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

# YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (YFT) KULLANILARAK $LiX_2Y$ (X:Rh, Cu, Pd, Ni; Y: Ge, Si ) HEUSLER YAPILARIN YAPISAL, ELEKTRONİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Seyfettin AYHAN**

**DOKTORA TEZİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**DİYARBAKIR**
**Ocak-2017**

T.C

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Seyfettin AYHAN tarafından yapılan "Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) Kullanılarak $LiX_2Y$ (X:Rh, Cu, Pd, Ni, Y: Ge, Si ) Heusler Yapıların Yapısal, Elektronik ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

| Ünvanı | Adı Soyadı |
|---|---|
| Başkan: | Prof. Dr. Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU |
| Üye: | Doç. Dr. Gülten KAVAK BALCI (Danışman) |
| Üye : | Doç. Dr. Hüsnü KOÇ |
| Üye : | Doç. Dr. Nurettin PİRİNÇÇİOĞLU |
| Üye : | Yrd. Doç. Dr. Murat AYCİBİN |

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 25/01/2018

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../201..

Doç.Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜR V.

( MÜHÜR )

# TEŞEKKÜR

Beni bu alana yönlendiren, cesaretlendiren ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Doç. Dr. Gülten KAVAK BALCI'ya başta olmak üzere, ikinci danışmanım olmayı kabul edip bu alanda ilerlememi sağlayan Prof. Dr. Harun AKKUŞ'a çok teşekkür ederim.

WIEN2k programının kullanımı ile ilgili bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Yrd. Doç. Dr. Murat AYCİBİN'e, Abinit programı kullanımı ile ilgili bilgi ve tecrübelerini paylaşan Arş. Gör. M. Nurullah SELÇUK'a şükranlarımı sunarım.

Doktora çalışması nedeni ile zamanlarından çaldığım eşim Derya AYHAN'a ve oğlum Barış Agit AYHAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmasında kullandığımız Wien2k programını bize ücretsiz sağlayan Prof. Dr. Peter Blaha ve Prof. Dr. Karlheinz Schwarz'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez DÜBAP tarafından FEN.15.016 proje numarası ile desteklenmiştir.

## İÇİNDEKİLER


| | | Sayfa |
|---|---|---|
| **TEŞEKKÜR**…… | | I |
| **İÇİNDEKİLER**……..... | | II |
| **ÖZET**……..... | | IV |
| **ABSTRACT**……..... | | V |
| **ÇİZELGE LİSTESİ**……..... | | VI |
| **ŞEKİL LİSTESİ**……..... | | VII |
| **KISALTMA VE SİMGELER**…… | | XI |
| **1.** | **GİRİŞ**……..... | 1 |
| **2.** | **KAYNAK ÖZETLERİ**…….…… | 3 |
| **3.** | **MATERYAL ve METOT**…….. | 7 |
| 3.1. | Çok Parçacık Problemi ve Çözümüne Yönelik yaklaşımlar…..... | 7 |
| 3.1.1 | Born-Oppenheimer Yaklaşımı ……..... | 7 |
| 3.1.2. | Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ……..... | 8 |
| 3.1.3. | Hohenberg ve Kohn Teoremleri...…….…..... | 8 |
| 3.1.4. | Kohn-Sham Denklemleri ……...……..... | 10 |
| 3.1.5. | Değiş Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli …….……..... | 14 |
| 3.1.6. | Denklemlerin Çözümü.. ……...……..... | 16 |
| 3.2. | Pseudo-Potansiyel Metodu ……...……...….... | 17 |
| 3.3. | Çoğaltılmış Düzlem Dalga (APW) Metodu ……..... ..... | 20 |
| 3.4. | Doğrusal Çoğaltılmış Düzlem Dalga (LAPW) Metodu……..... | 26 |
| 3.4.1. | Saf LAPW Metodu……..... …… | 26 |
| 3.4.2. | Yerel Orbitalleri Bulunduran LAPW (LAPW + LO) Metodu…..…… ….. | 29 |
| 3.5. | APW + lo Yöntemi ……....……..….. | 30 |
| 3.5.1. | Saf APW + lo Baz Seti…… | 30 |
| 3.5.2. | Karışık LAPW / APW + lo Baz Setleri…….. | 31 |
| 3.5.3. | Yerel Orbitallerle APW + lo (APW + lo + LO) ……. | 32 |
| 3.6. | Wien2k Programı……. | 32 |

**4. BULGULAR VE TARTIŞMA**…..……..……..…… 37
4.1. Yapısal Özellikler……..……... 37
4.2. Elektronik ve Manyetik Özellikler…… 54
4.2.1. Durum Yoğunluğu (DOS)…… 54
4.2.2. Elektron Yoğunluğu……. 50
4.2.3. Manyetik Özellikler…….. 67
4.2.4. Bant Yapısı…….…….. 68
4.3. Elastik Özellikler……..… 74
**5. SONUÇ VE ÖNERİLER**…….……...…….……..... 79
**6. KAYNAKLAR**…….…….... 83
ÖZGEÇMİŞ……... 87

# ÖZET

YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (YFT) KULLANILARAK $LiX_2Y$ (X:Rh, Cu, Pd, Ni, Y: Ge, Si) HEUSLER YAPILARIN YAPISAL ELEKTRONİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Seyfettin AYHAN

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

2017

Bu tezde $LiX_2Y$ (X:Rh, Ni, Cu, Pd; Y: Si, Ge) Heusler fazlı sekiz adet bileşiğin yapısal, elektronik ve manyetik özelliği Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, FPLAPW metodu ile WIEN2K kodu kullanılarak araştırıldı. Yapısal optimizasyon dört farklı potansiyel (PBE-GGA, WC-GGA, LDA ve PBEsol) seçeneğine bağlı olarak yapıldı. Yapısal optimizasyondan bileşiklerin birim hücre parametreleri, toplam enerjisi ve bulk modülü belirlendi. Farklı potansiyeller için hesaplanan birim hücre parametreleri birbiri ve deneysel veriler ile karşılaştırıldığında en iyi sonucu PBE-GGA potansiyelinin verdiği görüldü. Yapıların durum yoğunluğu eğrisi ve elektronik bant grafiği spin yönelimine bağlı olarak çizildi. Tüm yapıların her iki spin yönelimi için metalik özellik gösterdiği anlaşılmaktadır. İncelenen örneklerin hiçbiri yarı metalik özellik göstermedi. Bileşiklerin manyetik özelliğini belirlemek için PBE-GGA potansiyel seçiminde spin polarize hesaplama yapıldı ve yapıların manyetik momenti elde edildi. Yapıların toplam manyetik momentinin küçük değerler aldığı görülmektedir. Deneysel veriler ile yapılan hesaplamalara göre $LiRh_2Ge$, $LiRh_2Si$ ve $LiPd_2Si$ bileşikleri diamanyetik özellik gösterirken $LiPd_2Ge$, $LiCu_2Ge$, $LiCu_2Si$, $LiNi_2Si$ ve $LiNi_2Ge$ paramanyetik özellik göstermektedir. Yapıların elastik özellikleri M. Jamal tarafından yazılan cubic-elastic kodu kullanılarak incelendi. Yapıların elastik sabitleri, bulk modülü, young modülü, kesme modülü ve poisson oranı hesaplandı. Tüm yapıların Born kararlılık şartına uyduğu dolayısıyla mekanik olarak kararlı olduğu görüldü. Elde edilen sonuçların deneysel veriler ve önceki çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Heusler, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, Yapısal Özellikler, Manyetik Özellikler, Elektronik Özellikler, Elastik Özellikler

## ABSTRACT

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF $LiX_2Y$ (X:Rh, Cu, Pd, Ni Y: Ge, Si ) HEUSLER COMPOUNDS BY USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY

PhD THESIS

Seyfettin AYHAN

UNIVERSITY OF DICLE
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSİCS

2017

In this study we investigated structural, electronic and magnetic properties of $LiX_2Y$ (X: Rh, Cu, Pd, Ni Y: Ge, Si) eight Heusler phase compounds with Density Functional Theory based FP-LAPW method implemented in Wien2k packet. We obtained the lattice constant of compounds, total energy and bulk modulus. The calculated unit cell parameters based on four different (PBE-GGA, WC-GGA, LDA and PBEsol) potentials were compared with each other and experimental data. It is seen that PBE-GGA potential gives the best result in the calculation of the structural properties of these compounds. The DOS graph of the compounds and the electronic band graph were drawn depended on the spin orientations. It is understood that all structures exhibit metallic properties regardless of spin orientations. Half-metallic property did not detected in any compounds. In order to determine the magnetic properties of the compounds, the PBE-GGA spin polarized calculations was carried out and the magnetic moments of the structures were obtained. the total magnetic moment of the all compounds have small values. Results shows The $LiPd_2Ge$, $LiCu_2Ge$, $LiCu_2Si$, $LiNi_2Si$ and $LiNi_2Ge$ compounds have paramagnetic properties and $LiRh_2Ge$, $LiRh_2Si$ and $LiPd_2Si$ have diamagnetic features. Elastic properties of structures were investigated using cubic-elastic code developed by M. Jamal. We calculated elastic constants, bulk modulus, young modulus, shear modulus and poisson ratio of all compounds. It is seen that all the structures were mechanically stable because they confirmed to Born's criteria. The obtained results have good agreement with previous works and experimental results.

**Key Words:** Heusler, Density Functional Theory, Structural Properties, Electronic Properties, Magnetic Properties, Elastic Properties

# ÇİZELGE LİSTESİ


| Çizelge No | | Sayfa |
|---|---|---|
| **Çizelge 4.1.** | $LiX_2Y$ bileşiklerinin deneysel örgü parametreleri | 38 |
| **Çizelge 4.2.** | Atomlar için seçilen muffin-tin kürelerinin yarıçapı | 39 |
| **Çizelge 4.3.** | $LiRh_2Ge$ bileşiğinin hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot,}$), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci türevinin ($B'$) farklı potansiyel seçimine göre değerleri | 41 |
| **Çizelge 4.4.** | $LiRh_2Ge$ bileşiğinin farklı potansiyel seçimlerinden elde edilen örgü sabitlerinin deneysel değerden sapma miktarları | 41 |
| **Çizelge 4.5.** | $LiRh_2Si$ bileşiğinin hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot,}$), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci türevinin ($B'$) farklı potansiyel seçimine göre değerleri | 43 |
| **Çizelge 4.6.** | $LiPd_2Ge$ bileşiğinin hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot,}$), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci türevinin ($B'$) farklı potansiyel seçimine göre değerleri | 43 |
| **Çizelge 4.7.** | $LiPd_2Ge$ bileşiğinin farklı potansiyel seçimlerinden elde edilen örgü sabitlerinin deneysel değerden sapma miktarları | 43 |
| **Çizelge 4.8.** | $LiPd_2Si$ bileşiğinin hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot,}$), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci türevinin ($B'$) farklı potansiyel seçimine göre değerleri | 45 |
| **Çizelge 4.9.** | $LiNi_2Ge$ bileşiğinin hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot}$), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci türevinin ($B'$) farklı potansiyel seçimine göre değerleri | 45 |
| **Çizelge 4.10.** | $LiNi_2Ge$ bileşiğinin farklı potansiyel seçimlerinden elde edilen örgü sabitlerinin deneysel değerden sapma miktarları | 48 |
| **Çizelge 4.11.** | $LiNi_2Si$ bileşiğinin hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot}$), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci türevinin ($B'$) farklı potansiyel seçimine göre değerleri | 48 |
| **Çizelge 4.12.** | $LiNi_2Si$ bileşiğinin farklı potansiyel seçimlerinden elde edilen örgü sabitlerinin deneysel değerden sapma miktarları | 48 |
| **Çizelge 4.13.** | $LiCu_2Ge$ bileşiğinin farklı potansiyel seçimlerinden elde edilen örgü sabitlerinin deneysel değerden sapma miktarları | 50 |

**Çizelge 4.14.** $LiCu_2Ge$ bileşiğinin farklı potansiyel seçimlerinden elde edilen örgü sabitlerinin deneysel değerden sapma miktarları 50

**Çizelge 4.15.** $LiCu_2Si$ bileşiğinin farklı potansiyel seçimlerinden elde edilen örgü sabitlerinin deneysel değerden sapma miktarları 52

**Çizelge 4.16.** $LiCu_2Si$ bileşiğinin farklı potansiyel seçimlerinden elde edilen örgü sabitlerinin deneysel değerden sapma miktarları 52

**Çizelge 4.17.** $LiX_2Y$ bileşiklerinin kohesiv enerji değerleri 54

**Çizelge 4.18.** $LiX_2Y$ bileşikleri için hesaplanan toplam manyetik moment (MMT), ara bölgeden gelen manyetik moment (MMINT) ve her bir atomdan gelen manyetik moment katkısı 68

**Çizelge 4.19.** Brillouin bölgesi için seçilen yüksek simetrili noktaların koordinatları 69

**Çizelge 4.20.** $LiX_2Y$ bileşiklerin elastik sabitleri 75

**Çizelge 4.21.** $LiX_2Y$ bileşiklerin elastik modülleri 75

**Çizelge 4.22.** Elastik sabitlerden hesaplanan anizotropi faktörü 76

# ŞEKİL LİSTESİ


| Şekil No | | Sayfa |
|---|---|---|
| **Şekil 3.1.** | Öz uyumluluk iterasyonu ile Kohn-Sham veya Hartree-Fock denklemlerinin çözümü için akış grafiği | 13 |
| **Şekil 3.2.** | Yerel yoğunluk yaklaşım (LDA) postülatının arkasındaki fikrin grafiksel gösterimi | 15 |
| **Şekil 3.3.** | Dalga fonksiyonunun radyal kısmı | 19 |
| **Şekil 3.4.** | Birim hücrenin muffin tin bölgesi ve ara bölge olarak iki bölgeye ayrılması | 22 |
| **Şekil 3.5.** | $\phi$' nin bazı keyfi değerlerine karşılık çizilen mükemmel çemberler | 23 |
| **Şekil 3.6.** | Seküler denklemin köklerinin nasıl arandığına dair yol gösterici bir görselleştirme | 25 |
| **Şekil 3.7.** | APW metodunun akış şeması | 26 |
| **Şekil 3.8.** | Wien2k programı hesaplama akış şeması | 35 |
| **Şekil 4.1.** | $LiX_2Y$ (X:Rh, Pd, Cu, Ni ; Y:Si, Ge) bileşiklerinin kristal yapısı | 37 |
| **Şekil 4.2.** | $LiRh_2Ge$ bileşiğinin birim hücre hacmine bağlı olarak hesaplanan toplam enerji grafiği | 40 |
| **Şekil 4.3.** | $LiRh_2Si$ bileşiğinin birim hücre hacmine bağlı olarak hesaplanan toplam enerji grafiği | 42 |
| **Şekil 4.4.** | $LiPd_2Ge$ bileşiğinin birim hücre hacmine bağlı olarak hesaplanan toplam enerji grafiği | 44 |
| **Şekil 4.5.** | $LiPd_2Si$ bileşiğinin birim hücre hacmine bağlı olarak hesaplanan toplam enerji grafiği | 46 |
| **Şekil 4.6.** | $LiNi_2Ge$ bileşiğinin birim hücre hacmine bağlı olarak hesaplanan toplam enerji grafiği | 47 |
| **Şekil 4.7.** | $LiNi_2Si$ bileşiğinin birim hücre hacmine bağlı olarak hesaplanan toplam enerji grafiği | 49 |
| **Şekil 4.8.** | $LiCu_2Ge$ bileşiğinin birim hücre hacmine bağlı olarak hesaplanan toplam enerji grafiği | 51 |
| **Şekil 4.9.** | $LiCu_2Si$ bileşiğinin birim hücre hacmine bağlı olarak hesaplanan toplam enerji grafiği | 53 |
| **Şekil 4.10.** | $LiRh_2Ge$ Yapının spin yönelimine bağlı çizilen toplam DOS grafiği | 55 |

**Şekil 4.11.** $LiRh_2Ge$ yapıda her bir atomdan ve orbitalden gelen parçalı DOS grafiği 55

**Şekil 4.12.** $LiRh_2Si$ Yapının spin yönelimine bağlı çizilen toplam DOS grafiği 56

**Şekil 4.13.** $LiRh_2Si$ yapıda her bir atomdan ve orbitalden gelen parçalı DOS grafiği. 57

**Şekil 4.14.** $LiPd_2Ge$ Yapının spin yönelimine bağlı çizilen toplam DOS grafiği. 58

**Şekil 4.15.** $LiPd_2Ge$ yapıda her bir atomdan ve orbitalden gelen parçalı DOS grafiği 58

**Şekil 4.16.** $LiPd_2Si$ Yapının spin yönelimine bağlı çizilen toplam DOS grafiği 59

**Şekil 4.17.** $LiPd_2Si$ yapıda her bir atomdan ve orbitalden gelen parçalı DOS grafiği 60

**Şekil 4.18.** $LiNi_2Ge$ Yapının spin yönelimine bağlı çizilen toplam DOS grafiği 60

**Şekil 4.19.** $LiNi_2Ge$ yapıda her bir atomdan ve orbitalden gelen parçalı DOS grafiği 61

**Şekil 4.20.** $LiNi_2Si$ Yapının spin yönelimine bağlı çizilen toplam DOS grafiği 62

**Şekil 4.21.** $LiNi_2Si$ yapıda her bir atomdan ve orbitalden gelen parçalı DOS grafiği 62

**Şekil 4.22.** $LiCu_2Ge$ Yapının spin yönelimine bağlı çizilen toplam DOS grafiği 63

**Şekil 4.23.** $LiCu_2Ge$ yapıda her bir atomdan ve orbitalden gelen parçalı DOS grafiği 64

**Şekil 4.24.** $LiCu_2Si$ yapının spin yönelimine bağlı çizilen toplam DOS grafiği 64

**Şekil 4.25.** $LiCu_2Si$ yapının toplam ve parçalı DOS grafiği 65

**Şekil 4.26.** $LiNi_2Ge$ ve $LiNi_2Si$ yapıların 110 düzleminden çizilen elektron yoğunluğu grafiği 66

**Şekil 4.27.** $LiRh_2Ge$ ve $LiRh_2Si$ yapıların 110 düzleminden çizilen elektron yoğunluğu grafiği 66

**Şekil 4.28.** $LiPd_2Ge$ ve $LiPd_2Si$ yapıların 110 düzleminden çizilen elektron yoğunluğu grafiği. 67

**Şekil 4.29** $LiCu_2Ge$ ve $LiCu_2Si$ yapıların 110 düzleminden çizilen elektron yoğunluğu grafiği. 67

**Şekil 4.30.** FCC yapı için Brillouin bölgesi yüksek simetri noktaları 69

**Şekil 4.31.** $LiCu_2Ge$ bileşiğinin spin yönelimine bağlı elektronik bant yapısı grafiği 70

**Şekil 4.32.** $LiCu_2Si$ bileşiğinin spin yönelimine bağlı elektronik bant yapısı grafiği 70

**Şekil 4.33.** $LiNi_2Ge$ bileşiğinin spin yönelimine bağlı elektronik bant yapısı grafiği 71

**Şekil 4.34.** $LiNi_2Si$ bileşiğinin spin yönelimine bağlı elektronik bant yapısı grafiği 71

**Şekil 4.35.** $LiRh_2Ge$ bileşiğinin spin yönelimine bağlı elektronik bant yapısı grafiği 72

**Şekil 4.36.** $LiRh_2Si$ bileşiğinin spin yönelimine bağlı elektronik bant yapısı grafiği 72

**Şekil 4.37.** $LiPd_2Ge$ bileşiğinin spin yönelimine bağlı elektronik bant yapısı grafiği 73

**Şekil 4.38.** $LiPd_2Si$ bileşiğinin spin yönelimine bağlı elektronik bant yapısı grafiği 73

## KISALTMA VE SİMGELER

| | |
|---|---|
| YFT | : Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi |
| GGA | : Genelleştirilmiş Gradiyent Yaklaşımı |
| LDA | : Yerel Yoğunluk Yaklaşımı |
| PBE | : Perdew Burke ve Enzerhof (1996) |
| WC | : Wu ve Cohen (2006 ) |
| PBEsol | : Perdew ve ark (2008) |
| sp | : Spin polarize |
| LAPW | : Doğrusal Çoğaltılmış Düzlem Dalga |
| APW | : Çoğaltılmış Düzlem Dalga |
| DOS | : Durum Yoğunluğu eğrisi |
| FCC | : Yüzey Merkezli Kübik Yapı |
| B | : Bulk Modülü |
| $A^0$ | : Angstrom |
| *A* | : Anizotropi faktörü |
| B/G | : Pugh Oranı |
| $C_{ij}$ | : İkinci Dereceden Elastik sabitler |
| E | : Young Modülü |
| $E_F$ | : Fermi Enerji Seviyesi |
| $E_{HF}$ | : Hartree-Fock enerjisi |
| eV | : Elektron volt |
| Ry | : Raydberg |
| au | : Atomik Birim |
| $F_{HK}$ | : Hohenberg-Kohn Fonksiyoneli |
| G | : Kesme Modülü |
| **ν** | : Poisson oranı |
| V | : Birim hücrenin hacmi |

MM : Manyetik moment

$F_{HK}$ : Hohenberg-Kohn Fonksiyoneli

$H_{sp}$ : Tek parçacık Hamiltoniyeni

$T_D$ :Debye Sıcaklığı

$E_{tot}$ : Toplam Enerji

BCC : Cisim Merkezli Kübik Yapı

$E_{koh}$ : Kohesiv Enerji

# 1. GİRİŞ

Fizik, fizik ile ilgili bilimler ve birçok mühendislik dalında, bilimsel ve teknolojik gelişmelerin temel amacı, maddelerin özelliklerini moleküler seviyede anlamak ve kontrol etmektir (Sholl ve Steckel 2009). Yapılan her yeni çalışma, eski verilerin iyileştirilmesine katkı sunacağı gibi yeni kullanım alanlarının ve daha az maliyetli yeni yöntemlerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Maddelerin özellikleri deneysel olarak belirlendiği gibi teorik olarak da belirlenebilir.

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) maddenin özelliklerinin belirlenmesinde en başarılı ve popüler teorilerden biridir. Günümüzde moleküler kimyada bağ enerjisi hesaplanmasından katıların bant yapısının belirlenmesine kadar rutin bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca süper iletkenlik, atomların lazer ile etkileşmesi, ağır çekirdekli atomlarda rölativistik etki, klasik sıvılar ve alaşımların manyetik özellikleri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile belirlenebilir (Capelle 2006). Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi kullanılarak yapılan hesaplamalar deneysel çalışmaları desteklemek amacı ile kullanılabildiği gibi bir bileşik henüz sentezlenmemiş iken birçok özelliği, yapısal olarak kararlı olup olmadığı belirlenerek deneysel çalışmalara ve mühendislik çalışmalarına öncülük edilebilir.

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi hesaplamalarının bir diğer avantajı ise maliyeti yüksek çalışmaların yapılabilmesini kolaylaştırmasıdır. Ayrıca yüksek basınç ve yüksek sıcaklık koşullarında araştırma yapılabilmesine de olanak sağlamaktadır. Örneğin gezegenlerin oluşumunu açıklamak için yüksek basınç ve sıcaklık koşullarında minerallerin davranışını bilmek gerekir. Laboratuvarda elde edilemeyen bu koşullar YFT hesaplamalarına ihtiyaç duyar ( Sholl ve Steckel 2009).

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, Pierre Hohenberg ve Walter Kohn tarafından 1964 yılında ortaya konan iki teoreme dayanır (Hohenberg ve Konh 1964). Bu çalışmadan sonra Walter Kohn ve Lu Jeu Sham 1965 yılında Kohh-Sham denklemlerini ortaya koydu ve çok parçacık problemini çözmenin pratik bir yolunu gösterdi (Kohn ve Sham 1965). Kohn-Sham denklemlerin çözümünde farklı yaklaşımlar kullanılabilir. Bu yaklaşımlar APW-LAPW metotları, düzlem dalga baz setleri, pseudo-potansiyel ve PAW metodu şeklinde yazılabilir. Kohn-Sham denklemlerinin çözümünde bu metotlardan bir veya bir kaçını kapsayan paket programlar kullanılır. Bu programların bir kısmı ücretsiz iken bir kısmı ise lisanlıdır. Bu programların sağlıklı bir şekilde

çalışabilmesi için yüksek işlemci ve ram kapasitesine sahip bilgisayarlar gereklidir. Ab-initio hesaplamalarında VASP, CASTEP, PWSCF (quantum-espresso), ABINIT, SIESTA ve WIEN2K kodları yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan Wien2k paketi APW-LAPW metodunu kullanan lisanlı bir programdır (Blaha ve ark 2001).

Bu tezde çalışma konusu olan $LiX_2Y$ bileşikleri tam Heusler fazlı bileşik sınıfına aittir. Tam Heusler fazlı bileşikler (Heusler ve ark 1903) $X_2YZ$ şeklinde üçlü yapıda olup burada X ve Y geçiş metali iken Z ise A grubu elementidir (Leng ve ark 2011). Bu bileşikler $AlCu_2Mn$ tipi kristal yapıda olup ve Fm3m uzay grubuna aittir. Atomların atomik pozisyonları ise X, Y ve Z atomları için sırasıyla 8c (1/4,1/4,1/4), 4a (0,0,0) ve 4b (1/2,1/2,1/2), şeklindedir (Kandpal ve ark 2007).

Birçok elementin kombinasyonu yapılabildiği için çok farklı özelliklere sahip Heusler fazlı bileşikler sentezlenebilir. Örneğin bu bileşikler ferrimanyetik, feromanyetik ve antiferromanyetik özellik gösterebilir. Heusler faza sahip bazı bileşikleri önemli kılan özelliklerinden biri de bu bileşiklerde yarı metalik özelliğin görülmesidir. Yarı metalik özellik gösteren bileşikler fermi seviyesinde spin polarize olurlar. Bu bileşiklerde elektronik bant grafiği spin yönelimine bağlı olarak değişir (Groot ve ark. 1983). Bu özellik bu maddelerin spintronik aygıt uygulamalarında kullanılmalarını sağlar.

Bu tezde lityum içeren sekiz adet tam Heusler fazlı bileşiğin yapısal, elektronik, manyetik ve elastik özellikleri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisine dayanan FP-LAPW metodu Wien2k ve Cubic-elastic kodları kullanılarak araştırıldı.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

$A_2BC$ Heusler bileşikleri $AlCuMn_2$ kristal yapısına sahip olup kübik fazda 225 (Fm3m) uzay gurubuna aittir. Bu yapı ilk kez Heusler tarafından ortaya konulmuştur (Heusler 1934). Burada A ve B atomları geçiş metali olup C atomu ise A grubu elementlerinden oluşur. Bazı durumlarda B atomu nadir toprak metali de olabilir (Leng ve ark. 2011). Ancak bu yapılar $CuHg_2Ti$ kristal yapıda, 216 (F 43m) uzay gurubunda, bulunabilirler. Bileşik 225 uzay gurubunda iken atomların atomik pozisyonları A, B ve C atomları için sırasıyla 8c (1/4, 1/4, 1/4), 4a (0, 0, 0) ve 4b (1/2, 1/2, 1/2) şeklindedir. Bileşik 216 uzay gurubunda iken X atomu 4a (0, 0, 0) ve 4c (1/4, 1/4, 1/4) pozisyonlarını işgal eder. Y ve Z atomları ise 4b (1/2, 1/2, 1/2) ve 4d (3/4, 3/4, 3/4) pozisyonlarına yerleşir (Kandpal ve ark. 2007).

$A_2BC$ bileşikleri tam Heusler fazlı bileşikler olarak adlandırılır. ABC şeklinde bulunan bileşikler ise yarı Heusler fazlı bileşikler olarak adlandırılır. Birçok elementin kombinasyonu Heusler fazda bulunabilir. Bu durum çok farklı özelliğe sahip bileşiklerin oluşmasına olanak sağlar. Örneğin bu fazlardan $YPd_2Pb$ süper iletken özellik gösterirken, $YbPd_2Sn$ ise dar bir sıcaklık aralığında hem süper iletken hem de ferromanyetik özellik göstermektedir (Seaman ve ark 1996), (Esteki ve Ahmedian 2017), (Kierstead ve ark 1985).

Bu malzemelerin manyetik özelliklerine olan ilgi $Cu_2MnAl$ bileşiğinin ferromanyetik özellik göstermesi ile başlar. Başlarda genel ilgi Cu ve Mn içeren bileşiklerin üzerinde yoğunlaşırken 1970'lerden sonra $Co_2$ içeren yapılar sentezlenmeye ve araştırılmaya başlandı (Webster 1971). Yapılan çalışmalar $Co_2MnAl$ ve $Co_2MnSn$ bileşiklerinde Fermi enerjisi civarında azınlık taşıyıcıların neredeyse yok olduğunu göstermektedir. Bu durumda tek bir taşıyıcı tipi (çoğunluk taşıyıcıları) Fermi enerjisine katkı sağlamaktadır (De Groot ve ark 1983 ).

Heusler faza sahip bazı bileşiklerin bir kısmı yarı metalik özellik göstermektedir. Bu malzemelerden NiMnSb ve PtMnSb yarı Heusler fazlı bileşiklerinin yarı metalik özellik gösterdiği belirlendikten sonra bu malzeme sınıfına olan ilgi artmıştır (De Groot ve ark 1983). Yarı metalik özellik gösteren bileşikler Fermi seviyesinde %100 spin polarize olurlar. Onların bu özelliği spintronik aygıt uygulamaları, geçici olmayan manyetik rastgele erişimli bellekler (MRAM) ve manyetik sensörlerde geniş kullanım alanı bulmaktadır (De Groot ve Buschow 1986), (Zutic ve ark 2004).

Yarı metalik bileşikler belirli bir spin yöneliminde iletken bant yapısına sahipken, diğer spin yöneliminde ise yarıiletken bant yapısına sahiptir. Yarı metalik özellik hem tam Heusler hem de yarı Heusler bileşiklerinde görülebilir. Bu durum Heusler fazlı bileşikleri teknoloji için çok önemli kılmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan $LiX_2Y$ bileşiklerinin Lityum içermesi de ayrıca önem arz etmektedir. Lityum element olarak lityum iyon bataryalarda başarılı bir şekilde anot olarak kullanılmaktadır. Ancak metalik lityum erime ve kaynama noktalarından dolayı bazı dezavantajlara sahiptir. Bu sıkıntının giderilmesi için lityum elementi yerine lityumun ikili ya da üçlü metalik bileşiklerinin kullanımı üzerinde alternatifler araştırılmaktadır (Rainer ve ark 2010).

Son yıllarda $Li_xT_yX_z$ üçlü bileşiklerinin (X geçiş metali, Z, 3A veya 4A grubu elementidir) kimyasal yapısı ve Lityum bataryalarında elektrot olarak kullanılması nedeni ile yoğun çalışma konusu olmaktadır. Bu çalışmaların bir kısmı bileşiklerdeki lityum mobilitesini belirlemeye dönüktür (Rainer ve ark 2010). Ayrıca bu bileşiklerin elektrokimyasal özelliklerini belirlemek için de önemli araştırmalar yapılmaktadır (Dinges ve ark 2009). Bu bileşikler genelde küçük öz kütleli olduğu için hafif malzeme kullanımı gerektiren alanlarda kullanılmaktadır (Okoye 2014).

Bilim ve teknolojide Fermi enerji seviyesinde elektron spin polarizasyonun belirlenmesi önemlidir. Ancak bunu belirlemek o kadar kolay değildir (Soulen 1998). Bu nedenle hesaplamalarda doğru metotların kullanılması gerekir. Bazı yapılar için elektron-elektron yerinde korelasyon nedeni ile GGA ve LSDA hesaplamaları manyetik özelliklerin belirlenmesinde yetersiz kalmaktadır ( Kandalp ve ark 2007). Bu durumda yerinde korelasyon etkisini hesaba katan LDA+U hesaplamaları manyetik özelliklerin belirlenmesinde daha iyi sonuçlar vermiştir (Kandalp ve ark 2007) (Anisimov ve ark 1997).

Sattar ve ark (2016), MgAgAs bileşik yapısına sahip CrTiX (X = Si, Ge, Sn, Pb) yarı Heusler bileşiğinin yapısal özelliklerini FP-LAPW metodu PBE-GGA potansiyeli ile araştırırken, elektronik ve manyetik özelliklerini mBJ potansiyeli kullanarak araştırdı. Yapılan hesaplamalarda bileşiğin yarı metalik özellik gösterdiği belirlendi. Bu çalışmada hibrit potansiyel mBJ kullanılmasının nedeni bant aralığı hesaplamalarında daha başarılı sonuçlar vermesidir (Tran ve Blaha 2009).

Yarı metalik özelliğin belirlenmesinde bir diğer önemli metot ise FP-LAPW+lo metodur. $KCaX_2$ (X = C, N ve O) tam Heusler fazlı bileşiğinin FP-LAPW+lo metodu ile yapılan hesaplamalarından bu bileşiklerin yarı metalik özellik gösterdiği belirlenmiştir (Rozale ve ark 2013).

Galehgirian ve Ahmadian (2014), AlCu2Mn yapıya sahip $Ti_2VZ$ (Z:Al, Ga, V: In) yapıların yapısal özelliklerini, elektronik özelliklerini ve manyetik özelliklerini FP-LAPW metodu kullanarak araştırdılar. Yapıların $AlCu_2Mn$ kristal yapısında ferrimanyetik özellik gösterirken $CuHg_2Ti$ kristal yapısında yarı metalik özellik gösterdiğini belirlediler.

Zhao ve ark. (2017), yarı Heusler fazlı LiXGe (X = Ca, Sr and Ba) bileşiklerinin yapısal, elektronik, manyetik ve elastik özelliklerini YFT temelli FPLO metodu CASPET kodu kullanarak araştırdı. Yapılan çalışmada tüm bileşiklerin yarımetalik özellik gösteridiği ve yapısal olarak kararlı olduğu belirlendi.

Birsan (2014), Heusler faza sahip $Sc_2CoZ$ (Z = Si, Ge, Sn) yapıların elektronik e manyetik özelliklerini YFT temeline dayanan FPLAPW yöntemi ile araştırdı. Yapıların dolaylı bant geçişine sahip yarı metalik özellik gösterdiğini belirledi.

Abada ve ark. (2015), $Mn_2ZrSi$ ve $Mn_2ZrGe$ Heusler fazlı bileşiklerin elektronik ve manyetik özelliklerini YFT temelli FP-LAPW+lo metodu ile araştırdılar. Yapılan çalışmalar yapıların spin yukarı yöneliminde yasak enerji bant aralığına sahip yarı metalik bileşikler olduğunu gösterdi.

Bu bölümün devamında tezde araştırılan bileşikler ile ilgili literatürde mevcut deneysel ve teorik çalışmalar verilmiştir.

Baileya ve ark (2008), $LiRh_2Si$ ve $LiRh_2Ge$ Heusler bileşiklerini sentezlediler. Bu yapıların yapısal özelliklerini, elektriksel direncini ve manyetik özelliklerini deneysel olarak araştırdılar. Yapılan çalışmaya göre yapılar metalik ve diyamanyetik özellik göstermektedir

$LiCu_2Si$ ve $LiCu_2Ge$ bileşikleri 1969 yılında sentezlendi. Yapıların örgü parametreleri deneysel olarak elde edildi (Schuster 1969).

Okoye (2014), $LiCu_2Si$, $LiCu_2Ge$ yapıların yapısal elektronik ve elastik özelliklerini yoğunluk fonksiyonel teorisi FP-LAPW + lo metodu WIEN2K paketini kullanılarak araştırdı. Yapılan çalışma bileşiklerin mekanik olarak kararlı olduğunu ve metalik özellik gösterdiğini belirledi.

Scuhuster ve Narturfoschg (1969), $LiNi_2Si$ ve $LiNi_2Ge$ bileşiklerini sentezledi ve bu yapıların yapısal özellikleri deneysel olarak araştırdı.

Kistrup ve ark (1974), $LiPd_2Ge$ bileşiğini sentezlediler ve bu bileşiğin örgü parametrelerini belirlediler.

## 3. MATERYAL ve METOT

### 3.1. Çok Parçacık Problemi

Bir katı, ağır pozitif yüklü çekirdek ve hafif negatif yüklü parçacıklardan (elektron) oluşur. Eğer N tane protonlu bir sisteme sahip isek N+ZN tane parçacığın elektromanyetik etkileşimi söz konusu olur. Çok parçacıklı sistem olarak adlandırılan bu sistem için kuantum mekaniğine ihtiyaç duyulur. Çok parçacıklı bir sistemin Hamiltoniyeni

$$H = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j}\frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{r}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2 Z_i Z_j}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} \qquad (3.1)$$

şeklinde yazılır. Burada $M_i$ protonun ve $m_e$ elektronun kütlesidir. Birinci terim iyonların, ikinci terim ise elektronların kinetik enerjisidir. Üçüncü, dördüncü ve son terimler ise sırasıyla elektron-iyon, elektronlar ve iyonların kendi aralarındaki Coulomb etkileşmesidir. Bu problemin analitik olarak çözümü mümkün olmayıp kabul edilebilir yaklaşık öz durumların bulunabilmesi için üç farklı aşamada çeşitli yaklaşımlarda bulunmamız gerekir.

#### 3.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

İyonlar, elektronlarla karşılaştırıldığında çok daha ağır olduklarından elektronlara göre çok daha yavaş hareket eder. Bu durumda iyonları donmuş gibi düşünebiliriz. Elektronları ise iyonlar ile anlık denge halinde olduğunu farz edelim. Diğer bir deyişle sadece elektronların çok parçacık probleminde rol oynadığını düşünelim. Böylece iyonlar sistemde dış bir pozitif yük olarak hesaba katılır. Bu durumda elektronlar dış potansiyel (iyonların oluşturduğu potansiyel) ile NZ tane elektrostatik etkileşim yapar. Şimdi Hamiltoniyeni, elektron gazının kinetik enerjisi, elektron-elektron elektrostatik etkileşmesi ve iyonların dış potansiyelindeki elektronların potansiyel enerjisi toplamı olarak yazabiliriz. Böylece elektronik Hamiltoniyen üç terime indirgenebilir.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{dış} \tag{3.2}$$

### 3.1.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Kuantum çok parçacık problemi, Born-Oppenheimer yaklaşımı sayesinde orijinal halinden daha kolay hale gelmesine rağmen hala çözümden oldukça uzaktır**.** **(**3.2)' denklemini çözmek için birçok yaklaşık, fakat uygulanabilir yaklaşım mevcuttur. Bu metotlardan en önemli olanlardan biri de Hartree-Fock (HF) metodudur. Atom ve moleküller için iyi sonuçlar veren bu yöntem kuantum kimyasında yaygın olarak kullanılır. Ancak Hartree-Fock metodunun katılar için kullanımı pek başarılı değildir. Katılar için başarılı yöntem olan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) bu bölümde açıklanacaktır.

### 3.1.3. Hohenberg ve Kohn Teoremleri

YFT'nin geçmişi Thomas-Fermi modeline (1927-1928) uzanacak kadar eski olmasına rağmen bu alandaki en önemli aşama olarak Hohenberg ve Kohn teoremlerinin ortaya atıldığı 1964 yılı kabul edilebilir (Hohenberg ve Kohn 1964). Hohenberg ve Kohn, bir dizi denklem ile ispatı yapılan iki adet teorem ortaya koydu. Bu teoremler sayesinde Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi pratik bir işlerlik kazandı. Hohenberg ve Kohn teoremlerinin formülasyonu genelde şöyle yapılmaktadır:

- **Birinci Teorem:** Çok elektronlu bir sistemin taban durum elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ dış potansiyele $(V_{dış})$ doğrudan bağlıdır. Yani gözlemlenebilir herhangi bir fiziksel niceliğin $\hat{O}$ taban durum değeri, doğru elektron yoğunluğunun bir fonksiyonelidir.

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho] \tag{3.3}$$

- **İkinci Teorem :** $\hat{O}$ operatörü Hamiltoniyen ise taban durum enerji fonksiyoneli

$$H[\rho] \equiv E_{V_{dış}}[\rho]$$

ve

$$E_{V_{dış}}[\rho] = \underbrace{\left\langle \psi \left| \hat{\mathrm{T}} + \hat{V} \right| \psi \right\rangle}_{F_{HK[\rho]}} + \left\langle \psi \left| \hat{V}_{dış} \right| \psi \right\rangle \tag{3.4}$$

şeklindedir. Burada ilk terim Hohenberg-Kohn ( $F_{HK}[\rho]$ ) fonksiyoneli olup tüm çok elektronlu sistemler için evrenseldir. Eşitlik şöyle yazılabilir:

$$E_{V_{dış}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{dış}(\vec{r})\, d\vec{r} \tag{3.5}$$

$E_{V_{dış}}[\rho]$ değeri (taban durum toplam enerjisi), $V_{dış}$ değerine bağlı olarak en düşük değerine ulaşır. Burada üç önemli özellik bulunmaktadır. Bunlar: Tersinirlik ( $\rho \leftrightarrow V_{dış}$ arasında bire bir bağlılık vardır ), evrensellik ve minimum değer şeklindedir.

Birincisi, dış potansiyel ile taban durum elektron yoğunluğunun doğrudan birbirine bağlı olduğu ile ilgilidir. Yani çok elektronlu bir sistem için Hamiltoniyen eşitliğinde çok parçacıklı sistemin taban durum dalga fonksiyonunu veren bir dış potansiyel ($V_{dış}$) değeri vardır. Bulunan dalga fonksiyonundan ise doğru elektron yoğunluğu bulunabilir. Dış potansiyelin belirlenmesi için de iyi tanımlanmış taban durum elektron yoğunluğuna ihtiyaç vardır. Burada elektron yoğunluğu dalga fonksiyonundan daha az bilgi içeriyor gibi görünebilir. Ancak bu doğru değildir. Çünkü Hohenberg-Kohn birinci teoremi açık bir şekilde gözlenebilir tüm niceliklerin elektron yoğunluğuna bağlı olarak bulunabileceğini söyler.

İkincisi ise evrensel Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ fonksiyonelidir. Denklem 3.5'te yoğunluk operatörü kullanılarak ve taban durum elektron yoğunluğu bilindiği farz edilirse dış potansiyelin toplam enerjiye katkısı bulunabilir. Hohenberg-Kohn ( $F_{HK}[\rho]$ ) fonksiyonelinin açık bir ifadesi yoktur. Fakat Hohenberg-Kohn fonksiyoneli çekirdek ve konumu ile ilgili bilgi içermediğinden bütün çok elektron sistemleri için evrenseldir. Yani $F_{HK}[\rho]$, tüm atom molekül ve katılar için kullanılabilir.

Üçüncüsü ise ikincisi sayesinde Rayleigh-Ritz varyasyon ilkesini kullanarak taban durum yoğunluğunu bulmayı olanaklı kılar. Mümkün olan tüm yoğunluklardan $E_{V_{dış}}[\rho]$ değerini en düşük yapan yoğunluk, taban durum yoğunluğudur. Bu yoğunluk da dış potansiyele $V_{dış}(\vec{r})$ bağlıdır. Tabi bütün bunların yapılabilmesi için de $F_{HK}[\rho]$ bilinmelidir.

### 3.1.4. Kohn-Sham Denklemleri

Hohenberg-Kohn teoremi bize elektron yoğunluğunu kullanarak taban durum yoğunluğunu bulacağımızı garanti eder. Fakat bunu nasıl yapabileceğimizi açıklamaz. Ancak Kohn-Sham denklemleri 1965 yılında yayınlandığında YFT pratik bir işlerlik kazandı (Kohn ve Sham 1965).

Bu denklemler taban durum yoğunluğunu bulmanın pratik bir yolunu ortaya koymaktadır. Korelasyon enerjisi Hartree-Fock çözümünde mevcut olmayıp, tam çözümünde toplam enerjinin bir parçası olarak tanımlanır. Kohn-Sham denklemi $V_{XC}$ olarak hem değişim hem de korelasyon kısmından oluşur. YFT' de ikisi de yaklaşık yöntemler ile hesaplanır. Ancak HF metodunda değiş-tokuş enerjisi tam olarak bilinir (Capalle 2006). Toplam enerji fonksiyoneli $E_e[\rho]$ ve $E_{HF}[\rho]$ Hartree-Fock fonksiyoneli sırasıyla

$$\begin{aligned} E_e &= T + V \\ E_{HF} &= T_0 + \underbrace{(V_H + V_x)}_{V} \end{aligned} \tag{3.6}$$

şeklinde yazılabilir. Burada T elektronların kinetik enerji fonksiyoneli V ise elektron-elektron potansiyel enerjisi tam fonksiyonelidir. $T_0$ etkileşmeyen elektron gazının kinetik enerji fonksiyonelidir. $V_H$ Hartree katkısını ve $V_x$ değiş-tokuş katkısını ifade eder. Hartree-Fock denklemlerinde bilinen etkileşimlerin dışında kalan tüm etkileşimlerin katkısı korelasyon potansiyeli olarak toplam enerjiye eklenir. Bu enerji katkısı negatif olup gerçek taban durum enerjisi ile Hartree-Fock enerjisi arasındaki farka eşittir. Yukarıdaki denklemlerden korelasyon katkısı şu şekilde yazılabilir.

$$V_c = T - T_0 \tag{3.7}$$

Değiş-tokuş katkısı Hartree-Fock denkleminde toplam enerjinin bir terimi olup Hartree denklemlerinde yoktur. Hartree fonksiyoneli

$$E_H = T_0 + V_H \tag{3.8}$$

ve korelasyon fonksiyoneli

$$V_x = V - V_H \tag{3.9}$$

olarak tanımlanabilir. Şimdi bu bilgiler ışığında Hohenberg-Kohn fonksiyonelini şöyle yazabiliriz:

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 \\ F_{HK} &= T_0 + V + \underbrace{T - T_0}_{V_c} \\ &= T_0 + V + V_c \\ &= T_0 + V + V_c + V_H - V_H \\ &= T_0 + V_H + V_c + \underbrace{V - V_H}_{V_x} \\ &= T_0 + V_H + \underbrace{V_c + V_x}_{V_{xc}} \end{aligned} \tag{3.10}$$

Burada $V_{xc}$ değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelidir. $V_{xc}$'nin değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin değiş ve tokuş kısımlarından oluştuğu dışında ne olduğu tam olarak bilinmemektedir. Ancak bir an için $V_{xc}$ değerini bildiğimizi farz edersek açıkça şu denklemi yazabiliriz:

$$E_{V_{dış}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{dış}[\rho] \tag{3.11}$$

Denklem 3.11'i etkileşmeyen elektron gazının enerji fonksiyoneli olarak yazarsak Kohn-Sham Hamiltoniyeni;

$$\begin{aligned} \hat{H}_{KS} &= \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{dış} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\, dr' + V_{xc} + V_{dış} \end{aligned} \tag{3.12}$$

şeklinde yazılır. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli, değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelin türevinden elde edilir.

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \tag{3.13}$$

Şimdi Kohn-Sham denklemi şu şekilde formüle edilebilir. N elektronlu bir sistemin doğru taban durum elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ olmak üzere

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \tag{3.14}$$

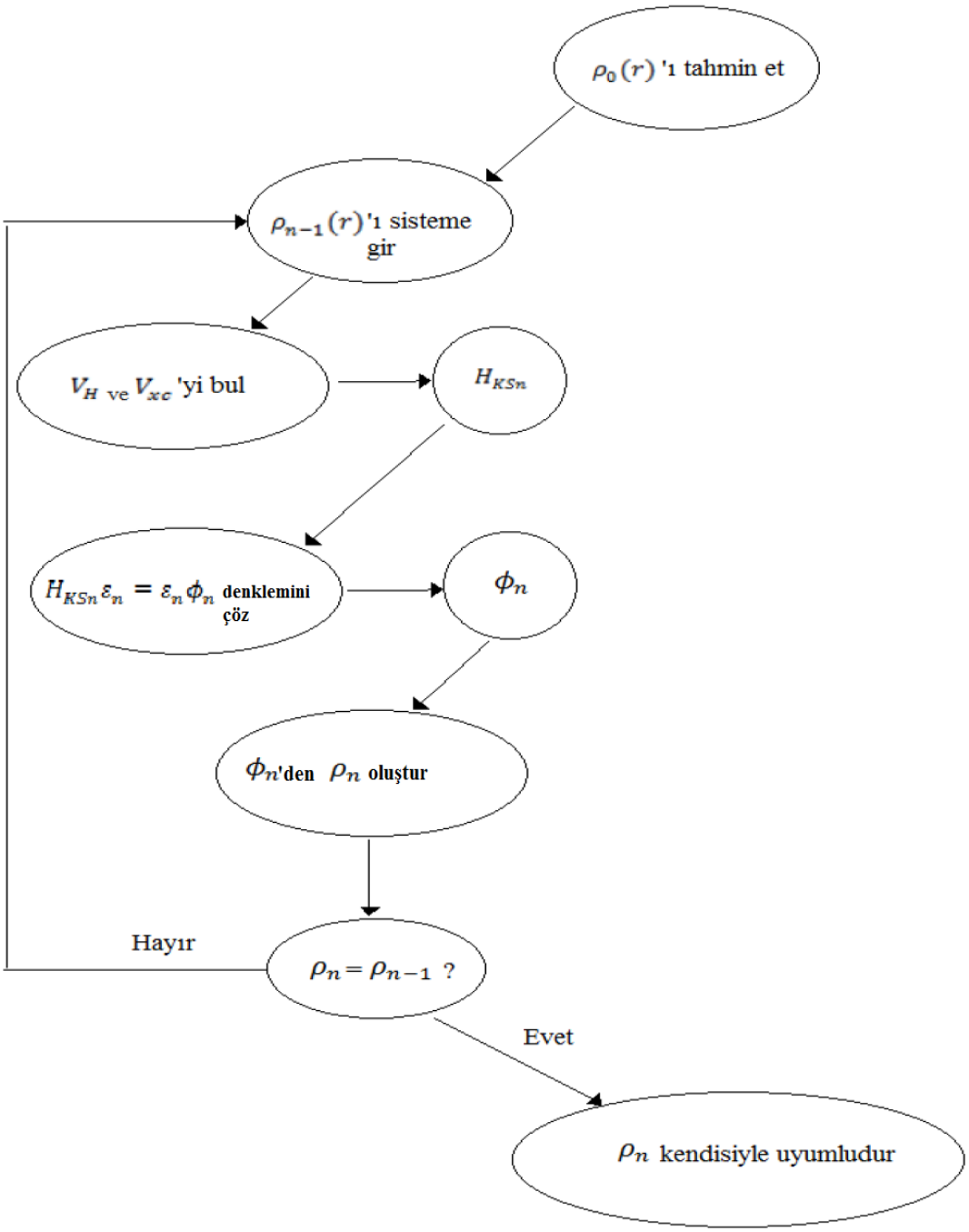
şekindedir. $\phi_i(\vec{r})$ Kohn-Sham denklemlerinin çözümü olan tek parçacık dalga fonksiyonları olup Kohn-Sham denklemlerinin N minimum-enerji çözümleridir.

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = \epsilon_i \phi_i \tag{3.15}$$

Şimdi taban durum yoğunluğunu bulmak için elimizde daha çok bilgi var. Bu durumda ikinci Hohenberg-Kohn teoremine artık ihtiyacımız olmayıp, Schrödinger denklemine benzeyen etkileşmeyen tek parçacık çözümlerine güvenebiliriz. Tek parçacık dalga fonksiyonları tam olarak elektronların dalga fonksiyonu değildir. Doğrudan bir fiziksel anlamı olmadan matematiksel kuantum parçacığı tanımlarlar. Bütün bu kuantum parçacıkların yoğunluğu gerçek elektronların yoğunluğuna eşit olduğu garantidir. Ayrıca tek paçacık enerjisi $\epsilon_i$ tek elektronun enerjisini ifade etmez. Hem Hartree operatörü $V_H$, hem de değiş-tokuş korelasyon operatörü $V_{XC}$, $\rho(\vec{r})$ yoğunluğuna bağlı olup o da araştırdığımız $\phi_i$ ye bağlıdır. Bu öz uyumluluk problemi ile karşı karşıya olduğumuzu göstermektedir. Yani $\phi_i$ çözümleri orijinal denklemi belirler ($H_{KS}$ *içinde* $V_H$ ve *Vxc*) ve denklem çözülemeden eşitliği yazılamamaktadır.

Öz uyumluluk iterasyon metodu ile denklemlerin çözüm şeması Şekil 3.1.' deki gibidir. Bir başlangıç $\rho_0(r)$ yoğunluğu tanımlanır ve bu yoğunluk kullanılarak Kohn-Sham Hamiltoniyeni ($H_{KS1}$) oluşturulur. Buradan öz değerler bulunur ve bu yoğunluğa karşılık gelen $\phi_1$ dalga fonksiyonu belirlenir. $\phi_1$ dalga fonksiyonuna karşılık gelen yoğunluğu, $\rho_1(r)$, hesaplar. Büyük ihtimal ile $\rho_0(r)$ yoğunluğu $\rho_1(r)$ den farklı çıkacaktır. Şimdi bu $\rho_1(r)$ yoğunluğu kullanılarak Kohn-Sham Hamiltoniyeni ($H_{KS2}$)

oluşturulur ve buradan da $\rho_2(r)$ elde edilir. Böylece iterasyon devam ettirilir. Kullanılan yoğunluk ile hesaplanan yoğunluk birbirine çok yakın değer aldığında iterasyon sonlandırılır ve aranan yoğunluk belirlenmiş olur.




**Şekil 3.1.** Öz uyumluluk iterasyonu ile Kohn-Sham veya Hartree-Fock denklemlerinin çözümü için akış grafiği

### 3.1.5. Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli

Şimdiye kadar değiş-tokuş korelesyon fonksiyonelini bilmediğimizi görmezden geldik. Peki değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelini nasıl belirleyebiliriz? Bunun için üç farklı yöntem kullanabiliriz. Bu yöntemlerden ilki yerel yoğunluk (LDA) yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda homojen elektron gazının yoğunluğu kullanılır. Çünkü homojen elektron gazının fonksiyonu bilinmektedir. Bu model her bir elektronun pozitif iyon etrafında toplam sistem nötr olacak şekilde hareket ettiğini kabul eder. LDA'da değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli şu şekilde formüle edilir.

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r})\,\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))d\vec{r} \tag{3.16}$$

Burada $\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ homojen elektron gazının fonksiyonudur. Değiş-tokuş enerjisi parçacık yoğunluğunun $\rho(\vec{r})$ madde içinde sonsuz küçük hacimde sabit yoğunlukta alınması ile bulunabileceği anlamına gelir. Her bir hacim, homojen bir elektron gazı ile doldurulmuş özdeş bir hacmin değişim korelasyon enerjisine belirli bir miktarda katkıda bulunur ve orijinal malzeme bu hacimde olduğu gibi aynı yoğunluğa sahiptir (Şekil 3.2). Şekil 3.2.'de yatay eksen homojen elektron gazının yoğunluğu ile orantılı iken düşey eksen değiş-tokuş korelasyon enerjisini gösterir.

Değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli değiş-tokuş ve korelasyon olmak üzere iki kısım şeklinde yazılabilir.

$$\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) + \epsilon_{C}(\rho(\vec{r})) \tag{3.17}$$

Burada $\epsilon_C$ değiş-tokuş kısmı olup bir elektronun sabit yoğunluktaki belirli bir elektron gazındaki değiş-tokuş enerjisidir. Bu ifadenin orijinal hali Bloch ve Dirac tarafından 1920'lerde türetildi.

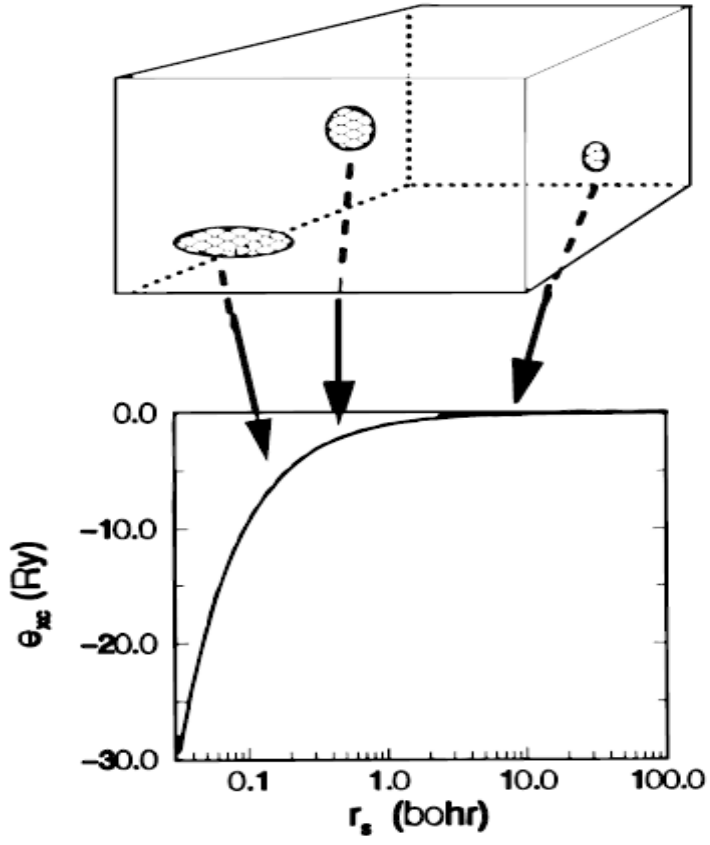
$$\epsilon_X = -\frac{3}{4}\left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}\right)^{1/3} \tag{3.18}$$

$E_{xc}$' in kesin değeri için bir doğa kanunu yoktur ancak makul bir tahmin olarak bilinebilir. LDA hesaplamalarının yavaş değişken yoğunluklu sistemlerde iyi sonuç vermesi beklenirken birçok gerçek sistem için de oldukça iyi sonuçlar verdiği söylenebilir.

LDA üzerinde iyileştirmenin bir sonraki mantıklı adımı, her bir sonsuz küçük hacimdeki değişim-korelasyon katkısını yalnızca bu hacimdeki yerel yoğunluğa değil aynı zamanda komşu hacimlerin yoğunluğuna bağlı kılmaktır. Başka bir deyişle, yerel yoğunluğun gradiyenti önemli bir rol oynayabilir. Bu yaklaşım Genelleştirilmiş Gradiyent Yaklaşımı (GGA) olarak adlandırılmaktadır. Bu yaklaşımda değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli şu şekilde yazılabilir

$$E_{XC}^{GGA} \approx \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho, \nabla\rho) d\vec{r} \tag{3.19}$$

LDA için tek bir değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli olmasına rağmen GGA için bir çok alternatif modeller mevcuttur. Bu nedenle birçok GGA metodu vardır. LDA ve GGA dışında kullanılan bir diğer yaklaşım ise hibrit yaklaşımlardır. Hibrit yaklaşımlarda Hartree-Fock modelinden de yararlanılır. Bu yaklaşımlardan en çok bilinen ve kullanılanı B3LYP yaklaşımıdır (Harrison 2003).




**Şekil 3.2**. Yerel yoğunluk yaklaşım (LDA) postülatının arkasındaki fikrin grafiksel gösterimi

### 3.1.6. Denklemlerin Çözümü

HF veya YFT kullanımı fark etmeksizin sonunda tek elektron denkleminin sonsuz setleri ile karşılaşılır. m set sayısını veren bir tam sayı olmak üzere tek parçacık Hamiltoniyeni ($\widehat{H}_{sp}$)

$$\underbrace{(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_m^2+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}'+V_\alpha+V_{dış})}_{\hat{H}_{sp}}\phi_m(\vec{r})=\epsilon_m\phi_m(\vec{r}) \tag{3.20}$$

şeklinde yazılabilir. Hartree-Fock denklemlerinde (HF), $V_\alpha$ değiş-tokuş operatörüdür. $\phi_m$ ise HF için doğru tek elektron orbitalleridir. Değiş-tokuş etkisi tam olarak dahil edilir fakat korelesyon etkileri dahil edilemez ve bunlar sadece HF metodu üzerinde yapılan düzenlemelerle eklenebilir. YFT de $V_\alpha$ deşiş-tokuş korelasyon operatörüdür ve GGA, LDA veya LSDA yaklaşımlar olarak ele alınabilir. Yani YFT de hem korelasyon hem de değiş-tokuş etkisi ancak yaklaşık çözümler şeklinde dahil edilir.

$\phi_m$ ise matematiksel olarak tek parçacık orbitallerine karşılık gelir. HF ve KS denklemleri arasındaki benzerlik ikisinin aynı matematiksel teknik ile çözülebilmesine olanak sağlar. Birçok çözüm metodunda $\phi_m$'yi, verilen $\phi_p^b$ baz setleri şeklinde ifade etmek için $c_p^m$'yi bulmak isteriz

$$\phi_m=\sum_{p=1}^{P}c_p^m\phi_p^b \tag{3.21}$$

$\phi_m$ dalga fonksiyonları, sonsuz bir boyuta sahip bir fonksiyon uzayına aittir. Bu nedenle baz setlerinin sayısı (P) prensip olarak sonsuzdur. Uygulamada ise kişi sınırlı sayıda temel fonksiyon ile çalışır. Böyle sınırlı baz setleri asla $\phi_m$ yi tam olarak ifade edemez ancak kişi ona yakın fonksiyonları veren baz setleri oluşturabilir.

Bir baz set seçilerek denklem 3.20, bir öz değer denklemine dönüştürülebilir. Verilen bir m değeri için denklem 3.21. denklem 3.20.' de yerine konulursa ve denklemin sol tarafı $\langle\phi_i^b|$ $(i=1,.....,P)$ ile çarpılırsa

$$\begin{bmatrix} \cdots & \cdots & \cdots \\ \vdots & \left\langle \phi_i^b \middle| \hat{H}_{sp} \middle| \phi_j^b \right\rangle - \epsilon_m \left\langle \phi_i^b \middle| \phi_j^b \right\rangle & \vdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^m \\ \vdots \\ c_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \end{bmatrix} \tag{3.22}$$

elde edilir. Burada baz setlerindeki tek parçacık Hamiltoniyeninin matris elemanları $S_{ij}$ şeklinde verildi. Eğer baz ortonormal ise örtüşen matris birim matris olur. Hamiltoniyen matrisinin köşegenleştirilmesi ile P özdeğer ve P katsayılar seti verilen bazda P özfonksiyonlarına karşılık gelir. P artarsa daha iyi özfonksiyonlar üretilebilir. Fakat bu durumda matrisin köşegenleştirilmesi için gereken süre artacaktır.

Peki hangi baz setler iyi sonuçlar verir? Cevap çok açık; eğer baz setlerinin fonksiyonları $\phi_m$ ye çok benziyorsa bu durumda onların sadece birkaçına ihtiyaç olacak, dolayısıyla P ve matris boyutu küçük olacaktır. Ancak bu durum sorununuzu çözmeye başlamadan hemen önce çözümü bildiğinizi varsaymaktadır. Böyle bir baz set asla genel olamaz. Bazı özel problemlerde iyi çözümler verse de genelde öz vektörleri belirlemede zayıf kalır. Sonraki durumlarda gerekli P elde edilebilir olandan çok daha büyüktür. Bu durum P'nin yaklaşık çözümlerinin kabul edilemez olmasına neden olmaktadır. Bu yaklaşımlar taban fonksiyonundan çok fazla özellik taşımaktadır ve bu nedenle böyle bir set, biaset (ön kabullü) olarak adlandırılır. Teorik yoğun madde fiziğinde ustalık, aynı anda verimli ve tarafsız bir baz set belirlemektir. İki tane baz set ailesi vardır. Bunlar düzlem dalgalar ve çoğaltılmış düzlem dalgalar şeklindedir.

### 3.2. Pseudo-Potansiyel (yalancı potansiyel) Metodu

Katıhal fiziğinde Hamiltoniyenin öz durumlarını bulmak için gerekli olan baz setleri belirlenmelidir ve bunun için iki tane prensibin gerekli olduğu önceki bölümde belirtilmişti. Bunlar ön kabulsüz ve verimli (P olabildiğine küçük seçilmeli) olma şeklindeydi. Dahası baz setlerin matematiksel olarak basit olması iyi olur. Bu durum teori ve program oluşturmayı kolaylaştırır. Periyodik Hamiltoniyenin herhangi bir özfonksiyonu $\psi_k^n$, bu katsayıların sonsuz kümesi $c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$ vasıtasıyla tam olarak ifade edilebilir.

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}).\vec{r}} \tag{3.23}$$

Bu aynı zamanda 3.21 deki genel formül ile karşılaştırıldığında m yerine $(n,\vec{k})$ ve b yerine ise $(\vec{k}+\vec{K})$ geldiği görülür. $\psi_{\vec{k}}^{n}(\vec{r})$ veya $\vec{K}$ için baz fonksiyonu şu şekilde yazılabilir:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \left|\vec{K}\right\rangle = e^{i(\vec{k}+\vec{K}).\vec{r}} \tag{3.24}$$

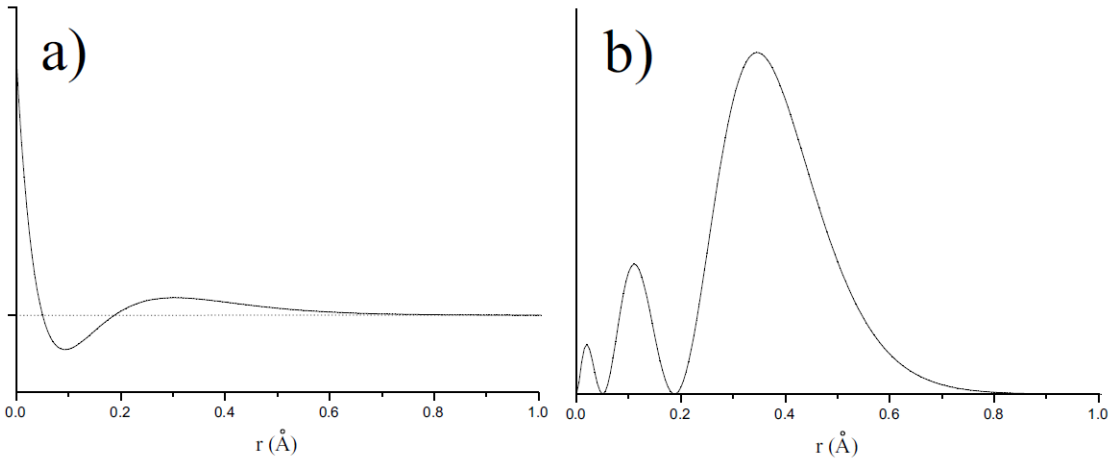
Bu baz set $\vec{k}$ ya bağlıdır. Bütün $\psi_{\vec{k}}^{n}$ öz durumlar için $\vec{k}$ aynıdır fakat n değeri değişmektedir. Farklı bir $\vec{k}$ ' ya sahip öz durumlar için, bu diğer $\vec{k}$ 'yı kullanan yeni bir baz seti hesabı kullanılmalıdır. Pratikte sonsuz bir baz seti ile çalışamayız ve onu bir şekilde sınırlamak zorundayız (denklem 3.21'deki P değeri). Düzlem dalgalar için $K \le K_{\max}$ sınırlaması kolaylık sağlamaktadır. $K_{\max}$ ters uzayda küresel yarıçapa karşılık gelir. Ters uzaydaki tüm örgü vektörleri (bu kürede içinde) baz setlerin içinde verir. $K_{\max}$ yerine genelde serbest elektronun enerjisini ifade eden kesme enerjisi kullanılır.

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{\max}^2}{2m_e} \tag{3.25}$$

Düzlem dalgalar ortogonaldir.

$$\begin{aligned}\left\langle \vec{K}_1 \middle| \vec{K}_2 \right\rangle &= \int e^{i(\vec{K}_2-\vec{K}_1).\vec{r}} d^3\vec{r} \\ &= \delta(\vec{K}_2+\vec{K}_1)\end{aligned} \tag{3.26}$$

Böylece denklem 3.22'deki S matrisi ile uyum içinde olur. Etkin tek parçacık Hamiltoniyenin (Kohn-Sham Hamiltoniyeni) matris elemanları düzlem dalga temelli hesaplanır ve sonuç matrisi köşegenleştirilir. Her bir öz değer $\epsilon^{n,\vec{k}}, c^{n,\vec{k}}$ için P değerlerinin bir $\left[c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}\right]_{Px1}$ öz vektörü eşlik eder. Aslında, sonsuz sayıda bir öz vektör, bir reel sayı ile çarpılarak yeni bir öz vektör elde edilir. Bu serbestlik derecesi $\left[c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}\right]_{Px1}$ yı almak için kullanılır.




**Şekil 3.3.** Dalga fonksiyonunun radyal kısmı a) radyal olasılık dağılımı, b) Ca atomunun 3s elektronu için radyal olasılık dağlımı ( y ekseninde birimler keyfidir.)

Şimdi $\psi_{\vec{k}}^{n}$ nin $\epsilon^{n,\vec{k}}$ özdeğerlerini aramamız gerekir. Bir tane özdeğer yerine P adetini bulduk. Her biri kendi katsayılarına sahiptir ve bu yüzden her biri başka bir $\psi_{\vec{k}}^{n}$ özfonksiyona karşılık gelir. Her bir özfonksiyon özel olarak n ve $\vec{k}$ ile etiketlendi. Denklem 3.23 aynı $\vec{k}$ ile bütün çözümlerimize uygulanırlar. Bu nedenle "n" bütün denklemlerde öngörülemeyen bir şekilde farklı olarak bizi bütün bu özfonksiyonları sonuçlandırmaya zorlar. Burada aynı $\vec{k}$ fakat farklı bant index ile P adet farklı özfonksiyon bulduk.

Bu süreç bir çok $\vec{k}$ noktası için, birinci Brillouin bölgesi örneğinde yeterince yoğun olarak tekrarlanmalıdır. Şimdiye kadar düzlem dalga baz setlerinin verimliliğini henüz ele almadık. Çok mu yoksa az mı düzlem dalgaya ihtiyaç duyacağız? Düzlem dalgaların sayısı, gerçek uzayda tanımlanmış, en küçük genişliğe sahip ölçüler ile ifade edilir. Ca atomunun 3s elektronlarının düzlem dalgasının radyal kısmını dikkate alalım (Şekil 3.3). Çekirdeğe yakın konumda düzlem minimum çukur noktasına sahiptir. Bu noktanın açıklanabilmesi için 0 ile 0,1 $A^0$ aralığında periyodundaki kabaca olabildiğince en küçük ve genliği, ihtiyaç duyulan mesafeden az ( 0,01 $A^0$ ) düzlem dalgalara ihtiyaç duyulur. Bu $K_{\max}$ için $K_{\max} = 2\pi/(10^{-12}m) = 6,3.10^{12}m^{-1}$ sınırını belirler. Kürenin yarıçapını $10^{39}$ $m^{-3}$ alıp kürenin hacmini hesaplayarak birinci Brillouin bölgesinin hacmine bölerek $3A^0$ örgü sabitine sahip bir kübik yapı için yaklaşık olarak $9,2.10^{30}$ $m^{-3}$ değeri bulunur ve birinci Brillouin bölgesi bir $\vec{K}$ içerdiğinden $10^{18}$ tane

düzlem dalgaya ihtiyaç duyulur. Bunların köşegenleştirilmesi gerekir ki ($10^{18}$x$10^{18}$) büyüklüğünde bir matris ortaya çıkar ve bu ancak çok büyük ram ve işlemci kapasitesine sahip bilgisayarlara ihtiyaç duyar. Dalga fonksiyonlarının en çok titreşen kısmı çekirdeğin yakınındaki bölgeye uzanan kuyruklardır. Fakat katıdaki bu bölge atomun bu bölgesinin dışındaki kimyasal etkileşmelerin olduğu bölgeye göre daha korunaklıdır. Buradaki elektronlar serbest atom elektronlarından çok farklı davranmayacaklar. Dalga fonksiyonlarının titreşimini azaltmak amacıyla bu bölge potansiyeli için bir pseudo-potansiyel oluşturabilir. Atom içinde dalga fonksiyonların çok pürüzsüz kuyruklarını elde etmek için tasarlanırlar ve bu iş için genelde birkaç tane düzlem dalga kullanılır. Atomun bu bölgesinin dışına çıkıldığında pseudo-potansiyel gerçek potansiyele doğru evrilir. Bu durumda kesme potansiyeli $E_{cut} = 20\ Ry = 272\ eV$ ve ultra yumuşak düzlem dalga baz seti kullanılırsa gerçekçi sonuçlar elde edilir. Bu örgü parametresi $3A^0$ olan kübik bir yapı için $K_{\max} \approx 4,5\ au^{-1}$ değerine karşılık gelir ve 270 düzlem dalga kullanılır. Bu boyutta bir baz seti yönetilebilirdir.

Belirli bir atom için pseudo-potansiyel üretmenin özel bir yolu yoktur. Bunun için sonsuz sayıda seçenek mevcuttur. Pseudo-potansiyellerin iyi olup olmadığı iki şarta göre belirlenebilir. Bunlar: yumuşaklık ve transfer edilebilirliktir. Az sayıda düzlem dalgaya ihtiyaç duyuluyorsa pseudo-potansiyel yumuşak olarak adlandırılır. Oluşturulan pseudo-potansiyelin katılar, moleküller, iletkenler, yalıtkanlar ve benzeri sistemler için uygulanıp uygulanamayacağı transfer edilebilirlik olarak adlandırılır.

### 3.3. Çoğaltılmış Düzlem Dalga (APW) Metodu

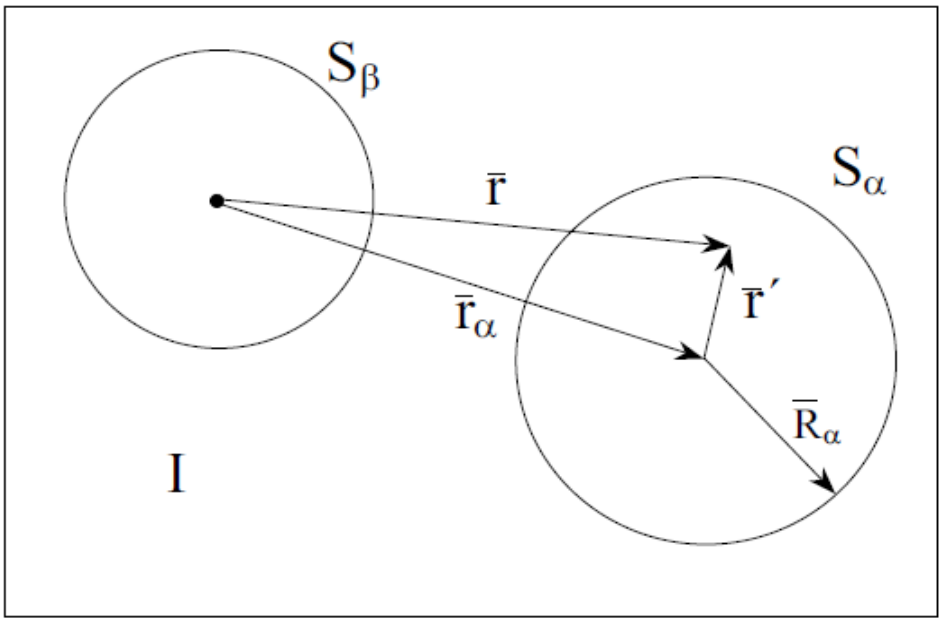
Pseudo-potansiyel metodu neredeyse kullanışlı ve iyi sonuçlar verirken neden alternatif yöntemlere ihtiyaç duyulsun? Cevap; çekirdeğe yakın noktalardaki elektronlar ile ilgileniyorsak pseudo-potansiyel metodu yetersiz kalmaktadır. Şimdi baz setler için pseudo-potansiyel metodunun eksiklerini içermeyen fonksiyonlar kullanmamız gerekir. Bu fonksiyonlar daha etkili olabilir ancak bunların peşin hükümlü olmaması gerekir. Burada ilk örnek APW (çoğaltılmış düzlem dalga) baz setleridir. APW metodu pratik bir yöntem olmaması nedeni ile günümüzde pek kullanılmamaktadır. Fakat bu yöntemi LAPW ve APW+lo yöntemlerini daha iyi anlamak için incelemek faydalıdır.

Bizi APW metoduna götüren durumlar pseudo-potansiyele götüren durumlar ile benzerdir. Çekirdekten uzaktaki elektronlar çok mu yoksa az mı serbesttir. Serbest elektronlar düzlem dalgalar ile ifade edilir. Çekirdeğe yakın olan elektronlar tıpkı serbest bir atomun içindeymiş gibi davranır ve atomik benzeri fonksiyonlar olarak daha etkili bir şekilde tanımlanabilir. Bu yüzden her bir atomun etrafındaki uzay iki bölgeye ayrılır. Bölge, $R_\alpha$ yarıçapında iyonların bulunduğu kürenin içerisi ve dışarısı olarak ikiye ayrılır. Bu küre muffin tin küresi olarak adlandırılır. Kürenin dışında kalan bölge ise ara bölge (geçiş bölgesi) olarak adlandırılır. $\psi_{\vec{k}}^{n}$'nin açılımında kullanılan çoğaltılmış düzlem dalga (APW) şu şekilde ifade edilir:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r},E)=\begin{cases}\dfrac{1}{V^{1/2}}e^{i(\vec{k}+\vec{K}).\vec{r}} & \vec{r}\in I\\ \sum_{\ell,m}A_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}u_\ell^a(r',E)Y_m^\ell(\hat{r}') & \vec{r}\in S_\alpha\end{cases} \tag{3.27}$$

Burada $\vec{k}$, $\vec{K}$ ve $\vec{r}$ aynı anlamlarını korurlar. V ise birim hücre hacmidir. Burada APW baz setleri düzlem dalga baz setlerinde olduğu gibi $\vec{k}$ ya bağlıdır. Kürelerin içindeki konum her kürenin merkezine göre $\vec{r}'=\vec{r}-\vec{r}_\alpha$ şeklinde verilir (Şekil 3.4.). $\vec{r}'$ değeri $\vec{r}$ ve küresel koordinat değişkenleri olan $\theta'$ ile $\phi'$ ye bağlıdır. $Y_m^l$ ise küresel harmoniklerdir. $A_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$; E de olduğu gibi henüz belirlenmemiş parametrelerdir. $u_\ell^\alpha$ serbest elektron $\alpha$ nın Schrödinger denkleminin radyal kısmının çözümüdür ve bu E enerji değerindedir.

Gerçek bir serbest atom için sınır koşullarında r sonsuza giderken $u_\ell^\alpha(r,E)$ sıfıra gider. Enerjilerin sayılarını (E) sınırlandırdığımızda $u_\ell^a$'nın çözümü bulunabilir. Fakat bu sınır koşulu burada geçerli olmadığından, herhangi bir E için nümerik bir çözüm bulabiliriz . Bunun için $u_l^a$ kendi kendine bir fiziksel anlam ifade etmez ancak bu sorun değildir. Bunlar sadece temel fonksiyonların bir parçasıdır. Aranan özfonksiyonların kendileri değildir.




**Şekil 3.4.** Birim hücrenin muffin tin bölgesi ve ara bölge olarak iki bölgeye ayrılması

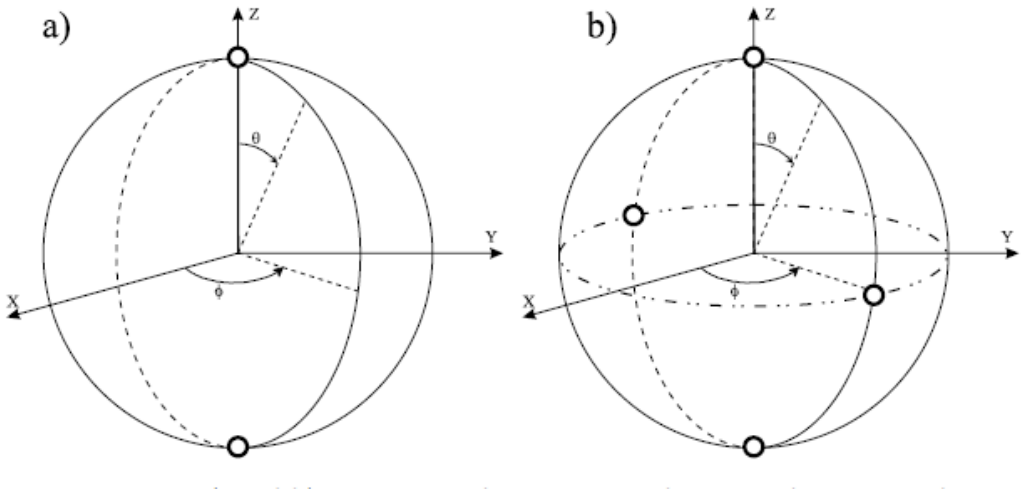
Ancak bunlar gerçek özfonksiyonların kristalin bu bölgesinde ne olduğuna benzedikleri için onlar temel fonksiyonlar olarak görevlerini çok verimli bir şekilde yerine getirir. Eğer bir özfonksiyon süreksizleşirse onun kinetik enerjisi iyi tanımlanamayacaktır. Bu nedenle böyle bir durum asla gerçekleşmemeli ve düzlem dalgaların, kürenin dışındaki düzlem dalgalar ile bütün küre yüzeyinin içinde kalan fonksiyon ile eşleşmesi gerekir. Bunu yapmak tuhaf bir düşünce gibi görünmektedir. Düzlem dalgalar salınım yapmaktadır ve tek bir doğrultuda inşa edilmiştir. Bütün küre yüzeyine dayanan diğer küresel harmoniklerle tanımlı fonksiyonlar ile nasıl eşleşebilir? Bunun nasıl mümkün olduğunu görelim. Küresel harmoniklerin içindeki düzlem dalgaları atom α küresinin merkezi civarında genişletelim

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{K}+\vec{k}).\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{K}+\vec{k}).\vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^\ell \, j_\ell(\left|\vec{k}+\vec{K}\right|\left|\vec{r}'\right|) Y_m^{\ell *}(\hat{\vec{k}}+\vec{K}) Y_m^\ell(\hat{r}') \qquad (3.28)$$

Burada $j_l(x)$ Bessel fonksiyonudur. Küre sınırında bu ($\vec{r}' = R_\alpha$ iken ) uygulanırsa denklem 3.27 deki $\ell m$ kısmı kolayca şöyle yazılır:

$$A_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} = \frac{4\pi i^\ell e^{i(\vec{k}+\vec{K}).\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_\ell^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} \, j_\ell(\left|\vec{k}+\vec{K}\right| R_\alpha) Y_m^{\ell *}(\hat{\vec{k}}+\vec{K}) \qquad (3.29)$$

Bu, hala belirlenmemiş E dışında $A_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$' yı çok iyi tanımlar. İlkesel olarak denklem 3.28' de sonsuz adet koşul bulunmaktadır. Bu bizi eşleştirmeyi sağlamak için $A_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$'nin sonsuz sayıdaki koşulunu kullanmaya zorlamaktadır. Oysa uygulamada bazı $\ell_{\max}$ değerlerde kesmemiz gerekir. Ne makul bir çözüm olabilir? Verilen bir $\ell_{\max}$ için $Y_m^{\ell_{\max}}(\theta+\phi)$ a küresinin mükemmel bir çember boyunca ($\theta=0\to 2\pi$ sabit bir $\phi$ için) en fazla $2\ell_{\max}$ adet düğüme sahip olabilir (Şekil 3.5).



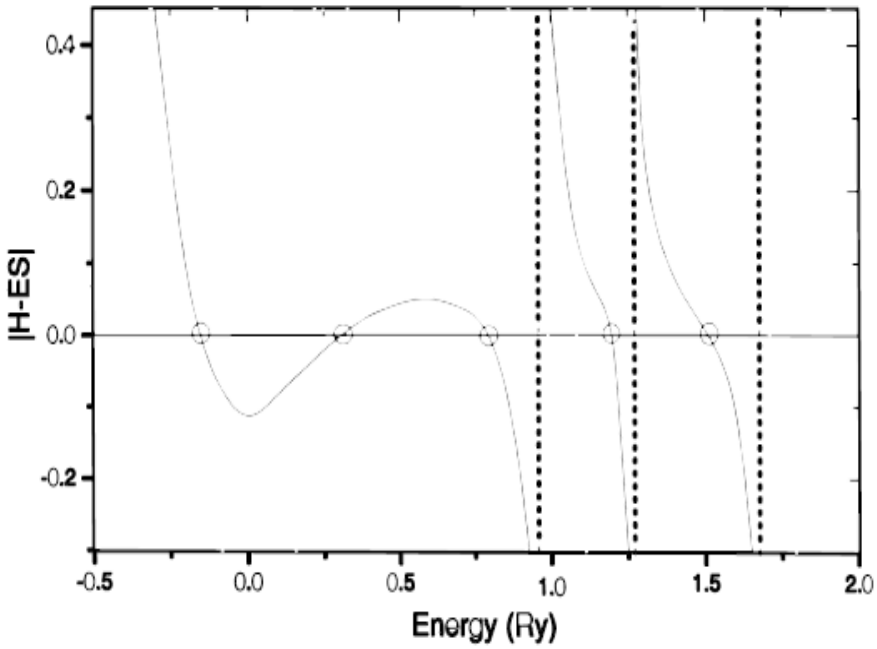

**Şekil 3.5**. a ve b şekillerinde ϕ' nin bazı keyfi değerlerine karşılık çizilen mükemmel çemberler gösterilmektedir.

Çember üzerindeki noktalar a) $Y_{m=2}^{\ell=2}$ veya b) $Y_{m=1}^{\ell=2}$ nin sıfır olduğu noktalar beyaz olarak gösterilmiştir. Şekil 3.5.a'da $Y_{m=2}^{l=2}$ dışında sıfıra eşit olan nokta yoktur. Şekil 3.5.b' de $Y_{m=1}^{\ell=2}$ için tüm benzer noktalar $\theta=\pi/2$ olarak düşey düzlem boyunca sıralanırlar. Her iki durumda da, büyük bir çember boyunca sıfırların sayısı en fazla $2.\ell$ olur.

$$Y_{m=2}^{\ell=2}=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\,\sin^2\theta e^{2i\phi} \quad \text{ve} \quad Y_{m=1}^{\ell=2}=-\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\,\sin\theta\cos\theta e^{i\phi} \text{ şeklindedir.}$$

Birim uzunluk başına düğüm dönüşümü $2\ell_{\max}/(2\pi R_\alpha)=\ell_{\max}/(\pi R_\alpha)$ şeklindedir. Bu bir düzlem dalgası ile eşleşmesi gerekiyorsa mevcut birim uzunluğu başına en azından benzer sayıda düğüm içeren düzlem dalgaları olmalıdır. Düzlem dalgalar en kısa periyot

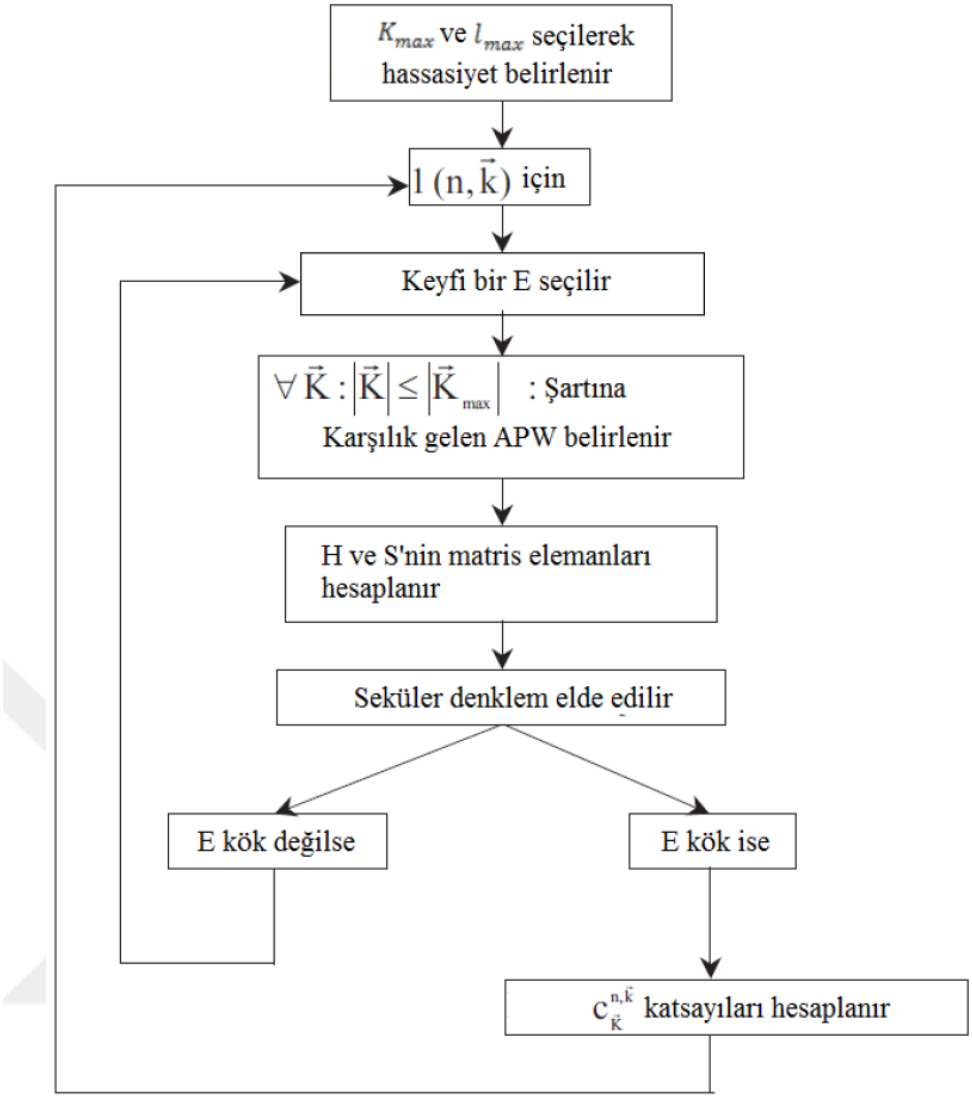
için $2\pi / K_{\max}$ için $2/(2\pi / K_{\max}) = K_{\max} / \pi$ birim uzunluk başına düğüme sahiptir. Düzlem dalgalar için ($K_{\max}$) ve açısal fonksiyonlar ($\ell_{\max}$) için kesme değeri birim uzunluk başına düğüm sayısı aynı olduğu takdirde benzer kalitede olur. Bu $R_\alpha K_{\max} = \ell_{\max}$ koşulunu üretir. Bu verilen $K_{\max}$ için $\ell_{\max}$'ı iyi tanımlamamızı sağlar. $\ell_{\max}$ için sonsuz bir değer, küre sınırlarında eşleşen her bir APW için tam olamayacağı anlamına gelmektedir. Fakat onunla çalışılabilecek kadar da iyidir. $\ell_{\max}$'ı $R_\alpha K_{\max}$'ın gerektirdiği koşulundan daha geniş seçmek kullanışlı değildir. Bu nedenle farklı atomlar için muffin-tin yarıçapı çok farklı olmamalıdır. Eğer olursa her bir atom için uygun $\ell_{\max}$ değeri bulunamayacaktır. Artık denklem 3.27'deki her bir APW $\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E)$' nin ne anlama geldiğini daha iyi tasvir edebiliriz. APW $\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E)$, birim hücre boyunca uzanan titreşen bir fonksiyondur. Ne zaman yolu üzerinde bir atom ile karşılaşırsa basit titreşimin davranışı atomun muffin-tin küresinin içinde karmaşıklaşıyor. Yine de fonksiyonun değeri kürenin içinde ve dışında pürüzsüzce eşleşir. Bunlar $\sum_{\ell=1}^{\ell_{\max}} 2\ell_{\max} + 1$ katsayıları ile belirlenir ve $A_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$, her bir atom için farklı değerler alır ($\alpha$ atomu tanımlar, dikkate alınan APW, $\vec{k}$ ve $\vec{K}$'yı tanımlar, bütün $\ell$ den $\ell_{\max}$ kadar mevcut, karşılık gelen m değerleri ile birlikte) . İlk bakışta, APW'yi baz set olarak araştırılan öz fonksiyonun açılımında $c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}}$ katsayılarını belirlemek için kullanabileceğimiz düşünülebilir. Ancak bunu yapamayız. Çünkü E parametresini henüz çözmedik. APW ile $\psi_k^n(\vec{r})$ öz durumlarını doğru bir şekilde tanımlamak için E'yi $\epsilon_{\vec{k}}^n$'nin bu durumlarına karşılık gelen öz değere (veya bant enerjisine) eşitlemek gerekir. Bu da tam olarak yapılmaya çalışılan şeydir. Dolayısıyla, $\epsilon_{\vec{k}}^n$ için tahmini bir değerle başlamak zorunda kalıyoruz ve bunu E olarak alalım. Şimdi, APW'leri belirleyebilir ve Hamiltoniyen matris elemanlarını oluşturup matrisleri üst üste bindirebiliriz (APW'ler ortogonal değildir değilleridir). Seküler denklem tanımlandı ve tahmin ettiğimiz $\epsilon_{\vec{k}}^n$ bu denklemin kökleri olmalıdır. Genelde böyle olmaz bu nedenle ikinci tahmini yapmamız gerekir. Bu yeni E değerinden dolayı APW'nin yeniden tanımlanması gerekir ve benzer şekilde tüm matris elemanları da. Kök bulma algoritmaları ile tahmini bir kök bulunulana kadar devam edilir.




**Şekil 3.6.** Seküler denklemin köklerinin nasıl arandığına dair yol gösterici bir görselleştirme.

İkinci kök için bütün süreç tekrarlanır. Şekil 3.7. bu sürecin nasıl işlediğini bize göstermektedir.

Pratikte doğru bir sonuç elde etmek için $K_{\max} \approx 3,5 \ au^{-1}$ olmalıdır. Bu değer tipik düzlem dalga ve pseudo-potansiyel değeri için kullanılan $K_{\max} \approx 5,5 \, au^{-1}$ değerindekinden daha düşüktür. Baz setlerin genişliği APW için P=131 civarından tahmin edilebilirken düzlem dalgalar için P=270 civarındadır. Hesaplama zamanı baz set büyüklüğünün dördüncü kuvveti ile orantılı olduğundan bu da APW metodunu pseudo-potansiyel tekniğine göre 10 kat daha hızlı yapar. Bununla beraber düzlem dalga baz seti ile *P* öz değerleri tek bir köşegenleştirmeyle bulunurken APW'de her bir öz değer için bu köşegenleştirme gereklidir. Bu da APW metodunu pseudo-potansiyel metoduna göre doğal olarak daha yavaş yapar.




**Şekil.3.7.** APW metodunun akış şeması

## 3.4. Doğrusal Çoğaltılmış Düzlem Dalga (LAPW) Metodu

### 3.4.1. Saf LAPW metodu

APW metodundaki problem, $u_l^{\alpha}(r', E)$'nın, aranan öz-durumunun-henüz bilinmeyen-öz enerji $E = \epsilon_{\vec{k}}^{n}$ üzerine inşa edilmesi gerektiği idi. Bilinen değerlerden $u_{\ell}^{\alpha}\left(r', \epsilon_{\vec{k}}^{n}\right)$'yı tekrar ifade edebilirsek faydalı olurdu. Doğrusal Çoğaltılmış Düzlem Dalga yönteminin tam olarak yaptığı şey budur. Eğer $u_l^{\alpha}$' yı herhangi bir enerji $E_0$'da

hesaplayabilirsek, Taylor açılımı yaparak $E_0$'dan uzak olmayan enerji değerleri bulunabilir.

$$u_\ell^\alpha\left(r',\epsilon_{\vec{k}}^n\right)=u_\ell^\alpha\left(r',E_0\right)+\left(E_0-\epsilon_{\vec{k}}^n\right)\underbrace{\left.\frac{\partial u_\ell^\alpha\left(r',E\right)}{\partial E}\right|_{E=E_0}}_{\dot{u}_\ell^\alpha\left(r',E_0\right)}+O\left(E_0-\epsilon_{\vec{k}}^n\right)^2 \qquad (3.30)$$

APW' deki açılımının ilk iki teriminde sabit bir $E_0$ için yerine konulursa LAPW metodu elde edilir. Bunu yapmanın bazı zorlukları vardır. Enerji farkı $\left(E_0-\epsilon_{\vec{k}}^n\right)$ bilinmiyor ve ayrıca henüz belirlenemeyen bir $B_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ tanımlanmalı,

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}\left(\vec{r}\right)=\begin{cases}\dfrac{1}{\sqrt{V}}e^{i(\vec{k}+\vec{K}).\vec{r}} & \vec{r}\in I\\ \sum_{\ell,m}\left(A_{\ell,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}u_\ell^\alpha\left(r',E_0\right)+B_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}\dot{u}_\ell^\alpha\left(r',E_0\right)\right)Y_m^\ell(\hat{r}') & \vec{r}\in S\end{cases} \qquad (3.31)$$

Hem $A_{\ell,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ ve hem $B_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ yi belirlemek için, küredeki fonksiyonun, küre sınırında hem değeri hem de türevi düzlem dalga ile eşleşmelidir. Bu, denklem 3.28' e benzer bir ifadenin tanımlanması ve onun radyal türevi kullanılarak yapılabilir. Bu da her iki katsayının çözülebilmesi için 2 x 2 sistemini gerektirir.

Denklem 3.30, henüz bir LAPW' nin nihai tanımı değildir. α atomu için ağırlıklı olarak p-karakterine ($\ell=1$) sahip $\psi_{\vec{k}}^n$ öz durumu tanımlamak istediğimizi düşünün.

Bu, LAPW'deki seriye açılımında, $A_{(\ell=1)m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$'nın büyük olduğu anlamına gelir. Bu nedenle, p bandın merkezine yakın $E_0$'ı seçmek avantajlıdır. Böylece, denklem 3.30'daki $O\left(E_0-\epsilon_{\vec{k}}^n\right)^2$ terimi küçük kalacaktır ve doğrusal terim tamamıyla izinli olduğunda sonlandırılır. Bu argümanı her atom için önemli olan $\ell$ (s, p, d ve f durumları, yani $\ell=3$'e kadar) ve her atom için tekrar edebiliriz. Sonuç olarak, sadece bir evrensel $E_0$ seçilmesi gerekmez ancak iyi seçilmiş $E_{1,\ell}^\alpha$ seti, $\ell=3$'e seçilebilir. Böylece LAPW'nin nihai tanımı denklem 3.32' deki gibi olur.

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}).\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{\ell,m} \left( A_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_\ell^\alpha \left( r', E_{1,\ell}^\alpha \right) + B_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_\ell^\alpha \left( r', E_{1,\ell}^\alpha \right) \right) Y_m^\ell(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.32)$$

$E_{1,\ell}^\alpha$ sabitlendiğinde, baz fonksiyonlar bir kez ve hepsi için hesaplanabilir. Şimdi düzlem dalga baz setleri için kullanılan prosedürün aynısı uygulanabilir. Bir köşegenleştirme, bu k için farklı bant enerjilerini P üretecektir.

Düzlem dalga baz setlerinin doğruluğu $K_{\max}$ ile belirlenir. APW veya LAPW baz setleri için, aynı ölçütü kullanmak yanlış değildir. Dahası buradaki doğruluğu değerlendirmek için en iyi sayı, en küçük muffin tin çapıyla $K_{\max}$ değerinin çarpımı $R_\alpha^{\min} K_{\max}$ kullanılabilir. Bu, şu şekilde anlaşılabilir. Eğer en küçük muffin tin yarıçapı arttırılırsa, bir düzlem dalgasının çekirdeğe gelebileceği en yakın nokta, çekirdekten uzaklaşır Artık düzlem dalgalarıyla tanımlanma ihtiyacı duymayan dalga fonksiyonunun parçası, genel olarak, inişli çıkışlı davranış gösterecek ve geçiş bölgesi içindeki herhangi bir yerden daha pürüzlü olacaktır. Dalga fonksiyonlarının pürüzsüz kısımları için daha az düzlem dalgaya ihtiyaç duyulur. Böylece $K_{\max}$ azaltılabilir ve önemli bir kural olarak, $R_\alpha^{\min} K_{\max}$ yine sabit kalır. $K_{\max}$'ı küçültmek, matrislerin boyutunu küçültür ve matris köşegenleştirme işi için gerekli zamanı arttıracağından daha büyük bir $R_\alpha^{\min}$ değeri hesaplama süresini önemli ölçüde düşürecektir. $R_\alpha^{\min}$ öte yandan fazla büyük olamaz. Çünkü küresel harmonikler, çekirdektan uzak bölgedeki dalga işlevlerini tanımlamak için uygun değildir. Düzlem dalga baz setlerine kıyasla, LAPW baz setleri çok daha küçük olabilir. $K_{\max}$, istenen doğruluğa bağlı olarak, $K_{\max} = \frac{7.5 \leftrightarrow 9.0}{R_\alpha^{\min}} \approx 4au^{-1}$ olarak bulunur. Bu, düzlem dalgalar için $P \approx 270$ baz setine ihtiyaç duyarken LAPW' için $P \approx 195$ ile daha az baz setine ihtiyaç duyulur. Hesaplama süresi (esas olarak matris köşegenleştirme ile belirlenir), esas olarak belirlenmiş boyutun üçüncü dereceden üssü ile ölçeklenir ki bu da LAPW'yi düzlem dalgalarına göre 2 ila 3 kat hızlı yapar.

### 3.4.2. Yerel Orbitallerle LAPW (LAPW + LO)

Şu ana kadar hangi elektron durumlarının LAPW yöntemi ile hesaplandığı açıkça belirtilmedi. Örneğin BCC-Fe'de, Fe'nin 1s yörüngesini hesaplamak mantıklı mıdır? Cevap hayır, çünkü bu elektron çekirdeğe son derece bağlı (-514 Ry) olup neredeyse serbest bir Fe atomunda olduğu gibi davranacaktır. Böyle bir duruma çekirdek durumu (core) denir. Çekirdek durumu için koşul, doğrudan diğer atomlarla kimyasal bağlanma sırasında herhangi bir etkiye sahip olmamasıdır. Bu nedenle, tamamen muffin tin küresinin içinde bulunmalıdır. Muffin tin küresinden sızıntı yapan durumlara valans durumları denir. Valans durumları kimyasal bağlara katılır ve bu durumlar LAPW tarafından değerlendirilir. Çekirdek durumları, serbest atomlardaki gibi muamele görürler, ancak valans durumlarından dolayı potansiyele maruz kalırlar.

Bu tanım uygulandığında, aynı $\ell$ değerine sahip ancak farklı baş kuantum sayısına (n) sahip olan durumların her ikisinin de valans durumları olduğu sıklıkla görülür. Örneğin, hibritleşmeye bağlı olarak, BCC-Fe içindeki Fe, değerlik hallerinde, Fermi seviyesinin yaklaşık 0.2 Ry altında olan önemsiz miktarda 4p-karakterine sahip olacaktır. Ancak Fermi seviyesinin altında 4.3 Ry olan 3p-durumları da çekirdeğe tamamen bağlı değildir. Bu durumlara yarı çekirdek durumları denir. $E_{1,(\ell=1)}^{Fe}$ 'nin nasıl seçileceği açık değildir. 3p ye mi yakın, 4p ye mi yakın, orta değerde mi seçilmelidir? Seçeneklerin hiçbiri ideal değildir. Bu ikilem, LAPW baz setlerine, yerel yörünge (LO) adı verilen başka bir temel fonksiyon tipi eklenerek çözülür.

$$\phi_{\alpha,LO}^{\ell m}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_\alpha \\ \left( A_{\ell m}^{\alpha,LO} u_\ell^\alpha \left( r', E_{1,\ell}^\alpha \right) + B_{\ell m}^{\alpha,LO} \dot{u}_\ell^\alpha \left( r', E_{1,\ell}^\alpha \right) + C_{\ell m}^{\alpha,LO} u_\ell^\alpha \left( r', E_{2,\ell}^\alpha \right) \right) Y_m^\ell(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \tag{3.33}$$

Belirli bir α atomu için bir yerel orbital, belirli bir $\ell$ ve m ile tanımlanır. Bir yerel yörünge, ara bölgede ve diğer atomların muffin tin kürelerinde sıfırdır. Bu nedenle adı yerel orbitaldir. Atom α 'nın muffin tin küresinde LAPW baz setindeki gibi aynı $u_\ell^\alpha \left( r', E_{1,\ell}^\alpha \right)$ ve $\dot{u}_\ell^\alpha \left( r', E_{1,\ell}^\alpha \right)$ kullanılır ve lineerleştirme enerjisi $E_{1,\ell}^\alpha$ olarak iki değerlik durumunun en yüksek değeri için uygundur (örnekteki 4p). Daha düşük valans durumları, serbest-atom-benzeri olan, $E_{2,1}^\alpha$ enerjisinde keskin bir pik yapar. Aynı

enerjide tek bir $u_{\mathrm{l}}^{\alpha}\left(r', E_{2,\mathrm{l}}^{\alpha}\right)$ radyal fonksiyonu, onu tanımlamak için yeterlidir. Yerel orbitaller, ara bölgede düzlem dalgalara bağlanmaz bu nedenle, $\vec{k}$ veya $\vec{K}$'ya bağlı değildirler. $A_{\ell m}^{\alpha,LO}$ , $B_{\ell m}^{\alpha,LO}$ ve $C_{\ell m}^{\alpha,LO}$ katsayıları , LO' nun normalize edilmesi ile belirlenir. Ayrıca muffin-tin sınırında sıfır değer ve sıfır eğime sahip olması gerekir (muffin tin küresinden sızma olmamalı). Yerel orbitallerin eklenmesi, LAPW baz setlerinin büyüklüğünü arttırır. Eğer her bir atom için p ve d durumları için yerel orbitaller eklenirse, birim hücredeki atom başına 3 + 5 = 8 fonksiyon artar. Bu sayı, tipik LAPW baz setinin birkaç yüz fonksiyonuna kıyasla oldukça küçüktür.

Biraz artan hesaplama zamanı, yerel orbitallerin sunduğu çok daha iyi doğru sonuçlar düşünüldüğünde önemsiz kalmaktadır. Bu nedenle yerel orbitaller mutlaka kullanılmalıdır.

### 3.5. APW + lo Yöntemi

#### 3.5.1. Saf APW + lo Baz Seti

APW yöntemi ile ilgili temel sorun baz setlerinin enerji bağımlılığıdır. Bu enerji bağımlılığı, LAPW + LO yönteminde baz seti büyüklüğünün biraz daha arttırılması ile kaldırılabilir. Şimdi açıklanacak olan APW + lo yönteminde, baz set enerjiden bağımsız olacak ve APW yönteminde olduğu gibi aynı boyuta sahip olacaktır. Bu bağlamda, APW + lo, APW ve LAPW + LO' nun iyi özelliklerini birleştirir.

APW + lo baz seti iki tür fonksiyondan oluşur. Birinci tür: sabit $E_{1,\ell}^{\alpha}$ enerjilerin bir seti olan APW' dir.

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}\left(\vec{r}\right)=\begin{cases}\dfrac{1}{\sqrt{V}}e^{i\left(\vec{k}+\vec{K}\right).\vec{r}} & \vec{r}\in I\\ \sum_{\ell,m}A_{\ell m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}u_{\ell}^{\alpha}\left(r', E_{1,\ell}^{\alpha}\right)Y_{m}^{\ell}\left(\hat{r}'\right) & \vec{r}\in S_{\alpha}\end{cases} \tag{3.34}$$

APW metodunda yapılan tartışmalardan biliyoruz ki, sabit enerjilerle bu baz set, özfonksiyonların iyi bir tanımını vermez. Bundan dolayı, baz set, ikinci bir fonksiyon türü ile genişletilir. Bunlar yerel orbitaller, ancak LAPW metodu ile bağlantılı olarak kullanılandan başka bir türdür. Bu sebeple onları "LO" yerine "lo" olarak kısaltırız. Onların tanımı şöyledir:

$$\phi_{\alpha,lo}^{\ell m}\left(\vec{r}\right)=\begin{cases}0 & \vec{r}\notin S_\alpha \\ \left(A_{\ell m}^{\alpha,lo}u_\ell^\alpha\left(r',E_{1,\ell}^\alpha\right)+B_{\ell m}^{\alpha,lo}\dot{u}_\ell^\alpha\left(r',E_{1,\ell}^\alpha\right)\right)Y_m^\ell(\hat{r}') & \vec{r}\in S_\alpha\end{cases} \tag{3.35}$$

Aynı enerji seti $E_{1,\ell}^\alpha$, ilgili APW'ler için olduğu gibi kullanılır (ancak bu çokta zorunlu değildir). İki katsayı $A_{lm}^{\alpha,lo}$ ve $B_{lm}^{\alpha,lo}$, normalizasyon koşulu ve yerel orbitalin muffin tin sınırında sıfır değer (sıfır eğim değil) olması gerektiği koşulu ile belirlenir. Bu nedenle, hem APW hem de yerel yörünge küre sınırında süreklidir, ancak her ikisinin de ilk türevi sürekli değildir. Doğru sonuçlar için, APW + lo baz seti APW yöntemiyle karşılaştırılabilir büyüklükte olması gerekir ($K_{\max}\approx 3{,}5\ au^{-1}$ , $P\approx 130$).

Bu, LAPW + LO yönteminden daha düşüktür ($K_{\max}\approx 4\ au^{-1}$ , $P\approx 200$). Yine de, P özdeğerleri, LAPW + LO' da olduğu gibi tek bir köşegenleştirme ile elde edilir.

### 3.5.2. Karışık LAPW / APW + lo Baz Setleri

LAPW' nin APW + lo' ya göre daha yüksek bir Kmax' a ihtiyaç duymasının nedeni, LAPW için oldukça zor olan duruma kadar izlenebilir olmasıdır. Bunlar:

- Valans d ve f durumları.
- Birim hücredeki diğer kürelerden oldukça küçük olan muffin tin küresine sahip olan atomlardaki durumlar

olarak yazılabilir. Bu durumları APW + lo yöntemi ile ve diğer tüm durumları ise LAPW' yi kullanmaya devam etmek avantajlıdır. Bir durum için APW+lo' yu kullanmak, atom başına $2\ell+1$ tane yerel orbital ekleneceğinden baz seti daha büyük hale getirir. Bu, daha düşük bir $R_\alpha^{\min}K_{\max}$'ın doğru sonuçlar için yeterli olması nedeniyle telafi edilir. Ancak yine de, bu ekstra baz fonksiyonların yalnızca yararlı oldukları yerde kullanılması daha iyidir. Böyle bir yaklaşım karışık bir LAPW / APW + lo baz setine neden olur: bütün α atomları ve $\ell$ değerleri için denklem 3.31 kullanılır. Fakat bir veya daha fazla atom $\alpha_0(r\in S_{\alpha_0})$ ve bir veya daha fazla $\ell_0$ için eşitlik 3.34 kullanılır. Denklem 3.35' e karşılık gelen $\phi_{\alpha_0}^{l_0\,m}$ de sonradan baz sete eklenir. Wien2k'da böyle bir karışık baz set kullanımı önerilir.

### 3.5.3. Yerel Orbitallerle APW + lo (APW + lo + LO)

$APW+lo$ baz fonksiyonlar ile, yarı çekirdek durumlarında karşılaşılan sıkıntı aşılamamıştı. Bu problem, $APW+lo$'ya yerel orbitaller (LO) ilave edilerek giderilecektir. Yerel orbitallerin APW + lo' daki ifadesi şöyledir:

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_\alpha \\ \left(A_{\ell lm}^{\alpha,LO} u_\ell^\alpha\left(r', E_{1,\ell}^\alpha\right) + C_{\ell m}^{\alpha,LO} u_\ell^\alpha\left(r', E_{2,\ell}^\alpha\right)\right) Y_m^\ell(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.36)$$

LAPW - LO' nun tersine, burada $u_\ell^\alpha$'nin türevi yoktur. Denklem 3.36'daki iki katsayı $A_{\ell lm}^{\alpha,LO}$ ve $C_{\ell m}^{\alpha,LO}$, LO' nun normalize edilmesi ve küre sınırında sıfır değer (sıfır eğim değil) olması koşuluna göre belirlenir.

### 3.6. Wien2k Programı

Wien2k paket programı APW/LAPW metodu ile çalışan lisanlı bir program olup dünyada 3000 kullanıcıya ulaşmıştır. Bu program birbirine c kodları ile bağlı birbirinden bağımsız programlardan oluşur. Bu program Linux tabanlı işletim sistemleri ile çalışır ve kullanıcı dostudur. Wien2k programı internet tarayıcısını ara yüz olarak kullandığı için kullanımı oldukça kolaydır. Bu paket programı ile yapısal özellikler, elektronik özellikler, manyetik özellikler, fonon hesaplamaları ve kübik yapılar için elastik hesaplamaları yapılabilmektedir.

Bu programda hesaplama yapmak için önce "StructGen" kısmından yapı dosyası "case.struct" oluşturulur. Yapı dosyası için örgü parametreleri, uzay grubu ve atomların atomik pozisyonlarının girilmesi gereklidir. Eğer elimizde bileşiğin CIF dosyası varsa yapı için gerekli veriler oradan doğrudan da yüklenebilir. Yapı dosyası oluşturulup kaydedildikten sonra öz uyumlu alan iterasyonu (SCF) ve diğer hesaplamalar için gerekli olan dosyaların oluşturulduğu "Initialize calc." aşamasına geçilir. "Initialize calc." hesaplamalarında sırayla birçok program çalıştırılır. Bu programlar ve görevleri şöyledir:

**SETRMT:** Bileşikte bulunan her bir atom için atomik kürelerin yarıçapı (RMT) değerlerini belirler.

**NN:** Bu program birbirine en yakın atom küreleri arasındaki uzaklığı ölçer ve atomik kürelerin çakışıp çakışmadığını kontrol eder. Atomik pozisyonlar yanlış girilmişse veya RMT değerleri uygun değilse NN hata verir. Bu durumda "case.struct" dosyasında düzeltmelerin yapılması gerekir.

**SGROUP:** "case.struct" dosyasında girilen değerlere göre yapının uzay grubunu belirler. "case.struct sgroup" adında bir dosya oluşturur

**SYMMETRY:**"case.struct" dosyası ham verilerinden uzay grubu simetri operatörlerini üretir. Her bir atomik pozisyon için nokta gruplarını tanımlar. Örgü harmonikleri için LM genişlemesini sağlar ve yerel rotasyon matrislerini belirler.

**LSTART:** Serbest atomik yoğunluklarını üretir ve kaç farklı orbitalin bant yapısı hesaplamalarında bulunacağını belirler**.**

**KGEN:** İndirgenemez Brillouin bölgesinde k-mesh noktalarını üretir

**DSTART:** LSTART tarafından üretilen atomik yoğunlukların superpozisyonu ile SCF döngüsü için başlangıç yoğunluk değeri üretir. Eğer manyetik bir yapı için spin polarize hesaplamaları yapılacaksa bu durumda "dstart-up" ve "dstart-dn" programları da ayrıca çalıştırılmalıdır.

Hesaplamalar için gerekli dosyalar hazırlandıktan sonra SCF döngüsü hesaplamalarına geçilir. SCF hesaplamalarında yakınsama koşulu olarak enerji, yük veya kuvvet seçilebilir. SCF döngüsü istenilen hassasiyette sonuç ürettiğinde kendiliğinden sonlanır. SCF döngüsünde aşağıdaki programlar çalışır.

**LAPW0:** Yoğunluklardan potansiyel üretir.

**LAPW1:** Valans bantları hesaplar (özdeğer ve özvektörler)

**LAPW2:** Özdeğerlerden valans yoğunluklarını hesaplar.

**LCORE:** Çekirdek elektronları (core) durumlarını ve yoğunluklarını hesaplar

**MIXER:** Giriş ve çıkış yoğunluklarını karıştırır.

Eğer spin polarize hesabı yapılmışsa bu durumda SCF döngüsünde çalışacak olan programlar şu şekilde olur.

**LAPW0:** Yoğunluklardan potansiyel üretir.

**LAPW1 –up:** Spin yukarı elektronları için valans bantları hesaplar

**LAPW1 –dn:** Spin aşağı elektronları için valans bantları hesaplar

**LAPW2 –up:** Spin aşağı elektronları için valans yoğunluklarını hesaplar

**LAPW2 -dn:** Spin aşağı elektronları için valans yoğunluklarını hesaplar

**LCORE –up:** Spin yukarı elektronları için çekirdek durumları ve yoğunlukları hesaplar
**LCORE –dn:** Spin aşağı elektronları için çekirdek durumları ve yoğunlukları hesaplar
**MIXER :** Giriş ve çıkış yoğunluklarını karıştırır.

Wien2k programının iş ve işleyiş akış grafiği Şekil 3.8.'deki gibidir. SCF hesaplamaları sonlandırıldıktan sonra bileşiğin hangi fiziksel özelliği hesaplanacaksa ilgili program çalıştırılır. Yapısal, elektronik ve optik özelliklerin belirlenmesi için kullanılan bazı programlar ve görevleri şu şekildedir.

**x kgen:** Brillouin bölgesinde (BZ) bir k örgüsü oluşturur. Burada tüm Brillouin bölgesi için toplam k nokta sayısı belirlenmelidir. Daha hassas sonuçlar elde etmek için k nokta sayısının büyük seşilmesi önemlidir. Ancak belirli bir değerden sonra sonuçlara olan etkisi sınırlı olacağından hesaplama süresini kısaltmak için seçilen nokta sayısı sınırlandırılabilir.

**x lapw2 –qtl:** DOS hesaplamalarında, kısmi yük yoğunluklarını hesaplar.

**x tetra:** Bir önceki işlemde belirtilen atom ve orbitaller için durum yoğunluğunu hesaplar.

**x lapw1 –band:** Elektronik bant grafiği hesaplamaları için "case.klist band" dosyasını kullanarak öz değerleri hesaplar.

**x lapw2 –band –qtl:** Elektronik bant grafiği hesaplamaları için kısmı yükleri hesaplar.

**x spaghetti:** Bant yapılarını hesaplar.

**x lstart –sigma:** Elektron yoğunluğu hesaplamaları için atomik valans yoğunluklarını hesaplar.

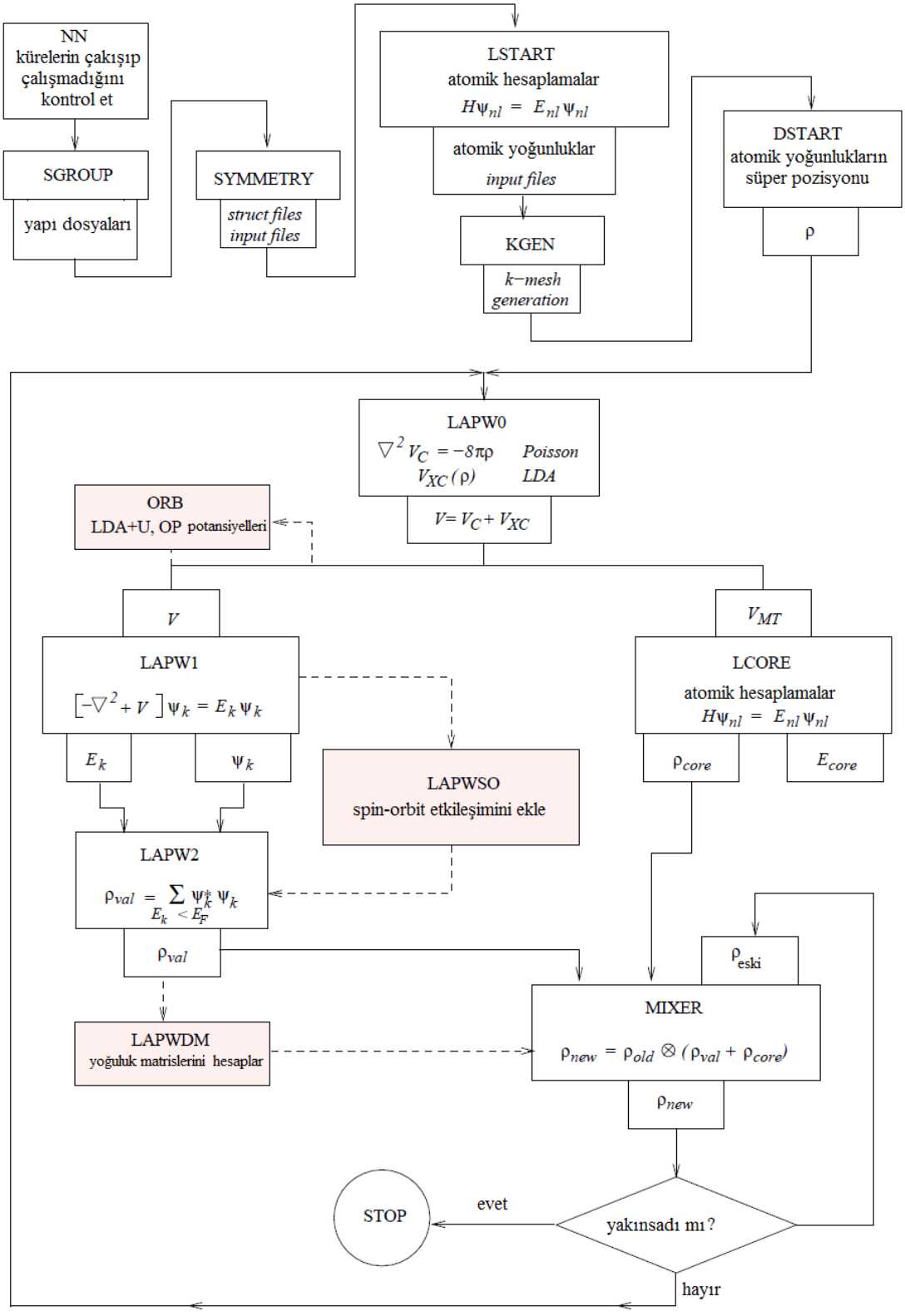
**x lapw5:** Elektron yoğunluğu grafiği için elektron yoğunluğunu hesaplar.

**x kgen:** Optik özelliklerin hesaplanması için gerekli k örgülerini oluşturur.

**x optic:** Optik matris elemanlarını hesaplar.

**x joint:** Dielektrik katsayısını hesaplar.

**x kram:** Kramers-Kroning denkleminden optik sabitleri hesaplar.




**Şekil 3.8.** Wien2k programı hesaplama akış şeması

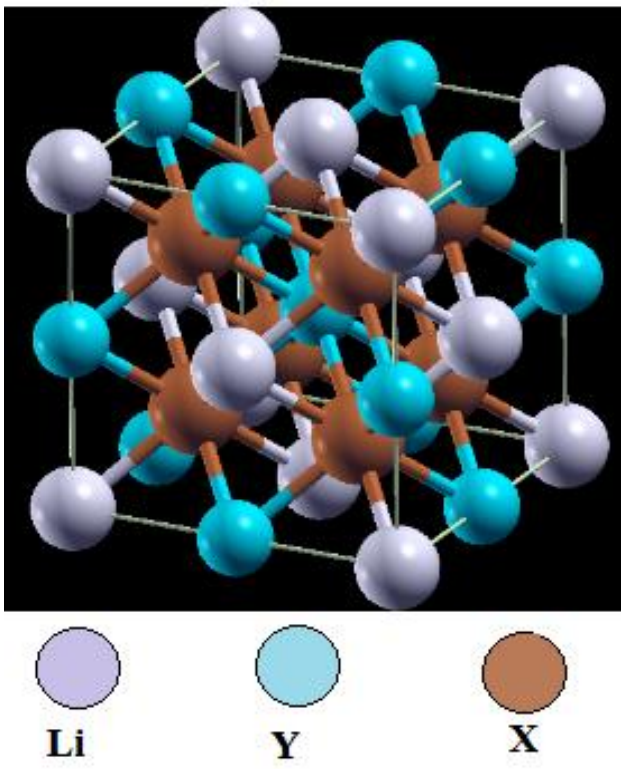
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde $LiX_2Y$ (X:Rh,Pd,Cu,Ni ; Y:Si,Ge) bileşiklerinin fiziksel özellikleri, çalışmada kullanılan yöntem ve bulgular ile bu bulgulara dair tartışmalar verilecektir.

### 4.1 Yapısal Özellikler

Bu kısımda Heusler fazda bulunan $LiRh_2Si$, $LiRh_2Ge$, $LiCu_2Ge$, $LiCu_2Si$, $LiNi_2Ge$, $LiNi_2Si$, $LiPd_2Si$ ve $LiPd_2Ge$ bileşiklerinin yapısal özellikleri verilmektedir.

Tam Heusler fazlı bileşikler $AlCuMn_2$ kristal yapısında bulunup kübik fazda 225 (Fm3m) uzay gurubuna aittir. Bu bileşik sınıfı ilk kez Heusler (1903) tarafından ortaya konulmuştur. $LiX_2Y$ bileşiğinin ilkel hücresinde atomların pozisyonları Li için (0,0,0) X için (1/4, 1/4, 1/4 :3/4, 3/4, 3/4 ) ve Y için ise (1/2, 1/2, 1/2 ) şeklindedir. Burada z=4 olup birim hücrede dört molekül bulunmaktadır ( Bailey ve ark, 2007). Bu durumda birim hücrede 16 tane atom bulunur.




**Şekil 4.1.** $LiX_2Y$ (X:Rh,Pd,Cu,Ni ; Y:Si,Ge) bileşiklerinin kristal yapısı

Hesaplamalarda Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'ne dayanan FP-LAPW metodu kullanıldı (Singh David 1994). Yapısal özelliklerinin belirlenmesinde değiş tokuş korelasyon potansiyeli olarak Wien2k paketinde sunulan [PBE-GGA (Perdew ve ark

1996), WC-GGA (Wu ve Cohen 2006 ), LDA (Perdew ve Wang 1992) ve PBEsol (Perdew ve ark 2008)] dört farklı potansiyel kullanıldı. Her bir yapının yapısal özellikleri dört farklı potansiyele göre hesaplanarak o yapı için en iyi sonucu veren potansiyel belirlendi. Tüm hesaplamalar Wien2k paket programı kullanılarak gerçekleştirildi (Blaha ve ark 2001).

Yapısal optimizasyonda örgü parametrelerinin optimize edilmesi için deneysel örgü parametrelerine yakın değerlerde hesaplamalar yapılır. Dolayısı ile hesaplamalar deneysel örgü parametreleri ve atomik pozisyonlar ile başlatılır. Hesaplamalar Çizelge 4.1.'de verilen deneysel örgü parametreleri ile başlatıldı. Deneysel verileri mevcut olmayan $LiRh_2Si$ ve $LiPd_2Si$ bileşiklerinin hesaplamaları ise geniş bir aralıkta iterasyon yolu ile gerçekleştirildi. Elektronik özelliklerin hesaplanmasında ise optimize edilen birim hücre parametreleri kullanıldı.

**Çizelge 4.1.** Bileşiklerin deneysel birim hücre parametreleri. Kübik yapı için a=b=c olup açılar $\alpha = \beta = \gamma = 90$ şeklindedir.

| $LiRh_2Ge$ | $LiRh_2Si$ | $LiCu_2Ge$ | $LiCu_2Si$ | $LiNi_2Ge$ | $LiNi_2Si$ | $LiPd_2Ge$ | $LiPd_2Si$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5,847 $A^0$ | Mevcut değil | 5,96 $A^0$ | 5,77 $A^0$ | 5,67 $A^0$ | 5,55 $A^0$ | 6,01 $A^0$ | Mevcut değil |

LAPW metodunda molekül uzayı birbiri ile çakışmayan Muffin-tin olarak adlandırılan iyonlar ve ara bölgeye ayrılır. Baz setleri muffin –tin bölgesinde küresel harmonik fonksiyonlara ve ara bölgede ise fourier serisine genişletilirler. Atomlar için seçilen muffin-tin kürelerinin yarıçapı Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Baz setlerinin yakınsaması Rmt*Kmax' ın kesme değerine bağlı olup, bu çalışmada Rmt*Kmax = 8 olarak alındı. Yük yoğunluğunun Fourier genişlemesindeki en büyük vektörün büyüklük değerini gösteren Gmax, 12 olarak seçildi. Hesaplamalarda kesme potansiyeli olarak -7 Ryd değeri kullanıldı. SCF hesaplamalarında enerji yakınsaması için 0.0001 Ryd ve yük yakınsaması için 0.001e değerleri kullanıldı. Brillouin bölgesi integrasyonu için tetrahedron metoduna göre indirgenemez Brillouin bölgesi için 165 nokta tüm Brillouin bölgesi için ise 5000 nokta değeri kullanıldı. Bu noktalar her bir SCF döngüsünde yük yoğunluğunu oluşturmak için kullanılırlar.

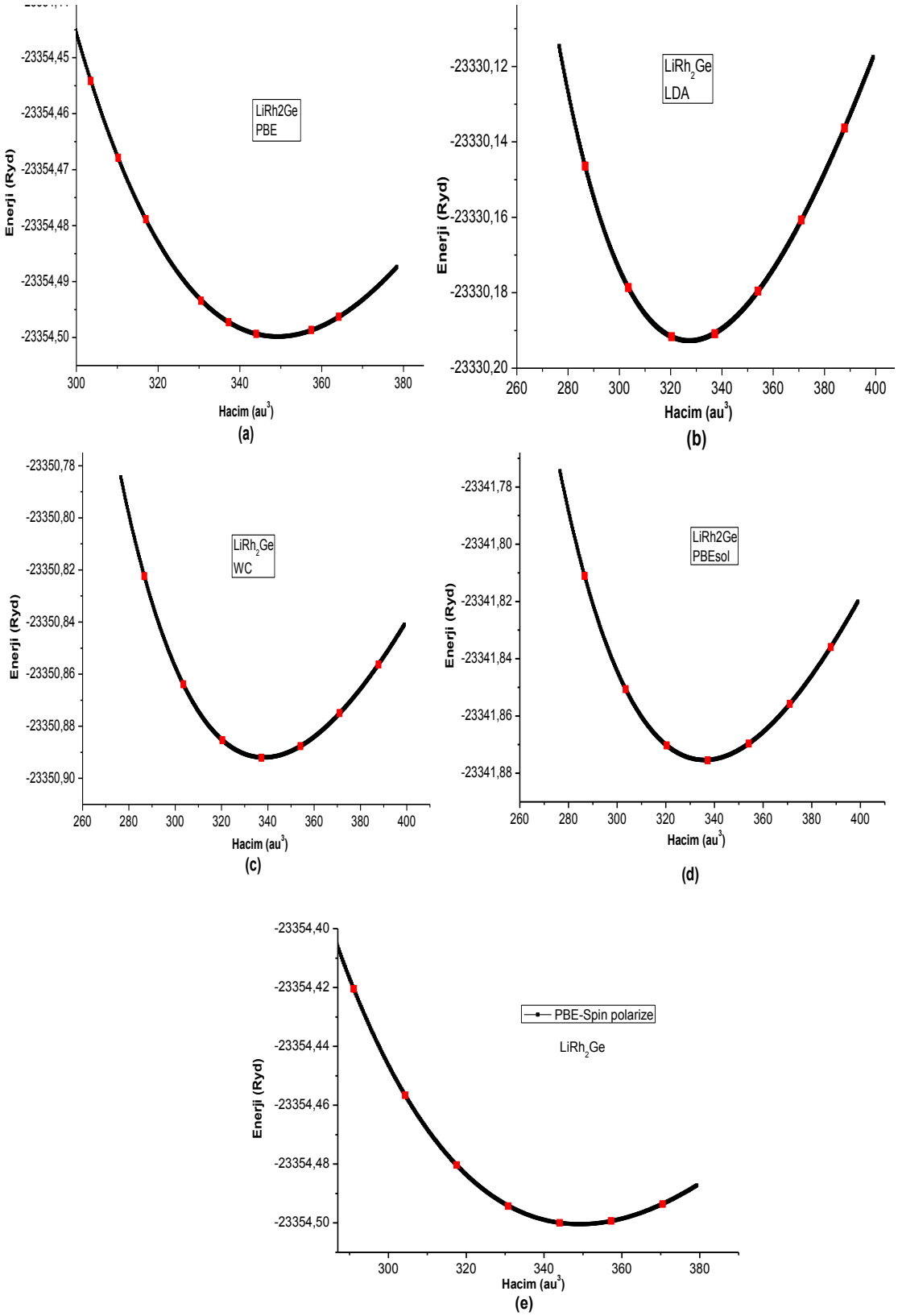
**Çizelge 4.2.** Atomlar için seçilen muffin-tin kürelerinin yarıçapı

| Atom | Muffin-tin küresinin yarıçapı (au) |
|---|---|
| Li | 1.8200 |
| Si | 1.8500 |
| Ge | 2.1500 |
| Rh | 2.1900 |
| Ni | 2.1300 |
| Cu | 2.2100 |
| Pd | 2.2600 |

Hacim optimizasyonu yapmak için farkı hacim değerlerine karşılık gelen toplam enerji değerleri tespit edilir. En düşük enerjili durum en kararlı durum olduğundan bu enerji değerine karşılık gelen hacim aranan hacim değeridir. Murnaghan (1947) eşitliği kullanılarak fit edilen toplam enerjinin hacme bağlı değişim grafikleri elde edildi. Murnaghan eşitliğine bağlı olarak bulk modülü ve bulk modülünün birinci türevi elde edildi. PBE-GGA potansiyel seçiminde hesaplamalar manyetik olmayan ve spin polarize hesaplamaları şeklinde yapılmış olup spin polarize hesaplamalarının yapısal özelliklere etkisi araştırıldı.

$LiRh_2Ge$ bileşiğinin farklı hacim değerlerine karşılık gelen toplam enerji değerlerini belirlemek için deneysel veriler % (-15,-10,-5, 0, 5, 10, 15) oranında değiştirilerek hesaplama yapıldı. Burada hacmin küçültülmesi basınca karşılık gelirken hacmin büyütülmesi ise sıcaklığa karşılık gelir. $LiRh_2Ge$ bileşiğinin dört faklı potansiyel ve spin polarize PBE-GGA seçimine bağlı olarak yapılan hesaplamalar sonucu toplam enerjinin birim hücre hacmine bağlı değişimi Şekil 4.2.'de verilmiştir. Burada minimum enerjiye karşılık gelen hacim taban durum olarak adlandırılır ve bu enerjiye karşılık gelen birim hücre parametreleri aranan değerlerdir. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi sıfır kelvin sıcaklık koşullarında hesaplama yaptığı için Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinden elde edilen örgü parametreleri genelde deneysel verilerden daha küçük çıkmaktadır.

Burada farklı potansiyel seçimlerine ve spin polarize hesaplamalarına bağlı olarak elde edilen hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot,}$), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci türevi ($B'$) Çizelge 4.3'te verilmiştir. Çizelgedeki veriler analiz edildiğinde PBE-GGA ve WC-GGA potansiyellerinden elde edilen örgü sabitinin




**Şekil 4.2.** $LiRh_2Ge$ bileşiğinin birim hücre hacmine bağlı olarak hesaplanan toplam enerji grafiği a) PBE b) LDA c) WC d) PBEsol e) PBE spin polarize

deneysel değerden daha büyük iken PBEsol ve LDA potansiyellerinden elde edilen örgü sabitinin deneysel değerden küçük olduğu görülmektedir. Bir potansiyelin ne kadar başarılı olduğu deneysel verilere ne kadar yakın sonuç verdiğine göre belirlenir. Her bir potansiyelden elde edilen örgü sabitinin deneysel örgü sabitinden sapma değeri Çizelge 4.4'te verilmiştir. Tüm potansiyellerde deneysel verilerden sapmanın %2'nin altında olduğu görülmektedir. Deneysel veriler dikkate alındığında en iyi sonucu WC-GGA potansiyelinin verdiği görülmektedir. PBE-GGA potansiyel seçiminde spin polarize hesaplamanın yapısal özelliklere etkisinin olmadığı görülmektedir.

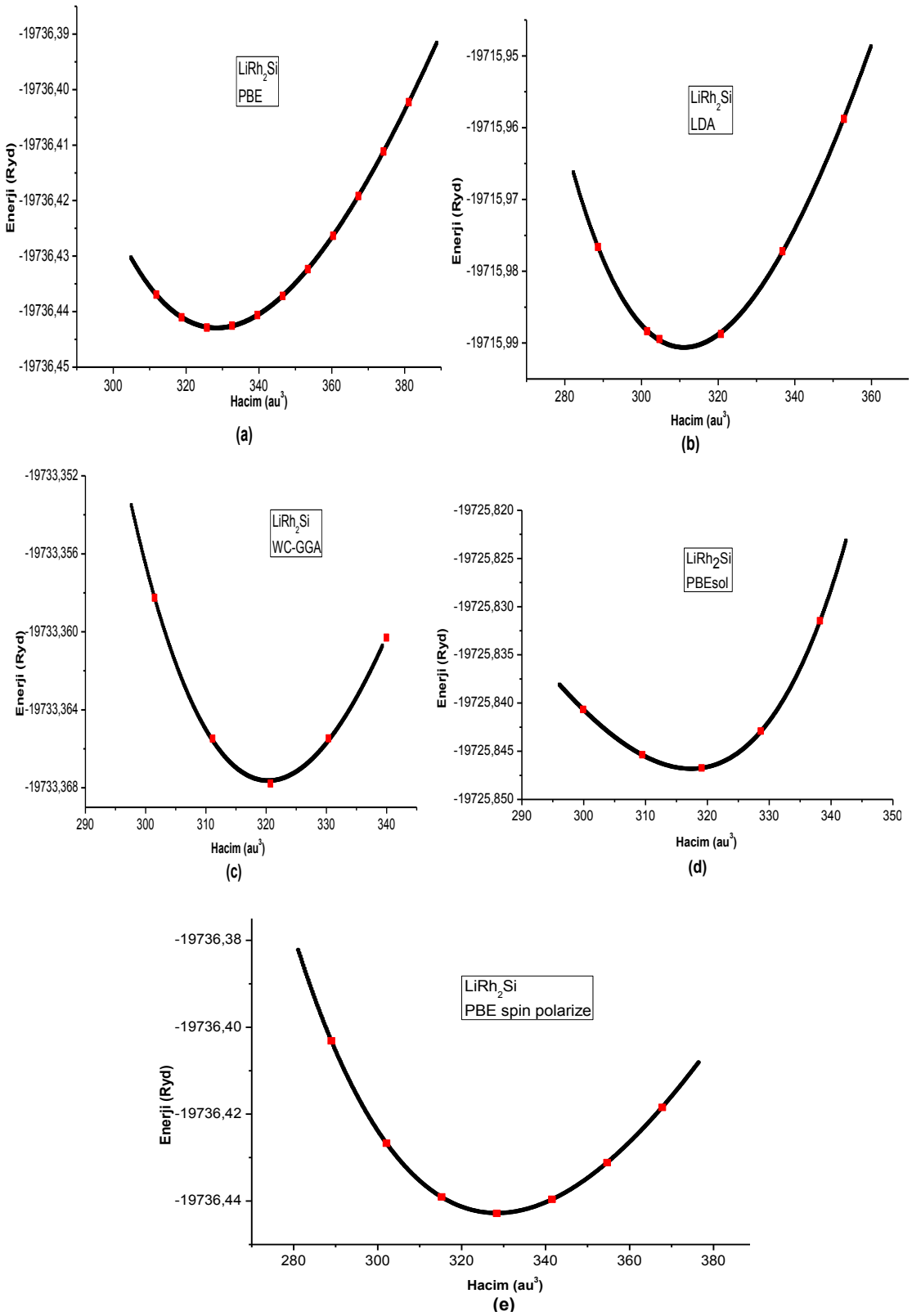
**Çizelge 4.3.** $LiRh_2Ge$ bileşiğinin hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot,}$ ), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci türevinin ($B'$) farklı potansiyel seçimine göre değerleri

| Potansiyel | $E_{tot}$ (Ryd) | V ($au^3$) | a ($A^0$) | B (Gpa) | $B^1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| PBE | 23354.499826 | 349.2061 | 5.9154 | 172.9318 | 4.4642 |
| WC | 23350.891995 | 338.2302 | 5.8527 | 186.7854 | 4.7998 |
| LDA | 23330.192734 | 327.2877 | 5.7889 | 205.1926 | 4.9978 |
| PBEsol | 23341.875395 | 335.9286 | 5.8394 | 189.8582 | 4.8457 |
| PBE-spin polarize | 23354.500448 | 349.1704 | 5.9152 | 173.2874 | 4.4136 |

**Çizelge 4.4.** $LiRh_2Ge$ bileşiğinin farklı potansiyel seçimlerinden elde edilen örgü sabitlerinin deneysel değerden sapma miktarları

| Potansiyel LiRh2Ge | PBE-GGA | WC-GGA | LDA | PBEsol-GGA | PBE-GGA Spin polarize |
|---|---|---|---|---|---|
| Hata (%) | 1.17 | 0.097 | 0.13 | 1.12 | 1.17 |

$LiRh_2Si$ bileşiğinin dört faklı potansiyel ve spin polarize PBE-GGA seçimine bağlı olarak yapılan hesaplamalar sonucu toplam enerjinin birim hücre hacmine bağlı değişimi Şekil 4.3' te verilmiştir. Burada farklı potansiyel seçimlerine bağlı olarak elde edilen hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot}$), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci türevi ($B'$) Çizelge 4.5.'te verilmiştir. Yapı ile ilgili deneysel veri olmadığından karşılaştırma yapılamamıştır. Spin polarize PBE hesaplamalardan elde edilen veriler ile manyetik olmayan PBE potansiyelinden elde edilen veriler birbiri ile neredeyse aynıdır. Bu durum manyetik hesaplamaların $LiRh_2Si$ bileşiğinin yapısal özelliklere etkisinin olmadığını göstermektedir.




**Şekil 4.3.** $LiRh_2Si$ bileşiğinin birim hücre hacmine bağlı olarak hesaplanan toplam enerji grafiği a) PBE b) LDA c) WC d) PBEsol e) PBE spin polarize

**Çizelge 4.5.** $LiRh_2Si$ bileşiğinin hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot,}$ ), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci ($B^1$) türevinin farklı potansiyel seçimine göre değerleri

| Potansiyel | $E_{tot}$ (Ryd) | V ($au^3$) | a ($A^0$) | B (GPa) | $B^1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| PBE | 19736.442944 | 328.3853 | 5.7954 | 189.44 | 5.1655 |
| WC | 19733.367634 | 320.3617 | 5.7478 | 210.54 | 6.9733 |
| LDA | 19715.990618 | 311.0736 | 5.6917 | 216.83 | 5.3707 |
| PBEsol | 19725.846819 | 317.3751 | 5.7299 | 193.8 | 6.2186 |
| PBE-spin polarize | 19736.442768 | 328.4079 | 5.7955 | 188.96 | 5.0110 |

$LiPd_2Ge$ bileşiğinin farklı hacim değerlerine karşılık gelen toplam enerji değerlerini belirlemek için deneysel veriler % (-12, -8, -4, 0, 4, 8, 12) oranında değiştirilerek hesaplama yapıldı. $LiPd_2Ge$ bileşiğinin dört faklı potansiyel seçimi ve spin polarize PBE-GGA seçimine bağlı olarak yapılan hesaplamalar sonucu toplam enerjinin birim hücre hacmine bağlı değişimi Şekil 4.4.'te verilmiştir. Burada farklı potansiyel seçimlerine bağlı olarak elde edilen hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot}$), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci türevi ( $B'$ ) Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

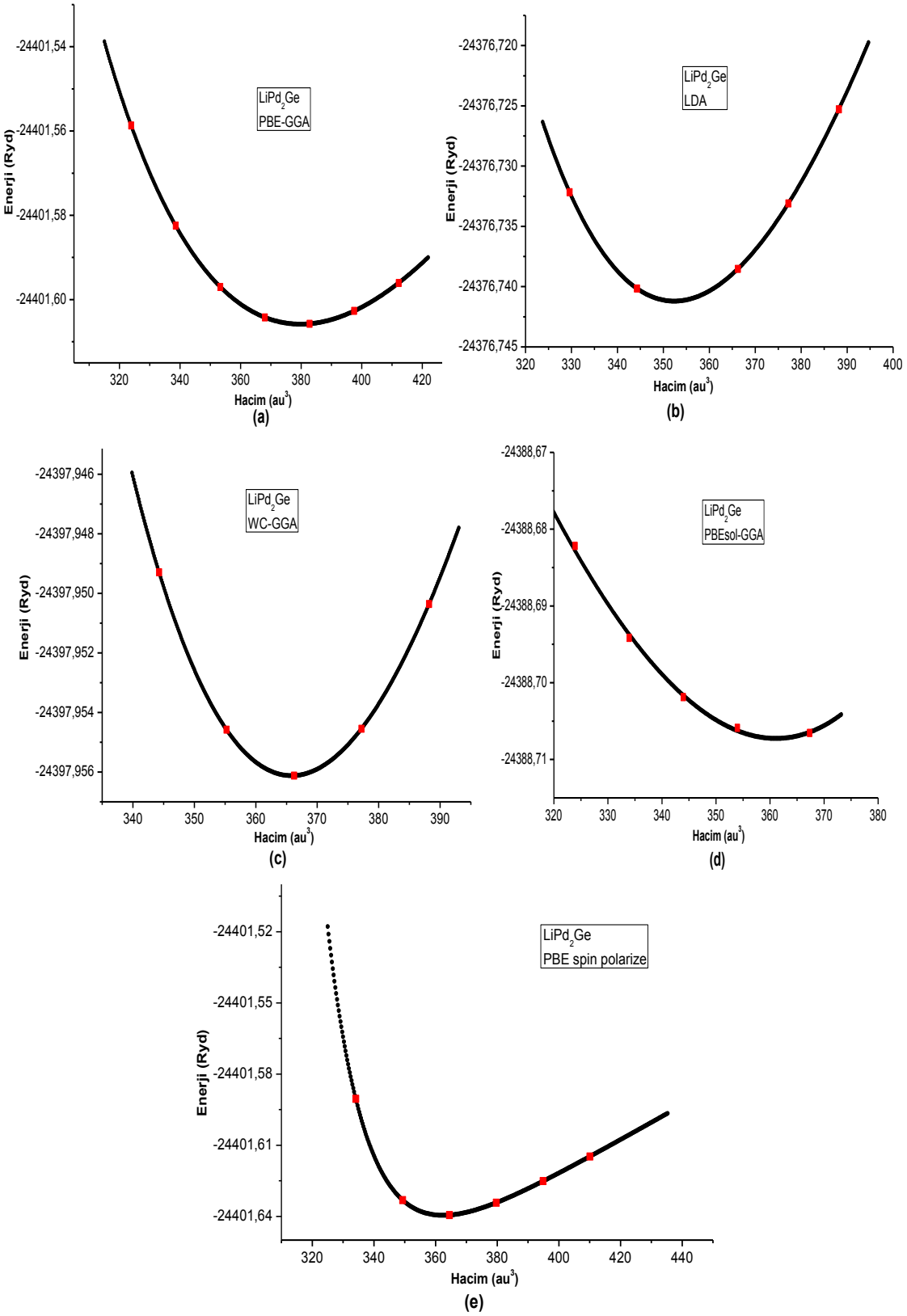
**Çizelge 4.6.** $LiPd_2Ge$ bileşiğinin hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot,}$ ), bulk modülü (B,) ve bulk modülünün birinci ($B^1$) türevinin farklı potansiyel seçimine göre değerleri

| Potansiyel | $E_{tot}$ (Ryd) | V ($au^3$) | a ($A^0$) | B (Gpa) | $B'$ |
|---|---|---|---|---|---|
| PBE | -24401.605 | 379.8407 | 6.0835 | 121.80 | 4.85 |
| WC | -24397.956 | 365.8434 | 6.0079 | 139.38 | 5.03 |
| LDA | -24376.741 | 352.3933 | 5.9333 | 156.53 | 5.25 |
| PBEsol | -24388.707 | 361.1135 | 5.9818 | 121.35 | 5.43 |
| PBE-spin polarize | -24401.639 | 362.4834 | 5.9894 | 278.77 | 25.7 |

Hesaplamalardan elde edilen birim hücre sabitinin ile deneysel birim hücre sabitinden sapma miktarı Çizelge 4.7.'de verilmiştir. Çizelgedeki veriler analiz edildiğinde tüm potansiyellerde deneysel verilerden sapmanın %2'nin altında olduğu görülmektedir. Deneysel veriler dikkate alındığında en iyi sonucu WC-GGA potansiyelinin verdiği görülmektedir. Spin polarize hesaplamadan elde edilen sonucun deneysel değere daha yakın olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.7.** $LiPd_2Ge$ bileşiğinin farklı potansiyel seçimlerinden elde edilen örgü sabitlerinin deneysel değerden sapma miktarları

| Potansiyel LiPd2Ge | PBE-GGA | WC-GGA | LDA | PBEsol-GGA | PBE-GGA Spin polarize |
|---|---|---|---|---|---|
| Hata (%) | 1.223 | 0.035 | 1.276 | 0.469 | 0.343 |




**Şekil 4.4.** $LiPd_2Ge$ bileşiğinin birim hücre hacmine bağlı olarak hesaplanan toplam enerji grafiği a) PBE b) LDA c) WC d) PBEsol e) PBE spin polarize

$LiPd_2Si$ bileşiğinin dört faklı potansiyel ve spin polarize PBE-GGA seçimine bağlı olarak yapılan hesaplamalar sonucu toplam enerjinin birim hücre hacmine bağlı değişimi Şekil 4.5.'te verilmiştir. Burada farklı potansiyel seçimlerine bağlı olarak elde edilen hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot}$), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci türevi ($B'$) Çizelge 4.8.'de verilmiştir. Yapı ile ilgili deneysel veri olmadığından karşılaştırma yapılamamıştır.

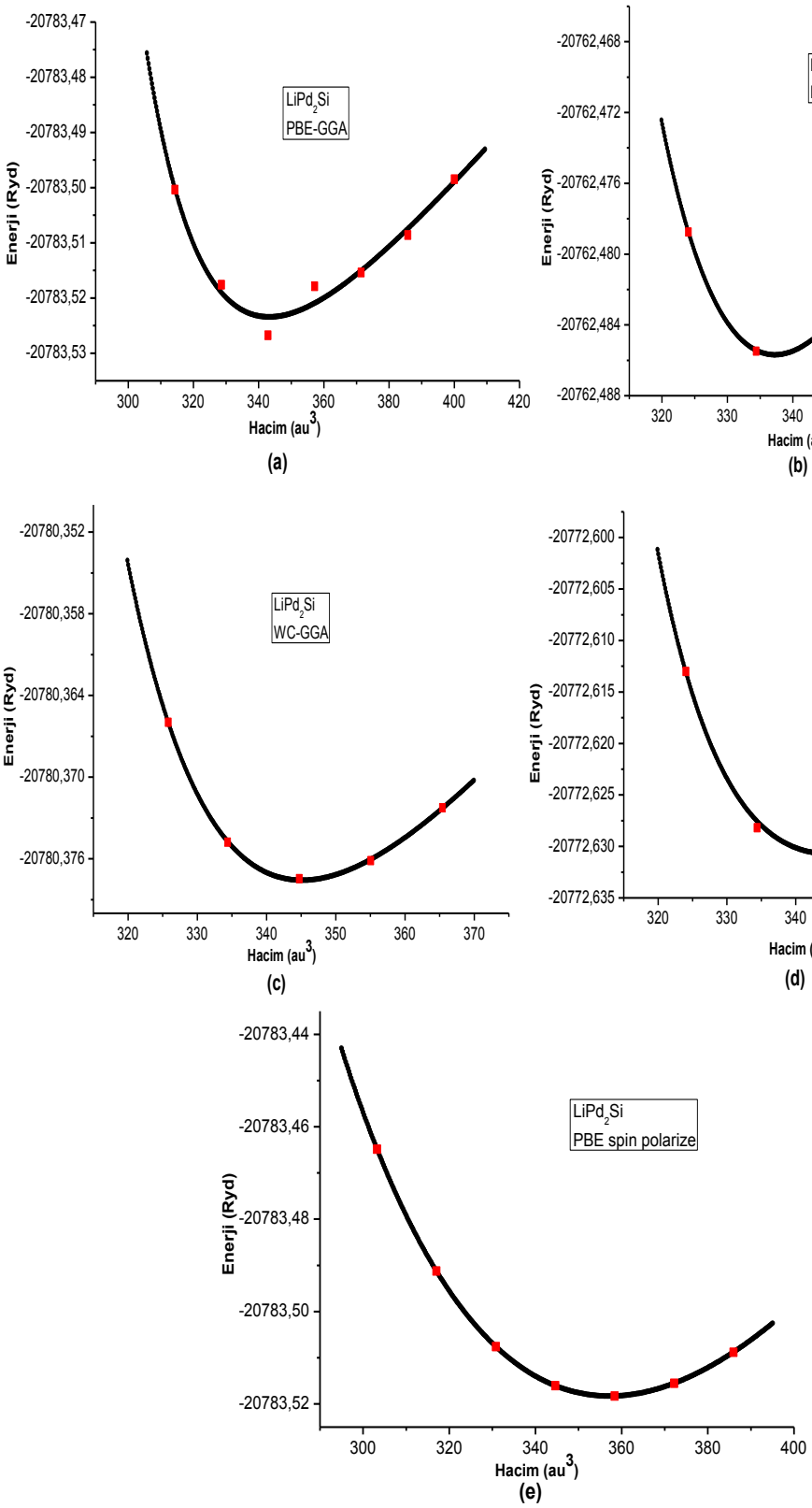
**Çizelge 4.8.** $LiPd_2Si$ bileşiğinin hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot,}$ ), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci ( $B'$ ) türevinin farklı potansiyel seçimine göre değerleri

| Potansiyel | $E_{tot}$ (Ryd) | V ($au^3$) | a ($A^0$) | B (GPa) | $B^1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| PBE | -20783.523 | 343.247 | 5.881 | 160.23 | 16.2 |
| WC | -20780.377 | 345.1453 | 5.8923 | 194.06 | 21.9 |
| LDA | -20762.485 | 337.262 | 5.847 | 292.23 | 20.1 |
| PBEsol | -20772.630 | 345.0119 | 5.8916 | 210.36 | 26.9 |
| PBE-spin polarize | -20783.518 | 357.2052 | 5.9602 | 139.48 | 4.7 |

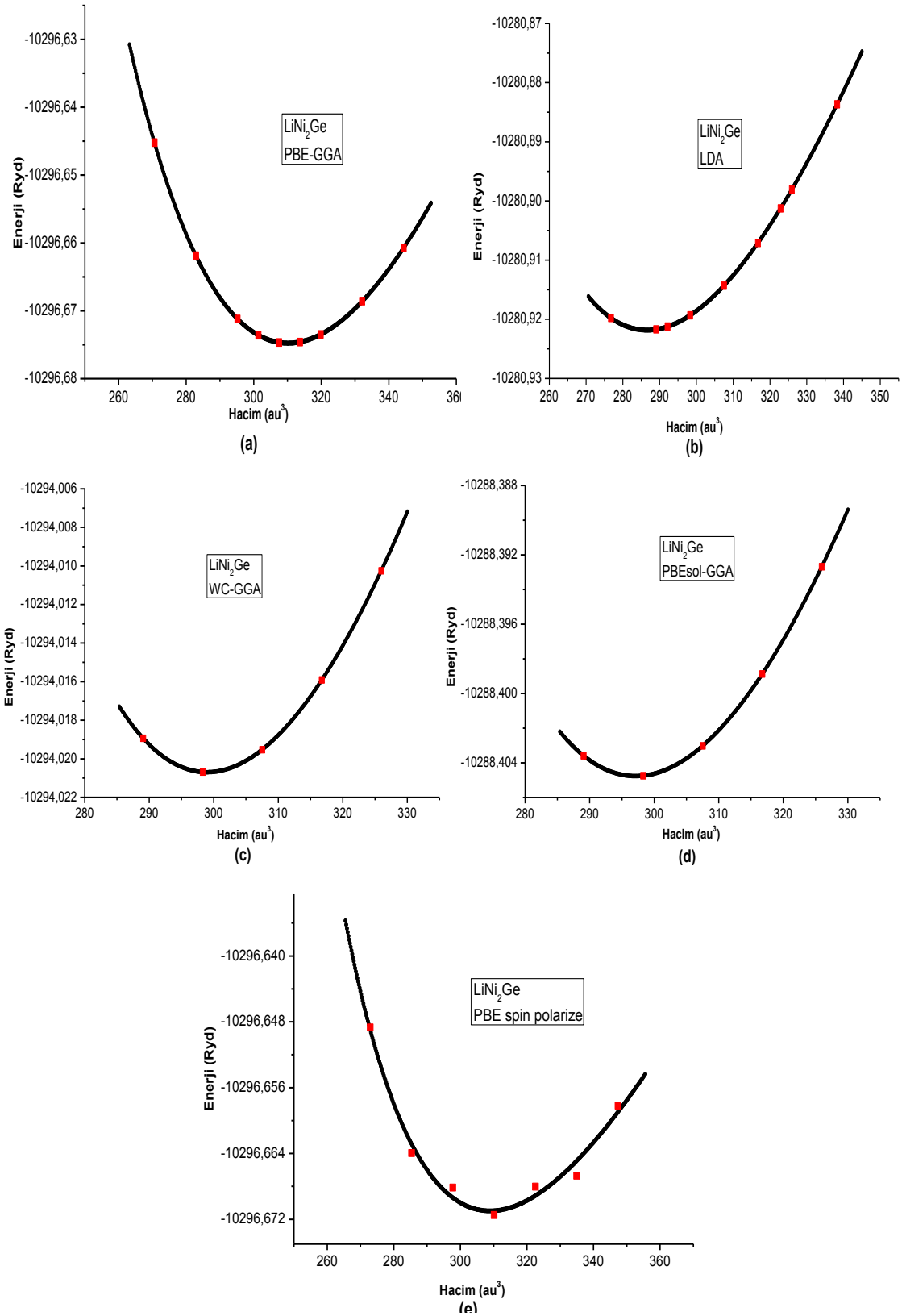
$LiNi_2Ge$ bileşiğinin farklı hacim değerlerine karşılık gelen toplam enerji değerlerini belirlemek için deneysel veriler % (-12, -8, -4, 0, 4, 8, 12) oranında değiştirilerek hesaplama yapıldı. $LiPd_2Ge$ bileşiğinin dört faklı potansiyel seçimi ve spin polarize PBE-GGA seçimine bağlı olarak yapılan hesaplamalar sonucu toplam enerjinin birim hücre hacmine bağlı değişimi Şekil 4.6.'da verilmiştir. Burada farklı potansiyel seçimlerine bağlı olarak elde edilen hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot}$), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci ($B'$) türevi Çizelge 4.9'da verilmiştir. Hesaplamalardan elde edilen örgü sabitinin deneysel örgü sabitinden sapma miktarı Çizelge 4.10.'da verilmiştir. Çizelgedeki veriler analiz edildiğinde tüm potansiyellerde deneysel verilerden en büyük sapmanın LDA potansiyelinde olduğu görülmektedir. Bu değer %2,32'dir. Deneysel veriler dikkate alındığında en iyi sonucu PBE-GGA potansiyelinin verdiği görülmektedir.

**Çizelge 4.9.** $LiNi_2Ge$ bileşiğinin hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot,}$ ), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci türevinin ( $B'$ ) farklı potansiyel seçimine göre değeri

| Potansiyel | $E_{tot}$ (Ryd) | V ($au^3$) | a ($A^0$) | B (Gpa) | $B^1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| PBE | -10296.674 | 310.2009 | 5.6864 | 132.41 | 4.60 |
| WC | -10294.020 | 298.9616 | 5.6168 | 148.04 | 4.75 |
| LDA | -10280.921 | 286.5998 | 5.5383 | 166.55 | 5.12 |
| PBEsol | -10288.404 | 297.1270 | 5.6053 | 150.42 | 4.64 |
| PBE-spin polarize | -10296.670 | 308.9711 | 5.6788 | 103.28 | 8.07 |




**Şekil 4.5.** $LiPd_2Si$ bileşiğinin birim hücre hacmine bağlı olarak hesaplanan toplam enerji grafiği a) PBE b) LDA c) WC d) PBEsol e) PBE spin polarize




**Şekil 4.6.** $LiNi_2Ge$ bileşiğinin birim hücre hacmine bağlı olarak hesaplanan toplam enerji grafiği a) PBE b) LDA c) WC d) PBEsol e) PBE spin polarize

**Çizelge 4.10.** $LiNi_2Ge$ bileşiğinin farklı potansiyel seçimlerinden elde edilen örgü sabitinin deneysel değerden sapma miktarları

| Potansiyel ($LiNi_2Ge$) | PBE-GGA | WC-GGA | LDA | PBEsol-GGA | PBE-GGA Spin polarize |
|---|---|---|---|---|---|
| Hata (%) | 0.298 | 1.021 | 2.32 | 1.14 | 0.16 |

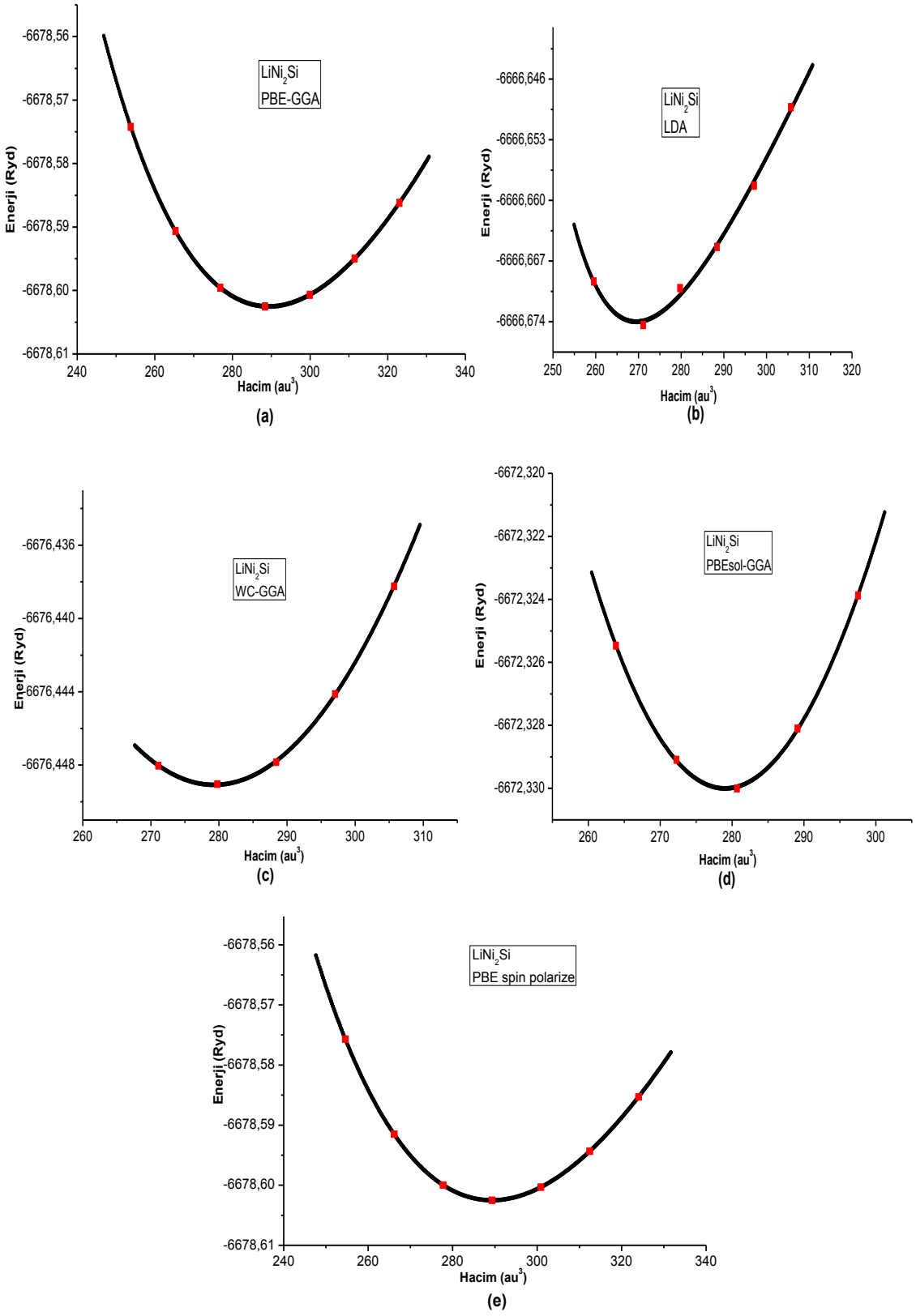
$LiNi_2Si$ bileşiğinin farklı hacim değerlerine karşılık gelen toplam enerji değerini belirlemek için deneysel veriler % ( -12, -8, -4 0, 4, 8, 12) oranında değiştirilerek hesaplamalar yapıldı. Dört faklı potansiyel ve spin polarize PBE seçimine bağlı olarak yapılan hesaplamalar sonucu toplam enerjinin birim hücre hacmine bağlı değişimi Şekil 4.7.'de verilmiştir. Burada farklı potansiyel seçimlerine bağlı olarak elde edilen hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot}$), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci ($B'$) türevi Çizelge 4.11.'de verilmiştir. Hesaplamalardan elde edilen birim hücre sabitinin deneysel birim hücreden sapma miktarı Çizelge 4.12.'de verilmiştir. Çizelgedeki veriler analiz edildiğinde tüm potansiyellerde deneysel verilerden en büyük sapmanın LDA potansiyelinde olduğu görülmektedir. Tüm potansiyellerdeki sapma %2'nin altındadır. Deneysel veriler dikkate alındığında en iyi sonucu PBE-GGA potansiyelinin verdiği görülmektedir. Manyetik olmayan hesaplama ile spin polarize hesaplamanın sonuçları birbiri ile aynıdır.

**Çizelge 4.11.** $LiNi_2Si$ bileşiğinin hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot,}$), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci ($B'$) türevinin farklı potansiyel seçimine göre değerleri

| Potansiyel | $E_{tot}$ (Ryd) | V ($au^3$) | a ($A^0$) | B (GPal) | $B^1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| PBE | -6678.602 | 289.3500 | 5,556 | 149.01 | 4.47 |
| WC | -6676.449 | 279.3150 | 5,491 | 162.62 | 4.56 |
| LDA | -6666.680 | 269.5025 | 5,426 | 180.71 | 4.83 |
| PBEsol | -6672.330 | 279.0327 | 5.489 | 180.78 | 4.76 |
| PBE-spin polarize | -6678.602 | 289.3526 | 5,556 | 148.84 | 4.46 |

**Çizelge.4.12.** $LiNi_2Si$ bileşiğinin örgü sabitinin deneysel verilerden sapma miktarı

| Potansiyel ($LiNi_2Si$) | PBE-GGA | WC-GGA | LDA | PBEsol GGA | PBE-GGA Spin polarize |
|---|---|---|---|---|---|
| Hata (%) | 0.11 | 1.063 | 2.234 | 1.11 | 0.11 |




**Şekil 4.7.** $LiNi_2Si$ bileşiğinin birim hücre hacmine bağlı olarak hesaplanan toplam enerji grafiği a) PBE b) LDA c) WC d) PBEsol e) PBE spin polarize

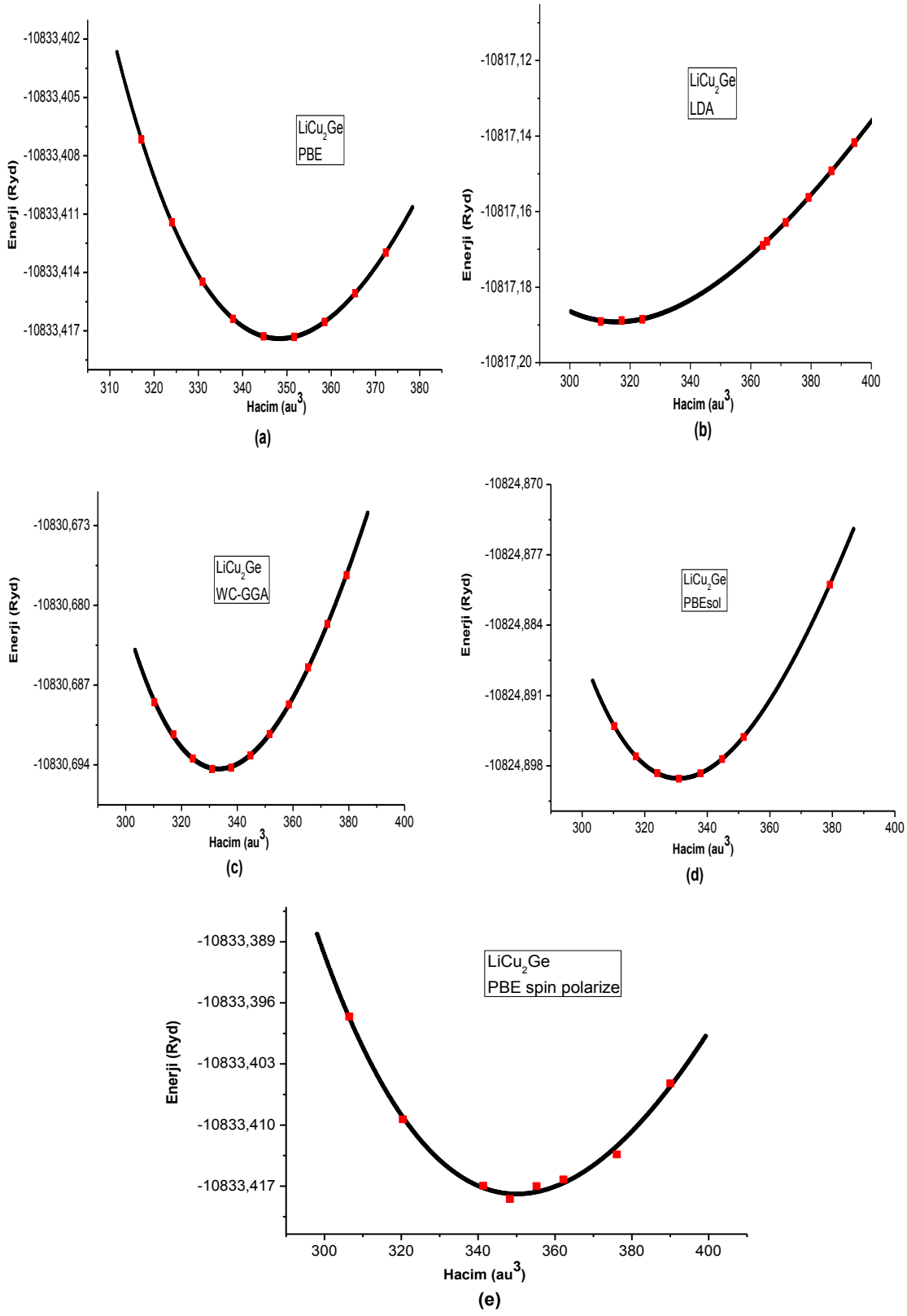
$LiCu_2Ge$ bileşiğinin dört faklı potansiyel ve spin polarize PBE-GGA seçimine bağlı olarak yapılan hesaplamalar sonucu toplam enerjinin birim hücre hacmine bağlı değişimi Şekil 4.8.'de verilmiştir. Burada farklı potansiyel seçimlerine bağlı olarak elde edilen hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot}$), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci türevi ($B'$) Çizelge 4.13.'te verilmiştir. Hesaplamalardan elde edilen birim hücre sabitinin deneysel birim hücreden sapma miktarı Çizelge 4.14.'te verilmiştir. Çizelgedeki veriler analiz edilirse deneysel verilerden en büyük sapmanın %4 ile LDA potansiyelinde olduğu görülmektedir. LDA potansiyelinden sonra en büyük sapma % 2.52 ile PBEsol potansiyelinde olduğu görülmektedir. Diğer potansiyel seçimlerinde deneysel verilerden sapma %2'nin altındadır. Deneysel verilere en yakın sonucu PBE-GGA potansiyelinin verdiği görülmektedir. Ayrıca spin polarize hesaplamalarından elde edilen sonuç % 0.654 sapma ile manyetik olmayan hesaplamalara göre daha başarılı olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.13.** $LiCu_2Ge$ bileşiğinin hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot,}$ ), bulk modülü (B,) ve bulk modülünün birinci türevinin ($B'$) farklı potansiyel seçimine göre değerleri

| Potansiyel | $E_{tot}$ (Ryd) | V ($au^3$) | a ($A^0$) | B (GPa) | $B^1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| PBE | -10833.417 | 348.3451 | 5,912 | 89.73 | 4.80 |
| WC | -10830.694 | 333.3469 | 5,842 | 97.56 | 3.84 |
| LDA | -10817.189 | 315.5434 | 5,719 | 103.03 | 4.28 |
| PBEsol | -10824.899 | 330.7984 | 5,81 | 105.18 | 5.21 |
| PBE-spin polarize | -10833.418 | 350.1642 | 5,921 | 91.54 | 3.04 |

**Çizelge 4.14.** $LiCu_2Ge$ bileşiğinin örgü sabitinin deneysel verilerden sapma miktarı

| Potansiyel ($LiCu_2Ge$) | PBE-GGA | WC-GGA | LDA | PBEsol GGA | PBE-GGA Spin polarize |
|---|---|---|---|---|---|
| Hata (%) | 0.81 | 1.98 | 4.04 | 2.52 | 0.654 |




**Şekil 4.8.** $LiCu_2Ge$ bileşiğinin birim hücre hacmine bağlı olarak hesaplanan toplam enerji grafiği a) PBE b) LDA c) WC d) PBEsol e) PBE spin polarize

$LiCu_2Si$ bileşiğinin dört faklı potansiyel ve spin polarize PBE-GGA seçimine bağlı olarak yapılan hesaplamalar sonucu toplam enerjinin birim hücre hacmine bağlı değişimi Şekil 4.9.'da verilmiştir. Burada farklı potansiyel seçimlerine bağlı olarak elde edilen hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot}$), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci türevi ($B'$) Çizelge 4.15.'te verilmiştir. Hesaplamalardan elde edilen örgü sabitinin deneysel veriden sapma miktarı ise Çizelge 4.16.'da verilmiştir. Çizelgedeki veriler incelendiğinden deneysel verilerden en büyük sapmanın LDA potansiyelinde olduğu görülmektedir. Tüm potansiyel seçimlerinde deneysel verilerden sapma %2'nin altındadır. Deneysel verilere en yakın sonucu PBE-GGA potansiyeli vermektedir.

**Çizelge 4.15.** $LiCu_2Si$ bileşiğinin hacim (V), örgü sabiti (a), toplam enerji ($E_{tot,}$ ), bulk modülü (B,) ve bulk modülünün birinci türevinin ($B'$) farklı potansiyel seçimine göre değerleri

| Potansiyel | $E_{tot}$ (Ryd) | V ($au^3$) | a ($A^0$) | B (GPa) | $B^1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| PBE | -7215.324209 | 322.4108 | 5,760 | 99.77 | 22.51 |
| WC | -7213.10766 | 319.9597 | 5,745 | 211.12 | 15.47 |
| LDA | -7202.922428 | 315.7282 | 5,720 | 361.10 | 22.90 |
| PBEsol | -7215.324388 | 326.5751 | 5,785 | 147.49 | 28.15 |
| PBE-spin polarize | -7215.312603 | 325.1706 | 5.881 | 105.38 | 5.38 |

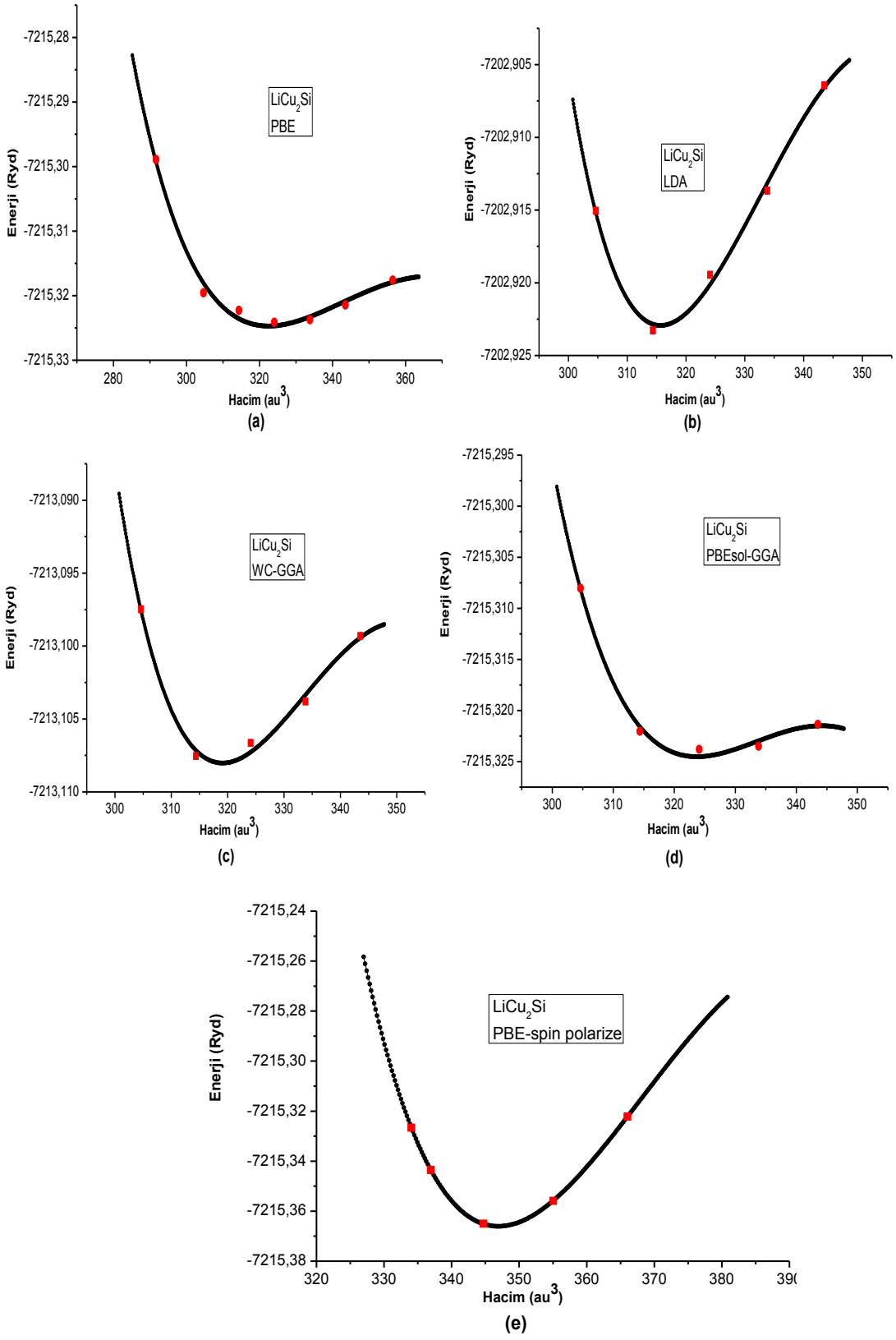
**Çizelge 4.16.** $LiCu_2Si$ bileşiğinin örgü sabitinin deneysel verilerden sapma miktarı

| Potansiyel ($LiCu_2Si$) | PBE-GGA | WC-GGA | LDA | PBEsol GGA | PBE-GGA Spin polarize |
|---|---|---|---|---|---|
| Hata (%) | 0.173 | 0.426 | 0.867 | 0.26 | 1.92 |

Bir bileşikte izole atomların toplam enerjisi ile bileşiğin toplam enerjisi birbirinden farklıdır. Bu farkın nedeni bağlanma enerjisidir. Kohesiv enerji olarak adlandırılan bu enerji birim atom başına düşen bağlanma enerjisinin bir ölçüsüdür (Scheffter ve ark 2012). $LiX_2Y$ bileşikleri için kohesiv enerji değerleri

$$E_{koh} = -\left(\frac{E_{tot}^{LiX_2Y} - E_{tot}^{Li} - 2E_{tot}^{X} - E_{tot}^{Y}}{4}\right)$$

bağıntısı ile hesaplandı. Burada ilkel hücrede birer tane Li ve Y atomu ile iki adet X atomu olmak üzere toplamda 4 adet atom bulunmaktadır.




**Şekil 4.9.** $LiCu_2Si$ bileşiğinin birim hücre hacmine bağlı olarak hesaplanan toplam enerji grafiği a) PBE b) LDA c) WC d) PBEsol e) PBE spin polarize

X atomu Rh, Ni, Cu ve Pd atomlarına karşılık gelirken Y atomu Si ve Ge atomlarına karşılık gelir. $E_{tot}^{Li}$ , $E_{tot}^{X}$ ve $E_{tot}^{Y}$ sırasıyla izole haldeki Li, X ve Y atomlarının toplam enerji değeridir. $E_{tot}^{LiX_2Y}$ $LiX_2Y$ bileşiğinin toplam enerji değeridir. Bileşikler için hesaplanan birim atom başına bağlanma enerjisi Çizelge 4.17.'de verilmiştir.

**Çizelge 4.17.** $LiX_2Y$ bileşiklerinin kohesiv enerji değerleri

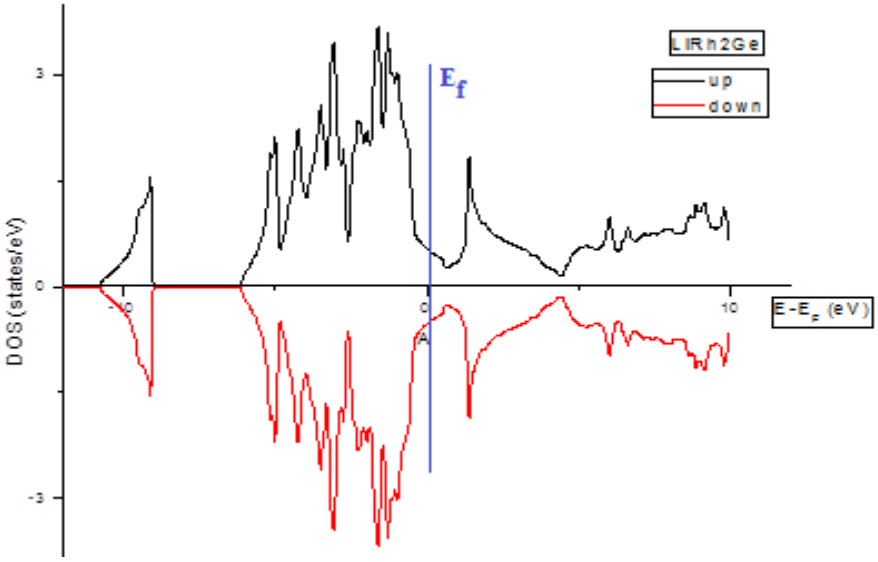
| Bileşik | $LiRh_2Ge$ | $LiRh_2Si$ | $LiPd_2Ge$ | $LiPd_2Si$ | $LiNi_2Ge$ | $LiNi_2Si$ | $LiCu_2Ge$ | $LiCu_2Si$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $E_{koh}$ (eV) | 6.42 | 6.82 | 5.74 | 6.11 | 5.2 | 5.65 | 4.39 | 4.77 |

Bileşiklerin kohesiv enerji değerlerinin büyük olması bileşiklerin mekanik olarak kararlı olduğunu gösterir. Si içeren bileşiklerin kohesiv enerji değerlerinin Ge içeren bileşiklerden yaklaşık olarak 0.4 eV daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum silisyum içeren bileşiklerin germanyum içeren bileşiklerden daha kararlı olduğunu göstermektedir.

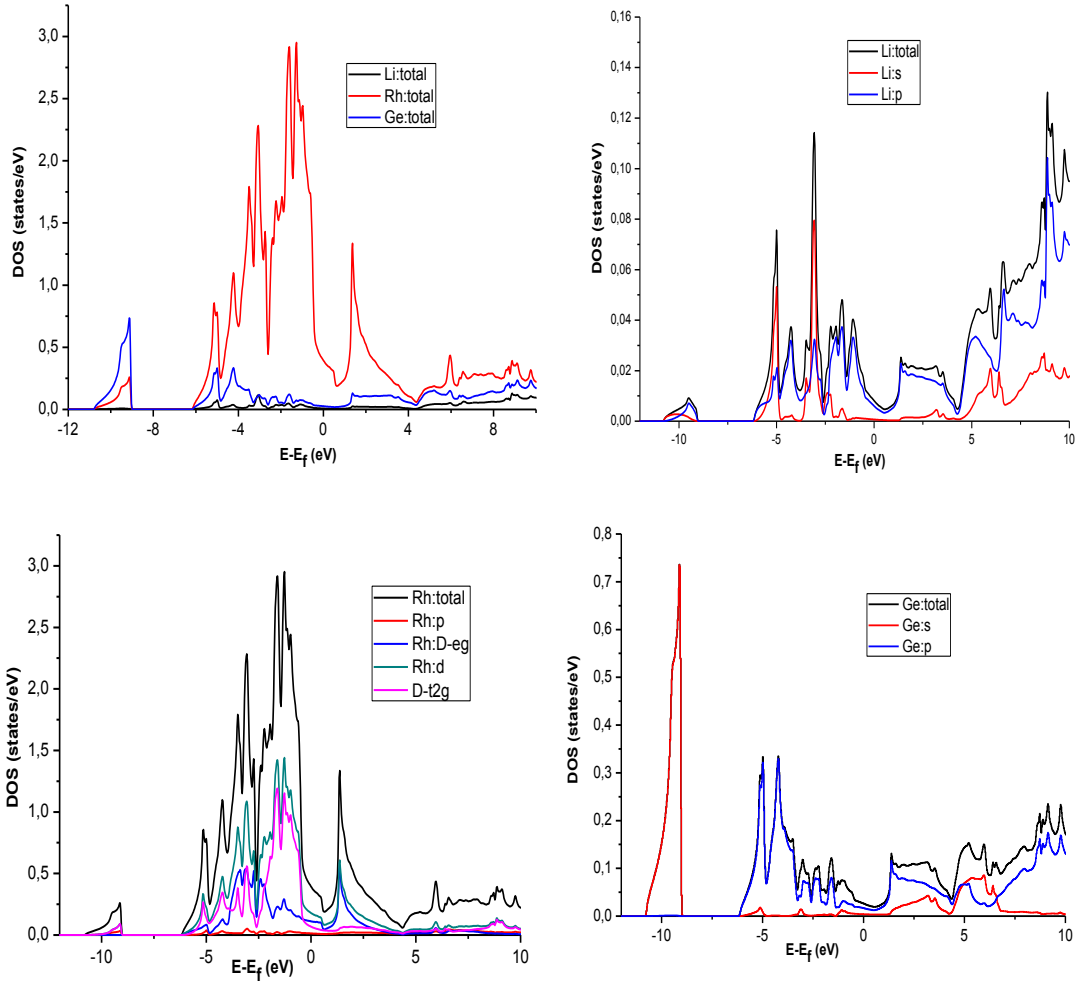
## 4.2 Elektronik ve Manyetik Özellikler

### 4.2.1. Durum Yoğunluğu (DOS)

Kristallerde durum yoğunlukları (DOS) ve elektronik bant yapısı bir kristalin elektronik özelliklerini ortaya koymak için önemli parametrelerdir (Erdinç ve ark. 2015). Her bir yapının elektronik özelliklerinin hesaplamaları yapısal optimizasyonda en iyi sonucu veren potansiyel kullanılarak gerçekleştirildi. Hesaplamada $LiRh_2Ge$ ve $LiPd_2Ge$ bileşikleri için WC-GGA potansiyeli kullanılırken $LiRh_2Si$, $LiPd_2Si$, $LiCu_2Ge$, $LiCu_2Si$, $LiNi_2Ge$ ve $LiNi_2Si$ bileşikleri için PBE-GGA potansiyeli kullanıldı. Hesaplamalar spin polarize etki hesaba katılarak gerçekleştirildi. Burada bileşik için toplam durum yoğunluğu (DOS) ve her bir atomdan ve orbitalden gelen DOS katkısının enerjiye bağlı değişim grafiği oluşturuldu. Manyetik özelliklerin DOS üzerindeki etkisinin anlaşılması için spin yukarı ve spin aşağı DOS eğrileri aynı grafikte verildi. $LiRh_2Ge$ yapının spin yukarı ve spin aşağı yönelimine bağlı olarak DOS grafiği Şekil 4.10.'da verilmiştir. Spin yukarı ve spin aşağı DOS eğrileri neredeyse simetriktir. Bu şekilden anlaşılacağı üzere yapı manyetik olmayan bir özellik göstermektedir. Her bir atomdan ve orbitallerden gelen DOS katkıları Şekil 4.11.'de verildi.



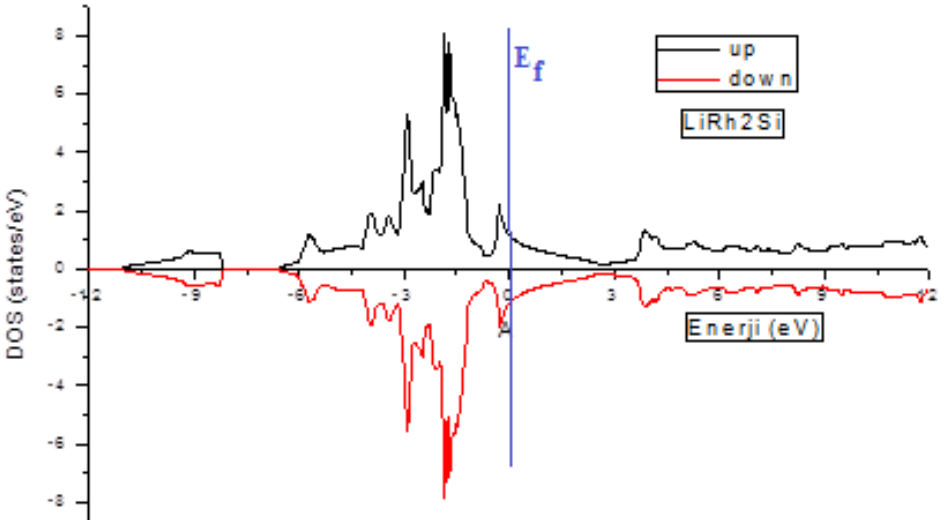

**Şekil.4.10.** LiRh2Ge Yapının spin yönelimine bağlı çizilen toplam DOS grafiği




**Şekil 4.11.** LiRh$_2$Ge yapıda her bir atomdan ve orbitalden gelen parçalı DOS grafiği

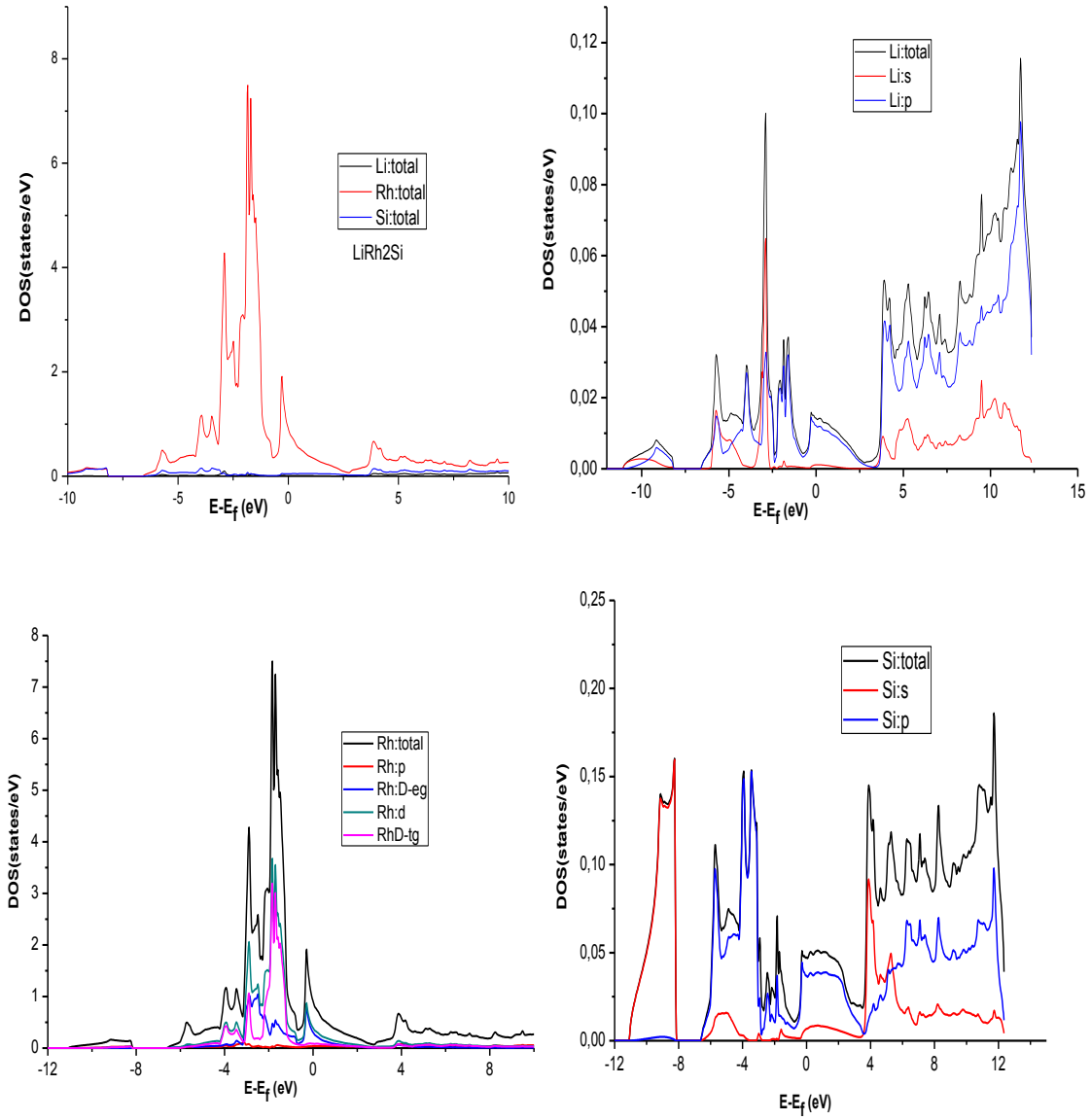
Bu grafikte Fermi enerji seviyesi sıfır noktasında sabitlenmiştir. Fermi enerji seviyesinde elektron yoğunluğunun bulunmasından dolayı yapı metalik özellik gösterir. Toplam DOS eğrisine en büyük katkıyı 4d orbitalinden dolayı Rh atomunun verdiği görülmektedir. d orbitalleri dejenere olup D-ed ve D-t2g den oluşur. D-t2g'den gelen katkının D-ed'den gelen katkıdan büyük olduğu görülmektedir. Li ve Ge atomlarında durum yoğunluğu eğrisine p orbitallerinin s orbitallerinden fazla katkı sunduğu görülmektedir.

$LiRh_2Si$ yapının spin yukarı ve spin aşağı yönelimine bağlı olarak DOS grafiği Şekil 4.12.'de verilmiştir. Spin yukarı ve spin aşağı yöneliminden elde edilen DOS değerleri neredeyse simetriktir. Her bir atomdan ve orbitalden gelen DOS katkısı şekil 4.13'te verildi.



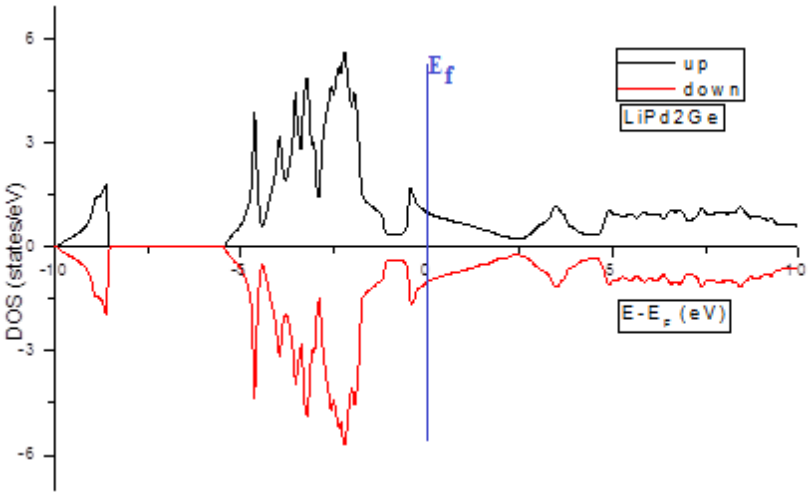

**Şekil 4.12.** $LiRh_2Si$ yapının spin yönelimine bağlı çizilen toplam DOS grafiği

Bu grafikte Fermi enerji seviyesi sıfır noktasında sabitlenmiştir. Fermi enerji seviyesinde elektron yoğunluğunun bulunması yapının metalik özelliğe sahip olduğunu gösterir. Toplam DOS'a en büyük katkıyı 4d orbitallerinden dolayı Rh atomunun verdiği görülmektedir. d orbitali dejenere olup D-tg'den gelen katkının D-ed'den gelen katkıdan fazla olduğu görülmektedir. Yine Si atomunda p orbitalinin bir miktar katkı yaptığı görülmektedir.

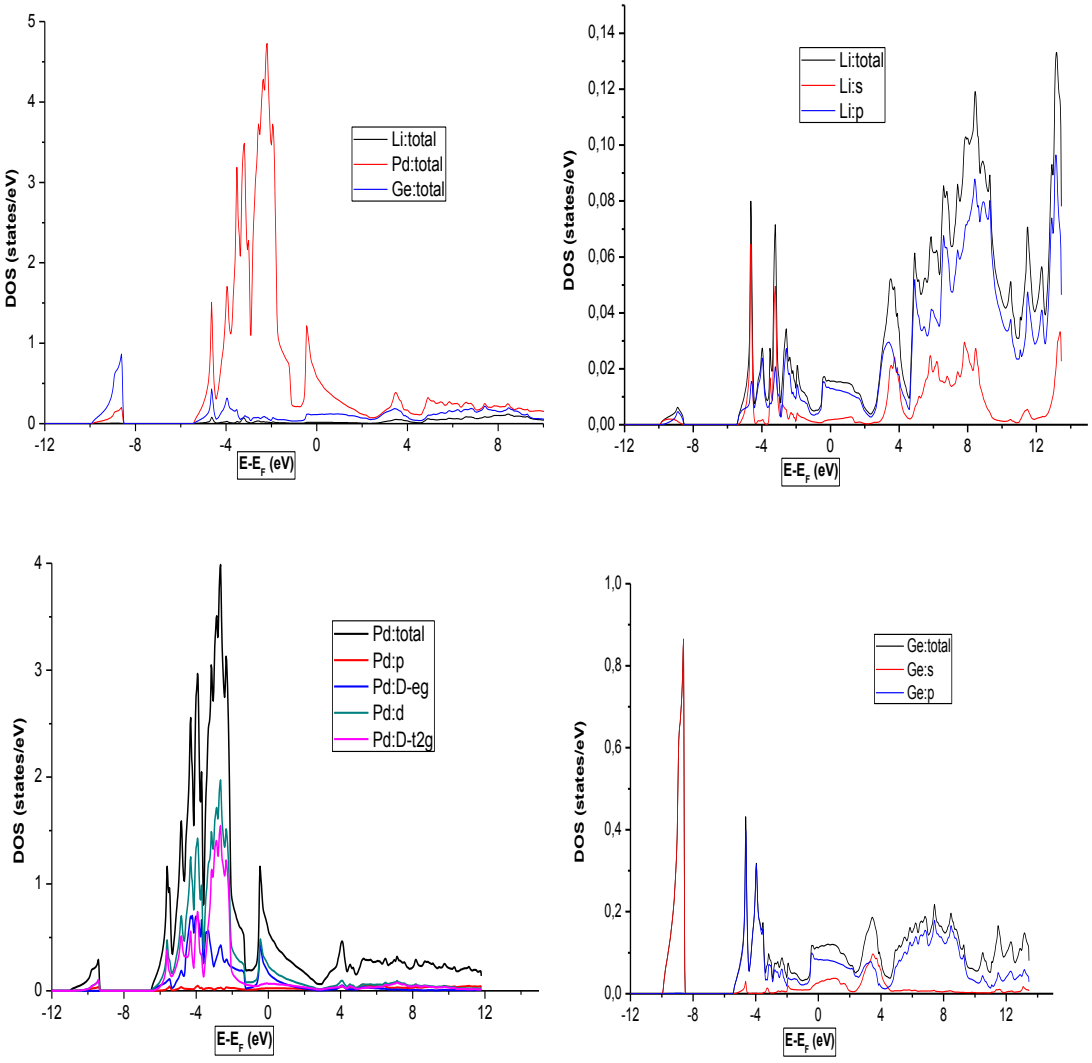



**Şekil 4.13.** LiRh$_2$**Si** yapıda her bir atomdan ve orbitalden gelen parçalı DOS grafiği

LiPd$_2$Ge yapının spin yönelimine bağlı olarak toplam DOS eğrisi Şekil 4.14.'te verilmiştir. Her iki spin yöneliminde DOS eğrilerinin neredeyse simetrik olması bileşiğin manyetik olmayan özellik gösterdiği anlamına gelir. Fermi seviyesinde durum yoğunluğunun bulunması bileşiğin metalik bant yapısına sahip olduğunu gösterir. Her bir atomdan ve orbitalden gelen DOS katkısı Şekil.4.15'te verilmiştir. Toplam DOS'a en büyük katkıyı 4d orbitalinden dolayı Pd atomunun verdiği görülmektedir. İletim bandında ise Ge bileşiğinin DOS'a katkısı Pd'nin katkısına yaklaşmaktadır. Lityum atomundan gelen katkının p orbitalinden geldiği ve çok küçük olduğu görülmektedir.

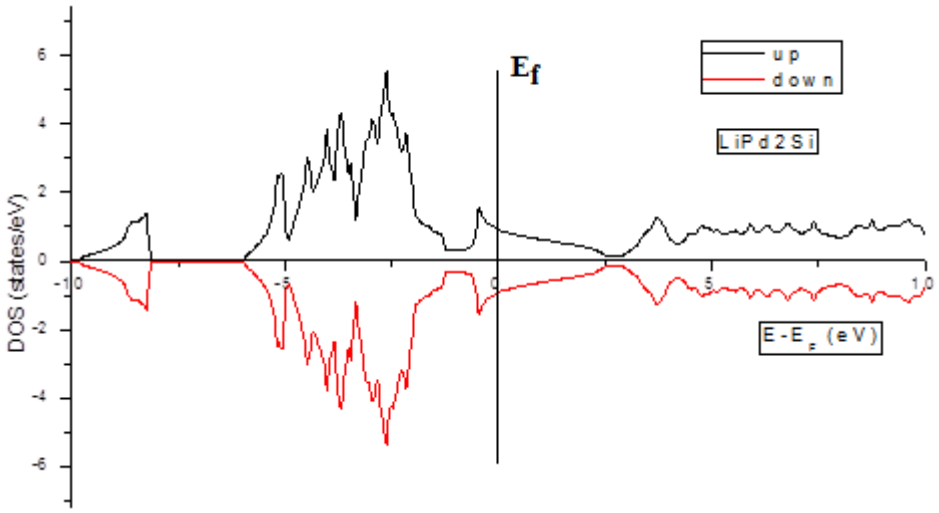



**Şekil 4.14.** $LiPd_2Ge$ bileşiğinin spin yönelimine bağlı çizilen toplam DOS grafiği

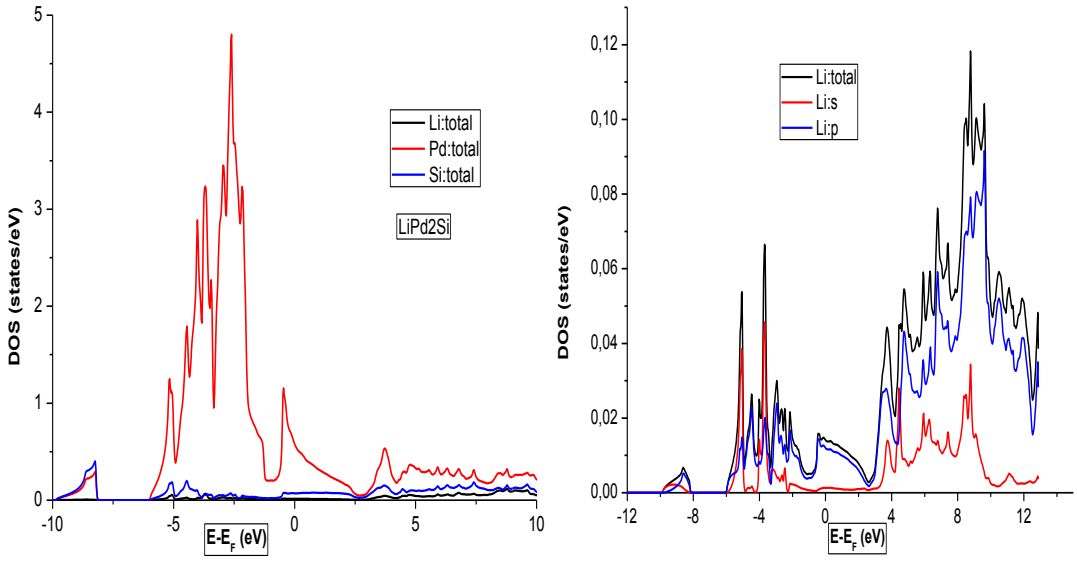


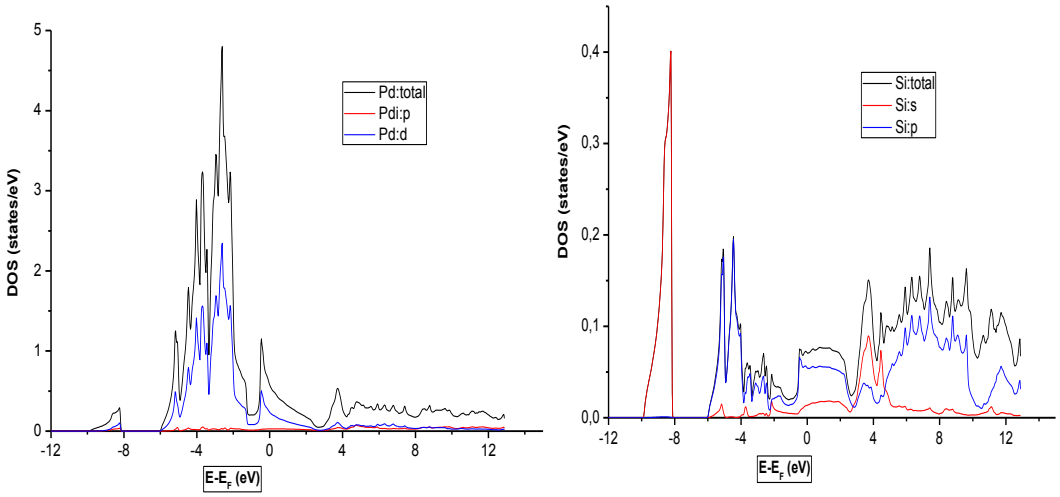

**Şekil 4.15.** $LiPd_2Ge$ yapıda her bir atomdan ve orbitalden gelen parçalı DOS grafiği

$LiPd_2Si$ yapının spin yukarı ve spin aşağı yönelimine bağlı olarak çizilen DOS grafiği Şekil 4.16.'da verilmiştir. Spin yukarı ve spin aşağı yöneliminden elde edilen DOS eğrileri neredeyse simetrik olup yapı manyetik özellik göstermemektedir. Her bir atomdan ve orbitalden DOS'a yapılan katkı Şekil 4.17.'de verildi. Toplam durum yoğunluğuna en büyük katkıyı Pd atomunun 4d orbitalinin verdiği görülmektedir. Silisyum atomunda DOS'a en büyük katkıyı p orbitalinin verdiği görülmektedir. Lityum atomundan gelen katkının çok küçük olduğu ve ağırlıklı olarak da p orbitalinden geldiği görülmektedir.



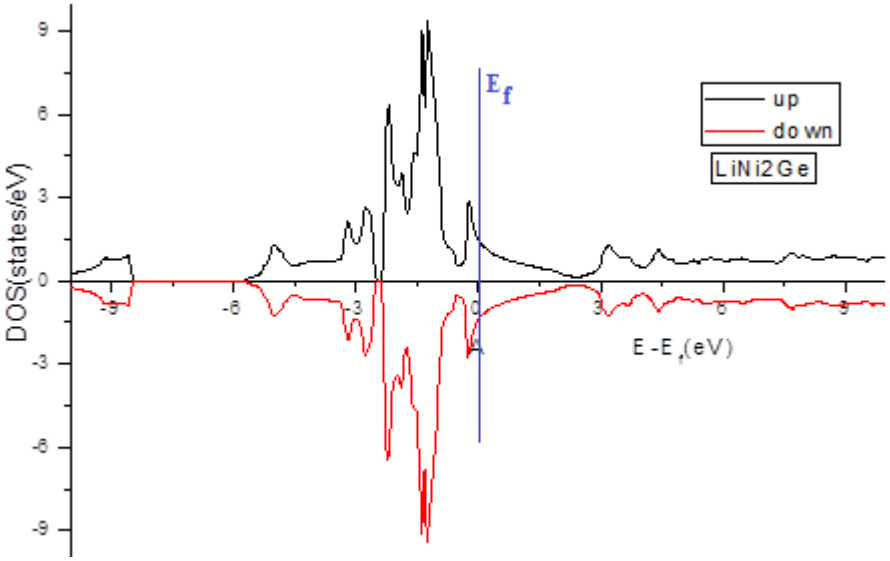

**Şekil. 4.16.** $LiPd_2Si$ bileşiğinin spin yönelimine bağlı çizilen toplam DOS grafiği



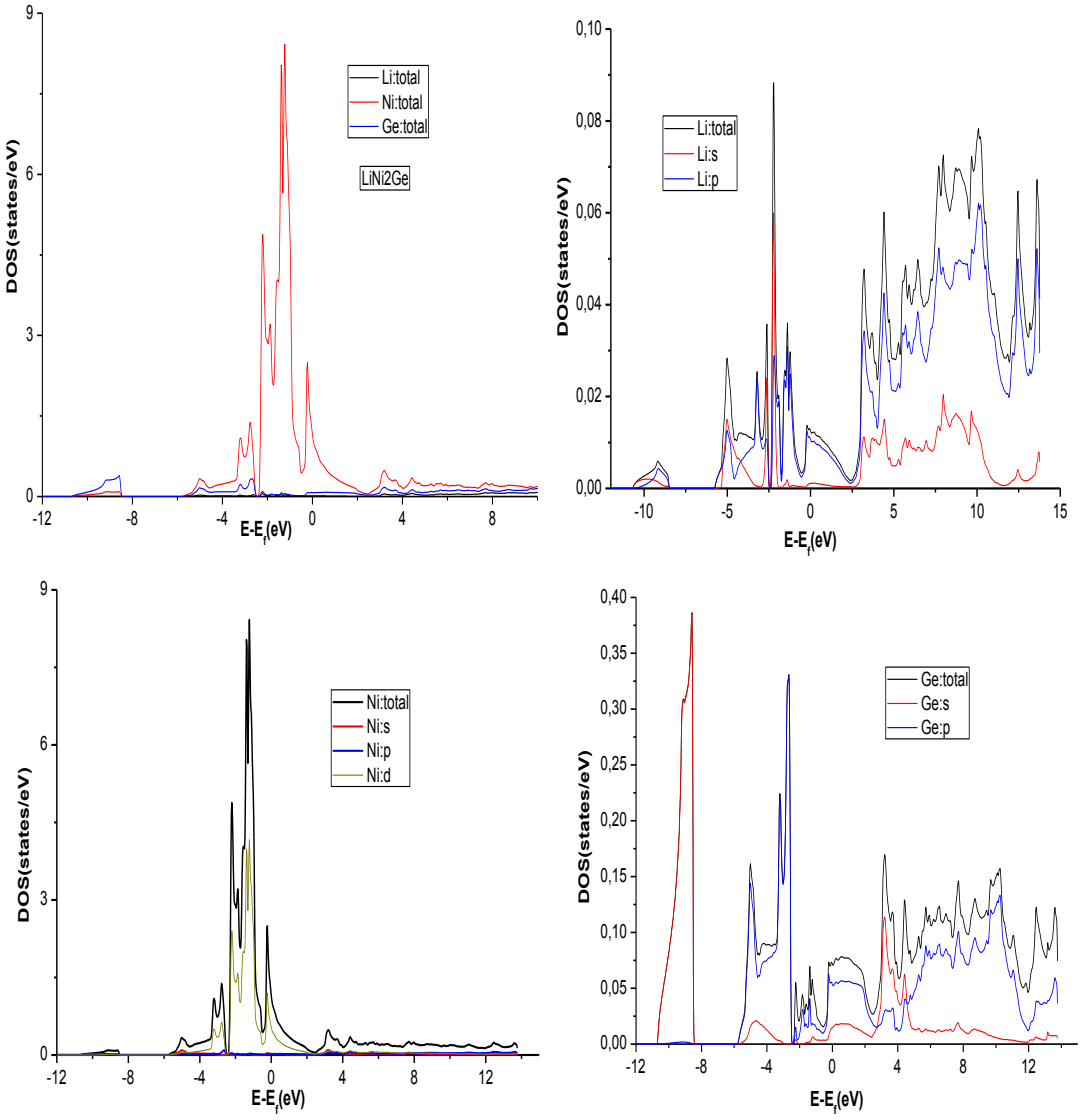



**Şekil 4.17.** $LiPd_2Si$ yapıda her bir atomdan ve orbitalden gelen parçalı DOS grafiği

$LiNi_2Ge$ yapının spin yukarı ve spin aşağı yönelimine bağlı çizilen DOS eğrisi Şekil 4.18.'de verilmiştir. Spin yukarı ve spin aşağı için çizilen DOS eğrilerinin neredeyse simetrik olması yapının manyetik özelliğe sahip olmadığını göstermektedir. Fermi enerjisi seviyesinde durum yoğunluğunun sıfırdan farklı olması bileşiğin metalik bant yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Bileşikteki her bir atomdan ve orbitalden durum yoğunluğuna yapılan katkı Şekil 4.19.'da verildi. Bileşikte DOS'a en büyük katkı nikel atomunun 3d orbitalinden geldiği görülmektedir. Germanyum ve lityum atomundan gelen katkının çoğunlukla p orbitalinden geldiği görülmektedir.

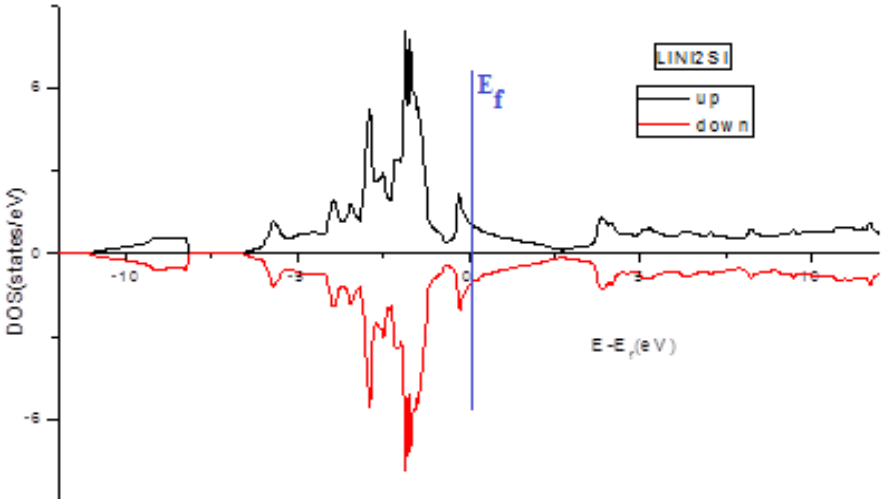



**Şekil 4.18.** $LiNi_2Ge$ yapısının spin yönelimine bağlı çizilen toplam DOS grafiği

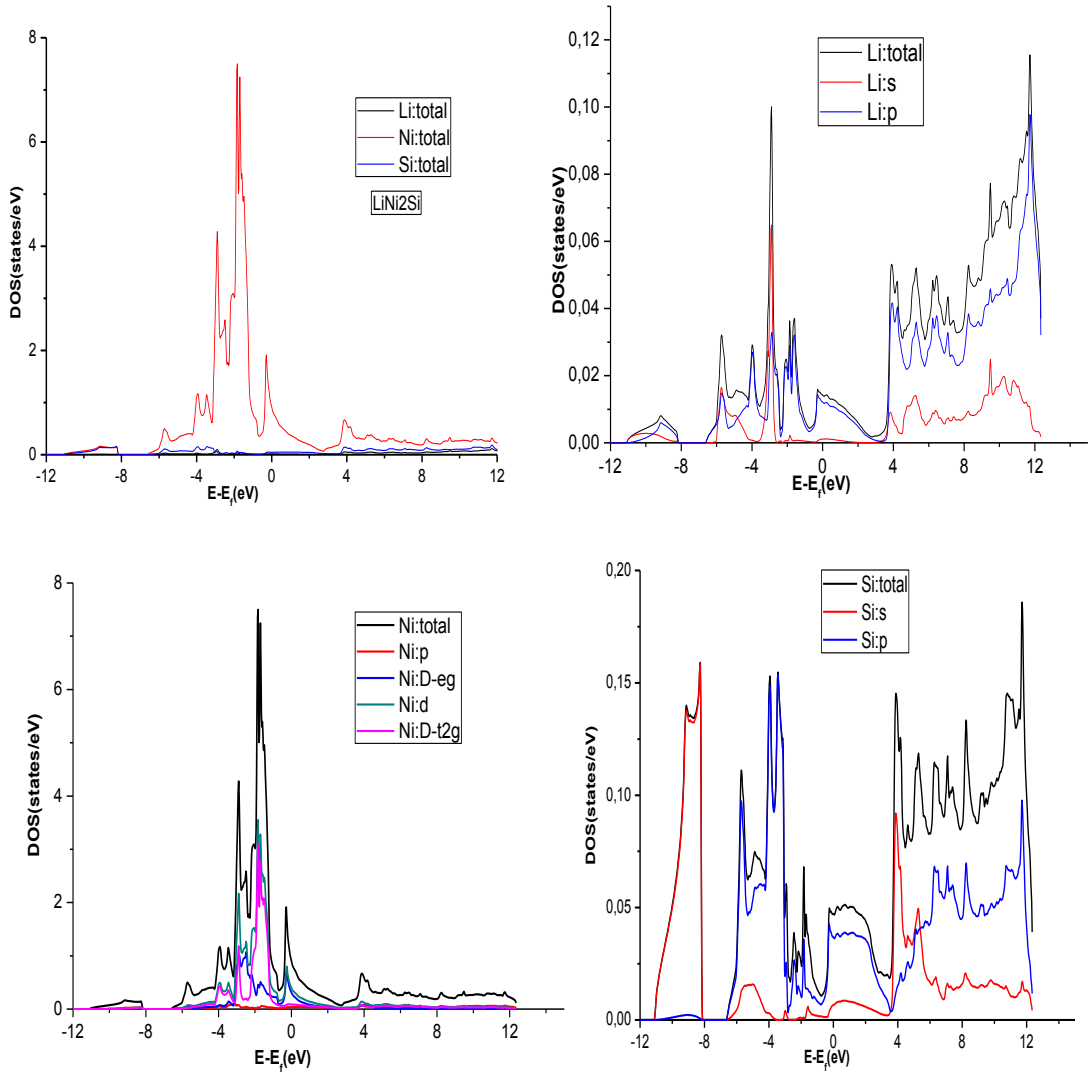



**Şekil 4.19.** $LiNi_2Ge$ yapıda her bir atomdan ve orbitalden gelen parçalı DOS grafiği

$LiNi_2Si$ yapının spin yönelimine bağlı olarak çizilen DOS eğrisi Şekil 4.20.'de verilmiştir. Bu şekilden anlaşılacağı üzere yapı manyetik özellik göstermemektedir. Her bir atomdan ve orbitalden durum yoğunluğuna yapılan katkı Şekil 4.21.'de verildi. Bileşikte DOS'a en büyük katkıyı nikel atomunun 3d orbitalinden geldiği görülmektedir. $LiNi_2Si$ bileşiğinin toplam DOS değeri $LiNi_2Ge$ bileşiğinin toplam DOS değerinden küçük olduğu görülmektedir.

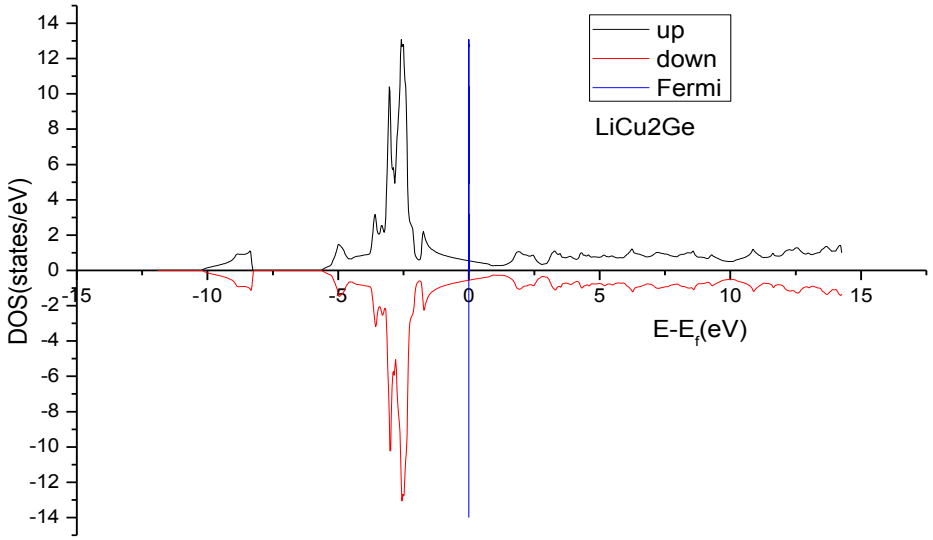



**Şekil 4.20.** $LiNi_2Si$ yapının spin yönelimine bağlı çizilen toplam DOS grafiği

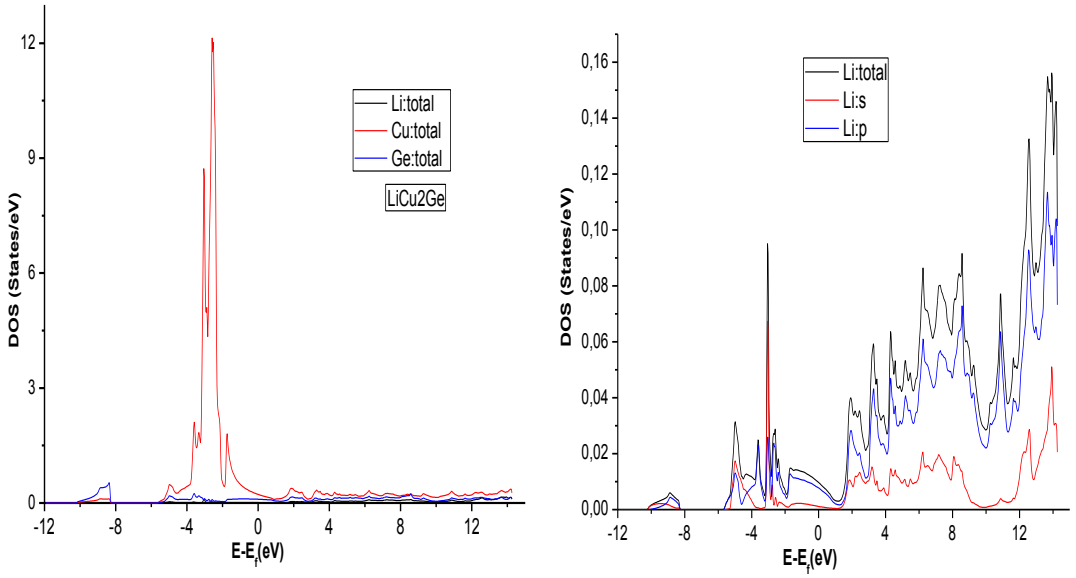


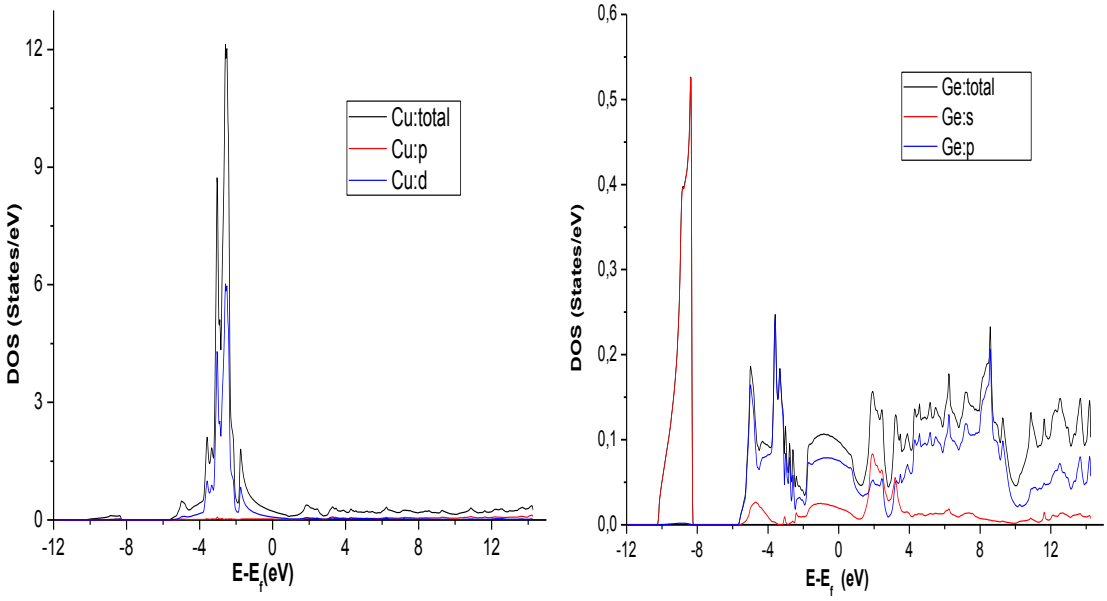

**Şekil 4.21.** $LiNi_2Si$ yapıda her bir atomdan ve orbitalden gelen parçalı DOS grafiği

$LiCu_2Ge$ yapının spin yukarı ve spin aşağı yönelimine bağlı çizilen DOS eğrisi Şekil 4.22.'de verildi. Grafikte her iki spin yönelimi için çizilen DOS eğrilerinin paralel olduğu görülmektedir. Fermi seviyesinde durum yoğunluğunun sıfırdan farklı olması bileşiğin metalik bant yapısına sahip olduğunu gösterir. Bileşikteki her bir atom ve orbitalden durum yoğunluğuna yapılan katkı Şekil 4.23.'te verildi. Bileşikte toplam durum yoğunluğuna en büyük katkının bakır atomunun 3d orbitalinden geldiği görülmektedir.



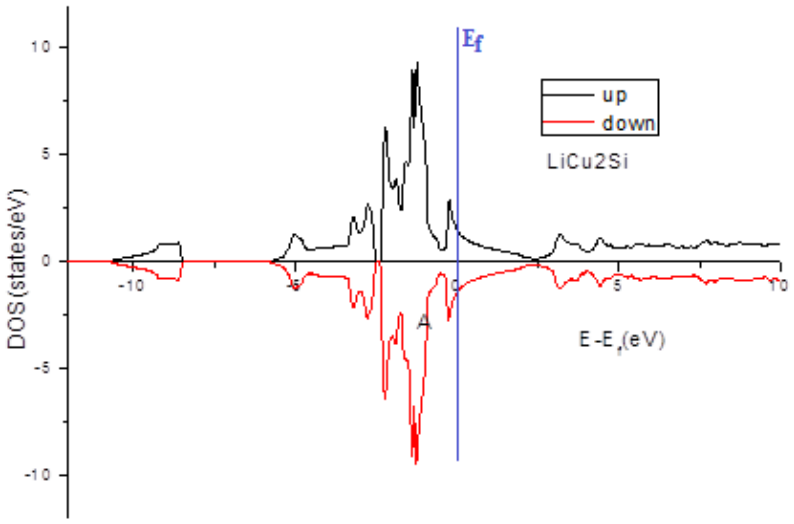

**Şekil 4.22.** $LiCu_2Ge$ bileşiğinin spin yönelimine bağlı çizilen toplam DOS grafiği



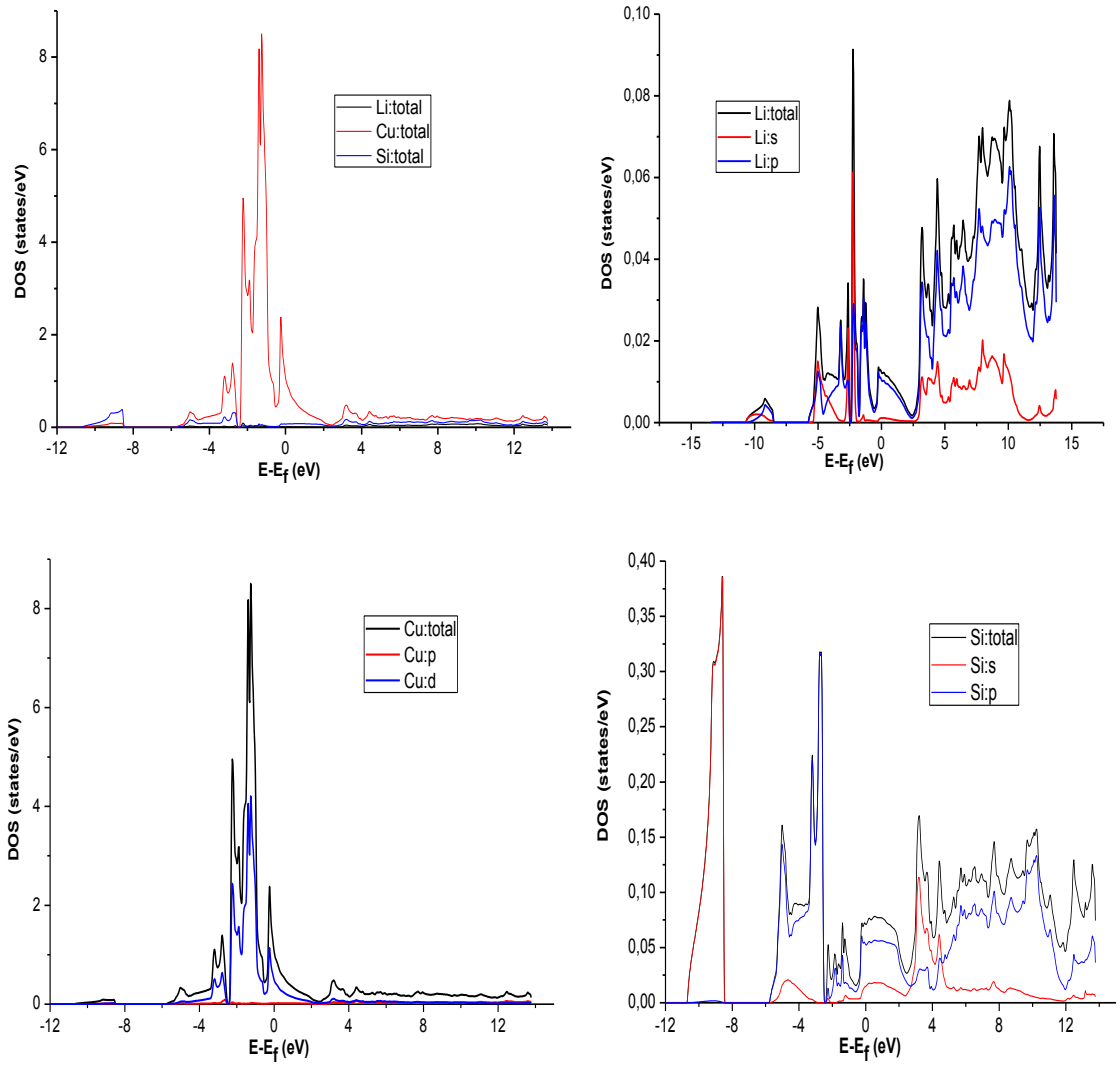



**Şekil 4.23.** $LiCu_2Ge$ yapıda her bir atomdan ve orbitalden gelen parçalı DOS grafiği

$LiCu_2Si$ bileşiğinde spin yukarı ve spin aşağı yönelimine bağlı olarak çizilen DOS grafiği Şekil 4.24.'te verildi. Grafikte her iki spin yönelimi için çizilen DOS eğrilerinin paralel olduğu görülmektedir. Bileşikte her bir atomdan ve orbitalden durum yoğunluğuna yapılan katkı Şekil 4.25'te verildi. DOS'a en büyük katkının bakır atomunun 3d orbitali tarafından yapıldığı görülmektedir. DOS eğrisi yapının metalik bant yapısına sahip olduğunu gösterir. $LiCu_2Ge$ ve $LiCu_2Si$ bileşiklerinin DOS eğrileri karşılaştırıldığında $LiCu_2Ge$ bileşiğinin DOS değerinin daha büyük olduğu görülmektedir.



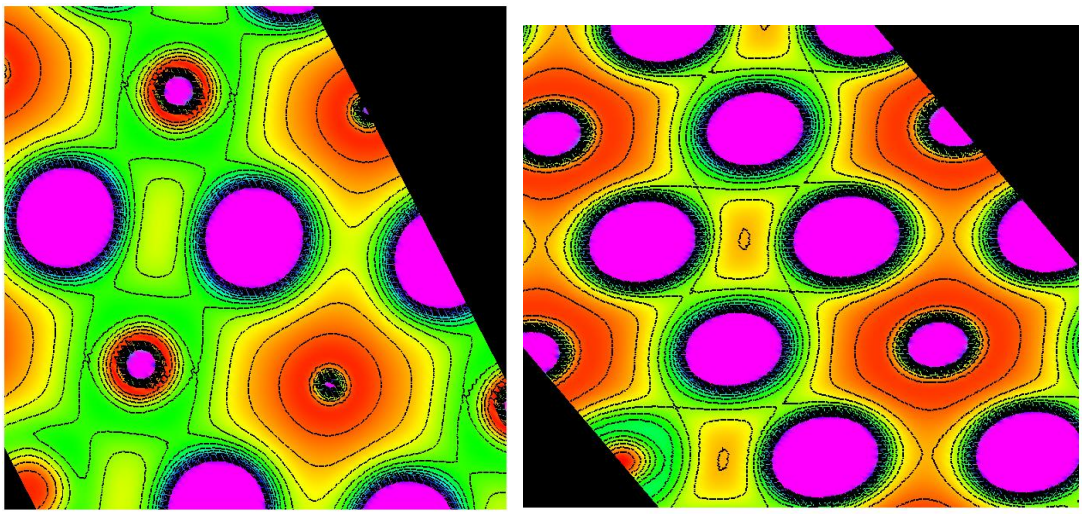

**Şekil 4.24.** $LiCu_2Si$ bileşiğinin spin yönelimine bağlı çizilen toplam DOS grafiği




**Şekil 4.25.** $LiCu_2Si$ yapıda her bir atomdan ve orbitalden gelen parçalı DOS grafiği

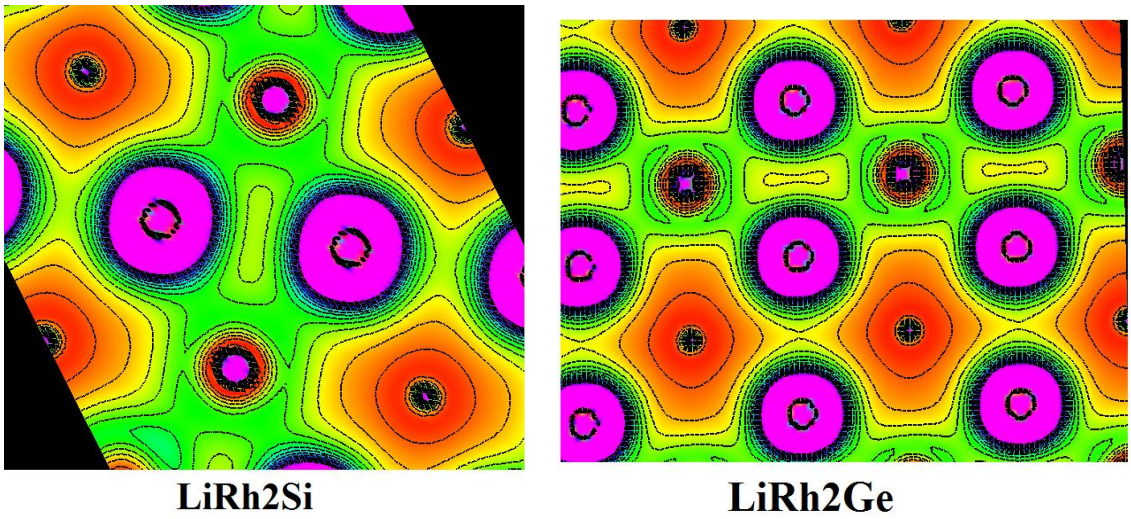
## . 4.2.2. Elektron Yoğunluğu

Bileşiklerde elektron yoğunluğu haritasına bakarak bileşiğin bağ yapısı hakkında bilgi elde edilebilir. Bileşiklerde Li-X, Li-Y ve X-Y atomları arasında kimyasal bağlar bulunur. Bu bağların karakterini anlamak için bileşiklerin (110) düzleminden elektron yoğunluğu grafiği, Wien2k hesaplamalarından elde edilen veriler kullanılarak, Xcrysden programı yardımı ile çizildi. $LiNi_2Si$ ve $LiNi_2Ge$ bileşiklerinin çizilen elektron yoğunluğu grafiği Şekil 4.26.'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde $LiNi_2Si$ ve $LiNi_2Ge$ bileşiklerde iyonik bağın etkisi baskın iken kovalent bağın da olduğu görülmektedir. $LiRh_2Si$ ve $LiRh_2Ge$ bileşiklerinin çizilen elektron yoğunluğu grafiği Şekil 4.27.'de verilmiştir.




**Şekil 4.26.** $LiNi_2Ge$ ve $LiNi_2Si$ yapıların 110 düzleminden çizilen elektron yoğunluğu grafiği

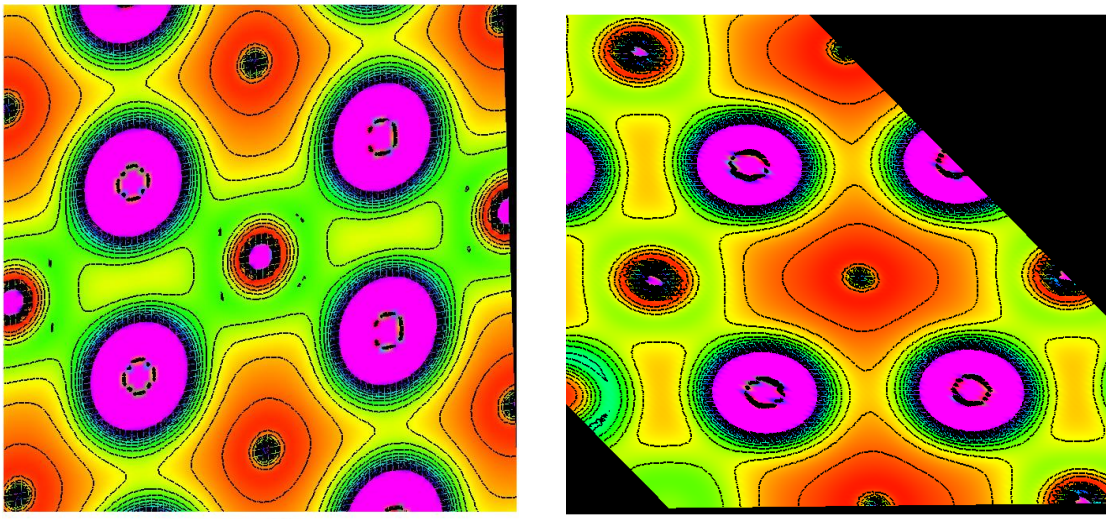
.




**Şekil 4.27.** $LiRh_2Ge$ ve $LiRh_2Si$ yapıların 110 düzleminden çizilen elektron yoğunluğu grafiği

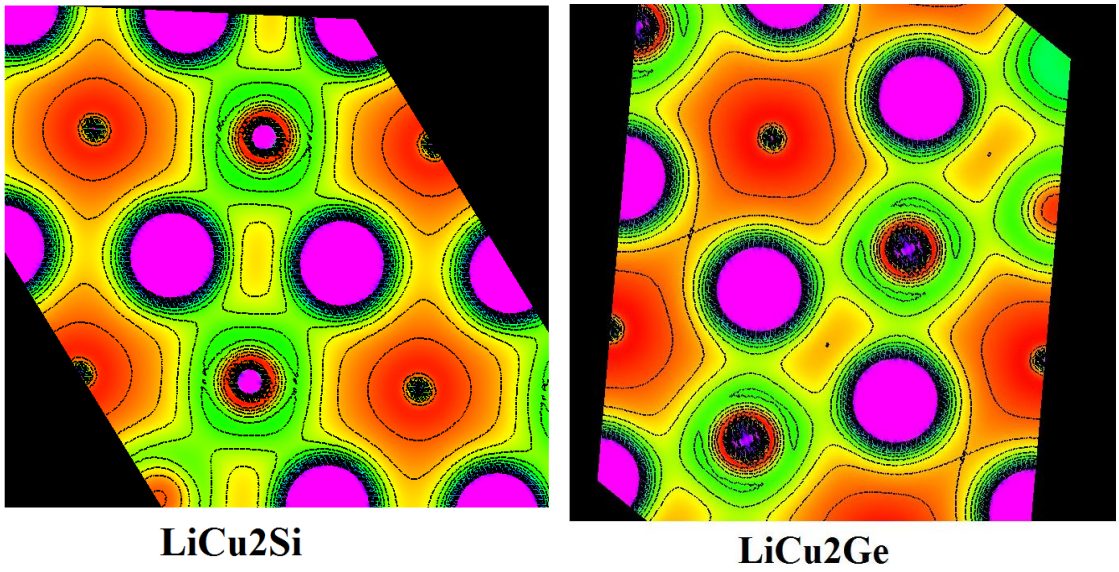
$LiRh_2Ge$ ve $LiRh_2Ge$ bileşiklerin ikisinde de iyonik bağların baskın olduğu görülmektedir. Ancak $LiRh_2Ge$ bileşiğinin iyonik bağ karakterinin daha baskın olduğu söylenebilir. $LiPd_2Si$ ve $LiPd_2Ge$ bileşiklerinin çizilen elektron yoğunluğu grafiği Şekil 4.28.'de verilmiştir. Elektron yoğunluğu grafikleri incelendiğinde $LiPd_2Si$ ve $LiPd_2Ge$ bileşiklerinin her ikisinde de iyonik bağın baskın olduğu görülmektedir.

$LiCu_2Ge$ ve $LiCu_2Si$ bileşiklerinin (110) düzleminden çizilen elektron yoğunluğu Şekil 4.29.'da verilmiştir




**Şekil 4.28.** $LiPd_2Ge$ ve $LiPd_2Si$ yapıların 110 düzleminden çizilen elektron yoğunluğu Grafiği

.




**Şekil 4.29.** $LiCu_2Ge$ ve $LiCu_2Si$ yapıların 110 düzleminden çizilen elektron yoğunluğu grafiği

$LiCu_2Si$ ve $LiCu_2Ge$ bileşiklerinde iyonik bağlanmanın baskın olduğu olduğu görülmektedir.

### 4.2.3. Manyetik Özellikler

Yapıların manyetik momentini belirlemek için PBE-GGA spin polarize SCF hesaplamaları yapıldı. Hesaplamalarda yerel orbitaller ve spin orbital çiftlenimi dikkate alınmadı. Yapılan hesaplamalar sonucu her bir bileşik için toplam manyetik moment

(MMT) , her bir atom küresinden gelen manyetik moment katkısı ve ara bölgeden gelen manyetik moment (MMINT) katkısı Çizelge 4.18.'de verilmiştir**.** Tüm bileşiklerin toplam manyetik momenti küçük olup yapılar manyetik olmayan özellik göstermektedir. Spin polarize değerinin düşük olması yapıların aranan yarı metalik özelliğe sahip olmadığını ortaya koymaktadır. Bu durumun nedeni olarak bileşikte d orbitali içeren atom yerine Li atomunun kullanılması olabilir. Hesaplamalar deneysel veriler ile yapılmış olup toplam manyetik momentlerin değeri birim hücre boyutlarına sıkı bir şekilde bağlıdır. Deneysel veriler ile hesaplanan sonuçlara göre $LiRh_2Ge$, $LiRh_2Si$ ve $LiPd_2Si$ bileşikleri diyamanyetik özellik gösterirken $LiPd_2Si$, $LiCu_2Ge$ $LiCu_2Si$, $LiNi_2Si$ ve $LiNi_2Ge$ paramanyetik özellik göstermektedir.

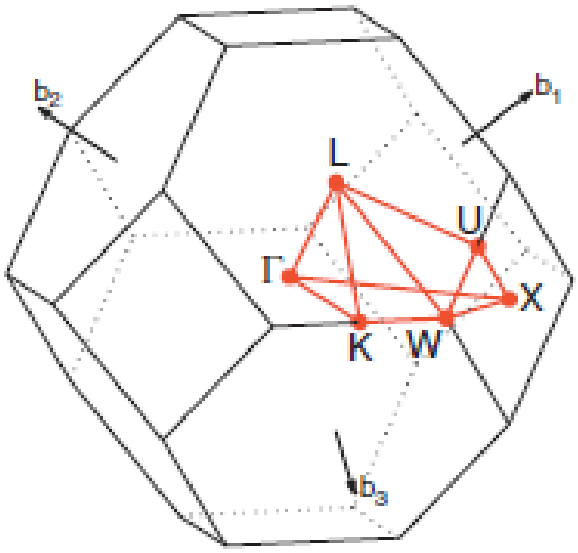
**Çizelge 4.18.** Bileşikler için hesaplanan toplam manyetik moment (MMT), ara bölgeden gelen manyetik moment (MMINT) ve her bir atomdan gelen manyetik moment katkısı (MM 1,2,3) $\mu_B$ cinsinden verilmiştir.

| Bileşik | MMT | MMINT | MM atom 1 Li | MM atom 2 Rh,Pd,Ni,Cu | MM atom 3 Ge,Si |
|---|---|---|---|---|---|
| $LiRh_2Ge$ | -0.00273 | -0.00308 | -0.00025 | 0.00062 | -0.00065 |
| $LiRh_2Si$ | -0.00075 | -0.00013 | 0.00016 | 0.00018 | -0.00114 |
| $LiPd_2Ge$ | -0.00115 | -0.00217 | -0.00022 | 0.00047 | 0.00030 |
| $LiPd_2Si$ | 0.00243 | 0.00166 | 0.00036 | 0.00041 | -0.00041 |
| $LiNi_2Ge$ | 0.00003 | -0.00105 | -0.00007 | 0.00058 | -0.00000 |
| $LiNi_2Si$ | 0.00766 | -0.00106 | -0.00007 | 0.00443 | -0.00007 |
| $LiCu_2Ge$ | 0.00662 | 0.00332 | 0.00052 | 0.00189 | -0.00099 |
| $LiCu_2Si$ | 0.00216 | 0.00046 | 0.00013 | 0.00076 | 0.00005 |

### 4.2.4. Bant Yapısı

Yapıların bant yapısı birinci yüksek simetri noktalarının olduğu Brilion bölgesi kullanılarak (Setyawan ve Curtarolo 2010) toplamda 5000 (17x17x17) ve indirgenemez Brillounin bölgesinde 165 k noktası kullanılarak çizildi. Bant yapısında kullanılan yüzey merkezli kübik yapı (FCC) için yüksek simetrili noktalar Çizelge 4.19.' da verilmiştir (Setyawan ve Curtarolo, 2010). Grafik çiziminde kolaylık sağlamak için Fermi enerjisi sıfır noktasında verildi. Burada Wien2k programında noktaların isimleri farklı verildiğinden aynı döngüde noktalar bant grafiğinde W-L-Λ-Γ-Δ-X-Z-W-K

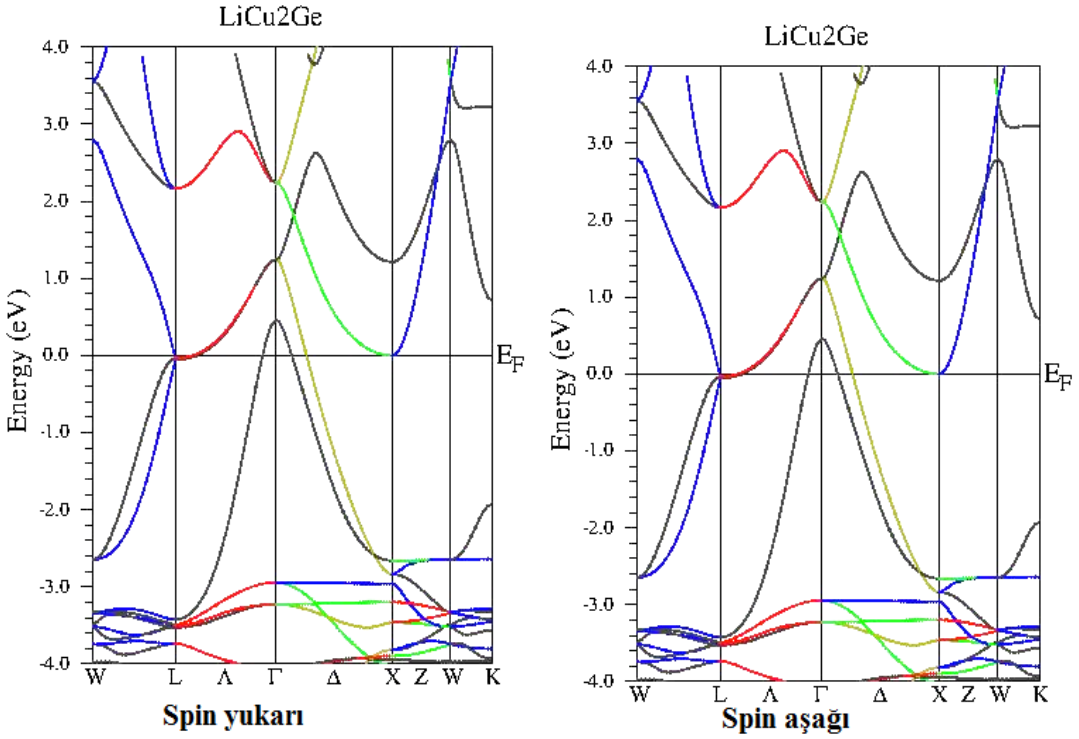
şeklinde verilmiştir. Her bir bileşik için çizilen bant grafikleri Şekil 4.31.- 4.38.'de verilmiştir. Yapıların toplam manyetik momenti çok küçük değerlere sahip olduğundan bant yapısı spin yönelimine bağlı değildir. Yani her iki spin yönelimi için aynı bant grafiği elde edilmektedir. Bant grafikleri incelendiğinde iletkenlik bandı ile valans bandının iç içe geçtiği görülmektedir. Bu durumda tüm bileşiklerin her iki spin yönelimi için metalik bant yapısına sahip olduğu anlaşılmaktadır.



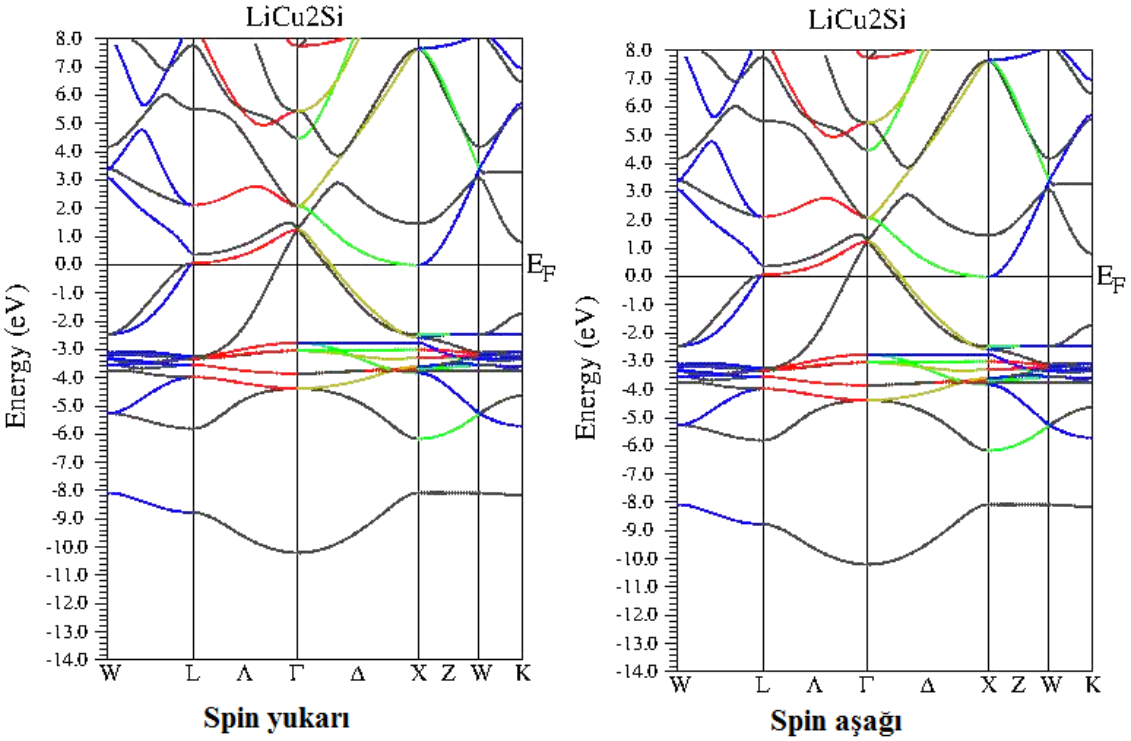

**Şekil 4.30.** FCC yapı için Brillouin bölgesi yüksek simetri noktaları Γ-X-W-K-L-U-W-L-K şeklindedir.

**Çizelge 4.19**. Brillouin bölgesi için seçilen yüksek simetrili noktaların koordinatları

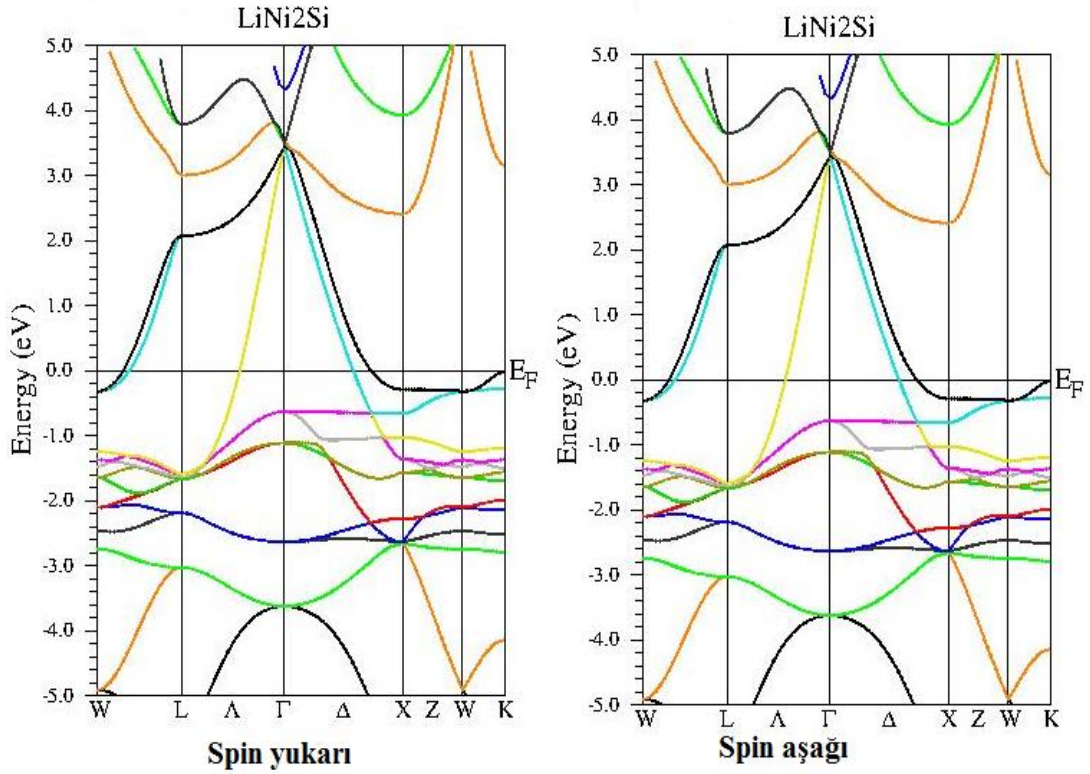
| Yüksek simetri noktası | x | y | z |
|---|---|---|---|
| Γ | 0 | 0 | 0 |
| K | 3/8 | 3//8 | 3/4 |
| L | 1/2 | 1/2 | 1/2 |
| U | 5/8 | 1/4 | 5/8 |
| W | 1/2 | 1/4 | 3/4 |
| X | 1/2 | 0 | 1/2 |



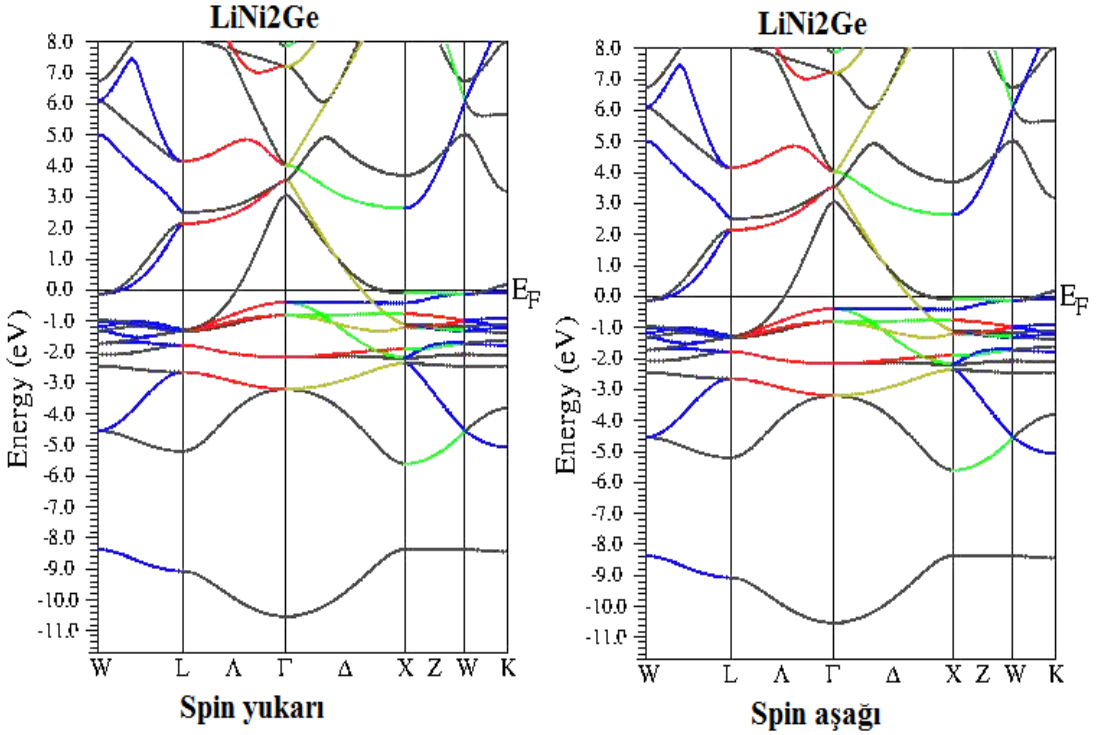

**Şekil 4.31.** $LiCu_2Ge$ bileşiğinin spin yönelimine bağlı elektronik bant yapısı grafiği



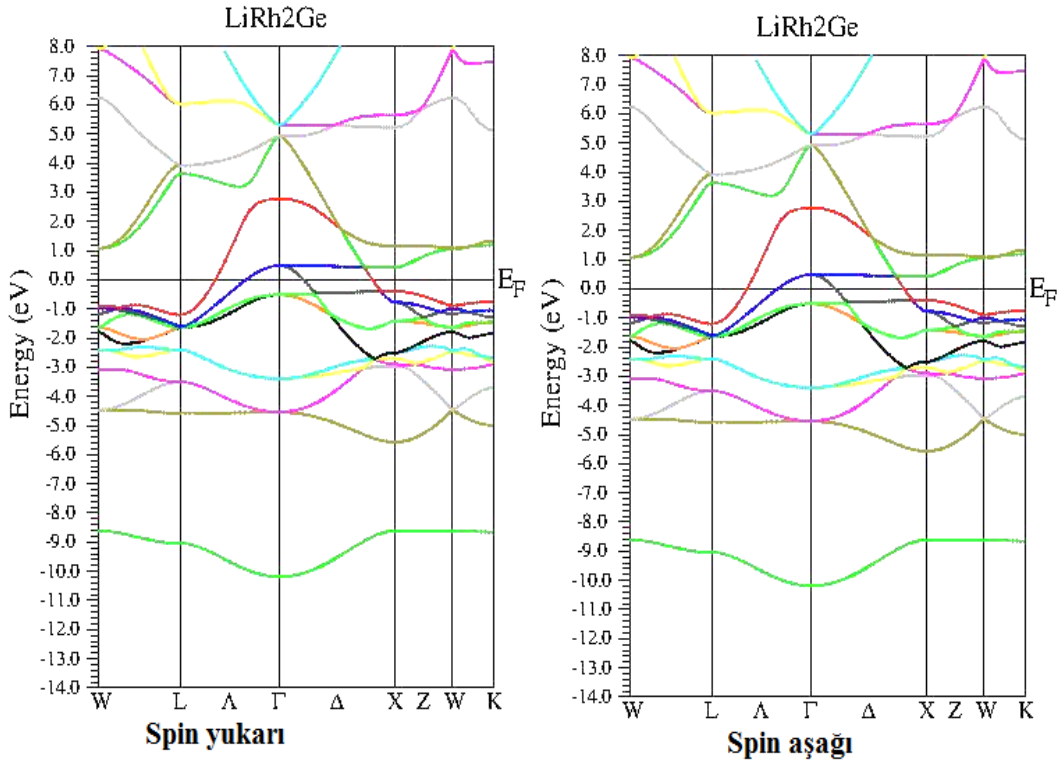

**Şekil 4.32.** $LiCu_2Si$ bileşiğinin spin yönelimine bağlı elektronik bant yapısı



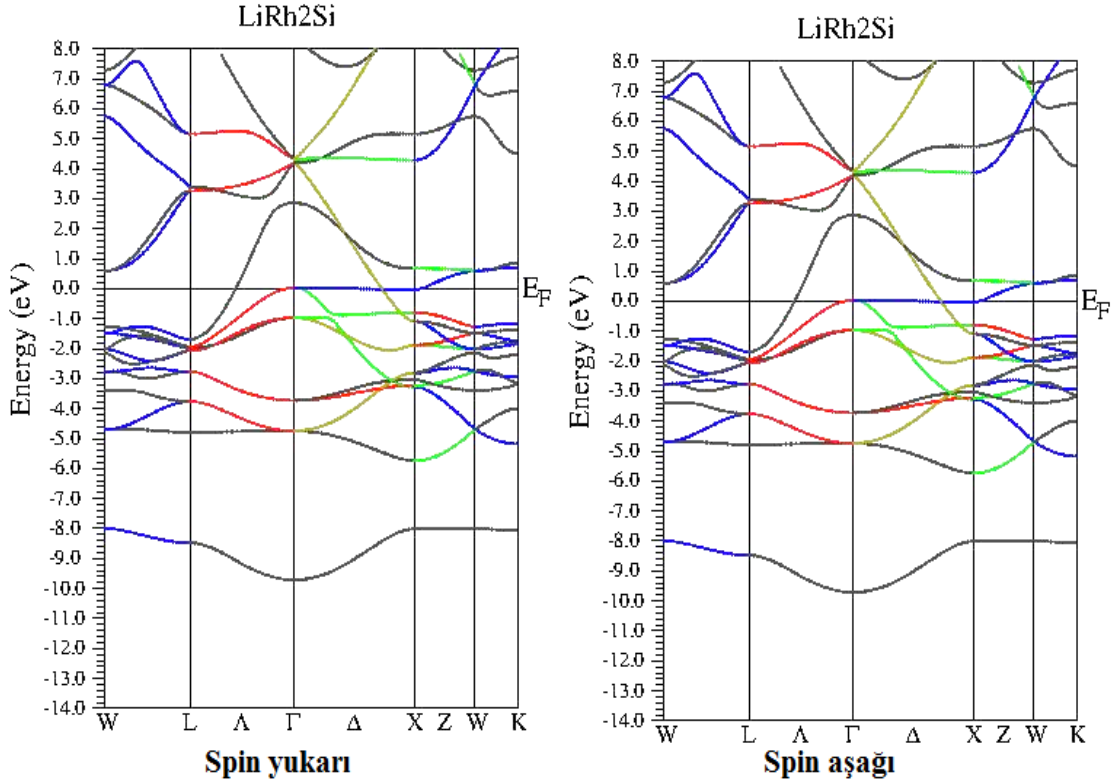

**Şekil 4.33.** $LiNi_2Si$ bileşiğinin spin yönelimine bağlı elektronik bant yapısı



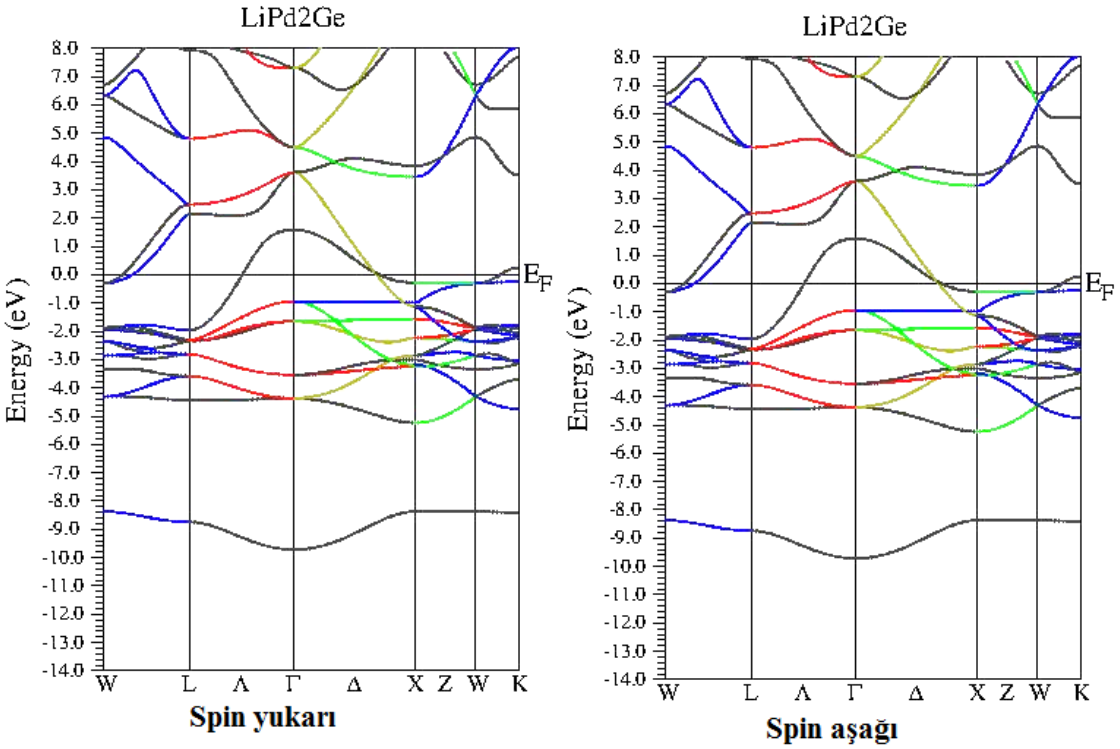

**Şekil 4.34.** $LiNi_2Ge$ bileşiğinin spin yönelimine bağlı elektronik bant yapısı grafiği



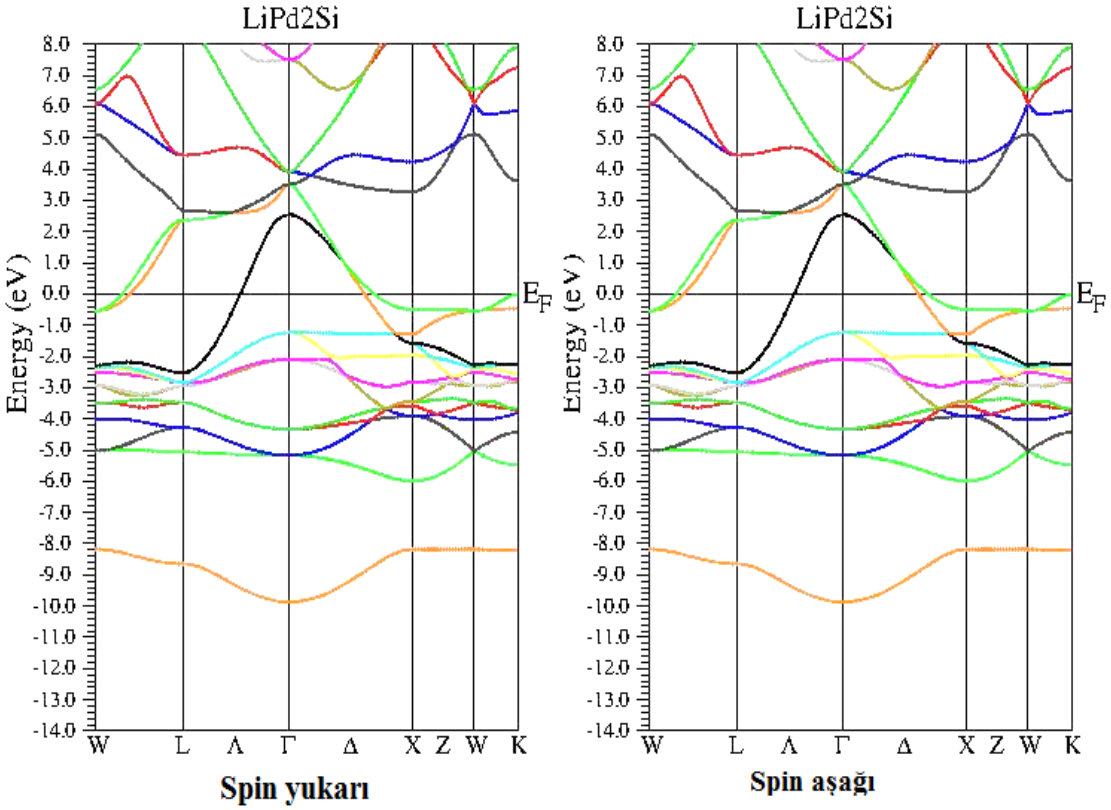

**Şekil 4.35.** $LiRh_2Ge$ bileşiğinin spin yönelimine bağlı elektronik bant yapısı grafiği




**Şekil 4.36.** $LiRh_2Si$ spin yönelimine bağlı elektronik bant yapısı grafiği




**Şekil 4.37.** $LiPd_2Ge$ yapının spin yönelimine bağlı elektronik bant yapısı grafiği




**Şekil 4.38.** $LiPd_2Si$ bileşiğinin spin yönelime bağlı elektronik bant yapısı grafiği

### 4.3. Elastik özellikler

Yapıların elastik özelliklerini belirlemek için Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisine dayanan iki farklı kod kullanıldı. Birinci kod Jamal (2012) tarafından geliştirilen ve Wien2k programı ile uyumlu olan *cubic-elastic* kodu ikincisi ise Golesorkhtabar ve ark (2013) tarafından geliştirilen Elastic kodudur. Her iki program da hesaplamalarda enerji yaklaşımı kullanılmaktadır. Yapılan hesaplamalarda Rmt*Kmax değeri olarak 8 kesme potansiyeli olarak -7 Ryd değerleri kullanıldı. Tüm hesaplamalarda değiş tokuş korelasyon potansiyeli olarak PBE-GGA kullanıldı. Hesaplamalar deneysel örgü parametreleri kullanılarak gerçekleştirildi. Deneysel değerleri olmayan bileşikler için ($LiRh_2Si$ ve $LiPd_2Si$) yapısal optimizasyonda PBE-GGA potansiyelinden elde edilen örgü sabitleri kullanıldı.

Kübik bir yapıda üç bağımsız elastik sabit bulunmaktadır. Bunlar $C_{11}$, $C_{12}$ ve $C_{44}$ elastik sabitleri olup diğer elastik verilerin belirlenmesi için bu sabitlerin hesaplanması gerekir. Cubic-elastic ve Elastic kodu kullanılarak elde edilen elastik sabitleri Çizelge 4.20. deki gibidir.

Bir bileşiğin mekanik olarak kararlı olup olmadığı Born kararlılık koşuluna göre belirlenir (Nye 1985), (Cohen 1985). Kübik yapıda bulunan bir kristalin mekanik olarak kararlı olması için dört koşulu sağlaması gerekir. Bu koşullar:

$$C_{11} - C_{12} \rangle 0 \qquad C_{11} \rangle 0 \qquad C_{44} \rangle 0 \quad \text{ve} \qquad C_{11} + 2C_{12} \rangle 0$$

Şeklindedir. Çizelge 4.20. incelendiğinde tüm bileşiklerin mekanik olarak kararlı olduğu görülmektedir.

Yapıların elastik modülleri olan bulk modülü (B), kesme modülü (G), Young modülü (E) ve Poisson oranı (v) değerleri Voigt, Reuss ve Hill olmak üzere üç farklı yaklaşımına göre hesaplanır. Hill yaklaşımından elde edilen değerler Voigt ve Reuss yaklaşımlarında elde edilen değerlerin ortalamasıdır. Yapılan hesaplamalardan elde edilen elastik modüller, Debye sıcaklığı ($T_D$), Poisson oranı (v) , Pugh oranı ($B/G_H$), enine ve boyuna ses iletim hızı ($V_T$ ve $V_L$) Çizelge 4.21.'verildi.

**Çizelge 4.20.** $LiRh_2Si$, $LiRh_2Ge$, $LiNi_2Si$, $LiNi_2Ge$, $LiCu_2Si$, $LiCu_2Ge$, $LiPd_2Si$, $LiPd_2Si$ ve $LiPd_2Ge$ yapıların elastik sabitleri ( * Cubic-elasitic, ** Elastic )

| Bileşik | $C_{11}$ (GPa) | $C_{12}$ (GPa) | $C_{44}$ (GPa) | $C_{11}$-$C_{12}$ (GPa) | $C_{11}+2C_{12}$ (GPa) |
|---|---|---|---|---|---|
| LiRh2Si | 269.6* - | 42.7* - | 79.1* - | 226.9* - | 355* - |
| LiRh2Ge | 336.766* 327.1** | 130.25* 128.7** | 104.5* 100.3** | 206.52* 198.4** | 597.27* 584,5** |
| LiNi2Si | 200.43* 183.3** | 129.22* 135.5** | 115.33* 140.3** | 71.2* 47.8** | 458.9* 454.3** |
| LiNi2Ge | 151.987* 153.8** | 133.258* 129.8** | 102.127* 128.2** | 18.720* 24** | 418.4* 413.4** |
| LiCu2Si | 138.01* 122.3** | 88.3* 95.6** | 95.9* 95.4** | 49.7* 67.7** | 314.6* 314.5** |
| LiCu2Ge | 111.5* 112.1** | 85.3* 82.7** | 80.8* 77.4** | 26.2* 29.4** | 282.1* 277.5** |
| LiPd2Si | 201.2* 202.9** | 154.4* 143** | 84.3* 111.2** | 46.7* 59.9** | 510* 488.9** |
| LiPd2Ge | 230.6* 257.1** | 100.6* 81** | 132.9* 122.5** | 130* 176.1** | 431.8** 419.1** |

**Çizelge 4.21.** $LiRh_2Si$, $LiRh_2Ge$, $LiNi_2Si$, $LiNi_2Ge$, $LiCu_2Si$, $LiCu_2Ge$, $LiPd_2Si$, $LiPd_2Si$ ve $LiPd_2Ge$ yapıların elastik modülleri ( * Cubic-elasitic, ** Elastic )

| Bileşik | B(GPa) | $G_H$ (GPa) | $E_H$ (GPa) | $B/G_H$ | $T_D$ (K) | $V_T$ (m/s) | $V_L$ (m/s) | v |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $LiRh_2Si$ | 118.3* | 91.4* | 218.0* | 1.29* | 476.2* | 3334.8* | 5405.6* | 0.164* |
| $LiRh_2Ge$ | 199.09* 194.85** | 104.02* 99.87 ** | 265.78* 255.89** | 1.91* 1.95** | 473.3* | 3311.9* | 5968.2* | 0.277* 0.28** |
| $LiNi_2Si$ | 152.96* 151.4** | 72.142* 70.66** | 187.14* 183.45** | 2.12* 2.14** | 526.7* | 3490.3* | 648.3* | 0.296* 0.30** |
| $LiNi_2Ge$ | 139.5* 137.8** | 42.80* 54.01** | 116.5* 143.3** | 3.26* 2.55** | 363.8* | 2441.8* | 5233.2* | 0.272* 0.33** |
| $LiCu_2Si$ | 104.87* 104.51** | 56.11* 45.05** | 142.85* 118.18** | 1.87* 2.32** | 457.9* | 3163.8* | 5661.6* | 0.235* 0.31** |
| $LiCu_2Ge$ | 94.024* 92.48** | 40.02* 40.49** | 105.1* 106 ** | 2.35* 2.28** | 347.9* | 2440.7* | 4683.8* | 0.313* 0.31** |
| $LiPd_2Si$ | 170.02* 163** | 50.6* 66.01** | 138.1* 174.5** | 3.36* 2.47** | 359.6* | 2507.3* | 5432.2* | 0.36* 0.32** |
| $LiPd_2Ge$ | 143.94* 139.7** | 99.7* 56.2** | 243.1* 148.7** | 1.44* 2.48** | 461.02* | 3338.7* | 5563.1* | 0.22* 0.32** |

Bulk modülü bir bileşiğe hidrostatik basınç uygulandığında hacim değişimine karşı gösterdiği zorlanmanın bir ölçüsüdür. Kübik bir yapıda bulk modülü (B)

$$B = \frac{\left(C_{11} + 2C_{12}\right)}{3} \tag{4.1}$$

bağıntısı ile hesaplanır (Jamal 2012). Bileşiklerin bulk modülü 92 ile 200 GPa arasında değişmektedir. Bulk modülünün büyük olması bileşiğin basınca karşı hacim değişiminin az olduğunu göstermektedir. Burada sıkıştırmaya karşı en dirençli bileşik $LiRh_2Ge$ iken en dirençsiz bileşiğin ise $LiCu_2Ge$ olduğu görülmektedir. Her iki program ve yapısal optimizasyondan elde edilen bulk modülü değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Kübik bir bileşik için anizotropi faktörü (A)

$$A = \frac{\left(2C_{44} - C_{11}\right)}{C_{11} - C_{12}} \tag{4.2}$$

eşitliği ile hesaplanır. Anizotropi faktörünün birden küçük olması durumunda en büyük sertlik $\langle 100 \rangle$ yöneliminde iken bu değerin birden büyük olması durumunda $\langle 111 \rangle$ yönelimde olur (Okoye 2014). Yapılan hesaplamalara göre $LiRh_2Si$ bileşiğinin anizotropi faktörü 1 den küçük iken $LiRh_2Ge$ bileşiğinde 1 değerine yakındır. Diğer bileşiklerin anizotropi faktörü ise 1 den büyüktür (Çizelge 4.22). $LiNi_2Ge$ bileşiğinin anizotropi faktörünün diğerler bileşiklerden oldukça yüksek değerde olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.22.** Elastik sabitlerden hesaplanan anizotropi faktörü.

| Program | $LiRh_2Ge$ | $LiRh_2Si$ | $LiCu_2Ge$ | $LiCu_2Si$ | $LiNi_2Ge$ | $LiNi_2Si$ | $LiPd_2Ge$ | $LiPd_2Si$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CUBİC | 1,01 | 0,70 | 6,17 | 3,86 | 10,91 | 3,24 | 2,04 | 3,60 |
| ELASTİC | 1,01 | - | 5,27 | 7,15 | 10,68 | 5,87 | 1,39 | 3,71 |

Bir malzemenin elastik deformasyonlar ve makaslama zoruna karşı gösterdiği direnç Kesme Modülü olarak adlandırılır. Hill kesme modülü Voigt ve Reuss kesme modüllerinin aritmetik ortalamasına eşittir.

$$G_H = \left(\frac{G_R + G_V}{2}\right) \tag{4.3}$$

Hill kesme modülünün elastik sabitlerden hesaplanması

$$G_H = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{(4C_{44}-3(C_{11}-C_{12}))} + \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad (4.4)$$

şeklindedir. Bileşiklerin kesme modülü değerleri yaklaşık olarak 40 ile 104 aralığında değişmektedir. Burada kesme modülü en düşük bileşiğin $LiCu_2Ge$ iken en yüksek bileşiğin $LiRh_2Ge$ olduğu görülmektedir.

Bir numunenin yüzeyine belirli bir yönde pozitif bir zor uygulanırsa numune uygulanan kuvvet yönünde sıkışırken başka bir yönde esneyerek negatif zor oluşturur. Yanal daralmaya eşlik eden boylamsal uzama Poisson etkisi olarak bilinir ve Poisson oranı

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{yanal}}{\varepsilon_{boylamsal}} \quad (4.5)$$

eşitliği ile ifade edilir. Poisson oranı bize katıların bağ yapısı hakkında bilgi verir. Poisson oranı kovalent bağlı bileşiklerde 0.1 iyonik katılarda 0,25 iken metalik bağlı bileşiklerde 0,3 civarındadır (Roylance, 2008). Tablo 4.21. incelendiğinde $LiRh_2Si$ bileşiğinde iyonik bağ baskın iken kovalent bağlanmanın da olduğu söylenebilir. Diğer bileşiklerde iyonik ve metalik bağlanmanın baskın olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar elektron yoğunluğu grafikleri ile de desteklenmektedir (Şekil 4.26-4.29).

Maddelerin kırılgan veya esnek olup olmadığı Pugh oranı ($B/G_H$) ile belirlenir. Pugh oranı 1,75 ten küçük olduğunda madde kırılgan özellik gösterirken büyük değerlerde ise madde esnek özellik göstermektedir. Hesaplamalar, $LiRh_2Si$ bileşiğinin kırılgan özellik gösterirken diğer bileşiklerin esnek özellik sergilediğini ortaya koymaktadır.

Bileşiklerin Debye sıcaklığı değerleri, 348 K ile 526 K arasında değişmektedir. Debye sıcaklığının odan sıcaklığından büyük değerlerden olması tüm bileşiklerin oda sıcaklığında termal iletkenliklerinin iyi olduğunu göstermektedir.

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

$LiX_2Y$ (X: Rh,Ni,Cu,Pd; Y: Si, Ge) tam Heusler fazlı $AlCuMn_2$ kristal yapısına sahip (225 uzay grubu) sekiz adet bileşiğin yapısal, elektronik, manyetik ve elastik özellikleri Yoğunluk Fonksiyeneli Terorisi (YFT) temeline dayanan FP-LAPW metodu ile araştırıldı (Singh David 1994). Yapısal elektronik ve manyetik hesaplamalar Wien2k programı kullanılarak gerçekleştirildi. Elastik özellikler ise Jamal tarafından (2012) geliştirilen *cubic-elastic* ve Golesorkhtabar ve ark. (2013) tarafından geliştirilen *Elastic* kodları kullanılarak gerçekleştirildi. Yapıların yapısal özellikleri Wien2k programında sunulan dört farklı potansiyel seçeneğine [ PBE-GGA(Perdew ve ark 1996), WC-GGA (Wu ve Cohen 2006 ), LDA (Perdew ve Wang 1992) ve PBEsol (Perdew ve ark 2008)] göre ayrı ayrı hesaplandı. Yapıların örgü sabiti, toplam enerji değerleri, bulk modülü ve bulk modülünün birinci türevi hesaplandı. Elde edilen birim hücre parametreleri ve deneysel birim hücre parametreleri karşılaştırıldığında sonuçların birbiri ve deneysel sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmektedir. Tüm bileşikler için deneysel verilerden en fazla sapmanın LDA potansiyel seçiminde olduğu görüldü. Deneysel veriler ile en uyumlu potansiyelin ise genel olarak PBE-GGA olduğu görülmektedir. Yapısal optimizasyonda spin polarize PBE-GGA ile manyetik olmayan PBE-GGA hesaplamalarından elde edilen sonuçların birbirine çok yakın değerler aldığı görülmektedir. Bu durum spin polarize hesaplamaların yapısal özelliklere etkisinin çok sınırlı olduğunu göstermektedir. Tüm bileşikler için birim atom başına bağlanma enerji (kohesiv enerji) değerleri hesaplandı. Yapılarda kohesiv enerji değerinin büyük olduğu buradan da bileşiklerin mekanik olarak kararlı olduğu anlaşılmaktadır.

Her bir yapı için durum yoğunluğu (DOS) eğrisi spin yukarı ve spin aşağı yönelime bağlı olarak elde edildi ve grafikler üst üste bindirildi. Tüm yapılar için elde edilen DOS eğrilerinin spin yönelimine göre değişmediği ve her iki spin yöneliminden elde edilen DOS eğrilerinin paralel olması yapıların toplam manyetik momentlerinin düşük olduğunu göstermektedir. Tüm yapıların çizilen DOS eğrilerinde Fermi enerji seviyesinde elektron yoğunluğunun bulunması yapıların metalik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Literatürde mevcut çalışmalarda $LiRh_2Ge$, $LiCu_2Ge$ ve $LiCu_2Si$ bileşiklerinin metalik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalar ile uyumludur.

Tüm yapılar için elektronik bant grafikleri spin yukarı ve spin aşağı yönelimine göre çizildi ve grafiklerinin neredeyse aynı olduğu görüldü. Tüm bileşiklerde Fermi enerjisi seviyesinde valans bandı ile iletkenlik bandı birbiri bir biri ile çalışmaktadır. Bu durum yapıların metalik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Yapıların manyetik özelliklerini hesaplamak için FP-LAPW metodu PBE-GGA kullanılarak spin polarize SCF hesaplamaları yapıldı. Bu hesaplamalarda yerel orbitallerin ve spin-obibital çiftleniminin etkisi ihmal edilmiştir. Deneysel örgü parametreleri ile gerçekleştirilen hesaplamalarda yapıların toplam manyetik momentinin küçük olduğu görülmektedir. Bu bileşikler için elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde yarı metalik özellik göstermedikleri belirlendi. Yarı metalik özellik sergileyen bileşikler bir spin yöneliminde yasak enerji aralığına sahiptir. Bu bileşiklerin toplam manyetik momenti büyük ve genelde tam sayı değerlerine sahiptirler. Deneysel veriler ile hesaplanan sonuçlara göre $LiRh_2Ge$, $LiRh_2Si$ ve $LiPd_2Si$ bileşikleri diyamanyetik özellik gösterirken, $LiPd_2Si$ $LiCu_2Ge$, $LiCu_2Si$, $LiNi_2Si$ ve $LiNi_2Ge$ bileşikleri paramanyetik özellik göstermektedir.

Kübik bir yapıda $C_{11}$, $C_{12}$ ve $C_{44}$ olmak üzere üç bağımsız elastik sabiti bulunmaktadır. Bütün yapılar için bu elastik sabitler hesaplanmıştır. Bir bileşiğin mekanik olarak kararlı olup olmadığı bu elastik sabitlere bağlı olarak Born kararlılık şartına göre belirlenir (Nye 1985), (Cohen 1985). Yapılan hesaplamalar, daha önce sentezlenmiş olan $LiRh_2Ge$, $LiPd_2Si$, $LiCu_2Ge$, $LiCu_2Si$, $LiNi_2Si$ ve $LiNi_2Ge$ bileşikler ile sentezlenmemiş $LiRh_2Si$ ve $LiPd_2Si$ bileşiklerinin mekanik olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu yapıların elastik modülleri (bulk modülü (B), kesme modülü (G), Young modülü (E)), Poisson oranı (ν), anisotropi faktörü (*A*), Debye sıcaklığı ve Pugh oranı değerleri iki farklı kod kullanılarak hesaplandı.

Yapıların bulk modülünün büyük olması bileşiğin basınca karşı hacim değişiminin az olduğunu göstermektedir. Bileşiklerin bulk modülü, 92 ile 200 GPa arasında değişmektedir. Burada sıkıştırmaya karşı en dirençli bileşiğin $LiRhSi_2$ iken en dirençsiz bileşiğin ise $LiCu_2Si$ olduğu görülmektedir. Poisson oranı iyonik katılarda 0.25 metalik bağlarda 0.3 kovalent bağlarda ise 0.1 civarındadır. $LiRh_2Si$ bileşiğinde Poisson oranı 0.164 olarak hesaplandı. Bu değere göre $LiRh_2Si$ bileşiğinde iyonik bağlanma ile kovalent bağlanmanın birlikte olduğu değerlendirilmektedir. Diğer bileşiklerin Poisson oranları değerlendirildiğinde, bu bileşiklerde iyonik ve metalik bağların baskın olduğu

görülmektedir. Maddelerin kırılgan veya esnek olup olmadığını belirlemek için Pugh oranı ($B/G_H$) hesaplandı. Bu sonuca göre $LiRh_2Si$ bileşiği kırılgan özellik gösterirken, diğer bileşikler esnek özellik göstermektedir. $LiRh_2Si$ yapının elastik özellikleri Elastic kodu kullanılarak belirlenemedi. Diğer bileşiklerde Cubic-elastic ve Elastic programlarından elde edilen sonuçlar birbiri ve deneysel veriler ile son derece uyumludur.

Yapılar için aranan yarı metalik özelliğin belirlenememesinin nedeni bant aralığının çok küçük olması olabilir. Tip 3 ve tip 4 yarı metallerde yasak enerji aralığı çok küçüktür (Kandpal ve ark 2007). Bu nedenle bu tür yapıların bant yapısını belirlemek için farklı metotların kullanımı gerekebilir. Bu durumda yerel orbitaller veya spin orbital çiftleniminin hesaba katıldığı LDA+U, LAPW+lo veya hibrit fonksiyonların (mBJ) kullanılması daha iyi sonuçlar verebilir. Bu durumda bu bileşiklerin bir kısmında yarı metalik özellik keşfedilebilir. Elastik hesaplamalardan mekanik olarak kararlı olduğu anlaşılan $LiRh_2Si$ ve $LiPd_2Si$ bileşikleri sentezlenebilir. Bu tezde çalışılan bileşiklerin elektronik, manyetik ve elastik özellikleri ayrıca deneysel olarak araştırılabilir. Yine bu bileşiklerin literatürde mevcut olmayan termoelektrik özellikleri teorik ve deneysel olarak araştırılabilir.

## 6. KAYNAKLAR


Abada, K., Amara, S., Hiadsi, B.Amrani, 2015. First principles study of a new half-metallic Ferrimagnets $Mn_2$-based full Heusler compounds: ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials*** Volume 388, Pages 59-67

Akkuş, H. 2007. SbSI Kristalinin Elektronik Ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Uygulaması Doktora Tezi Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Adana. Sayfa 113

Anisimov, V. I., Aryasetiawan, F., Lichtenstein, A. I . 1997. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + U method ***J. Phys. Condens. Matter*** 9, 767-808.

Bailey, Mark S., Li, Qing'an,, Lobkovsky, Emil B., Hinks, D. G., Mitchell, J. F. 2008. The Heusler phases $LiRh_2Si$ and $LiRh_2Ge$: Synthesis, structure and properties: ***Journal of Solid State Chemistry***, Volume 181, Issue 1, p. 30-36.

Blaha, P, Schwarz, K. , Madsen, G.K.H., Hvasnicka, D., Luitz, J ., Schwarz, K. 2001. WIEN2k An Augmented Plane Wave Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn. Universit Wien, Austria, ISBN3-9501031-1-2.

Capelle, K. 2006. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory, 13560-970 SP, Brazil.

Cohen, M.L. 1985. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende ***solids Phys***. Rev. B 32, 7988-7991.

De Groot, R.A, Mueller, F.M., van Engen, P.G., Buschow, K.H.J. 1983. New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, ***Physical Review Letters*** 50, 2024.

Dinges ,T., Rodewald, U. C., Matar, S.F, Eckert, H., Pöttgen, R. 2009. New Ternary Silicide $LiRh_2Si_2$ Structure and Bonding Peculiarities ***Z. Anorg. Allg. Chem***., 1894-1903.

Donni,A., Fischer, P., Fauth, F., Convert, P., Aoki, Y., Sugawara, H.,. Sato, H. 1999. Antiferromagnetic ordering in the cubic superconductor YbPd2Sn, ***Physica B; Condensed Matter***,259–261,705–706 .

Erdinc, B., Secuk, M.N., Aycibin, M., Gülebagan, S.E., Dogan, E.K. Akkus, H. 2015. Ab-initio calculations of physical properties of alkali chloride XCl (X: K, Rb and Li) under pressure: ***Computational Condensed Matter*** 4, 6-12.

Esteki, S., Ahmedian, F. 2017. Electronic structure and half-metallicity in new Heusler alloys CoYO2 (Y = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, and Zn), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 438 (2017) 12–19

Feng, L, Tang, C., Wang, S., He, W. 2011. Half-metallic full-Heusler compound $Ti_2NiAl$: A first-principles study, ***Journal of Alloys and Compounds*** 509, 5187.

Galehgirian, S. Ahmadian, F. 2015. First principles study on half-metallic properties of Heusler compounds Ti2VZ (Z=Al, Ga, and In) ***Solid State Communications Volume 202***, Pages 52-57.

Golesorkhtabar, R., Pavone, P., Spitaler, J., Puschnig, P., Draxl, C. 2013. ElaStic: A tool for calculating second-order elastic constants from first principles, ***Computer Physics Communications*** 184, 1861–1873

Harrison, N.M. 2014, An Introduction to Density Functional Theory, Computational materials Science, IOS press, 2003

Heusler. F. 1903. Dtsch. Phys. Ges. **12**, 219.

Heusler, F., Stark, W., Haupt, E. 1903. Verhandl. Deut. Physik. Ges. 5, 220.

Heusler, O. 1934. ***Ann. Phys***. *(Leipzig)* 19 155.

Hohenberg, P., Kohn, W. 1964. Inhomogeneous Electron Gas**, *Phys.Rev.,*** 136B, 864

Jamal, M., Jalali Asadabadi, S., Iftikhar A. Rahnamaye Aliabad, HA. 2014, Elastic constants of cubic crystals, ***Computational Materials Science*** Volume 9*5,* Pages 592-599.

Kandpal, H.C., Fecher, G.H., Felser, C. 2007, Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds: **Journal of Physics D: Applied Physics** 40 ,1507-1523.

Kierstead, H.A., Dunlap, B.D., Malik, S.K., Umarji, A.M., Shenoy, G.K. , 1985**.** Coexistence of ordered magnetism and superconductivity in Pd2YbSn ***Phys. Rev. B*** 32, 135–138.

Kohn, W., Sham, L. S. (1965), Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, ***Phys.Rev***. 140,

Mehl, M. J. Klein, B.M., Papaconstantopoulos, D.A. 1994 intermetallic *Compounds Principles* and *Practic John Wiley* & *Sons*, Ltd, *London.*

Murnaghan, F.D. 1944. The Compressibility of Media under Extreme Pressures ***Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*** 30,244

Nye, J.F. 1985. Physical Properties of Crystal: Their Representation by Tensor and Matrices, Oxford University Press, Oxford. 329 sayfa

Perdew, J. P. and Wang, Y. 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy**, *Phys. Rev. B***, 45:13244. 7, 106, 113, 117, 119.

Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. 1996. ***Phys. Rev. Lett***., 77:3865. 8, 106, 113, 116, 117, 118, 119.

Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X., and Burke, K. (2008). Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces, ***Phys. Rev. Lett***., 100:136406. 106, 113, 116, 117, 118, 119.

Pöttgen, R., Dinges, T, Eckert, H, Sreeraj, P, and Wiemhöfer, H.D. 2010. Lithium-Transition Metal-Tetrelides – Structure and Lithium Mobilit ***Z. Phys. Chem.*** Volume 224 İssue 10-12 1475–1504

Rozale, H., Lakdja, A., Amar, A., Chahed, A., Benhelal, O. 2013. Half-metallic ferromagnetism in the full-Heusler compounds $KCaX_2$ (X = C, N, and O) ***Computational Materials Science*** 69, 229–233.

Roylance, D. 2008. Mechanical properties of materials Erişim: http://web.mit.edu/course/ 3/3.225/book.pdf

Sattar, M.A., Rashid, M. Nasir Rasool, M. Mahmood, A. Raza Hashmi, M., Ahmad, S.A. Imran, M. Hussain, F. 2016. Half-Metallic Ferromagnetism in New Half-Heusler Compounds: an Ab Initio Study of CrTiX (X = Si, Ge, Sn, Pb) ***Journal of Superconductivity and Novel Magnetism***. 29:931–938

Schuster, H., . Thiedemann, S. Schöneman, H. 1969. $Li_2MeX$ (Me = Cu, Ag oder Au; X = Si, Ge oder Sn)**, *journal of organic and general chemistry*** Volume 370, Issue 3-4

Schuster, H.U., Mewis, A. 1969. Ternäre Phasen des Nickels mit Lithium und Silicium bzw. Germanium, ***Z. Naturforschg***. 24 b, 1190.

Seaman, C.L., Dilley, N.R., Andrade, M.C., Herrmann, J., Maple, M.B., Fisk, Z. 1996. Superconductivity and magnetism in the Heusler alloys MPd2Pb (M=rare earth, Th, and U). ***Phys. Rev. B***. 53, 2651–2657

Setyawan, W. Curtarolo, S. 2010, High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools, ***Computational Materials Science*** 49, 299–312.

Sholl, D.S., Steckel. J.A. 2009. Density Functional Theory: A Practical Introduction, wiley Online Library. Online ISBN: 978047044771

Singh, D.J., Nordstrom, L, 1994. Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dortrecht, London

Soulen, R.J. et al .1998. Measuring the Spin Polarization of a Metal with a Superconducting,1998 ***Science*** 282 Issue 5386, pp. 85-88

Tran, F. and P. Blaha., 2009. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential , ***Phys. Rev. Lett***. 102, 226401

Okoye, C.M.I. 2014. Structural, elastic and electronic structure of LiCu2Si, LiCu2Ge and LiAg2Sn intermetallic compounds . ***Computational Materials Science*** 92, 141–148.

Okvuran, O. 2017. Üçlü Talyum Kalkojenlerinin Tl2mq3 (M=Zr, Hf; Q=S, Se, Te) Mekanik ararlıklarının Ve Elektronik Yapılarının Ab-Initio Metodu İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı sayfa:123

Webster P.J. 1971. Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese, ***Journal of Physics and Chemistry of Solids***, 32(6), 1221–1231

Wu, Z. Ve Cohen, R. E. 2006. More accurate generalized gradient approximation for solids, ***Phys. Rev. B***, 73:235116. 106, 113, 116, 118.

Zhaoa. J.S., Gaoa. Q., Lia. L., Xiea. H.H., Hua. X.R., Xub, C.L., Deng. J.B. 2017. First-principles study of the structure, electronic, magnetic and elastic properties of half-Heusler compounds LiXGe (X = Ca, Sr and Ba), ***Intermetallics***, 89 (2017) 65–73

Zutic, I., Fabian,J., Das Sarma, S. 2004. Spintronics: Fundamentals and applications ***Reviews of Modern Physics*** 76, 323.

# ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Batman'da doğdu İlk ve Orta Öğrenimini Batman'da tamamladı. 2006 yılında Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliğinden mezun oldu. 2012 yılında Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisanını tamamladı. 2012 yılında Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Doktora öğrenimine başladı. 2006 tarihinden beri Milli Eğitim Bakanlığına Bağlı Ortaöğretim kurumlarında Fizik Öğretmeni olarak görev yapmaktadır. Evli ve bir çocuk babasıdır.

# T.C.
# DİCLE ÜNİVERSİTESİ
# FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
# DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI İNTİHAL RAPORU FORMU

| ÖĞRENCİ BİLGİLERİ | |
|---|---|
| **ADI VE SOYADI** | Seyfettin AYHAN |
| **ÖĞRENCİ NO** | 12802503 |
| **EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI** | 2017-2018 |
| **YARIYIL** | ☒ Güz ☐ Bahar |
| **ANABİLİM DALI** | Fizik |
| **PROGRAM** | DOKTORA |
| **TEZ KONUSU** | Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) Kullanılarak **$LiX_2Y$ (X:Rh, Cu, Pd, Ni, Y: Ge, Si )** Heusler Yapıların Yapısal, Elektronik ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi |
| **İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ** | |
| **RAPOR TÜRÜ** | Tez Savunma Sınavı Sonrası |
| **SAYFA SAYISI** | 100 |
| **BENZERLİK ORANI** | %10 |
| **RAPORLAMA TARİHİ** | 20/02/2018 |

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 100 sayfalık kısmına ilişkin, 20/02/2018 tarihinde tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %10 'dur.

Uygulanan filtrelemeler:

- ☐ Kabul/Onay sayfaları hariç,
- ☒ Kaynakça hariç
- ☐ Alıntılar hariç/dâhil
- ☐ Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esaslarını inceledim ve bu Uygulama Esaslarında belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Seyfettin AYHAN

| | |
|---|---|
| 20/02/2018 | 20/02/2018 |
| Doç. Dr. Gülten KAVAK BALCI<br>**Tez Danışmanı** | Prof. Dr. Hadice BUDAK GÜMGÜM<br>**Anabilim Dalı Başkanı** |