

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Selami PALAZ

**BO₄ (B=Mo, Ti, vs) YAPILI FERROELEKTRİK MATERYALLERİN ENERJİ
SPEKTRUMUNA FAZ DÖNÜŞÜMLERİNİN ETKİSİ**

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2005

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BO₄ (B=Mo, Ti, vs) YAPILI FERROELEKTRİK MATERYALLERİN ENERJİ
SPEKTRUMUNA FAZ DÖNÜŞÜMLERİNİN ETKİSİ**

Selami PALAZ
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

**Bu tez 25/03/2005 Tarihinde, Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.**

İmza:.....
Prof. Dr. Süleyman GÜNGÖR
DANIŞMAN

İmza:.....
Prof. Dr. EMİRULLAH MEHMETOV
ÜYE

İmza:.....
Prof. Dr. Victor POGREBNEYAK
ÜYE

İmza:.....
Doç. Dr. Fikret ANLI
ÜYE

İmza:.....
Yrd. Doç. Dr. Faruk KARADAĞ
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FBE.2002.D.118

* Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 Sayılı Fikir ve sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

**BO₄ (B=Mo, Ti, vs) YAPILI FERROELEKTRİK MATERYALLERİN ENERJİ
SPEKTRUMUNA FAZ DÖNÜŞÜMLERİNİN ETKİSİ**

Selami PALAZ

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Danışman: Prof. Dr. Süleyman GÜNGÖR

Yıl: 2005, Sayfa: 95

Jüri: Prof. Dr. Süleyman GÜNGÖR
Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV
Prof. Dr. Victor POGREBNYAK
Doç. Dr. Fikret ANLI
Yrd. Doç. Dr. Faruk KARADAĞ

Bu çalışmada klastır ab inito sınırlandırılmış Hartree Fock metodu kullanılarak ferroelektrik ve paraelektrik fazda Gd₂(MoO₄)₃ yapısındaki MoO₄ klastırlarının birkaç türü için elektronik yapı hesaplamalarının sonuçları incelenmeye alınmıştır. Bu sonuçlar ab inito sınırlandırılmış Hartree-Fock (RHF) MO LCAO metodunun yapısında bu klastırların temel state elektron yoğunluğuna varyasyonel bir yaklaşım verir.

Anahtar Kelimeler: Ferroelastikler, Enerji Spektrumu, Gadolinyum Molibdat

ABSTRACT

PhD THESIS

**INFLUENCE OF THE PHASE TRANSITION ON ENERGY SPECTRUM OF
FERROELECTRIC ON THE BASE OF BO_4 (B=Mo, Ti, etc.) STRUCTURE
MATERIALS**

Selami PALAZ

DEPARTMENT OF PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Supervisor: Prof. Dr. Süleyman GÜNGÖR

Year: 2005, Pages: 95

Jury: Prof. Dr. Süleyman GÜNGÖR
Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV
Prof. Dr. Victor POGREBANYAK
Assoc. Prof. Dr. Fikret ANLI
Assist. Prof. Dr. Faruk KARADAĞ

In this work we undertake the result of electronic structure calculations for several types of MoO_4 -cluster for the $Gd_2(MoO_4)_3$ structure in ferroelectric and paraelectric phase by using cluster ab initio restricted Hartree Fock method. The results give a variational approximation to the ground state electron densities of these clusters within the framework of ab initio restricted Hartree-Fock (RHF) MO LCAO method.

Keywords: Ferroelectrics, Ferroelastics, Energy Spectra, Gadolinium Molybdates

TEŞEKKÜR

Öncelikle, bu tezin yönetiminde ve oluşumunda her türlü desteğini esirgemeyen danışman hocam, Prof. Dr. Süleyman GÜNGÖR'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarımnda tavsiyelerini, önerilerini ve çalışmalarım sırasında karşılaştığım sorunların çözümünde her türlü desteğini esirgemeyen, çalışmalarım için bütün olanakları sağlayan Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenciliğimden bugüne kadar maddi ve manevi desteklerinden dolayı Güzide ÜNLÜ'ye teşekkür ederim. Çalışmalarımın seyri içinde arkadaşım Hakan ÖZTÜRK ve diğer bölüm arkadaşlarım ile değerli hocalarımdan gördüğüm ilgi ve destekten dolayı memnuniyetimi ifade etmek istiyorum.

Final kısmında ise, böyle yoğun çalışmanın her safhasında, beni sabırla motive eden eşim Nevin PALAZ'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu tezi sevgili anneme armağan ediyorum.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
TABLOLAR DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR	IX
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
2.1. Ferroelektrikler ve Temel Özellikleri	4
2.2. Bazı İstatistikler ve Ferroelektrikliliği Temel Gidişatı	14
2.3. Elektronik Yapı Hesaplamaları	15
2.3.1. Moleküllerin Elektronik Yapısı	15
2.3.2. Enerji Bandları	16
3. MATERYAL VE METOD	19
3.1. Ferroelektriğin Fenomenolojik Teorileri	19
3.1.1. Materyallerin ve Tensör Özelliklerinin Simetrisi	19
3.1.2. Dielektriğin, piezoelektriğin, elastikliğin ve electrostrictive katsayılarının tensör tanımı	19
3.1.2.1. Dielektrik Geçirgenlik	19
3.1.2.2. Elastik Bükülme ve Sertlik	21
3.1.2.3. Piezoelektrik Etki	21
3.1.2.4. Piroelektrik ve Ferroelektrik Materyaller	23
3.1.2.5. Ters Piezoelektrik Etki	24
3.1.3. Matris Gösterimi	25
3.1.4. Materyallerin Simetrisi	27
3.1.4.1. O_h Nokta Grupları	29
3.1.5. Ferroelektriğin Termodinamikleri	30
3.2. Mikroskopik Teori	38

3.2.1. Bir Yer Değiştiren Ferroelektriğin Serbest Enerjisi.....	39
3.2.2. Tek İyon Modeli	46
3.2.3. Faz Geçiş Sıcaklığına Kuantum Etkisi	51
3.3. Metotlar	53
3.3.1. Hartee-Fock Teorisi	53
3.3.1. Dalga Fonksiyonları.....	55
3.3.1.2. Fonksiyon, Operatör, Fonksiyonel	60
3.3.1.3. Hamiltanyon, Varyasyonel Prensip, Hartree ve hartree-Fock Metodu.....	62
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	77
4.1. Kuramsal Metod ve Hesaplama	77
4.2. Sonuçlar	81
4.2. Tartışma ve Sonuç	85
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ	95

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 2.1. Kristalimsi materyallerin 32 nokta grubuna sınıflandırılması.....	4
Şekil 2.2. Kalıntı polarizasyon P_r , coercive alan E_c 'yi gösteren bir ferroelektriğin hysteresis eğrisi.	5
Şekil 2.3. Kübik ABO_3 perovskit yapısı.....	9
Şekil 2.4. ABO_3 yapısındaki Octahedric cluster.....	9
Şekil 2.5. Bir paraelektrik kübikten ferroelektrik tetragonal faza sıcaklıkla dönüşen bir ferroelektrik materyaldeki değişikliklerin gösterimi. Böyle bir faz geçişi $PbTiO_3$ ve $BaTiO_3$ 'de gözlenir. Dielektrik sabit (permittivity) eğrisi $BaTiO_3$ seramiğinde ölçülen bilgiyi temsil ediyor (gösteriyor). Oklar kendiliğinden polarizasyonun mümkün yönlerini gösterir (iki boyutta). Birim hücre kübik fazda bir kare ile, tetragonal fazda dikdörtgen ile temsil edilir.....	10
Şekil 2.6. (a) ABO_3 kübik perovskit bileşiklerinin birim hücresi, (b) $PbTiO_3$ 'ün düşük sıcaklıktaki kritikal yapısı.....	11
Şekil 2.7. Merkezi simetriye sahip kristallerin tek eksenli kararsızlıklarının temel çeşitleri.....	13
Şekil 2.8. Merkezi simetriye sahip olan kristallerin çift eksenli kararsızlıklarının temel çeşitleri.....	14
Şekil 3.1. Düzenli Oktahedron Nokta Grubu O_h	29
Şekil 3.2. Dielektrik geçirgenliğin sıcaklığa bağımlılığının şeması ve a) Birinci mertebeden b) ikinci mertebeden e) deki geçirgenlik verisi $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$ seramiğinde ölçülmüştür, (dielektrik veri O Steiner'in nezaketi).	31
Şekil 3.3. Bir parçacığın hacim elemanı.....	57
Şekil 4.1. MoO_4 -klastırlarının yapısı.....	77
Şekil 4.2. Cisim merkezli kristal yapı için Brillouin bölge diyagramı.....	81

Şekil 4.3. GMO’da MoO_4 kompleksi için küre başına atomik kısmi yoğunluklar	82
Şekil 4.4. GMO için küre başına kristal alan aralıklı $\text{O}2p$ kısmi durum yoğunlukları	83
Şekil 4.5. GMO için küre başına kristal alan aralıklı $4d$ kısmi durum yoğunlukları	84
Şekil 4.6. Kristal alan bölünmesinin ve tetrahedral $(\text{MoO}_4)^{2-}$ klastrının moleküler orbitallerinin hibritleşmesinin şematik diagramı	88

TABLULAR DİZİNİ**SAYFA**

Tablo 2.1. O_h Nokta Simetri Grubunun Karakter Tablosu	8
Tablo 2.2. C_{4v} Nokta Grubunun Karakter Tablosu	9
Tablo 3.1. Matris Gösterimi İçin Kurallar	26
Tablo 3.2. Kristal Sistemler Tarafından Düzenlenen Kristalografik Nokta Grupları	28
Tablo 4.1. $(MoO_4)^{2-}$ nin üç klastırı için Hartree birimi cinsinden toplam enerjiler	85

SİMGELER VE KISALTMALAR

FE	: Ferroelektrik
LCAO	: Atomik orbitallerin Lineer Birleşimi
SCF	: Öz uyumlu alan
MO	: Moleküler Orbital
AO	: Atomik Orbital
HF	: Hartree Fock
RHF	: Sınırlandırılmış Hartree Fock
UHF	: Sınırlandırılmamış (Sınırsız) Hartree Fock
FLC	: Ferroelektrik Sıvı Kristali
LDA	: Bölgesel Yoğunluk Yaklaşımı
LSD	: Bölgesel Spin Yoğunluğu
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teori
TO	: Enine Optik
LO	: Boyuna Optik
PT	: Faz Geçişi
BZ	: Brillouin Bölgesi
η	: Planck Sabiti
m_e	: Elektronun kütlesi
\hat{T}_{uncl}	: Çekirdeğin Kinetik Enerji Operatörü
\hat{T}_e	: Elektronların Kinetik Enerji Operatörü
\hat{U}_{uncl}	: Çekirdeğin Etkileşim Enerjisi
\hat{V}_{ext}	: Dış Potansiyel
\hat{U}_{ee}	: Elektronlar Arasındaki Elektrostatik İtme
J_{ij}	: Coulomb İntegrali
K_{ij}	: Değiş-Tokuş İntegrali
\hat{H}	: Hamiltanyon Operatörü
$\psi(r_1, r_2, \dots, t)$: Dalga Fonksiyonu
ϕ	: Bir-Elektronlu Dalga Fonksiyonu
$\rho(r)$: Toplam Elektron Yoğunluğu

P	: Polarizasyon
P_s	: Kendiliğinden Polarizasyon
Z^*	: Born Etkin Yüğü
E	: Elektrik Alan
D	: Dielektrik yer Değişim Vektörü
δ_{ij}	: Kronecker Delta
x_{ij}	: Gerilme
X_{ij}	: Etki
d_{ijk}	: Piezoelektrik Katsayısının Üçüncü Dereceden Tensörü
p_i	: Pyroelektrik Katsayı Vektörü
T	: Sıcaklık
G	: Gibbs Serbest Enerjisi
U	: İç Enerji
T_c	: Currie Sıcaklığı
μ	: Örgü Yerdeğişimi
F	: Serbest Enerji

1.GİRİŞ

Yarıiletkenlerin ve diğer katıların günümüzde bir çok alanlarda uygulamasını görmekteyiz. Bu uygulamaların daha verimli olması için katıların fiziksel özelliklerinin çok iyi bilinmesi gerekmektedir. Bu sonuçlar deneysel ve teorik çalışmalardan elde edilmektedir. Katıların fiziksel özelliklerini teorik çalışmalar sonucunda elde edebilmemiz için katıların elektron ve fonon spektrumlarının hesaplanması, elektron ve fonon spektrumlarının dış etkilere (ışık, ısı, elektrik alan, magnetik alan gibi) tepkisi önemlidir ve bunlar güncel, bilimsel çalışma konularıdır. Bu çalışmalar bir çok gelişmiş ülkede (ABD, Almanya, Japonya, Rusya gibi) yapılmakta olup, uygulama alanları ve teknolojik açıdan iyi sonuç vermektedir. Bugüne kadar yapılan bir çok araştırmanın sonucu olarak uygulamada en çok kullanılan materyaller ve onların fiziksel özellikleri tespit edilmiştir. Bunların arasında Si, Ge, GaAs,... gibi materyallerin yanı sıra lineer olmayan ferroelektrik materyaller de (genellikle opto-elektronik ve güdüm sistemlerinde kullanılanlar) vardır fakat bu kristallerin bir çok özellikleri halen bilinmemektedir. Bu materyallerin en büyük özelliği farklı sıcaklık aralıklarında enerji yapısının incelenmesi, enerji yapısının faz dönüşümleri sırasında nasıl bir gelişme gösterdiği hem teorik hem de deneysel açıdan katıhal fiziğinin güncel konularından biridir. Bundan dolayıdır ki bizim çalışmalarımızın amacı oksijen tetrahedrik yapılarına sahip olan (genellikle teknolojiye en çok kullanılan ferroelektrik materyaller bu sınıfa aittir) ve faz dönüşümleri gözlenen ferroelektrik materyallerde enerji yapılarının incelenmesi ve bu enerji yapılarının faz dönüşümleri esnasında nasıl bir gelişme göstereceğini araştırmak ve teorik olarak hesaplamak ve deneysel sonuçlarla karşılaştırmaktır.

Genellikle katıhal fiziğindeki uygulamalar lineer olmayan özelliklere sahip materyaller üzerinde yoğunlaşmaktadır. Dış etkenlere bağlı olarak katıların fiziksel özelliklerinin lineer olmayan değişimi bu özellikleri uygulamadaki sonuçlarını lineer malzemelere göre daha verimli ve efektif olacağını göstermektedir. Bu açıdan son 15-20 yılda ferroelektrik, ferromagnetik, süperiletken ve diğer malzemeler ister teorik istersede deneysel olarak yoğun tarzda araştırılmaktadır ve bu araştırmalar

sonucu birçok yeni uygulamalar ortaya çıkmaktadır (optoelektronik aygıtlar, güdüm sistemleri, yön bulma aygıtları, mikroelektronik çipler vs.). Bizim ilgi alanımızda olan ferroelektrik malzemeler iki büyük gruba ayrılmaktadır.

1. Düzenli-düzensiz ferroelektrik malzemeler
2. Yer-değişim tür ferroelektrik malzemeler

Yapısal açıdan ise bu malzemelerin büyük bölümü oktahedrik ve tetrahedrik yapı taşlarından (BO_4 , BO_6 , B = Mo, Ti ...vs) oluşmaktadır. Bu BO_4 , BO_6 grupları ferroelektrik malzemelerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde taşıyıcı (önemli) rol oynamaktadır.

Bu yapı taşlarının (BO_4 , BO_6) enerji ve fonon spektrumlarının belirlenmesi bu spektrumlara sıcaklık, elektrik ve magnetik alanların etkisi ve faz dönüşümleri deneysel olarak çok fazla öğrenilmesine rağmen teorik çalışmalar daha az yapılmıştır. Bu boşluğu doldurmak ve bu malzemelerin enerji spektrumlarını teorik olarak belirlemek malzemelerin uygulanması açısından bu malzemelerde cereyan eden fiziksel olaylar ve faz dönüşümü fiziği açısından oldukça önemlidir. Çalışmamız tetrahedrik gruplara sahip ve faz dönüşümleri gerçekleşen malzemelerden ABO_4 türü kristaller ile sınırlı olmuş ve ab initio yöntemiyle bu malzemelerin enerji spektrumları, enerji durum yoğunluğu ve diğer önemli parametreler hesaplamalarına yönelik olmuştur.

Bu çalışmanın diğer bir önemi de; enerji spektrumları belirlenmiş malzemelerin hangi özelliklerinin hangi aygıt ve sistemlerde kullanılması sonucuna da varılabileceğinin bir göstergesi olacaktır.

Bu çalışmaların sonucu olarak günümüzde opto-elektronik ve güdüm sistemlerinde kullanılan bu türlü materyallerin daha verimli olmasını sağlamak ve katı hal fiziği ve faz dönüşümleri problemlerine belirli bir katkıda bulunmaktır.

Çalışmamız teorik olduğundan dolayı amacımıza uygun olarak problem iki yöntemle yürütülecektir. Bunlardan birincisi; istatistik fizik konularını gözönünde bulundurarak merkezi simetrisi olmayan materyallerde faz dönüşümlerinin fenomenolojik olarak incelenmesidir. Bu incelemeler istatistiksel yöntemlerle ve bilgisayar program paketleri aracılığı ile yapılacaktır. İkincisi ise; bu faz dönüşümlerine maruz kalan ve simetrisi değişen BO_4 kompleksleri içeren

materyallerin elektronik enerji yapılarının Hartree-Fock-Roothan, LCAO, MO... gibi metodlarla incelenmesi ve bu materyallerin enerji yapılarının belirlenmesi olacaktır. Bunun için ilk aşamada tüm enerji hesaplama yöntemleri incelenecek ve yöntemler arasında materyallerimiz için en uygun yöntem belirlenecektir. Sonraki aşamada ise bu materyallerin yapısal birimi olan BO_4 tetrahedrom ve BO_6 oktahedron yapılarının hem enerji spektrumu hem de faz dönüşümlerinin enerji yapısı üzerindeki rolü incelenecektir.

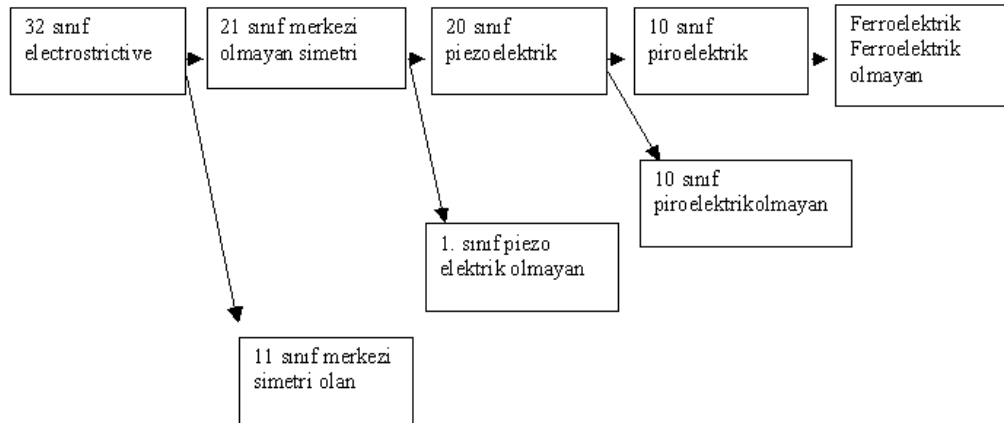
Bu çalışmaların sonucu olarak uygulamaya yönelik bu kristallerin fiziksel özelliklerinin hangi niteliklere sahip olması gerektiği konusunda önerilerde bulunacak ve bu türlü materyallerde faz dönüşümlerinin gerçekleştiğine dair bilgiler elde edeceğiz.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Ferroelektrikler ve Temel Özellikleri

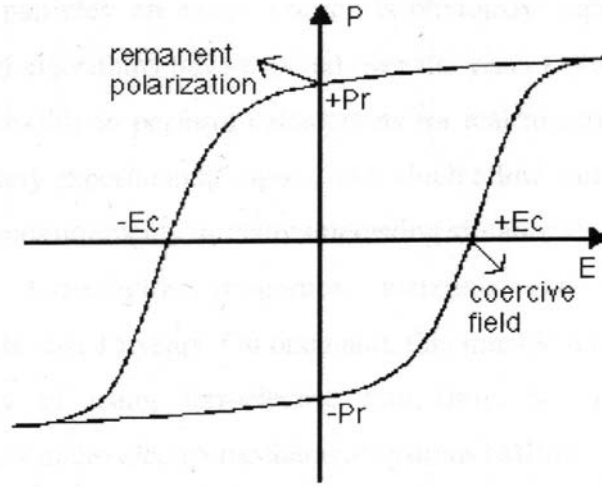
Ferroelektrik kristal yapıları sayesinde, kristalimsi materyaller merkezi simetrik ve merkezi olmayan simetrik materyaller olmak üzere ikiye ayrılır. 21 merkezi olmayan simetrik noktası grubundan 20'si piezoelektriktir, yani piezoelektrikler (mekaniksel) zorlanmaya karşı bir elektriksel polarizasyon (elektrik polarlaşması) gösterirler. Yani dipol momentleri oluşmaktadır. Bunlardan 10 tanesi piroelektriktir (pyroelektriktir).

Pyroelektrik materyaller sıcaklığa bağlı olan bir kendiliğinden polarizasyon gösterirler. Bunlardan bir alt grup, yönü bir dış elektrik alan ile değiştirilebilen kendiliğinden elektriksel polarizasyona sahip ferroelektrik materyallerdir (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Kristalimsi materyallerin 32 nokta grubuna sınıflandırılması

Elektrik alan E bağımlılığına karşı polarizasyon P , sıfır (0) alan şartlarında P 'nin iki kararlı değere ($=+P_r$ ve $-P_r$) sahip olduğu histerezlik (hysteresis) davranış gösterir. Mevcut polarizasyonu ($P=0$) yok etmek için uygulanması gereken zıt elektrik alanları, zorlayıcı (coercive) alanlar olarak adlandırılır (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Kalıntı polarizasyon P_r , coercive alan E_c 'yi gösteren bir ferroelektriğin hysteres eğrisi.

Ferroelektrik ismi, bu materyallerin P-E ilişkisi ferromagnetik materyallerin B-H ilişkisine çok benzediği için uydurulmuştur. Bu ferromagnetik materyallere benzer olarak, ferroelektrik ayrıca bir Curie sıcaklığına (üzerine çıkıldığında paraelektrik oldukları) sahiptir ve materyal bir iç alan yapısına sahiptir. Bütün ferroelektriklerin simetri tarafından, pyroelektrik olmaları istenir ve bu nedenle sürekli bir kendiliğinden polarizasyona sahip olmaları istenir.

Ferroelektrik olmayan pyroelektriklerin tersine, ferroelektriklerdeki polarizasyon yönü, bir dış elektrik alanının uygulanması ile değiştirilebilir. En çok bilinen ferroelektrikler, uygun bir elektrik alanının uygulanmasıyla polarizasyon ters dönmesinin meydana geldiği tek eksenli ferroelektriklerdir. Kendiliğinden polarizasyonun yeniden yön tayinine çift eksenli kristallerde izin verilir. Dielektrik, doğrusal olmayan optik ve birçok ferroelektriğin diğer ilgili özellikleri, polar fakat ferroelektrik olmayan materyaller ile karşılaştırıldığında, güçlü bir şekilde artar.

Tek fazlı ferroelektriklerin bugün bilinen toplam sayısı, yaklaşık 250 olarak tahmin edildi; bu nedenle üstün özellikli yeni örneklerin keşfedilmesinde teknolojinin payı oldukça büyüktür.

Genişletilmiş (büyük) sistemlerin temel bileşenleri, davranışları kuantum mekaniğinin sayıları tarafından yönetilen elektronlar ve çekirdektir. Böylece en

azından prensipte katıların fiziksel özellikleri, uygun bir Schrödinger denklemi çözerek tahmin edilebilir ya da anlaşılabilir. Sistemde tipik olarak $\cong 10^{23}$ birbirini etkileyen parçacık olduğu için, tam bir çözüm açıkça imkansızdır; buna rağmen, tahminler ve algoritmalar yıllar boyunca öyle bir doğruluk derecesine erişti ki, bu günlerde, tamamen temel prensibe dayanarak (hiçbir deneysel bilgi olmadan) gerçek materyaller için hesaplamalar yapmak mümkün ve bu da birçok ilginç durumda deneysel ölçümlerle anlamlı bir kıyaslamaya izin verir.

Ferroelektrik bileşenlerdeki, materyallerdeki ve aletlerdeki artış son 15 yılda oldukça fazladır. Bir yandan bu artış nonvolatik bellek uygulamaları için ince ferroelektrik filmlerinin kullanılmasının heyecan verici ihtimali ve yeni mikro elektro-mekanik sistemler (MEMS) tarafından tetiklendi. Diğer yandan, polarizasyon yıpranması (yorgunluk) (fatigue), piezoelektriğin alana ve frekansa bağlılığı ve yasanması, elastik ve dielektrik özellikler gibi, ferroelektrik materyallerin uygunlamasıyla ilgili problemler, ferroelektriklerin temel özelliklerinin yoğun olarak araştırılmasına yol açtı. Çoğunlukla, şu anda ele alınan uygulamaların hepsi için değilse de, ana artış çok kristalli (polycrystalline) ferroelektriklerde ve yapımı daha kolay olan ve tek kristallerden daha fazla çeşitte kolay elde edilen yapısal değişimler (modifikasyonlar) sunan ince filmlerdir. Çok kristalli ferroelektriklerin ve filmlerin dezavantajı, özelliklerinin sıklıkla nüfus bölgesi duvarının yer değiştirmelerinden gelen katkılar ve özelliklerin alan ve frekans bağımlılıklarının büyük bölümünden sorumlu olan, teorik davranışının büyük bir zorluk oluşturduğu, sözde ekstrenksek (dışınsal) katkılar tarafından kontrol edilmesidir. Ek olarak, ince filmlerin geometrisi, hacim materyallerine nazaran bazan çok farklı film özelliklerine yol açan ve aletleri modellerken dikkat edilmesi gereken sınır şartlarını belirler.

Hatasız olarak tanımlanan materyallerin ve bileşenlerin sayısı her yıl artmaktadır ve bilişimsel katıhal fiziği, deneysel suni yapılar üretme kabiliyetindeki paralel gelişmeyi destekleyen çok önemli bir araç olmaya başlamaktadır.

Gerçek materyaller ile ilgili yapılan çoğu modern hesaplamalar, iyonik hareketi elektronik hareketten ayırmak için Born-Opponheimer yaklaşımından istifade etmektedir.

Söz konusu ferroelektrik materyalleri yapılarına göre gruplara ayrılmış şekilde sınıflandırabiliriz. Dört temel yapı tipi;

1. Köşe paylaşan oksijen oktahedra?
2. Hidrojen bağlı kökler içeren bileşikler
3. Organik polimerler
4. Seramik polimer bileşikleri

Ayrıca ilk grubu yani köşe paylaşan oksijen oktahedrayı şu şekilde sınıflandırabiliriz:

1. Perovskitler ($BaTiO_3$, $CaTiO_3$)
2. Psödoilmenit trigonal yapılar ($LiNbO_3$, $LiTaO_3$, vs.)
3. Potasyum-Tungsten-Bronz Tetragonal yapı ($Ba_2NaNb_5O_{15}$, $Ba_xSr_xNb_2O_6$ vs.)

Ferroelektrik (FE) materyaller bir kısım gerçek ve potansiyel uygulamalar için gittikçe artan bir öneme sahiptirler. Bunlar piezoelektrik bellekler, mikroelektronikler için dielektrikler ve kablosuz iletişim, piroelektrik (pyroelektrik) oklar (arrays) ve lineer olmayan optik uygulamalarıdır. Çok önemli bir ferroelektrik grubu perovskit $CaTiO_3$ mineralinden (kendi başına gerçek biçimi bozulmuş perovskit yapısı) gelen perovskitler olarak bilinir. Kusursuz perovskit yapısı genel ABO_3 formülü ile basit bir yapıya sahiptir. Burada A tek değerli veya iki değerli bir metal ve B dört ya da beş değerli bir metaldir (Şekil 2.3.). Kusursuz perovskit yapısı A atomu köşelerde, B atomları cisim merkezlerinde ve oksijen yüzey merkezlerinde almak suretiyle kübiktir. Bu yapı, A atomları aradaki boşlukları kaplıyacak şekilde paylaşılmış oksijen atomları tarafından birbirine bağlanan ve basit kübik bir biçimde sıralanan BO_6 oktahedra'nın bir grubu olarak da kabul edilebilir (Şekil 2.3.).

ABO_3 tipi perovskitler, prototipik (ilk modelin) olduğu faz kübik simetriye sahiptirler ve nokta simetri grubu O_h dir (Karakter tablosu Tablo 2.1.'de verilmiştir) ve BO_6 oktahedral klastırı içerirler (Şekil 2.4.). Faz geçişi bu oktahedral klastırı eğildiğinde meydana gelir. Faz geçişi meydana geldikten sonra perovskitlerin simetrisi tetragonal olur ve nokta simetri grubu C_{4v} olur (Karakter Tablosu Tablo

2.2'de verilmiştir). Şekil 2.5., bir kübik paraelektrikten sıcaklıkla ferroelektrik tetragonal faza dönüşen bir ferroelektrik materyaldeki değişimleri göstermektedir.

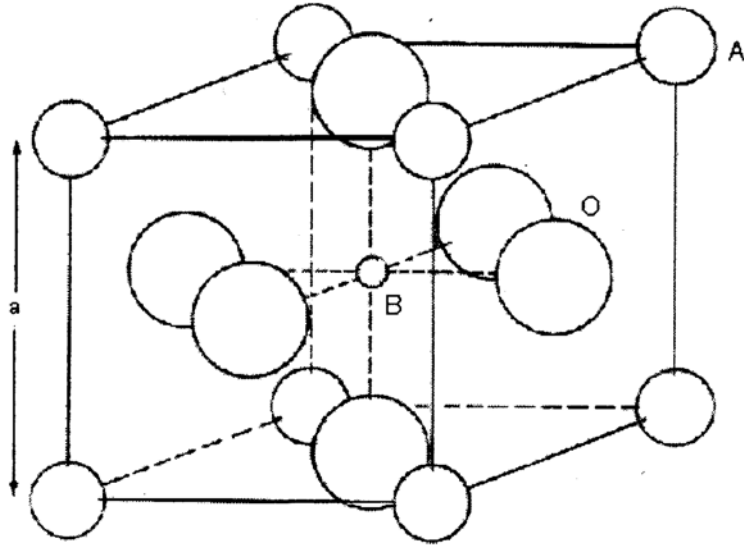
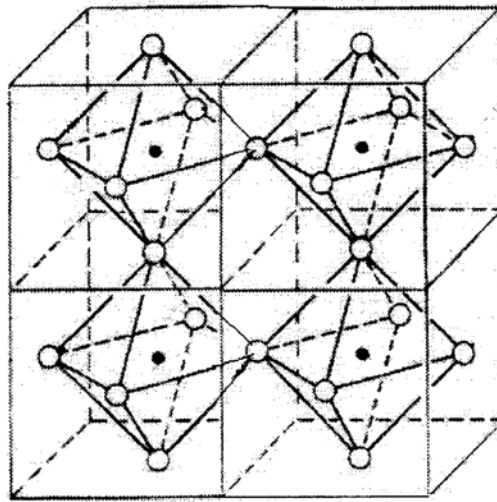
Prototipik biçimlerde A^{m+} , B^{n+} ve O^{2-} ionların geometrik merkezleri çatışır ve bu apolar bir örgünün oluşumuna yol açar. Polarize edildiklerinde A ve B iyonları örgüye net bir polarlık vermek için O^{2-} iyonlarına nazaran geometrik merkezlerinden uzaklaştırılırlar. Bu yer değiştirmeler sıcaklık değiştikçe faz geçişlerinin meydana gelmesiyle örgü yapısında oluşan değişimler nedeniyle ortaya çıkar. Eğer dipollerin sıfır net dipol momenti veren eşitleyici bir örneği oluşursa iyonların yer değiştirmelerinden kaynaklanan dipollerin oluşumu kendiliğinden polarizasyona yol açmayacaktır. Bu bölümde tartışılan köşesinde oksijen paylaşılan oktahedra, perovskit tipi bileşikler, tungsten bronz tipi bileşikler, bizmut oksid tabakalı bileşikler ve lityum niobat ve tantalat içerir.

Tablo 2.1. O_h Nokta Simetri Grubunun Karakter Tablosu (Cotton, 1971).

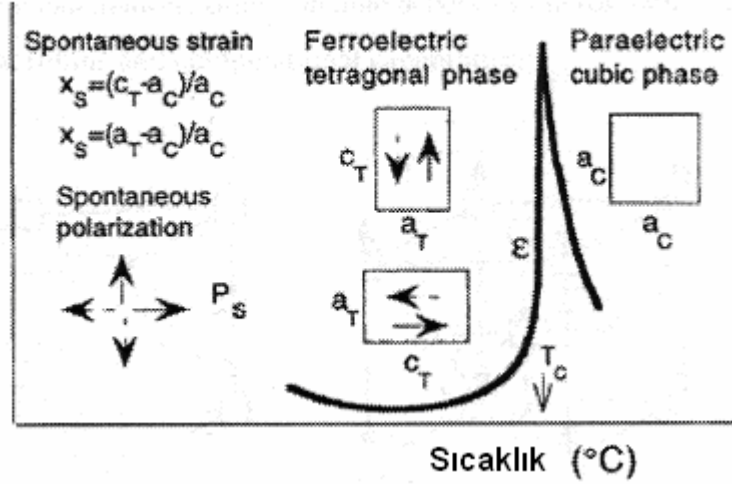
O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

Tablo 2.2. C_{4v} Nokta Grubunun Karakter Tablosu (Cotton, 1971)

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	Z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	-1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	(xz, yz)

Şekil 2.3. Kübik ABO_3 perovskit yapısıŞekil 2.4. ABO_3 yapısındaki Octahedric cluster

Dielektrik Geçirgenlik

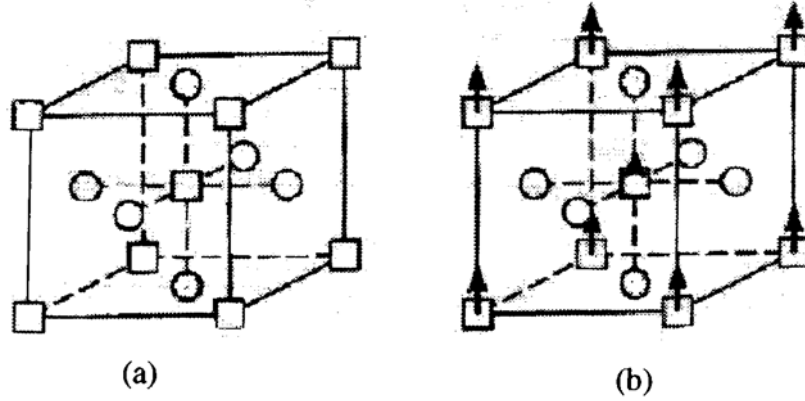


Şekil 2.5. Bir paraelektrik kübikten ferroelektrik tetragonal faza sıcaklıkla dönüşen bir ferroelektrik materyaldeki değişikliklerin gösterimi. Böyle bir faz geçişi $PbTiO_3$ ve $BaTiO_3$ 'de gözlenir. Dielektrik sabit (permittivity) eğrisi $BaTiO_3$ seramiğinde ölçülen bilgiyi temsil ediyor. Oklar kendiliğinden polarizasyonun mümkün yönlerini gösterir (iki boyutta). Birim hücre kübik fazda bir kare ile, tetragonal fazda dikdörtgen ile temsil edilir (Lines ve Glass, 1979).

Perovskit yapı oksitleri prototip kübik yapının örgü kararsızlıkları ile bağlantılı (ilgili) olan bir dizi düşük sıcaklıkta yapısal bozulma gösterir (Waghmae Rabe, 1996). Bu Şekil 2.6. (a)'da gösterilir. Bu materyal sınıfı tek şekilli polar bozulmalarla ve eşlik eden örgü gevşemesine sahip olan ferroelektrik içerirken (örneğin; $PbTiO_3$, $BaTiO_3$, $KnbO_3$, $KtaO_3$, katyon yer değiştirmesi temel durum bozulmasında çok büyük değişikliklere yol açabilir (örneğin; $PbZrO_3$ 'deki antiferroelektrik, $SrTiO_3$ 'deki antiferrodistortive) ve buna karşılık gelen karışık sistemlerde (örneğin; $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, $Ba_{1-x}Sr_xSiO_3$). Fakat hemen hemen bütün örneklerde bozulmaların genlikleri ve enerjileri oldukça küçüktür ve kübik simetri kritik sıcaklığın T_c 'nin, tipik olarak birkaç yüz derece Kelvin'de, üzerindeki sıcaklıklarda yeniden oluşur.

Perovskit oksitlerindeki yapısal faz geçişlerinin daha iyi anlaşılması için geçiş sıcaklıklarındaki kimyasal bağlar da dahil olmak üzere geçişlerin birinci mertebeden

veya ikinci mertebeden karakteri, lokal bozulmalarla ortalama kristalografik yapı arasındaki ilişki ve orta sıcaklık fazlarının kararlılığı temel prensip hesaplamaları algoritmalarındaki ve bilişimsel yeteneklerdeki ilerlemelerle mikroskopik bilgiye geçiş imkanı sunar.



Şekil 2.6. (a) ABO₃ kübik perovskit bileşiklerinin birim hücresi, (b) PbTiO₃'ün düşük sıcaklıktaki kritikal yapısı.

Ferroelektrik genellikle Brillouin bölge merkezindeki örgü hareketinin yumuşak veya düşük frekans modunun yoğunluğu ile birleştirilebilir (Şekil 2.7.). Bölge merkezli yumuşak modlar tarafından tetiklenen yapısal geçiş genellikle ferrodistortif olarak adlandırılır ve bu anlamda ferroelektriklerin, ferrodistortif geçişler sınıfının, özellikle bir polar ya da optik olarak aktif bir modun yoğunluğunu gerektiren ve böylece yoğunluğunun uzun-menzilli polar mertebenin ortaya çıkmasına neden olduğu bir alt grup oluşturduğunu söyleyebiliriz. Eğer geçiş çok güçlü bir biçimde birinci mertebeden ise o zaman mod yumuşaması önemli bir dereceye kadar gerçekleşmeyebilir. Bu durumda ayrıca kesik bir biçimde (süreksiz olarak) Tc'de başlayan büyük polarizasyonun tersinir olmama ihtimali vardır. Düşük sıcaklıktaki faz sadece piroelektrik olabilir. Ferroelektrikler ayrıca ya yer değiştiren ya da düzen-düzensizlik karakteri ile sınıflandırılır. Daha sonraki bir ayrımı genel olarak paraelektrik fazın mikroskopik olarak polar olmayan (yer değiştiren) mı yoksa sadece ortalaması makroskobik ya da termik olarak alınmış bir şekilde (düzen-düzensiz) polar olmayan mı olduğu ile ilgili olarak yapıldı. Daha yakın bir tarihte yer değiştiren düzen-düzensizlik karakterini faz geçişinin dinamikleri bakımından

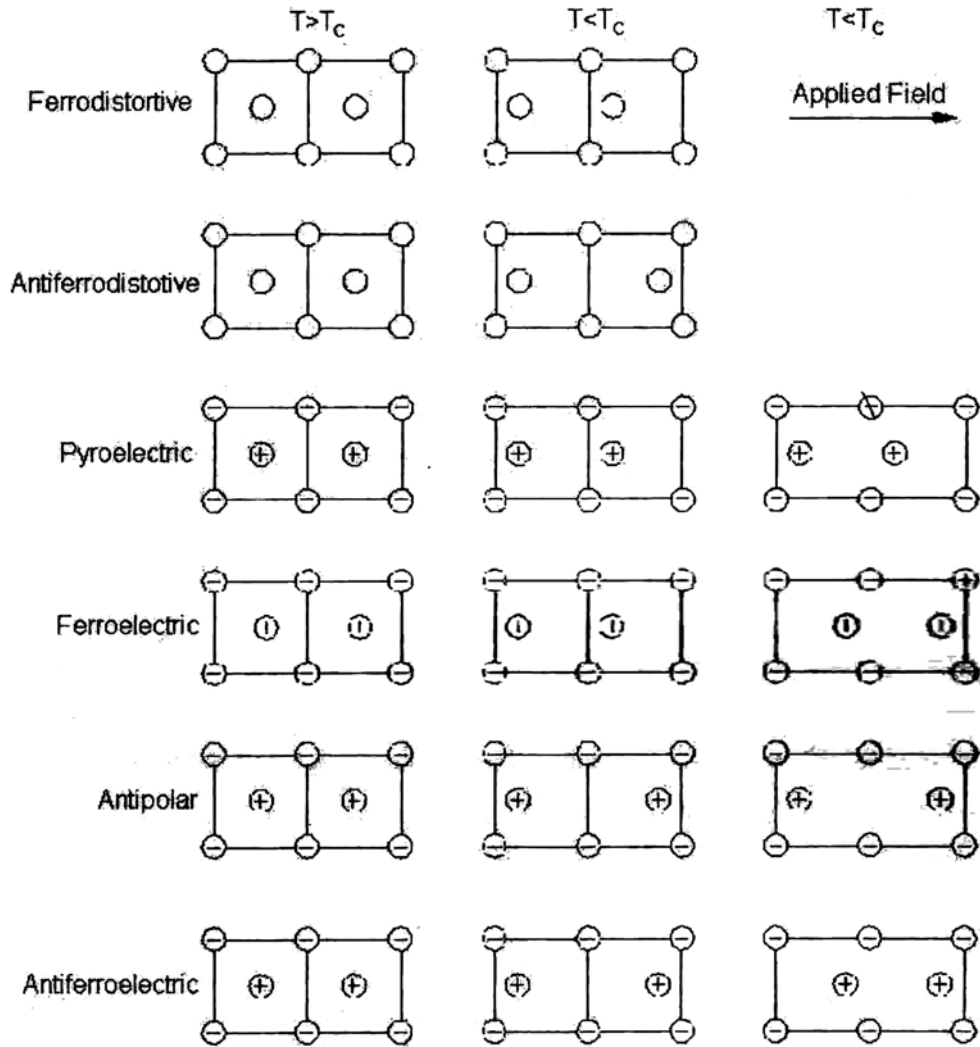
özellikle yumuşak modun sırasıyla yayılan veya yayınım (difüz) karakterde olup olmadığı ile ilgili olarak tanımlamaya yönelik bir eğilim oldu.

Sıcaklıkla ve/veya basınç kristallerin yapısını (yapısal faz) belirler. Yüksek sıcaklıkta materyaller genellikle en yüksek simetriyi gösterirler. Bu faz prototip faz olarak adlandırılır.

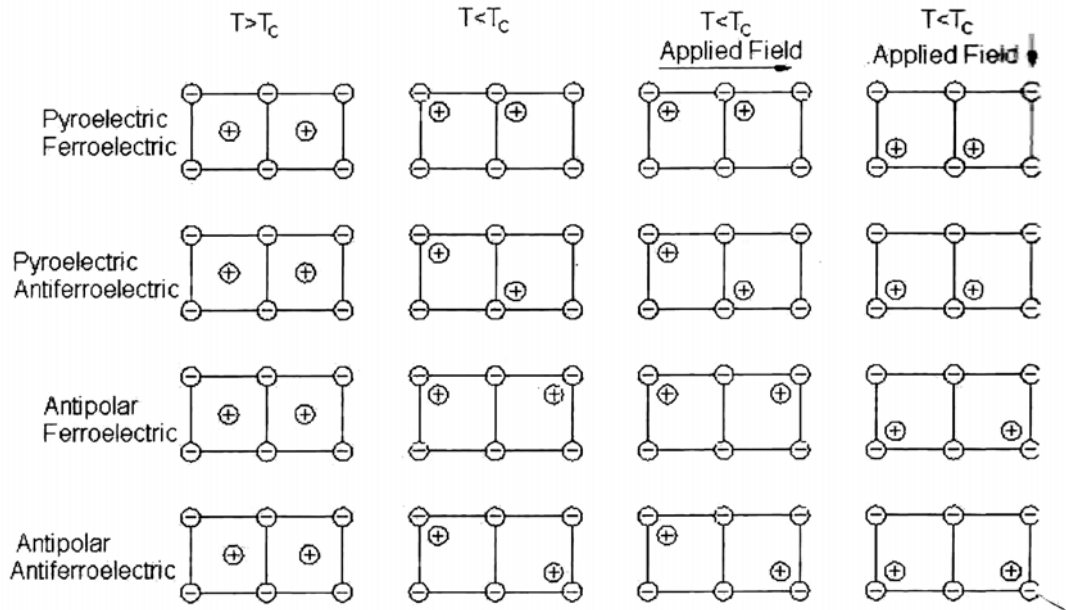
Ferroelektriklik, prototip fazın merkezi simetrik olduğu bir materyalin asimetrisinin neden olduğu mümkün etkilerden biridir. Aşağıda, sıcaklık Curie sıcaklığının T_c 'nin altına düştüğünde meydana gelen farklı asimetri tipleri ile ilgili bir özet verilmiştir.

Tipik olarak asimetrik yapılar aynı enerji ile iki ya da daha çok durum gösteriler ve aralarındaki enerji bariyerine bağlı olarak bu durumlardan bir tanesi kolaylıkla bir diğerine dönüşebilir ve böylece örgü yapısında kararsızlık meydana gelmesine yol açar. Eğer merkez iyonu için sadece iki mümkün pozisyon varsa ve onların ikisi de örgünün simetri eksenlerinden birinde bulunuyorsa kararlılık tek eksenli olarak adlandırılır. Farklı türdeki tek eksenli kararsızlıkların özeti Şekil 2.7.'de verilmiştir.

Eğer materyal iki eksenli ise yukarıda özetlenen faz geçişlerinin herhangi bir kombinasyonu mümkündür. Bu, bir materyalin bir yönde ferroelektrik özellikler diğer yönde de antipolar özellikler göstereceği anlamına gelir. Bu muhtemel geçişlerin bazıları Şekil 2.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Merkezi simetriye sahip kristallerin tek eksenli kararsızlıklarının temel çeşitleri (Lines ve Glass, 1979).



Şekil 2.8. Merkezi simetriye sahip olan kristallerin çift eksenli kararsızlıklarının temel çeşitleri (Linesand Glass, 1979).

Bu bölümde ilk prensip hesaplamalarından ferroelektriklik üzerine yapılan çalışmalara, yarı deneysel ve ayrıca örgü dinamikleri, örgü kararsızlıkları ve elektronik yapı, band yapısı hesaplamalarına değineceğiz.

2.2. Bazı İstatistikler ve Ferroelektrikliği Temel Gidişatı

Ferroelektriklik alanındaki bilimsel toplantılar ve yayınların sayısı son otuz yılda çok hızlı bir şekilde artmıştır. Faz geçiş alanlarına ve kritik fenomene ek olarak dört yeni alt alan ortaya çıkmıştır.

- a) Ferroelektrik sıvı kristalleri
- b) 2D ferroelektrikliğin keşfine ve uçmaz (uçucu olmayan) ferroelektrik rastgele giriş belleğinin gelişmesine yol açan ince filmler ve tamamlanmış ferroelektrikler
- c) Çift kutuplu camlar ve relaxorler
- d) Ölçülemez sistemler. Gözlenebildiği kadar kuantum etkileri

Bu bölümde 1966-2003 yılları arasındaki ferroelektrik araştırma alanındaki gelişimi gözden geçireceğiz. İlk olarak son otuz yıldaki bu alanın gelişimini ölçen istatistiksel göstergeleri vereceğiz.

Bu bağlamda, soft modların klasik alanlarını, faz geçişlerini ve kritik fenomene ek olarak şu anda birkaç yeni alan çalışılıyor. Örneğin klasik bilgi, ferroelektriklik, ferromagnetizma gibi sadece kristalimsi katı halde meydana geldiği şekildeydi. Fakat ferroelektriklik ve anti ferroelektriklik durumlarının sıvı kristalimsi polimerde de meydana geldiği gösterildi. Bu bir çok uygulamalı, yeni aktif bir araştırma alanının ortaya çıkmasına neden oldu (Bilinc, 2001).

2.3. Elektronik Yapı Hesaplamaları

2.3.1. Moleküllerin Elektronik Yapısı

Eğer birkaç izole edilmiş atomu bir sistem olarak düşünürsek, sistemin elektron durumlarının karma listesi, bütün atomların bir toplamı olurdu. Eğer atomlar bir atomun dalga fonksiyonları başka birinin dalga fonksiyonları ile üst üste gelecek şekilde birbirlerine yaklaştırılır ise state'lerin enerjileri değişecek fakat her koşulda state'leri sayısı korunacaktır. Atomlar birbirine yaklaştırıldıkça doldurulmuş state'lerin enerjilerin toplamı azalırsa, bir molekülün bağlı olduğu söylenir. Atomları ayırmak için ek bir enerjiye ihtiyaç duyulur.

Küçük moleküllerdeki ve daha çok sayıda atomu bulunan katılardaki doldurulmuş elektronik state'lerin atomik orbitallerin lineer birleşimi (LCAO) ile iyi tahmin edilebilir. Böyle bir yaklaşım yapmak lineer birleşimde, bilinmeyen fonksiyonlar yerine sadece bilinmeyen katsayıların ortaya çıkmasından dolayı, moleküler enerjileri belirleme probleminde büyük kolaylık sağlar. Eğer yaklaşımın kendilerine dayanılarak yapıldığı atomik orbitaller bir şekilde izole edilmiş bileşen atomların atomik orbitallerden farklılık gösterirlerse, doldurulmuş moleküler orbitallerin LCAO tanımı çok daha doğrudur. Kullanılan atomik orbitallerin sayısı azaldıkça basitleştirme artacaktır fakat doğruluk daha zayıf olacaktır.

Moleküllerin state tanımında ilk aşama, moleküldeki elektron state'lerinin matematiksel açılımında kullanılacak olan atomdaki elektronik state'lerin her birini saymaktır. Bunlar bizim baz state'lerimiz olur. daha sonra varyasyonel bir hesaplama yaparak açılım katsayılarını bulmalıyız. Daha sonra bilinmeyen katsayılı lineer cebir denkleminin bir setini elde edeceğiz. Onların çözümleri denklemler kadar çok sayıda özdeğer E verir. En düşük E en düşük elektron state'ne karşılık gelir. sonraki en düşük E birincinin en düşük elektron state ortogonal bir dalga fonksiyonuna sahip olan en düşük elektron state'ne karşılık gelir ve bu böyle devam eder. bunu yaparak bağlanma ve anti bağlanmayı bulabiliriz.

2.3.2. Enerji Bantları

Bir kat oluşturmak için bir çok atom bir araya getirildiğinde elektron state'lerinin sayısı korunur. Bir elektronlu state'ler LCAO'nu olarak yazılabilir. Ancak katılarda baz state'lerin sayısı büyüktür. bir kenarı bir santimetre olan katı bir küp 10^{23} atom içerebilir ve her biri için bir atomik s orbitali ve üç p orbitali vardır. İlk bakışta 4×10^{23} denklem içeren böyle bir problemin ortadan kaldırılamayacağı düşünülebilir. Bununla birlikte kristalimsi katı sistemin basitliği bize etkili ve doğru bir şekilde ilerleme hakkı verir. Atomlar bir araya getirildikçe atomik enerji seviyeleri bandlara ayrılır. Burada ki fark bir tek bağlanmaya veya bir tek anti bağlanmaya ayrılmaktan ziyade, atomik seviyeler aşırı bağlanma ve anti bağlanma limitleri arasında parçalara ayrılan bir bütün bandına ayrılırlar.

BO_4 yapılı ferroelektrikler ile deneysel çalışmalar da yapılmıştır. Bu çalışmaların ilkinde VX_4^{3-} ($X = O, S, Se$) tipi iyonların bütün elektronik spektrumu bulunmuştur. Tetraxovanadate-(V) yapıyla ilgili sadece tek band çalışılmış, tetrathiovanate-(V) ile ilgili sadece çok uzun dalga boylu band anlamsız olarak çalışılmış; çünkü bu iyon sulu çözelti içinde çok hızlı olarak dağılmaktadır (Müller , Krebs, Rittner ve Stockburger, 1967). Bu çalışmaları takiben Müler, Diemann, Ranade (1969) 10-40 kK aralığında tam bir elektronik spektrum elde etmek için özel şartlar altında çözelti içinde VS_4^{3-} iyonunu stabilize etmeyi başarmışlardır. Böylece

çalışmalarında VO_4^{3-} , VS_4^{3-} ve VSe_4^{3-} iyonlarının elektronik spektrumlarını oluşturmuş ve buldukları sonuçları sunmuşlardır.

Müller ve arkadaşlarının buldukları sonuçlara göre VO_4^{3-} , VS_4^{3-} ve VSe_4^{3-} 'un elektronik spektrumundaki en az ilk iki band dalga boylarını değiştirmemiştir. En uzun dalga boyu bandı durumunda geçiş enerjisi ve ligand atomun iyonizasyon potansiyeli arasında lineer bir ilişki olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu yapıların bandları arasındaki enerji artışı da ilgi çekici bir gerçek olarak saptanmıştır ($VO_4^{3-} < MoS_4^{3-} < WS_4^{3-}$). Bu iyonların ilk geçiş enerjisi ile merkezi atomun optiksel elektronegatifliği arasında lineer bir ilişki vardır (Müller, Diemann, 1969). Bu ilişki bahsedilen seride optiksel elektronegatifliğin azaldığını gösterir.

BO_4 yapılı ferroelektrikler ile ilgili çalışmalardan bir tanesi de Kebabcıoğlu ve Müller'e aittir (1971). Onlar çalışmada birbiriyle uyumlu (tutarlı) yük ve konfigürasyon metodunu kullanarak WO_4^{2-} , WS_4^{2-} , WSe_4^{2-} , MoO_4^{2-} , MoS_4^{2-} , $MoSe_4^{2-}$, VO_4^{3-} , VS_4^{3-} ve VSe_4^{3-} iyonları için moleküler bir orbital çalışma yapmışlardır. Ligandlar (O, S, Se) için de Ballhausen ve arkadaşları (1962) ve Clementi (1963, 1965) nin dalga fonksiyonları adapte edilmiştir. Kebabcıoğlu ve Müller çalışmalarında grup overlap integrallerini hesaplamak için metal-ligand mesafelerini vermişlerdir. Onlar $V-O=1,568$ (Dahl ve Johansen, 1968), $1,74$ (Troller ve Barnes, 1958) ve $1,86 \text{ \AA}$ (Sutton, 1958) üç değeri için grup overlap integrallerini hesaplamışlardır. Buldukları sonuçlara göre; kimyasal olarak bu üçü içerisindeki mantıklı değer $V-O=1,74 \text{ \AA}$ 'dür, çünkü bir taraftan $V-O$ mesafesi CrO_4^{2-} 'deki $Cr-O$ mesafesinden ($1,60 \text{ \AA}$) daha büyük olmalı iken, diğer taraftan MoO_4^{2-} 'deki $Mo-O$ mesafesi ile ($1,77 \text{ \AA}$) yaklaşık eşit olmalıdır.

Kebabcıoğlu ve Müller diagonal hamiltonyanın elemanlarını valans orbital iyonizasyon potansiyelinin (VOIP) elemanları olarak almışlardır. Ligandlar için ise Basch'ın VOIP'si alınmıştır (1966). Buna göre merkezi atom VOIP eğrileri aşağıdaki denklem ile yaklaştırılmıştır.

$$VOIP=Aq^2+Bq+C$$

Burada vanadium için A, B ve C değerleri Basch'ın değerleridir. Molibdan tungsten için ise A ve B değerleri değiştirilemez iken C değerleri 10000 cm^{-1} ile azaltılmıştır.

Sonuçta Hamiltonyanın diagonal olmayan elemanlarının yapısı Yeros yaklaşımı ile; standart aritmetik ortalama yaklaşımı ile yapılmıştır. Elektronik geçişler SCC MO metodunun uyarılmış durum yöntemi ile hesaplanmıştır. Hamiltonyanın diagonal olmayan elemanları için bu iki yaklaşım kullanılarak hesaplanan moleküller için ilk geçiş tek elektron geçişine ($t_1 \rightarrow 2e$ geçişi) atanmıştır.

İlk band için yaptıkları çalışmalar şu gerçeği göstermiştir;oxo-, thio-,ve seleno- anyonları (simetrik) ile Jorgensen 'nin iyi bilinen optiksel elektronegatifliği arasında lineer bir ilişki vardır.

Gürmen ve ark. ise SrMoO_4 , SrWO_4 , CaWO_4 ve BaWO_4 'ün kristal yapısı (h0l) ve (hhl) bölgelerinden alınan nötron kırınım verileri ile geliştirmişlerdir (1972). Sillen ve Nylander'in parametrelerini kullanarak oksijen pozisyonları yenilenmiş ve oksijen koordinatlarında bir mertebelik bir büyüklük üzerinde gelişme sağlanmıştır. Onlar çalışmalarında farklı bileşikler için koordinat karşılaştırmaları yapmışlar ve bunun sonucunda birkaç sistematik farkı ortaya koymuşlardır.

3. MATERYAL VE METOD

Bu bölümde önce hesaplamalarımızın ve tartışmalarımızın temeli olarak ferroelektriklik hakkında fenomenolojik ve mikroskopik teorilerden bahsedeceğiz. Daha sonra elektronik yapı hesaplama yöntemleri ve materyallerin özellikleri için kullanılan metotlardan bahsedeceğiz. Bu yöntemlerin bazı ferroelektriklerin özelliklerinin belirlenmesi için kullanılmasından bahsedeceğiz.

3.1. Ferroelektriğin Fenomenolojik Teorileri

3.1.1. Materyallerin Simetrisi ve Tensör Özellikleri

Bu bölümde, yalıtkan, piezoelektrik ve piroelektriğin ve elektrostriktive ve elastik ilişkilerinin tensör tanımları tarif edilmektedir. Elastik ve elektriksel değişkenlerin sıcaklığa bağımlılığı termodinamik bir yaklaşım ile yapılmıştır. Bütün tensör ilişkilerinde tekrarlanan indislerin üzerinden toplama (Einstein toplama kuralı) kuralına uyulmuştur. Tensör indisleri orthogonal bir koordinat sistemine göre tanımlanmıştır, böylece örneğin P_3 bir (x,y,z) ortogonal koordinat sisteminin z -doğrultusu boyunca elektrik polarizasyonun bileşenini gösterir. Koordinat sisteminin eksenleri ya bir kristalin kristalografik eksenleri boyunca (Nye, 1985), z -ekseni seramiklerin polarizasyon doğrultusu boyunca, ya da ince film hallerinde (durumlarında) filmin düzlemine dik z -ekseni ile yönlendirilir.

3.1.2. Yalıtkanlık, Piezoelektrik, Elastiklik ve Elektrostriktive Katsayılarının Tensör Tanımı

3.1.2.1. Dielektrik Geçirgenlik

Bir E_i ($V m^{-1}$) elektrik alanı vektörü ile yalıtkan, polarize olabilen bir materyalde (bir dielektrik) polarizasyon P_i ($C m^{-2}$) şöyle verilir;

$$P_i = \chi_{ij} E_j \quad (3.1)$$

burada χ_{ij} ($F m^{-1}$), materyalin dielektrik duygunluğu olarak bilinen ikinci mertebeden tensördür. Denklem (3.1) sadece lineer materyaller veya lineer olmayan materyallerin lineer limitlerinde geçerlidir, ve genellikle P_i , alanının daha yüksek mertebe terimlerine bağlıdır. D_i ($C m^{-2}$) dielektrik yer değiştirme vektörü uygulanan alan tarafından materyalde indüklenen (biriken) toplam yüzey yük yoğunluğunu verir:

$$D_i = \varepsilon_0 E_i + P_i \quad (3.2)$$

$\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} Fm^{-1}$ niceliği vakum'un dielektrik geçirgenliği olarak bilinir. Denklem (3.1) ve (3.2) yardımı ile,

$$D_i = \varepsilon_0 E_i + \chi_{ij} E_j = \varepsilon_0 \delta_{ij} E_i + \chi_{ij} E_j = (\varepsilon_0 \delta_{ij} + \chi_{ij}) E_j = \varepsilon_{ij} E_j \quad (3.3)$$

elde edilir. Burada ε_{ij} , materyalin dielektrik geçirgenliğidir ve δ_{ij} Kronecker delta sembolüdür ($i=j$ için $\delta_{ij}=1$, $i \neq j$ için $\delta_{ij}=0$). Çoğu ferroelektrik materyaller için $\varepsilon_0 \delta_{ij} \ll \chi_{ij}$ ve $\varepsilon_{ij} \approx \chi_{ij}$ dir. Pratikte materyalin dielektrik sabiti olarak ta bilinen görelî dielektrik geçirgenliği $\kappa_{ij} = \varepsilon_{ij} / \varepsilon_0$ dielektrik geçirgenlikten daha çok sık kullanılır.

Serbest enerji değişkenleri (argümanları) kullanılarak χ_{ij} (ε_{ij} ve κ_{ij} 'de dahil) sadece altı bağımsız değişken ile (Nye 1985; Mitsui, Tatsuzaki ve Nakamura, 1976) simetrik tensör ($\chi_{ij} = \chi_{ji}$) olması gerektiği kolaylıkla gösterilebilir. Bir materyalin simetrisi ayrıca geçirgenlik tensörünü bağımsız bileşenlerinin sayısını azaltır.

3.1.2.2. Elastik Bükülme ve Sertlik

Bir elastik materyale uygulanan X_{ij} ($N\ m^{-2}$) zoru (stress) ile bunun neticesinde oluşan x_{ij} (-) zorlanması arasındaki ilişki lineer bir yaklaşım olan Hooke yasası ile verilir:

$$x_{ij} = s_{ijkl} X_{kl} \quad (3.4)$$

Elastik komplians (bükülebilme) s_{ijkl} ($m^2\ N^{-1}$) dördüncü mertebeden tensör ve x_{ij} ikinci mertebeden tensördür. Ters ilişki $X_{ij} = c_{ijkl} x_{kl}$ elastik sertlik tensörü c_{ijkl} ($N\ m^{-2}$)'yi tanımlar. s_{ijkl} ve c_{ijkl} arasındaki ilişki $s_{ijkl} c_{klmn} = c_{ijkl} s_{klmn} = \delta_{im} \delta_{jn}$ ile verilir. Zor ve zorlanma (strain) tensörleri, tanım olarak simetrik ikinci dereceden tensörlerdir, yani $X_{ij} = X_{ji}$ dir. Böylece bükülme ve sertlik tensörlerinin bağımsız elemanları sayısı 81'den 36'ya düşer. $s_{ijkl} = s_{jilk}$ 'yi gerektirir. Termodinamik kullanılarak, s_{ijkl} 'nin simetrik bir tensör ($s_{ijkl} = s_{klij}$) olduğu gösterilebilir ve bağımsız elemanları sayısı 21'e düşer (Nye 1985; Mitsui, Tatsuzaki ve Nakamura, 1976). Bağımsız bileşenlerin daha çok azaltılması materyal simetrisini kullanarak mümkün olur.

3.1.2.3. Piezoelektrik Etki

Piezoelektrik materyaller elektronik alanın yanı sıra bir de mekanik zorlamaya maruz kalırsa da kutuplanma eylemi gösteren materyallerin bir sınıfıdır. Piezoelektrik bir materyale uygulanan X_{ik} zorları bunun sonucunda oluşan D_i yük yoğunluğu arasındaki lineer ilişki doğrudan piezoelektrik etki olarak bilinir ve şöyle yazılabilir ;

$$D_i = d_{ijk} X_{jk} \quad (3.5)$$

Burada d_{ijk} ($C N^{-1}$) piezoelektrik katsayılarının üçüncü mertebeden bir tensörüdür. Piezoelektrik materyaller başka ilginç bir özelliğe de sahiptir. Piezoelektriklere bir elektrik alanı E uygulandığında doğrultularını değiştirirler (birbirleri ile temas geçerler veya açılırlar). Ters piezoelektrik etki, uygulanan elektrik alan neticesinde piezoelektrik bir materyalde gelişen zorlanmayı tanımlar.

$$x_{ij} = d_{kij} E_k = d_{ijkt}^t E_k \quad (3.6)$$

Burada t transpose olmuş matrisi gösterir. Zıt piezoelektrik katsayısının birimleri ($m V^{-1}$)'dir. Doğrudan ve zıt piezoelektrik etkiler için piezoelektrik katsayıları d termodinamik olarak aynıdır. Yani $d_{direkt} = d_{zıt}$ dır. Piezoelektrik yükü D_i ve zorlanması x_{ij} 'nin işareti sırayla, mekanik ve elektrik alanlarının doğrultusuna bağlıdır. Piezoelektrik katsayısı d pozitif ya da negatif olabilir. Genellikle uygulanan alan doğrultusunda ölçülen piezoelektrik katsayısı olarak adlandırılırken, alana dik ölçülen katsayıyı enine katsayı olarak adlandırılır. Diğer piezoelektrik katsayılar kesme (makas) (shear) katsayılar olarak bilinir.

Zor ve zorlanma simetrik tensörler olduklarından, piezoelektrik katsayı tensörü simetriktir $d_{ijk} = d_{ikj}$. Bundan dolayı bağımsız piezoelektrik katsayıların sayısı 27'den 18'e iner d_{ijk} 'nin bağımsız elemanlarının sayısı materyal simetrisi ile daha da azaltılabilir. Piezoelektrik katsayılar 0 olmalı ve piezoelektrik etki bütün 11 merkezi simetrik nokta gruplarında ve 432 nokta grubunda olmamalıdır. Diğer simetrilere ait materyaller piezoelektrik etki gösterebilirler. Piezoelektrik materyallerin örnekler; billur maddesi (kuvars) (SiO_2), çinko oksit (ZnO) polivinilden florit (fluorur) (PVDF veya CH_2CF_2)_n ve kurşun zirkonat titanat (PZT veya $Pb(Zr,Ti)O_3$)'tür. Direkt piezoelektrik etki kuvvet, basınç, titreşim ve ivme dedektörleri için temeldir ve kuvvet bağıntısı (actuator) ve yer değiştirici cihazlar için zıt etkilidir.

3.1.2.4. Piroelektrik ve Ferroelektrik Materyaller

Kutuplanmış ya da piroelektrik olarak bilinen bazı materyaller dış bir elektrik alanının yokluğunda dahi elektrik dipol momentine sahiptir. Kendiliğinden oluşan dipol moment ile ilişkili polarizasyon kendiliğinden polarizasyon olarak adlandırılır ve P_S ile gösterilir. Kendiliğinden polarizasyondan kaynaklanan yük, genellikle materyalin çevresinden yükler tarafından perdelenir ve kendiliğinden polarizasyondaki değişiklikleri deneysel olarak gözlemek daha kolaydır. Kendiliğinden polarizasyon vektörünün T sıcaklığı ile değişimi piroelektrik etkiyi tanımlar;

$$p_i = \frac{\partial P_{S,i}}{\partial T} \quad (3.7)$$

burada p_i ($C \ m^{-2} \ K^{-1}$) piroelektrik katsayılar vektörüdür. Denklem (3.7) aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$D_i = \Delta P_{S,i} = p_i \Delta T \quad (3.8)$$

Burada D_i , ΔT sıcaklık değişiminden kaynaklanan materyalde biriken yüzey yük yoğunludur.

Kendiliğinden polarizasyon sadece tek polar eksenine (Nye ,1985) sahip materyallerde olur. Bu materyaller merkezi simetrik olmayan nokta gruplarının bir alt grubu olan 10 polar kristalografik nokta gruplarına aittir. Bundan dolayı piroelektrik materyaller piezoelektriktir. Fakat sadece bazı piezoelektrik materyaller (simetrisi polar gruplara ait olanlar) piezoelektriktir. Bazı polar materyallere örnek olarak; ZnO , $(CH_2CF_2)_n$ ve $Pb(Zr; Ti)O_3$ örnek olarak verilebilir.

Ferroelektrik kristaller kendiliğinden polarizasyon doğrultusu bir dış elektrik alan ile değiştirilebilen polar kristallerdir. Ferroelektrik materyallerin daha detaylı tanımını daha sonra verilecektir. Bu yüzden tüm ferroelektrik materyaller

piezoelektriktir fakat sadece bazı piezoelektrik materyaller (polarizasyonun bir dış alan ile değiştirebildiği) ferroelektriktir. Açıkcası, bütün ferroelektrik materyaller piezoelektriktir.

3.1.2.5. Ters Piezoelektrik Etki

Electrostiriktive etki elastik ve elektrik alanlar arasındaki lineer olmayan bir ilişki örneğidir. Bir materyale E_i elektrik alanı uygulanırsa, electrostiriktive zorlanma x şöyle tanımlanır;

$$x = M_{ijk} E_k E_l \quad (3.9)$$

Burada M_{ijkl} dördüncü mertebeden tensörün bileşenleridir ve electrostiriktive katsayıları olarak adlandırılırlar. Alternatif olarak electrostirictive etki, indüklenmiş polarizasyon vektörü cinsinden de açıklanabilir. (3.1) ve (3.9) denklemleri birleştirilerek;

$$x_{ij} = Q_{ijkl} P_k P_l \quad (3.10)$$

elde ederiz. Burada Q_{ijkl} ve M_{ijkl} arasındaki ilişki;

$$M_{ijmn} = \chi_{km} \chi_{ln} Q_{ijkl} \quad (3.11)$$

olarak verilir. Simetriye bakılmaksızın, electrostiriktive etki bütün materyallerde mevcuttur. Zıt electrostiriktive etkilerin formülasyonu mümkündür (Newnham, 1990).

Ferroelektrik materyallerde kuvvetli alanlardaki polarizasyon elektrik alanın lineer olmayan bir fonksiyonudur. Böylece (3.9) ve (3.10) denklemleri aynı anda geçerli olamaz. Örneğin, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ katı çözeltilisine ait deneysel sonuçlar, (3.9)'un sadece zayıf alanlarda geçerli olduğunu halbuki (3.10)'un her

zaman zayıf electrostriktive etkilerde geçerli olduğunu göstermektedir. Bu (3.10)'nun dielektrik olarak lineer olmayan materyaldeki electrostriktive etkiyi tanımlamada daha uygun olduğunu gösterir.

Şimdi, kuvvetli bir DC elektrik alanı ve zayıf bir AC elektrik alanının piezoelektrik olmayan bir materyal üzerine aynı anda (eş zamanlı olarak) uygulandığını farz edelim. Daha basite indirgemek için tensör indislerini ihmal ederiz ve (3.9)' u şöyle yazarız;

$$x = M(E_{DC} + E_{AC})^2 = ME_{DC}^2 + 2ME_{DC}E_{AC} + E_{AC}^2 \quad (3.12)$$

$(2ME_{DC}) E_{AC}$ terimi (3.6) ile verilen piezoelektrik etki gibi davranır yani, zorlanma AC alanına göre lineerdir ve AC alanı doğrultusunu değiştirdiğinde işareti değişir. Bütün materyaller electrostriktive bir etki gösterdiğinden bir DC elektrik alanı tarafından kutuplanmış herhangi bir materyal bir dış AC elektrik alanı altında piezoelektrik etki gösterecektir (simetri noktası açısından, materyal +DC elektrik alanı birleşiminin merkezi olmayan bir simetri olduğunu söylemek zor değildir). Birçok materyalde bu indüklenmiş piezoelektrik etkisi çok küçüktür. Bir elektrik alanının indüklenmiş $Pb(M_{1/3}Nb_{1/3})O_3$ gibi relaxor (gevşetme osilatörü)-ferroelektrikler diye bilinenler hariç tutulur (Kuwata, 1980).

3.1.3. Matris Gösterimi

Notasyonu basite indirgemek için elastik bükülme ve piezoelektrik katsayı tensörleri Tablo (3.1)'de (Nye, 1985) verilen Voigt gösterimini takiben matris veya indirgenmiş notasyon şeklinde yazılabilir.

Tablo 3.1: Matris Gösterimi İçin Kurallar (Nye, 1985; Sirotin and Shaskolskaya M, 1982).

Tensör gösterimi	Karşılık gelen matris gösterimi
$ii= 11, 22, 33$	$m = 1, 2, 3$
$ij= 23$ veya $32, 13$ veya $31, 12$ veya 21	$m = 4, 5, 6$
s_{ijkl}	s_{mn} hem m hem de $n = 1, 2, 3$
$2s_{ijkl}$	s_{mn}, m veya $n = 4, 5, 6$
$4s_{ijkl}$	$s_{mn},$ hem m hem de $n = 4, 5, 6$
d_{ijk}	$d_{im}, m= 1, 2, 3$
d_{ijk}	$1/2 d_{im}, m= 4, 5, 6$
Q_{ijkl}	$Q_{mn}, m=1, 2 \dots\dots 6, n = 1, 2, 3$
$2Q_{ijkl}$	$Q_{mn}, m= 1, 2\dots\dots 6, n = 4, 5, 6$

Örneğin, bir çift $ii= 11, 22, 33$ indisleri tek indis $m= 1, 2, 3$ ile değiştirilir ve karışık indis çiftleri $ij = 23$ veya $32, 13$ veya $31, 12$ veya 21 sırasıyla $m = 4, 5, 6$ şeklinde yazılır. (3.4) ve (3.6) denklemleri aşağıdaki matris formatında yazılabilir:

$$x_m = s_{mn} X_n \quad (3.13)$$

$$D_i = d_{im} X_m \quad (3.14)$$

$$x_m = d_{im} E_i \quad (3.15)$$

Burada $i = 1, 2, 3$ ve $m = 1, 2\dots 6$ 'dır. Burada, indirgenmiş notasyonda yazılan s, c, d, x ve X matrislerinin koordinat sistemi değiştiği zaman tensörler gibi değişmediklerini vurgulamak önemlidir.

Electrostiriktive katsayılar tensörünün bazıları materyalin (Nye, 1985) simetrisine göre sıfır olabilen 36 bağımsız elemanı vardır. Dielektrik geçirgenlik ve elastik bükülebilirlik için bölüm (3.1.2)'de gösterilenlere benzeyen enerji argümanlarına göre matris elamanlarının daha fazla azalması electrostiriktive etki için mümkün değildir.

3.1.4. Materyallerin Simetrisi

Materyal simetrisi, ister bir kristal, bir ince film, poli kristalli yapı veya amorf bir materyal olsun, o materyalin farklı yönlerdeki özelliklerini gösterir. Neumann'ın prensibine göre, materyalin bütün fiziksel özelliklerinin simetri elemanları, materyalin nokta grubunun simetri elemanlarını içermelidir. Başka bir ifadeyle, eğer fiziksel bir özellik materyalin simetri elemanına ait ise bu özellik onun değerini değiştirmemelidir (Nye, 1985).

Neumann prensibine göre, bazı özellikler (dielektrik geçirgenlik, elastik bükülebilirlik ve electrostriktion gibi) bütün materyallerde bulunur ve diğer özellikler (piezoelektriklik ve piroelektriklik gibi) sadece belli simetriye sahip materyallerde bulunur. Üstelik, blirli bir simetrinin olması için gerekli koşullar herhangi bir özellik, bu tensörü bağımsız ve sıfır olamayan elemanları sayısını önemli ölçüde azaltabilir. Bu argümanlar genellikle 32 kristal nokta grubunun örneklerinden gösterilmiştir. Tek mertebeli tensörler tarafından tanımlanan piezoelektrik ve diğer etkiler, 11 merkezi simetrik gruba ve 432 merkezi olmayan simetrik nokta grubuna ait olan kristallerdeki simetri tarafından yasaklanmıştır. Geri kalan 20 merkezi simetrik olmayan gruba ait kristaller piezoelektrik etki gösterebilirler. Bu 20 nokta grup bazen piezoelektrik gruplar olarak adlandırılır. Piezoelektrik nokta gruplarınının 10'u tek bir polar eksene sahiptir ve bir dış elektrik alanın yokluğunda bir kendiliğinden polarizasyon vektörü P_S ve bu tek eksen boyunca piroelektrik etki gösterebilirler. Bu 10 polar nokta grubu şunlardır: 1, 2, m , $2mm$, 4, $4mm$, 3, $3m$, 6 ve $6mm$. Bütün ferroelektrik kristaller bu 10 polar nokta grubundan birine aittir. (Tablo 3.2'ye bakınız).

Kesikli (ayrık) simetri elemanlı kristalografik nokta grupları çok kristalli ve kristalize olmayan materyalleri tanımlamada yetersizdir. Mertebe 1'in simetri eksenini demek, materyalin onun özelliklerini değiştirmeyen bir eksen etrafında herhangi bir açıyla döndürmek demektir. Örneğin izotropik bir silindirin dönme eksenini, bir 1 eksenidir. Sonsuz simetri eksenleri içeren nokta grupları simetrinin limit grupları yada Curie grupları olarak adlandırılır. Yedi Curie grubu vardır ve bütün 32 kristalografik nokta grupları Curie gruplarının alt gruplarıdır. Rastgele odaklanmış

taneciklere sahip kutuplu ferroelektrik çok kristalli materyallerin elastik bükülme, dielektrik duygunluk, piezoelektrik electrostiriktive ve piroelektrik katsayıları matrisi, $6mm$ nokta grubuna ait kristallerdeki gibi aynı sıfır olmayan matris elemanlara sahiptir.

Şimdi ferroelektrik materyallerde ortaya çıkan bazı önemli nokta gruplarını vermeliyiz.

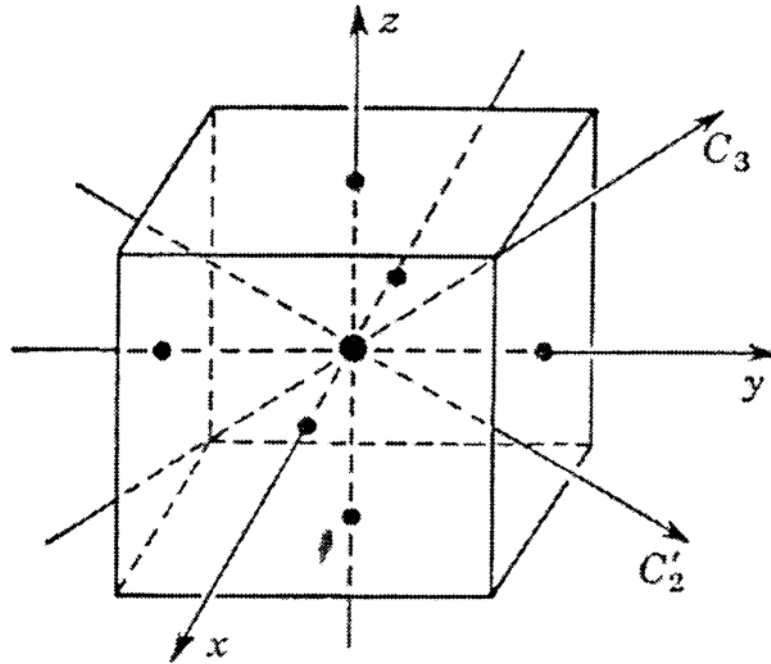
Tablo 3.2. Kristal Sistemler Tarafından Düzenlenen Kristalografik Nokta Grupları (Lines ve Glass, 1979)

Symbol					
Crystal System	International	Schoenflies	Pyroelectric	Piezoelectric	Centro Symuetric
Triclinic	1	C_1	√	√	
	$\bar{1}$	C_i			√
Tetragonal	4	C_4	√	√	
	$\bar{4}$	S_4		√	
	4/m	C_{4h}			√
	422	D_4		√	
	4mm	C_{4v}	√	√	
	$\bar{4} 2m$	D_{2d}		√	
	4/mmm	D_{4h}			√
Hexagonal	6	C_6	√	√	
	$\bar{6}$	C_{3h}		√	
	6/m	C_{6h}			√
	622	D_6		√	
	6mm	C_{6v}	√	√	
	$\bar{6} m2$	D_{3h}		√	
	6/mmm	D_{6h}			√
Monoclinic	2	C_2	√	√	
	M	C_s	√		
	2/m	C_{2h}			√

Orthorombic	222	D_2		√	
	mm2	C_{2v}	√	√	
	mmm	D_{2h}			√
Trigonal	3	C_3	√	√	
	$\bar{3}$	S_6			√
	32	D_3		√	
	3m	C_{3v}	√	√	
	$\bar{3}m$	D_{3d}			√
Cubic	23	T		√	
	M3	T_h			√
	432	O			
	$\bar{4}3m$	T_d		√	
	m3m	O_h			√

3.1.4.1. O_h Nokta Grupları

En yaygın moleküler yapı bir inversion merkezine sahip olan düzenli oktahedrondur (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Düzenli Oktahedron Nokta Grubu O_h

Bu molekül arasındaki simetri operasyonlarına sahiptir:

E, birim operatörüdür.

8C₃ eksenleri (bunlardan bir tanesi şekilde gösterilmiştir. 4 tane cisim diagonali olduğundan toplam 8 tane 3-katlı eksen vardır ve molekülü bunlardan biri etrafında ya artı ya da eksi 120⁰ döndürebiliriz).

3 C₂ eksenleri (şekildeki “koordinat eksen”)

6 C₄ eksenleri (artı veya eksi 90⁰ bir dönme ile “koordinat eksen”)

6 C₂ eksenleri (koordinat eksenini bölen (kesen) 6 eksen)

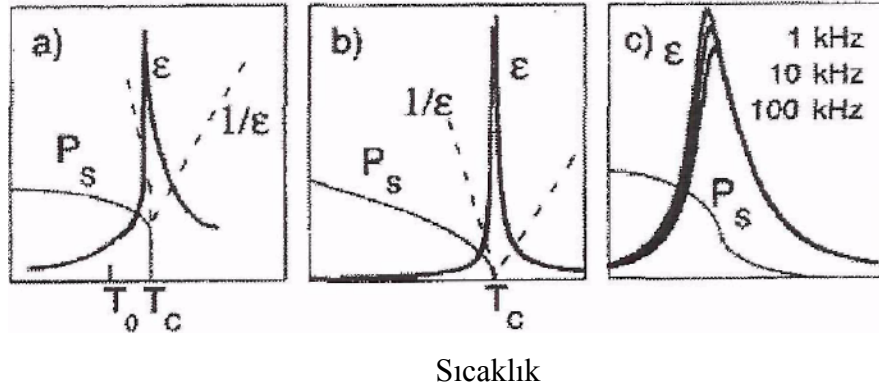
Bu simetri operasyonlarına *i* inversion uygulaması eklenmektedir. Böylece sınıflar $\hat{E}.i = i$, $8\hat{C}_3.i$, $3\hat{C}_2.i$, $6\hat{C}_4.i$ ve $6\hat{C}_2.i$ şeklinde çoğaltılır. Düzenli oktahedronun nokta grubu O_h harfiyle karakterize edilir.

3.1.5. Ferroelektriklerin Termodinamikleri

Bir ferroelektrik duruma geçiş birinci veya ikinci mertebeden olabilir. Faz geçişinin türü, faz geçiş sıcaklığında ferroelektriğin Gibbs serbest enerjisinin kısmi türevlerindeki süreksizliği ile tanımlanır. Bir *n.ci* mertebeden faz geçişi için, *G*'nin *n.ci* mertebeden türevi geçiş sıcaklığında süreksiz bir fonksiyondur (Mitsui, Tatsuzaki ve Nakamura, 1976). Bundan dolayı kendiliğinden polarizasyon ve zorlanma ikinci mertebe faz geçişine sahip bir ferroelektrik için faz geçişinde sürekli olarak değişir ve birinci-mertebeden ferroelektrikler için faz geçiş sıcaklığında süreksizdirler (bir dış elektrik alanın yokluğunda $D = P_S$ dir). Baryum titanat (BaTiO₃) birinci dereceden faz geçişli bir ferroelektriğe örnektir ve Lityum niobat (LiNbO₃) ikinci dereceden faz geçişli bir ferroelektriktir. Ferroelektriğe benzeyen başka bir tür materyal daha vardır; relaxor (gevşetme ösilatörü) veya relaxor ferroelektrikler (Cross, 1993) olarak bilinen Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ gibi. Bunlar nanometre ölçeğinde kimyasal bir heterojenlik (simetrik olmayan) ile karakterizedirler. Relaksörler (durulma osilatörleri) dielektrik geçirgenlik ve maksimum geçirgenlik sıcaklığı altındaki geçirgenliğin güçlü bir frekans geniş bir maksimum ile bir dağılım faz geçişi dağılımında gösterirler (Şekil 3.2). Maksimum

geçirgenlik sıcaklığı üstünde relaksörler Curie-Weiss davranışına uyum göstermezler. Geçirgenlik pikinin genişliği ve hatta faz geçişlerinin doğası ve sıklığı olan Curie sıcaklığı bir ince film şeklinde ferroelektrikler hazırlanarak etkilenebilir. Bu etkiler aşağıda tartışılacaktır.

Termodinamik fonksiyonları kullanılarak ferroelektrik materyallerin birçok önemli özelliklerini, düşünülen materyalin ferroelektrikliğinin mikroskopik mekanizmasına girilmeksizin ferroelektrik materyallerin birçok özelliğini tanımlamak mümkündür.



Şekil 3.2. Dielektrik geçirgenliğin sıcaklığa bağlılığının şeması ve a) Birinci mertebeden b) ikinci mertebeden e) deki geçirgenlik verisi $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ seramiğinde ölçülmüştür, (dielektrik veri O Steiner'in nezaketi).

Temel termodinamik ilişkilerden hareketle verilen bir bağımsız değişken grubu altındaki kararlı faz, karşılık gelen serbest enerjiyi minimize eder (Mitsui, Tatsuzaki ve Nakamura, 1976). Eğer serbest enerjiyi bağımsız değişkenlerin bir fonksiyonu olarak ifade edersek, serbest enerjideki bir minimumluk koşulu bağımlı ve bağımsız değişkenlerle ilişkili ifadelerdeki gibi muhtemel kararlı fazlar verecektir. Ferroelastik faz geçişleri aynı yöntemle yapılabilir. Ferroelektrik olmayan ferroelastik materyallerin termodinamik davranışına mükemmel bir giriş Salje'nin (1990) son kitabında bulunabilir.

Özel problem için uygun bir değişkenler seti seçilir. Ferroelektrik faz geçişleri için (D (veya P), X , T) setini seçmek gelenektir. Dış bir elektrik alanın yokluğunda ferroelektrik materyallerde $D = \epsilon_0 E + P$ ve $D = P_s$ olduğu için D veya

P 'nin değişken olarak seçilebileceğine dikkat etmek gerekir. Seçilen D için argümanlar Lines ve Glass (1979) tarafından tartışılmıştır. Buna karşılık gelen serbest enerji fonksiyonu, U iç enerjisinin $G_I = U - T_S - X_i x_i$ şeklindeki Legendre dönüşümü alınarak elde edilen elastik Gibbs enerjisi G_I olarak adlandırılır. $dU = T dS + X_{ij} dx_{ij} + E_i dD_i$ denklemi kullanılarak $dG_I = -S dT - x_i dX_i + E_i dD_i$ olduğu hemen görülür. Elastik Gibbs enerjisini seçmenin avantajı;

(a) Serbest enerjiyi faz geçişinin düzen parametresi olan polarizasyon (dielektrik yer değiştirme) cinsinden açıklamak mümkündür. Düzen parametresi, simetrinin bozulduğu faz geçişindeki daha az simetrik fazda görülen makroskobik parametredir. Ferroelektrik faz geçişleri durumunda düzen parametresi genellikle polarizasyondur (Dvorak, 1974).

(b) Sabit sıcaklık ve zorun genel deneysel şartları altında elektrik alanı ve polarizasyon arasındaki ilişki;

$$E_i = \left(\frac{\partial G_I}{\partial D_i} \right)_{X,T}$$

ile verilir.

(c) G_I Gibbs serbest enerjisi G ile şu şekilde ilişkilidir; $G = G_I - E_i P_i$ dir. Yani, $E=0$ 'da $G_I=G$ 'dir. Gibbs serbest enerjisindeki minimum, sabit T , X ve E 'nin genel deney koşulları altında kararlı fazları tanımlar. G_I , D (veya P)'nin bir fonksiyonu olarak bilinirse, G sabit elektrik alan E altında yer değiştirmenin (polarizasyonun) bir fonksiyonu olarak $G = G_I - E_i D_i$ şeklinde açıklanabilir.

D , X ve T 'deki küçük değişiklikler için, elastik Gibbs serbest enerjisi $D=0$, $X=0$ olan denge durumu $G_{I0}(T)$ etrafında bir Taylor serisine T , X ve D bağımsız değişkenleri cinsinden açılabilir.

$$\begin{aligned}
G_1 = & G_{10} \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right) \Delta T + \left(\frac{\partial G_1}{\partial X_{ij}} \right) X_{ij} + \left(\frac{\partial G_1}{\partial D_i} \right) D_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial G_1}{\partial T^2} \right) \Delta T^2 \\
& + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial X_{ij} \partial X_{kl}} \right) X_{ij} X_{kl} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial D_i \partial D_j} \right) D_i D_j + \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial T \partial X_{ij}} \right) \Delta T X_{ij} \\
& + \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial T \partial D_i} \right) \Delta T D_i + \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial X_{ij} \partial D_k} \right) X_{ij} D_k + \alpha \Delta T^3 + b_{ijk} D_i D_j D_k \\
& + c_{ijklmn} X_{ij} X_{kl} X_{mn} + \text{yüksek mertebeli terimler}
\end{aligned} \tag{3.16}$$

Burada b_{ijk} ve c_{ijklmn} , D ve X 'e göre G_1 'in üçüncü dereceden türevleridir. Serbest enerji genellikle nonpolar olarak düşünülen paraelektrik durumdan ölçülür. Ayrıca aynı analitik fonksiyonun hem paraelektrik hem de ferroelektrik fazları (Lines ve Glass, 1979 Maugin ve arkadaşları, 1992) tanımladığı düşünülmektedir. Taylor açılımındaki katsayılar birleştirilmiş tensör bileşenlerinin çarpanları gibi dönüşürler.

Örneğin, $b_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\partial G_1}{\partial D_j \partial D_i}$, $D_i D_j$ olarak dönüşür yani ikinci mertebeye bir tensör gibidir

ve $g_{ijk} = \frac{\partial G_1}{\partial X_{ij} \partial D_k}$ üçüncü mertebeye bir tensör gibi dönüşür. Eğer polar olmayan faz

burada bahsi edilen çoğu ferroelektriklerin durumu olan merkezi simetrikse, o zaman tek mertebeden tensörler ile ilişkili bütün katsayıların sıfır olması gerektiği kolayca gösterilebilir (materyallerin simetrisine bakınız). Bu (3.16) denkleminde düşünülen terimlerin sayısını önemli ölçüde azaltır. Ayrıca açılımdaki terimler, düzeltme terimlerini temsil ettikleri için açılımı dördüncü veya altıncı dereceden terimler ile sonlandırmak genellikle yeterlidir. Örneğin, polarizasyonun sadece bir doğrultuda (C ve yönelme) görülebileceği ve alanların polarizasyona paralel olduğu en basit bir boyutlu durum düşünüldüğünde (3.16)'dan aşağıdaki ifade elde edilebilir;

$$G_1 = G_{10}(T) + \frac{1}{2} \alpha_1 D^2 + \frac{1}{4} \alpha_2 D^4 + \frac{1}{6} \alpha_3 D^6 + \frac{1}{2} s X^2 + Q X D^2 + \Lambda \tag{3.17}$$

Denklem (3.16)'ı kullanılarak $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, s$ ve Q katsayılarını tanımlanır. Genellikle sadece α_1 katsayısının sıcaklığa bağlı olduğu kabul edilir. Geçiş sıcaklıklarında serbest enerjinin sürekliliği için ve T_C 'nin altında ve üstünde ($T > T_C$ için $P = 0, G_1 = G_{10}$ ve $T < T_C$ için $G_1 < G_{10}, P \neq 0$) serbest enerjideki minimum için gereksinimleri sağlayacak basit bir sıcaklık bağımlılığı $\alpha_1 = \frac{T - T_0}{C}$ şeklindeki lineer sıcaklık bağımlılığıdır. Burada C pozitif bir sabittir (Reiche, 1980). α_1 'in sıcaklık bağımlılığının bu seçimi aynı zamanda çoğu ferroelektriklerde deneysel gözlemlerle uyumlu olan T_C 'nin üstündeki geçirgenliğin Curie-Weiss bağımlılığını verir (3.41). α_3 pozitif olmalı, çünkü kararlılık şartlarından dolayı $D \rightarrow \infty$ iken $G_1 \rightarrow -\infty$ olamaz. Faz geçişinin mertebesinin α_2 'nin işaretine bağlı olduğu gösterilebilir. Geçiş, $\alpha_2 > 0$ için ikinci mertebeden $\alpha_2 < 0$ için birinci mertebededir. G_1 'in uygun türevleri ve sınır koşulları kullanılarak, kendiliğinden polarizasyon, geçirgenlik, piroelektrik ve piezoelektrik katsayılarının sıcaklık bağımlılığı dış alanların (elektrik ve elastik) faz geçişi davranışı ve bu özellikler üzerindeki etkilerinde olduğu gibi hesap etmek mümkündür. Bu yaklaşımın bir örneği olarak, ikinci–mertebeden faz geçişli bir ferroelektriğin üç basit örneğini verebiliriz.

Sabit sıcaklık altında sistemin kararlı bir durumu zor ve elektrik alan altında Gibbs serbest enerjisi $G = G_1 - ED$ minimum olduğunda elde edilir. $X=0$ ile minimum şartlar;

$$E = \left(\frac{\partial G_1}{\partial D} \right) = \alpha_1 D + \alpha_2 D^3 + \alpha_3 D^5 \quad (3.18)$$

ve

$$\frac{1}{\varepsilon} = \left(\frac{\partial E}{\partial D} \right) = \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial D^2} \right) = \alpha_1 + 3\alpha_2 D^2 + 5\alpha_3 D^4 > 0 \quad (3.19)$$

Eğer $E=0$ ise $D = P_S + \varepsilon E = P_S$ ve (3.18) denklemi

$$P_S(\alpha_1 + \alpha_2 P_S^2 + \alpha_3 P_S^4) = 0 \quad (3.20)$$

halini alır. $P_S = 0$ için materyaller paraelektrik fazdadırlar. Ferroelektrik fazda $P_S \neq 0$ için denklem (3.20)'den

$$P_S^2 = \frac{-\alpha_2 + (\alpha_2^2 - 4\alpha_1\alpha_3)^{1/2}}{2\alpha_3} \quad (3.21)$$

denklemini verir. Burada sadece polarizasyonun gerçek değerleri ile ilgili çözümler seçilmiştir. $\alpha_2^2 \gg \alpha_1\alpha_3$ için karekök bir seri olarak açılabilir ve sadece birinci-mertebeden terimler alınarak;

$$P_S^2 = -\frac{\alpha_1}{\alpha_3} = -\frac{(T - T_0)}{\alpha_2 C} \quad T < T_0, \quad \alpha_2 > 0 \quad (3.22)$$

denklemini elde ederiz. Eğer (3.17)'deki α_3 'ü içeren altıncı mertebe terim ihmal edilseydi, aynı sonuç elde edilirdi. P_S için bulunan çözüm, T_C altındaki ($G_1 < G_{10}(T)$) ve $P_S \neq 0$) ferroelektrik fazın kararlılığı şartını ve T_C üstündeki $G_1 = G_{10}(T)$ şartını sağlamalıdır. Denklem (3.22)'de verilen çözümün aslında $T_0 = T_C$ durumu olduğu kolayca doğrulanabilir. Ferroelektrikliğin tanımı gereği denklem (3.22) P_S 'nin ($+P_S$ ve $-P_S$) iki mümkün yönelmesini verir. $P(T)$ için bulunan bu bilgi ile geçirgenliğin sıcaklık bağımlılığını hesaplamak şimdi mümkündür. $E=0$ için denklem (3.19)

$$\frac{1}{\epsilon} = \alpha_1 + 3\alpha_2 P_S^2 + 5\alpha_3 P_S^4 \quad (3.23)$$

denklemini verir. $P_S=0$ paraelektrik fazda $P_S=0$ ve (3.23) denklemini Curie-Weiss davranışına benzer hale gelir.

$$\frac{1}{\varepsilon} = \alpha_1 = \frac{T - T_o}{C} \quad T > T_o = T_C \quad (3.24)$$

$P_S \neq 0$ ferroelektrik fazda ve geçiş sıcaklığı civarında kendiliğinden polarizasyon çok küçük olduğundan denklem (3.23)'deki dördüncü kuvvetten polarizasyon terimi ihmal edilebilir. (3.22) ve (3.23) denklemlerini takip ederek faz geçişi altındaki ters geçirgenlik aşağıdaki şekli alır:

$$\frac{1}{\varepsilon} = -2\alpha_1 = -2\left(\frac{T - T_o}{C}\right) \quad T < T_o = T_C \quad (3.25)$$

T_C geçiş sıcaklığı deneysel olarak kolayca bulunabilir. C Curie sabiti ve α_2 'yi hesaplamak için $\varepsilon(T)$ ve $P(T)$ gibi fazlardan iki deneysel parametreye gereksinim duyulur. Bu parametreler bilindiğinde polarizasyonun ve geçirgenliğin sıcaklık bağımlılığı hesaplanabilir.

$E=0$ ve $X=0$ (Denklem 3.19'a bakınız) alınarak denklem (3.17)'den kendiliğinden zor, x_S , hesaplanabilir (denklem(3.19)'a bak).

$$x_S = \left(\frac{\partial G_1}{\partial X}\right) = QP_S^2 \quad (3.26)$$

Burada Q , electrostriktive katsayısıdır. Kendiliğinden zorlanmanın (strain) kendiliğinden polarizasyona eşlik ettiğine dikkat edilmelidir: eğer sistem kendiliğinden polarize ise, electrostriktive etki ile kendiliğinden zorlanacaktır. Eğer kendiliğinden zorlanma sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bilinirse (örneğin x-ışını kırınımı verisi electrostriktive katsayısı denklem (3.22) ve (3.26)'dan hesaplanabilir.

Piezoelektrik voltaj katsayısı $g = \left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)$ (denklem (3.34)'e bakınız) denklem

(3.18)'den aşağıdaki şekilde elde edilebilir:

$$g = \left(\frac{\partial G}{\partial X} \right) = \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial X \partial D} \right) = 2QP_s \quad (3.27)$$

(3.27) ve (3.35) birleştirilerek aşağıdaki denklem elde edilir.

$$d = 2EQP_s \quad (3.28)$$

Merkezi simetriye sahip paraelektrik fazlı ferroelektriklerin piezoelektrik etkisi spanton polarizasyondan kaynaklanan electrostriktive bir etki olarak düşünülebilir. Piezoelektrik sabitinin sıcaklık bağımlılığı denklem (3.22), (3.25) ve (3.28)'den hesaplanabilir.

Benzer ilişkiler $\alpha_2 < 0$ olduğu ve denklem (3.21)'deki bütün terimlerin bulunduğu birinci-mertebe faz geçişli ferroelektrikler için de elde edilebilir (α_3 'ün bulunduğu denklem (3.17)'deki altıncı mertebeye terim artık ihmal edilmelidir). Şimdi $G_1, P=0$ da ve $P \neq 0$ da minimum değere sahip olabilir. Dolayısıyla polarizasyon ve geçirgenlik, sıcaklığın süreksiz fonksiyonları olurlar (Şekil 3.2) ve ferroelektrik fazın kararlılık şartı $T_c > T_0$ olmasını gerektirir (Lines ve Glass, 1979; Xu, 1991).

Termodinamik potansiyelin açılımındaki bütün katsayılar bilinince, en azından prensipte, ferroelektriğin farklı fazlarının kararlı olduğu sıcaklık aralığında ferroelektriğin davranışını belirlemek ve farklı materyal özelliklerinin bağımlılığını sıcaklık ve dış alanın bir fonksiyonu olarak bulmak mümkündür. Dielektrik piezoelektrik ve elastik katsayıların detaylı hesaplamaları, BaTiO₃ (Devonshire, 1949), Pb(Zr,Ti)O₃ katı çözeltilisi (Haun ve arkadaşları, 1989) Bi₄Ti₃O₁₂ (Cross, 1972) ve diğer ferroelektriklerin dahil olduğu (Mitsui ve arkadaşları, 1976) birçok ferroelektrik materyal için termodinamik yaklaşımı (sıklıkla Landau-Ginzburg-Devonshire (LGD) teorisi olarak adlandırılan) kullanılmıştır.

Türetilen termodinamik ilişkiler bir bölge durumundaki tek kristalli bir ferroelektrik için geçerlidir. Çok kristalli bir ferroelektriğin materyal katsayısı değerlerini hesaplamak için taneciklerin bütün olası bölgeleri üzerinden tek-kristal

özelliklerinin ortalamasını almak gerekir. Ortalama almak için birkaç metod literatürde yer alır (Haun ve arkadaşları, 1989; Wersing ve arkadaşları, 1989; Marutake, 1956; Turik ve arkadaşları, 1975). Piezoelektrik etki durumunda, denklem (3.28) piezoelektrik cevaba yapılan iç ve dış katkıları ayırmak için kullanıldı.

Uygun termodinamik fonksiyonların açılımı faz geçiş davranışı üzerindeki yüzey tabaka etkilerini, depolarizasyon (kutupluluğun giderilmesi) etkileri, boşluk yükleri ve iç kaynaklı alanları çalışmak ve ferroelektriklerin dielektrik cevabını çalışmak için kullanıldı.

3.2. Mikroskopik Teori

Kristallerdeki ferroelektrik kararsızlığı doğasının problemi, serbest enerjinin fenomenolojik açılımının katsayısını hesaplamaya, özellikle, faz geçişi sıcaklığı ve onun kristal ve elektron yapılarına bağımlılığını hesaplamaya, kimyasal bağların yapısını belirlemeye fırsat tanıyan model yaklaşımın ötesine geçmeyi mümkün kılan kesin bir mikroskopik ferroelektriklik teorisinin yokluğu ile daha fazla karmaşık hale gelir. tarafından daha fazla karmaşık hale gelir. Şu anda yapılmayan böyle bir teorisinin gerçekleştirilmesi aciliyet arz etmektedir. Şimdi ferroelektrik kararsızlık modellerini ve kristallerin örgü dinamiği mikroskopik teorisine dayanan ferroelektriklik mikroskopik teorisinin kesin formülasyonunun uygulanabilirliğini tartışacağız.

Bir ferroelektrik faz geçişi bölgesindeki yüksek frekans geçirgenliği ϵ_{∞} 'un (küçük bir süreksizliğin dışında) herhangi bir anormalliği olmaksızın düşük frekanstaki geçirgenlik ϵ_0 'ın anormal davranışı ferroelektrik özelliklerin oluşturulmasında kristal örgü tarafından oynanan önemli rolü gösterir. Ferroelektriklerdeki bir faz geçişinin ikinci-mertebe bir faz geçişine olan benzerliği, paraelektrik faz örgüsündeki sürekli bozulmadan dolayı polarlanmış fazın kristal yapısının belirlenebileceği anlamına gelir. Paraelektrik fazda karakteristik atomik yerdeğiştirmeler iç atomik mesafeler a_0 'a kıyasla küçüktür. Bu yüzden bir ferroelektrik geçiş esnasındaki örgü bozulmalarını polarlanmış duruma karşılık gelen sıcaklık bölgesindeki paraelektrik fazdaki normal örgü titreşimlerinin biri tarafından

kararlılığın kaybedilmesine bağlamak doğaldır. Bu bakış açısı, fonon dilini kullanılarak ve faz geçişi noktası yakınındaki frekansının anormal sıcaklık bağımlılığına sahip olan normal bir titreşimin varlığı kabul edilerek yapısal kararsızlığın tartışılması mümkün kılar.

Diğer bir olasılık paraelektrik fazdaki merkezi (simetrik) pozisyonda negatif bireysel bir sertlik gösteren iyonların varlığı ile ilişkilidir. Bu demektir ki, diğer iyonlar örgü içinde sabit denge pozisyonları işgal ederken bir iyonun hareket ettiği potansiyel, simetrik pozisyondan kayan birkaç eşdeğer minimuma sahiptir. Bu nedenle bu iyonun hareketi kuvvetli olarak anharmoniktir ve fonon yaklaşımı tatmin edici değildir.

Deneysel araştırmaların sonuçları göstermiştir ki; birbirinden farklı iki ferroelektrik grup vardır. Bunlardan birinde (düzenli-düzensiz materyaller) sözde-Ising tipi durumu söz konusu iken (biz bu grupta ilgilenmiyoruz, bu grup Lines ve Glass'ın kitabında açıklanmıştır), diğer grupta (yerdeğiştiren ferroelektrikler) düşük sıcaklıkta paraelektrik fazın dipol-aktif enine optik örgü titreşimlerinin yokluğundan dolayı ferroelektrik durum görülür.

Bu iki gruptaki faz geçişinin mikroskopik tanımlamalarında kullanılan teorik fikirler çok farklıdır.

Yer değiştiren ferroelektrikler düşük sıcaklıklarda bir dizi spesifik özelliğe sahip başlangıç ve düşük sıcaklık ferroelektriklerin bulunduğu bir grup içerir. Bunlardan en iyi bilineni perovskit ailesinin bileşenleridir. Örneğin, stronsiyum titanat SrTiO_3 , potasyum tantalat KTaO_3 kalsiyum titanat CaTiO_3 .

3.2.1. Yer Değiştirmeli Bir Ferroelektriğin Serbest Enerjisi

Yer değiştiren bir ferroelektriğin durumu bir dizi uzun dalga boylu enine optik yer değiştirmeleri $u(s)$ (düzgün(uniform) örgü yer değiştirmeleri) ile verilen dış koşullarda açık olarak belirlenir. Bir homojen zorlanmalı optik serbestlik derecelerinin etkileşimini tanımlayan terimleri atarak, yer değiştiren bir ferroelektriğin serbest enerjisi aşağıdaki şekilde temsil edilebilir.

$$\frac{F}{N} = F[u(s); T] - v_0 PE \quad (3.29)$$

Burada N kristaldeki ilkel hücrelerin sayısı, E elektrik alanı, P elektrik polarizasyonu ve lineer elektron cevap yaklaşımında $u(s)$ ve E ile

$$P_i = \frac{e}{v_0} \sum_{sj} Z_{ij}(s) u_j(s) + X_{ij}^{\infty} E_j \quad (3.30)$$

şeklinde ilişkilendirilir. Burada v_0 ilkel hücre hacmi, $Z_{ij}(s)$ alt örgü s için Born etkin (efektif) yük tensörüdür ve χ^{∞} yüksek frekans (elektronik) duyunluğudur. Ayrıca serbest enerji $\mathcal{F}[u(s); T]$ 'yi Landau açılımı şeklinde yazarız. Burada ilk terim $u(s)$ 'deki kuadratik terimlerle \mathcal{F}^{ah} 'daki daha yüksek anharmonik açılım terimleri birleştirilmiştir.

$$\mathcal{F}[u(s); T] = \frac{1}{2} \sum_{si, tj} \Phi_{ij}(st; T) u_i(s) u_j(t) + \mathcal{F}^{\text{ah}}[u(s)] \quad (3.31)$$

$\Phi_{ij}(st; T)$ katsayıları matrisi kristalin genelleştirilmiş bir matrisidir ve aşağıdaki şekilde tanımlanabilir;

$$\Phi(T) = \Phi^h(T) + \Phi^{\text{ah}}(T) \quad (3.32)$$

Burada ilk terim Φ^h denklem (3.33) ile tanımlanan harmonik yaklaşım katkısıdır.

$$\Phi_{ij}^h(st) = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_i(s) \partial u_j(t)} \right|_{u=0} \quad (3.33)$$

Burada E adyabatik potansiyeldir. $\Phi^{\text{ah}}(T)$ kristalin termal örgü titreşimleri ile sıfır noktası arasındaki anharmonik etkileşimden kaynaklanan bir dalgalanma terimidir. Matrisin özvektörleri $w(s; \alpha)$ 'nın oluşturduğu ortonormal bir bazda optik değiştirme

$\mathbf{u}(s)$ 'yi seriye açarız.

$$\mathbf{u}(s) = \sum_{\alpha} x(\alpha) w(s; \alpha) \quad (3.34)$$

Denklem (3.34)'ü kullanarak (3.29)-(3.31) denkleminde aşağıdakileri elde ederiz.

$$\mathcal{F}[\{\mathbf{x}\}; T] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} k(\alpha, T) x^2(\alpha) + \mathcal{F}^{\text{ah}}(\{\mathbf{x}\}) \quad (3.35)$$

$$P_i|_{E=0} = \frac{e}{v_o} \sum_{\alpha} i(\alpha) x(\alpha),$$

$$Z_i(\alpha) = \sum_{sj} Z_{ij}(s)(\alpha) w_j(s; \alpha) \quad (3.36)$$

Burada $k(\alpha)$, genelleştirilmiş kuvvet sabit matrisi Φ 'nin özdeğerleridir. Kübik kristalleri düşünüyoruz. Bu durumda optik modları sınırlama üç kat daha bozulur ve mod sayısı n ile ve ana eksen boyunca uzanması için seçilebilen karşılıklı üç dikey polarizasyon ile karakterize edilir. Örneğin, $\alpha = (n, k)$. Burada $k = x, y, z$ 'dir. Bu durumda; $Z_i(nk) = \delta_{ik} Z(n)$ ve $x(nk) = x_k(n)$ 'dir. Sonuç olarak;

$$\mathcal{F}[\{\mathbf{x}\}; T] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} k(n, T) x^2(n) + \mathcal{F}^{\text{ah}}(\{\mathbf{x}\}) \quad (3.37)$$

$$P|_{E=0} = \frac{e}{v_o} \sum_{\alpha} Z_i(n) x(n) \quad (3.38)$$

elde edilir. r 'nin diğer (yüksek frekans) optik modlarını nitelendiren bir sembol olduğu anormal bir küçük sabit kuvvet sabitli $|k_f(T)| \ll k_f(T)$ yumuşak bir FE mod varsa, (3.37) ve (3.38) denklemleri aşağıdaki şekilde yeniden yazılabilir.

$$F(x_f; T) = \frac{1}{2} k_f(T) x_f^2 + F^{ah}(x_f) \quad (3.39)$$

$$P|_{E=0} = \frac{e}{v_o} Z_f x_f \quad (3.40)$$

Burada $k_f(T)$ yumuşak moda karşılık gelen genelleştirilmiş kuvvet sabitidir. Serbest enerji, yumuşak FE mod genlikleri x_f ve sıcaklık cinsinden elde edildikten sonra yer değiştiren ferroelektriklerin mikroskopik teorisini tartışabiliriz.

Sıkıştırılmış bir kristal için $F(x_f)$ in Landau açılımı şeklinde gösterilebilir (Vaks, 1973). Vaks, polar optik yer değiştirmeleri nükleer kütlelerdeki Jacobi koordinatları bağımlılığı ile tanımlamıştır. Bu yol, örneğin izotropik etki gibi diğer problemler düşünüldüğünde uygun bir yol değildir.

Sıfır sıcaklık durumu için yukarıda tanımlanan yaklaşım (R. D King-Smith ve David Vanderbilt, 1994) bizim için daha doğru olacaktır.

$$F(T; x_f) = \frac{1}{2} k_f(T) x_f^2 + F^{ah}(\{x_f\}) - v_o \mathbf{P} \mathbf{E} \quad (3.41)$$

F^{ah} harmonik olmayan açılım terimlerini içerir. Elektrik polarizasyonu lineer elektronik-cevap yaklaşımında geçerli olan denklem

$$\mathbf{P} = \frac{e}{v_o} Z_f x_f + \hat{\kappa}^\infty \mathbf{E} \quad (3.42)$$

ile verilir. Denklem (3.41) ve (3.42) sıkıştırılmış bir kristal için Ginzburg-Devonshire açılımına tamamen eşdeğerdir.

Yer değiştiren ferroelektriklerin düşük frekans dielektirik özellikleri geçirgenliğe tek fonon katkısı ile tanımlanır ve bu katkı (3.41) ve (3.42) denklemleri dikkate alınarak,

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_r + Z^2(f) \frac{k_v}{k_f(T)}, \quad k_v = \frac{4\pi e^2}{v_o} \quad (3.43)$$

(kübik paraelektrik faz için) şeklinde gösterilebilir. Yumuşak FE (polar TO) moduna karşılık gelen ve genelleştirilmiş bir kuvvet sabiti olan (3.41)'deki kuadratik terimin $k_f(T)$ katsayısının özellikleri ferroelektrik özelliklerle ilişkili bir çok olayda (fenomende) önemli bir rol oynar.

Aşağıda kuantum etkilerinin önemli olduğu düşük sıcaklık bölgelerinde farklı pertürbasyonların varlığı durumunda $k_f(T)$ 'nin mikroskopik doğasını ve yapısını tartışacağız. Örgü dinamiği teorisinin genel prensipleri ile uyumlu olarak $k_f(T)$, harmonik kuvvet sabiti k_h 'in ve sıcaklık bağımlı anharmonik terim $k_{ah}(T)$ 'nin toplamı olarak verilebilir:

$$k_f(T) = k_h + k_{ah}(T) \quad (3.44)$$

(3.33) denklemi açısından, k_{ah} sıfır nokta ve termal örgü titreşimleri ile anharmonik etkileşim tarafından yönlendirilirken ve sıcaklık ve atomik kütleyle bağlı iken; k_h sıcaklık ve nükleer kütleyle bağlı değildir. Deneysel $w_f(T)$ ve $\varepsilon(T)$ ilişkilerini takiben $k_{ah}(T)$ terimi $T \geq 0 K^0$ için kristalimsi dielektriklerde yumuşak polar TO fonon modları için pozitifdir. Harmonik olmayan terimden sıfır nokta titreşim katkısı $k_{zp}(T \rightarrow 0 K^0)$ limitinde yok olmayan) açılabilir, k_h ile birleştirilirse ve $k_f(T)$,

$$k_f(T) = k_0 + \Delta k_{ah}(T) \quad (3.45)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Burada;

$$k_0 = k_h + k_{zp}, \quad k_{zp} > 0 \\ \Delta k_{ah}(T > 0 K) > 0, \quad \Delta k_{ah}(0 K) = 0 \quad (3.46)$$

ile verilir. Yer değiştiren ferroelektriklerde genellikle fononlar arasındaki harmonik olmayan etkileşimin zayıf olduğu (kublaj sabitlerinin küçük olduğu anlamında) farz

edilir.

Yumuşak FE fonon modu için k_h 'in gerçek büyüklüğüne bağlı olarak gerçek veya başlangıç ferroelektrikleri olan birçok provskit yapı geçiş metal oksidelerin kübik fazları için harmonik yaklaşımda ilk prensiplerden hesaplanan çeşitli durumlar düşünülebilir. Bütün bileşikler için (KTaO₃ hariç) hesaplamalar kuvvet sabiti k_h 'in negatif değerleri ve w_h frekanslarının kompleks değerlerinde açıkça görülen 0⁰K'deki kübik fazın bir FE kararsızlığını önceden belirtirler. SrTiO₃ hariç bütün durumlarda, teori, bu bileşiklerde yüksek bir sıcaklık FE faz geçişinin varlığında kendini açıkça göstermesi gereken kübik fazın ($k_h \approx -k_{at}$) güçlü bir FE kararsızlığını tahmin eder. CaTiO₃'da FE faz geçişi olmazken BaTiO₃, PbTiO₃ ve KNbO₃ yüksek sıcaklık ferroelektrikler olduğu bilinir.

Örneğin, düşük sıcaklıkta bir FE faz geçişinin T_c sıcaklığında bir X değişkeni ile tanımlanan bir pertürbasyon etkisi düşünelim.

$$k_f(T_c) = 0 \quad (3.47)$$

denklemine bir çözüm olduğundan; denklem (3.45) dikkate alınarak $T_c(X)$ ilişkisi

$$\Delta k_{ah}(T_c) = -k_0(X) \quad (3.48)$$

denklemini ile açıkça tanımlanabilir. Bu denklem aşağıdaki durum için fiziksel olarak anlamlı bir çözüme sahiptir.

$$k_h \leq k_{zp} \leq 0 \quad \text{için} \quad k_0(X) \quad (3.49)$$

Bu çözüm X_c ile gösterilerek

$$k_0(X_c) = 0 \quad (3.50)$$

şeklinde olur. X_c , X parametresinin kritik (eşik) değeridir. Çünkü X_c aynı zamanda , $T_c(X_c) = 0$ ⁰K denkleminde bir çözümdür. Hiçbir genelleme kaybı olmadan

$\frac{\partial k_0(x)}{\partial X} < 0$ olduğunu düşüneceğiz. Bunları gözönüne alarak, $X = X_c$ civarında denklem (3.48)'i $X > X_c$ için şu şekilde yeniden düzenleyebiliriz.

$$\Delta k_{ah}(Tc) = K(X - X_c), \quad (3.51)$$

$$K = - \left. \frac{\partial k_0}{\partial X} \right|_{X_c} > 0,$$

Bunların çözümü;

$$Tc = \Delta k_{ah}^{-1}(K(X - X_c)), \quad X > X_c \text{ de} \quad (3.52)$$

şeklinde gösterilebilir. Burada $Z = \Delta k_{ah}^{-1}(Y)$, $Y = \Delta k_{ah}(Z)$ 'ye ters bir fonksiyonudur. Bu nedenle düşük sıcaklık FE faz geçiş noktası Tc 'nin bir pertürbasyonun büyüklüğü ile karakterize eden X değişkenine bağımlılığı X_c eşik değeri civarında bir tekilliğe sahiptir. Bu bağımlılığın şekli düşük sıcaklıklarda sıcaklık bağımlılığı $k_f(T)$ veya $w_f^2(T)$ ile belirlenir ve denklem (3.43) ışığında geçirgenliğin sıcaklık bağımlılığı ile çok yakın ilişkilidir.

Çoğu durumda pertürbasyon ilk olarak harmonik kuvvet sabitleri k_h 'yi etkiler. Bu, perovkit, rutile ve IV-VI bileşiklerin ait olduğu güçlü polar ferroelektriklerdeki yumuşak polar TO fonon modu için k_h 'ın pertürbasyonun büyüklüğünü karakterize eden X parametresine göre türevlerinin aksine bir dengeleme doğasına sahip olması gerçeğine dayanmaktadır. Keyfi bir polar TO fonon modunun kuvvet sabiti k_h kısa mesafeli etkileşimleri k^{sf} ve dipol- dipol hücreler arası etkileşim k^{dd} 'den gelen katkılarından oluşur.

$$k_h = k^{sr} + k^{dd}, \quad k^{sr} > 0, \quad k^{dd} < 0 \quad (3.53)$$

k_h 'a her iki katkı ab inito hesaplamalarından bulunabilir. Bu katkıların toplamı olan k_h SrTiO₃ ($|k_h| \geq 0,1 k_{at}$) için anormal derecede küçük iken yumuşak FE fonon modu için her iki katkı çok büyüktür (k^{sr} , $|k^{dd}| \geq 10 k_{at}$). Aynı zamanda genel

kabullenimlerden hareketle, k^{sr} ve k^{dd} nin farklı doğalara sahip olmalarından dolayı bunların pertürbasyon büyüklüğünü karakterize eden X parametresine göre türevlerinin kuvvetli bir dengeleme doğasına sahip olmadığını beklemenin mantıklı olduğu görülüyor.

3.2.2. Tek İyon Modeli

Düşük sıcaklıktaki kuantum etkilerinin en basit mikroskopik teorisini ve doğru bir tanım getiren başlangıç (yeni başlayan) ferroelektriklerini düşünelim. Teori ortalama alan yaklaşımında kullanılan tek iyon (tek alt örgü) modeli üzerine kurulmuştur. Tek iyon modelinde bir tanesi hariç, B alt örgüsü bütün alt örgü örneğın atomları, denge konumlarında sabitleştirilmiştir ve alt örgü B'deki her atom potansiyel enerjiye eklenmiş küçük bir anharmonik terim ile beraber bağımsız bir harmonik osilatör gibi davranır. Osilatörler sadece alt örgü B'nin ortalama yer değiştirilmesiyle indüklenen ortalama iç elektrik alan boyunca çiftlenirler. Bütün çok basitleştirilmiş modeller gibi tek iyon yaklaşımı gerçek materyallere oldukça sınırlı bir uygulanabilirliğe sahiptir ve bu bazı özelliklerinin hem nicel hem de nitel olarak eksik bir tanımını verir. Aynı zamanda bu model yumuşak FE fonon modu için harmonik olmayan etkileşimlerdeki yeniden normalleştirilmiş pertürbasyon teorisinde kullanılan kompleks tekniklere baş vurmadaın temel bir anlayışını sunmaktadır. Bu yaklaşım içerisinde harmonik osilatörün kuantum mekaniksel teorisini kullanarak Barret (1952), Devonshire ve Slater teorisini düşük sıcaklıklar durumuna genelleştirerek düşük frekansta geçirgenlik ϵ için çok iyi bilinen bir açıklama getirmiştir. Barret'in çalışması 1,3-300⁰K sıcaklık aralığındaki SrTiO₃ ve KTaO₃'da ϵ 'nın sıcaklık bağımlılığının ölçümleri ile büyük oranda gelişmelere neden olmuştur. Bu ölçümler her iki bileşikte $T \leq 50$ K'de Currie-Weis yasası kullanılarak ϵ 'nın sıcaklık bağımlılığının türetilmesini (yükselişin yavaşlaması) açığa çıkarmışlardır ve buna ek olarak SrTiO₃'da 4°K'nin altında $\epsilon(T)$ bağımlılığının doyumu gözlemlenmiştir.

Bu modelde Hamiltonyan aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$H = H_0 + W_{ah} \quad H_0 = \frac{P^2}{2m} + W_h(\mathbf{u}) \quad (3.54)$$

$$W_h(\mathbf{u}) = \frac{a}{2} (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2) - (V_0 \bar{u} + zE)u_3 + \frac{V_0}{2} \bar{u}^2 \quad (3.55)$$

$$W_{ah}(\mathbf{u}) = \frac{b_1}{4} (u_1^4 + u_2^4 + u_3^4) + \frac{b_2}{2} (u_1^2 u_2^2 + u_1^2 u_3^2 + u_2^2 u_3^2) \quad (3.56)$$

Tek iyon modelindeki serbest enerji aşağıdaki şekilde gösterilebilir;

$$\Phi(T, \bar{u}, E) - F_0(T) = \frac{1}{2} k_f(T) \bar{u}^2 + \frac{b_1 \xi^4}{4} \bar{u}^{-4} - \xi z \bar{u} E \quad (3.57)$$

Burada $\bar{u} = (0, 0, \bar{u})$ alt örgü B 'nin ortalama yer değiştirmesidir ve genelleştirilmiş kuvvet sabiti $k_f(T)$;

$$k_f(T) = V_0 (1 - \xi) + \xi^2 b \bar{u}^2(T) \quad (3.58)$$

denklemleri ile tanımlanır. Burada ; $b = 3b_1 + 2b_2$, $\xi = \frac{V_0}{a}$

$$\bar{u}^2(T) = \frac{\eta}{2m\Omega} \coth \frac{\eta\Omega}{2T} \Omega = \sqrt{\frac{a}{m}} \quad (3.59)$$

ve m ferroelektriksel olarak aktif iyonun kütlesidir. (3.57) ve (3.58) denklemleri düşük frekans geçirgenliği için direkt olarak Barret ilişkisini verir.

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \frac{C}{\frac{\eta\Omega}{2} \coth \frac{\eta\Omega}{2T} - T_0} \quad (3.60)$$

Yüksek ($T \geq n\Omega/2$) ve düşük ($T \ll n\Omega$) sıcaklık bölgelerinde $k_f(T) = \varepsilon_0(T)$ 'ın davranışını düşünelim. $T \geq n\Omega/2$ için bir Laurent serisinde yüksek bir sıcaklık açılımı uygun bir şekilde kullanılabilir.

$$\frac{\eta}{2} \coth \frac{\eta z}{2} = \frac{1}{z} + \eta^2 \frac{z}{12} - \eta^4 \frac{z^3}{720} \Lambda \quad (3.61)$$

Denklem (3.61)'deki ilk terim Planck sabitini içermez ve klasik düşünmeye karşılık gelen sonucu verir. Halbuki denklem (3.61) açılımının diğer terimleri kuantum düzeltmeleridir. Düşük sıcaklıklarda (3.62) denklemi uygun bir şekilde kullanılabilir.

$$\frac{1}{2} \coth \frac{z}{2} + \frac{1}{e^z - 1} \quad (3.62)$$

(3.61) ve (3.62) denklemleri kullanılarak yüksek ve düşük sıcaklıklarda bir ferroelektriksel aktif iyonun titreşimlerinin karesi alınmış genliklerinin ortalaması $\overline{u^2}(T)$ için denklem (3.59)'dan bir ifade türetilebilir.

$$\overline{u^2}(T) = \begin{cases} \left(u^2 \right)_{zp} \left[1 + 2 \exp \left(- \frac{\eta \Omega}{T} \right) \right], & T \ll \eta \Omega \\ \left(u^2 \right)_{zp} \left[1 + \frac{\delta}{3} - \frac{\delta^2}{45} + \Lambda \right], & T \geq \frac{\eta \Omega}{2} \end{cases} \quad (3.63)$$

Burada δ parametresi

$$\delta = \left[\frac{\left(u^2 \right)_{zp}}{\left(u^2 \right)_T} \right]^2 = \left(\frac{\eta \Omega}{2T} \right) \quad (3.64)$$

şeklinde tanımlanır ve

$$\overline{(u^2)}_{zp} = \frac{\eta}{2m\Omega} = \frac{\eta}{2\sqrt{ma}}, \quad \overline{(u^2)}_T = \frac{T}{a} \quad (3.65)$$

(3.64) ve (3.65) denklemleri sırasıyla sıfır noktasının karesi alınmış ortalama gerginlikleri ve ferroelektriksel aktif iyonun termal titreşimleridir. (3.63) ve (3.64) denklemleri takip edilerek, klasik istatistiklerin uygulanabilirliği koşulu

$$\delta = \left(\frac{\eta\Omega}{2T} \right)^2 \leq 1 \text{ eşitsizliği ile verilir.}$$

Termal ve kuantum dalgalanmalarının bulunduğu öz-uyumlu bir potansiyeldeki ferroelektriksel aktif iyonların alt örgüsünün yer değiştirmesine karşılık gelen genelleştirilmiş kuvvet sabitini $k_f(T)$ 'yi tartışalım. Denklem (3.44) ile bağlantılı olarak $k_f(T)$, harmonik kuvvet sabiti k_h ve harmonik olmayan bir düzeltme terimi olan $k_{ah}(T)$ 'in toplamı olarak temsil edilebilir.

$$k_h = V_o(1 - \xi), \quad k_{ah} = \xi^2 \frac{\eta}{2m\Omega} \coth \frac{\eta\Omega}{2T} \quad (3.66)$$

Denklem (3.52)'yi kullanılarak $T \rightarrow 0$ °K limitinde kaybolmayan sıfır nokta katkısı anharmonik terim k_{zp} elde edilebilir ve bu terim k_h ile birleştirilerek $k_f(T)$ (3.45) ve (3.46) denklemleri şeklinde gösterilebilir. Burada

$$k_{zp} = \frac{\eta\xi^2 b}{2\sqrt{ma}}, \quad \Delta k_{ah}(T) = 2k_{zp} \mathcal{N}\left(\frac{\eta\Omega}{T}\right) \quad (3.67)$$

$$\mathcal{N}(x) = \frac{1}{e^x - 1}$$

(3.61) ve (3.62) denklemleri dikkate alınarak yüksek ve düşük sıcaklıklarda $k_f(T)$ için aşağıdaki ifadeler elde edilebilir.

$$k_f(T) = \begin{cases} k_o + \xi^2 b \frac{\eta}{\sqrt{ma}} \exp\left(-\frac{\eta\Omega}{T}\right), & T \ll \eta\Omega \quad \text{için} \\ k_h + \frac{\xi^2 b}{a} T, & T \geq \frac{\eta\Omega}{T} \quad \text{için} \end{cases} \quad (3.68)$$

(3.68) denklemi, düşük sıcaklık FE geçiş noktası T_C 'nin (3.47) denkleminin bir çözümü olan X_C kritik (eşik) değeri civarındaki sistemin durumunu karakterize eden X parametresine bağımlılığını bulmakta kullanılabilir. Denklem (3.52) ve denklem (3.51) tanımı hatırlanarak $\mathcal{K} > 0$ için Barret modelinde

$$T_C(X) = \begin{cases} \frac{\eta\Omega}{\ln\left[\frac{2k_{zp}}{\mathcal{K}(X - X_C)}\right]}, & X \geq X_C \\ 0, & X < X_C \end{cases} \quad (3.69)$$

olduğunu buluruz. $\mathcal{K} < 0$ için $T_C(X)$ bağımlılığı (3.69) denkleminde $|\mathcal{K}|$ yerine \mathcal{K} ve $X_C - X$ yerine $X - X_C$ yazılarak tanımlanır. Dolayısıyla, düşük sıcaklıklarda $T \ll \Omega$, Barret'in teorisi $\varepsilon(T)$ doyumunu $\varepsilon(T) = \varepsilon(0K) - A \exp\left(-\frac{\eta\Omega}{T}\right)$ yasası olarak bildirirken, yüksek sıcaklıklarda $T \geq \Omega/2$ Barret teorisi $\varepsilon(T)$ için Currie-Weis yasasına dönüşür. Sistemin durumunu karakterize eden X parametresindeki bir değişikliğin neden olduğu faz geçişinin Curie sıcaklığı davranışı, Barret teorisi tarafından kritik (eşik) değer X_C civarında denklem (3.69) ile tanımlanan logaritmik bir tekilliğe sahip olacağı bildirilmiştir. Denklem (3.69)'daki bağımlılık $0 < \alpha < 1$ ile $(X - X_C)^\alpha$ şeklindeki herhangi bir kuvvetten daha kuvvetlidir. Ω frekansı genellikle bir uydurma parametresi olarak dikkate alınır. Bununla birlikte Barret-Slater-Devonshire teorisinde bu frekans (3.59) denklemi ile ifade edilen kesin bir mikroskopik anlama sahiptir. (3.69) denkleminde örneğin sırayla ABO_3 perovskiti için, m ve a parametreleri sırasıyla B atomunun kütlesi ve bu atomun kısa mesafeli kuvvetlerle oluşan harmonik kuvvet sabitidir. Ampirik olmayan klastr hesaplamalarının sonuçları kullanılarak bu parametreleri buluruz.

3.2.3. Faz Geçişi Sıcaklığında Kuantum Etkisi

Denklem (3.58)'den $k_f(T) = V_o(1-\xi) + \xi^2 \overline{bu^2}(T)$ 'yi elde ederiz.

Burada; $b=3b_1+2b_2$ ve $\overline{u^2}(T) = \frac{\eta}{2m\Omega} \coth \frac{\eta\Omega}{2T}$, $\Omega = \sqrt{\frac{a}{m}}$ 'dir.

m ferroelektriksel aktif iyonun kütlesidir. Yüksek sıcaklık ($T \geq n\Omega/2$) limitlerde yüksek sıcaklık açılımını kullanabiliriz.

$$\frac{\eta}{2} \coth \frac{\eta^2}{2} = \frac{1}{2} + \eta^2 \frac{z}{12} - \eta^4 \frac{z^3}{720} \Lambda$$

Bu açılımda ilk terim Planck sabitini içermez ve klasik rejimler için sonuç verir. (3.44) ve (3.47) denklemleri kullanılarak,

$$k_h = V_o(1-\xi), \quad \xi = \frac{V_o}{a} \quad (3.70)$$

ifadesi çıkarılabilir. Daha sonra şunu yazabiliriz;

$$\xi^2 \overline{bu^2}(T_0) = -k_h = (\xi - 1)V_o \quad (3.71)$$

$0 < \xi - 1 \ll 1$ şartı $\xi^2 \approx 1$ 'i verir. (3.61) açılımından,

$$\overline{u^2}(T) = \frac{b}{a} T + \frac{\eta^2}{3} \frac{b}{MT} \quad (3.72)$$

elde ederiz.

$T \rightarrow T_0$ kritik noktasında, (3.71) denklemini (2.72) denkleminde yerine yazarsak,

$$T_0^2 - (\xi-1) \frac{a^2}{b} T_0 + \frac{1}{3} (\eta\Omega)^2 = 0 \quad (3.73)$$

elde ederiz. $\frac{a^2}{b} = \varepsilon^{sr}$ terimi kısa-menzilli kuvvetleri verir. (3.73) denkleminin ikinci terimi Planck sabitini içermez ve bundan dolayı bu kısım klasiktir.

$$T_0^{cl} = (\xi-1) \frac{a^2}{b} = (\xi-1) \varepsilon^{sr} \quad (3.74)$$

Şimdi denklem (3.73)'ü

$$T_0^2 - T_0^{cl} T_0 + \frac{1}{3} (\eta\Omega)^2 = 0 \quad (3.73a)$$

şeklinde tekrar yazabiliriz. t 'yi boyutsuz bir büyüklük olarak tanımlar ve δ parametresini aşağıdaki gibi tanımlarsak,

$$t \equiv \frac{T_0}{T_0^{cl}}, \quad \delta^2 = \left(\frac{\eta\Omega}{T_0^{cl}} \right) \quad (3.75)$$

ve denklem (3.73a)'yı yeniden düzenlersek ikinci dereceden bir denklem elde ederiz.

$$t^2 - t + \frac{1}{3} \delta^2 = 0 \quad (3.76)$$

Bu denklemin çözümü aşağıdaki gibidir:

$$t-1 = -\frac{2}{3} \frac{\delta^2}{1 + \sqrt{1 - \frac{4}{3} \delta^2}} \quad (3.77)$$

3.3. Metotlar

3.3.1. Hartee-Fock Teorisi

Moleküler modellemede yaygın olan bilgisayara dayanan fiziğin birçok yaklaşımı vardır.

1. Basit Karşılaştırmalı ve Grafikselsel Yaklaşımlar:

Grafik inceleme, moleküler süperpozisyon, üst üste gelme/gelmeme hacmi, topolojik indisler, klasik SAR ve QSAR, rigid uygun araştırma, ComfFA şekil analizleri vb. biyolojikselsel aktif molekülleri taramada ilk adım olarak kullanılır. Ayrıca aktivite için gerekli karakteristik moleküler özellikleri bulmada (ortaya çıkarmada) yararlıdır. Bu metodlar enerjetik (yüksek enerjili) alıcı-ligand etkileşimlerini hesaba katmadıkları için nicel değildir.

2. Deneysel Yaklaşımlar:

Bu yaklaşımlar; moleküler mekanik ve moleküler dinamik hesaplamalardır. Basit atomlar arası potansiyeller, elektrostatik etkileşimler ve dağılım kuvvetleri, enerjik ve geometri optimizasyonunun temel karşılaştırılmasına izin verir. Çözücü etkiler açık bir şekilde ya da deneysel modeller yoluyla dahil edilebilir. Sert kuantum hesaplamaları ile karşılaştırıldığında çok yararlı ve hızlıdır. Büyük dezavantajlar: deneysel veya teorik olarak elde edilen bilgiler, modelleri ve parametreleri standartlaştırmak için gereklidir. Prensipde bu yaklaşımlar, elektronik yapı bu modellere girmediğinden bağ oluşturan/koparan kimyasal reaksiyonları modelleyemez.

3. Kuantum Yaklaşımları:

Bunlar elektronik yapının basit kabullenimlerine dayanmaktadır. Aynı boyutlu moleküller için bu metodlar karşılaştırmalı ve deneysel yaklaşımlara oranla hesaplama açısından daha zordur. Bunlar kabaca aşağıdaki gibi gruplara ayrılabilir:

- Yarı Deneysel Metodlar:

Bazı niceliklerin deneyden alındığı, bazı küçük niceliklerin ihmal edildiği ve bazı niceliklerin deneysel verinin fit edilmesi (deneysel verinin uydurulmasıyla) ile

bulunduğu yaklaşık metotlardır. Bu metotlar sadece parametreleştirilmiş kimyasal türler için kullanılabilir. Bozulma için yaygın olmayan bağlanma durumları güvenilir olmayan sonuçlar verir.

- *Deneysel Olmayan Metodlar:*

Bunlar deneysel parametreler gerektirmezler ve herhangi bir moleküler sistem için kullanılabilir.

Klasik ab initio, Hartree-Fock metodunu bir başlangıç noktası olarak kullanır. Örneğin dalga fonksiyonu, elektronik yapıyı tanımlamada kullanılır.

Yoğunluk fonksiyonel metotlarda sistemi tanımlamanın ilk yolu elektron yoğunluğudur.

Kimyacılar arasında Yoğunluk Fonksiyonel Yaklaşımlarına belirli bir ilgi vardır. Bu yaklaşımlar uzun bir süre fizikçilerin bir alanı iken, şimdi temel kimyada kullanılmaktadırlar. Kuantum kimyasının lokomotifini olan klasik ab initio yaklaşımları doğru bir hesap için tahmin sunarlar. Prensipinde istenen doğrulukta kimyasal özellikler hesaplanabilir. Metodlar bilinmektedir ve çalıştığı kanıtlanmıştır. Problem, hidrojenden daha büyük ya da H_nX moleküllerinden daha hafif sistemler için tek problem doğru sonuçları elde etmekte kullanılan hesaplamaların yeterince pratik olmayışıdır. Bunu nasıl hesaplayacağımızı biliyoruz, ancak bunu yapmak için bilgisayar gücüne sahip değiliz (belki önümüzdeki birkaç yıl içinde hatta bilgisayar teknolojisindeki görülmeye değer ilerlemeler olsa dahi). Bu nedenle klasik ab initio metodlarındaki çağdaş araştırmalar asıl olarak Full CI metoduna daha iyi bir yaklaşımla ilgilidir veya etkili bilgisayar desteği ile iyi kalitede güvenilir sonuçların alınabildiği sonsuz mertebeli pertürbasyon açılımlarıyla ilgilidir. Yine de en umut verici Coupled Cluster (CC) ve Complete Active Space SCF (CASSCF) hesaplamaları moleküler boyutta beşinci dereceden daha çok belirleyicidir ve onlarca atom içeren moleküller için pratik değildir.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi doğrunun nasıl hesaplanacağı hakkında bir tahmin sağlamaz. Bu teori doğru sonuçları elde etme olasılığı için gerekli kanıtı sağlar. Fakat sistematik gelişmeler için hiçbir tahmin sağlamaz. Eğer yoğunluk ve enerji arasındaki gerekli ilişkileri nasıl türeteceğimizi bilirsek, DFT doğrudur. Malesef enerji ile elektronik yoğunluk arasında ilişki kuran enerji fonksiyonelleri

bilinmemektedir ve bunların yenilerinin denenmesi ve sonuçlar ile kalitelerinin değerlendirilmesi yanında, onları geliştirmenin genel bir yolu yoktur. Fakat DFT en kötü durumda N^3 muhtemelen ve lineer olarak daha büyük olan moleküler boyutta çalışan yeni bir metot için bir umut sağlar (Zhov, 1995; Yang 1991). Böylece Prof. Slater'in X_α metodu hakkında en son dediği gibi: doğrulamak mı istiyorsunuz yoksa doğru mu olmasını istiyorsunuz? DFT sonuçları, eğer bazılarının temel olduğu yalın yaklaşımlar dikkate alınırsa, birçok durumda DFT sonuçları süpriz bir şekilde iyi çıkmaktadır. Örneğin, lokal spin (dönme) yoğunluğu (LSD) hesaplamaları, daha yüksek dereceli ab initio ile kıyaslanabilir nitelikte bir çok moleküler özellik hakkında sonuçlar sunar. Fakat LSD moleküllerdeki elektronların düzgün (uniform) bir elektron gazındaki elektronlar gibi davrandığını düşünmektedir. Üstelik DFT metotları, özellikle geçiş metalleri gibi klasik ab initio metodlarıyla tariflemenin güç olduğu gazlarda cevaplar sağlar. Diğer yandan yük transferi komplekslerinde bu metotlar malesef çalışmamaktadır.

3.3.1. Dalga Fonksiyonları

Kuantum Mekaniğinin 1925'de Heisenberg, Born ve Jordon ve 1926'da Schrödinger tarafından başlamasından bu yana bir elektron sisteminin enerjisini bulmak için temelde iki rakip yaklaşım vardır. Bu yaklaşımlardan biri istatistiksel mekaniğe dayandırılmıştır ve temel değişken toplam elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ 'dir; bu yoğunluk uzayda verilen bir noktadaki (mesela kartezyen koordinatlarda: $\mathbf{r}=(x, y, z)$ dir) birim hacimdeki elektronların sayısıdır. Bu yaklaşımda elektronlar, elektron gaz olarak adlandırılan özel bir gazı oluşturan parçacıklar olarak ele alınmaktadır.

Diğer yaklaşım çok parçacık dalga fonksiyonu $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ 'yi türetmektedir ve sistemin zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözmektir. Burada \mathbf{r}_1 birinci elektronun, \mathbf{r}_2 ikinci elektronun koordinatlarını gösterir ve bu şekilde devam eder, t ise zamanı gösterir.

$$\hat{H} \Psi_k(r_1, r_2, \Lambda, r_N) = E_k \Psi_k(r_1, r_2, \Lambda, r_N) \quad (3.78)$$

Burada \hat{H} hamiltonyandır, yani sistemin toplam enerji operatörüdür. Bu diğer yaklaşımda aynı zamanda özfonksiyonlar Ψ_k olarak adlandırılan muhtemel dalga fonksiyonları ve bunlara karşılık gelen enerji özdeğerleri E_k 'lar hesaplanır. Özfonksiyonlar fiziksel olarak kabul edilebilir olmalı ve sonlu sistemler için:

1. Sürekli fonksiyonlar olmalıdırlar,
2. En az iki kere türevlenebilir olmalıdırlar,
3. Karesi integrallenebilir olmalıdır,
4. Sonsuzda ihmal edilebilir olmalıdır (sonlu sistemler için).

Schrödinger denklemi tam olarak çözüldüğünde (örneğin, hidrojen atomu için) elde edilen Ψ_k özfonksiyonları tam bir fonksiyon seti oluşturur, yani sonsuz sayıdadırlar. Bunlar birbirlerine ortogonaldırlar veya lineer bir dönüşüm ile kolaylıkla ortogonal hale gelebilirler. “Fiziksel nitelik” olan herhangi bir fonksiyon bu özfonksiyonların kombinasyonu ile ifade edilebilir. Ortogonalin anlamı;

$$\int \Psi_k^* \Psi_l d^N r = 0, \quad k \neq l \text{ ise} \quad (3.79)$$

En düşük enerji E_0 'a karşılık gelen özfonksiyon Ψ_0 sistemin temel durumunu tanımlar ve yüksek enerji değerleri uyarılmış durumlara karşılık gelir. Kimyacılar genellikle onları dalga fonksiyonları olarak adlandırırken, fizikçiler (durumlar hakkında tüm olası bilgileri kapsadığından dolayı) Ψ 'nin durumları olarak adlandırmaktan hoşlanırlar.

Bir kere Ψ fonksiyonu (veya onun yaklaşımı yani Schrödinger denkleminde yaklaşık olarak çözüldüğü durumda) bilindiğinde, sistemin buna karşılık gelen enerjisi hamiltonyanın \hat{H} 'nin bir beklenen değeri olarak hesaplanabilir.

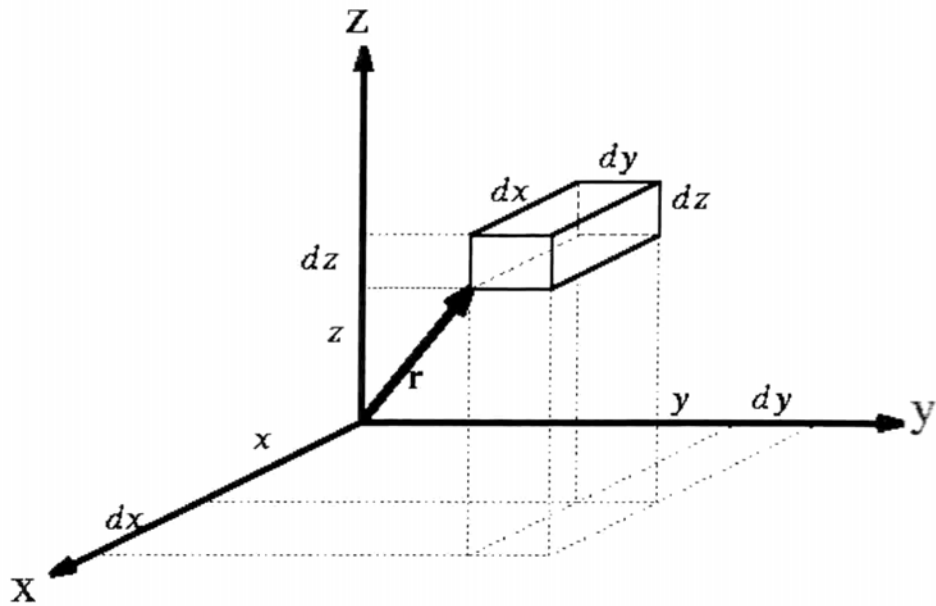
$$E = \frac{\iint \Lambda \int \Psi^*(r_1, r_2, \Lambda, r_N) \hat{H} \Psi(r_1, r_2, \Lambda, r_N) dr_1 dr_2 \Lambda dr_N}{\iint \Lambda \int \Psi^*(r_1, r_2, \Lambda, r_N) \Psi(r_1, r_2, \Lambda, r_N) dr_1 dr_2 \Lambda dr_N} \quad (3.80)$$

Bu fonksiyonlar genellikle kompleks sayılar içerdiğinden, burada Ψ^* , Ψ 'nin kompleks eşleniğini gösterir. Bu durumda operatör fiziksel gözlemlenebilirliği temsil ettiği için buna ihtiyaç duyulur ve sonuç gerçel bir sayı olmak zorundadır. Bu denklem sık sık Dirac bra ($\langle |$) ve ket ($| \rangle$) notasyonu kullanılarak yazılır.

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (3.81)$$

Eğer $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ ise yani dalga fonksiyonu normalize ise denklem daha basit hale gelir.

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (3.82)$$



Şekil 3.3. Bir parçacığın hacim elemanı

Sistemimizin verilen bir durumu (state) için Ψ dalga fonksiyonunu biliyorsak operatör olarak yazabileceğimiz herhangi bir nicelik için beklenen değeri hesaplayabiliriz. Dalga fonksiyonunun kendisi herhangi bir fiziksel niceliği göstermez fakat dalga fonksiyonunun karesi olasılık yoğunluğunu temsil eder. Diğer bir ifadeyle:

$$|\Psi(r_1, r_2, \Lambda, r_N)|^2 dr_1 dr_2 \Lambda dr_N \quad (3.83)$$

veya

$$\Psi^*(r_1, r_2, \Lambda, r_N)\Psi(r_1, r_2, \Lambda, r_N)dr_1 dr_2 \Lambda dr_N \quad (3.84)$$

veya

$$|\Psi\rangle\langle\Psi|dV \quad (3.85)$$

denklemleri r_1 noktası etrafındaki dr_1 hacim elemanı içinde elektron 1'in, r_2 noktası etrafında dr_2 hacim elemanı içindeki elektron 2'nin, vb. bulunma olasılığını temsil ederler. Eğer Ψ sadece tek bir elektron içeren sistemi tanımlarsa, $|\Psi(r)|^2 dr$

r noktası etrafında merkezdeki dr hacim elemanı içindeki bir elektronun bulunma olasılığını temsil eder. Eğer kartezyen koordinatları kullanırsanız $d\mathbf{r} = dx dy dz$ ve hacim elemanı koordinat sisteminin orijinine tepe yakınlarının yerleştiği

$dx dy dz$ boyutları ile bir duvar (dikdörtgen paralelyüz) olabilir. Şimdi bütün değişkenler için bütün uzay üzerinden Ψ fonksiyonunu integre edersek (yani bütün dr_i elemanlarındaki olasılıklar toplanırsa), uzaydaki herhangi bir noktada elektronlarımızın bulunma olasılığını elde etmiş oluruz; yani bu olasılık 1'dir. Bu Ψ

fonksiyonunu normalize etmenin neden iyi bir fikir olduğunu gösterir. Eğer Ψ dalga fonksiyonu normalize değilse bu normalizasyon dalga fonksiyonu normalizasyon sabiti ile çarpılarak kolaylıkla yapılabilir.

$$\Psi_{\text{normlanmıo}} = \frac{1}{\sqrt{\langle \Psi_{\text{normlanmamış}} | \Psi_{\text{normlanmamış}} \rangle}} \Psi_{\text{normlanmamış}} \quad (3.86)$$

Ψ 'ın karesi elektronların bulunma olasılığı yoğunluğunu temsil ettiğinden, bundan toplam elektron yoğunluğunun kolayca hesaplanacağı sonucu çıkarılabilir. Toplam elektron yoğunluğu;

$$\rho(\mathbf{r}) = N \langle \Psi | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) | \Psi \rangle \quad (3.87)$$

ile verilir. Burada N , elektronların toplam sayısı ve $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$ Dirac Delta fonksiyonudur. Kartezyen koordinatlarda δ fonksiyonu biri hariç bütün elektron pozisyon vektörleri \mathbf{r}_i üzerinden sadece birinin integral alınarak gelen katkıyı gösterir. Elektronlar ayırt edilemez olduğundan dolayı hangi birinin olduğu önemli değildir ve uygun bir dalga fonksiyonu bunu yansıtmalıdır.

$$g(r_1) = N \int \int \int \Lambda \int |\Psi(r_1, r_2, \Lambda, r_N)|^2 dr_1 dr_2 \Lambda dr_N \quad (3.88)$$

sadece bir tek elektronu bulunduran sistemi tarif eden dalga fonksiyonunun

$$\rho(\mathbf{r}) = \Psi^*(r) \Psi(r) = |\Psi(r)|^2 = |\Psi\rangle \langle \Psi| \quad (3.89)$$

yani mantıksal olarak bir tek elektronun bulunma olasılığı yoğunluğu ve elektron yoğunluğu aynı şeydir.

3.3.1.2. Fonksiyon, Operatör, Fonksiyonel

Daha fazla ilerlemeden önce birkaç tanımlama yapalım.

Fonksiyonlar bir ya da daha fazla sayıyı başka bir sayıya eşleştiren bir tanımdır. Örneğin; bir sayı alın ve onu kendisiyle çarpın: $y = f(x) = x^2$, ya da iki sayı alın ve onları birbirleriyle toplayın: $z = g(x,y) = x+y$. Bazen fonksiyon bazı sayılar için bir değere sahip olmaz ve sadece belli sayılar bir fonksiyon için bir arguman olarak kullanılabilir. Örneğin karekök sadece negatif olmayan sayılar için tanımlanır (eğer sonucu gerçel bir sayı istiyorsanız).

Operatörler (genellikle bir şapka ile veya eğik stilde yazılır, örneğin \hat{F}) bir fonksiyonu başka bir fonksiyona eşleştiren bir tanımdır.

Örneğin bir fonksiyon alın ve onun değerinin karesini alın: $\hat{F} = ^2$, mesala $\hat{F} \sin(x) = \sin^2(x)$ veya bir fonksiyonun x 'e göre ikinci türevini hesaplayın:

$\hat{F} = \hat{i} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$, ve $\hat{F} f(x) = \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2}$. Nabla üç boyutta differansiyel operatörüdür.

Kartezyen koordinatlarda $\nabla = \left(\hat{i} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z} \right)$ ile verilir. Nabla, kuvvetleri yani potansiyel enerjinin gradyatını hesaplamak için kullanılır. Kuvvet = -gradV = $-\nabla V$. Nablanın karesi laplasyon olarak adlandırılır ve ikinci türevlerin toplamı ile gösterilir.

$$\Delta = \nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

∇^2 (veya Δ) kinetik enerji operatöründe görünür. Kuantum mekaniksel operatörlerin oluşumu tanımı Jordan kuralları olarak adlandırılır. Kartezyen koordinat gösteriminde bunlar aşağıdaki şekilde elde edilir.

1. Fiziksel nicelik için klasik bir ifade yaz ve onu öyle bir düzenle ki herşey ya koordinatlara ya da momentuma bağlı olsun. (yani; eğer birşey v_{x_i} hız bileşenine

bağlı ise, onu $\frac{P_{x_i}}{m_i}$ ile değiştir.

2. Koordinatları çoğaltıcı operatörler ile yerini değiştirin.

$$x_i \rightarrow \hat{x}_i = x_i$$

$$y_i \rightarrow \hat{y}_i = y_i$$

$$z_i \rightarrow \hat{z}_i = z_i$$

3. Momentumun bileşenleri onların operatörleri ile yer değiştirir.

$$p_{x_i} \rightarrow \hat{p}_{x_i} = -i\eta \frac{\partial}{\partial x}$$

$$p_{y_i} \rightarrow \hat{p}_{y_i} = -i\eta \frac{\partial}{\partial y}$$

$$p_{z_i} \rightarrow \hat{p}_{z_i} = -i\eta \frac{\partial}{\partial z}$$

Operatörler aynı zamanda momentum uzayında elde edilebilir. Fizikçiler onları bu şekilde daha çok severler. Kimyacılar elektronun ne kadar hızlı hareket ettiğinden çok nerede olduğu ile ilgili daha fazla ilgilenirler. Bundan dolayı koordinat uzay gösterimini bir kural olarak kullanırlar.

Denklem (3.78)'ki Schrödinger denklemi bir öz problem örneğidir. Yani operatörün bir fonksiyon üzerine etkidiği denklem ve sonuç olarak bir sabit ile çarpılarak aynı fonksiyonun eski halini aldığı tür bir problem. Bazı operatörler için kapalı çözümler yoktur. Açık demek, $\hat{F}O = CO$ dir. Fakat bazı operatörler için bir fiziksel sistemin bir fiziksel niceliğine karşılık gelen bazı operatörler için bu denklemler prensipte çözümlere sahiptir. Yani bir fonksiyon seti ve bunlara karşılık sabitler bulunabilir. Bu öz problemlerin prensipte çözümleri varken bu denklemler kolaylıkla çözülmeyebilir. Bu denklemler ikinci merteye kısmi diferansiyel denklem şeklindedirler veya integro-diferansiyel denklem şeklindedirler ve genellikle analitik çözümleri olmayabilir. Bazı özel durumlarda analitik çözüm bulunabilir (özel bir çeşit etkileşme yapan bir veya iki parçacık sistemleri gibi).

Fonksiyonel; bir fonksiyonu alır ve bir sayı verir. Genellikle fonksiyon bir kare parantezi içinde olacak şekilde yazılır, $F[f]=a$. Örneğin; bir fonksiyon alın ve onu $-\infty$ 'dan $+\infty$ 'a intege edin: $F[f] = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx$. Bir fonksiyonu içerdiği ve bu Ψ fonksiyonu için enerji değeri verdiği için denklemin (3.80)'deki beklenen değer formülü toplam enerji fonksiyoneli $E[\Psi]$ 'dir.

Fonksiyoneller türev terimleri içerebilir, bu türevler fonksiyonların klasik türevleri gibi davranabilirler. Fonksiyonelin diferansiyeli

$$\delta F[f] = F[f + \delta f] - F[f] = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx \quad (3.90)$$

şeklinde tanımlanır. Fonksiyonel türevleri klasik fonksiyon türevlerine benzer özelliklere sahiptirler. Yani;

$$\frac{\partial}{\partial f(x)} (C_1 F_1 + C_2 F_2) = C_1 \frac{\partial F_1}{\partial f(x)} + C_2 \frac{\partial F_2}{\partial f(x)} \quad (3.91)$$

$$\frac{\partial}{\partial f(x)} (F_1 F_2) = \frac{\partial F_1}{\partial f(x)} F_2 + \frac{\partial F_2}{\partial f(x)} F_1 \quad (3.92)$$

3.3.1.3. Hamiltonyan, Varyasyonel Prensip, Hartree ve Hartree-Fock Metodu

Elektron sisteminin enerjisini hesaplamaya yönelik kuantum mekaniksel yaklaşımlar hakkında biraz daha bahsedelim. Kuantum mekaniğinin çok önemli bir prensibi, bir metoda (varyasyonel metod veya varyasyon metodu) yön veren varyasyonel prensip ya da varyasyonel teoremdir. Bu teorem kuantum mekaniğinin

ilk başlarında keşfedilmiştir. Varyasyonel prensipte eğer sistem için bir dalga fonksiyonu Ψ 'yi alırsak ve E enerjisinin beklenen değerini hesaplırsak, bu enerjinin temel durum enerjisi E_0 'a veya daha yüksek değere sahip olacağı vurgulanır.

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 = \frac{\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \quad (3.93)$$

$E=E_0$ durumu sadece $\Psi=\Psi_0$ ise görülür. Fakat aksi durumda $E > E_0$ 'dır. Bu teorem kolaylıkla kanıtlanabilir (şu örneklerle bakın: Levine 1983; Slater, 1968; veya Szabo ve Ostlund, 1989). Fakat daha önemlisi bu teorem uygun dalga fonksiyonunun nasıl bulunabileceği ile ilgili tarifleme sağlar: yapabildiğin kadar (gerçek değerden daha aşağıya gidemezsin) enerjinin beklenen değerini azalmaya çalış. Ne kadar azaltırsan o kadar iyi olur. Prensip sadece eğer biz beklenen enerji ifadesinde doğru Hamiltonyanı uygularsak geçerlidir. Elbette, eğer Hamiltonyanımız fiziksel bir sistemi temsil etmiyorsa $-\infty$, dahil dilediğiniz herşeyi elde edebilirsiniz.

Daha önce söylenildiği gibi, Schrödinger denklemini tam olarak nadiren çözebiliriz ve yaklaşım kullanmalıyız.

Atomlar için yaklaşık dalga fonksiyonlarını türetmeye yönelik ilk başarılı girişim 1928 yılında Hartree tarafından tasarlandı. Bu yaklaşımda çok elektronlu dalga fonksiyonu Ψ , her N elektronu için tek elektron dalga fonksiyonu ϕ 'lerin çarpımı ile bulunur.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi(\mathbf{r}_1) \phi(\mathbf{r}_2) \dots \phi(\mathbf{r}_N) \quad (3.94)$$

Bu denklemde \mathbf{r}_i , i . ci elektronun spin koordinatı ve konum koordinatlarıdır. Örneğin kartezyen koordinatlarda $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i, m_{s_i})$ atomlar için bu denklemi çözmek yerine küresel koordinatlar $\mathbf{r}_i = (r_i, \theta_i, \phi_i, m_i)$ daha kullanışlıdır. Burada m_{s_i} sadece iki değer

alabilir: Bunlar; $+\frac{1}{2}$ (spin yukarı, α veya \uparrow , ya da $-\frac{1}{2}$ (spin aşağı, β veya \downarrow) dir. Her bir tek-elektron fonksiyonu ϕ_i 'ler, orbitaller (ya da spin orbitalleri) olarak adlandırılır ve her atomdaki veya moleküldeki her bir elektronu tarif ederler. Bu kabul edilebilir bir yaklaşım mıdır? Aslında değil.

1. Atomdaki elektronların bağımsız tanımlanabileceğini varsayıyor. Yani hareketleri birbirine bağlı değil ve etkileşimleri çiftler halinde değildir. Fakat her elektron diğer elektronların oluşturduğu ortalama bir alanla etkileşir. Aynı yüklü olduğu için birbirlerini ittiklerinden dolayı elektronlar diğer elektronlardan kaçınmak zorundadırlar.

2. Fonksiyon, fermiyonların birbirleriyle değiştirilebilir parçacık indisleri için uygun bir simetriye sahip değildir. Çoğu elektron dalga fonksiyonunun komşu indislerinin değişimine karşı simetrik olmama zorunluluğu uzun zaman önce keşfedildi. Yani işaret değişimi,

$$\Psi(r_1, r_2, \Lambda, r_i, r_{i+1}, \Lambda, r_N) = -\Psi(r_1, r_2, \Lambda, r_{i+1}, r_i, \Lambda, r_N) \quad (3.95)$$

şeklindedir. Örneğin ; $\Psi(r_1, r_2, r_3) = -\Psi(r_1, r_3, r_2) = -\Psi(r_2, r_1, r_3)$

Hartree metodu çalışmakta mıdır? Evet en azından atomlar için çok iyi çalışmaktadır. Şimdi nasıl çalıştığını tanımlayalım. Bir atom veya molekül için Hamiltonyan operatörü şu şekilde yazılabilir:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_{nucl} + \hat{T}_e + \hat{U}_{nucl} + \hat{V}_{ext} + \hat{U}_{ee} \quad (3.96)$$

Burada \hat{T}_{nucl} çekirdeğin kinetik enerji operatörü, \hat{T}_e elektronların kinetik enerjisini göstermektedir. \hat{U}_{nucl} çekirdeğin karşılıklı etkileşim enerjisidir. \hat{V}_{ext} dış potansiyeldir (bu durumda elektronların etkileşmesiyle çekirdekte gelen elektrostatik potansiyeldir). \hat{U}_{ee} elektronlar arasında elektrostatik itmeyi gösterir.

Çekirdekler elektronlardan daha ağır olduğu için (bir proton bir elektrondan 1836 kat daha ağırdır) çekirdekler elektronlardan daha büyük eylemsizliğe sahiptirler ve çekirdekler hareket ettiği zaman elektronlar konumlarını çekirdeğe ayarlarlar. Fazla hata yapmadan elektronların ve çekirdeklerin hareketlerini bundan dolayı ayırabiliriz ve elektronların hareketinin bir parametrik yolla çekirdeğin pozisyonuna bağlı olduğunu varsayabiliriz. Bu Born-Oppenheimer (1927) yaklaşımının içeriğidir. Bu yaklaşım bize hesaplamalar sonunda elektronları çalışma ve çekirdekten gelen enerji bileşenlerini (çekirdeklerin kinetik enerji ve iç nükleer itme enerjisi V_{nucl}) eklememiz için elektronik hamiltonyanı kullanma iznini verir.

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{U}_{ee} \quad (3.97)$$

Bu operatörlerin şekli aşağıda verilecektir. Burada atomik birimler kullanılmaktadır. Örneğin, elektronun kütlesi $m_e=1$, $\eta=1$; uzunluk, bohr boyutlarında açıklanır (1 bohr= 0,529177249A°; bu hidrojen atomunda ilk Bohr yörüngesinin yarıçapıdır). Enerji hartree ile açıklanır (1 hartree 2 rydberg'dir ve hidrojen atomunun temel seviye enerjisi -1 rydberg veya 0,5 hartree'dir. 1 hartree= 627,51 kcal/mol=2625,5 kJ/mol. 1 yük birimi, bir protonun yüküdür. Gaussian elektrostatik sistem kullanılır (dielektrik birimi $4\pi\epsilon_0$ dir ve vakum için Coulomb kanununda yer almaz).

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (3.98)$$

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^N v_i = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{\alpha=1}^{N_{nucl}} \frac{-Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} \right) \quad (3.99)$$

$$\hat{U}_{ee} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (3.100)$$

Burada Z_α , α .cı çekirdeğin yüküdür (atom numarasıdır). $|r_i - R_\alpha|$ i-elektronu ve α çekirdeği arasındaki uzaklıktır. N_{nucl} moleküldeki toplam çekirdek sayısıdır (fakat bu bir atom için 1'e eşittir). $|r_i - r_j|$ ise i.ci ve j.ci elektronlar arasındaki uzaklıktır. $|r_i - R_\alpha|$ ve $|r_i - r_j|$ kartezyen koordinatlarda yazılabilir:

$$|r_i - R_\alpha| = \sqrt{(x_i - X_\alpha)^2 + (y_i - Y_\alpha)^2 + (z_i - Z_\alpha)^2}$$

Her N_{nucl} çekirdekleri için nükleer koordinatlar; \mathbf{X}_α , \mathbf{Y}_α , \mathbf{Z}_α dır ve \hat{H}_{el} elektronik hamiltonyanında değişkenden ziyade sabit/parametrelerdir.

$$|r_i - r_j| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

Elektronik hamiltonyanı tekrar yazabiliriz.

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \hat{U}_{ee} \quad (3.101)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{v}_i \quad (3.102)$$

\hat{h}_i operatörü verilen i .ci elektronun r_i koordinatlarına bağlıdır. (3.94) denkleminde elde edilen üretim (product) fonksiyonunda, \hat{h}_i sadece i .ci elektron için fonksiyonu etkiler. Maalesef elektron çiftlerine bağlı olan \hat{U}_{ee} hala vardı ve Schrödinger denkleminde (ikinci dereceden bir diferansiyel denklem) değişkenlere ayıramayız. Bundan dolayı Hartree, elektronun diğer elektronlarla teker teker etkilenmediği

ancak elektron yoğunluğu ile etkilendiği bir yaklaşım bulmuştur. Eğer şu an için tek elektron fonksiyonları $\phi_i(\mathbf{r})$ 'yi bildiğimizi varsayarsak her bir elektron için (3.89) denklemini kullanarak her elektrona karşılık gelen yoğunlukları hesaplayabiliriz.

$$\rho_i(r) = |\phi_i(r)|^2 \quad (3.103)$$

Elektronların toplam yoğunluğu tek tek elektron yoğunluklarının toplamı olacaktır.

$$\rho_{tot}(r) = \sum_{i=1}^N \rho_i(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (3.104)$$

Bununla birlikte k .cı elektronun kendisi onun bir parçası olduğu için toplam yoğunluk ρ_{tot} ile etkileşmez. Elektron kendisiyle etkileşemez. Bu kendine dönük etkileşim olabilir. Bu yüzden k .cı elektronun etkileştiği doğru yoğunluğu bulmak istiyorsak (bunu $\rho^{(k)}(\mathbf{r})$ ile gösterelim) onun kendi yoğunluğunu ρ_{tot} 'dan çıkarmamız gerekir.

$$\rho_k(r) = \rho_{tot}(r) - \rho_k(r) = \left(\sum_{i=1}^N \rho_i(r) \right) - |\phi_k(r)|^2 = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (3.105)$$

Yörüngeler için bazı yaklaşık fonksiyonları bildiğimizi varsayalım. Lekelenmiş (smeared) bir elektron yoğunluğu olarak temsil edilen diğer elektronlar ile \mathbf{r} pozisyonuna yerleşmiş nokta yükün etkileşim enerjisini hesaplamak istiyoruz. Dışarıdaki noktasal yükümüz $-e$ 'dir ve atomik birimlerde -1 'dir. Aynı zamanda elektron yoğunluğu negatiftir. Bundan dolayı enerjiye pozitif bir katkı gelir.

$$\hat{g}_k(r) = \int \rho^{(k)}(r') \frac{1}{|r - r'|} dr' \quad (3.106)$$

Bir yaklaşım yaparak şöyle yazabiliriz;

$$\hat{U}_{ee} \approx \sum_{i=1}^N \hat{g}_i(r) \quad (3.107)$$

Daha sonrada göreceğimiz gibi, etkileşmeyi iki defa saymadığımızdan bu tamamen doğru değildir. Fakat şimdilik bunu böyle bırakalım. Bizim elektronik hamiltonyanımız \hat{H}_{el} tek-elektron operatörlerinin toplamını içerir.

$$\hat{H}_{el} \approx \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{v}_i + \hat{g}_i \right) \quad (3.108)$$

Çok elektron Schrödinger denklemini N tane bağımsız bir elektronlu denklemler gibi çözülebilir.

$$\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{v}_i + \hat{g}_i \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (3.109)$$

ε_i i .ci elektronun enerjisidir. Pratikte bazı yaklaşık orbitaller ϕ_i 'lerle (örneğin hidrojen atomundan) başlarız. \hat{g}_i ϕ_i 'lere bağlı olduğundan dolayı ϕ 'lere ihtiyacımız var. N tane denklemin hepsini çözeriz ve N tane yeni ϕ_i' ler elde ederiz. Yeni ϕ_i' 'ler eski ϕ_i 'lerden farklıdır. Yeni ϕ_i' 'lerin daha iyi olduklarını düşünüyoruz. Şimdi orbitaller için daha iyi yaklaşımlara sahibiz ve başlangıç noktası olarak yeni ϕ_i' 'leri kullanarak yöntemi tekrarlarız. Bir noktada ϕ_i' 'ler iterasyondan iterasyona değişmez ve kendisiyle-tutarlı olan orbitalleri elde ederiz. Bu orbitallerden çok electron dalga fonksiyonu Ψ 'yi oluşturabiliriz. O zaman temel durumun toplam enerjisi E 'yi hesaplayabiliriz. Toplam enerjinin orbital enerjileri ε_i 'lerin toplamına eşit

olmadığına dikkat edilmelidir. (3.97) denkleminde gerçek hamiltonyan \hat{H}_{el} 'i kullanarak enerjinin beklenen değerini hesaplarız. Denklemi ϕ_1 ve ε_1 için çözdüğümüzde elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimlerini dahil ettik (1,2), (1,3), (1,4), vs. ikinci denklemi çözdüğümüzde etkileşimler: (2,1), (2,3), (2,4) vs. Fakat (1,2) etkileşimi (2,1) etkileşimi ile aynıdır. Yani enerjileri toplayarak etkileşimleri iki defa saymış oluruz. Bu nedenle doğru toplam enerji aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N J_{ij} \quad (3.110)$$

Burada J_{ij} 'ler i ve j elektronlarının Coulomb etkileşimlerini gösterir. J_{ij} 'ler Coulomb integralleri olarak adlandırılır ve şöyle tanımlanır.

$$J_{ij} = \iint \frac{\rho_i(r_1)\rho_j(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 = \iint |\phi_i(r_1)|^2 \frac{1}{|r_1 - r_2|} |\phi_j(r_2)|^2 dr_1 dr_2 \quad (3.111)$$

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(r_1)\phi_j^*(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \phi_i(r_1)\phi_j(r_2) dr_1 dr_2 \quad (3.112)$$

Hartree yaklaşımı atomlar için iyi çalışır. Tek elektron fonksiyonları oldukça iyidir ve bütün atom için yaklaşık bir çok-elektron fonksiyonu üretmemize izin verir. Fakat Hartree tarafından benimsenen fonksiyon temelde yanlıştır. O zamanlar, elektron sistemleri için dalga fonksiyonlarındaki elektron etiketleri (label) değiş-tokuşunun dalga fonksiyonunun işaretini değiştirmek zorunda olduğu bilinirdi. Bu türetilebilecek bir şey değildir. Bu basitçe doğanın bir kanunudur. Bu özellik olmadan fonksiyonun sistemi doğru şekilde tanımlamayacağı önemlidir. Elektronlar (fermiyonlar) bu özelliğe sahiptir ve biz bunu kullanmalıyız. Fermiyonlar sisteminde iki parçacık aynı tek parçacık fonksiyonu ile tanımlanamaz. Bundan dolayı birkaç yıl sonra Fock (1930), ve bundan bağımsız olarak Slater (1930) Hartree metoduna bir

düzeltilmiş önerisinde bulundular. Ayrıca tek-elektron fonksiyonları kullandılar. Fakat sistemin toplam dalga fonksiyonu orbitallerin basit bir çarpımı değildi. Ancak toplam dalga fonksiyonu değiş-tokuş elektron etiketleri ile elde edilebilen bütün çarpımların antisimetriye edilmiş toplamıydı. Bu bir determinant ile gösterilir. Bu determinanta Slater determinantı denir.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \dots & \phi_N(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_N(r_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(r_N) & \phi_2(r_N) & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (3.113)$$

2-elektron durumunu alarak bu fonksiyonun bazı özelliklerini inceleyelim:

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) - \phi_2(r_1)\phi_1(r_2)] \quad (3.114)$$

Eğer elektron etiketlerini $1 \rightarrow 2$ ve $2 \rightarrow 1$ şeklinde değiştirirsek;

$$\Psi(r_1, r_2) = -\Psi(r_2, r_1) \quad (3.115)$$

olur. Üstelik iki elektronun aynı spin orbitali ile tanımlandığını farz edersek: $\phi_1 = \phi_2 = \phi$ olarak alırsak,

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \phi(r_2) & \phi(r_2) \\ \phi(r_1) & \phi(r_1) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi(r_2)\phi(r_1) - \phi(r_2)\phi(r_1)] = 0 \quad (3.116)$$

olur. Yani böyle bir dalga fonksiyonu her yerde sıfır olabilir ve bundan dolayı böyle elektronların bulunma olasılığı sıfırdır. Bu yüzden Slater determinantı, her

elektronun farklı bir dalga fonksiyonu ile tanımlanmak zorunda olduğu Pauli dışarlama ilkesini doğrular. Bu prensip ilk olarak iki elektronun dört kuantum sayısının (n, ℓ, m_ℓ, m_s) aynı olmayacağı atomlardaki elektronlar için Pauli (1925) tarafından formüle edilmiştir. Bazı temel fermiyon karakteristiklerini doğal olarak içeren tek determinanlı dalga fonksiyonu Hartree çarpım fonksiyonundan çok daha iyidir.

Bununla birlikte tek determinanlı dalga fonksiyonu metodu Hartree metoduna kıyasla karışıktır ve elektron değiş-tokuşu adında yeni bir terim tanımlar. Sistem için en iyi tek determinanlı dalga fonksiyonu bulma metodu Hartree-Fock metodu olarak adlandırılır.

Tek determinanlı dalga fonksiyonu Ψ için toplam enerjinin beklenen değeri

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.117)$$

ile verilir. Burada;

$$H_i = \int \phi_i^*(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_i \right] \phi_i(r) dr \quad (3.118)$$

Denklem (3.102) denklemi ile tanımlanan tek elektron operatörü \hat{h}_i 'nin bir elemanıdır. J_{ij} ise denklem (3.111) ile tanımlanan Coulomb intergalidir. K_{ij} değiş-tokuş integrali olarak bilinen yeni bir terimdir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(r_1) \phi_j^*(r_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \phi_i(r_2) \phi_j(r_2) dr_1 dr_2 \quad (3.119)$$

K_{ij} 'nin J_{ij} 'ye benzediği görülmektedir. Fakat ϕ_i ve ϕ_j fonksiyonları yer değiştirmiştir. Ayrıca i ve j elektronları spinlerinin dikliğinden dolayı K_{ij} 'nin sıfır olmaması için aynı spine sahip olmalıdırlar. K_{ij}, J_{ij} gibi basit bir fiziksel açıklamaya sahip değildir (yani i ve j elektronları için iki yük yoğunluğunun zayıf elektrostatik etkileşmesi). Değiş-tokuş integrali, orbitaller arasındaki elektronların permütasyonlarının bütün olası çarpımlarının toplamı olan Ψ 'nin determinantsal şeklinin bir sonucu olarak gelir. $i=j$ olduğu zaman $J_{ij}=K_{ij}$ dir. Elektronun kendi etkileşiminden toplam enerjiye katkı gelmediğinden bu çok önemlidir. J_{ij} 'lerin K_{ij} 'lerden daha büyük (veya eşit) olduğu gösterilebilir ve bunlar pozitif sayılardır.

HF metoduna iki temel yaklaşım vardır: Bunlardan biri yalnızca nümerik ve diğeri ϕ orbitallerinin temel fonksiyonların kombinasyonu olarak temsil edildiği diğeri yaklaşımdır. Nümerik HF metodu çok-elektronlu atomlar için orbitaller türetmede bazı noktalarda kullanılmıştır. Aynı zamanda moleküller için bazı nümerik HF programları da vardır. Üstelik, bu metodlar oldukça yoğundur. ϕ orbitallerini bazı χ temel fonksiyonları setinin ve temel fonksiyonlardan ziyade C_{ki} optimizasyon katsayılarının lineer bir açılımı olarak göstermek oldukça yaygındır.

$$\phi_i(r) = \sum_{k=1}^n C_{ki} \chi_k(r) \quad (3.120)$$

Hartree-Fock metodu için özel denklemlerin türetilmesi burada verilmeyecektir fakat bir çok kitapta bulunabilir (McNeeve ve Sutcliffe , 1969; Parr, 1963, Pilar, 1968; Slater, 1968, Szabo ve Ostlund, 1989). SCF LCAO MO (Self consistent Field, Linear Combination of Atomic Orbitals, Molecular Orbitals) metodunda enerjiyi minimize eden C_{ki} katsayılarını arıyoruz.

Bu katsayılar varyasyonel prensip kullanılarak türetilir. Yani burada amaç, enerjinin en düşük olası değerine karşılık gelen ve denklem (3.103) ile temsil edilen Ψ tek determinantlı fonksiyonunu bulmaktır. Bu da varyasyonel hesaplamalar ile yapılır. Minimum enerji için gerekli koşul;

$$\delta E_0 \equiv \delta \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (3.121)$$

ile verilir. Diğer bir koşul ise ϕ orbitallerinin ortonormal olmasıdır, yani;

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.122)$$

Burada δ_{ij} Kronecker delta olarak adlandırılır ve $i=j$ ise 1'e eşittir. Ters durumda δ_{ij} sıfırdır. Bazı yardımcı şartlarla bir fonksiyonun minimizasyonu problemi, Lagrange'in belirsiz katsayılar metoduyla etkin olarak yapılır. Bu methoda sınırlamalar, sınırlama ile karşılaşıldığında değeri sıfır olan ifadelerle dönüştürülür. Böyle ifadeler belirsiz bir sabit ile çarpılır ve minimize edilmiş fonksiyona eklenir (veya çıkarılır). Çıkan toplam minimize edilir:

$$\delta [\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle - E (\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle - 1)] = 0 \quad (3.123)$$

Sonuç olarak Hartree-Fock öz-denklemlerine ulaşılır.

$$\hat{f}(r_1) \phi_i(r_1) = \varepsilon_i \phi_i(r_1) \quad (3.124)$$

Burada Fock operatörü aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\hat{f}(r_1) = \hat{h}(r_1) + \sum_{a=1}^N [\hat{j}_a(r_1) - \hat{k}_a(r_1)] \quad (3.125)$$

Bu denklemlerde operatörlerin belli koordinatları etkilediği gerçeği açık olarak elektron 1'in koordinatlarına bağımlılığı yazılarak vurgulanır (onları nasıl

numaralandırdığımız sorun olmadığından bu herhangi bir elektron numarası olabilir). $\hat{h}(r_1)$, (3.102) denkleminde tanımlanmıştır. Coulomb operatörü;

$$\hat{j}_a(r_1)\phi_b(r_1) = \phi_b(r_1) \int |\phi_a(r_2)|^2 \frac{1}{|r_1 - r_2|} dr_2 = \phi_b(r_1) \int \rho_a(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} dr_2 \quad (3.126)$$

şeklindedir. Değiş-tokuş operatörleri bunların bir fonksiyon üzerine etkileri sonucu;

$$\hat{k}_a(r_1)\phi_b(r_1) = \phi_a(r_1) \int \phi_a^*(r_2)\phi_b(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} dr_2 \quad (3.127)$$

ile verilir.

Şimdi baz tanımlarsak yani denklem (3.110)'a göre baz fonksiyonlarında ϕ_i 'ler yerine açılımları yazılırsa öz-problemler bir cebirsel denklem seti haline gelir. Denklem (3.110), (3.114)'de yerine yazılırsa

$$\hat{f}(r_1) \sum_{k=1}^n C_{ki} \chi_k(r_1) = \varepsilon_i \sum_{k=1}^n C_{ki} \chi_k(r_1) \quad (3.128)$$

elde edilir ve soldan $\chi_\ell(r_1)$ ile çarpılıp r_1 üzerinden integrali alınırsa;

$$\sum_{k=1}^n C_{ki} \int \chi_\ell^*(r_1) \hat{f}(r_1) \chi_k(r_1) dr_1 = \varepsilon_i \sum_{k=1}^n C_{ki} \int \chi_\ell^*(r_1) \chi_k(r_1) dr_1 \quad (3.129)$$

olur. İntegraller ayrıca şöyle de gösterilebilir;

$$(F)_{\ell k} = F_{\ell k} = \int \chi_\ell^*(r_1) \hat{f}(r_1) \chi_k(r_1) dr_1 \quad (3.130)$$

$F_{\ell k}$, nxn Fock matris \mathbf{F} 'nin bir elemanıdır ve

$$(S)_{\ell k} = S_{\ell k} = \int \chi_{\ell}^*(r_1) \chi_k(r_1) dr_1 \quad (3.131)$$

$S_{\ell k}$ 'da nxn overlap integral matrisi \mathbf{S} 'nin bir elemanıdır. Böyle n tane (baz fonksiyonları sayısı) denklemi elde edebiliriz. Bunları bir matris şeklinde yazmak mümkündür.

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (3.132)$$

Problem şimdi lineer cebirde standart bir yöntem olan \mathbf{F} matrisini diagonal hale getiren \mathbf{C} matrisini bulmaktır. İlk basamak overlap integraller \mathbf{S} 'yi diagonal yapan bir \mathbf{X} matrisi bulmaktır. Bu baz setini ortogonal hale getirmek için bir adımdır (baz seti ortogonal olan orijinal baz fonksiyonları lineer kombinasyonları haline dönüştürülür).

$$\mathbf{X}^t \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1} \quad (3.133)$$

Bu matrisi denklem (3.122)'ye uygulanır ve yeniden düzenlenirse

$$\mathbf{C}'^t \mathbf{F}' \mathbf{C}' = \boldsymbol{\varepsilon} \quad (3.134)$$

olur. Burada $\mathbf{C} = \mathbf{XC}'$ ve $\mathbf{F}' = \mathbf{X}' \mathbf{F} \mathbf{X}$ dir. ϕ orbitallerine bağlı \mathbf{F} 'nin elemanları problemi kolay görünüyorken bu problem sadece Hartree metodu gibi iterativ yöntemlerle bulunabilir. Üstelik, Coulomb ve değiş-tokuş operatörlerine göre Fock matrisi elemanları aşağıdaki şekildeki gibi oldukça sayıda iki-elektronlu integralleri içerir.

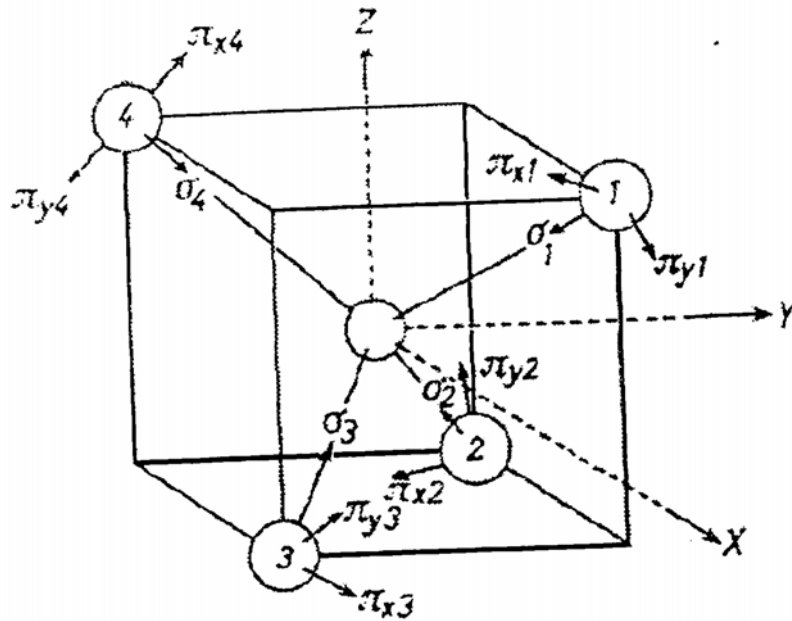
$$\langle ij|k\ell\rangle = \iint \chi_i^*(r_1)\chi_j^*(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \chi_k(r_1)\chi_\ell(r_2) dr_1 dr_2 \quad (3.135)$$

Bu zorluklar ve karışıklıklardan kurtulmak için insanlar bir çok yıldan beri dalga fonksiyonu yerine yoğunluğu kullanarak elektron sistemlerini tanımlamaya çalıştılar. HF yaklaşımında iki-elektron integralleri $\langle ij|k\ell\rangle$ bilgisayarlı hesaplamaları bastırdı. Tek determinant dalga fonksiyonunun rijid haline bağlı dinamik ilişkiyi açıklamamasına rağmen, HF bir yaklaşımdır. HF denklemlerini çözmek için elektronların diğer elektronlardan gelen ortalama potansiyel ile etkileştiği kabul edilmektedir. Gerçekte ise; elektronlar arasındaki etkileşmeler çiftler halindedir. Gerçekte, elektronlar birbirlerinden sakınarak hareketlerini düzenlerler ve dolayısıyla çok az miktarda elektrostatik itme olur. Dinamik ilişkileri açıklamak için çok determinantlı dalga fonksiyonu kullanılan correlated metotlara başvurulmalıdır. HF metodu geometrilere oldukça başarılı iken bağ kırılmasını veya oluşmasını tanımlamada yetersizdir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. Kuramsal Metod ve Hesaplama

Ferroelektriklerin en önemli gruplarından biri oksijen-tetrahedral ferroelastik olan $RE_2(MoO_4)_3$ (burada $RE = Gd, Dy, Sm, Eu$ nadir toprak elementleri) dir. Bu bileşiklerdeki en büyük ilgi alanı, uygulamalarına aittir. Bu bileşiklere ait daha sonraki çalışmalar bunların radyasyon amaçlar için kullanılabilceğini göstermiştir; yani bunlar lazer materyalleri olarak kullanılabilirler. Bununla beraber, bu bileşiklerdeki ilginçlik sadece uygulamalarla sınırlı değildir. Farklı Mo-O bağlı MoO_4 tetrahedranının üç bağımsız grubunun $RE_2(MoO_4)_3$ 'deki varlığı ve faz geçişinin bir sonucu olarak RE^{3+} iyonları ile MoO_4 (Şekil 4.1.) alt örgülerinin göreceli yer değişikliği bu bileşiklerin bir çok makroskobik ve mikroskobik parametrelerini değiştirmektedir. Faz geçişinin bir sonucu olarak MoO_4 alt örgüsü ve RE^{3+} iyonlarının göreceli yer değişimi ve farklı Mo-O bağlı MoO_4 (Şekil 4.1.) tetrahedralin üç bağımsız grubu $RE_2(MoO_4)_3$ 'deki varlığı bu bileşiklerin bir çok makroskobik ve mikroskobik parametreleri değiştirir.



Şekil 4.1. MoO_4 -klastırlarının yapısı O-Mo, O-O ($i=1,2,3,4$)

MoO₄ tetrahedranı ile ilgili bir çalışma RE₂(MoO₄)₃'de görülen bir çok fiziksel fenomana ışık tutabilir (Landolt-Börnstein, 1981). Bütün bunlar [MoO₄]²⁻ klastırı ile ilgili araştırmaları yeniden canlandırmıştır. Burada biz MO LCAO metodunu kullanarak ilk prensip bakış açısından Gd₂(MoO₄)₃-GMO'daki (MoO₄)-klastırların elektronik state'lerini hesapladık.

Kristal yapı C_{2c} veya C_{2h}⁶ monoklinik (pseudotetragonal) uzay grubu ile karakterize edilir. Bu yapıda ilkel birim hücre iki GMO birimine sahiptir. Mo tarafı (pozisyonu) S₄ nokta simetrisine sahiptir. Oksijen tarafı sadece triviyal nokta simetrisine sahiptir ve Mo tarafının her biri etrafında yaklaşık olarak tetrahedral düzende dizilir. Lines ve Glass (1977)'da yapıyı tanımlamak için kullanılan yeteri sayıda yöntem vardır. Kristal oksijen durumlarının yerini tanımlayan üç kristal parametresine sahiptir. Kristal yapı, tetrahedral (MoO₄)^β anyonlu ve Gd^{2α} (2α=3β ve α≈3) katyonlu fazla iyonik bir yapı olarak tanımlanmıştır. MoO₄ anyonları, Mo⁶⁺ ve O²⁻ iyonlarının yükünden dolayı kendisi de fazla iyoniktir. Tetrahedral (MoO₄)²⁻ anyonları 1,72 Å-1,78 Å arasında değişen kısa Mo-O bağ uzunluklarına sahiptir.

Sınırlandırılmış Hartree-Fock metodunun (RHF), klastır hesaplamaları için kullanılan moleküler orbital bir metod olduğu iyi bilinmektedir. RHF metodu tek kapalı-kabuk Slater determinantlı temel durum dalga fonksiyonu FCI'ya dayanır. Hamiltonyan, Hartree birimi cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$H_i = -\frac{1}{2}\nabla^2 + [V_{eff}(i)]_i \quad (4.1)$$

Burada V_{eff} etkin potansiyel olup aşağıdaki gibi verilir.

$$[V_{eff}(i)]_i = \sum_j^N ([ij|jj]) \quad (4.2)$$

Etkin potansiyel, elektron 1 ve diğer N-1 elektronlar ($\{j\}$) arasındaki etkileşimin ortalamasını almaktır. Her H_i operatörü diğer H_j operatörüne lineer olmayan bir şekilde bağlı olduğundan optimal etkin etkileşim (V_{eff})_i genellikle bir iteratif metodu kullanılarak özuyumlu olarak çözülür. Nümerik olarak problemi çözmek için orbitaller bir sonlu bazda açılır.

$$|\chi\rangle = \sum_{i=1}^N C_i |i\rangle \quad (4.3)$$

Bu nedenle dalga fonksiyonu $|\psi\rangle$ c_1, c_2, \dots, c_j katsayılarına parametrik olarak bağlıdır. $E(c_1, c_2, \dots, c_j)$ parametrelerine göre enerjiyi minimize etmek için tekillikleri bulmalıyız. Bu tekillikler,

$$\frac{\partial E(c_1, c_2, \dots, c_j)}{\partial c_i} = 0, \quad i=1, 2, \dots, j \quad (4.4)$$

olduğu zaman görülür. Burada HF enerjisi,

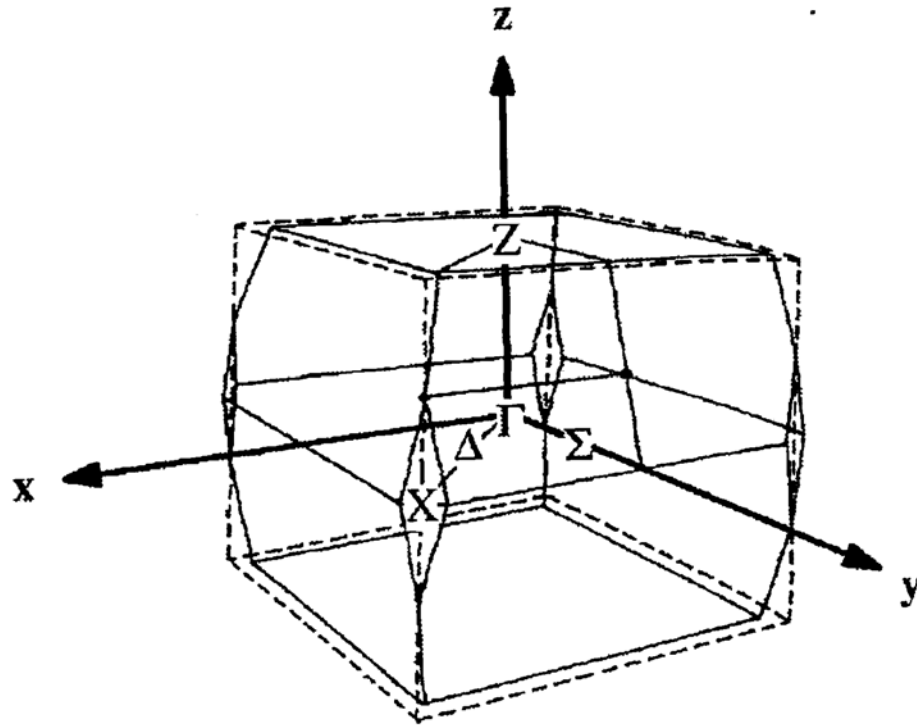
$$E = \sum_i H(i) + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.5)$$

şeklini alır. Bu denklemden $J_{ij} = [ii|jj]$ i ve j elektronları arasındaki Coulomb etkileşimidir. Burada $K_{ij} = [ij|ij]$, iteratif yöntemin uygulanması esnasında değişen $|\chi\rangle$ orbitalleri kullanılarak hesaplanan kuantum mekaniksel değiş-tokuş etkileşimidir.

GMO için bu çalışmada (Gd^{3+} , Mo^{6+} , O^{2-}) iyonlarının nümerik baz fonksiyonlarını hesaplamada donmuş kor tekniği kullanılmıştır. Tecrübeler

göstermiştir ki, iç korun elektronlarını dondurma valans ve iletim bandı elektronik yapısına ihmal edilebilir katkılar getirir.

Bu çalışmadaki hesaplamalar kuantum kimya paketi GAMESS'in versiyonu PC GAMESS kullanılarak yapıldı. GMO için kullanılan hesapsal ve yakınsaklık parametreleri Landolt-Börnstein (1981), Granovksy (<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>) ve Zang (1998) tarafından listelenmiştir. \vec{k} vektörü Brillouin bölgesinde (BZ) altı tane indirgenemez nokta olarak seçildi (Şekil 4.2.) (Bloche, 1994). Parametrelerin bu seçimi için kabaca 3500'lük boyuta sahip düzlem-dalga hamiltanyan matrisinin diagonalizasyonu hesaplamada bir tıkanmaya neden olabilir. Hesaplamanın yakınsaklık hatasının düzlem dalganın kesilmesinden kaynaklandığını ve toplam enerji hatasının en çok 0,3 eV olduğunu tahmin ediyoruz. Toplam enerji için \vec{k} nokta örneği hatası en çok 0,01 eV olacak şekilde seçildi. Yapısal optimizasyon çalışmaları için yakınsaklık parametrelerinin artması gerekmesine rağmen, parametrelerin buradaki seçimi tek elektron enerjileri için en fazla 0,005 eV'luk bir hata ile çok iyi yakınsaklık sonuçları vermektedir. Aslında, düzlem-dalga cutoff parametrelerin bu seçimi için, GMO için bulunan rölativistik olmayan RHF durum yoğunluğu sonuçları tamamen bağımsız hesaplama metodundan elde edilen durum yoğunlukları ile karşılaştırıldı (Fu, 1983). Her iki katkı GAMESS programı kullanılarak öz-uyumlu olarak hesaplandı. Her öz-uyum iterasyonunda, hamiltanyan geleneksel RHF gösteriminde diagonal hale getirildi. Daha sonra tam rölativistik Hamiltonyan oluşturuldu ve skaler rölativistik öz durumlar bazında diagonal hale getirildi. Bu işlemler her küre içinde küresel simetrik bir katkı olarak yaklaşım yapılan spin-orbit etkileşmesi ile yapılmıştır.



Şekil 4.2. Cisim merkezli tetragonal kristal yapı için Brillouin bölge diyagramı (Bloche, 1994)

4.2. Sonuçlar

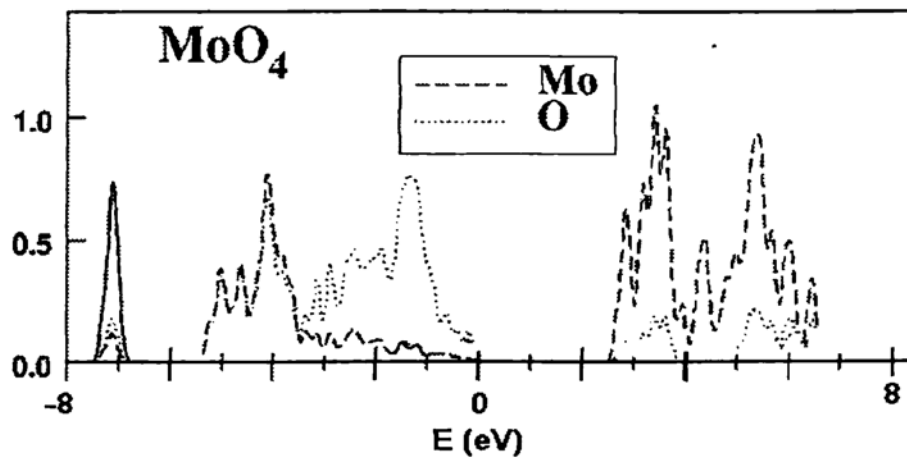
Durum yoğunluğu Gaussian smearing fonksiyonu ile enerjide δ fonksiyonu yaklaşımı ile aşağıdaki gibi hesaplandı.

$$N^*(\varepsilon) = \sum_{n,k} f_{nk}^* W_k \frac{e^{-\frac{(E-E_{nk})^2}{\sigma^2}}}{\sqrt{\pi}\sigma} \quad (4.6)$$

Gaussian smearing parametresi $\sigma=0,1$ eV olarak seçildi. (4.6) denkleminde W_k , Brillouin bölgesi ağırlık faktörü ve f_{nk}^* , $\vec{n}\vec{k}$ durumuna ait ağırlık faktörüdür. Brillouin bölgesinin altı \vec{k} nokta örneği dolu durum yoğunlukları yaklaşımı yaparak iyi bir iş yapmıştır. Ancak iletim bandının üst kısımlarındaki gibi daha fazla bozunuma sahip durumlar için yaklaşım biraz kötüleşmektedir. Toplam

durum yoğunluğu N^t için f_{nk}^t , durum bozulmasına (dejenerasyonuna) eşittir. Kısmi yoğunluğu N^p için f_{nk}^p , dejenerasyon çarpı p küresindeki oransal yüke eşittir. Kısmi durum yoğunlukları Şekil 4.3.'de gösterilmiştir. Kısmi durum yoğunlukları için ağırlık faktörlerini hesaplamakta kullanılan küre çapları, $R_{Mo}=1,60$ Bohr ve $R_O=1,60$ Bohr'dur. Genelde, bu çaplar bu atomların atomik çaplarından çok küçüktür. Toplam küre hacmi GMO hacminin sadece $\approx\%10$ kadardır. Yine de bu materyallerin valans ve iletim bandı durumlarının atomik orijini hakkında yeterince bilgi edinilebilir.

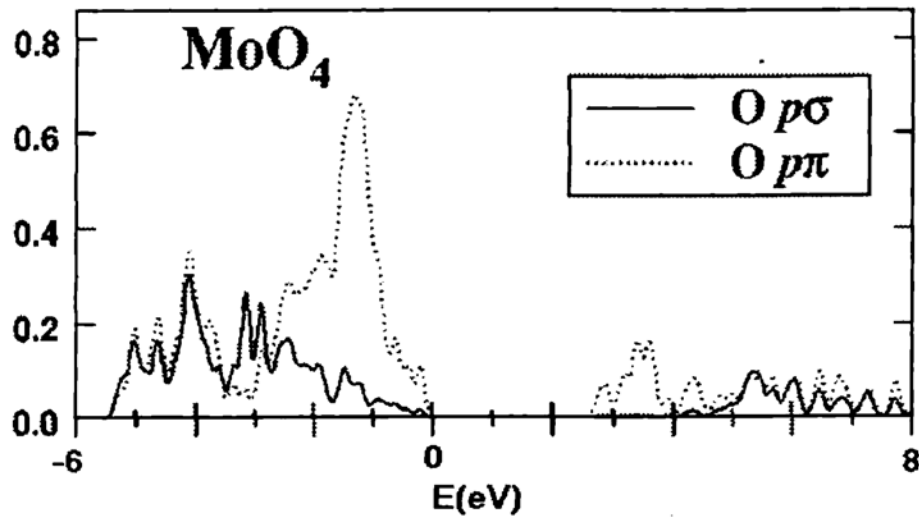
Şekil 4.3'de valans ve iletim bandları için gösterilen her bir küredeki (Mo ve O için N^p) yüke bağlı kısmi durum yoğunlukları verilmiştir. Valans bandlarının ana kısmı, GMO için genişliği $\approx 4,8$ eV olan birim hücre başına 96 elektron bulundurur. Bu valans bandları için durum yoğunluklarının şekli iki temel özelliğe sahiptir. Bu bandların alt kısmına kabaca O ve Mo durumlarından gelen katkılar eşit iken, üst kısımlarında daha çok O karakteri hakimdir. Eğer hücre başına kısmi durum yoğunluğunun grafiğini çizersek Şekil 4.3'de gösterildiği gibi O katkısının Mo katkısından beş kat daha fazla olduğu görülür. Bu bakış açısından, O durumlarının bu valans bandları karakterinde daha baskın olduğu açıkça görülür. Gerçekte bu valans bandları sanki saf O2p durumlarını dolduruyorlarmış gibi birim hücre başına aynı elektron sayısına sahiptirler. GMO'nun iletim bandının en altında Mo durumları baskındır.



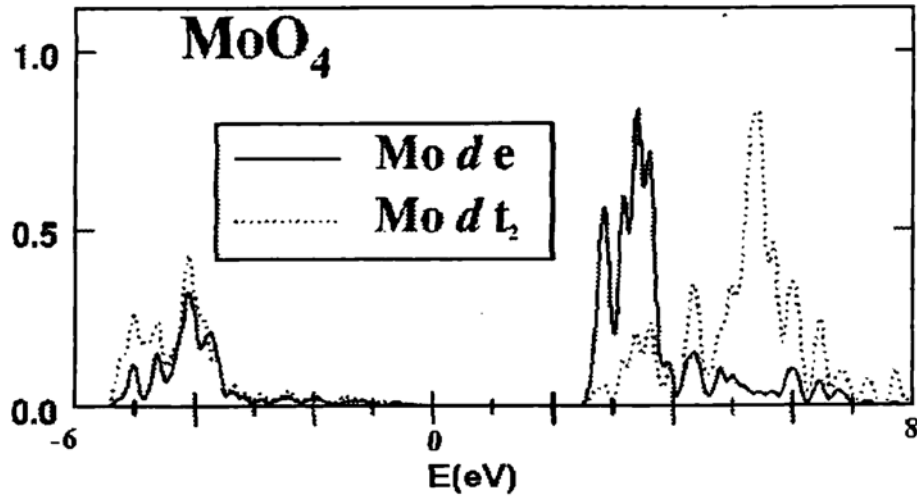
Şekil 4.3. GMO'da MoO₄ kompleksi için küre başına atomik kısmi yoğunluklar

Valans ve iletim bandının doğasını daha fazla araştırmak için kısmi yoğunlukları iki ek yolla analiz ettik. Bunlar; O etrafına $2p\sigma$ ve $2p\pi$ 'den gelen katkılar (Şekil 4.4) ve Mo etrafına kristal-alan-aralık (crystal-field-split) 4d'den gelen katkılardır (Şekil 4.5).

Oksijen tarafında valans bandı durumlarını neredeyse tamamen atoma benzer 2p-dalga fonksiyonları atomikler ile tanımlanmıştır. Komşu Mo iyonundan kaynaklanan güçlü kristal alanı atomik 2p durumlarını (Şekil 4.4'de), kısmi durum yoğunluğunun grafiğinden görüldüğü gibi α ve π katkılarına bölmektedir. Bu şekilden, açıkça görüldüğü gibi σ benzeri katkılar daha çok valans bandının altında ve iletim bandının üstünde ağırlıklıdır. Öte yandan π -benzeri katkılar ise valans bandının üstünde ve iletim bandının altında daha güçlüdür.



Şekil 4.4. GMO için küre başına kristal alan aralıklı O2p kısmi durum yoğunlukları. Kısmi yoğunluklar her O küresi içinde σ -line ve π -line yükleri ile gösterilmiştir.



Şekil 4.5. GMO için küre başına kristal alan aralıklı 4d kısmi durum yoğunlukları.

Mo tarafının civarındaki geometri yaklaşık tetrahedraldır ve 4d durumları e ve t_2 benzeri durumlara ayrılmıştır. Bu durumlara karşılık gelen kısmi durum yoğunlukları şekil (4.5)' de verilmiştir. Bu sonuçtan görülebileceği gibi valans bandının alt kısmı hem e hem de t_2 durumlarından yaklaşık aynı katkılar almaktadır. Valans bandının üstü ise bu durumlardan çok az katkı almaktadır. Ancak bununla beraber iletim bandının alt kısmında elektron benzeri katkılar baskın iken üst kısmında t_2 benzeri katkılar baskındır.

Sonuç olarak, valans ve iletim bandlarına Gd katkılarının kısmi-dalga dağılımını incelemek ilginç olacaktır. Bu bandlar en yakın komşu O tarafından (mekisinden) $2,35\text{\AA}^0$ uzakta olduğundan bu durumlar için kristal aln bölgeleri çok küçüktür. Aslında Gd 4f, 5s ve 5p durumlarına karşılık gelen atomik veya iyonik dalga fonksiyonları çok dağınık olduklarından daha büyük bir küre yarıçapı bu durumlara ait yükün çoğunluğunu içermez.

Ayrıca, GAMESS (US) QC (Zang, 1998) paketinin PC GAMESS versiyonu yardımıyla HFR ab initio MO LCAO SCF formalizmini kullanarak tek elektron klastır özelliklerini ve toplam enerjileri hesapladık. Düzeltme etkileri Moller-Plesent pertürbasyon teori metodu ile (MP2) dikkate alınmıştır. Hesaplamalar atomik baz fonksiyonlarının aşağıdaki setleri kullanılarak yapıldı:

Oksijen atomları için baz seti TZV; molibdat atomunun baz seti MINI kullanılmıştır.

Klastır hesaplamalarımızdan elde edilen sonuçlar Ttablo 4.1 de verilmiştir. Tablo 4.1 deki sonuçlar $(\text{MoO}_4)^{2-}$ gerçek durumları için bulunmuştur. Bu tabloda bu üç klastırın hepsi incelenmiştir ve faz 1 (P1) GMO'nun paraelektrik fazını, faz 2 (P2) ise ferroelektrik fazını göstermektedir. Her $(\text{MoO}_4)^{2-}$ için hesaplanan enerji $109,747523 \text{ kcal.gr}^{-1}$ dir.

Tablo 4.1. $(\text{MoO}_4)^{2-}$ nin üç klastırını için Hartree birimi cinsinden toplam enerjiler (1Hartree=27,212eV; 1eV=23,061kcal (mol)⁻¹ 1mol MoO₄=159.94 gr)

	P1	HF	P2	P1	MP2	P2
1. klastır	-4559.137488	-4224.7843338	-4560.44015788	-4225.16782008		
2. klastır	----	-4224.89410528	----	-4225.2771301		
3. klastır	-4559.1021708	-4225.43086418	-4560.40284488	-4225.8119727		

4.2. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışma HF Roothans formalizmi ile sistemin temel durumu için Schrödinger denklemini öz-uyumlu doğru bir çözümünü vermektedir. Sistemin toplam enerjisi ve elektron yoğunluğu hesaplanmıştır. Bununla beraber enerji spektrumu ve buna karşılık gelen durum yoğunlukları deneysel olarak elde edilebilen 'yarı parçacık' (Ballhausen, 1962) durumları ile niteliksel olarak ilişkilendirilmişlerdir. Bulunan sonuçları literatürde yer alan deneysel ve teorik sonuçlar ile karşılaştırmak yararlı olacaktır. Mevcut tartışmanın bir amacı olarak, sonuçlarımızı ilk olarak literatürde yaygın olarak kullanılan ligand alan modeli ile ilişkilendirdik ve daha sonra bazı spektroskopik sonuçlar ile deneme karşılaştırması yaptık.

Bu analizin amacına yönelik olarak, GMO formasyonunu aşağıdaki şekilde canlandırmak yararlı olacaktır. Nötr atomların kristalde doğru atomik pozisyonlara yerleştirilebileceğini hayal edelim. İlk önce nötr küresel atomların yukarıda tarif edildiği gibi küresel Gd^{+i} , Mo^{-j} ve O^{-k} iyonlarını üretmek için yükü öz-uyumlu olarak taşımasına izin verelim. Eğer valans bağları sadece O2p durumlarından oluşuyorsa, bağın oluşması (dolması) $i=3$, $j=6$ ve $k=2$ olduğunu gösterir. Şimdi küresel iyonların valans durumlarının bölünmesini tarif etmek için dejenere pertürbasyon teorisini uygulayalım (Kebabcıoğlu ve Müler, 1970). Elektron ile en yakın komşu Mo^{6+} iyonu arasındaki Coulomb etkileşmesi O 2p durumlarının bölünmesinde etkindir. Birinci mertebe σ ve π enerji shift leri sırasıyla

$$E'_{p\sigma} = -\frac{12e^2 \langle r_p^2 \rangle}{5R_{Mo-O}^3} \quad \text{ve} \quad E'_{p\pi} = +\frac{12e^2 \langle r_p^2 \rangle}{5R_{Mo-O}^3} \quad (4.7)$$

ile verilir. Burada R, Mo-O bağ uzaklığı ve $\langle r_p^2 \rangle$ O2p orbitalinin yarıçap karesinin beklenen değeridir. $R= 3,4$ Bohr ve beklenen değer $\langle r_p^2 \rangle = 2(\text{Bohr})^2$ değerini kullanarak (bu değerler nötr O2p dalga fonksiyonları kullanılarak nümerik integrasyon ile hesaplanmıştır), $E'_{p\pi} - E'_{p\sigma} \approx 4,7$ eV bulduk.

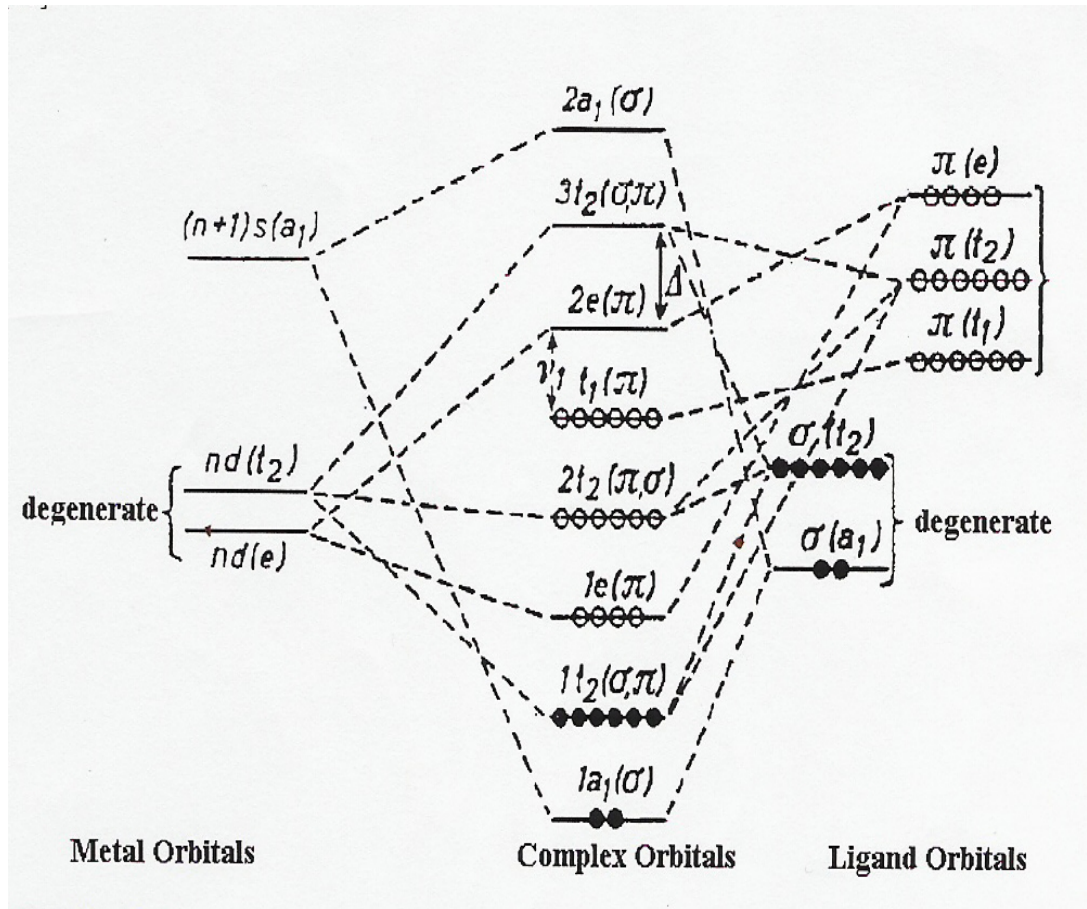
Mo iyonunun 4d durumlarının bölünmesinde (splitting)elektron ile dört tetrahedron en yakın komşu O^{2-} iyonları arasındaki Coulomb itmesi baskındır. t_2' ve e simetri durumları için birinci mertebe enerji shift leri sırasıyla

$$E'_{t_2} = -\frac{16e^2 \langle r_d^4 \rangle}{27R_{Mo-O}^5} \quad \text{ve} \quad E'_e = +\frac{8e^2 \langle r_d^4 \rangle}{9R_{Mo-O}^5} \quad (4.8)$$

ile verilir. Burada $\langle r_d^4 \rangle$ Mo iyonlarının d orbitallerinin yarıçapının dördüncü kuvvetinin beklenen değeridir. $R=3,4$ Bohr ve $\langle r_d^4 \rangle=9$ (Bohr)⁴ hesaplanmış değerlerini kullanarak $E'_e - E'_{t_2} \approx 1eV$ bulduk.Sonuç olarak Ballhausen (1962) yaklaşımını takip ederek Mo tarafındaki t_2 ve e orbitallerinin tetrahedral geometri için simetrileştirilmiş ve $(MoO_4)^{-2}$ iyonlarının öz durumlarını yaklaştıran bağlı bağımsız kombinasyonları oluşturan, $p\sigma$ ve $p\pi$ ligand orbitallerinin lineer kombinasyonları ile hibritleşmesine izin verdik. Dört ligand $p\sigma$ orbitalleri a_1 ve t_2 simetrisinin tetrahedral gösterimi ile uyumlu iken, sekiz ligand $p\pi$ orbitalleri t_1 , t_2 ve e simetrilerinin tetrahedral gösterimi ile uyumludur.

Kısmi durum yoğunluğu analizimizden $(MoO_4)^{-2}$ klastırları için moleküler orbitallere karşılık gelen sıralamayı kabaca tahmin edebiliriz.Bunlar Şekil 4.6 da gösterilmiştir.Orada ayrıca atoma benzer bandların pozisyonlarını aynı diagramda gösterdik.

Bu şekil $(MoO_4)^{-2}$ için yapılan daha önceki çalışmalar ile uyum içerisindedir (Yamagami 1992, Müler 1969, Leight 1972, McClynn 1981). Özellikle daha önceki çalışmalar şunları ortaya koymuştur; en üstteki dolu durum $O2p\pi$ durumlarında meydana gelen t_1 simetrisine sahiptir ve $O2p\pi$ durumları ile Mo, 4d, e durumlarının bağımsız birleşiminden oluşan e simetrisine sahiptir. Aslında bu model genellikle tetrahedral $(BO_4)^{n-}$ anyonlarının sınıfını tanımlar.



Şekil 4.6. Kristal alan bölünmesinin ve tetrahedral $(MoO_4)^{2-}$ klastrının moleküler orbitallerinin hibritleşmesinin şematik diagramı.

KAYNAKLAR

- BALLHAUSEN, C. J., Introduction to Ligand Field Theory, 1962, McGraw Hill ,
Newyork.
- BARONI, S., GIANNOZZI, P., TESTA, A., 1987, Green's function approach to
linear response in solids. *Phys Rev Lett*, 58:1861-1864.
- BARRET, J. H., 1952, *Phys. Rev.*, 86(1), 118.
- BARTLETT R.J., STANTON J. E, 1994, In: *Reviews in Computational Chemistry*,
Volume V.
- BLOCHE, P.E., *Phys Rev B*. 1994, 50,17953
- BOYER, L. L., STOKES, H.T., MEHL, M. J., 1997, Application of a Kohn-
Shamlike formulation of the self- consistent atomic deformation model.
Ferroelectrics, 194:173-186.
- BREWS, J. R., 1967. *Phys. Rev. Lett.* Vol. 18, page 662.
- COHEN, R.E., KRAKAUER, H., 1990, Lattice dynamics and origin of
ferroelectricity in BaTiO₃: Linearized augmented plane wave total energy
calculations. *Phys Rev B*, 42:6416-6423.
- COHEN, R. E, 1992, Origin of ferroelectricity in oxide ferroelectrics and the
difference in ferroelectric behavior of BaTiO₃ and PbTiO₃, *Nature*, 358:136-
138.
- COOK, D.V., *Ab Initio Valence Calculation in Chemistry* (Willey, N.Y. 1974)
- CORA, F., PATEL, A., HARRISON. N. M., DOVESI, R., CATLOW, C. R. A.,
1996, An ab-initio Hartree-Fock study of the cubic and tetragonal phases of
bulk tungsten trioxide, WO₃. *J. Am Chem Soc*, 18:12174-12182.
- CROSS, L. E., 1993 *Ferroelectric ceramics: tailoring properties for specific
applications* *Ferroelectric Ceramics* ed N Setter and E L Colla (Basel: Birkh
auser) p 1.
- DAMJANOVIC, D., 1997, *J. Appl. Phys.* 82 1788.
- DEVONSHIRE, A. F., 1949 *Phil. Mag.* 40 1040
- DVORAK, V., 1974 *Ferroelectrics* 27 1.
- FOCK V., 1930, *Z Physik*, 61,126 (1930); 62,795.

- FU, C. L., and HO, K. M. Phys. Rev. B, 1983, 28, 5480
- GHOSEZ, P. H., GONZE, X., MICHENAUD, J-P., 1994 First principle calculations of dielectric and effective charge tensors in BaTiO₃, Ferroelectrics, 153:91-96.
- GRANOVSKY, A.A., www, <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>.
- HARTREE D.R. 1928. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89.
- HAUN, M. J., ZHUANG, Z. Q., FURMAN, E., JANG, S. J. and CROSS, L. E., 1989, J. Am. Ceram. Soc. 72 1140.
- HAUN, M. J., FURMAN, K, JANG, S. J. and CROSS, L. E., 1989, Ferroelectrics 99-63.
- HERMAN, F., and SKILLMAN, S. 1963. Atomic Structure Calculations, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- HYBERTSEN, M. S., and LOUIE, G., Comments Cond. Matter Phys, 1987, 13, 223
- INBAR, L, COHENT R. E., 1997, Origin of ferroelectricity in LiNbO₃ and LiTaO₃. Ferroelectrics, 194:83-96.
- JOAN, F. and SHIRANE, G., 1962 Ferroelectric Crystals (New York: Pergamon)
- KAY., M. I., FRAZER, B. C., AND ALMODOVAR, I., Chemical Physis, 1964, 40, 2, 504.
- KAHN, A. H., and LEYENDECKER, A. J., 1964. Phys. Rev. vol. 135, A1321.
- KARADAĞ, F., The Electronic Structure of the non-centrosymmetric ferroelectrics and the influence of the phase transition on their electronics structure, PhD. Thesis, 2002.
- KEBABCIOĞLU, R., and MULLER, A., Chemical Physis Letter, 1971, 8(1), 59.
- KING-SMITH, R. D., VANDERBILT, D., A., 1992, first-principles pseudopotential investigation of ferroelectricity in BaTiO₃, Ferroelectrics 1992, 136:85-94.
- KOHN, W.T SHAMT L. J., 1965, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys Rev, 140:A1133-1138.
- KOHN, W., and ROSTOKERT N. 1954, Phys. Rev. 94,1111
- KORRINGA, J. 1947. Physica, 13, 915.
- KOSTER, G. F., and SLATER, J. C. 1954. Phys. Rev. 94,1392.
- LANDOLT-BORNSTEIN Numerical Data and Functional Relationship in Science

- and Technology, edited by K.Hellwege and A. M. Hellwege (Springer, Berlin 1981), Group III Vol. 9a.
- LEIGHT, A. W., *Acta.Cryst. B*, 1972, 28, 2899.
- LEVINE, L N., 1983, *Quantum Chemistry*, Allyn and Bacon, Boston.
- LINES, M. E.T GLASS, A. M.T 1979, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford: Clarendon Press.
- MAMEDOV, A. M., 1982a, *Ferroelectrics*, Vol.45, page.52
- MARUTAKE, M., 1956, *J. Phys. Soc. Japan* 11 807.
- MATTHEISS, L. F., 1972. *phys. Rev. B*6, page 4718, 4740.
- MAUGIN, G. A., POUGET, J., DROUOT, R. and COLLET, B., 1992, *Nonlinear Electromechanical Couplings* (Chichester: Wiley).
- McCLYNN, s. p., AZUMI, T., and KUMAR, D., *Chem. Phys.*, 1981, 81, 475.
- MCWEENY R. and SUTCLIFFE B.T., 1969, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, London.
- MITSUI, T., TATSUZAKI, L, NAKAMURA, E., 1976 *An Introduction to the Physics of Ferroelectrics*. New York: Gordon and Breach.
- MULLER, A., DIEMAN, E., and RANADE, A. C., *Chemical Physics Letter*, 1969, 3 (7) , 467.
- NEWNHAM, R. E., 1990, *Proc. Chemistry of Electronic Ceramic Materials* (National Institute of Standards and Technology, Jackson, WY)
- NYE, J. F., 1985. *Physical Properties of Crystals* (Oxford: Oxford University Press)
- PANFILOV, P.,GAGARIN, Y. and SHUR, N., 1999, *J. Mat. Sci.*, 34, 241 (a) ASAKI, T., HIGAMO, M., FU-TIAN, C., and KOBAYOSI, J., *Jpn. J.Appl. Phys.*, 1992, 31, 3214 (b) TSUKAMOTO, T., HATOMA, J., and FUTUMA, H., *J. Phys. Soc. Jpn.* 1984, 53, 838 (c) SOKOLOV, V. and USKOV,E. *Chem Sustainable Dev.*, 2000 , 8, 175 (d)MAMEDOV , A. M., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 1986, 90, 526
- PARK, S. E. and SHROUT, T. R., 1997, *J. Appl. Phys.*, 82,1804.
- PARR R.G. 1963, *Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, Benjamin, New York.
- PAULI W., Jr. 1925, *Z. Physik*, 31, 765.

- PILAR F.L. 1968, Elementary Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York.
- POPLE, J. A., and BAVERIDGE, D. L. 1970. Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill, New York.
- POSTNIKOV, A. V., NEUMANN, T., BORSTEL, G., METHFESSEL, M., 1993, Ferroelectric structure of KnbO_3 and KTaO_3 from first-principles...*Phys. Rev B*. 48:5910-5918.
- POSTNIKOV, A. V., NEUMANN, T., BORSTEL, G., 1994 Phonon properties of KnbO_3 and KTaO_3 from first principles calculations. *Phys Rev B*, 50:758-763.
- RABE, K. M., WAGHMARE, U. V. 1996, Strain coupling in the PbTiO_3 ferroelectric transition. *Phil Trans Roy Soc Lond*. A354:2897-2914.
- REICHL, L. E., 1980 A Modern Course in Statistical Physics (London: Edward Arnold)
- RESTA, R., SORELLA, S., 1995 Many-body effects on polarization and dynamical charges in a partly covalent polar insulator. *Phys Rev Lett*, 74:4738-4741.
- ROOTHAAN C.C.J. 1951, *Rev. Mod. Phys.*, 23,69 (1951);
- ROOTHAAN C.C.J. (1960), *Rev. Mod. Phys.*, 32, 179 (1960).
- SALJE, E. K. H., 1990, Phase Transitions in Ferroelectric and Co-elastic Crystals (Cambridge: Cambridge University Press)
- SINGH, D. J., BOYER, L. L., 1992, First principles analysis of vibrational modes in KNbO_3 . *Ferroelectrics*, 136:95-103.
- SINGH, D. J., 1996, Stability and phonons in KTaO_3 . *Phys Rev B*, 53:176-180.
- SLATER J.C. 1968, Quantum Theory of Matter, McGraw-Hill, New York.
- SLATER, J. C, WILSON, T. M., and WOOD, J. H. 1969a. *Phys. Rev.* 179, 28.
- SLATER, J. C., MANN, T. B., WILSON, T. M., and WOOD, J. H. 1969b. *Phys. Rev.* 184,672.
- SLATER, J. C., and WOOD, J. H. 1971. *Int. J. Quantum Chem.* 4S, 3.
- SLATER, J. C., and JOHNSON, K. H. 1972. *Phys. Rev.* B5, 844.
- SMOLENSKI, G. A., 1984, editor. *Ferroelectrics and Related Materials*. New York: Gordon and Breach.
- SCHWARTZ, K., 1972, *Phys. Rev. B*. 5, pp 1499

- SZABO A.T and OSTLUND N.S. 1989, Modern Quantum Chemistry, McGraw-Hill, New York.
- TURIK, A. V., FESENKO, E. G., GAVRILYATCHENKO, V. G. and KHASABOVA, G. L 1975 Sov. Phys. Crystallogr. 19 677
- VANDERBILT, D., ZHONG W., 1997, First-principles theory of structural phase transitions for perovskites: Competing instabilities. In *Proceedings of the 1997 Williamsburg Workshop on Ferroelectrics* (Williamsburg, VA, February 2-5, 1997). Edited by Cohen H: Ferroelectrics, in press.
- VAKS, V. G. 1973, Introduction to the Microscopic Theory of Ferroelectrics (Nauka, Moscow,).
- WANG, C-Z., YU, R., KRAKAUER, H., 1997, Born effective charges, dielectric constants, and lattice dynamics of KnbO_3 - *Ferroelectrics*, 194:97-108.
- WERSING, W., LUBITZ, K., and MOHAUPT, J., 1989, TFFH Trans. UFFC 36 424
- WIGNER, E. P., and SEITZ, F., 1933, Phys. Rev. vol.43 page 804
- XU Y., 1991, Ferroelectric Materials and Their Applications (Amsterdam: North-Holland).
- YANG W., 1991, Phys. Rev. Lett., 66, 1438.
- YAMAGAMI, H., and HASEGAWA, A., J. Phys. Soc. Jpn., 1992, 61, 2388
- YU, R., KRAKAUER, H., 1994 Linear response calculations of lattice dynamics within the linearized augmented plane wave method. Phys Rev B, 49:4467-4477.
- ZANG, Y., HOLWARTH, A., and WILYAMS, R., Phys. Rev. B, 1998, 57, 12738
- ZHONG, W., KING-SMITH, R. D., VANDERBILT, D.T 1994, Giant LO-TO splitting in perovskite ferroelectrics. *Phys Rev Letters*, 72:3618-3621.
- ZHONG, W., VANDERBILT, D., RABE, K. M., 1994, Phase transitions in BaTiO_3 from first principles. Phys Rev Lett 73:1861-1864.
- ZHONG, W., VANDERBILT, D., 1995, Competing structural instabilities in cubic perovskites. Phys Rev. Lett, 74:2587-2590.
- ZHOU Z, 1995, Modern Density Functional Theory - A Tool for Chemistry, Theoretical and Computational Chemistry, Volume 2, Seminario J. and

Politzer., Editors, pp. 125-150, Elsevier, Amsterdam.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Selami PALAZ
Doğum Yeri, Yılı : İÇEL – Tarsus, 1970
Medeni Durumu : Evli
İrtibat Adresi : Harran Üni., Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Böl., Şanlıurfa
İrtibat Tel : 0 (414) 312 46 06
E-Mail : spalaz@cu.edu.tr

Eğitim Durumu :

Lisans : Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Adana, 1993
Y. Lisans : Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 1996
Doktora : Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2005

Çalıştığı Kurumlar :

Harran Üniversitesi : 1994 - 1999
Çukurova Üniversitesi : 1999 – 2005

Katıldığı Ulusal ve Uluslararası Toplantılar :

1- 19. TFD. Uluslararası Fizik Kongresi, 26 – 29 Eylül 2000, Elazığ
2- The 4th International Seminar on Ferroelastics Physics, 15 – 18 Sept, 2003, Voronezh, RUSYA

Uluslararası Dergilerde (SCI) Yayımlanan Çalışmaları :

1- Ferroelectrics, “Cluster ab initio Calculations of The Shape of Local Potential well and of Positions For Oxygen Atoms in PCN (C=Cd)”, 283; 61 – 62, 2003
2- Ferroelectrics, “Phase Transition and Energy Spectra of Some Ferroelectrics-Ferroelastics”, 307; 45 – 52, 2004