



T.C.  
KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI



**YÜKSEK BASINÇ ALTINDA  $MgI_2$   
BİLEŞİĞİNİN YAPISAL VE ELEKTRONİK  
ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK  
FONKSİYONEL TEORİSİ İLE  
İNCELENMESİ**

**HAKAN AKANAY**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KIRŞEHİR  
2025**



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



**YÜKSEK BASINÇ ALTINDA  $MgI_2$   
BİLEŞİĞİNİN YAPISAL VE ELEKTRONİK  
ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK  
FONKSİYONEL TEORİSİ İLE  
İNCELENMESİ**

**HAKAN AKANAY**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN**

**Prof. Dr. Hülya ÖZTÜRK**

**II. DANIŞMAN**

**Doç. Dr. Cihan KÜRKCÜ**

**KIRŞEHİR**

**2025**

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

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

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

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

25/06/2025

Hakan AKANAY

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa No

İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	I
TEŞEKKÜR.....	III
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	V
TABLolar DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
3. MATERYAL VE METOT.....	7
3.1. Kristal Yapı.....	7
3.2. Basit Kristal Yapılar.....	10
3.2.1. Sodyum klorür (NaCl) yapı.....	10
3.2.2. Sezyum klorür (CsCl) Yapı.....	11
3.2.3. Elmas Yapı.....	12
3.2.4. Florit Yapı.....	14
3.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	16
3.4. Schrödinger Denklemi.....	17
3.5. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	18
3.6. Hohenberg-Kohn Teoremleri.....	19
3.7. Kohn-Sham Şeması.....	21
3.8. Değiş tokuş-korelasyon Fonksiyonu İçin Yaklaşımlar.....	23
3.8.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA).....	23
3.8.2. Genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı (GGA).....	24
3.9. Thomas-Fermi Modeli.....	24
3.10. Bozulma.....	25
3.10.1. Bir boyutlu bozulma.....	26
3.10.2. İki boyutlu bozulma.....	27
3.10.3. İki boyutlu homojen bozulma.....	31
3.10.4. Üç boyutlu bozulma.....	32

3.10.5. Üç boyutlu homojen bozulma .....	32
3.11. Siesta Metodu .....	34
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>37</b>
4.1. Yapısal Özellikler .....	37
4.2. Elektronik Özellikler .....	43
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>47</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>49</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>51</b>

## **TEŞEKKÜR**

Bu çalışmanın hazırlanmasında bilgi, birikim ve değerli katkılarıyla bana rehberlik eden danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hülya Öztürk'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Akademik bakış açımı geliştirmemde ve bu süreci verimli şekilde yürütmemdeki destekleri benim için çok kıymetlidir.

Ayrıca İkinci danışmanım Sayın Doç. Dr. Cihan Kürkçü'ye, çalışmama olan katkıları, yol göstericiliği ve desteği için teşekkür ederim. Kendisinin değerli önerileri, bu tezin şekillenmesinde önemli rol oynamıştır.

Bu süreçte her zaman yanımda olan, sabrı, sevgisi ve desteğiyle bana güç veren kıymetli eşim Melek Nur Akanay'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca varlıklarıyla hayatıma anlam katan sevgili çocuklarım Ömer ve Özümnaz Akanay'a da teşekkür ederim; onların sevgisi ve sabrı, bu yolculuğun en kıymetli motivasyon kaynağı olmuştur.

Haziran, 2025

Hakan AKANAY

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

# YÜKSEK BASINÇ ALTINDA $MgI_2$ BİLEŞİĞİNİN YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

Hakan AKANAY

KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Hülya ÖZTÜRK  
Yıl: 2025, Sayfa: 51  
Jüri: Prof. Dr. Hülya ÖZTÜRK  
Prof. Dr. Talip KIRINDI  
Prof. Dr. Yusuf ERDOĞDU  
Dr. Öğr. Üyesi Ganimet  
MÜLAZIMOĞLU KIZILIRMAK  
İkinci Danışman Doç. Dr. Cihan KÜRKCÜ

Yüksek basınç altında  $MgI_2$  bileşiğinin yapısal ve elektronik özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak SIESTA paket programı ile hesaplanmıştır. Çevresel koşullarda  $MgI_2$  bileşiği, uzay grubu  $P\bar{3}m1$  (Uzay Grup No: 164) olan trigonal tipte bir yapıda kristalleşmektedir. Bu yapının birim hücrelerinde 3 atom bulunmaktadır, örgü sabiti değerleri  $a = b = 4.1308 \text{ \AA}$  ve  $c = 6.4956 \text{ \AA}$  olarak elde edilmiştir.  $MgI_2$  bileşiğinin 0 GPa'daki bu yapısı üzerine, 10 GPa'lık kademeli artışlarla 240 GPa'ya kadar basınç uygulanmıştır. 150 GPa'da, uzay grubu Immm (Uzay Grup No: 71) olan ortorombik tipte bir yapıya faz dönüşümü gerçekleşmiştir. Bu yapının birim hücrelerinde 6 atom bulunmaktadır, örgü sabiti değerleri  $a = 2.8530 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.1693 \text{ \AA}$  ve  $c = 9.5187 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır. Elde edilen her iki yapının kararlılığını karşılaştırabilmek amacıyla enerji-hacim hesaplaması yapılmış ve düşük basınçlarda  $P\bar{3}m1$  fazının, yüksek basınçlarda ise Immm fazının daha kararlı olduğu görülmüştür. Ayrıca elde edilen enerji-hacim verilerinden entalpi hesaplaması gerçekleştirilmiş ve  $P\bar{3}m1$  fazından Immm fazına geçiş basıncı değeri 86.2 GPa olarak bulunmuştur. Bunun yanında, elde edilen yapıların elektronik özellikleri de incelenmiştir.  $P\bar{3}m1$  fazı, doğrudan bant aralığına sahip bir yarıiletken özellik sergilerken; Immm fazı metalik özellik göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** DFT, Toplam Enerji, Entalpi, Faz Geçişi, Elektronik Özellikler

## ABSTRACT

### MASTER'S THESIS

## INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF THE MgI<sub>2</sub> COMPOUND UNDER HIGH PRESSURE BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Hakan AKANAY

KIRŞEHİR AHİ EVRAN UNIVERSITY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
DEPARTMENT OF PHYSICS

**Supervisor:** Prof. Dr. Hülya ÖZTÜRK  
Year: 2025, Pages: 51  
**Juries:** Prof. Dr. Hülya ÖZTÜRK  
Prof. Dr. Talip KIRINDI  
Prof. Dr. Yusuf ERDOĞDU  
Asst. Prof. Dr. Üyesi Ganimet  
MÜLAZIMOĞLU KIZILIRMAK  
**Co-Supervisor** Assoc. Prof. Dr. Cihan KÜRKCÜ

The structural and electronic properties of the MgI<sub>2</sub> compound under high pressure were calculated using density functional theory (DFT) with the SIESTA package program. Under ambient conditions, the MgI<sub>2</sub> compound crystallizes in a trigonal-type structure with space group  $P\bar{3}m1$  (Space Group No: 164). This structure contains 3 atoms in its unit cell, and the lattice parameters were calculated as  $a = b = 4.1308 \text{ \AA}$  and  $c = 6.4956 \text{ \AA}$ . Starting from this structure at 0 GPa, pressure was applied up to 240 GPa in increments of 10 GPa. At 150 GPa, a phase transition occurred to an orthorhombic-type structure with space group  $Immm$  (Space Group No: 71). This new structure contains 6 atoms in its unit cell, and the lattice parameters were determined as  $a = 2.8530 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.1693 \text{ \AA}$ , and  $c = 9.5187 \text{ \AA}$ . To determine which of the two structures is more stable, energy-volume calculations were performed. The results showed that the  $P\bar{3}m1$  phase is more stable at lower pressures, whereas the  $Immm$  phase becomes more stable at higher pressures. Furthermore, enthalpy calculations were carried out using the obtained energy-volume data, and the phase transition pressure from the  $P\bar{3}m1$  phase to the  $Immm$  phase was found to be 86.2 GPa. In addition, the electronic properties of the obtained structures were also investigated. While the  $P\bar{3}m1$  phase exhibits semiconducting behavior with a direct band gap, the  $Immm$  phase shows metallic characteristics.

**Key Words:** DFT, Total Energy, Enthalpy, Phase Transition, Electronic Properties

## TABLULAR DİZİNİ

	Sayfa No
<b>Tablo 3.1.</b> Yedi kristal sistem ve bunların Bravais örgü örnekleri.....	9
<b>Tablo 3.2.</b> Sodyum klorür (NaCl) yapı için atomların yerleştiği pozisyon ve koordinatlar .....	10
<b>Tablo 3.3.</b> Sezyum klorür (CsCl) yapı için atomların yerleştiği pozisyon ve koordinatlar .....	12
<b>Tablo 3.4.</b> Elmas yapı için atomların yerleştiği pozisyon ve koordinatlar.....	13
<b>Tablo 3.5.</b> Florit yapı için atomların yerleştiği pozisyon ve koordinatlar .....	15
<b>Tablo 4.1.</b> MgI <sub>2</sub> bileşiği için elde edilen yapıların uzay grupları, denge örgü parametresi ve hacim değerleri .....	41

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 3.1. Sodyum klorür (NaCl) kristal yapısı.....	11
Şekil 3.2. Sezyum klorür (CsCl) kristal yapısı.....	12
Şekil 3.3. Elmas kristal yapısı.....	14
Şekil 3.4. Florit kristal yapısı.....	16
Şekil 3.5. Uzayabilir bir telin bozulması .....	26
Şekil 3.6. Homojen gerilme, Homojen olmayan gerilme .....	26
Şekil 3.7. Bir düzlem üzerindeki noktaların yer değiştirmelerinin koordinatlara bağlı değişimi .....	27
Şekil 3.8. Bir paralel kenar elemanın bozulması .....	28
Şekil 3.9. Plaka düzlemi içinde küçük katı cisim dönmesi .....	30
Şekil 3.10. Ana zorlanma eksenlerine paralel birim küpün geometrik deformasyonu ..	33
Şekil 4.1. Kristal yapılar: a) $P\bar{3}m1$ fazı, b) Immm fazı .....	37
Şekil 4.2. Basınca karşılık indirgenmiş hacim grafi .....	38
Şekil 4.3. Enerjinin bir fonksiyonu olarak hacim değişimi grafiği .....	40
Şekil 4.4. Basıncın bir fonksiyonu olarak entalpi değişimi grafiği.....	42
Şekil 4.5. $P\bar{3}m1$ fazı için elde edilen elektronik bant yapısı grafiği .....	43
Şekil 4.6. $P\bar{3}m1$ fazı için elde edilen durum yoğunluğu grafiği.....	44
Şekil 4.7. Immm fazı için elde edilen elektronik bant yapısı grafiği .....	45
Şekil 4.8. Immm fazı için elde edilen durum yoğunluğu grafiği .....	45

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
$\text{Å}$	: Angstrom
$u_0$	: Başlangıç Noktasının Yerdeğiştirmesi
$e_{ij}$	: Bozulma Tensörü
$B$	: Bulk Modülü
$\Psi$	: Çok Parçacıklı Dalga Fonksiyonu
$E_{xc}$	: Değiş Tokuş-Korelasyon Enerjisi
$\Delta$	: Dilatasyon
$\hat{V}_{ee}$	: Elektron-Elektron Etkileşme Enerjisi İşlemcisi
$V_{etkin}$	: Etkin Potansiyel
$\delta$	: Fonksiyon sabiti
$\hat{H}$	: Hamiltoniyen İşlemcisi
$V_i$	: i. değere ait toplama işlevi
$\hbar$	: İndirgenmiş Plank Sabiti
$\omega_{ij}$	: Katı Cisim Dönmesi Tensörü
$E_{cut}$	: Kesme Enerjisi
$T$	: Kinetik Enerji
$r$	: Koordinat
$V(r)$	: Potansiyel Enerji Fonksiyonu
$\psi_0$	: Taban Durumu Dalga Fonksiyonu
$E_0$	: Taban Durumu Enerjisi
$u$	: Yer Değiştirme
$t$	: Zaman
$\varepsilon_{ij}$	: Zorlanma Tensörü

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>P</b>	: Basınç
<b>H</b>	: Entalpi
<b>GGA</b>	: Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı
<b>V</b>	: Hacim
<b>Hcp</b>	: Hegzagonal Sıkı Paket
<b>I</b>	: İyot
<b>Mg</b>	: Magnezyum
<b>PBE</b>	: Perdew-Burke-Ernzerhof
<b>Ccp</b>	: Sıkı Paket Kübik
<b>LDA</b>	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
<b>DFT</b>	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
<b>Fcc</b>	: Yüzey Merkezli Kübik

## 1. GİRİŞ

Bilim ve teknolojinin hızlı gelişimi, yeni nesil malzeme araştırmalarını ön plana çıkarmış; bu bağlamda özellikle yarıiletken ve metalik özellik taşıyan bileşikler büyük ilgi görmeye başlamıştır. Malzeme bilimi, yalnızca fiziksel yapıyı anlamaya yönelik değil, aynı zamanda bu yapıların elektronik, optik, mekanik ve termodinamik özelliklerini de açıklamayı hedeflemektedir. Özellikle yüksek basınç altında gerçekleştirilen hesaplamalar, malzemelerin çevresel koşullara verdiği tepkileri anlamada oldukça etkilidir.

Bu kapsamda metal halojenürler, geniş bant aralıkları, iyonik bağ yapıları ve yüksek basınç altında gösterdikleri faz geçişleriyle dikkat çeken bir grup olarak öne çıkmaktadır. Bu malzemeler arasında yer alan Magnezyum iyodür ( $MgI_2$ ), hem yapısal hem de elektronik anlamda incelenmeye değer bir malzeme olup, farklı kristal fazlarda kararlılık gösterebilmesi nedeniyle teorik ve deneysel çalışmalar açısından önem arz etmektedir.

$MgI_2$ 'nin iki değerlikli magnezyum ile tek değerlikli iyot atomlarının oluşturduğu, iyonik bağ karakteri güçlü bir bileşiktir. Bu tür bileşiklerden oluşan malzemeler, özellikle yüksek sıcaklık ve basınç altında farklı kristal fazlarına geçiş yapabilme potansiyeli taşıyan, fiziksel koşullara oldukça duyarlı malzemelerdir.  $MgI_2$ 'nin temel özelliği, düşük basınçta  $P\bar{3}m1$  uzay grubuna ait trigonal yapıda kristalleşmesidir. Ancak uygulanan basınçla birlikte bu yapı değişerek farklı simetri gruplarına sahip yeni fazlara dönüşebilir. Bu dönüşüm sırasında malzemenin hacim, enerji, entalpi gibi termodinamik parametrelerinde gözle görülür değişiklikler meydana gelir.

$MgI_2$  bileşiği, uygulama açısından özellikle optoelektronik cihazlar, fotodetektörler, sensörler ve enerji depolama sistemleri gibi alanlarda değerlendirilebilecek potansiyele sahiptir. Yarıiletken karakteri ve yüksek bant aralığı sayesinde, güneş pilleri ve LED teknolojilerinde alternatif malzeme olarak önerilmiştir. Ayrıca, iyonik bağ içeriği yüksek olduğundan, iyon iletkenliği gerektiren sistemlerde (örneğin, katı hal pillerinde) önemli bir aday olabilir.

Malzemelerin yüksek basınç altında sergiledikleri yapısal değişimler, onların kararlılık sınırlarını ve performans özelliklerini belirlemede oldukça önemlidir. Basınç, atomlar arası mesafeleri daraltarak, bağ yapılarında yeniden düzenlemeye neden olur ve

bu da malzemenin kristal simetrisinin değişmesine yol açabilir. Bu tür faz dönüşümleri, elektronik özelliklerin de köklü şekilde dönüşmesine neden olabilir. Örneğin, bir malzeme düşük basınçta yalıtkan ya da yarıiletken özellik gösterirken, yüksek basınçta metalik özellik sergileyebilir.  $MgI_2$ , bu anlamda incelenmeye değer niteliktedir; çünkü basınca bağlı olarak farklı elektronik karakter (yalıtkan, yarıiletken, metalik) gösterebilir.

Bu bağlamda, faz geçişlerinin doğası, yani geçişin birinci ya da ikinci dereceden olması da önemlidir. Birinci dereceden geçişlerde hacim ve enerji gibi fiziksel büyüklüklerde ani değişimler görülürken, ikinci dereceden geçişlerde bu değişim sürekli dir. Bu tür farklılıkların anlaşılması, malzemenin uygulama alanları için uygun koşulların belirlenmesinde temel teşkil eder.

Günümüzde deneysel yöntemler kadar önemli hale gelen hesaplamalı malzeme bilimi, birçok yeni malzemenin özelliklerini önceden tahmin etme ve analiz etme konusunda büyük avantajlar sağlamaktadır. Özellikle Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), kuantum mekaniğine dayalı en güvenilir teorik yaklaşımlardan biri olarak öne çıkmakta ve kristal yapı, enerji, bant yapısı gibi parametrelerin hesaplanmasında sıklıkla tercih edilmektedir.

DFT tabanlı hesaplamalar, yalnızca yerel yoğunluk (LDA) ya da genelleştirilmiş gradyan yaklaşımları (GGA) gibi metodlarla sınırlı kalmamakta; aynı zamanda spin yörünge etkileşimi, hibrit fonksiyoneller ve van der Waals etkileşimleri gibi daha ileri düzey parametrelerle de detaylandırılabilir. Bu çalışmada,  $MgI_2$  nin yapısal ve elektronik özellikleri, DFT tabanlı siesta yazılım ile GGA yaklaşımı kullanılarak detaylı şekilde modellenmiştir.

Bu çalışmanın temel amacı,  $MgI_2$  bileşiminin farklı basınç koşullarındaki yapısal ve elektronik dönüşümünü inceleyerek, malzemenin hangi basınç aralığında hangi fazda kararlı olduğunu ve bu fazların iletkenlik özelliklerini ortaya koymaktır. Çalışma kapsamında şu sorulara yanıt aranmıştır:

- $MgI_2$  bileşiği hangi basınç aralıklarında faz değiştirir?
- Yapısal fazlar arasında nasıl bir termodinamik ilişki vardır?
- Elektronik bant yapısı bu fazlarda nasıl bir değişim gösterir?
- Hangi fazlar yarıiletken, hangileri metalik karakterdedir?

- Simülasyon sonuçları deneysel verilerle ne düzeyde örtüşmektedir?

Bu sorulara yanıt bulabilmek için, enerji-hacim ilişkileri, basınç-entalpi analizleri, bant yapısı ve durum yoğunluğu araştırmaları yapılmış ve elde edilen veriler ışığında detaylı yorumlar yapılmıştır. Böylece, MgI<sub>2</sub> bileşiği ile ilgili literatüre katkı sağlayacak yeni bilgiler sunulmuştur.

Bu çalışmanın sonuçları, yalnızca akademik bir katkı sunmakla kalmayıp, MgI<sub>2</sub> nin ileri teknolojilerde kullanım potansiyeline dair ön bilgiler sunmakta; aynı zamanda diğer benzer malzemelerin yüksek basınç davranışlarının incelenmesi açısından da metodolojik bir örnek teşkil etmektedir.



## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasıyla ilgili daha önce yapılmış çalışmalar incelenmiş ve elde edilen bulgu ve sonuçların araştırılan konu etrafında yeniden değerlendirilmesi yapılmıştır.

2023 yılında Kumar ve arkadaşları (Kumar ve ark., 2023),  $MgI_2$  ve diğer IIA grubu metal iyodür bileşiklerinin yapısal, elektronik, optik, elastik ve termodinamik özelliklerini yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kapsamında incelemişlerdir. Bu çalışmalarında, tam potansiyelli düzlem dalga yöntemine dayalı WIEN2k yazılımı ve Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE-GGA) değiş-tokuş-korelasyon fonksiyonunu kullanmışlardır.

Araştırmacılar,  $MgI_2$ 'nin trigonal yapı sergilediğini ve bu yapının  $CaI_2$  ile benzer özellikler gösterdiğini belirtmişlerdir. Band yapısı hesaplamaları sonucunda  $MgI_2$  için dolaylı bir bant aralığı tespit edip ve bu aralığın 3.5 eV olduğu kanaatine varmışlardır. Bu durum  $MgI_2$ 'nin yarı iletken özellik taşıdığını ortaya koymuştur.

Ayrıca Kumar ve arkadaşları, bu çalışmalarında  $MgI_2$ 'nin optik özelliklerinde belirgin bir yönelimsellik (optik anizotropi) olduğunu ve bu özelliğin özellikle eksitonik geçişlerde önemli rol oynadığını vurgulamışlardır. Bununla birlikte, optik absorpsiyonun orta ultraviyole (Mid-UV) bölgesinde gerçekleştiğini ve bu nedenle  $MgI_2$ 'nin optoelektronik cihazlarda kullanılabilir potansiyele sahip olduğu belirtilmiştir.

Esneklik sabitlerinin hesaplanması sonucunda  $MgI_2$ 'nin mekanik olarak kararlı olduğunu ve elastik anizotropisinin  $SrI_2$ 'ye kıyasla daha yüksek olduğunu gözlemişlerdir. Termodinamik açıdan incelediklerinde ise  $MgI_2$ 'nin 188.51 K değerinde Debye sıcaklığına sahip olduğunu ve bu özelliğin malzemenin düşük sıcaklıklarda ısı taşıma kapasitesine işaret ettiğini ifade etmişlerdir.

2025 yılında Abdullah ve arkadaşları (Abdullah ve ark., 2025),  $MgI_2$ 'nin iki boyutlu (2D) fazını incelemiş ve doğal düzlemsel eğilme (planar buckling) nedeniyle yapının yüksek ısı kapasiteye sahip olduğunu ifade etmişlerdir. 2D  $MgI_2$ , 2.9 Å bağ uzunluğu ve 1.66 Å düzlemsel bozulması ile dikkat çekmiş, bu yapısal özelliklerin elektronik bant aralığını dolaylı şekilde daralttığı ve malzemenin UV ışığına duyarlı hale geldiği görülmüştür.

Lesiecki ve Nibler (1976) yaptıkları spektroskopik çalışmalarıyla  $MgI_2$ 'nin Raman spektrumunda  $147.6 \text{ cm}^{-1}$ 'de simetrik gerilme modu gözlemlemiş, bu veriler  $MgI_2$ 'nin doğrusal yapıda ve iyonik bağ karakterine sahip olduğunu desteklemişlerdir.

2014 yılında Zhu ve Schwingenschlögl (Jiajie ve Udo, 2014), iki boyutlu (2D) malzeme olan silicene'in elektronik özelliklerini incelemek amacıyla  $MgX_2$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) yüzeylerini potansiyel substratlar olarak kullanmış ve  $MgI_2$ 'yi bu kapsamda değerlendirmiştir. Bu çalışmada doğrudan  $MgI_2$ 'nin kendi yapısal ve elektronik özellikleri incelenmemiş, ancak bir altlık (substrat) olarak sergilediği yapısal ve elektronik uyumluluk analiz edilmiştir.

$MgI_2$ 'nin hekzagonal kristal yapıya sahip olduğunu ve van der Waals etkileşimleri sayesinde silicene ile zayıf bağlandığını bilinmektedir. Bu durum, silicene'in özgün elektronik yapısının, özellikle Dirac konisinin,  $MgI_2$  üzerinde bozulmadan korunmasına olanak sağlar. Bu bağlamda, Zhu ve Schwingenschlögl  $MgI_2$ 'nin yüzeyinde silicene'in düşük bant açıklığıyla elektronik bütünlüğünü koruyabildiğini göstermiştir.

Bu çalışmalarında  $MgI_2$ 'nin yüksek bant aralığına ( $\sim 3.6 \text{ eV}$ ) sahip olduğu belirtilerek; valans bandının tepe noktasında iyot (I) p-orbital katkısının, iletkenlik bandında ise magnezyum (Mg) 3s orbital katkısının baskın olduğu ortaya konmuştur.  $MgI_2$ 'nin elektronik bant yapısının, silicene'in öz-dirac yapısını bozmayacak şekilde pasif ve kararlı olduğunda ifade edilmiştir.

Ancak,  $MgI_2$ 'nin bağımsız olarak optik, mekanik ya da termal özelliklerine dair doğrudan sonuçlar sunulmamıştır. Zhu ve arkadaşlarının katkısı,  $MgI_2$ 'nin 2D malzemelerle olan etkileşimi bağlamında değerlendirilebilir. Bu yönüyle çalışmanın kapsamı, Kumar veya Abdullah gibi araştırmacıların DFT tabanlı malzeme karakterizasyon çalışmalarına göre daha sınırlı kalmaktadır.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Kristal Yapı

Katıhal fiziği, kristaller ve bu kristallerin içerisinde yer alan elektron topluluklarını inceleyen temel bilim dallarından biridir. Üç boyutlu uzayda atomların belirli bir düzen içerisinde periyodik olarak dizilmesiyle meydana gelen yapılar kristal olarak adlandırılır. Katıhal fiziğinin gelişiminin ilk aşamalarında, kristaller; maddelerin temel fiziksel özelliklerini anlamaya yönelik geliştirilen basitleştirilmiş modeller aracılığıyla tanımlanmıştır.

Kristaller, özdeş atom ya da atom gruplarının düzenli ve tekrar eden biçimde bir araya gelmesiyle oluşur. Bu yapılar, üç boyutlu bir örgü içinde düzenlenmiş atomlardan meydana gelir. Katıhal fiziği kapsamında yapılan sayısız araştırma, kristallerin düzenli aralıklarla yerleşmiş atom dizilerinden oluştuğunu açıkça ortaya koymuştur. Doğada gözlemlenen kristal yapılar, genellikle örgü (kafes) kavramıyla ifade edilir. Belirli bir düzenle konumlanmış atom noktalarının oluşturduğu düzene örgü adı verilir.

Üç boyutlu bir kristal yapı, genellikle  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  ve  $\vec{a}_3$  şeklinde tanımlanan üç temel öteleme vektörü ile ifade edilir. Bu örgü noktalarına atom gruplarının (baz) yerleştirilmesiyle kristal yapı oluşturulur. Her örgü noktasında, belirli bir bileşime ve yerleşim düzenine sahip baz mevcuttur. Bu durum şu şekilde formüle edilebilir:

Örgü + Baz = Kristal Yapı

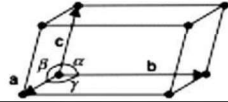
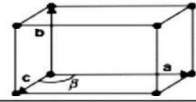
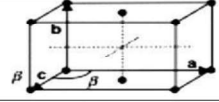
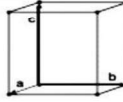
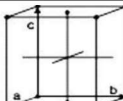
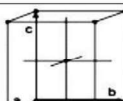
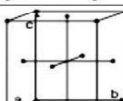
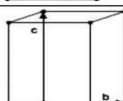
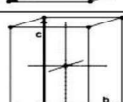
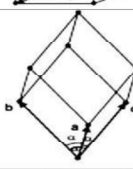
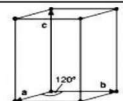
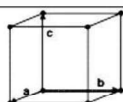
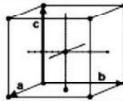
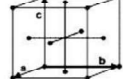
Üç boyutlu kristallerin yapı taşlarından biri olan ilkel hücre, en küçük hacme sahip paralelkenar biçiminde olup,  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  ve  $\vec{a}_3$  vektörleriyle tanımlanır. İlkel hücreler, kristalin öteleme simetrisini tekrarlayarak tüm uzayı doldururlar. Her ilkel hücre, yalnızca bir örgü noktasını içerir ve içerisindeki atom grubu ilkel baz olarak adlandırılır.

Kristaller, bu bazların  $\vec{a}, \vec{b}$  ve  $\vec{c}$  vektörleri aracılığıyla uzayda tekrar edilmesiyle oluşur. Bu vektörler, birlikte bir paralelyüz oluşturur ve bu yapıya birim hücre adı verilir. Her birim hücre içerisinde bazlar yer alır.  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$  vektörleri arasındaki açı  $\alpha$ ,  $\vec{a}$  ve  $\vec{c}$  arasındaki açı  $\beta$ ,  $\vec{a}$  ve  $\vec{b}$  arasındaki açı ise  $\gamma$  olarak tanımlanır.

Üç boyutlu kristal yapılar, birim hücre boyutları ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  ve  $\vec{a}_3$ ) ve bu vektörler arasındaki açılar ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) dikkate alınarak yedi farklı kristal sistem altında sınıflandırılır.

Her kristal sistemi, farklı sayıda ve düzenlenişte Bravais örgüleri içerir. Bu örgüler, birim hücrelerin farklı konumlandırılmasıyla oluşan toplam 14 farklı nokta örgüsünü kapsar. Tablo 3.1’de bu yedi kristal sistemi ve bunlara ait Bravais örgüleri detaylı biçimde sunulmaktadır.

**Tablo 3.1.** Yedi kristal sistemi ve bunların Bravais örgüleri

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

### 3.2. Basit Kristal Yapılar:

#### 3.2.1. Sodyum klorür (NaCl) yapı:

NaCl bileşiği, yüzey merkezli kübik (face-centered cubic, FCC) bir yapıya sahiptir. Bu yapı aynı zamanda kaya tuzu (rock salt) yapısı olarak da adlandırılır. Kristal yapısında her  $\text{Na}^+$  iyonu, altı  $\text{Cl}^-$  iyonu ile çevrilidir ve aynı şekilde her  $\text{Cl}^-$  iyonu da altı  $\text{Na}^+$  iyonu ile çevrilidir. Bu durum yüksek simetriye sahip, izotropik bir iyonik kristal oluşturur.

NaCl kristali Fm-3m (Uluslararası Uzay Grubu No: 225) uzay grubuna aittir. Bu uzay grubu, kübik sistemin en yüksek simetrisine sahip gruplardan biridir. Oda sıcaklığında (yaklaşık 300 K) ölçülen örgü parametresi:

- $a = b = c \approx 5.640 \text{ \AA}$
- $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Atomların yerleştiği konumlar aşağıdaki gibidir.

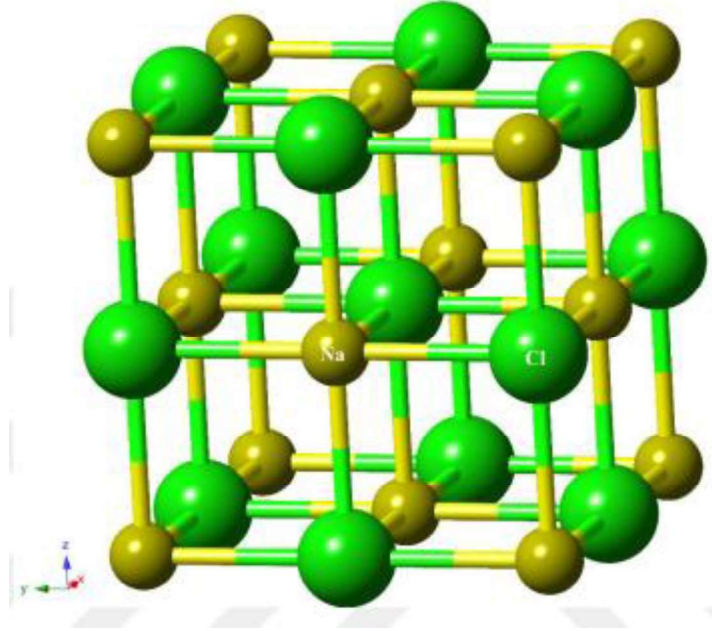
**Tablo 3.2.** Sodyum klorür (NaCl) yapı için atomların birim hücredeki konumları.

	x	y	z
Na	0.00000000	0.00000000	0.00000000
Na	0.00000000	0.50000000	0.50000000
Na	0.50000000	0.00000000	0.50000000
Na	0.50000000	0.50000000	0.00000000
Cl	0.00000000	0.00000000	0.50000000
Cl	0.00000000	0.50000000	0.00000000
Cl	0.50000000	0.00000000	0.00000000
Cl	0.50000000	0.50000000	0.50000000

NaCl tipi kristal yapı, yalnızca NaCl ile sınırlı değildir. Aşağıda bu yapıyı benimseyen bazı bileşikler verilmiştir:

- KCl (Potasyum Klorür)
- LiF (Lityum Florür)

- MgO (Magnezyum Oksit)
- BaO (Baryum Oksit)
- PbS (Kurşun Sülfür)



Şekil 3.1. Sodyum klorür (NaCl) kristal yapısı

### 3.2.2 Sezyum klorür (CsCl) Yapı:

CsCl bileşiği, **basit kübik (simple cubic)** yapıya sahip özel bir düzenleme sergiler. Bu yapı, literatürde sıklıkla "CsCl tipi yapı" olarak anılır. Bu yapıda, Cs<sup>+</sup> iyonu kübün merkezinde yer alırken, Cl<sup>-</sup> iyonları kübün köşelerinde bulunur.

CsCl kristali **Pm-3m (Uluslararası Uzay Grubu No: 221)** uzay grubuna aittir. Bu grup, basit kübik sistemin yüksek simetri içeren bir temsilcisidir. Oda sıcaklığında (yaklaşık 300 K) ölçülen örgü parametresi:

- $a = b = c \approx 4.123 \text{ \AA}$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

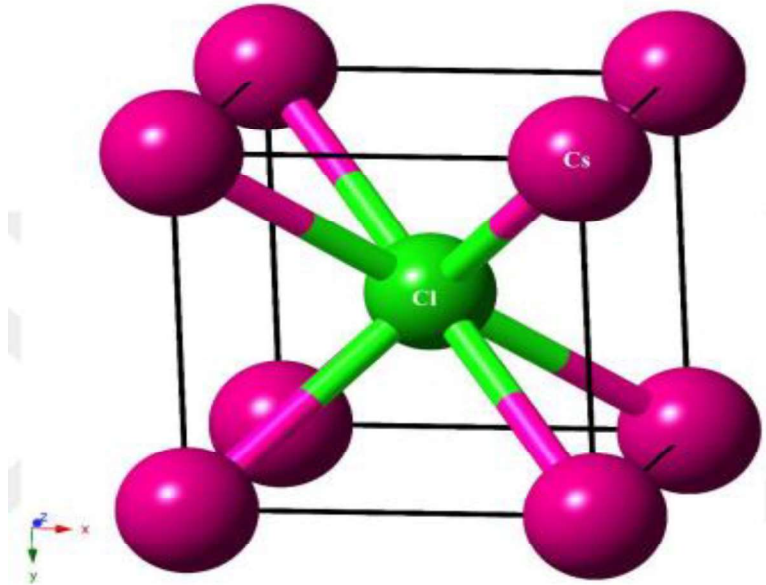
Atomların yerleştiği konumlar aşağıdaki gibidir.

**Tablo 3.3.** Sezyum klorür (CsCl) yapı için atomların birim hücredeki konumları.

	x	y	z
Cs	0.00000000	0.00000000	0.00000000
Cl	0.50000000	0.50000000	0.50000000

CsCl tipi kristal yapı, özellikle büyük iyon yarıçapına sahip bileşiklerde gözlemlenir. Bu yapıya sahip bazı bileşikler:

- CsBr (Sezyum Bromür)
- CsI (Sezyum İyodür)
- TlCl (Talyum Klorür)
- NH<sub>4</sub>Cl (Amonyum Klorür)



**Şekil 3.2.** Sezyum klorür (CsCl) kristal yapısı

### 3.2.3 Elmas Yapı:

Elmas yapısı, birçok yarı iletken malzemenin (örneğin: Si, Ge, C) kristal örgüsünü temsil eden özel bir yapıdır. DFT çalışmaları açısından, atomik düzenin karmaşıklığı ve yüksek simetrisi nedeniyle önemli bir referans yapıdır. Bu yapı özellikle kristal yapısı bakımından kovalent bağ yapısının üç boyutlu uzaydaki ideal formudur.

Elmas yapısı, yüzey merkezli kübik (face-centered cubic, FCC) kafes üzerine inşa edilmiş, iki atomlu bir baz içeren özel bir düzenlemedir. Her atom, dört komşusuna tetrahedral açı ile bağlanmıştır. Bu durum yapıya yüksek sertlik ve düşük elektriksel iletkenlik kazandırır.

Elmas kristali Fd-3m (Uluslararası Uzay Grubu No: 227) uzay grubuna aittir. Bu grup, FCC sisteminin bir türevi olup, elmas yapısına özgü kaydırılmış ikili atom pozisyonlarını içerir.

Elmas yapısına sahip kristallerin örgü parametreleri, hangi elementin elmas yapısında kristallendiğine göre değişir. Karbon (C) için oda sıcaklığında:

- $a = b = c \approx 3.567 \text{ \AA}$
- $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Bu değer silisyum (Si) için yaklaşık  $5.431 \text{ \AA}$ , germanyum (Ge) için yaklaşık  $5.658 \text{ \AA}$ 'dır. Atomların yerleştiği konumlar aşağıdaki gibidir.

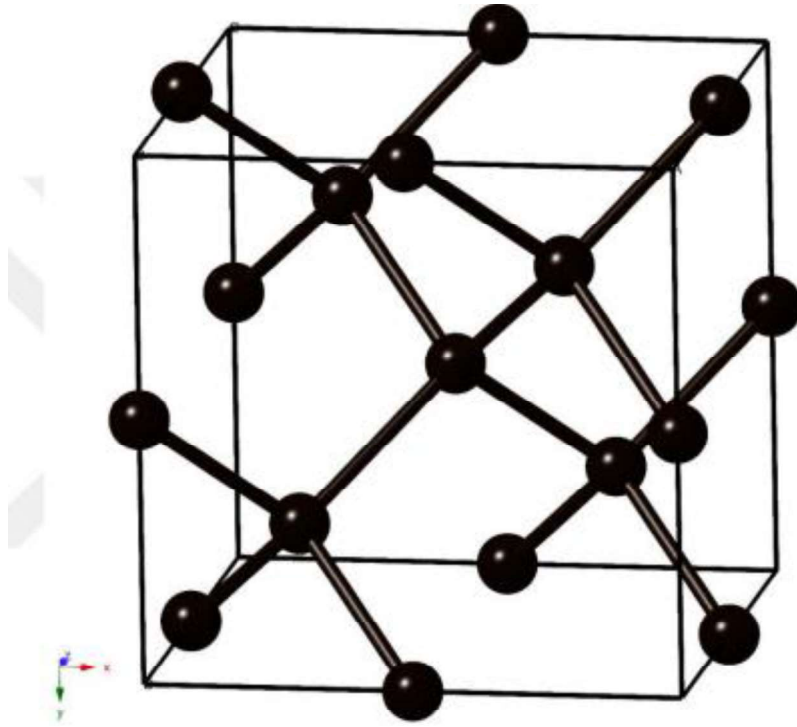
**Tablo 3.4.** Elmas yapı için atomların birim hücredeki konumları.

	x	y	z
C	0.0000000	0.0000000	0.5000000
C	0.2500000	0.2500000	0.7500000
C	0.0000000	0.5000000	0.0000000
C	0.2500000	0.7500000	0.2500000
C	0.5000000	0.0000000	0.0000000
C	0.7500000	0.2500000	0.2500000
C	0.5000000	0.5000000	0.5000000
C	0.7500000	0.7500000	0.7500000

Elmas yapısı sadece karbonla sınırlı değildir. Aşağıdaki elementler ve bileşikler bu yapıda kristallenir:

- C (Karbon) – Elmas fazı
- Si (Silisyum)
- Ge (Germanyum)

- Sn (kalay, yalnızca düşük sıcaklıkta)
- BN (Bor nitrür – kübik faz)



Şekil 3.3. Elmas kristal yapısı

### 3.2.4 Florit Yapı:

CaF<sub>2</sub> kristali yüzey merkezli kübik (face-centered cubic, FCC) kafes sisteminde kristallenir. Ca<sup>2+</sup> iyonları FCC yerleşimine sahiptir ve F<sup>-</sup> iyonları ise kafesin içindeki ara konumlarda (tetrahedral boşluklarda) bulunur. Bu yapı genel olarak fluorit yapısı olarak adlandırılır.

CaF<sub>2</sub> florit yapısı Fm $\bar{3}$ m (Uluslararası Uzay Grubu No: 225) grubuna aittir. Bu uzay grubu, yüksek simetriye sahip NaCl yapısına benzer, ancak iki farklı iyonun konumları farklıdır.

Oda sıcaklığındaki örgü parametreleri (CaF<sub>2</sub> için):

- $a = b = c \approx 5.462 \text{ \AA}$
- $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

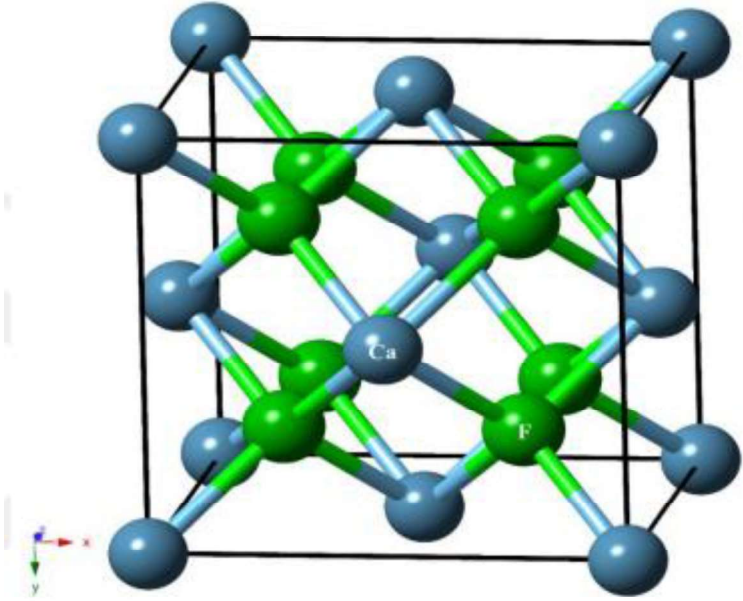
Atomların yerleştiği konumlar aşağıdaki gibidir.

**Tablo 3.5.** Florit yapı için atomların birim hücredeki konumları.

	x	y	z
Ca	0.00000000	0.00000000	0.00000000
Ca	0.00000000	0.50000000	0.50000000
Ca	0.50000000	0.00000000	0.50000000
Ca	0.50000000	0.50000000	0.00000000
F	0.25000000	0.75000000	0.25000000
F	0.25000000	0.75000000	0.75000000
F	0.25000000	0.25000000	0.75000000
F	0.25000000	0.25000000	0.25000000
F	0.75000000	0.75000000	0.75000000
F	0.75000000	0.75000000	0.25000000
F	0.75000000	0.25000000	0.25000000
F	0.75000000	0.25000000	0.75000000

Florit tipi kristal yapı aşağıdaki bileşiklerde de görülür:

- $\text{UO}_2$  (Uranil oksit)
- $\text{ThO}_2$  (Toryum dioksit)
- $\text{ZrO}_2$  (Zirkonya) (*yüksek sıcaklıklarda*)
- $\text{CeO}_2$  (Seryum dioksit)
- $\text{PuO}_2$  (Plütonyum dioksit)



**Şekil 3.4.** Florit kristal yapısı

### 3.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'ne Giriş

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), ilk kez 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un ortaya koyduğu teoremler altında ortaya çıktığından beri farklı araştırma alanlarında büyük bir devrim yaratmıştır (Hohenberg ve Kohn, 1964). Moleküler veya atomik bir sistemin morfolojisini, özelliklerini, karakteristiklerini ve enerjisini incelemek için en gelişmiş hesaplama tekniklerinden biridir. Kuantum kimyasının ilerleyişi, özellikle küçük nesnelere odaklanmış olup, şimdi esas olarak DFT'ye dayanan farklı spektroskopik hesaplamaları da içeren çok daha geniş bir kapsamda büyümüştür (Geerlings ve ark., 2003). Bu bölümün odak noktası, Schrödinger dalga denkleminin temellerinden başlayarak Born ve Oppenheimer'in yaklaşımlarına, Hohenberg ve Kohn'un teoremlerine kadar uzanan ve nihayetinde Kohn-Sham formalizmi ile sonuçlanan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'ni tanıtmaktır. DFT'nin temel prensibi, her noktadaki elektron yoğunluğunun, atomik veya moleküler bir sistemin temel özelliklerini belirlemek için kullanılabilirliğini açıklar. DFT, fizik ve kimyada farklı türde moleküllerin, atomların ve katıların elektronik yapısını hesaplamak için QM (Kuantum Mekanik) yöntemi olarak kullanılmaktadır (Van Mourik ve ark., 2014). DFT, geometri tahmini, enerji, reaksiyon mekanizmaları, optik spektrumlar, değiş-tokuş bağları ve X-Işını emilimi, EPR ve Mossbauer spektroskopisi gibi farklı spektroskopiler dahil olmak üzere çeşitli alanlarda uygulanır (Orio ve ark., 2009). Yüksek Lisans

çalışmamda, bir grup parçacık içeren bir sistem için Kohn-Sham denklemini çözmek üzere DFT üzerine inşa edilmiş olan Siesta Paket Programını kullanarak hesaplamalarımı gerçekleştirdim. Bu programı geometrik ve elektronik yapı hesaplamalarını yapmak için kullandım.

### 3.4. Schrödinger Denklemi

DFT'nin temelleri, Erwin Schrödinger'in 1926'da ortaya koyduğu Schrödinger dalga denklemi üzerine kuruludur (Schrödinger, 1926). Bu dalga denklemi, dalga fonksiyonun zaman içindeki ilerleyişini gösterir ve bu denklemi çözmek, bir sistemin enerji, yörünge ve konumlandırma gibi bazı temel özelliklerini ortaya çıkarabilir. Zamandan bağımsız Schrödinger dalga denklemi en basit haliyle şu şekilde verilir:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

burada,  $\hat{H}$ , Hamiltoniyen operatörünü temsil eder, dalga fonksiyonu  $\Psi$  ile gösterilir ve E, durum enerjisinin özdeğeridir. Klasik mekaniğin Hamiltoniyen operatörü, kinetik enerji ( $\hat{T}$ ) için bir operatör ile potansiyel enerji ( $\hat{V}$ ) için bir operatör içerir ve aşağıdaki gibi verilir.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (3.2)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V} \quad (3.3)$$

Burada  $\hbar$ ,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ile verilen indirgenmiş Planck sabitidir,  $\hat{V}$  potansiyel enerjiyi ve  $\nabla$  ise üç boyutlu kartezyen koordinat sistemindeki Laplace operatörünü temsil eder.

$$\nabla^2 = \frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2} \quad (3.4)$$

Sadece birkaç elektrondan oluşan bir sistemi düşündüğümüzde, Schrödinger denkleminin çözümü uygulanabilir ve pratikte mümkündür. Ancak, çok parçacıklı bir sistem, yani bir grup atom ve elektrondan oluşan bir sistem için hesaplamalar yaptığımızda, Schrödinger denkleminin çözümü karmaşık ve zor hale gelir. Teorik kimya ve fiziğin temel amacı,

kuantum çok parçacıklı sistemleriyle ilgili sorunları çözmenin yollarını belirlemektir (Lee ve Yang, 1959). Böyle karmaşık bir sistemin çözümü için bazı yaklaşımlar önerilmektedir, bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

### 3.5. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Schrödinger denklemini çözerek kuantum fiziğindeki ya da kimyasındaki çok parçacıklı sistemler için doğru değerler hesaplamak hemen hemen imkansızdır; çünkü bu problemler birkaç çekirdek ve elektron arasındaki karmaşık etkileşimleri içerir. Genel olarak, çok parçalı bir sistem için Hamiltoniyen operatörü beş farklı bölümden oluşur.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (3.5)$$

Denklemden gösterildiği gibi, bu Hamiltoniyen sırasıyla elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerjisi için iki operatörden ( $\hat{T}_e$  ve  $\hat{T}_n$ ) den oluşur. Benzer şekilde, kalan üç operatör  $\hat{V}_{nn}$ ,  $\hat{V}_{ee}$  ve  $\hat{V}_{ne}$  sırasıyla çekirdekler arasındaki itme elektronlar arasındaki itme ve çekirdek-elektron çekimleri için potansiyel enerji operatörleridir. Bu operatörlerin değerlerini (3.5) eşitliğini kullanarak elde edebiliriz.

$$H = -\sum_i \frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 - \sum_l \frac{\hbar}{2M} \nabla_l^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} \quad (3.6)$$

Schrödinger dalga denkleminin sadeleştirilmesi için, etkileşen birçok parçacıktan oluşan bir sisteme ait bir problemi çözerken, Born-Oppenheimer yaklaşımını kullanabiliriz. Bu yaklaşım, moleküler dalga fonksiyonunun iki parçaya ayrılabilirliğini ifade eder: nükleer kısım  $\Psi_n(R)$  ile temsil edilir ve elektronik kısım  $\Psi_e(r, R)$  ile temsil edilir (Born ve Heisenberg, 1985).

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r, R) \Psi_n(R) \quad (3.7)$$

R ve r sırasıyla nükleer ve elektronik koordinatları temsil eder.

Ayrıca, çekirdek kısmı ihmal edilebilir çünkü çekirdekler elektronlardan çok daha ağırdır, bu nedenle çekirdeği hareket eden elektronlara göre sabit bir yerde olarak düşünebiliriz. Moleküler dalga fonksiyonunun yalnızca elektronik kısmı, Schrödinger denklemini

çözerek elektronik enerji için özdeğeri elde etmek amacıyla dikkate alındığından, Hamiltoniyen aşağıdaki gibi sadeleştirilir,

$$\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ne} \quad (3.8)$$

Bu Hamiltoniyen operatörünü Schrödinger denklemi içine yerleştirerek, aşağıdaki ifadeyi elde ederiz:

$$\widehat{H}_e \Psi_e(r, R) = E_e \Psi_e(r, R) \quad (3.9)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı sistemin karmaşıklığını büyük ölçüde azaltmış olsa da, çok elektronlu bir sistem için Schrödinger denklemini çözmek hala çok daha zordur. Bu nedenle, yoğunluk fonksiyonel teorisi bu kuantum çok parçacıklı problemini çözmek için devreye girer.

### 3.6. Hohenberg-Kohn Teoremleri

1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya konulan iki teorem, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin, bir sistemin en düşük enerji durumunda yani taban durumda tüm özelliklerini belirlemek için bir metodoloji olarak kurulmasında teşkil etmiştir (Hohenberg ve Kohn, 1964).

Birinci Hohenberg-Kohn teoremine göre, sabit parçacıklar arası etkileşime sahip çok parçacıklı bir sistemin temel durum enerjisi, dış potansiyelin varlığında yalnızca elektronik yoğunluğuna bağlı bir fonksiyondur. Bunu kanıtlamak için, Hamiltoniyen operatörleri  $H_a$  ve  $H_b$  ile sırasıyla dejenere olmayan temel durum yoğunluğuna sahip iki farklı dış potansiyel  $V_a$  ve  $V_b$  varsayalım. Bu Hamiltoniyenlerin her biri, Schrödinger denklemi aracılığıyla sırasıyla enerji özdeğeri  $E_a$  ve  $E_b$  ile ilişkili taban durum dalga fonksiyonlarını ( $\Psi_a$  ve  $\Psi_b$ ) elde etmek için kullanılabilir.  $H_a$ 'ya karşılık gelen temel durum enerjisi,  $\Psi_b$  üzerindeki  $H_a$ 'nın beklenen değerinden daha düşük olmalıdır.

$$E_a < \langle \Psi_b | H_a | \Psi_b \rangle \quad (3.10)$$

$H_b$  operatörünü (3.10) eşitliğine bir ekleyip bir çıkararak aşağıdaki ifadeler elde edilir.

$$E_a < \langle \Psi_b | H_a - H_b + H_b | \Psi_b \rangle$$

$$E_a < \langle \Psi_b | H_a - H_b | \Psi_b \rangle + \langle \Psi_b | H_b | \Psi_b \rangle$$

$$E_a < \langle \Psi_b | V_b - V_a | \Psi_b \rangle + E_b \quad (3.11)$$

Yerel durum yoğunluğunu denklem (3.11)'e ekleyerek, denklemi şu şekilde yeniden yazabiliriz

$$E_a < \int [V_a(r) - V_b(r)] \rho_0(r) dr + E_b \quad (3.12)$$

a ve b birbirinin yerine kullanılabilirdiğinden, (3-12) denklemi aşağıdaki gibi yazılır.

$$E_a < \int [V_b(r) - V_a(r)] \rho_0(r) dr + E_a \quad (3.13)$$

Eşitlik 3.12 ve 3.13'e ek olarak, aşağıdaki gibi açıkça çelişen bir eşitsizlikle baş başa kalırız.

$$E_a + E_b < E_b + E_a \quad (3.14)$$

Bu nedenle, birinci teorem, iki farklı dış potansiyelin (bizim durumumuzda,  $V_a$  ve  $V_b$ ) elektronik yoğunluğun en düşük enerji durumunu aynı şekilde veremeyeceğini kanıtlar. İkinci teorem, enerji fonksiyoneli hakkında en önemli yorumlardan birini verir.  $E(n)$ , yani enerji fonksiyonu, bir sistemin tüm temel durum özelliklerini bulmak için kullanılabilir. Varyasyonel teoremi uygulamak, elektronik yoğunluğun değerini değiştirerek enerji fonksiyonelinin mümkün olan en düşük değerlere indiren tek doğru değeri bulmamıza olanak tanıyarak gerçek temel durum yoğunluğunu elde etmemizi sağlar. Dolayısıyla, ikinci teoremin ifadesi,  $E_0$  genel enerji fonksiyonelinin minimum büyüklüğünü veren  $\rho_0(r)$  elektron yoğunluğu değerinin, incelenen bir sistemin önemli özelliklerini hesaplamak için kullanılacak gerçek temel durum elektron yoğunluğu olduğunu ileri sürer. Sistemin toplam enerjisi şöyle ifade edilebilir:

$$E[\rho] = \int dr V_{ex}(r) \rho(r) + F_{HK}[\rho] + E_{nn} \quad (3.15)$$

burada  $V_{ex}$  dış potansiyeldir,  $E_{nn}$  çekirdek-çekirdek itme terimidir ve  $F_{HK}$ , sırasıyla elektronik kinetik enerji ve elektronik itmelerin potansiyel enerjisi için  $T_e[\rho]$  ve  $V_{ee}[\rho]$  olmak üzere iki terim içerir. Bu nedenle, ikinci teoreme göre, herhangi bir enerji fonksiyonu  $E[\rho(r)]$ 'ye sahipsek, bu fonksiyon taban durumu enerji fonksiyonu  $E_0[\rho_0(r)]$ 'den daha küçük olmalıdır.

$$E[\rho(r)] > E_0[\rho_0(r)] \quad (3.16)$$

Dolayısıyla, temel durum yoğunluğu, enerji fonksiyonelinin mümkün olan en düşük değere sahip olduğu elektron yoğunluğudur. Bu nedenle, denklem (3.15) için minimum değeri elde ederek, sistemin tüm temel durum özelliklerini hesaplayabiliriz.

### 3.7. Kohn-Sham Şeması:

Bugün bilinen etkili DFT modeli, 1965 yılında Kohn ve Sham'ın öncü çalışmalarına dayanmaktadır (Kohn ve Sham, 1965). Yazarlar çok elektronlu bir sistem için Schrödinger denklemini değerlendirmek üzere, etkileşmeyen parçacıklardan oluşan kurgusal bir sistemi dikkate aldılar. Schrödinger denkleminin, etkileşmeyen sistemin temel durum elektronik yoğunluğu için etkileşen sistemle aynı değeri üreten bir şeklini formüle ettiler (Levy, 1982; Lieb, 1981; Parr, 1989). Kohn ve Sham, Schrödinger dalga denkleminin Hamiltoniyenini etkileşimsiz sistemlere uygulanabilir hale getirmek için düzelttiler. Bu sabit Hamiltoniyen aşağıdaki şekilde verilir.

$$H_{KS} = \frac{1}{2} \left( \frac{\delta}{\delta x} + \frac{\delta}{\delta y} + \frac{\delta}{\delta z} \right)^2 + V_{eff} \quad (3.17)$$

Kohn-Sham enerjisinin biri bilinen ve biri bilinmeyen olmak üzere iki bileşeni vardır. Bilinmeyen bileşen, yani değiş tokuş korelasyonel enerjisi farklı yaklaşım yöntemleriyle değerlendirilebilir. Sistemin kinetik enerjisi aşağıdaki şekilde verilir:

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] \quad (3.18)$$

burada  $T_s[\rho]$  etkileşimsiz parçacıkların kinetik enerjisi iken  $T_c[\rho]$  etkileşimli sistemdeki parçacıkların kinetik enerjisi için bir korelasyon terimidir. Benzer şekilde, potansiyel

enerji de iki bileşene sahiptir; bunlardan biri basit ve bilinirken diğeri karmaşık ve bilinmeyendir.

$$V_{ee}[\rho] = V_H[\rho] + V_X[\rho] + V_C[\rho] \quad (3.19)$$

Burada  $V_H[\rho]$ , (Fock, 1930; Hartree, 1928) tarafından verilen Hartree terimi olarak bilinir:

$$V_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} \quad (3.20)$$

Denklemin diğeri iki bileşeni, yani  $V_X[\rho]$  ve  $V_C[\rho]$ , sırasıyla değış tokuş enerjisini ve elektronik korelasyon terimini belirtir. Bu iki terim,  $T_c[\rho]$  ile birlikte yaklaşık yöntemler kullanılarak hesaplanabilir. Kohn-Sham enerji fonksiyonelinin son hali aşağıdaki gibidir:

$$E_{KS}[\rho] = T_S[\rho] + V_H[\rho] + E_{XC} + E_{nn} \quad (3.21)$$

burada  $E_{XC}$ ,  $V_X[\rho]$ ,  $V_C[\rho]$  ve  $T_c[\rho]$  toplamı olan değış tokuş-korelasyonel enerji fonksiyonelidir. Hayali bir etkileşimsiz tek elektron sistemi önerimizi kullanarak, çok parçacıklı bir sistemin dalga fonksiyonu, tek bir elektronik dalga fonksiyonunun Slater determinantı ile temsil edilebilir. Bu nedenle, elektron yoğunluğu şu şekilde verilir:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (3.22)$$

Kohn-Sham yaklaşımına göre Schrödinger denklemi nihai şeklini aldığında aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\rho(r)) \right) \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (3.23)$$

Bu ifadedeki  $V_{eff}$ , biri çekirdekten ve diğeri herhangi bir dış alandan gelen etkili dış potansiyeli temsil eder. Bütün enerji terimleri, yani  $T_S[\rho]$ ,  $V_H[\rho]$  ve  $E_{nn}$ , denklem 3.21'de gösterildiği gibi,  $E_{XC}$  hariç, gerçek matematiksel biçimlerinde hesaplanabilir çünkü değış

tokuş korelasyonel kısmını bulmak için kesin bir çözüm yoktur, bu yüzden bazı yaklaşık değerler denemek zorundayız.

### 3.8. Değiş tokuş-korelasyon Fonksiyonu İçin Yaklaşımlar

Kohn-Sham yaklaşımı, elektronlar arasındaki tüm etkileşimleri üstlenen bir değiş tokuş-korelasyon kısmının eklenmesiyle çok parçacıklı bir sistemin problemini tek elektron sistemine indirger (Kohn ve ark., 1996). Ne yazık ki, değiş tokuş-korelasyon kısmının gerçek formunu hesaplamanın veya belirlemenin kesin bir yolu yoktur, bu nedenle yaklaşık değerler kullanmak zorundayız. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA), değiş tokuş korelasyonel fonksiyonunu yaklaşık olarak hesaplamak için kullanılan iki yöntemdir.

#### 3.8.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Yüzlerce yaklaşım yönteminden, değiş tokuş-korelasyon fonksiyonlarını bulmak için kullanılan, LDA hepsinin en basitidir (Zhang ve ark., 2019). Bilim insanları, değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli değerlendirme için sistemin eşit ve yavaşça değişen yerel elektron yoğunluğunu dikkate alarak uzun zamandır LDA yöntemini kullanmışlardır (Jones ve Gunnarsson, 1989). Çok basit olmasına rağmen, LDA karmaşık atomik yapılar, elastik ve titreşimsel özellikler ve ayrıca katıhaldeki birçok hesaplamayı yapmak için kullanılmaktadır. LDA yaklaşımında, sistemin elektron yoğunluğu yerel olarak düzgün kabul edilir. Yerel terimi, bir sistem içindeki bir yerdeki korelasyonel enerjisinin değiş tokuş kısmının yalnızca o yerdeki elektronik yoğunluğuna bağlı olduğu gerçeğine atıfta bulunur. LDA'ya göre değiş tokuş korelasyonel enerjisi şu şekilde verilir:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int dr \rho(r) E_{XC}^{HG}[\rho(r)] \quad (3.24)$$

Burada  $E_{XC}^{HG}$ , elektron yoğunluğunun  $\rho(r)$  olarak kabul edildiği homojen bir gaz sisteminin değiş tokuş korelasyonel enerjisini temsil eden bir terimdir ve bu yoğunluk eşit olarak değişmektedir.  $E_{XC}^{HG}$ , değiş tokuş bileşeni  $E_X^{HG}$  ve korelasyon bileşeni  $E_C^{HG}$  olmak üzere iki bileşene daha ayrılır.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int dr \rho(\vec{r}) (E_X^{HG} + E_C^{HG})[\rho(\vec{r})] \quad (3.25)$$

Bu eşitlikteki değiş tokuş enerjisinin bileşenleri aşağıdaki şekildedir:

$$E_X^{HG} = -\frac{3}{4\pi} \sqrt[3]{3\pi^2 \rho} \quad (3.26)$$

LDA, karbon nanotüpleri ve grafen gibi elektron yoğunluğu eşit olarak değişen sistemler için en iyi ve en doğru yaklaşım olarak kabul edilir. Birçok avantajına rağmen, bu yöntemin bazı dezavantajları da vardır. Örneğin, bazı moleküler ve katı sistemler için uygun enerji hesaplamaları yapamamaktadır. Bu durum, GGA yönteminin DFT hesaplamalarında LDA'nın yerini almasına olanak tanır (Perdew ve ark., 1996).

### 3.8.2. Genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı (GGA)

Bir moleküler sistemi dikkate aldığımızda, elektron yoğunluğu eşit olarak dağılmamıştır, bu nedenle LDA bu tür sistemlere uygulanamaz hale gelir. Bu bizi Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımına (GGA) götürüyor. GGA, LDA'nın açıklamakta yetersiz kaldığı, elektron yoğunluğunun homojen olarak dağılmadığı sistemler için değiş tokuş-korelasyon terimini hesaplamak üzere elektron yoğunluğunun gradyanı kavramını sunar. Değiş tokuş-korelasyon terimi aşağıdaki şekilde verilir:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|] \quad (3.27)$$

GGA, LDA'dan çok daha iyi bir yaklaşık yöntemdir; çünkü LDA yaklaşımıyla değerlendirilemeyen birçok özellik için doğru hesaplamalar yapılmasına olanak tanır. Bu tezde, geometri optimizasyonu ile elektronik özelliklerin, elektronik yapının ve bant aralığının hesaplanması Genelleşmiş Gradyant Yaklaşımı (GGA) SIESTA bilgisayar programı aracılığıyla gerçekleştirilmiştir.

### 3.9. Thomas-Fermi Modeli

1927 yılında Thomas (Thomas, 1927) ve Fermi (Fermi, 1927) dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunu temel değişken olarak kullanarak toplam enerjiyi hesaplamak için bir model geliştirdiler. Thomas-Fermi (TF) modelinde enerji fonksiyonu aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$E_{TF}[n] = A \int d\vec{r} n^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) + \int d\vec{r} n(\vec{r}) v(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (3.28)$$

Burada  $A = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}}$ 'tür. Eşitlik (3.28)'nin sağ tarafındaki ilk terim, düzgün elektron gazı modeline dayanan kinetik enerjiyi temsil eder. Sağdaki ikinci terim dış potansiyel ile etkileşimi, son terim ise iki elektron yoğunluğu dağılımı arasındaki klasik Coulomb etkileşimini temsil etmektedir. Elektron sayısını sabit tutarken Lagrange'ın belirlenmemiş çarpanlar yöntemini kullanarak toplam enerjiyi minimize etmek, yani

$$\delta N = \delta \int d(\vec{r})n(\vec{r}) = 0 \text{ olarak}$$

$$\delta[E_{TF}[n] - \mu_{TF}(\int d(\vec{r})n(\vec{r}) - N)] = 0 \quad (3.29)$$

burada  $\mu_{TF}$  kimyasal potansiyeldir. Yukarıdaki denklem çözüldüğünde  $\mu_{TF}$  için sonuç bulunur

$$\mu_{TF} = \frac{5}{3} An^{\frac{2}{3}}(\vec{r}) + v(\vec{r}) + \int d(\vec{r}') \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.30)$$

Bu model ağır atomlar için makul sonuçlar verir, ancak hafif atomlar ve katılar için başarısız olur. Atomlar bu modelde molekül oluşturmak için bağlanmazlar (Teller, 1962) çünkü bu model değiş-tokuş-korelasyon etkisini tamamen ihmal eder. Kinetik enerjinin yanlış temsili, birçok sistemin kaba bir şekilde tanımlanmasına neden olur. Ancak bu, yoğunluk fonksiyonel teorisinin (DFT) ilk adımıdır. TF modeli modern DFT'nin öncüsüdür.

### 3.10. Bozulma

Katıhal fiziğinde kristal yapıları katıların dış kuvvetlere karşı gösterdiği davranış, atomların denge konumlarından sapmasıyla ortaya çıkan şekil ve hacim değişiklikleriyle karakterize edilir. Bu değişiklikler genel olarak bozulma (deformation) olarak adlandırılır ve malzemenin mekanik özelliklerinin temel belirleyicilerindedir (Dikici, 1993).

Kristallerde bozulma iki ana sınıfta incelenir: elastik bozulma ve plastik bozulma. Elastik bozulma, uygulanan kuvvet ortadan kalktığında malzemenin eski haline dönebildiği tersinir bir davranıştır. Bu durumda kristalin simetrisi korunur, atomlar yalnızca küçük yerdeğiştirmeler yapar ve örgü parametrelerinde lineer değişimler gözlenir. Buna mukabil, gerilme belirli bir kritik değeri aştığında plastik bozulma

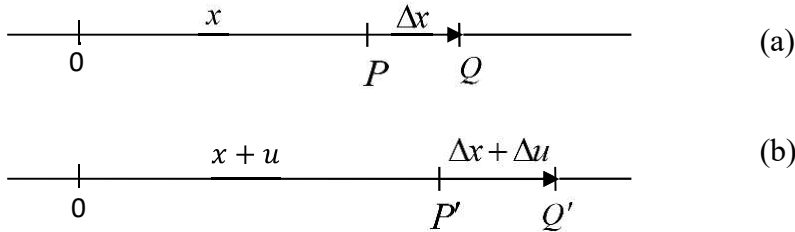
meydana gelir; bu kalıcı şekil değişiklikleri ve kristalde kusurların oluşmasıyla sonuçlanır.

Yaygın olarak üç değişik bozulma şekli vardır:

- 1) Yük altındaki bir cismin uzamaya karşı gösterdiği direnç (Young Modülü, E),
- 2) Katıdaki atomik düzlemlerin birbiri üzerinde kaymasına karşı, katının gösterdiği direnç (Kesme Modülü, G),
- 3) Bir katının (veya sıvının) hacim değişimine karşı gösterdiği direnç (Bulk Modülü, B)

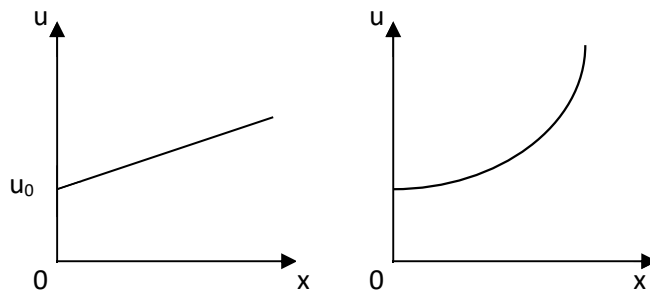
### 3.10.1. Bir boyutlu bozulma

Uzayda bir O başlangıç noktası seçip teli gerelim. Gerilme sonucu tel üzerindeki bir P noktası P' noktasına hareket eder.



**Şekil 3.5.** Uzayabilir bir telin bozulması a) Gerilmeden önce, b) Gerilmeden sonra

u yer değiştirmesinin x in fonksiyonu olarak değişimi Şekil 3.6. a ve b de gösterilmektedir. Şekil 3.6. a'da u, x in lineer bir fonksiyonudur ve tel homojen olarak gerilmektedir. Şekil 3.6. b, homojen olmayan daha genel gerilmeyi göstermektedir.



**Şekil 3.6.** Homojen gerilme (sol), Homojen olmayan gerilme (sağ)

Tel gerilmeden önce, P ye yakın olarak seçilen bir Q noktası için  $PQ = \Delta x$  olsun. Gerilme sonucu P noktası P' konumuna, Q noktası ise Q' konumuna gider. Bu takdirde

$|P'Q'| = \Delta x + \Delta u$  olur. Bozulma incelenirken, noktaların gerçek yerdeğişimleri ile değil onların birbirine göre, yani, bağıl yerdeğişimleri ile ilgileniriz. Buna göre PQ elemanın bozulması veya birim uzunluk başına uzama miktarı,

$$\frac{\text{Uzunluktaki Degisme}}{\text{İlk Uzunluk}} = \frac{P'Q' - PQ}{PQ} = \frac{\Delta u}{\Delta x} \quad (3.31)$$

olarak tanımlanır. P noktasındaki bozulma ise

$$e = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{du}{dx} \quad (3.32)$$

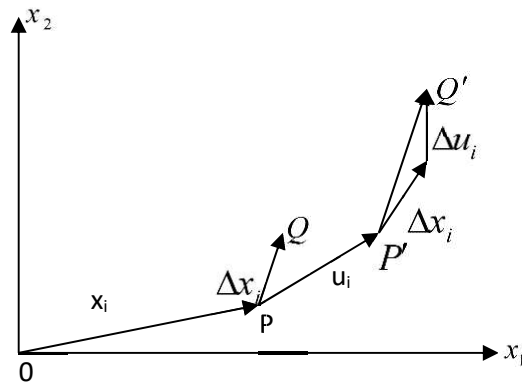
şeklinde tanımlanır. Böylece Şekil 3.6. a ve b'deki eğrilerin eğimleri bozulma anlamına gelmektedir. Homojen bir bozulma için "e" sabittir ve eşitliğin integrali alınarak

$$u = u_0 + ex \quad (3.33)$$

elde edilir. Burada  $u_0$ , başlangıç noktasının yerdeğişimidir ve "e" bozulmanın bir ölçüsüdür (Nye, 1964).

### 3.10.2. İki boyutlu bozulma

Uzayda sabit bir başlangıç noktası seçelim ve verilen bir düzlem parçasındaki noktaların yerdeğişimlerinin koordinatlara bağlı olarak nasıl değiştiğini inceleyelim.



**Şekil 3.7.** Bir düzlem üzerindeki noktaların yer değiştirmelerinin koordinatlara bağlı değişimi

Bozulmadan önce, uzayda sabit eksenlere göre koordinatları  $(x_1, x_2)$  olan P noktası, bozulma sonucu koordinatları  $(x_1+u_1, x_2+u_2)$  olan P' noktasına gitmiş olsun.  $u_i$ , P noktasının yerdeğiştirme vektörüdür. Düzlem tabakasında meydana gelen bozulmayı,

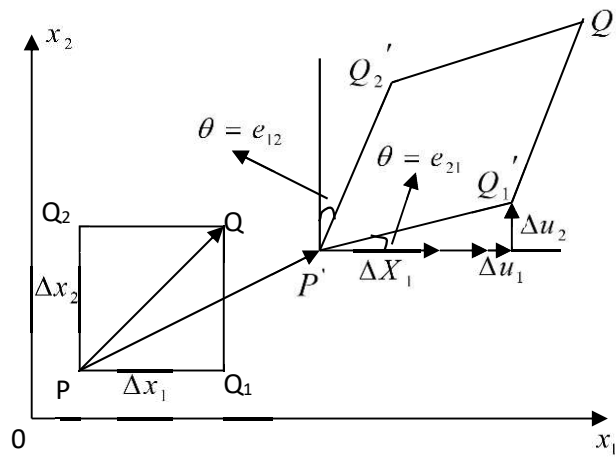
$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}, \quad (i, j, = 1, 2) \quad (3.34)$$

İfadesiyle tanımlayalım.  $e_{ij}$  lerin hepsi boyutsuz ve 1 ile karşılaştırıldığında küçük niceliklerdir.  $e_{ij}$  lerin geometrik olarak ne ifade ettiklerini görmek için,  $PQ = [\Delta x_i]$  olacak şekilde P ye yakın bir Q noktası seçelim. Bozulmadan sonra P noktası P' noktasına ve Q noktası Q' noktasına gitsin. P'Q' vektörü,  $[\Delta x_i] + [\Delta u_i]$  gibi iki vektörün toplamıdır.  $[\Delta u_i]$  vektörü, başlangıçta birbirinden  $[\Delta x_i]$  uzaklığında bulunan P ve Q noktaları arasında bozulma sonucu meydana gelen farkı göstermektedir.  $[\Delta u_i]$ 'nin bileşenleri konumun fonksiyonları olduğundan,

$$\Delta u_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \Delta x_j = e_{ij} \Delta x_j \quad (3.35)$$

yazılabilir. Burada,  $[\Delta u_i]$  ve  $[\Delta x_j]$  nin her ikisi de vektör olduğundan,  $[\Delta e_{ij}]$  bir tensördür.  $[\Delta e_{ij}]$  niceliğine *bozulma tensörü* denir.

Şekil 3.7.'deki  $[\Delta x_i]$  vektörünü biri  $Ox_1$  e paralel  $PQ_1$  ve öteki  $Ox_2$  ye paralel  $PQ_2$  bileşenlerine ayıralım. Bu şekilde, P ye yerleştirilen bir paralel kenar elemanın nasıl bozulduğunu inceleyelim.



**Şekil 3.8.** Bir paralel kenar elemanın bozulması

$e_{11}$ ;  $PQ_1$  in  $Ox_1$  eksenini boyunca birim uzunluğu başına,

$$\frac{\Delta u_1}{\Delta x_1} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} = e_{11} \quad (3.36)$$

şeklinde hesaplanan uzama miktarının bir ölçüsüdür.  $e_{21}$ ,  $PQ_1$  in saatin dönüş yönünün tersi yönde dönmesinin bir ölçüsüdür ve dönme açısı

$$\tan \theta = \frac{\Delta u_2}{\Delta x_1 + \Delta u_1} \quad (3.37)$$

eşitliği ile hesaplanır. Sadece küçük yerdeğiştirmeler ile ilgilendiğimiz için  $\Delta u_1$  ve  $\Delta u_2$ ;  $\Delta x_1$  ile karşılaştırıldığında küçüktür. Bunun sonucu olarak da

$$\theta = \frac{\Delta u_2}{\Delta x_1} = e_{21} \quad (3.38)$$

olur.  $e_{22}$ ,  $Ox_2$  doğrultusunda  $PQ_2$  in saatin dönüş yönünün tersi yönde dönmesinin bir ölçüsüdür ve dönme açısı,

$$\tan \varphi = \frac{\Delta u_1}{\Delta x_2 + \Delta u_2} \quad (3.39)$$

eşitliğinden hesaplanır. Küçük yerdeğiştirmeler için, bu eşitlikten

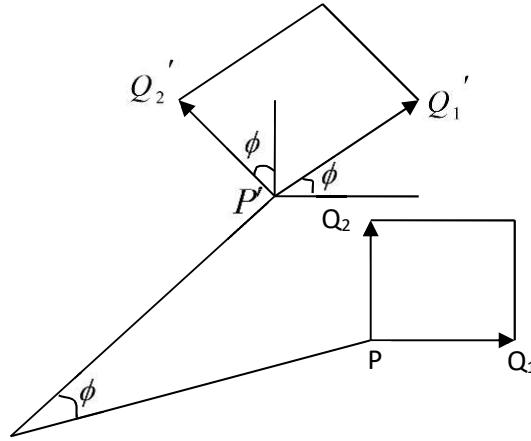
$$\varphi = \frac{\Delta u_1}{\Delta x_2} = e_{12} \quad (3.40)$$

elde edilir.

Küçük bir  $\varphi$  açısı kadar saatin tersi yönünde katı-cisim dönmesi yapan bir tabakayı alalım Şek:3.9. Bu durumda  $PQ_1$  ve  $PQ_2$  kenarlarının her ikisi saatin tersi yönünde  $\varphi$  kadar döner. Bunun sonucu, yukarıda  $e_{ij}$  bileşenleri için yapılmış olan geometrik yorumlardan,

$$[e_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & -\varphi \\ \varphi & 0 \end{bmatrix} \quad (3.41)$$

elde edilir. Bu, *antisimetrik bir tensördür*. Tabakada distorsiyon yoktur fakat  $[e_{ij}]$  bozulma tensörünün bütün elemanları sıfır olmamıştır. Bu güçlüğü aşmak için, genel bir  $[e_{ij}]$  bozulma tensörünün katı-cisim dönmesine karşı gelen antisimetrik tensör kısmını ayırmanın bir yolunu bulmak gerekir.



**Şekil 3.9.** Plaka düzlemi içinde küçük katı cisim dönmesi

Rankı iki olan herhangi bir tensör, bir simetrik tensörle bir antisimetrik tensörün toplamı olarak ifade edilebilir.  $[e_{ij}]$  bozulma tensörü için, bu yapıldığında;

$$e_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) + \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji})$$

$$e_{ij} = \varepsilon_{ij} + \omega_{ij} \quad (3.42)$$

yazılabilir. Burada,

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) \quad \text{ve} \quad \omega_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji}) \quad (3.43)$$

dir. Böylece,  $[e_{ij}]$  bozulma tensörünün simetrik kısmı,  $[\varepsilon_{ij}]$  dir ve bu, zorlanma tensörü olarak adlandırılır.

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) = \varepsilon_{ji} \quad (3.44)$$

$[\omega_{ij}]$  ise antisimetrik bir tensördür.

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji}) = -\omega_{ji} \quad (3.45)$$

şeklinde ifade edilebilir.. İki boyutlu bozulmayı temsil eden  $[e_{ij}]$  tensörünün iki kısma ayrıldığı görülür.

$$[e_{ij}] = [\varepsilon_{ij}] + [\omega_{ij}] \quad (3.46)$$

şeklinde yazılabilir (Dikici, 1993; Nye, 1964).

### 3.10.3 İki boyutlu homojen bozulma

Distorsiyon homojen olduğunda,  $e_{ij}$  bozulma bileşenlerinin hepsi sabittir ve bu durumda

$$u_i = (u_o)_i + e_{ij}x_j, \quad (i, j = 1,2,3) \quad (3.47)$$

ifadesi yazılabilir. Burada  $(u_o)_i$  başlangıç noktasının yerdeğiştirmesidir. Aşağıdaki denklem yazıldığında

$$x'_i = x_i + u_i = (u_o)_i + x_i + e_{ij}x_j \quad (3.48)$$

lineer bir dönüşüm için:

a) Dönüşümden önce doğrusal olan geometrik bir cisim, dönüşüm uygulandıktan sonra da doğrusal özelliğini korur.

b) Birbirine paralel olan doğrular, dönüşüm sonrasında da paralelliklerini muhafaza eder.

c) Aynı doğrultuda yer alan tüm doğrular, dönüşüm etkisiyle orantılı bir biçimde uzar ya da kısılır.

d) Bir elips, dönüşüm sonrasında yine bir elips biçimine dönüşür; özel olarak,, bir çember dönüşüm sonucu bir elipse dönüşebilir (Dikici, 1993; Nye, 1964).

### 3.10.4 Üç boyutlu bozulma

Üç boyutlu bozulma tanımlanmak istendiğinde, metot bir ve iki boyutlu bozulma hallerindeki ile esas olarak aynıdır. Cisimde  $x_i$  konumuna bağlı olarak  $u_i$  yerdeğiştirmesinin değişimi, dokuz tensör bileşenini tarif etmek için kullanılır. Buna göre

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}, \quad (i, j, = 1,2,3) \quad (3.49)$$

olur. Burada,  $e_{ij}$  üç boyutlu bozulma tensörünün bileşenleridir.. Bu bileşenlerin geometrik olarak ne ifade ettikleri aşağıdaki gibidir:

- a)  $e_{11}, e_{22}, e_{33}$  sırasıyla  $Ox_1, Ox_2, Ox_3$  eksenlerine paralel birim uzunluk başına uzama miktarlarını temsil eder.
- b)  $e_{12}$ ,  $Ox_2$  ye paralel bir doğru parçasının  $Ox_1$  e doğru  $Ox_3$  eksenini etrafında dönmesini gösterir.
- c)  $e_{21}$ ,  $Ox_1$  ye paralel bir doğru parçasının  $Ox_2$  ye doğru  $Ox_3$  eksenini etrafında dönmesini gösterir.
- d) Öteki  $e_{ij}$  ler için benzer yorumlar yapılır (Dikici, 1993; Nye, 1964).

### 3.10.5 Üç boyutlu homojen bozulma

İki boyutlu durumlarda olduğu gibi, üç boyutlu sürekli bir ortamda homojen bir bozulma söz konusu olduğunda, bozulma tensörünün tüm bileşenleri ( $e_{ij}$ ) sabit kalır ve yer değiştirme bileşenleri genel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$u_i = (u_o)_i + e_{ij}x_j, \quad (i, j = 1,2,3) \quad (3.50)$$

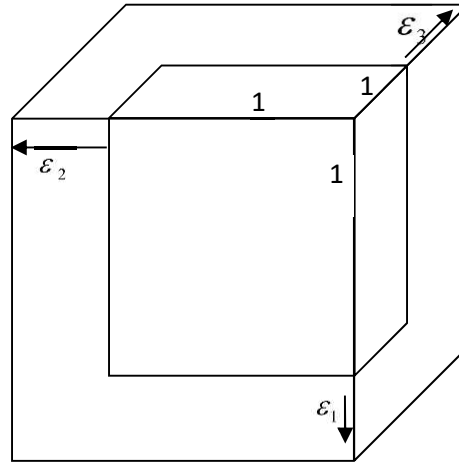
Burada  $(u_o)_i$  başlangıç noktasının yerdeğiştirmesidir.  $e_{ij}$  simetrik ve antisimetrik iki kısma ayrılarak yazılırsa,

$$u_i = (u_o)_i + \omega_{ij}x_j + \varepsilon_{ij}x_j \quad (3.51)$$

ifadesi elde edilir. Eşitliğin sağındaki ilk iki terim sırasıyla, *kati-cisim ötelenmesi* ve *dönmesine* karşılık gelen yerdeğiştirmeleri temsil eder. Son terim ise, *zorlanma* sonucu oluşan yerdeğiştirmeyi gösterir.

Zorlanma tensörü simetrik ve distorsiyon homojen olduğunda zorlanma tensörü ana eksenlerine göre ifade edilebilir. Bu durumda kesme bileşenleri sıfır olur.

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{bmatrix} \quad (3.52)$$



**Şekil 3.10.** Ana zorlanma eksenlerine paralel birim küpün geometrik deformasyonu

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  ana zorlanmalarının geometrik olarak ne ifade ettiği, kenarları ana eksenlere paralel olacak şekilde çizilen Şek:3.10 deki birim küp üzerinde görülmektedir. Zorlanma sonunda, kübün kenarları dik açılarını korumakta, kenar uzunlukları ise sırasıyla,  $(1 + \varepsilon_1)$ ,  $(1 + \varepsilon_2)$ ,  $(1 + \varepsilon_3)$  olmaktadır. Zorlanmanın ana eksen doğrultularının bozulma tarafından değiştirilmeden bırakıldığını söylemek doğru değildir. Bu sadece  $\omega_{ij}$  dönmesi sıfır olduğu zaman doğru olabilir. Ana eksenlerin tanım özelliği, cisim içinde karşılıklı olarak birbirine dik üç doğrultu bulunduğunu ve bu üç doğrultunun bozulma sırasında karşılıklı olarak birbirlerine dik kaldığını ifade eder.

Şekil 3.10'da gösterilen birim küpün hacmindeki değişim, literatürde dilatasyon olarak adlandırılır. Zorlanma bileşenlerinin küçük olduğu varsayıldığında, dilatasyon yaklaşık olarak şu şekilde ifade edilir;

$$\Delta = \frac{V' - V}{V} = \frac{(1+\varepsilon_1)(1+\varepsilon_2)(1+\varepsilon_3)-1}{1} \quad (3.53)$$

$$\Delta = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad (3.54)$$

Buradaki toplam ifade, birinci mertebeden bir değişmez büyüklük olup, koordinat eksenlerinin ortogonal dönüşümleri altında değişmeden kalır (Dikici, 1993; Nye, 1964).

### 3.11. Siesta Metodu

Siesta (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms), yoğunluk fonksiyonel teorisi temelli bir hesaplama yöntemidir ve özellikle büyük atomik sistemlerin elektronik yapı hesaplamalarını etkin biçimde gerçekleştirebilmek için geliştirilmiştir (Ordejón ve ark., 1996). Bu yöntem, atomik ve moleküler düzeydeki yapısal, elektronik ve dinamik özelliklerin nicel olarak belirlenmesine olanak tanır.

Siesta, Kohn-Sham denklemlerini çözmek için taban durum fonksiyonları (numerik atomik orbitaller) kullanır. Bu yönüyle düzlem dalga tabanlı yöntemlerden farklılaşır ve hesaplama açısından daha verimli bir yaklaşım takdim eder.. Ayrıca norm-korunan-pseudopotansiyeller kullanılarak çekirdek elektronlarının katkısı etkin bir şekilde modele dahil edilir, bu sayede valans elektronları üzerinden yapılan hesaplamalar önemli ölçüde hızlandırılır.

Yöntemin temel bileşenleri şunlardır:

- Elektronik yapı hesaplamaları: Enerji bant yapıları, durum yoğunlukları (DOS), yük yoğunlukları gibi elektronik özellikler.
- Geometri optimizasyonu: Atomların denge konumlarına ulaşması için yapıların enerjisel olarak en kararlı hale getirilmesi.
- Moleküler dinamik: Atomların zamanla nasıl hareket ettiğini simüle edebilme yetisi.
- Spin-polarize sistemler ve yarı-iletken/metal sistemleri gibi çeşitli malzeme türlerine uygunluk.

Siesta'nın öne çıkan avantajlarından biri, binlerce atoma kadar olan sistemlerde DFT hesaplamalarının düşük maliyetli ve ölçeklenebilir biçimde yapılabilmesine olanak tanınmasıdır. Bu özelliği sayesinde, nanoteknoloji, yüzey fiziği, malzeme bilimi ve kataliz gibi çeşitli araştırma alanlarında yaygın olarak tercih edilmektedir.

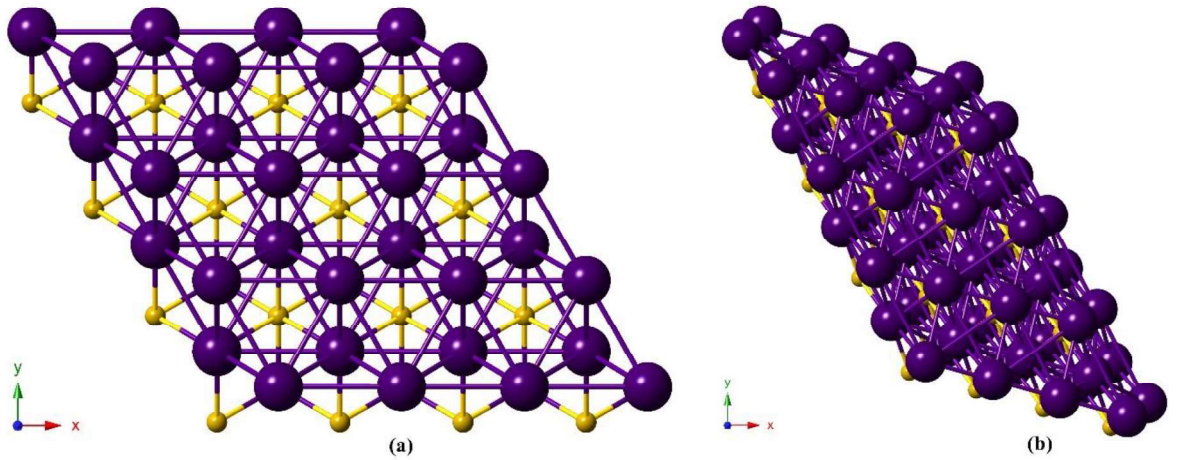


## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Yapısal Özellikler

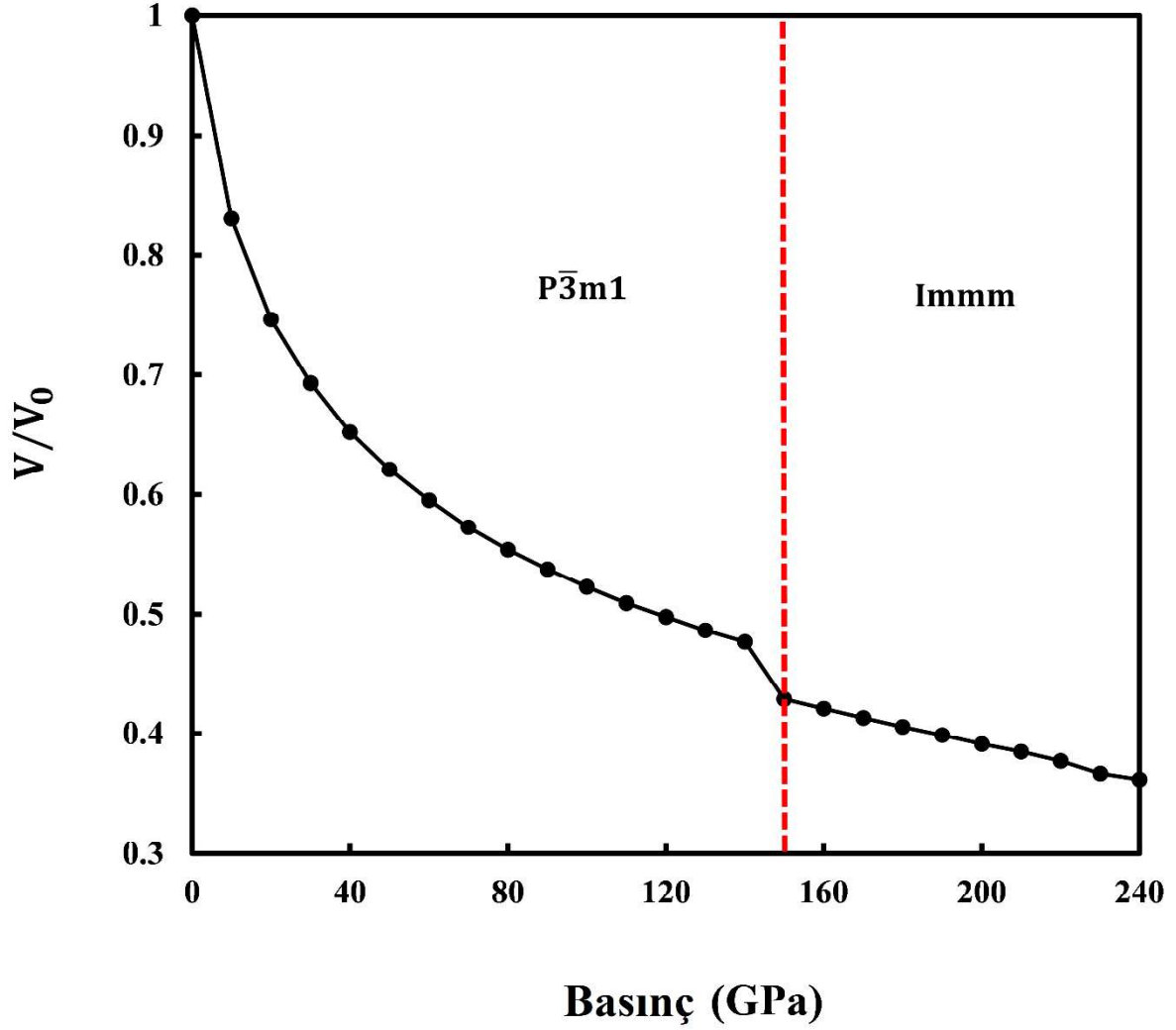
Bu çalışmada yüksek basınç altında  $MgI_2$  bileşiğinin yapısal ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak Siesta paket programı ile hesaplandı. Çevresel koşullarda  $MgI_2$  uzay grubu  $P\bar{3}m1$  (Uzay Grup No:164) olan trigonal yapı tipinde kristalleşir. Bu yapının birim hücresinde 3 atom bulunmaktadır ve yapının örgü sabiti değerleri  $a = b = 4.1308 \text{ \AA}$  ve  $c = 6.4956 \text{ \AA}$  ve açılar  $\alpha = \beta = 90^\circ$  ve  $\gamma = 120^\circ$  dir. Mg atomları 1a (0, 0, 0) Wyckoff konumuna yerleşirken I atomları 2d (1/3, 2/3, z);  $z=0.255650$  Wyckoff konumuna yerleşmiştir.  $MgI_2$  0 GPa'daki bu yapısı üzerine 10 GPa'lık kademeli artışlarla 240 GPa'ya kadar basınç uygulanmıştır. 150 GPa'da uzay grubu Immm (Uzay Grup No:71) olan ortorombik tipi bir yapıya faz dönüşümü gerçekleşmiştir. Bu yapının birim hücresinde 6 atom bulunmaktadır ve örgü sabiti değerleri  $a = 2.8530 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.1693 \text{ \AA}$  ve  $c = 9.5187 \text{ \AA}$  ile açı değerleri  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  dir. Mg atomları 2a (0, 0, 0) Wyckoff konumuna yerleşirken I atomları 4i (0, 0, z);  $z=0.6508$  Wyckoff konumuna yerleşmiştir. Bu yapı üzerine de artan basınçlar uygulanmaya devam edilmesine rağmen başka bir faz dönüşümü görülmemiştir. 0 GPa'daki yapı üzerine kademeli olarak uygulanan tüm basınç değerlerindeki yapılar KPlot programı ile analiz edilmiştir. Ayrıca elde edilen yapıların görüntüleri de CrystalMaker programı ile görselleştirilmiştir.

0 GPa ve 150 GPa basınç değerlerinde elde edilen yapıların görüntüleri Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Kristal yapılar a)  $P\bar{3}m1$  fazı, b) Immm fazı

Katı malzemelerin yüksek basınç altında yapılarında gözlemlenen faz dönüşümlerinin termodinamik doğasını anlayabilmek için basınca karşılık indirgenmiş hacim grafiği Şekil 4.2. de verilmiştir.



Şekil 4.2. Basınca karşılık indirgenmiş hacim grafiği

Yatay eksenini GPa cinsinden basınç değeri verilirken düsey ekseninde hacim (V) değerinin ilk hacim (V<sub>0</sub>) değerine oranı olan indirgenmiş hacim (V/V<sub>0</sub>) verilmiştir. Artan basınç altında hacim değerinde sürekli bir düşüş gözlemlenmiştir. Ancak uygulanan basınç değeri 150 GPa'ya ulaştığında bu düşüş daha keskin bir şekilde olmuştur. Bunun sebebi 150 GPa'da  $P\bar{3}m1$  fazından Immm fazına bir faz dönüşümü olmasıdır. Faz dönüşümleri, bir maddenin bir fazdan başka bir faza geçtiği olaylardır. Bunlar 1. dereceden ve 2.

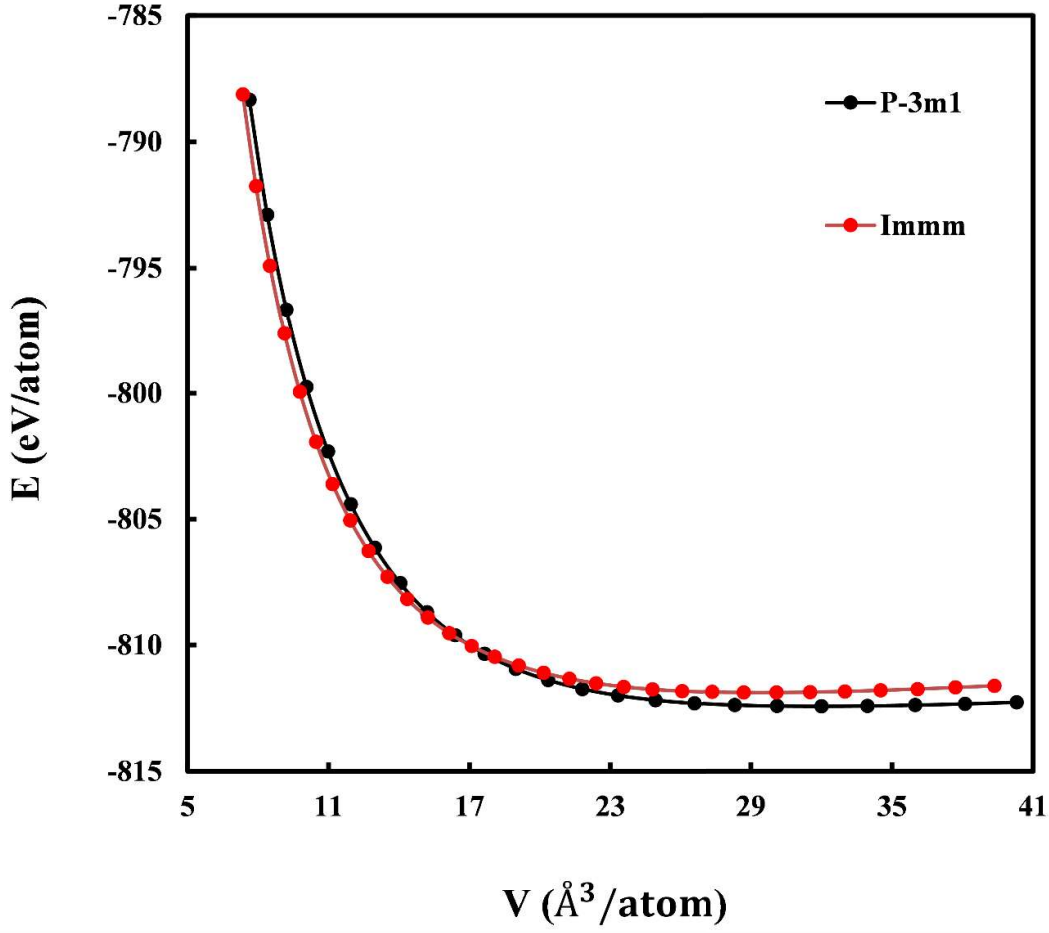
dereceden olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Birinci dereceden faz geçişlerinde fazlar arasında ani ve keskin bir değişim olur. İkinci dereceden faz geçişlerinde ise fazlar arasındaki değişim sürekli olur. Şekil 4.2'den görüldüğü üzere hacim değerindeki keskin düşüş faz dönüşümünün birinci dereceden olduğunun kanıtıdır.

Bir sonraki aşamada elde edilen yapılar için enerji-hacim verileri hesaplanmıştır ve Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Enerji hacim grafiği bize  $MgI_2$  için elde edilen yapılardan hangisinin en kararlı olduğunu göstermektedir.

Hesaplamalarda her iki yapının da birim hücrelerinden faydalanılmıştır. Hesaplamalarda kullanılan enerji ve hacim değerleri Denklem 4.1'de verilen Birch-Murnaghan denklemine uyarlanmıştır (Birch, 1947; Murnaghan, 1944).

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

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



Şekil 4.3. Enerjinin fonksiyonu olarak hacim değişimi grafiği

Bu grafikte, iki farklı kristal yapının ( $P\bar{3}m1$  ve  $Immm$ ) atom başına enerjileri ( $E$ , eV/atom) ile hacimleri ( $V$ ,  $\text{\AA}^3/\text{atom}$ ) arasındaki ilişki incelenmiştir. Enerji-hacim eğrileri, kuantum mekaniksel hesaplamalar kullanılarak elde edilir ve malzemeler kararlılık durumlarını, denge hacimlerini ve olası faz geçişlerini belirlemek için kritik öneme sahiptir.

Düşey eksen, sistemin atom başına toplam enerjisini gösterir. Yatay eksen ise kristal yapının atom başına düşen hacmini ifade eder. Grafikte, iki faz için de, hacim azaldıkça enerji artış göstermektedir. Bu durum, hacim daraldıkça atomlar arası itmenin artması ve sonuç olarak sistemin enerjisinin yükselmesiyle açıklanabilir. Her iki eğrinin de minimum noktaları, ilgili fazların denge hacmini temsil eder.  $P\bar{3}m1$  fazı, grafikte siyah çizgiyle gösterilmiş olup, daha geniş bir hacimde minimum enerjiye ulaşmaktadır. Kırmızı çizgiyle gösterilen  $Immm$  fazı, daha küçük hacimlerde daha düşük enerji göstermektedir. Bu durum,  $P\bar{3}m1$  fazının düşük basınçlarda kararlı olduğunu,  $Immm$  fazının ise yüksek basınçlarda daha kararlı hale geldiğini göstermektedir.

Grafikte, belirli bir hacim aralığında iki fazın enerji değerlerinin birbirini kestiği gözlemlenmektedir. Bu kesişim noktaları, faz geçiş basıncını belirlemek için kritik önemdedir. Ayrıca bu geçiş, birinci dereceden faz geçişi niteliğindedir, çünkü hacimde ani bir değişiklik gözlemlenmiştir. Ayrıca, enerji-hacim eğrisinin türevinden geçiş basıncı elde edilebilir. Aşağıdaki denklem bu geçiş basıncı değerini belirlemek için kullanılır.

$$P = - \left( \frac{dE}{dV} \right) \quad (4.2)$$

MgI<sub>2</sub> nin elde edilen yapıları için örgü parametrelerinin değerleri, atomların yerleştiği konumlar Tablo 4.1’de verilmiştir.

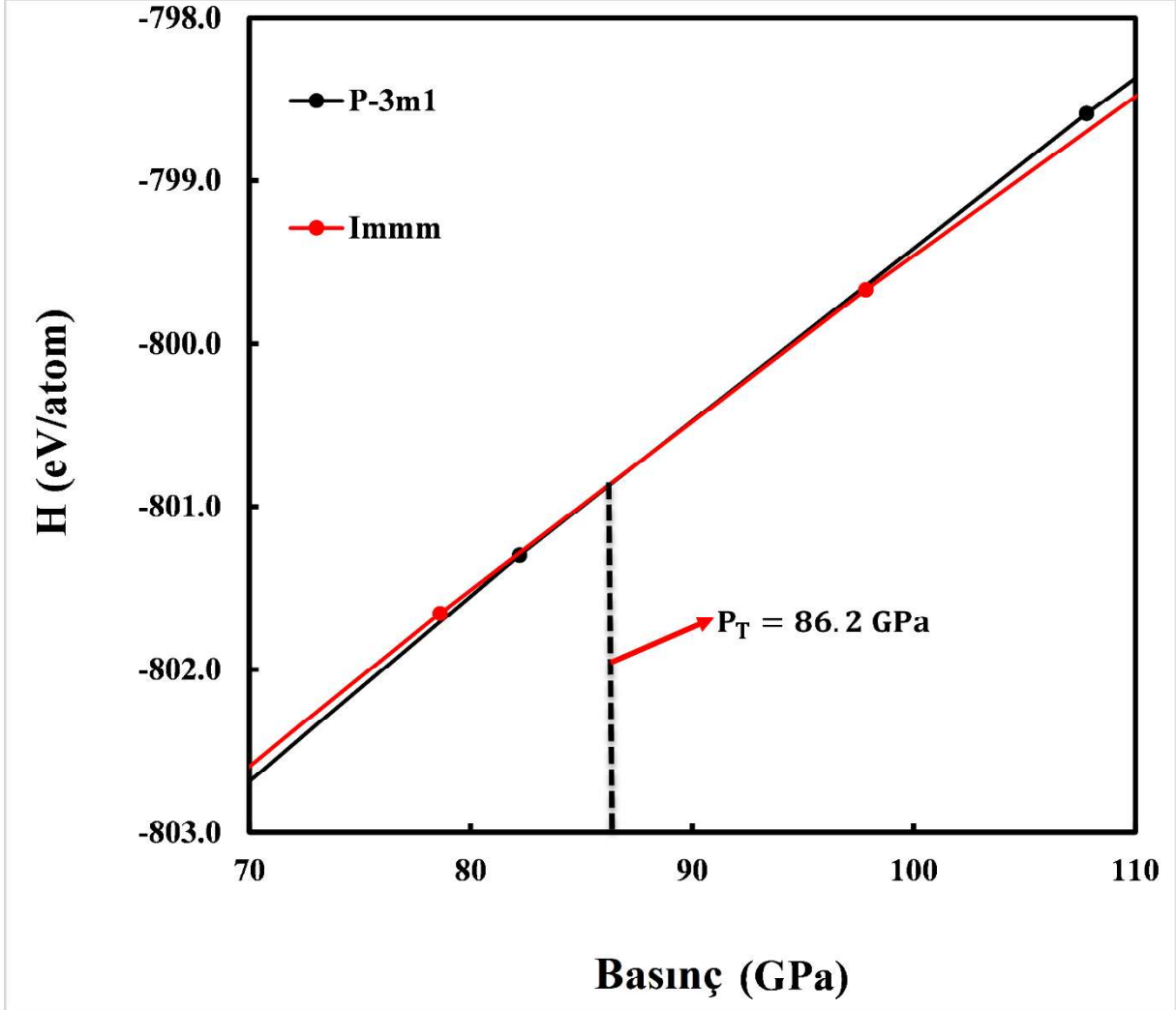
**Tablo 4.1.** MgI<sub>2</sub> bileşiği için elde edilen yapıların uzay grupları, denge örgü parametreleri ve hacim değerleri

Faz	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å <sup>3</sup> )
<b>P<math>\bar{3}m1</math></b>	4.1308	4.1308	6.4956	95.99
<b>Immm</b>	2.8530	3.1693	9.5187	86.07

Sisteme uygulanan simülasyon basıncı altında gerçekleşen faz dönüşümü sırasında elde edilen geçiş basıncı değerleri, genellikle deneysel verilerden daha yüksektir. Bu farklılık, bazı simülasyon koşullarından kaynaklanmaktadır. Gerçek kristal yapıları kusursuz olmamakla birlikte, simülasyon çalışmalarında kristalin, sınır koşulları ve yüzey kusurları göz ardı edilerek hatasız olduğu varsayılmaktadır. Ayrıca, simülasyon sırasında faz geçişi için sistem bir enerji bariyeriyle karşılaşmakta ve bu bariyeri aşabilmek için yüksek basınca ihtiyaç duymaktadır. Buna karşılık, entalpi hesaplamalarından elde edilen geçiş basıncı değerleri, deneysel sonuçlarla büyük ölçüde örtüşmektedir. Bu nedenle, bir sonraki aşamada basınç-entalpi ilişkisi detaylı olarak incelenecektir.

MgI<sub>2</sub>’nin P $\bar{3}m1$  ve Immm fazları için Şekil 4.4’te, basınca bağlı entalpi değişimi gösterilmektedir. Yatay eksen basıncı (GPa cinsinden), dikey eksen ise basınca bağlı entalpi değerlerini (eV/atom cinsinden) temsil etmektedir. Grafikte iki farklı kristal yapı incelenmiştir: P $\bar{3}m1$  (siyah renk) ve Immm (kırmızı renk). Her iki fazın entalpi değerleri, belirli bir basınç aralığında birbirine yakın eğilim göstermektedir. Ancak, belirli bir basınç noktasında (86.2 GPa) iki faz arasındaki entalpi değişimi kritik bir noktaya

ulaşmaktadır ve iki eğrinin birbirini kestiği bu nokta, faz geçiş basıncı ( $P_t = 86.2$  GPa) olarak tanımlanmıştır bu durum  $MgI_2$ 'nin  $P\bar{3}m1$  fazından  $Immm$  fazına dönüşümünün gerçekleştiğini göstermektedir.



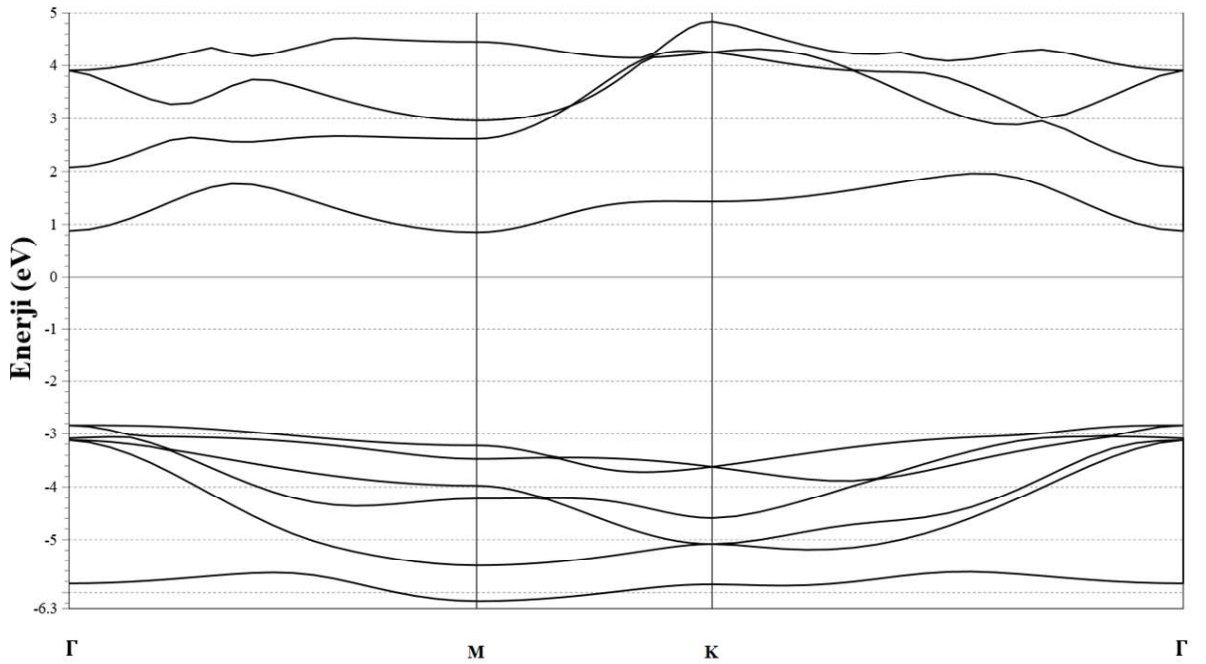
Şekil 4.4. Basıncın fonksiyonu olarak entalpi değişimi grafiği

Düşük basınç değerlerinde  $P\bar{3}m1$  fazı daha düşük entalpiye sahip olup termodinamik olarak daha karardır. Ancak basınç arttıkça entalpi farkı azalmaktadır ve 86.2 GPa basıncında  $Immm$  fazının entalpisi  $P\bar{3}m1$  fazının entalpisine ulaşarak daha karard hale gelmektedir. Bu noktadan sonra, sistemin  $Immm$  fazına geçiş yaptığı ve yüksek basınç altında bu fazın daha stabil olduğu anlaşılmaktadır.

## 4.2. Elektronik Özellikler

MgI<sub>2</sub>'nin fiziksel özellikleri hakkında daha fazla bilgiye sahip olabilmek için bu aşamada malzemenin 0 GPa ve yüksek basınç altında elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu hesaplandı. Elektronik özellikler malzemenin iletken, yarıiletken ya da yalıtkan özelliklerden hangisine sahip olduğu hakkında bilgi vermektedir. Bu çalışmada yüksek simetri eksenleri boyunca enerjinin fonksiyonu olarak elektronik yapı hesabı yapıldı. Fermi enerjisi tüm hesaplamalarda 0 eV olarak ayarlandı. Fermi enerjisi seviyesinin altında valans bandı bulunmaktadır. Fermi enerjisi seviyesinin üstünde ise iletim bantları bulunmaktadır. Valans bandı ile iletim bandı birbirini Fermi enerjisi seviyesinde kestiği takdirde malzeme metalik özelliği sergilemektedir. Valans bandı ile iletim bandı arasında küçük bir bant aralığı varsa ( $\sim 0 - 3eV$ ) malzeme yarıiletken özelliğe sahiptir. Eğer malzeme yarıiletken ise bu durumda iki farklı durum oluşmaktadır. Eğer valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı simetri noktasında ise malzeme doğrudan bant geçişli yarıiletkendir. Ancak valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu farklı simetri noktasında ise bu sefer malzeme dolaylı bant aralığına sahip bir yarıiletkendir denir. Son olarak valans bandı ile iletim bandı arasında geniş bir bant aralığı var ise bu sefer malzeme yalıtkan özelliğe sahiptir denir.

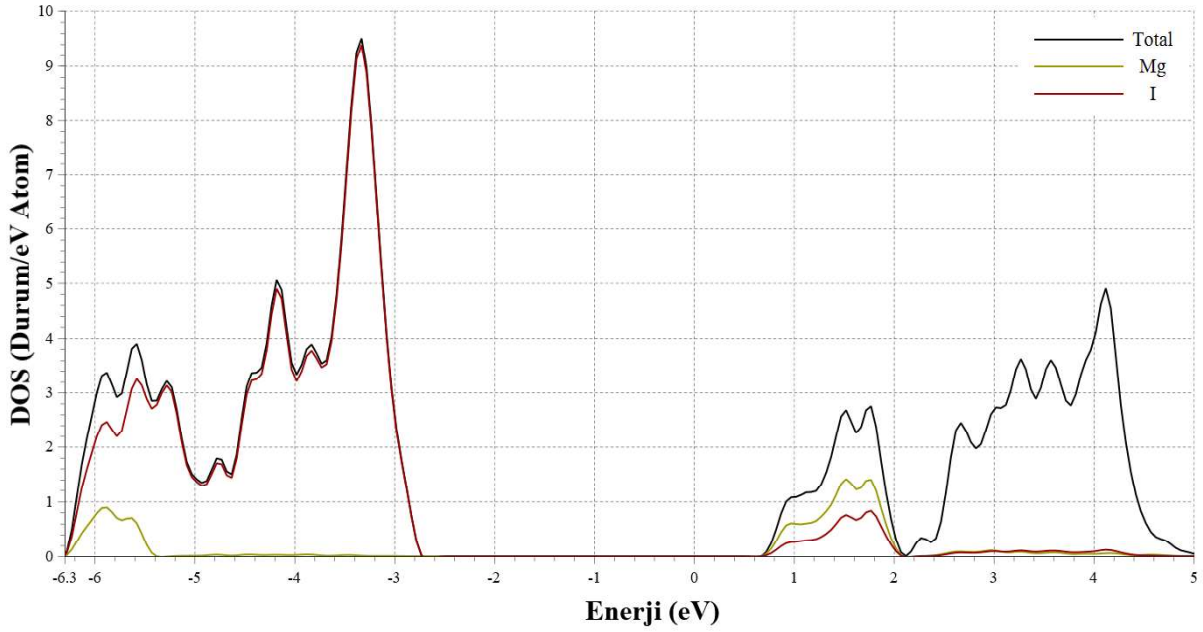
Bu çalışmada 0 GPa basınçta elde edilen elektronik bant yapısı grafiği Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5.  $P\bar{3}m1$  fazı için elde edilen elektronik bant yapısı grafiği

Şekil 4.5’den görüldüğü gibi valans bandının maksimumu  $\Gamma$  simetri noktasındadır. İletim bandının minimum noktası da bu noktadır. Her iki band arasında 3.62 eV lik bir bant aralığı bulunmaktadır. 2023 yılında Kumar ve arkadaşları (Kumar ve ark., 2023) yaptıkları çalışmada,  $MgI_2$  için dolaylı bant aralığı tespit etmiş ve bu değeri 3.5 eV olarak raporlamışlardır.

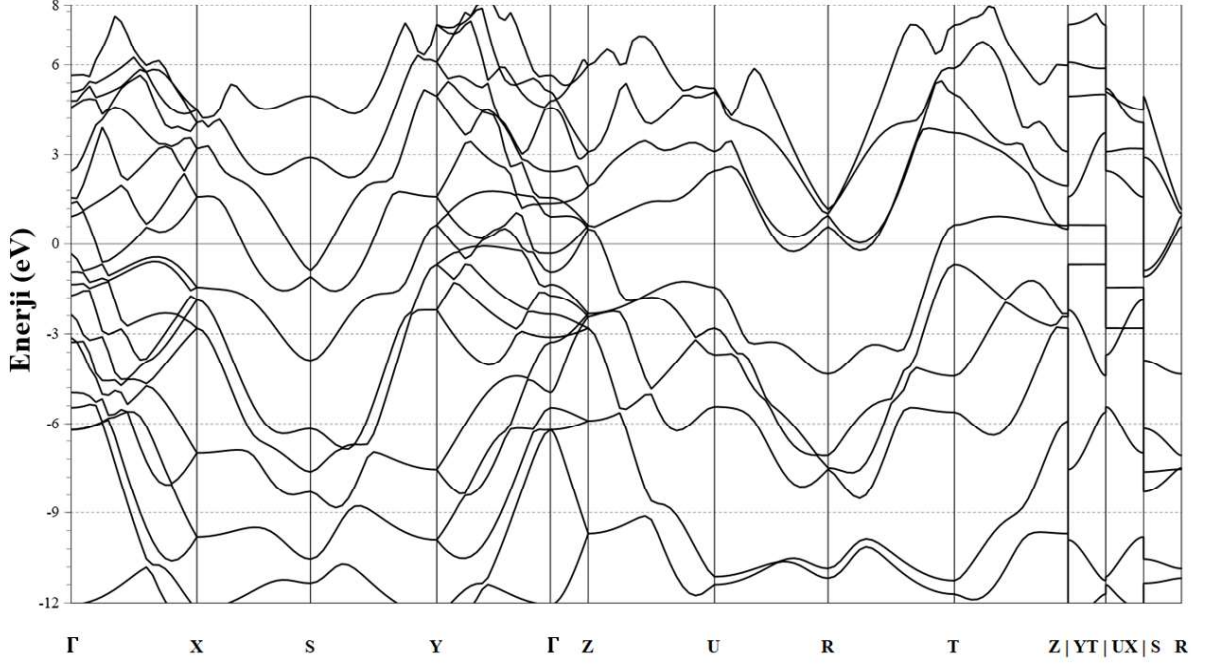
Bunlara ek olarak malzemenin 0 GPa’da elektronik yapısı hakkında daha fazla bilgi elde edebilmek için durum yoğunluğu hesabı yapılarak Şekil 4.6’da verildi.



Şekil 4.6.  $P\bar{3}m1$  fazı için elde edilen durum yoğunluğu grafiği

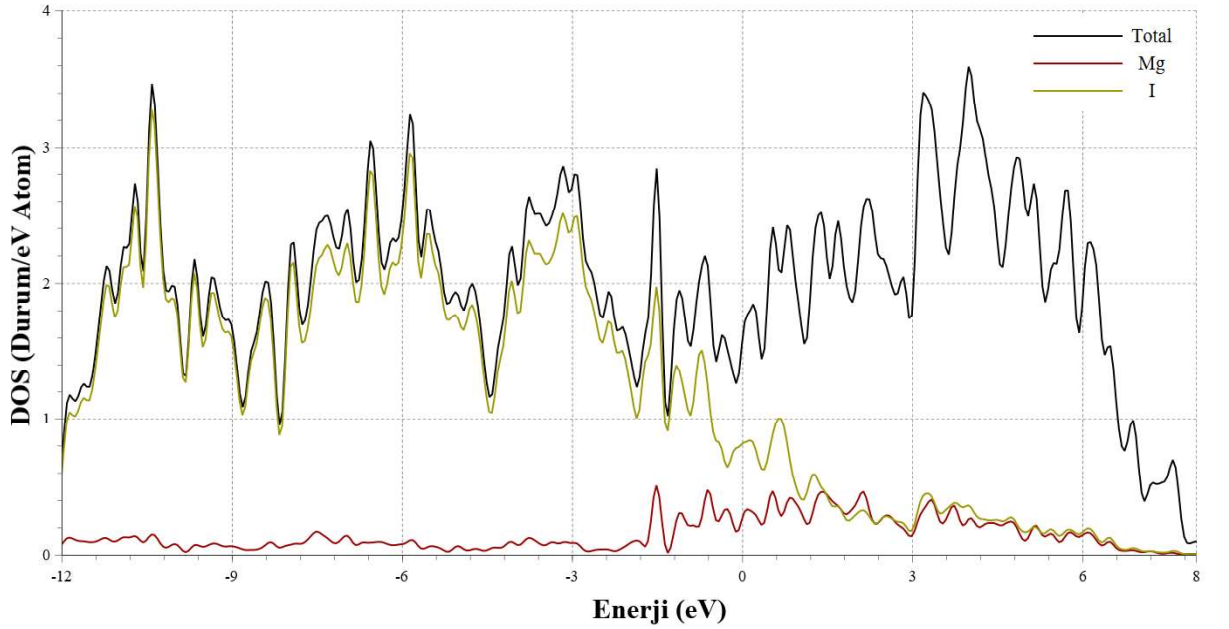
Şekil 6’den görüldüğü üzere Fermi enerji seviyesinin altında en büyük katkı I atomundan gelmektedir. Fermi enerji seviyesinin üstünde ise 2 eV’ye kadar Mg atomundan katkı gelirken sonrasında sadece I atomundan da katkı gelmektedir.

Yüksek basınç altında elde edilen Immm fazı için elektronik bant yapısı grafiği Şekil 4.7’de verilmiştir.



**Şekil 4.7.** İmm fazı için elde edilen elektronik bant yapısı grafiği

Şekil 4.7'den görüldüğü gibi Fermi enerji seviyesinde valans bandı ile iletim bandı iç içe geçmiştir. Bu sebeple malzeme metalik özellik sergilemektedir. Şekil 8'de ise İmm fazı için durum yoğunluğu eğrisi verilmiştir.



**Şekil 4.8.** İmm fazı için elde edilen durum yoğunluğu grafiği

Şekil 4.8'de Fermi enerji seviyesinin altında ve üstünde en büyük katkı I atomundan gelmektedir.



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında,  $MgI_2$ ' nin yüksek basınç altındaki yapısal ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde Siesta yazılımı kullanılarak incelenmiştir. Yapılan hesaplamalar,  $MgI_2$ ' nin faz dönüşüm mekanizması, termodinamik kararlılığı ve elektronik özellikleri hakkında kapsamlı bilgiler sunmuştur.

Başlangıçta, çevre koşullarında  $MgI_2$   $P\bar{3}m1$  uzay grubuna ait trigonal bir yapıda kristalleşmektedir. Bu yapı üzerine 0 GPa'dan başlayarak kademeli biçimde uygulanan yüksek basınç sonucunda, 150 GPa'da Immm uzay grubuna sahip ortorombik bir faza geçiş gözlemlenmiştir. Bu faz dönüşümü, basınç-hacim grafiğinden elde edilen keskin hacim değişimi ile doğrulanmıştır. Bu bulgu, faz geçişinin birinci dereceden olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

Faz dönüşümünün teorik olarak belirlenen geçiş basıncı, entalpi-basınç grafiğinden 86.2 GPa olarak hesaplanmıştır. Entalpi hesabı sonucunda elde edilen bu geçiş basıncı değeri ile simülasyonla elde edilen geçiş basıncı değeri arasında farklılık olabilir. Bu farklılığın nedeni, simülasyonlarda kullanılan ideal kristal modelleri, yüzey kusurlarının göz ardı edilmesi ve enerji bariyerlerinin aşılması için gereken teorik basınç artışlarıyla açıklanabilir. Yani, gerçek sistemlerde gözlenen daha düşük geçiş basınçları, kristallerin doğasındaki düzensizliklerden ve teorik hesaplamalardaki yaklaşıklardan kaynaklanmaktadır.

Enerji-hacim grafiklerinden elde edilen eğriler,  $P\bar{3}m1$  fazının düşük basınç altında daha kararlı olduğunu; buna karşın Immm fazının yüksek basınç koşullarında daha düşük entalpiye sahip olması sebebiyle termodinamik olarak avantajlı hale geldiğini göstermektedir. Bu durum,  $MgI_2$  yüksek basınca tepki olarak yapısal değişim geçirdiğini ve bu değişimin enerji açısından daha kararlı bir yapıya yönelerek gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

Ayrıca, Birch-Murnaghan durum denklemi yardımıyla yapılan hesaplamalar, elde edilen enerji ve hacim verilerinin matematiksel olarak doğrulanmasını sağlamış, sistemin mekanik kararlılığı da bu sayede teyit edilmiştir.

Malzemenin elektronik özellikleri, yapısal fazların işlevsel performansı açısından kritik öneme sahiptir. 0 GPa'da elde edilen  $P\bar{3}m1$  fazı için yapılan bant yapısı analizinde

3.62 eV'luk doğrudan bir bant aralığı tespit edilmiştir. Bu özellik,  $MgI_2$ 'nin düşük basınçta yarıiletken karakter taşıdığını ve potansiyel olarak elektronik ve optoelektronik uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir.

Öte yandan, yüksek basınç altında elde edilen Immm fazında Fermi seviyesinin altında ve üstünde valans ve iletim bantlarının kesiştiği gözlemlenmiştir. Bu durum, malzemenin metalik özellik kazandığını ve iletkenlik özelliğinin arttığını ortaya koymuştur. Bu geçiş, basınca bağlı olarak malzemenin elektronik özelliklerinde ciddi değişimlerin meydana gelebileceğini ve bu durumun uygulama alanlarında önemli rol oynayabileceğini göstermektedir.

Durum yoğunluğu grafikleri, her iki fazda da özellikle iyot (I) atomlarının elektronik yapıya önemli katkı sağladığını; düşük basınçta valans bandında, yüksek basınçta ise hem valans hemde iletim bandında etkili olduğunu ortaya koymuştur.

Bu çalışmanın bulguları, yüksek basıncın  $MgI_2$  üzerinde faz dönüşümüne yol açtığını ve malzemenin hem yapısal hem de elektronik olarak farklı karakteristiklere büründüğünü ortaya koymuştur. Yapısal değişimlerin sadece geometriyle sınırlı kalmayıp, malzemenin elektronik davranışlarını da dramatik biçimde değiştirdiği görülmektedir.

Bulgular, deneysel verilerle büyük ölçüde uyumludur; ancak teorik simülasyonların doğası gereği, deneysel ve hesaplamalı sonuçlar arasında basınç değerleri açısından bazı farklar oluşabilmektedir. Bu farklar göz önünde bulundurularak, teorik çalışmaların deneysel doğrulamalarla desteklenmesi, daha tutarlı sonuçlar elde edilmesini sağlayacaktır.

Bu çalışmanın sonucunda elde edilen veriler ışığında,  $MgI_2$  bileşiği için gelecekte:

- Fonon yapısı analizi ile dinamik kararlılık,
- Optik özellikler yardımıyla ışık-soğurma kapasitesi,
- Termodinamik analizler ile serbest enerji değişimleri,
- Yüzey özellikleri ve nano boyuttaki yapısal davranışlar

gibi konuların araştırılması, malzemenin daha geniş bir uygulama alanına taşınmasına katkı sağlayacaktır.

## KAYNAKLAR

- Abdullah, N. R., Abdullah, B. J., & Gudmundsson, V. (2025). High thermal insulation and optical conductivity of the 2D phase of MgX<sub>2</sub> (X= Cl, Br, and I): A DFT and AIMD study. *Chemical Physics*, 594, 112656.
- Birch, F. (1947). Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical review*, 71(11), 809.
- Born, M. and W. Heisenberg, Zur quantentheorie der molekeln, in Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten. 1985, Springer. p. 216-246
- Dikici, M. (1993). Kristallerin Esneklik Özellikleri, OM Ü. *Yayınları*, Samsun.
- Fermi, E. (1927). Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6(602-607), 32.
- Fock, V. (1930). *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. *Zeitschrift für Physik*, 61(1), 126–148.
- Geerlings, P., De Proft, F., & Langenaeker, W. (2003). Conceptual density functional theory. *Chemical reviews*, 103(5), 1793–1874.
- Hartree, D.R. (1928). *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Cambridge University Press.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- Jiajie, Z., & Udo, S. g. (2014). Structural and Electronic Properties of Silicene on MgX<sub>2</sub> (X= Cl, Br, and I).
- Jones, R. O., & Gunnarsson, O. (1989). The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, 61(3), 689.
- Kohn, W., Becke, A. D., & Parr, R. G. (1996). Density functional theory of electronic structure. *The journal of physical chemistry*, 100(31), 12974–12980.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- Kumar, P., Kumar, A., Dhawan, T., & Vedeshwar, A. G. (2023). First principle calculation of structural, electronic, optical, elastic and thermodynamic properties of group IIA metal iodides: Structure-property correlation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 175, 111195.
- Lee, T. D., & Yang, C. N. (1959). Many-body problem in quantum statistical mechanics. I. General formulation. *Physical review*, 113(5), 1165.

- Lesiecki, M. L., & Nibler, J. W. (1976). Infrared and Raman spectra and structures of matrix isolated magnesium dihalides: MgF<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgBr<sub>2</sub>, and MgI<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics*, 64(2), 871–884.
- Levy, M. (1982). Electron densities in search of Hamiltonians. *Physical Review A*, 26(3), 1200.
- Lieb, E. H. (1981). Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules. *Reviews of Modern Physics*, 53(4), 603.
- Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9), 244–247.
- Nye, J. (1964). *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford. MATH.
- Ordejón, P., Artacho, E., & Soler, J. M. (1996). Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Physical review B*, 53(16), R10441.
- Orio, M., Pantazis, D. A., & Neese, F. (2009). Density functional theory. *Photosynthesis research*, 102, 443–453.
- Parr, R. G. (1989). Density functional theory of atoms and molecules. Horizons of Quantum Chemistry: Proceedings of the Third International Congress of Quantum Chemistry Held at Kyoto, Japan, October 29-November 3, 1979,
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- Schrödinger, E. (1926). An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, 28(6), 1049.
- Teller, E. (1962). On the stability of molecules in the Thomas-Fermi theory. *Reviews of Modern Physics*, 34(4), 627.
- Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*,
- Van Mourik, T., Bühl, M., & Gaigeot, M.-P. (2014). Density functional theory across chemistry, physics and biology. In (Vol. 372, pp. 20120488): The Royal Society Publishing.
- Zhang, G.-P., Mu, Y.-Q., Zhao, J.-M., Huang, H., Hu, G.-C., Li, Z.-L., & Wang, C.-K. (2019). Optimizing the conductance switching performance in photoswitchable dimethyldihydropyrene/cyclophanediene single-molecule junctions. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 109, 1–5

## ÖZGEÇMİŞ

<b>KİŞİSEL BİLGİLER</b>	
<b>Adı Soyadı:</b>	Hakan AKANAY
<b>Uyruğu:</b>	Türkiye Cumhuriyeti
<b>Orcid Numarası:</b>	0009-0002-4007-5974

<b>EĞİTİM BİLGİLERİ</b>	
<b>Lisans</b>	
<b>Üniversite:</b>	Fırat Üniversitesi
<b>Fakülte:</b>	Fen-Edebiyat
<b>Bölümü:</b>	Fizik
<b>Mezuniyet Yılı:</b>	2002
<b>Yüksek Lisans</b>	
<b>Üniversite:</b>	Kırşehir Ahi Evran
<b>Enstitü:</b>	Fen Bilimleri
<b>Anabilim Dalı:</b>	Fizik
<b>Mezuniyet Yılı:</b>	2025
<b>Tezden Üretilen Makaleler ve Bildiriler</b>	
<b>Uluslararası Konferans ve Sempozyumlarda Sunulan Bildiriler</b> Akanay, H. Öztürk, H. & Kürkçü, C. (2025). <i>Yüksek basınç altında MgI<sub>2</sub> bileşiğinin yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi</i> . 1. International Persepolis Scientific Researches and Innovation Congress, İran.	