

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

**Ti₂CoAl HEUSLER BİLEŞİĞİNİN MANYETİK
ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL
TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Eser BAYAR**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Selçuk KERVAN**

**Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2011
NEVŞEHİR**

Prof. Dr. Selçuk KERVAN danışmanlığında **Eser BAYAR** tarafından hazırlanan **“Ti₂CoAl Heusler Bileşiğinin Manyetik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi”** adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

24/08/2011

JÜRİ:

Başkan : Prof. Dr. Selçuk KERVAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Murat ATIŞ

Üye : Yrd. Doç. Dr. İhsan DOLAPÇI

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun **11 / 10 / 2011** tarih ve **2011/44-1** sayılı kararı ile onaylanmıştır.

11 / 10 / 2011

Prof. Dr. Selçuk KERVAN
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasını hazırlamamda önerilerini eksik etmeyen, gerekli bilgisayar programlarımı sağlayan, kendi kütüphanesindeki kaynaklarını kullandıran ve çalıőmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren tez yöneticisi değerli hocam Prof. Dr. Selçuk KERVAN'a ve değerli bilgilerini bizimle paylaőan ve yardımcı olan hocam sayın Doç. Dr. Nazmiye KERVAN'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım. Yine çalıőmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen çok değerli ailem, hiçbir konuda desteğini esirgemeyen çok değerli abim Ali ÖZTÜRK, D. Serkan SÜTSEVER ve arkadaşım Ahmet İYİĞÖR'e teőekkürlerimi sunarım.

Ti₂CoAl HEUSLER BİLEŞİĞİNİN MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

Eser BAYAR

Nevşehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2011

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Selçuk KERVAN

ÖZET

Bu tez çalışmasında, Ti₂CoAl Heusler bileşiğinin manyetik özelliklerini incelemek için yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları yapılmıştır. Yoğunluk fonksiyonel hesaplamaları sonucu bu bileşiğin 0.49 eV enerji aralığına sahip yarı metalik ferrimanyetik özelliğe sahip olduğu görülmüştür. Ti₂CoAl Heusler bileşiği kararlı durumda manyetik moment değeri $2 \mu_B$ ve örgü sabiti $a=6.14 \text{ \AA}$ 'dır. Ti₂CoAl Heusler bileşiği ferrimanyetiktir. 5.85 ve 6.44 \AA aralığında % 100 polarizasyon sahip yarı metalik özelliği korumaktadır.

Anahtar Kelimeler :Heusler bileşikleri; yarı-metal; spintronik; yoğunluk fonksiyonel teorisi.

**THE INVESTIGATION OF THE MAGNETIC PROPERTIES OF THE Ti_2CoAl
HEUSLER COMPOUNDS BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY**

Eser BAYAR
Nevsehir University, Institute of Science
M. Sc. Thesis, August 2011
Supervisor: Prof. Dr.Selçuk KERVAN

ABSTRACT

In this thesis, density functional theory (DFT) calculations have been performed to investigate the magnetic properties of the Ti_2CoAl Heusler compound. It has been shown that this compound is a half-metallic ferrimagnet with the spin-down energy gap of 0.49 eV. The Ti_2CoAl Heusler compound has a magnetic moment of $2 \mu_B$ at the equilibrium lattice constant $a=6.14 \text{ \AA}$. The Ti_2CoAl Heusler compound is ferrimagnetic and maintains the half-metallic character having 100% polarization for the range between 5.85 and 6.44 Å .

Key Words: Heusler compound; half-metal; spintronic; density functional theory.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
1. BÖLÜM	1
GİRİŞ	1
2. BÖLÜM	4
YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ.....	4
2.1. Thomas-Fermi-Dirac Teorisi	4
2.2. Hohenberg-Kohn Teorimi.....	6
2.3. Kohn-Sham Eşitlikleri.....	8
2.4. Değiş tokuş Korelasyon Fonksiyonları	15
2.4.1. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA).....	15
2.4.2. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)	17
2.4.3. LDA+U	20
2.5. LAPW Metodu	24
3. BÖLÜM	27
3.1. Wien2k.....	27
4. BÖLÜM	33
4.1. SONUÇ VE TARTIŞMA	33
KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	46

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1. CuHg ₂ Ti – tipi kristal yapısı.....	2
Şekil 2.1. Çeşitli GGA için boyutsuz yoğunluk gradyenti s 'nin bir fonksiyonu olarak F_x değiş-tokuş iyileştirme faktörü.....	15
Şekil 2.2. Birim hücrenin atomik küreler (I) ve ara bölge (II) şeklinde bölünmesi.....	22
Şekil 3.1 WIEN2k programının akış diyagramı	23
Şekil 4.1. Ti ₂ CoAl Heusler bileşiğinin hacim optimizasyonu	34
Şekil 4.2. Ti ₂ CoAl Heusler bileşiğinin toplam ve atomların durum yoğunluğu eğrileri	35
Şekil 4.3. Ti ₂ CoAl Heusler bileşiğinin spin-yukarı ve spin-aşağı elektronları için elektronik bant eğrileri	36
Şekil 1.4. Örgü sabitinde yarı-metalik durumun bağımlılığı	37
Şekil 4.5. Ti ₂ CoAl Heusler Bileşiğinin toplam manyetik momenti, Ti(1), Ti(2), Co atomlarının manyetik momenti ve örgü sabitinin bir fonksiyonu olan spin-polarizasyonu	38

KISALTMA ve SİMGELER

a	Örgü sabiti
B	Bulk modülü
B'	Bulk modülünün birinci türevi
Bcc	Cisim merkezli kübik örgü
C	Elastik sabiti
\mathcal{E}	Zorlanma tensörü
E_{cut}	Kesme enerjisi
E_F	Fermi enerjisi
E_g	Yasak enerji aralığı
E_H	Hartree enerjisi
$E_x(\rho)$	Değiş-tokuş enerjisi
Fcc	Yüzey merkezli kübik örgü
G	Gibbs serbest enerjisi
\vec{G}	Ters örgü vektörü
\hat{H}	Hamiltonyen operatörü
$\rho(\vec{r})$	Elektron yoğunluğu
Sc	Basit kübik örgü
T(ρ)	Kinetik enerji fonksiyoneli
V	Hacim
$V_{dış}(\mathbf{r})$	Dışsal potansiyel
V_{SCF}	Öz-uyum(SCF)yoğunluk fonksiyonel potansiyeli
$V_{xc}(\vec{r})$	Değiş-tokuş bağlanma enerjisi
σ	Zor tensörü
Ψ	Dalga fonksiyonu
BB	Brillouin bölgesi
BBB	Birinci Brillouin bölgesi
EOS	Katıların hal denklemi
GGY	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
HF	Hartree fonksiyonu
KS	Khon-Sham
LA	Boyuna akustik mod

PW

Düzlem dalga

PW91

Perdew ve Wang'ın 1991 fonksiyonu

DFT

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

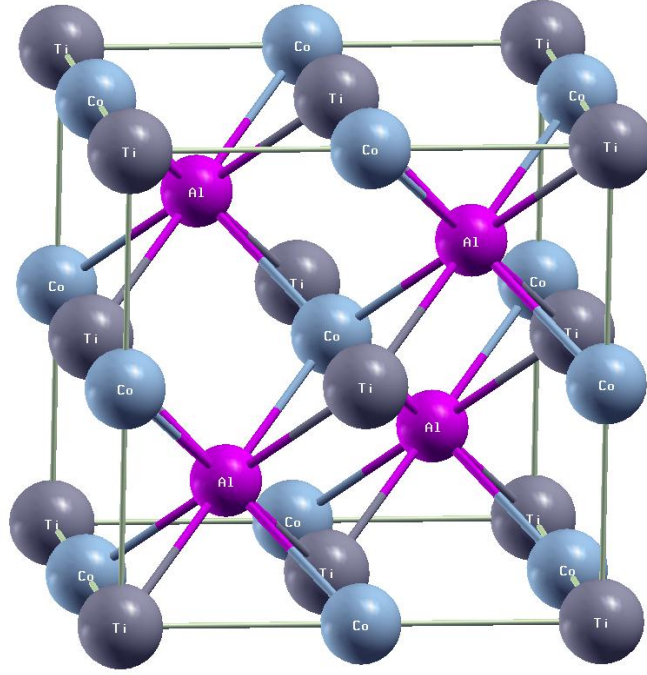
YYY

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Katıların elektronik yapılarının hesaplanması çok sayıda elektron ve çekirdeğe sahip sistemler için Schrödinger eşitliğinin çözülmesini gerektiren çok cisim problemidir. Schrödinger eşitliği çözüldükten ve kristalin tam dalga fonksiyonu bulunduktan sonra kristalin fiziksel özelliklerinin hesaplanabilmesi için bu dalga fonksiyonunun nasıl uygulanması gerektiği çok karmaşık bir problem değildir. Çok cisim probleminin tam olarak çözümü mümkün değildir ve tam olarak çözülmesi de gerekli değildir. Fiziksel terimleri teorik olarak tanımlamak için sadece enerji spektrumu ve elektron yoğunluğu, çift korelasyon fonksiyonu gibi birkaç değişkene bağlı korelasyon fonksiyonlarını bilmek yeterlidir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), atomlar, moleküller ve kristaller gibi çok cisimli sistemlerin taban durumundaki elektronik yapısını incelemek için fizik ve kimyada kullanılan kuantum mekaniksel bir teoridir. Bu teori ile çok elektronlu bir sistemin özellikleri konuma bağlı elektron yoğunluğu gibi başka bir fonksiyonun fonksiyonu olan fonksiyonların kullanılması ile belirlenebilir. Bu nedenle yoğunluk fonksiyonel teorisinin adı elektron yoğunluğunun fonksiyonlarının kullanılmasından gelir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi, yoğun madde fiziğinde, hesaplamalı fizikte ve hesaplamalı kimyada en çok kullanılan ve çok yönlü yöntemler arasındadır. DFT, 1970'li yıllardan bu yana katıhal fiziğindeki hesaplamalar için çok kullanılan bir yöntemdir. Çoğu durumda, katıhal sistemleri için yapılan DFT hesaplamalarının sonuçları ile deneysel sonuçlar oldukça uyumludur. Ayrıca, hesaplama süresi, Hartree-Fock teorisi gibi karmaşık çok elektronlu dalga fonksiyonlarına dayalı geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında oldukça kısadır. Fakat, değiş tokuş ve korelasyon etkileşmelerini daha iyi modellemek için teoride kullanılan yaklaşımların büyük oranda değiştirildiği 1990'lı yıllara kadar, DFT hesaplamaları, kuantum kimyasındaki hesaplamalar için yeteri kadar doğru olarak düşünülmemiştir. Günümüzde, DFT kimya ve katıhal fiziğinde elektronik yapı hesaplamaları için önde giden yöntemlerden biridir[1].



Şekil 1.1. CuHg_2Ti – tipi kristal yapı.

Yarımetalik ferromanyetizma (HMF) kavramı ile defa yarı Heusler NiMnSb ve PtMnSb bileşikleri üzerine yapılan elektronik band yapı hesaplamaları sonucu ileri sürülmüştür [2]. Bir yöndeki spinlerin metalik, diğer yöndeki spinlerin ise yarıiletken olduğu yarı-metalik malzemeler, %100 spin polarizasyonuna sahiptirler. Yarıiletken durumda Fermi seviyesinde enerji aralığı görülür. Bu tür malzemeler, manyetik sensörler [3-5] ve kalıcı manyetik hafızalar (MRAM) gibi spintronik uygulamalar nedeni ile bilimsel araştırmalarda büyük bir ilgi kaynağı olmuşlardır. Şu ana kadar Heusler bileşikleri [6-11], metalik oksitler [12-14], seyreltilmiş manyetik yarıiletkenler [15-16] ve çinko sülfür yapıda geçiş metali pniktit ve kalkojenidler [17-21] gibi çeşitli yarı metalik malzemeler üzerine çalışılmıştır. Heusler bileşikleri, kimyasal formülü X_2YZ şeklinde olan üçlü intermetalik bileşiklerdir. Burada X ve Y geçiş metali, Z ise temel grup elementidir. Heusler bileşikleri uzay grubu Fm-3m olan kübik AlCu_2Mn tipi kristal yapıda kristallenir. Bu yapıda, X, Y ve Z atomları sırasıyla $8c(1/4,1/4,1/4)$, $4a(0,0,0)$ ve $4b(1/2,1/2,1/2)$ konumlarında bulunurlar. Y atomunun 3d elektronları X atomunun 3d elektronlarından fazla olursa şekil1.1’de görülen F-43m uzay grubuna sahip CuHg_2Ti -tipi kristal yapı gözlenmektedir. Bu yapıda ise, X atomu birbirinden farklı $4a(0,0,0)$ ve $4c(1/4,1/4,1/4)$ konumlarında, Y atomu $4b(1/2,1/2,1/2)$ konumunda ve Z atomu $4d(3/4,3/4,3/4)$ konumunu işgal eder [8]. Birçok Heusler bileşiğinin teorik olarak

yarımetalik özellikte [6-11,23-27] olduğu tahmin edilmiş olmasına rağmen Ti_2 tabanlı Heusler bileşiklerinin elektronik yapıları bugüne kadar çok fazla incelenmemiştir. Bu nedenle bu tez çalışmasında $CuHg_2Ti$ -tipi kristal yapıya sahip Ti_2CoAl Heusler bileşiğinin elektronik yapısı ve manyetik özellikleri öz uyumlu tam potansiyel çizgisel düzlem dalga (FPLAPW - Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) yöntemi ile incelenmiştir. Bu tez çalışmasında yapılan hesaplamalar ile Ti_2CoAl Heusler bileşiğinin spintronik uygulamalar için uygunluğu ortaya konulmuştur.

2. BÖLÜM

YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

2.1. Thomas-Fermi-Dirac Teorisi

Yoğunluk ve enerji arasındaki bağıntının en eski matematiksel ifadesi Thomas-Fermi-Dirac modelinde gösterilmiştir. Thomas ve Fermi toplam enerjii kinetik enerji, elektron-çekirdek çekimi ve elektron-elektron itmesi terimleri ile

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] \quad (2.1)$$

şeklinde ifade etmişlerdir [28]. Thomas ve Fermi, elektrostatik terimlerin klasik şeklini kullanarak ve bir kutu içindeki parçacığı referans alarak kinetik enerji terimini

$$\begin{aligned} T_{TF}[\rho] &= \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int \rho^{5/3}(r) dr E_{ne}[\rho] \\ &= \sum_a \int \frac{Z_a \rho(r) dr}{|R_a - r|} J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r') dr dr'}{|r - r'|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} E_{TF}[n] &= \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int \rho^{5/3}(r) dr E_{ne}[\rho] \\ &= \sum_a \int \frac{Z_a \rho(r) dr}{|R_a - r|} J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r') dr dr'}{|r - r'|} \end{aligned} \quad (2.3)$$

şeklinde geliştirmiştir.

Thomas ve Fermi formülasyonu, sadece bir veya iki noktada integral hesabını gerektirdiği için tamamen yereldir. Bu da hesapların çok verimli ve hızlı olmasını sağlamaktadır. Orijinal Thomas-Fermi ifadesi, Hartree-Fock teorisinde toplam enerjiye değiş-tokuş katkısı getiren herhangi bir elektron çiftinin permütasyonuna göre dalga

fonksiyonunun antisimetrik durumlarını hesaba katmaz. Dirac, Thomas-Fermi-Dirac eşitliğini tanımlayan

$$E_{TFD} = E_{TF} - K_D[\rho] K_D[\rho] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (2.4)$$

şeklindeki değiş-tokuş terimini eklemiştir. İntegrallerden nümerik olarak hesaplanabilen enerji terimlerinin, yoğunluğa bağlı integral şeklindeki enerji fonksiyonellerinden farklı olduğu görülmelidir. Burada E enerji için fonksiyonel, ε enerji yoğunluk fonksiyoneli ve

$$E[\rho] = \int \rho \varepsilon[\rho] dr \quad (2.5)$$

şeklindeki integral toplam enerjiye katkıyı tanımlar.

Thomas-Fermi-Dirac metodu, çok basit olduğundan dolayı molekül içinde bağlı olan atomları tahmin etmede yetersiz kalmaktadır. Bu yetersizlik kendini bir kutudaki ilk parçacığın kinetik enerjisini hesaplamada göstermektedir. Bu metodun geliştirilmesi için önemli bir katkı, düzgün olmayan elektron gazı üzerine yaptığı çalışmada kinetik enerjiyi

$$T = A\rho^{5/3} + B \frac{(\nabla\rho)^2}{\rho} \quad (2.6)$$

şeklinde tanımlayan von Weizsacker [28] tarafından 1935 yılında yapılmıştır. Burada A ve B , temel sabitlerin toplamı olan ayarlanamaz parametrelerdir. Son yıllardaki yoğunluk fonksiyonel teorisi formülasyonlarında önemli bir rol oynadığı için, bu gradyan terimi yine τ_w açılımında

$$\tau_w(r) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)} \quad (2.7)$$

şeklinde görülmektedir. Thomas-Fermi-Dirac teorisinin diğer bir yetersizliği de elektron korelasyonunun kesin bir tanımının olmamasıdır. J ve K , herhangi bir özel elektron

üzerinde yük dağılımının etkisinin bir tür ortalama alan yaklaşımını oluşturan katkı olarak tanımlanmışlardır. Wigner [28]

$$E_c = -4a \int \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} \left(\frac{1}{1 + d\rho^{-1/3}} \right) dr \quad \begin{matrix} a = 0,04918 \\ d = 0,349 \end{matrix} \quad (2.8)$$

şeklinde korelasyon düzeltme terimi için bir açılım öne sürmüştür. Bu açılım herhangi bir türetmeyle ispat edilmemiştir ancak, parametrelerin varlığı onun deneysel olarak kullanıldığını göstermektedir.

Kimyadavalans-bağ [28] ve moleküler orbital metod orta çağda elektronik yapı çalışmasında daha hakimdir. Özellikle Roothaan-Hall'dansonra öz-sürekli yöntemi (SCF) sayısal çözümü imkansız bir problemden moleküler projekte dönüştürmüştür. Fizikte, DFT metallerdeki elektronların çözümü beklendiği için özellikle de katıhalde hala önemliydi. Her iki yaklaşımda bazı fikirlerin birleştiği Kohn-Sham yönteminin öngörüsünde, Slater SCF eşitliğinde bulunan lokal olmayan HF değişimine bir alternatif olarak değiş tokuşun bir DFT versiyonunu öne sürmüştür. Değiş tokuş için onun yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} dr \quad (2.9)$$

şeklinindedir. σ simgesi spini temsil etmektedir. Slater, bir elektron fonksiyonları üzerinden integrallerin toplamı olarak kinetik enerjinin HF açılımını kullanmıştır. Bu HF-Slater metodu Perdew'in basamak yaklaşımının ilk adımına konulabilir.

2.2. Hohenberg-Kohn Teoremi

Yoğunluk fonksiyon teorisi cazip ve hatta bir dereceye kadar başarılı olmuştu, ancak Hohenberg ve Kohn'un [29] varlık teoremiyle kesin olarak doğru bir sonuç bulunabileceği kabul edilmişti. Burada, taban durum yoğunluğunun aslında tam olarak taban durum enerjisini tanımladığı önerisinin dikkat çekecek şekilde ispatının taslağı yapılacak.

Bir moleküler sistemde, elektronlar bir başka elektronla ve sabit durumdaki artı yüklü çekirdekle etkileşim halindedirler. Çekirdeğin oluşturduğu alana “dış” alan denir ve Hamiltonyeni tanımladığı kabul edilebilir. Taban durum elektron yoğunluğu ρ_0 'ı ele aldığımızı düşünelim. Dış potansiyel yani çekirdeğin düzeni benzersiz bir şekilde belirlenir mi? Eğer öyleyse, Hamiltonyen de tanımlanır ve böylece taban durum enerjisi de belirlenir. Aksine ρ_0 'ın, V_A ve V_B gibi iki potansiyelle uyumlu olduğu varsayılır. Bu durumda ψ_A ve ψ_B gibi iki taban durum dalga fonksiyonunun yanı sıra H_A ve H_B gibi iki Hamiltonyen ve bunlarla bağlantılı olarak E_A ve E_B gibi iki özdeğer olması gerekir. Varyasyon teoremine göre

$$E_A \langle [\psi_B | H_A | \psi_B] \rangle = \langle \psi_B | H_A - H_B + H_B | \psi_B \rangle \quad (2.10)$$

ifadesi yazılır ve böylece

$$E_A \langle [E_B + \langle \psi_B | H_A - H_B | \psi_B \rangle] \rangle = E_B + \int (V_A - V_B) \rho_0 dr \quad (2.11)$$

halini alır.

Tekrar baştan başlanarak

$$E_B + \int (V_A - V_B) \rho_0 dr \quad (2.12)$$

ifadesi elde edilebilir. Bunlar birbirine eklediğinde

$$E_A + E_B \langle E_A + E_B \rangle \quad (2.13)$$

ifadesi bulunur. Bu bir çelişkidir, dolayısıyla tek bir yoğunluğun V_A ve V_B gibi iki potansiyelle tutarlı olması söz konusu olamaz. Bu nedenle yoğunluk Hamiltonyeni ve dolayısıyla taban durum enerjisini belirlemelidir. Bu durum bir çözümün varlığıyla ilgili güvence vermesine rağmen, çözümün nasıl oluşturulacağını açıklamadığına dikkat etmek gerekir.

2.3. Kohn-Sham Eşitlikleri

Etkileşmeyen N parçacıktan oluşan yardımcı bir sistemin

$$\hat{H}_s = \hat{T} + V_s \quad (2.14)$$

şeklindeki Hamiltonyen ile tanımlandığını düşünelim. Hohenberg ve Kohn'un teoremine göre,

$$E_s[n] = T_s[n] + \int v_s(r)n(r)d^3r \quad (2.15)$$

ile verilen tek bir enerji fonksiyonu bulunmaktadır. $\delta E_s[n]=0$ varyasyon eşitliği, \hat{H}_s 'ye karşılık gelen $n_s(r)$ tam taban durum yoğunluğunu verir. $T_s[n]$ etkileşmeyen parçacıkların evrensel kinetik enerji fonksiyonunu gösterir.

Kohn-Sham şemasını oluştururken kullanılan temel sav şudur: Etkileşen herhangi bir sistem için, etkileşen sistemin tam taban durum yoğunluğu $n(r)$ 'nin yardımcı problemin taban durum yoğunluğuna

$$n(r) = n_s(r) \quad (2.16)$$

eşit olduğu yerel tek parçacık potansiyeli $v_s(r)$ vardır. Başka bir deyişle, söz konusu etkileşen v -temsili yoğunlukların aynı zamanda etkileşmeyen v -temsili olduğu varsayılmaktadır.

\hat{H}_s 'nin taban durumu dejenere değilse, taban durum yoğunluğu $n_s(r)$ (ve dolayısıyla, varsayımsal olarak $n(r)$)

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.17)$$

şeklinde tek bir gösterime sahiptir ve

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad , \quad \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \quad (2.18)$$

Shrödinger eşitliğinden elde edilen en düşük N tek parçacık orbitallerin terimleri ile verilir. \hat{H}_s 'nin dejenere taban durumlarının bir sayısının yol açtığı dejenere ε_N seviyesinin durumudur.

Denklem 2.16 ve denklem 2.17 yoluyla verilen $n(r)$ yoğunluğunun ürettiği $v_s(r)$ potansiyelinin varlığı bir kere kabul edilirse, $v_s(r)$ 'nin tekliği Hohenberg-Kohn teoreminden gelir. Böylece denklem 2.17 deki tek parçacık orbitalleri $n(r)$ yoğunluğunun benzersiz fonksiyonlarıdır.

$$\varphi_i(r) = \varphi_i([n]; r) \quad (2.19)$$

ve etkileşmeyen kinetik enerji de

$$T_s[n] = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi_i d^3 r \quad (2.20)$$

$n(r)$ 'nin benzersiz bir fonksiyonudur.

Şimdi dış potansiyeli $v_0(r)$ ve taban durum yoğunluğu $n_0(r)$ olan etkileşimli bir sistem düşünelim. Aşağıdaki analiz,

$$n_0(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_{i,0}(r)|^2 \quad (2.21)$$

Ve

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{s,0}(r)\right)\varphi_{i,0}(r) = \varepsilon_i \varphi_{i,0}(r) , \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \quad (2.22)$$

aracılığı ile $n_0(r)$ 'ı meydana getiren $v_{s,0}(r)$ yardımcı potansiyelini belirler. Öncelikle, $T_s[n]$ ve bir Hartree terimini ekleyerek ve çıkararak, $E_{v_0}[n]$ (2.23) toplam enerji fonksiyonu

$$E_{v_0}[n] = T_s[n] + \int d^3r v_0(r)n(r) + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n(r)w(r,r') + E_{xc}[n] \quad (2.23)$$

şeklinde yazılır. Buradaki $E_{xc}[n]$ değiştokuş-korelasyon fonksiyonu

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n(r)w(r,r')n(r') - T_s[n] \quad (2.24)$$

ifadesi ile tanımlanır. Hohenberg-Kohn varyasyon prensibi minimum yoğunluk $n_0(r)$ civarında $\delta n(r)$ 'nin küçük değişimleri için $E_{v_0}[n]$ 'nin sabit olmasını sağlar, yani

$$\begin{aligned} 0 &= \delta E_{v_0} = E_{v_0}[n_0 + \delta n] - E_{v_0}[n_0] \\ &= \delta T_s + \int d^3r \delta n(r) \left[v_0(r) + \int w(r,r') n_0(r') d^3r' + v_{xc}([n_0]; r) \right] \end{aligned} \quad (2.25)$$

olur. $v_{xc}([n_0]; r)$ değiştokuş-korelasyon potansiyelini gösterir ve

$$v_{xc}([n_0]; r) = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \right|_{n_0} \quad (2.26)$$

şeklinde tanımlanır. Denklem (2.23) ile verilen Hohenberg-Kohn enerji fonksiyonu yalnızca etkileşen v -temsili yoğunluklar için iyi tanımlıdır, denklem (2.25) ile verilen yoğunluk değişimlerinin bu fonksiyon sınıfıyla sınırlandırılması gerekir, yani $[n_0(r) + \delta n(r)]$ etkileşen v -temsili olmalıdır. Yukarıda belirtilen temel varsayım $[n_0(r) + \delta n(r)]$ 'in, normalize olmuş tek-parçacıklı orbitaller $[\varphi_{i,0}(r) + \delta \varphi_i(r)]$ 'nin

terimlerinde yoğunluğun benzersiz temsilinin yol açtığı bazı (benzersiz) potansiyeller $[v_{s,0}(r) + \delta v_s(r)]$ ile etkileşmeyen v -temsili olduğunu garanti etmektedir. Bu orbital varyasyonlarının terimlerinde, $T_s[n]$ 'nin varyasyonu

$$\begin{aligned}\delta T_s &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r \left[\delta \varphi_i^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi_{i,0}(r) + \varphi_{i,0}^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \delta \varphi_i(r) \right] \\ &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r \left[\delta \varphi_i^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi_{i,0}(r) + \delta \varphi_i(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi_{i,0}^*(r) \right] \quad (2.27)\end{aligned}$$

şeklinde verilir. Burada en son eşitlik Green'in teoreminden çıkarılmıştır. $\varphi_{i,0}(r)$ orbitallerinin denklem (2.22) ile verilen Schrödinger denklemini sağladığı gerçeği ile

$$\begin{aligned}\delta T_s &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r \left[\delta \varphi_i^*(r) (\varepsilon_i - v_{s,0}(r)) \varphi_{i,0}(r) + \delta \varphi_i(r) (\varepsilon_i - v_{s,0}(r)) \varphi_{i,0}^*(r) \right] \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int d^3 r \delta |\varphi_i(r)|^2 - \sum_{i=1}^N \int d^3 r v_{s,0}(r) \delta |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.28)\end{aligned}$$

ifadesi elde edilir. Burada, ikinci mertebeden terimler ihmal edilmiştir ve

$$\begin{aligned}\delta |\varphi_i(r)|^2 &= |\varphi_{i,0}(r) + \delta \varphi_i(r)|^2 - |\varphi_{i,0}(r)|^2 \\ &= \varphi_{i,0}^*(r) \delta \varphi_i(r) + \varphi_{i,0}(r) \delta \varphi_i^*(r) \quad (2.29)\end{aligned}$$

eşitliği geçerlidir. $\varphi_{i,0}$ ve $[\varphi_{i,0}(r) + \delta \varphi_i(r)]$ 'nin her ikisi birime normalize olduğu için denklem (2.26)'in ilk terimi yok olur. Böylece

$$\delta T_s = - \int d^3 r v_{s,0}(r) \delta n(r) \quad (2.30)$$

ifadesi kalır. Denklem (2.29) ile birleştirildiğinde bu

$$v_{s,0}(r) = v_0(r) + \int d^3 r' w(r, r') n_0(r') + v_{xc}([n_0]; r) \quad (2.31)$$

şeklindeki final eşitliği verir. Denklem (2.29) ile verilen potansiyel ile denklem (2.21) ve denklem (2.22) denklemleri klasik Kohn-Sham şemasını temsil eder. Tek parçacık potansiyeli yoğunluğa bağlı olduğu için, tüm denklem dizisinin kendi içinde tutarlı bir şekilde çözülmesi gerekir. Şema, özel yaklaşımlar olarak Hartree-Fock-Slater ve $X\alpha$ yöntemlerini içerir [30]. Korelasyon etkilerinin tanımını içerdiğinden, Hartree-Fock yaklaşımını aşar ve yerel bir şema olmanın belirgin avantajını gösterir. Ayrıca, başlangıçta belirtilen temel varsayım ispatlanabilirse tam bir şema oluşturur.

Popüler $X\alpha$ yöntemine yakınlık, denklem (2.22) ile verilen orbitaller ve özdeğerler için, örneğin uyarılma veya elektron ayırma enerjilerinde olduğu gibi, fiziksel bir yorum sağlanabileceği beklentisine yol açabilir. Formülasyon, taban durum yoğunluğunun hesaplanması için özel olarak oluşturulmuştur. Bu nicelik bir kez elde edildiğinde, sistemin geri kalan tüm özellikleri bilinen uygun fonksiyonların sağlanmasıyla hesaplanabilir.

Bu konuyu mümkün olduğunca anlaşılır bir şekilde açıklamak amacıyla, Kohn-Sham şemasının içeriği tekrarlanıyor ve tam taban durum dalga fonksiyonundan elde edilen sonuçlarla karşılaştırılıyor. Denklem (2.17) ile verilen yoğunluğuna uygun \hat{H}_s 'nin taban durumu, N en düşük Kohn-Sham orbitallerini içeren

$$\Phi_s(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\varphi_j(r_k)] \quad (2.32)$$

şeklinde bir Slater determinantıdır. Bu dalga fonksiyonundan elde edilen tek parçacık yoğunluk matrisi $\gamma_s(r, r')$,

$$\int d^3 r'' \gamma_s(r, r'') \gamma_s(r'', r') = \gamma_s(r, r') \quad (2.33)$$

şeklinde verilir (burada spin serbestlik dereceleri kolaylık olsun diye ihmal edilmiştir). Şimdi, etkileşen sistemin Ψ tam taban durum dalga fonksiyonu düşünölsün. Bu dalga

fonksiyonu tek bir determinant şeklinde değil, determinantların lineer üst üste konmasıyla temsil edilir. Uygun tek-parçacık yoğunluk matrisi,

$$\int d^3r'' \gamma(r, r'') \gamma(r'', r') \langle \gamma(r, r') \rangle \quad (2.34)$$

ifadesine uyar. Bu eşitsizlik, doğrudan yoğunluk matrisinin

$$\gamma(r, r') = \sum_{i=1}^{\infty} q_i \xi_i^*(r') \xi_i(r) \quad (2.35)$$

şeklindeki spektral gösteriminden elde edilir. Burada $\xi_i(r)$ özfonksiyonları "doğal orbitaller" olarak bilinir. q_i özdeğerleri,

$$\sum_{i=1}^{\infty} q_i = N$$

ve

$$0 \leq q_i \leq 1$$

şartlarına uyar. Bu durumda yoğunluğun kendisi

$$n(r) = \sum_{i=1}^{\infty} q_i \xi_i^*(r) \xi_i(r) \quad (2.36)$$

şeklini alır. Bu iki ifade dizisi karşılaştırılırsa şu sonuçlara varılır: Kohn-Sham şemasının ortaya koyduğu N -parçacık dalga fonksiyonu, tam taban durum dalga fonksiyonu değildir, Kohn-Sham orbitallerinden oluşturulan tek-parçacık yoğunluk matrisi de tam tek-parçacık yoğunluk matrisi değildir. Kohn-Sham tek-parçacık yoğunluk matrisinin, tam matrisin iyi bir yaklaşımı olduğu bile varsayılmaz. Yapılabilecek tek açıklama, denklem (2.17) ile verilen yoğunluğun denklem (2.36) ile verilen yoğunluk ile özdeş olduğudur.

Değiştokuş-korelasyon enerjisi hakkında bir açıklama ile bu kesim sonlandırılacaktır. Hohenberg-Kohn fonksiyonu $F_{HK}[n]$,

$$F_{HK}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} | \Psi[n] \rangle + \langle \Psi[n] | \hat{W} | \Psi[n] \rangle =: T[n] + W[n] \quad (2.37)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $T[n]$ ve $W[n]$, toplam kinetik ve parçacık-parçacık etkileşim enerjilerine uygun yoğunluk fonksiyonlarını göstermektedir. Böylece, denklem (2.24) ile verilen değiştokuş-korelasyon fonksiyonu,

$$E_{xc}[n] = \left(W[n] - \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' n(r) w(r, r') n(r') \right) + (T[n] - T_s[n]) \quad (2.38)$$

şeklinde bir potansiyel ve bir de kinetik kısım içerir. Kinetik kısmın katkısı hiçbir zaman negatif değildir:

$$T_{xc}[n] := T[n] - T_s[n] \geq 0. \quad (2.39)$$

Bu ifade, Rayleigh-Ritz prensibinin doğrudan sonucudur: Verilen taban durum yoğunluğu $n(r)$ 'yi sağlayan tüm dalga fonksiyonları arasında, etkileşmeyen taban durum $\Phi_s[n]$, $\langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle$ 'yi minimum yaparken, $\Psi[n]$ ise $\langle \psi | \hat{T} + \hat{W} | \psi \rangle$ 'yi minimum yapar; bu nedenle

$$T_s[n] = \langle \Phi_s[n] | \hat{T} | \Phi_s[n] \rangle \leq \langle \Psi[n] | \hat{T} | \Psi[n] \rangle = T[n] \quad (2.40)$$

olur.

2.4. DEĞİŞ TOKUŞ KORELASYON FONKSİYONLARI

2.4.1. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)

Yerel spin yoğunluk yaklaşımının (LSDA) başarısı, çeşitli genelleştirilmiş gradient yaklaşımlarının (GGA) geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Yaygın olarak kullanılan GGA, şimdilerde kimyacılar tarafından genişçe benimsenmiş olan yoğunluk fonksiyonel teorisi için gerekli doğruluğu sağlayabilir. Bu kesimde, GGA'nın oluşumu için temel olan bazı fiziksel düşüncelerinden kısaca bahsedeceğiz.

Yerel yaklaşımın ötesindeki ilk adım, her noktada n değeri ile birlikte $|\nabla n^\sigma|$ yoğunluk gradyentinin büyüklüğünün fonksiyonelinin kullanılmasıdır. Bu şekilde bir ‘‘gradyent açılımı yaklaşımı’’ (GEA) Kohn ve Sham’ın orjinal çalışmasında öne sürülmüş olup, Herman ve arkadaşları [31] tarafından uygulanmıştır. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin düşük mertebe açılımları bilinmektedir. Ancak GEA, yerel spin yoğunluk yaklaşımının üzerinde uygun bir gelişim sağlamamaktadır. Çünkü toplama kuralları ve diğer ilgili koşulları ihlal eder ve gerçekten çoğunlukla daha kötü sonuçlara neden olur. Temel problem, gerçek malzemelerde gradyentlerin çok büyük olması ve açılımın bozulmasıdır.

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) terimi, istenilen özellikleri korumak amacı ile büyük gradyentlerdeki davranışları değiştirmek üzere fonksiyonlar için çeşitli yollar önerir. Fonksiyoneli,

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \\ &\equiv \int d^3r n(r) \varepsilon_x^{\text{hom}}(n) F_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \end{aligned} \quad (2.41)$$

şeklinde tanımlamak uygun olur. Burada F_{xc} boyutsuzdur ve $\varepsilon_x^{\text{hom}}(n)$ polarize olmamış gazın değiş-tokuş enerjisidir.

Değiş-tokuş için

$$E_x[n^\uparrow, n^\downarrow] = \frac{1}{2} [E_x[2n^\uparrow] + E_x[2n^\downarrow]] \quad (2.42)$$

şeklinde bir “spin-ölçekleme bağıntısı” vardır. Burada $E_x[n]$, $n(r)$ yoğunluklu polarize olmayan sistem için değiş-tokuş enerjidir. Bu nedenle değiş-tokuş için yalnız spin-polarize olmamış $F_x(n, |\nabla n|)$ durumu dikkate alınmalıdır. m . mertebeden boyutsuz indirgenmiş yoğunluk gradyentlerinin terimleri ile çalışmak daha uygundur ve bu terimler

$$s_m = \frac{|\nabla^m n|}{(2k_F)^m n} = \frac{|\nabla^m n|}{2^m (3\pi^2)^{m/3} (n)^{(1+m/3)}} \quad (2.43)$$

şeklinde tanımlanabilir. $k_F = 3(2\pi/3)^{1/3} r_s^{-1}$ olduğundan, s_m elektronlar arasındaki ortalama uzaklık r_s ’ye normalize edilmiş yoğunluğun m . merteben kısmi varyasyonu ile orantılıdır. İlk gradyentler için açık ifade;

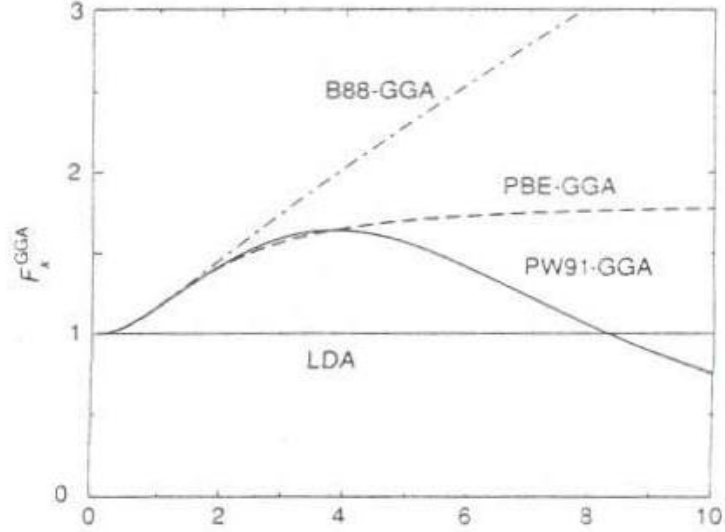
$$s_1 \equiv s = \frac{|\nabla n|}{(2k_F)n} = \frac{|\nabla r_s|}{2(2\pi/3)^{1/3} r_s} \quad (2.44)$$

şeklinde yazılabilir. F_x ’in açılımındaki en düşük dereceli terimler analitik olarak hesaplanmıştır

$$F_x = 1 + \frac{10}{81} s_1^2 + \frac{146}{2025} s_2^2 + \dots \quad (2.45)$$

$s = s_1$ olduğu yerde $F_x(n, s)$ için çok sayıda açılım öne sürülmüştür. Bunlar Becke (B88), Perdew ve Wang (PW91) ve Perdew, Burke ve Enzerhof (PBE) tarafından yaygın olarak kullanılan üç adet yöntem ile örneklendirilebilir. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi, genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları (GGA), (i) küçük s ($0 < s \leq 3$) ve (ii) büyük s ($s \geq 3$) bölgeleri olmak üzere iki bölgeye ayrılabilir. Pek çok fiziksel uygulama için uygun olan (i) bölgesinde farklı $F_x s$ değerleri yaklaşık olarak benzer şekillere sahiptir. Sonuç olarak bu bölgede farklı genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları (GGA), küçük yoğunluk gradyent katkıları olan çoğu sistemler için benzer bir iyileştirme sağlar. En

önemlisi $F_x \geq 1$ için bütün GGA, LDA'dan daha düşük değiş-tokuş enerjisine yol açar. Genellikle, atomlarda yoğun maddedekinden daha hızlı değişen yoğunluk bölgeleri vardır ve değiş-tokuş enerjisinin atomlarda molekül ve katılardakinden daha fazla azalmasına yol açar.



Şekil 2.1. Çeşitli GGA için boyutsuz yoğunluk gradyenti s 'nin bir fonksiyonu olarak F_x değiş-tokuş iyileştirme faktörü.

2.4.2. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Band hesaplamalarında, genellikle $V_{xc}(r)$ değiş-tokuş-korelasyon potansiyeli için belirli yaklaşımlar kullanılır. Bunların en basiti ve en sık kullanılanı, yerel yoğunluk yaklaşımıdır (LDA). Bu yaklaşımda $\rho_{xc}(r, r' - r)$ homojen bir elektron gazı için olana benzer forma sahiptir, fakat uzayın her noktasındaki yoğunluk yerine yük yoğunluğunun yerel değerinin geçmesi ile asıl sistem için $\rho(r)$ olmak üzere

$$\rho_{xc}(r, r' - r) = \rho(r) \int_0^2 d\lambda [g_0(|r - r'|, \lambda, \rho(r)) - 1] \quad (2.46)$$

olur. Burada $g_0(|r-r'|, \lambda, \rho(r))$ homojen bir elektron sisteminin çift korelasyon fonksiyonudur. Bu yaklaşım, verilen toplama kuralına uyar ve bu başlıca avantajlarından biridir. Denklem (2.46) yerine yazılırsa yerel yoğunluk yaklaşımı [1],

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (2.47)$$

şeklinde elde edilir. Burada ε_{xc} , $\rho(r)$ yoğunluğuna sahip homojen etkileşen elektron gazının toplam enerjisine (elektron başına) değiş tokuş ve korelasyonun yaptığı katkısıdır. Bu yaklaşım, her elektronun bir değiş tokuş-korelasyon çukuruyla çevrelenmesine uygundur ve beklenildiği gibi, $\rho(r)$ yavaş yavaş değiştiğinde son derece iyi olur. ε_{xc} 'nin birçok teknikte hesaplanması, birbirinden sadece birkaç puanlık yüzdeyle farklılık gösteren sonuçlara yol açmıştır [1]. Dolayısıyla $\varepsilon_{xc}(\rho)$ miktarının makul ölçüde iyi olduğu düşünülebilir. $\varepsilon_{xc}(\rho)$ için analitik bir ifade Hedin ve Lundqvist tarafından verilmiştir. Yerel yoğunluk yaklaşımında, etkin potansiyel

$$V(r) = -\sum_I \frac{2Z_I}{|r-R_I|} + \int 2 \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \mu_{xc}(r) \quad (2.48)$$

şeklinde yazılır. Burada $\mu_{xc}(r)$, $\rho(r)$ yerel yoğunluğuna sahip homojen etkileşen bir elektron gazının kimyasal potansiyelinin değiş tokuş-korelasyon kısmıdır ve

$$\mu_{xc}(r) = \frac{d\rho \varepsilon_{xc}(\rho)}{d\rho} \quad (2.49)$$

şeklinde yazılır.

Spin-polarize sistemleri için, yerel spin yoğunluğu yaklaşımı,

$$E_{xc}[\rho^+, \rho^-] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho^+(r), \rho^-(r)) dr \quad (2.50)$$

şeklinde kullanılır. Burada $\varepsilon_{xc}(\rho^+, \rho^-)$, sırasıyla yukarı ve aşağı spinler için $\rho^+(r)$ ve $\rho^-(r)$ yoğunluklarına sahip homojen bir sistemin elektron başına değiştokuş-korelasyon enerjisidir.

Yerel yoğunluk yaklaşımının ve yerel spin yoğunluğu yaklaşımının uygun parametreler içermediğine dikkat etmelidir. Ayrıca, DFT küçük parametrelere sahip olmadığı için, farklı yaklaşımların doğruluğunun tamamen kuramsal bir analizi neredeyse imkansızdır. Bu nedenle, gerçek sistemlerde herhangi bir yaklaşımın değiştokuş-korelasyonpotansiyeline uygulanması, hesaplanan ve deneysel veriler arasındaki uyumu çok sık bir şekilde onaylamaktadır.

Kuantum mekaniksel çok parçacık sistemlerinde, makroskopik çok parçacık sistemleri ve atomik sistemler veya birçok atomdan oluşan yığımlar olmak üzere iki farklı çeşit problem vardır. Makroskopik sistemler $N \approx 10^{23}$ parçacık içerir ve N^{-1} veya $N^{-1/3}$ ölçeğinde meydana gelen etkiler önemsenmeyecek kadar küçüktür. $N, 10$ ile 100 aralığındaki atomlar ve yığımlar, N^{-1} ve $N^{-1/3}$ ölçeğindeki özelliklerin ihmal edilmesine izin vermez. Buna ek olarak, metallerde atom çevresindeki elektron yoğunluğu yavaş değişen bir mesafe fonksiyonu iken, elektron yoğunluğunda güçlü bir değişiklik serbest bir atomun veya yığın sınırlarında gözlenmektedir.

Sonlu sistemler için (atomlar ve yığımlar), yerel yoğunluk yaklaşımı yoluyla hesaplanan toplam enerjideki hata, genellikle %5 ile %8 arasındadır. Hidrojen atomu gibi basit bir sistem için bile, toplam enerji 1.0 Ry yerine 0.976 Ry olarak hesaplanmaktadır. Dolayısıyla, sonlu çok parçacık sistemlerinin durumu başka bir yaklaşım gerektirmektedir.

Metaller makroskopik çok parçacık sistemleri olduğu için, yerel yoğunluk yaklaşımının uygulanması, taban durum enerjisi ve elektron yoğunluğu için yeterli derecede iyi sonuçlar vermektedir.

DFT, Hartree-Fock-Slater yöntemiyle kıyaslandığında daha doğal bir şekilde değiştokuş ve korelasyon etkilerini içermektedir. Burada, değiştokuş-korelasyon potansiyeli V_{xc}

$$V_{xc}(r) = \beta(r_e)V_{GKS}(r) \quad (2.51)$$

şeklinde temsil edilebilir. Burada V_{GKS} Gaspar-Kohn-Sham potansiyelidir ve r_e ifadesi

$$r_e(r) = \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (2.52)$$

şekilde verilir. Bu parametre, büyüklük sırasına göre, parçacıkların potansiyel enerjisinin ortalama kinetik enerjilerine oranına karşılık gelir.

Denklem (2.51)'da, tüm korelasyon etkileri elektron yoğunluğuna bağlı olan $\beta(r_e)$ çarpanını içerirken, değiş tokuş etkilerini ise V_{GKS} içermektedir.

Wigner, orta elektron yoğunlukları için korelasyon enerjisinin, bir elektron gazının yüksek ve alçak yoğunluklarının limit değerleri arasındaki ara değer bulunmasıyla elde edilebileceğini öne sürmüştür ve ifade

$$\varepsilon_c = -0.88/r_e + 7.8 \quad (2.53)$$

şeklinde yazılmaktadır. Böyle bir ε_c ile

$$\beta_w(r_e) = 1 + \left[0.9604r_e(r_e + 5.85)/(r_e + 7.8)^2 \right] \quad (2.54)$$

ifadesi elde edilir.

Hedin ve Lundqvist, ε_c 'yi hesaplamak için'de verilen sonuçları kullanmışlardır ve

$$\beta_{HL}(r_e) = 1 + 0.0316r_e \ln(1 + 24.3/r_e) \quad (2.55)$$

ifadesini elde etmişlerdir.

ε_c için daha doğru parametrizasyon formülleri, Ceperly ve Alder'in Green-fonksiyonu Monte-Carlo sonuçlarının fit edilmesiyle rastgele faz yaklaşımı (RPA) sonuçlarının birleştirilmesiyle elde edilmiştir.

2.4.3. LDA+U

Anderson modelindeki [31] gibi elektronlar iki alt sisteme ayrılır. Birincisi lokalize olmuş d veya f elektronlarıdır ve bunlar için Coulomb d-d etkileşmesi ortalama alan

(Hartree-Fock) yaklaşımında olduğu gibi $\frac{1}{2}U\sum_{i \neq j} n_i n_j$ (n_i 'ler d-orbitalinin doluluk oranıdır) terimiyle dikkate alınmalıdır. İkincisi lokalize olmamış s, p elektronlarıdır ve orbitalden bağımsız bir-elektron potansiyeli (LDA) kullanılarak tanımlanabilir. Elektronlarının dalgalanmasıyla ilgili bir sistem olarak bir d iyonunu düşünelim. Eğer LDA ile verilen d elektronlarının toplam sayısı $N = \sum n_i$ 'nin bir fonksiyonu olarak d-d etkileşmelerinin Coulomb enerjisinin iyi bir yaklaşım olduğu farz edilirse, o zaman bu enerji için doğru formül $E = UN(N-1)/2$ şeklindedir. Bu açılım LDA toplam enerji fonksiyonundan çıkarılır ve Hubbard benzeri enerji bir terim ilave edilir (bir süredeki değişim ve küresel olmayan durumlarda ihmal edilir).
Sonuç olarak

$$E = E_{LDA} - UN(N-1)/2 + \frac{1}{2}U\sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (2.56)$$

şeklindeki fonksiyon elde edilir. ε_i orbital enerjileri, denklem (2.57) ile verilen ifadenin orbitalin doluluk oranı n_i 'ye göre türevi alınarak

$$\varepsilon_i = \partial E / \partial n_i = \varepsilon_{LDA} + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right) \quad (2.57)$$

şeklinde elde edilir. Bu basit bağıntı işgal edilmiş orbitaller ($n_i = 1$) için $-U/2$ ve işgal edilmeyen orbitaller ($n_i = 0$) için $U/2$ şeklinde LDA orbital enerjisine değişir. Benzer bir bağıntı, orbitale bağlı potansiyel için ($V_i(r) = \partial E / \partial n_i(r)$ burada varyasyon toplam yük yoğunluğu $n(r)$ üzerinden değil fakat özel bir i . orbitalin yük yoğunluğu $n_i(r)$ üzerinden alınır)

$$V_i(r) = V_{LDA}(r) + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right) \quad (2.58)$$

şeklinde bulunur.

Denklem (2.56) ile verilen LDA+ U orbitale bağlı potansiyeli, aralarında U Coulomb parametresine eşit enerji aralığı olan üst ve alt Hubbard bandlarını verir.

Fiziksel olarak gerekli olan şey, elektronik durumların atomik özelliklerinin büyük ölçüde yok olmadığı uzayda (atomik küreler) bölgelerin belirlenmesidir ki bu en azından d veya f elektronları için bir problem oluşturmaz. Bu atomik küreler içinde lokalize olmuş ortonormal bir baz $|inlm\sigma\rangle$ 'da açılabilir (i konumu gösterir, n başkuantumsayısı, l orbital kuantumsayısı, m manyetik kuantumsayısı ve σ spinişareti). Kesinlikle zorunlu olmasa da, yalnızca özel bir n -kabuğunun kısmen dolu olduğu genel bir durum ayrıntılarıyla verilecek. Yoğunluk matrisi

$$n_{mm'}^{\sigma} = -\frac{1}{\pi} \int_{E_f} \text{Im} G_{inlm, inlm'}^{\sigma}(E) dE \quad (2.59)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $G_{inlm, inlm'}^{\sigma}(E) = \langle inlm\sigma | (E - \hat{H})^{-1} | inlm'\sigma \rangle$ bu lokalize olmuş temsilde Green fonksiyonunun matris elemanlarıdır ve \hat{H} daha sonra tanımlanacaktır. Bu yoğunluk matrisi $\{n^{\sigma}\}$ 'nin elemanlarının terimlerine bağlı olarak genelleştirilmiş LDA+ U fonksiyoneli[33]

$$E^{LDA+U}[\rho^{\sigma}(r), \{n^{\sigma}\}] = E^{LSDA}[\rho^{\sigma}(r)] + E^U[\{n^{\sigma}\}] - E_{dc}[\{n^{\sigma}\}] \quad (2.60)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $\rho^{\sigma}(r)$ spin- σ elektronları için yük yoğunluğu ve $E^{LSDA}[\rho^{\sigma}(r)]$ standart LSDA (yerel spin-yoğunluk yaklaşımı) fonksiyonudur. Denklem (2.60) ile verilen eşitlik LSDA'nın orbital kutuplaşmalarının olmadığı durumda yeterli olduğunu ileri sürmektedir ve ikinci terim

$$E^U[\{n\}] = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \left\{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{mm'}^{\sigma} n_{m''m'''}^{-\sigma} - \left(\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle \right) n_{mm'}^{\sigma} n_{m''m'''}^{\sigma} \right\} \quad (2.61)$$

şeklinde yazılır. Burada V_{ee} , nl -elektronlarının arasındaki Coulomb etkileşimlerdir. Son olarak, denklem (2.60) ile verilen eşitlikteki son terim çift sayım için doğrudur ve (orbital kutuplaşmalarının olmadığı durumda, denklem (2.60) ile verilen eşitlik E^{LSDA} 'ya indirgenmelidir)

$$E_{dc}[\{n^\sigma\}] = \frac{1}{2}UN(N-1) - \frac{1}{2}J[N^\uparrow(N^\uparrow-1) + N^\downarrow(N^\downarrow-1)] \quad (2.62)$$

şeklinde verilir. Burada $N^\sigma = Tr(n_{mm'}^\sigma)$ ve $N = N^\uparrow + N^\downarrow$. U ve J Coulomb ve değiş-tokuş parametrelerini gösterir.

Genel LDA potansiyeline ek olarak, etkintek-parçacık Hamiltonyende kullanmak üzere etkintek-parçacık potansiyeli

$$\hat{H} = \hat{H}_{LSDA} + \sum_{mm'} |inlm\sigma\rangle V_{mm'}^\sigma \langle inlm'\sigma| \quad (2.63)$$

$$\begin{aligned} V_{mm'}^\sigma &= \sum_{\{m''\}} \{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m'' \rangle n_{m''m''}^{-\sigma} - (\langle m, m'' | V_{ee} | m', m'' \rangle \\ &- \langle m, m'' | V_{ee} | m'', m' \rangle) n_{m''m''}^\sigma \} - U \left(N - \frac{1}{2} \right) + J \left(N^\sigma - \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.64)$$

şeklinde bulunur.

V_{ee} 'ler belirlemek için kalan terimlerdir. Atomik küreler içinde bu etkileşmelerin yaygın olarak onların atomik doğasını koruduğunu kabul eden LDA+U metodunun ruhu tekrar ele alınacak. Bunun yanında, LSDA'nın kendisinin değerleri belirlemek için yeterli olduğu öne sürülür ki bu yöntem süper hücre LSDA yaklaşımı [33] olarak adlandırılır ve iyi test edilmiş bir yöntemdir. Yoğunluk matrisi $n_{mm'}^\sigma$ 'nin elemanları yerel olarak kısıtlı olmak zorundadır ve LSDA enerjisinin yoğunluk matrisinin değişimine göre ikinci türevi istenen etkileşmelere yer vermektedir. Daha ayrıntılı olarak, matris elemanları

$$\langle m, m'' | V_{ee} | m', m'' \rangle = \sum_k a_k(m, m', m'', m'') F^k \quad (2.65)$$

burada $0 \leq k \leq 2l$ ve

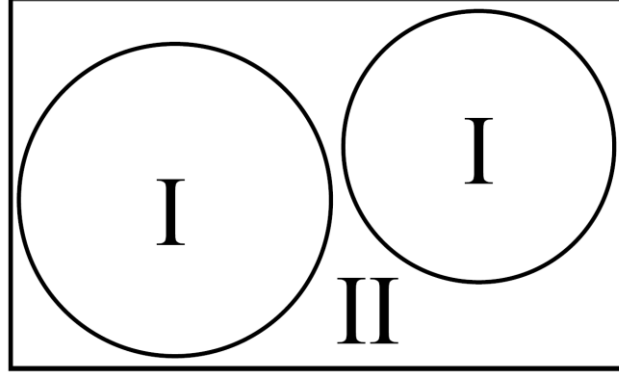
$$a_k(m, m', m'', m''') = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm | Y_{kq} | lm' \rangle \langle lm'' | Y_{kq}^* | lm''' \rangle \quad (2.66)$$

şeklinde olmak üzere karmaşık küresel harmonikler ve etkin Slater integralleri F^k 'nin [] terimlerinde ifade edilebilir. d elektronları için F^0 , F^2 ve F^4 'e ihtiyaç vardır ve bunlar 3d elektronları için iyi bir doğrulukla F^2/F^4 oranının ≈ 0.625 şeklinde bir sabit olduğu yerde $U = F^0$ ve $J = (F^2 + F^4)/14$ aracılığı ile LSDA süper hücre yöntemlerinden elde edilen U ve J Coulomb ve Stoner parametreleri ile bağlantılı olabilir. (f elektronları için uygun ifade $J = (286F^2 + 195F^4 + 250F^6)/6435$ şeklindedir.) Denklem (2.63) ile verilen LDA+U Hamiltonyenindeki izdüşüm operatörünün varlığı nedeniyle, en basit hesaplama şeması olarak örneğin LMTO'lar (doğrusal muffin-tin orbitalleri) gibi atomik-orbital-tipi basit setler kullanılacaktır. Ancak, yerel orbitalleri (f orbitalleri) tanımlanır tanımlanmaz denklem (2.63) ile verilen Hamiltonyen basit bir küme örneğin sözde potansiyel yöntemleri gibi düzlem dalgaların kullanıldığı şemalarda bile gerçekleştirilebilir.

2.5. LAPW Metodu

Doğrusal artırılmış düzlem dalga (LAPW) metodu, kristaller için elektronik yapı hesaplamalarında kullanılan en doğru metodlar arasında yer almaktadır. Bu metod korelasyon ve karşılıklı değişim işlemlerinde yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanır ve örnek olarak lokal spin yoğunluk fonksiyon tahminlerini (LSDA) kullanır. LSDA potansiyellerinin birkaç literatür de yer alır, ancak yaygın eğim tahminlerini (GGA) kullanan yeni geliştirmeler daha çok var. Valens durumlarında birbiriyle bağlantılı etkiler ya ölçekli bağıntılı işlemlere ya da spin-orbital eşleşmesi içeren ikinci farklı bir metoda dahil olur. Çekirdek durumları göreceli olarak işlem görmektedir[32].

Çoğu “enerji-band metodları” gibi, LAPW metodu da alan durum yoğunluğu için kurulan Kohn-Sham denklemlerini, toplam enerjiyi ve bir çoklu- elektron sisteminin değişen değerlerini (enerji bantlarını) çözen bir yöntemdir ki bunu özellikle bu problem için değiştirilmiş temel bir seti başlatarak gerçekleştirilir.



Şekil 2.2. Birim hücrenin atomik küreler (I) ve ara bölge (II) şeklinde bölünmesi.

Birim hücreyi ayırarak bu uyarılma tarafından başarılan atomik üst üste değil atomik yerlere ortaya koyulan küreler ve (II) Bir aynı atomik bölgesi. İki bölgeler türünün içinde farklı temel setler kullanılır:

1-) Radyal $Y_{lm}(r)$ fonksiyonu süreli dengelerin doğrusal birleşimi olan yarıçap R_c 'nin iç atomik küresi olan t kullanılır.

$$\phi_{km} = \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} u_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.67)$$

2-) Bu iki fonksiyon doğrusal bir bileşimi radyal fonksiyonun doğrusallığını oluşturur.

$$\phi_{km} = \frac{1}{\sqrt{w}} e^{ik_n r} \quad (2.68)$$

Burada $kn=k+Kn$; Kn karşılıklı kafes vektörleri olan ve k ilk Brillouin bölgesinin içindeki dalga vektörüdür.

Çözümler Kohn-Sham denklemleri ile bu birleştirilmiş LAPW setinin içinde genişlediği çizgisel varyasyon yöntemine göre;

$$\psi_k = \sum_n c_n \phi_{kn} \quad (2.69)$$

Ve C_n katsayıları değişim ilkesi tarafından kararlı kabul edilir. Bu temel seti yakınlaması kontrol edilen her Kestirme yol parametresi $R_{mtKmax} = 6 - 9$, burada R_{mt} birim hücredeki atomik en küçük hücre birimi ve K_{max} büyüklük En genişliğinin K vektörüdür.

2.6. Jenerik DFT Programı için Akış Şeması

1. Molekülün toplam yükünü ve atomların konumlarını belirtir
2. Bir temel set seçin; bu izinleri SCF hesaplamaları için kullanılması
3. fonksiyonellerin sayısal entegrasyonu için kılavuz noktaları ve ağırlıklar tanımlama.
4. ρ ve $\rho^{1/3}$ genişlemesi için yardımcı olarak setler tanımlama
5. Hamilton Yapı çekirdek içi tekelektron matris elemanları.
6. Hamilton Diagonalize çekirdek-orbitallerinin bir başlangıç tahmini elde etmek için matris önce çalışmada yoğunluk yapı;
7. Şeklinde yoğunluk matrisi, yoğunluk fonksiyonları ve Coulomb ve değişim terim.
8. Oluşturmak etkili ortalama alanda değişim-korelasyon terim (SCF durumda, herhangi birlişki düzeltmek kullanılabilir) dahil (Fock) operatörü.
9. LCAO katsayıları C matris için Çözüm seküler denklemi
10. Şeklinde yeni bir yoğunluk ve yoğunluk fonksiyon matris
11. Elektronik enerjiyi hesaplamada

$$E = \sum_{\mu\nu} \mu\nu + \sum_k J_k + \left(K_{or} E_{xc}(\rho, \Delta\rho, \rho^{1/3}) \right)$$

3. BÖLÜM

WIEN2k Programı

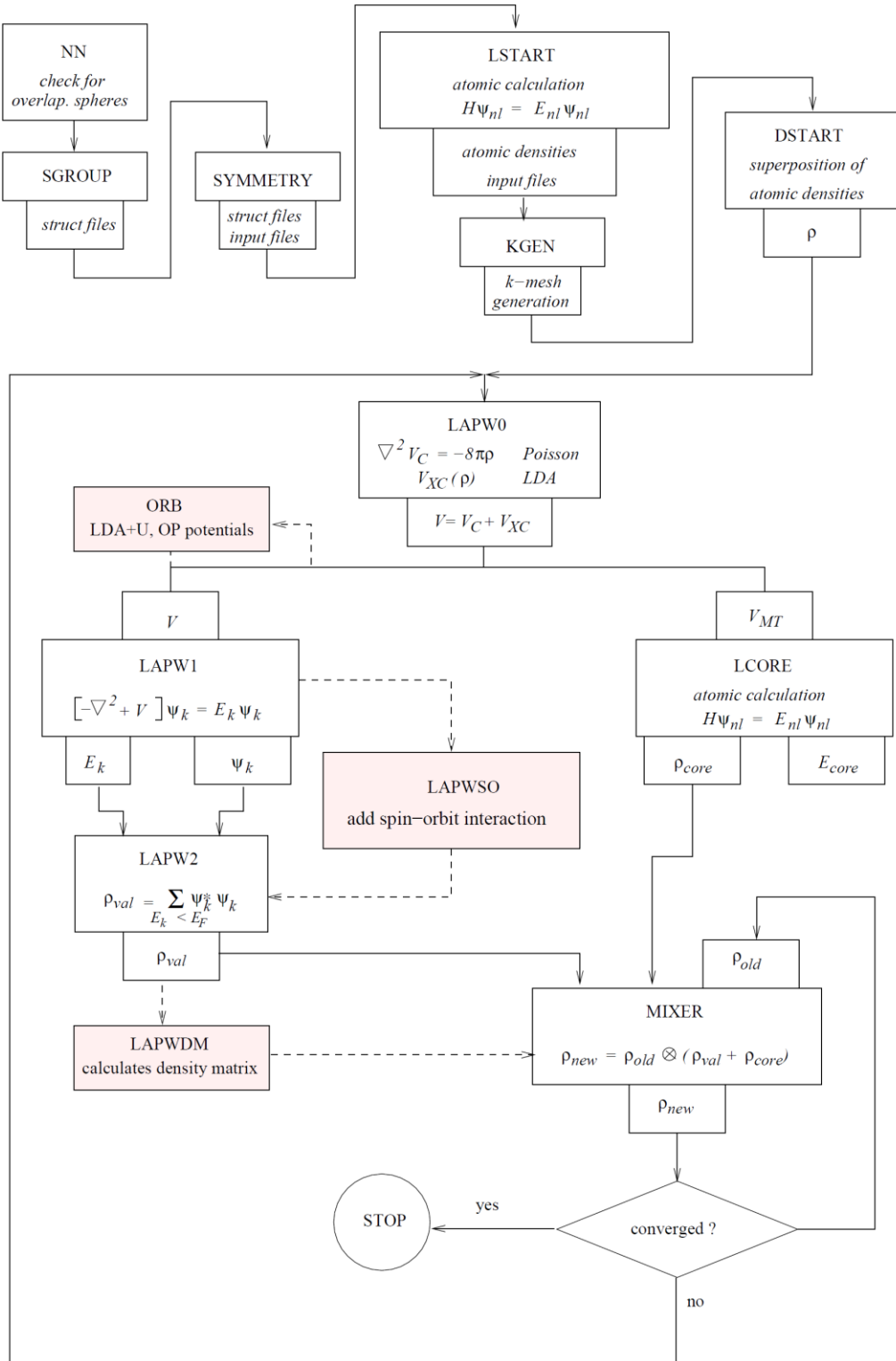
WIEN2k paket programı, birbirleri ile c kodları ile bağılı bağımsız programlardan oluşur. Bu farklı programların WIEN2k paket programı altında kullanımı ve akış diyagramı şekil 3.1.'de verilmiştir. Akış diyagramındaki programlar aşağıda açıklanmıştır:

3.1. NN (Nearest Deighbor Distances)

Bu program, birim hücredeki atomik konumların bulunduğu “case.struct” dosyasını kullanarak bütün atomların en yakın komşu uzaklıklarını hesaplar ve ilgili atomik kürelerin çakışıp çakışmadıklarını kontrol eder. Çakışma durumunda kullanıcıya ekranda uyarı verir. Ayrıca bu program kullanıcı tarafından programa girilen f sayısını kullanarak en yakın komşu uzaklığının f katı mesafeye kadar bir sonraki en yakın komşu uzaklıklarını hesaplar ve bu bilgileri “case.outputnn” dosyasına yazar. Negatif f değerleri için sadece özdeş olmayan atomlar için uzaklıklar yazılır.

3.2. SGROUP

Bu program “case.struct” dosyasındaki örgü tipi, örgü sabitleri ve atomik konumları kullanarak kristal yapının uzay grubunu ve özdeş olmayan atomların nokta grubunu belirler. uzay grubu olmayan eşdeğer atomların tüm nokta gruplarını belirler. Bu program ayrıca mümkün olan daha küçük birim hücreleri bularak birim hücrenin başlangıç noktasını kaydırır ve yeni “case.struct sgroup” dosyasını oluşturur.



Şekil 3.1 WIEN2k programının akış diyagramı.

3.3. SYMMETRY

Bu program “case.struct” dosyasındaki örgü tipi ve atomik konumları kullanır. NSYM parametresi sıfır olarak ayarlanmış ise program uzay grubu simetri operatörlerini üretir ve “case.struct st” dosyasına bu bilgileri yazar. NSYM> 0 durumunda program üretilen simetri operatörleri ile mevcut simetri operatörlerini karşılaştırır ve uyumsuzluk olması durumunda uyarı verilir. Buna ek olarak her bir atomik konumun nokta grubu belirlenir.

3.4. LSTART

Lstart, relativistik atomik LSDA kodudur. Bu program Hartree atomik birimini kullanır, fakat enerji değerleri tüm çıkış dosyalarına Rydberg birimine çevrilerek yazılır. Lstart programı, SCF hesaplamaları için başlangıç yoğunluğunu oluşturan dstart programı tarafından kullanılan atomik yoğunlukları ve SCF hesaplamaları için gerekli in0, in1, inc ve inm uzantılı giriş dosyalarını kullanır.

3.5 KGEN

Bu program, değiştirilmiş tetrahedron integrasyon şemasında kullanılabilir özel bir nokta gridinde indirgenemez Brillouin bölgesindeki (IBZ) k örgüsünü oluşturur. kgen programı kullanıcıdan Brillouin bölgesindeki (BZ) toplam k sayısını ister. Kgen programı ayrıca, simetrisinin uygun olduğu durumlarda k örgüsünün yüksek simetri doğrultularından kaydırılıp kaydırılmayacağını kullanıcıya arayüz vasıtası ile sorar. “case.klist” dosyası lapw1 programı tarafından, “case.kgen” dosyası ise tetra ve lapw2 programları tarafından kullanılır. EF anahtarı TETRA olarak ayarlanırsa k uzayı integrasyonu için tetrahedron yöntemi kullanılır.

3.6 DSTART

Bu program, Lstart programı tarafından oluşturulan atomik yoğunlukların üst üste gelmesi ile oluşturulan “case.clmsum” başlangıç kristal yük yoğunluğunu oluşturur. Örgü harmoniklerinin LM değerleri ve iç yük yoğunluğunun Fourier katsayıları hakkındaki bilgiler “case.in1” ve “case.in2” dosyalarından alınır. Hesaplamaların spim polarize olduğu durumlarda spin yukarı ve spin aşağı yük yoğunluklarının her ikisi için de çalıştırılmalıdır.

3.7 LAPW0

lapw0 kodu, toplam elektron yoğunluğunu kullanarak değiş tokuş korelasyon potansiyeli ve Coulomb potansiyelininden oluşan toplam potansiyeli hesaplar. Program küresel kısmı üreterek “case.vsp” dosyasına, küresel olmayan kısmı ise “case.vns” dosyasına yazar. Spin polarize sistemler için spin yoğunlukları “case.clmup” ve “case.clmdn” şeklinde iki dosya ile ikişer potansiyel dosyası oluşturulur. Bu dosyalar “case.vspup”, “case.vnsup”, “case.vspdn” ve “case.vnsdn” şeklindedir.

3.8 ORB

orb kodu, orbital kuantum sayılarına (l , m) bağlı olan ve sadece atomik kürelerin içinde sıfırdan farklı potansiyeller gibi orbitale bağlı potansiyelleri hesaplar. Potansiyelin yarıçap vektöründen bağımsız olduğu kabul edilmiş ve lapwdm kodu ile hesaplanan yoğunluk matrisine ihtiyaç duyar. Fark Fourier potansiyelleri program içine dahil edilmiştir.

3.9 LAPW1

lapw1 kodu, Hamiltonian ve çakışma matrisini kurar ve köşegenleştirme ile bulunan özdeğerleri ve özvektörleri bularak “case.vector” dosyasına yazar. Bunun yanında standart LAPW baz seti ve APW+lo yöntemi de WIEN2k programında desteklenir ve baz setleri en yüksek verimliliği sağlamak için karıştırılabilir. “case.vns” dosyası mevcut ise tam potansiyel hesaplaması yapılır. Hamilton ve çakışma matris elemanlarının karmaşık sayılardan oluşan tersleme simetrisi olmayan kristal yapılar için lap2c kodu ile bağlantılı olarak lapw1c kodu kullanılmalıdır.

3.10 LAPWSO

lapwso kodu, ikinci varyasyon prosedüründe spin-yörünge (SO) çiflenimini içerir ve skalar relativistik dalgafonksiyonlarını kullanarak lapw1 kodunun bulduğu “case.vektirso” dosyasında saklanan özdeğerleri ve özvektörleri hesaplar. SO çiflenimi, skalar relativistik öz durumların uzayında köşegenleştirildiği için küçük olmak zorundadır. Spin-yörünge etkisinin büyük olduğu durumlarda “case.in1” dosyasındaki EMAX parametresini arttırarak lapw1 kodundan daha fazla öz durumların hesaba katılması gerekli olabilir.

3.11 LAPW2

lapw2 programı “case.energy” ve “case.vector” dosyalarını kullanır ve Fermi enerjisini ve her k vektörü ve işgal edilen her durum için elektronik yük yoğunluklarını hesaplar. Daha sonra atomik kürelerin içindeki kısmi yükler integrasyon yapılarak elde edilir. Ayrıca çekirdek kuvvetlerine Pulay düzeltmeleri yapılır. Tersleme simetrisi bulunmayan sistemleri için lapw2c programı kullanılır. Her durum ve k vektörü için kısmi yükler “case.help031”, “case.help032” gibi dosyalara yazılır. Tercihen –qtl anahtarı kullanılarak bu kısmi yükler “case.qtl” dosyasına da yazdırılabilir. Meta-GGA hesaplamaları için enerji yoğunlukları “case.vrepval” dosyasına yazılır. Band yapısı çizimleri için kısmi yükleri elde etmek için –band seçeneği kullanılır.

3.12 SUMPARA

Sumpara, WIEN2k programı paralel çalıştırıldığında farklı paralel işlemler ile elde edilen yoğunlukları ve nicelikleri birleştirir.

3.13 LAPWDM

lapwdm programı, orb kodunda üretilen orbital bağımlı potansiyeller için gererken yoğunluk matrisini hesaplar. Ayrıca ince yapı alanına dipol ve orbital katkısını ve orbital momentini hesaplar. Spin-yörünge çiflenim işlemcisine benzer olan X operatörünün ortalama değerini de hesaplar. Atomik kürelerin içinde sıfırdan farklılık olmalıdır ve radyal ve açısız iki operatörün çarpımı şeklinde yazılabilir.

3.14 LCORE

lcore kodu, rölativistik LSDA atomik kodunun değiştirilmesi ile yazılmıştır. Potansiyelin küresel kısmı için kor durumlarını hesaplar. Bu programın çalışması sonucunda kor özdeğerleri, kor yoğunluklarının bulunduğu “case.clmcor” dosyası ve atomik kuvvetlere kor katkısı elde edilir.

3.15 MIXER

mixer kodu, kor, yarı kor ve valans durumlarının elektron yoğunluklarını toplayarak yeni

toplam yoğunluğu oluşturur. Yoğunlukların uygun normalizasyonu kontrol edilir ve ara bölgedeki sabit yük yoğunluğunun eklenmesi ile daha iyi hale getirilir. İyi bilindiği gibi yeni yoğunlukların basitçe alınması SCF iterasyonunda kararsızlığa yol açar. Bu nedenle SCF döngülerini kararlı hale getirmek gereklidir. WIEN2k programında bunu yapmak için çıkış yoğunluğu ile eski giriş yoğunluğu bir sonraki iterasyonda kullanılacak yeni yoğunluğu elde etmek için karıştırılır.

3.16 TETRA

Bu program, geliştirilmiş tetrahedron yöntemi ile toplam ve kısmi durum yoğunluklarını (DOS) hesaplar. Tetrahedron yöntemi sadece bir k noktası için çalışmaz ve tetra programı otomatik olarak Gaussian genişleme düzenine geçer. lpw2 kodu tarafından üretilen “case.qtl” dosyasındaki kısmi yükleri kullanarak durum yoğunluklarını (DOS) üretir.

3.17 QTL

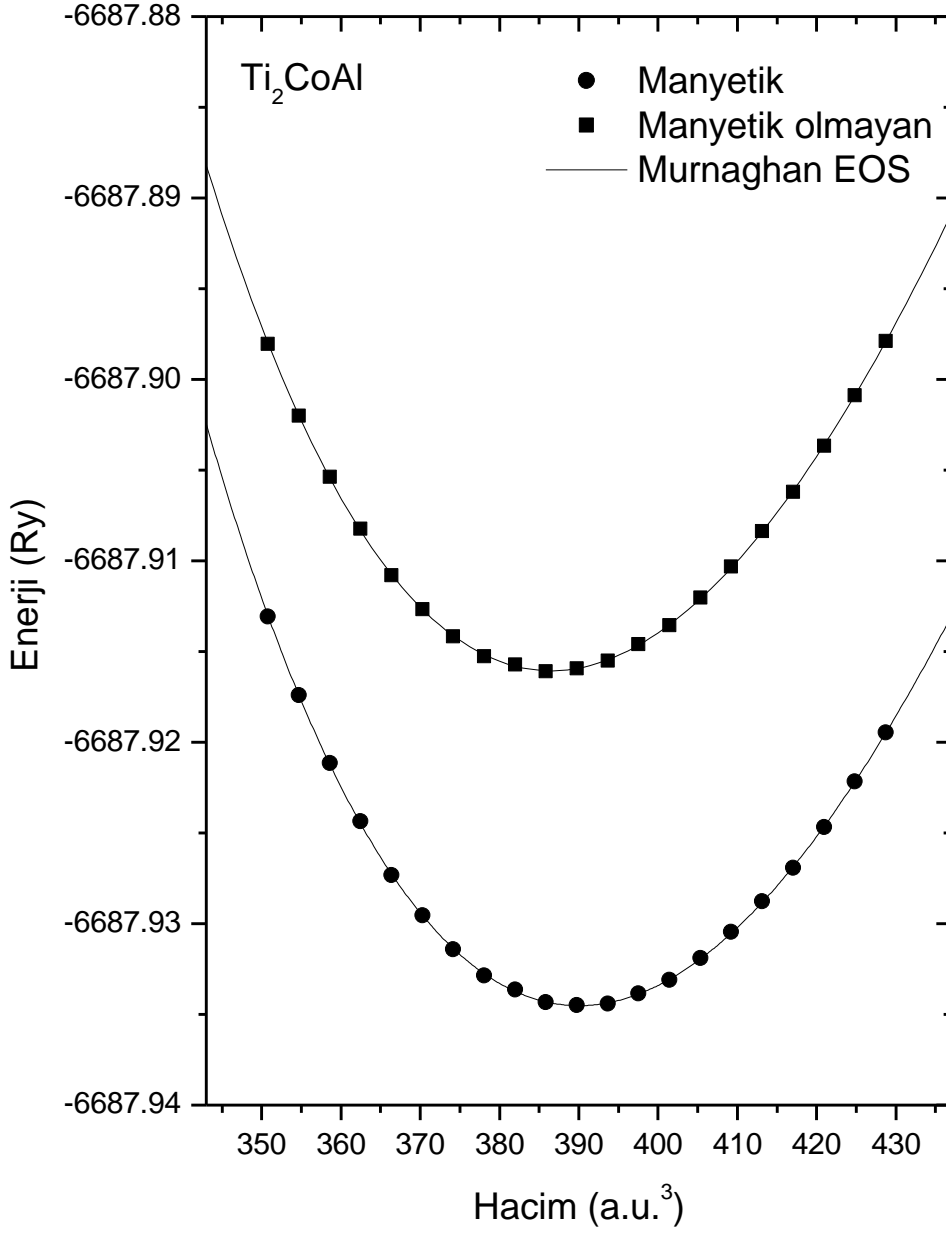
qtl programı, seçilen atomlar için ayrı ayrı ve toplam durum yoğunluklarının hesaplanması için giriş bilgilerini oluşturur. Program lapw2 –qtl gibi benzer verileri sağlamakla beraber ilave seçeneklere de izin verir. Özellikle $p_{1/2}$, $p_{3/2}$, $d_{3/2}$, $d_{5/2}$, $f_{5/2}$, $f_{7/2}$ rölativistik durumları, döndürülen koordinat sistemindeki durumlar ve f durumları için durum yoğunluklarının hesaplanmasını destekler. Qtl kodu ayrıca popülasyon matrisini de hesaplar.

4. BÖLÜM

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Elektronik yapı hesaplamaları, öz uyumlu FPLAPW yöntemini [27] içeren WIEN2K programı [32] ile yapılmıştır. Değiş tokuş korelasyon düzeltmesi için Perdew-Burke-Ernzerhof genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) [33,34] kullanılmıştır. Bu yöntemde uzay, atomları temsil eden küreler ve ara bölgedeki boşluklar olarak ikiye ayrılmıştır. Baz fonksiyonları, kürenin içinde küresel harmoniklere bağlı olarak boşluklarda ise Fourier açılımı olarak alınmıştır. Küre şeklinde düşünülen atomların yarıçapları hesaplamalarda Ti ve Co için 2.5 a.u., Al için ise 2.1 a.u. alınmıştır. Baz setlerinin yakınsaması kesme parametresi $R_{mt}K_{max}=7$ ile kontrol edilmiştir. Burada R_{mt} en küçük atomik yarıçap, K_{max} ise düzlem dalga açılımında en büyük ters örgü vektörüdür. Yük yoğunluğu Fourier açılımındaki en büyük vektör (G_{max}) 12 olarak alınmıştır. Valans ve kor durumlarını ayıran kesme enerjisi -6 Ry olarak alınmıştır. Öz uyum döngülerinde yük yakınsaması 0.0001e olarak seçilmiştir. Hesaplamalarda spin yörünge etkileşimleri ihmal edilmiştir. Brillouin bölgesi integrasyonu için her öz uyum döngüsünde yük yoğunluğunu oluşturma amacıyla indirgenemez bölgedeki 72 tane özel k noktası alınarak tetrahedrom yöntemi [32] kullanılmıştır. Brillouin bölgesinin tamamındaki k noktası sayısı ise 2000'dir.

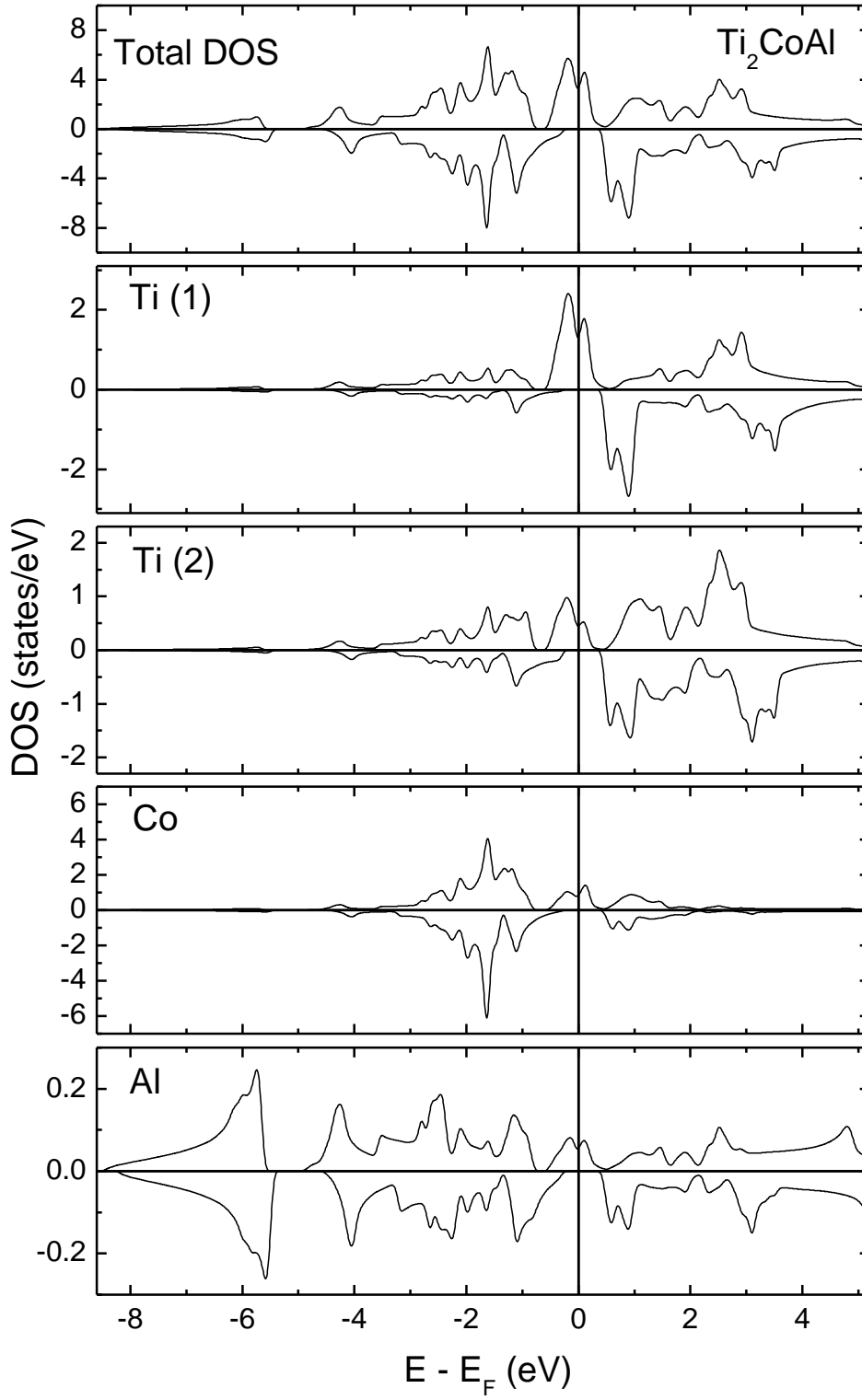
Ti₂CoAl bileşiğinin taban durumu özellikleri, hacme bağlı olarak hesaplanan toplam enerji değerlerini Murnaghan durum eşitliğine [35] fit edilerek bulunmuştur. CuHg₂Ti-tipi kristal yapı için hacme bağlı toplam enerjinin değişimi manyetik ve manyetik



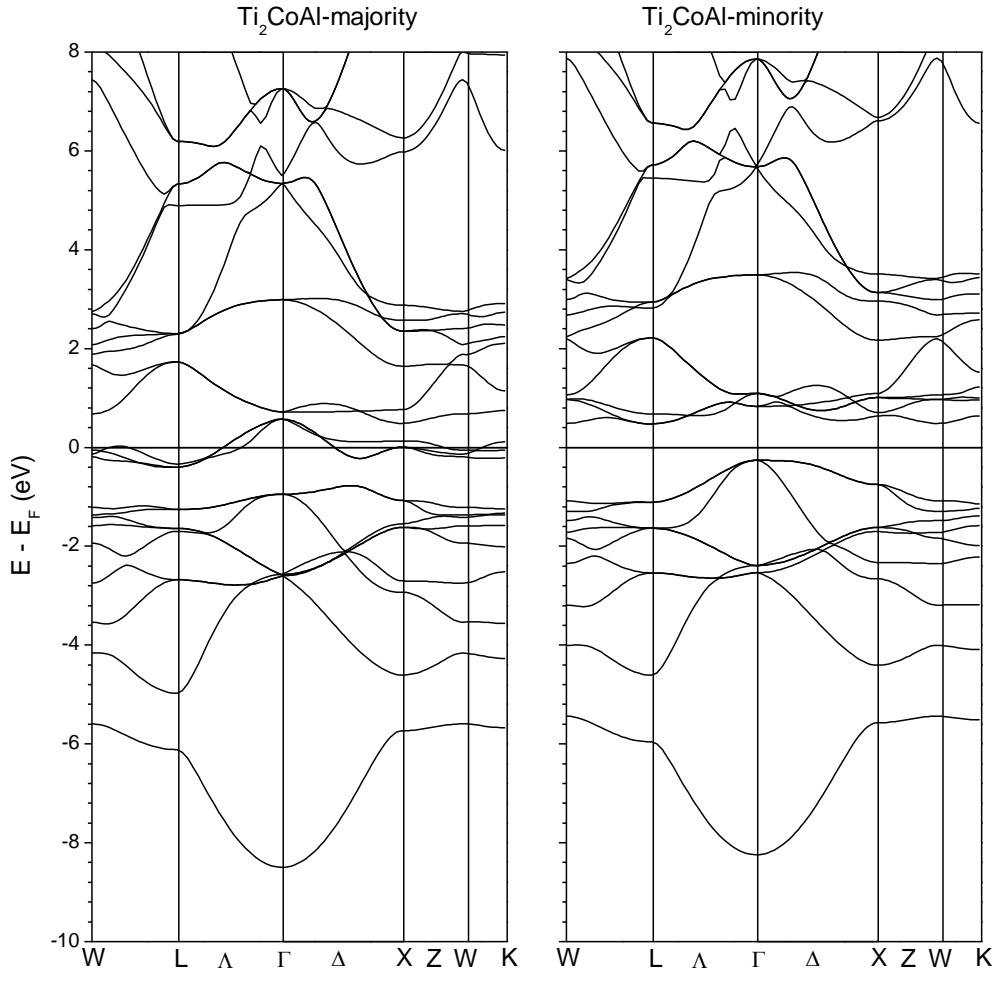
Şekil 4.1. Ti₂CoAl Heusler bileşiği için hacim optimizasyonu.

olmayan durum için şekil 4.1’de görülmektedir. Hesaplanan örgü parametresi (a), bulk modülü (B) ve bulk modülünün birinci türevi (B’) değerleri sırası ile 6.14 Å, 134.134GPa ve 3.929 olarak bulunmuştur. Şekil 4.1’den görüleceği gibi manyetik durum daha karardır. Bulunan değerlerin karşılaştırılabileceği herhangi bir deneysel veya teorik sonuç literatürde bulunmamaktadır.

Spin polarize toplam durum yoğunluğu ve atomlara ait durum yoğunlukları kararlı örgü sabiti için şekil 4.2’de görülmektedir. Hesaplanan toplam manyetik moment $2 \mu_B$ olarak bulunmuştur. Ti(1), Ti(2), Co ve Al atomları için manyetik moment değerleri sırası ile $1.076 \mu_B$, $0.580 \mu_B$, $-0.196 \mu_B$ ve $0.002 \mu_B$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan manyetik moment değerinin tam sayı olması yarı metalik durumun kararlı olduğunu göstermektedir. Ti atomlarının manyetik moment değerlerinin farklı olması bu atomların etrafındaki atomik düzenlenmenin farklı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.2’den görüleceği gibi yukarı spin bandı metalik, aşağı spin bandı ise yarıiletkenidir. Aşağı spin bandında Fermi seviyesinde enerji aralığı görülmektedir. Aşağı spin bandında valans bandının en üst seviyesi -0.17 eV ’da, iletim bandının en düşük seviyesi ise 0.32 eV ’dadır. Böylece aşağı spin bandı için Fermi enerjisi civarındaki enerji aralığı 0.49 eV olur. Ti_2CoAl Heusler bileşiği için bulunan bu enerji aralığı değeri Co_2TiAl ve Co_2TiSn Heusler bileşikleri için bulunan değere yakındır [36]. Aşağı spin bandında görülen enerji aralığı Fermi seviyesinde %100 spin polarizasyonuna neden olur. Bu da Ti_2CoAl Heusler bileşiğinin yarı metal olduğunu göstermektedir. Aşağı spin bandında, Fermi seviyesi yakınlarındaki toplam durum yoğunluğuna Co-d, Ti(1)-d ve Ti(2)-d elektronlarının katkısı daha fazladır. Co atomunun durum yoğunluğu genellikle Fermi enerjisinin altında görülmekte ve bu bölgede toplam durum yoğunluğuna başlıca katkı Co atomundan gelmektedir. Ti(1) ve Ti(2) atomlarının aşağı band durum yoğunlukları çoğunlukla Fermi enerjisinin üstündedir. -8.5 eV ile -5 eV arasındaki enerji bölgesindeki durum yoğunlukları çoğunlukla Al atomunun s elektronlarından kaynaklanmaktadır.

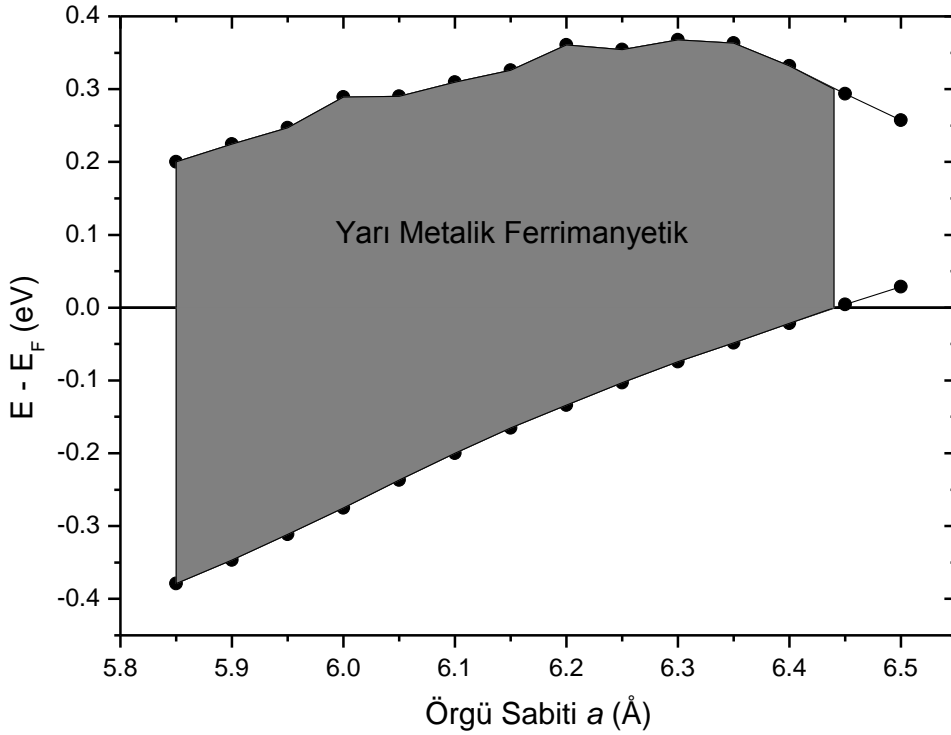


Şekil 4.2. Spin polarize durum yoğunlukları.



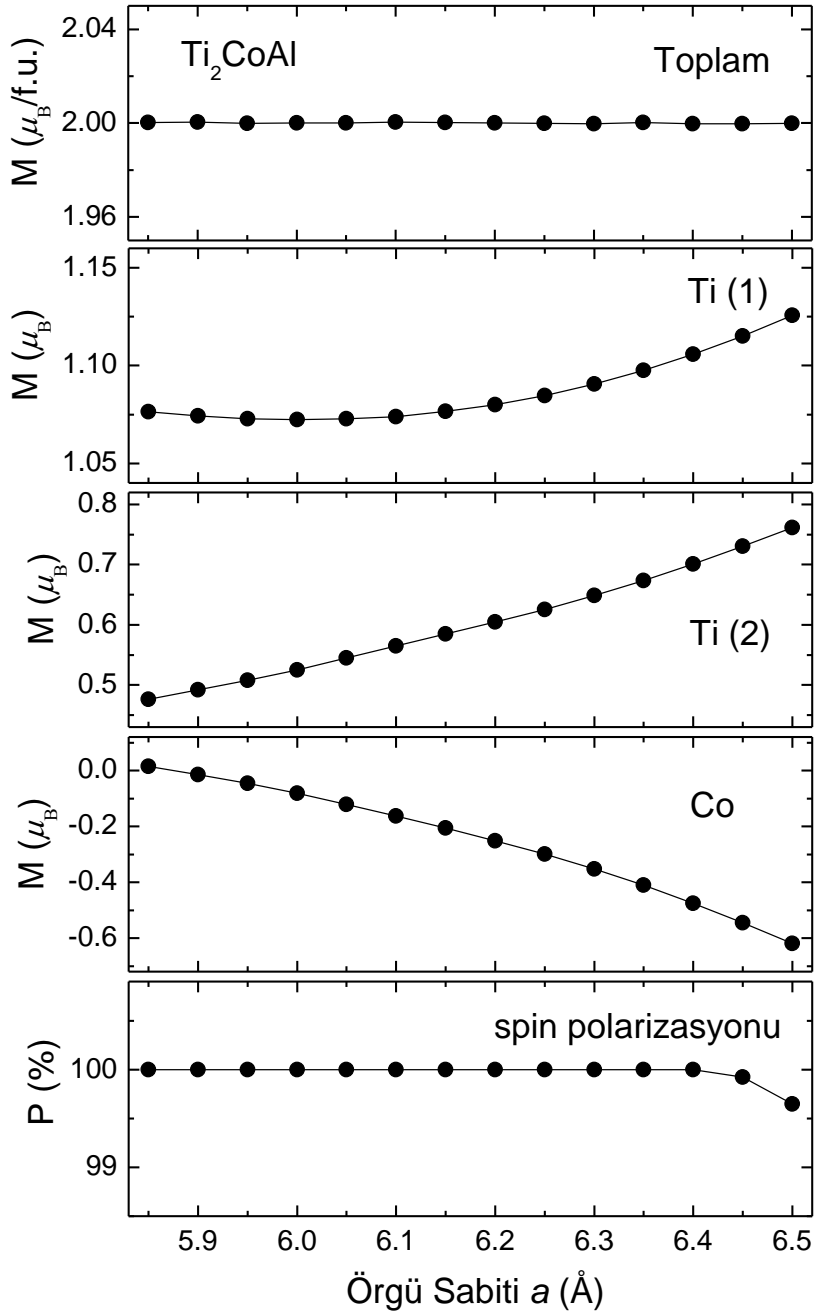
Şekil 4.3. Ti_2CoAl Heusler bileşiği için yukarı ve aşağı spin band yapıları.

Ti_2CoAl Heusler bileşiği için yukarı ve aşağı spin band yapıları şekil 4.3'te çizilmiştir. Yukarı spin band yapısı Fermi düzeyi ile kesiştiğinden dolayı yukarı spin bandı metalik yapıdadır. Aşağı spin bandı ise Fermi düzeyinde enerji aralığına sahiptir. Enerji aralığının genişliği, Γ noktasındaki dolu bandın en yüksek enerjisi ile L noktasındaki boş bandın en düşük enerjisinden hesaplanabilir. Fermi seviyesi, aşağı spin valans bandının en yüksek enerjisinin 0.17 eV üstündedir. Bu nedenle, spin değişim aralığı (spin-flip gap) olarak bilinen, aşağı spin bandı elektronlarını, valans bandının en yüksek enerjisinden yukarı spin Fermi enerjisine çıkarmak için gerekli en düşük enerji 0.17 eV olur. Sıfırdan farklı bu değer Ti_2CoAl Heusler bileşiğinin gerçek yarı metalik ferrimanyet olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4. Yarı metalik durumun örgü sabitine göre değişimi.

Yarı metalik durumun örgü sabitine göre değişimini incelemek için 5.85 Å ile 6.5Å aralığında hesaplamalar tekrar yapılmıştır. Şekil 4.4'de görüleceği gibi Ti_2CoAl Heusler bileşiği 5.85 Å ve 6.44 Å aralığında yarı metalik özelliği korumaktadır. Böylece örgü sabitindeki değişimin yarı metalik özelliği kuvvetli bir şekilde etkilemediği görülmüştür.



Şekil 4.5. Manyetik momentlerin ve polarizasyonun örgü sabitine göre değişimi.

Şekil 4.5, hesaplanan manyetik moment değerlerinin ve polarizasyonun örgü sabitine bağlı olarak değişimini göstermektedir. Hesaplanan toplam manyetik moment değeri tüm örgü sabiti değerleri için $2 \mu_B$ olarak bulunmuştur. Örgü sabiti arttıkça, Ti(1) ve Ti(2) atomları için

hesaplanan manyetik moment değerleri artmakta, Co atomuna ait manyetik moment değerleri ise azalmaktadır. Şekil 4.5'den Ti_2CoAl Heusler bileşiğinin tüm örgü sabitleri için ferrimanyetik olduğu ve 5.85 Å ile 6.5 Å aralığında ise yarı metalik olduğu ortaya konulmuştur. Sonuç olarak bu tez çalışmasında yapılan tüm hesaplamalardan Ti_2CoAl Heusler bileşiğinin spintronik uygulamalar için uygun özelliklere sahip olduğu ortaya konmuŐtur. Elde edilen veriler uluslar arası hakemli bir dergide yayınlanmıŐtır [37].

KAYNAKLAR

1. Victor, A., Bruce, H., Alexonder, Y., Electronic Structure and Magneto-Optical Properties of Solids, s. 6, Kluwer Academic Publishers, USA, 2004.
2. de Groot, R. A., Mueller, F. M., van Engen, P. G., Buschow, K. H. J., New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, Physical Review Letters, 50, 2024-2027, 1983.
3. de Groot, R.A., Buschow, K. H. J., Recent Developments In Half-Metallic Magnetism, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1377, 54-57, 1986.
4. Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., von Molnar, S., Roukes, M. L., Chtchelkanova, A. Y., Treger, D. M., Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision For The Future, Science, 294, 1488-1495, 2001.
5. Žutić, I, Fabian, J., Das Sarma, S., Spintronics: Fundamentals and Applications, Reviews of Modern Physics, 76, 323-410, 2004.
6. Chen, X.-Q., Podloucky, R., Rogl, P., *Ab initio* Prediction of Half-Metallic Properties for The Ferromagnetic Heusler Alloys Co_2MSi ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$), Journal of Applied Physics, 100, 113901-113905, 2006.
7. Özdoğan, K., Galanakis, I., Şasıoğlu, E., Aktaş, B., Defects-Driven Appearance of Half-Metallic Ferrimagnetism in Co–Mn-Based Heusler Alloys, Solid State Communications, 142, 492-497, 2007.
8. Kandpal, H. C., Fecher, G. H., Felser, C., Calculated Electronic and Magnetic Properties of The Half-Metallic Transition Metal Based Heusler Compounds, Journal of Applied Physics, 40, 1507, 2007.
9. Liu, G. D., Dai, X. F., Lui, H. Y., Chen, J. L., Li, Y. X., Xiao, G., Wu, G. H., Mn_2CoZ ($Z=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$) Compounds: Structural, Electronic, and Magnetic Properties, Physical Review B, 77, 14424-14436, 2008.
10. Özdoğan, K., Galanakis, I., First-Principles Electronic and Magnetic Properties of The Half-Metallic Antiferromagnet [Cr₂MnSb](#), Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321, 34-36, 2009.
11. Sharma, V., Solanki, A. K., Kashyap, A., Electronic, Magnetic and Transport Properties of Co_2TiZ ($Z=\text{Si}, \text{Ge}$ and Sn): A First-Principle Study, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322, 2922-2928, 2010.

12. Szotek, Z., Temmerman, W. M., Svane, A., Petit, L., Stocks, G. M., Winter, H., Half-Metallic Transition Metal Oxides, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272-276, 1816-1817, 2004.
13. Song, W., Wang, J., Wu, Z., Half Metallic Properties of $\text{Sr}_2\text{CuOsO}_6$, Chemical Physics Letters, 482, 246-248, 2009.
14. Lv, S., Li, H., Han, D., Wu, Z., Liu, X., Meng, J., A Better Ferrimagnetic Half-Metal $\text{LuCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$: Predicted From First-Principles Investigation, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 323, 416-421, 2011.
15. Zhang, Y., Liu, W., Niu, H., Half-Metallic Ferromagnetism In Cr-Doped Al_p-Density Functional Calculations, Solid State Communication, 145, 590-593, 2008.
16. Saeed, Y., Nazir, S., Shaukat, A., Reshak, A. H., *Ab-initio* Calculations of Co-Based Diluted Magnetic Semiconductors $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{X}$ (X=S, Se, Te), Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322, 3214-3222, 2010.
17. Galanakis, I., Mavropoulos, P., Zinc-Blende Compounds of Transition Elements With N, P, As, Sb, S, Se, and Te as Half-Metallic Systems, Physical Review B, 67, 104417-104425, 2003.
18. Xu, Y. Q., Liu, B. G., Pettifor, D. G., Half-Metallic Ferromagnetism of MnBi in the Zincblende Phase, Physica B, 1117, 323-333, 2003.
19. Yao, K. L., Gao, G. Y., Liu, Z. L., Zhu, L., Li, Y. L., Half-Metallic Ferromagnetic Semiconductors Of V- And Cr-Doped CdTe Studied From First-Principles Pseudopotential Calculations, Physica B, 366, 62-66, 2005.
20. Ge, X.-F., Zhang, Y.-M., First-Principles Study of Half-Metallic Ferromagnetism in $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}$, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321, 198-202, 2009.
21. Heusler, Fr., Uber magnetische Manganlegierungen, Verh. Deutsch., Phys. Ges., 5 , 219, 1903.
22. Xing, N., Li, H., Dong, J., Long, R., Zhang, C., First-Principle Prediction of Half-Metallic Ferrimagnetism of The Heusler Alloys Mn_2CoZ (Z = Al, Ga, Si, Ge) With A High-Ordered Structure, Computational Material Science, 42, 600-605, 2008.
23. Luo, H., Zhu, Z., Liu, G., Xu, S., Wu, G., Liu, H., Qu, J., Li, Y., Prediction of Half-Metallic Properties for The Heusler Alloys Mn_2CrZ (Z=Al, Ga, Si, Ge, Sb): A first-principles study, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320, 420-428, 2008.

24. Xing, N., Gong, Y., Zhang, W., Dong, J., Li, H., First-Principle Prediction of Half-Metallic Properties for The Heusler Alloys V_2YSb ($Y = Cr, Mn, Fe, Co$), Computational Material Science, 45, 489-493, 2009.
25. Yao, Z., Gong, S., Fu, J., Zhang, Y.-S., Yao, K.-L., Half-Metallic Ferromagnetism of The Full-Heusler Compound Co_2MnP : A First-Principles Study, Solid State Communications, 150, 2239-2242, 2010.
26. Kanbur, U., Gökoğlu, G., Half-Metallic Magnetism of Co_2CrX ($X=As, Sb$) Heusler Compounds: An *ab-initio* Study, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 323, 1156-1160, 2011.
27. Singh, D., Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994.
28. Carl, T., Donald, S., Electronic Structure Modeling, s. 271-276, CRC Press, New York, 2001.
29. Dreizler, R.M., Gross, E.K.U., Density Functional Theory An Approach to the Quantum Many-Body Problem, s. 44, Springer Verlag, Berlin, 1990.
30. Richard, M.M., Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods, s.157, Cambridge University Press, USA, 2004.
31. Vladimir, I. A., Aryasetiawant, F., Lichtenstein, A.I., First-Principles Calculations of The Electronic Structure and Spectra of Strongly Correlated System: The LDA+U Method, J. Phys: Condens. Matter 9, 767-808, 1997.
32. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D., Luitz J., Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties s.75-173 Vienna University, Vienna/ Austria, http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/usersguide.pdf
33. Perdew, J. P., Burke, K., Wang, Y. ,Generalized Gradient Approximation For The Exchange-Correlation Hole Of A Many-Electron System, Physical Review B, 54, 16533-16539, 1996.
34. Perdew, J. P., Burke, S., Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, Physical Review Letters, 77, 3865-3868, 1996.
35. Murnaghan, F.D., The Compressibility of Media Under Extreme Pressures, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 244, 1947.
36. Lee, S. C., Lee, T. D., Blaha, P., Schwarz, K., Magnetic and Half-Metallic Properties of The Full-Heusler Alloys Co_2TiX ($X = Al, Ga, Si, Ge, Sn, Sb$), Journal of Applied Physics, 97, 100307, 2005

37. Bayar, E., Kervan, N., Kervan, S., Half-metallic ferrimagnetism in the Ti_2CoAl Heusler compound, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323, 2945-2948, 2011.
38. Efthimios, K., *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press, USA, 2003.

ÖZGEÇMİŞ

Eser BAYAR 1985 de Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Ankara'da tamamladı. 2004 yılında kazandığı Gazi Üniversitesi Kastamonu Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde 2008 yılında mezun oldu. Aynı yıl Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. Bu süre içinde özel bir dershanede fizik öğretmeni olarak çalıştı. Bekar olup şimdi kamu kurumunda memur olarak çalışmaktadır.