

Doç. Dr. R. Haluk MUTLU danışmanlığında, Nihat TUĞLUOĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma 22 / 12 / 1999 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

83409

Başkan : Prof. Dr. Şinasi ELLİALTIOĞLU



Üye : Doç. Dr. R. Haluk MUTLU



Üye : Doç. Dr. Bora ALKAN



83409

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Esma KILIÇ

Enstitü Müdürü

**TC. YÜKSEK İŞSİZLİK İSTİHBERİ İSTİHLALİ
DOKÜMAN**

ÖZET

Doktora Tezi

SIKİ-PAKETLENMİŞ METALİK SİSTEMLERİN ELEKTRONİK BAND YAPILARININ BELİRLENMESİ

Nihat TUĞLUOĞLU

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç Dr. R. Haluk MUTLU

Jüri: Doç. Dr. R. Haluk MUTLU

Prof. Dr. Şinasi ELLİALTIOĞLU

Doç. Dr. Bora ALKAN

Bu çalışmanın temel amacı, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin (DFT) Yerel Yoğunluk Yaklaşımına (LDA) dayanan band yapısı hesaplamaları yardımıyla sıkı paketlenmiş metallerin taban durumu özelliklerini doğru olarak belirlemektedir. Bu amaçla Atomik Küre Yaklaşımında (ASA) Çizgisel-Muffin-Tin-Orbital (LMTO) yöntemi kullanılarak hcp, fcc ve bcc metallerin yapısal kararlılıklarını, denge hacimleri, hacim modülleri ve öz ısı katsayıları hesaplanmıştır. Hesaplanan taban durumu özelliklerinin doğruluk derecesini artırmak içinse, özgün yaklaşımlar ve yoğun hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

1999 , 83 sayfa

ANAHTAR KELİMELER : Enerji band yapısı, taban durumu özellikleri, yoğunluk fonksiyoneli teorisi, LMTO-ASA yöntemi, sıkı paketlenmiş metaller

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

DETERMINATION OF ELECTRONIC BAND STRUCTURES OF CLOSE-PACKED METALLIC SYSTEMS

Nihat TUĞLUOĞLU

**Ankara University
Graduate School Natural and Applied Sciences
Department of Engineering Physics**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. R. Haluk MUTLU

Jury: Assoc. Prof. Dr. R. Haluk MUTLU

Prof. Dr. Şinasi ELLİALTIOĞLU

Assoc. Prof. Dr. Bora ALKAN

The main objective of the present work is to determine the ground state properties of close-packed metals accurately by the use of band structure calculations based on the Local Density Approximation (LDA) of the Density Functional Theory (DFT). For this purpose Linear-Muffin-Tin-Orbital (LMTO) method within the Atomic Sphere Approximation (ASA) is used to predict the structural stabilities, equilibrium volumes, bulk moduli and specific heat coefficients of hcp, fcc and bcc metals. In order to obtain a better accuracy on the calculated ground state properties, intrinsic approximations and extensive calculations are performed.

1999 , 83 pages

Key Words : Electronic band structure, ground state properties, density functional theory, LMTO-ASA method, close-packed metals.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında büyük ilgi ve yardımlarını görmüş bulduğum danışman hocam Doç. Dr. R. Haluk MUTLU (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi)'ya ve tezin hazırlanması sırasında yardımlarından ötürü eşim Binnur TUĞLUOĞLU (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi)'na teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Grubu tarafından TBAG-1655 no'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

Nihat TUĞLUOĞLU

Ankara , Aralık 1999

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Hartree-Fock Yaklaşımı	3
2.1.1. Hartree denklemleri	3
2.1.2. Hartree-Fock denklemleri	5
2.1.3. Serbest elektronlar için Hartree-Fock yaklaşımı	8
2.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Temelleri	12
2.2.1. Relativistik olmayan coulomb sistemleri için yoğunluk fonksiyonelleri ..	19
2.2.2. Kohn-Sham spin-yoğunluk fonksiyoneli teorisi	20
3. MATERİYAL ve YÖNTEM	24
3.1. Çizgisel Muffin-Tin Yörüngé (LMTO) Yöntemi	24
3.1.1. Muffin-tin potansiyeli	24
3.1.2. Muffin-tin yörüngeleri	26
3.1.3. LCMTÖ seküler matrisi	28
3.1.4. Potansiyel parametreleri	30
3.2. Atomik Küre ve Sabit Kor Yaklaşımları	32
3.2.1. Atomik küre ve ASA	34
3.2.2. ASA'da MT yörüngeleri	34
3.2.3. İzdüşümlü durum yoğunluğu ve elektron yoğunluğu	36
3.2.4. Kendi içinde tutarlı band yapısı problemi	39
3.3. LMTO Bilgisayar Programları	46

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	50
4.1. Li, Na ve K İçin Toplam Enerji Hesaplamalarında Farklı Değiştokus-Korelasyon Potansiyellerinin Etkisi	50
4.1.1. Giriş	50
4.1.2. Hesaplama işlemleri	50
4.1.3. Sonuçlar ve tartışma	51
4.2. Alkali Metallerin Yapısal Kararlılıklarının Tayininde Sıfır-Nokta Düzeltmeleriyle k-Nokta Örneklemesinin Etkisi	56
4.2.1. Giriş	56
4.2.2. Hesaplama işlemleri	56
4.2.3. Sıfır-nokta düzeltmeleri	57
4.2.4. Sonuçlar ve tartışma	59
4.3. Sıkı Paketlenmiş Magnetik Olmayan Metallerin Özısı Katsayılarının Hesaplanması	62
4.3.1. Giriş	62
4.3.2. Hesaplama işlemleri	63
4.3.3. Sonuçlar ve tartışma	63
4.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Formalizminde Sıkı Paketlenmiş Metaller İçin Hacim Modülü Hesaplamaları	68
4.4.1. Giriş	68
4.4.2. Hesaplama işlemleri	69
4.4.3. Sonuçlar ve tartışma	69
4.5. Yb Metalinin Yapısal Kararlılığı ve Özısı Katsayısının Hesaplanması	72
4.5.1. Giriş	72
4.5.2. Hesaplama işlemleri	72
4.5.3. Yb'un yapısal kararlılığı	73
4.5.4. Yb'un öz ısı katsayısı	74
5. SONUÇ	77
KAYNAKLAR	78

SİMGELER DİZİNİ

ASA	Atomik küre yaklaşımı
a_o	Denge örgü sabiti
B	Hacim modülü
DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
DOS	Durum yoğunluğu
ECP	Değiştokuş-korelasyon potansiyeli
E_o	Taban durumu toplam enerjisi
E_{xc}	Değiştokuş-korelasyon enerjisi
GGA	Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı
KKR	Korringa-Kohn-Rostoker
k_B	Boltzmann sabiti
LDA	Yerel yoğunluk yaklaşımı
LMTO	Çizgisel muffin-tin yörüngeleri
LSD	Yerel spin yoğunluğu
MT	Muffin-tin
$N(E_F)$	Fermi enerjisindeki durum yoğunluğu
S_0	Denge W-S yarıçapı
$S_{L'L}^k$	Kanonik yapı sabitleri
SDFT	Spin yoğunluk fonksiyoneli teorisi
$V(\mathbf{r})$	Tek-elektron potansiyeli
$V_{MT}(r)$	MT kuyusu içindeki küresel simetrik potansiyel
V_0	Denge hacmi
θ	Debye sıcaklığı
κ^2	Küreler arası bölgedeki kinetik enerji
$\chi_L(E, \kappa, \mathbf{r})$	LMTO'da MT yörüngeleri
χ_L	ASA'da MT yörüngeleri
γ	Öz ısı katsayısı
λ	Kütle artım çarpanı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Muffin-tin yaklaşımı.....	25
Şekil 3.2. (a) Muffin-tin yaklaşımında ara bölgedeki κ^2 enerjisi.	
(b) Atomik küre yaklaşımında ara bölgedeki κ^2 enerjisi	33
Şekil 3.3. LMTO yöntemi ile tek atomlu bir metalin taban durumu özelliklerinin kendi içinde tutarlı bir şekilde hesaplanmasına ait bilgisayar programlarının akış diyagramı	49
Şekil 4.1. Lityum için deneysel W-S yarıçapı ($S = 3.252$ a.u.)'nda hesaplanan toplam enerji - k-nokta sayısı eğrisi	61
Şekil 4.2. Sodyum için deneysel W-S yarıçapı ($S = 3.935$ a.u.)'nda hesaplanan toplam enerji - k-nokta sayısı eğrisi	61
Şekil 4.3. Potasyum için deneysel W-S yarıçapı ($S = 4.862$ a.u.)'nda hesaplanan toplam enerji - k-nokta sayısı eğrisi	61
Şekil 4.4. Rubidyum için deneysel W-S yarıçapı ($S = 5.197$. a.u.)'nda hesaplanan toplam enerji - k-nokta sayısı eğrisi	61
Şekil 4.5. Sezyum için deneysel W-S yarıçapı ($S = 5.656$ a.u.)'nda hesaplanan toplam enerji - k-nokta sayısı eğrisi	61
Şekil 4.6. Baryum için hesaplanan toplam enerji - atomik hacim eğrisi. Noktalı çizgi Kesim 4.4.1.'de anlatıldığı şekilde elde edilen tümüyle simetrik $E(V)$ eğrisini göstermektedir	70
Şekil 4.7. Brilloin bölgesinin indirgenemez kısımdaki k-nokta sayısı n olmak üzere Yb için LPM formalizminde elde edilen toplam enerji - $n^{-2/3}$ eğrisi	76
Şekil 4.8. Yb için LPM formalizminde fcc (düz çizgi) ve hcp (noktalı çizgi) yapılar için elde edilen DOS eğrileri	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. LSD ve GGA'ya dayalı kendi içinde tutarlı hesaplamalarda ortaya çıkan görelî hatalar	23
Çizelge 2.2. Farklı yaklaşımlar için atomizasyon enerjileri üzerindeki ortalama mutlak hatalar	23
Çizelge 3.1. Bakır metali için kendi içinde tutarlı potansiyel parametreleri ($S = 2.666$ a.u.)	32
Çizelge 3.2. LMTO programları ve fonksiyonları.....	47
Çizelge 4.1. Bu çalışmada kullanılan değiştokuş-korelasyon potansiyelleri (ECP'ler)	51
Çizelge 4.2. Lityum metali için farklı kristal yapılarda ve farklı değiştokuş-korelasyon potansiyelleri (ECP) kullanılarak elde edilen denge örgü sabiti (a_0) ve hacim modülü (B) değerleri. Burada $\Delta E_0 = E_0(fcc) - E_0(bcc)$ olup $\Delta E_{0xc} = (E_0 - E_{xc})_{fcc} - (E_0 - E_{xc})_{bcc}$ 'dir	52
Çizelge 4.3. Sodyum metali için farklı kristal yapılarda ve farklı değiştokuş-korelasyon potansiyelleri (ECP) kullanılarak elde edilen denge örgü sabiti (a_0) ve hacim modülü (B) değerleri. Burada $\Delta E_0 = E_0(fcc) - E_0(bcc)$ olup $\Delta E_{0xc} = (E_0 - E_{xc})_{fcc} - (E_0 - E_{xc})_{bcc}$ 'dir. ΔE_{sifir} ise fcc - bcc enerji farkının hesaplanmasında sıfır-nokta hareketiyle ilgili düzeltmenin yer aldığı göstermektedir	53
Çizelge 4.4. Potasyum metali için farklı kristal yapılarda ve farklı değiştokuş-korelasyon potansiyelleri (ECP) kullanılarak elde edilen denge örgü sabiti (a_0) ve hacim modülü (B) değerleri. Burada $\Delta E_0 = E_0(fcc) - E_0(bcc)$ olup $\Delta E_{0xc} = (E_0 - E_{xc})_{fcc} - (E_0 - E_{xc})_{bcc}$ 'dir	54
Çizelge 4.5. Alkali metallerin denge kristal yapılarının belirlenmesine yönelik çalışmaların özeti	56
Çizelge 4.6. Alkali metaller için deneysel kararlı yapılar, ve deneysel	

örgü parametrelerinden (Taylor ve Kagle 1963) hesaplanmış W-S yarıçapları (S), hacim modülü (B) ile Debye sıcaklıklar (θ) (Kittel 1996). Hesaplanmış sıfır-nokta enerjileri (E_0) ise son kolonda gösterilmiştir	58
Çizelge 4.7. Üstüniletken elementler için hesaplanan öz ısı katsayısı $\gamma(\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2})$ ve kütle artım çarpanı (λ) değerleri. Tüm hesaplamalar ilgili metalin düşük sıcaklık kristal yapısı için ve deneysel Wigner-Seitz yarıçapında (S) LPM formalizmi kullanılarak gerçekleştirilmiş olup karşılaştırma amacıyla deneysel γ_{deney} değerleri (Kittel 1996) de sunulmuştur ...	65
Çizelge 4.8. Manetik olmayan metaller için hesaplanan öz ısı katsayısı $\gamma(\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2})$ ve kütle artım çarpanı (λ) değerleri. Tüm hesaplamalar ilgili metalin düşük sıcaklık kristal yapısı için ve deneysel Wigner-Seitz yarıçapında (S) LPM formalizmi kullanılarak gerçekleştirilmiş olup karşılaştırma amacıyla deneysel γ_{deney} değerleri (Kittel 1996) de sunulmuştur ...	66
Çizelge 4.9. Cs, Ca ve Sr için, farklı değişim-korelasyon potansiyelleri (ECP) kullanılarak hesaplanan öz ısı katsayısı γ ($\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ cinsinden) değerleri. Karşılaştırma amacıyla deneysel değerler de (Kittel 1996) eklenmiştir	67
Çizelge 4.10. Sıkı paketlenmiş metaller için, Kesim 4.4.1.'de anlatıldığı şekilde LPM formalizminde hesaplanan hacim modülü değerleri $B(\text{Mbar})$. Karşılaştırma amacıyla deneysel W-S yarıçapı $S(\text{deney})$ ve $B(\text{deney})$ değerleri de sunulmuştur	71
Çizelge 4.11. LPM ve CA değişim-korelasyon formalizmleri yardımıyla Yb için hesaplanan ve sonsuz sayıdaki k-noktasına karşılık gelen yapısal enerji farkları (mRy/atom cinsinden)	73
Çizelge 4.12. LPM ve CA formalizmleri yardımıyla Yb için hesaplanan W-S yarıçapı S (a.u. cinsinden) ve öz ısı katsayısı $\gamma(\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ cinsinden) değerleri. Karşılaştırma açısından deneysel değerler de (Bucher vd 1970) sunulmuştur	74

1. GİRİŞ

Bu araştırmanın konusu Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin (DFT) Yerel Yoğunluk Yaklaşımına (LDA) dayanan enerji band hesaplamaları yardımıyla metallerin taban durumu özelliklerinin belirlenmesidir. Bu tez çalışmasında yapılan tüm hesaplamalar sayısal olup bu konuda hem birbirleriyle, hem de deneyle çelişen sonuçların yarattığı karmaşanın ortadan kaldırılması ve yeni yaklaşım yöntemlerine bu anlamda öncülük edilmesi amaçlanmıştır.

Katıların taban durumu özelliklerinin elektronik band yapısı hesaplamalarıyla belirlenmesi Wigner (1934)'in bu konudaki ilk çalışmasından beri katıhal fiziğinin temel problemlerinden biri olmuştur. Bu probleme modern yaklaşım DFT'nin LDA yaklaşımına dayanır (Hohenberg ve Kohn 1964, Kohn ve Sham 1965). Diğer çok-cisim teorilerine göre DFT hem daha basit, hem de nicel olarak doğru sonuçlar veren güçlü bir tekniktir. Bununla birlikte başarısız ya da yetersiz kaldığı yerler de vardır, ve bunları şu şekilde sıralayabiliriz:

- 1)** LDA'ya dayanan ve hesaplanan bağlanma enerjileri ile hacim modülleri genellikle deneysel değerlerden oldukça büyüktür (Kumar vd 1994). Son yıllarda geliştirilen Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) tekniği (Perdew vd 1992) 3d metalleri için kısmen de olsa başarılı olmuş (Fritsche 1986, Fritsche vd 1992), ancak 4d ve 5d metalleri için LDA'ya göre daha da olumsuz sonuçlar vermiştir (Körling ve Haglund 1992, Khein 1995).
- 2)** Na, K, Cs, Au gibi basit metaller için bile düşük sıcaklıktaki kristal yapılarının belirlenmesinde LDA ve GGA'ya dayanan hesaplamalar çelişkilidir ve deneyle uyuşmayan sonuçlar vermiştir (Skriver 1985, Sigalas vd 1990, Tuğluoğlu ve Mutlu 1997).
- 3)** Ca, Sr, Yb gibi iki değerlikli metallerin öz ısı katsayı ile ilgili LDA'ya dayanan teorik hesaplamalar deneyle çelişkilidir (Skriver 1985, Kubo 1987, Melsen vd 1994, Mutlu 1996, Tuğluoğlu vd 1999).

- 4) Gerçekte yalıtkan olan FeO ve CoO gibi geçiş metal oksitlerinin taban durumları metalik olarak saptanmıştır (Terakura vd 1984).
- 5) Düşük sıcaklıklarda bcc ferromagnet olan Fe'in taban durumu fcc paramagnet olarak belirlenmiştir (Wang vd 1985); sadece GGA'ya dayanan hesaplamalar Fe'in taban durumunu doğru olarak saptayabilmektedir (Perdew vd 1992).
- 6) Birçok yarı-iletken için LDA'nın öngördüğü enerji aralıkları deneyel değerlerden küçük olup metal-yalıtkan geçişleri için hesaplanan atomik hacim değerleri deneyle uyışmamaktadır (Godby ve Needs 1989).

Yukarıda özetlenen sorunlardan ötürü DFT'nin yetersiz kaldığı problemleri çözmeye yönelik çalışmalar güncelliğini sürdürmektedir. Bu tez çalışmasının başta gelen amacı LDA'ya dayanan ancak LDA'yı uygulama şekli ve yoğunluğu açısından özgün hesaplamalar yaparak, sıkı-paketlenmiş metallerin taban durumu özelliklerini deneyle uyumlu bir şekilde elde etmek ve böylece de literatürde yer alan bazı çelişkili sonuçlara bu anlamda ışık tutmaktadır.

Çalışmanın kapsamı metallerin denge hacmi ve örgü parametresi, kararlı kristal yapısı, öz ısı katsayısı ve hacim modülü gibi taban durumu özelliklerini içermektedir. Kullanılacak yöntemin sınırlamalarından dolayı sadece hcp, fcc veya bcc yapıda kristalleşen sıkı-paketlenmiş metaller göz önüne alınacak ve bağlanma enerjisi hesaplamaları gerçekleştirilmeyecektir. Ayrıca bu çalışma, kullanılan yaklaşımın güvenilir olmadığı yarı-metaller, yarı-iletkenler, nadir toprak elementleri ve aktinitlerin yanısıra Zn ve Cd'u da içermeyecektir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Hartree-Fock Yaklaşımı

2.1.1. Hartree denklemleri

Tek elektron Schrödinger denklemindeki $U(\mathbf{r})$ potansiyelinin uygun seçimi zor bir problemdir:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

Burada temel problem elektron-elektron etkileşme etkilerini en iyi şekilde temsil edebilme güçlüğünden kaynaklanır. Temelde (2.1) denklemine benzer bir denklemle bir metaldeki elektronları doğru olarak anlatabilmek olanaksız gibidir. Bunun nedeni elektronlar arasındaki etkileşmelerin son derece karmaşık etkiler içermesidir. Daha doğru bir yaklaşım N -parçacık dalga fonksiyonlarını içeren Schrödinger denklemini ele almaktır:

$$H\Psi = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi - Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} \Psi \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

Burada $\Psi(\mathbf{r}_1 S_1, \mathbf{r}_2 S_2, \dots, \mathbf{r}_N S_N)$, N -parçacık dalga fonksiyonudur ve S_i 'ler spin koordinatlarını göstermektedir. Bu ifadede ikinci terim \mathbf{R} örgü konumlarındaki çekirdeklerle elektronlar arasındaki çekici elektrostatik potansiyel enerjiyi, son terim ise elektronlar arası Coulomb etkileşmesini temsil etmektedir.

Pratik olarak (2.2) denklemini çözmek olanaksız olduğundan bir takım yaklaşımlar aramak durumundayız. İlk akla gelen şey $U(\mathbf{r})$ potansiyelinin uygun seçimiyle (2.1) tek-elektron denklemine işlerlik kazandırmaktır. Doğal olarak $U(\mathbf{r})$ potansiyeli

iyonların potansiyelini içermelidir:

$$U^{ion}(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \quad (2.3)$$

Ayrıca bir elektron diğer tüm elektronların elektrik alanı içinde hareket edeceğini $U(\mathbf{r})$ niceliği, en azından yaklaşık olarak, bu gerçeği içermelidir. Eğer diğer tüm elektronları n yük yoğunluklu düzgün bir dağılım olarak ele alırsak bir tek elektronun bu alan içindeki potansiyel enerjisi şu şekli olacaktır:

$$U^{el}(\mathbf{r}) = -e \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.4)$$

Öte yandan bağımsız elektron yaklaşımının ışığı altında ψ_i durumundaki bir elektronun yük yoğunluğuna katkısı,

$$n_i(\mathbf{r}) = -e |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.5)$$

olacağından toplam elektronik yük yoğunluğu şu şekli alır:

$$n(\mathbf{r}) = -e \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.6)$$

Buradaki toplam, metaldeki tüm dolu tek elektron düzeyleri üzerinden alınmaktadır. Yukardaki (2.6) ifadesini (2.4)'te yerine koyar ve $U = U^{ion} + U^{el}$ dersek tek-elektron denklemine ulaşırız:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + U^{ion}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + \left[e^2 \sum_j \int d\mathbf{r}' |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

Burada her dolu tek-elektron düzeyi $\psi_i(\mathbf{r})$ için bir tek denklem söz konusu olduğundan (2.7) ifadesi bir denklemler takımını göstermektedir ve "*Hartree denklemleri*" olarak bilinir. Tek-elektron dalga fonksiyonları ve enerjileri için çizgisel olmayan bu denklemler pratikte iterasyon yoluyla çözülür: Köşeli parantez içindeki U^{el} için bir başlangıç kabulu yapılır. Elde edilen $\psi_i(\mathbf{r})$ dalga fonksiyonları kullanılarak yeni bir U^{el} hesaplanır ve yeni Schrödinger denklemi çözültür. İdeal olarak bu işlem, potansiyelde önemli bir değişiklik olmayıncaya kadar sürdürülür. Bu nedenle Hartree yaklaşımı, "*Kendi İçinde Tutarlı Alan Yaklaşımı*" olarak adlandırılır.

Hartree denklemleri bir elektronun, diğer elektronların konumları üzerinden ortalamaya alınmış alıyla etkileşmesini anlattığı için, $N - 1$ tane elektronun belirli bir konfigürasyonu için göz önüne alınan elektrona etkisini anlatmakta yetersiz kalır. Buna rağmen matematiksel olarak yine de çözüm oldukça güçtür.

2.1.2. Hartree-Fock denklemleri

Önceki kesimde (2.7) ile verilen Hartree denklemlerinin yetersizliğini ortaya koymak amacıyla N -elektron Schrödinger denklemine geri dönüp bu problemi varyasyonel yapıda ele alalım. Schrödinger denklemi $H\Psi = E\Psi$ olarak yazarsak Hamiltonyenin beklenen değeri Dirac notasyonunda şu şekli alır:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.8)$$

Burada skaler çarpım şu şekilde tanımlanmıştır:

$$\langle \Psi | \Phi \rangle = \sum_{S_1} \dots \sum_{S_N} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1 S_1, \dots, \mathbf{r}_N S_N) \Phi(\mathbf{r}_1 S_1, \dots, \mathbf{r}_N S_N) \quad (2.9)$$

Doğal olarak (2.8) ifadesini yapıları aşağıda verilen tüm Ψ 'ler üzerinden minimize

edersek (2.7) ile verilen Hartree denklemlerine ulaşırız.

$$\Psi(\mathbf{r}_1S_1, \mathbf{r}_2S_2, \dots, \mathbf{r}_NS_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1S_1)\psi_2(\mathbf{r}_2S_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_NS_N) \quad (2.10)$$

Burada ψ_i 'ler tek-elektron ortonormalize dalga fonksiyonlarıdır. Başka bir deyişle Hartree denklemleri, N-elektron dalga fonksiyonunu basitçe tek-elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde temsil edildiği bir yaklaşımın sonucu olarak ortaya çıkar.

Bununla birlikte, (2.10) dalga fonksiyonu Pauli ilkesiyle uyuşmaz. Pauli ilkesine göre herhangi bir argümanın yerdeğiştirmesi altında Ψ fonksiyonu işaret değiştirmelidir.

$$\Psi(\mathbf{r}_1S_1, \dots, \mathbf{r}_iS_i, \dots, \mathbf{r}_jS_j, \dots, \mathbf{r}_NS_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1S_1, \dots, \mathbf{r}_jS_j, \dots, \mathbf{r}_iS_i, \dots, \mathbf{r}_NS_N) \quad (2.11)$$

Bu güçlüğü yenmenin en kolay yolu (2.10) dalga fonksiyonunu, tek-elektron dalga fonksiyonlarının Slater determinantı ile temsil etmektir. Başka bir deyişle dalga fonksiyonu (2.10) tipindeki ifadelerin \mathbf{r}_jS_j permütasyonlarına göre +1 ve -1 değerler alan çizgisel kombinasyonlarının bir çarpımı olarak alınabilir:

$$\Psi = \psi_1(\mathbf{r}_1S_1)\psi_2(\mathbf{r}_2S_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_NS_N) - \psi_1(\mathbf{r}_2S_2)\psi_2(\mathbf{r}_1S_1) \dots \psi_N(\mathbf{r}_NS_N) + \dots \quad (2.12)$$

Bu antisimetrikleştirilmiş çarpım $N \times N$ tipindeki bir matrisin determinantı olarak yazılabilir:

$$\Psi(\mathbf{r}_1S_1, \mathbf{r}_2S_2, \dots, \mathbf{r}_NS_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1S_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2S_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_NS_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1S_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2S_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_NS_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1S_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2S_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_NS_N) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

Herhangi iki kolon yerdeğiştirdiğinde determinant işaret değiştireceğinden (2.13) ifadesi (2.11) koşulunu sağlar. Şimdi (2.8) enerjisi (2.13) tipindeki bir durum için hesaplanırsa şu sonuca ulaşırız:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle = & \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{ion}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{S_i, S_j} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Yukarıdaki (2.14) ifadesindeki son terim negatif olup tek-elektron katkaları $|\psi_i(\mathbf{r})|^2$ yerine $\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}')$ şeklindeki çarpımları içermektedir. Şimdi (2.14) ifadesini ψ_i^* göre minimize edersek Hartree denklemlerinin daha genel bir şekli olan Hartree-Fock denklemlerine ulaşırız:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + U^{ion}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + U^{el}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) \delta_{S_i, S_j} \\ = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Bu denklemler ile (2.7) Hartree denklemleri arasındaki tek fark sol taraftaki ek bir terimden kaynaklanmaktadır. Bu ek terime "değiş-tokuş" terimi adı verilir. Tıpkı kendi içinde tutarlı alan terimi U^{el} gibi bu terim de ψ 'ye göre çizgisel olmayan terimdir. Fakat $V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ yerine yapısı $\int V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$ şeklindedir; yani bu terim integral işlemcisidir. Bunun sonucu olarak Hartree-Fock denklemleri genelde çözümü

oldukça zor denklemelerdir. Ancak periyodik fonksiyonu sıfır veya sabit alırsak Hartree-Fock denklemeleri tam olarak çözülebilir. Bu durumda ψ_i 'ler ortonormal düzlem dalgaların bir kümesi şeklinde seçilir.

Gerçek bir metalde elektronları tümüyle serbest olarak ele almak pek gerçekçi olmasa bile Hartree-Fock denklemelerinin periyodik potansiyel için çözümlerinin elde edilmesindeki yaklaşılara öncülük etmesi açısından önemlidir. Bu yüzden bundan sonraki kesimde serbest elektron durumunu ele alacağız.

2.1.3. Serbest elektronlar için Hartree-Fock yaklaşımı

Serbest elektronlar için (2.15) ifadesinin genel çözümü bir düzlem dalga şeklinde alınabilir:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \left(\frac{e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \right) \quad (2.16)$$

Bu durumda U^{el} 'i belirleyen elektronik yük yoğunluğu düzgün bir dağılıma sahip olacaktır. Öte yandan serbest e^- gazında iyonlar düzgün bir pozitif yük dağılımıyla temsil edilebilir. Ve bu dağılım elektronik yükle aynı yoğunluğa sahiptir. Bu nedenle (2.15) ifadesindeki $U^{ion} + U^{el} = 0$ olacaktır. Bu durumda sadece değişim-tokuş terimi kalacağından bunu hesaplayacağız. Önce Coulomb etkileşme teriminin Fourier dönüşümünü alalım:

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = 4\pi e^2 \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \rightarrow 4\pi e^2 \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \quad (2.17)$$

Bu ifadeyi (2.15)'de yerine koyar ve tüm ψ_i 'leri (2.16) yapısında ele alırsak şunları elde ederiz (Ashcroft ve Mermin 1976).

$$\epsilon(\mathbf{k}_i) \psi_i \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{k}) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{V} \sum_{k' < k_F} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \int_{k' < k_F} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{2e^2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right) \end{aligned} \quad (2.19)$$

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \quad (2.20)$$

Buna göre düzlem dalgalar (2.15)'in gerçekten çözümleridir ve \mathbf{k} dalga vektörlü tek elektron düzeyinin enerjisi (2.19)'la verilir. Şimdi (2.19)'un bazı özelliklerini tartışalım:

i) Hartree-Fock tek-elektron düzeyleri düzlem dalgalarla temsil edilmesine rağmen $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ düzeyindeki bir elektronun enerjisi $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ terimine ek olarak elektron-elektron etkileşmesini gösteren bir terim daha içermektedir. Bu etkileşmelerin N -elektron sisteminin toplam enerjisine katkısını hesaplayabilmek için bu ifadeyi $k < k_F$ olmak üzere tüm \mathbf{k} 'lar üzerinden toplam alırız. Her dolu k için iki spin düzeyi olduğundan ilk terim 2 ile çarpılmalıdır. Öte yandan ikinci terimde etkileşme enerjisini hesaplarken her elektron çifti 2 kez sayıldığından (2.19)'daki ikinci terim 2'ye bölünecektir. Böylece aşağıdaki denklemi elde ederiz:

$$E = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{\pi} \sum_{k < k_F} \left[1 + \frac{k_F^2 - k^2}{2kk_F} \ln \left| \frac{k_F + k}{k_F - k} \right| \right] \quad (2.21)$$

Burada ilk terim integrale dönüştürülerek şu şekilde hesaplanır: \mathbf{k} 'nın kabul edilen değerleri üzerinden düzgün bir $F(\mathbf{k})$ fonksiyonu toplamında genel olarak şu şekilde

işlem yapılır: kabul edilen \mathbf{k} değerlerine karşılık \mathbf{k} -uzayının hacmi $\Delta\mathbf{k} = 8\pi^3/V$ olup su denklemi yazmak uygundur:

$$\sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) = \frac{V}{8\pi^3} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) \Delta\mathbf{k} \quad (2.22)$$

$\Delta\mathbf{k} \rightarrow 0$ limiti için $V \rightarrow \infty$ gider. $\sum F(\mathbf{k}) \Delta\mathbf{k}$ toplamı, $\int d\mathbf{k} F(\mathbf{k})$ integraline dönüşür. Bu yüzden (2.22) denklemi şu şekilde yazılabilir:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3} F(\mathbf{k}) \quad (2.23)$$

(2.21) denkleminin ilk kısmını (2.23) denkleminde kullanırsak, elektron gazının yoğunluğu şu şekilde elde edilir:

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^2}{10m} \quad (2.24)$$

Taban durumunda elektron başına enerjiyi, E/N , bulmak için eşitliğin her iki tarafı $N/V = k_F^3/3\pi^2$ ye bölündüğünde,

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2 k_F^2}{m} = \frac{3}{5} E_F \quad (2.25)$$

elde edilir. İkinci terimde integrale dönüştürüldüğünde $\frac{3e^2 k_F}{4\pi}$ elde ederiz. Böylece N -elektronlu sistemin toplam enerjisini aşağıdaki şekilde bulmuş oluruz:

$$E = N \left[\frac{3}{5} E_F - \frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{\pi} \right] \quad (2.26)$$

Bu sonuç atomik birimlerde ($e^2/2a_0 = 1Ry = 13.6eV$) ve n , birim hacimdeki elektron sayısını göstermek üzere $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}$, $k_F = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \left(\frac{1}{r_s}\right)$ ve $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{e^2}{2a_0} (k_F a_0)^2$ kullanılarak aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\frac{E}{N} = \frac{e^2}{2a_0} \left[\frac{3}{5} (k_F a_0)^2 - \frac{3}{2\pi} (k_F a_0) \right] = \left[\frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{(r_s/a_0)} \right] Ry \quad (2.27)$$

Burada a_0 , Bohr yarıçapı olup r_s/a_0 niceliği metaller için 2 ile 6 arasında değişir. Bu nedenle (2.27)'deki ikinci terim birinci terimle aynı mertebededir. Bu bize metalin serbest elektron yaklaşımında bile enerjisinin hesaplanması elektron-elektron etkileşmelerinin ihmali edilemeyeceğini gösterir.

ii) Yüksek yoğunluk limitinde ($r_s/a_0 < 1$ için) elektron gazının taban durumun enerjisi bir açılım yardımıyla hesaplanabilir (Ashcroft ve Mermin 1976):

$$\frac{E}{N} = \left[\frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{(r_s/a_0)} + 0.0622 \ln(r_s/a_0) - 0.096 + O(r_s/a_0) \right] Ry \quad (2.28)$$

Burada ilk iki terim Hartree-Fock sonucu olan (2.27) ile aynıdır. Gerçekte r_s/a_0 niceliği metallerde küçük değildir. Ancak bu yaklaşım elektron-elektron etkileşmelerini daha doğru bir şekilde elde etmede ilk sistematik çalışma açısından önemlidir. (2.28)'deki diğer terimler genel olarak korelasyon enerjisi olarak adlandırılır. Burada korelasyon enerjisinin fiziksel belirginliği olan bir nicelik olarak ortaya çıkmaması dikkat çekicidir. Bu terimler sadece kaba yaklaşımındaki hata terimlerini temsil etmektedir.

iii) Bir elektronun $\hbar^2 k^2/2m$ kadarlık serbest enerjisindeki değişim-tokuştan kaynaklanan ortalama değişim (2.27)'e göre 2. terimle verilmektedir:

$$\langle \varepsilon_{ex} \rangle = -\frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{\pi} = -\frac{0.916}{(r_s/a_0)} Ry \quad (2.29)$$

Bu sonuç, Slater tarafından şu şekilde yorumlanmıştır: Homojen olmayan sistemlerde ve özellikle örgütün periyodik potansiyelinin varolması halinde Hatree-Fock denklemleri (2.15)'deki değişim-tokuş terimi yerine (2.29)'in iki katı olan bir yerel enerji konularak sadeleştirilebilir. Bu durumda k_F sözkonusu yerel yoğunluğa karşılık gelir. Başka bir deyişle değişim-tokuş etkisi $U^{el}(\mathbf{r})$ terimine ek bir potansiyel terimi eklenerek daha değişik bir şekilde ele alınabilir:

$$U_{ex}(\mathbf{r}) = -2.95 \left(a_0^3 n(\mathbf{r}) \right)^{1/3} Ry \quad (2.30)$$

Bu yöntem gerçekte bir çok band yapısı hesaplamalarında kullanılmıştır.

2.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Temelleri

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), öncelikle, taban durumunda bulunan atom, molekül ve katıların elektronik yapısıyla ilgiliidir. Bu teoride elektronik yoğunluk dağılımı $n(\mathbf{r})$, temel bir rol oynar.

Geleneksel olarak elektronik band yapı problemi, Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümlerini bulma problemidir:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i \vartheta(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - E \right\} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = 0 \quad (2.31)$$

Burada $\vartheta(\mathbf{r}_i)$ potansiyeli şu şekilde tanımlanmıştır:

$$\vartheta(\mathbf{r}_i) = - \sum_j \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.32)$$

Burada N , toplam elektron sayısını, \mathbf{R}_j ve Z_j , çekirdeklerin koordinatları ile atom numaralarını göstermektedir. Sınır koşulu, herhangi bir $|\mathbf{r}_i| \rightarrow \infty$ için $\Psi \rightarrow 0$ olmasını öngörür. Taban durumu elektronik yapısının en önemli karakteristikleri elektronik yoğunluk dağılımı $n(\mathbf{r})$ ile E toplam enerjisidir.

(2.31) ifadesi $N \leq 10$ için bile çözümü çok zor olan bir problemdir. DFT'nin katıhal fizikçileri, kimyacılar ve diğerleri tarafından çekici olmasının üç temel nedeni vardır:

- (i) 3-boyutlu yoğunluk $n(\mathbf{r})$ 'nin, $3N$ -boyutlu dalga fonksiyonu Ψ 'ye göre daha kolay ele alınabilir olması.
- (ii) Hesaplama açısından DFT'nin daha kolay olması
- (iii) Sonsuz boyutlu periyodik sistemlerin yanı sıra çok sayıda atom içeren ve periyodik olmayan sistemlerin ele alınabilir olması.

Modern biçimde DFT şu gözlemden ortaya çıkmıştır. Genel bir dış $\vartheta(\mathbf{r})$ potansiyeli içinde, etkileşen bir N -elektron sistemi için taban durumu yoğunluğu $n(\mathbf{r})$, $\vartheta(\mathbf{r})$ 'yi tek başına belirler.

$$n(\mathbf{r}) \rightarrow \vartheta(\mathbf{r}) \quad (2.33)$$

Bu teorem, taban durumu dejener olsun veya olmasın doğrudur. Bu gözlemin temel önemi dolayısıyla, dejener olmayan taban durumları için ispatını verelim.

Sistemin dış potansiyeli $\vartheta(\mathbf{r})$, taban durum yoğunluğu $n(\mathbf{r})$, toplam parçacık sayısı $N = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, Hamiltonyen H , taban durumu ψ ve taban durum enerjisi E olsun.

$$\vartheta : H, N, n(\mathbf{r}), \Psi, E \quad (2.34)$$

Benzer şekilde başka bir N parçacık sistemi düşünelim:

$$\vartheta' : H', N, n'(\mathbf{r}), \Psi', E' \quad (2.35)$$

Burada $\vartheta' \neq \vartheta + sbt$ olup dolayısıyla $\psi' \neq \psi$ dir. Rayleigh-Ritz varyasyon ilkesine göre şunu yazabiliriz (Schiff 1968):

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \int [\vartheta(\mathbf{r}) - \vartheta'(\mathbf{r})] n' d\mathbf{r} \quad (2.36)$$

Bu bağıntı şu şekilde de yazılabilir:

$$E < E' + \int [\vartheta(\mathbf{r}) - \vartheta'(\mathbf{r})] n'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.37)$$

Burada eşitsizlik, $\psi' \neq \psi$ olmasından kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde aşağıdaki denklemi de yazabiliriz:

$$E' < E + \int [\vartheta'(\mathbf{r}) - \vartheta(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.38)$$

(2.37) ve (2.38) eşitsizliklerini taraf tarafa toplayalım:

$$(E + E') < (E + E') + \int [\vartheta - \vartheta'][n' - n] d\mathbf{r} \quad (2.39)$$

Burada $n'(\mathbf{r}) \neq n(\mathbf{r})$ olmak zorundadır, aksi halde $0 < 0$ gibi bir sonuçla karşılaşır. O halde $\vartheta'(\mathbf{r}) \neq \vartheta(\mathbf{r}) + sbt$ olduğu sürece herhangi bir $\vartheta'(\mathbf{r})$ potansiyeli için $n'(\mathbf{r}) \neq n(\mathbf{r})$ olacaktır.

(2.33) ile verilen basit gözlem, önemli sonuçlar doğurur. $\vartheta(\mathbf{r})$ 'yi ve açıkça N 'yi $n(\mathbf{r})$ belirlediğine göre Hamiltoniyeni de belirler. O zaman H 'den türetilebilen her özelliği de $n(\mathbf{r})$ belirlemiş olur. Yani taban durumu yoğunluğu E toplam enerjisini, çok-elektron taban durumu dalga fonksiyonu $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ 'yi, uyarılmış durum dalga fonksiyonlarını ve enerjilerini, Green fonksiyonlarını, vb. belirler.

Herhangi bir sistemin taban durumu toplam enerjisi aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$E = \langle \Psi | V | \Psi \rangle + \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (2.40)$$

Sağ taraftaki terimler dış potansiyel, kinetik enerji ve etkileşme enerjisi işlemcilerinin beklenen değerleridir. İlk terimi açık olarak şu şekilde yazılabilir:

$$\langle \Psi | V | \Psi \rangle = \int \vartheta(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.41)$$

İkinci terim ise, belirli bir $\vartheta(\mathbf{r})$ 'ye karşılık gelen herhangi bir fiziksel $n(\mathbf{r})$ için tanımlanmış $\psi[n]$ yoluyla sadece $n(\mathbf{r})$ 'nin bir fonksiyonelidir:

$$F[n] \equiv \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (2.42)$$

Burada yeri gelmişken fonksiyonel sözcüğünün ne anlama geldiğini hatırlayalım. Tanım olarak bir fonksiyon, bir x değişkeninden bir sayıya ulaşma kuralıdır: $f(x)$. Fonksiyonel ise bir fonksiyondan bir sayıya ulaşma kuralıdır: $F[f]$. Böyle bir kural

”mapping” olarak da adlandırılır. Başka bir deyişle fonksiyonel, değişkeni fonksiyon olan bir fonksiyondur.

(2.42) ifadesindeki n 'ye ” ϑ -temsili” adı verilir. Genel olarak eğer bir $n(\mathbf{r})$ fonksiyonu, (2.40) ifadesindeki Hamiltonyen için, belirli bir $\vartheta(\mathbf{r})$ dış potansiyeli olması durumunda, taban durumu yoğunluğu ise, ona ϑ -temsili denir. O halde $F[n]$ ve $E_\vartheta[n]$ fonksiyonelleri sadece ϑ -temsili fonksiyonlar için tanımlanmıştır.

$$E \equiv E_{\vartheta(\mathbf{r})}[n(\mathbf{r})] \equiv \int \vartheta(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (2.43)$$

Rayleigh-Ritz ilkesini taban durumu enerjisi için uygularsak şu sonuca ulaşırız: Belirli bir $\vartheta(\mathbf{r})$ için (2.43) ifadesi, doğru taban durum yoğunluğu $n(\mathbf{r})$ için minimumdur. Şimdi orjinal ispatı, dejenere olmayan taban durumu Ψ' için vereceğiz. E_0 doğru taban durumu enerjisi olmak üzere önce Ψ bir sınama durumu olarak alınır. Konvansiyonel Rayleigh-Ritz ilkesi, bu durumda aşağıdaki denklemleri öngörür:

$$E[\Psi'] \equiv \langle \Psi' | T + V + U | \Psi' \rangle \geq E_0 \quad (2.44)$$

$$E_{\vartheta(\mathbf{r})}[n'(\mathbf{r})] \equiv \int \vartheta(\mathbf{r}) n'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n'(\mathbf{r})] \geq E_0 \quad (2.45)$$

Buradaki eşitsizlik sadece $\Psi' = \Psi$ için eşitliğe dönüşür. (2.45) ifadesi Hohenberg-Kohn enerji varyasyon ilkesidir. Buraya kadar $F[n'(\mathbf{r})]$ 'yi sadece soyut bir şekilde (2.42) ile tanımladık.

Dejenere taban durumları için ispatı genelleştirirsek yine (2.45) ifadesine ulaşırız. Bu durumda eşitlik, bir çok taban durumu içinden biri için herhangi bir $n'(\mathbf{r})$ 'de ortaya çıkar. Bunu görebilmek için R-R ilkesini tekrar ele alalım:

$$E_0 = \min_{\Psi'} \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \quad (2.46)$$

Şimdi tüm sınıma fonksiyonlarını, yol açtıkları $n'(\mathbf{r})$ yoğunluklarına göre sınıflara ayıralım. Daha sonra iki aşamada minimize edelim:

$$E_0 \equiv \min_{n'(\mathbf{r})} \min_{\Psi'} \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \min_{n'(\mathbf{r})} \left[\int \vartheta \cdot n' \cdot d\mathbf{r} + F[n'] \right] \quad (2.47)$$

Burada Ψ' 'ye minimize etmek $n'[\Psi'] = n'(\mathbf{r})$ anlamındadır. (2.47)'daki son terim, (2.42)'e göre şu şekildedir:

$$F[n'(\mathbf{r})] \equiv \min_{\Psi'} \langle \Psi' | T + U | \Psi' \rangle \quad (2.48)$$

Başka bir deyişle $F[n'(\mathbf{r})]$ niceliği $n[\Psi'] = n'(\mathbf{r})$ koşuluna göre minimumdur. (2.43) ifadesindeki F 'nin sadece taban durumları için tanımlı olduğunu, (2.48) tanımının ise, dejenere durumlar dahil daha geniş bir yoğunluk sınıfı için geçerli olduğunu vurgulayalım.

Sonuç olarak eğer $F[n(\mathbf{r})]$ fonksiyoneli yeterince doğru bir şekilde biliniyorsa, elektron sayısı ne olursa olsun herhangi bir elektronik sistemin taban durum enerjisi ve yoğunluğu, (2.45) ifadesini $n'(\mathbf{r})$ 'ye göre minimize ederek bulunabilir.

Şimdi $F[n]$ fonksiyonelini daha ayrıntılı bir şekilde inceleyelim ve aşağıdaki formda yazalım:

$$F[n] \equiv T_s[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n] \quad (2.49)$$

Burada ilk terim $n(\mathbf{r})$ yoğunluklu etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisi, ikinci terim klasik elektron-elektron etkileşme enerjisi (Coulomb) olup üçüncü terim değiştokuş-korelasyon enerjisidir. $E_{xc}[n]$ normal olarak $F[n]$ 'nin küçük bir kesmini oluşturur ve eğer tümüyle ihmali edilirse (2.43) ifadesinin, yani $E_{\vartheta(\mathbf{r})}[n]$ 'nin minimize edilmesi Hartree denklemlerini verir. $E_{xc}[n]$ 'nin olması durumunda kendi içinde tutarlı Kohn-Sham (KS) denklemlerine ulaşırız:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \vartheta(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \vartheta_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon \psi_j(\mathbf{r}) \quad (2.50)$$

$$\vartheta_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.51)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (2.52)$$

Toplam enerji ise şu şekilde verilir:

$$E = \sum_{j=1}^N \epsilon_j - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \int \vartheta(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[n] \quad (2.53)$$

İlke olarak bu denklemlerde doğru $E_{xc}[n]$ kullanılırsa, elde edilecek $n(\mathbf{r})$ yoğunluğu ve E enerjisi, tüm çok-cisim etkilerini içerecek şekilde kesin olacaktır. Ancak gerçekte E_{xc} yaklaşık olarak temsil edilebilir. Bu yaklaşılardan en basit Yerel Yoğunluk Yaklaşımı'dır (LDA):

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] \equiv \int \epsilon_{xc}(n).n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.54)$$

Burada $\epsilon_{xc}(n)$, n yoğunluklu homojen (uniform) elektron gazı için parçacık başına

değiştokuş-korelasyon enerjisidir ve %0.1 doğrulukla iyi bilinmektedir. Buna karşılık gelen ϑ_{xc} ise (2.51)'ye göre şu şekildedir:

$$\vartheta_{xc}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) \left[\frac{\partial \epsilon_{xc}(n)}{\partial n} \right]_{n=n(\mathbf{r})} + \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.55)$$

LDA'ya göre daha iyi bir yaklaşım Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı'dır (GGA):

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(n(\mathbf{r}), |\vec{\nabla} n(\mathbf{r})|) d\mathbf{r} \quad (2.56)$$

Bu yaklaşımda $f(n, |\nabla n|)$ fonksiyonu iki değişkenli olup LDA'dan gelen hataları 2-10 mertebesinde azaltır. Sistematik gradyent açılımları da LDA'yı iyileştirmeye yönelikir, ancak nicel olarak etkileri düştüktür.

2.2.1. Relativistik olmayan coulomb sistemleri için yoğunluk fonksiyoneleri

Günlük hayatımızda karşılaştığımız malzeme dünyası elektronlar ile çeşitli çekirdeklerden oluşmuştur. Burada temel etkileşme elektrostatiktir: \mathbf{r} konumundaki bir elektron ile \mathbf{R} konumundaki Z yüklü bir çekirdek arasındaki potansiyel enerji $-Z/|\mathbf{r} - \mathbf{R}|$, \mathbf{R} ve \mathbf{R}' konumlarındaki iki çekirdek arasındaki potansiyel enerji $ZZ'/|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$ 'dır. Burada elektronlar kuantum mekaniksel olarak ele alınmalıdır; daha ağır olan çekirdekler ise çoğunlukla klasik parçacıklar olarak ele alınabilir. Hafif elementlerdeki tüm elektronlar ve birçok elementteki kimyasal açıdan önemli valans elektronları, ışık hızından çok küçük hızlarda hareket ettiklerinden relativistik degillerdir.

Pratik açıdan basit olan bu görünümne rağmen atomların, moleküllerin ve katıların yapılarını ve özelliklerini belirlemek için teorik olarak çok adım atılması gereklidir. Sadece taban-durumu özelliklerini dikkate alırsak bunu DFT ile gerçekleştirebiliriz.

Burada tüm elektromanyetik denklemler CGS formunda yazılmış olup temel sabitler atomik birimlerde ($\hbar = e^2 = m = 1$) alınmıştır.

2.2.2. Kohn-Sham spin-yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Yoğun madde fiziğinin elektronik yapı hesaplamalarında en çok kullanılan yöntem spin-yoğunluk fonksiyoneli teorisidir (SDFT). Birbirleriyle ve $\vartheta(\mathbf{r})$ dış potansiyeliyle etkileşen N -elektron sisteminin taban durumu toplam enerjisi E ile spin yoğunlukları $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ ve $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ 'yi bulmak istiyoruz. Bu amaçla tek-parçacık Schrödinger denkleminin kendi içinde tutarlı çözümlerini elde etmek gereklidir:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \vartheta(\mathbf{r}) + U([n]; \mathbf{r}) + \vartheta_{xc}^{\sigma}([n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]; \mathbf{r}) \right\} \psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\alpha\sigma} \psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.57)$$

$$n_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \theta(\mu - \epsilon_{\alpha\sigma}) |\psi_{\alpha\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.58)$$

Burada $\sigma = \uparrow$ veya \downarrow olup spinin z -bileşenini temsil etmektedir. α ise spin dışında kalan diğer kuantum sayılarını gösterir. (2.57) ifadesindeki etkin potansiyel iki terimden oluşmaktadır. Birincisi klasik Hartree potansiyeli olup aşağıdaki şekilde verilir:

$$U([n]; \mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.59)$$

$$n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (2.60)$$

İkincisi ise spin yoğunluklarının fonksiyoneli olan değişim-tokuş korelasyon potansiyeli ϑ_{xc}^{σ} 'dır. (2.58) ifadesindeki adım fonksiyonu $\theta(\mu - \epsilon_{\alpha\sigma})$, $\epsilon < \mu$ için tüm Kohn-Sham

spin yörüngelerinin dolu, $\epsilon > \mu$ için boş olmasını sağlar. Kimyasal potansiyel μ ise aşağıdaki koşulu sağlayacak şekilde seçilir:

$$\int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = N \quad (2.61)$$

Yukardaki (2.57) ve (2.58) denklemleri içten birbirlerine bağlı olduklarından sadece kendi içinde tutarlı iterasyon yoluyla çözülebilir. Toplam enerji ise aşağıdaki şekilde verilir:

$$E = T_s[n_\uparrow, n_\downarrow] + \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \vartheta(\mathbf{r}) + U[n] + E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow] \quad (2.62)$$

Kohn-Sham yörüngeleri ile $\vartheta(\mathbf{r})$ dış potansiyeli spin yoğunlıklarının fonksiyonelleri olduğundan, etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisi T_s , spin yoğunlıklarının bir fonksiyonelidir:

$$T_s[n_\uparrow, n_\downarrow] = \sum_{\sigma, \alpha} \theta(\mu - \epsilon_{\alpha\sigma}) \left\langle \psi_{\alpha\sigma} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_{\alpha\sigma} \right\rangle \quad (2.63)$$

(2.62) ifadesindeki ikinci terim elektronların dış potansiyelle olan etkileşmesini göstermektedir. Üçüncü terim ise elektron yoğunluğunun Hartree Coulomb etkilesmesidir:

$$U[n] = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.64)$$

(2.62) ifadesindeki son terim değiştokuş -korelasyon potansiyelini verir:

$$\vartheta_{xc}^\sigma([n_\uparrow, n_\downarrow]; \mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} E_{xc} \quad (2.65)$$

(2.62) ifadesinde çekirdekler arası itici etkileşme görülmemektedir; ancak bu ve görülmeyen diğer terimler E_{xc} içinde yer almaktadır.

Eğer E_{xc} 'nin n_\uparrow ve n_\downarrow 'ye nasıl bağlı olduğu tam olarak bilinseydi, (2.62) ifadesi, çok-elektron sisteminin doğru taban durum enerjisini ve spin-yoğunluklarını verecekti. Bu belirlendikten sonra çekirdeklere etkiyen kuvvetler ve denge konumları $-\partial E/\partial R$ 'den yararlanılarak belirlenebilir.

Pratikte ise EC enerji fonksiyoneli yaklaşık olarak temsil edilir. Bu yaklaşılardan en yaygın yerel spin yoğunluğu (LSD) yaklaşımıdır:

$$E_{xc}^{LSD} [n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) e_{xc}(n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})) \quad (2.66)$$

Burada $e_{xc}(n_\uparrow + n_\downarrow)$ niceliği, düzgün (uniform) elektron gazı için parçacık başına EC enerjisidir. Özellikle son yıllarda genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) popüler olmuştur:

$$E_{xc}^{GGA} [n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3\mathbf{r} f(n_\uparrow, n_\downarrow, \nabla n_\uparrow, \nabla n_\downarrow) \quad (2.67)$$

İlke olarak LSD yaklaşımındaki e_{xc} niceliği tektir, çünkü n_\uparrow ve n_\downarrow 'nın sabit olduğu bir tek sistem vardır. Öte yandan GGA için, bu anlamda, bir tek f söz konusu değildir.

Buraya kadar verilen bağıntılar, çok-elektron sistemi için pratik bir hesaplama yapmaya yeterlidir. Çok-cisim etkileri $U[n]$ ve $E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow]$ nicelikleri içinde gizlidir.

E_{xc} niceliği, sistemin (atom, molekül veya katı) toplam enerjisinin küçük bir kesrini oluşturur; ancak kimyasal bağlanma veya atomizasyon enerjisine katkısı %100'dür. E_{xc} , bu anlamda bir "tutkal" gibidir; onsuz atomlar çok çok zayıf bağlı olacaklardır.

Bu yüzden DFT'de E_{xc} 'nin çok iyi bir yaklaşımla temsil edilmesi esastır. Çizelge 2.1.'de LSD ve GGA'ya dayalı kendi içinde tutarlı hesaplamalarda ortaya çıkan görelî hatalar görülmektedir.

Çizelge 2.1. LSD ve GGA'ya dayalı kendi içinde tutarlı hesaplamalarda ortaya çıkan görelî hatalar

Özellik	LSD	GGA
E_x (değiştokus)	%5 (yeterince negatif değil)	%0.5
E_c (korelasyon)	%100 (fazla negatif)	%5
Bağ uzunluğu	%1 (fazla kısa)	%1 (fazla uzun)
Yapı	sıkı-paketlenme tercih edilir	daha doğru

Çizelge 2.2.'de ise, sistemi nötral atomlarına ayırmak için yapılması gereklî iş olarak tanımlanan atomizasyon enerjileri üzerindeki ortalama mutlak hatalar (20 molekül için) verilmiştir.

Çizelge 2.2. Farklı yaklaşımlar için atomizasyon enerjileri üzerindeki ortalama mutlak hatalar

Yaklaşım	Ortalama mutlak hata (eV)
Hartree-Fock	3.1 (az bağlanma)
LSD	1.3 (aşırı bağlanma)
GGA	0.3 (fazla bağlanma)
Kimyasal doğruluk	0.05 olmalı

HF yaklaşımında değişim tokus tam olarak ele alınır, ancak korelasyon tümiyle ihmal edilir. Genel olarak HF enerjisi gerçek taban-durumu enerjisinin üst sınırını oluşturur.

3. MATERİYEL ve YÖNTEM

3.1. Çizgisel Muffin-Tin Yörüngesi (LMTO) Yöntemi

Giriş kesiminde de belirtildiği gibi katıların taban durumu özelliklerinin belirlenmesinde modern yaklaşım, yoğunluk fonksiyoneli teorisine (DFT) dayanan enerji band hesaplamalarıyla gerçekleştirilmektedir. Bu bölümde DFT'nin yerel yoğunluk yaklaşımına (LDA) dayanan tekniklerden biri olan LMTO yöntemi ele alınacaktır. Bu amaçla enerjiden bağımsız muffin-tin (MT) yörüngeleriyle birlikte Rayleigh-Ritz varyasyonel ilkesi kullanılarak LMTO denklemleri elde edilecektir. LMTO denklemelerinin yapısı enerji band problemine hesaplama tekniği açısından oldukça verimli bir şekilde çözümler sağlar (Andersen ve Wooley 1973).

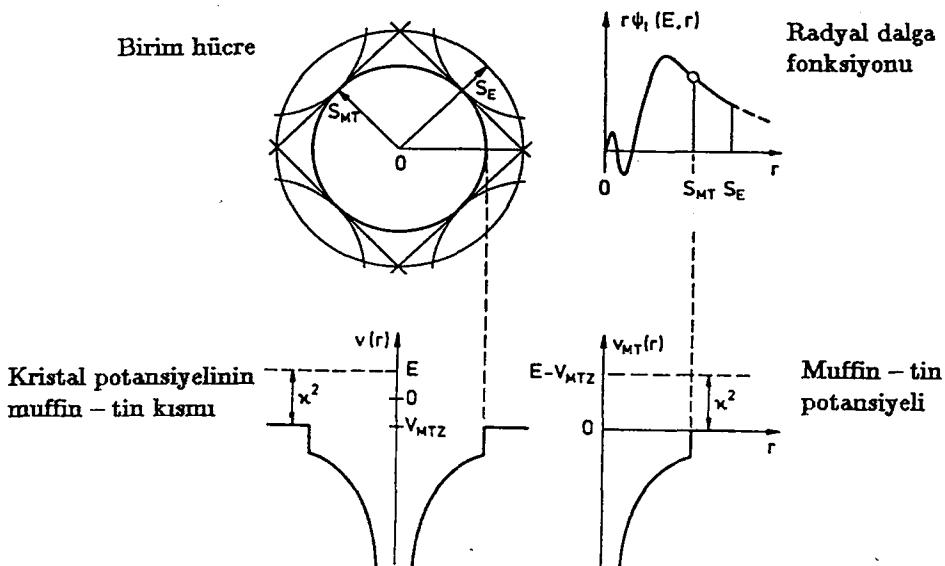
3.1.1. Muffin-tin potansiyeli

Genel olarak bir kristalin enerji band yapısı yerel bir $V(\mathbf{r})$ potansiyeli içinde hareket eden tek-elektron Schrödinger denkleminin

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})] \psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_j(\mathbf{k}) \psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

çözülerek \mathbf{k} Bloch vektörünün fonksiyonu olarak $E_j(\mathbf{k})$ özdeğerlerinin bulunması şeklinde tanımlanır. Denklem yapısı ve çözümü $V(\mathbf{r})$ tarafından belirlenen simetri özelliklerine dayanır.

Schrödinger denkleminde yer alan $V(\mathbf{r})$ kristal potansiyelini bir MT potansiyeli olarak almakla işe başlayalım. MT potansiyeli, yarıçapı S_{MT} olan küre içinde küresel simetrik olup atomik potansiyel tipinde, küreler arası bölgede ise sabit bir V_{MTZ} değerine sahiptir (Andersen 1973, Andersen ve Wooley 1973).



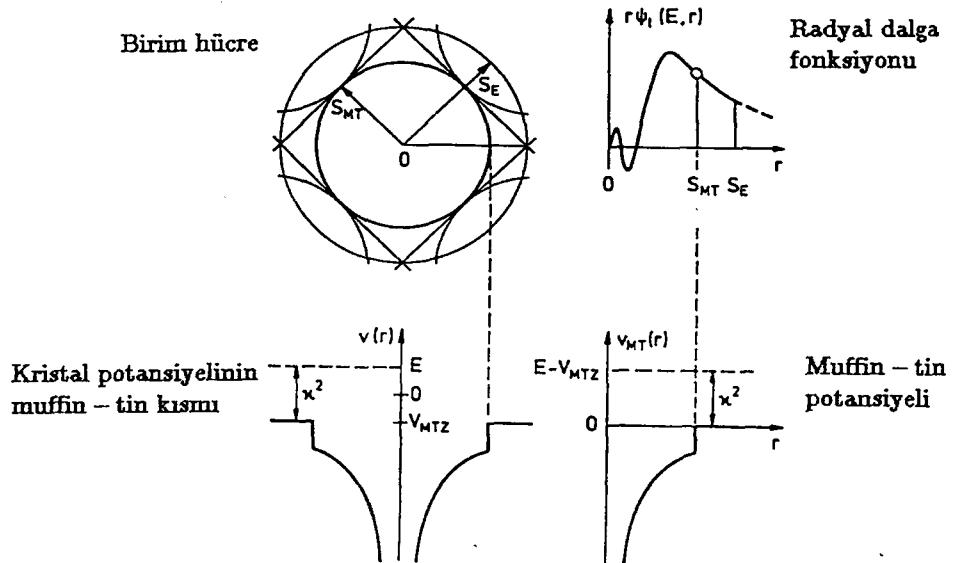
Şekil 3.1. Muffin-tin yaklaşımı

Potansiyelin bu şekilde seçilmesinin nedeni dalga fonksiyonlarını hücreden hücreye geçerken birbirine çakıştırma işlemini kolaylaştırmaktır. Burada ki varsayımlar elektronların küreler arasında $\kappa = \sqrt{E - V_{MTZ}}$ sabit dalga vektörü ile serbestçe hareket etmesidir. Bu varsayımlının geçerli olması için $2\pi/\kappa$ dalga boyunun ara bölge kalınlığına yani Şekil 4.1.'deki $S_E - S_{MT}$ uzaklığına göre büyük olması gereklidir. Bir çok uygulamada sadece hücreden hücreye hareket eden elektronlarla ilgilenilir. Elektronların kinetik enerjisi κ^2 olup yaklaşık olarak -1 Ry ile 1 Ry arasındadır.

Bundan sonraki kesimlerde ilkel birim hücre başına tek atom içeren kristallerle ilgilenilecektir. Bir tek MT küresi için potansiyel şu şekilde tanımlanır (Skriver 1984):

$$V_{MT}(r) = \begin{cases} V(r) - V_{MTZ} & r \leq S_{MT} \\ 0 & r \geq S_{MT} \end{cases} \quad (3.1)$$

Burada $V(r)$ Kristal potansiyelinin küresel simetrik kısmıdır. MT kürelerinden oluşan bir sistemin hamiltoniyeni ise şu şekilde verilir:



Şekil 3.1. Muffin-tin yaklaşımı

Potansiyelin bu şekilde seçilmesinin nedeni dalga fonksiyonlarını hücreden hücreye geçerken birbirine çakıştırma işlemini kolaylaştırmaktır. Burada ki varsayımlar elektronların küreler arasında $\kappa = \sqrt{E - V_{MTZ}}$ sabit dalga vektörü ile serbestçe hareket etmesidir. Bu varsayımlının geçerli olması için $2\pi/\kappa$ dalga boyunun ara bölge kalınlığına yani Şekil 4.1.'deki $S_E - S_{MT}$ uzaklığuna göre büyük olması gereklidir. Bir çok uygulamada sadece hücreden hücreye hareket eden elektronlarla ilgilenilir. Elektronların kinetik enerjisi κ^2 olup yaklaşık olarak -1 Ry ile 1 Ry arasındadır.

Bundan sonraki kesimlerde ilkel birim hücre başına tek atom içeren kristallerle ilgilenilecektir. Bir tek MT küresi için potansiyel şu şekilde tanımlanır (Skriver 1984):

$$V_{MT}(r) = \begin{cases} V(r) - V_{MTZ} & r \leq S_{MT} \\ 0 & r \geq S_{MT} \end{cases} \quad (3.1)$$

Burada $V(r)$ Kristal potansiyelinin küresel simetrik kısmıdır. MT kürelerinden oluşan bir sistemin hamiltoniyeni ise şu şekilde verilir:

$$H - E = -\nabla^2 + \sum_{\mathbf{R}} V_{MT}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) - \kappa^2 \quad (3.2)$$

Buradaki toplam tüm kristal kapsamaktadır. Ara bölgedeki kinetik enerji κ^2 ise şekilde tanımlanır:

$$\kappa^2 = E - V_{MTZ} \quad (3.3)$$

3.1.2. Muffin-tin yörüngeleri

LMTO yöntemi, varyasyon ilkesine ve sabit bir baz kümesine dayanan bir yöntemdir. MT yörüngelerini bir varyasyon işleminde kullanabilmek için MT yörüngeleri enerjiden bağımsız hale getirilmelidir. Bu sayede özdeğer denklemi enerjiye göre çizgisel hale dönüşür. Ayrıca özdeğerlerin kolayca yakınsaması için de MT yörüngeleri kor durumlarına ortogonal hale getirilmelidir.

Küre yüzeyinde, ara bölgedeki çözümü küre içindeki çözüme çakıştırarak MT yörüngeleri aşağıdaki şekilde elde edilir (Skriver 1984):

$$\chi_L(E, \kappa, \mathbf{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \left\{ \begin{array}{ll} \psi_l(E, r) + \kappa \cot(n_l) J_l(\kappa r) & r \leq S_{MT} \\ \kappa N_l(\kappa r) & r \geq S_{MT} \end{array} \right\} \quad (3.4)$$

Burada $\psi_l(E, r)$ dalga fonksiyonu, $J_l(\kappa r)$ ve $N_l(\kappa r)$ birleştirilmiş küresel Bessel ve Neumann fonksiyonlarıdır. $\cot(n_l)$ integrasyon sabiti olup şu şekilde tanımlanır (Skriver 1984):

$$\cot(n_l(E, \kappa)) = \frac{n_l(\kappa r)}{j_l(\kappa r)} \frac{D_l(E) - \kappa r n_l'(\kappa r)/n_l(\kappa r)}{D_l(E) - \kappa r j_l'(\kappa r)/j_l(\kappa r)} \Big|_{r=S_{MT}} \quad (3.5)$$

Bu ifade κ^2 'nin pozitif değerleri için konvansiyonel faz kaymaları olan n_l 'leri tanımlar. Burada $D_l(E)$, logaritmik türev fonksiyonu olup

$$D_l(E) = \frac{S}{\psi_l(E, S)} \frac{\partial \psi_l(E, r)}{\partial r} \Big|_{r=S} \quad (3.6)$$

şeklinde tanımlanır. Birleştirilmiş küresel Bessel ve Neumann fonksiyonları şu şekilde tanımlanmıştır:

$$N_L(\kappa, \mathbf{r} - \mathbf{R}) = \begin{cases} 4\pi \sum_{L'} \sum_{L''} C_{LL'L''} J_{L'}(\kappa, \mathbf{r} - \mathbf{R}) n_{L''}^*(\kappa, \mathbf{R} - \mathbf{R}') & \begin{cases} |\mathbf{r} - \mathbf{R}'| \leq S_{MT} \\ \forall \mathbf{R}' \neq \mathbf{R} \end{cases} \\ n_L(\kappa, \mathbf{r} - \mathbf{R}) & \text{diğer durumlarda} \end{cases} \quad (3.7)$$

$$J_L(\kappa r) = \begin{cases} \frac{j_l(\kappa S)}{\Phi(D\{j_l\}, S)} \Phi(D\{j_l\}, r) & r \leq S_{MT} \\ j_l(\kappa r) & r \geq S_{MT} \end{cases} \quad (3.8)$$

Burada $C_{LL'L''}$ katsayıları Gaunt katsayıları olarak bilinir (Condon ve Shortley 1951):

$$C_{LL'L''} = \left(\frac{2l'' + 1}{4\pi} \right)^{1/2} c^{l''}(l'm'; m) \quad (3.9)$$

Bu katsayılar $m'' = m' - m$ ve $l'' = l' + l$ hariç sıfırdır.

$N_L(\kappa, \mathbf{r} - \mathbf{R})$ ve $J_L(\kappa r)$ fonksiyonları her yerde sürekli ve türevlenebilir fonksiyonlardır. Bu fonksiyonlar \mathbf{R} 'deki bulunan hariç diğer tüm MT kürelerindeki kor durumlarına ortogonaldır. Ayrıca bu fonksiyonlar MT yörüngesini enerjiden bağımsız hale getirir.

Bu durumda enerjiden bağımsız MT yörüngeleri,

$$\chi_L(\kappa, \mathbf{r}) = i^l Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) \left\{ \begin{array}{ll} \frac{\kappa n_l(\kappa S)}{\Phi_l(D\{n_l\}, S)} \Phi_l(D\{n_l\}, r) & r \leq S_{MT} \\ \kappa N_l(\kappa r) & r \geq S_{MT} \end{array} \right\} \quad (3.10)$$

şeklinde yazılır.

Sonuç olarak $\chi_L(\kappa, r)$ ile tanımlanan birleştirilmiş, enerjiden bağımsız MT yörüngesi her yerde sürekli ve türevlenebilir olup tüm MT küreleri içindeki kor durumlarına ortogonaldir. Bu yüzden bu yörüngeler varyasyonel ilkesi ile birlikte kullanılmaya çok uygundur.

3.1.3. LCMTO seküler matrisi

Üç boyutlu uzayda periyodik örgüde \mathbf{R} konumlarında bulunan birbirileyle çakışmayan ve üst üste gelmeyen MT kuyularında $V_{MT}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)$ ve (3.2) denkleminde olduğu gibi aynı sabit potansiyel içine gömülü olan MT potansiyeli için, dalga fonksiyonu MT yörüngelerinin çizgisel birleştirimi (LCMTO) olarak yazılabilir:

$$\psi(E, \mathbf{r}) = \sum_L \alpha_L^{\mathbf{k}} \chi_L^{\mathbf{k}}(E, \kappa, \mathbf{r}) \quad (3.11)$$

Burada $\chi_L^{\mathbf{k}}$, MT yörüngelerinin Bloch toplamını göstermektedir:

$$\chi_L^{\mathbf{k}}(E, \kappa, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \chi_L(E, \kappa, \mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (3.12)$$

Bu açılım çok merkez açılımı olarak bilinir. Dalga fonksiyonu,

$$\chi_L^{\mathbf{k}}(E, \kappa, \mathbf{r}) = \chi_L(E, \kappa, \mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \chi_L(E, \kappa, \mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (3.13)$$

tek-merkez açılımı şeklinde de ifade edilebilir.

(3.11) MT yörüngelerinin çizgisel birleştirimi, varyasyonel olarak doğrudan kullanılabilir. Bu yaklaşımın avantajı doğrudan bir özdeğer probleminin elde edilmesi ve potansiyele MT olmayan perturbasyonların eklenmesine olanak sağlanmasıdır.

Rayleigh-Ritz varyasyonel ilkesine (Schiff 1968) göre ψ dalga fonksiyonu enerjiye göre

$$\delta \langle \psi | H - E | \psi \rangle = 0 \quad (3.14)$$

şeklinde bir değişim gösterir. Burada E , ψ 'nin normalizasyonunu sağlayan Lagrange çarpanıdır. (3.14) denklemin çözümleri,

$$\det \left\{ \langle \chi_{L'}^k | H - E | \chi_L^k \rangle \right\} = 0 \quad (3.15)$$

koşulun sağlanmasıyla bulunur.

MT yörüngesi her yerde sürekli ve türevlenebilir olduğundan bu denklemdeki integrali atomik çok yüzlüler üzerinden bir integraller toplamı olarak hesaplayabiliriz. Eğer hücresel potansiyel, küresel simetrik ise ve hücreleri yaklaşık olarak küre biçiminde alırsak hücresel integraller L 'ye göre köşegen hale gelir. Bu durumda LCMTO seküler matrisi şu şekilde tanımlanır (Skriver 1984):

$$\begin{aligned} \langle \chi_{L'}^k | H - E | \chi_L^k \rangle &= \langle \chi_l | H - E | \chi_l \rangle_0 \delta_{L'L} \\ &+ \left\{ \langle \chi_{l'} | H - E | J_{l'} \rangle_0 + \langle J_l | H - E | \chi_l \rangle_0 \right\} B_{L'L}^k \\ &+ \sum_{L''} B_{L'L''}^k \langle J_{l''} | H - E | J_{l''} \rangle_0 B_{L''L}^k \end{aligned} \quad (3.16)$$

Burada $B_{L'L}^{\mathbf{k}}$, yapı sabitleri matrisi olup

$$B_{L'L}^{\mathbf{k}} = 4\pi \sum_{L''} C_{LL'L''} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \kappa n_{L''}^*(\kappa, \mathbf{R}) \quad (3.17)$$

şeklinde tanımlanmıştır.

Bu seküler matris band yapısı tekniğinin temelini oluşturur. MT yörüngelerinin çizgisel kombinasyonlarını varyasyonel olarak kullanırsak genelleştirilmiş özdeğer denklemini elde ederiz:

$$\sum_L (H_{L'L}^{\mathbf{k}} - E^{j\mathbf{k}} O_{L'L}^{\mathbf{k}}) \alpha_L^{j\mathbf{k}} = 0 \quad (3.18)$$

Bu denklem sayısal teknikler yardımıyla çözülmerek $E^{j\mathbf{k}}$ özdeğerleri ve $\alpha_L^{j\mathbf{k}}$ özvektörleri elde edilir. Burada $H_{L'L}^{\mathbf{k}}$, Hamiltoniyen matrisi ve $O_{L'L}^{\mathbf{k}}$, çakışma matrisi olup (Skriver 1984) bu denklemlerin açılım şekilleri LMTO programında kullanılmıştır.

3.1.4. Potansiyel parametreleri

Enerji band hesabında, fiziksel açıdan kulanişlı her l değeri için dört tane standart potansiyel parametresiyle ilgilenilir (Skriver 1984). Bu standart potansiyel parametrelerini tercih etmemizin nedenlerinden birincisi, fiziksel olarak basit şekilde yorumlanabilmeleri, ikincisi ise de periyodik cetvel boyunca elementten elemente sistematik şekilde değişim göstermesidir.

LMTO yönteminde eldeki probleme uygun olarak seçilen belirli bir E_ν enerji aralığı ile ilgilenilir. Bu yüzden her l değeri için bir $E_{\nu l}$ değeri tanımlanır. Band problemi kendi içinde tutarlı olarak çözüldüğünde E_ν enerjisi ilgili bandın ağırlık merkezini temsil eder. Şimdi standart potansiyel parametrelerini ayrı ayrı ele alalım.

1. $\omega(-) \equiv \omega(-l - 1)$

Bu parametre, $E_{\nu l}$ 'ye göre bandın merkezini temsil eder:

$$C_l = E_{\nu l} + \omega_l(-) \quad (3.19)$$

Benzer şekilde kare-kuyu sözde potasiyel için

$$V_l = E_{\nu l} + \omega_l(+) \quad (3.20)$$

yazılabilir (Skriver 1984). Burada $-$ ve $+$ işaretleri $D = l$ ve $D = -l - 1$ sınır koşullarına karşılık gelir:

$$\omega(D) = -\frac{\dot{\phi}_\nu}{\phi_\nu} \frac{D - D_\nu}{D - D_\nu} \quad (3.21)$$

2. $S\Phi^2(+) \equiv S\Phi^2(-l - 1)$

Bu parametre, l bandının band genişliği ile orantılıdır:

$$W_l = S\Phi^2(-) \frac{(2l+1)^2}{l} \quad l \neq 0 \quad (3.22)$$

$$W_s = S\Phi^2(-) \left(\frac{\Phi(+)}{\Phi(-)} \right)^2 \left(\frac{\Phi(+)}{\Phi(-)} - 1 \right) \quad l = 0 \quad (3.23)$$

3. $\Phi(-)/\Phi(+) \equiv \Phi(-l - 1)/\Phi(l)$

Bu parametre, kanonik bandlardan enerji bandlarına geçişteki bir ölçeklemeyle ilişkilidir:

$$\omega(P) = \omega(-) + (1/2)S\Phi^2(-)\frac{P}{1-\gamma P} \quad (3.24)$$

$$\gamma = \frac{\Phi(-)}{\Phi(+)} [2(2l+1)]^{-1} \quad (3.25)$$

4. $\langle \dot{\Phi}_\nu^2 \rangle^{-1/2}$

Bu parametre, enerji aralığının genişliğini belirler:

$$E_\nu - (1/2) \langle \dot{\Phi}_\nu^2 \rangle^{-1/2} \leq E(D) \leq E_\nu + (1/2) \langle \dot{\Phi}_\nu^2 \rangle^{-1/2} \quad (3.26)$$

Çizelge 3.1. Bakır metali için kendi içinde tutarlı potansiyel parametreleri

($S = 2.666$ a.u.)

l	E_ν	$\omega(-)$	$S\Phi^2(-)$	$\Phi(-)/\Phi(+)$	$\langle \dot{\Phi}_\nu^2 \rangle^{-1/2}$
s	0.231796	0.097167	0.334631	0.844662	0.237580
p	0.380960	0.946274	0.317099	0.670629	0.169170
d	0.441338	0.010315	0.018168	0.033811	1.609990

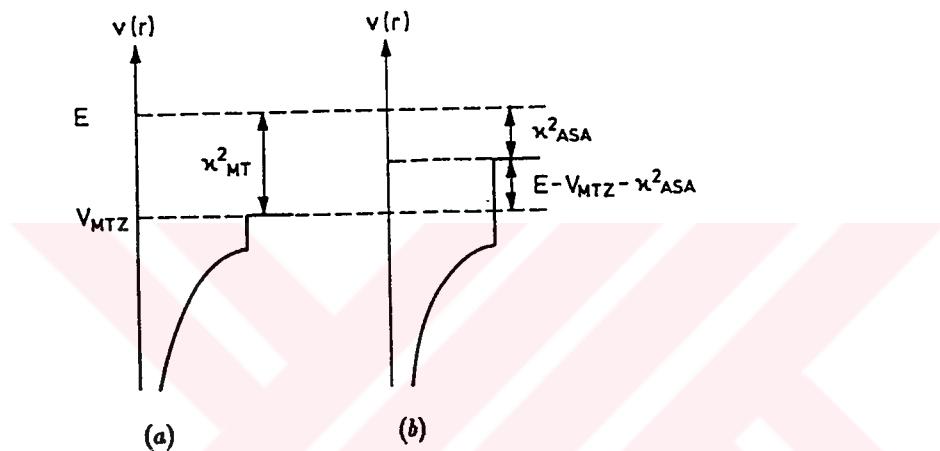
3.2. Atomik Küre ve Sabit Kor Yaklaşımları

Bu yaklaşımı gerek duymamızın nedeni yapı sabitlerinin $\kappa^2 = E - V_{MTZ}$ 'e şeklinde enerjiye bağımlı olmasıdır. Bu yaklaşım temelde iki yaklaşımın birleştiriminden oluşur.

Birincisi, kısmi dalganın uzantısının kinetik enerjisi olan κ^2 niceliği E 'den bağımsız

olarak sabit bir değerde tutulur. İkincisi ise Wigner-Seitz atomik çok yüzlüsü yaklaşık olarak S yarıçaplı bir atomik küre olarak alınır. Öyle ki bu kürenin hacmi çok yüzlünün hacmine eşit olsun.

ASA'da κ^2 'yi uygun bir değerde sabit tutarak MT küresi dışındaki potansiyeli V_{MTZ} yerine $E - \kappa^2$ alırız. Bu yaklaşımın iyi olup olmadığı ara bölgedeki kısmının dalga boyuna bağlıdır.



Şekil 3.2. (a) Muffin-tin yaklaşımında ara bölgedeki κ^2 enerjisi.

(b) Atomik küre yaklaşımında ara bölgedeki κ^2 enerjisi

Bu yaklaşımla ara bölgenin dalga boyu, ara bölge genişliği olan $(S_E - S_{MT})$ 'den çok büyük olur (Andersen 1973):

$$2\pi/k_F = 2\pi S(9\pi/4)^{-1/3} \approx 10(S_E - S_{MT}) \quad (3.27)$$

Sabit kor yaklaşımında ise kor yük yoğunluğunun atomik hacimden bağımsız olduğu varsayılmıştır (Fritzsche ve Gu 1993). Doğal olarak bu yaklaşımın güvenilirliği, valans ve iletim bandı kenarları arasındaki enerji ayrimına bağlıdır. Bir çok metal için kor durumları, valans durumlarından yaklaşık 2 Ry. kadar aşağıda bulunduğuundan sabit kor yaklaşımı periyodik cetveldeki çok sayıda metal için güvenilir bir şekilde kullanılabilir.

3.2.1. Atomik küre ve ASA

MT potansiyeli olarak Şekil 3.1. alınarak MT küresi üzerinde dalga fonksiyonlarını çakıştırmak suretiyle (3.16) MT yörüngesi oluşturulmuştur. Ayrıca LMTO üst üste gelme integralleri sadece MT küresi üzerinden alınmaktadır. Şimdi atomik küre yaklaşımında son adımı atalım. Yarıçapı $(4\pi/3)S^3 = \Omega$ denklemiyle tanımlanan atomik küreyi MT küresi olarak alalım. Böyle bir durumda uzaydaki temel birim atomik çok yüzlü ile aynı hacime sahip atomik küre olacak ve hacimsel olarak ara bölge ortadan kalkacaktır. (3.11) denklemiyle uyumlu herhangi bir κ^2 kinetik enerjisi seçilirken ASA'da $\kappa^2 = 0$ seçilir:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] r\psi_l(E, r) = 0 \quad (3.28)$$

(3.28) Schrödinger denklemi atomik yarıçapa kadar integre edilir. Bunu yaparken kendi içinde tutarlı hesaplamlardaki kullanışlılığı açısından S yarıçaplı MT potansiyeli kullanılır. Böyle olunca hücre üzerinden alınan tüm integraller atomik küre üzerinden integrallere dönüşür. MT küresi ile atomik küre arasındaki bölgeden gelen katının büyüklüğü yaklaşık olarak

$$\langle \phi | V_{MTZ} - E + \kappa^2 | \phi \rangle_I = (V_{MTZ} - E + \kappa^2) \frac{1}{3} S^3 \phi^2(S) \frac{\Omega_I}{\Omega} \quad (3.29)$$

şeklinde verilir. Sıkı paketlenmiş fcc ve bcc yapılarda ara bölgenin kesirsel hacmi Ω_I/Ω , sırasıyla, 0.26 ve 0.32 olup geniş s ve p bandları için belirgindir.

3.2.2. ASA'da MT yörüngeleri

$\kappa^2 = 0$ durumunda ara bölgedeki enerji bağımlılığı ortadan kalkar. Bu durumda enerjiden bağımsız MT yörüngesi,

$$\chi_L(\mathbf{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \left\{ \begin{array}{ll} \phi_l(-l-1, r) / [\sqrt{S/2} \phi_l(-l-1)] & r \leq S \\ N(r/S) / \sqrt{S/2} & r \geq S \end{array} \right. \quad (3.30)$$

şeklini alır. Burada birleştirilmiş küresel Bessel ve Neumann fonksiyonları şu şekilde tanımlanır:

$$J_l(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \phi_l(l, r) / [\sqrt{S/2} \phi_l(l)] & r \leq S \\ (r/S)^l / \sqrt{S/2} & r \geq S \end{array} \right. \quad (3.31)$$

$$N_l(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|/S) i^l Y_l^m(\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{R}}) = \left\{ \begin{array}{ll} - \sum_{L'} \frac{\Phi_{L'}(l', \mathbf{r} - \mathbf{R})}{2(2l'+1)\Phi_{l'}(l')} g_{L'L} \left(\frac{S}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \right)^{l''+1} & \{ \begin{array}{l} |\mathbf{r} - \mathbf{R}'| \leq S \\ \forall \mathbf{R}' \neq \mathbf{R} \end{array} \} \\ \cdot \left[\sqrt{4\pi} i^{l''} Y_{l''}^{m''}(\mathbf{R} \cdot \hat{\mathbf{R}}') \right]^* & \\ \left(|\mathbf{r} - \mathbf{R}'|/S \right)^{-l-1} & \text{diğer durumlarda} \end{array} \right. \quad (3.32)$$

Burada $g_{L',L}$ çarpanı Gaunt katsayıları cinsinden

$$g_{l'm',lm} = \frac{-2(2l''-1)!!}{(2l'-1)!!(2l-1)!!} \sqrt{2l''+1} c^{l''}(l'm'; lm) \quad (3.33)$$

ifade edilir. Burada $l'' = l' + l$, $m'' = m' - m$ ve $(-1)!! = 1$ 'dir.

Merkezi \mathbf{R} 'de bulunan enerjiden bağımsız MT yörüngesi $\chi_L(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ o şekilde oluşturulmuştur ki uzantısı merkezi \mathbf{R}' 'de bulunan küre içindeki kor durumlarına orta-gonalıdır.

Enerjiden bağımsız MT yörüngelerinin Bloch toplamı,

$$\chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \chi_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (3.34)$$

şeklinde verilir. MT yörüngelerinin Bloch toplamının orjinindeki küre içinde geçerli tek-merkez açılımı ise

$$\chi_L^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\Phi_L(-l-1, \mathbf{r})}{\sqrt{S/2\Phi_l(-l-1)}} - \sum_{L'} \frac{\Phi_{L'}(l', \mathbf{r})}{2(2l'+1)\sqrt{S/2\Phi_{l'}(l')}} S_{L'L}^{\mathbf{k}} \quad (3.35)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Burada ilk terim $\mathbf{R}' = 0$ konumunda bulunan küreden gelen katkıdır. İkinci terim ise kristalde diğer tüm durumlardan gelen uzantıların toplamıdır. $S_{L'L}^{\mathbf{k}}$ normalize yapı sabiti matrisi olup

$$S_{L'L}^{\mathbf{k}} = g_{L',L} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} (S/R)^{l''+1} \left[\sqrt{4\pi} i^{l''} Y_{l''}^{m''}(\hat{\mathbf{R}}) \right]^* \quad (3.36)$$

şeklinde elde edilir.

Bu yapı sabitleri enerjiden bağımsızdır ve bu durum hesaplama açısından uygundur. $\kappa^2 = 0$ seçimi sayesinde yapı sabitleri örgünün düzgün bir ölçeklemesi altında değişmez hale gelir. Bu sayede belirli bir kristal yapısı için bir kez hesaplamaları yeterlidir. Yapı sabitleri hem hacimden hem de enerjiden bağımsız olduklarıdan dolayı kanonik yapı sabitleri olarak da adlandırılır.

3.2.3. İzdüşümlü durum yoğunluğu ve elektron yoğunluğu

Bu kesimde enerji bandlarından doğrudan elde edilecek bazı niceliklerden söz edilecektir. Genel olarak ters örgüde durum yoğunluğu eğrisi düzgündür. Brillouin bölgesi içinde her band ilkel birim hücre başına bir durum içerir.

Durum yoğunluğu enerjinin fonksiyonu olarak şu şekilde verilir:

$$N_\sigma(E) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_j \int_{BZ} \delta [E - E_j(\mathbf{k})] d\mathbf{k} \quad (3.37)$$

Burada eğer potansiyel elektronun σ spinine bağlı değilse 2 çarpanı da yer almalıdır.

Spin başına düşen durum sayısı ise

$$n_\sigma(E) = \int^E N_\sigma(E') dE' \quad (3.38)$$

şeklindedir. Buna göre dolu ve boş durumları birbirinden ayıran E_F Fermi düzeyi şu şekilde bulunur:

$$n = \sum_\sigma \int^{E_F} N_\sigma(E) dE \quad (3.39)$$

Burada n , kristal örgüdeki ilkel birim hücre başına düşen elektron sayısıdır.

Çoğunlukla enerji bandlarının dağılımından çok sadece durum yoğunluğu eğrisi veya spin başına l -izdüşümlü durum yoğunluğu,

$$N_l(E) = (2\pi)^{-3} \Omega \sum_j \int_{BZ} d\mathbf{k} \sum_m |b_{lm}^{j\mathbf{k}}|^2 \delta [E - E_j(\mathbf{k})] \quad (3.40)$$

ile ilgilenilir. ϕ_l kısmi dalgaları ise atomik çok yüzlü veya küre içinde 1'e normalizedir. Bu durumda atomik küre içinde küresel ortalaması alınmış iletim elektronlarının yoğunluğu,

$$n(r) = (4\pi)^{-1} \sum_l \int_{E_F}^{\infty} \phi_l^2(E, r) 2N_l(E) dE \quad (3.41)$$

şeklinde bulunur.

Bir tek-elektron potansiyelini oluşturmak için gerekli tek nicelik elektron yoğunluğu olduğuna göre l -izdüşümlü durum yoğunlukları kendi içinde tutarlı enerji band hesaplamaları için gerekli tüm yapısal bilgiyi içerir.

Taylor serisi yardımıyla bu ifade izdüşümlü durum yoğunluklarının momentleri cinsinden bir açılım olarak yazılabilir (Skriver 1984):

$$4\pi n(r) = \sum_l \left\{ \begin{aligned} & \phi_{\nu l}^2(r) n_l + 2\phi_{\nu l}(r) \dot{\phi}_{\nu l}(r) \int_{E_F}^{\infty} 2N_l(E)(E - E_{\nu l}) dE \\ & + [\dot{\phi}_{\nu l}(\ddot{\phi}) + \ddot{\phi}_{\nu l}(r)\phi_{\nu l}(r)] \int_{E_F}^{\infty} 2N_l(E)(E - E_{\nu l})^2 dE + \dots \end{aligned} \right\} \quad (3.42)$$

Burada ilk terim küredeki net yüke katkıda bulunmaktadır. İkinci ve üçüncü terimler ise bandın $E_{\nu l}$ civarındaki genişlemesi nedeniyle yükteki radyal yerdeğiştirmeyi temsil etmektedir. l elektronlarının sayısı,

$$n_l = \int_{E_F}^{\infty} 2N_l(E) dE \quad (3.43)$$

olup 2 çarpanı spinden gelmektedir. (3.42) yardımıyla,

$$4\pi \int_0^S n(r) r^2 dr = \sum_l n_l \quad (3.44)$$

bulunur.

3.2.4. Kendi içinde tutarlı band yapısı problemi

Yoğunluk fonksiyoneli formalizminde sabit bir V_{ext} dış potansiyeli içinde hareket eden ve etkileşen M tane elektrondan oluşan sistemin hamiltoniyeni şu şekilde alınır:

$$\begin{aligned} H &= T + U + V \\ &= \sum_i^M (-\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^M \sum_i^M \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^M V_{ext}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.45)$$

Burada T kinetik enerji, U elektron-elektron itici Coulomb etkileşmesi ve V ise sabit çekirdeklerle olan elektrostatik etkileşmeyi de içeren dış potansiyelle etkileşme terimidir.

Hohenberg ve Kohn (1964) ilk olarak dış potansiyelin sadece elektron yoğunluğu $n(\mathbf{r})$ 'nin bir fonksiyonu olduğunu gösterdiler. Bu durumda Φ taban durumu ile aşağıdaki enerji fonksiyonelleri de sadece $n(\mathbf{r})$ 'nin fonksiyonlarıdır:

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = F[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.46)$$

$$F[n] = \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle \quad (3.47)$$

Ayrıca Hohenberg ve Kohn (1964) $F[n]$ fonksiyonelini şu şekilde tanımladılar:

$$F[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{2n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[n] \quad (3.48)$$

Buradaki $G[n]$, kinetik enerji ve gerçek etkileşme enerjisi toplamıyla Hartree etkileşmesi arasındaki farkı temsil etmektedir. (3.47) ve (3.48)'e göre $F[n]$ ve $G[n]$

elektron yoğunluğunun evrensel fonksiyonlarıdır. Her dış potansiyel ve her elektron sayısı için geçerlidir. (3.47) ifadesindeki enerji fonksiyoneli doğru taban durumu yoğunluğu için minimum değerini yani taban durumu enerjisi değerini alır.

Eğer $F[n]$ evrensel fonksiyonu biliniyorsa bu varyasyonel ilkeyi kullanarak herhangi bir dış potansiyel için sistemin taban durumu enerjisi ve yoğunluğu kolayca bulunur. Ne yazık ki bu fonksiyonlar bilinmemektedir ve çok elektron probleminin tüm zorluğu bunun belirlenmesi ile ilişkilidir.

Bu teoremlerin hepsi etkileşmeyen elektron sistemine de uygulanabilmektedir. Böyle bir sistemin Hamiltonyeni,

$$\begin{aligned} H_s &= T + V \\ &= \sum_i^M (-\nabla_i^2) + \sum_i^M V_s(\mathbf{r}_i) \end{aligned} \quad (3.49)$$

şeklindedir. Bu sistemin taban durumu Φ_s , aşağıdaki tek parçacık Schrödinger denklemının çözümlerinden yararlanarak oluşturulur:

$$[-\nabla^2 + V_s(\mathbf{r})] \psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_j(\mathbf{k}) \psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (3.50)$$

Bu durumda elektron yoğunluğu,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j\mathbf{k}}^{dolu} |\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 \quad (3.51)$$

bağıntısından elde edilebilir. Buradan hareketle Kohn ve Sham (1965) etkileşmeyen elektronlar sistemini gerçek sistemle birlikte ele alarak $V_s(\mathbf{r})$ dış potansiyelini o şekilde belirlediler ki, (3.51) ifadesi gerçek sistemin de taban durumu yoğunluğu olsun. Bu yolu izlemek için önce $G[n]$ şu şekilde yazılır:

$$G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (3.52)$$

Burada $T_s[n]$, yoğunluğu $n(\mathbf{r})$ olan etkileşmeyen elektronlar sisteminin kinetik enerjisidir:

$$\langle \Phi_s | T | \Phi_s \rangle = \sum_{j\mathbf{k}}^{dolu} \psi_j^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) (-\nabla^2) \psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.53)$$

$E_{xc}[n]$ ise değiştokuş-korelasyon enerji fonksiyonelidir. Sonuçta yapılan iş iki terimi birbirinden ayırmaktır. Yani (3.48) denklemindeki Hartree terimi ile (3.52) kinetik enerji terimi $E_{xc}[n]$ ile tanımlanan terimden ayrılmış olur. İlk iki terim etkileşen sistemle ilgili tayin edici rol oynar. $E_{xc}[n]$ terimi ise etkileşmeyen sistemle gerçek sistemin kinetik enerji farkını artı gerçek etkileşme enerjisi Hartree katkısı arasındaki farkı temsil etmektedir.

Yavaş değişen yoğunluklarda ve yüksek yoğunluk limitinde $E_{xc}[n]$ terimi,

$$E_{xc}[n] = \int \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.54)$$

şeklinde elde edilir. Bu ifade yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) olarak adlandırılır. Burada $\epsilon_{xc}(n)$, değiştokuş-korelasyon enerji yoğunluğu olup n yoğunluklu homojen bir elektron gazından elde edilebilir. Yukardaki varsayımları bir araya toplarsak enerji fonksiyonunu şu şekilde yazabiliriz:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_s | H | \Phi_s \rangle &= \langle \Phi_s | T | \Phi_s \rangle \\ &= \int \left\{ \frac{1}{2} \int \frac{2n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mathbf{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) \right\} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.55)$$

Bu ifade $n(\mathbf{r})$ yoğunluğuna göre varyasyonel olarak minimum hale getirilerek etkin tek parçacık Schrödinger denklemi elde edilir:

$$\left\{ -\nabla^2 + \int \frac{2n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mathbf{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{xc}(n(\mathbf{r})) \right\} \psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_j(\mathbf{k}) \psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (3.56)$$

Bu ifade (3.50) ifadesi ile karşılaştırıldığında elektronların şu etkin potansiyel içinde hareket ettiği görülür.

$$V_s(\mathbf{r}) = \int \frac{2n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mathbf{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (3.57)$$

Burada ilk terim klasik Hartree potansiyeli veya elektron-elektron itici etkileşme terimi, ikinci terim çekirdeklerden gelen Coulomb çekici etkileşmesini de içeren dış potansiyel, son terim ise değiştokuş-korelasyon potansiyelidir ve şu şekilde verilir:

$$\mathbf{V}_{xc}n(\mathbf{r}) = \frac{d[n\epsilon_{xc}(n)]}{dn} \equiv \mu_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (3.58)$$

Burada μ_{xc} , $n(\mathbf{r})$ yoğunluklu homojen elektron gazının kimyasal potansiyelinin değiştokuş-korelasyon kısmıdır.

Bu potansiyelin değiştokuş kısmı $n(\mathbf{r})^{1/3}$ ile orantılıdır. ϵ_{xc} ve μ_{xc} için kullanılan bağıntılar Hedin ve Lundqvist (1971) tarafından verilmiştir. ϵ_{xc} ile μ_{xc} 'nin spin yoğunluk formalizmleri ise von Barth-Hedin (1972) ve Gunnarsson-Lundqvist (1976) tarafından verilmiştir.

Kendi içinde tutarlı band yapı probleminde (3.46) Hamiltoniyenindeki son terim olan dış potansiyel terimini bir Coulomb etkileşmesi olarak alınır.

$$V_c(\mathbf{r}) = - \sum_{\mathbf{R}} \frac{2Z}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \quad (3.59)$$

Bu etkileşme \mathbf{R} örgü vektörleri konumunda bulunan Z yüklü çekirdeklerle elektronlar arasındaki etkileşmedir. (3.46) ifadesine bir de çekirdekler arası itici etkileşme terimini eklersek,

$$V_n = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} \frac{2Z^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \quad (3.60)$$

olur. ASA'da elektron yoğunluğu S yarıçaplı küre içinde küresel simetrik olduğundan $n(\mathbf{r})$ 'yi şu şekilde yazabiliriz:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} n(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \theta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}| - S) \quad (3.61)$$

Burada $n(\mathbf{r})$ (3.41) veya (3.42) yapısındadır. İlkel birim hücre başına tek atom bulunması durumunda atomik küre içindeki elektronların sayısı Z 'dir. O halde (3.59) ve (3.60)'ü (3.61) enerji fonksiyoneline eklersek (3.61)'e göre elektrostatik etkileşmelerin çekirdekten kaynaklanan $(-\frac{2Z}{r})$ alanı ile bir etkileşmeye indirgendiğini dolayısıyla bunun dış potansiyel $V_{ext}(r)$ olduğu görülür.

Öte yandan bu etkileşme küre içinde sınırlı olduğundan aşağıdaki enerji fonksiyonelini atom başına minimize etmemiz gereklidir:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | H | \Phi \rangle &= \langle \Phi_s | T | \Phi_s \rangle_{ASA} \\ &+ \int_S \left\{ \frac{1}{2} V_H(r) - \frac{2Z}{r} + \epsilon_{xc}(n(r)) \right\} n(r) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.62)$$

Buradaki integraller S yarıçaplı atomik küre üzerinden alınmaktadır. $V_H(r)$, Hartree potansiyeli olup Poisson denkleminden ($\nabla^2 U(\mathbf{r}) = -8\pi n(\mathbf{r})$) yararlanılarak hesaplanabilir:

$$V_H(r) = \int_S \frac{2n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.63)$$

(3.62) denkleminin minimize edilmesi (3.50) yapısında tek-elektron Schrödinger denklemi verir. Bu ifade her atomik küre içinde geçerli olup etkin tek-elektron potansiyeli,

$$V_s(r) = V_H(r) - \frac{2Z}{r} + V_{xc}(n(r)) \quad (3.64)$$

şeklindedir. Böylece (3.50) ve (3.64) çözümlerini küreden küreye sürekli kılarka sonuçta söz konusu kristalin enerji band yapısını elde ederiz. Etkileşme sisteminin (3.53) ile verilen kinetik enerjisi, (3.50) ve (3.64)'e göre,

$$\langle \Phi_s | T | \Phi_s \rangle_{ASA} = \sum_{j\mathbf{k}}^{dolu} E_j(\mathbf{k}) - \int_S V_s(r)n(r)d\mathbf{r} \quad (3.65)$$

şeklinde yazılabilir. Böylece (3.62) toplam enerjisi,

$$\begin{aligned} \langle \Phi | H | \Phi \rangle &= \sum_{j\mathbf{k}}^{dolu} E_j(\mathbf{k}) - \int_S V_s(r)n(r)d\mathbf{r} \\ &+ \int_S \left\{ \frac{1}{2}V_H(r) - \frac{2Z}{r} + \epsilon_{xc}(n(r)) \right\} n(r)d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.66)$$

şekline dönüşür.

Bu ifadeye göre toplam enerji tek-elektron enerjilerinin toplamından oluşmaktadır. Burada önemli olan elektron yoğunluğunu ve (3.47,48)'e göre tek-elektron enerjilerinin toplamının bulunmasını sağlayan ve ayrıca (3.65) kinetik enerjisinin ikinci teriminde yer alan (3.64) etkin tek-elektron potansiyeli, sadece kendi içinde tutarlı bir çözüm elde edildiğinde (3.66) denklemi son terimindeki varyasyona tam olarak esittir. Böylece bu son terim (3.51) elektron yoğunluğu denklemi kullanılarak hesaplanır. (3.66) toplam enerjisindeki ikinci ve üçüncü terimleri birleştirmek için (3.64) denklemi kullanılmamalıdır.

(3.64) denklemiyle verilen etkin tek-elektron potansiyeli bulmak istediğimiz elektron yoğunluğununa bağlı olduğundan (3.50,51,58,63,64) denklemelerini kendi içinde tutarlı olacak şekilde çözmeliyiz. Bunun için önce Wigner-Seitz küresinin normalize edilmiş bir serbest elektron yoğunluğununa dayanan etkin bir tek-elektron potansiyeli alırız. (3.64) enerji band problemini LMTO (kesim 3.1. ve 3.2.) yöntemiyle çözeriz. Daha sonra (3.42) yardımıyla bir elektron yoğunluğu elde ederiz. (3.58) ve (3.58)'in spin yoğunluk formalizm denklemelerinin (Gunnarsson ve Lundqvist 1976) parametrize edilmiş şekillerinden ve (3.63) denkleminden yararlanarak yeni bir tek-elektron potansiyeli oluştururuz. Bu döngü kendi içinde tutarlı hale gelinceye kadar tekrarlanır.

Bu formalizm yardımıyla toplam enerjileri hesaplayabiliriz. Ancak toplam enerjiye kor düzeylerinden çok büyük bir katkı (binlerce Rydberg mertebesinde) gelir. Ayrıca (3.66) denklemine göre tek-elektron enerjilerinin toplamını bulmaya ilişkili basit bir bağıntı yoktur. Tam hesaplamlar bize göstermiştir ki valans durumları için tek-elektron enerjilerinin toplamı fiziksel açıdan önemlidir. Böyle olunca toplam enerjinin kendisi yerine toplam enerjinin farklarını hesaplarsak kor düzeylerinden gelen katkılar birbirini götürecektil. Bu nedenle toplam enerjinin kendisi yerine toplam enerjinin türevlerini hesaplamayı yeğleriz. Gerçekte atomların hatalı yerdeğiştirmesine bağlı olarak toplam enerjideki değişim tek-elektron enerjileri toplamındaki farktan yararlanarak hesaplanabilir:

$$\begin{aligned}
dU &= \langle \Phi | H | \Phi \rangle \\
&= \delta \int_{E_F}^{E_F} E^2 N(E) dE \\
&\quad + \{ \epsilon_{xc}(n(S)) - V_{xc}(n(S)) \} 4\pi S^2 n(S) dR
\end{aligned} \tag{3.67}$$

Burada birinci terim,

$$\begin{aligned}
\delta \int_{E_F}^{E_F} E^2 N(E) dE &= \delta \left[E_F n - \int_{E_F}^{E_F} n(E) dE \right] \\
&= - \int_{E_F}^{E_F} \delta n(E) dE
\end{aligned} \tag{3.68}$$

şeklinde tanımlanmıştır.

3.3. LMTO Bilgisayar Programları

Bu çalışmada kullanılan sk*lmto paketi, çok sayıda katı malzemenin taban durumu özelliklerini hesaplamaya yarayan bir bilgisayar programları topluluğudur. Hal denklemi, örgü sabitleri, sıkıştırılabilirlik, manyetik moment gibi niceliklerin hesaplanması sağlayan bu paket aynı zamanda yarı iletkenlerin, metallerin ve bileşiklerin kristal yapı kararlılıklarının da tayin edilmesini sağlar.

Bu program paketi, yerel-yoğunluk tek-elektron teorisine dayalı olup elektronik yapı problemini kendi içinde tutalı bir şekilde LMTO yöntemiyle çözer. Paketteki programlar standart FORTRAN 77 diliyle yazılmış olup IBM uyumlu bilgisayarlarda kullanabilecek şekilde düzenlenmiştir. LMTO paketi temelde 6 tane programdan oluşmaktadır. Bu programlar ve fonksiyonları Çizelge 3.2.'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2. LMTO programları ve fonksiyonları

Program İsmi	Fonksiyon
STR	Yapı sabitlerini hesaplar
COR	Atomik kütüre yaklaşımı ile ilgili düzeltme terimlerini hesaplar
ATOM	SCFC programının çalışması için gerekli atomik yük yoğunluklarını hesaplar
BAND	Elektronik enerji band yapısını verir
DDNS	Durum yoğunluklarını hesaplar
SCFC	Potansiyel parametreleri ile yük yoğunluklarını güncelleştirerek kendi içinde tutarlı olarak toplam enerjiyi hesaplar

Herhangi bir tek atomlu metal için kendi içinde tutarlı enerji band hesabı şu şekilde yapılır (Şekil 3.3): Herhangi bir elementin belli bir kristal yapısı için önce STR programı yardımıyla bu kristalle ilgili yapı sabitleri hesaplanır. Programın hesapladığı yapı sabiti matrisleri Brillouin bölgesinin indirgenemez kısmındaki uygun bir kafes üzerine dağılmıştır. STR programı için temel girdi kristalin yapısı, ilkel birim hücredeki atom sayısı ve onların konumlarıdır. ASA ile ilgili yaklaşıklıkları gidermek için COR programı yardımıyla düzeltme terimleri de hesaplanabilir. STR ve COR programları belirli bir kristal yapı için sadece bir kez çalıştırılır. Bunlara ek olarak SCFC programının çalıştırılabilmesi için gerekli atomik yük yoğunluklarını hesaplayan ATOM programı da sadece bir kez çalıştırılır.

Band hesabındaki ilk adım BAND programının çalıştırılması için gerekli başlangıç potansiyel parametrelerini oluşturmaktır. BAND programı, bu başlangıç potansiyel parametreleri kullanılarak çalıştırıldıktan sonra DDNS programı yardımıyla durum yoğunlukları ve SCFC programlarıyla da atom başına toplam enerji hesaplanır. SCFC'deki hesaplama yeni potansiyel parametreleri üretir. Bu yeni potansiyel parametreleri yardımıyla yeniden BAND programı çalıştırılarak band iterasyon döngüsü kapalı hale getirilir. SCFC programındaki enerji ölçümleme iterasyonu o kadar verimlidir ki bir kaç band iterasyonu sonucunda potansiyel parametreleri ve toplam enerji kendi içinde tutarlı hale gelir.

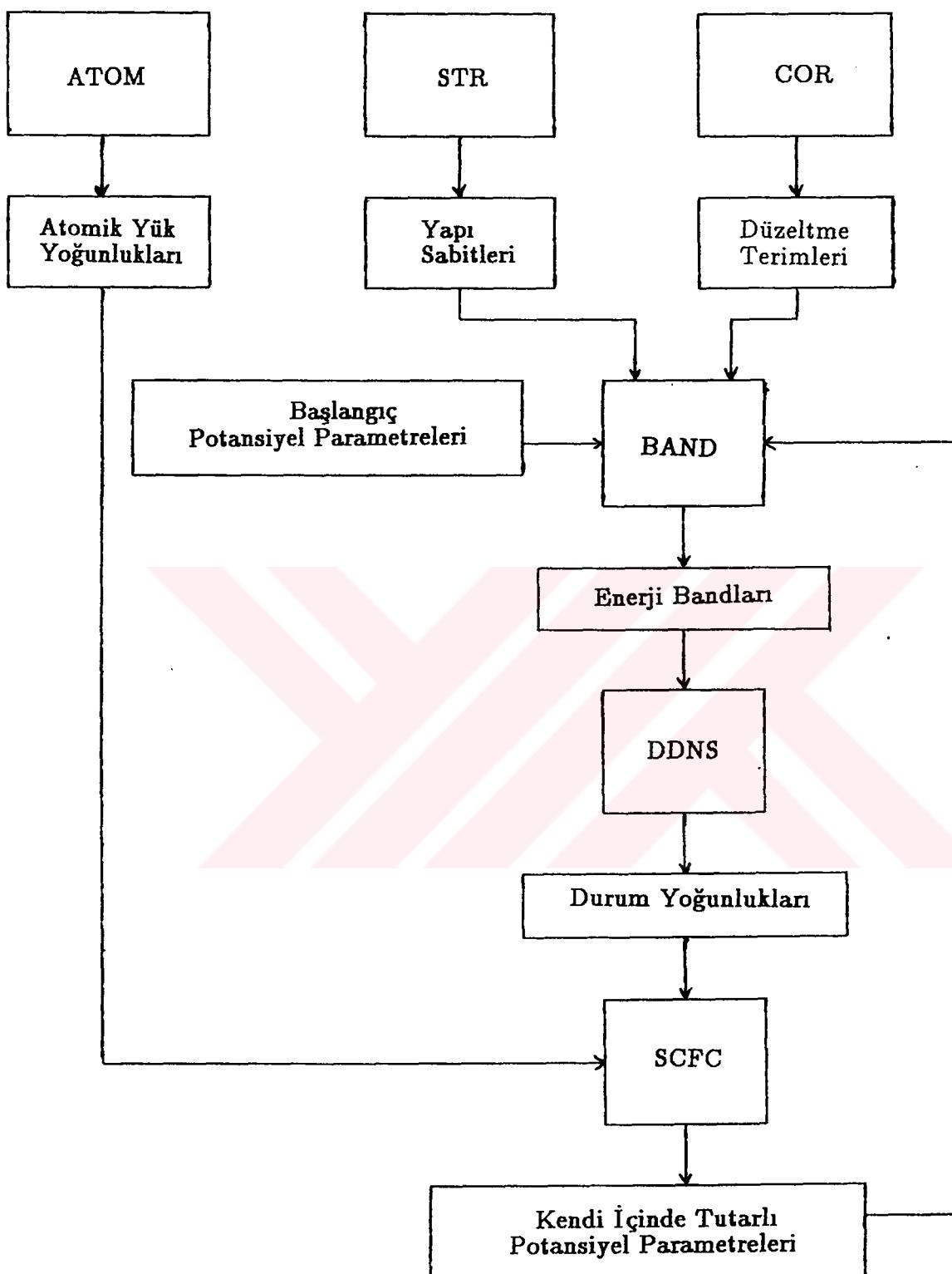
Özetlenecek olursa kendi içinde tutarlılık işlemi iki iterasyon döngüsünden oluşmaktadır. Birincisi, enerji ölçeklemesine dayanır ve SCFC içerisinde yer alır. İkincisi ise band hesaplamasına dayanır ve bu yüzden de BAND, DDNS ve SCFC programlarının çalıştırılmasını gerektirir. Birden fazla band iterasyonu sonucunda hesaplanan toplam enerji değeri, bir önceki iterasyondaki enerji değeriyle karşılaştırılır. Eğer yakınsama görünürse bu noktada hesaplama durdurulur. Yakınsama yoksa yeni potansiyel parametreleriyle yakınsama oluncaya kadar band iterasyon döngüsüne devam edilir.

Kristal yapısı belirli bir metal için kendi içinde tutarlı olacak şekilde birden fazla farklı Wigner-Seitz hacim değerine karşılık toplam enerji değerleri elde edilir. Toplam enerjinin Wigner-Seitz hacmine göre değişimi şu şekilde alınabilir (Tuğluoğlu 1994):

$$E(V) = a + bV + cV^2 + dV^3 \quad (3.69)$$

Burada a , b , c ve d sabit değerlerdir. Enerjinin hacme göre birinci türevinden denge konumundaki Wigner-Seitz hacim değeri bulunur. Bu hacim değerinden yararlanarak kristal yapısı belirli metalin örgü sabiti ve Wigner-Seitz yarıçapı bulunur. Enerjinin ikinci türevinden yararlanarak da hacim modülü ve sıkıştırılabilirlik değerleri hesaplanabilir.

Son olarak sk*lmto program paketinin bir bilgisayarda çalıştırılabilmesi için gerekli donanım özelliklerinden bahsedelim. Bu çalışmada kullanılan bilgisayar Pentium II IBM uyumlu bir kişisel bilgisayardır. Hızı 200 MHz olup 128 MB Ram ve 2.0 GB hard diske sahiptir. Kullanılan derleyici Lahey F77L3 olup paketteki dosyaların oluşturduğu gerek .EXP dosyaları gerekse de çıktı dosyaları yaklaşık 5 MB yer tutmaktadır. İşletim sistemi DOS 7.02 olup Q editörü kullanılmıştır.



Band iterasyon döngüsü

Şekil 3.3. LMTO yöntemi ile tek atomlu bir metalin taban durumu
özelliklerinin kendi içinde tutarlı bir şekilde hesaplanması
ait bilgisayar programlarının akış diyagramı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Li, Na ve K İçin Toplam Enerji Hesaplamalarında Farklı Değiştokuş-Korelasyon Potansiyellerinin Etkisi

4.1.1. Giriş

Son yıllarda alkali metallerin taban durumu özelliklerinin (örgü parametresi, hacim modülü, kararlı kristal yapı) büyük bir duyarlılıkla hesaplanabildiği ve bunun için atom başına toplam enerji değerlerinin atomik hacmin fonksiyonu olarak hesaplanmasıının yeterli olduğu ortaya çıkmıştır. (Skriver 1985, Dacorogna ve Cohen 1986, Moruzzi vd 1988, Sigalas vd 1990, Boettger vd 1992). Bununla birlikte bazı metaller için yerel yoğunluk yaklaşımına (LDA) dayanan hesaplamaların deneyle uyuşmayan sonuçlar verdiği de görülmektedir (Papaconstantopoulos ve Singh 1992). Öte yan- dan farklı band yapısı hesaplama tekniklerinin, özellikle bcc - fcc enerji farkları için, benzer sonuçlar oluşturmadığı da bir gerçekdir (Boettger vd 1992). Bu çalışmanın amacı Li, Na ve K'un yapısal özelliklerini farklı değiştokuş-korelasyon potansiyelleri (ECP) yardımıyla belirleyerek tartışmaktadır (Tuğluoğlu ve Mutlu 1996a).

4.1.2. Hesaplama işlemleri

Bu amaçla Bölüm 3'de sunulan LMTO-ASA yönteminden yararlanılmıştır, ancak hesaplamalarda atomik küre yaklaşımına düzeltme terimleri (yani COR programı) dikkate alınmamıştır. Hesaplamalarda Brillouin bölgesinin indirgenemez kısmındaki (IBZ) k-noktalarının sayısı, fcc yapı için 240, bcc yapı içinse 285 olarak alınmıştır. Tüm hesaplamalar kendi içinde tutarlı olup bu kriter, toplam enerji değerleri için ± 0.001 mRy. kadardır. Tüm hesaplamalar Li, Na ve K'un 10 farklı Wigner-Seitz yarıçapı (S) için tekrarlanmış ve sadece fcc ile bcc yapılar dikkate alınmıştır. Belirli bir metal için toplam enerji (E) değerleri atomik hacmin fonksiyonu olarak elde edildikten sonra $E(V)$ eğrisi, verileri kübik bir polinoma çakıstırarak bulunmuş ve bu eğriden yararlanılarak denge hacmi (V_0), denge örgü sabiti (a_0), denge W-

S yarıçapı (S_0), taban durum toplam enerjisi (E_0) ve hacim modülü (B) hesaplanmıştır. E_0 'a karşılık gelen değiştokuş enerjisini (E_{xc}) belirlemek için, gözönüne alınan S_0 değerinde enerji band hesabı tekrarlanmıştır. Farklı ECP'lerin etkisini araştırmak içinse tüm hesaplamalar Çizelge 4.1. 'de sunulan ECP'ler kullanılarak tekrarlanmıştır.

Çizelge 4.1. Bu çalışmada kullanılan değiştokuş-korelasyon potansiyelleri (ECP'ler)

ECP	Kısaltma	Kaynak
Barth-Hedin	B-H	(von Barth ve Hedin 1972)
Barth-Hedin-Janak	BHJ	(Janak vd 1975)
Ceperley-Alder	CA	(Ceperley ve Alder 1980)
Wigner exchange	WXC	(Wigner 1934)
Langreth-Perdew-Mehl	LPM	(Langreth vd 1977)
Vosko-Wilk-Nusair	VWN	(Vosko vd 1980)

4.1.3. Sonuçlar ve tartışma

Hesaplanan yapısal özellikler ile hacim modülleri Li, Na ve K için, sırasıyla, Çizelge 4.2., 4.3. ve 4.4.'de sunulmuştur. Karşılaştırma amacıyla deneysel değerler de (Kittel 1996) ilgili çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 4.2. Lityum metali için farklı kristal yapılarında ve farklı değiştokuş-korelasyon potansiyelleri (ECP) kullanılarak elde edilen denge örgü sabiti (a_0) ve hacim modülü (B) değerleri. Burada $\Delta E_0 = E_0(fcc) - E_0(bcc)$ olup $\Delta E_{0xc} = (E_0 - E_{xc})_{fcc} - (E_0 - E_{xc})_{bcc}$ 'dir

ECP	Yapı	$a_0(\text{\AA})$	$B(\text{kbar})$	$\Delta E_0(\text{mRy})$	$\Delta E_{0xc}(\text{mRy})$
B-H	fcc	4.205	168.5	-0.130	-8.60
	bcc	3.342	168.5		
BHJ	fcc	4.231	161.5	-0.119	-0.33
	bcc	3.362	161.7		
C-A	fcc	4.230	160.0	-0.122	-0.43
	bcc	3.362	159.3		
WXC	fcc	4.298	140.2	-0.099	-0.37
	bcc	3.415	141.2		
LPM	fcc	4.374	174.7	-0.052	-0.13
	bcc	3.474	175.1		
VWN	fcc	4.231	160.6	-0.121	-7.62
	bcc	3.362	160.9		
Deney	bcc	3.491	116.0		

Lityum için (Çizelge 4.2.) kullanılan tüm ECP'ler fcc yapının, bcc'ye göre daha kararlı bir yapı olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sonuç deneyle uyusmakla birlikte hesaplanan ΔE_0 değerleri oldukça farklıdır: en küçük değer LPM için, en büyük değer ise B-H için elde edilmiştir. Benzer şekilde fcc için a_0 değerleri de 4.21Å ile 4.37Å arasında değişmekte olup literatürde hesaplananlarla uyuşumludur (Dacorogna ve Cohen 1986, Sigalas vd 1990). Lityum için bcc yapıda elde edilen a_0 değerleri de 3.34Å ile 3.47Å arasında değişmekte olup deneysel değere (3.491Å) en yakın sonuç LPM formaliziminde ortaya çıkmaktadır (3.474Å). Bu değer, Dacorogna ve Cohen (1986)'in hesapladıkları 3.40Å değerine göre deneyle daha fazla uyusmaktadır. Hacim modülü değerleri de benzer bir dağılım göstermekte olup bcc Li için, WXC formaliziminde elde edilen 141 kbar değeri, LAPW hesaplamalarına (Sigalas vd 1990) göre deneysel değer olan 116 kbar'a daha yakındır. Çizelge 4.2.'nin son sütununda, Kesim 4.1.2.'de belirtilen $(E_0 - E_{xc})$ farkları sunulmuştur. Bu niceilik de ΔE_0 gibi negatif olup Lityum'un kararlı kristal yapısının bcc'ye göre daha sıkı-paketlenmiş olduğunu (hcp veya fcc) doğrulamaktadır.

Çizelge 4.3. Sodyum metali için farklı kristal yapılarda ve farklı değiştokuş-korelasyon potansiyelleri (ECP) kullanılarak elde edilen denge örgü sabiti (a_0) ve hacim modülü (B) değerleri. Burada $\Delta E_0 = E_0(fcc) - E_0(bcc)$ olup $\Delta E_{0xc} = (E_0 - E_{xc})_{fcc} - (E_0 - E_{xc})_{bcc}$ 'dir. ΔE_{sifir} ise fcc - bcc enerji farkının hesaplanmasıında sıfır-nokta hareketiyle ilgili düzeltmenin yer aldığı göstermektedir

ECP	Yapı	$a_0(\text{\AA})$	$B(\text{kbar})$	$\Delta E_0(\text{mRy})$	$\Delta E_{sifir}(\text{mRy})$	$\Delta E_{0xc}(\text{mRy})$
B-H	fcc	5.055	164.9	0.122	-0.137	-0.064
	bcc	4.011	166.0			
BHJ	fcc	5.076	162.7	0.119	-0.140	-0.071
	bcc	4.027	163.8			
C-A	fcc	5.075	163.4	0.196	-0.151	-1.556
	bcc	4.037	161.6			
WXC	fcc	5.129	157.1	0.114	-0.148	-0.089
	bcc	4.070	157.6			
LPM	fcc	5.236	65.3	0.113	-0.051	-0.002
	bcc	4.155	65.8			
VWN	fcc	5.076	163.3	0.119	-0.138	-0.078
	bcc	4.027	164.6			
Deney	bcc	4.225	68.0			

Sodyum için (Çizelge 4.3.) kullanılan tüm ECP'ler bcc yapının fcc'ye göre daha kararlı olduğunu göstermeye olup bu sonuç deneyle uyusmamaktadır (Taylor ve Kagle 1963). Hem ASA'ya düzeltme terimlerini, hem de Madelung düzeltmelerini içermesine rağmen Skriver (1985)'da benzer bir sonuç bulmuştur. Bununla birlikte sıfır-nokta düzeltmelerinin (Tuğluoğlu ve Mutlu 1996b) hesaba katılması durumunda, Çizelge 4.3.'deki ΔE_{sifir} değerlerinden de açıkça görüldüğü gibi, Na'un kararlı kristal yapısı fcc (ya da hcp) olarak belirlenmiştir (Sigaras vd 1990). Öte yandan, bu düzeltmeler dikkate alınmasa bile ΔE_{0xc} değerlerinin tüm ECP'ler için negatif olduğu ve dolayısıyla Na'un kararlı kristal yapısının bcc'ye göre daha sıkı paketlenmiş olduğu (hcp veya fcc) açıkça görülmektedir. Hesaplanan hacim modülleri ise genellikle deneysel değerden çok büyük olup sadece LPM formalizmi deneyle uyusan bir sonuç vermektedir.

Çizelge 4.4. Potasyum metali için farklı kristal yapılarda ve farklı değiştokuş-korelasyon potansiyelleri (ECP) kullanılarak elde edilen denge örgü sabiti (a_0) ve hacim modülü (B) değerleri. Burada $\Delta E_0 = E_0(fcc) - E_0(bcc)$ olup $\Delta E_{0xc} = (E_0 - E_{xc})_{fcc} - (E_0 - E_{xc})_{bcc}$ 'dir

ECP	Yapı	a_0 (Å)	B (kbar)	ΔE_0 (mRy)	ΔE_{0xc} (mRy)
B-H	fcc	6.366	60.7	-0.005	0.045
	bcc	5.054	61.0		
BHJ	fcc	6.403	58.0	-0.004	0.082
	bcc	5.083	58.2		
C-A	fcc	6.406	57.7	0.001	0.082
	bcc	5.086	57.9		
WXC	fcc	6.478	37.3	-0.001	0.053
	bcc	5.142	49.9		
LPM	fcc	6.495	37.1	0.030	0.121
	bcc	5.156	36.9		
VWN	fcc	6.408	57.5	0.002	0.088
	bcc	5.087	57.7		
Deney	bcc	5.225	32.0		

Son olarak Potasyum için Çizelge 4.4.'ü incelediğimizde toplam enerji hesaplamalarında kullanılan ECP'nin rolü daha açık bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Potasyum'un denge kristal yapısı B-H, BHJ ve WXC formalizmlerine göre fcc, diğerlerine göre de bcc'dir. Öte yandan tipki Li ve Na'da olduğu gibi burada da ΔE_{0xc} 'nin, kararlı yapı hesaplamalarında anlamlı bir nicelik olduğu göze çarpmaktadır. Çizelge 4.4.'ün son sütunu dikkate alındığında Potasyum'un kararlı yapısının, deneyle uyumlu bir şekilde, bcc olduğu görülmektedir. Öte yandan K için hesaplanan örgü sabiti ve hacim modülü değerlerine baktığımızda deneyle en uyumlu sonucun, LPM formalizminin verdiği de ortaya çıkmaktadır.

Bu noktada taban durumu hesaplamalarını hem yoğunluk fonksiyoneli teorisinin (Bölüm 2) LDA yaklaşımı, hem de sayısal yaklaşım açısından tartışmak yerinde olacaktır. LMTO-ASA yönteminde katının toplam enerjisi, sabit kor yaklaşımında (Kesim 3.2.) hesaplanmakta olup bu yaklaşım, büyük kor enerjileri ile ilgili problemler dikkate alındığında en uygun yaklaşım olarak düşünülmektedir (Skriver 1982). Bununla birlikte deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki nicel uyumu tartışırken,

toplam enerjilerin büyük bir doğrulukla hesaplandığı kanısına varılmamalıdır. Genellikle problemin hem atomik, hem de katı kısmında aynı ECP'ler kullanılır; böylece her iki kısımda oluşan hataların birbirini yok etmesi amaçlanır. Diğer taraftan fonksiyonel yapıları aynı olsa bile değiştokuş-korelasyon ifadelerindeki parametreleri farklı olduğundan, farklı ECP'ler taban durumu enerjilerini öngörmektedir (Joubert 1998). Çizelge 4.2., 4.3. ve 4.4.'ü incelediğimizde sadece LPM formalizminin, tíkta ağır toprak-alkali metallerde olduğu gibi (Mutlu 1995a), diğerlerinden önemli ölçüde farklı sonuçlar verdiği görülmektedir. Bunun nedeni, Çizelge 4.1.'de sunulan ECP'ler arasında sadece LPM formalizminin homojen olmayan elektron gazını öngörmesi ve LDA'ya yerel olmayan düzeltmeleri içermesidir. Toplam enerjiyi karakterize eden anahtar nicelik EC enerjisi olup kullanılan ECP ile doğrudan ilgilidir (Moruzzi vd 1977, Callaway vd 1983).

Bu çalışmada toplam enerjinin mutlak değeriyle ilgili hataların birbirini yok etmesinden yararlanmak amacıyla E_0 yerine $E_0 - E_{xc}$ değerleri yapısal kararlılık hesaplamalarında kullanılmış ve bu niceliğin, farklı ECP'ler için deneyle uyuşumlu sonuçlar verdiği saptanmıştır.

Taban durumu hesaplamalarındaki diğer önemli bir özellik de $E(V)$ eğrisini elde etmedeki çakıştırma (fitting) işlemidir. Sayısal hesaplamalarda bu işlem temel rol oynamakla birlikte hesaplanan yapısal enerji farkları oldukça küçük olduğundan (Mutlu 1995b, Tuğluoğlu ve Mutlu 1996a) aynı veriler kullanılarak elde edilecek farklı durum fonksiyonlarının sonuçları nasıl etkileyeceği ayrı bir araştırmayı gerektireceğinden bu çalışmanın kapsamı dışında tutulmuştur.

Bu çalışmanın sonuçları arasında ASA'ya düzeltme terimleri eklenmediği sürece band yapısı hesaplama yöntemini doğruluğundan çok, kullanılan ECP'nin taban durumu özelliklerini belirlemeye temel rol oynadığının ortaya çıkmasıdır. Bu nedenle özellikle yapısal kararlılık hesaplamalarında taban durumu enerjisi ile değiştokuş-korelasyon enerjisi arasındaki farkın daha anlamlı bir nicelik olduğu, en azından alkali metaller için, ortaya konulmuştur.

4.2. Alkali Metallerin Yapısal Kararlılıklarının Tayininde Sıfır-Nokta Düzeltmeleriyle k-Nokta Örneklemesinin Etkisi

4.2.1. Giriş

Bir alkali metalin denge kristal yapısının, yoğunluk fonksiyoneli teorisinin (Bölüm 2) yerel yoğunluk yaklaşımına (LDA) dayanan elektronik yapı hesaplamalarıyla belirlenmesi, yoğun madde fizигinin güncel konularından birisini oluşturur (Kumar vd 1994, Tuğluoğlu ve Mutlu 1996b). Bu konuda yeterli sayıda modern çalışmalar yapılmış olmasına rağmen (Dacorogna ve Cohen 1986, Sigalas vd 1990) deneyle uyuşmayan sonuçların zaman zaman ortaya çıktığı da bir gerçektir. Çizelge 4.5.'de sunulduğu gibi Li ve Rb hariç, diğer alkali metallerin denge uzay grupları için deneyle çelişik sonuçların elde edilmesi problemine ışık tutmaya yönelik bu çalışmada alkali metallerin yapısal özellikleri, LDA'ya dayanan sistematik hesaplamalarla incelenmiştir.

Çizelge 4.5. Alkali metallerin denge kristal yapılarının belirlenmesine yönelik çalışmaların özeti

Kaynak	Li	Na	K	Rb	Cs
Louie vd 1982		bcc			
McMahan ve Moriarty 1983		hcp			
Young ve Ross 1984	hcp				
Skriver 1985	hcp	bcc	bcc	bcc	bcc
Boettger ve Trickey 1985	fcc				
Dacorogna ve Cohen 1986	hcp	hcp	bcc		
Sigalas vd 1990	fcc	fcc	fcc	bcc	fcc
Deney (Taylor ve Kagle 1963)	hcp	hcp	bcc	bcc	bcc

4.2.2. Hesaplama işlemleri

Bu amaçla Bölüm 3'de sunulan LMTO-ASA yönteminden yararlanılmıştır. Tüm hesaplamalarda Barth-Hedin değiştokuş-korelasyon formalizmi (von Barth ve Hedin

1972) kullanılmış olup Kesim 4.1.'deki çalışmadan farklı olarak ASA'ya olan düzeltme terimleri dikkate alınmıştır. Kendi içinde tutarlılık kriteri toplam enerji değerleri için ± 0.005 mRy'dir.

Alkali metallerin taban durumu özelliklerinin belirlenmesinde konvansiyonel yol sabit sayıda k -noktası için toplam enerjiyi atomik hacmin fonksiyonu olarak hesaplayıp $E(V)$ eğrisini elde etmek ve bu işlemi aynı metalin farklı kristal yapıları için tekrarlamaktır. Ancak yapısal kararlılık söz konusu olduğu sürece toplam enerjiyi sabit bir atomik hacimde hesaplamak yeterlidir (Tuğluoğlu ve Mutlu 1996b). Bunun nedeni $E(V)$ eğrilerinin farklı kristal yapılar için, en azından denge hacmi yakınlarda, birbirini kesmemesi (Dacorogna ve Cohen 1986, Sigalas vd 1990) ve mutlak değer olarak yapısal enerji farklarının sadece işaretinin önemli olması ve geçiş sıcaklıklarıyla ilişkili olmamasıdır (Boettger vd 1992). Bu yüzden bu çalışmadaki tüm hesaplamalar göz önüne alınan metal için sabit bir Wigner-Seitz yarıçapında (S) gerçekleştirilmiştir.

4.2.3. Sıfır-nokta düzeltmeleri

Birçok durumda sıfır-nokta düzeltmelerinin yapısal kararlılık hesaplamalarında etkili olmadığı bilinmektedir (Skriver 1985). Bununla birlikte alkali metaller için yapısal enerji farkları çok küçük olduğundan (Sigalas vd 1990, Tuğluoğlu ve Mutlu 1996a) bu düzeltmelerin etkin olduğu düşünülebilir. Bunu araştırmak amacıyla önce sıfır-nokta enerjisinin (E_0) Debye yaklaşımında şu şekilde ifade edildiğini hatırlayalım (Moruzzi vd 1988):

$$E_0 = \frac{9}{8} k_B \theta \quad (4.1)$$

Burada k_B Boltzmann sabiti, θ ise S yarıçapında hesaplanan Debye sıcaklığıdır:

$$\theta = C (SB/M)^{1/2} \quad (4.2)$$

Bu ifadede B hacim modülü, M atom ağırlığı, C ise sayısal bir sabit olup S 'nin a.u., B 'nin kbar cinsinden alınması durumunda θ 'yı Kelvin (K) cinsinden verir ve 67.48'e eşittir. Ancak (4.2) ifadesi, S ve B 'nin hesaplanan değerlerinin kullanılması durumunda, θ 'nın deneysel değerlerin oldukça üzerinde olmasını öngörmektedir (Moruzzi vd 1988). Bu nedenle C sabiti yerine, deneysel verilerden türetilen ampirik bir sabitin kullanılması gereklidir (Zhukov vd 1985). Bu amaçla Çizelge 4.6.'da verilen deneysel veriler kullanılarak alkali metaller için C sabitinin optimum değeri 44.03 olarak bulunmuştur. Bu değerin (4.2) denkleminde yerine konulup (4.1) denklemiyle birleştirilmesi sonucunda alkali metallerin sıfır-nokta enerjileri için aşağıdaki yarıampirik ifade elde edilmiştir:

$$E_0 = 0.314 (SB/M)^{1/2} \quad (4.3)$$

Burada S 'nin a.u., B 'nin de kbar olarak alınması durumunda (4.3) ifadesi E_0 değerini mRy cinsinden vermektedir.

Çizelge 4.6. Alkali metaller için deneysel kararlı yapılar, ve deneysel örgü parametelerinden (Taylor ve Kagle 1963) hesaplanmış W-S yarıçapları (S), hacim modülü (B) ile Debye sıcaklıklar (θ) (Kittel 1996).

Hesaplanmış sıfır-nokta enerjileri (E_0) ise son kolonda gösterilmiştir

Metal	T (K)	Yapı	S (a.u.)	B (kbar)	θ (K)	E_0 (mRy)
Li	78	hcp	3.252	126.5		2.417
	293	bcc	3.265	116.0	344	2.319
Na	5	hcp	3.935	73.6		1.114
	293	bcc	3.992	68.0	158	1.079
K	5	bcc	4.862	32.0	91	0.626
Rb	5	bcc	5.197	31.0	56	0.431
Cs	173	bcc	5.656	20.0	38	0.290

Çizelge 4.6.'ya göre Li ve Na için, hcp ve bcc yapılara ait E_0 'lar arasındaki fark, sırasıyla, 0.1 ve 0.04 mRy'dır. Sabit kor yaklaşımında (Kesim 3.2) hesaplanan yapısal enerji farkları da bu mertebelerde olduğundan Li ve Na'a ait yapısal kararlılık hesaplamalarında sıfır-nokta düzeltmelerinin dikkate alınması gerektiği açıktır.

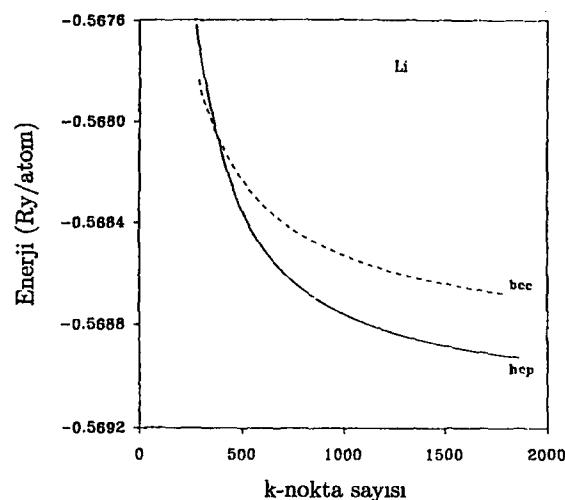
4.2.4. Sonuçlar ve tartışma

LMTO-ASA yönteminde enerji özdeğerleri, k-uzayında bir kafes (grid) üzerine dağılmış yapı sabitlerine göre hesaplanır (Bölüm 3). İlke olarak herhangi bir kafes seçilebilirse de, kübik yapı için k-nokta kafes seçimi tektir. Öte yandan hcp yapı için aynı k-noktasını veren farklı kafes seçimleri mümkündür ve hcp Li için yapılan ön çalışmalar farklı kafeslere karşılık gelen toplam enerji değerlerinin önemli ölçüde birbirlerinden farklı olduğunu göstermiştir. Ancak yeterince yüksek sayıda k-noktası dikkate alındığında bu farklılıkların ihmali edilecek düzeylere indiği saptanmıştır. Bu nedenle bu çalışmada dikkate alınan hcp, fcc ve bcc yapılar için sabit bir S değerindeki toplam enerji değerleri k-nokta sayısının fonksiyonu olarak hesaplanmış ve en fazla 2000 k-noktası dikkate alınmıştır. Öte yandan hcp yapı için göz önüne alınması gereken bir başka parametre de c/a oranıdır. Bu nicelik özellikle Na ile ilgili hesaplamalarda etkin rol oynadığından (Dacorogna ve Cohen 1986), c/a oranı Na'a ait $E(k)$ eğrisinde optimize edilmiştir.

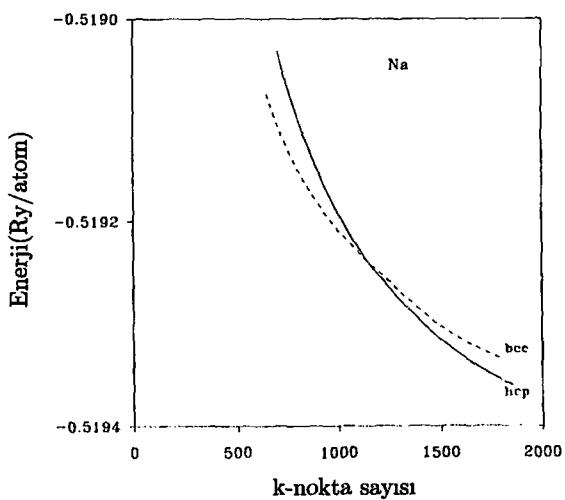
Lityum için elde edilen $E(k)$ eğrisi Şekil 4.1.'de sunulmuş olup buna göre Li'un düşük sıcaklık kristal yapısı, deneyeyle uyumlu bir şekilde hcp'dir. Sıfır-nokta düzeltmeleri ve c/a optimizasyonu dikkate alınmasına karşın Na için $E_{hcp} < E_{bcc}$ koşulunun ancak çok büyük sayıda k-noktasında sağlandığı Şekil 4.2.'den görülmektedir. Özellikle düşük k-nokta sayısı için hcp yapıda kafes seçimi de önemli olduğundan düşük sayıda k-noktasında farklı kafesler için Şekil 4.2.'deki hcp eğrisinin biçiminin değiştiği ve deneyeyle çelişen $E_{hcp} > E_{bcc}$ sonucunun ortaya çıktığı söylenebilir.

Şekil 4.3. - 4.5.'de, sırasıyla, K, Rb ve Cs için elde edilen $E(k)$ eğrilerinde de düşük sayıda k-noktası kullanımının kararlı kristal yapıyı belirlemede deneyle uyuşmayan sonuçlar verebileceği açıkça görülmektedir. Yeterince yüksek sayıda k-noktası içinse K, Rb ve Cs'un denge kristal yapılarının bcc olduğu ve bu sonucun deneyle uyuştuğu söylenebilir.

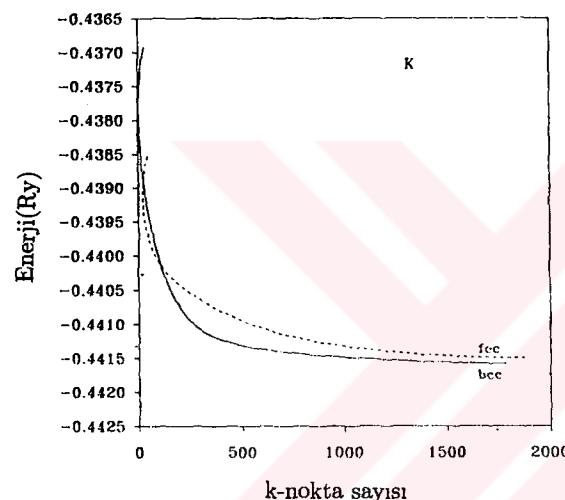
Son olarak vurgulanması gereken şey bu çalışmada sunulan yoğun hesaplamaların sadece alkali metaller için geçerli olduğunu. Toprak alkali gibi diğer metaller içinse yapısal enerji farkları oldukça yüksek olup (Mutlu 1995a) yapısal kararlılık hesaplamalarında deneyle çelişik teorik öngörülere (Çizelge 4.5.) yol açmamaktadır.



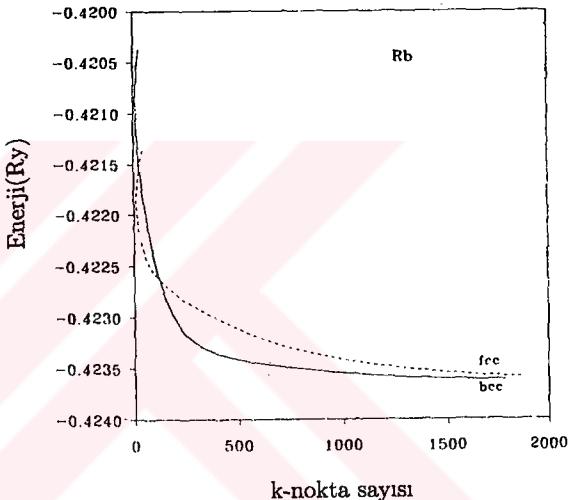
Şekil 4.1. Lityum için deneysel W-S yarıçapında ($S=3.252$ a.u.) hesaplanan toplam enerji – k - nokta sayısı eğrisi



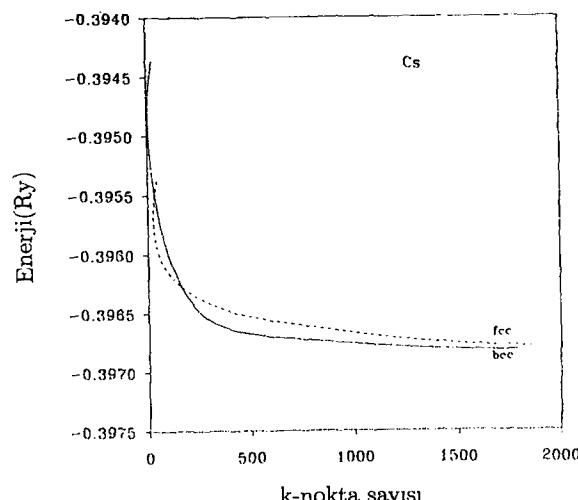
Şekil 4.2. Sodyum için deneysel W-S yarıçapında ($S=3.935$ a.u.) hesaplanan toplam enerji – k - nokta sayısı eğrisi



Şekil 4.3. Potasyum için deneysel W-S yarıçapında ($S=4.862$ a.u.) hesaplanan toplam enerji – k - nokta sayısı eğrisi



Şekil 4.4. Rubidyum için deneysel W-S yarıçapında ($S=5.197$ a.u.) hesaplanan toplam enerji – k - nokta sayısı eğrisi



Şekil 4.5. Sezyum için deneysel W-S yarıçapında ($S=5.656$ a.u.) hesaplanan toplam enerji – k - nokta sayısı eğrisi

4.3. Sıkı Paketlenmiş Magnetik Olmayan Metallerin Öz Isı Katsayılarının Hesaplanması

4.3.1. Giriş

Çok-elektron sistemlerinin taban durumu özelliklerinin belirlenmesi problemi, Wigner ve Seitz (1933)'ın bu konudaki ilk yayınlarından beri yoğun madde fizığının temel konularından birisi olmuştur. Bu probleme modern yaklaşım yoğunluk fonksiyoneli teorisinin (Bölüm 2) yerel yoğunluk yaklaşımına (LDA) dayanan elektronik band yapısı hesaplamalarıyla gerçekleştirilmektedir. Pratikte LDA birçok metal için başarılı sonuçlar vermiştir (Kumar vd 1994); ancak hentüz çözülmemiş bazı problemlerin varlığı, elektronik yapı hesaplamalarının daha da geliştirilmesine yol açan en önemli etkendir (Perdew vd 1992, Fritsche ve Gu 1993).

Elementel katılar için öz ısı katsayısı (γ) hesabı, kullanılan değiştokuş-korelasyon potansiyeline (ECP) yakından bağlı bir niceliktir (Courths ve Hüfner 1984, Mutlu 1995a). Düşük sıcaklık limitinde γ niceliği, Fermi enerjisindeki durum yoğunluğu $N(E_F)$ ile orantılı olup şu şekilde verilir (Peder vd 1997):

$$\gamma = \frac{\pi}{3} k_B^2 N(E_F)(1 + \lambda) \quad (4.4)$$

Burada k_B Boltzmann sabiti, λ ise elektron-elektron ve elektron-fonon etkileşmeleriyle ilişkili kütle artım çarpanıdır (Grimvall 1981). Deneyel değerlere uyuşumu sağlayan λ çarpanı pozitif olup genellikle 0 ile 1 arasındadır ve basit metaller için küçük, geçiş metalleri ile üstüniletkenler için büyüktür. Ancak hesaplanan λ değerleri bazı metaller için deneyle ciddi çelişkiler içermektedir; örneğin Cr, Cs, Ca ve Cd için hesaplanan γ değerleri deneyel değerlerden büyük ($\lambda < 0$), Be, Sr, Ti ve Zr içinse deneyel değerlerden çok küçütük ($\lambda > 1$) olarak bulunmuştur (Papaconstantopoulos 1986). Bu çalışmanın amacı yukarıda söz edilen sorulara yanıt aramaktan çok

LDA'ya dayanan öz ısı katsayısı hesaplamalarını sistematik olarak gerçekleştirip tartışmak ve λ çarpanının sistematiğini üstüniletkenlik cinsinden incelemektir. Bu nedenle sadece magnetik olmayan metaller göz önüne alınmıştır.

4.3.2. Hesaplama işlemleri

Bu amaçla LMTO-ASA yöntemi (Bölüm 3) kullanılmıştır. Tüm hesaplamlarda ağır alkali ve toprak alkali metallerin yanı sıra Yb için de başarılı sonuçlar veren (Mutlu 1995a, Mutlu 1995b, Mutlu 1996) LPM formalizminden (Langreth vd 1977) yararlanılmıştır. Hesaplamlar Skriver (1984)'ın bilgisayar kodlarına dayanmaktadır olup ASA'ya düzeltme terimleri (Bölüm 3) eklenmiştir.

Birçok metal için Brillouin bölgesinin indirgenemez kısmındaki k-noktalarının sayısı, hcp, fcc ve bcc yapıları için, sırasıyla, 200, 240 ve 285 olarak alınmıştır. Ancak Sr gibi bazı metaller için Fermi düzeyi yakınlarında durum yoğunluğu (DOS) eğrilerinin ince yapı göstermesi nedeniyle (Mutlu 1996) k-nokta sayısı büyük (en fazla 2000) alınmıştır. Öz ısı katsayısı için kendi içinde tutarlılık kriteri o şekilde alınmıştır ki ardışık iterasyonlar arasındaki fark $\pm 0.01 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ olsun. Öte yandan (4.4) ifadesi düşük sıcaklıklarda geçerli olduğundan tüm hesaplamlar, göz önüne alınan metalin deneyel olarak doğrulanmış düşük sıcaklık kristal yapısı için ve deneyel olarak belirlenen atomik hacmine karşılık gelen W-S yarıçapı S' de gerçekleşmiştir. Fermi düzeyindeki toplam DOS değeri ise Mutlu (1995a)'nun önerdiği yol izlenerek hesaplanmıştır.

4.3.3. Sonuçlar ve tartışma

Bu çalışmada elde edilen DOS eğrileri, literatürde verilenlerle büyük benzerlikler taşımaktadır (Moruzzi vd 1978, Kokko vd 1990, Eriksson vd 1992). Küçük değişiklikler, farklı k-nokta örneklemesi, farklı ECP ve örgü sabitlerinin kullanılmasına bağlanabilir. Bu çalışmadaki hesaplamlarda Hg, In ve Sn(w) göz önüne alın-

mamıştır. Çünkü bunlardan hiçbirini sıkı-paketlenmiş yapıda kristalleşmemektedir (Taylor ve Kagle 1963). Ayrıca muffin-tin yaklaşımının geçersiz olduğu (Sigalas ve Papaconstantopoulos 1994) hcp Zn ve hcp Cd da bu çalışmada dikkate alınmamıştır.

Hesaplanan γ ve λ değerleri, üstüniletken ve normal metaller için, sırasıyla, Çizelge 4.7. ve 4.8.'de sunulmuştur. Deneysel değerlerle (Kittel 1996) karşılaştırıldığında hesaplanan niceliklerin genel eğilimlerle uyumlu olduğu söylenebilir (Grimvall 1981); başka bir deyişle düşük λ değerine sahip metaller ($\lambda < 0.35$) normal metal olma eğiliminde iken, λ değeri 0.45'den büyük olanlar üstüniletken olma eğilimindedirler. Ancak bu eğilimin Rh, Pd, Y ve Sc için geçerli olmadığı görülmektedir (Çizelge 4.7.). Bununla birlikte bu uyuşmazlığın en azından ilke olarak kaynağı anlaşılabılır. Kesim 4.3.1.'de belirtildiği gibi hesaplanan $N(E_F)$ değerleri kullanılan ECP'ye çok duyarlıdır; ancak bu metaller için farklı ECP'ler kullanarak hesaplamalarımızı tekrarladığımızda λ 'ların önemli ölçüde değişmediği saptanmıştır (Peder vd 1997). Öte yandan Rh, Y ve Sc için iki tane p elektronu valans elektronu olarak ele alındığında λ değerleri 0.35'in altına düşmektedir. Ayrıca Pd'un Fermi düzeyi çok az miktarda (0.03eV) kaydırılırsa $\lambda = 0.28$ olmaktadır. Bu yüzden hem sabit kor yaklaşımı (Kesim 3.2), hem de muffin-tin yaklaşımı (Kesim 3.2.2) hataların kaynağı olarak düşünülebilir. Bunlara ek olarak Rh ve Pd gibi ağır elementler için relativistik etkiler söz konusu olduğundan (Moruzzi vd 1978), daha güvenilir λ değerleri elde edebilmek için tümüyle relativistik hesaplamaların gerçekleştirilmesi gerektiği açıklır.

Çizelge 4.7. Üstüniletken elementler için hesaplanan öz ısı katsayısı $\gamma(\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2})$ ve kütle artım çarpımı (λ) değerleri. Tüm hesaplamalar ilgili metalin düşük sıcaklık kristal yapısı için ve deneysel Wigner-Seitz yarıçapında (S) LPM formalizmi kullanılarak gerçekleştirilmiş olup karşılaştırma amacıyla deneysel γ_{deney} değerleri (Kittel 1996) de sunulmuştur

Metal	Kristal yapı	$S(\text{a.u.})$	γ	γ_{deney}	λ
Zr	hcp	3.347	1.93	2.80	0.45
Re	hcp	2.872	1.55	2.30	0.48
Al	fcc	2.991	0.91	1.35	0.48
Ir	fcc	2.835	2.01	3.10	0.54
Tl	hcp	3.584	0.93	1.47	0.58
Ti	hcp	3.053	2.12	3.35	0.58
La	hcp	3.911	6.32	10.00	0.58
W	bcc	2.945	0.79	1.30	0.65
Mo	bcc	2.928	1.20	2.00	0.67
Ru	hcp	2.796	1.90	3.30	0.74
Os	hcp	2.824	1.33	2.40	0.80
Ta	bcc	3.076	2.69	5.90	1.19
V	bcc	2.818	4.04	9.26	1.29
Nb	bcc	3.071	3.22	7.79	1.42
Pb	fcc	3.656	1.14	2.98	1.61

Çizelge 4.8. Magnetik olmayan metaller için hesaplanan öz ısı katsayısı γ (mJmol⁻¹K⁻²) ve kütle artım çarpanı (λ) değerleri. Tüm hesaplamalar ilgili metalin düşük sıcaklık kristal yapısı için ve deneysel Wigner-Seitz yarıçapında (S) LPM formalizmi kullanılarak gerçekleştirilmiş olup karşılaştırma amacıyla deneysel γ_{deney} değerleri (Kittel 1996) de sunulmuştur

Metal	Kristal yapı	S (a.u.)	γ	γ_{deney}	λ
Cu	fcc	2.670	0.72	0.70	0.00
Ca	fcc	4.122	2.94	2.90	0.00
Cs	bcc	5.656	3.12	3.20	0.03
Sr	fcc	4.483	3.42	3.60	0.05
Ag	fcc	3.018	0.61	0.65	0.07
Au	fcc	3.012	0.66	0.73	0.11
Be	hcp	2.355	0.15	0.17	0.13
Ba	bcc	4.676	2.39	2.70	0.13
Na	hcp	3.935	1.19	1.38	0.16
Rb	bcc	5.197	2.06	2.41	0.17
K	bcc	4.862	1.77	2.08	0.18
Li	hcp	3.252	1.30	1.63	0.25
Hf	hcp	3.304	1.69	2.16	0.28
Pt	fcc	2.897	5.33	6.80	0.28
Mg	hcp	3.345	0.97	1.30	0.34
Rh	fcc	2.809	3.12	4.90	0.57
Pd	fcc	2.873	5.69	9.42	0.66
Y	hcp	3.761	6.12	10.20	0.67
Sc	hcp	3.417	6.03	10.70	0.77

Son olarak LDA'ya yerel olmayan düzeltmelerin etkisini araştırmak amacıyla Cs, Ca ve Sr için Çizelge 4.1.'de sunulan ECP'ler kullanılarak ek hesaplamalar gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.9.'da sunulmuştur. Daha önce de vurgulandığı gibi (Mutlu 1995a, Mutlu 1996) bu düzeltmeler, çekirdekten uzak valans elektronlarına sahip sistemlerde etkindir. Çizelge 4.9.'da sunulan sonuçlara göre homojen olmayan elektron gazını öngören ve LDA'ya yerel olmayan düzeltmeleri içeren LPM formalizmi, diğerlerine göre, önemli ölçüde sağlamlı γ değerlerini öngörmektedir. Öte yandan 4f elektronları hariç fcc Yb, Ca ve Sr'a benzer bir sistem olup burada da

LPM formalizmi başarılı sonuçlar vermiştir (Mutlu 1996). Ancak Yb için öngörülen deneysel veriler oldukça çelişkili olduğundan (Kesim 4.5.1), Çizelge 4.9.'da Yb'a ait sonuçlar yer almamıştır.

Çizelge 4.9. Cs, Ca ve Sr için, farklı değiştokuş-korelasyon potansiyelleri (ECP) kullanılarak hesaplanan öz ısı katsayısı γ ($\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ cinsinden) değerleri. Karşılaştırma amacıyla deneysel değerler de (Kittel 1996) eklenmiştir

ECP	Cs	Ca	Sr
B-H	3.36	3.32	1.14
BHJ	3.34	3.25	1.35
VWN	3.34	3.27	1.29
WXC	3.32	3.10	1.73
C-A	3.34	3.25	1.34
LPM	3.12	2.94	3.42
Deney	3.20	2.90	3.60

Özetlenecek olursa Periyodik Cetvelde yer alan 34 siki-paketlenmiş magnetik olmayan metalin öz ısı katsayıları LMTO-ASA yöntemiyle hesaplanmış ve sonuçlar, muffin-tin yaklaşımı, k-nokta örneklemesi, sabit kor yaklaşımı ve LDA'ya yerel olmayan düzeltmeler cinsinden tartışılmıştır.

4.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Formalizminde Sıkı Paketlenmiş Metaller İçin Hacim Modülü Hesaplamaları

4.4.1. Giriş

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin (Bölüm 2) yerel yoğunluk yaklaşımına (LDA) dayanan skaler relativistik hesaplamaların başarısız olduğu konulardan birisi de elementel katıların hacim modülü (B) hesaplamalarında ortaya çıkmaktadır. Basit metaller için bile hesaplanan hacim modülleri deneysel değerlerden oldukça büyük tür (Sigalas vd 1990). Hacim modülü hesaplamalarında konvansiyonel yol, katının atom başına toplam enerjisini (E) atomik veya ilkel birim hücre hacminin (V) fonksiyonu olarak hesaplayıp verileri kübik bir polinoma veya Morse fonksiyonuna çakıstırarak $B = V_0 (\partial^2 E / \partial V^2)_0$ bağıntısından yararlanmaktadır (Moruzzi ve Marcus 1993). Bununla birlikte bu işlemin, denge hacmi V_0 'a göre anti-simetrik eğriler verdiği ve dolayısıyla da hesaplanan hacim modüllerinin deneysel değerlerden büyük olduğu bilinmektedir (Paxton vd 1990, Fernando vd 1990). Bu güçlük V_0 civarında $E(V)$ eğrisini kuadratik bir eğriye çakıstırarak giderilebilirse de, B niceliği sayısal gürültüye çok duyarlı olduğundan, bu işlem daha da büyük hataların oluşmasına yol açabilmektedir (Jansen ve Freeman 1984). Öte yandan atomik hacim değerlerini V_0 'ın her iki tarafında büyük değerlere kadar aldığımızda ise V_0 'dan büyük hacimlerdeki E değerleri, ısisal genleşmeyle uyumlu bir şekilde, eğrinin sıkıştırılma bölgesindeki (V_0 'dan küçük hacimlerde) E değerlerinden daha küçük olmakta ve dolayısıyla da anti-simetrik $E(V)$ eğrilerine yol açmaktadır. Bunun temel nedenlerinden birisi de toplam enerjinin Coulomb kısmındaki kendisiyle etkileşme terimlerinin yok edilmesinde LDA'nın başarısız olması ve bu etkinin $V < V_0$ değerlerinde daha da baskın olmasıdır (Fritsche ve Gu 1993). Bu yüzden hesaplanan B değerlerinin deneysel değerlerden büyük olmasının temelde $E(V)$ eğrisinin sıkıştırılma bölgesindeki E değerlerinden kaynaklandığından hareket ederek bu çalışmada, konvansiyonel yoldan farklı bir yol izlenmiş ve toplam enerji değerleri sadece $V > V_0$ bölgesinde hesaplanarak bu değerler $V < V_0$ bölgesinde kullanılmış ve böylece elde edilen tümüyle simetrik $E(V)$ eğrileri kuadratik polinomlarla çakıstırılarak hacim

modülleri hesaplanmıştır.

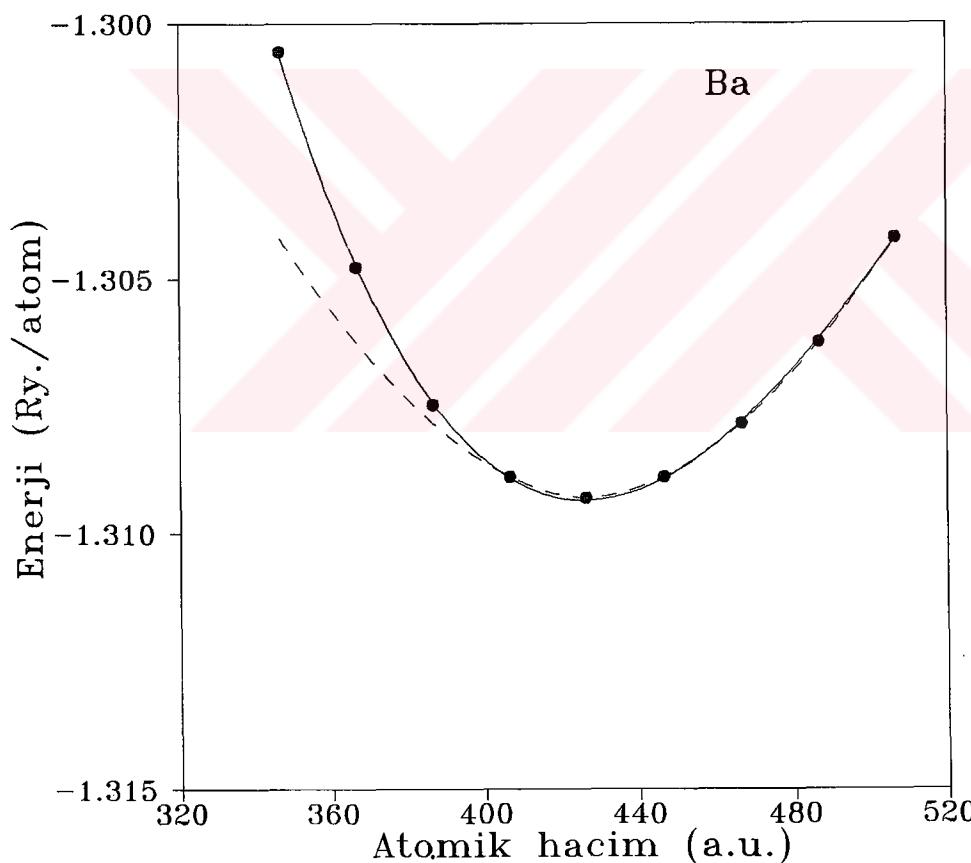
4.4.2. Hesaplama işlemleri

Bu amaçla Bölüm 3'de sunulan LMTO-ASA yöntemi kullanılmıştır. Toplam enerji açısından kendi içinde tutarlılık kriteri ± 0.05 mRy olup hcp, fcc ve bcc yapılar için kullanılan k-noktalarının sayısı, sırasıyla, 180, 240 ve 285 olarak alınmıştır. Sadece bu yapıların göz önüne alınmasının nedeni LMTO-ASA yönteminin sadece sıkı-paketlenmiş yapılar için güvenilir olmasıdır (Bölüm 1). Öte yandan muffin-tin yaklaşımının geçersiz olduğu hcp Zn ve hcp Cd da, Kesim 4.3.'de olduğu gibi, dikkate alınmamıştır. Deneysel hacim modülü değerleri genellikle düşük sıcaklıklara karşılık geldiğinden (Kittel 1996), tüm hesaplamalar göz önüne alınan metallerin deneysel olarak kanıtlanmış kristal yapıları (Taylor ve Kagle 1963) için gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tüm hesaplamalarda, ağır alkali ve toprak alkali metaller için başarılı sonuçlar veren (Mutlu 1995a, Mutlu 1995b, Mutlu 1996, Peder vd 1997, Tuğluoğlu vd 1999) LPM formalizminden (Langreth vd 1977) yararlanılmıştır.

4.4.3. Sonuçlar ve tartışma

Hacim modülü hesaplamalarında göz önüne alınması gereken bir başka konu da, hesaplamalardaki atomik hacim bölgesidir (Jansen ve Freeman 1984). Hacim modülünün tersi sıkıştırılabilirlik olarak tanımlandığına göre (Kittel 1996), bu bölge de buna göre seçilmelidir. Başka bir deyişle deneysel B değeri arttıkça hacim bölgesi küçük alınmalıdır. Örneğin Mo için bu bölge ± 8 (a.u.)³ olarak alınırken Cs için bölge sınırları ± 25 (a.u.)³ olarak seçilmiştir. Tipik bir örnek olarak Şekil 4.6.'da bcc Ba'a ait $E(V)$ eğrisi sunulmuştur. Burada vurgulamak gereklidir ki, antisimetrik (düz çizgi) eğri için hesaplanan hacim modülü 126 kbar olup deneysel değerden (103 kbar) %22 oranında büyütür. Öte yandan Kesim 4.4.2.'de anlatıldığı gibi tümüyle simetrik $E(V)$ eğrisi için (kesikli çizgi) hesaplanan B değeri 103 kbar olup deneyle tam bir uyuşum içerisindeidir. Sıkı paketlenmiş 36 metal

İN tümüyle simetrik $E(V)$ eğrilerinden yararlanılarak hesaplanan hacim modülü değerleri Çizelge 4.10.'da sunulmuştur. Çizelge 4.10'a göre hesaplanan B değerleri deneyle $\pm 5\%$ 'lik bir uyuşum içerisinde olup LDA'ya dayanan skaler relativistik hesaplamaalarla günümüze kadar elde edilen en iyi sonuçları yansımaktadır. Burada ayrıca vurgulamak gereki ki, magnetik metaller için hesaplanan B değerleri, bu metaller magnetik olarak ele alınmamasına rağmen, deneyle mükemmel bir uyuşum içerisindeindir.



Şekil 4.6. Baryum için hesaplanan toplam enerji - atomik hacim eğrisi. Noktalı çizgi Kesim 4.2.1.'de anlatıldığı şekilde elde edilen tümüyle simetrik $E(V)$ eğrisini göstermektedir

Çizelge 4.10. Sıkı paketlenmiş metaller için, Kesim 4.4.1.'de anlatıldığı şekilde

LPM formalizminde hesaplanan hacim modülü değerleri B (Mbar).

Karşılaştırma amacıyla deneyel W-S yarıçapı $S(\text{deney})$ ve $B(\text{deney})$ değerleri de sunulmuştur

Metal	Yapı	S	$S(\text{deney})$	B	$B(\text{deney})$
Li	hcp	3.25	3.25	126	127
Na	hcp	3.92	3.93	73	74
K	bcc	4.85	4.86	33	32
Rb	bcc	5.12	5.20	32	31
Cs	bcc	5.52	5.66	19	20
Be	hcp	2.34	2.36	954	1003
Mg	hcp	3.31	3.35	341	354
Ca	fcc	4.06	4.12	155	152
Sr	fcc	4.39	4.48	118	116
Ba	bcc	4.71	4.68	103	103
Sc	hcp	3.42	3.42	448	435
Ti	hcp	3.06	3.05	1059	1051
V	bcc	2.83	2.82	1670	1619
Cr	bcc	2.68	2.68	1960	1901
Fe	bcc	2.59	2.67	1664	1683
Co	hcp	2.56	2.61	1859	1914
Ni	fcc	2.59	2.60	1854	1860
Cu	fcc	2.66	2.67	1365	1370
Y	hcp	3.78	3.76	370	366
Zr	hcp	3.40	3.35	806	833
Nb	bcc	3.15	3.07	1737	1702
Mo	bcc	3.01	2.93	2736	2725
Tc	hcp	2.92	2.85	2885	2970
Ru	hcp	2.86	2.80	3161	3208
Rh	fcc	2.87	2.81	2702	2704
Pd	fcc	2.93	2.87	1827	1808
Ag	fcc	3.03	3.02	991	1007
La	hcp	4.14	3.92	246	243
Hf	hcp	3.35	3.30	1086	1090
Ta	bcc	3.15	3.08	2026	2000
W	bcc	3.02	2.95	3258	3232
Re	hcp	2.95	2.87	3742	3720
Os	hcp	2.90	2.82	4228	4180
Ir	fcc	2.91	2.84	3571	3550
Pt	fcc	2.96	2.90	2795	2783
Au	fcc	3.05	3.01	1779	1732

4.5. Yb Metalinin Yapısal Kararlılığı ve Özısı Katsayısının Hesaplanması

4.5.1. Giriş

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin yerel yoğunluk yaklaşımının (LDA) hatalı sonuçlar verdiği metallerden birisi de Ytterbium elementidir (Skriver 1982, Min vd 1986, Kubo 1987, Mutlu 1996). Tümüyle relativistik tam-potansiyel hesaplamaları (Melsen vd 1994) bile Yb'un taban durumunun yarı metal olmasını öngörür. Ancak homojen olmayan elektron gazını öngören ve LDA'ya yerel olmayan düzeltmeleri dikkate alan LPM formalizminin (Langreth vd 1977) uygulanmasıyla Yb'un yüksek basınç altındaki fiziksel davranışlarının deneyle uyumlu bir şekilde elde edilebileceği gösterilmiştir (Mutlu 1996). Öte yandan Yb'un özısı katsayısıyla (γ) ilgili deneysel veriler çelişkilidir. Lounasmaa (1966)'ya göre fcc Yb için $\gamma = 2.90 \text{ mJ}\text{K}^{-2}$ dir; daha sonra yapılan bir çalışmaya göre ise (Bucher vd 1970) bu değer fcc değil hcp yapıya aittir ve fcc Yb için $\gamma = 8.36 \text{ mJ}\text{K}^{-2}$ dir. Bucher vd (1970)'ne göre Yb'un düşük sıcaklık kristal yapısı hcp olup $\gamma(\text{fcc})/\gamma(\text{hcp})$ oranı 2.53'dür. Gerek yapısal kararlılık, gerekse de özısı katsayıısı için söz konusu deneysel verilerle ilgili tutarsızlıkların teorik olarak incelenmesinin amaçlandığı bu çalışmada (Tuğluoğlu vd 1999) kor elektronu olarak ele alınan 4f elektronları bir kenara bırakıldığında Yb'un toprak alkali metallerle aynı elektronik konfigürasyona sahip olduğu düşünülerek, LPM formalizminin Yb için de başarılı sonuçlar vermesi öngörülmüştür.

4.5.2. Hesaplama işlemleri

Bu amaçla Yb için elektronik yapı hesaplamaları LMTO-ASA yöntemi (Bölüm 3) yardımıyla gerçekleştirılmıştır. Göz önüne alınan tüm kristal yapılar için ASA'ya birleştirilmiş düzeltme terimleri (Skriver 1984) eklenmiş olup tüm hesaplamalarda LPM ve CA değiştokuş-korelasyon formalizmleri (Ceperley ve Alder 1980) kullanılmıştır. Kendi içinde tutarlılık kriteri ise toplam-enerji değerleri için $\pm 0.01 \text{ mRy}$ kadardır.

4.5.3. Yb'un yapısal kararlılığı

Yb'un yapısal kararlılığıyla ilgili çalışmalarında Brillouin bölgesi tarama duyarlığının önemi dikkate alınarak (Dacorogna ve Cohen 1986, Tuğluoğlu ve Mutlu 1996b) Jansen ve Freeman (1984) tarafından önerilen yol izlenmiştir. Bu yaklaşımın belirli bir kristal yapı ve örgü parametresi için sabit sayıdaki k-noktasına (n) karşılık gelen toplam enerji (E) değeri yerine, sonsuz sayıdaki k-noktasına karşılık gelen değerler göz önüne alınmaktadır. Bunun için sabit bir atomik hacimde ve belirli bir kristal yapı için E değerleri n 'nin fonksiyonu olarak hesaplanır ve elde edilen $E(n^{-2/3})$ eğrisi, ki çizgisel olmalıdır, $n = \infty$ 'a ekstrapole edilerek toplam enerji değeri bulunur (Lin vd 1992). Yb için de bu yol izlenmiş ve Brillouin bölgesinin indirgenemez kısmındaki toplam k-nokta sayısı hcp, fcc ve bcc yapılar için, sırasıyla, 1404, 1505 ve 1785 alınarak elde edilen $E(n^{-2/3})$ eğrisi yardımıyla (Şekil 4.7.) yapısal enerji farkları hesaplanmıştır. Yapısal enerji farkları geçiş sıcaklıklarıyla ilişkili olmayıp sadece işaret açısından kararlı kristal yapıyı belirlemeye önemli rol oynadığından (Boettger vd 1992) tüm hesaplamalar fcc Yb'un deneyel W-S yarıçapı olan $S = 4.052$ a.u. değerinde elde edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.11.'de sunulmuştur.

Çizelge 4.11. LPM ve CA değiştokuş-korelasyon formalizmleri yardımıyla Yb için hesaplanan ve sonsuz sayıdaki k-noktasına karşılık gelen yapısal enerji farkları (mRy/atom cinsinden)

	LPM	CA
BCC - FCC	1.3	1.1
FCC - HCP	0.4	0.3

Çizelge 4.11.'e göre Yb'un yapısal kararlılığı hcp → fcc → bcc yapısal sıralamasını göstermektedir ve bu durum deneyle tam bir uyuşum içerisindeidir (Bucher vd 1970). Öte yandan tipki toprak alkali metallerde olduğu gibi (Mutlu 1995a) burada da LDA'ya yerel olmayan düzeltmelerin yapısal kararlılık tayininde etkin olmadığı görülmektedir. Enerji band hesaplamasının relativ doğruluğu açısından γ değeri, yapısal kararlılığa göre daha duyarlı bir ölçü oluşturduğundan (Peder vd 1997) bu da bek-

lenen bir sonuktur.

4.5.4. Yb'un öz ısı katsayısı

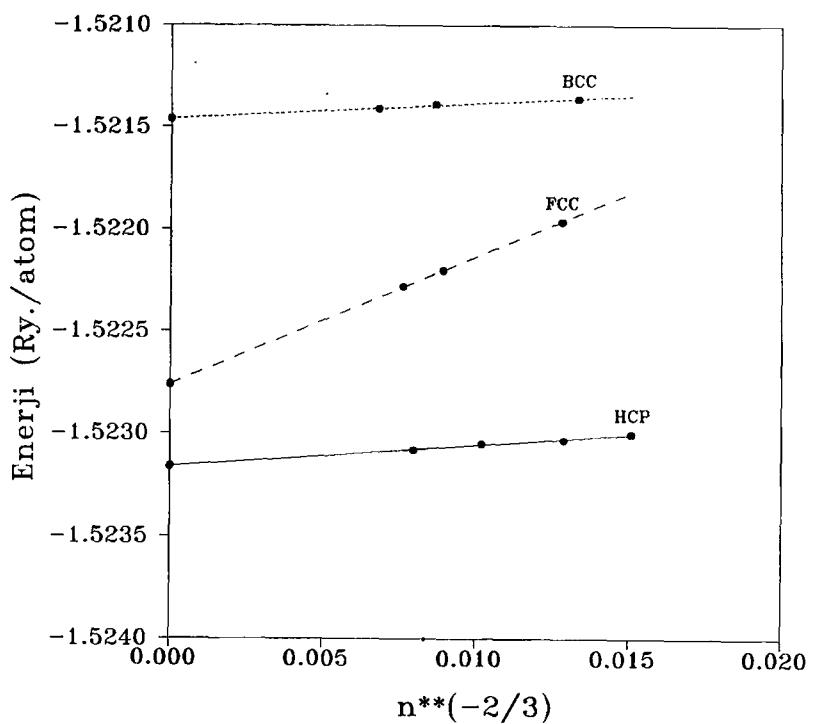
Öz ısı katsayısı hesaplamalarında durum yoğunluğu eğrisi (DOS) Fermi düzeyi civarında ince yapı gösteren metaller için çok büyük sayıda k-noktası kullanılması gerekligidir (Kesim 4.3.2.), bu kesimdeki çalışmalarında n 'nin maksimum değeri, hcp ve fcc yapılar için, sırasıyla, 4332 ve 4660 olarak alınmıştır. Fermi düzeyindeki toplam DOS değeri, Kesim 4.3.2.'deki gibi hesaplanmış olup tüm hesaplamalar teorik W-S yarıçaplarında gerçekleştirılmıştır. Öz ısı katsayısı değerleri Kesim 4.5.3.'deki yol izlenerek (4.4) bağıntısından hesaplanmış ve karşılaştırma açısından deneyel değerlerle (Bucher vd 1970) birlikte Çizelge 4.12.'de sunulmuştur.

Çizelge 4.12. LPM ve CA formalizmleri yardımıyla Yb için hesaplanan W-S yarıçapı S (a.u. cinsinden) ve öz ısı katsayısı $\gamma(\text{mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ cinsinden) değerleri. Karşılaştırma açısından deneyel değerler de (Bucher vd 1970) sunulmuştur

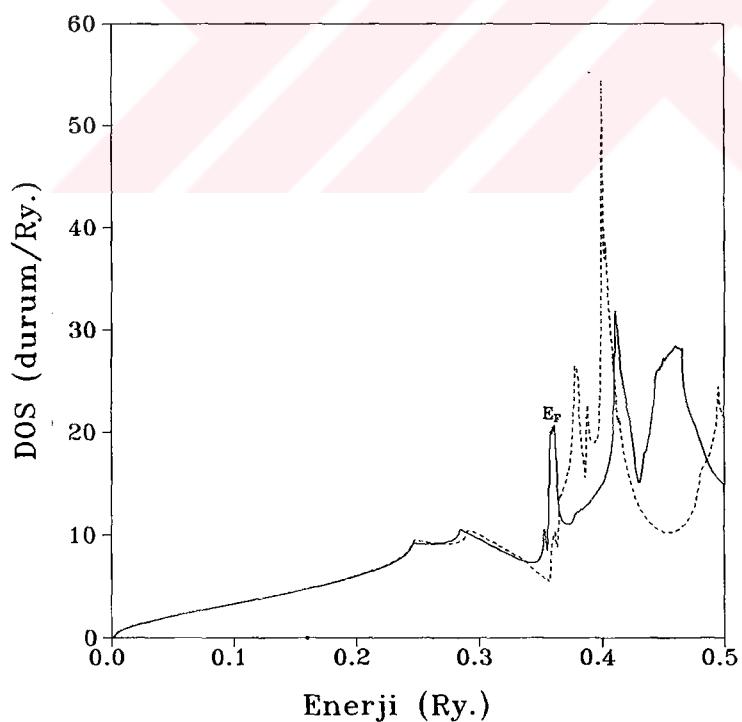
	LPM	CA	Deney
$S(\text{hcp})$	4.077	4.069	4.053
$S(\text{fcc})$	4.076	4.069	4.052
$\gamma(\text{hcp})$	2.85	3.45	3.30
$\gamma(\text{fcc})$	5.09	2.24	8.36

Çizelge 4.12.'ye göre hesaplanan S değerleri deneyel değerlerden çok az (%1'den az) büyük olup Yb gibi ağır bir element için hesaplamaların skaler relativistik olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca tipki yapısal kararlılık hesaplamalarında olduğu gibi (Kesim 4.5.3.), S hesaplamalarında da LDA'ya yerel olmayan düzeltmelerin belirgin olmadığı görülmektedir. Diğer taraftan, hesaplanan γ değerleri karşılaştırıldığında LPM ve CA formalizmlerinin özellikle fcc fazı için önemli ölçüde farklı sonuçlar verdiği açıklıdır. Örneğin CA formalizminde hesaplanan $\gamma(\text{fcc})/\gamma(\text{hcp})$ oranı 0.6 olup

deneysel değer olan 2.5 ile uyuşmamaktadır; aynı oran LPM formalizminde ise 1.8 olarak bulunmuştur. Yb'un öz ısı katsayısıyla ilgili hesaplamalarda LPM formalizminin daha başarılı sonuçlar verdiği, kütle artım çarpanı λ (Kesim 4.3.1.) değerleri karşılaştırıldığında daha da belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. CA formalizmine göre hcp Yb için $\lambda = -0.04$, fcc Yb için ise $\lambda = 2.73$ olup bu değerler deneyle tümüyle çelişmektedir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan elektronik band yapısı hesaplamalarıyla bugüne kadar elde edilen ve deneyle uyuşması açısından en iyi λ değerleri ise, hcp ve fcc yapılar için, sırasıyla, 0.16 ve 0.64 olarak LPM formalizmiyle elde edilmiştir (Tuğluoğlu vd 1999). Bunun nedeni olarak Yb gibi en dış yörüngeinde iki elektron bulunan sistemlerde çekirdekten uzaklaşıkça yerel olmayan değişim katkısının belirgin hale gelmesi (Langreth vd 1977) ve LPM formalizminin bu tür yerel olmayan düzeltme terimlerini içermesidir. Bu yüzden Şekil 4.8.'de sunulan Yb'a ait DOS eğrilerinin deneyle uyusan bir yapıda olduğu, ancak benzer sonuçların tümüyle relativistik ve GGA'ya dayanan (Bölüm 2) hesaplamalarla da desteklenip desteklenmediğinin araştırılmasının gerektiği de bir gerçekdir.



Sekil 4.7. Brilloin bölgesinin indirgenemez kısmındaki k-nokta sayısı n olmak üzere Yb için LPM formalizminde elde edilen toplam enerji - $n^{-2/3}$ eğrisi



Sekil 4.8. Yb için LPM formalizminde fcc (düz çizgi) ve hcp (noktalı çizgi) yapıları için elde edilen DOS eğrileri

5. SONUÇ

DFT'nin LDA yaklaşımına dayanan elektronik band yapısı hesaplamaları yardımıyla sıkı paketlenmiş metallerin taban durumu özelliklerini deneyle uyumlu bir şekilde belirlemeye yönelik bu çalışma, Giriş bölümünde belirtilen amaç ve kapsamı uygun olarak gerçekleştirilmiştir. İleriye dönük araştırma açısından LDA ve ASA gibi yaklaşım yerine GGA'nın güncel olmaya başladığı ortaya çıkmıştır. Bu nedenle bu konuda bundan sonra gerçekleştirilecek çalışmaların, FP ve GGA'ya dayanan hesaplamalar yapmaya yönelik olması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Ashcroft, N.W. and Mermin, N.D. 1976.** Solid State Physics, Saunders Co., Philadelphia.
- Andersen, O.K. 1973.** Band structure of transition metals. International summer school, lecture notes, Mont Tremblant.
- Andersen, O.K. and Wooley, R.G. 1973.** Muffin-tin orbitals and molecular calculations: General formalizm. Mol. Phys., 26; 905-927.
- Boettger, J.C. and Trickey, S.B. 1985.** Equation of state and properties of lithium. Phys. Rev B, 32; 3391-3398.
- Boettger, J.C., Trickey, S.B. and Nobel, J.A. 1992.** Comment on "Total-energy calculations of solid H, Li, Na, K, Rb, and Cs". Phys. Rev. B, 45; 7503-7506.
- Bucher, E., Schmidt, P.H., Jayaraman, A., Andres, K., Maita, J.P., Nassau, K.,and Dernier, P.D. 1970.** New first-order transition in high-purity ytterbium metal. Phys. Rev. B, 2; 3911-3917.
- Callaway, J., Zou, X. and Bagayoko, D. 1983.** Total energy of metallic lithium. Phys. Rev. B, 27; 631-635.
- Ceperley, D.M. and Alder, B.J. 1980.** Ground state of the electorn gas by a stochastic method. Phys. Rev. Lett., 45; 566-569.
- Condon, E.U. and Shortley, G.H. 1951.** Theory of atomic spectra. University Press, Cambridge.
- Courths, R. and Hüfner, S. 1984.** Photoemission experiment on copper. Phys. Reports, 112; 53-171.
- Dacorogna, M.M. and Cohen, M.L. 1986.** First-principles study of the structural properties of alkali metals. Phys. Rev. B, 34; 4996-5002.
- Eriksson, O., Wills, J.M. and Wallace, D. 1992.** Electronic, quasiharmonic, and anharmonic entropies of transition metals. Phys. Rev. B, 46; 5221-5228.

- Fernando, G.W., Watson, R.E., Weinert, M., Wang, Y.J. and Davenport, J.W. 1990.** Cohesion and lattice stabilities in the 5d transition metals: Full versus muffin-tin potentials. *Phys. Rev. B*, 41; 11813-11821.
- Fritzsche, L. 1986.** Generalized Kohn-Sham theory for electronic excitations in realistic systems. *Phys. Rev. B*, 33; 3976-3989.
- Fritzsche, L., Kroner, C. and Reinert, T. 1992.** A consistent relativistic theory of electron scattering by atoms. *J. Phys. B*, 25; 4287-4312.
- Fritzsche, L. and Gu, Y.M. 1993.** Binding properties of 3d transition metals in a generalized density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 48; 4259-4264.
- Grimvall, G. 1981.** The Electron-Phonon Interaction in Metals. North-Holland, Amsterdam.
- Godby, R.W. and Needs, R.J. 1989.** Metal- insulator transition in Kohn-Sham theory and quasiparticle theory. *Phys. Rev. Lett.* 62, 1169-1172.
- Gunnarsson, O. and Lundqvist, B.I. 1976.** Exchange and correlation in atoms, molecules and solids spin-density-functional formalism. *Phys. Rev. B*, 13; 4274-4298.
- Hedin, L. and Lundqvist, B.I. 1971.** Explicit local exchange-correlation potential. *J. Phys.C*, 4; 2064-2083.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. 1964.** Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136; B864-B871.
- Janak, J.F., Moruzzi, V.L. and Williams, A.R. 1975.** Ground-state thermo-mechanical properties of some cubic elements in the local-density formalism. *Phys. Rev. B*, 12; 1257-1261.
- Jansen, H.J.F. and Freeman, A.J. 1984.** Total-energy full-potential linearized augmented-plane-wave method for bulk solids: Electronic and structural properties of tungsten. *Phys. Rev. B*, 30; 561-569.
- Joubert, D. 1998.** Density Functionals: Theory and Applications. Springer, Berlin.
- Khein, A., Singh, D.J. and Umrigar, C.J. 1995.** All-electron study of gradient corrections to the local-density functional in metallic systems. *Phys. Rev. B*, 51; 4105-4109.

- Kittel, C. 1996.** Introduction to Solid State Physics. John Wiley, New York.
- Kohn, W. and Sham, L.J. 1965.** Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140; A1133-A1138.
- Kokko, K., Ojala, E. and Mansikka, K. 1990.** A band theoretical explanation for the electronic specific heat of some copper-gold alloys. J. Phys. Condens. Matter, 2; 4587-4593.
- Körling, M. and Haglund, J. 1992.** Cohesive and electronic properties of transition metals: The generalized gradient approximation. Phys. Rev. B, 45; 13293-13297.
- Kubo, Y. 1987.** Self-consistent relativistic band structures of Sr and Yb under normal and high pressure. J. Phys. F: Metal Phys., 17; 383-396.
- Kumar, V., Andersen, O.K. and Mookerjee, A. 1994.** Lectures on Methods of Electronic Structure Calculations. World Scientific, Singapore.
- Langreth, D.C. and Perdew, J.P. 1977.** Exchange-correlation energy of a metallic surface: Wave-vector analysis. Phys. Rev. B, 15; 2884-2901; Langreth, D.C. and Mehl, M.J. 1983. Beyond the local density approximation in calculations of ground-state electronic properties. Phys. Rev. B, 28; 1809-1834.
- Lin, W., Xu, J.H. and Freeman, A.J. 1992.** Electronic structure, cohesive properties, and phase stability of Ni₃V, Co₃V and Fe₃V. Phys. Rev. B, 45; 10863-10871.
- Louie, S.G., Froyen, S. and Cohen, M.L. 1982.** Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. Phys. Rev. B, 26; 1738-1742.
- Lounasmaa, O.V. 1966.** Specific heat of Europium and Ytterbium metals between 3 and 25 K. Phys. Rev., 143; 399-405.
- Mcmahan, A.K. and Moriarty, J.A. 1983.** Structural phase stability in third-period simple metals. Phys. Rev. B, 27; 3235-3250.
- Melsen, J., Wills, J.M., Johansson, B. and Eriksson, O. 1994.** Calculations of valance stabilities for the lanthanide metals. J. Alloys and Compounds, 209; 15-24.

- Min, B.I., Jansen, H.J.F., Oguchi, T. and Freeman, A.J. 1986.** Electronic and structural properties of rare earth metals at normal and high pressures: Eu and Yb. *J. Magn. Mag. Mater.*, 59; 277-286.
- Moruzzi, V.L., Williams, A.R. and Janak, J.F. 1977.** Local density theory of metallic cohesion. *Phys. Rev. B*, 15; 2854-2857.
- Moruzzi, V.L., Janak, J.F. and Williams, A.R. 1978.** Calculated Electronic Properties of Metals. Pergamon, New York.
- Moruzzi, V.L., Janak, J.F. and Schwarz, K. 1988.** Calculated thermal properties of metals. *Phys. Rev. B*, 37; 790-799.
- Moruzzi, V.L. and Marcus, P.M. 1993.** Trends in bulk moduli from first-principles total-energy calculations. *Phys. Rev. B*, 48; 7665-7667.
- Mutlu, R.H. 1995a.** Structural phase transitions and specific-heat coefficients of alkaline-earth metals. *J. Phys. Condens. Matter*, 7; 1283-1286.
- Mutlu, R.H. 1995b.** Effect of nonlocal corrections to the local-density approximation on total-energy calculations of K, Rb, and Cs. *Phys. Rev. B*, 52; 1441-1443.
- Mutlu, R.H. 1996.** Calculated high-pressure-induced electronic and structural phase transitions in Sr and Yb up to 50 kbar. *Phys. Rev. B*, 54; 16321-16324.
- Papaconstantopoulos, D.A. 1986.** Handbook of the Band Structure of Elemental Solids. Plenum, New York.
- Papaconstantopoulos, D.A. and Singh, D.J. 1992.** Reply to "Comment on Total-energy calculations of solid H, Li, Na, K, Rb and Cs". *Phys. Rev. B*, 45; 7507-7508.
- Paxton, A.T., Methfessel, M. and Polatoglou, H.M. 1990.** Structural energy-volume relations in first-row transition metals. *Phys. Rev. B*, 41; 8127-8138.
- Peder, M., Mutlu, R.H. and Tuğluoğlu, N. 1997.** Calculated specific-heat coefficients of nonmagnetic closed-packed metals. *Phys. Rev. B*, 55; 9200-9202.

- Perdew, J.P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh, D.J. and Fiolhais, C.** 1992. Atoms, molecules, solids and surfaces: Application of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46; 6671-6687.
- Schiff, L.I.** 1968. Quantum mechanics. McGraw-Hill, New York.
- Sigalas, M., Bacalis, N.C., Papaconstantopoulos, D.A., Mehl, M.J. and Switendick, A.C.** 1990. Total-energy calculations of solid H, Li, Na, K, Rb, and Cs. *Phys. Rev. B*, 42; 11637-11643.
- Sigalas, M. and Papaconstantopoulos, D.A.** 1994. Calculations of the total energy, electron-phonon interaction, and stoner parameter for metals. *Phys. Rev. B*, 50; 7255-7261.
- Skriver, H.L.** 1982. Calculated structural phase transitions in the alkaline earth metals. *Phys. Rev. Lett.*, 49; 1768-1772.
- Skriver, H.L.** 1984. The LMTO Method. Springer, New York.
- Skriver, H.L.** 1985. Crystal structure from one-electron theory. *Phys. Rev. B*, 31; 1909-1923.
- Taylor, A. and Kagle, B.J.** 1963. Crystallographic Data on Metal and Alloy Structures. Dover, New York.
- Terakura, K., Oguchi, T., Williams, A.R., and Kübler, J.** 1984. Band theory of insulating transition-metal monoxides: Band-structure calculations. *Phys. Rev. B*, 30; 4734-4747.
- Tuğluoğlu, N.** 1994. LMTO Yöntemiyle Enerji Band Hesabı ve Uygulamaları. A. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Tuğluoğlu, N. and Mutlu, R.H.** 1996a. The influence of exchange-correlation potential on the total-energy calculations of Li, Na and K. *Tr. J. Phys.*, 20; 216-222.
- Tuğluoğlu, N. and Mutlu, R.H.** 1996b. Effect of zero-point corrections and k-point sampling on the structural stability determinations of alkali metals. *Phys. Rev. B*, 54; 10253-10256.
- Tuğluoğlu, N. and Mutlu, R.H.** 1997. Erratum: Effect of zero-point corrections and k-point sampling on the structural stability determinations of alkali

- metals. Phys. Rev. B, 56; 12651.
- Tuğluoğlu, N., Peder, M. and Mutlu, R.H. 1999.** Structural stability and specific-heat coefficient of Yb. Phys. Lett. A, 259; 476-478.
- Young, D.A. and Ross, M. 1984.** Theoretical high-pressure equations of state and phase diagrams of the alkaline metals. Phys. Rev. B, 29; 682-691.
- Von Barth, U. and Hedin, L. 1972.** A local exchange-correlation for the spin polarized case: I. J. Phys. C, 5; 1629-1642.
- Vosko, S.H., Wilk, L. and Nusair, M. 1980.** Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. Can. J. Phys., 58; 1200-1211.
- Wang, C.S., Klein, B.M., and Krakauer, H. 1985.** Theory of magnetic and structural ordering in Iron. Phys. Rev. Lett. 54; 1852-1855.
- Wigner, E. 1934.** On the interaction of electrons in metals. Phys. Rev., 46; 1002-1011.
- Zhukov, V.P., Gubanov, V.A. and Jarlborg, T. 1985.** Study of energy-band structures, some thermomechanical properties and chemical bonding for a number of refractory metal carbides by the LMTO-ASA. J. Phys. Chem. Solids, 46; 1111-1116.

TC YÜKSEKOĞRETİM KURULU
DOKÜMANТАSYON MERKEZİ

ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Ankara'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ankara'da tamamladı. 1987 yılında girdiği Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü'nden 1991 yılında Fizik Mühendisi ünvanıyla mezun oldu. Eylül 1991 yılında A. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans programına başladı. Ekim 1991 - Haziran 1992 tarihleri arasında A. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde İngilizce öğrenimi gördü. Temmuz 1992 yılında A. Ü. Fen Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi ünvanıyla çalışmaya başladı. Eylül 1992 - Ekim 1994 yılları arasında A. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. Eylül 1994 yılında A. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora öğrenimine başladı.

Mayıs 1995 yılında Başbakanlık Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK)'na nakil yoluyla geçerek çalışmaya başladı. Halen TAEK bünyesindeki Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdürlüğü, Malzeme Araştırma Bölümü'nde Araştırcı olarak görev yapmaktadır.