzotermal (sabit sıcaklık) ve adyabatik (sabit entropi) deformasyonlar arasında bu terimler fazla anlamlı olmaz. Çünkü oda sıcaklığında ve daha düşük sıcaklıklarda izotermal ve adyabatik elastik sabitleri arasında çok küçük farklılıklar vardır ve bu farklılıklar da fazla önemli değildir [2].

Bir kristale küçük bir gerilme uygulanırsa kristalde bir deformasyon meydana gelir ve bu deformasyon bariz olarak anizotropiktir. Kristallerdeki deformasyon olayında iki durum vardır. Bunlar;

- Kristal örgüsünün kendisinde oluşan deformasyon
- Kristalin bütününde oluşan deformasyon

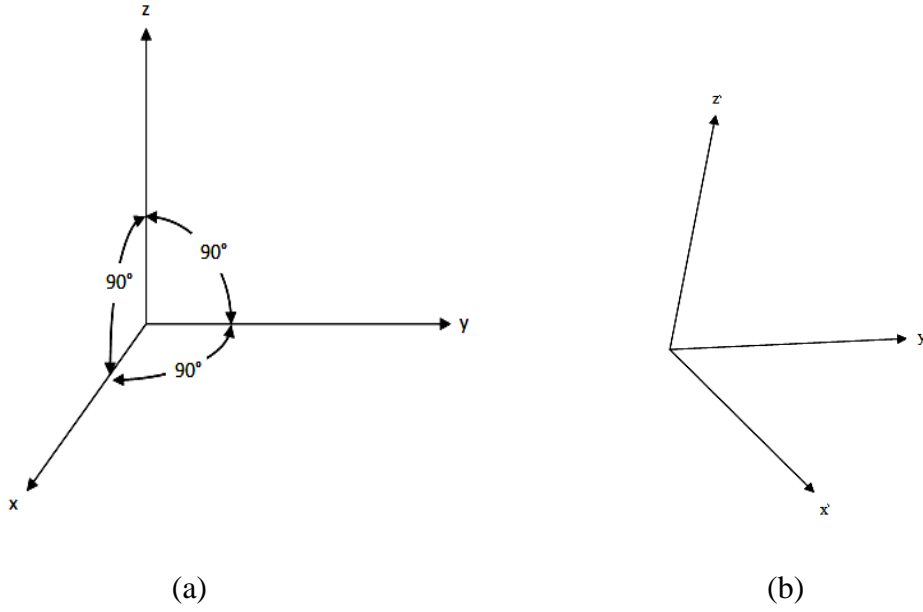
Bu iki deformasyon arasındaki farkı belirlemek gereklidir. Çünkü örgü rotasyonundan ileri gelen ve kristalin şeklindeki bir değişme olarak tarif edilen kristal deformasyonu başlangıçta düz olan örgü düzlemlerinin bükülmesi veya burulması olarak göz önüne alınabilir. Hâlbuki kristalin bir bütün olarak herhangi bir deformasyona uğramadan örgü deformasyonunun meydana gelmesi beklenilemez. Hiçbir doğrultuda gerilme uygulanmamış bir katı cisim için Şekil 2.1' deki gibi birim vektörleri x, y, z , olan birbirine dik üç vektör düşünebiliriz. Katı cisimde küçük bir üniform deformasyon olduğunda cisimlerin eksenlerinin doğrultu ve uzunluklarında bir bozulma meydana gelir [2].

Uniform bir deformasyon kristalin her bir primitif hücresinde deformasyon oluşmasıdır. Deformasyon oluşmadan önceki eski eksenlere bağlı olarak deformasyondan sonraki yeni eksenleri x', y', z' ile gösterirsek;

$$x' = (1 + \epsilon_{xx})x + \epsilon_{xy}y + \epsilon_{xz}z$$

$$y' = \epsilon_{yx}x + (1 + \epsilon_{yy})y + \epsilon_{yz}z \quad (2.1)$$

$$z' = \epsilon_{zx}x + \epsilon_{zy}y + (1 + \epsilon_{zz})z$$



Şekil 2.1. Gerilme durumunu belirleyen koordinat eksenleri, (a) Gerilme uygulanmamış durumda dik eksen takımı (b) Gerilme durumundaki deformasyon

değerini alır. Burada $\epsilon_{\alpha\beta}$ katsayıları deformasyonu tarif eder ve gerilmelerin küçük olması durumunda boyutsuz ve $\ll 1$ değerindedir. Seçilen eski eksenler birim uzunlukta dırlar, fakat yeni eksenler birim uzunlukta olmak mecburiyetinde değildırler. Örneğın,

$$x'x' = 1 + \epsilon_{xx} + \epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{xy}^2 + \epsilon_{xz}^2$$

$$x' \cong 1 + \epsilon_{xx} + \dots$$

olur. x, y ve z eksen uzunluğundaki kesirsel değışme birinci derecedeki düzenlemede sırasıyla ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{zz} olur. $r = xx + yy + zz$ deki noktada (veya atomda) Denklem 2.1 alındığında (Şekil 2.1 deki gibi) üniform ise deformasyondan sonraki noktanın durumu $r' = xx' + yy' + zz'$ olur. Bu durum x ekseninin $r = xx$ şeklinde seçilmesi halinde x' nün $r' = xx'$ şeklinde tarifi için genellikle doğrudur [2]. Buna göre deformasyonun R yer değıştirmesi,

$$R = r' - r = x(x' - x) + y(y' - y) + z(z' - z) \quad (2.2)$$

şeklinde tarif edilebilir veya Denklem 2.1 ifadesinden;

$$R(r) = (x\epsilon_{xx} + y\epsilon_{yx} + z\epsilon_{zx})x + (x\epsilon_{xy} + y\epsilon_{yy} + z\epsilon_{zy})y + (x\epsilon_{xz} + y\epsilon_{yz} + z\epsilon_{zz})z \quad (2.3)$$

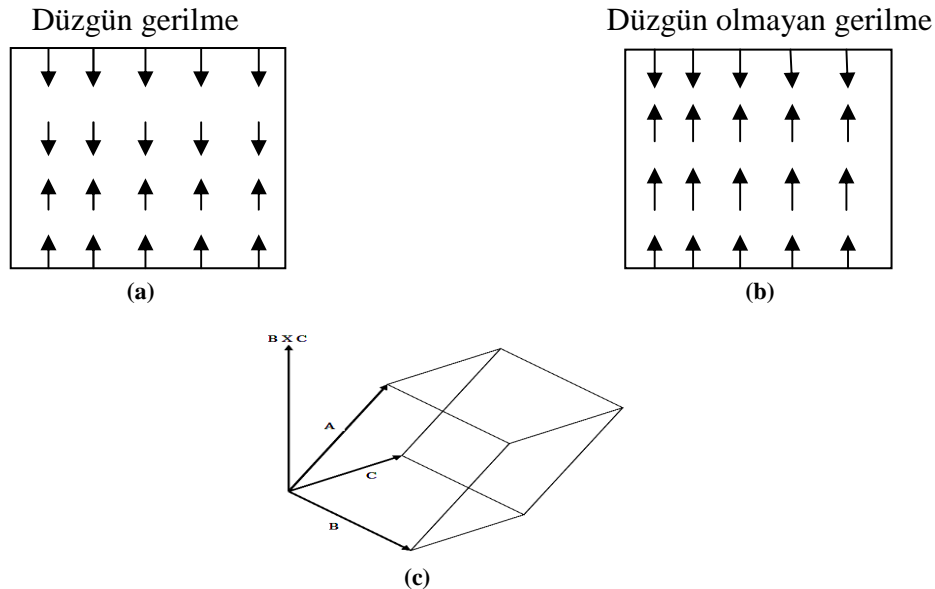
olur. Bu ifadede u, v, w gibi yer değiştirme değerlerinin kullanılmasıyla çok daha genel durumda,

$$R(r) = u(r)x + v(r)y + w(r)z \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir. Eğer şekil 2.2(b) deki deformasyon düzgün değilse yani kristalin her bir primitif birim hücresinde deformasyon oluşmuyorsa u, v, w' yı lokal gerilme ile belirleyebiliriz. İlgilendiğimiz bölgenin çok yakınında r'nin merkezini alırsak Denklem 2.3 ve Denklem 2.4 ifadelerinin karşılaştırılması, $R(0)=0$ da kullanılan R' nin Taylor serisine açılabilceğini verir.

$$x\epsilon_{xx} = x \frac{\partial u}{\partial x}; \quad y\epsilon_{yy} = y \frac{\partial v}{\partial y}; \quad z\epsilon_{zz} = z \frac{\partial w}{\partial z} \quad (2.5)$$

gibi değerler R için seçilen merkezin bağımsız değerlerini belirler [2].



şekil 2.2. (a) Üniform gerilmedeki, (b) Üniform olmayan gerilmedeki (2.4) denklemindeki R yer değiştirme vektörleri.(c) A, B, C kenarlarına sahip paralel yüzünün hacmi $A.B \times C$ çarpımına eşittir. $B \times C$ vektörü B ve C' nin belirlediği düzleme diktir ve büyüklüğü de kenarları B ve C olan paralel kenarın yüzey alanına eşittir

Çoğunlukla $\varepsilon_{\alpha\beta}$ sabitlerini daha çok $e_{\alpha\beta}$ şeklinde göstermek daha uygun olacaktır. Buna göre gerilme birleşenleri e_{xx}, e_{yy}, e_{zz} ifadeleri ile tarif edilebilir ve Denklem 2.5 ifadesine göre,

$$e_{xx} = \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}; e_{yy} = \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}; e_{zz} = \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (2.6)$$

elde ederiz. Diğer e_{xy}, e_{yz}, e_{zx} gerilme birleşenleri eksenler arasındaki açının değişme terimiyle tarif edilebilir ve Denklem 2.1 ifadesini kullanarak,

$$\begin{aligned} e_{xy} &= x'.y' \cong \varepsilon_{yx} + \varepsilon_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}; \\ e_{yz} &= y'.z' \cong \varepsilon_{zy} + \varepsilon_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}; \\ e_{zx} &= z'.x' \cong \varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}; \end{aligned} \quad (2.7)$$

şeklinde tarif edilir ve \cong işaretini $=$ işareti şeklinde kullanmak için ε^2 li terimi ihmal etmek gereklidir. Bu altı sabit $e_{\alpha\beta}$ tamamen gerilmeyi belirler ve gerilme tarif edildiği gibi boyutsuzdur [2].

2.1.1. Genişleme

Deformasyona bağlı olarak katı cismin hacmindeki kesirsel bir artmaya genişleme denir. Genişleme hidrostatik basınca göre negatiftir. Kenarları x, y, z olan küpün deformasyon sonraki hacmi,

$$\dot{V} = x'.(y' \times z') \quad (2.8)$$

dır. Buda kenarları x', y', z' olan paralel yüzünün hacmi için bilinen ve Şekil 2.2(c) de gösterilen hacmin bir sonucudur. Denklem 2.1 ifadesinden,

$$x'.y' \times z' = \begin{vmatrix} 1 + \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & 1 + \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & 1 + \varepsilon_{zz} \end{vmatrix}$$

elde edilir. Burada oluşan iki gerilme birleşeni ihmal edilmiştir. δ genişlemesi,

$$\delta = \frac{v' - v}{v} \equiv \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} \quad (2.9)$$

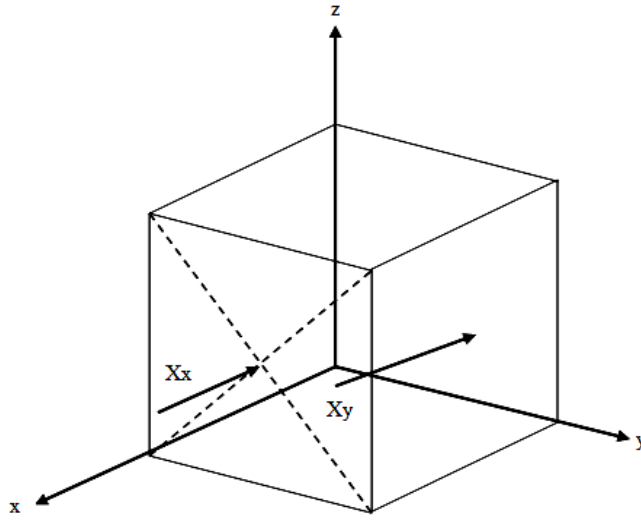
şeklinde verilmiştir.

2.1.2. Sıkışma birleşenleri

Bir katı cisimdeki birim yüzey üzerine etki eden sıkışma kuvvet olarak tarif edilir. $X_x, X_y, X_z, Y_x, Y_y, Y_z, Z_x, Z_y, Z_z$ olmak üzere dokuz tane sıkışma birleşeni vardır. Buradaki büyük harfler kuvvetin doğrultusunu, küçük harflerle gösterilen indisler ise kuvvetin uygulandığı düzlem normalerini belirler [2]. Şekil 2.3'de gösterildiği gibi X_x , sıkışma birleşeni, x doğrultusuna dik olan bir düzlemin birim yüzeyine x doğrultusunda uygulanan bir kuvveti belirlemektedir. X_y , sıkışma birleşeni ise y doğrultusuna dik olarak alınan bir düzlemin birim yüzeyine x doğrultusunda uygulanan bir kuvveti gösterir. Toplam dönme sıfır olması ve açısız ivmenin kaybolması koşullarında elastik sabitlerle tarif edilen statik durumun kullanılması halinde Şekil 2.4'de görüldüğü gibi bir basit küpte bağımsız sıkışma birleşenlerinin sayısı dokuzdan altıya iner ve bu durumda;

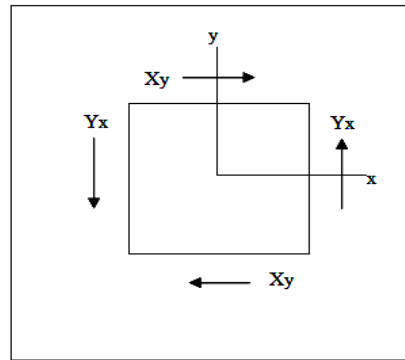
$$Y_z = Z_y; \quad Z_x = X_z; \quad X_y = Y_x \quad (2.10)$$

olur. Böylece altı tane bağımsız sıkışma birleşenleri $X_x, Y_y, Z_z, X_y, Y_z, Z_x$ şeklinde alınabilir.



Şekil 2.3. x doğrultusuna dik olarak yayılan bir düzlemin birim yüzeyine x doğrultusunda uygulanan bir kuvveti X_x sıkışma birleşeni ile ve y doğrultusuna dik doğrultuda yayılan bir düzlemin x doğrultusunda uygulanan kuvvetin X_y sıkışma birleşeninin şematik görünümü

Sıkışma birleşenleri birim hacimdeki enerji veya birim yüzeydeki kuvvet birimine sahiptir. Gerilme birleşenleri uzunluğun oranıdır ve birimsizdir [2].



Şekil 2.4. $X_z=X_y$ statik dengedeki bir cisim için gösteriliş. x ve y doğrultusundaki toplam kuvvetler sıfırdır. Böylece toplam kuvvet yok olmuştur. Eğer $Y_z=X_z$ ise merkeze göre toplam moment de sıfırdır.

2.2. Elastik Durum ve Sertlik Sabitleri

Oldukça küçük deformasyonlarda Hooke kanunu gerilmenin sıkışma ile direk olarak orantılı olduğunu belirler. Böylece gerilme birleşenleri sıkışma birleşenlerinin lineer bir fonksiyonu ise,

$$\begin{aligned}
e_{xx} &= S_{11}X_x + S_{12}Y_y + S_{13}Z_z + S_{14}Y_z + S_{15}Z_x + S_{16}X_y; \\
e_{yy} &= S_{21}X_x + S_{22}Y_y + S_{23}Z_z + S_{24}Y_z + S_{25}Z_x + S_{26}X_y; \\
e_{zz} &= S_{31}X_x + S_{32}Y_y + S_{33}Z_z + S_{34}Y_z + S_{35}Z_x + S_{36}X_y; \\
e_{yz} &= S_{41}X_x + S_{42}Y_y + S_{43}Z_z + S_{44}Y_z + S_{45}Z_x + S_{46}X_y; \\
e_{zx} &= S_{51}X_x + S_{52}Y_y + S_{53}Z_z + S_{54}Y_z + S_{55}Z_x + S_{56}X_y; \\
e_{xy} &= S_{61}X_x + S_{62}Y_y + S_{63}Z_z + S_{64}Y_z + S_{65}Z_x + S_{66}X_y;
\end{aligned} \tag{2.11}$$

Karşıt olarak, sıkışma birleşenleri, gerilme birleşenlerinin lineer bir fonksiyonu ise,

$$\begin{aligned}
X_x &= C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} + C_{14}e_{yz} + C_{15}e_{zx} + C_{16}e_{xy}; \\
Y_y &= C_{21}e_{xx} + C_{22}e_{yy} + C_{23}e_{zz} + C_{24}e_{yz} + C_{25}e_{zx} + C_{26}e_{xy}; \\
Z_z &= C_{31}e_{xx} + C_{32}e_{yy} + C_{33}e_{zz} + C_{34}e_{yz} + C_{35}e_{zx} + C_{36}e_{xy}; \\
Y_z &= C_{41}e_{xx} + C_{42}e_{yy} + C_{43}e_{zz} + C_{44}e_{yz} + C_{45}e_{zx} + C_{46}e_{xy}; \\
Z_x &= C_{51}e_{xx} + C_{52}e_{yy} + C_{53}e_{zz} + C_{54}e_{yz} + C_{55}e_{zx} + C_{56}e_{xy}; \\
X_y &= C_{61}e_{xx} + C_{62}e_{yy} + C_{63}e_{zz} + C_{64}e_{yz} + C_{65}e_{zx} + C_{66}e_{xy};
\end{aligned} \tag{2.12}$$

S_{11} , S_{12} niceliklerine elastik durum sabitleri veya elastik sabitleri, C_{11} , C_{12} niceliklerine elastik sertlik sabitleri veya elastik modülü denir[2]. Bunlar için diğer isimlendirmelerde geçerlidir. Elastik durum sabiti olan S 'ler $|yüzey|/|kuvvet|$ veya $|Hacim|/|Enerji|$ büyüklüğündedir. Elastik sertlik sabiti olan C 'ler ise $|kuvvet|/|yüzey|$ veya $|Enerji|/|Hacim|$ büyüklüğündedir.

2.2.1. Elastik enerji yoğunluğu

Denklem 2.11 veya Denklem 2.12 ifadelerinde belirlenen bu 36 tane sabit sayı birçok düşünce yöntemleriyle azaltılabilir. Hooke yasası yaklaşımında, örneğin gerilmiş bir yayın enerjisi için ifadeyi göz önüne aldığımızda, elastik enerji yoğunluğu U gerilmenin ikinci derece fonksiyonudur. Böylece elastik enerji yoğunluğu,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 \bar{C}_{\lambda\mu} e_{\lambda} e_{\mu} \quad (2.13)$$

şeklini alır. Topamlardaki 1' den 6' ya kadar sayıların değişimi,

$$1 = xx, 2 = yy, 3 = zz, 4 = yz, 5 = zx, 6 = xy \quad (2.14)$$

değerlerini tarif eder. Aşağıdaki Denklem 2.17 ifadesinde görüldüğü gibi C büyüklüğü Denklem 2.12 ifadesindeki C'ye bağlıdır.

Gerilme birleşenlerinin değişimine göre U'nun türevinden sıkışma birleşenleri bulunabilir. Bu netice, potansiyel enerjinin tarifinden de elde edilebilir.

Bir birim küpün bir yüzüne X_x baskısının uygulandığını ve küpün karşıt yüzünün serbest kaldığını göz önüne alalım.

$$X_x = \frac{\partial u}{\partial e_{xx}} = \frac{\partial u}{e_1} = \bar{C}_{11} e_1 + \frac{1}{2} \sum_{\beta=2}^6 (\bar{C}_{1\beta} \bar{C}_{\beta 2}) e_{\beta} \quad (2.15)$$

Burada yalnız $(C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha})/2$ kombinasyonunun sıkışma-gerilme bağıntısında geçerli olduğunu düşünmeliyiz. Buna göre elastik durum sabiti simetrik olmaktadır.

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\bar{C}_{\alpha\beta} + \bar{C}_{\beta\alpha}) = C_{\beta\alpha} \quad (2.16)$$

olur. Böylece $C_{\alpha\beta} = C_{\beta\alpha}$ eşitliği C'nin bulunduğu Denklem 2.12 matrisindeki köşegenler boyunca olmayan otuz tane terim arasındaki on beş tanesinin eşit olduğunu belirler. Bu yolla otuz altı tane elastik durum sabiti yirmi bir tane sabite indirgenmiş olur. Buna göre C'lerin veya S'lerin bulunduğu matrisler simetriktir.

2.2.2. Kübik kristalin elastik durum sabitleri

Genellikle bir kristal simetri elemanlarına sahipse bağımsız elastik durum sabitleri çok daha az sayılara indirgenebilir. Örneğin, burada kübik kristalin yalnız üç tane bağımsız elastik durum sabitine sahip olduğunu gösterebiliriz. Küpün kenarlarının seçilmiş olan koordinat eksenlerine paralel olduğunu kabul edelim. Bir kübik kristalin elastik enerji yoğunluğunun,

$$U = \frac{1}{2}C_{11}(e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2}C_{44}(e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xy}^2) + \frac{1}{2}C_{12}(e_{yy}e_{zz} + e_{zz}e_{xx} + e_{xx}e_{yy}) \quad (2.17)$$

olduğunu ve diğer ikinci derece terimlerin bulunmadığını söyleyebiliriz. Yani,

$$(e_{xx}e_{yy} + \dots); (e_{yz}e_{zx} + \dots); (e_{xx}e_{yz} + \dots); \quad (2.18)$$

gibi terimler yoktur.

Bir kübik yapıda bulunan simetri elemanları, küpün köşegenlerinden geçen dört tane üç katlı dönme eksenidir. Bu eksenler Şekil 2.5'de görüldüğü gibi [111] doğrultusuna eşdeğerdir. Bu dört eksen etrafında $2\pi/3$ ' lük dönmede x, y, z, eksenleri şematik olarak,

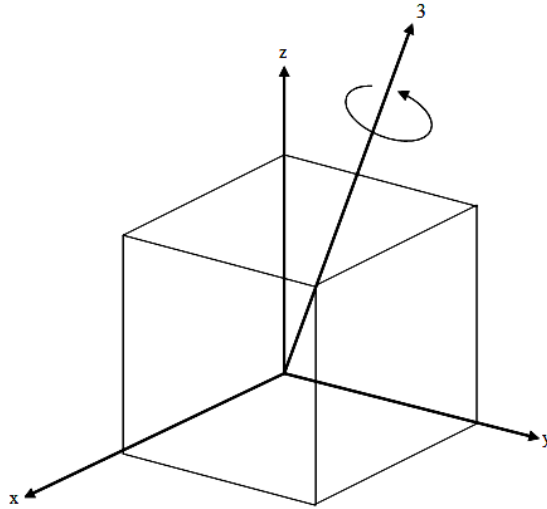
$$\begin{aligned} x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x; -x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow -x; \\ x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow x; -x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow -x; \end{aligned} \quad (2.19)$$

şeklinde seçilmiş eksene bağlı olarak değişir. Örneğin, bu şemadaki ilk durum için,

$$e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2 \rightarrow e_{xx}^2 + e_{zz}^2 + e_{xx}^2$$

olur.

Bu durum Denklem 2.17'deki parantez içindeki diğer terimler için aynıdır.



Şekil 2.5. Küpün 3 ile işaretlenmiş eksenini etrafında $2\pi/3$ kademelik döndürülmesi sonundaki $x \rightarrow y$, $y \rightarrow z$ ve $z \rightarrow x$ değişmesi

Böylece; Denklem 2.17 ifadesi göz önüne alınan dönme operasyonları altında değişmez. Fakat terimlerin her birinde bir veya daha fazla indis çift sayı ise Denklem 2.18 ifadesi meydana gelir.

Denklem 2.19 ifadesindeki dönerek değişme dizisinde terimlerin işaretlerinin değiştiği bulunmuştur. Çünkü $e_{xy} = -e_{x(-y)}$ buna bir örnektir. Böylece uygulanan bir dönme operasyonu altında Denklem 2.18 ifadesi sabit kalmaz. Bu durumda Denklem 2.17 ifadesindeki sayısal çarpanın doğruluğu incelenmiş olmaktadır. Denklem 2.15 ifadesi yardımıyla,

$$\frac{\partial u}{\partial e_{xx}} = X_x = C_{11}e_{xx} + C_{12}(e_{yy} + e_{zz}) \quad (2.20)$$

olur. Burada $C_{11}e_{xx}$ 'in ortaya çıkması Denklem 2.12 ifadesi ile uyum içinde olduğunu belirler. Daha genel bir karşılaştırmada,

$$C_{12} = C_{13}; \quad C_{14} = C_{15} = C_{16} = 0 \quad (2.21)$$

olduğunu görürüz[2]. Denklem 2.17 ifadesinden;

$$\frac{\partial u}{\partial e_{xy}} = X_y = C_{44}e_{xy} \quad (2.22)$$

elde edilir. Bunu Denklem 2.12 ifadesi ile karşılaştırdığımızda,

$$C_{61} = C_{62} = C_{63} = C_{64} = C_{65} = 0, \quad C_{66} = C_{44} \quad (2.23)$$

olduğunu buluruz. Böylece bir kübik kristal için elastik durum sabitlerinin değerlerini Denklem 2.17 ifadesinde;

	e_{xx}	e_{yy}	e_{zz}	e_{yz}	e_{zx}	e_{xy}
X_x	C_{11}	C_{12}	C_{12}	0	0	0
Y_y	C_{12}	C_{11}	C_{12}	0	0	0
Z_z	C_{12}	C_{12}	C_{11}	0	0	0
Y_z	0	0	0	C_{44}	0	0
Z_x	0	0	0	0	C_{44}	0
X_y	0	0	0	0	0	C_{44}

(2.24)

matrisi şeklinde buluruz. Kübik kristaller için elastik durum ve kabul sabitleri;

$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}}; \quad C_{11} - C_{44} = (S_{11} - S_{12})^{-1}; \quad C_{11} + 2C_{12} = (S_{11} + 2S_{12})^{-1} \quad (2.25)$$

değerlerine bağlıdır. Bu bağıntılar Denklem 2.24 matrisindeki ters matrisin kabulünü belirler.

2.2.3. Hacim modülü ve sıkışabilirlik

Üniform bir genişlemenin $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = \delta/3$ olduğunu kabul edelim. Bu deformasyon için bir kübik kristaldeki Denklem 2.17 ifadesindeki enerji yoğunluğu,

$$U = \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12})\delta^2 \quad (2.26)$$

olur. Hacim modülü B 'yi,

$$U = \frac{1}{2}B\delta^2 \quad (2.27)$$

ifadesi ile tarif edersek, bir kübik kristal için hacim modülü,

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (2.28)$$

şeklini alır. K ile gösterilen sıkışabilirlik ise $K = 1/B$ ifadesi ile tarif edilebilir.

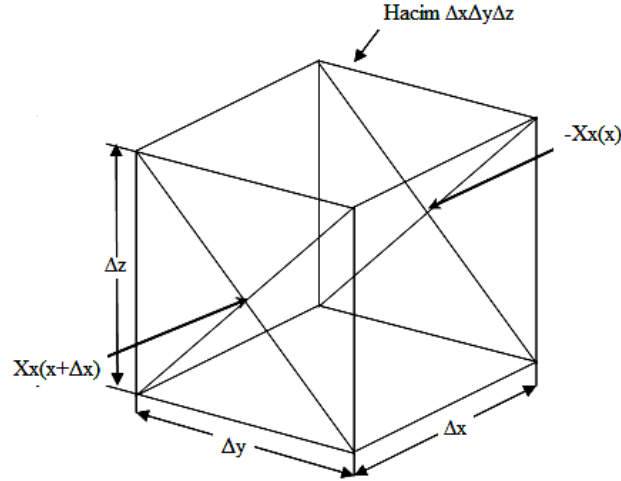
2.3. Kübik Kristallerdeki Elastik Dalgalar

Kristal örgülerindeki titreşim hareketlerini iki şekilde tarif edebiliriz. Kristali oluşturan atomların veya iyonların buldukları durum nedeniyle doğal titreşim hareketleri vardır. Buna örgüdeki doğal titreşim hareketleri denir. Çoğunlukla aldıkları ısı enerjisine bağlıdır.

Bir kristali oluşturan atomlar veya iyonlar dış kuvvetlerin etkisiyle örneğin, mekanik veya elektromanyetik uyarmalar neticesinde titreşim hareketi yaparlar. Kristallerdeki bu titreşim hareketleri akustik ve optik özelliklere neden olur.

Şekil 2.6'da görüldüğü gibi hacmi $\Delta x \Delta y \Delta z$ ile belirlenen bir küpün x doğrultusundaki yüzüne $-X_x(x)$ baskısını ve $x + \Delta x$ paralel yüzüne $X_x(x + \Delta x) = X_x(x) + \left(\frac{\partial X_x}{\partial x}\right)\Delta x$ sıkışmasını uygulayalım. Yüzeye uygulanan net kuvvet, $\left(\frac{\partial X_x}{\partial x}\right)\Delta x \Delta y \Delta z$ olur. y ve z yüzlerine yapılan X_y ve X_z sıkışmalarının küp

boyunca değişmesinden X doğrultusunda diğer kuvvetler ortaya çıkar. Küp üzerindeki net kuvvetin x doğrultusundaki bileşeni,



Şekil 2.6. Hacmi $\Delta x\Delta y\Delta z$ ile belirlenen küpün x doğrultusundaki $-X_x(x)$ sıkışması ve $x+\Delta x$ paralel yüzüne $-X_x(x+\Delta x)$ sıkışmasının uygulanmasının şematik görünümü

$$F_x = \left[\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \right] \Delta x \Delta y \Delta z \quad (2.29)$$

olur. x doğrultusundaki ivme birleşeni ile küpün kütlelerinin çarpımı kuvvete eşit olduğundan, küpün kütlesi $m = \rho \Delta x \Delta y \Delta z$ ve ivme $\partial^2 u / \partial t^2$ olacaktır. Buna göre kristal içindeki bir hacim elemanına etki eden kuvvetle x doğrultusundaki hareketin denklemini elde ederiz. Bu da,

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \quad (2.30)$$

olur. Burada ρ yoğunluk u ise x doğrultusundaki yer deyiştirmedir. y ve z doğrultuları için de benzer hareket denklemleri vardır. Bir kübik kristal için Denklem 2.13 ve Denklem 2.24 ifadelerinden,

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial e_{xx}}{\partial x} + C_{12} \left[\frac{\partial e_{yy}}{\partial x} + \frac{\partial e_{zz}}{\partial x} \right] + C_{44} \left[\frac{\partial e_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial e_{zx}}{\partial z} \right] \quad (2.31)$$

hareket denklemini elde ederiz. Burada x, y, z doğrultuları küpün kenarlarına paraleldir. Denklem 2.6 ve Denklem 2.7 ifadelerindeki tariflerden gerilme birleşenleri,

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + C_{44} \left[\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + (C_{12} + C_{44}) \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 W}{\partial x \partial z} \right] \quad (2.32a)$$

şeklinde ikinci dereceden diferansiyel denklem elde ederiz. Bu denklemde u, v, w sembolleri Denklem 2.4 ifadesinde R ile tarif edilen vektörün x, y, z koordinatlarındaki yer değiştirme birleşenleridir[2]. Bu denklem kübik kristalin x doğrultusundaki elastik sabitlerini içermesi bakımından elastik dalga fonksiyonu olarak tanımlanır. y ve z doğrultularında $\partial^2 V / \partial t^2$ ve $\partial^2 W / \partial t^2$ için benzer hareket denklemleri simetri nedeniyle Denklem 2.32a ifadesinden direk olarak bulunur. Bunlar;

$$\rho \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + C_{44} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right] + (C_{12} + C_{44}) \left[\frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x} - \frac{\partial^2 W}{\partial y \partial z} \right] \quad (2.32b)$$

$$\rho \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} + C_{44} \left[\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial y^2} \right] + (C_{12} + C_{44}) \left[\frac{\partial^2 U}{\partial z \partial x} - \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial y} \right] \quad (2.32c)$$

şeklindedir. Şimdi bu denklemlerin özel basit çözümlerini arayalım.

2.3.1. [100] doğrultusundaki dalgalar

Kübik kristal için Denklem 2.32a ifadesinde elde edilen elastik dalga fonksiyonunun bir boyuna (Longitudinal) dalga için özel bir basit çözüm,

$$u = u_0 \exp[i(Kx - \omega t)] \quad (2.33)$$

şeklindedir. Burada u yer değiştiren parçacığın x birleşenidir. Dalga vektörü ve parçacık hareketinin her ikisi de küpün x kenarı boyuncaadır. Burada $K = 2\pi/\lambda$ ile gösterilen dalga vektörü ve $\omega = 2\pi\nu$ açısal frekanstır. Bu denklemin türevini alalım,

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \pm iKu; \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \pm K^2 u; \quad \frac{\partial u}{\partial t} = -i\omega u; \quad \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -\omega^2 u \quad (2.33a)$$

ifadelerini elde ederiz. Bu değerleri Denklem 2.33 ifadesi ile birlikte Denklem 2.32a'daki dalga fonksiyonunda yerine yazarsak,

$$\omega^2 \rho = C_{11} K^2 \quad \text{veya} \quad K^2 = \frac{\rho \omega^2}{C_{11}} \quad \text{ya da} \quad \omega = K \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad (2.34)$$

olur. Burada C_{11} kristalin $[xx]$ doğrultusundaki elastik modülüdür. Böylece $[100]$ doğrultusundaki bir boyuna dalğanın hızını bulmak istersek x yönünde ilerleyen bir dalga için Denklem 2.33 ifadesindeki üstel terimi sıfıra eşitlersek $Kx - \omega t = 0$ ' dan x noktasının hızını, $x = (\omega/K)t$ ' den $V_g = \omega/K$ şeklinde elde ederiz.

$$V_g = \frac{\omega}{K} = \frac{2\pi\nu}{2\pi/\lambda} = \nu\lambda = K \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad (2.35)$$

olur. Bu aynı zamanda boyuna dalğanın faz hızı olarak tanımlanır ve faz hızı; sabit faz açılı bir noktanın ilerleme hızıdır. Burada V_f bulmak için faz açısının sıfır olduğu nokta göz önüne alınmıştır. Hatırlatma olarak homojen ve lineer bir cisimde elastik dalgaların faz hızı ve grup hızı birbirine eşittir. Faz ve grup hızları büyüklük olarak pozitif değerler alacağından Denklem 2.35 denkleminde bulunan kareköklü ifadenin içi her zaman pozitif olmalıdır. Burada $C_{11} > 0$ şartı elde edilir. Bu kübik kristaller için birinci dayanıklılık şartıdır. Kristal bu şartı sağlıyorsa “dayanıklısıdır” denir.

Bir enine dalğanın veya bir kesme dalğanın dalga vektörü küpün x kenarı boyunca olduğunu ve parçacığın y yer değiştirmesinin y eksenine doğrultusunda olduğunu göz önüne alalım. Dalga denkleminin bir çözümü de,

$$v = v_0 \exp[i(Kx - \omega t)] \quad (2.36)$$

şeklinde olur. Bu Denklem 2.32b ifadesindeki dalga fonksiyonu ile ortak çözümünden yayılan dalga için;

$$\omega^2 \rho = C_{44} K^2; \quad \omega = K \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (2.37)$$

ifadesini elde ederiz. Burada C_{44} kristalin [yz] doğrultusundaki elastik modülüdür.

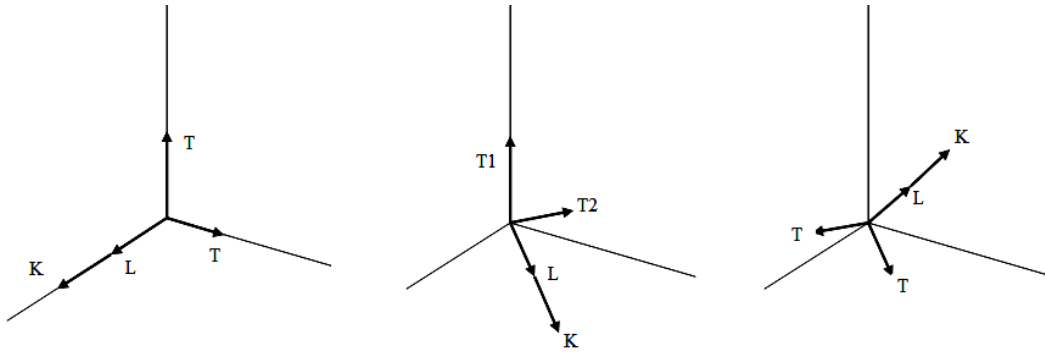
Böylece [100] doğrultusunda bir enine dalganın ω/K hızı;

$$V_g = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (2.38)$$

olur. Parçacığın z doğrultusundaki yer değiştirmesi için aynı hız ifadesini elde ederiz. Böylece [100] doğrultusuna paralel K dalga vektörü için eşit hızlarda iki tane bağımsız enine dalga elde ederiz. Bu durum kristalin herhangi bir doğrultudaki K dalga vektörü için geçerli değildir. Yalnız [100] doğrultusunda elde edilir[2]. [100] doğrultusundaki enine dalganın hızının büyüklüğü her zaman pozitif olmalıdır. Bu şart Denklem 2.38'e uygulanırsa $C_{44} > 0$ bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı kübik kristaller için ikinci dayanıklılık şartını ifade eder.

2.3.2. [110] ve [111] doğrultularındaki dalgalar

Bir kübik kristalin yüz köşegenleri [100] doğrultusunda veya hacim köşegeni [111] doğrultusunda dalgaların yayılmasını incelemek özel bir ilgi istemektedir. Çünkü bu doğrultularda bilinen iki tane elastik sabitinden iki tane yayılma hızını basit olarak bulabiliriz. Bunun için boyuna ve enine dalgalar için bulduğumuz Denklem 2.34 ifadesinden faydalanarak dalganın ω/K hızını Şekil 2.7'de gösterilen elastik sabitlerini yazarak kolaylıkla elde ederiz.



[100] doğrultusundaki dalga

[110] doğrultusundaki dalga

[111] doğrultusundaki dalga

$$L : C_{11}$$

$$L : \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$$

$$L : \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})$$

$$T : C_{44}$$

$$T_1 : C_{44}$$

$$T : \frac{1}{3}(C_{11} - C_{12} + C_{44})$$

$$T_2 : \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$$

Şekil 2.7. Kübik kristalin temel doğrultularında yayılan elastik dalgalar için elde edilen etkin elastik sabitler ve [110] ve [111] doğrultularındaki yayılmalar için iki enine dalganın bozulması

[110] doğrultusunda yayılan dalgaların elastik sabitlerini elde edelim. Enine bir dalganın xy düzleminde yayıldığını ve parçacığın z doğrultusunda u yer değiştirmesine sahip olduğunu düşünelim.

$$u = u_0 \exp[i(K_x x + K_y y - \omega t)] \quad (2.39)$$

Burada Denklem 2.32c ifadesindeki dalga denklemini kullanarak düzlemdeki yayılma doğrultusundan bağımsız,

$$\omega^2 \rho = C_{44}(K_x^2 + K_y^2) = C_{44} K^2 \quad (2.40)$$

ifadesini elde ederiz.

Diğer bir dalganın xy düzleminde yayıldığını ve parçacığın hareketinin de xy düzleminde olduğunu düşünelim. Bu dalga boyuna dalga veya enine bir dalga olabilir.

$$u = u_0 \exp[i(K_x x + K_y y - \omega t)]; \quad v = v_0 \exp[i(K_x x + K_y y - \omega t)] \quad (2.41)$$

dir. Denklem 2.32a ve Denklem 2.32b'den;

$$\omega^2 \rho u = (C_{11} K_x^2 + C_{44} K_y^2)u + (C_{12} + C_{44})K_x K_y v \quad (2.42a)$$

$$\omega^2 \rho v = (C_{11} K_x^2 + C_{44} K_y^2)v + (C_{12} + C_{44})K_x K_y u \quad (2.42b)$$

olur. [110] doğrultusundaki bir dalga için bu iki denklemin oldukça basit bir çözümü vardır ve burada $K_x = K_y = K/\sqrt{2}$ 'dir. Bu Denklem 2.42a ve Denklem 2.42b'nin çözümü için gerekli şart; u ve v katsayılar determinantının sıfır olmasıdır.

$$\begin{vmatrix} -\omega^2 \rho + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2 & \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2 \\ \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2 & -\omega^2 \rho + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.43)$$

Bu denklemin kökleri,

$$\omega^2 \rho = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})K^2; \quad \omega^2 \rho = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})K^2 \quad (2.44)$$

olur. Birinci kök boyuna dalgayı, ikinci kök enine dalgayı belirler. Parçacığın herhangi bir doğrultuda yer değiştirdiğini bulmak istersek birinci kökü Denklem 2.42a ifadesinde yerine yazarsak, boyuna dalga için,

$$\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})K^2 u = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2 u + \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2 v \quad (2.45)$$

ifadesindeki yer değiştirme birleşeni $u=v$ olur ve K vektörüne paraleldir. Denklem 2.44 denklemindeki ikinci kökü Denklem 2.42a ifadesinde yerine yazarsak, Enine dalga için,

$$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})K^2u = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2u + \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2v \quad (2.46)$$

ifadesindeki yer değiştirme birleşeni $u=-v$ olur ve K vektörüne diktir.

$$[110] \text{ yönünde ikinci enine dalganın hızı Denklemler 2.44'ten } V_f = \frac{\omega}{K} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}$$

olarak bulunur. Karekök içindeki ifadenin her zaman pozitif olması gerektiğinden üçüncü dayanıklılık şartı $C_{11} - C_{12} > 0$ veya $C_{11} > C_{12}$ olarak elde edilir. Bu dayanıklılık şartına ek olarak dördüncü dayanıklılık şartı hacim modülünün pozitif olmasından gelir. Kübik kristallerde hacim modülü $B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3}$ olarak verilir.

Buradan $C_{11} + 2C_{12} > 0$ şartı elde edilir. Toplu halde yazacak olursak dayanıklılık şartları;

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (2.47)$$

olur.

BÖLÜM 3. YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ

3.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

3.1.1. Giriş

Temeli yoğunluk fonksiyon teorisine dayanan *ab initio* teorileri, kristallerin yapısal, elektronik ve dinamik özelliklerini araştırmak için ideal metotlardır. Bu metotların son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir. Yoğunluk fonksiyon teorisinin temelleri 1960'lı yıllarda Hohenberg-Kohn [3] ve Kohn-Sham [4] tarafından atılmıştır. Bu kısımda yoğunluk fonksiyon teorisinin esas aldığı temel teoremlerden ve elektronik enerji fonksiyonundan bahsedeceğiz.

3.1.2. Temel değişken olarak yoğunluk

N elektronlu bir sistemde dejenere olmamış temel hal dalga fonksiyonları, taban durumu elektronik yük yoğunluğu $n(r)$ 'nin bir fonksiyonu olarak

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \rightarrow \Psi[n(r)] \quad (3.1)$$

şeklinde yazılabilir[5]. Biz henüz genel yoğunluk $n(r)$ 'yi, dolayısıyla da genel dalga fonksiyonu $\Psi[n(r)]$ 'yi bilmiyoruz. Bunu çözmek için Hohenberg ve Kohn aşağıdaki şekilde yeni bir $F[n]$ fonksiyonu tanımladılar [3,6]:

$$F[n] = T + V_{ee} \quad (3.2)$$

Buradaki T ve V_{ee} sırasıyla çok cisim sistemi için kinetik enerji ve elektron-elektron etkileşme enerjisidir. $F[n]$, özel bir sisteme ve ya dış potansiyele ait olmayan genel

bir fonksiyondur. Hohenberg ve Kohn bu fonksiyon yardımıyla, verilen bir dış potansiyel için toplam enerjiyi şu şekilde tanımlamışlardır [3]:

$$E_{el}[V_{dış}, n] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + F[n] \quad (3.3)$$

3.1.3. Enerji dönüşüm prensibi

Yukarıda yazdığımız en son eşitlikte verilen $E_{el}[V_{dış}, n]$ fonksiyonu, yük yoğunluğu n 'ye bağlı olan bir dönüşüm prensibine uyar. Başka bir deyişle $E_{el}[V_{dış}, n]$ fonksiyonunun minimum değeri yani temel hal enerjisi sadece bir tek yoğunluk için $n(r)=\rho(r)$ olduğunda sağlanır [6, 7]. Diğer hiçbir $n(r)$ değeri bu duruma karşılık gelmez.

Bu teoremin ispatı oldukça basittir. Ψ dalga fonksiyonunu dejenere olmamış kabul etmiştik. Bu nedenle Ψ , aşağıdaki ifadeden bulunacak olan diğer Ψ' dalga fonksiyonlarına göre daha düşük enerjili, taban durumu dalga fonksiyonudur. Ψ' dalga fonksiyonuna karşılık gelen enerji,

$$E_{el}[\Psi'] \equiv (\Psi', H \Psi') \quad (3.4)$$

olarak yazılabilir[8]. Böylece diğer $n(r)$ değerlerine karşılık gelen Ψ' dalga fonksiyonlarının enerjileri ile $\rho(r)$ temel hal yoğunluğuna karşılık gelen Ψ dalga fonksiyonunun enerjisi şu şekilde karşılaştırılabilir;

$$\varepsilon_{el}[\Psi'] = \int dr V_{dış}(r)n(r) + F[n] > \varepsilon_{el}[\Psi] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + F[\rho] \quad (3.5)$$

Bu ifadeden açıkça,

$$E_{el}[V_{dış}, n] > E_{el}[V_{dış}, \rho] \quad (3.6)$$

olduğu görülmektedir. Burada $E_{el}[V_{dış}, \rho]$, $V_{dış}(r)$ potansiyeline sahip ve N elektrondan oluşan bir sistemin taban durumu enerjisidir [6, 7].

3.1.4. Elektronik enerji fonksiyonu

Yoğunluk fonksiyon teorisinin temel aldığı iki önemli teoremi bu şekilde açıkladıktan sonra, $F[\rho]$ fonksiyonunu aşağıdaki şekilde açık bir biçimde yazabiliriz:

$$F[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (3.7)$$

Böylece denklem 3.3 ile verilen temel hal enerji dalga fonksiyonu

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (3.8)$$

şeklini alır. Buradaki $G[\rho]$, 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından aşağıdaki gibi iki kısım halinde tanımlanan $F[\rho]$ tipinde bir fonksiyondur [4].

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{dt-e}[\rho] \quad (3.9)$$

Bu denklemdeki $T_0[\rho]$, $\rho(r)$ yoğunluklu birbirleriyle etkileşmeyen elektronlardan oluşan bir sistemin kinetik enerjisidir. $E_{dt-e}[\rho]$ ise, hala tam olarak bilinmemekle beraber, bağımsız elektron modeli için klasik olmayan çok cisim değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşimleri ifade eder. Denklem 3.8 ve denklem 3.9 birlikte yazılırsa, bir $V_{dış}$ potansiyeli için enerji,

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[\rho] \quad (3.10)$$

olarak ifade edilir. Bu eşitlikte verilen enerji değerlerini bulmak için başlıca üç zorluk vardır [6]:

- 1) E_{el} değerini minimum yapan $\rho(r)$ temel hal elektronik yük yoğunluğunu tanımlamak için bir metot gereklidir.

2) Dalga fonksiyonu ile ilgili bilgi olmadığından sadece verilen $\rho(r)$ yoğunluğu ile $T_0[\rho]$ değeri tam olarak belirlenemez.

3) Birkaç basit sistem dışında hakkında hiçbir bilgiye sahip olmadığımız $E_{dt-e}[\rho]$ fonksiyonu için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir.

3.1.5. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri

Yukarıda sözünü ettiğimiz ilk iki zorluk Kohn ve Sham'ın önerileriyle 1965 yılında aşağıdaki şekilde çözümlenmiştir [4].

Bu kısımda Denklem 3.10 ile verilen enerji ifadesini minimum yapan elektronik yük yoğunluğunun $n(r)$ olduğunu kabul edeceğiz. Bu durumda bu denklem,

$$E_{el}[V_{dış}, n] = T_0[n] + \int dr V_{dış}(r)n(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[n] \quad (3.11)$$

şeklini alır. Öncelikle aşağıdaki gibi tanımlanan bir $n(r)$ elektron yoğunluğuna bağlı bir V_{den} tek parçacık deneme potansiyeli tanımlayalım:

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (3.12)$$

Buradaki toplam, dolu durumlar ($j=1,2,3,\dots,N$) üzerinden yapılmaktadır. $\phi_j(r)$ ise, aşağıdaki gibi bir Schrödinger eşitliğini sağlayan, birbirleriyle etkileşmediğini kabul ettiğimiz elektronların dalga fonksiyonlarıdır.

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(r) \right] \phi_j(r) = \epsilon_j \phi_j(r) \quad (3.13)$$

Bu eşitliğin bir çözümünü şu şekilde yazabiliriz;

$$\sum_j \varepsilon_j = \sum_j \left[\phi_j, \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{den}}(r) \right) \phi_j \right]$$

$$\sum_j \varepsilon_j = T_0[n] + \int dr V_{\text{den}}(r) n(r) \quad (3.14)$$

şeklinde yazılabilir. Böylece Denklem 3.11 aşağıdaki şekli alır;

$$E_{el}[n] = \sum_j \varepsilon_j - \int dr V_{\text{den}}(r) n(r) + \int dr V_{\text{dış}}(r) n(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{\text{dt-e}}[n] \quad (3.15)$$

Bu ifadeyi, $n(r)$ 'yi V_{den} 'in bir fonksiyonu kabul edip, V_{den} 'e bağlı olarak ya da V_{den} 'i, $n(r)$ 'nin bir fonksiyonu kabul edip $n(r)$ 'ye bağlı olarak minimum hale getirmemiz gerekir. Biz $n(r)$ 'ye bağlı bir döngü olarak $E_{el}[n]$ 'yi minimum yapacak olan $V_{\text{den}}(r)$ 'yi aşağıdaki gibi yazabiliriz;

$$V_{\text{den}}(r) = V_{\text{dış}}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{\text{dt-e}}[n]}{\partial n(r)} + \text{sabit}$$

$$V_{\text{den}}(r) = V_{\text{KS}}(r) + \text{sabit} \quad (3.16)$$

Denklemdaki V_{KS} , Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinen etkin bir potansiyeldir ve şu şekilde verilir [4];

$$V_{\text{KS}}(r) = V_{\text{dış}}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{\text{dt-e}}[n]}{\partial n(r)}$$

$$V_{\text{KS}}(r) = V_{\text{dış}}(r) + V_H(r) + V_{\text{dt-e}}(r) \quad (3.17)$$

Burada V_H Coulomb potansiyelidir. Aşağıdaki şekilde tanımlanan;

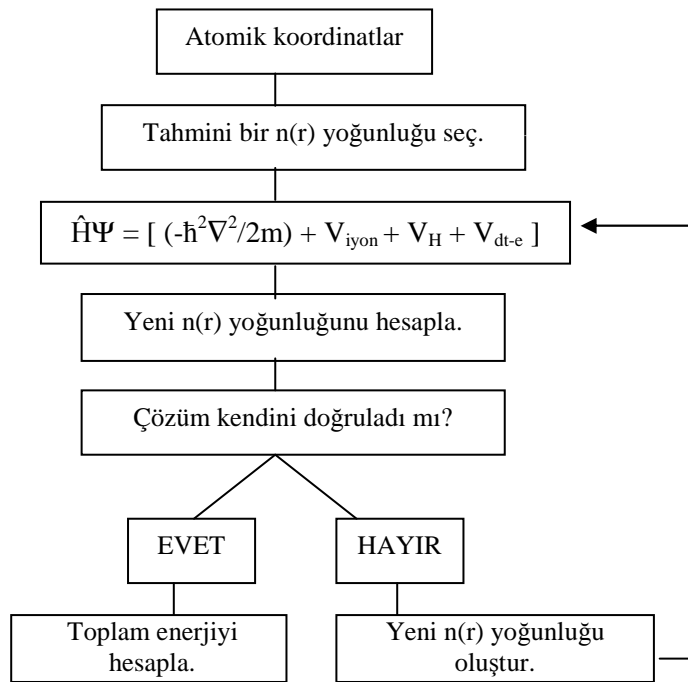
$$V_{dt-e}(r) = \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} \quad (3.18)$$

ifadesi ise etkin bir tek elektron değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim potansiyelidir. Artık Denklem 3.12 ve Denklem 3.13 sırasıyla, temel hal durumunu temsil edecek şekilde,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \phi_j(r) = \epsilon_j \phi_j(r) \quad (3.19)$$

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (3.20)$$

olarak yazılabilir. Denklem 3.19'daki köşeli parantez içindeki ifade, Kohn-Sham hamiltoniyeni (\hat{H}_{KS}) olarak bilinir. Bu denklemler kendini doğrulayarak çözülebilmektedir. Bu yüzden bunlar kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri olarak bilinirler [4]. Bu doğrulama işlemi Şekil 3.1'de verilen algoritma diyagramıyla açıkça gösterilmiştir [9, 10].



Şekil 3.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi

3.1.6. Yerel yoğunluk yaklaşımı

Bölüm 3.1.4'de bahsedilen üçüncü zorluk, yani $E_{dt-e}[\rho]$ değerinin belirlenmesi yerel yoğunluk yaklaşımı (local density approximation) (LDA) kullanılarak aşılmıştır. Bu yaklaşımda, sistem homojen bir elektron gazı olarak düşünülür ve elektronik yük yoğunluğu bu sisteme göre belirlenir [6, 7, 11]. Böylece $\rho(r)$ sistem içinde çok az değişir ve aşağıdaki yaklaşımı yapmak mümkün hale gelir;

$$\begin{aligned} E_{dt-e}[\rho] &\cong \int dr \rho(r) \epsilon_{dt-e}[\rho(r)] \\ &\cong \int dr \rho(r) \{ \epsilon_{dt}[\rho(r)] + \epsilon_e[\rho(r)] \} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Buradaki $\epsilon_{dt-e}[\rho(r)]$, elektron gazındaki her bir elektronun değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisidir. $\epsilon_{dt}[\rho(r)]$, değiş-tokuş etkileşimlerini gösterirken; $\epsilon_e[\rho(r)]$ ise karşılıklı etkileşmeleri ifade eder. Yukarıdaki eşitliğe uygun gelen değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim potansiyeli ise;

$$V_{dt-e}(r) = \frac{d}{d\rho} \{ \epsilon_{dt-e}[\rho(r)] \rho(r) \} \equiv \mu_{dt-e}[\rho(r)] \quad (3.22)$$

şeklinde yazılabilir. $\mu_{dt-e}[\rho]$, bu düzenli sistemin kimyasal potansiyeline değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim katkısıdır. Elektronlar arası ortalama uzaklığı r_s olarak alırsak;

$$\rho^{-1} = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (3.23)$$

şeklinde tanımlayabiliriz. Böylece Denklem 3.22'yi aşağıdaki şekilde yazabiliriz;

$$V_{dt-e} \equiv \mu_{dt-e} = \epsilon_{dt-e} - \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_{dt-e}}{dr_s} \quad (3.24)$$

Sonuç olarak Denklem 3.10, 3.17, 3.21 ve 3.22'yi kullanarak toplam taban durumu enerjisi için aşağıdaki eşitliği yazabiliriz;

$$E_{el} = \sum_j \varepsilon_j - \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \int dr \{\varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] - \mu_{dt-e}[\rho(r)]\} \rho(r) \quad (3.25)$$

Bu eşitlikten de açıkça görüleceği gibi enerji ifadesindeki bütün terimler yük yoğunluğuna bağlı olarak yazılabilmektedir. Zaten yoğunluk fonksiyon teorisinin de getirdiği en büyük yenilik, Kohn-Sham eşitliklerinden bulunabilen $\rho(r)$ yük yoğunluğu sayesinde enerji ifadesindeki bütün terimlerin bilinmesi ve böylece toplam enerjinin rahatlıkla belirlenmesini sağlamasıdır.

ε_{dt-e} için uygun olan bazı sonuçlar aşağıdaki gibidir;

Wigner (1938)(Ryd biriminde) [12];

$$\varepsilon_{dt-e} = \frac{-0.9164}{r_s} - \frac{0.88}{(7.8 + r_s)} \quad (3.26)$$

ifadesini önermiştir. Ceperley ve Adler [12], Perdew ve Zunger [13]'in belirledikleri parametreleri kullanarak, polarize olmamış bir elektron gazı için Hartree biriminde aşağıdaki sonucu bulmuşlardır;

$$\varepsilon_{dt-e} = \frac{-0.4582}{r_s} + \begin{cases} -0.1423/(1 + 1.9529\sqrt{r_s}) & r_s \geq 1 \text{ için} \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.0020 r_s \ln r_s & r_s < 1 \text{ için} \end{cases} \quad (3.27)$$

Bu tez çalışmasında, son denklemde verdiğimiz Ceperley ve Alder'in sonuçları kullanılmıştır.

3.1.7. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı

Yerel yoğunluk yaklaşımının başarısı, bir adım daha gidilerek genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının (generalized gradient approximation) (GGA) oluşmasına imkân sağlamıştır. Bu yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımına ek olarak, her noktada elektronik yük yoğunluğunun ρ yanı sıra bu yoğunluğun $|\nabla\rho|$ olarak ifade edilen gradyanının da hesaplanması gerektiği fikrini temel alır. Bu durumda Denklem 3.21 aşağıdaki şekilde yazılabilir [14];

$$E_{dt-e}^{GGA}[\rho] \cong \int d\rho(r) \varepsilon_{dt-e}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \cong \int dr \rho(r) \varepsilon_{dt}[\rho(r)] F_{dt-e}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \quad (3.28)$$

Burada $\varepsilon_{dt}[\rho(r)]$, homojen bir sistem için sadece değiş-tokuş etkileşmelerini içeren enerjisi ifadesidir. F_{dt-e} ise elektronik yük yoğunluğunun yanı sıra onun gradyanını da içeren bir düzeltme fonksiyonudur. Bu düzeltme fonksiyonu da değiş-tokuş etkileşimleri ve karşılıklı etkileşmeler için iki kısma ayrılabilir. Değiş-tokuş etkileşmelerini içeren düzeltme fonksiyonu $F_{dt}(\rho, \nabla\rho)$ şeklinde ifade edilebilir. Bu fonksiyonun anlaşılabilmesi için yük yoğunluğunun m . dereceden gradyanını tanımlamak yararlı olacaktır;

$$s_m = \frac{|\nabla^m \rho|}{(2k_F)^m \rho} = \frac{|\nabla^m \rho|}{2^m (3\pi^2)^{m/3} (\rho)^{(1+m/3)}} \quad (3.29)$$

Burada $k_F = 3(2\pi/3)^{1/3} r_s^{-1}$ olarak tanımlanır. Bu tanımlamadan anlaşılacağı gibi yoğunluğun m . dereceden değişimini ifade eden s_m , elektronların ortalama uzaklığı r_s ile orantılıdır. Bu durumda birinci dereceden gradyan için aşağıdaki tanımlama yapılabilir;

$$s_1 \equiv s = \frac{|\nabla\rho|}{(2k_F)\rho} = \frac{|\nabla r_s|}{2(2\pi/3)^{1/3} r_s} \quad (3.30)$$

Sonuç olarak F_{dt} 'nin ilk terimleri analitik olarak aşağıdaki şekilde hesaplanabilir [14, 15];

$$F_{dt} = 1 + \frac{10}{81}s_1^2 + \frac{146}{2025}s_2^2 + \dots \quad (3.31)$$

Buna benzer olarak genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının farklı formları için çok sayıda düzeltme fonksiyonu tanımlanabilir [16, 17]. Bu çalışmada bu formlardan Perdew, Burke ve Enzerhof'un birlikte geliştirdikleri PBE kullanılmıştır [16]. Bu formda F_{dt} aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$F_{dt}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + (\mu s^2 / \kappa)} \quad (3.32)$$

Burada $\kappa = 0.804$ şeklinde seçilmiş olup Lieb-Oxford sınırlamasını doğrulamaktadır. Diğer $\mu = 0.21951$ sabiti ise yerel yoğunluk yaklaşımında karşılıklı etkileşme ihmal edilerek elde edilmiştir.

Karşılıklı etkileşme için düzeltme fonksiyonu ise yüksek yoğunlukta, düşük dereceli gradyanlar için Ma ve Brueckner tarafından aşağıdaki gibi tanımlanmıştır [18];

$$F_e = \frac{\epsilon_e^{LDA}(\rho)}{\epsilon_{dt}^{LDA}(\rho)} (1 - 0.21951s_1^2 + \dots) \quad (3.33)$$

Büyük dereceli gradyanlar için karşılıklı etkileşme enerjisinin katkısı da azalır.

Sonuç olarak genelleştirilmiş gradyan yaklaşımında değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisi

$$E_{dt-e}[\rho(r)] = \sum \int dr \left[\epsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho(r) \frac{\partial \epsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho(r)} + \rho(r) \frac{\partial \epsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \nabla \rho(r)} \nabla \right] \rho(r) \quad (3.34)$$

olarak verilir. Buna karşılık gelen potansiyel ise köşeli parantez içindeki ifadedir ve aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$V_{dt-e}(\mathbf{r}) = \left[\epsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho(\mathbf{r})} - \nabla \left(\rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \nabla \rho(\mathbf{r})} \right) \right] \quad (3.35)$$

Bu yaklaşım çok yaygın olarak kullanılmakla birlikte bazı eksiklikleri bulunmaktadır [19]. White ve Bird'in 1994 yılında tanımladıkları enerji ve potansiyel ifadelerinde bu eksiklikler giderilmiş ve daha doğru sonuçlara ulaşılmasına olanak sağlanmıştır [20]. Bu yaklaşıma göre değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisi;

$$E_{dt-e}[\rho(r)] = \sum \int dr \left[\epsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho(r) \frac{\partial \epsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho(r)} \right] \rho(r) + \sum \iint dr dr' \rho(r) \left[\frac{\partial \epsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \nabla \rho(r)} \right] \frac{\nabla \rho(r')}{\rho(r)} \rho(r) \quad (3.36)$$

olarak yazılabilir. Burada $\nabla \rho(\mathbf{r}_m) = \sum_{m'} C_{m-m'} \rho(\mathbf{r}_{m'})$ şeklinde tanımlıdır. Bu tanımlamadan yararlanarak potansiyel ifadesi;

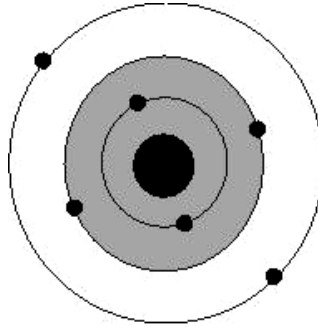
$$V_{dt-e}(\mathbf{r}_m) = \left[\epsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho \frac{\partial \epsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho} \right] + \sum_{m'} \left[\rho \frac{\partial \epsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial |\nabla \rho|} \frac{\nabla \rho}{|\nabla \rho|} \right] C_{m'-m} \quad (3.37)$$

formülüyle verilebilir. Bu şekilde bir tanımlama hesaplamalarda daha doğru sonuçlara ulaşılmasını sağlamaktadır [19].

3.1.8. Yapay (pseudo) potansiyel metodu

Yapay potansiyel metodunun temel unsurları 1966'da Harrison [21] tarafından yazılan kitapta ve 1970'de Cohen ve Heine'nin ortak çalışması [22] olan bir araştırma makalesinde ilk olarak ele alınmıştır. Bu kısımda bu metod kısaca açıklanıp bazı önemli noktalarından bahsedilecektir.

Bir atom; çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronları olmak üzere üç parçadan oluşmuş bir sistem olarak düşünülebilir [6]. Kor elektronları dolu orbitalleri temsil etmektedir. Örneğin; $1s^2 2s^2 2p^2$ elektronik dizilimine sahip karbon atomunda, $1s^2$ ve $2s^2$ yörüngelerindeki elektronlar kor elektronlarıdır. Bu elektronlar genellikle çekirdeğin çevresinde yerleşirler. Çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon kuru denir.



Şekil 3.2. Çekirdek, öz (kor) elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom. Taralı bölge öz bölgesini göstermektedir

Şimdi, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş Şekil 3.2'deki gibi bir kristal düşünelim. Bu sistemdeki değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları ile kor elektronlarının dalga fonksiyonları ortogonal olsun. Yapay potansiyel yaklaşımına göre, böyle bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken, iyon kolları hiçbir rol oynamaz. Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için aşağıdaki gibi bir Schrödinger denkleminde yararlanılabilir.

$$H\Psi = \epsilon\Psi \quad (3.38)$$

Burada, H; Hamiltoniyeni, T; kinetik enerjisi ile kor elektronlarından kaynaklanan V_A etkin potansiyelinin toplamıdır. Denklemden yer alan Ψ dalga fonksiyonu ise, değerlik elektronlarından gelen ve etkisi az olan bir ϕ fonksiyonu ile iyon kollarından kaynaklanan ϕ_c fonksiyonlarının toplamı şeklinde;

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (3.39)$$

olarak yazılabilir [23]. Eşitliğin sağ tarafında görülen b_c katsayıları Ψ ile ϕ_c 'nin,

$$\langle \Psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (3.40)$$

şeklinde ortogonal olmalarını sağlayan normalizasyon sabitleridir. Böylece Denklem 3.39 ve 3.40'dan yararlanarak Denklem 3.38'i yeniden yazarsak;

$$H\phi + \sum_c (\epsilon - E_c | \phi_c \rangle \langle \phi_c |) \phi = \epsilon \phi \quad (3.41)$$

olur. Son denklemdeki E_c ifadesi, kor bölgesindeki öz değerlerden biridir. Bulunan son eşitlikten aşağıdaki gibi iki denklem yazılabilir [23];

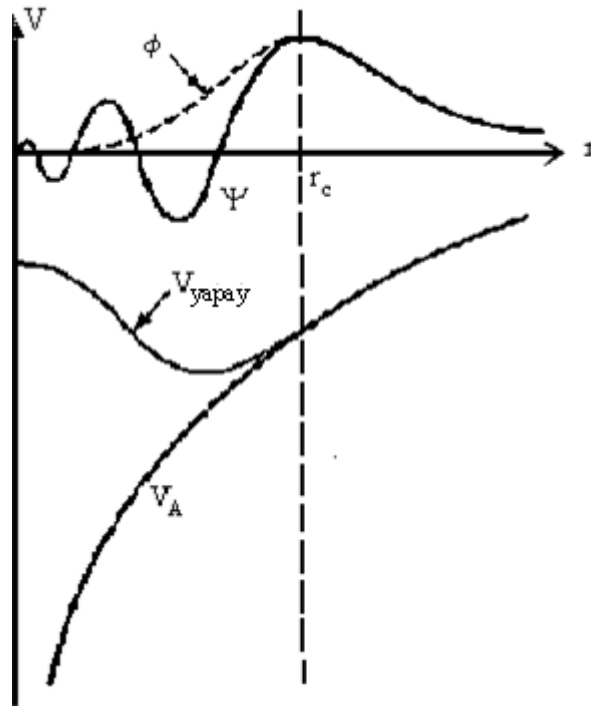
$$(H + V_R) \phi = \epsilon \phi \quad (3.42)$$

$$(T + V_{ps}) \phi = \epsilon \phi \quad (3.43)$$

Yukarıdaki ilk denklemde tanımlanan V_R , itici bir potansiyel operatördür. İkinci denklemdeki V_{ps} potansiyeli ise 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar [24] ile onlardan bağımsız olarak Antoncik tarafından yapılan çalışmalar [25] sonucunda aşağıdaki gibi tanımlanan bir operatördür [6];

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (3.44)$$

Bu potansiyel itici bir potansiyel olan V_R ile etkin bir potansiyel olan V_A 'nın birbirleriyle yaptıkları etkileşmelerden oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu şekilde tanımlanan V_{ps} potansiyeline yapay potansiyel ve ϕ 'ye de yapay dalga fonksiyonu denir. Bu potansiyel Şekil 3.3'te görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi gerçek potansiyel sonsuzda yakınsarken, bu potansiyel daha çabuk yakınsamaktadır. Bu sebeple dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir.



Şekil 3.3. Şekil, yapay potansiyel ve yapay dalga fonksiyonunu göstermektedir. Ayrıca gerçek potansiyel V_R ile gerçek dalga fonksiyonu da görülmektedir. Şekildeki r_c öz bölgesinin yarıçapıdır. Dikkat edilirse özbölge dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu birbirinin aynıdır

3.1.9. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması

Momentum uzayında, $(T + V_{ps})\phi = \epsilon\phi$ eşitliği;

$$(T + V_{ps})\phi_{q,n}(r) = \epsilon_{q,n}\phi_{q,n}(r) \quad (3.45)$$

şeklinde değişebilir. Buradaki r , elektronların konumunu; q , 1. Brillouin bölgesindeki elektronların dalga vektörlerini ve n ise enerji bantlarını gösterir. Kristal bir katı için V_{ps} yapay potansiyeli, $V_{ps} = V_{ps}(r)$ olacak şekilde yerel bir potansiyel olarak düşünülürse aşağıdaki gibi bir Fourier serisine açılabilir [11, 26].

$$V_{ps}(r) = \sum_{\vec{G}} V(\vec{G})e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.46)$$

Son denklemdeki \vec{G} ters örgü vektörüdür ve $V(\vec{G})$ ise V_{ps} 'nin Fourier katsayılarını temsil eder. Kohn-Sham eşitliklerini yapay potansiyellerle çözmek, elektron dalga fonksiyonlarını bulmak için standart bir yaklaşımdır. Bu tezde dalga fonksiyonları düzlem dalgaların lineer bir kombinasyonu olarak ele alınmıştır. Zahirî potansiyelde istenen yakınsama, düzlem dalgaların sayısını düzenli bir şekilde artırarak sağlanabilir. n bandındaki, \vec{q} dalga vektörüne sahip bir elektron için düzlem dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\phi_{q,n}(\vec{r}) = \frac{1}{N_0\Omega} \sum_{\vec{G}} A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (3.47)$$

Denklemden görülen $N_0\Omega$ ifadesi kristalin hacmidir. Elektronik dalga vektörü \vec{q} , Brillouin bölgesi boyunca aynıdır. Seçtiğimiz düzlem dalgaların sayısı, kinetik enerjinin daha üzerinde bir durdurma enerjisini meydana getirecek şekilde olmalıdır.

$\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{q} + \vec{G})^2 \leq E_{kesme}$ ifadesi $\phi_{q,n}$ 'nin Fourier uzayındaki bir gösterim şeklidir. Denklem 3.46 ve 3.47 eşitlikleri, Denklem 3.45'te yerlerine yazılıp düzenlenirse,

$$\sum_c A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) \left\{ \frac{\hbar^2(\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} + \sum_{\vec{G}'} V(\vec{G}') e^{i(\vec{G}' \cdot \vec{r})} - \epsilon_{q,n} \right\} e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} = 0 \quad (3.48)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade;

$$\sum_c A_q(\vec{q} + \vec{G}) \left[\left\{ \frac{\hbar^2(\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \epsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right] = 0 \quad (3.49)$$

olarak da yazılabilir. Bu eşitliğin önemli sonuçları aşağıdaki gibi bir determinantın çözülmesiyle elde edilir [11, 26].

$$\left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \Big| = 0 \quad (3.50)$$

3.2. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi

Toplam enerjinin iyonik pozisyonlara göre birinci türevi, seçilen pozisyonlardaki iyonlar üzerine etki eden kuvveti verir.

$$F_i = - \frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (3.51)$$

Buradaki x_i , keyfi olarak seçilmiş tek boyutlu konumu gösterir. İfadedeki E toplam enerjisi,

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (3.52)$$

şeklinde tanımlanabilir. Buradaki \hat{H}_{KS} , daha önce 3.1.5 bölümünde tanımlanan Kohn-Sham Hamiltoniyenidir. Ψ ise etkileşmeyen elektronların normalize olmuş dalga fonksiyonlarıdır. Böylece kuvvet ifadesi;

$$F_i = - \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle$$

$$F_i = - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \middle| \hat{H}_{KS} \middle| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \middle| \hat{H}_{KS} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle \quad (3.53)$$

şeklini alır [23]. Bununla birlikte, \hat{H}_{KS} bir hamiltoniyen operatörüdür ve elektronlar taban durumunda oldukları zaman, Ψ bu operatörün bir öz fonksiyonudur.

$$\hat{H}_{KS} \Psi = E \Psi \quad (3.54)$$

Bu eşitlikten yararlanarak Denklem 3.53;

$$F_i = -[E \langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \Psi \rangle + E \langle \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \rangle] \quad (3.55)$$

şeklinde basitleştirilerek yazılabilir. Bu ifadenin ilk iki terimi;

$$E \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (3.56)$$

şeklinde yazılabilir. Son denklemdeki $\langle \Psi | \Psi \rangle$ ifadesi, dalga fonksiyonu normalize olduğu için sabittir ve türevi de sıfırdır. Böylece enerjinin birinci türevi, aşağıdaki gibi yazılabilen, hamiltoniyenin beklenen değerinin birinci türevi olur [7].

$$F_i = - \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \rangle \quad (3.57)$$

Bu sonuç Hellmann-Feynman teoremi olarak bilinir [27, 28]. Sonuç olarak, öncelikle kuvvetlerin değerleri bulunarak, temel hal Kohn-Sham dalga fonksiyonu Ψ belirlenir. Buradaki birinci türevleri elde etmek için dalga fonksiyonunun türevini hesaplamaya gerek yoktur. Bununla beraber bu sonucun doğruluğu, Kohn-Sham hamiltoniyeninden belirlenen gerçek dalga fonksiyonlarına bağlıdır.

3.3. Durum Yoğunluğu Hesaplama Metodu (Root-Sampling Method)

Durum yoğunluğu, kristal yapıda indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi içindeki seçilen \mathbf{q} dalga vektörlerinin hangi frekans değerlerinde ne kadar yoğunlukta bulunduğunu gösterir. Hesaplamalarda öncelikle mümkün olduğu kadar çok sayıda fonon frekansının belirlenmesi gerekir. Durum yoğunluğu ifadesi;

$$\rho(w) = \frac{N_0 \Omega}{8\pi^3} \sum_q \delta(w - w(q)) \quad (3.58)$$

denklemleri ile verilir[6]. Burada $\rho(w)$ durum yoğunluğu, N_0 kristaldeki birim hücre sayısı ve Ω ise birim hücre hacmidir. Yukarıda verilen denklemlerden elde edilen frekanslarda durum yoğunluğunu hesaplamak için Dirac delta fonksiyonu yerine Kronecker delta fonksiyonu yazılırsa,

$$\rho(w) = \text{sabit} \times \sum_q^{\text{İBB}} \Theta(w - w(q)) \quad (3.59)$$

eşitliği elde edilir. Burada İBB, indirgenmiş Brillouin bölgesini göstermektedir. Eşitlikte frekans farkı $|w - w(q)| \leq \frac{\Delta w}{2}$ ise $\Theta = 1$ olur. Bu ifade diğer durumlarda ise sıfırdır. Burada $\Delta w \approx 0.005$ THz olarak alınır. Durum yoğunluğu sonuçlarını daha kesin kılmak için indirgenmiş Brillouin bölgesinde çok sayıda (genellikle 2000 ve daha fazla) \mathbf{q} dalga vektörü almak gerekir. Bu hesaplama her bir frekans değeri için yapıldığından uzun bir zaman alır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir pik oluşur.

3.4. Elastik Sabitlerinin Yoğunluk Fonksiyon Teorisiyle Hesaplanması

Elastik sabitler teorisi, dengedeki bir cisme küçük zorlamalar uygulayarak enerjinin değişiminden hesaplanır. Bu zorlama altındaki elastik enerji;

$$\Delta E = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (3.60)$$

ile verilir. Burada V ; şekli bozulmamış kafes hücrenin hacmi, ΔE ; \vec{e} ($e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6$) vektörüyle zorlamanın enerjideki artmasıdır ve C ise matrisin elastiklik sabitine bağlı bir büyüklüktür. Kristallerin primitif vektörleri, a_i ($i=1 \dots 3$);

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \cdot (\mathbf{I} + \boldsymbol{\varepsilon}) \quad (3.61)$$

ile verilen zorlama altındaki yeni vektöre dönüşür. $\boldsymbol{\varepsilon}$, zorlama tensörüdür. Zorlama vektörü \mathbf{e} ile;

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{pmatrix} \quad (3.62)$$

şeklinde ilişkilidir.

Elastik sabitleri hesaplamak için kübik kristal üzerine uygulanan aşağıdaki 8 modülü kullanabiliriz.

1. Mod: [1,0,0] yönündeki zorlama $\mathbf{e}=(\delta,0,0,0,0,0)$ [29]

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{11} \delta^2 \quad (3.63)$$

2. Mod: [1,0,0] ve [0,1,0] yönlerindeki zorlama $\mathbf{e}=(\delta, \delta,0,0,0,0)$ [29]

$$\frac{\Delta E}{V} = (C_{11} + C_{12}) \delta^2 \quad (3.64)$$

3. Mod: Zorlama gücü [1,1,0] altındaysa $\mathbf{e}=(0,0,0,0,0, \delta)$ [29]

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{44} \delta^2 \quad (3.65)$$

4. Mod: [1,1,1] altındaki zorlama gücü $e=(0,0,0, \delta, \delta, \delta)$ [29]

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} C_{44} \delta^2 \quad (3.66)$$

5. Mod: Tetragonal sistemde hacmin korunmasından meydana gelen zorlama

$$e = (\delta, \delta/(1+\delta)^{-2}, -1, 0, 0, 0) \text{ [29]}$$

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C' \delta^2 + 0(\delta^3) \quad (3.67)$$

C' zorlama modülüdür ve $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ şeklinde tanımlıdır.

6. Mod: Ortogonal sistemde hacmin korunmasından meydana gelen zorlama

$$e=(\delta, -\delta, \delta^2/(1-\delta^2), 0, 0, 0) \text{ [29]}$$

$$\frac{\Delta E}{V} = 2C' \delta^2 + 0(\delta^4) \quad (3.68)$$

7. Mod: Monoklinik sistemdeki zorlama gücü

$$e=(0, 0, \delta^2/(4-\delta^2), 0, 0, \delta) \text{ [29]}$$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{44} \delta^2 + 0(\delta^4) \quad (3.69)$$

8. Mod: Hidrostatik basınç altındaki zorlama için $e=(\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$ [29]

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \delta^2 \quad (3.70)$$

Burada B hacim modülüdür ve $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ ' tür.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Geçiş metali karbürleri oldukça ilgi çekici materyallerdir. Bu materyaller bünyelerinde iyonik ve kovalent bağı aynı anda barındırırlar. Aynı zamanda ilgi çekici fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılırlar. Örneğin, uzay ve uçak teknolojisinde, kesici ve delici aletlerde, mikro elektromekanikte, fizyon reaktörleri duvarlarında kaplama malzemesi olarak, kayıt cihazlarının sağlıklı bir şekilde çalışması için onların başlıklarında ara tabaka malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar. Ayrıca güncel olarak, grafen ve nanoyapıların büyütülmesinde alt tabaka malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar. Bilinir ki nano ölçekteki sistemlerde en güncel örneklerden birisi grafendir. Geçiş metali karbürlerinin bu alanda kullanılması onların araştırılmasına fazladan bir ivme vermektedir.

Geçiş metali karbürlerinin sertlikleri elmasa yakındır. Bu yüzden bu materyaller daha önce bahsettiğimiz gibi uçak teknolojisinde kullanılırlar. Bu materyallerin teknolojide sağlıklı bir şekilde kullanılmaları onların statik özelliklerinin detaylı bir şekilde bilinmesi ile mümkün olur. Bu bölümde geçiş metali karbürlerinin hesaplanan statik özellikleri verilecek, elde edilen bulgular daha önceki deneysel ve teorik sonuçlar ile detaylı bir şekilde karşılaştırılacaktır. Daha sonra hesaplanan elastik sabitleri deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılacaktır. Elde edilen sonuçlar grafiklere aktarılacaktır.

4.2. Statik Özellikler

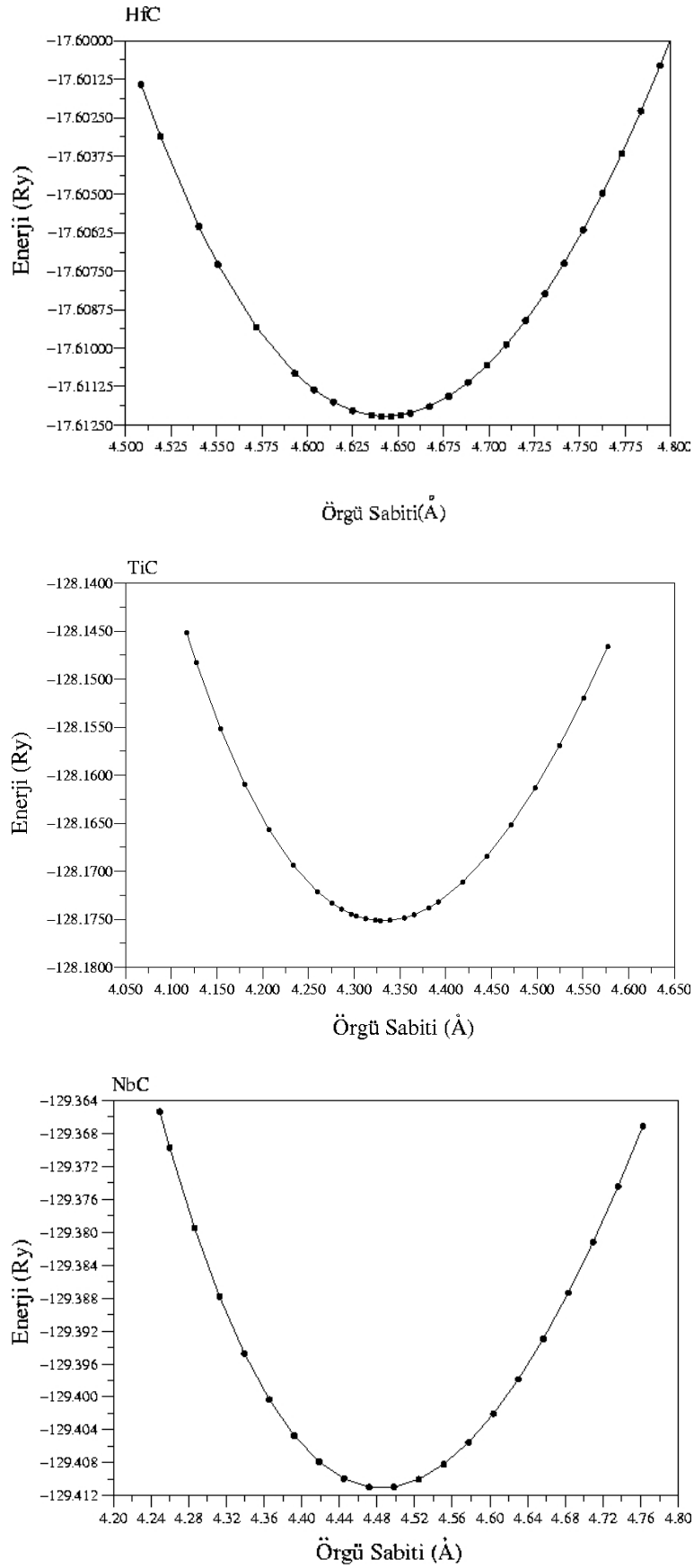
Sodyum klorür kristal yapıdaki HfC, TiC, NbC, TaC, ZrC ve VC geçiş karbürlerinin statik özelliklerinin incelenmesinde ilk olarak her materyalin örgü sabitlerinin tayini ile başlanacaktır. Bu hesaplamalar yapılırken denge durumu civarında farklı örgü sabitleri için enerji değerleri hesaplanacak ve bulunan enerji değerleri örgü sabitine göre grafiğe aktarılacaktır. Grafiklerin her birinde belli bir örgü sabiti değeri için enerjinin minimum olduğu görülecektir. Enerjinin minimum olduğu değere karşılık gelen örgü sabiti denge durumu örgü sabitidir. Şekil 4.1 ve 4.2’de enerji - örgü sabiti grafikleri çalışılan bütün geçiş metali karbürleri için gösterilmiştir. Şekil 4.1’den görüleceği gibi HfC, TiC ve NbC için hesaplanan örgü sabitleri değerleri sırasıyla 4.64, 4.26 ve 4.48 Å ‘dur. Bu değerler deneysel bulgular olan 4.644, 4.33 ve 4.471 Å değerleri ile oldukça uyumludur [30, 31, 32]. Deneysel değerlerden maksimum sapma TiC için elde edilmiştir. Bu geçiş metali için hesaplanan örgü sabiti deneysel değerden % 4 farklıdır. Diğer materyaller için deneysel değerlerden sapma % 0.3 ‘ün altındadır. Bu sonuçlar teorik bulgularımızın güvenilir olduğunun açık ve kesin kanıtıdır. Şekil 4.2’den faydalanarak TaC, ZrC ve VC için örgü sabitleri 4.47, 4.71 ve 4.16 Å olarak hesaplanabilir. Bu değerlere karşılık gelen deneysel bulgular 4.46, 4.698 ve 4.17 Å ‘dur [33, 34]. Bu geçiş metallerinin örgü sabitleri deneysel değerlerden yaklaşık % 0.2 kadar farklıdır. Bu uyum deneysel hatalar mertebesinde olduğu için oldukça iyi ve güvenilirdir.

Örgü sabiti parametresine ek olarak hacim modüllerinin ve onların basınca göre türevleri aşağıdaki Murnaghan [35] eşitlikleri kullanılarak elde edilmiştir.

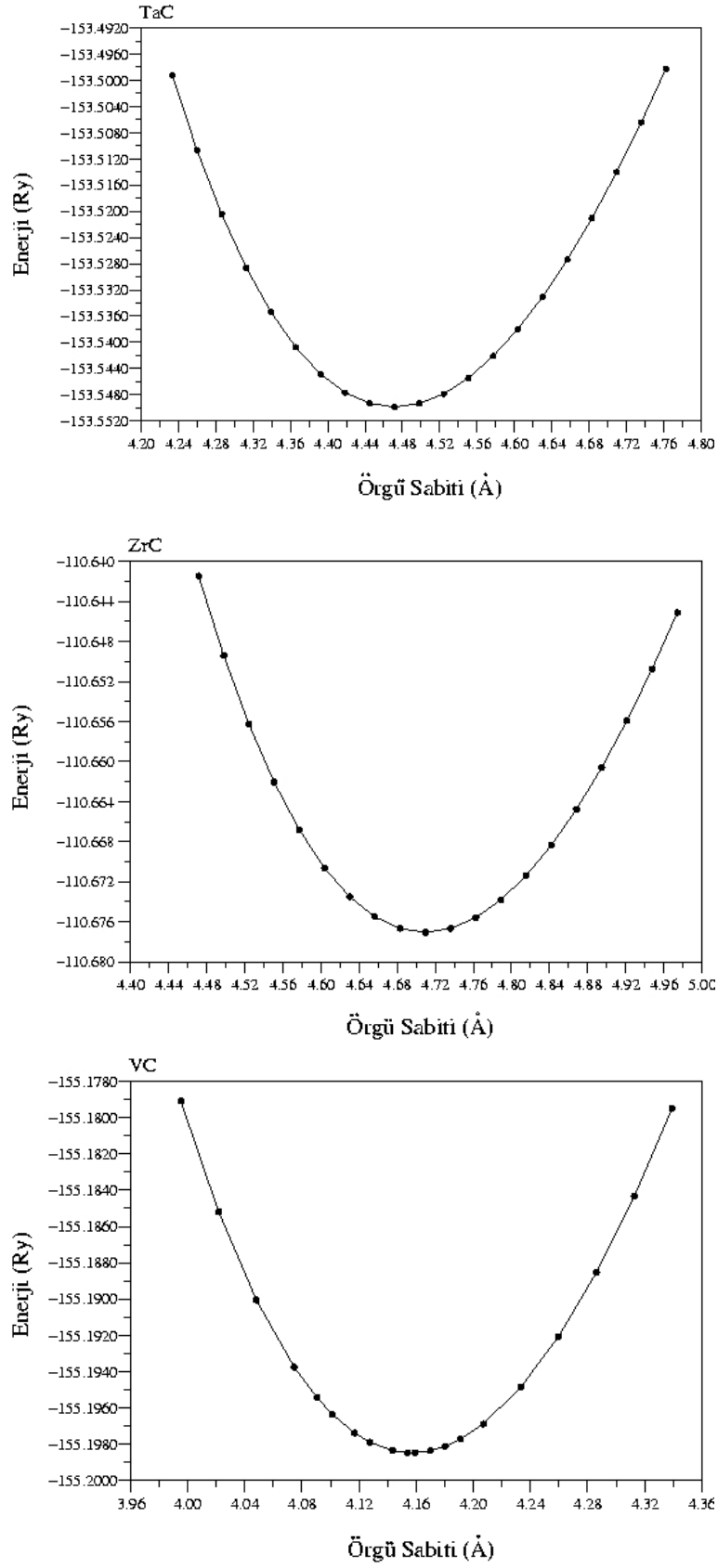
$$P = \frac{B}{B'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right]$$

$$E(V) = E_0 + \frac{BV}{B'} \left(\frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} + 1 \right) - \frac{BV_0}{B' - 1}$$

Burada V_0 kristalin denge durumundaki hacmi, V ise basınç altındaki hacmi göstermektedir. E_0 ise kristalin basıncın sıfır olduğu denge durumundaki enerjisidir.



Şekil-4.1. HfC, TiC ve NbC geçiş metali karbürleri için Enerji - Örgü sabiti grafikleri



Şekil-4.2. TaC, ZrC ve VC geçiş metali karbürleri için Enerji - Örgü sabiti grafikleri

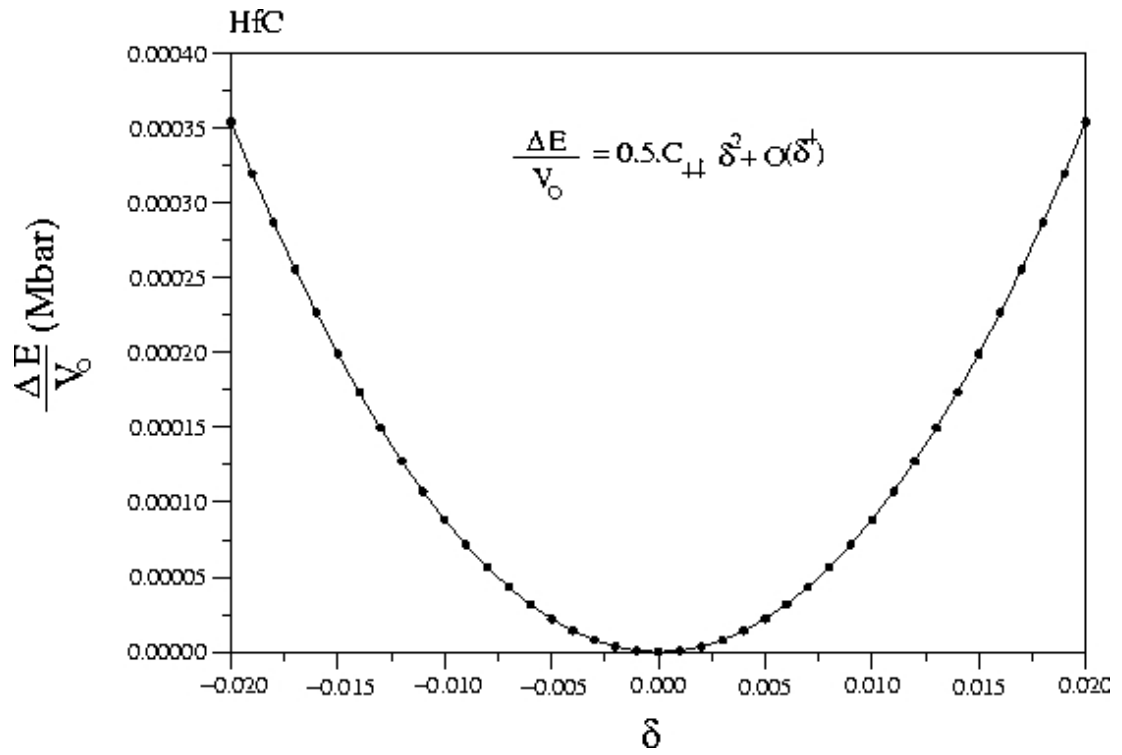
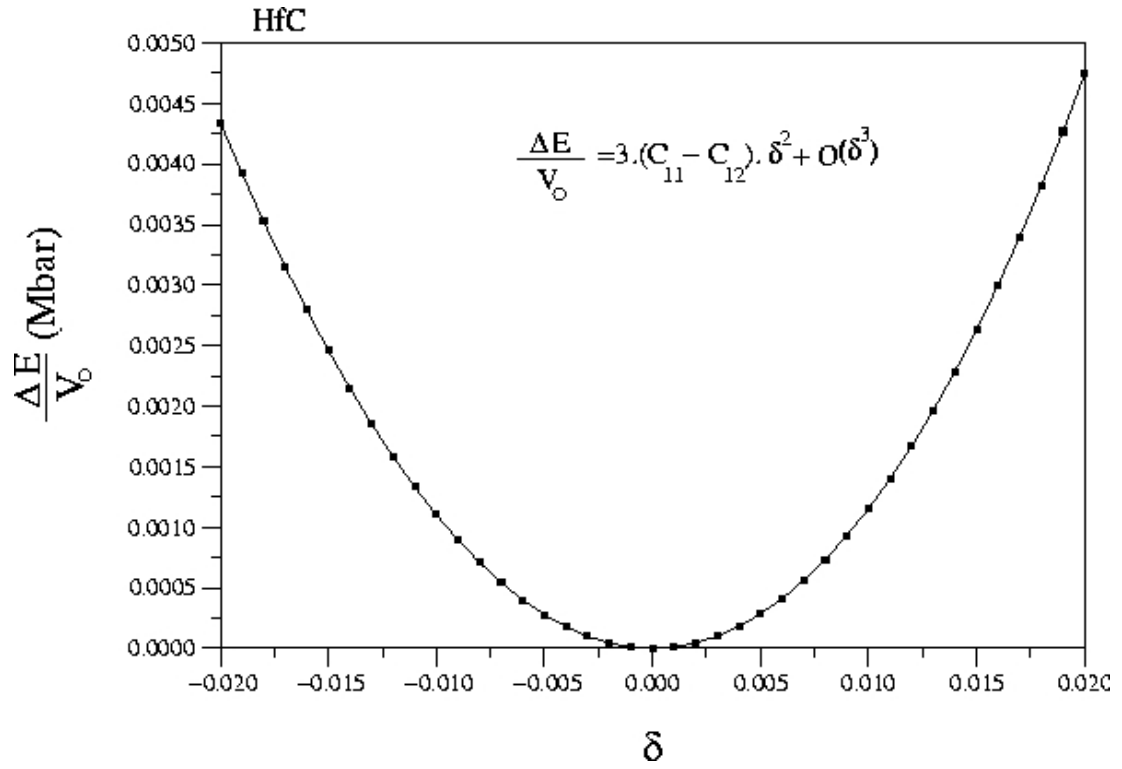
Tablo 4.1. HfC, TiC, NbC, TaC, ZrC ve VC geçiş metali karbürlerinin örgü sabiti (a), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') değerleri.

	a (Å)	B (Mbar)	B'
HfC			
Bu Çalışma	4.64	2.282	3.88
Teorik (LDA) [36]	4.64	2.627	-
Teorik (GGA) [37]	4.653	2.430	-
Teorik (GGA) [38]	4.651	2.380	-
Teorik [39]	4.65	2.480	-
Deneysel [30]	4.639	2.630	-
Deneysel [31]	4.644	-	-
TiC			
Bu Çalışma	4.26	2.765	3.90
Teorik (LDA) [40]	4.27	2.770	-
Teorik (LDA) [41]	4.38	2.670	-
Teorik (LDA) [42]	4.25	2.700	-
Teorik (GGA)[43]	4.35	2.730	4.30
Teorik (GGA)[44]	4.33	2.520	-
Deneysel [32]	4.33	2.400	-
Deneysel [45]	4.33	2.400	-
NbC			
Bu Çalışma	4.48	2.951	4.16
Teorik [38]	4.476	3.01	-
Teorik [39]	4.44	3.26	-
Teorik (LDA)[46]	4.43	3.28	4.88
Teorik (GGA)[46]	4.49	2.93	4.56
Deneysel [30]	4.471	3.31	-
Deneysel [33]	4.470	3.02	-
TaC			
Bu Çalışma	4.47	3.201	4.14
Teorik [38]	4.47	3.24	-
Teorik [47]	4.46	3.42	-
Teorik (LDA)[48]	4.39	3.97	3.64
Teorik (GGA)[48]	4.48	3.18	4.34
Deneysel [33]	4.46	-	-
Deneysel [49]	-	3.17	-
ZrC			
Bu Çalışma	4.71	2.195	4.05
Teorik [38]	4.699	2.22	-
Teorik [39]	4.66	2.39	-
Deneysel [34]	4.698	-	-
Deneysel [50]	-	2.65	-
VC			
Bu Çalışma	4.16	3.025	4.17
Teorik [38]	4.154	3.04	-
Teorik [41]	4.22	3.21	-
Teorik [49]	4.10	3.51	-
Deneysel [45]	4.17	3.77	-
Deneysel [33]	4.17	-	-
Deneysel [52]	-	3.03	-

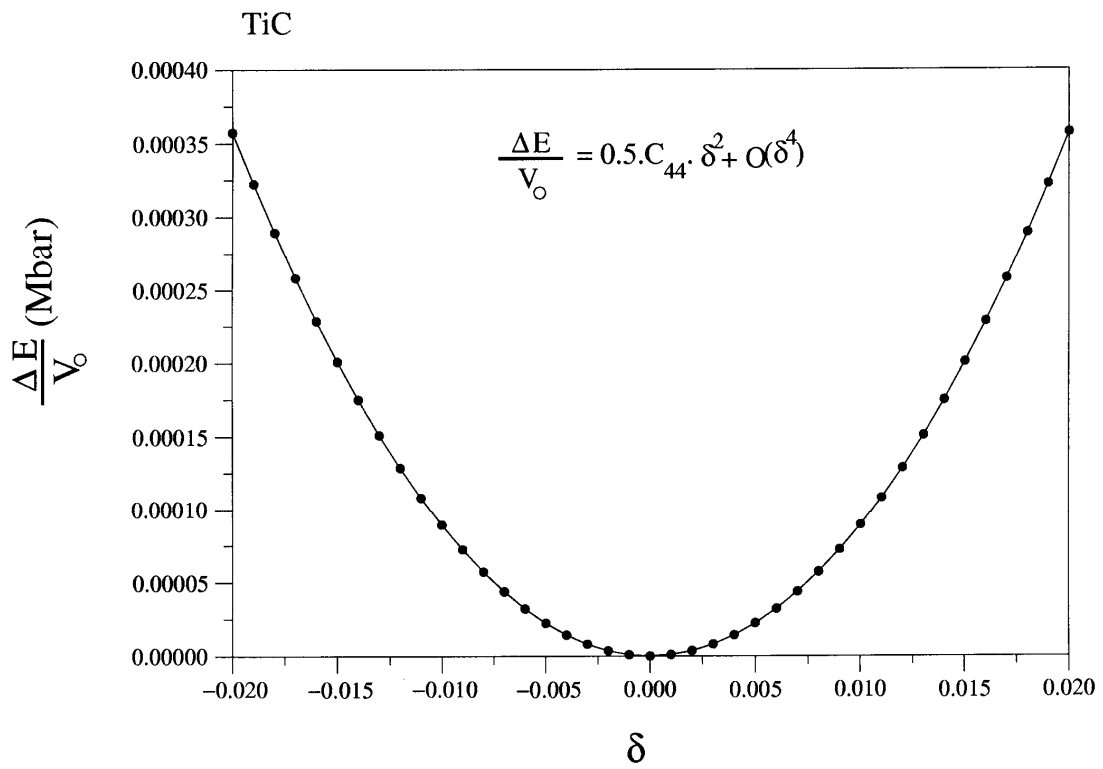
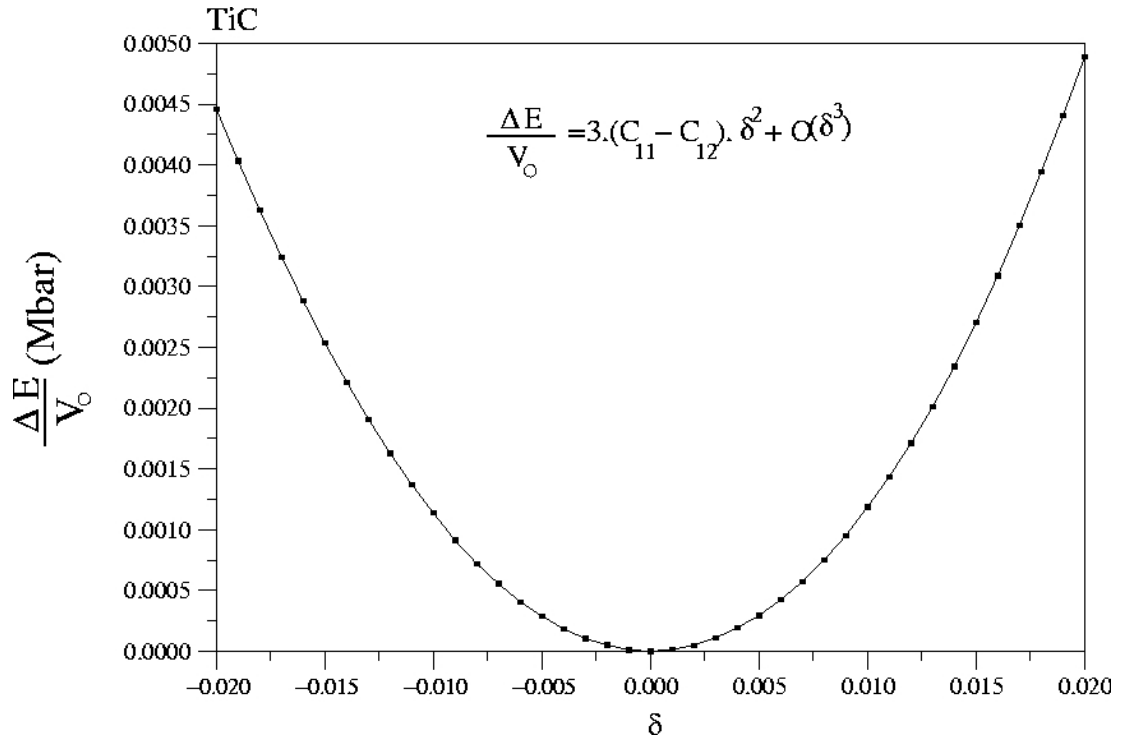
Tablo 4.1’de çalışılan geçiş metali karbürlerinin örgü sabiti (a), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') değerleri verilmiştir. Bu değerler daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Hacim modülü maddenin sertliği ile orantılı olduğundan örgü sabiti de arttıkça hacim modülü değerleri küçülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü örgü sabiti değerleri arttıkça atomlar arası uzaklık artmakta böylece maddenin sertliği ve hacim modülü azalmaktadır. Daha önce söylediğimiz gibi bu materyaller kovalent yapıdaki kristaller gibi oldukça serttirler. En sert maddelerden biri olarak bilinen elmasın hacim modülü 4.42 Mbar’dır. Genel olarak geçiş metali karbürlerinin hacim modüllerinin ortalama değeri 2.7 Mbar olduğundan sertlikleri elmasan fazla farklı değildir. Hesaplanan hacim modülü değerleri HfC için 2.28, TiC için 2.77, NbC için 2.95, TaC için 3.20, ZrC için 2.20 ve VC için 3.03 Mbar’dır. Bu değerler deneysel bulgular olan 2.63, 2.4, 3.31, 3.17, 2.65 ve 3.03 Mbar değerleri ile uyum içindedir [30, 32, 49, 50, 52]. Özellikle TaC ve VC için deneysel bulgularla uyum oldukça iyidir. Teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki fark bu iki geçiş metali için % 1’in altındadır. Hacim modülünün basınca göre türevi (B'); 3.88 (HfC), 3.90 (TiC), 4.16 (NbC), 4.14 (TaC), 4.05 (ZrC) ve 4.17 (VC) olarak bulunmuştur. Yaptığımız araştırmalarda hacim modülünün basınca göre türevi için hiçbir deneysel bulguya rastlanmamıştır. Fakat TiC, NbC ve TaC için teorik çalışmalar mevcuttur. Bu geçiş metalleri için bizim sonuçlarımız daha önceki teorik bulgularla uyum içindedir.

4.3. Elastik Özellikler

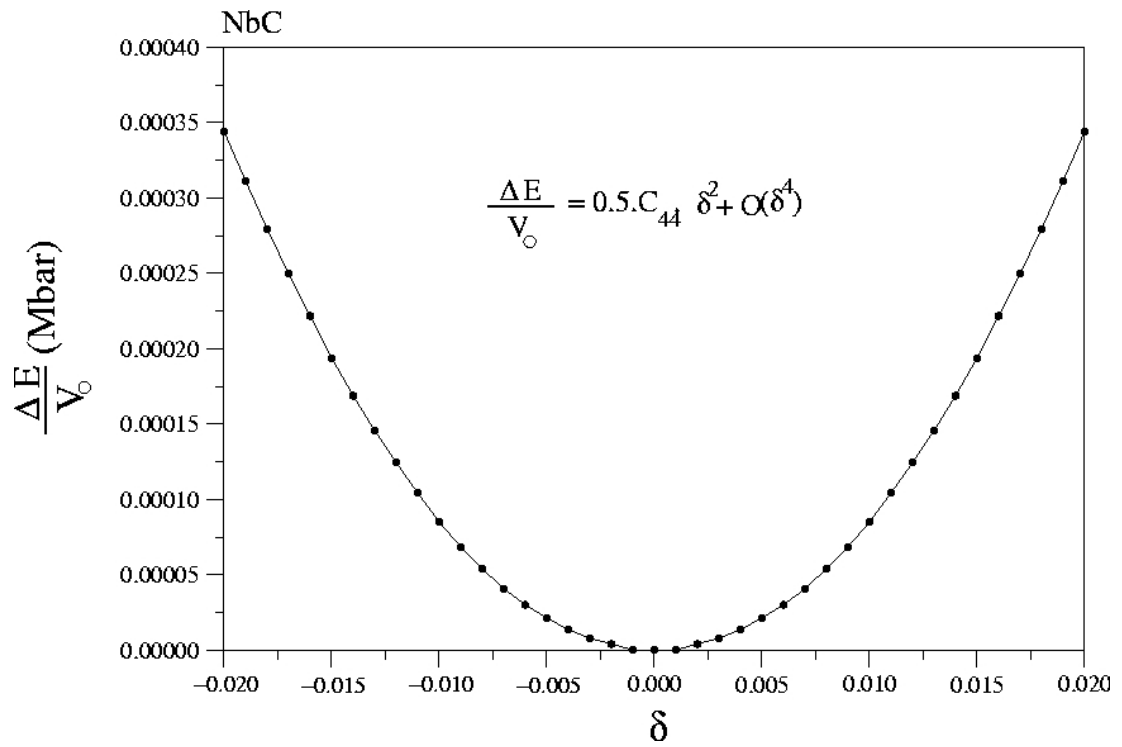
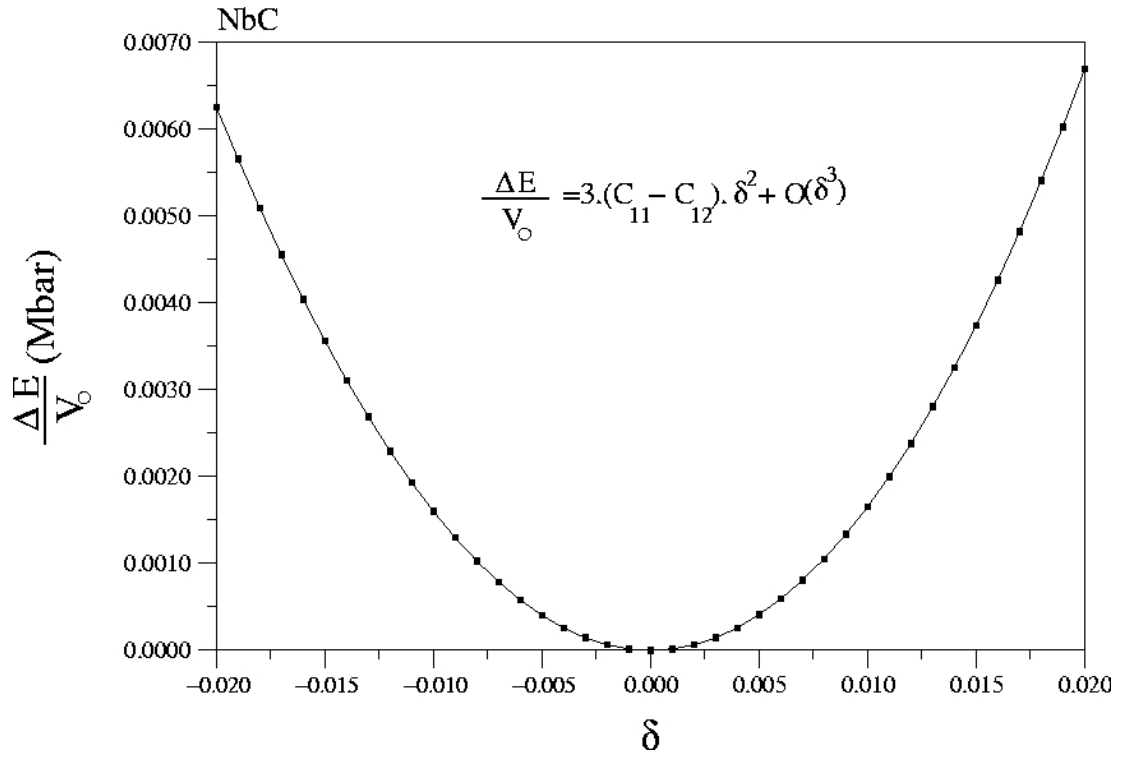
Bölüm 2’de açık bir şekilde bahsedildiği gibi kübik kristaller için üç tane bağımsız elastik sabiti mevcuttur. Bu sabitler C_{11} , C_{12} ve C_{44} değerleridir. Bu üç bilinmeyeni elde etmek için en az üç tane denkleme ihtiyacımız vardır. $C_{11} - C_{12}$ değerini hesaplamak için Bölüm 3’teki tetragonal zorlama formülü (Denklem 3.67) ve C_{44} değerini elde etmek için monoklinik zorlama formülü (Denklem 3.69) kullanılmıştır. C_{11} ve C_{12} ayrı ayrı hesaplamak için Tablo 4.1’de verilen hacim modülü değerleri ve $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ formülü kullanılmıştır. Şekil 4.3’ten Şekil 4.8’e kadar çalışılan materyaller için elde edilen enerji-zorlama grafikleri gösterilmiştir.



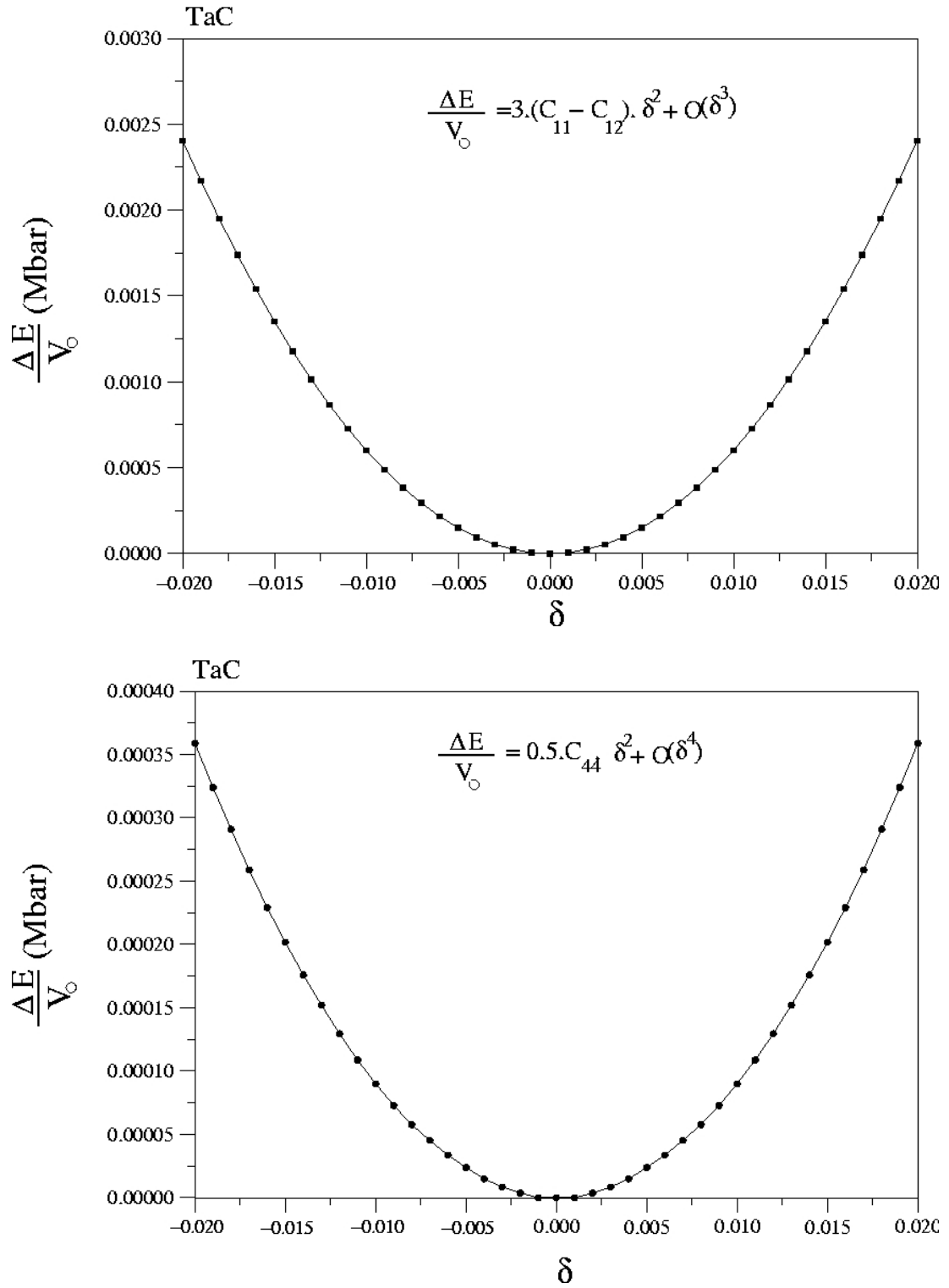
Şekil-4.3. HfC geçiş metali karbürü için elastik sabiti grafikleri



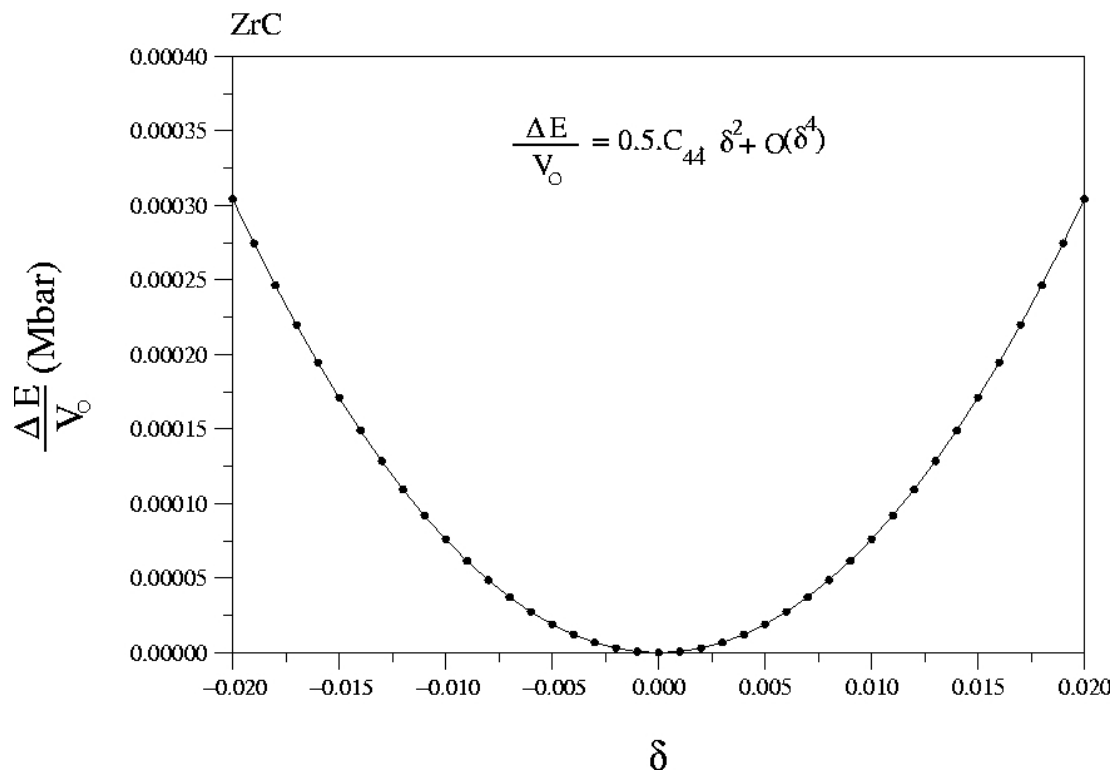
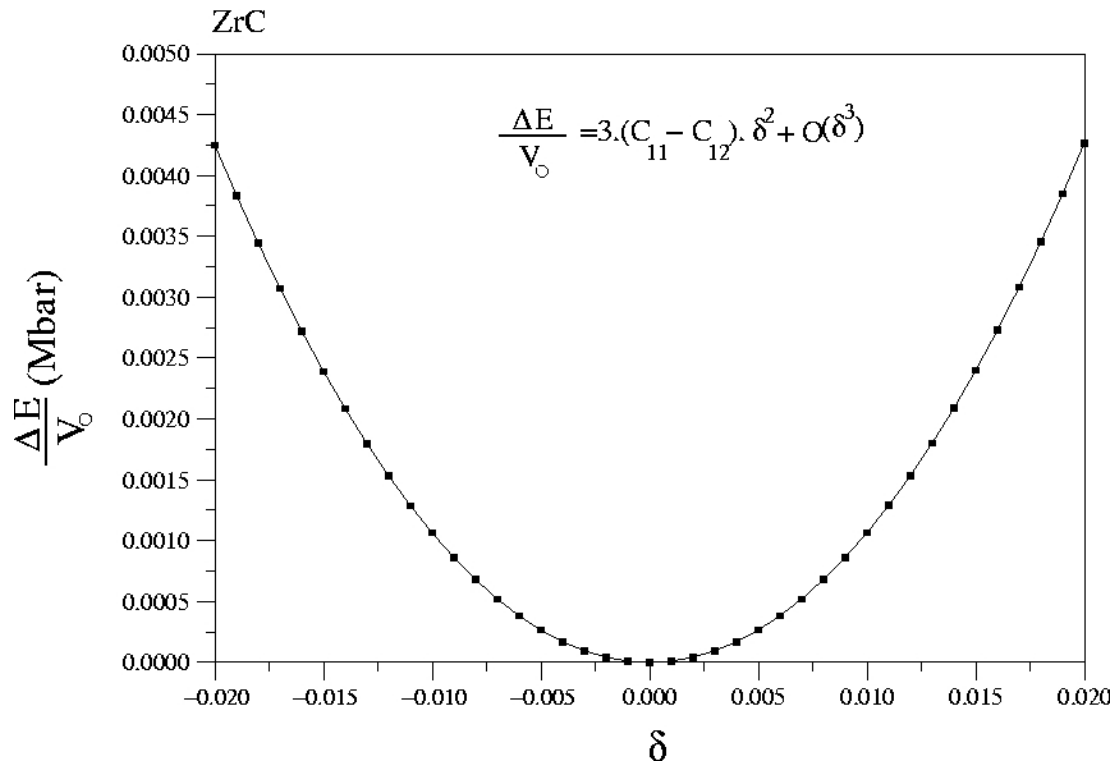
Şekil-4.4. TiC geçiş metali karbürü için elastik sabiti grafikleri



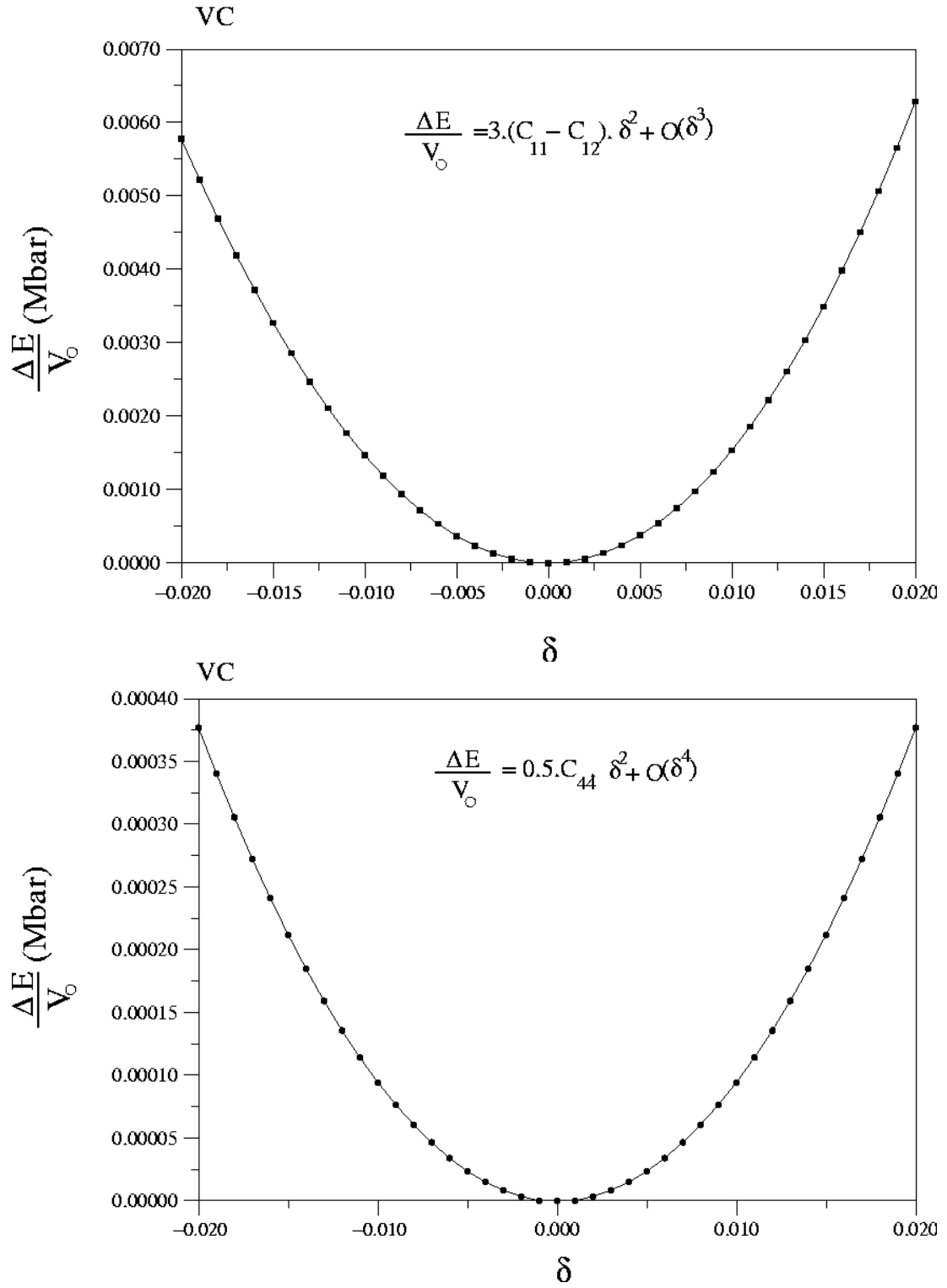
Şekil-4.5. NbC geçiş metali karbürü için elastik sabiti grafikleri



Şekil-4.6. TaC geçiş metali karbürü için elastik sabiti grafikleri



Şekil-4.7. ZrC geçiş metali karbürü için elastik sabiti grafikleri



Şekil-4.8. VC geçiş metali karbürü için elastik sabiti grafikleri

Bu grafikler kullanılarak elde edilen elastik sabitleri değerleri Tablo 4.2’de bütün çalışılan materyaller için verilmiştir. Bu tabloda elde ettiğimiz sonuçlar daha önce elde ettiğimiz deneysel ve teorik sonuçlarla detaylı bir şekilde karşılaştırılmıştır. Tablodan ilk olarak şu söylenebilir. Bütün bileşikler dayanıklılık şartlarını (Denklem 2.47) ($C_{11}>0$, $C_{44}>0$, $C_{11}-C_{12}>0$, $C_{11}+2C_{12}>0$) sağlamaktadır. Yani; bütün bileşikler kayatuzu kristal yapıda bulunabilirler.

Tablo 4. 2. HfC, TiC, NbC, TaC, ZrC ve VC geçiş metali karbürlerinin elastik sabitleri.

	C_{11} (Mbar)	C_{12} (Mbar)	C_{44} (Mbar)
HfC			
Bu Çalışma	4.80	1.03	1.77
Teorik (LDA) [36]	5.74	1.07	1.80
Teorik [54]	5.02	0.97	1.43
Deneysel [53]	-	1.14	-
Deneysel [54]	5.00	-	1.80
TiC			
Bu Çalışma	5.88	1.25	1.79
Teorik (GGA) [39]	4.71	1.02	1.55
Teorik (LDA) [39]	6.03	1.03	1.91
Teorik (LDA) [42]	6.06	1.06	2.30
Deneysel [55]	5.13	1.06	1.78
NbC			
Bu Çalışma	6.55	1.15	1.72
Teorik [36]	6.67	1.63	1.61
Teorik [39]	5.87	1.21	1.42
Teorik (GGA)[46]	5.46	1.67	2.24
Teorik (LDA)[46]	6.27	1.79	2.20
Deneysel [54]	6.20	2.00	1.50
TaC			
Bu Çalışma	7.21	1.19	1.79
Teorik [36]	7.40	1.65	2.00
Teorik (GGA) [48]	7.32	1.12	3.15
Teorik (LDA)[48]	8.80	1.56	4.10
Teorik (GGA) [56]	6.21	1.55	1.67
Deneysel [54]	5.50	1.50	1.90
Deneysel [56]	5.95	-	1.53
ZrC			
Bu Çalışma	4.56	1.01	1.52
Teorik [36]	5.22	1.10	1.60
Teorik (GGA)[39]	5.12	0.73	1.21
Teorik (LDA)[39]	6.43	0.95	1.28
Teorik [57]	5.488	0.538	0.538
Deneysel [54]	4.70	1.00	1.60
VC			
Bu Çalışma	6.37	1.35	1.88
Teorik [58]	5.78	1.47	1.76
Teorik [59]	-	2.9	1.5
Deneysel [23]	5.0	-	-

Sonuçlarımızı deneysel değerlerle karşılaştırsak iyi bir uyum olduğunu söyleyebiliriz. Örneğin; HfC için hesaplanan sonuçlar, deneysel değerlerden maksimum %4 sapmaktadır [53, 54]. Bu hata oldukça küçük bir hatadır. Çünkü deneysel değerler bile birbirinden %20 kadar farklılık gösterebilmektedir. Örneğin; TaC için iki farklı C_{44} sonucu sırasıyla 1.90 Mbar ve 1.53 Mbar civarındadır [54, 56]. Bu deneysel sonuçlar arasındaki farklılık %20 'nin üzerindedir. Dolayısıyla %4 'lük bir sapma mükemmelere yakın bir sonuçtur. ZrC için bütün elastik sabitlerin de deneysel sonuçları mevcuttur. C_{11} için hesapladığımız 4.56 Mbar değeri deneysel değer olan 4.70 Mbar değerinden %3 kadar farklıdır [54]. C_{12} değeri olan 1.01 Mbar neredeyse deneysel değere (1 Mbar) eşittir [54]. Hesaplanan C_{44} değeri (1.52 Mbar) deneysel değerden 0.08 Mbar düşüktür. Bu farklılıklar oldukça küçüktür. Bu farklılıklar deneysel ve teorik örgü sabitlerinin ve hacim modüllerinin farklı olmasından kaynaklanabilir. (Tablo 4.1) Aynı şekilde TiC için bütün deneysel veriler mevcuttur. Hesaplanan değerler C_{44} değeri deneysel değerden 0.01 Mbar azdır [55]. C_{12} değeri ise deneysel değerden %18 farklıdır [55]. Bu farklılık deneysel hatalar mertebesinde. Daha önce verdiğimiz deneysel örnekte TaC için farklı deneysel elastik sabiti değerleri birbirinden %20 sapmıştı. TiC için hesaplanan C_{11} değeri deneysel değerden 0.75 Mbar fazladır [55]. Kısacası bu tezde elde edilen teorik elastik sabitleri hem daha önceki teorik sonuçlarla hem de deneysel sonuçlarla uyum içindedir.

Hacim modülü maddenin sertliği ile orantılı bir büyüklüktür. Örgü sabiti değerleri arttıkça atomlar arası uzaklık artmakta böylece maddenin sertliği ve hacim modülü azalacağını söylemiştik. En sert maddelerden biri olarak bilinen elmasın hacim modülü 4.42 Mbar'dır. Üzerinde çalışılan geçiş metali karbürlerinin hacim modüllerinin değerleri 2,19 Mbar ile 3,20 Mbar arasındadır ve ortalama değerleri 2.73 Mbar olduğundan sertlikleri elmasa yakındır.

Bu tezde yapılan bütün incelemeler sonucunda, yoğunluk fonksiyon teorisinin bir kez daha kristallerin hacim ve yüzey özelliklerinin incelenmesinde çok iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur. Böylece kristaller için yapılacak hacim ve yüzey fiziği çalışmalarında, bu teorik metodun kullanılmasının, bilim ve teknolojinin gelişiminde faydalı sonuçlar sağlayacağı sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] STOKES, H., 'Solid State Physics', Massachusetts, 1987.
- [2] GEZGİ, S., Katıhal Fiziği İTÜ Yayınları, İstanbul; 1991
- [3] HOHENBERG, P., KOHN W., Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*; 136:B864-B867,1964.
- [4] KOHN, W., SHAM L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange And Correlation Effects. *Phys. Rev.*; 140:A1133-A1138, 1965.
- [5] SRIVASTAVA, G. P., Theoretical Modelling Of Semiconductor Surface, Microscopic Studies Of Electrons And Phonons. World Scientific: Singapore,1999.
- [6] SRIVASTAVA, G. P., The Physics Of Phonons. Adam Hilger: Bristol, 1990.
- [7] BARONI, S., DE GIRONCOLI, S., DAL CARSO, A., GIANNOZZI, P., Phonons and Related Crystal Properties From Density-Functional Perturbation Theory. *Rev. Mod. Phys.*; 73:515-562, 2001.
- [8] KOHN, W., Improvement Of Rayleigh-Ritz Eigenfunctions. *SIAM Reviews.*; 14:399-419, 1972.
- [9] MING-FU LI, Modern Semiconductor Quantum Physics. Chih-Tang S (ed); World Scientific: New York, 1995.
- [10] PAYNE, M. C., TETER, M. P., ALLAN, D. C., ARIAS, T. A., JOANNOPOULOS J. D., 'Iterative Minimization Techniques For Ab-Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics And Conjugate Gradients', *Rev. of Mod. Phys.*; 64:1045-1097, 1992.
- [11] GIANNOZZI, P., DE GIRONCOLI, S., PAVONE, P., BARONI, S., Ab initio Calculation Of Phonon Dispersions In Semiconductors, *Phys. Rev. B*; 43:7231-7242, 1991.
- [12] WIGNER, E. P., Effects of The Electron Interaction On The Energy Levels Of Electrons In Metals. *Trans. Faraday Soc.*; 34:678 – 685, 1938.
- [13] PERDEW, J., ZUNGER, A., Self-interaction Correction To Density-Functional Approximations For Many-Electron Systems. *Phys. Rev. B*; 23:5048-5079, 1981.

- [14] PERDEW, J. P., BURKE, K., Comparison Shopping For a Gradient-Corrected Density Functional. *Int. J. Quant. Chem.*; 57:309-319, 1996.
- [15] SVENDSEN, P. S., VON BARTH, U., Gradient Expansion Of The Exchange Energy From Second-Order Density Response Theory. *Phys. Rev. B*; 54:17402-17413, 1996.
- [16] PERDEW, J. P., BURKE, K., ERNZERHOF, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*; 77:3865-3868, 1996.
- [17] BECKE, A. D., Density-Functional Exchange-Energy Approximation With Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A*; 38:3098-3100, 1988.
- [18] MA, S. K., BRUECKNER K. A., Correlation Energy Of An Electron Gas With Slowly Varying High Density. *Phys. Rev.*; 165:18-31, 1968.
- [19] MARTIN, R. M., Electronic Structure. Cambridge University Press: Cambridge; pp. 150-160, 2004.
- [20] WHITE, J. A., BIRD, D. M., Implementation Of Gradient-Corrected Exchange-Correlation Potentials In Car-Parrinello Total Energy Calculations. *Phys. Rev. B*; 50:4954-4957, 1994.
- [21] HARRISON, W. A., Pseudopotentials In The Theory Of Metals, Benjamin Press.: New York; pp. 336, 1966.
- [22] COHEN, M. L., HEINE, V., Solid State Physics. Seitz F, Turnbull D (ed); Vol: 24 Academic Press: New York, 1970.
- [23] KIEFFER, R. and BENESOVSKY F., Hartstoffe (Springer, Wien, 1963); TOTH L. E., Transition Metal Carbides and Nitrides (Academic, New York, 1971).
- [24] PHILLIPS, J. C. KLEINMAN L., New Method For Calculating Wave Functions In Crystals And Molecules. *Phys. Rev.*; 116:287-294, 1959.
- [25] ANTONCIK, E., Approximate Formulation Of The Orthogonalized Plane-Wave Method. *J. Phys. Chem. Solids*; 10:314-320, 1959.
- [26] TÜTÜNCÜ, H. M. Lattice Dynamics Of Semiconductors And Their Surfaces., PhD. Thesis, University of Exeter, 1998.
- [27] HELLMANN, H., Einführung In Die Quantenchemie, Deuticke: Leipzig, 1937.
- [28] FEYNMAN, R.P., Forces In Molecules. *Phys. Rev.*; 56:340-343, 1939.
- [29] WANG, S.Q. and YE H.Q. *Phys. Stat. Sol.* 240, 1, 2003

- [30] NARTOWSKI, A. M., PARKIN, I. P., MACKENZIE, M., CRAVEN, A. J., MACLEOD, I., MATER, J., *Chem.* 9, 1275, 1999.
- [31] SMITH, H. G., GLÄSER, W., *Phys. Rev. Lett.* 25, 1611, 1970.
- [32] HOLIDAY, J. E., in *Advance in X-ray Analysis*, edited by HENKE, B.L., NEWKIRT, J. B., and MALLET, G.R: (Plenum Press, New York), Vol. 13, p. 136, 1970.
- [33] TOTH, L. E., *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic, New York, 1971;
STORMS, E. K., *The Refractory Carbides*, Academic, New York, 1967.
- [34] KEMPTER, C. P., FRIES, R. J., *Anal. Chem.* 33, 570, 1960.
- [35] MURNAGHAN, F. D., *Proc. Nat. Acad. Sci.* 30, 244, 1944.
- [36] WU Z., CHEN, X., STRUZHUKIN, V.V., COHEN, R. E., *Phys. Rev. B* 71, 214103, 2005.
- [37] VINES, F., SOUSA, C., LIU, P., RODRIGUEZ, J. A., ILLAS, F., *J. Of Chem. Phys.* 122, 174709, 2005.
- [38] ISAEV, E. I., SIMAK, S.I., ABRIKOSOV, I. A., AHUJA, R., VEKILOV, Yu. Kh., KATSNELSON, M. I., LICHTENSTEIN, A.I., JOHANSSON, B., *J. Appl. Phys.* 1001 123519, 2007.
- [39] ZAOUI, A., BOUHAFS, B., MATER, P. Ruterana, *Chem. and Phys.* 91, 108-115, 2005.
- [40] DRIDI, Z., BOUHAFS, B., RUTERANA, P., and AOURAG, H., *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 10237, 2002.
- [41] GROSSMAN, J. C., MIZEL, A., COTE, M., COHEN, M. L., and LOUIE, S. G., *Phys. Rev. B* 60, 6343, 1999.
- [42] AHUJA, R., ERIKSSON, O., WILLS, J. M., and JOHANSSON, B., *Phys. Rev. B* 53, 3072, 1996.
- [43] MECABIH, S., AMRANE, N., NABI, Z., ABBAR, B., and AOURAG, H., *Physica A* 285, 392, 2000.
- [44] LIU, L., WANG, S., and YE, H., MATER, J., *Sci. Technol.* 19, 540, 2003.
- [45] ZHUKOV, V. P., GUBANOV, V. A., JEPSEN, O., CRHRISTENSEN, N.E., ANDERSEN, O. K., *J. Phys. Chem. Solids* 49, 841, 1988.
- [46] AMRIOU, T., BOUHAFS, B., AOURAG, H., KHELIFA, B., BRESSON, S., MATHIEU C., *Physica B* 325, 46-56, 2003.

- [47] KOBAYASHI, K., Surf. Sci. 493, 665, 2001.
- [48] SAHNOUN, M., DAUL, C., DRIZ, M., PARLEBAS, J. C., DEMANGEAT, C., Comp. Mater. Sci. 33, 175-183, 2005.
- [49] DODD, S. P., CANKURTARAN, M., JAMES, B., MATER, J., Sci. 38, 1107, 2003.
- [50] ZHUKOV, V. P., Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic, New York, 1971.
- [51] SINDH, D. J. and KLEIN, B. M.. Phys. Rev. B 46, 14969, 1992.
- [52] GUBANOV, V. A., IVANOVSKY, A. L. and ZHUKOV, V. P., Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- [53] BROWN, H. L., ARMSTRONG, P. E., KEMPTER, C. P., J. Chem. Phys. 45, 547, 1966.
- [54] WEBER, W., Phys. Rev. B 8 5082, 1973.
- [55] CHOY, M. M., COOK, W. R., HEARMON, R. F. S., JAFFE, H., JERPHAGNON, J., KURTZ, S. K., LIU, S. T., and NELSON, D. F., in Elastic, Piezoelectric, Pyroelectric, Piezooptic Constants, and Nonlinear Dielectric Susceptibilities of Crystals, edited by HELLWEGE, K. H. and HELLWEGE, A. M., Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, Vol. 11 (Springer, Berlin, 1979).
- [56] TORRE, L. L., WINKLER, B., SCHREUER, J., KNORR, K., AVALOS, M. -Borja, Solid State Commun. 134, 245-250, 2005.
- [57] SINGH, A., AYNAYAS, M., SANYAL, S. P., Cent. Eur. J. Phys. 7(1), 102-107, 2009.
- [58] LIU, H., ZHU, J., LIU, Y., . LAI, Z, Mater. Letters, 62, 3084, 2008.
- [59] WEBER, W., Phys. Rev. B 8, 11, 1973.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sakarya'da tamamladı. 1998 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde başladığı lisans eğitimini 2002 yılında tamamladı. 2005 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisansını bitirdi. 2007 yılında Sakarya üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı. Halen Sakarya Üniversitesi Vakfı Özel İlköğretim Okulunda Fen ve Teknoloji Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

Gökhan KURT

G. KURT	GEÇİŞ METALİ KARBÜRLERİNİN ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ İLE İNCELENMESİ	HAZİRAN 2010
----------------	---	---------------------