



T.C.
KIRŞEHİR AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI



**YÜKSEK BASINÇ ALTINDA $MgBr_2$
BİLEŞİĞİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK ve
ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK
FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

ÖMÜR TÜRKER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KIRŞEHİR

2023



T.C.
KIRŞEHİR AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI



**YÜKSEK BASINÇ ALTINDA $MgBr_2$
BİLEŞİĞİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK ve
ELASTİK ÖZELİKLERİNİN YOĞUNLUK
FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

ÖMÜR TÜRKER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

DOÇ. DR. CİHAN KÜRKCÜ

KIRŞEHİR

2023

KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŞMASI
ETİK BEYANI

Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araőtırma ve Yayın Etiği Yönergesini okuduğumu ve anladığımı ve Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde ve ortaya çıkan sonuçlarda herhangi bir değeriklik yapmadığımı,
- Tez olarak sunduğum bu çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda bu konuda hakkımda yapılacak tüm yasal işlemleri ve aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim. 30/10/2023

Öğrenci
ÖMÜR TÜRKER

İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	I
TEŞEKKÜR.....	III
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TABLolar DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
3. MATERYAL VE METOT	5
3.1. Kristal Yapı	5
3.2. Kristal Yapı Türleri	7
3.2.1. Sıkı-paket kübik (A1) yapı	7
3.2.2. Hacim merkezli kübik (A2) yapı	8
3.2.3. Hegzagonal (A3) yapı	9
3.2.4. Halit yapı	10
3.2.5. Rutil yapı	11
3.3. Schrödinger Denklemi	12
3.4. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	13
3.5. Hartree-Fock Yaklaşımı	14
3.6. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	15
3.7. Thomas-Fermi Teorisi.....	16
3.8. Hohenberg-Kohn Teorisi	17
3.9. Kohn-Sham Denklemleri	18
3.10. Siesta Metodu.....	19
3.11. Değiş Tokuş-Korelasyon Enerjileri	20
3.12. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı	20
3.13. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı	21
3.14. Pseudopotansiyeller	21
3.15. Kesme Enerjisi	22
3.16. K-Noktası Örnekleme.....	23

3.17. KPlot Programı	23
3.18. CrystalMaker Programı	23
3.19. Bulk Modülü	24
3.20. Elastik Sabitler	25
3.21. Kayma (Shear) Modülü.....	26
3.22. Poisson Oranı	27
3.23. Young Modülü	28
3.24. Zener Anizotropi Faktörü.....	28
3.25. Gerinim ve Gerilim Tensörleri.....	28
3.26. Hesaplama Yöntemi	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
4.1. Yapısal Özellikler	31
4.2. Elektronik Özellikler.....	35
4.3. Elastik Özellikler.....	38
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	41
6. KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ	47

TEŞEKKÜR

Kendisini tanıdığım süreç boyunca her zaman örnek alınması gerektiğini düşündüğüm sabırlı ve sakin hali ile tanıdığım çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Cihan Kürkçü'ye en içten dileklerle teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her aşamasında yardım ve desteklerini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Ahmet İyigör'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulunda bulunan tüm Öğretim Elemanı hocalarıma her zaman yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım süresince aileme ve bütün arkadaşlarıma bana göstermiş oldukları ilgi ve desteklerden dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Ekim, 2023

Öğrenci
Ömür TÜRKER

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YÜKSEK BASINÇ ALTINDA $MgBr_2$ BİLEŞİĞİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

Ömür TÜRKER

KIRŞEHİR AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI

Danışman: Doç. Dr. Cihan KÜRKCÜ
Yıl: 2023, Sayfa: 47
Jüri: Doç. Dr. Cihan KÜRKCÜ
Doç. Dr. Ahmet İYİGÖR
Doç. Dr. Çağatay YAMÇIÇIER

Yüksek hidrostatik basınç altında $MgBr_2$ bileşiğinin yapısal, elektronik ve elastik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde Siesta paket programı kullanılarak incelendi. $MgBr_2$, çevresel koşullarda uzay grubu $P\bar{3}m1$ olan trigonal tipi yapıda kristalleşir. Bu yapı üzerine 10 GPa'lık kademeli olarak artan basınçlar uygulandığında uzay grubu I_4/mmm olan tetragonal tipi bir yapıya faz dönüşümü gerçekleşti. Elde edilen bu iki yapı için deneysel sonuçlarla daha iyi uyum halinde olan faz geçiş basıncı değerini elde edebilmek için sırası ile toplam enerji ve entalpi hesaplamaları yapıldı. Bu hesaplama sonuçlarına göre 101.5 GPa olarak faz geçiş basıncı elde edildi. Ayrıca $MgBr_2$ bileşiğinin fiziksel özellikleri hakkında daha fazla bilgiye sahip olabilmek için elektronik bant yapısı da hesaplandı. $MgBr_2$, $P\bar{3}m1$ fazında 4.4 eV'lik bant aralığına sahip yalıtkan karaktere sahip olmasına rağmen I_4/mmm fazında bant aralığı olmadığından dolayı metalik karaktere sahiptir. Son olarak $MgBr_2$ bileşiğinin mekanik ve yapısal kararlılığını anlayabilmek için elastik sabiti değerleri hesaplandı. Hesaplamalara göre hem $P\bar{3}m1$ hem de I_4/mmm fazı mekanik ve yapısal olarak kararlıdır.

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Faz Geçişi, Entalpi, Yapısal Özellikler, Elektronik Özellikler, Elastik Özellikler.

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC AND ELASTIC PROPERTIES OF $MgBr_2$ COMPOUND UNDER HIGH PRESSURE WITH DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Ömür TÜRKER

KIRŞEHİR AHI EVRAN UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF ADVANCED TECHNOLOGIES

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Cihan KÜRKCÜ
Year: 2023, Pages: 47
Juries: Assoc. Prof. Dr. Cihan KÜRKCÜ
Assoc. Prof. Dr. Ahmet İYİĞÖR
Assoc. Prof. Dr. Çağatay YAMÇIÇIER

The structural, electronic and elastic properties of $MgBr_2$ compound under high hydrostatic pressure were examined using the Siesta package program within the framework of density functional theory (DFT). $MgBr_2$ crystallizes in a trigonal type structure with space group $P\bar{3}m1$ under ambient conditions. When gradually increasing pressures of 10 GPa were applied to this structure, phase transformation occurred into a tetragonal type structure with space group I_4/mmm . Total energy and enthalpy calculations were made for these two structures, respectively, in order to obtain the phase transition pressure value that is in better agreement with the experimental results. According to these calculation results, the phase transition pressure was obtained as 101.5 GPa. In addition, the electronic band structure of the $MgBr_2$ compound was also calculated in order to have more information about its physical properties. Although $MgBr_2$ has an insulating character with a band gap of 4.4 eV in the $P\bar{3}m1$ phase, it has a metallic character since it has no band gap in the I_4/mmm phase. Finally, elastic constant values were calculated to understand the mechanical and structural stability of the $MgBr_2$ compound. According to calculations, both $P\bar{3}m1$ and I_4/mmm phases are mechanically and structurally stable.

Key Words: Density Functional Theory, Phase Transition, Enthalpy, Structural Properties, Electronic Properties, Elastic Properties.

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 3.1. Yedi kristal sistem ve bunların Bravais örgü örnekleri.....	6
Tablo 3.2. Sıkı-paket kübik (A1) yapının fiziksel özellikleri.....	7
Tablo 3.3. Hacim merkezli kübik (A2) yapının fiziksel özellikleri.....	8
Tablo 3.4. Hegzagonal (A3) yapının fiziksel özellikleri	9
Tablo 3.5. Halit yapının fiziksel özellikleri	10
Tablo 3.6. Rutil yapının fiziksel özellikleri	11
Tablo 4.1. MgBr ₂ bileşiği için elde edilen yapıların uzay grupları, denge örgü parametresi ve hacim değerleri.....	33
Tablo 4.2. MgBr ₂ bileşiğinin P $\bar{3}$ m1 ve I ₄ /mmm fazlarına ait elastik sabiti C _{ij} (GPa) değerleri.....	38
Tablo 4.3. MgBr ₂ bileşiğinin P $\bar{3}$ m1 ve I ₄ /mmm fazlarına ait Bulk modülü (B), Shear modülü G (GPa), G/B oranı, B/G oranı, Poisson oranı (σ), ve Young modülü E (GPa).....	39

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 3.1. Sıkı paket kübik (A1) yapının kristal yapısı.....	7
Şekil 3.2. Hacim merkezli kübik (A2) yapının kristal yapısı.....	8
Şekil 3.3. Hegzagonal sıkı paket yapının kristal yapısı.....	9
Şekil 3.4. Halit yapının kristal yapısı.....	10
Şekil 3.5. Rutil yapının kristal yapısı.....	11
Şekil 4.1. MgBr ₂ 'nin elde edilen yapılarının kristal yapısı: trigonal (a), tetragonal (b).....	31
Şekil 4.2. Basıncın bir fonksiyonu olarak indirgenmiş hacim grafiği	32
Şekil 4.4. Basınca karşılık entalpi eğrisi	35
Şekil 4.5. MgBr ₂ 'nin P $\bar{3}$ m1 fazı için elektronik bant yapısı grafiği	36
Şekil 4.6. MgBr ₂ 'nin P $\bar{3}$ m1 fazı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi.....	36
Şekil 4.7. MgBr ₂ 'nin I ₄ /mmm fazı için elektronik bant yapısı grafiği.....	37
Şekil 4.8. MgBr ₂ 'nin I ₄ /mmm fazı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi	38

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Å	: Angstrom
B	: Bulk Modülü
Δ	: Dilatasyon
σ_{ij}	: Zor Tensörü
A	: Düzgünleştirme sabiti
B	: Çarpma sabiti
e_{ij}	: Bozulma Tensörü
δ	: Fonksiyon sabiti
ε_{ij}	: Zorlanma Tensörü
E_{kesme}	: Kesme Enerjisi
U	: Yer Değiştirme
V_i	: i. değere ait toplama işlevi
\hat{H}	: Hamilton İşlemcisi
E_0	: Taban Durumu Enerjisi
V_{etkin}	: Etkin Potansiyel
ψ_0	: Taban Durumu Dalga Fonksiyonu
$V(r)$: Potansiyel Enerji Fonksiyonu
\hat{V}_{ee}	: Elektron-Elektron Etkileşme Enerjisi İşlemcisi
E_{cut}	: Kesme Enerjisi
E_{xc}	: Değiş Tokuş-Korelasyon Enerjisi
Ψ	: Çok Parçacıklı Dalga Fonksiyonu
t	: Zaman
h	: İndirgenmiş Plank Sabiti
r	: Koordinat
T	: Kinetik Enerji

Kısaltmalar	Açıklama
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı

Mg	:	Magnezyum
Br	:	Brom
H	:	Entalpi
P	:	Basınç
V	:	Hacim
PBE	:	Perdew-Burke-Ernzerhof
Fcc	:	Yüzey Merkezli Kübik
Ccp	:	Sıkı Paket Kübik
Hcp	:	Hegzagonal Sıkı Paket

1. GİRİŞ

Teknolojinin ilerlemesiyle insanların ilgisini çeken malzemelerin fiziksel özellikleri, malzemelerin en küçük yapılarının yanında kimyasal molekülleri ile de ilgilidir. Bu bağlamda kullanılan malzemenin yapısını elde edebilmenin en iyi yollarından birisi katılardaki faz dönüşümlerini iyi bir şekilde anlaşılması ile olmaktadır. Atom ve moleküllerin bulunduğu konumlarındaki değişimler basıncın fonksiyonu olarak ölçülebilmektedir. Bu tür değişimlerden araştırmacılar, doğada bulunan malzemelerin özelliklerini daha iyi anlayabilir ve araştırmacıların istedikleri özellikte yeni malzemeler hazırlanabilir.

Bir malzemenin kütlesi aynı kalmak şartıyla hacimdeki azalma, malzemenin yoğunluğunda bir artışa neden olur ki buna izin veren termodinamik bir parametre olan basınçtır. Malzeme üzerine uygulanan yüksek basınç ile hacminde ve kütlesinde bir azalma olabilir. Bu durumda atom ve moleküllerin birbiri arasındaki değişimleri görmemiz daha kolay olur. Bu yüzden yüksek basınç altındaki çalışmalar katı cisimler ile etkileşimi anlamamız için ortaya konulmuştur.

Yapısal faz geçişleri, katı fizikte çok önemli konulardan biridir. Bilimsel çalışmalar kristallerde oluşan yapısal farklılıklar üzerine oluşturulmuştur. Deneysel araştırmalar yoluyla izlenen atomik hareketlerde sorunlar olduğundan dönüşüm mekanizmasının yapısal özellikleri ile alakalı bilgiler tam olarak tanımlanamamıştır. Yeryüzünde bulunan veya çeşitli yollarla ortaya konulan malzemelerden günümüz teknolojisinde fayda sağlayabilmek için bu malzemelerin temel özelliklerinin ortaya konulması gerekir.

Malzemeyi meydana getiren molekül veya atomların fiziksel ile kimyasal özellikleri teorik ve deneysel yolla hesaplanabilir. Bu çalışmada, 10 GPa'lık kademeli olarak artan yüksek basınç altında Magnezyum Bromür ($MgBr_2$) bileşiğinin yapısında ne gibi değişikliklerin olduğu araştırıldı. 0 GPa ve yüksek basınç altında $MgBr_2$ bileşiğinin sırası ile $P\bar{3}m1$ ve I_4/mmm uzay gruplarına ait trigonal ve tetragonal tipi yapıları elde edildi. Bu yapıların enerji ve hacim verileri hesaplandı. Elde edilen enerji değerlerinden entalpi hesabı yapılarak bir fazdan diğerine geçiş basıncı hesaplandı. Ayrıca elektronik hesaplamalardan malzemenin elde edilen fazlarının metalik, yarı iletken ve yalıtkan gibi fiziksel özellikleri hakkında bilgi edinildi. Son olarak elastik sabiti değerleri $MgBr_2$ 'nin her iki fazı için hesaplandı ve çalışılan bileşiğin elde edilen her iki fazının da mekanik olarak kararlı olduğu görüldü. Ayrıca hesaplanan 2. dereceden bağımsız elastik sabiti değerlerinden $MgBr_2$ 'nin her iki fazının sünek özellik gösterdiği

ve malzemeyi oluşturan atomların iyonik bağ ile birbirine bağlandıkları görüldü. Poisson oranı ne kadar yüksek olursa malzemelerin plastisite özelliği de o kadar yüksek olur. Bu oran 0,1 civarında ise malzeme o fazda kovalent bağ yapmış demektir. Bu oran 0,25 civarında ise iyonik bağ yaptığı söylenir

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yüksek basınç altında malzemelerin yapılarında görülen faz dönüşüm mekanizmaları üzerine son yıllarda oldukça fazla çalışma bulunmaktadır. Farklı bileşik veya alaşımlar üzerine basıncın etkisi araştırılarak malzemelerin fiziksel özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir (Al et al., 2020; Durandurdu, 2015, 2018, 2020; Güzel et al., 2023; Kürkçü & Yamçıçier, 2019; Özduran & Durandurdu, 2008; Öztürk et al., 2021; YAMÇIÇIER, 2023).

Bu tez çalışmasında çalışılan bileşik ile ilgili daha önceden yapılan çalışmalar incelendi. Zhu ve arkadaşları 2014 yılında MgX_2 ($X = Cl, Br$ ve I)'in yapısal ve elektronik özelliklerini ilk ilkeler hesaplamalarını kullanarak çalışmışlardır. Hesaplamalar, VASP programı kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teorisi çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Değiş tokuş-korelasyon enerjisi olarak Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) fonksiyoneli genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı (GGA) ile birlikte kullanıldı.

Ayrıca Zhu ve arkadaşları 2016 yılında ise Lion batarya uygulamaları için MgX_2 ($X = Cl, Br$ ve I) üzerine silisyum ve germanyum uygulamasını yine VASP programını kullanarak yapmışlardır (Zhu et al., 2016). Yapılan İlk Prensiplere Hesaplamasında, MgX_2 'ye ($X = Cl, Br$ ve I) bağlanan silisyum ya da germanyumun Li-ion pil uygulamaları için ilginç hibrit malzemelere yol açtığını görülmüştür. Ek olarak MgX_2 'nin varlığı, bir birim silisyum ya da germanyumun hücresi tarafından depolanabilen Li iyonlarının sayısını da artırdığı sonucuna varılmıştır.

1981 yılında Kinno ve arkadaşı $MgBr_2$ 'nin bant yapısı ve optik özellikleri üzerine deneysel bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Hesaplamalarında sıkı bağlama yöntemini kullanmışlardır (Kinno & Onaka, 1981).

Wang ve arkadaşları da Magnezyum Bromürün süperiletkenlik ve basınca bağlı beklenmedik oksidasyon durumu üzerine yine deneysel bir çalışma gerçekleştirmişlerdir (Wang et al., 2020). Bu çalışmada tarafsız yapı arama teknikleri kullanılarak 200 GPa'ya kadar basınca bağlı kararlı Mg-Br bileşiklerinin faz diyagramı, kristal yapıları ve elektron özellikleri analiz edilmiştir. İyi bilinen $MgBr_2$ 'nin yanı sıra, bu çalışmada, $MgBr_3$, $MgBr$ ve Mg_4Br gibi üç olağandışı bileşiği stokiometrisinin yüksek basınç koşulları altında stabilize edilebileceği de rapor edilmiştir. Tahmin edilen tüm $Mg-Br$ bileşikleri arasında, I_4/mmm fazının yüksek basınçlarda karakteristik bir elektrit gibi davrandığını görülmektedir. Bu nedenle $Mg-Br$ bileşiklerinin kimyasal bağlanma modelini Elektronik

Lokalizasyon Fonksiyonunu (ELF) hesaplayarak araştırıyoruz; burada 1 ve 0,5 değerleri sırasıyla mükemmel elektron lokalizasyonuna ve serbest elektron gazına karşılık gelir. Ayrıca tahmin edilen Mg_4Br ve $MgBr$ bileşiklerinde artan basınçlarla bir yük transfer süreci de buluyoruz. Mg_4Br ve $MgBr$ 'deki yük transferi, Bader'in kuantum mekaniği molekül içinde atom (QMAIM) yük analizi ile 0 ila 200 GPa aralığında araştırıldı. Genel olarak hesaplanan Bader yükleri, iyonik bileşiklerde bile resmi oksidasyon sayılarından daha küçüktür.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kristal Yapı

Kristaller ve bu kristallerin içindeki elektron grupları katıhal fiziğinin ilgi alanlarındandır. Atomların üç boyutlu uzayda periyodik bir şekilde dizilmeleriyle oluşan yapıya kristal denir. Katıhal fiziğinin ilk olarak başlangıcında, kristaller cisimlerin temel özelliklerini anlayabilmemize yardım eden basit model hesaplamalarının sonucunda ortaya çıkmıştır. Bir kristal, aynı atom veya atom gruplarının peş peşe birbirine bağlanması sonucu oluşur. Kristal, atomlardan meydana gelen üç boyutlu bir örgüdür. Katıhal fiziği ile ortaya çıkarılan birden fazla çalışma kristallerin üç boyutlu uzayda belirli aralıklarla dizilmiş atomlardan oluştuğunu kesinlikle ortaya koymuştur. Doğada bulunan kristallerin bütün yapısı örgü ile belirtilmektedir. Atomların belirli bir aralıklarla dizilmiş noktalar dizisine örgü denir. Üç boyutlu bir kristal \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 gibi temel üç öteleme vektörü ile tanımlanır. Üç boyutlu örgünün bütün düğüm noktasında ortaya konulan atomlar grubuna ise baz denir. Her örgü noktasında atomlardan meydana gelen bir baz vardır. Bu bazın bileşim yönü ve yerleşimi birebir benzerdir.

Bir uzay örgüsünün atomlarının bütün düğüm noktasına bir baz yerleştirilerek kristal yapı oluşur.

Örgü+Baz=Kristal Yapı

Üç boyutlu bir kristal \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 ilkel eksenleri ile oluşan, en düşük hacime sahip paralelkenardan oluşan prizmaya ilkel hücre denir. İlkel hücreler, kristallerin öteleme hareketlerini tekrarlayarak uzayın içini tamamen kaplar. İlkel hücre daima bir örgü noktasından oluşur. İlkel hücrenin içindeki baza ise ilkel baz denir. Kristal bu bazların, \vec{a} , \vec{b} ve \vec{c} vektörleri yardımıyla büyük sayılarda birden fazla tekrarlanması ile meydana gelmektedir. Bir noktadan ortaya çıkan \vec{a} , \vec{b} ve \vec{c} vektörleri paralelyüz oluştururlar. Bu oluşan paralelyüzün adına birim hücre denir. Oluşan her birim hücrede bazlar bulunmaktadır. \vec{b} ve \vec{c} arasındaki açısı α , \vec{a} ve \vec{c} arasındaki açısı β ve \vec{a} ile \vec{b} arasındaki açısı γ açısı denir. Üç boyutlu bir atomun birim hücre boyutları (\vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3) ve oluşan eksenleri arası açılar α , β ve γ göz önünde bulundurulursa, kristaller yedi grupta bir araya gelirler. Bu oluşan yapıya yedi kristal sistemi adı verilir (Csonka et al., 2009). Oluşan yedi birim hücrenin farklı konumlarında da birden fazla noktalardan oluşan on dört çeşit

nokta örgüye Bravais örgüsü denir. Tablo 3.1’de yedi kristal sistem ve bunların Bravais örgüleri görülmektedir.

Tablo 3.1. Yedi kristal sistem ve bunların Bravais örgü örnekleri

Kristal Sistem	Örgü Parametreleri	14 Bravais Örgüsü
Basit Triklirik	$a \neq b \neq c, \alpha \neq 90^0$ $\beta \neq 90^0, \gamma \neq 90^0$	
Basit Monoklinik	$a \neq b \neq c, \alpha = 90^0$ $\beta \neq 90^0, \gamma = 90^0$	
Taban Merkezli Monoklinik		
Basit Ortorombik	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	
Taban Merkezli Ortorombik		
Hacim Merkezli Ortorombik		
Yüzey Merkezli Ortorombik		
Basit Tetragonal	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	
Hacim Merkezli Tetragonal		
Trigonal (Rombohedral)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$ (basit hücre) $a' = b' \neq c', \alpha' = \beta' = 90^0, \gamma' = 120^0$ (hegzagonal hücre)	
Basit Hegzagonal	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^0, \gamma = 120^0$	
Basit Kübik	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	
Hacim Merkezli Kübik		
Yüzey Merkezli Kübik		

3.2. Kristal Yapı Türleri

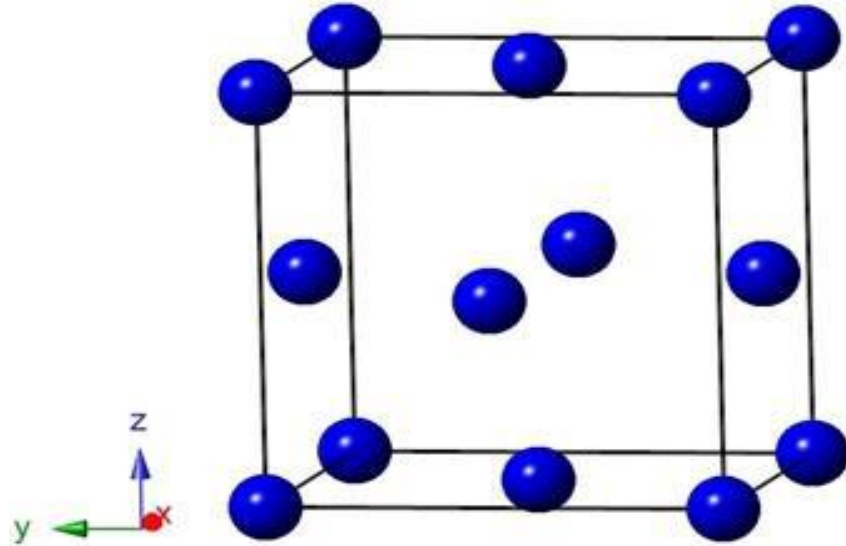
3.2.1. Sıkı-paket kübik (A1) yapı

A1 kübik yapısı, bakır olarak bilinen bazı saf metaller tarafından kristalleşir. Aşağıda bu yapının fiziksel özellikleri hakkında bilgi verilmiştir.

Tablo 3.2. Sıkı-paket kübik (A1) yapının fiziksel özellikleri

Birim Hücre	Örgü Parametresi	Atomların konumu
Kübik	$a = b = c = 3.6164 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cu: 0,0,0 Cu: $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ Cu: $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ Cu: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

Birim hücreinde A1 kübik yapısının dört tane bakır atomu bulunur. Ayrıca Ne(s), Ar(s), Kr(s) ve Xe(s) gibi bazı metaller, katı durumda bazen bu yapıyı kullanabilir. Bu yapı ismini yüzey-merkezli kübik (fcc) yapı ve sıkı paket kübik yapı (ccp)'nin birleşiminden almaktadır. Literatürde en yaygın gösterimi Strukturbericht sembolü olan A1'dir (Tilley, 2020). Bu yapıda bir atomun 12 tane en yakın komşusu vardır. Sıkı paket kübik yapısının Crystalmaker programı tarafından elde edilmiş bir görüntüsü Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Sıkı paket kübik (A1) yapının kristal yapısı

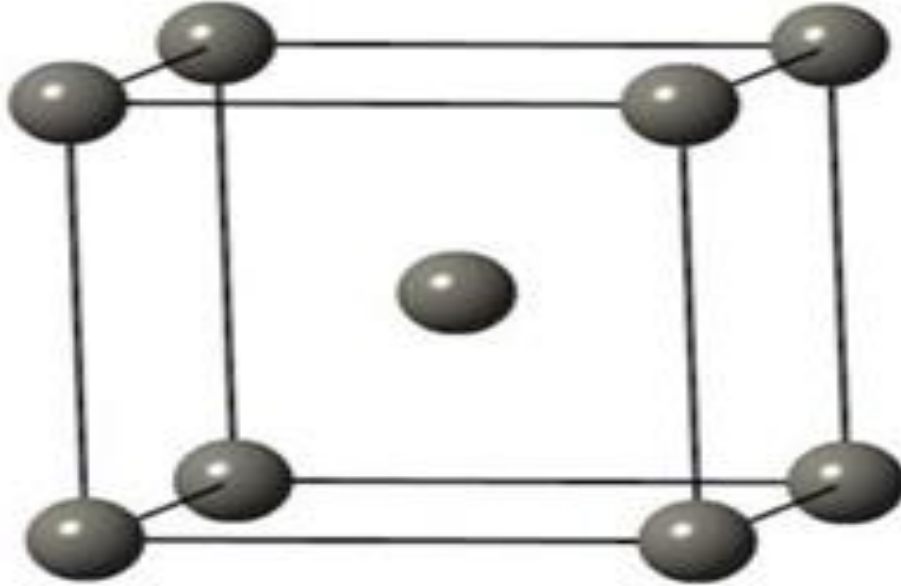
3.2.2. Hacim merkezli kübik (A2) yapı

Metalik elementler tarafından kullanılan ikinci ortak bir yapı da tungsten (W) kübik yapısıdır ve A2 tipi yapıda kristalleşir. Aşağıda bu yapının fiziksel özellikleri hakkında bilgi verilmiştir.

Tablo 3.3. Hacim merkezli kübik (A2) yapının fiziksel özellikleri

Birim Hücre	Örgü Parametresi	Atomların Konumları
Kübik	$a = b = c = 3.1875 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	W: 0,0,0 $W: \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

A2 yapısının birim hücresinde iki tane tungsten (W) atomu bulunur. Atomlardan bir tanesi (0,0,0) konumundayken hücre merkezinde bulunan diğer atom (0.5,0.5,0.5) konumuna yerleşir. Bu yapının ismi çoğunlukla hacim-merkezli kübik (bcc) yapı olarak kullanılır. Lakin yapının en yaygın gösterimi Strukturbericht sembolü olan A2'dir. Bu yapıda bulunan her bir atomun sekiz tane en yakın komşusu ve altı tane ikinci en yakın komşusu bulunmaktadır. Hacim merkezli kübik yapının görüntüsü, Crystalmaker programı ile elde edilmiş ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Hacim merkezli kübik (A2) yapının kristal yapısı

3.2.3. Hegzagonal (A3) yapı

Bazı saf metaller tarafından en yaygın olarak kullanılan diğer bir yapı ise Hegzagonal magnezyum (Mg) yapısıdır. Birim hücresi hegzagonaldır. Aşağıda bu yapının fiziksel özellikleri hakkında bilgi verilmiştir.

Tablo 3.4. Hegzagonal (A3) yapının fiziksel özellikleri

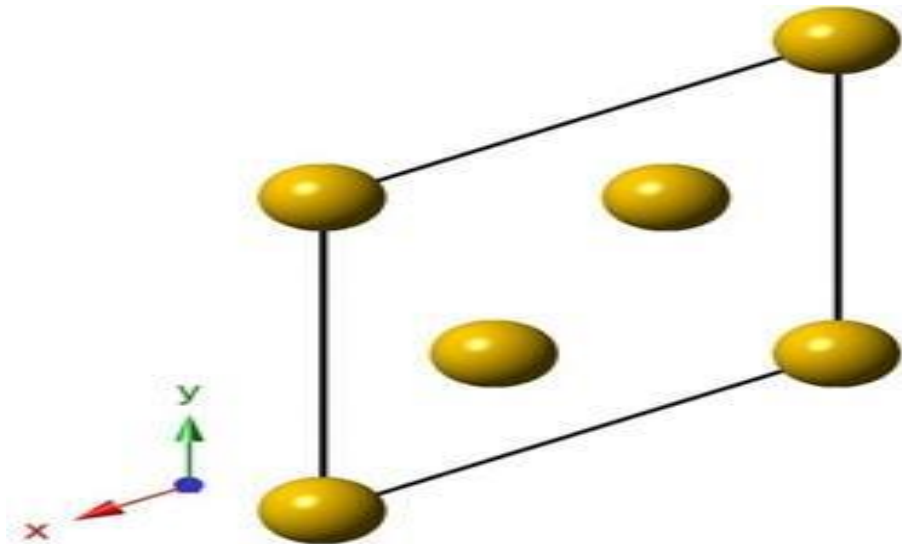
Birim Hücre	Örgü Parametresi	Atomların Konumları
Hegzagonal	$a = b = 3.2037 \text{ \AA}$, $c = 10.3210 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$	Mg: 0, 0, 0 Mg: $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$

A3 hegzagonal yapısının birim hücresinde iki tane atom bulunur. Atomlardan birisi (0,0,0) konumundayken diğeri ise (1/3, 2/3, 1/2) konumuna yerleşmiştir. Birim hücresinin orijin noktasının değiştirilmesiyle atomların bulunduğu konumlar aşağıdaki gibi de olabilir.

Mg: 2/3, 1/3, 1/4;

Mg: 1/3, 2/3, 3/4;

Bu yapı çoğunlukla hegzagonal sıkı paket (hcp) yapı olarak isimlendirilir. Hegzagonal sıkı paket yapının görüntüsü, Crystalmaker programı ile elde edilmiş ve Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Hegzagonal sıkı paket yapının kristal yapısı

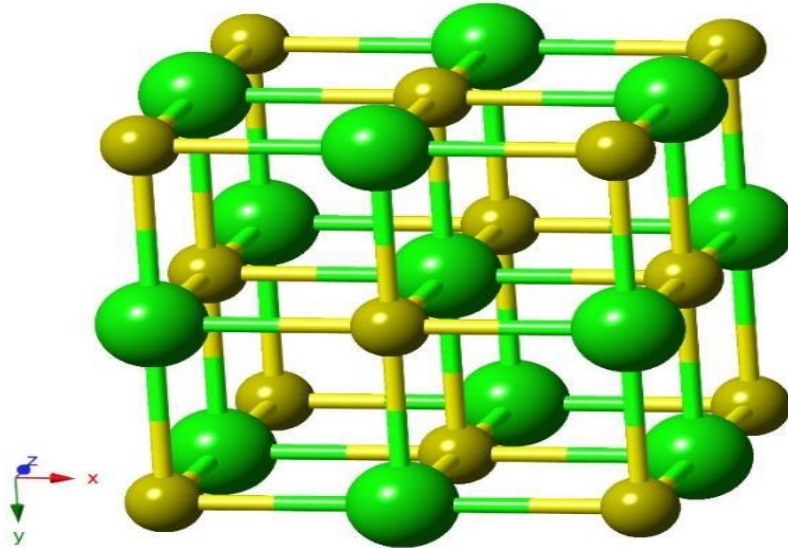
3.2.4. Halit yapısı

Halit yapısının formülü MX şeklindedir. Gruba ismini veren halit minerali, Sodyum klorür ($NaCl$) dir. Aynı zamanda kaya tuzu olarak da bilinmektedir ve birim hücresi kübiktir. Aşağıda bu yapının fiziksel özellikleri hakkında bilgi verilmiştir.

Tablo 3.5. Halit yapının fiziksel özellikleri

Birim Hücre	Örgü Parametresi	Atomların Konumları	
Kübik	$a = b = c = 5.6916 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Na: 0,0,0	Cl: $0, 0, \frac{1}{2}$
		Na: $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	Cl: $0, \frac{1}{2}, 0$
		Na: $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	Cl: $\frac{1}{2}, 0, 0$
		Na: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	Cl: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Halit yapının birim hücresinde dört tane sodyum ve dört tane klor atomu bulunmaktadır. Halit yapısına sahip doğadaki malzemeler için $Z=4$ 'dür. Bu yapıda her bir atom, düzenli bir oktahedron'un köşelerinde birbirlerine zıt halde bulunan altı atom tarafından çevrelenir. Halit yapının görüntüsü, Crystallmaker programı ile elde edilmiş ve Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Halit yapının kristal yapısı

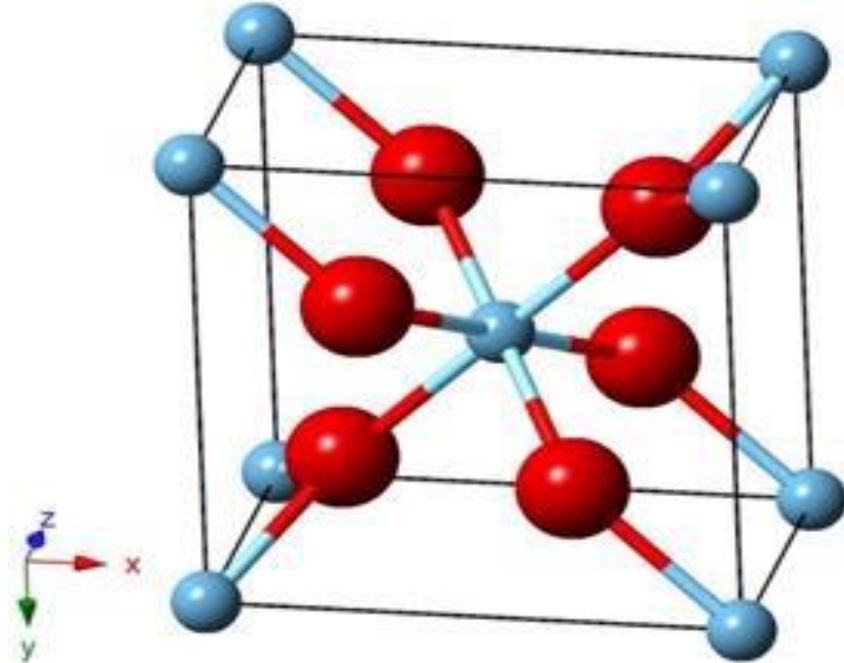
3.2.5. Rutil yapı

Rutil yapısına sahip kristallerin genel formülü MX_2 şeklindedir. Gruba adını veren rutil minerali temel yapısını titanyum dioksit (TiO_2) oluşturur. Birim hücresi tetragonalıdır. Aşağıda bu yapının fiziksel özellikleri hakkında bilgi verilmiştir.

Tablo 3.6. Rutil yapının fiziksel özellikleri

Birim Hücre	Örgü Parametresi	Atomların Konumları
Tetragonal	$a = b = 4.65 \text{ \AA}$, $c = 2.9700 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ti: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ Ti: 0,0,0 O: 0.6951, 0.6951, 0.0000 O: 0.1951, 0.8049, 0.5000 O: 0.3049, 0.3049, 0.0000 O: 0.8049, 0.1951, 0.5000

Rutil yapının birim hücresinde TiO_2 'nin iki tane molekülü bulunmaktadır. Yani rutil yapıyı kullanan tüm malzemeler için $Z=2$ 'dir. Bu yapıda her bir titanyum atomu bir oktahedron'un uçlarında bulunan altı oksijen atomu tarafından çevrelenmiştir. MX_2 formülüne sahip bu yapı genel olarak tüm florit ve oksitler tarafından kullanılır. Rutil yapının görüntüsü, Crystalmaker programı ile elde edilmiş ve Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Rutil yapının kristal yapısı

3.3. Schrödinger Denklemi

Teorik olarak, elektronlardan ve çekirdeklerden oluşan göreceli olmayan belirli bir sistem için, Schrödinger denklemini çözerek elektronik yapı elde edilebilir ve ayrıca tüm gözlemlenebilirler belirlenebilir. Zamana bağlı Schrödinger denklemi aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\hat{H} |\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle \quad (3.1)$$

\hat{H} Hamilton operatörü, kuantum mekaniğinde bir sistemin enerjisini ölçmek için kullanılan bir operatördür. ψ sistemin dalga fonksiyonunu temsil eder. \mathbf{r} koordinat ve t zamana karşılık gelmektedir. Zaman ifadesinin denklemden çıkarılması ile Denklem 3.2 ile verilen zamandan bağımsız Schrödinger denklemi elde edilir.

$$\hat{H} |\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle = \hat{E} |\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle \quad (3.2)$$

E , dalga fonksiyonu tarafından tanımlanan durağan durumun enerji özdeğeri olduğunda ψ ve \mathbf{r} , \mathbf{R} tüm elektronların ve çekirdeklerin koordinatlarıdır. Denklemi çözmek için Hamiltonu \hat{H} yazmamız gerekiyor. Elektronların ve çekirdeklerin oluşturduğu bir sistem için \hat{H} şu şekilde ifade edilebilir:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_I + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{II} + \hat{V}_{Ie} \quad (3.3)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \quad (3.4)$$

$$\hat{T}_I = -\frac{\hbar^2}{2m_I} \sum_I \nabla_I^2 \quad (3.5)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.6)$$

$$\hat{V}_{Ie} = -\frac{1}{2} \sum_i I_i \frac{Z_i e^2}{|r_i - R_{Ii}|} \quad (3.7)$$

$$\hat{V}_{II} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (3.8)$$

Burada \hat{T}_e ve \hat{T}_I sırasıyla elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerjisidir. \hat{V}_{ee} , \hat{V}_{Ie} ve \hat{V}_{II} sırası ile elektron-elektron, elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek çiftlerinden Coulomb potansiyelleridir. Çok cisimli Schrödinger denklemini çoğu sistem için yaklaşımları vazgeçilmezdir ve analitik olarak çözülemez.

3.4. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Elektronlarla karşılaştırıldığında, çekirdeğin kütlesi birkaç kat daha büyüktür ve kinetik enerjisi göz ardı edilebilir. Bu gerçeğe dayanarak, zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözerken çekirdekler denge konumlarında "donmuş" olarak kabul edilebilir. Buna Born-Oppenheimer veya adyabatik yaklaşım denir (Born & Oppenheimer, 2000). Çekirdekler arasındaki etkileşim sabittir ve E_{II} olarak ele alınabilir.

Çekirdeklerden elektronlar üzerindeki etki, elektronların görelî konumlarına bağılı olarak deneyimledikleri ek bir dış potansiyel olarak şu şekilde kabul edilebilir:

$$\hat{V}_{Ie} = V_I(r_i - R_I) \cdot V_I(r_i - R_I) \quad (3.9)$$

Elektron-çekirdek etkileşimini, bu şekilde ifade edilen elektronlar için yeni bir etkili dış potansiyel olarak çekirdek-çekirdek etkileşimi aşağıdaki şekli alır.

$$\hat{V}_{dış} = \hat{V}_{Ie} + E_{II} \quad (3.10)$$

O zaman hamilton \hat{H} şu şekilde basitleştirilebilir:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{dış} \quad (3.11)$$

Burada T , elektronlar için kinetik enerji operatörüdür.

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad (3.12)$$

V, elektron-elektron etkileşimidir:

$$\hat{V}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (3.13)$$

Burada kolaylık sağlamak için hartree atomik birimleri kabul ettik. Denklem 3.13 elektron yapı teorisinin temel denklemdir.

3.5. Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree, çok elektronlu bir sistem için Schrödinger denklemini yenilemek için en eski yöntemi önermiştir. Elektronların diğer elektronlarla tek tek etkileşime girmek yerine ortalama yoğunluktaki elektronlarla etkileşime girdiği yaklaşık bir yöntem önerdi (Levine et al., 2009).

Bu yaklaşımda, her elektron için tek elektronlu dalga fonksiyonları $\phi_i(\mathbf{r})$ bilinerek, her elektrona karşılık gelen yoğunluklar şu şekilde bulunabilir:

$$\rho_i(\mathbf{r}) = |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.14)$$

Toplam elektron yoğunluğu daha sonra bireysel elektron yoğunluklarının toplamı ile verilir. Çok elektronlu Schroedinger denklemi N elektron için N sayıda bağımsız tek elektron denklemlerinin yardımıyla çözülebilir.

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_i + \hat{g}_i\right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

Yukarıdaki denklemde \hat{V}_i , dış potansiyel operatörüdür ve \hat{g}_i , elektron-elektron itme terimidir. Yukarıdaki denklemin çözümü kendi kendine tutarlı bir şekilde belirlenir. Bazı yaklaşık $\phi_i(\mathbf{r})$ yörüngeleriyle başlıyoruz, ardından $\phi_i(\mathbf{r})$ için bu tür N sayıda denklemleri çözüyoruz ve yeni $\phi_i(\mathbf{r})$ elde ediyoruz. Bu yeni yörüngeler daha sonra başka bir hesaplamamızın başlangıç noktası olacaktır. Bu, kendi kendine tutarlılığa ulaşana kadar devam eder ($\phi_i(\mathbf{r})$ 'de hiçbir değişiklik elde edilmeyene kadar). Bu yörüngeler birçok

elektron dalga fonksiyonunu oluşturur ve sistemin temel durumu için toplam enerji hesaplanabilir.

Hartree yaklaşımı çok cisimli sistemler için iyi çalışmasına rağmen elektronik durumun önemli bir yönünü göz ardı etmektedir. Elektronları yöneten temel kural, iki elektronun aynı dönüşe sahip olamayacağını belirten Pauli dışarlama ilkesidir. Bunun anlamı, elektronların yer değiştirmesinin işaretini değiştirmesidir. Başka bir deyişle, Pauli dışarlama ilkesine göre hiçbir iki parçacık özdeş bir elektron fonksiyonuyla temsil edilemez. Fock ve Slater (Slater, 1951) birbirlerinden bağımsız olarak bu elektron alışverişi sorununa bir çözüm sağladılar. Sistemin toplam dalga fonksiyonunu, elektron işaretlerinin değiştirilmesiyle elde edilen tüm ürünlerin antisimetrize edilmiş toplamı olarak ifade ettiler. Bu, halk arasında Slater determinantı olarak bilinir ve aşağıdaki biçimde ifade edilebilir.

$$\Psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(N) \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3.16)$$

Tek elektronlu dalga fonksiyonlarının daha iyi hale getirilmesinde Pauli dışarlama ilkesinin de dahil edilmesiyle yöntem Hartree-Fock yöntemi adı verilmektedir.

3.6. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yöntemi, bir sistemin elektron yoğunluğunu kullanır. Bize temel durumların özelliklerini sağlar. İlk olarak 1960'larda Hohenberg-Kohn (Hohenberg & Kohn, 1964) ve Kohn-Sham tarafından yapılan iki farklı çalışmada (Hohenberg & Kohn, 1964; Kohn & Sham, 1965; Orto et al., 2009; Thomas, 1927) tanıtıldı. Daha sonra, teori, yöntemin pratik hesaplamalı kullanımından dolayı çok fazla araştırmacının ilgisini çekmiştir. Son birkaç on yılda, DFT yönteminin yaygın uygulamaları ile karşılaşıldı. Özellikle 90'lardan sonra, yöntemin kullanımı katlanarak arttı. Maddenin elektronik yapısını hesaplamak için şimdiye kadarki en başarılı ve en umut verici yaklaşımdır. Ayrıca moleküler yapılar ve enerjiler, titreşim frekansları, elektrik ve manyetik özellikler ve reaksiyon yolları gibi çok çeşitli moleküler özellikleri hesaplar. Yoğun madde fiziği, hesaplamalı fizik ve hesaplamalı kimyada mevcut olan en popüler yöntemler arasındadır. 1998 yılında Walter Kohn, teorisinin fizik ve kimya bilimi topluluklarına katkısının tanınmasını simgeleyen “yoğunluk fonksiyonel teorisinin

geliştirilmesine” katkılarından dolayı Nobel Kimya Ödülü'ne layık görüldü. DFT'nin geliştirilme tarihçesinde üç önemli kıyaslama çalışması vardır: Birincisi, Thomas-Fermi teorisi olarak bilinen, 1927'de Thomas ve Fermi tarafından tartışılan DFT'nin ilkel ama ilham verici formudur. 1964 ve 1965'te Thomas-Fermi teorisi, Hohenberg-Kohn teorisi ve Kohn-Sham denklemi olarak bilinen iki farklı araştırmada ortaya atıldı. Bu üç kriter hakkında aşağıda ayrıntılı bilgi verilmiştir.

3.7. Thomas-Fermi Teorisi

Thomas-Fermi (TF) teorisi ilk önce kuantum denklemlerinin değişkeni olarak dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunu tanıttı. Teori de, etkileşim halindeki elektronların harici bir potansiyel alanda hareket ettiğini düşündü ve elektron yoğunluk dağılımını $n(\mathbf{r})$ cinsinden çok kaba bir elektronik enerji tanımına değindi.

$$n(\mathbf{r}) = \gamma (\mu - V_{\text{etkin}}(\mathbf{r}))^{\frac{3}{2}} \quad (3.17)$$

$$V_{\text{etkin}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.18)$$

Denklem 3.17 deki μ , koordinattan bağımsız kimyasal potansiyeldir ve r bir sabittir. Denklem 3.18, dış potansiyel (birinci terim) ile elektron yoğunluk dağılımı $n(\mathbf{r}')$ (ikinci terim) tarafından üretilen elektrostatik enerji arasındaki farkı hesaplar. Yeterince küçük bir mesafe elemanı olan dr içindeki elektronların sayısı homojendir ve $n(\mathbf{r})dr$ olarak ifade edilebilir. Böylece sistemin enerjisi şu şekilde hesaplanabilir:

$$E_{\text{TF}}[n(\mathbf{r})] = \int \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (3.19)$$

Burada birinci terim, homojen elektron gazının kinetik enerji yoğunluğunun entegre edilmesiyle hesaplanan elektronik kinetik enerjidir. Thomas-Fermi teorisinin büyük bir atılımı, çok elektronlu Schrödinger denkleminin çözümünü dalga fonksiyonu ψ yerine elektron yoğunluğu $n(\mathbf{r})$ cinsinden ifade etmenin kaba bir biçimini sağlamasıdır. Böylece elektronik yapıyı karakterize edebiliriz. Denklem 3.19, dış potansiyel altında üniform bir elektron gazı dağılımı ifadesine dayanır. Bu nedenle de teori birçok eksikliğe sahiptir. İlk olarak, $V_{\text{etkin}}(\mathbf{r})$ r'nin gradyanları açıkça göz ardı edildi. Bu nedenle, teori,

yalnızca yavaş değişen yoğunluğa sahip sistemler için geçerlidir. İkincisi, kinetik enerjinin tanımı çok kabadır. Kinetik enerji, bir sistemin toplam enerjisinin önemli bir bölümünü temsil ederken, her nokta için kinetik enerji tanımındaki küçük bir hata feci sonuçlara yol açabilir. Bu nedenle, yalnızca enerjilerin niteliksel eğilimlerini tanımlamada iyidir. Üçüncüsü, elektron-elektron etkileşimi aşırı derecede basitleştirilmiştir. Bu etkileşimler klasik olarak ele alındı. Teori, kimyasal bağ (Balázs, 1967; Teller, 1962) hesaplamakta başarısız olmuştur. Daha sonra, yöntemi geliştirmek için çalışmalar yapılsa da hesaplama uygulamaları için yararlı olamayacak kadar kaba kabul edildi.

3.8. Hohenberg-Kohn Teorisi

Hohenberg-Kohn teorisinin ilk önemli önermesi, bazı dış potansiyeller $v(\mathbf{r})$ içindeki etkileşen elektronlardan oluşan bir bağlı sistemin temel durum yoğunluğu $n(\mathbf{r})$ 'nin bu potansiyeli benzersiz bir şekilde belirlediğinin kanıtıdır. Bu önermenin kanıtı basitçe, bir elektron yoğunluğunun $n(\mathbf{r})$, ψ_1 ve ψ_2 dalga fonksiyonuna sahip iki dejenere olmayan temel durum potansiyeline $V_1(\mathbf{r})$ ve $V_2(\mathbf{r})$ karşılık geldiğini varsayıyordu. Bununla birlikte, iki farklı potansiyel ve dalga fonksiyonundan ancak aynı elektron yoğunluğundan hesaplanan temel durum enerjisi E_1 ve E_2 , iki durumun dejenere olmadığı varsayımıyla çelişen $E_1 + E_2 < E_1 + E_2$ 'yi verdi (Ernzerhof & Scuseria, 2000) . Bu nedenle, temel durum elektron yoğunluğu $n_0(\mathbf{r})$ tarafından benzersiz bir şekilde belirlenebilir.

Varyasyon Teorisi: Birçok kuantum yöntemi için çok yararlı olan varyasyon teorisi, bir deneme dalga fonksiyonu için Hamiltoniyenin beklenti değerinin gerçek temel durum enerjisinden büyük veya ona eşit olması gerektiğini belirtti. Benzersizlik teoremine dayanarak, temel durum elektron yoğunluğu $n_0(\mathbf{r})$ biliniyorsa temel durum enerjisi çözülebilir. Bunun üzerine Varyasyon Teorisini ekleyerek, temel durum enerjisi, elektron yoğunluğu $n(\mathbf{r})$ cinsinden enerjiyi en aza indirerek çözülebilir. Enerji, kinetik enerjinin, elektrostatik enerjinin ve dış potansiyel altında hareket eden etkileşmeyen elektronun enerjisinin toplamı olarak yazılabilir.

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] + \int V(\vec{r})n(\vec{r})d^3r \quad (3.20)$$

Burada ilk iki terim harici potansiyel, $V(\mathbf{r})$ 'den bağımsızdır ve elektron yoğunluğunun evrensel bir fonksiyoneli kullanılarak $n(\mathbf{r})$ şeklinde ifade edilebilir

$$T = \int \frac{3}{10} [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{2/3} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.21)$$

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (3.22)$$

Böylece, Hohenberg-Kohn Teorisi, elektron yoğunluğu açısından bir enerji hesaplama biçimi sağladı. Ancak kinetik enerji T 'nin yetersiz gösterimi nedeniyle yöntem doğru değildir.

3.9. Kohn-Sham Denklemleri

Hohenberg-Kohn teoreminin ardından gelen Kohn-Sham teoremi, gerçek taban durum elektron yoğunluğunu bulabilirsek, sistemin en düşük enerjisini ve dolayısıyla sistemin temel durumunu bulacağımızı ifade etmiştir. Ayrıca, teorem temel durum yoğunluğunu bulmanın bir yolunu sağladı. Kohn ve Sham, temel durum enerjisinin yük yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak yazılabileceğini öne sürdü:

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + E[n(\mathbf{r})] + 1/2 \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (3.23)$$

Burada birinci terim kinetik enerjidir ve ikinci terim elektron ile dış potansiyel arasındaki etkileşimdir. Üçüncü ve dördüncü terimler, sırasıyla elektron-elektron elektrostatik etkileşimi ve klasik olmayan değiş tokuş-korelasyon enerjisidir. Birleştirilen son iki terim, elektron-elektron etkileşimini tanımlar. Hartree (Fock, 1930; Hartree, 1928) tarafından elektronik yapının yaklaşımı için kendi kendine tutarlı tek parçacık potansiyeli denklemlerinden esinlenilmiştir. Kohn ve Sham daha sonra tek parçacık dalga fonksiyonlarını yeniden tanıttı:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

Kinetik enerji, dalga fonksiyonları cinsinden şu şekilde yazılabilir:

$$T[n(\mathbf{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (3.25)$$

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{i,j} \quad (3.26)$$

Dalga fonksiyonlarının ortonormalliğini garanti eder. Bu dalga fonksiyonları, Schrödinger'in etkili bir potansiyelde hareket eden etkileşmeyen parçacıklar denkleminin çözümleridir.

$$V_{\text{etkin}}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_{\text{etkin}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.27)$$

$$V_{\text{etkin}}(\mathbf{r}) = V_{\text{etkin}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.28)$$

Değiş tokuş-korelasyon potansiyeli şu şekilde verilir:

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.29)$$

Böylece sistemin enerjisi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$E[n] = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - 1/2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] - \int \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.30)$$

3.10. Siesta Metodu

Siesta paket programı, genelleştirilmiş gradyant (GGA), yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA), standart Kohn-Sham teoremi öz-uyumlu yoğunluk fonksiyoneli yöntemiyle veya norm koruyucu pseudopotansiyeller ve tüm sayısal atomik orbitallerin lineer kombinasyonuyla kullanılmaktadır. Hartree ve değiş tokuş-korelasyon potansiyelleriyle bunların matris elemanları, yoğunluk ve elektron dalga fonksiyonlarından hesaplanır. Bu program yardımıyla bir sistemin toplam ve kısmi enerjilerini, bant yapısını, durum yoğunluğunu, yük yoğunluğunu, atomik kuvvetleri, zor tensörleri, elektrik dipol momenti, Millikan popülasyonu gibi hesaplamalar yapılabilmektedir. Ek olarak, sıcaklığa ve basınca bağlı moleküler dinamik hesaplamalar da yapılabilmektedir. Atomik konumları, süper hücre parametreleri, örgü sabitleri ve ab-initio simülasyonlarının diğer

şartları, fdf (flexible data format) uzantılı, esnek veri formatı tarafından yazdırılır. Moleküler dinamik ve yapısal optimizasyonlar için bu dosyada bulunan birden fazla seçenekler kullanılabilir.

3.11. Değiş Tokuş-Korelasyon Enerjileri

Kohn-Sham temel durum enerjisinde bilinmeyen tek terimdir. Değiş tokuş-korelasyon enerjisi, yoğunluk fonksiyonel teorisinin temel parçalarından biridir. Değiş tokuş-korelasyon enerjisi iki terime ayrılır, biri değiş-tokuş terimiyle E_x ve diğeri korelasyon terimiyle E_c şu şekilde ilişkilidir:

$$E_{xc}(n(\vec{r}))=E_x(n(\vec{r})) + E_c(n(\vec{r})) \quad (3.31)$$

Değiş tokuş-korelasyon enerjisini tahmin etmenin birkaç yöntemi vardır. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) (Kohn & Sham, 1965) ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımıdır (GGA) (Perdew et al., 1996), değiş tokuş-korelasyon enerjisini tahmin etmek için yaygın olarak kullanılan iki yöntemdir. Değiş tokuş-korelasyon enerjisinin hesaplanması sırasında Hartree-Fock değişim potansiyelinin bir kısmını içeren hibrit fonksiyoneller gibi daha gelişmiş başka fonksiyoneller de vardır (Becke, 1993) .

3.12. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

LDA, bir sistemin elektron yoğunluğunun sabit homojen elektron gazının bir fonksiyonu olduğunu varsayar:

$$E_{XC}^{LDA} = \int n(\vec{r}) \epsilon_{XC}(n(\vec{r}))d\vec{r} \quad (3.32)$$

$E_{xc}(n(\vec{r}))$ teriminin değiş tokuş-korelasyon terimlerine dahil edilebildiği yerdir. Burada değiş tokuş terimi analitik olarak değerlendirilebilir ve korelasyon terimi kuantum Monte-Carlo simülasyonları ile hesaplanabilir (Becke, 1993; Ceperley & Alder, 1980). LDA, elektron yoğunluğunun yavaşça değiştiği sistemlerle sınırlıdır.

3.13. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı

LDA'nın temel durum değiş tokuş-korelasyon enerjisine yaklaşırken, o noktadaki yerel elektron yoğunluğu ile birlikte elektron yoğunluğunun gradyantını dahil ederek gelişme gösterdiği yöntem GGA olarak adlandırılır. GGA aracılığıyla değiş tokuş-korelasyon enerjisi şu şekilde hesaplanır:

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(\vec{r})_{\epsilon_{xc}}(n(\vec{r}))F|\nabla n(\vec{r})|d\vec{r} \quad (3.33)$$

Yaygın olarak kullanılan GGA fonksiyonellerinden bazıları Becke, Lee, Yang ve Parr (BLYP) ve Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Csonka et al., 2009; Lee et al., 1988; Perdew et al., 1996) korelasyon fonksiyoneliyle birleştirilmiş Becke değişim fonksiyoneli. BLYP yöntemi, değişim-hibrit korelasyon fonksiyoneli için hibrit yaklaşımı kullanırken, PBE fonksiyoneli, değiş tokuş-korelasyon enerjisini tahmin etmek için genel GGA'ya aittir.

3.14. Pseudopotansiyeller

Kohn-Sham denklemini tam olarak çözmek için çoğunlukla tek bir parçacık halinde dalga fonksiyonlarını düzlem dalga bazında genişletmek gerekir. Bloch teoremi, bir kristaldeki dalga fonksiyonunun, düzlem dalgasının ve örgü periyodik fonksiyonunun bir ürünü olarak ifade edilebileceğini göstermektedir.

$$\Psi_{\vec{k}} = \sum_G C_n(k, \vec{G})e^{(\vec{G}+\vec{k})\cdot r} \quad (3.34)$$

Burada k , n ve G sırasıyla birim hücrenin ilk Brillouin bölgesindeki k -vektörü, bant indeksi, karşılıklı örgü vektörüdür. C_n ise bir katsayıdır. \vec{G} toplam koşulu, sağlanması gereken kesme enerjisi (E_{kesme})'nin en büyük değerinden daha küçük olmalıdır.

$$\frac{1}{2} |k + G|^2 < E_{kesme} \quad (3.35)$$

Burada E_{kesme} , kesme enerjisidir. Kohn-Sham yörünge genişlemesinin düzlem dalgalar kullanılarak yakınsaması, çekirdek elektronlarının atom çekirdeğinin yakınında hızla değişen $\Psi_n(\mathbf{r})$ temel kümesine dahil edilmesi ile yavaş olabilir. Ek olarak, çekirdek elektronlarını düzlem dalgalarında ifade etmek için çok fazla sayıda temel set gerektirir.

Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için çekirdek elektronlar kimyasal olarak hareketsizdir ve onları çevreleyen kimyasal ortamdan bağımsız olduğundan, tüm elektron problemini yalnızca değerlik elektron problemine dönüştüren pseudopotansiyel yöntemi kullanmak akıllıca bir fikirdir. Pseudopotansiyel yaklaşımı, değerlik elektronları çekirdek elektronları tarafından tarandığından daha pürüzsüz bir potansiyel elde etmeye yardımcı olan varsayımsal bir potansiyel ile iyonik potansiyelin ikame edilmesine yardımcı olur. Pseudopotansiyeller oluşturmak için birkaç yöntem vardır (Hetényi et al., 2001; Kerker, 1980; Rappe et al., 1990; Troullier & Martins, 1993; Vanderbilt, 1990). Bu yöntemler temel prensiplerde benzerdirler. Bu tezde bildirilen çalışmalar, değişim enerjisinin gradyant genişlemesine dayanan ve katı hal ile yüzey sistemleri için tasarlanan PBE fonksiyonellerini (Hetényi et al., 2001; Kerker, 1980; Lee et al., 1988; Martin, 2020; Perdew et al., 1996; Rappe et al., 1990; Troullier & Martins, 1991; Vanderbilt, 1990) kullananlar, projektör artırılmış dalga (PAW) sözde potansiyelini kullanır.

3.15. Kesme Enerjisi

Prensip olarak Denklem 3.36, elektronik dalga fonksiyonunu oluşturmak için sonsuz sayıda düzlem dalganın gerekli olduğunu belirtir. Ancak, düzlem dalgalar için $C_{n,k+G}$ katsayılarına ve $\frac{h^2}{2m} |k + G|^2$ kinetik enerjisine sahiptirler. Daha küçük kinetik enerjiye sahip düzlem dalgalar, çok yüksek kinetik enerjiye sahip olanlardan daha yüksektir. Dolayısıyla, düzlem dalga temel setinin boyutu, yalnızca kinetik enerjileri bir eşik enerji değerinden daha düşük olan düzlem dalgalara dahil edilerek azaltılabilir. (Monkhorst & Pack, 1976)

$$\Psi_{n,k}(r) = \sum_G C_{n,k} + G e^{i(k+G).r} \quad (3.36)$$

$$E_{kesme} : \frac{h^2}{2m} |k + G|^2 < E_{kesme} \quad (3.37)$$

Temel setin bu kesilmesinden kaynaklanan toplam enerjideki hata, temel setin boyutunu artıran ve toplam enerji ile sistemin diğer özelliklerinin yakınsamasına yol açan kesme enerjisi değeri artırılarak en aza indirilebilir.

3.16. K-Noktası Örnekleme

Doğru elektron yoğunluğunun ve toplam enerjinin belirlenmesi, işgal edilen durumlara karşılık gelen tüm k-vektörlerinin dikkate alınmasını gerektirir. Bununla birlikte, yakın aralıklı k-noktaları hemen hemen aynı dalga fonksiyonuna sahip olacaktır. Bu nedenle, doğru sonuçlar elde etmek için bir Brillouin bölgesinin "özel k-noktaları" olarak adlandırılan sonlu bir k-noktaları seti kullanmak mümkündür. Bu tezde sunulan çalışma için gerçekleştirilen k-noktası örnekleme, Monkhorst-Pack şemasını kullanır (Monkhorst & Pack, 1976). K-noktası örneklemeinden kaynaklanan hata, k-nokta yoğunluğu ile toplam enerjinin bir yakınsama testi gerçekleştirilerek elde edilen daha yoğun bir k-noktası seti kullanılarak en aza indirilir.

3.17. KPlot Programı

Rudolf Hundt tarafından yazılan KPlot programı kristal yapıların çizimi ve analizine yardımcı olan bir programdır. Bu dosya kpl uzantısı tarafından çalıştırılır. İlk olarak 1979 yılında yayınlanan yazılım daha sonraları güncelleştirilerek günümüzdeki haline dönüşmüştür. Program, kullanıcıların hizmetine ücretsiz bir şekilde sunulmaktadır. KPlot programının kullanım alanları aşağıdaki gibidir.

- Kristal yapı modellerini yavaş yavaş oluşturabilmek için farklı planlara sahiptir.
- Beraberinde iki kristal yapıyla çalışma imkanı sağlar.
- İki kristal yapının kıyaslanmasında bir araçtır.
- Top-çubuk modeli (ball-stick model), termal elipsoidler ve koordinasyon polyhedra'nın diziminde,
- Simetri analizlerinde, dönüşümünde ve uzay grubunu tespit etmede,
- Atomların arasındaki mesafede, atomlar arasındaki açı ve dönme açılarını hesaplamada kullanılır.

3.18. CrystalMaker Programı

CrystalMaker yazılımı günümüzde lisanslı bir ürün olarak piyasaya sürülmektedir. Araştırmacılar, CrystalMaker programı ile araştırmaları sürdürebilmek için belli bir miktar ücret ödemektedir. Bu yazılım ile çalıştığımız bambaşka yapıların görüntülerini elde edebilir ve yapıların atomik koordinatların hakkındaki verilerine ulaşabiliriz. Öte yandan atomların birbirleri arasındaki uzaklıklarını, aralarındaki açılarını, yoğunluklarını, boşluk ve doluluk oranlarını bulmak için araştırmacılara detaylı bir bilgi sunar.

3.19. Bulk Modülü

Bulk modülü, bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılmasıyla hacminde meydana gelen değişime karşı gösterdiği direnci veya deformasyonu belirlemek için gereken enerjinin bir ölçüsüdür. Bir malzemenin (özellikle kübik kristallerin) teorik ve deneysel sertliğinin bir göstergesi, bulk modülüdür. Bir malzemenin bulk modülü,

$$B = -V \left(\frac{\delta P}{\delta V} \right)_T = \frac{1}{X} \quad (3.38)$$

ifadesi ile tanımlanır. Burada X sıkışabilirliktir. Mutlak sıfırda entropi sabit olduğundan ve

$$\delta \phi = -P \delta V \quad (3.39)$$

termodinamik eşitliğinden yararlanarak

$$\frac{\delta P}{\delta V} = - \frac{\delta^2 \phi}{\delta V^2} \quad (3.40)$$

$$B = V \frac{\delta^2 \phi}{\delta V^2} \quad (3.41)$$

elde edilir. Bulk modülünün basınç ile değişimi, malzemenin sertliği ile doğrudan ilişkili olduğu için çok önemlidir. Bulk modülünün basınç ile değişimi hacme bağlı olarak,

$$\left(\frac{\delta B}{\delta P} \right)_T = \frac{\delta V}{\delta P} \frac{\delta B}{\delta V} \quad (3.42)$$

şeklinde yazılabilir. Katılımın hal-denklemini (EOS) için de önemli bir parametre olan bulgu modülü vardır. Bu amaca ulaşmak için incelenen yapı optimize edilir ve çeşitli hacimler için enerji değerleri bulunur. Murnaghan hal denklemi (Murnaghan, 1944) hesaplanan enerji ve hacim değerleriyle uyumludur. Elde edilen minimum hacim-enerji eğrisi teorik örgü sabitini sağlar. Ek olarak, Bulk modülünün birinci türevi ve Bulk modülü hesaplanır. Murnaghan hal denkleminin analitik bir ifadesi,

$$P = \frac{3B(1-X)}{X^2} \exp \left[\left(\frac{3}{2} B' - 1 \right) (1 - X) \right] \quad (3.43)$$

şeklindedir. Burada B bulk modülü, B' bulk modülünün basınca göre birinci türevi, X ise $\left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3}$ şeklindedir. Literatürde farklı şekillerde ifade edilen Murnagan hal denklemleri vardır. Örneğin 3.43 ile verilen denklem

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (3.44)$$

şeklinde de ifade edilmektedir.

3.20. Elastik Sabitler

Katı bir maddenin elastik olduğu söylenir. Bu, gerininin uygulanan gerilime bağımlılığının küçük bir deformasyonla doğrusal olduğu anlamına gelir (Hooke Yasası) (Born et al., 1955; Kittel, 2005). Katı, kristal gibi anizotropik ise, Hooke yasası tensör formunda ifade edilebilir.

$$\sigma_{ij} = \sum_1^3 C_{ijhk} \varepsilon_{hk} \quad (3.45)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sum_1^3 S_{ijhk} \sigma_{hk} \quad (3.46)$$

C_{ijhk} , basınç boyutuna sahip sözde elastik sabitler olduğunda stres bileşeni σ_{ij} , birim değer bir ε_{hk} bileşeni ile karakterize edilip bir deformasyon durumuna ulaşması için kristale uygulanması gerekir.

Denklem 3.46'da S_{ijhk} , basınç boyutunda elastik uyum sabiti olarak adlandırılır. Gerçek gerilim gerinim tensörü dördüncü dereceden bir tensördür. Elastik sabitler gerilimlerin gerinimlere oranı ile belirlendiğinden ve her ikisi de simetrik tensör olduğundan, elastik sabitler C_{ijhk} ve C_{ij} olacak şekilde ilk iki ve son iki indeksi değiştirmek ve yeniden yazmak mümkündür. Böyle bir işlem altında, tensörlerin simetrilerinden yararlanan Voigt notasyonları kullanılır (Grimvall, 1999).

xx →1, yy →2, zz→ 3, yz → 4, zx→ 5 ve xy → 6 orantılılık ilkesini altı gerilim ve gerinime kadar genişletebiliriz, o zaman kristal için Hooke yasası şu şekilde yazılabilir:

$$\begin{aligned}
\partial_{xx} &= C_{11}\epsilon_{xx} + C_{12}\epsilon_{yy} + C_{13}\epsilon_{zz} + C_{14}\epsilon_{yz} + C_{15}\epsilon_{zx} + C_{16}\epsilon_{xy} \\
\partial_{yy} &= C_{21}\epsilon_{xx} + C_{22}\epsilon_{yy} + C_{23}\epsilon_{zz} + C_{24}\epsilon_{yz} + C_{25}\epsilon_{zx} + C_{26}\epsilon_{xy} \\
\partial_{zz} &= C_{31}\epsilon_{xx} + C_{32}\epsilon_{yy} + C_{33}\epsilon_{zz} + C_{34}\epsilon_{yz} + C_{35}\epsilon_{zx} + C_{36}\epsilon_{xy} \\
\partial_{yz} &= C_{41}\epsilon_{xx} + C_{42}\epsilon_{yy} + C_{43}\epsilon_{zz} + C_{44}\epsilon_{yz} + C_{45}\epsilon_{zx} + C_{46}\epsilon_{xy} \\
\partial_{zx} &= C_{51}\epsilon_{xx} + C_{52}\epsilon_{yy} + C_{53}\epsilon_{zz} + C_{54}\epsilon_{yz} + C_{55}\epsilon_{zx} + C_{56}\epsilon_{xy} \\
\partial_{xy} &= C_{61}\epsilon_{xx} + C_{62}\epsilon_{yy} + C_{63}\epsilon_{zz} + C_{64}\epsilon_{yz} + C_{65}\epsilon_{zx} + C_{66}\epsilon_{xy}
\end{aligned} \tag{3.47}$$

veya matris formunda

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \tag{3.48}$$

$C_{ij} = C_{ji}$ ilişkisine sahip olduğumuz için, yukarıdaki 36 elemanlı matris listesi, 6 köşegen eleman ve 15 köşegen dışı eleman olmak üzere 21 elemana indirgenebilir. Ayrıca, farklı simetriye göre bu matris, farklı kristal yapı altında 3 ila 21 elemana sahip olan elastik sabit matrislere daha da indirgenebilir. Bildiğimiz gibi, küçük bir yer değiştirme altında, elastik enerji yoğunluğu U , gerinimlerin ikinci dereceden bir fonksiyonudur ve bu nedenle elastik sabit, U 'nun ikinci kısmi türevleri tarafından verilebilir.

3.21. Kayma (Shear) Modülü

Kayma modülü, bir malzemenin sertlik düzeyini ölçmek için kullanılan en önemli parametrelerden biridir. Bir malzemenin yüzeyi üzerine başka bir malzemenin girginliğine karşı gösterdiği direnci ölçer. C' ile gösterilir ve

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{22}) \tag{3.49}$$

eşitliğiyle bulunur.

İzotropik kayma modülü (kayma modülü, $G=C_{44}$) ise G değerlerinin üst sınırına karşılık gelen Voigt's kayma modülleri (G_V) ve alt sınırına karşılık gelen Reuss kayma modüllerinin (G_R) ortalamasıyla Denklem 3.50 de ifade edilir.

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (3.50)$$

Kübik yapılar için;

$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})}{5} \quad (3.51)$$

$$\frac{5}{G_R} = \frac{4}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{3}{C_{44}} \quad (3.52)$$

şeklinde (Nye, 1985; Ravindran et al., 1998).

3.22. Poisson Oranı

Serbest yanal yüzeye sahip bir numunenin, tek yönlü veya tek eksenli bir zorluk altında iken kesit çapındaki azalma, Poisson oranı olarak bilinir. Poisson oranı 0.5'e yaklaştıkça, malzeme sıkıştırılmaz hale gelir çünkü hacim modülü kayma modülünden çok daha büyüktür. Poisson oranı 1'e yaklaştığında malzeme çok sıkıştırılabilir hale gelir. Ancak kesme gerilmeleri altında şekil değişikliğine karşı direnci aşırı derecede artar. Ayrıca, Poisson oranı, diğer elastik sabitlerden daha fazla bilgi verir. Poisson oranını hesaplamak için sıklıkla aşağıdaki formüllerden biri kullanılır:

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (3.53)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{(B - \frac{2}{3}G)}{(B + \frac{1}{3}G)} \right] \quad (3.54)$$

Burada B bulk modülü, G ise kayma modülüdür.

3.23. Young Modülü

Young modülü, bir malzemeye sıkışma veya gerilme kuvveti uygulandığında oluşan zor/zorlanma oranı olarak bilinir. Bulk modülü ve Poisson oranının hesaplanan değerlerinden ($E = 3B(1 - 2\nu)$) hesaplanabileceği gibi

$$E = \frac{9GB}{G+3B} \quad (3.55)$$

eşitliği ile de hesaplanabilir.

3.24. Zener Anizotropi Faktörü

Elastik anizotropluk derecesinin bir ölçüsüdür. Madde elastik olarak izotrop olduğunda, zener izotropi faktörünün değeri birdir veya birden farklıdır. Kübik bir yapıda elastik sabitleri cinsinden Denklem 3.56 ile ifade edilir.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (3.56)$$

3.25. Gerinim ve Gerilim Tensörleri

Elastik sabitler, gerilim tensörü tarafından açıklanan uygulanan dış kuvvetleri gerinim tensörü tarafından açıklanan ortaya çıkan deformasyonla ilişkilendirir (Giacovazzo, 2002; Kittel, 2005). Katı bir cisimdeki şekil değiştirme ve gerilim, sırasıyla ϵ_{ij} ve σ_{ij} olarak tanımlanabilir ve altı bileşene ayrılabilir.

$i = j$ için üç sıkıştırma veya genişleme ve $i \neq j$ için üç kesmedir. Genel bir şekilde, kristalin gerinim durumu, her nokta için denge x ve gerinim x' konum vektörleri arasındaki değişimi veren $u = x' - x$ vektör alanı tarafından tanımlanır:

Taylor açılımına göre,

$$u_i = \sum_{h=1}^3 \frac{\delta_{ui}}{\delta_{xh}} X_h + \frac{1}{2} \sum_{h,k=1}^3 \frac{\delta^2 u_i}{\delta_{xh} \delta_{xk}} X_h X_k \quad (3.57)$$

Kristali homojen anizotropik bir ortam olarak alırsak ve elastik olarak sadece küçük deformasyon içerdiğinden, gerilme ve gerinimin homojen olduğunu varsayabiliriz.

$$u_i = \sum_{h=1}^3 \frac{\delta_{ui}}{\delta_{xh}} X_h \quad (3.58)$$

$$\delta_u = \frac{\delta_u}{\delta_x} dx + \frac{\delta_u}{\delta_y} dy + \frac{\delta_u}{\delta_z} dz = \nabla_u \cdot \delta \vec{r}$$

$$\delta_v = \frac{\delta_v}{\delta_x} dx + \frac{\delta_v}{\delta_y} dy + \frac{\delta_v}{\delta_z} dz = \nabla_v \cdot \delta \vec{r}$$

$$\delta_w = \frac{\delta_w}{\delta_x} dx + \frac{\delta_w}{\delta_y} dy + \frac{\delta_w}{\delta_z} dz = \nabla_w \cdot \delta \vec{r} \quad (3.59)$$

$$\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$$

$$\delta \vec{r} = dx\hat{i} + dy\hat{j} + dz\hat{k}$$

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial}{\partial z}\hat{k} \quad (3.60)$$

Şimdi, üç sıkıştırırmayı şu şekilde tanımlayabiliriz:

$$\epsilon_{xx} = \frac{\delta_u}{\delta_x}, \epsilon_{yy} = \frac{\delta_v}{\delta_y}, \epsilon_{zz} = \frac{\delta_w}{\delta_z} \quad (3.61)$$

$$\epsilon_{yz} = \frac{\delta_w}{\delta_y} + \frac{\delta_v}{\delta_z},$$

$$\epsilon_{zx} = \frac{\delta_u}{\delta_z} + \frac{\delta_w}{\delta_x},$$

$$\epsilon_{xy} = \frac{\delta_v}{\delta_x} + \frac{\delta_u}{\delta_y}, \quad (3.62)$$

Daha sonra tüm gerinim tensörü şu şekilde ifade edilebilir:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.63)$$

Sensör σ , dokuz elemanlı bir matris kullanılarak gerinim gibi tanımlanabilir.

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yz} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.64)$$

Bunları basit hale getirmek için Denklem 3.64'de gösteriyoruz. Matris formundan, birinci alt simgenin gerilimin yönünü, ikinci alt simgenin ise gerilimin etki ettiği düzleme dik yönü tanımladığını açıkça görebiliriz. Böylece, örneğin σ_{xy} , x yönündeki ve y eksenine dik düzlem üzerinde uygulanan bir gerilimdir. Dokuz stres olduğu açıktır. Bunlar sırasıyla sıkıştırma için σ_{xx} σ_{yy} σ_{zz} ve kayma için σ_{yz} σ_{xz} σ_{xy} 'dir.

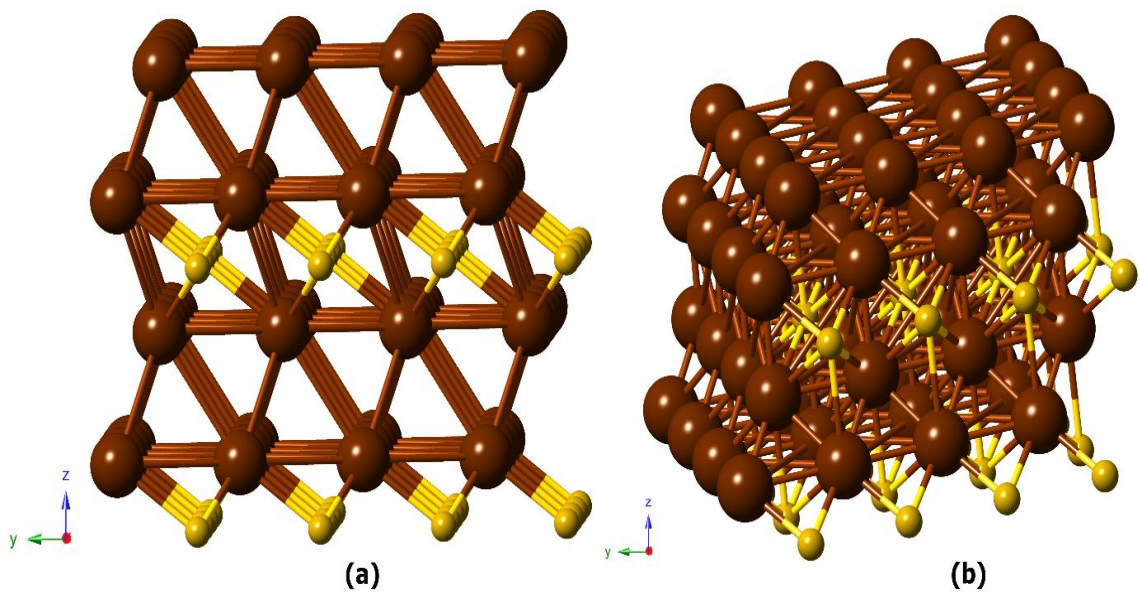
3.26. Hesaplama Yöntemi

Trigonal yapıya sahip MgBr_2 'nin yapısal, elektronik ve elastik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi çerçevesinde çalışıldı. Hesaplamalarda ab initio kod olarak SIESTA (Soler et al., 2002) kodu kullanıldı. Yaklaşım olarak genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı (Perdew et al., 1996) uygulandı. Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu parametreleri “double ζ (DZ) basis set” ile hesaba katıldı. Elektronik bant yapıları ve toplam durum yoğunlukları hesabı için Troullier-Martins (Troullier & Martins, 1991)'in norm-koruyucu pseudo-potansiyeli kullanıldı. Optimizasyon esnasında MgBr_2 için kesme enerjisi değeri 250 Ry olarak yeterli görüldü. Enerji-hacim arasındaki ilişkiyi hesaplayabilmek için trigonal ve tetragonal tipi yapıların birim hücresinden faydalanıldı. Brillouin Bölgesi (BZ) entegrasyonu için, trigonal ve tetragonal yapılar için sırası ile $8 \times 8 \times 6$ ve $8 \times 8 \times 4$ Monkhorst-Pack (MP) mesh (Monkhorst & Pack, 1976) kullanıldı. Simülasyon hücresi periyodik bağ koşulu ile 96 atomdan meydana gelmektedir. Basınç, Conjugate Gradyant tekniği ile sisteme uygulandı ve kademeli olarak 10.0 GPa'lık artışlarla artırıldı. Her bir minimizasyon adımını analiz edebilmek için KPLOT (Hundt et al., 1999) programı ve RGS (Hannemann et al., 1998) algoritması kullanıldı. Bunlar, analiz edilen bir yapının örgü parametreleri, atom konumları ve uzay grubu hakkında bizlere ayrıntılı bilgi vermektedir. Her bir minimizasyon adımı için 1.0 femtosaniye kullanıldı. Ayrıca fazları ve dönüşüm mekanizmasını görselleştirmek için CrystalMaker yazılımı kullanıldı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

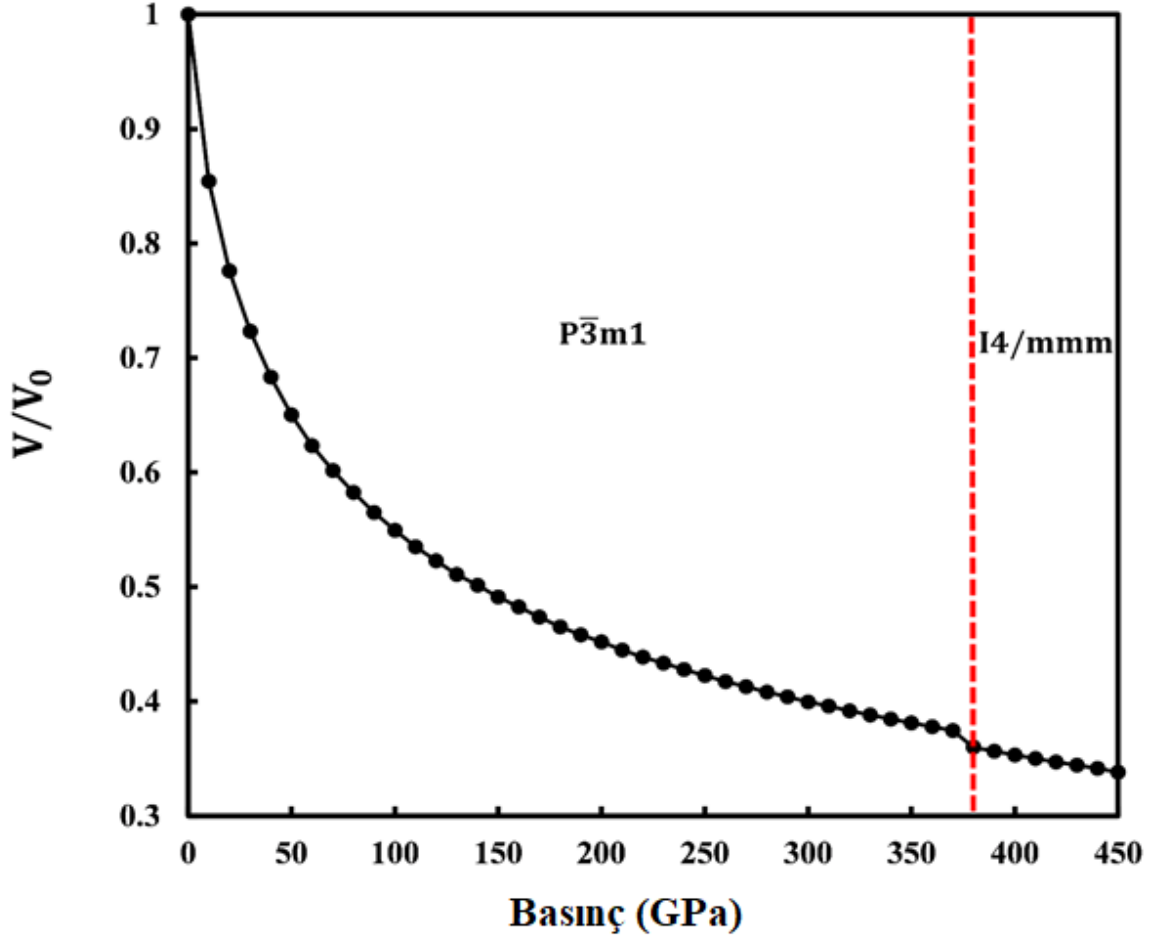
4.1. Yapısal Özellikler

Bu tez çalışmasında yüksek hidrostatik basınç altında $MgBr_2$ bileşiğinin yapısal, elektronik ve elastik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi çerçevesinde Siesta paket programı kullanılarak çalışıldı. $MgBr_2$ çevre koşulları altında trigonal yapıya ait $P\bar{3}m1$ uzay grubunda (Uzay grup No:164) kristalleşir. Birim hücreinde 3 atom bulunmaktadır. Bu yapının örgü sabiti değerleri $a = b = 3.8097 \text{ \AA}$ ve $c = 5.8857 \text{ \AA}$ ve açılar $\alpha = \beta = 90^\circ$ ve $\gamma = 120^\circ$ dir. Mg atomları 1a (0, 0, 0) Wyckoff konumuna yerleşirken Br atomları 2d (1/3, 2/3, z); $z=0.2534$ Wyckoff konumuna yerleşmiştir. $MgBr_2$ 'nin ilk olarak 0 GPa daki yapısı denge durumuna getirildi ve bu yapı üzerine 10 GPa'lık kademeli olarak artan basınç değerleri 450 GPa'ya kadar uygulandı. Uygulanan 370 GPa'lık basınç 380 GPa'ya artırıldığında $MgBr_2$ 'nin trigonal yapısı uzay grubu $I4/mmm$ (Uzay grup No:139) olan tetragonal yapıya dönüşmüştür. Bu yapının birim hücreinde 6 atom bulunmaktadır ve örgü sabiti değerleri $a = b = 2.6293 \text{ \AA}$ ve $c = 7.7043 \text{ \AA}$ ile açılar $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ dir. Mg atomları 2b (0, 0, 1/2) Wyckoff konumuna yerleşirken Br atomları 4e (0, 0, z); $z=0.1539$ Wyckoff konumuna yerleşmiştir. Örgü sabiti, uzay grubu ve atomların yerleştiği konum değerleri KPlot programı ile yapılan analizler sonucunda elde edilmiştir. Bu veriler kullanılarak 0 GPa ve 380 GPa'da sırası ile elde edilen trigonal ve tetragonal tipi yapıların CrystalMaker programından alınmış bir görüntüsü Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. $MgBr_2$ 'nin elde edilen yapılarının kristal yapısı: trigonal (a), tetragonal (b).

Bir sonraki aşamada faz geçişlerinin termodinamik doğasını daha iyi anlayabilmek için simülasyon sonuçlarından elde edilen verilerden basıncın bir fonksiyonu olarak normalize hacim grafiği çizildi ve Şekil 4.2’de verildi.



Şekil 4.2. Basıncın bir fonksiyonu olarak indirgenmiş hacim grafiği

Şekil 4.2’den görüldüğü gibi uygulanan simülasyon basıncına karşılık normalize olmuş hacim değeri monoton bir şekilde azalmaktadır. 380 GPa’lık basınç altında hacim değerinde ani bir düşüş yaşanmış ve hacim değerinde bir kesiklik oluşmuştur. Bu, $P\bar{3}m1$ fazından I_4/mmm fazına bir dönüşümün gerçekleştiğinin kanıtıdır. Ayrıca hacim değerindeki bu % 3.94 lük ani düşüş ve kesiklik faz geçişinin 2. dereceden olduğunu da söylemektedir. Elde edilen bu iki yapının uzay grupları, denge örgü parametresi ve hacim değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. $MgBr_2$ bileşiği için elde edilen yapıların uzay grupları, denge örgü parametresi ve hacim değerleri

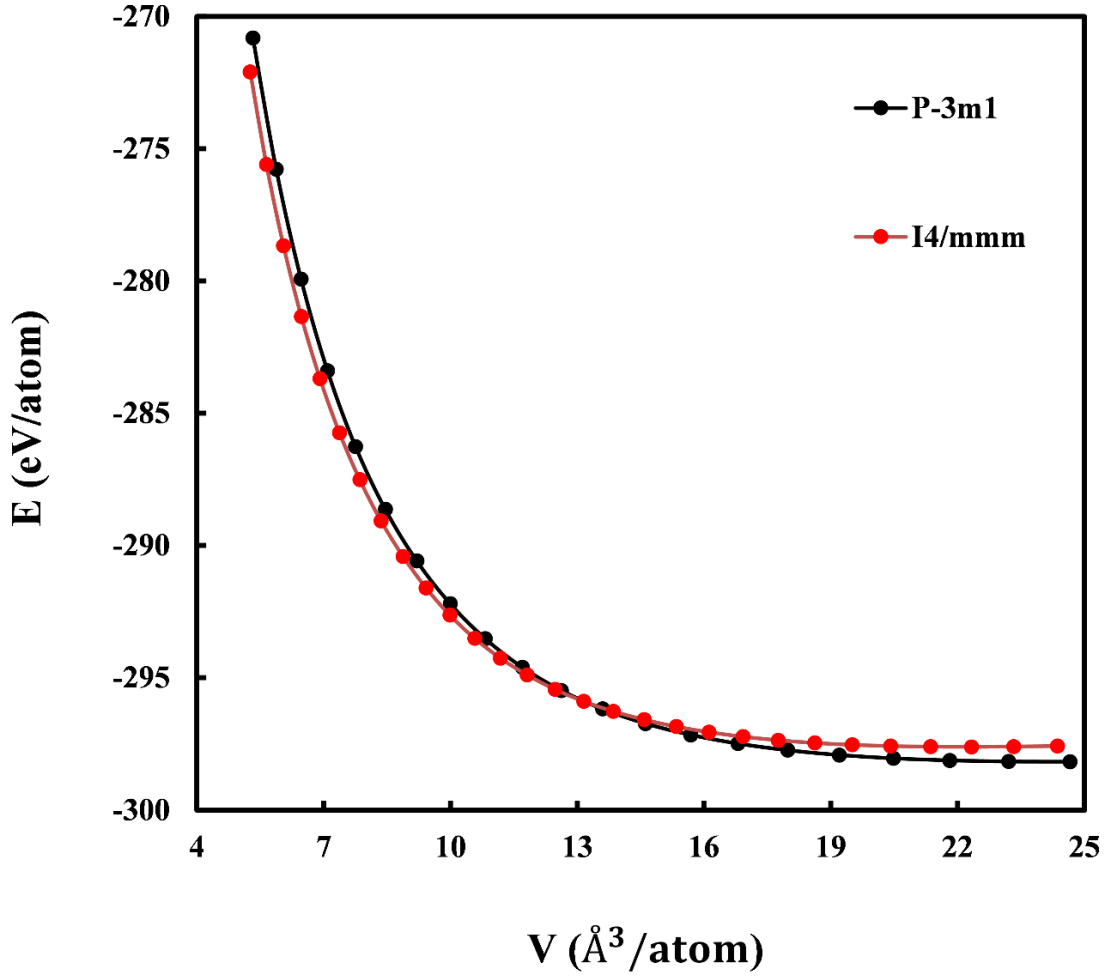
Faz	a	b	c	V
$P\bar{3}m1$	3.8097	3.8097	5.8857	85.4239
I_4/mmm	2.6293	2.6293	7.7043	53.2615

Simülasyon basınçlarından elde edilen faz geçiş değerleri çoğunlukla deneysel sonuçlardan fazla çıkmaktadır. Deneysel sonuçlarla daha iyi uyum halinde olan geçiş basıncı değerini elde edebilmek için enerjiye karşılık hacim ve basınca karşılık entalpi hesaplamaları yapılacaktır. Ayrıca $MgBr_2$ bileşiği için elde edilen yapılardan hangisinin daha kararlı olduğunu anlayabilmek için de enerji hacim grafiği çizilmiş ve Şekil 4.3’de verilmiştir. Hesaplamalarda her iki yapının da birim hücrelerinden faydalanılmıştır. Hesaplamalarda kullanılan enerji ve hacim değerleri Denklem 4.1’de verilen Birch-Murnaghan (Birch, 1947; Murnaghan, 1952) denklemine uydurulmuştur.

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad (4.1)$$

Denklem 4.1 de B_0 , Bulk Modülü ve B'_0 , Bulk Modülünün basınca karşılık türevidir. V ise hacim değeridir.

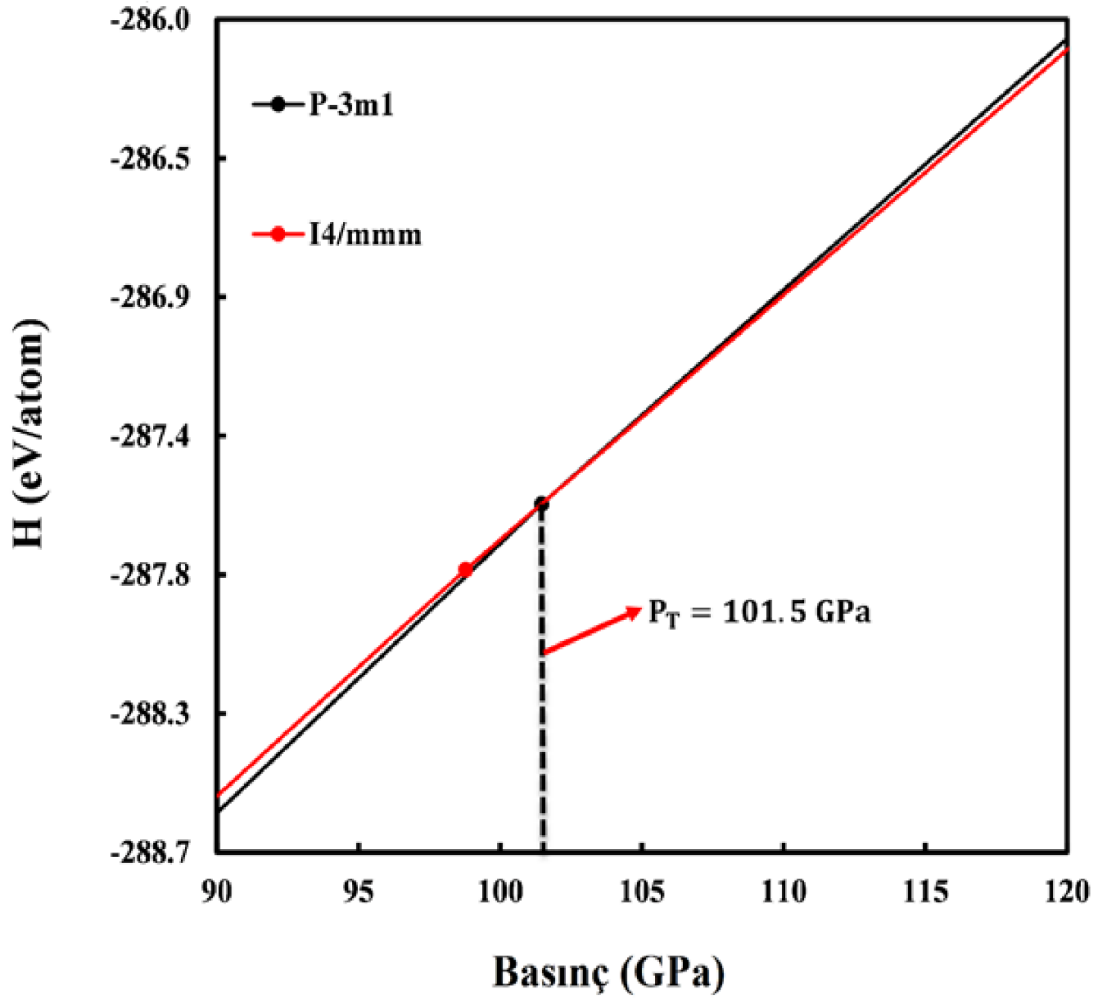
Bilindiği üzere minimum enerjiye sahip yapı en kararlı yapıdır. Basınç altında $P\bar{3}m1$ fazından I_4/mmm fazına dönüşüm sırasında enerji değeri artarken hacim değeri azalmaktadır. Şekil 4.3’den görüldüğü gibi elde edilen yapılardan $P\bar{3}m1$ fazı daha küçük enerjiye sahiptir. Böylece $MgBr_2$ bileşiği için elde edilen trigonal yapı en kararlı yapıdır.



Şekil 4.3. Enerji-hacim grafiği

Sisteme uygulanan simülasyon basıncının etkisi altındaki faz dönüşümü sırasında elde edilen geçiş basıncı değerleri genellikle deneysel sonuçlardan daha yüksektir. Geçiş basıncı değerindeki bu farklılık bazı simülasyon koşullarından kaynaklanmaktadır. Gerçek bileşiklerin kristal yapıları mükemmel olmamakla birlikte, simülasyon çalışmalarında kristalin mükemmel olduğu yani sınır koşullarına ve yüzey kusurlarına rağmen hatasız olduğu kabul edilmektedir. Ayrıca simülasyon çalışmalarında sistem bir enerji bariyeri ile karşı karşıya kalmakta ve bu bariyeri geçebilmek için aşırı basınca maruz kalmaktadır. Buna karşılık entalpi sonucundan elde edilen geçiş basıncı değeri deneysel sonuçlarla oldukça uyumludur. Bu nedenle bir sonraki adımda basınç-entalpi ilişkisi incelenecektir.

Entalpi hesaplamaları genellikle deneysel verilere yakın geçiş basıncı değerleri verir. $MgBr_2$ 'nin her iki fazı için elde edilen entalpi eğrilerinin kesişme noktası, faz geçiş basıncı değerini verir. $MgBr_2$ için uygulanan basınca karşılık elde edilen entalpi eğrileri Şekil 4.4'de verilmiştir.



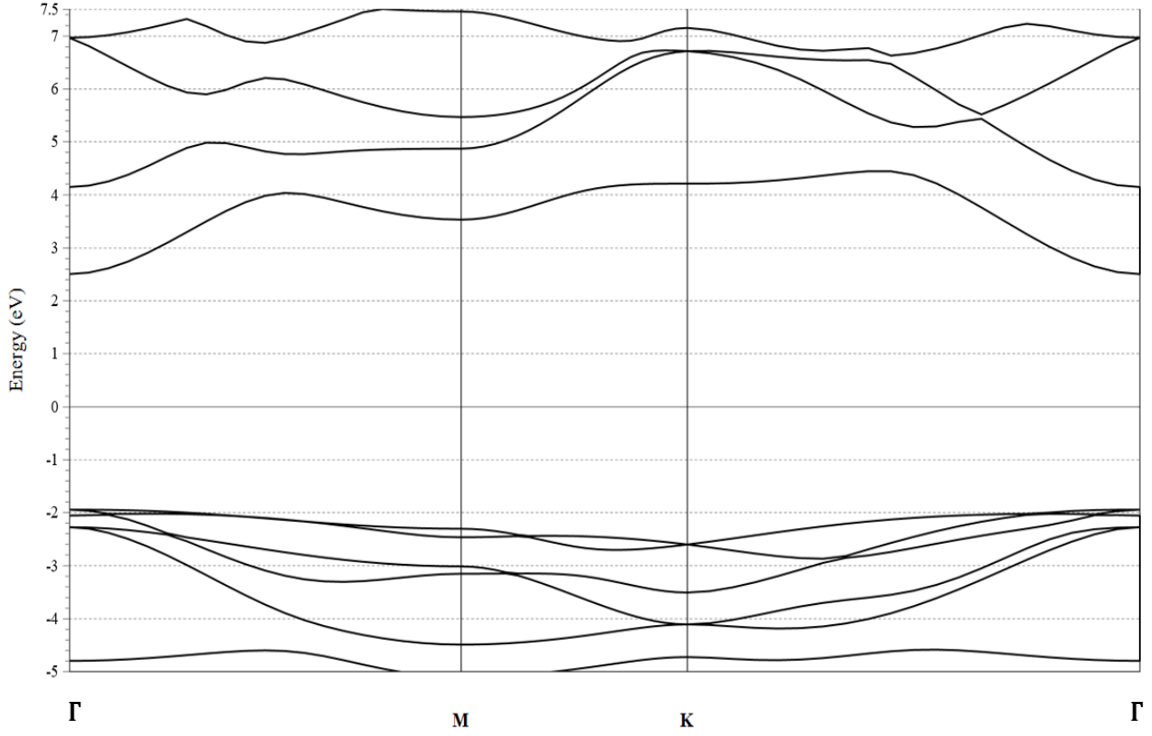
Şekil 4.4. Basınca karşılık entalpi eğrisi

Bu şekle göre $P\bar{3}m1$ fazından I_4/mmm fazına faz geçiş basıncı değeri 101.5 GPa olarak elde edilmiştir.

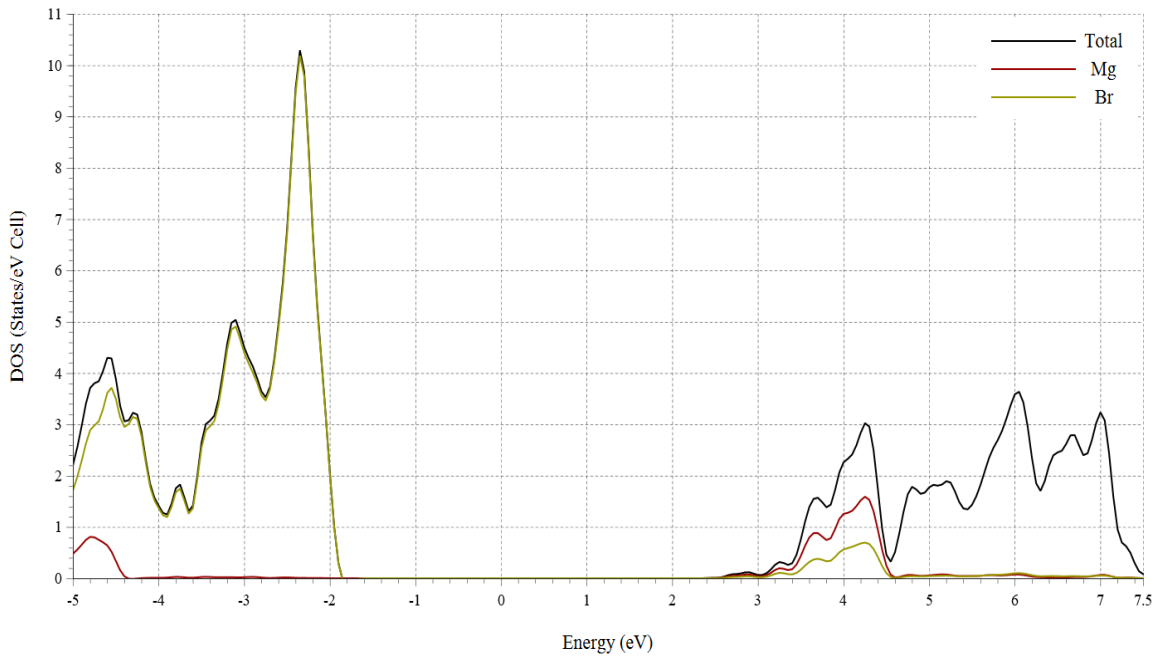
4.2. Elektronik Özellikler

$MgBr_2$ 'nin elde edilen $P\bar{3}m1$ ve I_4/mmm fazları için elektronik bant yapısı yüksek simetri yönleri boyunca hesaplandı. Ayrıca enerjinin bir fonksiyonu olarak toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri de hesaplandı. Elektronik özellikler için yapılan bu iki hesaplama da malzemelerin metalik, yarı iletken ve yalıtkan özelliklerinden hangisine sahip olduğu hakkında bilgi vermektedir. Hesaplamalarda Fermi enerji seviyesi 0 eV olarak ayarlandı. Fermi enerji seviyesinin altında valans bantları bulunmaktadır. Fermi enerji seviyesinin üstünde ise iletim bantları yer almaktadır. Valans bandı ile iletim bantları birbirini kestiği zaman malzeme metalik karaktere sahiptir denir. Öte yandan

valans bandı ile iletim bandı arasında bir bant aralığı varsa malzeme bu aralık değerinin büyüklüğüne göre yarı iletken ya da yalıtkan özelliğe sahiptir anlamına gelir. Şekil 4.5’de $MgBr_2$ ’nin $P\bar{3}m1$ fazı için elektronik bant yapısı grafiği verilmiştir.



Şekil 4.5. $MgBr_2$ ’nin $P\bar{3}m1$ fazı için elektronik bant yapısı grafiği

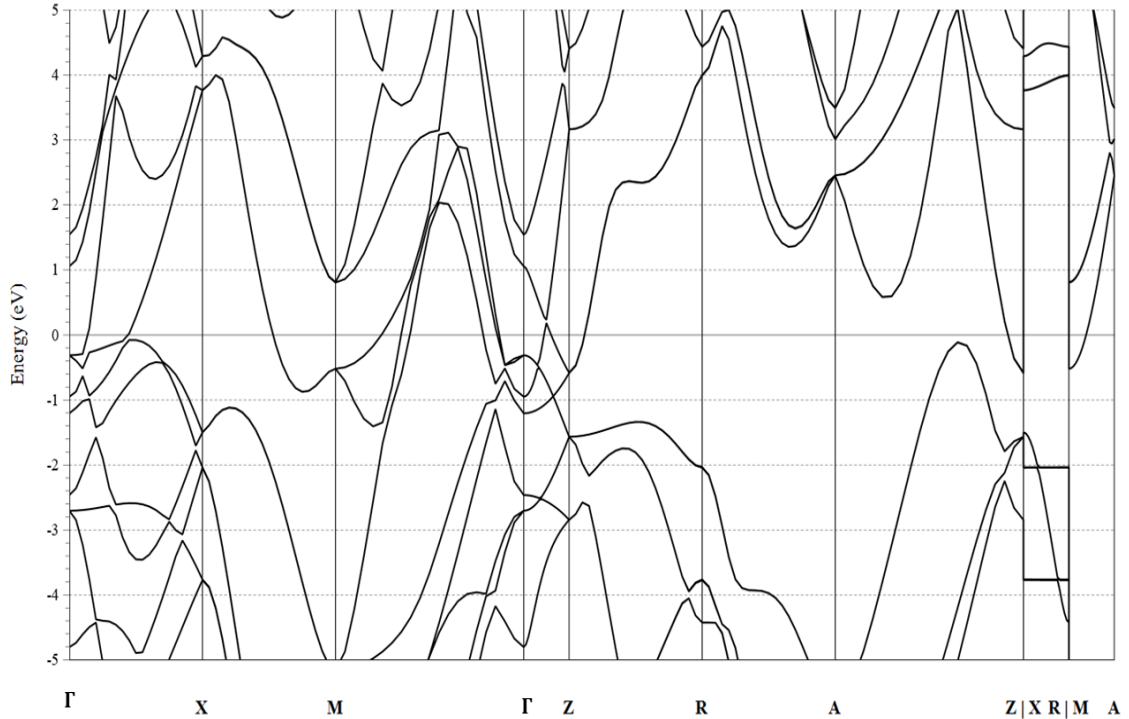


Şekil 4.6. $MgBr_2$ ’nin $P\bar{3}m1$ fazı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi

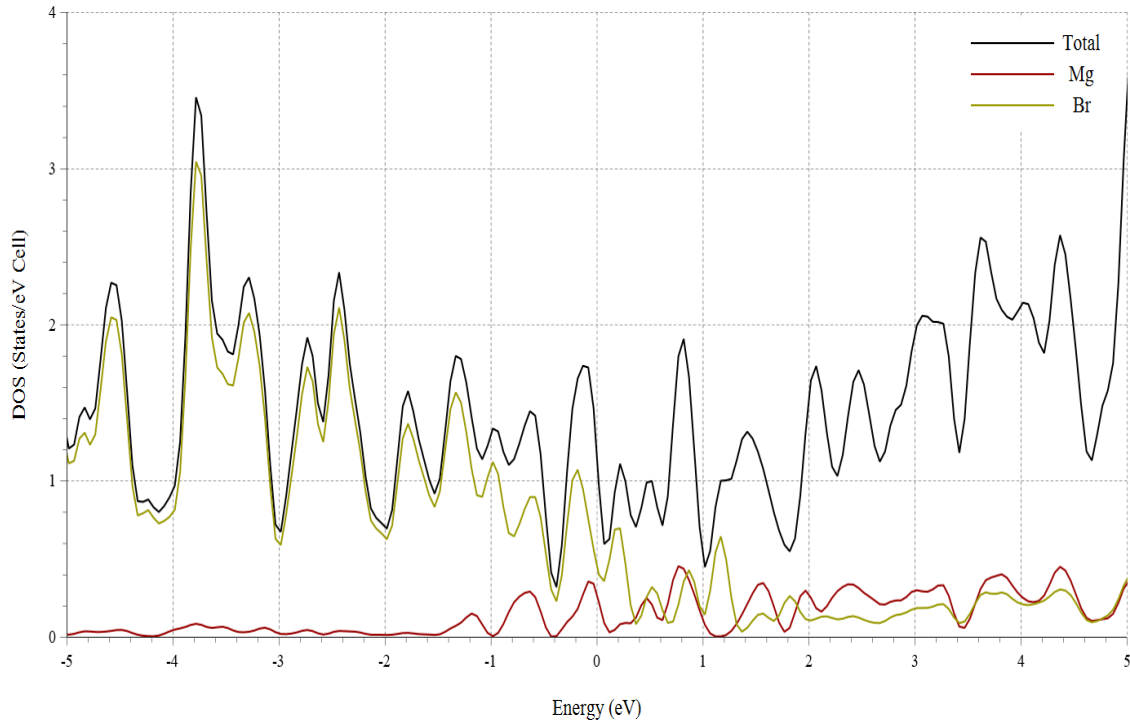
Grafikten de görüldüğü gibi valans bandı ile iletim bandı arasında bir bant aralığı vardır. Bu değer 4.4 eV dur. Böylece bu fazda $MgBr_2$ yüksek bant aralığına sahip olmasından dolayı yalıtkan özelliğe sahiptir. Elde edilen bant aralığı değerinin doğruluğunu ve orbitallerden gelen katkıları öğrenmek için Şekil 4.6 da $P\bar{3}m1$ fazı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri çizildi.

Şekil 4.6'dan bant aralığının 4.4 eV olduğu görülmektedir. Bu sonuç yapılan elektronik bant yapısı hesabı ile bire bir uyuşmaktadır. Fermi enerjisinin altında yaklaşık (-2 eV)-(-5 eV) arasında en büyük katkı Br atomundan gelmektedir. Fermi enerji seviyesinin üstünde ise yaklaşık (2.5 eV)-(4.5 eV) aralığında en büyük katkı Mg atomundan gelmiştir.

Malzeme üzerine kademeli olarak artan basınçlar uygulandığında $MgBr_2$ için I_4/mmm uzay grubuna ait tetragonal tipi bir yapı elde edilmiştir. Bu yapının da elektronik özellikleri hesaplandı. Şekil 4.7'de I_4/mmm fazı için elektronik bant yapısı grafiği verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi valans bandı ile iletim bandı birbirini kesmiştir. Bu yüzden bu fazda $MgBr_2$ metalik karaktere sahiptir. Şekil 4.8'de ise $MgBr_2$ 'nin I_4/mmm fazı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri verilmiştir. Burada da Fermi enerji seviyesinin altında en büyük katkı Br atomundan gelirken Fermi enerji seviyesinin üstünde çoğunlukla en büyük katkı Mg atomundan gelmektedir.



Şekil 4.7. $MgBr_2$ 'nin I_4/mmm fazı için elektronik bant yapısı grafiği



Şekil 4.8. $MgBr_2$ 'nin I_4/mmm fazı için toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrisi

4.3. Elastik Özellikler

Malzemelerin sertliği ve mekanik kararlılığı hakkında bilgi veren, uygulanan gerilme/gerinim altında ikinci dereceden bağımsız elastik sabitlerin (C_{ij}) bilinmesi çok önemlidir. Tablo 4.2'de $P\bar{3}m1$ ve I_4/mmm fazlarına ait elastik sabiti değerleri verilmiştir.

Tablo 4.2. $MgBr_2$ bileşiğinin $P\bar{3}m1$ ve I_4/mmm fazlarına ait elastik sabiti C_{ij} (GPa) değerleri.

Faz	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{14}
$P\bar{3}m1$	69.525	49.476	13.218	-	22.382	19.016	-3.917
I_4/mmm	965.584	903.552	307.954	364.452	551.626	529.616	-

$MgBr_2$ 'nin trigonal ve tetragonal tipi yapıları için elde edilen ikinci dereceden bağımsız elastik sabit değerleri sırası ile ($C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{13}, C_{12}$ ve C_{14}) ve ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ ve C_{66}) dir. Trigonal yapı için literatürde iyi bilinen Born kararlılık kriterleri aşağıda verilmiştir;

$$C_{11} - |C_{12}| > 0, C_{13}^2 < 0.5 * C_{33} * (C_{11} + C_{12}), C_{14}^2 < 0.5 * C_{44} * (C_{11} - C_{12}), C_{44} > 0 \quad (4.2)$$

Tetragonal tipi yapılar için Born kararlılık kriterleri aşağıdaki gibidir.

$$|C_{11}| > |C_{12}|, 2 * C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}), C_{44} > 0, C_{66} > 0 \quad (4.3)$$

Born kriterleri malzemenin mekanik olarak kararlı olup olmadığı hakkında bilgi verir. Bu çalışmada her iki yapı da mekanik olarak kararlıdır. Malzemenin dayanıklılığına ilişkin bazı parametrelerin verileri Tablo 4.3'te verilmiştir. Bu veriler 2. dereceden bağımsız elastik sabit değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.3. $MgBr_2$ bileşiğinin $P\bar{3}m1$ ve I_4/mmm fazlarına ait Bulk modülü (B), Shear modülü G (GPa), G/B oranı, B/G oranı, Poisson oranı (σ), ve Young modülü E (GPa)

Fazlar	B	G	G/B	B/G	σ	E
$P\bar{3}m1$	33.842	17.541	0.518	1.929	0.279	44.870
I_4/mmm	672.287	270.030	0.401	2.490	0.323	714.436

İkinci dereceden elastik sabit değerlerini kullanarak, basınç varlığında hacim değişimine karşılık gelen direnci ifade eden Bulk Modülünü (B) hesapladık. Hacmin artmasıyla malzemenin direnci doğru orantılı olarak değişir. Malzemelerin sertliğinin bir temsilidir ve malzemenin yüksek basınç altında hacim değişimine karşı direnci için gereken enerjinin bir ölçüsüdür. Daha sonra elastik sabit değerlerini kullanarak basınç varlığında şekil değişikliğine karşılık gelen direnci ifade eden Shear Modülünü (G) hesapladık. Sertlik ölçüsünü belirleyen en önemli parametrelerden biridir ve bir malzemenin sertliği, o malzemenin yüzeyindeki başka bir malzemenin stresine karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. Tablo 4.3'te görüldüğü gibi, $MgBr_2$ 'nin elde edilen trigonal I_4/mmm fazı, tetragonal $P\bar{3}m1$ fazından daha yüksek bir G değerine sahiptir. Dolayısıyla $MgBr_2$ 'nin tetragonal tipi yapısının trigonal tipi yapıya göre daha yüksek sertliğe sahip olduğu anlaşılmaktadır. Dolayısıyla Shear Modülü ve Bulk Modülü sonuçları birbirini desteklemektedir. Malzemelerin kırılabilirliği ve sünekliği hakkındaki bilgiler B/G oranına bakılarak tahmin edilebilir. Bu oran Pugh tarafından tanımlanmış olup sınır değeri 1,75 olarak alınmıştır. $MgBr_2$ 'in fazları için elde edilen B/G oranı 1,75'in üzerinde ise sünek, aksi takdirde kırılmandır. Bu çalışmada her iki faz için elde edilen B/G oranları 1,75'ten büyüktür. Bu yüzden $MgBr_2$ her iki fazda sünek özelliğe sahiptir. Bir sonraki parametre olan Poisson oranı (σ), malzemelerin bağlanma (kovalent bağlanma) özellikleri hakkında bilgi verir.

$$\sigma = \left(\frac{3B-E}{6B} \right) \quad (4.4)$$

Poisson oranı ne kadar yüksek olursa malzemelerin plastisite özelliği de o kadar yüksek olur. Bu oran 0,1 civarında ise malzeme o fazda kovalent bağ yapmış demektir. Bu oran 0,25 civarında ise iyonik bağ yaptığı söylenir. Tablo 4.3'te verilen Poisson oranı değeri 0 GPa basınçta $MgBr_2$ 'nin $P\bar{3}m1$ fazı için 0,279 olarak elde edildi. Yüksek basınç altında $MgBr_2$ 'nin I_4/mmm fazı için Poisson oranı değeri 0,323 olarak elde edildi. Bu aşamada $P\bar{3}m1$ fazında olduğu gibi iyonik karakter daha baskındır. Dolayısıyla $MgBr_2$ her iki fazda da iyonik bağlara sahiptir. Son parametre olan Young Modülü (E), malzemenin sertliğine karşılık gelir. Bulk Modülü ve Poisson oranının hesaplanan değerlerinden malzemeye çekme veya basma kuvveti uygulandığında oluşan gerilme/gerinim oranı Young Modülü olarak tanımlanır. Young Modülü değerinin uygulanan basınç arttıkça arttığı görülmektedir. Bu, malzemenin sertliğinin basınç altında arttığının kanıtıdır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezde, yüksek basınç altında $MgBr_2$ bileşiğinin yapısal, elektronik ve elastik özellikleri Genelleştirilmiş Gradyent yaklaşımı (GGA) kullanılarak Siesta paket programı ile incelendi. Çevre şartlarında, $MgBr_2$, $P\bar{3}m1$ uzay grubuna ait trigonal tipi yapıda kristalleşir. Bu yapı üzerine 10 GPa'lık kademeli olarak artan basınç uygulandığında, trigonal tipi yapıdan uzay grubu I_4/mmm olan tetragonal tipi bir yapıya faz dönüşümü elde edildi. Elde edilen fazlar KPLOT programı ile analiz edildi ve çalışılan bileşiğin örgü parametreleri, uzay grubu ve atomik konumları hakkında bilgi edinildi. Ayrıca bu örgü parametreleri kullanılarak Crystalmaker programı yardımıyla yapıların görüntüleri elde edildi.

$MgBr_2$ bileşiği için faz dönüşümlerinin termodinamik doğasını belirleyebilmek amacı ile basınca karşılık indirgenmiş hacim ilişkisi incelendi. Bileşik üzerine uygulanan basınç altında hacim değerindeki ani düşüş bize faz geçişinin 2. dereceden olduğunu göstermektedir.

Bir sonraki aşamada $MgBr_2$ bileşiği için elde edilen tüm yapılar sırası ile relaks edildi ve her yapı için, 0.80-1.40 aralığında kademeli olarak artan çarpan değerleri çalıştırıldı. Yapılan hesaplama ile yapıların 0 GPa ve 380 GPa basınç değerlerindeki hacim ve enerji değerleri elde edildi. Sonuçlar elde edilen yapıların birim hücrelerinde bulunan atom sayısına bölündü. 3. derece Birch-Murnaghan durum denkleminde hesaplanan veriler uyduruldu ve 0 GPa ile 380 GPa için enerji-hacim grafikleri çizildi. Çizilen bu grafik $MgBr_2$ bileşiği için elde edilen yapılardan hangisinin daha kararlı olduğunu belirlemektedir $MgBr_2$ bileşiği için $P\bar{3}m1$ uzay grubuna ait trigonal tipi yapı daha kararlıdır. Ayrıca yapılan enerji-hacim grafiğinin eğiminden yararlanılarak faz geçiş basıncı değerini de elde edebiliriz.

Sisteme uygulanan simülasyon basıncının etkisi altındaki faz dönüşümü sırasında elde edilen geçiş basıncı değerleri genellikle deneysel sonuçlardan daha yüksektir. Geçiş basıncı değerindeki bu farklılık bazı simülasyon koşullarından kaynaklanmaktadır. Gerçek bileşiklerin kristal yapıları mükemmel olmamakla birlikte, simülasyon çalışmalarında kristalin mükemmel olduğu yani sınır koşullarına ve yüzey kusurlarına rağmen hatasız olduğu kabul edilmektedir. Ayrıca simülasyon çalışmalarında sistem bir enerji bariyeri ile karşı karşıya kalmakta ve bu bariyeri geçebilmek için aşırı basınca maruz kalmaktadır. Buna karşılık entalpi sonucundan elde edilen geçiş basıncı değeri

deneysel sonuçlarla oldukça uyumludur. Entalpi hesabı yapılırken enerji-hacim verileri kullanıldı. İki fazın birbirini kestiği yer geçiş basıncı olarak elde edildi.

$MgBr_2$ 'nin elde edilen $P\bar{3}m1$ ve I_4/mmm fazları için elektronik bant yapısı yüksek simetri yönleri boyunca hesaplandı. Ayrıca enerjinin bir fonksiyonu olarak toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri de hesaplandı. Elektronik özellikler için yapılan bu iki hesaplama da malzemelerin metalik, yarı iletken ve yalıtkan özelliklerinden hangisine sahip olduğu hakkında bilgi vermektedir. Fermi enerji seviyesinin altında valans bantları bulunmaktadır. Fermi enerji seviyesinin üstünde ise iletim bantları yer almaktadır. Valans bandı ile iletim bantları birbirini kestiği zaman malzeme metalik karaktere sahiptir. Öte yandan valans bandı ile iletim bandı arasında bir bant aralığı varsa malzeme bu aralık değerinin büyüklüğüne göre yarı iletken ya da yalıtkan özelliğe sahiptir anlamına gelir. Bu kapsamda yapılan elektronik yapı hesaplamaları sonucunda $P\bar{3}m1$ fazının yalıtkan, I_4/mmm fazının ise metalik karaktere sahip olduğu görülmüştür.

Çalışılan malzemenin sertliği ve mekanik kararlılığı hakkında bilgi veren 2. dereceden bağımsız elastik sabiti değerleri hesaplandı. Elde edilen elastik sabiti değerlerinden $MgBr_2$ 'nin her iki fazının da mekanik olarak kararlı olduğu görüldü. Ayrıca malzemenin sertliğine uygun bazı parametreler de hesaplandı ve elde edilen fazların her ikisinin de sünek olduğu ve atomların birbirine iyonik bağ ile bağlandığı görülmüştür.

$MgBr_2$ bileşiğinin yapısal ve elektronik özellikleri üzerine yapılan çalışmalar 7-8/08/2023 tarihinde Adana'da düzenlenen "**3. International Congress on Contemporary Scientific Research**" başlıklı kongrede sözlü bildiri olarak sunulmuştur. Ayrıca çalışma tam metin olarak basılmıştır.

Bu tez çalışmasında yapılan hesaplamalara ek olarak çalışılan malzemenin fonon, optik ve termodinamik gibi bazı fiziksel özellikleri de yüksek basıncın etkisi altında çalışılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Al, S., Kurkcu, C., & Yamcicier, C. (2020). High pressure phase transitions and physical properties of Li₂MgH₄; implications for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 4720-4730.
- Balázs, N. L. (1967). Formation of stable molecules within the statistical theory of atoms. *Physical review*, 156(1), 42.
- Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics*, 98(2), 1372-1377.
- Birch, F. (1947). Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical review*, 71(11), 809.
- Born, M., Huang, K., & Lax, M. (1955). Dynamical theory of crystal lattices. *American Journal of Physics*, 23(7), 474-474.
- Born, M., & Oppenheimer, R. (2000). On the quantum theory of molecules. In *Quantum Chemistry: Classic Scientific Papers* (pp. 1-24). World Scientific.
- Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7), 566.
- Csonka, G. I., Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Philipsen, P. H., Lebègue, S., Paier, J., Vydrov, O. A., & Ángyán, J. G. (2009). Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids. *Physical review B*, 79(15), 155107.
- Durandurdu, M. (2015). High-pressure phase transitions of TiN: an ab initio constant pressure study. *Philosophical Magazine*, 95(22), 2376-2384.
- Durandurdu, M. (2018). Amorphous zirconia at high pressure. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(12), 5411-5418.
- Durandurdu, M. (2020). Amorphous silicon hexaboride at high pressure. *Philosophical Magazine*, 100(14), 1818-1833.
- Ernzerhof, M., & Scuseria, G. E. (2000). Perspective on “Inhomogeneous electron gas” Hohenberg P, Kohn W (1964) Phys Rev 136: B864. *Theoretical Chemistry Accounts*, 103, 259-262.
- Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61, 126-148.
- Giacovazzo, C. (2002). *Fundamentals of crystallography* (Vol. 7). Oxford university press, USA.
- Grimvall, G. (1999). *Thermophysical properties of materials*. Elsevier.

- Güzel, Y., Öztürk, H., Kürkçü, C., & Yamçıçier, Ç. (2023). First-principles study on structural, electronic, and elastic properties of SrFCl. *Indian Journal of Physics*, 1-8.
- Hannemann, A., Hundt, R., Schön, J., & Jansen, M. (1998). A new algorithm for space-group determination. *Journal of applied crystallography*, 31(6), 922-928.
- Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*,
- Hetényi, B., De Angelis, F., Giannozzi, P., & Car, R. (2001). Reconstruction of frozen-core all-electron orbitals from pseudo-orbitals. *The Journal of chemical physics*, 115(13), 5791-5795.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- Hundt, R., Schön, J. C., Hannemann, A., & Jansen, M. (1999). Determination of symmetries and idealized cell parameters for simulated structures. *Journal of applied crystallography*, 32(3), 413-416.
- Kerker, G. (1980). Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13(9), L189.
- Kinno, S., & Onaka, R. (1981). The Optical Properties and the Band Structure of Magnesium Bromide. *Journal of the Physical Society of Japan*, 50(6), 2073-2077.
- Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics*. John Wiley & sons, inc.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- Kürkçü, C., & Yamçıçier, Ç. (2019). Structural, electronic, elastic and vibrational properties of two dimensional graphene-like BN under high pressure. *Solid State Communications*, 303, 113740.
- Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785.
- Levine, I. N., Busch, D. H., & Shull, H. (2009). *Quantum chemistry* (Vol. 6). Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ.
- Martin, R. M. (2020). *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press.

- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, *13*(12), 5188.
- Murnaghan, F. (1952). Finite deformation of an elastic solid. *Bull. Am. Math. Soc*, *58*, 577-579.
- Nye, J. F. (1985). *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford university press.
- Orio, M., Pantazis, D. A., & Neese, F. (2009). Density functional theory. *Photosynthesis research*, *102*, 443-453.
- Özduran, M., & Durandurdu, M. (2008). An ab initio constant-pressure study of pressure-induced phase transition of MgSe. *Europhysics Letters*, *84*(5), 56001.
- Öztürk, H., Güzel, Y., & Kürkçü, C. (2021). Investigation of structural, electronic and elastic properties of matlockite-type SrFI under high pressure: An Ab-initio study. *Solid State Communications*, *336*, 114399.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, *77*(18), 3865.
- Rappe, A. M., Rabe, K. M., Kaxiras, E., & Joannopoulos, J. (1990). Optimized pseudopotentials. *Physical review B*, *41*(2), 1227.
- Ravindran, P., Fast, L., Korzhavyi, P. A., Johansson, B., Wills, J., & Eriksson, O. (1998). Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi₂. *Journal of Applied Physics*, *84*(9), 4891-4904.
- Slater, J. C. (1951). A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical review*, *81*(3), 385.
- Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., & Sánchez-Portal, D. (2002). The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *14*(11), 2745.
- Teller, E. (1962). On the stability of molecules in the Thomas-Fermi theory. *Reviews of Modern Physics*, *34*(4), 627.
- Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*,
- Tilley, R. J. (2020). *Crystals and crystal structures*. John Wiley & Sons.
- Troullier, N., & Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, *43*(3), 1993.
- Troullier, N., & Martins, J. L. (1993). *Solid State Comm.*, *74*, 613 (1990). *Phys. Rev*(43), 1991.

- Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 41(11), 7892.
- Wang, C., Liu, Y., Chen, X., Lv, P., Sun, H., & Liu, X. (2020). Pressure-induced unexpected- 2 oxidation states of bromine and superconductivity in magnesium bromide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(5), 3066-3072.
- YAMÇIÇIER, Ç. (2023). Electronic, elastic and pressure-induced phase transitions of tetragonal NaBH₄ under high pressure. *High Temperatures-High Pressures*, 52(1).
- Zhu, J., Choneos, A., & Schwingenschlögl, U. (2016). Silicene/germanene on MgX₂ (X= Cl, Br, and I) for Li-ion battery applications. *Nanoscale*, 8(13), 7272-7277.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Ömür TÜRKER
Uyruğu:	T.C.
Orcid Numarası:	0009-0001-3396-4792

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite:	Yozgat Bozok Üniversitesi
Fakülte:	Mühendislik Mimarlık Fakültesi
Bölümü:	Elektrik-Elektronik Mühendisliği
Mezuniyet Yılı:	2020
Yüksek Lisans	
Üniversite:	Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Enstitü:	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı:	İleri Teknolojiler
Mezuniyet Yılı:	2023

Tezden Üretilen Makaleler ve Bildiriler
Uluslararası Konferans ve Sempozyumlarda Sunulan Bildiriler <ol style="list-style-type: none">1. Türker Ömür, Kürkçü Cihan (2023). Investigation of the Structural and Electronic Properties of MgBr₂ Under High Pressure by Density Functional Theory. 3. International Congress On Contemporary Scientific Research, 444-450. (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:8431843)