

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**



KRİSTAL YAPISI $AuCu_3$ ($L1_2$) OLAN XY_3 ($X=Eu, Yb$; $Y=Pb, Pd$) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, FONON VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO HESAPLAMALARI İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TUĞBA BÜRHAN

BALIKESİR, HAZİRAN-2019

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**



KRİSTAL YAPISI $AuCu_3$ ($L1_2$) OLAN XY_3 ($X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd$) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, FONON VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO HESAPLAMALARI İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TUĞBA BÜRHAN

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Cansu ÇOBAN (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Sibel GÖKDEN

Doç. Dr. Nilgün DEMİR

BALIKESİR, HAZİRAN - 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Tuğba BÜRHAN tarafından hazırlanan “KRİSTAL YAPISI $AuCu_3$ ($L1_2$) OLAN XY_3 ($X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd$) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, FONON VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO HESAPLAMALARI İLE İNCELENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 13.06.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Cansu ÇOBAN

Üye
Prof. Dr. Sibel GÖKDEN

Üye
Doç. Dr. Nilgün DEMİR



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ÖZET

**KRİSTAL YAPISI AuCu₃ (L₁₂) OLAN XY₃ (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd)
BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, FONON VE
TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO
HESAPLAMALARI İLE İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
TUĞBA BÜRHAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK BÖLÜMÜ
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. CANSU ÇOBAN)
BALIKESİR, HAZİRAN-2019**

AuCu₃ (L₁₂) yapıda kristalize olan XY₃(X=Eu, Yb, Y=Pb, Pd) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, fonon ve termodinamik özellikleri ab-initio hesaplamalar yapılarak araştırılmıştır. Örgü sabiti, bulk modülü ve onun basınca göre birinci türevi, elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS), elastik sabitler, Zener anizotropi faktörü, Young ve izotropik makaslama modülleri, Poisson oranı, fonon frekansları ve fonon DOS, termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Hesaplanan örgü sabitlerinin literatürdeki verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Elastik sabitlerin kararlılık kriterlerine uyduğu ve 0-40 GPa basınç aralığında artan basınçla arttığı görülmüştür. Ayrıca Debye sıcaklığı, boyuna, enine ve ortalama ses hızları da elastik sabitler kullanılarak hesaplanmıştır. Bant yapısı grafiğinde bant aralığına rastlanmadığından bileşiklerin metalik karakterde olduğu tespit edilmiştir. Termodinamik özelliklerden entropinin sıcaklıkla arttığı, ısı kapasitesinin de yüksek sıcaklıklarda Dulong-Petit limite yaklaştığı görülmüştür. Elde edilen fonon dağılım eğrisi ve fonon DOS değerleri incelendiğinde bileşiğin dinamik kararlı olduğu sonucuna varılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: : Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, ab-initio hesaplamaları, AuCu₃ yapı, elektronik özellikler, elastik özellikler, fonon özellikleri, termodinamik özellikler.

ABSTRACT

**THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC,
PHONON, AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF XY_3 (X = Eu, Yb; Y
= Pb, Pd) COMPOUNDS WITH CRYSTAL STRUCTURE $AuCu_3$ ($L1_2$)
BY AB INITIO CALCULATIONS
MSC THESIS
TUĞBA BÜRHAN
BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS
(SUPERVISOR: PROF. DR. CANSU ÇOBAN)
BALIKESIR, JUNE-2019**

The structural, electronic, elastic, phonon, and thermodynamic properties of XY_3 (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) compounds crystallized in $AuCu_3$ ($L1_2$) structure were investigated by performing ab-initio calculations. Lattice constant, bulk modulus and its first pressure derivative, electronic band structure and density of state (DOS), elastic constants, Zener anisotropy factor, Young's and isotropic shear moduli, Poisson's ratio, phonon frequencies and phonon DOS, thermodynamic parameters were calculated. The calculated lattice constants were determined to be consistent with the data in literature. It has been observed that the elastic constants met the stability criteria and increased with increasing pressure in the pressure range of 0-40 GPa. Besides, Debye temperature, longitudinal, transverse, and average sound velocities were calculated from elastic constants. Since, no band gap was not observed in the band structure graph the compounds were found to be metallic character. It was seen that thermodynamic properties of the entropy increased with temperature, heat capacity approached Dulong-Petit limit at high temperatures. When the obtained phonon distribution curve and DOS values were examined, it was concluded that the compound was dynamically stable.

KEYWORDS: Density Functional Theory, ab-initio calculations, $AuCu_3$ structure, electronic properties, elastic properties, phonon properties, thermodynamic properties.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ.....	vii
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL BİLGİLER VE BİLİŞİMSEL HESAPLAMA TEKNİĞİ	3
2.1 İntermetalik Bileşikler	3
2.1.1 AuCu ₃ (L1 ₂) Kristal Yapı.....	3
2.2 Örgü Sabiti ve Bulk Modülü	4
2.3 Elektronik Hesaplamalar	5
2.3.1 Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu	5
2.4 Katılarda Elastik Özellikler	6
2.5 Katılarda Fonon Özellikleri	12
2.5.1 Fonon Frekanslarının Hesaplanması ve Fonon Durum Yoğunluğu ..	12
2.5.2 Ab Initio Yöntemi ile Fonon Dağılımının Hesaplanması	15
2.5.3 Termodinamik Özellikler	15
3. TEORİ	17
3.1 Çok Parçacıklı Cisim Problemi	17
3.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı	18
3.3 Dalga Fonksiyonu İçin Yaklaşımlar	19
3.3.1 Hartree Yaklaşımı	19
3.3.2 Hartree-Fock Yaklaşımı ve Denklemi	20
3.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)	21
3.4.1 Thomas Fermi Teorisi	22
3.4.2 Hohenberg-Kohn Teoremleri	23
3.4.3 Kohn-Sham Yöntemi ve Denklemleri	24
3.4.4 Değiş-tokuş Kolerasyon (xc) Enerji Fonksiyoneli.....	27
3.4.4.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA).....	27
3.4.4.2 Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı (GGA)	28
3.5 Elektron-çekirdek Arasındaki Etkileşimler ve Dalga Fonksiyonları ..	29
3.5.1 Düzlem Dalga Baz Seti	29
3.5.2 Psödo Potansiyel (PP)	31
3.5.2.1 PAW Formalizminin Temelleri	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35
4.1 Yapısal Sonuçlar	35
4.2 Bant ve DOS Grafikleri	36
4.3 Elastik Parametreler	40
4.3.1 0-40 GPa Basınç Aralığında Elastik Sabitler	41
4.3.2 0-40 GPa Basınç Aralığında Diğer Elastik Parametreler	44
4.4 Fonon Dağılımı ve DOS	53
4.5 Termodinamik Özellikler.....	55
5. SONUÇLAR.....	58

6. KAYNAKLAR.....	59
--------------------------	-----------

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: $L1_2$ kristal yapısı. Mavi:X, kırmızı:Y.....	3
Şekil 4.1: a) EuPb_3 , b) EuPd_3 , c) YbPb_3 , d) YbPd_3 bileşiklerinin E-V eğrileri.....	35
Şekil 4.2: EuPb_3 bileşiğinin elektronik bant yapısı.....	37
Şekil 4.3: EuPd_3 bileşiğinin elektronik bant yapısı.....	37
Şekil 4.4: YbPb_3 bileşiğinin elektronik bant yapısı.....	38
Şekil 4.5: YbPd_3 bileşiğinin elektronik bant yapısı.....	38
Şekil 4.6: a) EuPb_3 , b) EuPd_3 bileşiklerinin TDOS ve PDOS grafikleri..	39
Şekil 4.7: a) YbPb_3 , b) YbPd_3 bileşiklerinin TDOS ve PDOS grafikleri..	40
Şekil 4.8: a) EuPb_3 , b) EuPd_3 , c) YbPb_3 , d) YbPd_3 için C_{ij} -basınç ilişkisi.....	42
Şekil 4.9: Farklı doğrultu ve düzlemler boyunca XY_3 (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) için anizotropi faktörünün basınca bağlılığı.....	46
Şekil 4.10: a) EuPb_3 ve b) EuPd_3 için Y değerlerinin basınç altındaki davranışı.....	48
Şekil 4.11: a) YbPb_3 ve b) YbPd_3 için Y değerlerinin basınç altındaki davranışı.....	48
Şekil 4.12: a) EuPb_3 ve b) EuPd_3 için σ değerlerinin basınç altındaki davranışı.....	49
Şekil 4.13: a) YbPb_3 ve b) YbPd_3 için σ değerlerinin basınç altındaki davranışı.....	49
Şekil 4.14: a) EuPb_3 ve b) EuPd_3 için ses hızları-basınç ilişkisi.....	52
Şekil 4.15: a) YbPb_3 ve b) YbPd_3 için ses hızları-basınç ilişkisi.....	52
Şekil 4.16: a) EuPb_3 , EuPd_3 ve b) YbPb_3 , YbPd_3 için Debye sıcaklığı-basınç ilişkisi.....	53
Şekil 4.17: a) EuPb_3 , b) EuPd_3 , c) YbPb_3 , d) YbPd_3 için fonon dağılım eğrileri ve DOS.....	54
Şekil 4.18: EuPb_3 için a) ısı kapasitesi, b) entropi, c) serbest enerji.....	56
Şekil 4.19: EuPd_3 için a) ısı kapasitesi, b) entropi, c) serbest enerji.....	56
Şekil 4.20: YbPb_3 için a) ısı kapasitesi, b) entropi, c) serbest enerji.....	57
Şekil 4.21: YbPd_3 için a) ısı kapasitesi, b) entropi, c) serbest enerji.....	57

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: XY_3 (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) bileşiklerinin E_{cut} ve k-noktası değerleri.	4
Tablo 4.1: XY_3 (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) bileşiklerinin 0 GPa basınç için yapısal parametreleri.	36
Tablo 4.2: XY_3 (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) bileşiklerinin 0 GPa basınçta elastik sabitleri C_{ij} (GPa) ve Cauchy basıncı P_C (GPa), B (GPa) değerleri.	41
Tablo 4.3: XY_3 (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) için Anizotropi faktörü A , Young modülü Y (GPa), Poisson oranı σ değerleri.	45
Tablo 4.4: XY_3 (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) için basınç (GPa) altında G (GPa) ve B/G oranı değerleri.	50
Tablo 4.5: XY_3 (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) için enine (v_t), boyuna (v_l) ve ortalama (v_m) ses hızları ve Debye sıcaklığı (θ_D).	51

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam süresince, akademik anlamda bana katmış olduğu tecrübe, paylaşmış olduğu bilgi birikimi, göstermiş olduğu büyük sabır ve özveri için sayın hocam Prof. Dr. Cansu ÇOBAN'a çok teşekkür ederim ve saygılarımı sunarım. Bugüne kadar bana maddi ve manevi her konuda desteklerini esirgemeyen sevgili anneme, babama, kardeşime ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

1. GİRİŞ

Nadir toprak tabanlı intermetalik bileşikler tamamlanmamış 4f kabuğu nedeniyle güçlü bir elektron korelasyonu sergiler [1]. Bu bileşiklerin fiziksel özellikleri tamamlanmamış 4f kabuğundaki eşleşmemiş elektron aracılığıyla belirlenebilir [2, 3]. Bu bileşikler, değerlik kararsızlığı, yüksek erime noktası, yüksek sıcaklıkta süneklik, Kondo örgüsü, alışılmadık süper iletkenlik v.b. gibi pek çok fiziksel özelliğe sahiptir. Manyetik özellikler f elektronları tarafından belirlenir. Bu ilginç özelliklerinden dolayı bu bileşiklerin otomobil endüstrisi, havacılık alanlarında uygulamaları ve manyetik moment oluşumu, kristal alan etkileri veya çok eksenli manyetik yapılar ile ilgili çalışmalar mevcuttur [4-8]. Nadir toprak elementi (Re) içeren farklı kristal yapıda ve farklı kompozisyonlardaki intermetalik bileşikler, bu elementlerin periyodik tablonun diğer elementleri (X) ile birleşmesiyle oluşurlar. X elementinin katkısı, ReX_2 , ReX_3 , Re_3X , Re_5X_3 gibi farklı oranlarda olabilir. ReX_3 bileşikleri farklı atomik koordinatlar ve bağ uzunluğu nedeniyle farklı kristal yapıya sahip olurlar. Bunun için ReX_3 pek çok uygulamada sıra dışı fiziksel özellikler göstermiştir [9]. ReX_3 bileşikleri yüksek sıcaklık ve basınç değerlerinde yapısal kararlılık sergiler [10].

Burada incelenen, Lantanit tabanlı XY_3 (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) bileşikleri ReX_3 tip nadir toprak bileşikleridir. Bu bileşikler en kararlı $AuCu_3$ tip kristal yapıda kristalize olur. Eğer X elementi IIIA, IVA, geçiş metali şeklinde değiştirilirse çok sayıda ReX_3 intermetalik bileşiği elde edilir. Ayrıca, bu bileşikler için kübik yapı, süper iletkenlik için daha elverişlidir [11].

Pek çok eşsiz özellikten dolayı nadir toprak intermetalik bileşikleri araştırmacılar tarafından sıklıkla tartışılan ilgi çekici bir araştırma konusu haline gelmiştir. Örneğin, daha önceki yıllarda $LaPd_3$ ve YPd_3 'ün elektronik, yapısal, termal özellikleri ab initio hesaplamaları ile incelenmiştir [12]. $LaPd_3$, $CePd_3$, $PrPd_3$, $NdPd_3$ için bant yapısı hesaplamaları mevcuttur [13]. Ayrıca $RePd_3$ (Re=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) bileşikleri için örgü sabiti de hesaplanmıştır [14]. YPd_3 için optik absorpsiyon ölçülmüştür [15,16]. $ScPd_3$ ve YPd_3 için elektronik yapı linear-muffin-tin-orbitals (LMTO) yöntemiyle incelenmiştir [17]. Holland-Moritz ve grubunun $RePd_3$

(Re=Y, La, Tb, Er) ile ilgili çalışmaları bulunmaktadır [18,19]. RePb_3 (Re=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y)'in sistematik davranışları incelenmiş ve literatürdeki örgü sabitleri yeniden verilmiştir [20]. Eu-Pb sistemi deneysel olarak çalışılmış ve EuPb_3 için örgü sabiti belirlenmiştir [21]. YbPb_3 'ün manyetik duygunluğu basınç altında ölçülmüştür [22]. YbAl_3 'ün mekanik ve termodinamik özellikleri ilk ilkeler hesaplamalarıyla çalışılmıştır [23]. ReSn_3 (Re=La, Ce, Pr, Nd) bileşiklerinin yapısal ve elektronik özellikleriyle ilgili bir teorik çalışma Abraham ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir [24]. RSn_3 (R= Sm, Eu, Gd) için teorik bir çalışmayı M. Shafiq ve arkadaşları tamamlamıştır [25]. Aynı şekilde GdX_3 (X = In, Sn, Tl and Pb) için yapısal, elastik, manyetik ve termal özellikler de Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine (DFT) dayanan teorik yöntemlerle araştırılmıştır [26]. LaSn_3 ve LaIn_3 için bant yapısı hesaplanmıştır [27]. YbPb_3 için örgü sabiti değeri McMasters ve Gschneidner tarafından literatüre sunulmuştur [28].

Bununla birlikte, yapısal, elektronik, elastik, fonon ve termodinamik özellikler ile ilgili ayrıntılı bir çalışmaya henüz rastlanmamıştır. Dolayısıyla, bu tezde, XY_3 (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) bileşiklerine ait yukarıda adı geçen çeşitli fiziksel özellikleri kapsayan sistemli bir çalışma yapılmıştır. Bunun için ab initio hesaplamaları ile örgü sabiti, bulk modülü, elastik sabitler ve makaslama (shear) modülü, Young modülü vs. gibi elastik özellikler, bant yapıları ile toplam ve kısmi durum yoğunlukları (TDOS ve PDOS), fonon frekansları ve fonon DOS, ısı kapasitesi, entropi, serbest enerji hesaplanarak sunulmuştur. Hesaplama Vienna Ab Initio Simülasyon Paket (VASP) [29-32] programı ile yapılmıştır. Fonon hesaplamalarında ise PHONOPY [33] kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk bölümü, literatür özetini de içeren girişten oluşmaktadır. İkinci bölüm temel bilgiler ve hesaplama tekniğinden ibarettir. Üçüncü bölümde teorik bilgiler özetlenmiş ve dördüncü bölümde de elde edilen sonuçlar sunularak yorumlanmıştır. Beşinci ve son bölümde ise sonuçlar yer almaktadır.

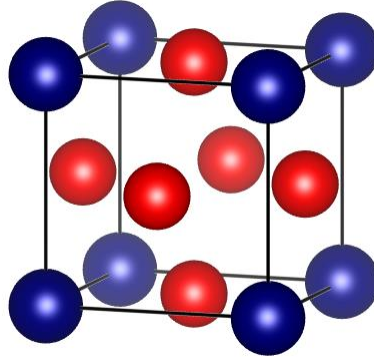
2. TEMEL BİLGİLER VE BİLİŞİMSEL HESAPLAMA TEKNİĞİ

2.1 İntermetalik Bileşikler

Bir intermetalik bileşik iki ya da daha fazla metalden oluşur. Fiziksel özellikleri oldukça farklıdır. Örneğin metaller bir intermetalik yarı iletken oluştururken, manyetik olmayan elementler bir manyetik özelliğe sahip intermetalik bileşik oluşturabilir. Elektronik bant yapıları genellikle metalik karakterdedir. Nadir-toprak intermetalik bileşiklerinin genel formülü X ya da Re'nin farklı oranda eklenmesiyle ReX , ReX_2 , ReX_3 , Re_3X , Re_5X_3 gibi sıralanabilir. X manyetiktir ya da değildir. Bu çalışmada, XY_3 (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) nadir-toprak intermetalik bileşikleri incelenmiştir.

2.1.1 AuCu₃ (L₁₂) Kristal Yapı

XY_3 (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) bileşiklerinin kristal yapısı AuCu₃ (L₁₂) (uzay grubu $Pm\bar{3}m$, No.221) dir. Burada X=Eu, Yb birer Lantanit, Y=Pb, Pd de sırasıyla ara geçiş ve geçiş metallere aittir. X ve Y sırasıyla 1a (0,0,0), 3c (0,1/2,1/2); (1/2,0,1/2); (1/2,1/2,0) koordinatlarına yerleştirilir. Şekil 2.1'de L₁₂ kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 2.1: L₁₂ kristal yapısı. Mavi:X, Kırmızı:Y.

XY_3 (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, fonon ve termodinamik özellikleri ile ilgili hesaplamalar VASP [29-32] paket programı ile yapılmıştır. Elektron-çekirdek etkileşmesinde İzdüşümsel Arttırılmış Dalga (PAW) [34-36] yöntemi kullanılmıştır. Değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli olarak genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı (GGA) [36] altında Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [38] seçilmiştir. Hesaplamalarda kullanılan kesme enerjisi (E_{cut}) ve Monkhorst-Pack [39] k-noktası aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 2.1: XY_3 (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) bileşiklerinin E_{cut} ve k-noktası değerleri.

Bileşikler	Kesme enerjisi (E_{cut})	k-nokta
EuPb ₃	650	13x13x13
EuPd ₃	750	13x13x13
YbPb ₃	700	13x13x13
YbPd ₃	700	13x13x13

2.2 Örgü Sabiti ve Bulk Modülü

Deneysel değeri de içeren 11 farklı örgü sabiti kullanılarak bileşiklerin toplam enerjileri ve hacimleri hesaplanmıştır. Ardından enerji-hacim (E - V) eğrileri aşağıdaki Murnaghan hal denkleminde [40] fit edilmiştir. $P=0$ GPa'daki örgü sabiti (a_0), bulk modülü (B_0) ve birinci türevi (B_0') hesaplanmıştır (bk. Tablo 4.1).

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B_0'} \left(\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \quad (2.1)$$

Bulk modülü bir malzemedeki bir bozulma, hacminde bir değişiklik meydana gelmesi için verilmesi gereken enerjinin ölçüsüdür. Burada, B_0 [41] ve B_0' aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$B_0 = -V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (2.2)$$

$$B_0' = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad (2.3)$$

optimizasyon maksimum kararlı yapıya ulaşıncaya kadar sürdürülmüştür.

2.3 Elektronik Hesaplamalar

2.3.1 Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu

Katı bir maddenin elektriksel özellikleri, elektronik bant yapısından kaynaklanmaktadır. İki özdeş atom birbirinden çok uzaktaysa etkileşmez. Ancak bu iki atom yaklaşır dış orbitalleri üst üste gelmeye başlar. Bu etkileşme belli bir seviyeye ulaştığında mevcut enerjileri birbirinden farklı iki enerji seviyesi oluşturur. Örneğin atom sayısı 3 ise enerji seviyesi 3'e yarılr ve 3 adet üst üste örtüşen dalga fonksiyonu mevcuttur. Çok sayıda (10^{23} atom/cm³ mertebesinde) atom bir katıyı oluştururken bir araya geldiğinde birçok enerji seviyesinde yarıma olur. Atom sayısı arttıkça enerji seviyeleri birbirine daha yakın hale gelir ve bir sürekli enerji bandı gözlenir.

Metallerin bant yapısı incelendiğinde, Fermi enerji seviyesi (E_F) bandın ortasında bulunur. T=0 K'de E_F 'nin altındaki tüm enerji durumları dolu, üstündeki tüm enerji durumları boştur. Bir elektrik alan uygulandığında elektronlar serbest hareket ederler. Dolayısıyla iyi bir elektriksel iletkenlerdir.

Yalıtkanlarda, 0 K'de iletkenlik bandı tamamen boş, değerlik bandı ise tamamen doludur. E_F bu iki enerji bandının arasındaki yasak enerji aralığında herhangi bir yerde bulunabilir. Enerji aralığı yaklaşık 10 eV dur. Dolayısıyla iletkenlik bandına çok az elektron uyarılabilir. Bu nedenle iyi bir elektriksel iletkenlik göstermezler.

Yarıiletkenlerde de iletkenlik ve değerlik bantları arasında enerji aralığı vardır. Ancak yalıtkanlara göre oldukça küçüktür. Değeri yaklaşık 1 eV dur. Bunun için, uygulanan düşük bir potansiyelle değerlik bandından iletkenliğe elektron kolaylıkla geçebilir. Böylece elektriksel iletken olur.

Durum Yoğunluğu (DOS) bize belli bir E ile $E + dE$ enerji aralığında birim hacim başına düşen izinli durumların sayısını verir.

Burada XY_3 ($X=Eu, Yb$; $Y=Pb, Pd$) bileşiklerinin optimize örgü sabiti, k-noktası ve E_{cut} ile bant yapısı hesaplanmıştır. Hesaplama iki basamaktan oluşmaktadır. İkinci basamakta var olan yük yoğunluğu kullanılarak ve k-noktaları yüksek simetri noktalarına göre modifiye edilerek, ilk aşamadaki diğer tüm girdi dosyaları ile hesaplama tekrar yapılmıştır. Bant eğrileri Şekil 4.2-4.5'de görülmektedir. Bunun yanı sıra, DOS eğrileri de çizilerek gösterilmiştir (bk. Şekil 4.6-4.9).

2.4 Katılarda Elastik Özellikler

Elastikiyet bir malzemenin bir dış kuvvete karşı verdiği cevap şeklinde tanımlanır ve malzemenin sertliği, ses dalgalarının malzeme içindeki dalgalanmasıyla da alakalıdır [42]. Elastikiyet bir katının termodinamik ve fonon özelliklerine sıkı sıkıya bağlıdır. Dolayısıyla, bağ kuvvetleri hakkında fikir verir [43]. Bir malzemenin elastikiyetini elastik sabitler (C) tanımlar [44]. Kristal yapıya bağlı olarak elastik sabit sayısı değişir. Bir malzemenin elastik sabitlerini elde ederken malzemeye bir dış kuvvet (stress:zor) etki eder ve bu zorlanma (strain) tensörü ile ifade edilen bir bozulmaya yol açar. Zor ise ayrı bir tensör ile tanımlanmaktadır.

Bir kristalin elastik sabitleri 4. dereceden bir tensöre bağlı olarak Hooke kanununa göre aşağıdaki gibi ifade edilebilir [45,46].

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (2.4)$$

Burada C_{ijkl} 81 bileşenli dördüncü derece elastik sertlik tensörü, σ_{ij} zor tensörü, ε_{kl} de zorlanma tensörüdür. Bununla birlikte bazı bileşenler birbirine bağlıdır. Bu bağlantıların bir kısmı tüm katılarda geçerlidir. Diğerleri kristal simetrisine bağlıdır ve kristal simetrisi aynı olan katılarda ortaktırlar. Sonuç olarak, bunlar C_{ijkl} tensörünün şeklini belirler. C_{ijkl} tensörünün birbirinden bağımsız bileşenlerinin sayısı 81 den küçüktür.

Simetrik σ_{ij} ve ε_{kl} tensörlerinde $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk}$ şeklindedir. Herbir tensör 6 bileşenlidir. $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk}$ eşitlikleri ve denklem 2.4 kullanılarak katılar için aşağıdaki eşitlikler elde edilir [47].

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{jilk} \quad (2.5)$$

Böylece 36 bileşenli C_{ijkl} elde edilir. Mekanik enerji yoğunluğu (u):

$$u = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (2.6)$$

şeklindedir [47]. Yeni bir etiketlemeyle C_{ijkl} yerine $(ii) \rightarrow i; (23) \rightarrow 4; (13) \rightarrow 5; (12) \rightarrow 6$ ile beraber $C_{\alpha\beta}$ kullanılabilir. Bu yeni etiketleme altı farklı zor ve zorlanma tensörü katsayılarının indislerinde de yapılabilir. Ancak, denklem 2.4 ve 2.6 gereğince $\varepsilon_{ii} = \varepsilon_i$ ve $\varepsilon_{\alpha} (\alpha > 3) = 2\varepsilon_{ij} (i \neq j)$ ⁵ yazılırsa mekanik enerji yoğunluğu ifadesi:

$$u = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha} \varepsilon_{\beta} \quad (2.7)$$

ve Hooke kanunu ifadesi:

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{\beta} C_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta} \quad (2.8)$$

şeklini alır [47]. Denklem 2.4 ve 2.6'a göre:

$$C_{ijkl} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 u}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 u}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} = \frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial \varepsilon_{ij}} = C_{klij} \quad (2.9)$$

olacaktır [47]. Ya da:

$$C_{\alpha\beta} = C_{\beta\alpha} \quad (2.10)$$

yazılabilir [47]. $C_{\alpha\beta}$ matrisi simetriktir. Bu simetriden dolayı tüm katıların bağımsız elastik sertlik katsayıları sayısı 21 dir. Kübik simetride 36 bileşenli matrisin sıfırdan farklı 12 bileşeni mevcuttur. Birbirinden bağımsız bileşenler $C_{11} = C_{1111}$; $C_{12} = C_{1122}$; $C_{44} = C_{1212}$ şeklindedir. Diğer matris bileşenleri sıfırdır. Dolayısıyla kübik yapı için birbirine bağlı olmayan üç ayrı (C_{11} , C_{12} , C_{44}) elastik sabit mevcuttur ve bunlardan oluşan matris 2.11 eşitliğinde görülmektedir [45, 47].

$$C_{kübik} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

Bu çalışma kapsamında elastik sabitler VASP programı kullanılarak zor-zorlanma yöntemiyle elde edilmiştir. Yöntem tarafından σ_{ij} direk bulunur. σ_{ij} , hesaplanınca elastik sabit matrisi Hooke kanunundan elde edilir. Elastik sabitler, C' tetragonal makaslama modülü ve B :

$$C_{44} = \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial \varepsilon_{12}} \quad (2.12)$$

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) = -\frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_{33}}{\partial \varepsilon_{33}} \quad (2.13)$$

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) = \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial \varepsilon_{11}} \quad (2.14)$$

şeklinde zora bağlı olarak ifade edilir [45]. Hesaplanan diğer elastik özellikler aşağıda özetlenmiştir.

a) Makaslama Modülü (G): Bir katıdaki atomik düzlemler birbiri üzerinde kayarsa, katının gösterdiği direnç miktarı makaslama modülü ile belirlenir. İzotropik makaslama modülü G , Voigt ve Reuss makaslama modülleri (G_V ve G_R)'nin aritmetik ortalamasıdır (bk. denklem 2.15-2.17) [48].

$$G_V = \frac{((C_{11} - C_{12}) + 3C_{44})}{5} \quad (2.15)$$

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{3}{C_{44}} \quad (2.16)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (2.17)$$

Burada, G için G_V üst, G_R alt sınırdır.

b) Young Modülü (Y): Bir katının üzerindeki tek eksenli çekme zoru-tek eksenli çekme zorlanması oranına denir. Y ile malzeme sertliği de belirlenebilir. Aşağıdaki denklemlerle hesaplanır [49].

$$Y^{[001]} = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}} \quad (2.18)$$

$$\gamma^{[111]} = \frac{3C_{44}(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + 2C_{12} + C_{44}} \quad (2.19)$$

c) Poisson Oranı (σ): Zorlanan malzemede oluşan enine kısalmanın boyuna uzamaya oranını ifade eder. Katıdaki bağ kuvvetleri ve kırılgen/sünek karakter hakkında bir ölçüttür [50,51]. Metalik, iyonik ve kovalent malzemelerin tespitinde kullanılır. Metaliklerde 0,33, iyoniklerde 0,25, kovalentlerde de 0,1 değerini alır [51-53]. σ :

$$\sigma^{[001]} = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (2.20)$$

$$\sigma^{[111]} = \frac{C_{11} + 2C_{12} - 2C_{44}}{2(C_{11} + 2C_{12} + C_{44})} \quad (2.21)$$

şeklinde hesaplanır [49]. 2.18-2.21 denklemlerinde [ijk] simetri eksenini belirtir.

d) Anizotropi Faktörü (A):Tüm doğrultularda eşdeğer özellikleri olan sahip malzemelere “izotropik”, farklı doğrultularda farklı özellikleri olanlara da “anizotropik” denir. Eğer $A=1$ ise, malzeme izotropiktir. $A \neq 1$ ise malzemenin ne derece izotropik olmadığını gösterir ve aşağıdaki gibi hesaplanır [54]:

$$A^{[001],(100)} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (2.22)$$

$$A^{[001],(110)} = \frac{C_{44}(C_l + 2C_{12} + C_{11})}{C_{11}C_l - C_{12}^2} \quad (2.23)$$

Burada $C_l = C_{44} + (C_{11} + C_{12})/2$ ve [ijk] simetri düzlemidir.

e) **Debye Sıcaklığı (θ_D):** Bir kristaldeki maksimum normal titreşim modunun sıcaklığıdır. Katıdaki yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerinin sınırırır [54]. θ_D aşağıdaki gibi hesaplanır [56].

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (2.24)$$

Denklemdaki, h Planck sabitini, k_B Boltzmann sabitini, N_A Avogadro sayısını, M moleküler ağırlığı, ρ yoğunluğu, n moleküldeki atom sayısını, v_m de ortalama ses hızını belirtir. Ortalama ses hızı:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (2.25)$$

şeklindedir [57]. Boyuna v_l ve enine v_t ses hızları [58]:

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (2.26)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (2.27)$$

şeklinde hesaplanır.

2.5 Katılarda Fonon Özellikleri

2.5.1 Fonon Frekanslarının Hesaplanması ve Fonon Durum Yoğunluğu

Bir örgüde, titreşimin kuantumu fonondur. Dinamik kararlılık fononlarla alakalıdır. Fonon hesaplamalarında çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Burada, fonon hesabı PHONOPY [33] programı ile yapılmıştır. PHONOPY, küçük yer değiştirme yöntemini kullanır ve kuvvet sabiti matrisi elde edilir. Bu sırada kristal simetrisi kullanılır.

Bir kristaldeki bir atom denge konumundan yer değiştirirse, atomların hepsine etki eden kuvvet büyür. Bu yer değişimi dizi şeklinde olursa kuvvetlerden hareketle fonon frekansları hesaplanabilir. Frekans-dalga vektörü arasındaki bağıntıya fonon dağılım bağıntısı adı verilir. Atomların denge konumu civarında hareket ettiği varsayılır. Denge konumu \vec{r}_{κ} , yer değiştirme \vec{u}_{κ} ile temsil edilir. Fonon özelliklerine ulaşmak için potansiyel enerji (Φ) belirlenmelidir. Örgü dinamiği için Hamiltonyen [59]:

$$H_n = \sum_{\kappa} \frac{\vec{p}_{\kappa}^2}{2m_{\kappa}} + \Phi \quad (2.28)$$

şeklinindedir. Kristal için Φ [33, 59] yer değiştirmeye bağlı olarak aşağıdaki şekilde Taylor serisine açılabilir.

$$\begin{aligned}
\Phi = \Phi_0 + \sum_{l\kappa} \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha}(l\kappa)u_{\alpha}(l\kappa) \\
+ \frac{1}{2} \sum_{l'l'\kappa\kappa'} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa')u_{\alpha}(l\kappa)u_{\beta}(l'\kappa') \\
+ \frac{1}{3!} \sum_{l'l''\kappa\kappa'\kappa''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(l\kappa, l'\kappa', l''\kappa'') \\
\times u_{\alpha}(l\kappa)u_{\beta}(l'\kappa')u_{\gamma}(l''\kappa'') +..
\end{aligned} \tag{2.29}$$

Yukarıdaki denklemde, l ve κ sırasıyla birim hücre ve her bir birim hücredeki atomları; $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ kartezyen indisleri; Φ_0 , $\Phi_{\alpha}(l\kappa)$, $\Phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa')$, $\Phi_{\alpha\beta\gamma}(l\kappa, l'\kappa', l''\kappa'')$ ifadeleri sırayla sıfırıncı, birinci, ikinci ve üçüncü dereceden atomik kuvvet sabitlerini belirtir.

Küçük yer değiştirmeler tekniğiyle, osilasyon yapan atom problemi için 2. mertebeden terimler harmonik yaklaşım, bundan yüksek mertebeli terimler ise pertürbasyon teoremi ile çözümlür. Bir skaler büyüklüğün negatif gradyeni bir vektördür. Dolayısıyla Φ 'nin $\vec{u}_{l\kappa}$ 'a göre negatif gradyeni alınırsa harmonik yaklaşımda 1. ve 2. mertebeden kuvvet sabitleri:

$$F_{\alpha}(l\kappa) = -\frac{\partial\Phi}{\partial u_{\alpha}(l\kappa)} \tag{2.30}$$

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial u_{\alpha}(l\kappa)\partial u_{\beta}(l'\kappa')} = -\frac{\partial F_{\beta}(l'\kappa')}{\partial u_{\alpha}(l\kappa)} \tag{2.31}$$

olarak elde edilir.

$D(\vec{q})$ dinamik matristir ve özdeğer probleminin çözümlü [33, 60, 61] bir atom için harmonik yaklaşımda dinamik özellikleri verir. Sınır şartlarına göre izinli \vec{q} için $D(\vec{q})$:

$$D(\vec{q})\vec{e}_{\vec{q}j} = \omega_{\vec{q}j}^2\vec{e}_{\vec{q}j}, \quad \sum_{\beta\kappa'} D_{\kappa\kappa'}^{\alpha\beta}(\vec{q})\vec{e}_{\vec{q}j}^{\beta\kappa'} = \omega_{\vec{q}j}^2\vec{e}_{\vec{q}j}^{\alpha\kappa} \quad (2.32)$$

şeklini alır. Burada \vec{q} dalga vektörünü, j bant indisini, $\omega_{\vec{q}j}$ fonon frekansını, $\vec{e}_{\vec{q}j}(\vec{q}, j)$ fonon kiplerinin kutuplaşma vektörünü temsil eder. Fourier dönüşümü yapıldığında matris:

$$D_{\kappa\kappa'}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \sum_{l'} \frac{\Phi_{\alpha\beta}(0\kappa, l'\kappa')}{\sqrt{m_{\kappa}m_{\kappa'}}} \vec{e}^{i\vec{q}\cdot[\vec{r}(l'\kappa')-\vec{r}(0\kappa)]} \quad (2.33)$$

şeklinde yazılır. Burada, $\vec{e}_{\vec{q}j}$ yer değiştirme vektörleri serisidir. Atomik boyutta yer değiştirme vektörleri:

$$[\vec{u}(l1), \dots, \vec{u}(l\kappa)] = \left[\frac{A}{\sqrt{m_1}} \vec{e}_{\vec{q}j}^1 e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}(l1)}, \dots, \frac{A}{\sqrt{m_{n_a}}} \vec{e}_{\vec{q}j}^{n_a} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}(l\kappa)} \right] \quad (2.34)$$

şeklinde ifade edilir [53]. Burada A belli olmayan kompleks bir sabit, $\vec{e}_{\vec{q}j}^{\kappa T} = (\vec{e}_{\vec{q}j}^{x\kappa}, \vec{e}_{\vec{q}j}^{y\kappa}, \vec{e}_{\vec{q}j}^{z\kappa})$ şeklindedir.

I. Brillouin bölgesindeki \vec{q} dalga vektörleri kapsamında mevcut frekansların miktarını fonon durum yoğunluğu eğrileri (DOS) gösterir. Fonon DOS:

$$g(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}j} \delta(\omega - \omega_{\vec{q}j}) \quad (2.35)$$

şeklinde ifade edilir [33]. N kristaldeki birim hücre sayısını temsil eder.

2.5.2 Ab Initio Yöntemi ile Fonon Dağılımının Hesaplanması

Sisteme ait fonon özelliklerinin incelenmesi için atomlar arasındaki kuvvetler hesaplanmalıdır. Bu nedenle kuvvet sabiti matrisi oldukça önemlidir. Bu matris için DFT kapsamında yapılan hesaplamalarda atomların yaptığı küçük yer değiştirmeler sonucunda değişikliğe uğramış yapının enerjisi hesaplanır. Bu enerjiden kuvvet sabitleri elde edilir. Atomlar denge konumundan ayrıldığında oluşan kuvvet sabitleri ab initio yöntemine göre hesaplanan Hellmann-Feynman kuvvetlerinden bulunur. Kohn-Sham denklemleri ile taban durum enerjisi bulunduğunda elde edilen bu kuvvetler Hellmann-Feynman teoremine [62] göre aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_i} = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_i} \langle \psi | H | \psi \rangle = -\left\langle \psi \left| \frac{\partial H}{\partial \vec{R}_i} \right| \psi \right\rangle \quad (2.36)$$

Burada \vec{F}_i , \vec{R}_i konumunda i . atoma etkiyen kuvveti, ψ birbiriyle etkileşmeyen elektronlara ait normalize dalga fonksiyonlarını ifade eder. İyon-iyon etkileşmesine bağlı kuvvetler de eklendiğinde bir atoma etkiyen toplam kuvvet ve taban durum dalga fonksiyonu belirlenir.

Çalışma kapsamında, PHONOPY [33] ile bir ab initio programı VASP [29-32]'den elde edilen bu kuvvetlerle süper hücre yaklaşımına dayanan bir hesaplama gerçekleştirilerek kuvvet sabiti matrisi oluşturulmuş ve fonon frekansları hesaplanmıştır. Hesaplama sırasında 2x2x2'lik kübik süper hücre kullanılmıştır. Bir FORTRAN programı ile de frekansları içeren çıktı dosyasına ulaşılmıştır. Ayrıca, toplam ve kısmi fonon DOS (TFDOS ve PFDOS) eğrileri de hesaplanmıştır.

2.5.3 Termodinamik Özellikler

PHONOPY [33], sabit hacimdeki ısı kapasitesi (C_v), entropi (S), serbest enerji (F), hesaplanmasında da kullanılmıştır. Birinci Brillouin bölgesindeki fonon frekanslarından F , C_v ve S harmonik yaklaşımda aşağıdaki bağıntılarla hesaplanmıştır [63].

$$C_v = \sum_{\bar{q}j} C_{\bar{q}j} = \sum_{\bar{q}j} k_B \left(\frac{\hbar\omega_{\bar{q}j}}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_{\bar{q}j}/k_B T}}{[e^{\hbar\omega_{\bar{q}j}/k_B T} - 1]^2} \quad (2.37)$$

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\bar{q}j} \hbar\omega_{\bar{q}j} + k_B T \sum_{\bar{q}j} \ln[1 - e^{-\hbar\omega_{\bar{q}j}/k_B T}] \quad (2.38)$$

$$S = \frac{1}{2T} \sum_{\bar{q}j} \hbar\omega_{\bar{q}j} \coth(\hbar\omega_{\bar{q}j}/2k_B T) - k_B \sum_{\bar{q}j} \ln[2 \sinh(\hbar\omega_{\bar{q}j}/2k_B T)] \quad (2.39)$$

Burada $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, k_B Boltzmann sabiti, T sıcaklıktır.

3. TEORİ

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)'nin temeli Thomas ve Fermi [64,65] tarafından gerçekleştirilen çalışmalara dayanır. Matematik formülasyon, 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un ileri sürdüğü iki teorem [66] ile yapılmıştır. 1965'de Kohn-Sham yöntemi [67] ile daha da geliştirilmiştir. Çalışmanın bu bölümünde, çok parçacıklı cisim problemi, Born-Oppenheimer yaklaşımı, dalga fonksiyonu ve yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımları özetlenmiştir.

3.1 Çok Parçacıklı Cisim Problemi

Tek parçacıklı sistemler için zamandan bağımsız, rölativistik olmayan Schrödinger denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Bu denklemde Ψ dalga fonksiyonu, \hat{H} Hamiltonyen operatörü ve E enerjidir. Çok parçacıklı sistemler için zamandan bağımsız Hamiltonyen:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & + \sum_{I=1}^{N_e} \sum_{j>I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (3.3)$$

şeklindedir. Bu denklemde ∇_i^2 Laplasyen operatörü, M_I çekirdeğin kütlesi, Z proton sayısı, \vec{r}_i elektronların koordinatları, \vec{R}_I çekirdeklerin koordinatlarıdır. Burada ilk terim elektronların, ikinci terim çekirdeğin kinetik enerjisini vermektedir. Üçüncü terim çekirdek-elektron, dördüncü terim elektron-elektron, son terim ise çekirdek-çekirdek arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan enerjilerdir.

3.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımına [68] göre, çekirdeklerin kütlesi elektronun kütlesinden çok daha ağır olduğu için onları belli konumda eylemsiz olarak düşünebiliriz. Böylece, çekirdek-çekirdek Coulomb etkileşme enerjisi sabit bir değere sahipmiş gibi kabul edilir ve sistemin toplam Hamiltonyeni:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{II} \quad (3.4)$$

şeklinde yazılır. Burada \hat{T}_e elektronların kinetik enerjisini, \hat{V}_{ne} elektron-çekirdek, \hat{V}_{ee} elektron-elektron etkileşiminden kaynaklanan Coulomb potansiyellerini, \hat{V}_{II} çekirdeklerin etkileşme potansiyelini temsil etmektedir. Hamiltonyenin ilk üç terimi elektronik Hamiltonyendir ve:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.5)$$

şeklinde ifade edilir.

Çok parçacıklı sistemler için denklem 3.5 ile verilen elektronik Hamiltonyenin özdeğer probleminin kesin çözümü yoktur. Dolayısıyla bu tür problemlerin çözümünde çeşitli yöntemler kullanılır. Bu hesaplama yöntemlerinden birisi DFT'dir.

3.3 Dalga Fonksiyonu İçin Yaklaşımlar

3.3.1 Hartree Yaklaşımı

Çok parçacıklı sisteme ait Hamiltonyenin çözümü için geliştirilen yaklaşımlardandır. İlk olarak 1928 yılında Hartree [69] tarafından öne sürülmüştür. Hartree, çok-cisim dalga fonksiyonları hakkında bir varsayım yaparak çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonunun, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılabileceğini savundu. Bu çerçevede dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \approx \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (3.6)$$

şeklinde ifade edildi. Buna göre, tek elektron Schrödinger denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.7)$$

Bu ifadede, $V(\vec{r})$ i . elektrona etki eden potansiyeldir ve çekirdek-elektron etkileşmesini temsil eden $V_i(\vec{r})$ iyon potansiyeli ile diğer elektronlardan kaynaklanan Coulomb etkileşmesini temsil eden Hartree potansiyeli $V_H(\vec{r})$ 'nin toplamıdır. $V(\vec{r})$ potansiyeli aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$V(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|} - \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.8)$$

Hartree potansiyelindeki yoğunluk, tek elektron öz durumları cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\rho(\vec{r}') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(\vec{r}_i')|^2 \quad (3.9)$$

Sonuç olarak Hartree denklemi aşağıdaki şekildedir.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_i(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.10)$$

Ancak Hartree yaklaşımının bazı eksiklikleri vardır. Bunlardan ilki Pauli dışarlama ilkesine uymamasıdır. Pauli dışarlama ilkesine göre, aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron aynı kuantum seviyesinde bulunamayacağından dalga fonksiyonu simetrik olmamalıdır. İkincisi ise, değiş-tokuş korelasyon enerjisini hesaba katmamasıdır. Bu nedenle Fock ve Slater [70,71] farklı bir model üzerinde araştırma yapmıştır.

3.3.2 Hartree-Fock Yaklaşımı ve Denklemi

Fock ve Slater'ın [70,71] geliştirdiği Hartree-Fock yaklaşımda N elektrondan oluşan sistemin elektronik dalga fonksiyonu orbitallerin antisimetrik çarpımıdır ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\Psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (3.11)$$

Denklem 3.11'i sağlayan, sisteme ait en temel dalga fonksiyonu Slater determinanı [71] şeklindedir ve:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.12)$$

olarak verilir. Bu eşitlikteki \vec{r} uzay ve spin koordinatlarını içermektedir. Dalga fonksiyonu, herhangi iki elektronun konumunun değişimine göre antisimetriktir. Buradan hareketle tek elektron dalga fonksiyonlarının beklenen değerini en küçük yapan Hartree-Fock denklemi:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_i(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) \\ - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.13)$$

şeklindedir. Denklemdaki \vec{r} ve \vec{r}' değişkenlerini birbirinden ayırmak ikiden fazla parçacıklı sistemlerde imkansız olduğundan denklem çözülemez.

Hartree-Fock yaklaşımı, tek elektron dalga fonksiyonunu, Slater determinantı ve taban durum enerjisine sahip bir deneme dalga fonksiyonunu kullanır. Varyasyoneldir. Ancak korelasyonu içermez. Değiş-tokuş teriminin yerelleşmemesi çözümü zorlaştırır. Hesaplama süresi DFT'den uzundur.

3.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Kohn-Sham denklemleri ve Hohenberg-Kohn teoremlerine dayanan DFT, daha önce atomların, moleküllerin ve katıların elektronik yapılarını incelemek için geliştirilen ab initio hesaplama yöntemlerine bir alternatiftir. N parçacıklı bir sistem için Schrödinger denkleminin çözümü ve toplam enerjisini hesaplamak mümkün değildir. Ancak DFT, Schrödinger denkleminin çözümünde N parçacık dalga fonksiyonlarının yerine elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ 'u kullanarak bir sistemin çok çeşitli temel fiziksel özelliklerinin belirlenebileceğini göstermiştir.

3.4.1 Thomas Fermi Teorisi

Thomas ve Fermi [64,65] tarafından önerilen bu teori, dalga fonksiyonu yaklaşımı yerine atomun kinetik enerjisinde temel değişken olarak, elektron yük yoğunluğunu kullanır ve toplam enerjiyi aşağıdaki gibi tanımlar [72,73].

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = T_{TF}[\rho(\vec{r})] + \int V_{dış}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (3.14)$$

3.14 denklemindeki $V_{dış}$ elektronun üzerine etkiyen dış potansiyeli temsil eder. Teoride, elektron sayısı yoğunluğa bağlı olarak:

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N_e \quad (3.15)$$

şeklinde tanımlanır. Etkileşimsiz her elektronun kinetik enerjisi $t_s(\rho(\vec{r}))$ ile temsil edilirse herbirinde N_e elektron bulunan hücreler üzerinden integral alınırsa elde edilen kinetik enerji fonksiyoneli:

$$T[\rho(\vec{r})] = \int t_s(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.16)$$

şeklinde dir. Homojen olmayan, elektronlar etkileşiyorsa 3.16 denklemi:

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d\vec{r} \quad (3.17)$$

şeklini alır [73]. Denklem 3.17'de $C_F=2.871$ au dir.

Thomas-Fermi modeli, atomlar için başarılı sonuçlar vermesine rağmen pek çok uygulamada doğru sonuca ulaşılamamıştır. Çünkü değiş-tokuş enerjisini içermez. Model, elektronlar arasındaki korelasyonu ihmal etmesi, moleküller arasındaki bağlanmalar ve

atomların kabuk yapısından kaynaklanan etkileri dikkate almaması nedeniyle madde içindeki elektronların tanımlanmasında başarısız olmuştur.

3.4.2 Hohenberg-Kohn Teoremleri

Hohenberg ve Kohn [66]'a göre bir sistemin bütün temel özellikleri taban durum elektron yoğunluğu tarafından belirlenir. İki teoremi içermektedir.

I. Teorem:

"Bir dış potansiyel $V_{dış}(\vec{r})$ altında etkileşen N elektrondan oluşan bir sistemi ele alalım. $V_{dış}(\vec{r})$, bir sabitle toplanan taban durum yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ ile tespit edilir." Elektron sayısı yoğunluğa bağlı olduğundan taban durumuna ait dalga fonksiyonu ve sistemin tüm elektronik özellikleri yoğunluğa bağlıdır. Böylece yeni enerji fonksiyoneli aşağıdaki şekli alır [73].

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{dış}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.18)$$

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ evrensel bir fonksiyoneldir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (3.19)$$

Yukarıdaki denklemde, $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ elektron-elektron itme enerjisidir ve aşağıdaki gibi ifade edilir [73].

$$V_{ee}[\rho(\vec{r})] = J[\rho(\vec{r})] + \text{klasik olmayan terim} \quad (3.20)$$

Bu ifadede, $J[\rho(\vec{r})]$ Coulomb etkileşme enerjisidir ve aşağıdaki gibi ifade edilir [73].

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (3.21)$$

Klasik olmayan terim, değiş-tokuş korelasyon (xc) enerjisi ile ilgilidir.

II. Teorem:

"Bir sistemin taban durum enerjisi, giriş yoğunluğu taban durum yoğunluğu olduğu takdirde minimum enerjii verir." Bu ifade varyasyonel ilkedir. $V_{dış}(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$ ile belirlendiğinden, ayrıca $V_{dış}(\vec{r})$ taban durum dalga fonksiyonunu da belirlediğinden kinetik enerji gibi sistemin tüm diğer özellikleri de belirlenebilir. Böylece yeni enerji fonksiyoneli:

$$E_{HK}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{dış}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{II} \quad (3.22)$$

şeklini alır. E_{II} çekirdek-çekirdek etkileşme terimidir. Değişen yoğunlukla taban durum enerjisi değişir ve bu:

$$\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle = E_{HK}[\tilde{\rho}(\vec{r})] \geq E_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (3.23)$$

şeklinindedir [73]. Bu yeni yoğunluğa bağlı enerji, taban durum enerjisinden yüksek ya da ona eşittir.

3.4.3 Kohn-Sham Yöntemi ve Denklemleri

II. Hohenberg-Kohn teoremine göre, toplam enerji taban durum elektron yoğunluğu kullanılarak elde edilir. Kohn ve Sham [67], yoğunluk ile enerji fonksiyonelinin hesabıyla ilgilendiler. Kohn-Sham yönteminde [67], karşılıklı etkileşmekte olan gerçek elektronların sistemi yerine eş yoğunluklu birbiriyle etkileşmeyen elektron sistemi ile hesaplama yapılır. Etkileşmeyen sistem için denklemler çözümlenerek etkileşen sistemin taban durum elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ bulunabilir. Kohn

ve Sham [66], kinetik enerji ve yoğunluğu orbitaller ile hesapladılar. N orbital için tek elektron Kohn Sham orbitalleri ϕ_i cinsinden kinetik enerji ve yoğunluk:

$$T_S[\rho(\vec{r})] = \sum_i^N \langle \phi_i | -\frac{\nabla^2}{2} | \phi_i \rangle \quad (3.24)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (3.25)$$

şeklinindedir. Etkileşim halinde olmayan parçacık sistemi için tek parçacık Kohn-Sham Hamiltonyeni [73]:

$$\hat{H}_{KS} = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{KS}(\vec{r}_i) \right) \quad (3.26)$$

şeklinindedir. II. Hohenberg-Kohn teoremine göre denklem 3.22'de verilen enerji fonksiyoneli Kohn-Sham yöntemine göre değiştirildiğinde:

$$E_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + \int V_{atış}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + E_{II} \quad (3.27)$$

şeklini alır. E_H Hartree enerjisidir ve $J[\rho(\vec{r})]$ Coulomb etkileşme enerjisi ile eşdeğerdir.

E_{xc} ise 3.22'de verilen enerji fonksiyoneli dikkate alınırsa:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] - T_S[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})] \quad (3.28)$$

olarak yazılır. Etkileşmeyen parçacık sisteminde elektronların kinetik enerjisi $T_S[\rho(\vec{r})]$:

$$T_S[\rho(\vec{r})] = \langle \Phi_S \left| \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \right| \Phi_S \rangle \quad (3.29)$$

şeklindedir. Taban durum dalga fonksiyonu :

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \phi_N(\vec{r}_N)] \quad (3.30)$$

şeklindedir ve tek parçacık Schrödinger denklemi:

$$-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \phi_i + V_S(\vec{r}_i) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (3.31)$$

şeklinde yazılır. Taban durum enerjisi enerji fonksiyoneli Kohn-Sham orbitallerine göre minimize edilerek bulunabilir. Euler denkleminden Lagrange çarpanı μ :

$$\mu = V_{KS}(\vec{r}) + \frac{\delta T_S[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.32)$$

şeklinde hesaplanır. V_{KS} etkin Kohn-Sham potansiyelidir ve:

$$\begin{aligned} V_{KS}(\vec{r}) &= V_{dış}(\vec{r}) + \frac{\delta J[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &= V_{dış}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.33)$$

şeklindedir [73]. xc potansiyeli ise:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.34)$$

şeklinde tanımlanır. Kohn-Sham'a göre bir dış potansiyelde etkileşmeyen N elektronlu sisteme ait Schrödinger denklemi:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.35)$$

şeklinde ifade edilir. 3.25, 3.33 ve 3.35 Kohn-Sham denklemleridir. Kohn-Sham denklemleri çözümlenirken başlangıçta belirlenen tahmini bir elektron yoğunluğu ile etkin potansiyel bulunur ve tek parçacık için denklemler çözümlenerek elektron yoğunluğu elde edilir. İlk olarak girilen yoğunluk değeri hesaplamadan elde edilene yakınsa enerji, kuvvet vs. gibi parametreler hesaplanır. Yakın bir değer elde edilmediyse işlem başlangıçta hesaplanan yeni elektron yoğunluğu kullanılarak tekrar edilir. Sonuç olarak, etkileşmeyen Kohn-Sham parçacık sistemi tam olarak etkileşen elektronların sistemi ile aynı taban durum yoğunluğuna sahiptir.

3.4.4 Değiş-tokuş Kolerasyon (xc) Enerji Fonksiyoneli

Değiş Tokuş-korelasyon enerji fonksiyoneli doğru tanımlamak DFT için önemlidir. Kesin bir tanımı yoktur fakat bunun için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bunlar iki ana başlık altında Yerel Yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyen yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA) dir.

3.4.4.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Bu yaklaşımda değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli, homojen elektron gazı sisteminin elektron yoğunluğu cinsinden ifade edilir. Sistemde elektron yoğunluğu belirlenir ve bu değer homojen elektron gazında parçacık başına düşen xc enerjisi $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ile çarpımının uzay integrali değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli verir ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.36)$$

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ise:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (3.37)$$

şeklinde değiş-tokuş ve korelasyon kısımlarından ibarettir. Değiş-tokuş ifadesi:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (3.38)$$

şeklinde [74]. ε_c Ceperley ve Alder [75] tarafından hesaplanmıştır.

3.4.4.2 Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı (GGA)

LDA yaklaşımı, moleküllerdeki tam değiş tokuş enerjisini öngörmede, enerjinin yoğunluğu hızlı değişimler geçirdiğinde hata verir. Bu nedenle geliştirilen yeni yaklaşım GGA yaklaşımı [37] olarak adlandırılır. GGA yaklaşımında spinsiz hal için xc enerjisi:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]F_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}), \nabla^2\rho(\vec{r}), \dots] d\vec{r} \quad (3.39)$$

şeklinde tanımlanır. GGA'nın çeşitli parametrizasyonlarından en çok Perdew-Wang (PW91) [76,77], Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) [38] fonksiyoneli kullanılmaktadır. PBE, PW91'in daha basit halidir. xc fonksiyonları birbirine çok yakın olduğundan verdikleri sonuç da oldukça yakındır.

3.5 Elektron-çekirdek Arasındaki Etkileşimler ve Dalga Fonksiyonları

Kohn-Sham yöntemindeki dış potansiyel terimi ($V_{dış}$) elektron-çekirdek arasındaki etkileşimleri ifade etmektedir. Çekirdeğe yakın elektronları iyonlaştırmak oldukça güçtür. Çünkü bunlar çekirdeğe çok güçlü bir şekilde bağlıdır ve kor elektronu olarak adlandırılırlar. Değerlik elektronları da bağlanma mekanizmasında etkindir. Elektron-çekirdek etkileşimi iki yöntemle incelenir:

I. Tüm elektron (TE) yöntemi: Elektron-çekirdek arasındaki Coulomb potansiyelidir.

II. Psödo Potansiyel (PP) yaklaşımı: Çekirdek-kor elektronlarını beraber ele alır.

3.5.1 Düzlem Dalga Baz Seti

Düzlem dalga baz seti düzlem dalgaların lineer birleşimidir. Bir tek elektron Kohn-Sham orbitali:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^{N_f} C_{i\alpha} \varphi_{\alpha}(\vec{r}) \quad (3.40)$$

şeklinde yazılır. 3.40 denkleminde, i dalga fonksiyonu etiketini, N_f baz setindeki orbital sayısını, φ_{α} düzlem dalgaları, $C_{i\alpha}$ ise seride yer alan katsayıları temsil eder. Katılarda, periyodik dış potansiyel içinde bulunan bir elektronik dalga fonksiyonu kristal örgünün periyodikliğine sahiptir. Bloch teoremi [78] gereğince bu dalga fonksiyonu:

$$\Psi_i^{(\vec{k})}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\alpha=1}^{N_f} C_{i\alpha}^{(\vec{k})} \varphi_{\alpha}(\vec{r}) \quad (3.41)$$

şeklinde yazılır. Burada, \vec{k} 1. Brillouin bölgesindeki dalga vektörünü, $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ faz çarpanını göstermektedir. φ_{α} Fourier serisine açıldığında:

$$\varphi_{\alpha}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{G=0}^{\infty} C_k(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (3.42)$$

bulunur. Burada Ω ilkel hücre hacmi, \vec{G} ters örgü vektörü, $C_k(\vec{G})$ ise Fourier dönüşüm katsayılarıdır. Buna göre düzlem dalga baz fonksiyonları da aşağıdaki gibidir [79].

$$\varphi_{\vec{G}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (3.43)$$

Baz fonksiyonları:

$$\langle \varphi_{\vec{G}}(\vec{r}) | \varphi_{\vec{G}'}(\vec{r}) \rangle = \delta_{\vec{G}\vec{G}'} \quad (3.44)$$

şeklinde diklik şartına uyarlar. Dalga fonksiyonları düzlem dalga bazı ile yeniden düzenlendiğinde:

$$\psi_i^{(\vec{k})}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{G=0}^{\infty} C_{ik}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (3.45)$$

şeklinde ifade edilirler. Düzlem dalga baz setinde kinetik enerji:

$$T_{\vec{G},\vec{G}'} = \langle \Phi_{\vec{G}}^{\vec{k}} \left| \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \right| \Phi_{\vec{G}'}^{\vec{k}} \rangle \quad (3.46)$$

şeklinde yazılır. Sonsuz $C_{ik}(\vec{G})$ katsayıları nedeniyle sonsuz sayıda düzlem dalga baz seti elde edilir. Serinin bir yerde sınırlandırılması gerekmektedir. Bu, kesme enerjisi E_{cut} ile yapılır. E_{cut} için sınırlar:

$$\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (3.47)$$

şeklindedir. Bu sınırlandırmaya göre düzlem dalga baz seti, belirlenen kesme enerjisinden daha küçük enerjiye sahip düzlem dalgalar oluşturur. Hesaplanan toplam enerji, sonlu bir kesme enerjisi ile elde edildiğinden sonuç hatalı olabilir. Bunun için kesme enerjisinin değerleri toplam enerji yakınsayana kadar attırılarak hesaplama tekrarlanmalıdır.

3.5.2 Psödo Potansiyel (PP)

Hesaplamalarda kordaki elektronik dalga fonksiyonlarını da kullanmak işlem süresini uzatır. Bunun için PP yaklaşımı [34,80] kullanılır. Bu yaklaşımda, kor elektronları katıların fiziksel özelliklerini çok etkilemezken değerlik elektronları bu konuda tamamen etkindir. Yaklaşımın temeli çekirdeğe çok yakın olan kor elektronlarını dikkate almadan, kordan kaynaklanan gerçek Coulomb potansiyeli yerine değerlik elektronlarına etkiyen ve orijinal potansiyele benzeyen, daha zayıf bir potansiyel kullanmaktır. İşte buna PP denir. Böylece, kor bölgesindeki lokalize atomik orbitallerin titreşimleri PP ile düzgünleştirilir. Bu yaklaşımda yapılan hesaplamalarda kor elektronları çekirdeğin potansiyeline dahil edildiğinden yaklaşım “Frozen Core (Donmuş çekirdek)” yaklaşımı şeklinde de isimlendirilebilir.

PPLer çeşitli teknikler ile üretilmektedir. Bu çalışmada, bunlardan bir tanesi olan İzdüşümsel Arttırılmış Dalga (PAW) yöntemiyle elde edilen PP'ler kullanılmıştır.

3.5.2.1 PAW Formalizminin Temelleri

PAW formalizmi Vanderbilt tipi [81] ultrasoft psödo potansiyeller (USPP) [81] ve linearized-augmented-plane-wave (LAPW) [83] yöntemlerinin genelleştirilmiş halidir. İlk olarak Blöchl [34-36] tarafından ileri sürülmüştür. Vanderbilt tipi PP ve PAW arasındaki bağlantı Kresse ve Joubert [32] tarafından ortaya konulmuştur. PAW yöntemi ile eş doğrusal olmayan manyetizma ilgili çalışmalar Hobbs, Kresse ve Hafner tarafından yapılmıştır [84].

PAW yönteminde, tek elektron dalga fonksiyonu (ψ_{nk}) lineer dönüşümle psödo orbitallerinden ($\tilde{\psi}_{nk}$) aşağıdaki gibi elde edilir [34].

$$|\psi_{nk}\rangle = \hat{T}|\tilde{\psi}_{nk}\rangle \quad (3.48)$$

Buradaki \hat{T} lineer dönüşüm operatörü, düzgün psödo dalga fonksiyonunu her bir atomik bölge içinde modifiye etmek zorundadır. \hat{T}

$$\hat{T} = 1 + \sum_R S_R \quad (3.49)$$

şeklindedir. Burada R , konumu belirtir. Lokalize S_R , izole atom için Schrödinger denkleminin $|\phi_i\rangle$ çözümleri cinsinden ifade edilir. $|\phi_i\rangle$, çekirdek yakınında baz seti gibidir ve kor dalga fonksiyonlarına da diktir. Buna göre TE dalga fonksiyonları çekirdeğin yakınında:

$$\Psi_{TE}(\vec{r}) = \sum_{i \in R} \phi_i(\vec{r}) c_i \quad |\vec{r} - \vec{R}_R| < r_{cut,R} \quad (3.50)$$

şeklinde ifade edilir. Denklemdaki $i \in R$ R'deki kısmi dalga fonksiyonlarını, \vec{R}_R de R deki çekirdeğin pozisyonunu gösterir ve r_{cut} kor yarıçapıdır. Her bir kısmi dalga için bir psödo kısmi dalga fonksiyonu $|\tilde{\phi}_i\rangle$ seçilerek:

$$|\phi_i\rangle = (1 + S_R)|\tilde{\phi}_i\rangle \quad (i \in R \text{ için}) \quad (3.51)$$

$$S_R|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (3.52)$$

elde edilir ve:

$$\phi_i(\vec{r}) = \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \quad (i \in R \text{ ve } |\vec{r} - \vec{R}_R| > r_{cut,R} \text{ için}) \quad (3.53)$$

olmalıdır. r_{cut} içinde:

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1 \quad (3.54)$$

dir. Burada \tilde{p}_i arttırılmış fonksiyonu temsil etmektedir. $i, j \in R$ için:

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{i,j} \quad (3.55)$$

dir. Psödo dalga fonksiyonundan dönüşüm ile:

$$\tilde{\Psi}_n = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle c_i = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad (|\vec{r} - \vec{R}_R| < r_{cut,R} \text{ için}) \quad (3.56)$$

bulunur. S_R :

$$S_R |\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{i \in R} S_R |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle = \sum_{i \in R} (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad (3.57)$$

$$S_R = \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \quad (3.58)$$

ve \hat{T} :

$$\hat{T} = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \quad (3.59)$$

bulunur. TE dalga fonksiyonu da:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_R (|\Psi_R^1\rangle - |\tilde{\Psi}_R^1\rangle) \quad (3.60)$$

şeklindedir [34, 85]. Burada $|\Psi_R^1\rangle$ ve $|\tilde{\Psi}_R^1\rangle$:

$$|\Psi_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad (3.61)$$

$$|\tilde{\Psi}_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad (3.62)$$

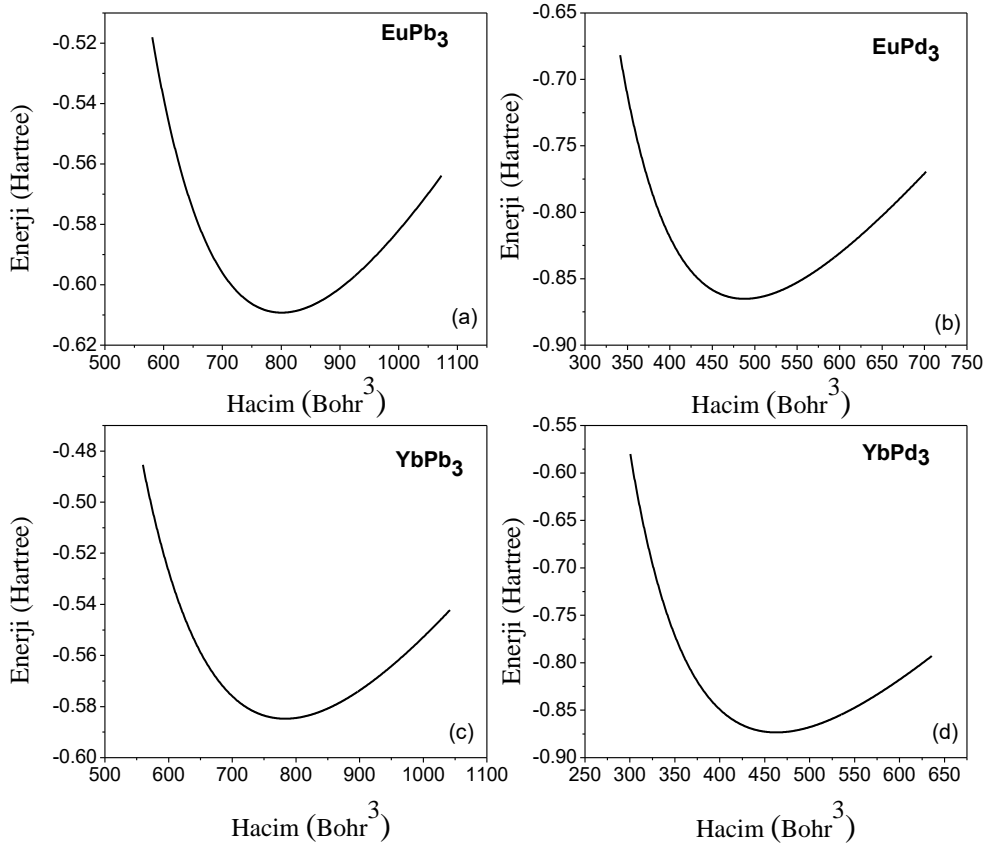
şeklinde verilir. Atom dışında $|\Psi_R^1\rangle = |\tilde{\Psi}_R^1\rangle$, atom içinde $\tilde{\Psi} = |\tilde{\Psi}_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle$ dir.

Hesaplamaadan önce tüm kısmi dalga ve projektör fonksiyonları kararlaştırılmalıdır. Beklenen değerler, elektron yoğunluğu, toplam enerji fonksiyoneli ve daha pek çok şey dönüşüm ile elde edilebilir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Yapısal Sonuçlar

Bu tez çalışması sırasında ilk aşamada AuCu_3 ($L1_2$) yapıda kristalleşen XY_3 ($X=\text{Eu, Yb}$; $Y=\text{Pb, Pd}$) bileşiklerinin yapısal özellikleri incelenmiştir. Hesaplamada elde edilen E - V eğrileri Şekil 4.1’de görülmektedir. Bileşiklere ait 0 GPa basınç için bulunan optimize örgü sabiti (a_0), bulk modülü (B_0) ve onun basınca göre birinci türevi (B_0') literatürde yer alan sonuçlarla ile birlikte Tablo 4.1’de listelenmiştir. Hesaplanan örgü sabitlerinin literatür verileriyle uyumlu olduğu görülmektedir.



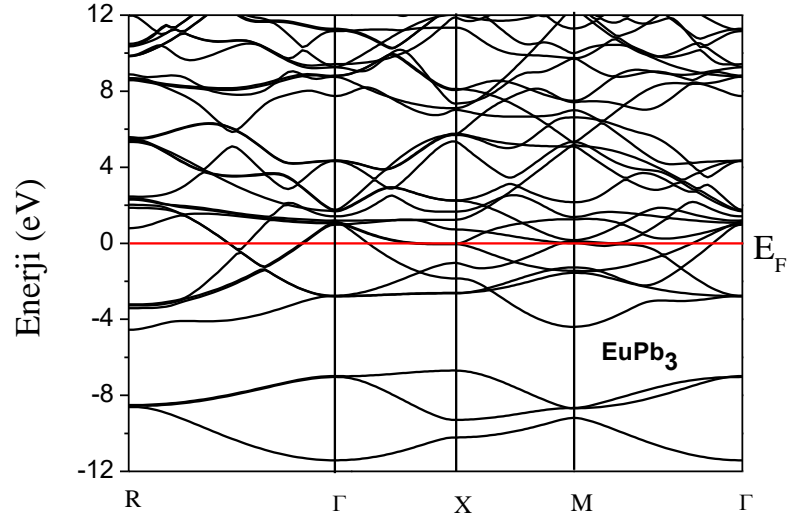
Şekil 4.1: a) EuPb_3 , b) EuPd_3 , c) YbPb_3 , d) YbPd_3 bileşiklerinin E - V eğrileri.

Tablo 4.1: XY₃(X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) bileşiklerinin 0 GPa basınç için yapısal parametreleri.

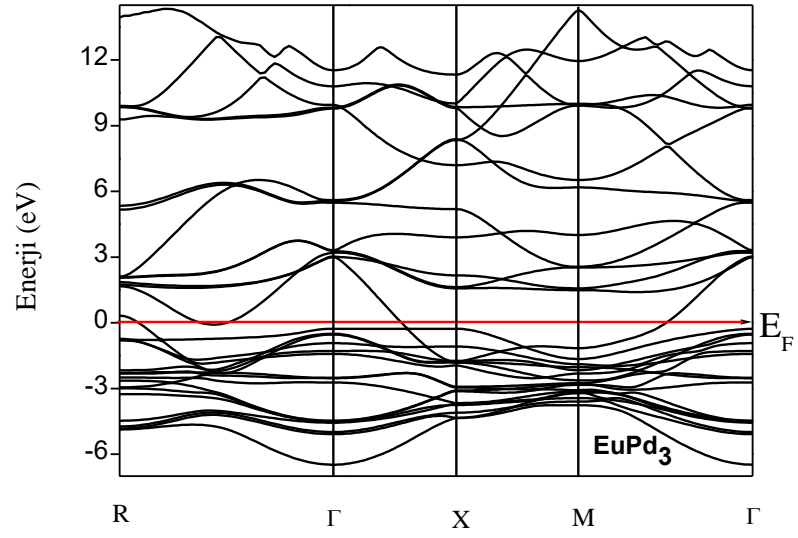
Bileşik	Fonksiyonel	Kaynak	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B_0'
EuPb ₃	PBE	Bu çalışma	4,914	47,564	4,425
		Deneysel [21]	4,917±2		
EuPd ₃	PBE	Bu çalışma	4,166	115,042	4,844
		Deneysel [14]	4,102		
YbPb ₃	PBE	Bu çalışma	4,878	47,675	4,428
		Deneysel [28]	4,863±3		
YbPd ₃	PBE	Bu çalışma	4,093	126,529	4,520
		Deneysel [14]	4,050		

4.2 Bant ve DOS Grafikleri

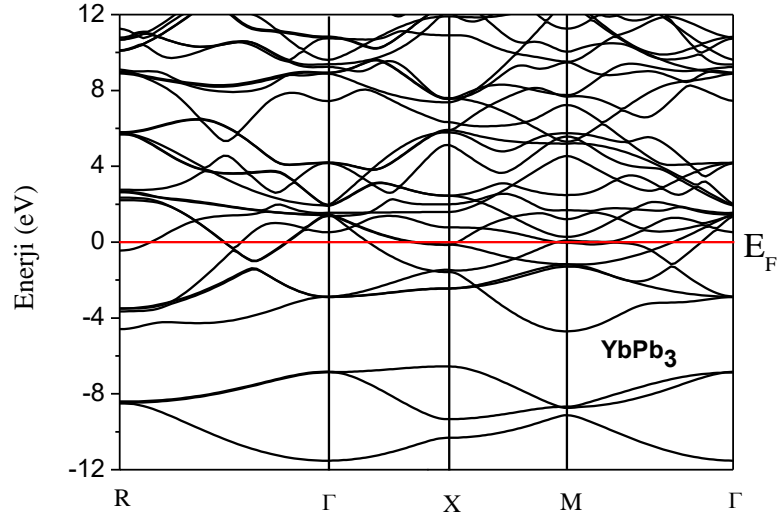
XY₃(X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) bileşikleri için PBE ile yüksek simetri noktaları boyunca hesaplanan bant enerjileri ile toplam ve kısmi durum yoğunlukları (TDOS ve PDOS) sırasıyla Şekil 4.2 ile Şekil 4.7 arasında görülmektedir. Bant grafiklerinin tümünde bant aralığına rastlanmaması bileşiklerin metalik karakterde olduğunun göstergesidir. Kullanılan Eu₃ ve Yb₃ PP'lerinde 4f elektronları kora dahil edildiğinden bant grafiğinde 4f etkisinin gözlenmediği düşünülmektedir.



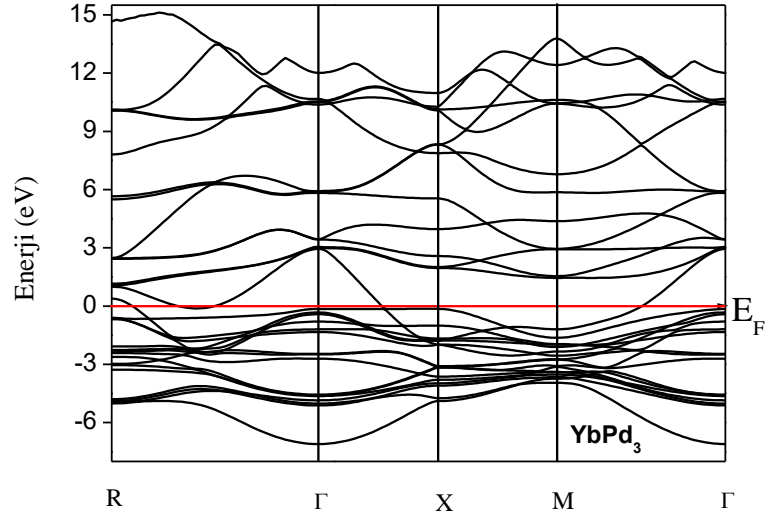
Şekil 4.2: EuPb₃ bileşiğinin elektronik bant yapısı.



Şekil 4.3: EuPd₃ bileşiğinin elektronik bant yapısı.



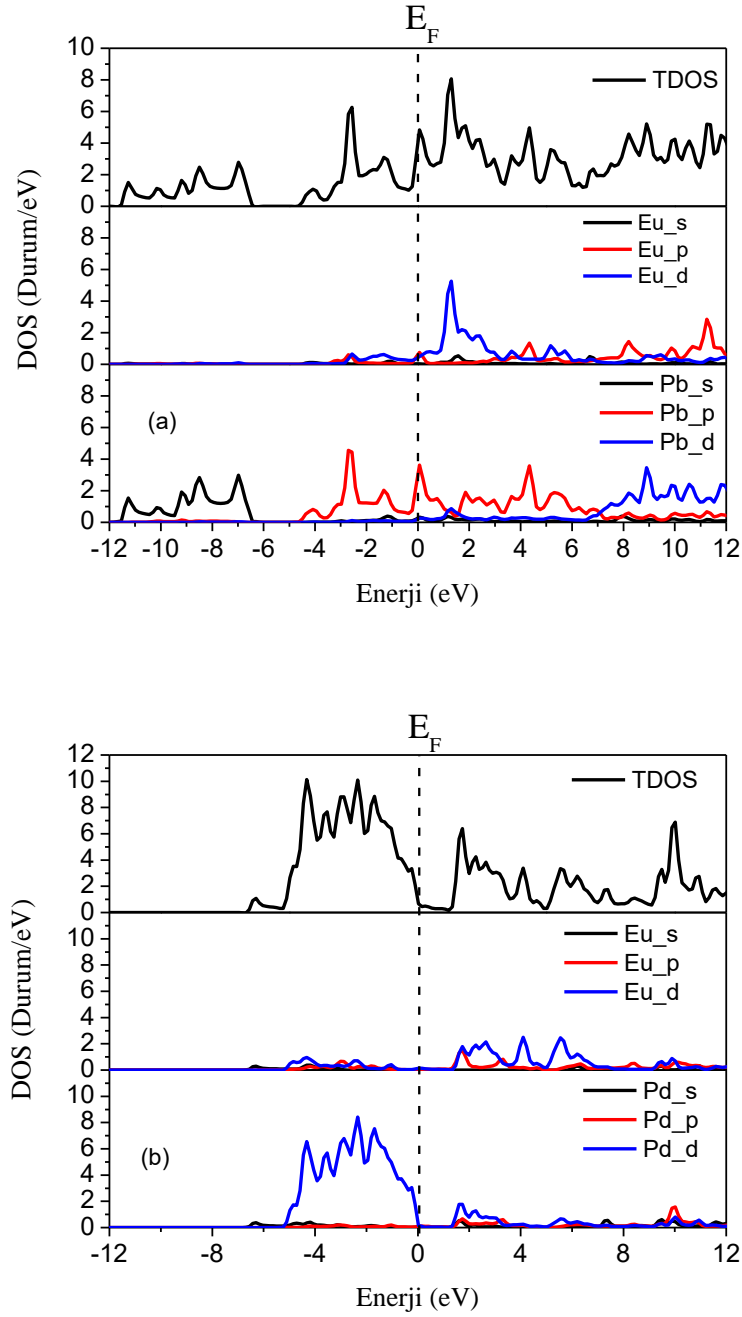
Şekil 4.4: YbPb₃ bileşiğinin elektronik bant yapısı.



Şekil 4.5: YbPd₃ bileşiğinin elektronik bant yapısı.

XY₃(X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) bileşikleri için elde edilen TDOS ve PDOS grafikleri ele alındığında (bk. Şekil 4.6-Şekil 4.7) EuPb₃ için pozitif enerji kısmında Fermi enerjisi yakınlığında Eu_d, 8 eV'dan büyük değerlerde de Pb_d orbitali dominanttır. -12 ile -6 eV

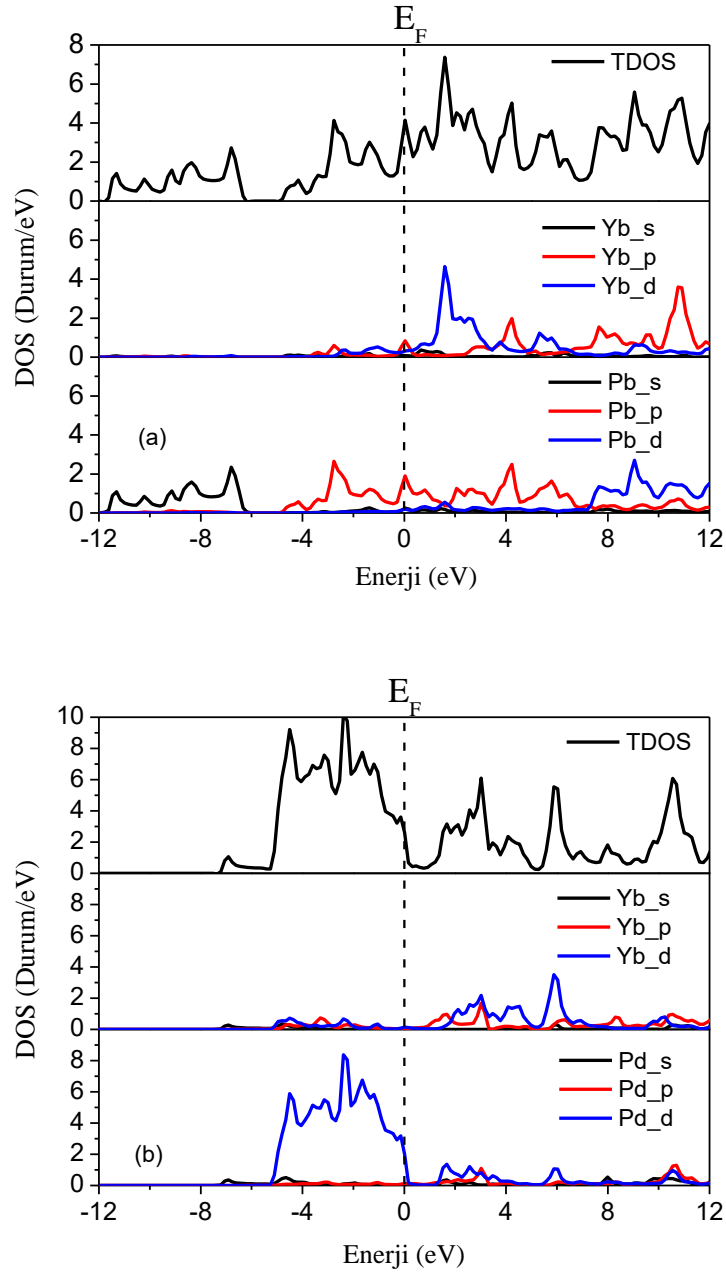
aralığında ise Pb_s orbitali etkindir. Fermi enerjisi civarındaysa bu etki yerini Pb_p'e bırakır. EuPd₃'de ise $E < E_F$ ve $E > E_F$ enerji aralıklarında d orbitali baskındır.



Şekil 4.6: a) EuPb₃, b) EuPd₃ bileşiklerinin TDOS ve PDOS grafikleri.

YbPb₃ grafiğine bakıldığında, yüksek pozitif enerjilerde katkının ağırlıklı olarak Yb_p ve Pb_d den kaynaklandığı tespit edilirken, çok düşük enerjilerde Pb_s'in dominant

olduğu açıktır. YbPd₃'e ait grafikte ise aynı şekilde d orbitalinin baskın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.7: a) YbPb₃, b) YbPd₃ bileşiklerinin TDOS ve PDOS grafikleri.

4.3 Elastik Parametreler

Bir katının elastik sabitleri C_{ij} , bileşiklerin mekaniksel kararlılığını, atomlar arası etkileşmenin ayrıntılarını ve faz dönüşüm mekanizmasını anlamak için kriterler sağlayan

çok önemli parametrelerdir. Malzemenin dayanıklılığı, gevrekliği, sünekliği ve sertliği, ses hızı, Young modülü, Poisson oranı, makaslama modülü ve anizotropi faktörü de elastik sabitlerden yararlanılarak bulunur. Burada "zor-zorlanma" ilişkileri [50] (bk. Bölüm 2) ile hesaplanan elastik sabitler ve diğer parametreler üzerindeki basınç etkisi 0-40 GPa için araştırılmıştır.

4.3.1 0-40 GPa Basınç Aralığında Elastik Sabitler

C_{ij} değerleri Tablo 4.2'de sunulmuştur. Tablo 4.2'den, bulguların kübik yapılar için geçerli Born kararlılık kriterlerini: $C_{11}>0$, $C_{12}>0$, $C_{44}>0$, $C_{11}+2C_{12}>0$ $C_{11}-C_{12}>0$ [86] sağladığı açıkça görülmektedir. Bu nedenle XY_3 (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) mekanik kararlıdır.

Tablo 4.2: XY_3 (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) bileşiklerinin 0 GPa basınçta elastik sabitleri C_{ij} (GPa) ve Cauchy basıncı P_C (GPa), B (GPa) değerleri.

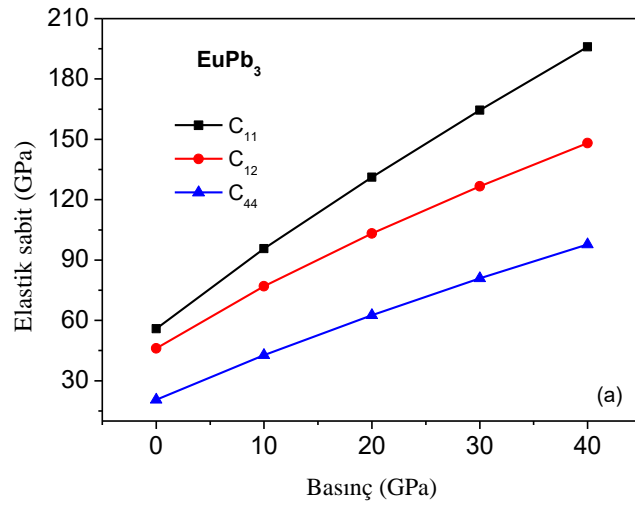
Malzeme	Fonksiyonel	Kaynak	C_{11}	C_{12}	C_{44}	P_C	B
EuPb ₃	PBE	Bu çalışma	55,852	46,133	20,548	25,586	49,373
EuPd ₃	PBE	Bu çalışma	175,242	95,933	64,784	31,149	122,369
YbPb ₃	PBE	Bu çalışma	51,582	48,359	16,329	32,030	49,433
YbPd ₃	PBE	Bu çalışma	180,427	111,863	75,258	36,605	134,718

Literatürde bu bileşiklerin elastik özellikleri ile ilgili herhangi bir veriye rastlanmamıştır. Ancak, elastik veriler üzerinde Pd atomunun oldukça etkili olduğu açıktır. Pb yerine Pd ile katkılama yapıldığında hesaplanan verilerin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Tablo 4.2'de verilen, denklem 2.14 ile hesaplanan B değerleri ile Murnaghan hal denkleminde elde edilen değerler birbiriyle uyumludur. Bu sonuç, ayrıca

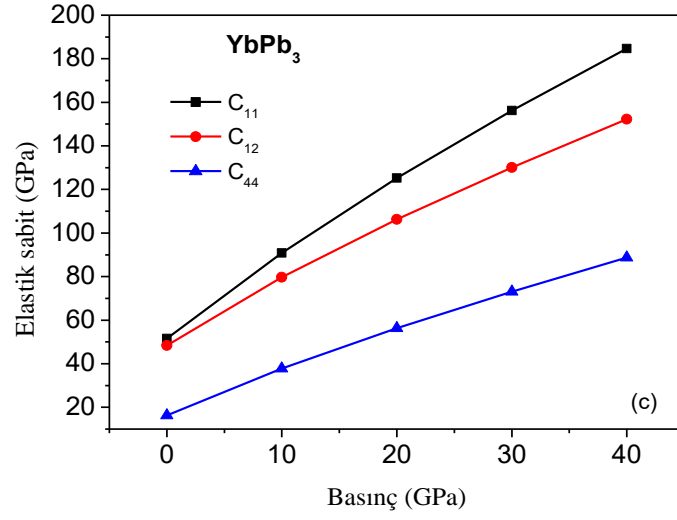
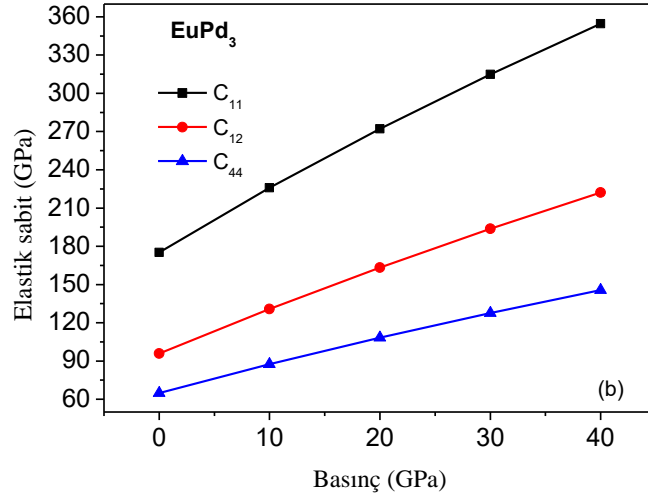
C_{ij} değerlerini hesaplama yönteminin oldukça doğru sonuçlar verdiğinin de bir göstergesidir.

$C_{12}-C_{44}=P_C$ Cauchy basıncıdır. Pettifor [87] ve Johnson'a [88] göre malzemelerin sünek mi? veya gevrek mi? olduğunu açıklarken kübik metaller ve bileşiklerdeki atomik bağların açısal karakterinden yararlanmak gerekir. P_C açısal karakteri tanımlayan parametredir. Eğer sonuçlar metalik, yönlü olmayan bağlanma ise $P_C > 0$, açısal karaktere sahip yönlü bağlanma ise $P_C < 0$ dır. Sünek malzemelerde $P_C > 0$, gevreklerde ise $P_C < 0$ dır. Tablo 4.2'den grldği gibi, P_C değerlerinin tamamı pozitifdir ve malzemelerin sünek olduğu söylenebilir.

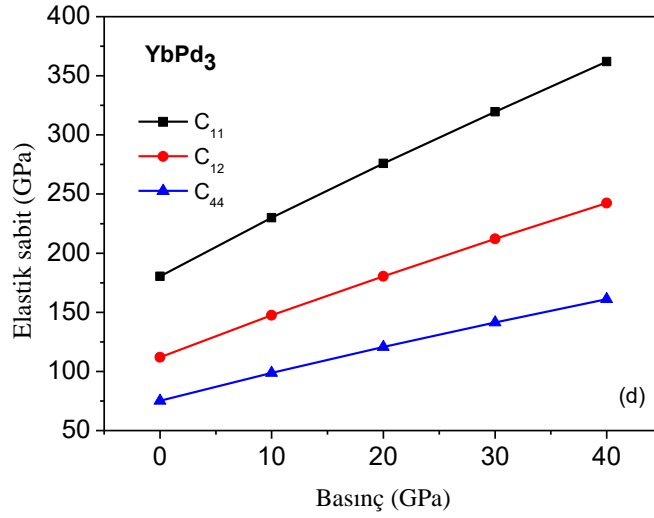
C_{ij} -basıncı ilişkisi Şekil 4.8'de görülmektedir. Basıncıla birlikte C_{ij} 'lerin arttığı görülmüştür. Ayrıca, basıncı artsa bile malzemelerin mekanik kararlı kalmaya devam ettiği belirlenmiştir.



Şekil 4.8: a) EuPb_3 , b) EuPd_3 , c) YbPb_3 , d) YbPd_3 için C_{ij} -basıncı ilişkisi.



Şekil 4.8 (Devam) : a) EuPb₃, b) EuPd₃, c) YbPb₃, d) YbPd₃ için C_{ij} -basınç ilişkisi.



Şekil 4.8 (Devam) : a) EuPb₃, b) EuPd₃, c) YbPb₃, d) YbPd₃ için C_{ij} -basınç ilişkisi.

Şekil 4.8'e göre tüm bileşiklerde C_{11} değerinin basınca en çok duyarlı olduğu, C_{44} 'ün de en az duyarlı olduğu belirlenmiştir.

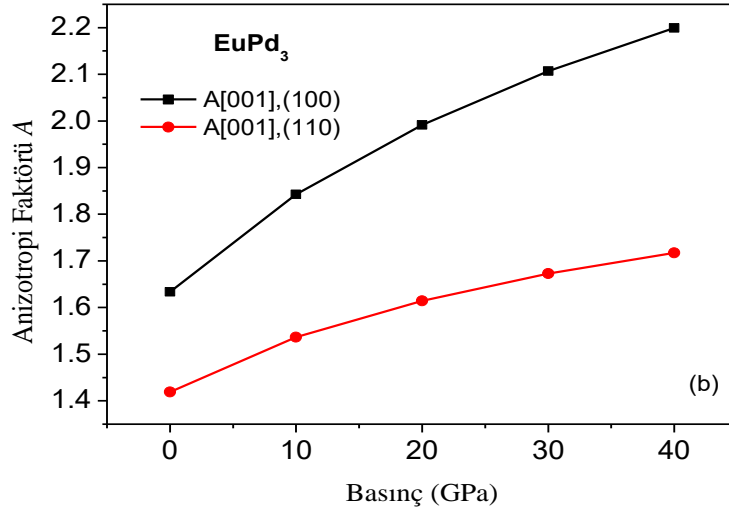
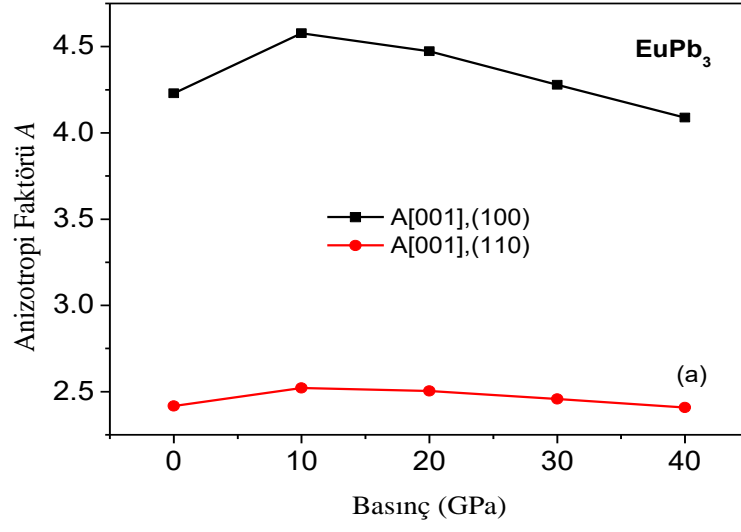
4.3.2 0-40 GPa Basınç Aralığında Diğer Elastik Parametreler

XY_3 (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) bileşiklerine farklı doğrultularda uygulanan zor altında P=0 GPa için hesaplanan Anizotropi faktörü A, Young modülü Y, Poisson oranı σ değerleri Tablo 4.3'de verilmiştir. A tamamen izotropik malzemelerde 1 değerini alır. İncelenen malzemelerin hiçbiri izotropik değildir.

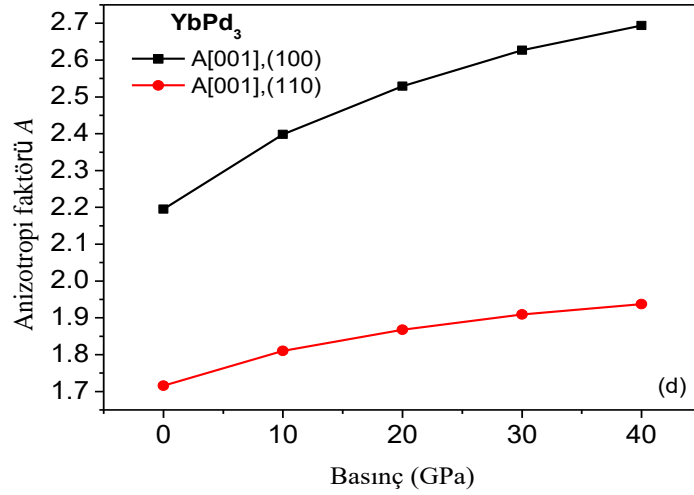
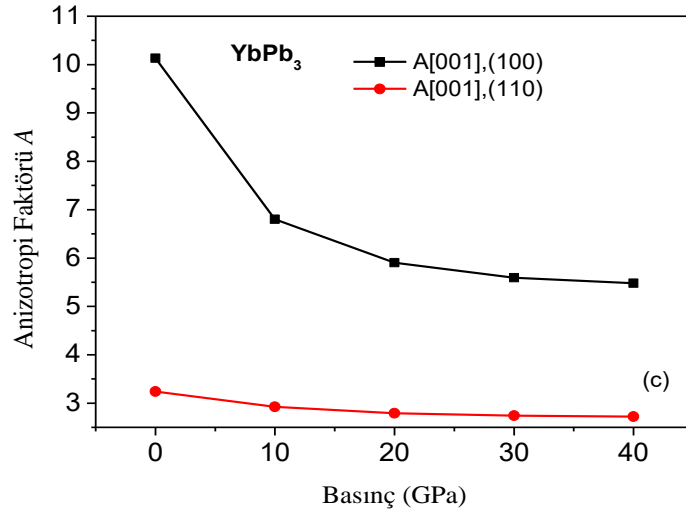
Tablo 4.3: XY_3 (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) için Anizotropi faktörü A , Young modülü Y (GPa), Poisson oranı σ değerleri.

Malzeme	Kaynak	$A[001],[100]$	$A[001],[110]$	$Y[001]$	$Y[111]$	$\sigma[001]$	$\sigma[111]$
EuPb ₃	Bu çalışma	4,229	2,417	14,115	54,134	0,452	0,317
EuPd ₃	Bu çalışma	1,634	1,419	107,366	165,199	0,354	0,275
YbPb ₃	Bu çalışma	10,133	3,241	4,782	44,128	0,484	0,351
YbPd ₃	Bu çalışma	2,195	1,716	94,805	190,333	0,383	0,265

Çalışmanın bu bölümünde, [001], [111] simetri eksenleri ve (100), (110) simetri düzlemleri için elde edilen bileşiklerin elastik parametreleri basınca bağlı olarak incelenmiştir. Burada EuPb₃ için hesaplanan anizotropi faktörü 10 GPa'a kadar artmış, $P > 10$ GPa için azalmıştır (bk. Şekil 4.9). Bunun nedeni 10 GP'dan sonra elastik anizotropinin derecesinin küçülmesi olabilir. Aynı nedenden dolayı YbPb₃'de de tüm basınç değerlerinde A 'nın düştüğü gözlenmiştir (bk. Şekil 4.9). Pd'li bileşiklerde ise basınca bağlı olarak A faktörünün arttığı belirlenmiştir.

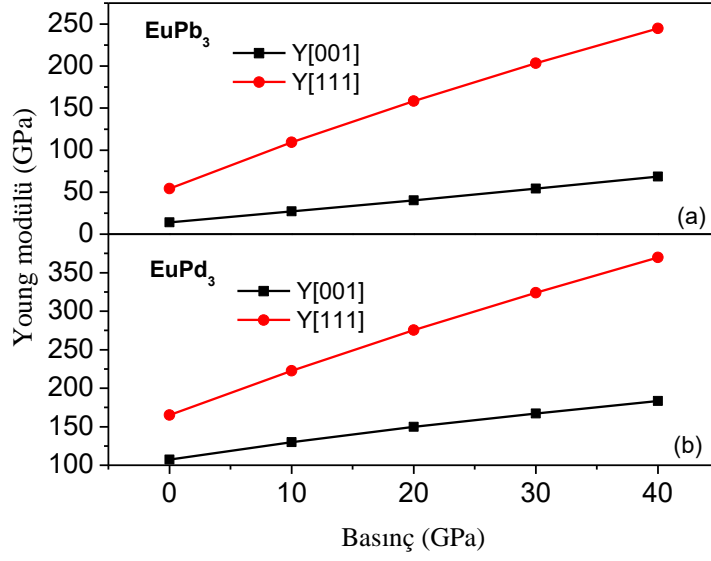


Şekil 4.9: Farklı doğrultu ve düzlemler boyunca XY_3 ($X=Eu, Yb$; $Y=Pb, Pd$) için anizotropi faktörünün basınca bağlılığı.

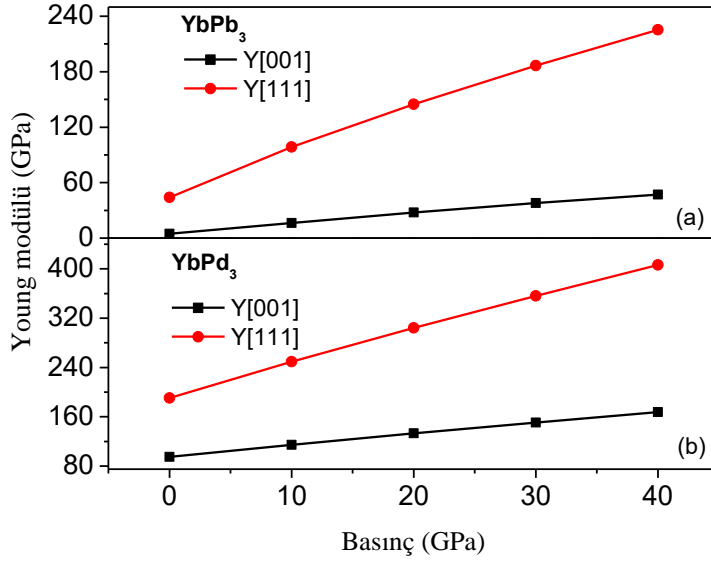


Şekil 4.9 (Devam): Farklı doğrultu ve düzlemler boyunca XY_3 ($X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd$) için anizotropi faktörünün basınca bağlılığı.

Bir malzemenin sıkıştırılabilirliği sertliğiyle ilgilidir. Bunun için Young modülü Y değerine bakmak gerekir. Sıfır basınç altında [001] simetri eksenini boyunca en yüksek Y $EuPd_3$ için hesaplanırken, [111] doğrultusu için bu değer $YbPd_3$ 'e ait olduğu görülmüştür. Tüm bileşiklerde bu değer basınçla artması, basınç altında sertliğin artması anlamına gelir. Y -Basınç ilişkisi Şekil 4.10 ve 4.11'de gösterilmiştir.



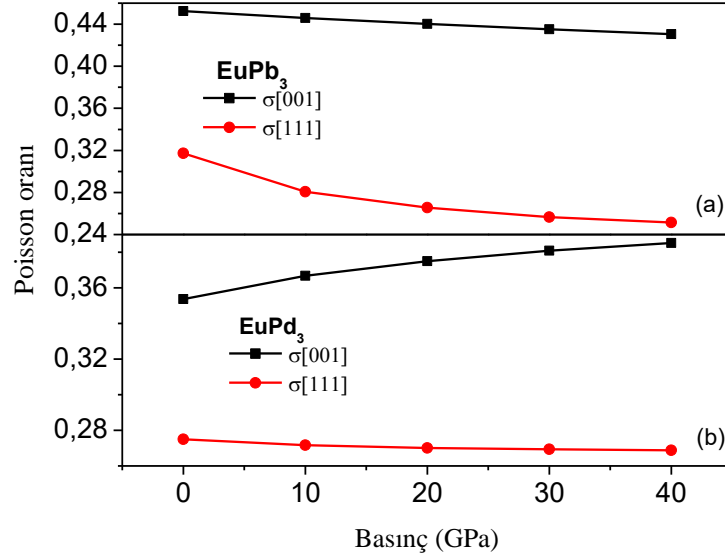
Şekil 4.10: a) EuPb₃ ve b) EuPd₃ için Y değerlerinin basınç altındaki davranışı.



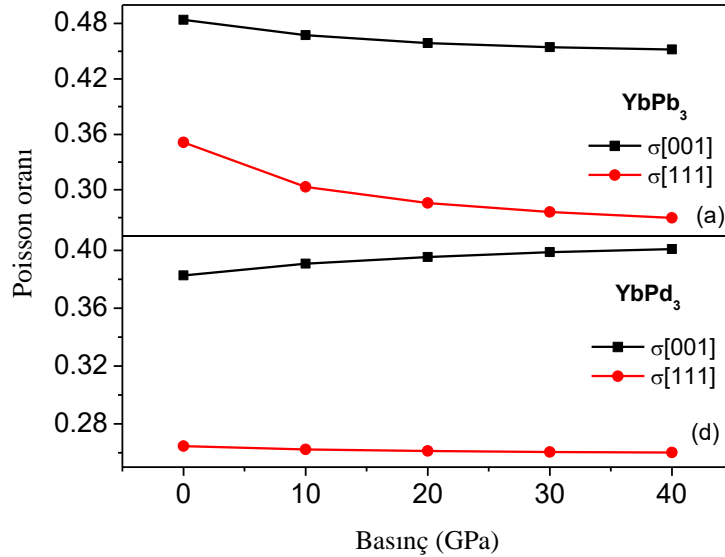
Şekil 4.11: a) YbPb₃ ve b) YbPd₃ için Y değerlerinin basınç altındaki davranışı.

Sıkıştırılmayan katılarda Poisson oranı σ 0,25-0,5 aralığında yer almaktadır. Çalışmada hesaplanan σ değerleri de aynı aralıktadır. Bu nedenle atomlar arası kuvvetler merkezi kuvvetlerdir. Frantsevich'e göre [51] bir malzemenin gevreklik veya sünekliği σ ile ilgilidir. Tüm $\sigma[111]$ değerleri, basınçla azalmıştır. Diğer taraftan $\sigma[001]$ değerlerinin

basınca bağı olarak Pb'li bileşiklerde azalırken Pd'lilerde arttığı tespit edilmiştir. Poisson oranı-basınç ilişkisi Şekil 4.12 ve 4.13 de görülmektedir.



Şekil 4.12: a) EuPb₃ ve b) EuPd₃ için σ değerlerinin basınç altındaki davranışı.



Şekil 4.13: a) YbPb₃ ve b) YbPd₃ için σ değerlerinin basınç altındaki davranışı.

İzotropik makaslama modülü G ve B/G oranı değerleri Tablo 4.4'de listelenmiştir. Hesaplama Murnaghan hal denklemi ile elde edilen B değerleri kullanılmıştır. Tüm bileşiklere ait G değerleri basınçla artmıştır.

Tablo 4.4: XY_3 (X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) için basınç (GPa) altında G (GPa) ve B/G oranı değerleri.

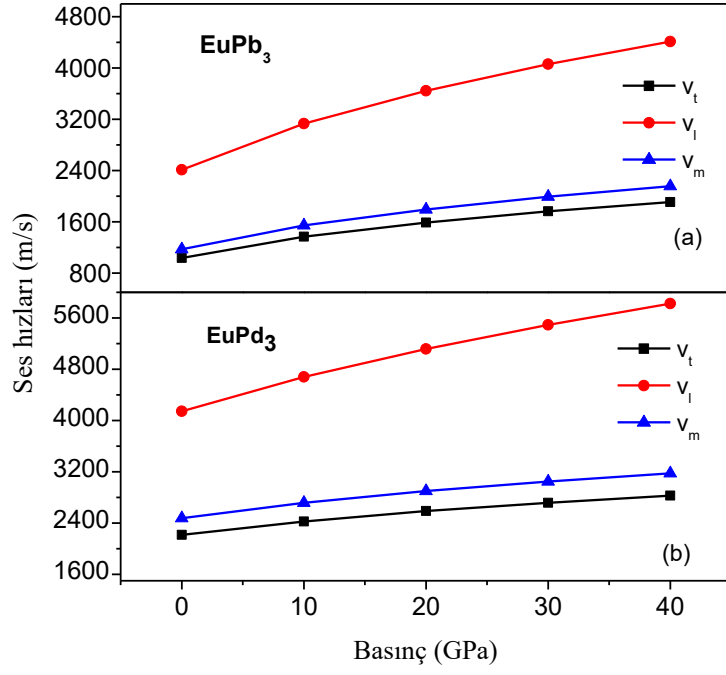
Malzeme	Kaynak	P	G	B/G
EuPb ₃	Bu çalışma	0	11,619	4,093
		10	23,461	3,914
		20	34,646	3,928
		30	45,565	3,958
		40	56,006	4,010
EuPd ₃	Bu çalışma	0	53,208	2,162
		10	68,505	2,386
		20	82,218	2,578
		30	94,584	2,753
		40	106,165	2,909
YbPb ₃	Bu çalışma	0	6,976	6,835
		10	18,159	5,064
		20	28,296	4,815
		30	37,419	4,824
		40	45,770	4,911
YbPd ₃	Bu çalışma	0	54,892	2,305
		10	69,595	2,468
		20	83,149	2,609
		30	95,981	2,731
		40	108,370	2,836

Bu parametreler literatürde mevcut olmadığından, hesaplanan veriler kendi aralarında karşılaştırıldığında 0 GPa'da en yüksek G değerinin YbPd_3 'e, en düşük G değerinin de YbPb_3 'e ait olduğu tespit edilmiştir. B/G oranı tüm bileşiklerde 1,75'in üzerindedir. Bu nedenle Pugh ölçütlerine [89] göre de tüm bileşikler sünek davranış sergiler. Dolayısıyla Pugh ölçütleri [89] ve Pettifor [87], Johnson [88] ölçütleri ile sonuçlar uyumludur.

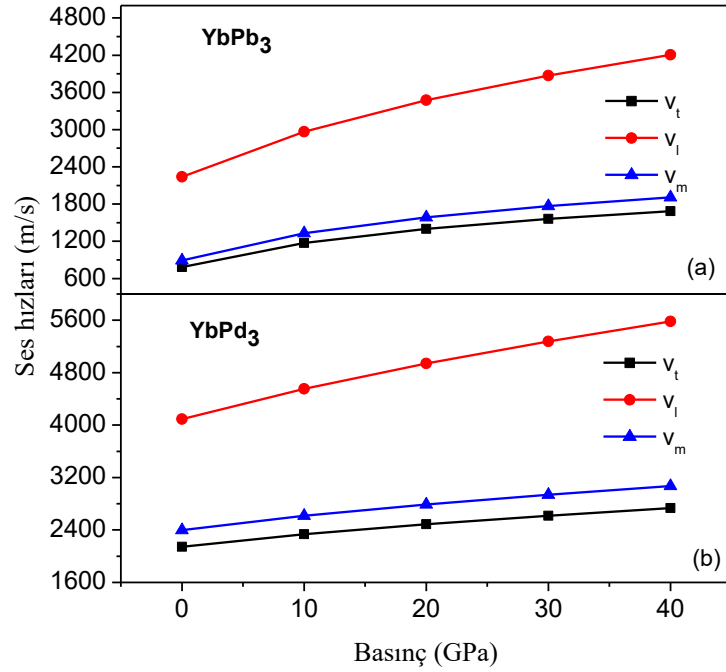
XY_3 ($X=\text{Eu}, \text{Yb}; Y=\text{Pb}, \text{Pd}$) için bulunan ses hızları ve Debye sıcaklığı Tablo 4.5'de sunulmuştur. Tüm bileşiklerin ses hızlarının basınç altında arttıkları belirlenmiştir (bk. Şekil 4.14 ve 4.15). Çünkü ses hızı ile elastik sabit arasında bir bağlantı söz konusudur ve basınçla elastik sabitlerin de arttığı görülmektedir.

Tablo 4.5: XY_3 ($X=\text{Eu}, \text{Yb}; Y=\text{Pb}, \text{Pd}$) için enine (v_t), boyuna (v_l) ve ortalama (v_m) ses hızları ve Debye sıcaklığı (θ_D).

Malzeme	$v_t(m/s)$	$v_l(m/s)$	$v_m(m/s)$	$\theta_D(K)$
EuPb_3	1035,910	2413,206	1170,588	112,590
EuPd_3	2216,695	4144,367	2475,885	280,923
YbPb_3	783,121	2238,132	890,139	86,255
YbPd_3	2145,471	4092,376	2399,653	277,098

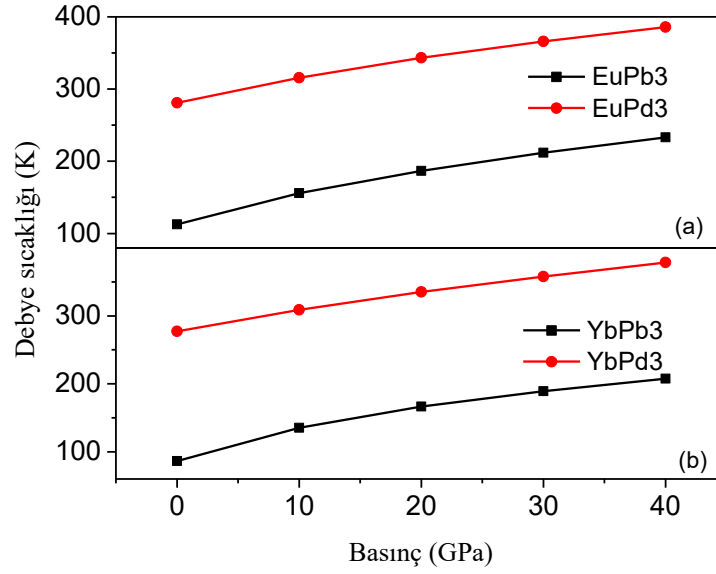


Şekil 4.14: a) EuPb₃ ve b)EuPd₃ için ses hızları-basınç ilişkisi.



Şekil 4.15: a) YbPb₃ ve b) YbPd₃ için ses hızları-basınç ilişkisi.

Debye sıcaklığı θ_D da 0-40 GPa basınç aralığında hesaplanmış ve artan basınçla artmıştır. En yüksek sıcaklık değeri 0 GPa'da EuPd₃ bileşiği için hesaplanmıştır. Basınç altındaki sonuçlar Şekil 4.16'da gösterilmiştir. θ_D 'nin değerinin Pd'li bileşiklerde tüm basınç değerlerinde daha yüksek olduğu görülmektedir. Literatürde ses hızları ve θ_D için herhangi bir veriye ulaşamamıştır.



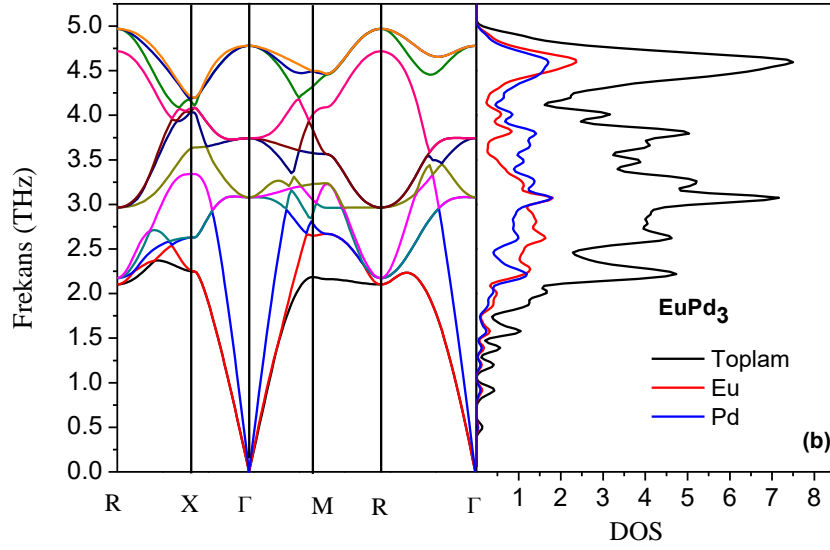
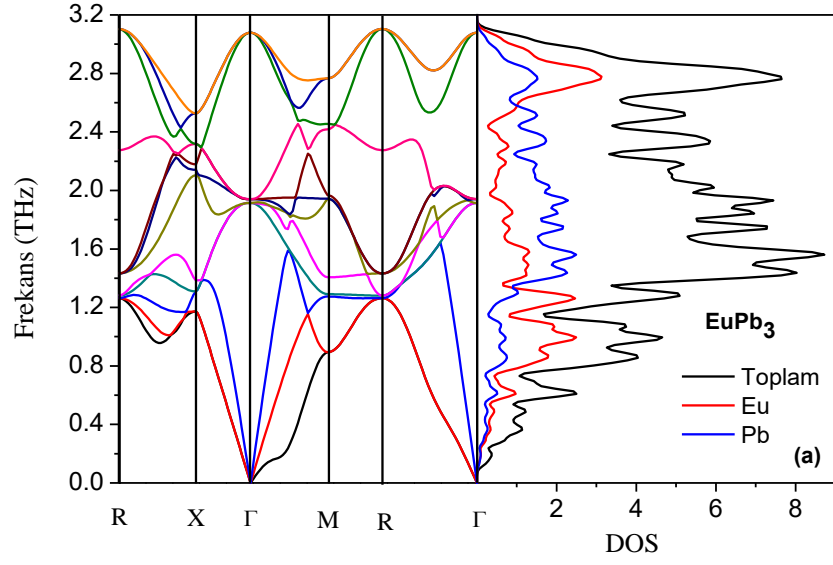
Şekil 4.16: a) EuPb₃, EuPd₃ ve b) YbPb₃, YbPd₃ için Debye sıcaklığı-basınç ilişkisi.

4.4 Fonon Dağılımı ve DOS

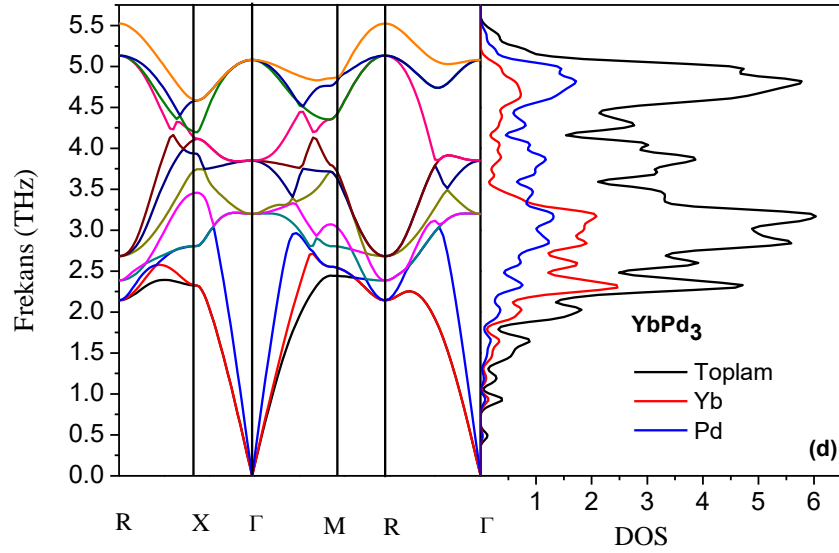
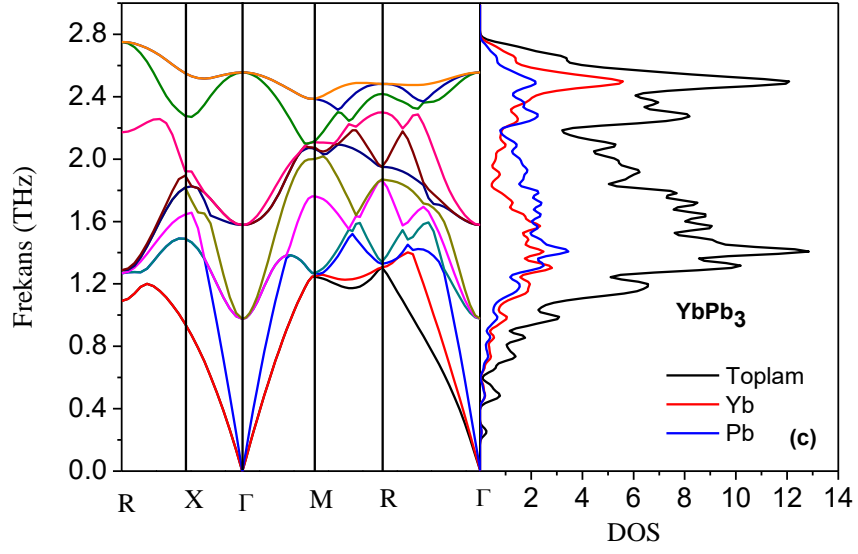
XY₃(X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) bileşikleri için fonon frekansları, toplam ve kısmi fonon DOS Şekil 4.17'de görülmektedir. Birim hücredeki atom sayısına göre üç akustik, dokuz optik olmak üzere on iki titreşim modu bulunmaktadır. Grafiklerde negatif frekans değerleri yer almadığından bileşiklerin hepsi dinamik olarak kararlıdır.

Her bir atomdan gelen DOS katkısı PFDOS birbirinden farklıdır (bk. Şekil 4.17). Şekil 4.17 incelendiğinde, akustik fonon kiplerine gelen esas katkının nadir toprak elementlerinden geldiği görülmektedir. Optik fonon kiplerinin üst kısımlarına gelen temel katkı da Eu'lu bileşiklerde Eu atomundan, YbPb₃ de Yb'den, YbPd₃'de ise Pd atomundan

kaynaklamaktadır. Alt optik dallara ise ana katkı EuPb_3 'e Pb, EuPd_3 'e Pd, YbPb_3 'e Pb, YbPd_3 'e de Pd'den gelir.



Şekil 4.17: a) EuPb_3 , b) EuPd_3 , c) YbPb_3 , d) YbPd_3 için fonon dağılım eğrileri ve DOS.

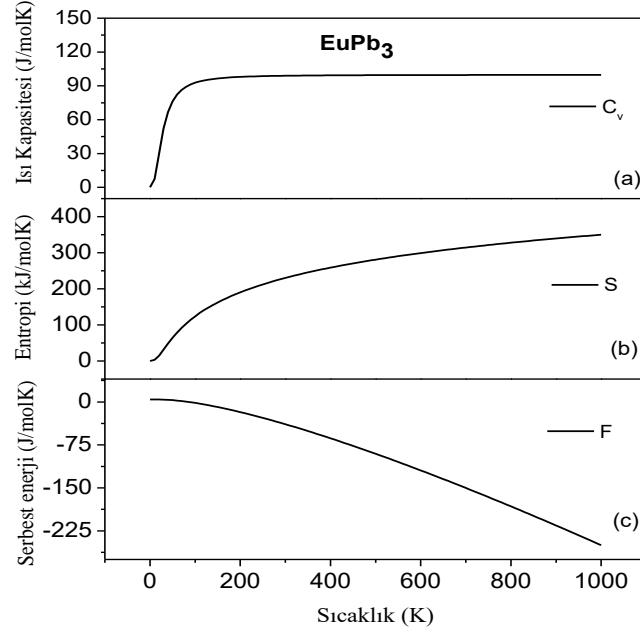


Şekil 4.17 (Devam) : a) EuPb₃, b) EuPd₃, c) YbPb₃, d) YbPd₃ için fonon dağılım eğrileri ve DOS.

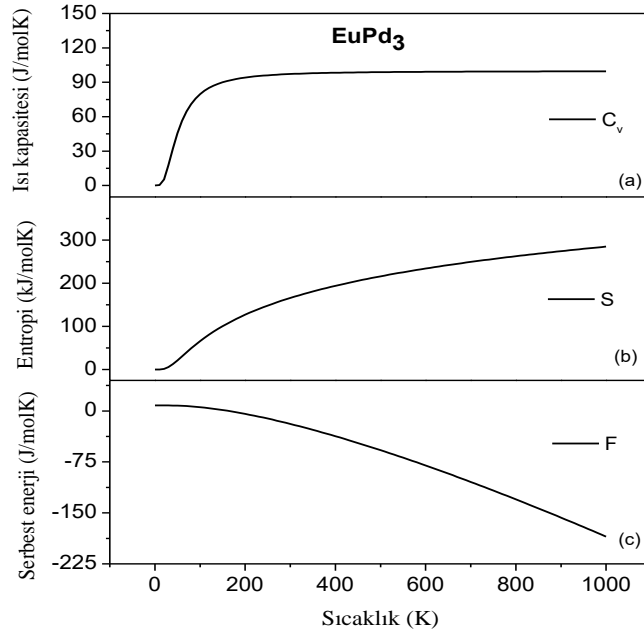
4.5 Termodinamik Özellikler

XY₃(X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd) bileşikleri için ısı kapasitesi C_v , entropi S ve serbest enerji F 'nin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 4.18-4.21'de görülmektedir. Düşük

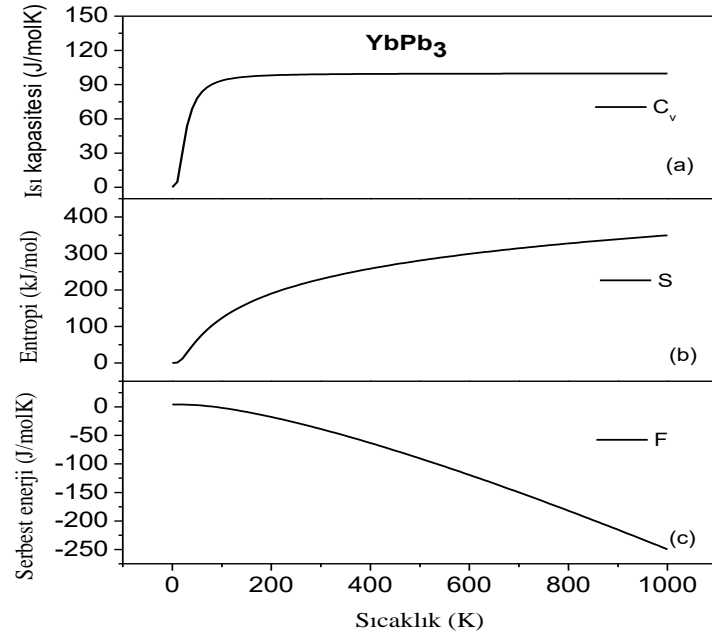
sıcaklıklarda C_v artarak 100 J/molK civarında Dulong-Petit limite ulaşmıştır. S sıcaklıkla yükselirken, F 'nin düştüğü belirlenmiştir.



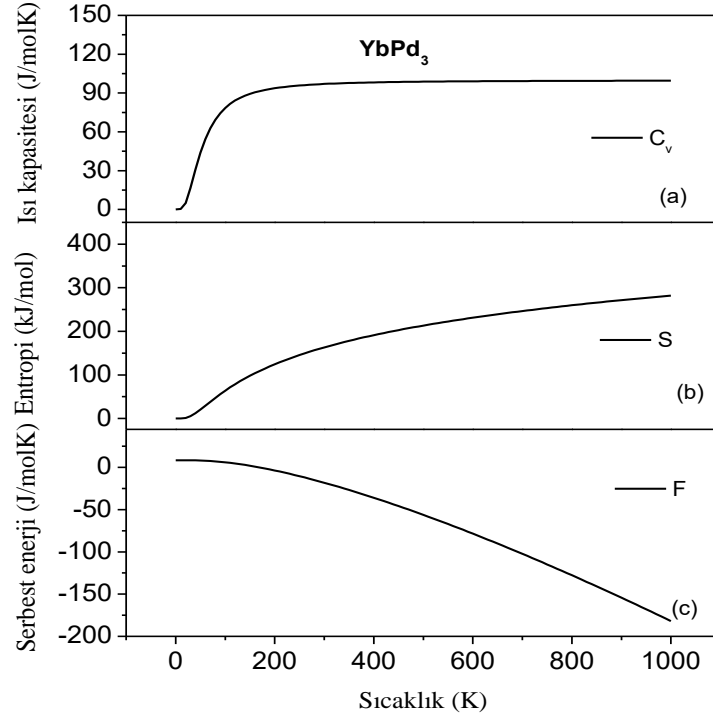
Şekil 4.18: EuPb_3 için a) ısı kapasitesi, b) entropi, c) serbest enerji.



Şekil 4.19: EuPd_3 için a) ısı kapasitesi, b) entropi, c) serbest enerji.



Şekil 4.19: YbPb₃ için a) ısı kapasitesi, b) entropi, c) serbest enerji.



Şekil 4.20: YbPd₃ için a) ısı kapasitesi, b) entropi, c) serbest enerji.

5. SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında XY_3 ($X=Eu, Yb; Y=Pb, Pd$) bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik, fonon ve termodinamik özellikleri DFT'e dayanan ab initio hesaplama yöntemleri ile incelenmiştir. Hesaplamalar VASP [29-32] kodu ile gerçekleştirilmiştir.

Yapısal parametrelerden örgü sabitlerinin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan bulk modülleri ve onların basınca göre birinci türevlerinin literatürde mevcut olmadığı görülmüştür.

Bileşiklerin bant yapıları daha önce aynı grup kristallerle yapılan başka çalışmalarda bulunan elektronik verilerle uyumludur. Herhangi bir bant aralığı bulunmadığından bileşiklerin metalik olduğu tespit edilmiştir.

İncelenen bileşikler için anizotropi faktörü, makaslama modülü, Young modülü, Poisson oranı v.s gibi parametreler ilk defa bu çalışmada hesaplanmıştır. Bileşiklerin hepsi mekaniksel kararlıdır.

Bileşiklerin fonon frekasları PHONOPY [33] ile hesaplanarak sunulmuştur. Fonon dağılım eğrilerinde negatif mod bulunmadığından tümünün dinamiksel kararlı olduğu kararlaştırılmıştır. Ayrıca termodinamik veri hesabında da PHONOPY programı kullanılmıştır. Isı kapasitesi 100 J/molK civarında Dulong-Petit limite yaklaşmış, entropi de sıcaklığa bağlı olarak artmıştır. Serbest enerji ise sıcaklıkla azalmaktadır.

6. KAYNAKLAR

- [1] Mishra, S. Mohanta, N., Davane, S. K., Iyer, S.M., Sampathkumaran, K., AIP, E.V., *Conference Proceedings* 1512(1), 196-197, (2013).
- [2] Tsuchida, T., and Wallace, Wi E., "Magnetic characteristics of lanthanide elements combined with tin, lead, and indium", *The Journal of Chemical Physics*, 43(11), 3811-3814, (1965).
- [3] Buschow, K.H.J., "Rare earth compounds.", *Handbook of Ferromagnetic Materials I*, 297-404, (1980).
- [4] Gschneidner, Jr., K.A., Russell, A., Pecharsky, A., Morris, J., Zhang, Z., Lograsso, T., Hsu, D., Lo, C.H.C., Ye, Y., Slager, A., Kesse, D., "A family of ductile intermetallic compounds.", *Nature Materials*, 2(9), 587, (2003).
- [5] Abraham, J. A., Pagare, G., Chouhan, S. S., Sanyal, S.P., "First Principles Study of Structural, Electronic, Elastic and Mechanical Properties of GdSn₃ and YbSn₃ Intermetallic Compounds", *Adv. Phys. Theor. Appl.*, 19, 67-72, (2013).
- [6] Ōnuki Y., Settai R., "de Haas–van Alphen effect and Fermi surface properties in rare earth and actinide compounds (Review Article)", *Low Temperature Physics*, 38 (2), 119–190, (2012).
- [7] Lawrence, J. M., "Valence fluctuation phenomena", *Rep. Prog. Phys.*, 44, 1-84, (1981).
- [8] Mori, A., Miura, Y., Tsutsumi, H., Mitamura, K., Hagiwara, M., Sugiyama, K., Hirose, Y., Honda, F., Takeuchi, T., Nakamura, A., Hiranaka, Y., Hedo, M., Nakama, T., Ōnuki, Y., "First-Order Antiferromagnetic Transition and Fermi Surfaces in Semimetal EuSn₃.", *Journal of the Physical Society of Japan*, 83(2), (2014).
- [9] Fornasini, L. M., Merlo, F. T., Pani, M., *Intermetallic Compounds Principles and Practic* (Editors, J. H. Westbrook, R. L. Fleischer), 3, (2002).
- [10] Shekar, N. V., and P. Ch Sahu. "Pressure induced structural behaviour in f-electron based AB, AB₂ and AB₃ intermetallics.", *Journal of materials science*, 41(11), (2006).

- [11] Harris, I. R., and Raynor, G. V., "Rare earth intermediate phases: I. Phases formed with tin and indium.", *Journal of the Less Common Metals*, 9(1),7-19, (1965).
- [12] Pagare, G., Veena, Thakur, Chouhan, S.S., and Sanyal S.P., "Structural, Electronic, Thermal, Mechanical and Elastic Properties of Rpd₃ (R = La & Y) Compounds Based on *Ab-initio* Calculation", *Advances in Physics Theories and Applications*, 19, 141-148, (2013).
- [13] Gardner, W.E., Penfold, J., Smith, T.F. and Harris, I.R., "The magnetic properties of rare earth-Pd₃ phases", *Journal of Physics F: Metal Physics*, 2(1),133, (1972).
- [14] Malik, S.K., Dhar, S.K. and Vijayaraghavan, R., "Structural and magnetic investigations of some new boron containing rare earth intermetallic compounds", *Bulletin of Materials Science*, 6(2), 263-272, (1984).
- [15] Hillebrands, B., Güntherodt, G., Pott, R., König, W., Breitschwerdt, A., "Optical conductivity of CePd₃, YPd₃ and PrPd₃", *Solid State Communication*, 12,891, (1982).
- [16] Frigerio J.M., Meddour, A., Martin, M., Trau Ninh Duc, Moruzzi, V.L., Rivory J., *Proceeding of the 6th International Conference on Liquid and Amorphous Ytals*, Garmisch, (1986).
- [17] Khan, M.A. and koenig, C., Colloque, 'A ab-intio study of X-ray emission in ScPd₃ and YPd₃' C., *Le Journal de Physique Colloques*, 48 (C9), C9-1067-C9-1070, (1987).
- [18] Holland-Moritz, E., Wohlleben, D., Scheuer, H., and Loewenhaupt, M, "Crystal field spectra of erbium in CePd₃.", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 14, 234-236, (1979).
- [19] Walter, U., Appearing in reports of the Kernforschungsanlage Julich, *Diplomthesis University Cologne*, Jiil-Spez 96, (1981).
- [20] Gschneidner, Jr., K.A., McMasters, O.D., "Systematik der Seltenerdmetall-Blei-Legierungen", *Monatshefte für Chemie*, 101,1499-1515, (1971).
- [21] McMasters, O.D., Gschneidner Jr., K.A., "The Europium-Lead System", *Journal of The Less Common Metals*, 13(2), 193-199, (1967).
- [22] Baranovskiy, A. E., Grechnev, G. E., Panfilov, A. S., Svechkarev, I. V., Zogal, O., Czopnik, A., and Hackemer, A., "Anomalous Diamagnetism of YbPb₃ Compound: Pressure Effects.", *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, 113(1), 243-246, (2008).

- [23] Baisheng, Sa, Jian, Zhou, and Zhimei, Sun, "First-principles investigation of mechanical and thermodynamic properties of the rare earth intermetallic YbAl₃ under pressure", *Intermetallics*, 22, 92-98, (2012).
- [24] Abraham, J.A., Pagare, G.S., Sanyal, P., "Structural, electronic, elastic, mechanical, and thermal behavior of RESn₃ (RE = Y, La and Ce) compounds: A first principles study", *Intermetallics*, 51, 1-10, (2014).
- [25] Shafiq, M., Ahmad, I., and Jalali Asadabadi, S., "Theoretical studies of strongly correlated rare-earth intermetallics RIn₃ and RSn₃ (R= Sm, Eu, and Gd)", *Journal of Applied Physics*, 116(10), (2014).
- [26] Pagare, G., Abraham J.A. and Sanyal S.P., "Theoretical study of phase stability, structural, magnetic, mechanical and thermal behavior of gadolinium-based intermetallic compounds in cubic AuCu₃ structure", *Indian J Phys*, 57–65, (2016).
- [27] Tang Shao-ping, Zhang Kai-ming and Xie Xi-de, "The electronic structures of LaSn, and LaIn", *J. Phys.: Condens. Matter* 1, 2677-2682, (1989).
- [28] McMasters, O.D., Gschneidner Jr., K.A., "Ytterbium-Lead System.", *Trans. Met. Soc. AIME*, 239(6), 781-785, (1967).
- [29] Kresse, G., ve Furthmüller, J., "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set", *Computational materials science*, 6(1), 15–50, (1996).
- [30] Kresse, G., and Hafner, J., "Ab initio molecular dynamics for liquid metals", *Physical Review B*, 47(1), 558–61, (1993).
- [31] Kresse, G., and Furthmüller, J., "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", *Physical Review B*, 54(16), 86, (1996).
- [32] Kresse, G., ve Joubert, D., "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method", *Physical Review B*, 59(3), 1758–75, (1999).
- [33] Togo, A., ve Tanaka, I., "First principles phonon calculations in materials science", *Scripta Materialia*, 108, 1–5, (2015).
- [34] Blöchl, P.E., Kärtner, J., Först, C.J., "Electronic Structure Methods: Augmented Waves, Pseudopotentials and The Projector Augmented Wave Method.", *Handbook of Materials Modeling*, 93-119, Springer, Dordrecht, (2005).
- [35] Geatches, DL., "Clay Minerals And Their Gallery Guests: An Ab Initio Investigation Into Their Interactions.", *University of Durham*, (2011).
- [36] Blöchl, P.E., "Projector augmented-wave method", *Physical review B*, 50(24),

- 17953–79, (1994).
- [37] Perdew, J.P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh, D.J., vd., "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", *Physical review B*, 6671–87, (1992).
- [38] Perdew, J.P., Burke, K., ve Ernzerhof, M., "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.*, 77(18), 3865–8, (1996).
- [39] Monkhorst, H.J., ve Pack, J.D., "Special points for Brillouin-zone integrations", *Physical review B*, 13(12), 5188–92, (1976).
- [40] Murnaghan, F.D., "Finite Deformations of an Elastic Solid", *Am. J. Math.*, 59(2), 235, (1937).
- [41] Hook, J.R., John, R., Hall, H.E, Henry, E., John, Wiley, and Sons, *Solid state physics*, 474 , (2010).
- [42] Yu, R., Zhua, J., Ye, H. Q., "Calculations of single-crystal elastic constants made simple", *Computer physics communications*, 181, 14,671-675, (2010).
- [43] Hirth, J. P., Lothe, J., *Theory of Dislocations*, McGraw-Hill, New York, (1968).
- [44] Born, M., Huang, K. "Dynamical Theory of Crystal Lattices", *Oxford University Press*, Oxford, (1954).
- [45] Lazar, P., "Ab initio modelling of mechanical and elastic properties of solids[online]", http://www.cms.tuwien.ac.at/media/pdf/phd-thesis/thesis_lazar.pdf, 157, (2006).
- [46] Pokluda, J., Černý, M., Šob, M., ve Umeno, Y., "Ab initio calculations of mechanical properties: Methods and applications", *Progress in Materials Science*, 73,127–58, (2015).
- [47] Jean-Claude, Tolédano., "Physical Basis of Plasticity in Solids", *World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.*, 5 Toh Tuck Link, Singapore, (2012).
- [48] Mayer, B., Anton, H., Bott, E., Methfessel, M., Sticht, J., Harris, J., vd., "Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases", *Intermetallics*, 11(1), 23–32, (2003).
- [49] Friák, M., Sob, M., Vitek, V., "Ab initio calculation of tensile strength in iron", *Philosophical Magazine*. 83: 31-34, 3259-35537, (2003).
- [50] Le Page, Y., and Saxe, P., "Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress", *Physical Review B*,

- 65(10), (2002).
- [51] Frantsevich, I.N., Voronov, F.F. ve Bokuta, S.A., *Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators handbook*, 60–180, (1983).
- [52] Levine, J.B., Tolbert, S.H., ve Kaner, R.B., "Advancements in the Search for Superhard Ultra-Incompressible Metal Borides", *Adv Funct Mater*, 19(22), 3519–33, (2009).
- [53] Wang, W.H., "The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses", *Progress in Materials Science*, 57(3), 487–656, (2012).
- [54] K. Lau, A. K. McCurdy, "Elastic anisotropy factors for orthorhombic, tetragonal, and hexagonal crystals." *Physical Review B*, 58(14), (1998).
- [55] Christman, J.R., *Fundamentals of solid state physics*, New York: Wiley, 518, (1988).
- [56] Johnston, I., Keeler, Rollins G.,R., ve Spicklemire, S., "Solid state physics simulations", *Computers in Physics*, 10(3), 260, (1996).
- [57] Anderson, O.L., "A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24(7), 909–17, (1963).
- [58] Schreiber, E., Anderson, O.L., and Soga, N., *Elastic Constants and Their Measurements*, New York: McGraw-Hill, 196, (1974).
- [59] Fultz, B., "Vibrational thermodynamics of materials.", *Progress in Materials Science*, 55, 247–352, (2010).
- [60] Togo, A., Oba, F., ve Tanaka, I., "First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures", *Physical Review B- Condens. Matter Mater. Phys.*, 78(13), (2008).
- [61] Chaput, L., Togo, A., Tanaka, I., ve Hug, G., "Phonon-phonon interactions in transition metals", *Physical Review B*, 84(9), (2011).
- [62] Hellmann, H., "Zur Rolle der kinetischen Elektronenenergie für die zwischenatomaren Kräfte", *Zeitschrift für Phys.*, 85(3–4), 180–90, (1933).
- [63] Dove, M.T., "Introduction to lattice dynamics", *Cambridge University Press*, 258 (1993).
- [64] Thomas, L.H., "The calculation of atomic fields", *Math. Proc. Cambridge Philos Soc.*, 23(5), 542–8, (1927).
- [65] Fermi, E., "Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases", *Zeitschrift für Phys.*, 36(11–12), 902–12, (1926).

- [66] Hohenberg P. and Kohn W., "Inhomogeneous Electron Gas", *Physical Review*, 136, (1964).
- [67] Kohn W. and Sham L. J., "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Physical Review*, (1965).
- [68] Born, M., Oppenheimer, J., Sutcli, B., ve Geppert, W., "On the Quantum Theory of Molecules with emendations by", *Ann. Phys.*, 457(1927), 1–32 , (1927).
- [69] Hartree, D.R., "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods", *Math. Proc. Cambridge Philos Soc.*, 4(1),89, (1928).
- [70] Fock, V., "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems", *Zeitschrift für Phys.*, 61(1–2), 126–48, (1930).
- [71] Slater, J.C., "Note on Hartree's Method", *Physical Review*, 35(2), 210–1, (1930).
- [72] Baer, R., "Electron Density Functional Theory [online]", http://www.fh.huji.ac.il/~roib/LectureNotes/DFT/DFT_Course_Roi_Baer.pdf, (2009).
- [73] Parr, R.G., ve Yang, W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, New York, *Oxford Univ*; 333, (1989).
- [74] Dirac, P.A.M., "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom", *Math. Proc. Cambridge Philos Soc.*, 26(3), 376, (1930).
- [75] Ceperley, D.M., ve Alder, B.J., "Ground state of the electron gas by a stochastic model", *Phys. Rev. Lett.*, 45(7), 566–9, (1980).
- [76] Wang, Y., and Perdew, J.P., "Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling", *Physical Review B.*, 44(24), 13298–307, (1991).
- [77] Perdew, J.P., "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas", *Physical Review B.*, 33(12), 8822–4, (1986).
- [78] Sabatier, P., "Annales de la faculté des sciences de Toulouse: Mathématiques.[online]", C. 17, 1-22, <https://eudml.org/doc/72891>.
- [79] Adrian, E. Feiguin., "Plane Waves[online]", Phys 5870: Modern Computational Methods in Solids, <http://www.northeastern.edu/afeiguin/phys5870/phys5870/node42.html>, (02.03.2019).
- [80] Hammer, B., Hansen, L.B., ve Nørskov, J.K., "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals", *Physical Review B*, 59(11), 7413–21, (1999).

- [81] Vanderbilt D., “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism.”, *Physical Review B*, 41(11), 7892–7895, (1990).
- [82] Kresse G., and Hafner J., “Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(40), (1994).
- [83] Andersen O.K., “Linear methods in band theory.”, *Physical Review B*, 12(8), 3060–3083, (1975).
- [84] Hobbs D., Kresse G., and Hafner J., “Fully unconstrained noncollinear magnetism within the projector augmented-wave method.”, *Physical Review B.*, 62(17), (2000).
- [85] Gonze, X., "Plane waves and pseudopotentials: I. Formalism[online]", Université Catholique de Louvain, Louvain-la-neuve, Belgium, www.psi-k.org/Psik-training/Gonze-1.pdf, (2007).
- [86] Born, M., Huang, K., ve Lax, M., "Dynamical Theory of Crystal Lattices", *Am. J. Phys.*, 23(7), 474–474 , (1955).
- [87] Pettifor, D.G., "Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics", *Mater. Sci. Technol.*, 8(4), 345–9, (1992).
- [88] Johnson, R.A., "Analytic nearest-neighbor model for fcc metals", *Phys. Rev. B*, 37, 3924, (1988).
- [89] Pugh, S.F., "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals", *London, Edinburgh, Dublin Philos Mag. and J. Sci.*, 45(367), 823–43, (1954).