

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Li₃N’NİN YÜKSEK BASINÇ ALTINDAKİ YAPI (FAZ)
DEĞİŞİKLİKLERİNİN *ab initio* YÖNTEMLE
İNCELENMESİ**

Yusuf HAFIZOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR 2017

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Li₃N’NİN YÜKSEK BASINÇ ALTINDAKİ YAPI (FAZ)
DEĞİŞİKLİKLERİNİN *ab initio* YÖNTEMLE
İNCELENMESİ**

Yusuf HAFIZOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Doç. Dr. Sıtkı EKER

KIRŞEHİR 2017

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

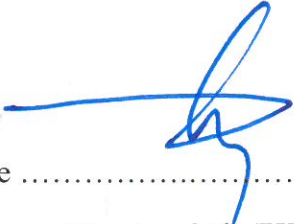
Bu çalışma jürimiz tarafından FİZİK Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Başkan  (İmza)

Doç. Dr. Funda AKSOY AKGÜL

Üye  (İmza)

Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK

Üye  (İmza)

Doç. Dr. Sıtkı EKER

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım

.../.../2017

Prof. Dr. Levent KULA

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Yusuf HAFIZOĞLU

**Li₃N’NİN YÜKSEK BASINÇ ALTINDAKİ YAPI (FAZ)
DEĞİŞİKLİKLERİNİN *ab initio* YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Yusuf HAFIZOĞLU

Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

HAZİRAN 2017

ÖZET

Standart Kohn-Sham yoğunluk fonksiyonel yöntemiyle birlikte yerel yoğunluk (LDA) yaklaşımını kullanan kuantum mekaniği simülasyon tekniği kullanılarak Li₃N’ nin basınca dayalı yapısal faz geçişi çalışıldı ve Li₃N’ nin yüksek basınç fazı olduğu önerildi. Toplam enerji hesaplamalarında öngörüldüğü gibi Li₃N, hidrostatik basınç uygulanarak hekzagonal α -Li₃N (P6/mmm) yapıdan bir γ -Li₃N (Fm $\bar{3}$ m) tipi yapıya yapısal faz geçişi olduğu bulundu. Li₃N’ nin hekzagonal α -Li₃N yapıdan kübik γ -Li₃N yapıya geçerken C2/m ve P-1 simetrilerine sahip iki ara fazının olabileceği önerildi. Yeni bir faz geçişi bulundu. Faz geçiş basıncı tespit edildi ve bulunan bu geçiş basıncı, daha önce tahmin edilen geçiş basınç değerlerinden farklı ve yeni bir geçiş basıncıdır. Ayrıca basınca dayalı bu faz dönüşümü toplam enerji hesaplamaları kullanılarak incelendi ve çevresel koşullardaki fazıyla beraber elde edilen yüksek basınç fazı için Li₃N’ nin örgü parametreleri, bulk modülü, bulk modülünün basınca göre türevi ve denge enerjileri elde edildi. Simülasyon yöntemiyle bulunan geçiş basınç parametreleri ve hacimsel parametreler daha önce elde edilen hesaplamalarla iyi bir uyum içindedir.

Anahtar Kelimeler: Yüksek basınç, Faz geçişi, Ab-initio moleküler dinamik, Ara faz

Sayfa Adedi: 66

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Sıtkı EKER

**AB INITIO INVESTIGATION OF STRUCTURAL(PHASE)
CHANGES IN Li_3N UNDER HIGH PRESSURE**

Master of Science Thesis

Yusuf HAFIZOGLU

Ahi Evran University, Institute of Science

JUNE 2017

ABSTRACT

We study the pressure-induced phase transition of Li_3N using the standard Kohn-Sham selfconsistent density functional method in the local density (LDA) approximations and provide a solid evidence about its high-pressure phase. As predicted in total energy calculations, Li_3N undergoes a structural phase transformation from the hexagonal $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ (P6/mmm) structure to a $\gamma\text{-Li}_3\text{N}$ (Fm $\bar{3}$ m) type structure with the application of hydrostatic pressure. We also characterize the transformation mechanism and propose two intermediate phases having C2/m and P-1 symmetries for the hexagonal $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ to $\gamma\text{-Li}_3\text{N}$ type phase transformation of Li_3N , which is different from the previously proposed mechanisms. We also study this phase transition using the total energy calculations and furthermore, the lattice constants, the bulk modulus, the pressure derivative of the bulk modulus, and equilibrium energies are obtained for both low and high pressure phases. Our predicted transition parameters and bulk properties are in good agreement with the earlier first principle simulations.

Key Words: High pressure, Phase transformation, Ab-initio molecular dynamics, Intermediate phase

Number of Page: 66

Advisor of Thesis: Assoc. Prof. Dr. Sıtkı EKER

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca yardım ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım tez danışmanım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Sıtkı EKER'e en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım. Ayrıca, hem lisans hem de yüksek lisans öğrenimim boyunca beni yetiştiren, Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyeleri hocalarıma da ayrı ayrı şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca daima yanımda olan ve desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen yüksek lisans arkadaşlarım, Değerli Gözde ÇIPLAK, Ebru KARATAŞ ve Gözde Gül ARSLAN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca hiç bir desteğini esirgemeyen sabırla bitirmemi bekleyen aileme de en içten duygularla şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, bu çalışmayı PYO-FEN.4001.16.017 No'lu proje ile destekleyen Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Yusuf HAFIZOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ	XI
SİMGELER VE KISALTMALAR	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL TEORİK BİLGİLER.....	5
2.1. Kristal Yapı.....	5
2.1.1. Basit kristal yapılar.....	10
2.1.1.1. Elmas Yapı (Diamond).....	10
2.1.1.2. Sodyum Klorür Yapı (NaCl).....	11
2.1.1.3. Sezyum Klorür Yapı (CsCl).....	11
2.1.1.4. Çinko Sülfür Yapı (ZnS).....	12
2.1.1.5. Hekzagonal Sıkı Paket Yapı (hcp).....	13
2.2. Bozulma	14
2.2.1. Bozulma Tensörü.....	14
2.2.2. Esneklik	18
2.2.3. Zor.....	18
2.2.4. Değişik Zor Tensörü Örnekleri.....	19
2.2.5. Zorlanma.....	20
2.3. Bir Boyutlu Hooke Yasası.....	21

2.4. Genelleştirilmiş Hooke Yasası.....	22
2.5. Esneklik Katsayıları.....	23
3.MATERYAL VE METOD.....	24
3.1. Hartree Yaklaşımı.....	24
3.2. Hartree-Fock Yaklaşımı.....	25
3.3. Çok Cisim Problemi.....	27
3.4. Born Oppenheimer Yaklaşımı.....	28
3.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT).....	29
3.5.1. Thomas-Fermi-Dirac Yaklaşımı.....	30
3.5.2. Hohenberg-Kohn Teoremi.....	31
3.5.3. Kohn-Sham Yaklaşımı.....	32
3.6. Değiş-Tokuş ve Korelasyon İçin Fonksiyoneller.....	34
3.6.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA).....	36
3.6.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA).....	37
3.7. Siesta Metod.....	37
3.7.1. XC Functional ve XC Author.....	38
3.7.2. Basis Setler.....	38
3.7.3. Psödö-Potansiyel Yöntem.....	39
3.7.3.1. Norm Korunumlu Potansiyel.....	40
3.8. Yapısal Faz Geçişleri.....	43
3.8.1. Termodinamik.....	44
3.8.2. Faz Geçişlerinin Sınıflandırılması.....	46
3.8.3. Lityum Nitrit.....	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	50
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	60
6. KAYNAKÇA.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.1. İki atomlu bazın bir örgü noktasına yerleştirilmesiyle oluşan kristal yapısı.....	5
Şekil 2.1.2 bcc ve fcc yapıların Wigner-Seitz hücreleri.....	6
Şekil 2.1.3. İki boyutta kristal örgüler: \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 ilkel öteleme vektörleri, ϕ bunlar arasındaki açı ve koyu bölgeler ise Wigner-Seitz hücresidir.....	7
Şekil 2.1.1.1.1. Elmas (Diamond) yapısı.....	10
Şekil 2.1.1.2.1. Sodyum klorür yapısı.....	11
Şekil 2.1.1.3.1. Sezyum klorür yapısı.....	12
Şekil 2.1.1.4.1. Çinko sülfür yapısı.....	13
Şekil 2.1.1.5.1. Hekzagonal sıkı paket yapısı(hcp).....	14
Şekil 2.1.1.1. Bozulmadan önce P_1 ve P_2 ve bozulmadan sonra (P'_1 ve P'_2) noktalarının konumu.....	15
Şekil 2.2.1.2. Yer değiştirme vektörünün dönen kısmı ($\Delta\vec{r}$).....	16
Şekil 2.2.1. $e_i : \frac{\Delta l_i}{l_i} = \varepsilon_{ii}$ boyunca zorlanma tensörünün etkileri.....	16
Şekil 2.2.1.4. Kesme (shear) bileşenleri olarak $\varepsilon_{ij} (i \neq j)$ bileşenlerinin temsili..	17
Şekil 2.2.3.1. Zor tensörünün bileşenleri.....	19
Şekil 2.3.1. Lineer olmayan zor zorlanma eğrisi.....	22
Şekil 3.5.2.1. Hohenberg-Kohn teoreminin temsili şeması	31
Şekil 3.5.3.1. Kohn-Sham yaklaşımının temsili şeması	33
Şekil 3.5.3.2. Kohn-Sham teorisinin temsil resmi.....	33
Şekil 3.5.4.1. Kor ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir sistem koyu bölge kor bölgesini temsil eder.....	39

Şekil 3.8.1.1. Atomik düzenlenmeye bağlı olarak Gibbs serbest enerjisinin değişimi.....	45
Şekil 4.1. α -Li ₃ N'nin birim hücresi ve periyodik sınır koşullarını sağlayan süper hücresi.....	50
Şekil 4.2. Sabit-basınç kuantum mekaniği simülasyonu ile, Li ₃ N'nin basınç-hacim grafiği.....	51
Şekil 4.3.a Li ₃ N'nin α -Li ₃ N P6/mmm fazından yüksek basınç değerindeki kübik Fm $\bar{3}$ m yapısındaki fazına geçiş evrimi (C yönünden görünüş).....	52
Şekil 4.3.b Li ₃ N'nin α -Li ₃ N P6/mmm fazından yüksek basınç değerindeki kübik Fm $\bar{3}$ m yapısındaki fazına geçiş evrimi (A yönünden görünüş).....	53
Şekil 4.4. 400 GPa'da örgü vektörleri uzunlukları arasındaki açılarının simülasyon adımlarına göre değişimleri.....	54
Şekil 4.5. 400 GPa'da örgü vektörleri uzunluklarının simülasyon adımlarına göre değişimleri.....	55
Şekil 4.6. Li ₃ N'nin ortam koşullarındaki P6/mmm ve kübik Fm $\bar{3}$ m fazlarının, hacmin bir fonksiyonu olarak hesaplanmış enerji değerleri.....	56
Şekil 4.7. Li ₃ N'nin hekzagonal P6/mmm ve kübik Fm $\bar{3}$ m kristal fazlarının, basıncın bir fonksiyonu olarak hesaplanmış entalpileri.....	58

TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1.1. Yedi kristal sistemi ve on dört Bravais örgü.....	8
Tablo.2.1.2. 230 uzay grubu.....	9
Tablo 3.8.3.1 $\alpha - Li_3N$ ve $\beta - Li_3N$ kristallerinin yapısal parametreleri.....	49
Tablo 4.1. α - Li_3N 'nin çevresel koşullardaki örgü parametreleri ve kesirli atomik koordinatları.....	50
Tablo 4.2. Li_3N 'nin yüksek basınç (γ - Li_3N , $Fm\bar{3}m$) kristal yapısı için örgü parametreleri ve kesirli atomik koordinatları.....	54
Tablo 4.3. Li_3N 'nin gözlenen fazları, örgü parametreleri, B_0 ve B_0' değerleri.....	57
Tablo 4.4. Dengedeki örgü parametreleri, bulk modülü ve bulk modülünün türevi.....	57
Tablo 4.5. Li_3N 'nin faz geçişleri için basınç değerleri.....	58

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamalarıyla beraber aşağıda verilmiştir.

Li₃N	Lityum Nitrit
Ab initio	Temel İlkelere Dayanan
MD	Moleküler Dinamik
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
CG	Koordinat Optimizasyonu
fcc	Yüzey Merkezli Kübik
bcc	Hacim Merkezli Kübik
sc	Basit Kübik
hcp	Hekzagonal Sıkı Paket
e_{ij}	Bozulma Tensörü
σ_{ij}	Zor Tensörü
ω_{ij}	Katı Cisim Dönmesi
ε_{ij}	Zorlanma Tensörü
Δ	Dilatasyon
v	Poisson Oranı
B₀	Bulk Modülü
B'₀	Bulk Modülünün Türevi
Y	Young Modülü

G	Shear (Kesme) Modülü
S	Yumuşaklık Sabiti
C	Sertlik Sabiti
F	Helmholtz Serbest Enerjisi
H	Entalpi
G	Gibbs Serbest Enerjisi
S	Entropi
T	Sıcaklık
T_c	Curie Sıcaklığı
C_p	Isı Kapasitesi
P	Basınç
V	Kristal Malzemenin Hacmi
P_t	Geçiş Basıncı
κ	Sıkıştırılabilirlik
α	Termal Genleşme
\vec{T}	Örgü Öteleme Vektörü
\vec{G}	Ters Örgü Öteleme Vektörü
$n(\vec{r})$	Elektron Yoğunluğu
Ψ	Dalga Fonksiyonu
Ψ^H	Hartree Dalga Fonksiyonu
Ψ_i(\vec{r})	Kohn-Sham Orbitalleri
E	Elektronik Enerji
E^H	Hartree Enerjisi

V_i^H	Hartree Potansiyeli
Ψ^{HF}	Hartree Fock Dalga Fonksiyonu
E^{HF}	Hartree Fock Enerjisi
V_i^{HF}	Hartree Fock Potansiyeli
n_i^{HF}	Hartree Fock Elektron Yoğunluğu
\hat{H}	Hamiltonyen İşlemcisi
$T_s[n]$	Etkileşimsiz Sistemin Kinetik Enerjisi
T_i	İyonların Kinetik Enerjisi
T_e	Elektronların Kinetik Enerjisi
$E[n]$	Toplam Enerji Fonksiyoneli
$V(\vec{r})$	Potansiyel Enerji Fonksiyonu
$E_{TF}[n]$	Thomas Fermi Enerji Fonksiyoneli
$F_{HK}[n]$	Hohenberg Kohn Fonksiyoneli
$E_{XC}[n]$	Değiş Tokuş Korelasyon Enerjisi
$V_{xc}(\vec{r})$	Değiş Tokuş Korelasyon Potansiyeli
$V_{ext}(\vec{r})$	Dış Potansiyel
V_{ii}	İyon-İyon Etkileşmesi
V_{ee}	Elektron-Elektron Etkileşmesi
V_{ei}	Elektron-İyon Etkileşmesi
$\chi[n]$	Çekirdek Dalga Fonksiyonu
\hat{P}_1	Kleinman-Bylander Projeksiyon İşlemcisi

1. GİRİŞ

Bir malzemenin basınca dayalı fiziksel özellikleri, hem deneysel hem de teorik olarak belirlenebilir. Bir malzemenin çeşitli basınç ve sıcaklık değerlerinde fiziksel özellikleri, deneysel olarak çok gelişmiş tekniklerle incelenebilir. Bunlardan en bilineni elmas örs hücresi (Diamond anvil cell; DAC) ile yapılanlardır. DAC ile çok yüksek değerlerde statik basınçlar üretilebilir. Teorik olarak ise, *ab initio* kuantum mekaniksel yöntemle bir malzemenin fiziksel özellikleri çeşitli basınç ve sıcaklıklarda belirlenebilir. Bunun için bir kristal malzemenin bilinen yapılarından başlanılarak basınç ve sıcaklık değişikliğiyle yapının fiziksel özelliklerindeki değişim karakterize edilerek yapısal faz geçişleri bulunabilir. Böyle bir çalışma yapabilmek için kuantum mekaniksel yöntem olan yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan (Density functional theory; DFT) çeşitli paket programlar kullanılmaktadır. Bu programlar bilgisayar teknolojilerinin gelişmesi sayesinde karmaşık yapıdaki kristal malzemeleri bile çok kısa sürede tespit edebilmekte ve sonuca ulaştırabilmektedir. Bu çalışma SIESTA paket programı ile yapılmıştır [1].

A₃B tipi (A=Li, Na, K, Rb, Cs) ve (B=N, P, As, Sb, Bi) alkali metal bileşikleri arasında lityum nitrit benzersizdir, çünkü bu bileşikler arasında termodinamik olarak en kararlı yapıya sahiptir ve yine bu bileşikler arasında en iyonik lityum nitritidir. Eğer elektriksel iletkenlik iyonların taşıdığı yükler tarafından oluşuyorsa buna iyonik iletkenlik denir. Süper iyonik iletkenler ise alışılmadık dışında yüksek iyonik iletkenlik gösteren katı malzemelerdir. Bu malzemelerin yapıları, iletken iyonların alt örgülerindeki düzensizlikler tarafından karakterize edilir. Lityum nitritin iyonikliği oda sıcaklığında 3.7x10⁻⁸ (ohm.cm⁻¹) olup teknolojik uygulamaları arasında, Li-tabanlı pillerde anot malzemesi olarak ya da elektrolit olarak kullanılması ve hidrojen depolama ortamı olarak kullanılması sayılabilir [2-5, 10, 13, 14]. Hidrojen depolama ortamı olarak kullanılmasından dolayı yenilenebilir temiz enerji için umut verici bir sistemdir [13-16]. Chen ve ark. stokiyometrik denklem olarak,



bu bileşiğin tersinir hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabileceğini göstermiştir [5]. Bu malzeme ayrıca GaN'nin sentezlenmesinde de kullanılmaktadır [13, 16, 17].

Li_3N , Li_2N tabakasında Li^+ difüzyonuyla bir süper iyonik iletken [6, 7, 13]. Süper iyonik iletkenlerle katı hal malzemelerinin gelişmesi, katı hal pil teknolojileri için önemlidir. Pillerde katı iyonik iletken uygulamaları için katı oksit yakıt hücreleri, su hidroliz hücreleri ve kimyasal sensörler gibi katı hal aygıtlarında uygulama alanı çok geniştir. Birçok malzemenin iyonik iletkenlik özelliği gösterdiği bilinir. Bunlardan bazıları, sodyum (Na^+), lityum (Li^+), gümüş (Ag^+) ve florür (F^+) dır. Bunların içinde en dikkat çeken Li^+ dır, çünkü 0.60\AA gibi çok küçük bir iyonik yarıçapa sahiptir [12].

Li_3N , çevresel koşullarda hekzagonal yapılar olan $\alpha - \text{Li}_3\text{N}$ (P6/mmm) ve $\beta - \text{Li}_3\text{N}$ (P63/mmc) yapılarında kristalleşir. $\alpha - \text{Li}_3\text{N}$ (P6/mmm) kristal yapısı, ilk olarak Zintl ve Brauer tarafından 1935'de öne sürüldü [9]. Daha sonra, Schluz ve Schwarz tarafından 1978'de bu yapı keşfedildi [7].

Li_3N , yapısındaki Li_2N tabakaları arasındaki boşluklar yüzünden çok gevşek paketlidir ve sonuç olarak basınç etkisiyle bir faz geçişi olması beklenir. Böyle bir faz geçişinin ilk göstergesi, NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) çalışmalarından sağlanmıştır [2, 8].

$\beta - \text{Li}_3\text{N}$ ise Beister ve ark. tarafından yapılan deneysel bir çalışmayla 1988'de belirlendi [2]. Bu çalışmada, $\beta - \text{Li}_3\text{N}$ yapısının 0.6 GPa basınç değeri civarında oluşabileceği tespit edildi ve X-ışını kırınım deney araştırmaları ve Raman ölçümleri sonuçlarıyla bu kristal yapısının en az 8 GPa ya kadar kararlı olduğu gösterildi. Ayrıca, 10 GPa dan yukarıdaki yüksek basınç değerlerinde kübik bir yapı olan $\gamma - \text{Li}_3\text{N}$ ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) kristal yapısına geçebileceği öne sürüldü. $\beta - \text{Li}_3\text{N}$ için örgü parametreleri, $a = 3.552 \text{ \AA}$ ve $c = 6.311 \text{ \AA}$ olarak hesaplandı.

Huq ve ark. [11] bu malzeme için değişen sıcaklıklarda yaptığı çalışmalarında, $\beta - \text{Li}_3\text{N}$ 'den $\alpha - \text{Li}_3\text{N}$ 'ye ($473\text{-}673\text{K}$) arasında geçtiğini gözlemladiler. $\beta - \text{Li}_3\text{N}$ için örgü sabitleri 473K 'da $a = 3.580 \text{ \AA}$ ve $c = 6.363 \text{ \AA}$ ve $\alpha - \text{Li}_3\text{N}$ için, $a = 3.659 \text{ \AA}$ ve $c = 3.877 \text{ \AA}$ olarak hesapladılar.

Yan ve ark. [13] bu malzeme için *ab initio* fonon hesaplamalarından, yeni bir geçiş olarak $\alpha - \text{Li}_3\text{N}$ 'den $\alpha' - \text{Li}_3\text{N}$ 'ye geçişi gözlediler. Gözlenen bu yeni fazın, hekzagonal olduğunu ve uzay grubunun ise $\text{P}\bar{3}\text{m1}$ olduğunu tanımladılar. Daha sonra

bu yapının, 2.8-3.6 GPa gibi çok küçük bir basınç aralığında kararlı olduğunu, entalpi ve fonon hesaplamalarından buldular. Bu faz, düşük bir basınç aralığında oluştuğu için deneysel olarak gözlenmesi çok zordur. Bu yapı için onlar örgü sabitlerini, $a = 3.5315 \text{ \AA}$ ve $c = 3.7716 \text{ \AA}$ olarak buldular.

Cuia ve ark. [15] yaptıkları teorik çalışmalarında $\alpha - Li_3N$ 'den $\beta - Li_3N$ 'ye geçişi 1.5 GPa olarak ve sonraki geçiş olan, $\beta - Li_3N$ 'den $\gamma - Li_3N$ 'ye geçişi 38.8 GPa olarak buldular. $\gamma - Li_3N$ için örgü sabitini $a = 4.944 \text{ \AA}$ olarak hesapladılar.

Lazicki ve ark. [16] deneysel olarak, $\beta - Li_3N$ 'nin $\gamma - Li_3N$ yapısına somut olarak 36-45 GPa basınç aralığında geçtiğini öngördüler ve bu yapının 200 GPa değerine kadar kararlı olduğunu buldular. Onlar, Schön ve ark.'nın tahmin ettiği ortorombik yapıyı ise gözlemleyemediler. $\beta - Li_3N$ için örgü sabitlerini $a = 3.20 \text{ \AA}$ ve $c = 5.71 \text{ \AA}$ ve $\gamma - Li_3N$ için $a = 4.976 \text{ \AA}$ olarak hesapladılar.

Ho ve ark. [17] teorik çalışmaları sonucunda, $\alpha - Li_3N$ yapısının $\beta - Li_3N$ yapısına negatif basınçta (-1.1 GPa) geçtiğini öne sürdüler. Ayrıca teorik olarak $\alpha - Li_3N$ 'nin 38 GPa'da kübik $P\bar{4}3m$ yapısına geçebildiğini tahmin ettiler. Fakat, onlar deneysel olarak $\beta - Li_3N$ gözlemleyemediler. Kübik yapı için örgü sabitini, $a = 4.824 \text{ \AA}$ olarak verdiler.

Schön ve ark. [18] yaptıkları *ab initio* hesaplamalarından bu malzemenin basınç değişikliğiyle, kübik Li_3B -tipi ($Fm\bar{3}m$) yapısına ve ayrıca, ortorombik $Pmmn$ ya da tetragonal I_4/mmm yapılarına geçebileceğini tahmin ettiler. $\alpha - Li_3N$ 'den $\beta - Li_3N$ 'ye geçiş basıncını 0.4 GPa olarak verdiler ve ikinci faz geçişi olan $\beta - Li_3N$ 'den Li_3B tipi ($Fm\bar{3}m$) yapısına geçiş basıncını ise 28 GPa olarak hesapladılar. Ortorombik yapıya geçiş için ise basıncın 160 GPa'dan daha yüksek değerlerde olduğunu tahmin ettiler. Li_3B tipi yapı için örgü sabitini $a = 4.957 \text{ \AA}$ olarak verdiler. Onlar, ReO_3 tipi ($Pm\bar{3}m$) yapısının çok küçük geçiş basınçlarında yarı kararlı bir faz olarak bulunabileceğini öngördüler.

Ab initio çalışmalar, deneysel çalışmalara öncülük etmelerinden dolayı akademik ve teknolojik anlamda çok önemli bir yere sahiptir. Deneysel olarak gözlenemeyen fazlar teorik olarak gözlenebilir ya da teorik olarak gözlenen fazlar,

deneysel çalışmaların bu alanda yoğunlaşmasını sağlayabilir. Literatürde birçok çalışmada önce teorik olarak bir kristal malzemenin basınç ya da sıcaklık değişimiyle faz geçişine maruz kalabileceği ve fazlarının ne olduğu tespit edilmiş ve daha sonra deneysel olarak bu fazlar açığa çıkarılmıştır. Böylece, *ab initio* çalışmalar deneysel çalışmalarla uyumlu bir biçimde yürütülmektedir. Ayrıca, , teorik çalışmalarda sınır yoktur istenilen kristal malzeme istenilen basınç değerine kadar sıkıştırılabilir. Teorik çalışmalar, deneysel çalışmalardan elde edilen çelişkili sonuçları anlamakta ve yorumlamakta çok etkili bir yol olmasının yanı sıra, özellikle atomik seviyedeki bilgileri, deneysel yöntemlere nazaran daha kolayca anlamamızı sağlayan bir yöntemdir.

Li_3N üzerine teorik ve deneysel olarak birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen bu malzemenin faz geçiş mekanizması üzerine önemli bir açıklama görülmemektedir. Li_3N bileşiğinin hangi basınç aralıklarında hangi yapılarda olduğunun tespit edilmesi bilimsel ve teknolojik açıdan çok önemlidir. Basınç altındaki maddenin yapısı hem teknolojik hem de temel bilim açısından önemlidir. Katı hal kimyasında hem kristal yapıların oluşumunu düzenleyen temel prensipleri anlamak hem de verilen sıcaklık ve basınç koşullarında onların yapılarını tahmin etmek için yüksek basınç deneyleri yapılmaktadır. Malzemenin yüksek basınca maruz kaldığında kristal yapısının ve simetrisinin değişmesi, basınca bağlı yapısal faz geçişi olarak ifade edilir. Yüksek basınç fazı, basınç kaldırıldıktan sonra da çevresel koşullarda geri kazanılabilir. Böylelikle yarı kararlı fazların çevresel koşullarda bulunmasının yolu açılır.

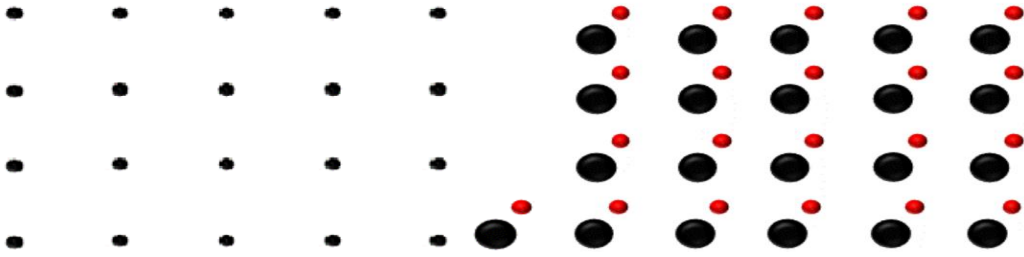
Bu çalışmada *ab initio* yöntem kullanılarak, Li_3N 'nin sabit basınç kuantum mekaniksel yöntemle, çeşitli basınçlarda yapısındaki değişiklikler incelenmiş ve kararlı yapılarının ne olduğu tespit edilmeye çalışılarak faz geçiş mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu tez 5 bölümden oluşmaktadır. Giriş bölümünden sonra katı hal fiziğinin temel tanımları kısaca verilmiş ve sonra 3. bölümde *ab initio* metodun temellerini oluşturan yaklaşımlar anlatılmıştır. 4. bölümde ise bu tez çalışmasından elde ettiğimiz bulgular verilmiş olup son bölümde ise sonuç ve öneriler yer almaktadır.

2. TEMEL TEORİK BİLGİLER

2.1. KRİSTAL YAPI

Bir ideal kristal, uzayda atom ya da atom gruplarının belirli bir düzen içerisinde sonsuz tekrarı ile oluşur. Bir kristalin yapısını aynı yapı taşlarının üst üste koyularak tüm uzayı taraması olarak da düşünülebilir. Kristal yapının en önemli özelliği periyodikliğidir. Periyodiklik genel olarak bir noktanın belli bir düzen ve sırada uzayda kendini tekrar eden yer değiştirmesi ile belirlenir. Bu noktaların uzayda oluşturduğu yapıya örgü (lattice) denir ve bu örgüler matematiksel (soyut) noktalardır. Bir örgüye baz (basis) yerleştirmesiyle bir kristal oluşur. Baz atom yada atom gruplarından oluşur ve baz bir ya da daha fazla atom içerebilir. Bir bazın j . atomun pozisyonu ait olduğu örgü noktasına göre yeri $\vec{r}_j = x_j\vec{a}_1 + y_j\vec{a}_2 + z_j\vec{a}_3$ ile verilir. Burada $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$ dir.

kristal yapı=örgü(lattice)+baz(basis)



Şekil 2.1.1. İki atomlu bazın bir örgü noktasına yerleştirilmesiyle oluşan kristal yapı

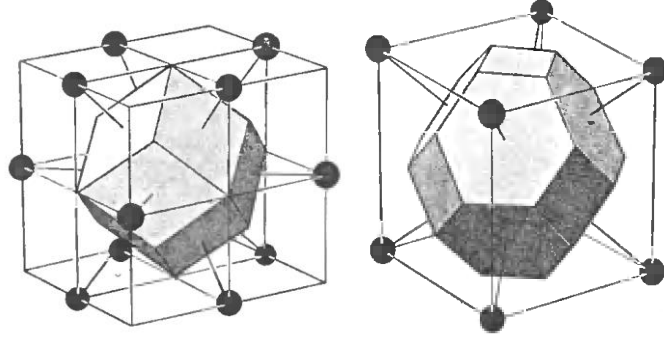
Bir kristal yapı ve örgü birbirinden farklıdır. Kristal yapı atom ve atom guruplarından oluşan bazların inşasından oluşur, bir örgü ise sonsuz düzenli matematiksel noktalardır. Basit bir metal ya da karmaşık bir protein yapısı aynı örgü ile tanımlanabilir. Üç boyutlu bir örgü $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ilkel öteleme vektörleri ile oluşturulabilir. Kristaldeki atomların dizilimi bir \vec{r} noktasından bakıldığında örgü öteleme vektörleri ile ötelense bile aynı görünür.

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (2.1.1)$$

Denklem (2.1.1)'de, u_1, u_2, u_3 keyfi tamsayılardır ve \vec{r}' ötelenmiş noktaların konumudur. Örgü öteleme vektörü $\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3$ olarak tanımlanır. İlkel eksenlerin oluşturduğu paralelkenar prizmaya ilkel hücre denir. İlkel hücre tek örgü

noktasına sahip en küçük hacimli hücredir. Eksenleri $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ olan ilkel hücrenin hacmi $V = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|$ dır. Bir birim hücre ise kristalin bütün özelliklerini taşıyan ve uzayda sonsuz tekrar etmesi ile kristali oluşturan hücredir.

İlkel örgüyü seçmenin bir diğer yolu ise Wigner-Seitz hücresidir. Bu hücre ters hücrede tanımlanan Brillouin bölgesine karşılık gelir. Bir Wigner-Seitz hücresi seçmek için önce bir örgü noktası seçilir ve en yakın komşu noktalarına doğrular çizilir. Bu doğrulara dik ve ortadan bölecek şekilde doğrular çizilmesi sonucunda seçilen en küçük kapalı alan Wigner-Seitz hücresi olarak tanımlanır. Wigner-Seitz hücresi örgünün tüm simetrik özelliklerini gösterir.



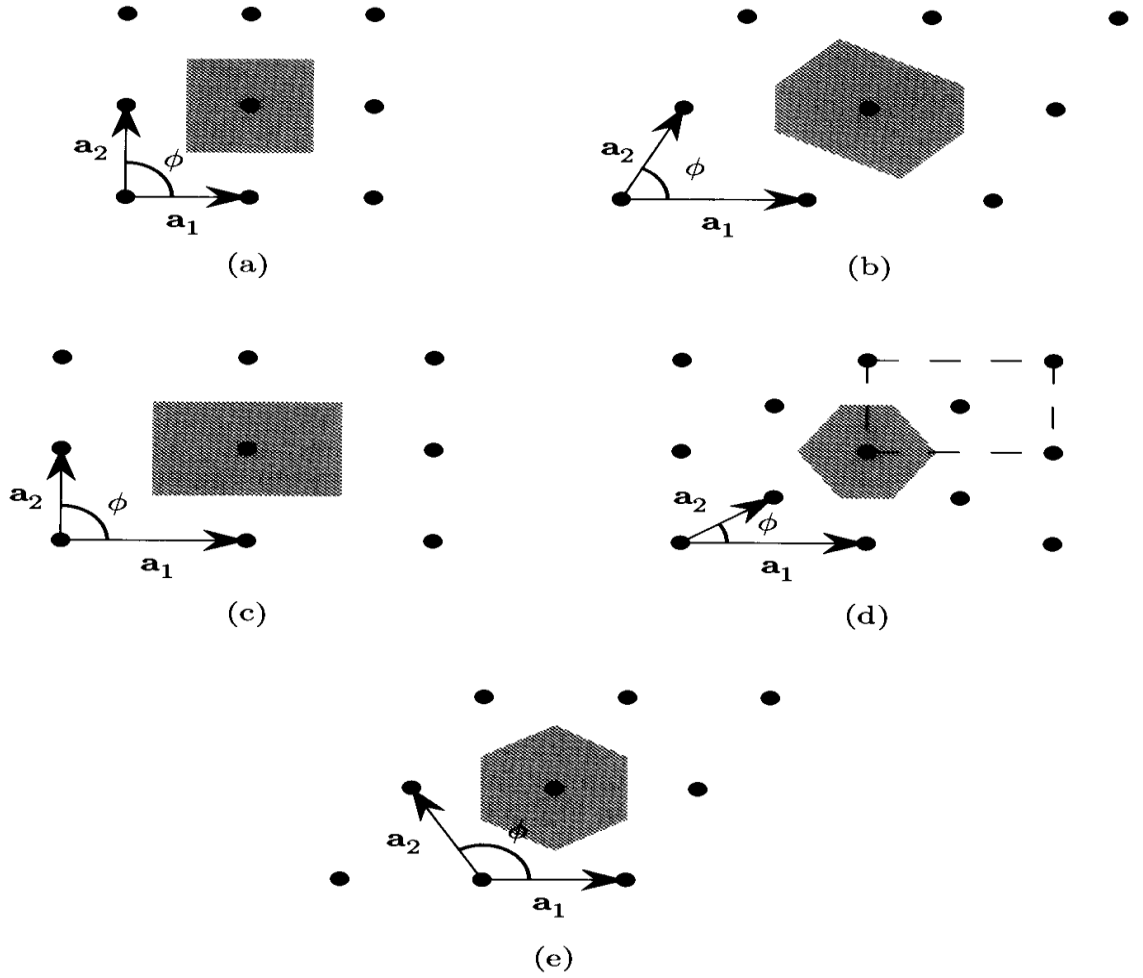
Şekil 2.1.2. bcc ve fcc yapıların Wigner-Seitz hücreleri [20]

Herhangi bir örgü noktasının iki boyutta konumu; $\vec{r} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2$ ile verilir. Bir örgü öteleme yada yansıma gibi simetri işlemleri altında değişmez kalmalıdır. İki boyutta örgüde beş adet örgü vardır bunların en geneli oblique (genel) örgüdür. \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 seçimleri keyfi olup bu örgü tipinde hiçbir özel simetri yoktur. Oblique örgüsüne kısıtlamalar getirerek dört özel örgü elde ederiz ve iki boyutta beş Bravais örgüsü vardır diyebiliriz (Şekil.2.1.2) [19-24].

Üç boyutta örgüler ise dönme ve yansıma simetrilerine göre 7 kristal sisteminde oluşturulan 14 Bravais örgüsüdür. Bunlardan en bilineni içlerinde en simetrik yapı olan kübik örgüdür. Bu 7 kristal sistemi ve 14 Bravais örgü tablo 2.1.1.'de verilmektedir. Bu tablo ilkel ötelemeleri ve bunlar arasındaki açılara getirilebilecek kısıtlamalar sonucunda oluşturulmuştur. 14 Bravais örgüsüne simetri işlemleri uygulandığında 32 nokta grubu ve bu nokta gruplarına da grup teorisi yöntemleri uygulandığında 230 uzay grubu elde edilir ve tüm kristaller bu uzay

gruplarından birine aittir genellemesi yapılabilir. Bu uzay grupları ise tablo 2.1.2' de verilmektedir [19, 25].

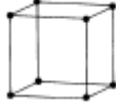
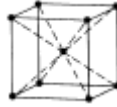



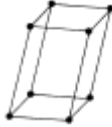

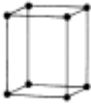
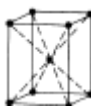
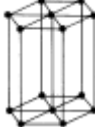
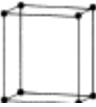
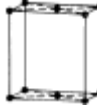


Koordinasyon sayısı: Bravais örgüsünün periyodik doğasından dolayı her bir nokta aynı sayıda en yakın komşu atoma sahiptir. Bu sayı örgünün bir özelliğidir ve bu sayıya koordinasyon sayısı denir. Bir faz geçişi gerçekleştiğinde atomlar yeni bir dizilime sahip olacağı için koordinasyon sayısında değişiklik olacaktır [20].



Şekil 2.1.3. İki boyutta kristal örgüler: a_1 ve a_2 ilkel öteleme vektörleri, ϕ bunlar arasındaki açı ve koyu bölgeler ise Wigner-Seitz hücresidir. a) kare örgü, b) oblique (verev) örgü, c) tetragonal örgü, d) merkezli tetragonal örgü, e) hegzagonal örgü [23]

Bir kristal sadece atomların belli bir düzende inşa edilmesinden oluşmayabilir. Böyle kristallere amorf kristal denir ve amorf kristallerde atomlar düzensiz bir biçimde yer alır [19].

Tablo 2.1.1. Yedi kristal sistemi ve on dört Bravais örgü

Kristal Sistem	Basit	Taban Merkezli	Hacim Merkezli	Yüzey Merkezli
Kübik $a=b=c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$				
Monoklinik $a \neq b \neq c,$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
Triklinik $a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$				
Trigonal $a=b=c,$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$				
Tetragonal $a=b \neq c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$				
Hekzagonal $a=b \neq c,$ $\alpha=\beta=90^\circ,$ $\gamma=120^\circ$				
Ortorombik $a \neq b \neq c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$				

Tablo 2.1.2. 230 uzay grubu

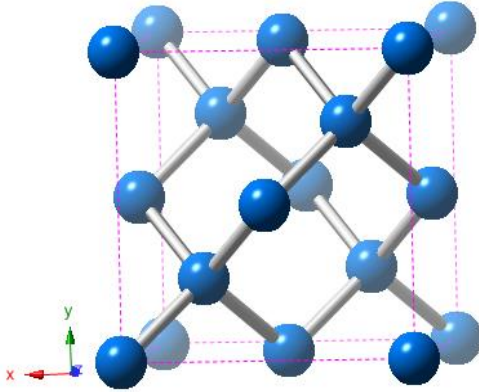
#	Kristal Sistem	Nokta grubu		Uzay grupları (uluslararası kısa sembolü)
		Intl	Schönflies	
1	Triclinic (2)	1	C ₁	P1
2		1	C _i	P1
3-5	Monoclinic (13)	2	C ₂	P2, P2 ₁ , C2
6-9		m	C _s	Pm, Pc, Cm, Cc
10-15		2/m	C _{2h}	P2/m, P2 ₁ /m, C2/m, P2/c, P2 ₁ /c, C2/c
16-24	Orthorhombic (59)	222	D ₂	P222, P222 ₁ , P2 ₁ 2 ₁ 2, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , C222 ₁ , C222, F222, I222, I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
25-46		mm2	C _{2v}	Pmm2, Pmc2 ₁ , Pcc2, Pma2, Pca2 ₁ , Pnc2, Pmn2 ₁ , Pba2, Pna2 ₁ , Pnn2, Cmm2, Cmc2 ₁ , Ccc2, Amm2, Aem2, Ama2, Aea2, Fmm2, Fdd2, Imm2, Iba2, Ima2
47-74		mmm	D _{2h}	Pmmm, Pnnn, Pccm, Pban, Pmma, Pnna, Pmna, Pcca, Pbam, Pccn, Pbcm, Pnmm, Pmmn, Pbcn, Pbca, Pnma, Cmcm, Cmce, Cmmm, Cccm, Cmme, Ccce, Fmmm, Fddd, Immm, Ibam, Ibca, Imma
75-80	Tetragonal (68)	4	C ₄	P4, P4 ₁ , P4 ₂ , P4 ₃ , I4, I4 ₁
81-82		4	S ₄	P4, I4
83-88		4/m	C _{4h}	P4/m, P4 ₂ /m, P4/n, P4 ₂ /n, I4/m, I4 ₁ /a
89-98		422	D ₄	P422, P4 ₂ 2, P4 ₁ 22, P4 ₁ 2 ₁ 2, P4 ₂ 22, P4 ₂ 2 ₁ 2, P4 ₃ 22, P4 ₃ 2 ₁ 2, I422, I4 ₁ 22
99-110		4mm	C _{4v}	P4mm, P4bm, P4 ₂ cm, P4 ₂ nm, P4cc, P4nc, P4 ₂ mc, P4 ₂ bc, I4mm, I4cm, I4 ₁ md, I4 ₁ cd
111-122		42m	D _{2d}	P42m, P42c, P4 ₂ 1m, P4 ₂ 1c, P4m2, P4c2, P4b2, P4n2, I4m2, I4c2, I42m, I42d
123-142		4/mmm	D _{4h}	P4/mmm, P4/mcc, P4/nbm, P4/nnc, P4/mbm, P4/mnc, P4/nmm, P4/ncc, P4 ₂ /mmc, P4 ₂ /mcm, P4 ₂ /nbc, P4 ₂ /nmm, P4 ₂ /mbc, P4 ₂ /mnm, P4 ₂ /nmc, P4 ₂ /ncm, I4/mmm, I4/mcm, I4 ₁ /amd, I4 ₁ /acd
143-146	Trigonal (25)	3	C ₃	P3, P3 ₁ , P3 ₂ , R3
147-148		3	S ₆	P3, R3
149-155		32	D ₃	P312, P321, P3 ₁ 12, P3 ₁ 21, P3 ₂ 12, P3 ₂ 21, R32
156-161		3m	C _{3v}	P3m1, P31m, P3c1, P31c, R3m, R3c
162-167		3m	D _{3d}	P31m, P31c, P3m1, P3c1, R3m, R3c,
168-173	Hekzagonal (27)	6	C ₆	P6, P6 ₁ , P6 ₅ , P6 ₂ , P6 ₄ , P6 ₃
174		6	C _{3h}	P6
175-176		6/m	C _{6h}	P6/m, P6 ₃ /m
177-182		622	D ₆	P622, P6 ₁ 22, P6 ₅ 22, P6 ₂ 22, P6 ₄ 22, P6 ₃ 22
183-186		6mm	C _{6v}	P6mm, P6cc, P6 ₃ cm, P6 ₃ mc
187-190		6m2	D _{3h}	P6m2, P6c2, P62m, P62c
191-194		6/mmm	D _{6h}	P6/mmm, P6/mcc, P6 ₃ /mcm, P6 ₃ /mmc
195-199	Cubic (36)	23	T	P23, F23, I23, P2 ₁ 3, I2 ₁ 3
200-206		m3	T _h	Pm3, Pn3, Fm3, Fd3, Im3, Pa3, Ia3
207-214		432	O	P432, P4 ₂ 32, F432, F4 ₁ 32, I432, P4 ₃ 32, P4 ₁ 32, I4 ₁ 32
215-220		43m	T _d	P43m, F43m, I43m, P43n, F43c, I43d
221-230		m3m	O _h	Pm3m, Pn3n, Pm3n, Pn3m, Fm3m, Fm3c, Fd3m, Fd3c, Im3m, Ia3d

2.1.1. Basit kristal yapılar

Atomların örgü noktalarına yerleşmesi ile oluşturulan birçok kristal yapı vardır. Bunların en bilinenleri elmas yapı, sodyum klorür (NaCl) yapı, çinko sülfür (ZnS) yapı, hekzagonal sıkı paket (hcp) ve sezyum klorür (CsCl) yapısıdır.

2.1.1.1. Elmas (Diamond) Yapı

Karbon, germanyum ve silisyum elmas yapıda kristalleşir. Elmasın Bravais örgüsü fcc (yüzey merkezli kübik)'dir ve birim hücreinde aynı cins iki atom bulunmaktadır; atomlardan biri (0, 0, 0) ve diğeri $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ 'de yer alır. Elmas, O_h nokta grubuna sahiptir ve uzay grubu $Fd\bar{3}m$ (No:227) olup kübik birim hücrede 8 atom içerir. Elmas yapıda 4'lü bağ karakteristiği görülür. Her bir atom en yakın 4 yakın komşuya ve en ikinci en yakın 12 komşuya sahiptir ve atomlar kovalent bağ yapar. Bu yapıdaki bazı kristaller hücre parametreleri ile birlikte aşağıda verilmektedir.

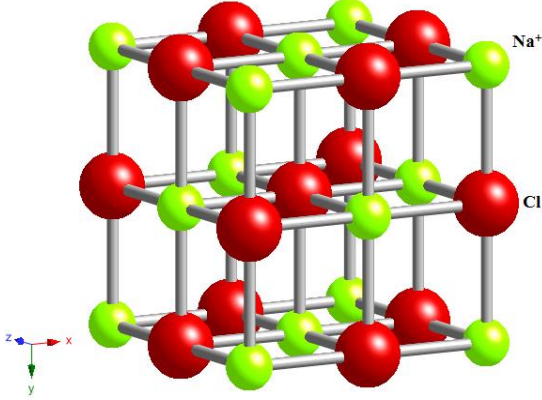


Şekil 2.1.1.1.1. Elmas yapı

Kristal	a (Å)
C(Elmas)	3.57
Si	5.43
Ge	5.66
α -Sn(gri)	6.49

2.1.1.2. Sodyum Klorür Yapı (NaCl)

Bu yapı yüzey merkezli kübik yapıda olup bazı Na^+ ve Cl^- iyonlarıdır. Na^+ iyonları $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ konumundadır ve Cl^- iyonları $(0, 0, 0)$ konumundadır, her bir kübik birim hücrede 4 adet NaCl bulunur. Bu yapının uzay grubu $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (No:225)'dir. Bu yapıdaki bazı kristaller hücre parametreleri ile birlikte aşağıda verilmektedir.

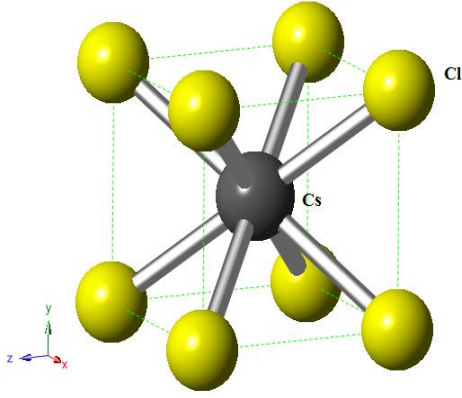


Şekil 2.1.1.2.1. Sodyum klorür yapı

Kristal	a (Å)	Kristal	a (Å)
BaS	6.39	MgS	5.20
PbS	5.93	AgBr	5.77
NaCl	5.63	RbI	7.34

2.1.1.3. Sezyum Klorür Yapı (CsCl)

Bu yapı cisim merkezli kübiktir (bcc) fakat Bravais örgüsü basit kübiktir (sc). Bazları şekilde görüldüğü gibi kübik birim hücrenin $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ve $(0, 0, 0)$ köşelerinde bulunan iki atomdan oluşur. Bu yapının uzay grubu $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (No:215) olup koordinasyon sayısı ise 8'dir. Bu yapıdaki bazı kristaller hücre parametreleri ile birlikte aşağıda verilmektedir.

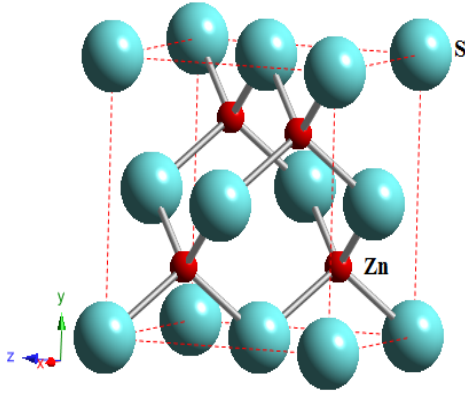


Şekil 2.1.1.3.1. Sezyum klorür yapı

Kristal	a (Å)	Kristal	a (Å)
BeCu	2.70	CsCl	4.11
NH ₄ Cl	3.87	CuZn	2.95
TlBr	3.97	AgMg	3.28

2.1.1.4. Çinko Sülfür Yapı (ZnS)

GaAs, GaSb, InAs, ve InSb gibi yarıiletken malzemeler bu yapıda kristalleşir. Bu yapı iki farklı atoma sahiptir ve atomların her biri yüzey merkezli kübiktedir. Her bir atom şekilde görüldüğü gibi diğer tipteki 4 atoma bağlanır. Bu yapının en önemli özelliği bir doğrultudan diğerine cisim köşegeni boyunca görüntülendiğinde aynı görünmemesidir, dolayısıyla çinko sülfür yapının terslenme merkezinin eksik olduğu söylenir. Her iki atom aynı olduğunda çinko sülfür yapı elmas yapıdadır. Bu yapıdaki bazı kristaller hücre parametreleri ile birlikte aşağıda verilmektedir.

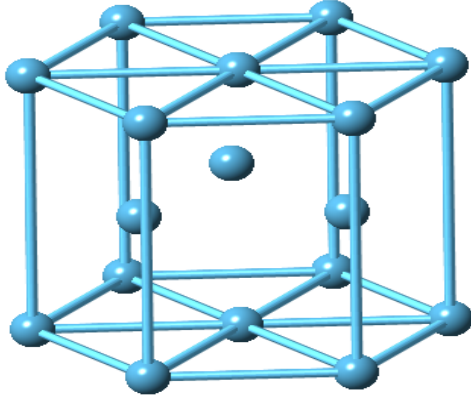


Şekil 2.1.1.4.1. Çinko sülfür yapısı

Kristal	a (Å)	Kristal	a (Å)
SiC	4.35	ZnS	5.41
AlP	5.45	GaAs	5.65
CdTe	6.48	BeSe	5.07

2.1.1.5. Hekzagonal Sıkı Paket Yapı (hcp)

Tabakaların bir biri üstüne istiflenmesi ile oluşur ve her bir küre tabakanın ara yüzeyinin aşağısı ve yukarısındadır. Her bir küre 6 tanesi kendi tabakasinda, 3 tanesi yukarı ve 3 tanesi aşağı tabakada olmak üzere toplam 12 tane komşu içerir. Birim hücresinde iki atom vardır; bunlar sırasıyla $(0, 0, 0)$ ve $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ ' de konumlanmıştır. Bu yapının ilkel örgü vektörleri \vec{a} ve \vec{c} olup aralarındaki açı 120° dir. İdeal bir hcp yapı için c/a oranı 1.6333 olmalıdır. Bu yapının uzay grubu P63/mmc (No:194) dir [19, 23, 26].



Şekil 2.1.1.5.1. Hekzagonal yapı (hcp)

Kristal	c/a (Å)	Kristal	c/a (Å)
Mg	1.623	Zn	1.861
Be	1.581	Zr	1.594
Ti	1.586	Lu	1.586

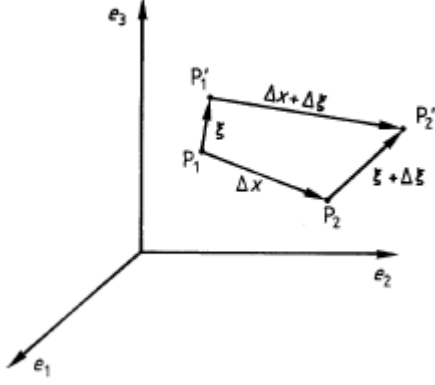
2.2. Bozulma

Bir cisim sürekli bir ortam olarak ele alındığında bu cisme uygulanan kuvvetler, cisimdeki noktaların bağıl konumlarını değiştirir. Bağıl konumlardaki değişiklikler sonucunda da cismin şeklinde ve hacminde değişiklik olur. Cisimdeki noktaların bağıl konumlarındaki değişmeye bozulma denir ve bozulma meydana geldiğinde moleküllerin düzenlenişi değişir ve cisim denge haline gelmeye çalışır dolayısıyla cismin içinde, cismi denge durumuna getirmeye çalışan kuvvetler meydana gelir ve bu kuvvetler iç zoru oluşturur [29].

2.2.1. Bozulma Tensörü

Bozulmayı tanımlayabilmek için cisim üzerinde herhangi iki nokta olan P_1 ve P_2 noktalarını alalım. Bu noktaların koordinatları sırasıyla (x_1, x_2, x_3) , $(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2, x_3 + \Delta x_3)$ olsun. Cisim bozulduğunda bu noktaları sırasıyla, $P'_1(x_1 + \xi_1, x_2 + \xi_2, x_3 + \xi_3)$ ve $P'_2(x_1 + \Delta x_1 + \xi_1, x_2 + \Delta x_2 + \xi_2, x_3 + \Delta x_3 + \xi_3)$ noktalarına

taşıır. Bu iki noktanın ortak konumları Δx ve bozulduktan sonra $\Delta x + \Delta \xi$ tarafından tanımlanır. $\Delta \zeta = (\Delta \xi_1, \Delta \xi_2, \Delta \xi_3)$ yer değiştirme vektörüdür.



şekil 2.2.1.1. Bozulmadan önce P_1 ve P_2 ve bozulmadan sonra (P_1' ve P_2') noktalarının konumu

Δx bileşenlerinde $\Delta \xi$ vektör bileşenlerinin taylor serisi açılımı;

$$\xi_i(\Delta x) - \xi_i(0) = \Delta \xi_i = \frac{d\xi_i}{dx_j} \Delta x_j + \frac{1}{2} \frac{d^2 \xi_i}{dx_j dx_k} \Delta x_j \Delta x_k + \dots \quad (2.2.1.1)$$

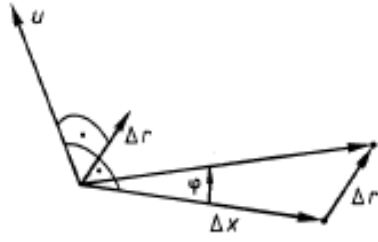
Açılımın birinci terimi birçok amaç için yeterlidir.

$$\Delta \xi_i = \frac{d\xi_i}{dx_j} \Delta x_j \quad (2.2.1.2)$$

$\frac{d\xi_i}{dx_j}$ terimi rankı iki olan yer değiştirme tensörünün bileşenidir. Tensör özellikleri $\Delta \xi$ ve Δx in birbirine bağlanmasından tanımlanabilir. Yer değiştirme tensörü yeniden çözülrse,

$$\frac{d\xi_i}{dx_j} = \varepsilon_{ij} + \omega_{ij} \text{ olup } \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{d\xi_i}{dx_j} + \frac{d\xi_j}{dx_i} \right) \text{ ve } \omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{d\xi_i}{dx_j} - \frac{d\xi_j}{dx_i} \right) \quad (2.2.1.3)$$

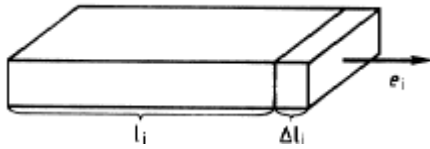
ε_{ij} simetrik kısım olup zorlanma tensörü adını alır ω_{ij} ise antisimetrik tensör olup katı cisim dönmesine karşılık gelir. Eğer u uzunluk dönme vektörü ise dönme açısı ile orantılıdır ve u doğrultusundan saat yönünde dönme ile dönme yönüne paralel olarak tekrarlanır. Kolaylık olması için burada küçük açılar yeterli olarak alınır.



Şekil 2.2.1.2. Yer değiştirme vektörünün dönen kısmı ($\Delta \vec{r}$)

$$u \times \Delta x = \begin{vmatrix} e_1 & e_2 & e_3 \\ u_1 & u_2 & u_3 \\ \Delta x_1 & \Delta x_2 & \Delta x_3 \end{vmatrix} \quad (2.2.1.4)$$

Dolayısıyla, Δr dönme yönüne diktir ve uzunluğu dönüş açısıyla orantılıdır; ayrıca Δr dönme ekseninden Δx 'in sonuna uzanır. U eksenine katı dönmeye karşılık gelir burada u eksensel vektördür (gerçek olmayan vektör), çünkü u vektörünün oluşumunu Δx vektörü ile Δr vektörü üretir. $u = -(\omega_{23}, \omega_{31}, \omega_{12})$, $(u \times \Delta x)_i = \omega_{ij} \Delta x_j = \Delta \omega_i$ böylece, (ω_{ij}) ileri sürülen özelliği kanıtlanır. Bozulma tensörünün bileşenleri kolay erişilebilir fiziksel bağıntılardır. Uzunluk bileşenleri ε_{ij} bozulma süresince meydana gelen e_i doğrultusundan uzunluktaki değişiklikleri tanımlar.



Şekil 2.2.1.3. $e_i : \frac{\Delta l_i}{l_i} = \varepsilon_{ii}$ boyunca zorlanma tensörünün etkileri

Burada,

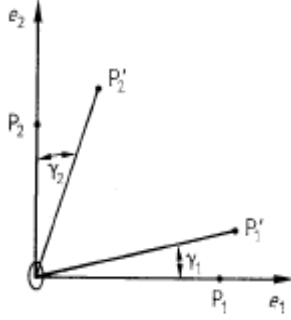
$$\Delta \xi_i = \varepsilon_{ii} \Delta x_i + \frac{d \xi_i}{\Delta x_j} \quad (2.2.1.5)$$

ve, $j \neq i$ dir. Boyuna etkiler,

$$\frac{d \xi_i}{\Delta x_j} = \frac{\Delta l_i}{l_i} \quad (2.2.1.6)$$

Doğrultusunda değişiklik için ifade açıkça yazılabilir. $\varepsilon_{ij} (i \neq j)$ bileşenlerine kesme (shear) denir, çünkü doğrudan hacim elemanın shearını gösterir. e_1 ya da e_3

boyunca koordinat eksenlerinde olan iki nokta P_1 ve P_2 alalım dolayısıyla koordinatlar $(\Delta x_1, 0, 0)$ ve $(0, \Delta x_2, 0)$ olur.



Şekil 2.2.1.4. Kesme (shear) bileşenleri olarak ε_{ij} ($i \neq j$) bileşenlerinin temsili

Bozulma P_1 ve P_2 noktalarını $P_1': \left\{ \left(1 + \frac{d\xi_1}{dx_1}\right) \Delta x_1, \frac{d\xi_2}{dx_1} \Delta x_1, \frac{d\xi_3}{dx_1} \Delta x_1 \right\}$ ve,

$P_2': \left\{ \frac{d\xi_1}{dx_2} \Delta x_2, \left(1 + \frac{d\xi_2}{dx_2}\right) \Delta x_2, \frac{d\xi_3}{dx_2} \Delta x_2 \right\}$ noktalarına taşır. γ_1 ve γ_2 açıları OP_1' ve OP_2'

kısımları ile çevrelenir. e_1 ya da e_2 koordinat eksenleri yaklaşık, $\left(\frac{d\xi_i}{dx_j} \ll 1\right)$ ifadesi

tarafından verilir:

$$\tan \gamma_1 = \frac{d\xi_2}{dx_1} \Delta x_1 / \left(1 + \frac{d\xi_1}{dx_1}\right) \Delta x_1 \approx \frac{d\xi_2}{dx_1} \quad (2.2.1.7)$$

$$\tan \gamma_2 = \frac{d\xi_1}{dx_2} \Delta x_2 / \left(1 + \frac{d\xi_2}{dx_2}\right) \Delta x_2 \approx \frac{d\xi_1}{dx_2} \quad (2.2.1.8)$$

(P_1OP_2) ve $(P_1'OP_2')$ açılarının farklılığı γ_{12} , x_1, x_2 düzleminde kesme (shear) olarak adlandırılır. Açılar yeterince küçükse, tanjantın argumeniyle tanjantı yer değiştirildiğinde,

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 \approx \tan \gamma_1 + \tan \gamma_2 \approx \frac{d\xi_2}{dx_1} + \frac{d\xi_1}{dx_2} = 2\varepsilon_{12} \quad (2.2.1.9)$$

olur; diğer koordinat düzlemleri için aynısı doğrudur ve aslında $\gamma_{ij} \approx 2\varepsilon_{ij}$ dir.

Toplamda üçü enine ve üçü boyuna olmak üzere altı bağımsız tensör bileşen sayısı vardır. Ancak ana eksenlerde, sadece üç boyuna bileşen tensörleri temsil edilir ve ana eksenler doğrultusunda $l_i + \Delta l_i = \Delta x_i' = \Delta x_i + \varepsilon_{ii} \Delta x_i = (1 + \varepsilon_{ii}) \Delta x_i$ dir. Bir

küre için, $\sum_i \frac{(\Delta x_i')^2}{(1+\varepsilon_{ii})^2} = 1$ dir böylece bozulma elipsoittir. Hacimdeki değişiklikler, bozulma ile ilişkilidir ve, $\frac{V'-V}{V} = \frac{\Delta V}{V} \approx \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$ verilir. Burada;

$$V = \Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3 \text{ ve } V' = \Delta x_1' \Delta x_2' \Delta x_3' \quad (2.2.1.10)$$

dir. Ana bileşenlerin hesaplaması değişmez olduğu için, bu bağıntı keyfi referans sistemlerinde geçerlidir [28].

2.2.2. Esneklik

Katılar tamamen rijit değildir ve tüm malzemeler bozulabilir. Eğer zor esneklik sınırı olarak bilinen bir sınırın altındaysa bozulma esnektir yani uygulanan zor ortadan kalktıktan sonra cisim eski haline dönebilir. Eğer zor esneklik sınırının çok üstündeyse bozulma tersinir değildir yani cisim zor ortadan kalktıktan sonra eski haline dönemez. Burada iki tip davranış vardır; malzemeler esneklik sınırına ulaşana kadar ya kırılırlar ya da plastik bozulmaya maruz kalırlar ve şekildeki değişiklik kalıcı olur. Esnekliklerine göre cisimler rijit cisimler, plastik cisimler ve esnek cisimler olarak üçe ayrılırlar.

Esnek cisimler: Cisme uygulanan kuvvet, cisim üzerinde bir değişikliğe neden oluyor, ancak kuvvet ortadan kalktıktan sonra cisim eski haline geliyorsa bu tür cisimlere esnek cisimler denir.

Rijit cisimler: Cisme bir kuvvet uygulandığında cisimde hiçbir değişiklik olmuyorsa, bu tür cisimlere rijit cisimler denir.

Plastik cisimler: Cisme bir kuvvet uygulandığında cisimde değişikliğe neden oluyorsa ve kuvvetin etkisi kalktıktan sonra cisim eski haline dönemiyorsa bu tür cisimlere plastik cisimler denir.

Yukarıda ifade edildiği gibi katıların esneklik özelliklerini açıklamak için zor ve zorlanma kavramları kullanılmıştır [27, 29].

2.2.3. Zor

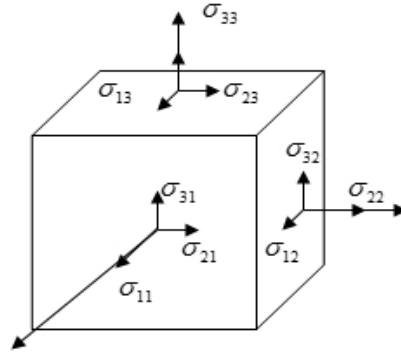
Bir cisme kuvvet uygulandığında cismin hacim elemanı üzerine kuvvetin tamamının etkili olduğunu varsayalım. Hacim elemanı kartezyen referans sistemi

(x, y, z) temel vektörlerine paralel kenarı ile paralel yüzlü olduğunu varsayalım. O zaman dış kuvvetler paralelyüz sınırında etkilidir. Yüzey üzerinde dik ve teğet bileşenlerinde kuvvetleri çözebiliriz. Eğer kuvvetler homojen dağılıyorsa zordan bahsedebiliriz. Zor (σ) birim alan başına uygulanan kuvveti ifade eder.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.2.3.1)$$

Gerilme kuvvetleri pozitif zor anlamına gelir. Zor tensörünün 9 tane bağımsız bileşeni vardır. Bunlar eğer $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ şartı sağlanıyorsa sistem dönme bakımından da dengede olur ve 9 bağımsız bileşen sayısı altıya düşer $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ bileşenlerine zorun dik bileşenleri ve $\sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{23}$ bileşenlerine zorun kesme bileşenleri denir. Zor tensörünün açık bir ifadesi aşağıda verildiği gibidir.

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (2.2.3.2)$$



Şekil 2.2.3.1. Zor tensörünün bileşenleri

2.2.4. Değişik Zor Tensörü Örnekleri

Tek eksenli zor: Ana zorlanmalardan sadece biri sıfırdan farklı ise buna tek eksenli zor denir. Bu durumda

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.2.4.1)$$

elde edilir.

Hidrostatik basınç: Her yandan düzgün olarak sıkıştırılan cismin zor tensörünü bulmak kolaydır. Bu durumda cismin yüzeyinin her birim alanına aynı büyüklüklü bir p basıncı etki eder. Basıncın doğrultusu içeri doğrudur.

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{bmatrix} \quad (2.2.4.2)$$

2.2.5. Zorlanma

Zorlanma, bozulmanın bir ölçüsü olup cismin boyundaki değişimin ilk boyuna oranıdır ve,

$$\varepsilon = \Delta l / l \quad (2.2.5.1)$$

olarak verilir. Zor/zorlanma oranı ise yani $\frac{\sigma}{\varepsilon} = Y$ esneklik demektir. [29]

Esnek bölgede bir katının mekanik özellikleri dört nicelikle açıklanabilir:

Young modülü: Kuvvet uygulandığında zora doğru orantılı ortaya çıkan zorlanmaya esneklik sabiti (Young's modülü) denir. Young modülünün değeri malzemenin karakteristiğini verir.

$$Y = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F l}{A \Delta l} \quad (2.2.5.2)$$

Poisson oranı: Tek eksenli zor durumunda enine zorlanmanın boyuna zorlanmaya negatif oranı olarak tanımlanır. Zor altındaki l_1 , l_2 ve l_3 uzunluğuna sahip bir küp için poisson oranı;

$$\frac{\Delta l_2}{l_2} = \frac{\Delta l_3}{l_3} = -\nu \frac{\Delta l_1}{l_1} \quad (2.2.5.3)$$

dır. Burada ν boyutsuz bir sabit olup Poisson oranıdır. Poisson oranı genellikle 0.5 ten küçük bulunur. Bu ise katıların genellikle gerilme zoru altında hacminin arttığı anlamına gelir.

Kesme (shear) modülü: Bir katı çeşitli yollarla bozulabilir. Kesme zoru uygulandığında esneklik modülüne karşılık katılık modülü G karşılık gelir. Buna kesme modülü denir ve esneklik modülüyle benzer yollarla ifade edilebilir.

$$G = \frac{\tau}{\alpha} \quad (2.2.5.4)$$

Bulk modülü: Uygulanan basınçtaki değişiklikler ve hacimdeki değişikliklerle ifade edilebilir.

$$B_0 = -\Delta P \frac{V}{\Delta V} \quad (2.2.5.5)$$

Buradaki - işareti B_0 (bulk) değerini pozitif yapmak içindir, çünkü artan basınç hacimde azalmaya yol açar böylece kesrin değeri negatif olur. $\kappa = 1/B_0$ ise sıkıştırılabilirliktir.

Eğer tüm katıları izotropik kabul edersek yani tüm katılar her yönde aynı özelliklere sahipse, bu modüller birbirleriyle ilişkilendirilebilir. (2.2.5.6) ve (2.2.5.7) ifadeleri bu ilişkileri betimlemektedir [27].

$$G = \frac{Y}{2(1+\nu)} \quad (2.2.5.6)$$

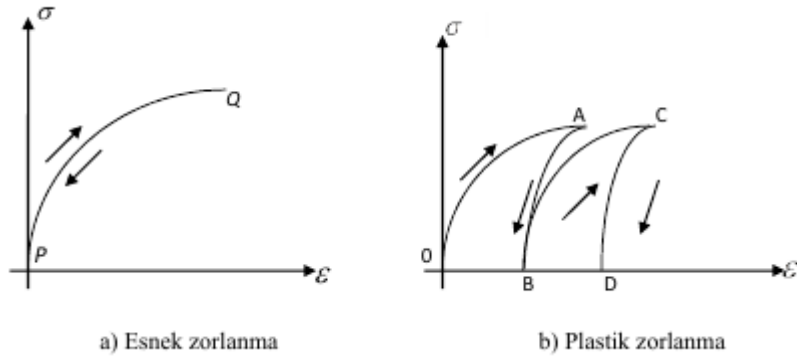
$$B_0 = \frac{Y}{3(1-2\nu)} \quad (2.2.5.7)$$

2.3. BİR BOYUTLU HOOKE YASASI

Bir boyutlu cisim zor etkisinde kalırsa uzar ya da kısalır. Zor, esneklik sınırını aşmayacak kadar küçük olursa zor ortadan kalktığında cisim eski şekline döner. Bu da zorlanmanın tersine işleyebileceğini gösterir. Yeteri kadar küçük zorlar için zorlanmanın büyüklüğü, uygulanan zorun büyüklüğü ile doğru orantılıdır. İzotropik bir tele tek eksenli bir σ germe zoru uygulanırsa, Hooke yasasına göre tel doğrultusunda boyuna bir ε zorlanması oluşur. Zor ile zorlanma tensörlerinin birbirlerine bağlılıkları,

$$\varepsilon = S\sigma \quad \text{ya da} \quad \sigma = C\varepsilon \quad (2.3.1)$$

eşitlikleriyle ifade edilebilir. Bu tensörleri birbirine bağlayan S ve C sabitleridir. C sertlik sabiti olup S yumuşaklık sabitine $C=S^{-1}$ eşitliğiyle bağlıdır. Bu eşitlikten, sertlik ve yumuşaklığın ters orantılı olduğunu yani ikisi arasında bir zıtlık olduğunu söyleyebiliriz. Esnek zorlanmalar için, zor ortadan kalktığında zorlanma da ortadan kalkar, yani cisim eski haline geri döner. Şek. 2.3.1.a'da lineer olmayan bir zor-zorlanma eğrisi görülmektedir.



Şekil 2.3.1. Lineer olmayan zor zorlanma eğrisi

Bu şekle göre, σ zorunun ε zorlanmasının tek-değerli ve lineer olmayan bir fonksiyonu olduğu ve ayrıca zorun uygulanması ve kaldırılması aşamalarında çizilen PQ eğrisinin değişmez kaldığı söylenebilir [29, 52].

2.4. GENELLEŞTİRİLMİŞ HOOKE YASASI

Esnek ortam sabit sıcaklıkta tutulduğunda, σ_{ij} ve ε_{ij} tensörleri arasında birebir,

$$\sigma_{ij} = F_{ij}(\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \dots, \varepsilon_{12}), \quad (i,j=1,2,3) \quad (2.4.1)$$

analitik fonksiyonunun var olduğunu ve ε_{ij} zorlanma bileşenlerinin hepsinin sıfır olduğunda σ_{ij} 'nin de sıfır olduğunu kabul edelim. Son kabul, başlangıçta zorlanmamış durumdaki cisim için zorun da olmadığını sağlama bağlar. (2.4.1) eşitliğindeki F_{ij} fonksiyonu, bir boyutlu hal için ε_{ij} ler cinsinden Taylor serisine açılır ve sadece lineer terimler alınır,

$$\sigma_{ij} = C_{ijmn}\varepsilon_{mn}, \quad (i, j, m, n=1,2,3) \quad (2.4.2)$$

elde edilir. Yine,

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijmn}\sigma_{mn}, \quad (i, j, m, n=1,2,3) \quad (2.4.3)$$

olur. (2.4.3) eşitliğindeki sertlik katsayısı ve (2.4.2) eşitliğindeki yumuşaklık katsayısıdır. Bu katsayılar genel olarak cismin içinde noktadan noktaya değişir ve bu katsayılar esneklik katsayıları da denir. Eğer bu katsayılar cisim içinde sabitse ortamın homojen olduğu söylenir [29].

2.5. ESNEKLİK KATSAYILARI

Zor ve zorlanma tensörleri açık bir şekilde ifade edilirse, esneklik sabitleri dört ranklı tensör olduğu için $3^4=81$ katsayının yazılabileceği görülür.

$$\sigma_{ij} = \sum_{m,n=1}^3 C_{ijmn} \varepsilon_{mn} \quad (2.5.1)$$

i, j, m ve n indisleri 1 ile 3 arasında değişir. Zor tensörü simetrik olduğu için bu 81 katsayının sayısı azaltılabilir.

Sistemin dengede kalabilmesi için σ_{12} zoru σ_{21} zoru ile birlikte uygulanmalıdır ve $C_{ijmn} = C_{ijnm} = C_{jimn} = C_{nmij}$ olduğu için ε_{ijmn} nin en çok 21 tane bileşeni kalır [27, 30].

3. MATERYAL VE METOD

Atomik düzeyde materyallerin fiziksel özellikleri hakkında bilgi sahibi olmanın yeterliliği, bilgisayar gücündeki üst düzey gelişmelerden dolayı oldukça geliştirilmiştir. Bugün lineer olmayan girift eşitlikler kolayca çözülebiliyor ve materyallerin özellikleri başarılı bir şekilde hesaplanabiliyor. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisiyle (DFT) basıncın sebep olduğu faz dönüşümleri çalışlabilmektedir. Bu metotlar, hacim-enerji hesapları ve Serbest Gibbs Enerjisi'nin termodinamik kriteri ile ilgili olup, doğru ve oldukça kesindir. Bununla beraber bu metotlar sadece bilinen yapılar için uygulanabilir. Sabit bir basınçta yapılan *ab initio* hesaplamaları uygulanan dış basınç ve sıcaklığı birbirine bağlar ve enerji, hacim ve entropiyi bu giriş verisine göre verir. Bu bölümde kısaca Hartree, Hartree-Fock ve Born-Oppenheimer yaklaşımı ile kuantum çok cisim problemi verildikten sonra DFT verilmeye çalışılacaktır.

3.1. HARTREE YAKLAŞIMI

Etkileşen elektronlar için hesaplamalar, Schrödinger dalga denklemi çözümleri kullanılarak yapılabilir. Hartree yaklaşımı çok parçacıklı sistemin dalga fonksiyonunu tek parçacık dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazmaya dayanır. En basit yaklaşım, parçacıklar etkileşme halinde değilse çok parçacık dalga fonksiyonları için özel durumlar varsayılabilir. Mesela,

$$\psi^H(\{\vec{r}_i\}) = \phi_1(\vec{r}_1), \phi_2(\vec{r}_2), \dots, \phi_N(\vec{r}_N) \quad (3.1.1)$$

i indisi tüm elektronları kapsar. (3.1.1) ifadesindeki $\phi_i(\vec{r}_i)$ dalga fonksiyonları her bir elektrona ait biri normalize edilmiş tek parçacık dalga fonksiyonudur ve bu Hartree yaklaşımı olarak bilinir. Bu yaklaşımla sistemin toplam enerjisi,

$$E^H = \langle \psi^H | \hat{H} | \psi^H \rangle \quad (3.1.2)$$

$$= \sum_i \left\langle \phi_i \left| \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + V_{ion}(\vec{r}) \right| \phi_i \right\rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j (j \neq i)} \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \quad (3.1.3)$$

ifadesiyle verilir. Varyasyonel argümanları kullanarak, tek parçacık için Hartree denklemlerini elde ederiz:

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\vec{r}) + e^2 \sum_{j \neq i} \left\langle \phi_j \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right| \phi_j \right\rangle \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (3.1.4)$$

(3.1.4) denklemindeki ε_i sabitleri, tek parçacık durumları $\phi_i(\vec{r})$ normalizasyonu dikkate alınarak Langrange çarpanları ile tanımlanmıştır. Her bir orbital $\phi_i(\vec{r})$, tüm diğer orbitallerin $\phi_j(\vec{r}_j)$ 'nin $j \neq i$ olduğu biliniyorsa, tek parçacık Schrödinger denklemi çözümleri ile tanımlanabilir.

En önemli problem gerçekçi çözümlerin nasıl olduğunu tanımlamaktır. Bunun için deneme dalga fonksiyonu olarak seçilen (ϕ), başlangıçta ve öz uyumlu iterasyonun her bir adımında ve ayrıca son durumda da ortogonal olması sağlanır. Bu durumda, tek parçacık gibi görünen bir orbital setine sahip olunur, her bir $\phi_i(\vec{r})$, $V_{ion}(\vec{r})$ iyonik potansiyeline maruz kalmasının yanı sıra elektronlar arasındaki itici Coulomb etkileşmesi yüzünden meydana gelen,

$$V_i^H(\vec{r}) = +e^2 \sum_{j \neq i} \left\langle \phi_j \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right| \phi_j \right\rangle \quad (3.1.5)$$

potansiyeline maruz kalır ve bu Hartree potansiyeli olarak bilinir ve her bir parçacık için farklıdır.

3.2. HARTREE-FOCK YAKLAŞIMI

1930'da Fock tarafından çok parçacıklı sistemler için bir standart yöntem ilk kez uygulandı. Bu yaklaşımda, N tane elektron için N tane dalga fonksiyonu yazmak yerine, bütün etkileşen Hamiltonyen için taban durum enerjisini minimize eden ve tek elektron dalga fonksiyonu içeren bir Slater determinantı kullanıldı. Spin yörünge etkileşmeleri dikkate alınmazsa determinant;

$$\psi^{HF} = \frac{1}{N!^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_1(\vec{r}_3) & \dots \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_3) & \dots \\ \phi_3(\vec{r}_1) & \phi_3(\vec{r}_2) & \phi_3(\vec{r}_3) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots \end{vmatrix} \quad (3.2.1)$$

Hartree-Fock dalga fonksiyonuyla toplam enerji,

$$E^{HF} = \langle \psi^{HF} | \hat{H} | \psi^{HF} \rangle \quad (3.2.2)$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_i \left\langle \phi_i \left| \frac{-\hbar^2 \nabla_r^2}{2m_e} + V_{ion}(\vec{r}) \right| \phi_i \right\rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j(j \neq i)} \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \\
&\quad - \frac{e^2}{2} \sum_{i,j(j \neq i)} \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right| \phi_j \phi_i \right\rangle
\end{aligned} \tag{3.2.3}$$

ve tek parçacık Hartree-Fock denklemleri varyasyonel hesaplamalarla,

$$\begin{aligned}
\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_r^2}{2m_e} + V_{ion}(\vec{r}) + V_i^H(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) - e^2 \sum_{j \neq i} \left\langle \phi_j \left| \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right| \phi_i \right\rangle \phi_j(\vec{r}) \\
= \varepsilon_i \phi_i(\vec{r})
\end{aligned} \tag{3.2.4}$$

şeklinde elde edilir. Bu denklem Hartree denklemiyle karşılaştırıldığında, son terim ilave bir terimdir ve buna değiş tokuş terimi adı verilir. Değiş tokuş terimi, elektronlar arasındaki etkileşimlerden tanımlanır. Tek parçacık ve toplam yoğunluklar sırasıyla,

$$n(\vec{r}) = |\phi_i(\vec{r})|^2 \tag{3.2.5}$$

$$n(\vec{r}) = \sum_i n_i(\vec{r}) \tag{3.2.6}$$

olarak tanımlanır ve Hartree potansiyeli,

$$V_i^H(\vec{r}) = e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{n_j(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' = e^2 \int \frac{n(\vec{r})-n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \tag{3.2.7}$$

halini alır ve şimdi tek parçacık değiş tokuş yoğunluğu,

$$n_i^x(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{j \neq i} \frac{\phi_i(\vec{r}') \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}')}{\phi_i(\vec{r}') \phi_i^*(\vec{r})} \tag{3.2.8}$$

şeklindedir. Buradan tek parçacık Hartree-Fock denklemleri,

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_r^2}{2m_e} + V_{ion}(\vec{r}) + V_i^H(\vec{r}) + V_i^x(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \tag{3.2.9}$$

halini alır ve değiş tokuş potansiyeli Hartree potansiyeline benzetmeyle,

$$V_i^x(\vec{r}) = -e^2 \int \frac{n_i^x(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \tag{3.2.10}$$

tarafından verilir.

Hartree ve değiş tokuş potansiyelleri, Hartree-Fock yaklaşımında elektron-elektron etkileşmesi için verilen aşağıdaki potansiyel, Hartree-Fock yoğunluğunun yardımıyla yazılabilir. Hartree-Fock yoğunluğu şu şekildedir;

$$n_i^{HF}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_j \frac{\phi_i(\vec{r}')\phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r})\phi_j^*(\vec{r}')}{\phi_i(\vec{r}')\phi_i^*(\vec{r})} \quad (3.2.11)$$

ve potansiyel de şu şekildedir.

$$V_i^{HF}(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' - e^2 \int \frac{n_i(\vec{r}') + n_i^x(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (3.2.12)$$

Elektron-elektron etkileşme potansiyeli için ise ifade aşağıdaki gibidir:

$$V_i^{HF}(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}') - n_i^{HF}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (3.2.13)$$

Birinci terim bütün elektronlar için toplam itici Coulomb potansiyelidir. İkinci terim ise farklı durumlar için fermiyonik değiş tokuş etkisidir. Hartree-Fock denklemleri özel durumlar için çözülür mesela potansiyel küresel simetrikse uygulanır [12].

3.3. ÇOK CİSİM PROBLEMİ

Çok elektronlu sistemler için Schrödinger dalga denklemini çözmek oldukça zordur. Schrödinger dalga denklemi,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.3.1)$$

dir, ve \hat{H} toplam enerji işlemcisi çok parçacıklı sistemler için şu şekilde verilir,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.3.2)$$

(3.3.2) denkleminde, birinci ve dördüncü terim çekirdek ve elektron kinetik enerjileri, üçüncü terim elektronlar arasındaki itici etkileşmeler, ikinci terim çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb etkileşmesi ve beşinci terim ise çekirdekler arasındaki itme etkileşimleridir. Yukarıdaki tanımlanmış sistemin taban durum özellikleri Schrödinger dalga denklemi çözümlerinden belirlenir. Bu karmaşık problemi çözmek için bazı yaklaşımlar yapmak gereklidir [39].

3.4. BORN OPPENHEIMER YAKLAŞIMI

Bu yaklaşımda çekirdek elektrondan daha ağır olduğu için çekirdeğin hareketi elektronun hareketinden yavaş olur. Bu durumda, N_e tane elektron hareket etmeyen N_i tane çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülür. Bu yaklaşım göz önünde bulundurulduğunda Hamiltonyendeki dördüncü terim ihmal edilebilir, ve son terim sabit alınabilir. Böylece sistemin Hamiltonyeni şu şekilde verilir;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.4.1)$$

Bu sistem için dalga fonksiyonu elektronik ve çekirdek dalga fonksiyonu olmak üzere şu şekilde verilir,

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \chi(\vec{R}_I) \quad (3.4.2)$$

$\chi(\vec{R}_I)$ çekirdek dalga fonksiyonu ve $\Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_I)$ elektron dalga fonksiyonudur. Kolaylık olması açısından Hamiltonyeni şu şekilde yeniden tanımlanır,

$$H = T_i + T_e + V_{ii} + V_{ee} + V_{ei} \quad (3.4.3)$$

ve Schrödinger denklemi,

$$(T_i + T_e + V_{ii} + V_{ee} + V_{ei}) \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (3.4.4)$$

$$\begin{aligned} (T_i + V_{ii}) \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) + \sum_n \chi_n(\vec{R}_I) (T_e + V_{ee} + V_{ei}) \Psi_{e,n}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \\ = E \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \end{aligned} \quad (3.4.5)$$

olur ve $(T_e + V_{ee} + V_{ei})$ sadece üretilen dalga fonksiyonunun elektronik kısmına etki eder. Sonuç olarak çekirdek ve elektronik öz değer denklemleri

$$\sum_n (T_i + V_{ii} + E_{e,n} - E) \chi_n(\vec{R}_I) \Psi_{e,n}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = 0 \quad (3.4.6)$$

ve,

$$(T_e + V_{ee} + V_{ei}) \Psi_{e,n}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E \Psi_{e,n}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (3.4.7)$$

olarak ayrılabilir. Çekirdek öz değer denklemi $\Psi_{em}^* = \langle em | \vec{r}, \vec{R} \rangle$ ve integral,

$$\begin{aligned} \sum_n \int d\vec{r} \Psi_{em}^*(\vec{r}, \vec{R}) T_i \chi_n(\vec{r}) \Psi_{e,n}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \\ + (V_{ii} + E_{e,m} - E) \chi_n(\vec{R}_I) = 0 \end{aligned} \quad (3.4.8)$$

ile verilir. Matris elemanı $\langle en | V_{ii}(\vec{r}) | em \rangle$ saf cebirsel operatör içerdiği için sadece köşegen elemanları alınır. Ancak, kinetik enerji terimleri köşegen dışındadır. Bunu ifade edersek,

$$\begin{aligned} \sum_i \left\langle em \left| \frac{\vec{p}_i^2}{2M} \right| en \right\rangle = \\ - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_i \int d\vec{r} \Psi_{em}^*(\vec{r}, \vec{R}) \left[(\nabla_{R_i}^2) \chi_n(\vec{R}_I) \right] + \\ 2 \left(\nabla_{R_i} \chi_n(\vec{R}_I) \right) \cdot \nabla_{R_i} + \chi_n(\vec{R}_I) \nabla_{R_i}^2 \Psi_{e,n}(\vec{r}, \vec{R}) \end{aligned} \quad (3.4.9)$$

elde edilir. Kinetik enerji matris ifadesinde son iki terimi ihmal edersek;

$$\sum_n (T_i + V_{ii} + E_{e,n}) \chi_n(\vec{R}_I) = \sum_n E_n \chi_n(\vec{R}_I) \quad (3.4.10)$$

yazılabilir ya da eşiti olarak,

$$(T_i + V_{ii} + E_{e,n}) \chi_n(\vec{R}_I) = E_n \chi_n(\vec{R}_I) \quad (3.4.11)$$

yazılabilir. (3.4.10) ve (3.4.11) denklemleri Born-Oppenheimer yaklaşımının ana hatlarıdır.

Bu yaklaşımda, oluşturulan elektronik dalga fonksiyonu için çözümleri yukarıda verildiği gibi Hartree-Fock yaklaşımı kullanılarak yapılır. Bu yaklaşımda nükleer Schrödinger denklemi çözümleri dönme, titreşim, ve çekirdeklerin dönüşümlerini tanımlar [38].

3.5. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (DFT)

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin temel ilkesi, birbirleri ile etkileşen çok parçacıklı bir sistemin herhangi bir özelliği, sistemin taban durumu yoğunluğu olan $n(\mathbf{r})$ 'nin bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir. DFT, Hohenberg-Khon [31] ve Khon-Sham [32] tarafından geliştirilmiştir. Konumun skaler bir fonksiyonu olan $n(\mathbf{r})$ prensip olarak taban ve tüm uyarılmış durumlar için çok cisim dalga fonksiyonlarındaki tüm bilgiyi içermektedir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi parçacıklar arasındaki etkileşme ve korelasyon etkilerini de içeren pratik ve

kullanışlı, bağımsız parçacık yaklaşımlarının geliştirilmesini de olanaklı kılmıştır [34, 35]. Bu nedenle, malzemelerin elektronik yapısının hesaplanmasında önemli bir araç haline gelmiştir. Ayrıca, moleküllerin ve diğer sonlu sistemlerin nicel olarak incelenmesinde de giderek artan bir öneme sahiptir. Kohn-Sham yaklaşımındaki Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) fonksiyonellerinin kayda değer başarısı malzeme bilimindeki doğru ve pratik metotlar içinde DFT'ye olan ilgiyi arttırmıştır [32]. Kısaca, DFT, temel durumdaki çok parçacıklı problemi tek parçacık problemine dönüştüren, kuantum çok parçacıklar sistemi ile ilgili oldukça basit ve yeterli yaklaşık hesaplamalar sağlar. Bu tez çalışmasında, hesaplamalar temel kuantum mekaniksel ilkelerin kullanıldığı psödö-potansiyel metoduna dayanan DFT yöntemi ile yapılmıştır.

3.5.1. Thomas-Fermi-Dirac Yaklaşımı

Kuantum sistemlerin orijinal Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'ni 1927 yılında Thomas ve Fermi (T-F) öne sürdü. T-F yaklaşımı yeterli doğrulukta olmamasına rağmen, elektronik yapı hesaplamaları için temel sağlamıştır. Orijinal T-F yönteminde sistem elektronlarının kinetik enerjileri, yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak ifade edilir. Hem Thomas hem de Fermi elektronlar arasındaki korelasyonu ihmal etmişti, ancak, Dirac 1930 yılında değiş tokuş ve korelasyon için günümüzde hala kullanılan yerel yoğunluk yaklaşımını ekledi. Bu, $(V_{ext}(\vec{r}))$ gibi bir dış potansiyelde bulunan elektronlar için aşağıdaki gibi verilen bir enerji fonksiyoneline neden olur.

$$E_{TF}[n] = C_1 \int d^3\vec{r} n(\vec{r})^{5/3} + \int d^3\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) + C_2 \int d^3\vec{r} n(\vec{r})^{4/3} + \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (3.5.1.1)$$

Burada birinci terim, yerel yaklaşımda kinetik enerjiyi $C_1 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871$ (atomik birim(au)), üçüncü terim $C_2 = -\frac{3}{4} (\frac{3}{\pi})^{1/3}$ ve son terim ise klasik elektrostatik Hartree enerjisini ifade etmektedir. Taban durum yoğunluğu ve enerji,

$$\int d^3\vec{r} n(\vec{r}) = N \quad (3.5.1.2)$$

ifadesiyle kısıtlanan tüm mümkün $n(\vec{r})$ 'ler için, (3.5.1.1) ifadesindeki $E[n]$ fonksiyonelinin minimize edilmesiyle bulunabilir. Lagrange çarpım yöntemi kullanılarak çözüm bir sınırlandırılmamış minimize fonksiyonla yapılır.

$$\Omega_{TF}[n] = E_{TF}[n] - \mu \left\{ \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) - N \right\} \quad (3.5.1.3)$$

Burada, Lagrange çarpımı μ fermi enerjisidir.

3.5.2. Hohenberg-Kohn Teoremi

Hohenberg-Kohn yaklaşımında yoğunluk fonksiyonel teorisi, çok parçacıklı sistemlerin kesin teorisi olarak formüle edilmiştir. Bu formülasyon, Hamiltonyeni (3.5.2.1)'de verilen ve $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli içinde birbiriyle etkileşen parçacıklar sistemine uygulanır. H-K teoreminin nasıl uygulandığı şekil 3.5.2.1'de verilmiştir.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.5.2.1)$$

Yoğunluk fonksiyonel teorisi Hohenberg-Kohn tarafından ilk olarak iki teorem olarak kanıtlanmıştır. Bunlar aşağıda verildiği gibidir.

$V_{ext}(\vec{r})$	$\stackrel{HK}{\Leftarrow}$	$n_0(\vec{r})$
\downarrow		\uparrow
$\Psi_i(\{\vec{r}\})$	\Rightarrow	$\Psi_0(\{\vec{r}\})$

Şekil 3.5.2.1. Hohenberg-Kohn teoreminin temsili şeması küçük oklar, taban durum yoğunluğu içeren $\Psi_i(\{\vec{r}\})$ sistemlerinin tüm durumlarını tanımlayan $V_{ext}(\vec{r})$ potansiyelinde Schrödinger çözümlerinin genel çözümlerini ifade eder. HK etiketli uzun ok Hohenberg-Kohn teoreminin döngüde tamamlandığını ifade eder.

Teorem 1: $V_{ext}(\vec{r})$ gibi bir dış potansiyel içinde birbirleriyle etkileşen herhangi sistem için, $V_{ext}(\vec{r})$ potansiyeli taban durum elektron yoğunluğu $n_0(\vec{r})$ tarafından doğrudan belirlenir.

Sonuç 1: Böylece, Hamiltonyen tamamen tanımlandığı için, tüm durumlar için çok parçacık dalga fonksiyonları belirlenebilir. Dolayısıyla, sistemin tüm özellikleri verilen bir $n(\vec{r})$ ile tamamen durum yoğunluğuyla belirlenebilir.

Teorem 2: $n(\vec{r})$ yoğunluğu sistemin elektron sayısını doğru olarak temsil edebiliyorsa, bu yoğunluk tarafından hesaplanan toplam enerji ($E[n]$) taban durum enerji seviyesinin gerçek enerji seviyesinden daha düşük olamaz ve taban durum yoğunluğu, ilke olarak sadece yoğunluk içeren varyasyonel yöntem kullanılarak hesaplanabilir.

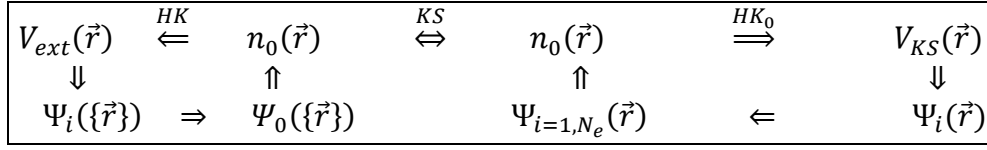
Sonuç 2: $E[n]$ fonksiyoneli tek başına taban durum enerji ve yoğunluğunu hesaplamak için yeterlidir.

Bu varsayımlar, mantıksal sonuçlar sınırı ve teoremlerin temelini anlama alanında, uygulanan sistem için önemli olan çok basit kanıtlardır.

3.5.3. Kohn-Sham Yaklaşımı

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin günümüzde elektronik yapı hesaplamaları için yaygın kullanılması Kohn-Sham yaklaşımından kaynaklanır. Kohn-Sham yaklaşımında gerçek etkileşen sistem, bir yardımcı bağımsız parçacık sistemi ile yer değiştirir ve bu yardımcı sistem daha kolay çözülebilir. Kohn-Sham yaklaşımı geniş moleküler sistemler ve yoğun madde için *ab initio* tahmin çalışmaları yapmak için çok kullanışlı bir yöntemdir.

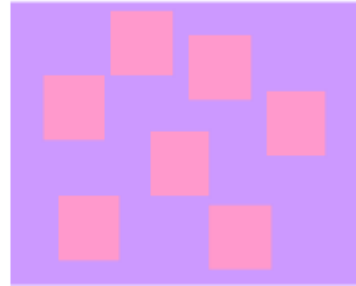
Kohn-Sham yaklaşımı, Hamiltonyeni 3.3.2 denklemi ile verilen ve çözülmesi zor olan birbiriyle etkileşen çok parçacık sistemini, çözülmesi kolay olan bir farklı sistemle değiştirmeye dayanan bir yaklaşımdır. Kohn ve Sham bu yaklaşımında birbiriyle etkileşen orjinal sistemin taban durum yoğunluğunun, birbiriyle etkileşmeyen başka bir sistemdekine eşit olduğunu varsayımlardır. Bu yaklaşım, yoğunluğun değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli de içine alan, tüm çok parçacık terimlerinin çözülmesinin mümkün olduğu birbiriyle etkileşmeyen sistem için bağımsız parçacık denklemlerini mümkün kılar. Bu denklemler çözüldüğünde değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneline yapılmış olan yaklaşıma göre, sınırlanmış bir doğrulukta orjinal birbiriyle etkileşen sistemin taban durum yoğunluğu ve enerjisi hesaplanmış olur.



Şekil 3.5.3.1. Kohn-Sham yaklaşımının temsili şeması; HK_0 ifadesi etkileşme içermeyen probleme uygulanan Hohenberg-Kohn teoremidir. KS etiketli oklar, çok cisim ve bağımsız parçacık sistemleri arasında bağlantıyı sağlar öyle ki, oklar herhangi etkileşen sistemi diğer bir etkileşmeyen sisteme bağlar. Böylece, temelde Kohn-Sham bağımsız parçacık çözümleri bütün çok cisim sisteminin tüm özelliklerini tanımlar.

Kohn-Sham yaklaşımı iki varsayıma dayanır:

1. Asıl sistemin taban durum yoğunluğu, birbiriyle etkileşmeyen parçacıkların oluşturduğu yardımcı sistemin taban durum yoğunluğu ile temsil edilebilir. Buna etkileşmeyen *V-temsalcisi* denir. Bu, gerçek ve yardımcı sistemler arasındaki ilişkinin şekil 3.5.3.1 deki bağıntılara yol açar.
2. Etkileşmeyen sistemin Hamiltonyeni, genel kinetik operatörü ve \vec{r} noktasında spini σ olan bir elektron üzerine etkiyen efektif ve yerel potansiyel (V_{eff})'in toplamı şeklinde yazılır.



Şekil 3.5.3.2. Kohn-Sham teorisinin temsil resmi, solda etkileşen gerçek sistem (gerçek potansiyel) ve sağda etkileşmeyen hayali sistem(etkin potansiyel).

Asıl hesaplamalar, yardımcı Hamiltonyen tarafından tanımlanan bağımsız parçacık sisteminde gerçekleştirilir.

$$\hat{H}_{aux}^{\sigma} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{\sigma}(\vec{r}) \quad (3.5.3.1)$$

Yardımcı sistemin yoğunluğu,

$$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} n(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (3.5.3.2)$$

Bağımsız parçacık T_s kinetik enerjisi ise,

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \langle \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\nabla \psi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (3.5.3.3)$$

ile verilir ve elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ olan klasik Coulomb etkileşme enerjisi,

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (3.5.3.4)$$

ile verilir.

Birbiriyle etkileşen gerçek bir sistem için Kohn-Sham yaklaşımı, taban durum enerji fonksiyonelleri için Hohenberg-Kohn ifadelerini denklem 3.5.3.5 şeklinde yeniden yazmaktır.

$$E_{KS} = T_s[n] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n] \quad (3.5.3.5)$$

Burada, $V_{ext}(\vec{r})$ çekirdek ve diğer dış alanlar yüzünden oluşan dış potansiyeldir ve E_{II} çekirdekler arasındaki itici etkileşmelerdir.

Bağımsız parçacık, T_s kinetik enerjisi orbitallerin bir fonksiyoneli olarak açıkça verilir. Değiş-tokuş ve korelasyonun tüm çok parçacık etkileri değiş-korelasyon enerjisi E_{xc} olarak ifade edilir.

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - (T_s[n] + E_{Hartree}[n]) \quad (3.5.3.6)$$

veya daha açık olarak,

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (3.5.3.7)$$

Eğer E_{xc} (3.5.3.7) ile tanımlanırsa bağımsız parçacıklar için Kohn-Sham denklemleri çözümü ile çok cisim elektron problemi çözülebilir ve buradan taban durum enerjisini hesaplanabilir. Dolayısıyla, Kohn-Sham yöntemi, çok cisim elektron sistemlerinin taban durum özelliklerini hesaplamaya uygun bir yaklaşım sağlar [36, 39].

3.6. DEĞİŞ-TOKUŞ VE KORELASYON İÇİN FONKSİYONELLER

Yoğunluk fonksiyonel teorisi, kullanılan fonksiyonellere yapılan yaklaşıklıkların pratik ve kullanışlı olmasından dolayı elektronik yapı hesaplamalarında günümüzün en çok kullanılan metodudur. Kohn-Sham yaklaşımındaki en önemli nicelik yoğunluğun fonksiyoneli olarak ifade edilen $E_{xc}[n]$ değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Bununla ilgili uygun yaklaşık fonksiyonellerden en önemlileri, yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)'dır.

Daha öncede bahsedildiği gibi, Kohn-Sham yaklaşımının dahice olmasını iki kat artıran varsayımlardan birincisi, birbiriyle etkileşen çok parçacık probleminin çözümünü mümkün kılan yardımcı bir sistemde bağımsız parçacık denklemlerine izin vermesidir. Bu denklemler (3.6.1) ve (3.6.2) ile verilir. İkincisi ve belki de en önemlisi, ayrı ayrı yazılabilen bağımsız parçacık kinetik enerji kısmı, uzun erimli Hartree terimi ve geriye kalan değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli (E_{xc}) yoğunluğun yerel yada yaklaşık yerel fonksiyoneli olarak ifade edilebilmesidir.

$$(H_{KS}^{\sigma} - \varepsilon_i^{\sigma})\psi_i^{\sigma}(\vec{r}) = 0 \quad (3.6.1)$$

Burada, ε_i özdeğerlerdir ve H_{ks} etkin Hamiltonyendir.

$$\begin{aligned} V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) &= V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r},\sigma)} + \frac{\delta}{\delta n(\vec{r},\sigma)} \\ &= V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}\vec{r} + V_{xc}\vec{r} \end{aligned} \quad (3.6.2)$$

Elektronik yapının toplam enerjisine birçok katkı vardır. Elektronik yapının toplam enerjisi,

$$E_{Tot}[n] = T_R + V_{ext} + E_H + E_x + E_c \quad (3.6.3)$$

olarak yazılabilir ve bunlar etkileşme olmayan kinetik enerji T_R , klasik elektron-elektron etkileşmesi ya da Hartree terimi E_H , dış potansiyel altında elektronların etkileşme terimi V_{ext} , değiş tokuş enerjisi E_x ve korelasyon terimi E_c 'dir. İkinci ve üçüncü terimler açık olarak elektron yoğunluk fonksiyonlarıdır. Birinci ve dördüncü terimler etkileşmeyen orbitallerin fonksiyonları olarak bilinirler ve sırasıyla yoğunluk fonksiyoneli olarak bilinemezler. Son terim olan E_c ise büyük bir

bilinmezdir. Korelasyon enerjisi elektron-elektron arasındaki, Coulomb etkileşmelerinden kaynaklanır ve bu dikkate alınması gereken bir durumdur. DFT'nin asıl problemi, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini tam olarak bilememesinden kaynaklanır ve halen DFT'nin gelişmesinde rol oynamaktadır. Değiş tokuş enerjisi Dirac (1930) tarafından aşağıdaki şekilde verilir.

$$\epsilon_x^\rho = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} = -\frac{0.458}{r_s} \text{ au} \quad (3.6.4)$$

Burada, $r_s = \left(3/4\pi\rho\right)^{1/3}$ atomik birimde elektronlar arası mesafedir.

Korelasyon enerjisini hesaplamak için doğal başlangıç noktalardan birisi metaller için kolaylaştırılmış model olan homojen gazdır. Korelasyon enerjisi için en doğru sonuçlar Ceperley ve Alder [40] ikilisinin yaptığı Monte Carlo hesaplarına dayanır. Korelasyon fonksiyoneli spin polarize ve spin polarize olmamış homojen elektron gaz için Perdew ve Zunger [52] tarafından parametrelerle ifade edilmiştir ve nümerik doğruluk içinde kesindir. Korelasyon enerji fonksiyoneli aşağıda verildiği gibidir.

$$\epsilon_C^{PZ} [n] = \begin{cases} A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s, & r_s \leq 1, \\ \frac{\gamma}{(1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s)} & r_s > 1. \end{cases} \quad (3.6.5)$$

Misawa (1955) tamamen polarize gaz için, $A^P=0.01555$ ve $B^P=-0.0269$ elde etti. Geriye kalan katsayıları Ceperley ve Alder Kuantum Monte Carlo (QMC) hesaplarından, polarize olmamış gaz için $C^U=0.002$ ve $D^U=-0.0116$ ve polarize gaz için $C^P=0.0007$ ve $D^P=-0.0048$ elde etti.

Düşük yoğunluklarda Perdew ve Zunger, Ceperley-Alder sonuçlarına Padé yaklaşımı (1890 Padé, H.) uygulayarak polarize olmamış gaz için, $\gamma^U = -0.1423$, $\beta_1^U = 1.0529$, $\beta_2^U = 0.3334$ ve polarize gaz için $\gamma^P = -0.0843$, $\beta_1^P = 1.3981$, $\beta_2^P = 0.2611$ olarak hesapladı [37].

3.6.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA), değiş tokuş ve korelasyon enerjisi hesaplaması için uzun süredir yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Kohn-Sham katıların homojen elektron gaz limitine yakın bir sistem gibi alınabileceğininde göz önünde bulundurarak, değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinin yerel karaktere sahip olmasından dolayı yerel yoğunluk yaklaşımını öne sürmüşlerdir. LDA, homojen olmayan genel sistem yerine yerelleşmiş homojen gaz bağıntıları kullanır ve bu da DFT'yi doğru hesaplamalar yapan bir yaklaşım haline getirir. Bu durumda değiş-tokuş korelasyon enerjisi, tüm uzay üzerinden bir homojen elektron gaz içerisindeki elektron yoğunluğu ve her noktadaki değiş-tokuş korelasyon enerji yoğunluğu üzerinden integraline eşittir.

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.6.1.1)$$

olarak verilir ve burada $\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ parçacık başına değiş-tokuş korelasyon enerjisi olup homojen gaz ile yer değiştirir. Yukarıda E_{xc}^{LDA} için hesaplamaların nasıl yapıldığı verilmiştir.

Katılar içinde yoğunluğun yavaş değişmesi yüzünden LDA iyi bir yaklaşımdır ama gerçek sistemlerle birebir örtüşmez [37, 39, 52].

3.6.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)

Kohn-Sham tarafından önerilmiş ve Herman ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu yaklaşımda LDA üzerine boyutsuz bir nicelik olan yoğunluk gradyenti $|\nabla n(\vec{r})|$ eklenir.

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int F_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.6.2.1)$$

Bu fonksiyonel LDA üzerine eklenerek yeni bir fonksiyonel elde edilir.

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.6.2.2)$$

Değiş tokuş ve korelasyon enerjisinin düşük dereceli yaklaşımı olarak bilinir, ancak gradyent genişlemesi LDA üzerine tutarlı bir ilerlemeye yol açmaz. Hesaplama kurallarını ve diğer ilişki koşullarını ihlal eder ve sıklıkla en kötü sonuçlara yol açar. Temel problem, gerçek malzemelerde gradyentlerin çok büyük

olması ve açılımın kırılmasıdır. GGA istenilen özellikleri korumak için büyük gradyentli davranışları değiştirmek üzere fonksiyonlar için çeşitli çözümler üretir [37, 39, 52, 53].

3.7. SIESTA METOD

Siesta kelimesi, binlerce atomun elektronik simülasyonları için İspanyol inisiyatifi anlamına gelen “Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms” ifadesindeki kelimelerin baş harflerinden oluşur. Katı ve moleküllerin dinamik ve elektronik yapı hesaplamalarını yapabilen bir *ab-initio* metottur [46].

Bu program, DFT tabanlı olup LDA ya da GGA yaklaşımında standart öz-uyumlu Kohn–Sham denklemini, basis setler ve norm-korunumlu psödopotansiyellerle kombine bir şekilde kullanır. Siesta ile moleküler dinamik, bant yapısı, durum yoğunluğu, yük yoğunluğu gibi hesaplamalar yapılabilir. Siestanın çalışması için FDF (flexible data format) uzantılı bir dosya gereklidir. Bu dosya içinde atomik hücre parametreleri, atomik konumlar, *ab initio* hesaplamalar için gerekli diğer şartlar bulunur. Moleküler dinamik hesaplamaları için bu dosyada yer alabilecek farklı seçenekler vardır. Bunlar aşağıdaki gibidir.

Optimizasyon yöntemleri:

- Parrinello-Rahman (Basınç Kontrolü)
- CG (Koordinat Optimizasyonu)
- Verlet (Standart Verlet Algoritması)
- Nose (Sıcaklık Kontrolü)
- NoseParrinelloRahman (Sıcaklık ve Basınç Kontrolü)

3.7.1. XC Functional ve XC Author

LDA ya da GGA seçilebilir. DFT'nin probleminin değiş-tokuş korelasyon enerjisini bilmemekten kaynaklandığı daha önce bahsedildi. LDA yaklaşımında Ceperley-Alder ikilisi korelasyon enerjisini nümerik olarak hesaplamıştır. GGA yaklaşımında ise Perdew-Burke-Enzernof adlı kişiler çalışmalar yapmıştır. Burada

XC Author seçimi ise LDA için CA (Ceperley-Alder) ya da GGA için PBE (Perdew-Burke-Enzerhnof) alınabilir [46-49].

3.7.2. Basis setler

Pratikte, elektronik problem çözümleri ya DFT ile ya da Hartree-Fock yaklaşımı ile bir orbitalin matematiksel temsilinin seçimine bağlıdır. Gerçek uzayda üç boyutlu bir ızgarada (grid) üzerinde orbitallerin temsillerini oluşturmak mümkündür. Kısmi diferansiyel denklemleri belirli yaklaşımlarla çözümlenerek bu temsiller elde edilebilir.

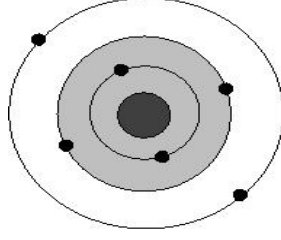
Fireball basis sets (Sankey-type orbital): Atomik problemin çözümleri olarak, basis fonksiyonları üretmek dikkat çeken bir çalışmadır, fakat ek kısıtlamalarla bazı yerleşmiş yarıçaplar ötesinde kesin olarak sıfır olmalıdır [51]. Bu, fireball basis setidir. Bu yaklaşım orijinal olarak kendi içinde tutarlı olmayan hesaplamalar için tasavvur edilmesine rağmen, kendi içinde tutarlı Siesta DFT kodu için uyarlandı (Solar ve ark. 2002). Ek olarak Siesta bir psödö-potansiyel kodu olduğu için basis fonksiyonları bir psödö-atomik problem çözümleri için seçilebilir.

Atomik orbital başına tek basis fonksiyonu kullanılıyorsa, buna single- ξ (SZ) basis set denir. SZ basis setleri izole sistemler için önemli ölçüde doğrudur fakat moleküler sistemler için yeterli ölçüde esnek değildir. Eğer sadece orbital başına ek bir atom dikkate alınıyorsa, bir double- ξ (DZ) basis set oluşur. Polarize durumlar dikkate alınır, basis setler DZP (double- ξ polarize) ya da SZP (single- ξ polarize) seçilebilir [37, 48, 49].

3.7.3. Psödö-Potansiyel Yöntem

Bu yöntemin temel unsurları, ilk olarak 1966 yılında Harrison tarafından yazılan kitapta ve 1970 yılında Cohen ve Heine ikilisinin ortak çalışması olan bir araştırma makalesinde yayımlandı. Bir atom, çekirdek, kor elektronları ve değerlik (valance) elektronları olmak üzere üç kısımdan oluşan bir sistem olarak düşünülebilir. Kor elektronları dolu orbitalleri temsil etmektedir ve kor elektronları çekirdek çevresinde yerleşmiştir. Kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir kristal düşünelim. Böyle bir sistemdeki kor elektronları dalga fonksiyonları ile değerlik elektronları dalga fonksiyonlarının ortogonal olduğunu

kabul edelim. Psödö-Potansiyel yaklaşımına göre böyle bir kristalin elektronik olarak belirlenmesinde değerlik elektronları etkili olurken kor elektronları hiç rol oynamaz.



Şekil 3.5.4.1. Kor ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir sistem; koyu bölge kor bölgesini temsil eder.

Bu sistem için Schrödinger dalga denklemini yazarsak;

$$[\hat{H} + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|] |\varphi_v\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v\rangle, \quad (3.6.3.1)$$

burada, $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ ve $\hat{V} = \left(\frac{Z_c}{r} \right) \hat{I}$ saf çekirdek potansiyelidir ve \hat{I} tanımlı bir işlemcidir. Bu ifade, orijinal Hamiltonyenin özdeğerleri ile bir psödö-Hamiltonyen yapmanın mümkün olduğunu gösterir ve şu şekilde verilir.

$$\hat{H}_{PS} = \hat{H} + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c| \quad (3.6.3.2)$$

İlişkin potansiyel ise,

$$\hat{V}_{PS} = \frac{Z_c}{r} \hat{I} + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c| \quad (3.6.3.3)$$

dır. Bu son ifadeye psödö-potansiyel denir ve zayıf etkili bir potansiyeldir. Açıkça, bu potansiyel farklı açısız momentum dalga fonksiyonları üzerinde etkilidir. Bu tip psödö-potansiyelin en genel hali ise şu şekildedir.

$$\hat{V}_{PS}(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l v_{PS}^l(\vec{r}) |lm\rangle\langle lm| = \sum_{l=0}^{\infty} v_{PS}^l(\vec{r}) \hat{P}_l \quad (3.6.3.4)$$

Burada $|lm\rangle\langle lm| = Y_{l,m}(\theta, \phi)$ küresel harmonikler, $v_{PS}^l(\vec{r})$ ise açısız momentumun l bileşenine karşılık gelen psödö-potansiyel ve $\hat{P}_l = \sum_{m=-l}^l |lm\rangle\langle lm|$ 1. açısız momentum uzayında projeksiyon operatörüdür. (3.6.3.4) ifadesinin anlamı, v_{PS}^l elektron dalga fonksiyonunu etkilediğinde \hat{P}_l işlemcisi dalga fonksiyonunun farklı açısız bileşenleri için seçilir. Tüm açısız bileşenlerin katkıları, toplam psödö-

potansiyel katkılarına eklenir. Bu çeşit psödö-potansiyeller genellikle yerel olmayan psödö-potansiyel olarak adlandırılır [37].

3.7.3.1. Norm-Korunumlu psödö-potansiyel

Psödö-potansiyeller atomlar üzerinden, *ab initio* hesaplamalar için üretilirler. Norm-korunumlu psödö-potansiyeller, psödö-potansiyeller içerisinde özel bir yere sahiptir ve psödö-potansiyel uygulamasını basitleştirmelerinin yanı sıra doğru ve ulaşılabilir hesaplamalar yaparlar. Norm-Conserving psödö-potansiyelin başlangıç noktası Harmann, Schluter ve Chiang (HSC) tarafından *ab initio* modelle uyumlu bir şekilde verildi [37]. Norm-korunum koşulları şu şekildedir:

- Tüm elektron ve psödö değerlik özdeğerleri seçilmiş atomik referans konfigürasyonla uyumlu olmalıdır.
- Tüm elektron ve psödö değerlik dalga fonksiyonları kor yarıçapı, R_c 'nin dışında uyumlu olmalıdır.
- R_c içinde integre edilmiş yükler her bir dalga fonksiyonu ile uyumlu olmalıdır.
- Tüm elektronların logaritmik türevleri ve psödö dalga fonksiyonları R_c 'de uyumlu olmalıdır [39].

Siesta norm-Conserving Trouller-Martins [42] psödö-potansiyellerini kullanır. Trouller-Martins psödo-potansiyel düzlem dalga yakınsaklığı boyunca kendi yöntemleriyle en zayıf Norm-Conserving psödö-potansiyelleri Kerker'in şemasını (1981) genişleterek elde ettiler ve kesme yarıçapı içinde dalga fonksiyonunun aşağıdaki analitik formunu önerdiler;

$$R'_{TM}(r) = r' \exp(\rho(r)) \quad (3.7.3.1.1)$$

burada $\rho(r) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i$ dir. Küçük r ler için r' nin davranışı, başlangıçtaki tekillik ile güçlü kor pesödö-potansiyelinden kaçınmayı içerir. Onlar, başlangıçtaki ilginç değerlerin türevlerine bağlı psödö-potansiyellerin çok sayıda dalga davranışının asimptotik olduğunun farkına vardı.

Siesta psödö-potansiyelleri test ettikten sonra kullanılmalıdır. Psödö-potansiyel üretmek için Siesta içerisindeki atom programı kullanılabilir.

İyonlarla elektronlar arasındaki etkileşme, Kleinmann-Bylander (KB) [43, 44] formundaki norm koruyucu psödö-potansiyeller ile verilir. Kleinmann-Bylander tamamen yerel olmayan ayrılabilir psödö-potansiyellerin bir formunu geliştirdi. Onlar,

$$|\phi_{KB}^{lm}\rangle = |\Delta V_{PS}^l \phi_{PS}^{lm}\rangle \quad (3.7.3.1.2)$$

öne sürdü. ΔV_{sep}^l operatörünü referans psödö-daga fonksiyonu olan $|\phi_{PS}^{lm}\rangle$ uygulamasıyla, istenilen özelliğin basitçe elde edilebileceğini kanıtladılar. KB-projektörü,

$$|\Delta V_{KB}^l\rangle = \sum_{m=-l}^l |E_{KB}^{lm}\rangle |\phi_{KB}^{lm}\rangle \langle \phi_{KB}^{lm}| \quad (3.7.3.1.3)$$

dır. Burada,

$$|\phi_{KB}^{lm}\rangle = \frac{|\phi_{KB}^{lm}\rangle}{|\phi_{KB}^{lm}\rangle \langle \phi_{KB}^{lm}|} \quad (3.7.3.1.4)$$

normalize edilmiş projeksiyon fonksiyonudur. E_{KB}^{lm} ,

$$\alpha_{lm} = \langle \phi_{PS}^{lm} | \Delta V_{PS}^l | \phi_{PS}^{lm} \rangle^{-l} \quad (3.7.3.1.5)$$

olmak üzere,

$$E_{KB}^{lm} = \alpha_{lm} \langle \phi_{PS}^{lm} | (\Delta V_{PS}^l)^2 | \phi_{PS}^{lm} \rangle \quad (3.7.3.1.6)$$

ile verilir [37, 48, 49].

Bu çalışma için programda, değiş-tokuş korelasyon enerjisi için Perdew-Zunger düzenlemesinin yapıldığı Ceperley-Alder [40] fonksiyonelinin kullanıldığı yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) seçilmiştir. Baz seti olarak atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ve Norm-Korunumlu Troullier- Martins psödö-potansiyelleri [42] kullanılmıştır. Double-Zeta Plus (DZP) polarize nümerik temel seti seçilmiştir. Elektron yoğunluğunu, psödö-potansiyellerin yerel kısmını, Hartree ve değiş-tokuş korelasyon potansiyelini temsil etmek için düzlem-dalga kesilimi 150 Ry olan bir düzgün örgü kullanılmıştır. Periyodik sınır koşullarının kullanıldığı simülasyon hücresi 108 atom içermektedir. Brillouin bölgesi integrasyonu için Γ -noktası şekillenimi kullanılmıştır. Basınç, Koordinat Optimizasyonu (Conjugate-Gradient, CG) metoduyla uygulanmıştır. CG metodunda sistem kuvvet

toleransına göre dengelenir. Sistem ilk olarak, sıfır basınçta dengelenmiştir ve sonra basınç 50 GPa'lık artışlarla aşamalı olarak arttırılmıştır. Simülasyon programında uygulanan basınç değerleri 50 GPa, 100 GPa, 150 GPa, . . . ,500 GPa şeklindedir. Uygulanan her basınç değeri için örgü vektörleri, stres toleransının 0.5 GPa' dan küçük ve maksimum atomik kuvvetin $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$ ' dan küçük oluncaya kadar, yapının denge hacmine ve en düşük enerji değerine ulaşması için yapısal olarak duruluncaya kadar optimize edilmiştir. Enerji-hacim hesaplamalarında, $\alpha - Li_3N$ (P6/mmm) uzay grubuna sahip hekzagonal ve yüksek basınç kristal yapısının $\gamma-Li_3N$ (Fm $\bar{3}m$) birim hücreleri alındı. Brillouin bölgesi integrasyonu, $\beta-Li_3N$ ve yüksek basınç fazları için Monkhorst ve Pack [45] yaklaşımıyla $\alpha - Li_3N$ ve $\gamma-Li_3N$ yapıları için sırasıyla otomatik oluşturulan $8 \times 8 \times 6$ ve $6 \times 6 \times 6$ k-noktaları örgüleri ile hesaplanmıştır. Faz geçişi boyunca bir ara durumu tanımlamak için verilen bir yapının atomik konumu, hücre parametreleri ve uzay grubu hakkında detaylı bilgi sağlayan KPLOT programı [33] kullanılarak bulunur. Bu çalışmada $\alpha - Li_3N$ yapısına basınç kademeli olarak etki ettirilerek $\gamma-Li_3N$ (Fm $\bar{3}m$) yapısına nasıl geçtiği araştırılmış ve diğer fiziksel parametreleri tespit edilmeye çalışılmıştır.

3.8. YAPISAL FAZ GEÇİŞLERİ

Basınç, sıcaklık gibi önemli bir termodinamik parametredir. Aslında atomlar arası ve moleküller arası mesafeleri azaltmak için fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemler basınçla sıcaklıktan daha geniş bir aralıkta sıkıştırılabilirler. Yüksek basınç altında yapılan bilimsel araştırmalar bizim, organik ve inorganik maddelerin atomik ve moleküler etkileşimleri hakkındaki temel anlayışımızı değiştirmiş ve ortam koşullarında malzemelerin özelliklerinde yeni anlayışlar sağlamıştır. Basınç ya da sıcaklığın değişmesiyle bir kristal yapıdan başka bir kristal yapıya geçiş, kristaller için genel olarak bilinen bir olgudur. Faz geçişleri birçok katıda, fiziksel özelliklerinin mesela, elektriksel, manyetik, termal özelliklerinin değişmesine sebep olur. Bilinen en basit faz geçiş örneğin suyun 0°C 'de donması yani akışkanlık özelliğini kaybetmesidir. Mesela hidrojen ya da xenon yüksek basınçlarda metalik olurlar ya da bir mıknatısı Curie sıcaklığına (*demir mıknatısı için* $T_c = 770^\circ\text{C}$) kadar ısıtılırsa mıknatıslanma özelliğini kaybeder. Su 0°C altında aşırı soğutabilir fakat bir mıknatısı Curie sıcaklığı yukarısında ısıtılamaz. Bu farklılık, aşağıda

gösterileceği gibi birinci ya da daha yüksek dereceli faz geçişlerinin arasındaki farkı ortaya koyar [54-57].

Faz geçişleri, akademik ilgi çekmesinin yanı sıra teknoloji açısından da önemli bir yere sahiptir. Faz geçiş çalışmaları katı hal fiziğinin başlıca ilgi alanı olmasına rağmen farklı disiplinlerde de ilgi çekici özelliklerinden dolayı çalışılmaktadır.

Faz geçişi olduğunda kristal malzemenin bileşimi değişmemesine karşın atomik dizilimi, bağ uzunlukları gibi özelliklerinde değişimler olur ve sonuçta başlangıçtaki malzeme ile bileşimi aynı fakat fiziksel olarak yeni bir malzeme ortaya çıkar.

Faz geçişleri;

- Düzenli düzensiz geçişler (Order-Disorder Transition)
- Martensite geçişler
- Ferroelektrik geçişler
- Manyetik geçişler
- Yarı iletken metal geçişler

olarak sınıflandırılabilir [60].

3.8.1. Termodinamik

Termodinamik ışığında, bir sistem en kararlı olduğu durumda dengededir ve bu durum serbest enerjisinin en düşük olduğu duruma karşılık gelir. Helmholtz Serbest enerjisi,

$$F = E - TS \quad (3.8.1.1)$$

dir. Burada E sistemin iç enerjisi, T sıcaklık, S ise entropidir. Entropi düzensizliğin bir ölçüsüdür. Sıcaklık 0°C olduğunda Helmholtz enerjisinin iç enerjiye eşit olacağı görülebilir. Sabit basınç ve sıcaklık altında meydana gelen faz geçişleri için bir sistemin kararlılığı Gibbs serbest enerjisiyle verilir. Bir sistemin Gibbs serbest enerjisi;

$$G = H - TS \quad (3.8.1.2)$$

ile verilir burada H entalpi, T mutlak sıcaklık ve S ise entropidir. Entalpi sistemin içerdiği ısı miktarıdır ve

$$H = E + PV \quad (3.8.1.3)$$

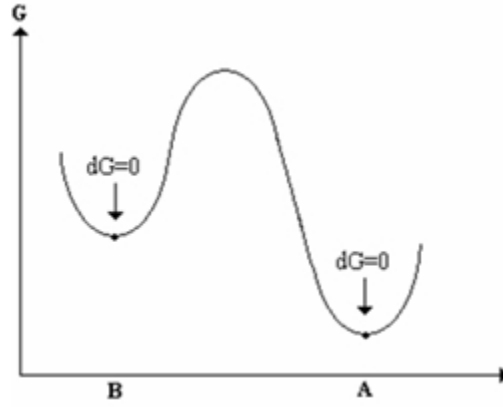
ile verilir. Burada E sistemin iç enerjisi, P basınç ve V ise hacimdir. Entalpi biliniyorsa tüm durum nicelikleri kısmi türevler ile bulunabilir. Herhangi sistem için entalpi hesaplanabilir, fakat basıncın sabit olduğu durumlar için daha uygundur [27, 58, 59].

Sistemin iç enerjisi, atomların potansiyel ve kinetik enerjilerinden kaynaklanır. Sistemde bir dönüşüm ya da reaksiyon meydana gelirse, emilen ya da salınan ısı sistemin iç enerjisinde değişikliklere sebep olacaktır. Bu ısıya gizli ısı (latent heat) denilmektedir ve faz geçişi olduğunda yeni oluşan kristalde atomları düzenlemek için gereklidir. Ayrıca, iç enerjideki değişim hacim değişikliğiyle ilişkilidir. Bu durumda ise basınç $P = -\frac{dE_{tot}}{dV}$ ifadesiyle hesaplanabilir. Sistem sabit basınç altındayken PV teriminin değişmesi entalpide değişikliğe sebep olur. Sistem Gibbs serbest enerjisinin mümkün olduğu en düşük değere sahip olursa, kararlı dengede olacaktır. Matematiksel olarak;

$$dG = 0 \quad (3.8.1.4)$$

olmalıdır. Düşük sıcaklıklarda katı fazları, güçlü atomik bağlara sahip olduğu için daha kararlıdır ve en düşük iç enerjiye sahiptir. Ancak, yüksek sıcaklıklarda $-TS$ terimi baskındır ve atom hareketinin serbestliği artacağı için sıvı ve gazlar daha kararlı olacaktır. Basınç değişikliği dikkate alınırsa, küçük hacimli fazlar yüksek basınç açısından daha uygun olur.

Belirli bir sistem için serbest enerji konfigürasyonları değerlendirilirse, sistemin kararlı denge konfigürasyonu en düşük serbest enerjiye sahip olur. Şekil 3.8.1.1'de görülen A konfigürasyonu gibi farklı atomik konfigürasyonlar için Gibbs serbest enerjisinin değişimi, kararlı dengededir ve bu noktada atom konumlarının küçük değişimleri G serbest enerjisini önemli ölçüde etkilemez. B konfigürasyonu ise en düşük değere sahip olmamasına rağmen, bölgesel minimum enerjiye sahiptir.



Şekil 3.8.1.1. Atomik düzenlenmeye bağlı olarak Gibbs serbest enerjisinin değişimi [54].

$dG \neq 0$ olan ara durumlar için sistem kararsızdır. Gibbs serbest enerjisi azaldığında herhangi bir dönüşüm mümkündür. Böylece, herhangi faz dönüşüm kriteri gerekliliği;

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (3.8.1.5)$$

ile verilir. Burada G_1 başlangıç ve G_2 son durumdur. Dönüşüm doğrudan kararlı denge durumuna geçemez fakat, yarı kararlı durumlardan geçerek kararlı denge durumuna ulaşabilir.

Faz geçişleri için Gibbs serbest enerjisi $G = H - TS$, hesaplanabilir fakat teorik hesaplamalar mutlak sıfır sıcaklığı kabul edilerek yapıldığı için Gibbs serbest enerjisi, entalpi $H = E + PV$ ye eşit alınabilir. Faz geçişi gerçekleştiği sırada örgü entalpileri eşit olmaya başlar ve entalpiler eşit olduğu andaki basınç değeri bize geçiş basıncını verir. Her iki fazın Gibbs serbest enerjisi farkları ΔG 'nin basınca karşı elde edilen grafiğin basınç eksenini kestiği nokta faz geçiş basıncını verir [54].

3.8.2. Faz Geçişlerinin Sınıflandırılması

Faz geçişi boyunca, denge sıcaklığında katıların serbest enerjisi sürekli kalır; fakat entropi (S), hacim (V), ısı kapasitesi (c_p), termal genleşme (α), ve sıkıştırılabilirlik (κ) gibi termodinamik nicelikler süreksizlik gösterir. Gibbs serbest enerjisinin türevlerine bağlı olarak, faz geçişinin doğası belirlenebilir. Gibbs serbest enerjisinin birinci türevleri süreksizlik gösteriyorsa, faz geçişi birinci derecedendir;

aynı zamanda basınç-hacim eğrisinde de süreksizlik görülür. Gibbs serbest enerjisinin ikinci ya da daha yüksek dereceden türevleri süreksizlik gösteriyorsa faz geçişi iki ya da daha yüksek derecedendir. Böyle geçişlerde basınç-hacim eğrisinde süreksizlik görülmez. Böyle bir sınıflandırma Ehrenfest tarafından yapılmıştır. Sabit basınç ve sıcaklık altında Gibbs serbest enerjisinin birinci türevleri;

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -S \quad (3.8.1.6)$$

$$\left(\frac{dG}{dP}\right)_T = V \quad (3.8.1.7)$$

dir. Değişen sıcaklıklarda farklı basınç değerleri için verilen faz α ve faz β için Gibbs serbest enerjileri;

$$dG^\alpha = V^\alpha dP + S^\alpha dT \quad (3.8.1.8)$$

$$dG^\beta = V^\beta dP + S^\beta dT \quad (3.8.1.9)$$

olarak verilebilir. Eğer faz α ve faz β dengede ise $G^\alpha = G^\beta$ olacaktır, dolayısıyla bu durumda;

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (3.8.1.10)$$

olur. Diğer taraftan bu iki faz artan basınçla dengeleniyorsa Gibbs serbest enerjileri için;

$$G^\alpha = H^\alpha - TS^\alpha \quad (3.8.1.11)$$

$$G^\beta = H^\beta - TS^\beta \quad (3.8.1.12)$$

yazılabilir. Burada, $\Delta G = \Delta H - TS$ ve $\Delta G = G^\alpha - G^\beta$ koyularak fazlar dengede olduğu için $\Delta G = 0$ olduğunu düşünerek $G^\alpha = G^\beta$ olduğu da dikkate alındığında, $\Delta H - TS = 0$ olmalıdır. Sonuç olarak;

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (3.8.1.13)$$

olur ve denklem (3.8.1.10) ile denklem (3.8.1.13) birbiriyle ilişkilendirilirse;

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (3.8.1.14)$$

yazılabilir. (3.8.1.14) ifadesi iyi bilinen Clausis-Clapeyron denklemleridir. Gibbs serbest enerjisinin ikinci türevleri ise;

$$\frac{d^2G}{dT^2} = -\frac{C_p}{T} \quad (3.8.1.15)$$

$$\frac{d^2G}{dTdP} = \frac{dV}{dT} \quad (3.8.1.16)$$

$$\frac{d^2G}{dP^2} = \frac{dV}{dP} \quad (3.8.1.17)$$

olarak verilir. Gibbs serbest enerjisinin birinci derece türevi incelendiğinde, sistemin entropisinde ve hacminde süreksizlik olduğu görülür. Bu durumda, $\Delta G = G^1 - G^2 = 0$ 'dır. Bu tür geçişlere birinci dereceden geçişler denir. İkinci derece geçişlerde ise $\Delta G \neq 0$ 'dır ve bu durumda ise Gibbs serbest enerjisinin ikinci türevi süreksizlik gösterir ve ikinci derece geçişlerde entalpi ve hacim süreklilik gösterirken ısı kapasitesinde değişiklikler olur [54, 56, 59, 60].

Buerger (1951), yapısal değişiklikleri birincil koordinasyon ya da daha yüksek dereceden koordinasyona dayanarak sınıflandırdı. Ona göre, dönüşüm sınıflandırması, birinci koordinasyon dönüşümü ya da daha yüksek dereceden koordinasyon dönüşümü olmalıdır.

Birincil koordinasyondaki değişiklikler, yeniden yapılabilir (reconstructive) değişikliklerde yer alır, burada bağlar kırılır ve yeniden oluşur. Böyle dönüşümler yüksek aktivasyon enerjisi içerir ve çok ağır ilerler. Yeniden yapılabilir dönüşümler spesifik ısı, hücre boyutu, iç enerji ve simetride geniş değişikliklere sebep olur. Bazı dönüşümlerde değişiklikler ise, daha yüksek koordinasyonda birincil bağın bozulması tarafından etkilenebilir. Böyle dönüşümler yer değişimli (displacive) dönüşümler denir. Bu dönüşümler enerjide çok küçük ölçüde değişiklikler içerir ve genellikle çok hızlıdır. Yer değişimli dönüşümlerde, yüksek sıcaklık oluşumu genellikle daha belirgindir ve spesifik hacme, simetriye ve spesifik ısıya sahiptir [59].

3.8.3. Li_3N (lityum nitrit)

$\alpha - Li_3N$ ve $\beta - Li_3N$ çok küçük geçiş basıncından dolayı çevresel koşullarda karışım halinde beraber bulunabilir. $\alpha - Li_3N$ 'nin kristal yapısı, birbirini

izleyen düzlemsel Li_2N tabakalarından ve saf Li atomlarından oluşur. $Li(2)-N$ bağ uzunluğu $\sqrt{3}$ iken $Li(1)-N$ bağ uzunluğu $c/2$ dir. Oda sıcaklığında bu uzunluklar sırasıyla 1.9364 ve 2.1048 Å dur. Yüksek basınç fazı $\beta - Li_3N$ ($p > 0.6 \text{ GPa}$) LiN bileşimlerinin tabakalarından meydana gelir ve hekzagonal simetriye sahip olup $ABAB$ dizilimiyle $[001]$ yönünde istiflenir. $\alpha - Li_3N$ kristal yapısı basit hekzagonal yapı olup N atomlarının düzenlenmesiyle sıkı paketli $\beta - Li_3N$ yapısı oluşur, bu ise yoğunluğun artmasına karşılık gelir. Bu yapıda her bir N atomu birinci koordinasyonla sonraki iki Li atomuna düzlemin yukarısında ve aşağısında olmak üzere 2.095Å ve 2.083Å mesafesiyle bağlanır. Li_3N tabakalarının her birinin N atomlarıyla birbirinin içine geçmesi yüzünden, ek olarak altı Li atomu 2.329Å mesafede koordine olur. Bu iki yapıyla ilgili detaylar tablo 3.8.3.1’de verilmiştir [2,11, 16].

Tablo 3.8.3.1. $\alpha - Li_3N$ ve $\beta - Li_3N$ kristallerinin yapısal parametreleri [2]

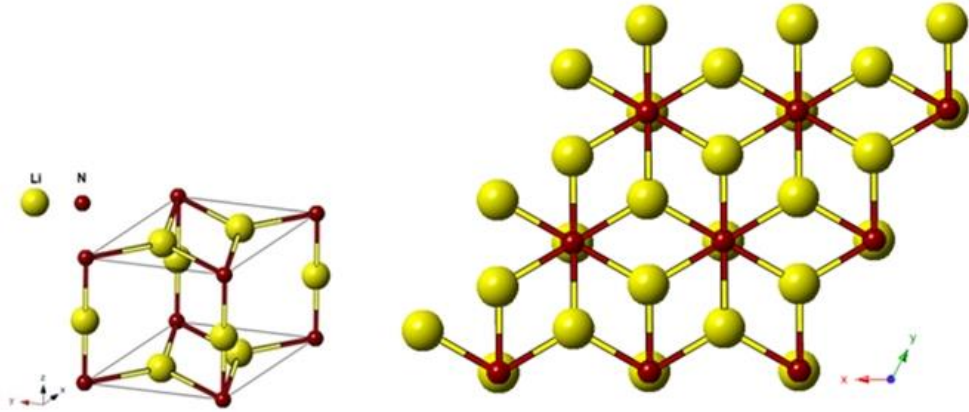
	$\alpha - Li_3N$	$\beta - Li_3N$
Uzay grup	P6/mmm	$P6_3/mmc$
Örgü parametreleri	a=3.64 c=3.87	a=3.55 c=6.31
Atomların konumları	N 1(a) 0, 0, 0	2(c) 1/3, 2/3, 1/4
	Li(1) 1(b) 0, 0, 1/2	2(b) 0, 0, 1/4
	Li (2) 2(c) 1/3, 2/3, 0	4(f) 1/3, 2/3, 0.583

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çevresel koşullarda α -Li₃N'nin termodinamiksel olarak kararlı fazı yani kristal örgü yapısı P6/mmm uzay grubuna sahip hekzagonal yapıdadır. α -Li₃N'nin bu kristal yapısındaki hücre parametreleri Tablo 4.1 de verilmiştir. Bu birim hücre periyodik sınır koşullarının kullanıldığı 108 atomlu simülasyon hücresine (Şekil 4.1.) büyütülmüştür.

Tablo 4.1. α -Li₃N'nin çevresel koşullardaki örgü parametreleri ve kesirli atomik koordinatları

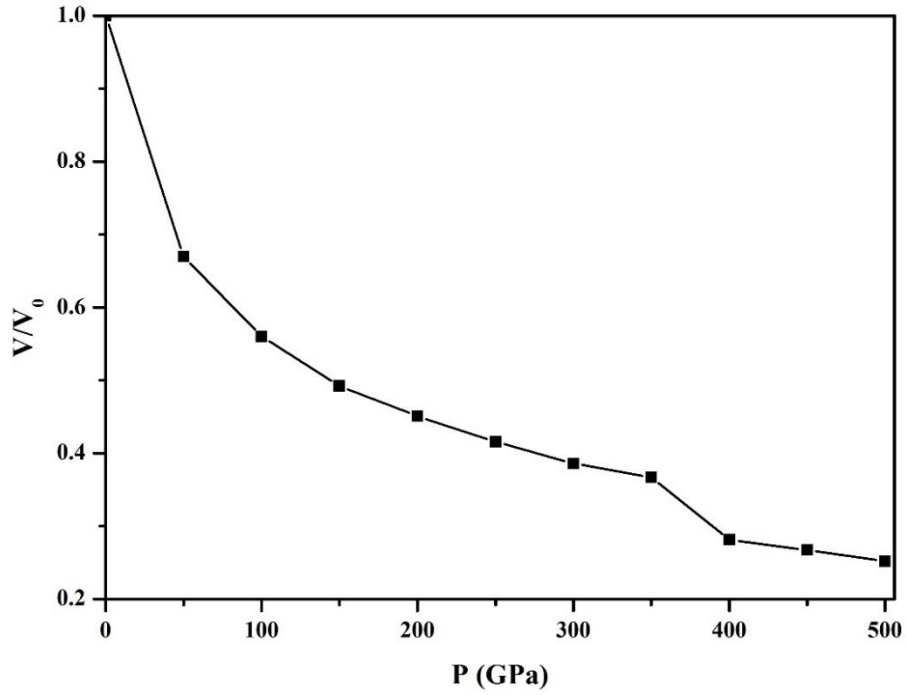
Yapı	a (Å)	b (Å)	c (Å)		x	y	z
α -Li ₃ N P6/mmm	3.6013	3.6013	3.8867	Li	0.3300	0.6600	0.0000
				Li	0.6600	0.3300	0.0000
				Li	0.0000	0.0000	0.5000
				N	0.0000	0.0000	0.0000



Şekil 4.1. α -Li₃N'nin birim hücresi ve periyodik sınır koşullarını sağlayan süper hücresi.

Sistem ilk olarak, sıfır basınçta dengelenmiştir ve sonra basınç 50 GPa'lık artışlarla aşamalı olarak arttırılmıştır. Uygulanan her basınç adımında sistem dengeye geldikten sonra KPLOT programı ile simetrilerine bakılarak faz geçişi olup olmadığı tespit edilmiştir. Li₃N'nin basınç etkisiyle faz geçişini termodinamik kategoride sınıflandırmak için Şekil 4.2' deki basınç-hacim ilişkisi elde edildi. Basınç-hacim grafiğinden görüldüğü gibi Li₃N'nin hacmi, simülasyon basınç değerinin artmasıyla

sürekli olarak azalmaktadır. Simülasyon basınç değeri 350 GPa'dan 400 GPa'ya artırıldığında hacimde ani bir düşüş olmaktadır.



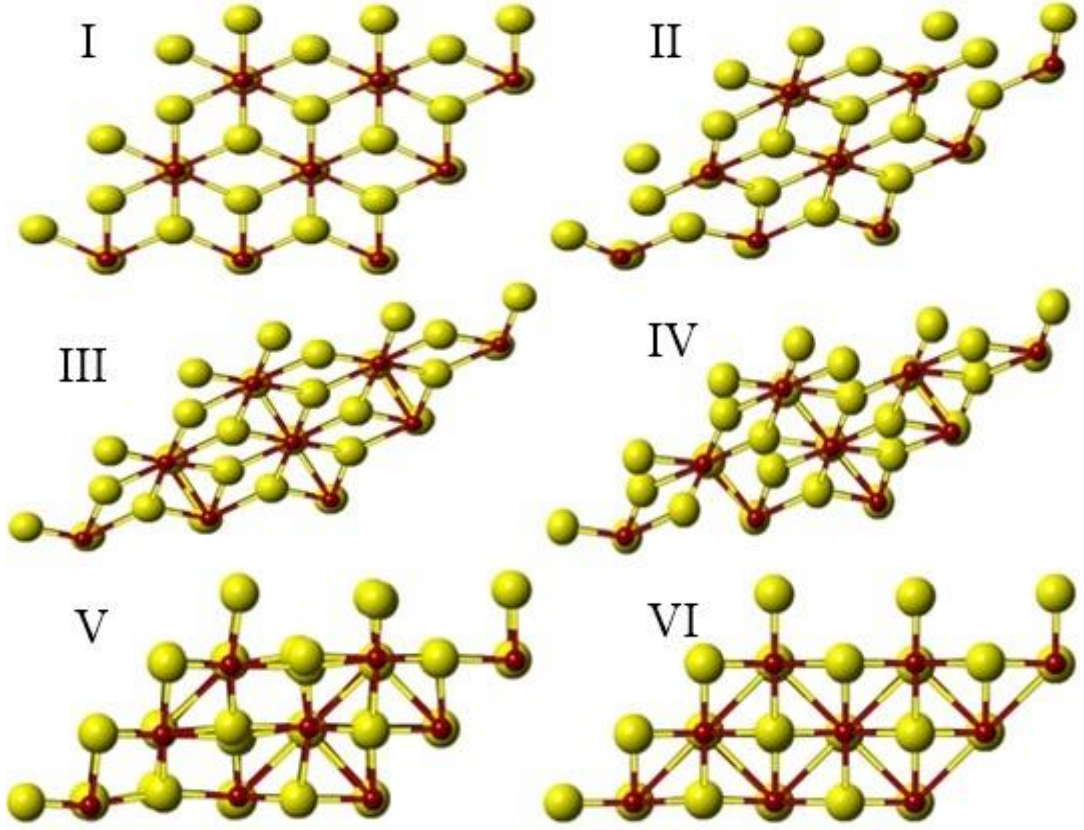
Şekil 4.2. Sabit-basınç kuantum mekaniği simülasyonu ile, Li_3N 'nin basınç-hacim grafiği.

Ehrenfest'in süreksizlik gösteren termodinamik değişkenlerin fonksiyonu olarak sınıflandırdığı faz geçişlerine göre normalize hacim-basınç eğrisi süreksizlik gösterdiğinde, faz geçişi birinci derecedendir. Gibbs serbest enerjisinin sabit sıcaklıkta basınca göre türevi hacme eşit olduğu için basınca dayalı 1. mertebe faz geçişi birim hücrenin hacminde bir fazdan diğerine geçerken ani bir değişim gösterir. Li_3N 'nin basınç-hacim eğrisinde görülen bu süreksizlik Li_3N için birinci dereceden bir faz geçişi olabileceği ihtimalini ifade eder.

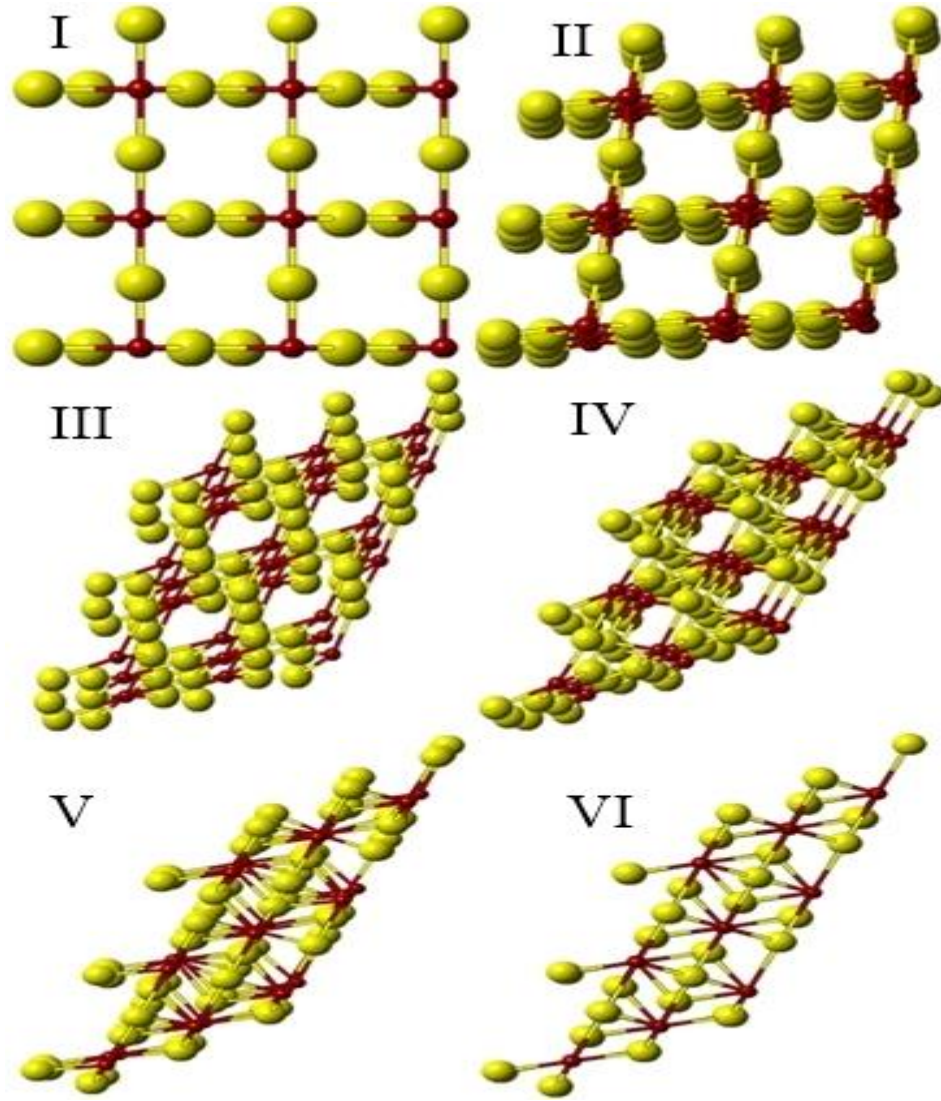
Faz geçişinde simetri değişimi grup teorisi metoduyla belirlendi. Simülasyon programında uygulanan her basınç değeri için elde edilen yapı, KPLOT programı kullanılarak simetrisi analiz edildi. KPLOT programı ile yapılan simetri analizinde 400 GPa basınç adımının sonunda Li_3N 'nin kristal örgü yapısı, hegzagonal $P6/mmm$ yapısından kübik ($Fm\bar{3}m$) yapısına geçtiği gözlemlendi. Şekil 4.3.a ve 4.3.b'de de görüldüğü gibi, Li_3N kristali yüksek basınç altında hegzagonal $P6/mmm$ yapıdan

kübik $Fm\bar{3}m$ yapıya dönüşmüştür. Bu sonuç Li_3N 'nin yüksek basınç altında kübik yapıya döndüğünün kesin bir kanıtıdır.

400 GPa'nin sonunda gözlenen fazların, atomik konumları ve örgü parametreleri Tablo 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4. 3.a Li_3N 'nin α - Li_3N $P6/mmm$ fazından yüksek basınç değerindeki kübik $Fm\bar{3}m$ yapısındaki fazına geçiş evrimi (C yönünden görünüş).

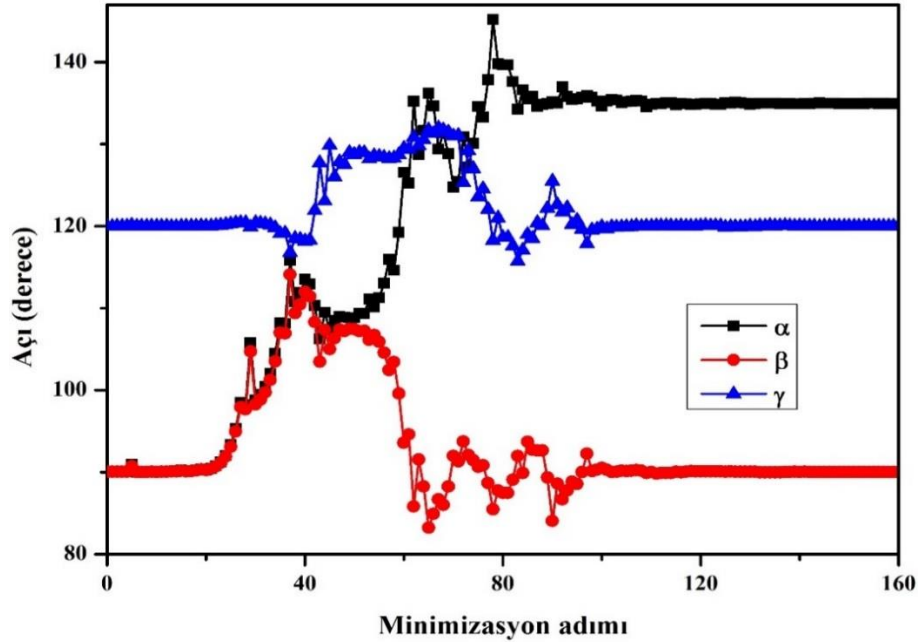


Şekil 4. 3.b Li_3N 'nin $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ $\text{P6}/\text{mmm}$ fazından yüksek basınç değerindeki kübik $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ yapısındaki fazına geçiş evrimi (A yönünden görünüş).

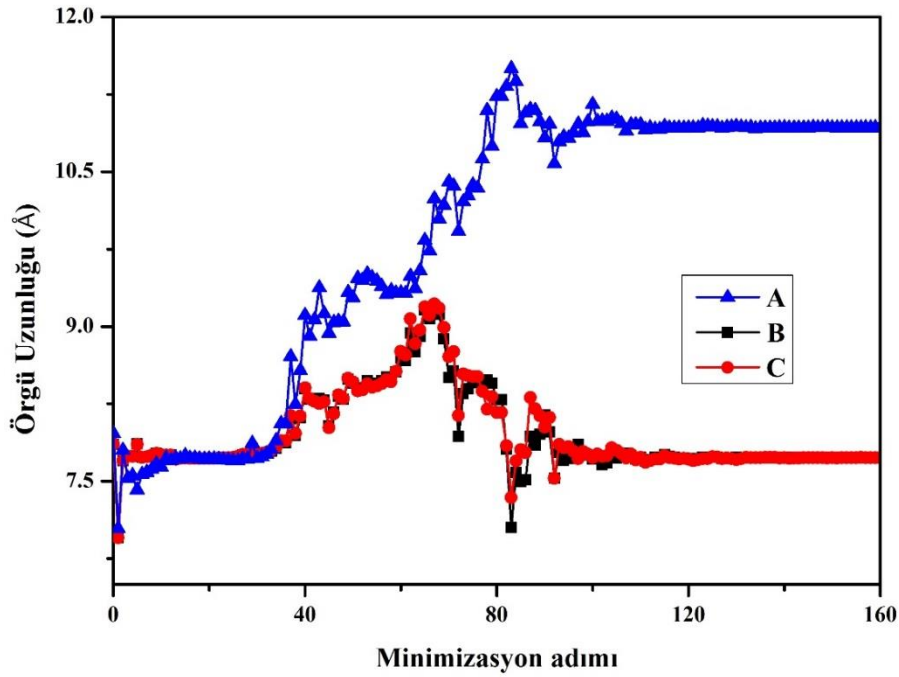
Tablo 4.2. Li_3N 'nin yüksek basınç ($\gamma\text{-Li}_3\text{N}$, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) kristal yapısı için örgü parametreleri ve kesirli atomik koordinatları

Yapı	a (Å)	b (Å)	c (Å)		X	y	z
$\gamma\text{-Li}_3\text{N}$ Fm-3m	4.9642	4.9642	4.9642	Li	0.2500	0.2500	0.2500
				Li	0.7500	0.7500	0.7500
				Li	0.5000	0.5000	0.5000
				N	0.0000	0.0000	0.0000

Faz geçişlerinin mekanizmasını aydınlatabilmek için simülasyon hücresinin örgü öteleme vektörlerinin uzunlukları ve bu vektörler arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre nasıl değiştikleri incelendi. Bu vektörler, sırasıyla [100], [010] ve [001] doğrultuları boyunca \vec{A} , \vec{B} ve \vec{C} ile gösterildi. \vec{A} ile \vec{B} vektörleri arasındaki açı γ , \vec{A} ile \vec{C} arasındaki açı β ve \vec{B} ile \vec{C} arasındaki açı α ile ifade edildi. Sırasıyla, örgü vektörlerinin uzunlukları arasındaki açıların ve örgü vektörleri uzunluklarının simülasyon adımlarına göre değişimi, Şek. 4.4 ve 4.5'te 400 GPa basınç değeri için grafiklerle gösterildi.



Şekil 4.4. 400 GPa'da örgü vektörleri uzunlukları arasındaki açıların simülasyon adımlarına göre değişimleri



Şekil 4.5. 400 GPa'da örgü vektörleri uzunluklarının simülasyon adımlarına göre değişimleri

Faz geçiş basınç değeri olan 400 GPa, KPLOT programı yardımıyla ayrıntılı analiz edildi ve sonuç olarak 30. simülasyon adımında hala Li_3N 'nin başlangıç yapısında olduğu ve 40. simülasyon adımında bu yapısını terk ederek $C2/m$ yapısına geçtiği daha sonra 70. simülasyon adımında ise P-1 yapısına geçtiği ve son olarak 90. simülasyon adımından sonra ise geçmesi gereken faz olan kübik $Fm\bar{3}m$ yapısına geçtiği gözlemlendi. Bu yapılarla ilgili detaylar Crystalmaker programı yardımıyla görüntülenerek Şekil 4.3.a ve 4.3.b de verildi.

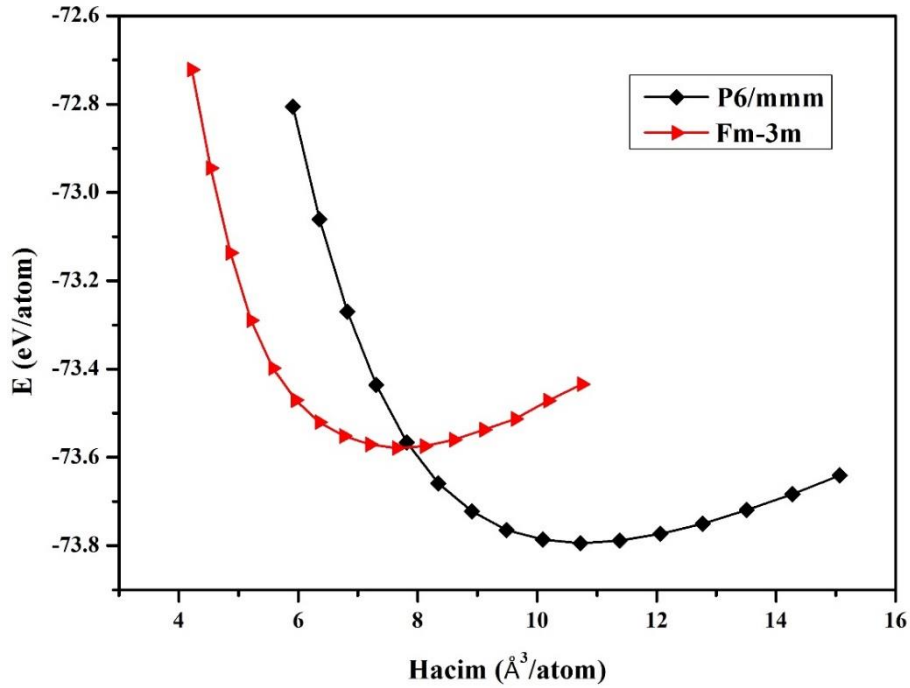
Li_3N 'nin, $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ ($P6/mmm$) ve $\gamma\text{-Li}_3\text{N}$ ($Fm\bar{3}m$) fazları için ayrı ayrı enerji-hacim hesaplamaları yapıldı. Toplam enerji hesaplamalarından elde edilen verilerin grafiği Şekil 4.6' daki gibidir.

Sabit basınç kuantum mekaniği simülasyon tekniğiyle gözlenen basınçlar deneysel geçiş basınçlarıyla karşılaştırıldığında çok yüksek olduğu için Li_3N 'nin yapısal kararlılığını araştırmak için enerji ve hacim hesaplamaları yapıldı. Hesaplamalar için ilgili yapının birim hücreleri kullanıldı ve hesaplanan toplam enerji ve hacimler,

$$P=1.5B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \chi \left\{ 1 + 0.75(B_0') - 4 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (4.1)$$

ile verilen Birch-Murnaghan durum denkleminde uyarlandı ve Li_3N 'nin P6/mmm yapısı ve kübik $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ yapısına ait bulk modülü ve bulk modülün sıfır sıcaklıktaki basınca göre türevi hesaplandı. Durum denklemleri, hacim, basınç ve sıcaklık arasında bir ilişki sağlar. Yüksek basınç çalışmaları için yukarıda verilen denklem 3. derece Birch-Murnaghan durum denklemdir [61, 62].

Burada, enerji-hacim eğrileri Birch-Murnaghan durum eşitliğine bir bilgisayar programı yardımıyla uydurulmuştur.



Şekil 4.6. Li_3N 'nin çevresel koşullardaki P6/mmm ve kübik Fm-3m fazlarının hacmin bir fonksiyonu olarak hesaplanmış enerji değerleri

Li_3N 'nin çevresel koşullardaki fazı ve yüksek basınç fazı için hesaplanan hücre parametreleriyle beraber B_0 ve B_0' değerleri Tablo 4.3' de verilmiştir.

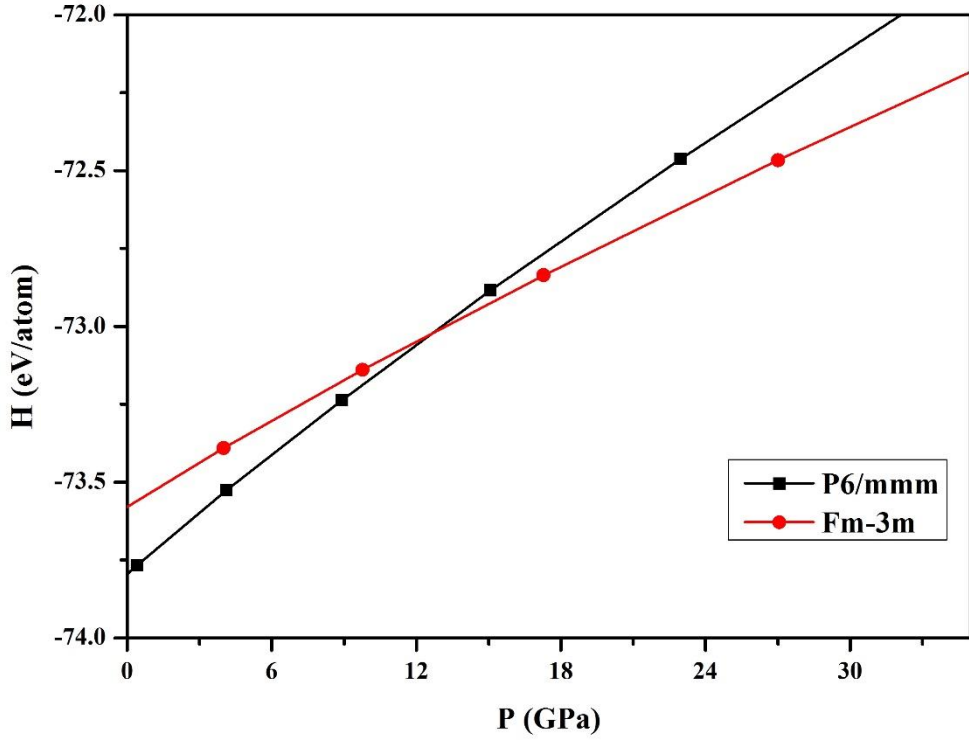
Tablo 4.3. Li₃N'nin gözlenen fazları, örgü parametreleri, B₀ ve B'₀ değerleri

Yapı	a(Å)	b(Å)	c(Å)	B ₀	B' ₀
α-Li ₃ N P6/mmm	3.6013	3.6013	3.8867	58.097	3.42
γ-Li ₃ N Fm $\bar{3}$ m	4.9642	4.9642	4.9642	68.145	3.85

Katıdan katıya faz geçişlerinde yapısal faz geçişleri için geçiş basıncı, serbest enerji eşitliğinin termodinamik kriteri kullanılarak bulunabilir. Yani bir faz geçişi olduğunda, örgü entalpisi iki faz arasında eşit olur. Şekil 4.7'de olduğu gibi 13 GPa basınç değerine kadar Li₃N'nin kararlı atomik dizilişinin oluşturduğu hegzagonal P6/mmm yapısının entalpisi basıncın artmasıyla artmıştır. Belli bir basınç değerinden sonra, sistemin sahip olduğu serbest enerjisinden daha küçük serbest enerjili bir atomik dizilişe sahip bir yapı mevcuttur (kübik Fm $\bar{3}$ m). 13 GPa basınç değerinden sonra, P6/mmm fazındaki malzemenin atomik dizilişi kübik Fm-3m olarak isimlendirdiğimiz yeni atomik dizilişe göre kararsızdır ve serbest enerjisini azaltmak için atomik dizilişini değiştirmesi, Li₃N için daha kararlı bir durumdur. Böylece 13 GPa basınç değerinde malzememiz atomik dizilişinin simetrisini hegzagonal P6/mmm kristal yapısından kübik Fm $\bar{3}$ m kristal yapısına değiştirerek basıncın etkisiyle faz geçişine uğramıştır. Dolayısıyla bu olaya basıncın etkisinde faz geçişi denir.

Tablo 4.4. Dengedeki örgü parametreleri, bulk modülü ve bulk modülünün türevi

Yapı	Bu Çalışma	Teorik Hesaplamalar	Deneysel Veriler
α-Li ₃ N P6/mmm			
a(Å)	3.6013	3.595 [15], 3.508 [15]	3.648 [2]
c(Å)	3.8867	3.815 [15], 3.745 [17]	3.875 [2]
B ₀ (GPa)	58.097	54.873 [15], 61.02 [17]	
B' ₀	3.42	3.626 [15], 3.70 [17]	
γ-Li ₃ N Fm-3m			
a(Å)	4.9642	4.944 [15], 4.824 [17]	4.976 [16]
B ₀ (GPa)	68.145	71.745 [15], 82.75 [17]	78 [16]
B' ₀	3.85	4.72 [15], 3.84 [17]	4.2 [16]



Şekil 4.7. Li_3N 'nin hekzagonal P6/mmm ve kübik $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ kristal fazlarının, basıncın bir fonksiyonu olarak hesaplanmış entalpileri

Bu çalışmada Li_3N için bulunan faz geçiş basıncı, diğer deneysel ve teorik çalışmalarla bulunanlarla beraber tablo 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5 Li_3N 'nin faz geçişleri için basınç değerleri

Yapı	P_t (GPa)	Referans	
		Deneysel	Teorik
$\alpha \rightarrow \beta$	0.5-1.5	[2] [16]	[13] [15] [17]
$\beta \rightarrow \gamma$	27.6 35-45 >10	- [16] [2]	[18] [13, 15, 17] -
$\alpha \rightarrow \gamma$	13	Bu Çalışma	

Bu malzeme için literatürde faz geçişleri için sıralama, $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ olmasına rağmen biz faz geçişini tablo 4.5.'den de kolayca görüleceği üzere $\alpha \rightarrow \gamma$ olarak 13 GPa basınç değerinde gözledik. Bu geçiş ilk defa bizim tarafımızdan gözlemlendi. Ayrıca bu çalışmada bulunan Li_3N 'nin örgü parametreleri, bulk modülü, bulk modülünün türevi ve faz geçiş basıncı gibi değerler ile diğer teorik ve deneysel çalışmalarda bulunan değerler Tablo 4.4'de özetlenmiştir. Bu çalışmanın deneysel çalışmalardan çok farklı sonuçlar vermesi normaldir, çünkü teorik çalışmalarda sıcaklık her zaman sıfır kabul edilir. Aslında, gerçek sistemlerde sıcaklık sıfırdan farklıdır. Li_3N 'nin çevresel koşullarında bulunan fazı ve yüksek basınçta bulunan fazı için hesaplanan örgü parametreleri, bulk modülü ve bulk modülünün türevi teorik ve deneysel çalışmalarda bulunanlar ile uyum içindedir [2, 13, 14, 17].

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sabit basınç altında kuantum mekaniği simülasyon tekniği kullanılarak Li_3N 'nin basınca dayalı yapısal faz geçişi çalışıldı ve hidrostatik basınç uygulayarak Li_3N 'nin hekzagonal P6/mmm kristal yapısından kübik ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) yapıya yapısal faz geçişi olduğu bulundu. Li_3N 'nin basınç-hacim eğrisi çizilerek basınç etkisiyle faz geçişi termodinamik kategoride sınıflandırıldı. Li_3N 'nin hacmi, simülasyon basıncı artarken sürekli bir şekilde azaldı ve faz dönüşümü esnasında basınç-hacim eğrisi faz geçiş basıncı civarında bir süreksizlik gösterdi. Bu, Li_3N için birinci dereceden bir faz geçişi olduğunu ifade eder.

Faz geçişinde simetri değişimi grup teorisi metoduyla belirlenerek simülasyon programında uygulanan her basınç değeri için elde edilen yapı, KPLOT programı kullanılarak simetrisi analiz edildi ve 400 GPa simülasyon basıncında kristal örgü yapısının hekzagonal P6/mmm yapısından kübik ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) yapıya geçtiği gözlemlendi.

Li_3N 'nin hekzagonal P6/mmm ve kübik $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ fazları için ayrı ayrı enerji-hacim hesaplamaları yapıldı. Toplam enerji hesaplamalarından elde edilen verilerin grafiği çizildi. Her bir faz için elde edilen enerji-hacim eğrileri, Birch-Murnaghan durum eşitliğine uydurularak Li_3N 'nin P6/mmm ve kübik $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ yapısına ait bulk modülü ve bulk modülünün sıfır sıcaklıktaki basınca göre türevi hesaplandı. Li_3N 'nin çevresel koşullardaki fazı ve yüksek basınç fazı için hesaplanan hücre parametreleriyle beraber B_0 ve B'_0 değerleri elde edildi. Li_3N 'nin hekzagonal P6/mmm kristal yapısından kübik $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ kristal yapısına hangi basınç değerinde kesin olarak geçtiğini tespit etmek için entalpi hesaplamaları yapıldı. Her bir faz için hesaplanan enerji-hacim verileri kullanılarak Li_3N 'nin hem P6/mmm fazı hem de $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ fazı için entalpiler hesaplandı. Enerji-hacim eğrilerinin doğrudan türevi alınarak P değerleri elde edildi. Li_3N 'nin düşük ve yüksek basınç fazları için hesaplanan entalpilerinin basınca göre değişimi grafiğe aktarıldı. Böylece, $P_t = 13$ GPa basınç değerinde malzememiz atomik dizilişinin simetrisini P6/mmm kristal yapısından kübik $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ kristal yapısına değiştirerek basıncın etkisiyle faz geçişine uğradığı saptandı. Bu çalışmada bulunan Li_3N 'nin örgü parametreleri, bulk modülü, bulk modülünün türevi ve faz geçiş basıncı gibi değerler ile diğer teorik ve deneysel

çalışmalarda bulunan değerler genel bir tabloya aktarıldı. Li_3N 'nin çevresel koşullarda bulunan fazı ve yüksek basınçta bulunan fazı için hesaplanan örgü parametreleri, bulk modülü ve bulk modülünün türevi literatürdeki teorik ve deneysel çalışmalarda bulunanlar ile uyum içinde olduğu görüldü.

Bu tezde incelenen malzemenin gelecekte yapılacak olan araştırmalarda güvenilir veriler oluşturacağını umuyoruz. Bu tez çalışmasında LDA ile elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Aynı çalışma, GGA yaklaşımı seçilerek farklı kodlarla tekrar edilebilir. Ayrıca kuantum mekaniği simülasyonu ile bu tezde elde edilen sonuçlara ilaveten Li_3N 'nin elektronik bant yapısı ve fonon bant yapısı da hesaplanabilir.

6. KAYNAKÇA

1. İnternet: <http://departments.icmab.es/leem/siesta/>
2. Beister, H. J. ; Haag, S. ; Kniep R. ; Syassen, K. ; Strössner, K. *Angew. Chem. Int. Edn.* 27, **1988**, 1101.
3. Rabenau, A., *Solid State Ionics*, 6 **1982**, 277.
4. Rabenau, A. ; Schulz, H. J. *Less-Common Met.* 50, **1976**, 155.
5. Chen, P. ; Xiong, Z. T. ; Luo, J. Z. ; Lin, J. Y. ;Tan, K. L. *Nature* 420 **2002** 302.
6. Schluz, H. ; Thiemann, K. H. *Acta Crystallograpy* A35, **1979**, 301-314.
7. Schluz, H. ; Schwarz, K. *Acta Crystallograpy* A34, **1978**, 999-1005.
8. Mali, M. ; Roos, J. ; Brinkmann, D. *Physical Review B* 36, **1987**, 3888-3890.
9. Zintl, E. G. ; Bauer Z. *Electrochem.* 41, **1935**, 102.
10. Boukamp, B. A. ; Huggins, R. A. *Physics Letter*, 58A, **1976**, 231-233
11. Huq, A. ; Richardson, W. J. ; Maxey, E. R. ; Chandra, D. ; Chien, W. M. *Journal of Alloys and Compounds* 436, **2007**, 256-260.
12. Li, W. ; Wu, G. ; Xiang, Z. ;Feng, Y. P. ; Chen, P. *Chem. Phys.* 14, **2012**, 1596–1606.
13. Yan, Y. Y. ; Zhang, J. Y. ; Cui, T. ; Li, Y. ; Ma, Y. T. ; Gong, Z. J. ;Zong, Z. G. ; Zou, G. T. *Eur. J. Phys. B*, 61, **2008**, 397.
14. Lazicki, A. ; Yoo, C. W. ; Evans, W. J. ; Hu, M. Y. ; Chow, P. ; Pickett, W. E. *Physical Review B*, 78, **2008**, 155133.
15. Cuia, S. ;Fenga, W. ; Hua, H. ; Fenga, Z. ; Wangb, Y. *Solid State Communication*, 149, **2009**, 612–615.
16. Lazicki, A. ; Maddox, B. ; Evans, W. J. ; Yoo, C. S. ; McMahan, A. K. ; Pickett, W. E. ; Scalettar, R. T. ; Hu, M. Y. ; Chow, P. *Phys. Rev. Lett.* 95, **2005**, 165503.
17. Ho, A. C. ; Granger, M. K. ;Ruoff, A. L. ; Camp, P. E. V. ; Doren, V. E. V. *Phys. Rev. B* 59, **1999**, 6083.
18. Schön, C. J. ; Wevers, A. C. ; Jansen, M. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 69, **2001**

19. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, (Seventh Edition, J. Wiley, New York, **1996**).
20. Ashcroft N.W. ; Mermin N.D. *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Philadelphia, **1976**.
21. Ibach, H. ; Luth, H. *Solid-State Physics an Introduction Principles of Materials*, Springer-Verlag, **2009**, Berlin.
22. Chaikin, P.M. ; Lubensky, T.C. *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge, **1995**, UK.
23. Marder, P. M. *Condensed Matter Physics*, Wiley-Sons, **2010**, Canada.
24. Grosso, G. ; Parravicini, G. P. *Solid State Physics*, Academic Press, **2000**, UK.
25. Kosewich, A. M. *The Crystal Lattice: Phonon, Solitons, Dislocations, Superlattices* Wiley-VCH, **2005**, Weinheim.
26. Razeghi, M. *Fundamentals of Solid State Engineering*, Kluwer-Academic, **2002**, New York.
27. Turton, J. R. *Physics Of Solids*, Oxford, **2000**, New York.
28. Haüssühl, S. *Physical Properties of Crystal an Introduction*, Wiley ,**2007**, Weinheim.
29. Dikici, M. *Kristallerin Esneklik Özellikleri*, O.M.Ü. Yayınları, Samsun, **1993**.
30. Grimwall G. *Thermophysical Properties of Materials*, Elsevier, **1999**, Netherlands.
31. Hohenberg, P. ; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.
32. Kohn, W. ; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1113-A1138.
33. Hundt, R. ; Schön, J. C. ; Hannemann, A. ; Jansen, M. *J.Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 413.
34. Jones, R. O. ; Gunnarsson, O. *Rev. Mod. Phys.* **1989**, *61*, 689-746.
35. Koch, W. ; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, 1-89, **2000**.
36. Kohanoff, J. *Electronic structure for Solids: And Molecules Theory and Computaional Methods*, **2006**, Cambridge, UK.
37. Kaxiras E. *Atomic and electkronic structure of solids*, Cambridge, **2003**, UK.

38. Phillips P. *Advanced Solid State Physics*, Westview Press, **2003**, USA.
39. Martin M.R. *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge, UK, **2004**.
40. Ceperley, D. M. ; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.* 45, 566, **1980**.
41. Perdew, J. P. ; Wang, Y. *Phys. Rev. B* 33, 8800, **198**.
42. Troullier, N. ; Martins, J. M. *Phys. Rev. B.* **1991**, 43, 1993.
43. Phillips, J. C. ; Kleinman, L. *Phys. Rev.* 116, 287, **1959**.
44. Bylander, D. ; Kleinman, K. *Phys. Rev. B* 47, 10967, **1993**.
45. Monkhorst, HJ. ; Pack, JD. ; *Phys Rev. B* 13 5188, **1976**.
46. Ordejon, P. ; Artacho, E. ; Soler, J. M. *Phys. Rev. B.* **1996**, 53, 10441.
47. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
48. Artacho, E. ; Anglada, E. ; Dieguez, O. ; Gale, J. D. ; García, A. ; Junquera, J. ; Martin, R. M. ; Ordejón, P. ; Pruneda, J. M. ; Sánchez-Portal D. ; Soler, J. M. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 064208-1-6. **2008**.
49. Soler, J. M. ; Artacho, E. ; Gale, J. D. ; Garcia, A. ; Junquera, J. ; Ordejon P. ; Portal D. S. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14, 2745- 2779. **2002**.
50. Perdew, J. ; Zunger, A. *Physical Review Letters*, 23, 5048-5079, **1981**.
51. Sankey O. F. ; Niklewski, D. J. **1989**, *Phys. Rev. B* 40, 3979.
52. Tuğluoğlu, B. *Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ve Uygulamaları*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 115s, **2007**.
53. Kurkcu, C. *MgF₂'de Yüksek Basınç Etkisiyle Faz Dönüşümleri ve Dönüşüm Mekanizmasının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ahi Evran Üniversitesi, Kırşehir, 73s, **2014**
54. Porter, D. A.; Easterling, K. E. *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman &Hall, UK, **1992**.
55. Kostorz, G. *Phase Transformations in Materials Wiley-VCH*, **2000**, Germany
56. Umantsev, A. *Field Teoritical Method in Phase Transformations*, Springer, **2012**, USA
57. Gersten, J. L. ; Smith, F. W. *The Physics and Chemistry of Materials*, John-Wiley & Sons, Canada, **2001**.

58. Walter, G. ; Ludwig, N. ; Horst, S. *Theormodynamics and Statical Mechanics*, Springer, **1987**, New York.
59. Rao, C. N. R. *Modern Aspect of Solid State Chemistry*, Plenum Press, New York, **1970**.
60. Gopalakrishnan, J. *New Directions Solid State Chemistry*, Cambridge, **1997**, UK.
61. Birch, F. *Phys. Rev.* **1947**, 71, 809.
62. Murnaghan, F. D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1944**, 30, 244.

ÖZGEÇMİŞ

ADI: YUSUF

SOYADI: HAFIZOĞLU

DOĞUM YERİ: AŞKALE/ERZURUM

DOĞUM TARİHİ: 1991

MEDENİ HALİ: BEKAR

YABANCI DİL: İNGİLİZCE

EĞİTİM DURUMU

LİSE: HALKALI MEHMET AKİF ERSOY LİSESİ

LİSANS: AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ

YÜKSEK LİSANS: AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ