



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

**BAZI ÜÇLÜ BİLEŞİKLERDE YÜKSEK BASINÇ
ALTINDA YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ VE
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

Abdul QAYYUM

YÜKSEK LİSANS

KIRŞEHİR / 2022



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

**BAZI ÜÇLÜ BİLEŞİKLERDE YÜKSEK BASINÇ
ALTINDA YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ VE
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

Abdul QAYYUM

YÜKSEK LİSANS

DANIŞMAN
Prof. Dr. Doğan YAŞAR

II. DANIŞMAN
Doç. Dr. Cihan KÜRKCÜ

KIRŞEHİR / 2022

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, bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Abdul QAYYUM



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi’nin aboneliği olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.



ÖNSÖZ

Yüksek Lisansa başlamamda ve yüksek lisans ders sürecinde kendisini tanıdığım günden bu yana gösterdiği sakin ve sabırlı hali ile her zaman bana örnek olmasının yanı sıra bir bilim adamının nasıl çalışması gerektiğini kendisinden öğrendiğim değerli danışmanım Prof. Dr. Doğan YAŞAR'a büyük bir içtenlikle teşekkür ederim. Tezimin her aşamasında özellikle kristal yapıların yapısal ve elektronik davranışı hakkında beni bilgilendiren, kıymetli deneyimi ve yönlendirmeleri ile tezin şekillenmesinde ve nihai hale gelmesinde büyük katkıları olan 2. danışmanım değerli Doç. Dr. Cihan KÜRKCÜ'ye teşekkürlerimi içtenlikle sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmam süresince maddi ve manevi desteklerini hiç eksik etmeyen canım aileme de en kalbi duygularıyla şükranlarımı sunarım.

Mayıs, 2022

Abdul QAYYUM

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	viii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Kristal Yapılar	2
1.2. Basit Kristal Yapılar.....	5
1.2.1. Sodyum Klörür Yapı.....	5
1.2.2. Sezyum Klörür Yapı.....	6
1.2.3. Elmas Yapı.....	7
1.2.4. Florit Yapı.....	8
2. GENEL KISIMLAR	9
2.1. Schrödinger Dalga Denklem.....	9
2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	11
2.3. Hartree Yaklaşımı.....	12
2.4. Hartree-Fock Yaklaşımı.....	13
2.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	14
2.6. Kohn-Sham Teorisi.....	16
2.7. Hohenberg-Kohn Teoremi.....	18
2.8. Klasik Moleküler Dinamik.....	19
2.8.1 Sabit Enerjili Moleküler Dinamik.....	19
2.9. Ab-intio Moleküler Dinamik.....	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1. SIESTA Program.....	25
3.2. Yerel Yoğunluk Yaklaşım.....	27
3.3. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı.....	29
3.4. Pseudopotansiyel Metot.....	31
3.4.1. Etkili Kor Potansiyeller.....	33
3.4.2. Model Kor Potansiyelleri.....	34

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	36
4.1 Yapısal Özellikler.....	36
4.2 Elektronik Özellikler.....	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	61



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Sodyum klorür (NaCl) kristal yapısı.....	5
Şekil 1.2. Sezyum klorür kristal yapısı.....	6
Şekil 1.3. Elmas Yapısı.....	7
Şekil 1.4. Florit kristal yapısı.....	8
Şekil 4.1. LiAlH ₄ 'ün uzay gruplar P _{21/c} (sol) ve P-1 (sağ) olan fazlarına ait kristal yapıları	37
Şekil 4.2. NaAlH ₄ 'ün I _{41/a} (sol) ve P-1 (sağ) fazlarına ait kristal yapıları.....	37
Şekil 4.3. LiAlH ₄ için elde edilen basınç-normalize hacim grafiği.....	39
Şekil 4.4. NaAlH ₄ için elde edilen basınç-normalize hacim grafiği.....	40
Şekil 4.5. LiAlH ₄ için elde edilen kararlı fazların enerji-hacim eğrileri.....	42
Şekil 4.6. NaAlH ₄ için elde edilen kararlı fazların enerji-hacim eğrileri.....	43
Şekil 4.7. LiAlH ₄ 'ün basınca karşılık entalpi eğrileri.....	45
Şekil 4.8. NaAlH ₄ 'ün basınca karşılık entalpi eğrileri.....	46
Şekil 4.9. LiAlH ₄ 'ün uzay grubu P _{21/c} olan fazı için yüksek simetri yönleri boyunca elde edilen elektronik bant yapısı.....	47
Şekil 4.10. LiAlH ₄ 'ün uzay grubu P-1 olan fazı için yüksek simetri yönleri boyunca elde edilen elektronik bant yapısı.....	48
Şekil 4.11. LiAlH ₄ 'ün uzay grubu P _{21/c} olan fazı için enerjiye karşılık durum yoğunluğu eğrileri.....	49
Şekil 4.12. LiAlH ₄ 'ün uzay grubu P-1 olan fazı için enerjiye karşılık durum yoğunluğu eğrileri.....	49
Şekil 4.13. NaAlH ₄ 'ün uzay grubu I _{41/a} olan fazı için yüksek simetri yönleri boyunca elde edilen elektronik bant yapısı.....	50
Şekil 4.14. NaAlH ₄ 'ün uzay grubu P-1 olan fazı için yüksek simetri yönleri boyunca elde edilen elektronik bant yapısı.....	51
Şekil 4.15. NaAlH ₄ 'ün uzay grubu I _{41/a} olan fazı için enerjiye karşılık durum yoğunluğu eğrileri.....	52
Şekil 4.16. NaAlH ₄ 'ün uzay grubu P-1 olan fazı için enerjiye karşılık durum yoğunluğu eğrileri.....	52

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 1. Yedi kristal sistem ve bunların Bravais örgü örnekleri	4
Tablo 2. LiAlH ₄ 'ün geçiş basıncı P _T (GPa) ve örgü parametresi değerleri.....	38
Tablo 3. NaAlH ₄ 'ün geçiş basıncı P _T (GPa) ve örgü parametresi değerleri.....	38



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
\AA	:Angstrom
\AA^3	:Angstrom küp
GPa	:Gigapascal
K	:Kelvin
Kg	:Kilogram
m^3	:Metreküp
B	:Bulk Modülü
$n(\vec{r})$:Elektron Yoğunluğu
E	:Elektronik Enerji
\hat{H}	:Hamiltoniyen İşlemcisi
E_0	:Taban Durum Enerjisi
Ψ_0	:Taban Durum Enerjisi
$V(\mathbf{r})$:Potansiyel Enerji Fonksiyonu
\hat{V}_{ee}	:Elektron-elektron Etkileşme Enerjisi İşlemcisi
$T_s[n]$:Etkileşmesiz Sistemin Kinetik Enerjisi
$E_{xc}[n]$:Değiş-tokuş Korelasyon Enerjisi
Kısaltmalar	Açıklama
DFT	:Density Functional Theory(Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)
LDA	:Local Density Approximation(Yerel yoğunluk yaklaşımı)
GGA	:Generalized Gradient Approximation(Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları)
CPMD	:Car-Parinello molecular Dynamics(Car – Parrinello moleküler dinamiği)
MD	:Molecular Dynamics(Moleküler Dinamiği)
Fcc	:Yüzey-merkezli kübik
NaCl	:Sodyum klorür
BOMD	:Born-Oppenheimer moleküler dinamikleri
MCP	:Model kor Potansiyel
ECP	:Etkili kor Potansiyel
CEPs	:Kompkt etkili Potansiyeller
PBE	:Perdew Burke ve Ernzerhof
VDW-DF	:Van der Waals etkileşimlerini
SIESTA	:Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms
LYP	:Lee Yang Parr

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI ÜÇLÜ BİLEŞİKLERDE YÜKSEK BASINÇ ALTINDA YAPISAL FAZ DÖNÜŞÜMLERİ VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Abdul QAYYUM

Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Doğan YAŞAR

II. Danışman: Doç. Dr. Cihan KÜRKCÜ

Yüksek basınç altında $XAlH_4$ 'ün ($X=Li,Na$) yapısal ve elektronik özellikleri ab-initio metodu kullanılarak SIESTA paket programı ile hesaplandı. $LiAlH_4$, çevresel koşullarda, uzay grubu $P2_1/c$ olan monoklinik yapıda kristalleşmesine rağmen $NaAlH_4$, uzay grubu $I4_1/a$ olan tetragonal tipi yapıda kristalleşir. Bu yapılar üzerine kademeli olarak artan basınçlar uygulandığında hem $LiAlH_4$ hem de $NaAlH_4$ uzay grubu P-1 olan triklinik tipi bir yapıya dönüşmüştür. Elde edilen tüm yapıların örgü sabiti değerleri hesaplanmış ve literatür ile karşılaştırılmıştır. $LiAlH_4$ ve $NaAlH_4$ 'de görülen bu faz dönüşümleri aynı zamanda toplam enerji ve entalpi hesaplamaları kullanılarak da elde edilmiştir. Bu hesaplamalara göre $LiAlH_4$ monoklinik tipi yapıdan trigonal tipi yapıya 4.35 GPa'lık bir basınç değerinde dönüşmüştür. $NaAlH_4$ ise tetragonal tipi yapıdan trigonal tipi yapıya 30.31 GPa'lık bir basınç değerinde faz geçişine maruz kalmıştır. Ayrıca, $LiAlH_4$ ve $NaAlH_4$ için 0 GPa ve yüksek basınç altında elde edilen tüm yapıların elektronik özellikleri de incelenmiştir. Elektronik bant yapıları hesaplamaları yüksek simetri yönleri boyunca yapılmıştır. $LiAlH_4$, 0 GPa'da yalıtkan malzemelerinin özelliklerini gösterse de, yüksek basınç altında faz dönüşümü nedeniyle metalik malzemelerin fiziksel özelliklerini göstermektedir. $NaAlH_4$ ise 0 GPa'da yalıtkan malzeme özelliğinde iken yüksek basınç altında yarıiletken malzeme özelliği taşımaktadır.

Mayıs 2022, 61 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, Yapısal Faz Geçişi, Ab initio Metod, Elektronik Özellik

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

STRUCTURAL PHASE TRANSFORMATIONS AND INVESTIGATION OF PHYSICAL CHARACTERISTICS IN SOME TRIPLE COMPOUNDS UNDER HIGH PRESSURE

Abdul QAYYUM

Kırşehir Ahi Evran University

Graduate School of Sciences and Engineering

Physics Department

Supervisor: Prof. Dr. Doğan YAŞAR

II. Supervisor: Assoc. Prof. Cihan KÜRKCÜ

The structural and electronic properties of $XAlH_4$ ($X=Li,Na$) under high pressure were calculated with the Siesta package program using the ab-initio method. Although $LiAlH_4$ crystallizes in the monoclinic structure with the space group of $P2_1/c$ under ambient conditions, $NaAlH_4$ crystallizes in the tetragonal type structure with the space group of $I4_1/a$. When gradually increasing pressures were applied on these structures, both $LiAlH_4$ and $NaAlH_4$ turned into a trigonal type structure with the space group of $P-1$. The lattice constant values of all the structures obtained were calculated and compared with the literature. These phase transformations seen in $LiAlH_4$ and $NaAlH_4$ were also obtained using total energy and enthalpy calculations. According to these calculations, $LiAlH_4$ transformed from monoclinic type to trigonal type structure at a pressure of 4.35 GPa. $NaAlH_4$, on the other hand, undergoes a phase transition from tetragonal type to trigonal type structure at a pressure of 30.31 GPa. In addition, the electronic properties of all structures obtained under 0 GPa and high pressure for $LiAlH_4$ and $NaAlH_4$ were also investigated. The electronic band structures calculations were done along the high symmetry directions. Although, $LiAlH_4$ shows the properties of insulating materials at 0 GPa, shows the physical properties of metallic materials due to phase transformation under high pressure. On the other hand, while $NaAlH_4$ is an insulator at 0 GPa, it is a semiconductor material under high pressure.

May 2022, 61 Pages.

Keywords: Density Functional Theory, Structural Phase Transition, Ab initio Method, Electronic Properties

1. GİRİŞ

Fiziksel bir sistemin kristal yapısındaki değişimleri içeren olaylar, fiziğin tüm alanlarında büyük ilgi görmüştür. Periyodik tablodaki elementlerin kullanılmasıyla çok sayıda katı malzeme elde edilir. Yüksek sıcaklıklarda, birçok kristal katı, aynı yüksek simetri uzay grubuna ait yapılara sahiptir. Sıcaklık ya da basıncın etkisi ile yapılar, farklı simetri uzay grubuna ait yapılarıyla değişir. Bu yüzden belirli bir element kombinasyonunun neden belirli bir kristal tipi oluşturduğu ve yapısının sıcaklık veya diğer parametrelerle nasıl değiştii merak uyandırıcıdır.

Dünyamızı oluşturan tüm malzemelerin fiziksel özellikleri, bu malzemelerin yapılarını belirler. Bu özellikler (elektriksel, manyetik, elastik, vb.), atomların ve moleküllerin dizilimi ve birbirleri ile yaptıkları bağ çeşitlerinden kaynaklanmaktadır. Örneğin, su bir sıvıdır çünkü moleküller zayıf bir şekilde bir arada tutulur. Elmas ise sert bir yapıya sahiptir. Çünkü atomlar, birbirine çok güçlü bir şekilde bağlıdır. Herhangi bir kristal yapı üzerine basınç uygulandığında, malzemelerdeki atomlar birbirine yaklaşır ya da uzaklaşır. Bu da malzemelerin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirir.

Daha önceden yapılmış deneysel ve teorik çalışmalar sayesinde, basınç kaynaklı faz geçişlerinin incelenmesi hızla gelişen bir alan haline gelmiştir [1-3]. Gelişmiş veri analiz yöntemleri ve deneysel metotlar birçok beklenmedik ve yeni yüksek basınç fazlarının varlığını ortaya çıkarmıştır. Teorik çalışmalar yapabilmek için hazır paket programların geliştirilmesi ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) temelli olan İlk İlkeler Metodundaki (First Principles Method) hesapların doğruluğu ve verimliliğindeki gelişmeler, malzemelerin yüksek basınçtaki enerji ve yapısal sistematiği ile ilgili detaylı çalışmalar sağlanmasına olanak sağlamıştır.

Laboratuvar ortamında gerçekleştirilebilen yapısal faz dönüşümleri, sıcaklık veya basınç etkisiyle gerçekleşir. Katıhal fiziğinde, birbirinden farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip yeni fazların keşfi çok önemli bir konudur.

Yeni kristal yapılar elde edilirken malzeme üzerine uygulanan sıcaklık yapıda bir düzensizliğe ve malzemenin erimesine yol açarken basıncın artması o yapının hacminde de bir değişime yol açmaktadır. Akademik araştırmalar ve malzeme endüstrisi için önemli olan basınç ve sıcaklık etkisi altında malzemelerin yapılarında görülen yapısal faz

dönüşümleridir. Bir malzemeye basınç uygulandığı zaman o malzemenin yapısı etkilenir ve atomlar arasındaki bağ uzunlukları da değişir.

Bu tez çalışmasında LiAlH_4 ve LiAlH_4 bileşikleri kullanılmıştır. Çevresel koşullarda, LiAlH_4 $P2_1/c$ uzay grubuna ait monoklinik α - LiAlH_4 tipi yapıda kristalleşir. NaAlH_4 ise uzay grubu $I4_1/a$ olan tetragonal tipi yapıda kristalleşir. Dört hidrojen atomu, düzenli bir tetrahedral diziliminde alüminyum atomlarının etrafına yerleşmiştir.

Bir malzemenin yapısal faz dönüşümleri, kuantum mekaniksel yöntemlerle farklı basınç ve sıcaklıklarda teorik olarak hesaplanabilir. Bu dönüşümler, kristal yapı özellikleri, toplam enerji ve entalpi gibi fiziksel parametrelerden yararlanılarak belirlenebilir.

LiAlH_4 ve NaAlH_4 üzerine kademeli olarak artan basınçlar uygulandığında, LiAlH_4 , 4.35 GPa'da ve NaAlH_4 , 30.35 GPa'da uzay grubu P-1 olan trigonal tipi bir yapıya dönüşmüştür.

Kristallerin fiziksel özelliklerinin araştırılmasında ab-initio yöntemlere dayanan SIESTA [4], ABINIT [5], VASP [6] ve Wien2k [7,8] gibi paket programların kullanılması mümkündür. Bu çalışmada kullanılan SIESTA paket programı ile LiAlH_4 ve NaAlH_4 'ün yüksek basınç altındaki yapısal faz dönüşümleri ve elektronik özellikleri incelendi. Bu paket program birçok araştırmacı tarafından farklı çalışmalar için de kullanılmıştır [9,10].

1.1. Kristal Yapılar

Kristaller ve bu kristallerdeki elektronlar katıhal fiziğinin başlıca ilgi alanlarından birisidir. Katıhal fiziğinin başlangıcı, kristallerin temel özelliklerini anlamamıza yardımcı olan bir dizi basit model hesaplamalarının ortaya çıkması ile olmuştur. Bir kristalin yapısı, birbirine özdeş atom veya atom gruplarının art arda eklenmesiyle oluşur. O halde kristal, atom gruplarından oluşan üç boyutlu bir örgüdür. Katıhal fiziği üzerine yapılan birçok çalışma kristallerin periyodik olarak dizilmiş atomlardan oluştuğunu kesin olarak ortaya koymuştur.

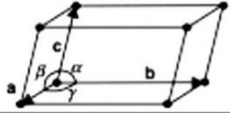
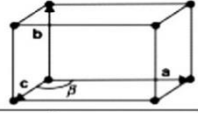
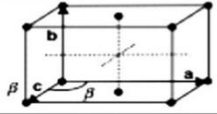
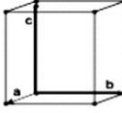
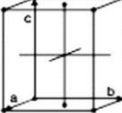
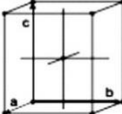
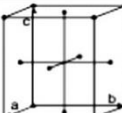
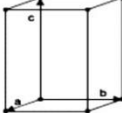
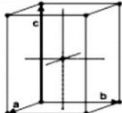
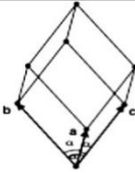
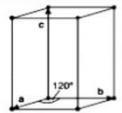
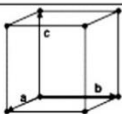
Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile ifade edilir. Uzayda periyodik olarak dizilmiş noktalar dizisine *örgü* denir ve bir örgü $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ gibi üç öteleme vektörü ile tanımlanır. Örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna ise *baz* denir. Her örgü noktasında atom gruplarından oluşan bir baz vardır ve bu bazın bileşimi, yerleşimi ve yönü aynıdır.

Atomlardan oluşan bir baz bu örgünün her düğüm noktasına yerleştiğinde ise kristal oluşur.

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ilkel eksenleri ile tanımlanan minimum hacme sahip paralelkenar prizmaya ilkel hücre denir. İlkel hücre kristal öteleme işlemini tekrarlayarak tüm uzayı doldurur. İlkel hücre her zaman bir örgü noktasından oluşur. İlkel hücre içindeki baza ise ilkel baz denir. İlkel bazdan daha az sayıda atom içeren baz olamaz [11].

Kristal, bu bazların \vec{a}, \vec{b} ve \vec{c} vektörleri yardımı ile büyük sayılarda tekrarlanması ile meydana çıkmaktadır. Bir noktadan başlayan \vec{a}, \vec{b} ve \vec{c} vektörleri bir paralelyüz oluştururlar. Bu paralelyüze birim hücre denir. Her birim hücrede bir baz bulunmaktadır. \vec{b} ve \vec{c} arasındaki açıya α , \vec{a} ve \vec{c} arasındaki açıya β , \vec{a} ve \vec{b} arasındaki açıya γ açısı denir. Üç boyutta birim hücre boyutları ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$) ve eksenleri arası açılar (α, β, γ) göz önüne alınırsa, kristaller yedi grupta toplanırlar. Bunlara yedi kristal sistemi denir. Oluşan yedi birim hücrenin değişik konumlarında da başka noktaların bulunması ile oluşan bu on dört çeşit nokta örgüye Bravais örgüsü denir. Tablo 1'de bu yedi kristal sistem ve bunların Bravais örgüleri görülmektedir.

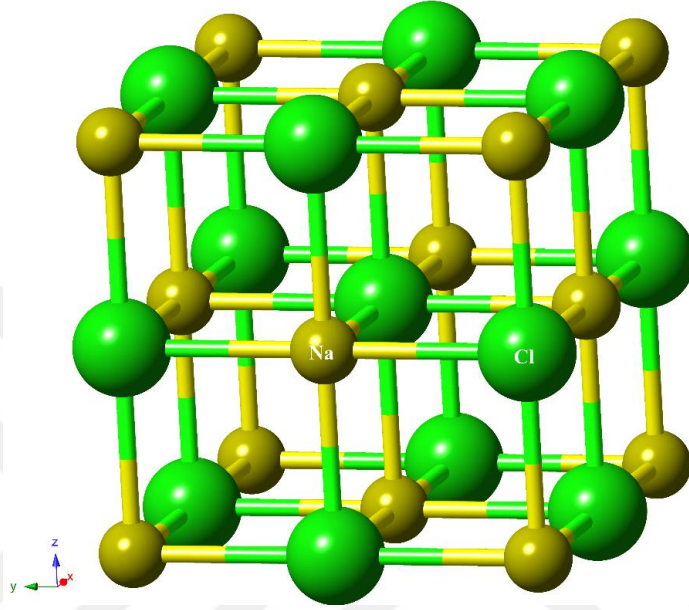
Tablo 1: Yedi kristal sistem ve bunların Bravais örgü örnekleri.

Kristal Sistem	Örgü Parametreleri	14 Bravais Örgüsü
Basit Triklinik	$a \neq b \neq c, \alpha \neq 90^0$ $\beta \neq 90^0, \gamma \neq 90^0$	
Basit Monoklinik	$a \neq b \neq c, \alpha = 90^0$ $\beta \neq 90^0, \gamma = 90^0$	
Taban Merkezli Monoklinik		
Basit Ortotorombik	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	
Taban Merkezli Ortotorombik		
Hacim Merkezli Ortotorombik		
Yüzey Merkezli Ortotorombik		
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	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	

1.2. Basit Kristal Yapılar

1.2.1. Sodyum Klorür (NaCl) Yapısı:

NaCl-tipi yapının Crystal Maker programından elde edilmiş bir görüntüsü Şekil 1.1'de verilmiştir. Yüzey merkezli kübik (fcc) yapıya sahiptir. Bu yapının uzay grubu $Fm\bar{3}m$ dir. Literatürde B1 tipi yapı olarak da bilinir. Na^+ ve Cl^- iyonlarından oluşmuştur.



Şekil 1.1: NaCl kristal yapısı.

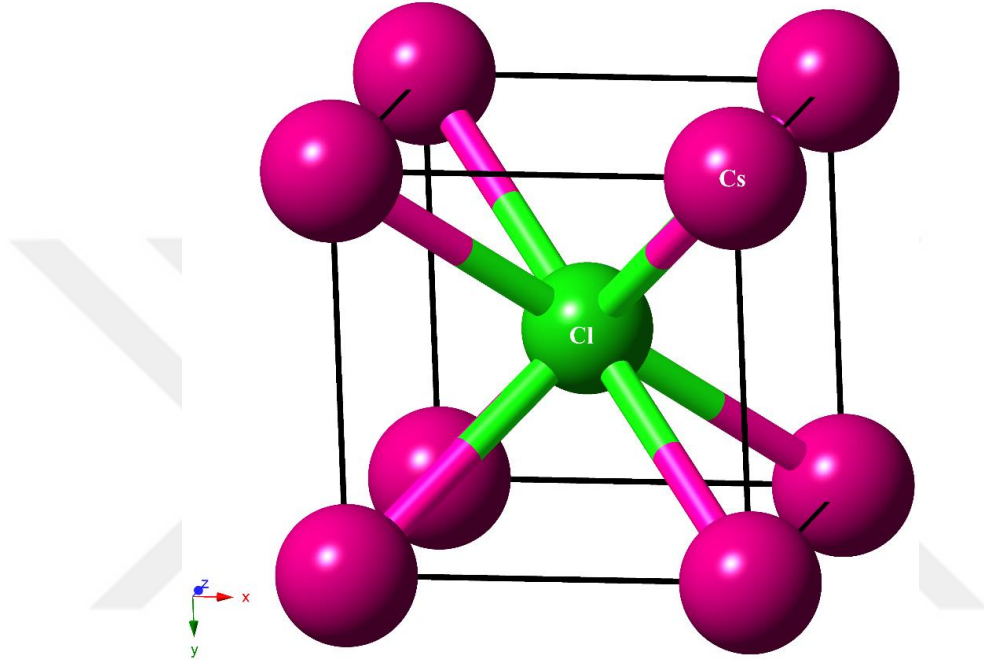
Atomların yerleştiği konumlar aşağıda verildiği gibidir.

$$Cl: 0, 0, 0 \quad Na: \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

Basit bir kübik örgünün örgü noktalarında alternatif olarak Na^+ ve Cl^- iyonlarını düzenleyerek sodyum klorür kristal yapısını oluşturabiliriz. Kristaldeki her iyon, zıt yüklü en yakın altı komşu ile çevrilidir. Uzay örgüsü fcc'dir ve temelde 0, 0, 0'da Cl^- iyonu ve $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ 'de bir Na^+ iyonu vardır. Şekil 1.1, kübik hücreyi göstermektedir [12].

1.2.2. Sezyum Klorür Yapı:

Sezyum klorür yapısı Şekil 1.2'de gösterilmektedir. İlkel hücre başına bir molekül vardır. Atomlar köşelerde 0, 0, 0 konumlarına yerleşirken ve basit kübik uzay örgünün cisim merkezli konumları $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ konumlarına yerleşmiştir. En yakın komşuların sayısı sekizdir. Bu yapının uzay grubu $Pm\bar{3}m$ dir. Literatürde B2 tipi yapı olarak da bilinir.

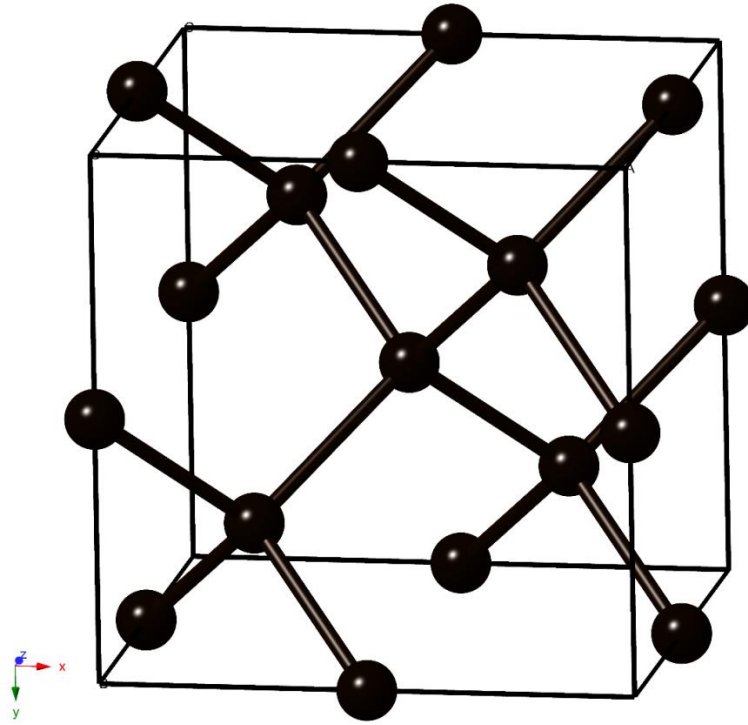


Şekil 1.2: Sezyum klorür kristal yapısı.

Uzay örgüsü basit kübiktir ve temelde 0, 0, 0 konumlarında bir Cs^+ iyonu ve $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ konumlarında bir Cl^- iyonu vardır.

1.2.3. Elmas Yapı:

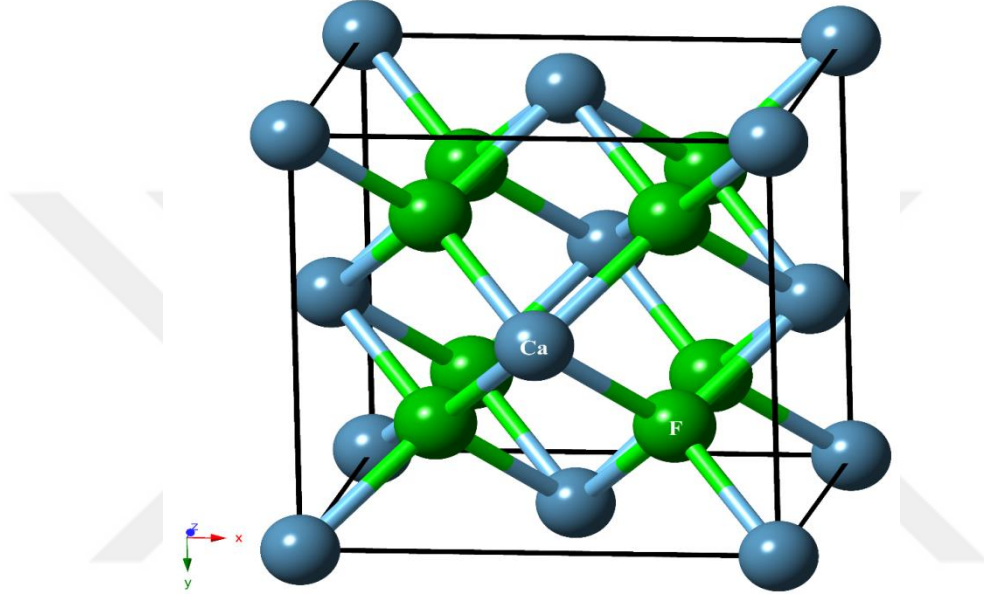
Elmas yapısı, yarı iletken olan silikon ve germanyumun yapısıdır ve birkaç önemli yarı iletken ikili bileşiğin yapısı ile ilgilidir. Elmas yapının uzay örgüsü yüzey merkezli kübiktir. Elmas yapıda atomlar $0, 0, 0$ ve $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ konumlarına yerleşmişlerdir. Birim hücreinde 4 atom içerdiğinden, elmas yapının geleneksel birim küpünün $2 \times 4 = 8$ atom içerdiğini görülür.



Şekil 1.3: Elmas kristal yapısı.

1.2.4. Florit Yapı:

Uzay grubu $F\bar{4}3m$ olup; BaF_2 , CaF_2 , ZrO_2 ve $PtAl_2$ bu yapıya örnek bileşiklerdir. Uzay örgüsü yüzey merkezli kübiktir. Ca atomları 0, 0, 0 konumlarına yerleşirken, F atomları $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ve $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ konumlarına yerleşmiştir.



Şekil 1.4: Florit kristal yapısı

2. GENEL KISIMLAR

2.1. Schrödinger Dalga Denklemi

Kuantum mekaniği tarihsel olarak atom fiziği bağlamında geliştirildi. Atom olgusu ilk olarak 1926 yılında Erwin Schrödinger tarafından keşfedilen Schrödinger Denklemi idi ve bu güne kadar relativistik olmayan olgular için en sık kullanılan açıklama olmaya devam etmektedir. Schrödinger'in çerçevesinde temel durumlar süreklidir ve uzayda eşit olarak dağılmıştır [12].

Schrödinger Dalga Denklemi bir boyutta ölçekleme sabitlerini dışarda bırakarak incelenirse aşağıdaki gibi olur:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = - \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) V(x) \Psi(x, t) \quad (2.1)$$

Bu potansiyel bir fonksiyonun $V(x)$ varlığında bir $\Psi(x, t)$ dalga fonksiyonu tanımlar.

Bu dağılım difüzyon denklemine benzer. Denklem 2.1'de verilen Schrödinger dalga denklemindeki türev ifadesi şu şekilde yazılabilir:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) \equiv \frac{\Psi(x, t+dt) - \Psi(x, t)}{dt} \quad \text{ve} \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) \equiv \frac{\Psi(x+dx, t) + \Psi(x-dx, t) - 2\Psi(x, t)}{(dx)^2}$$

$$dx = \sqrt{\frac{dt}{\varepsilon}} \quad (2.2)$$

olarak tanımlanırsa denklem sistemi basit bir hale gelir. Schrödinger dalga denkleminde bir süreklilik vardır ve dolayısıyla sonsuz sayıda durum vardır. $[\Psi(x, t)]$ dört bileşenli bir

vektördür. O zaman Schrödinger denkleminin oluşumu için dt , aşağıdaki gibi bir matris dönüşümü olarak tanımlanabilir:

$$[\Psi(x, t + dt)] = \begin{bmatrix} 1 - iV(x_1)dt - 2i\varepsilon & i\varepsilon & 0 & i\varepsilon \\ i\varepsilon & 1 - iV(x_2)dt - 2i\varepsilon & i\varepsilon & 0 \\ 0 & i\varepsilon & 1 - iV(x_3)dt - 2i\varepsilon & i\varepsilon \\ i\varepsilon & 0 & i\varepsilon & 1 - iV(x_4)dt - 2i\varepsilon \end{bmatrix} [\Psi(x, t)] \quad (2.3)$$

Bu matrisin dt 'nin sonsuz olduğu ve bir ε sınırında birimsel bir dönüşüm olduğu doğrulanabilir. Örneğin her sütun vektörünün büyüklüğü $1 + O((dt)^2) + O(\varepsilon^2)$ ve herhangi iki sütun vektörünün skaler çarpımı $O((dt)^2) + O(\varepsilon^2)$ şeklinde olur.

Yukarıda verilen geçiş matrisi yaklaşık olarak aşağıdaki şekilde gösterilebilir:

$$[\Psi(x, t + dt)] = DR[\Psi(x, t)]$$

Burada,

$$D \equiv \begin{bmatrix} 1 - 2i\varepsilon & i\varepsilon & 0 & i\varepsilon \\ i\varepsilon & 1 - 2i\varepsilon & i\varepsilon & 0 \\ 0 & i\varepsilon & 1 - 2i\varepsilon & i\varepsilon \\ i\varepsilon & 0 & i\varepsilon & 1 - 2i\varepsilon \end{bmatrix}$$

$$R \equiv \begin{bmatrix} \exp(-iV(x_1)dt) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \exp(-iV(x_2)dt) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \exp(-iV(x_3)dt) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \exp(-iV(x_4)dt) \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

Yukarıdaki gösterim $O((dt)^2) + O(\varepsilon^2)$ terimine kadar tam olarak doğrudur. Ayrıca burada R tam olarak bölünmez. D 'nin her sütunundaki girişlerin toplamı bölünmezdir. Bu nedenle durum geçiş olasılıkları hayali bir Markov difüzyon süreci gibidir. Sonsuz küçük durum dönüşümünü tekrarlayarak sonlu zamanlar için dönüşümü elde ederiz:

$$[\Psi(x, \tau)] = (DR) \dots \dots \frac{\tau}{dt} \text{tekrarlar} \dots \dots (DR)(DR)(DR)[\Psi(x, 0)] \quad (2.5)$$

2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

İyonlar elektronlardan yaklaşık 10^3 - 10^4 kat daha ağırdır. Bu nedenle iyonların hareketinin elektronlara göre durağan olduğunu varsayabiliriz. Born-Oppenheimer (BO) yaklaşımına göre, birçok cisim dalga fonksiyonu [13] olarak ifade edilebilir.

$$\Psi = X_i(\vec{R})\Psi_E(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.6)$$

Burada $X_i(\vec{R})$ iyonik, $\Psi_E(\vec{r}, \vec{R})$ ise elektronik dalga fonksiyonunu temsil eder. Dalga fonksiyonunun ayrılmış iyonik ve elektronik kısmı aşağıda verilen 2.7 ve 2.8 denklemlerine yol açar.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_i^2} + V_{II}(\vec{R}) + E_E(\vec{R}) \right] X_i(\vec{R}) = E X_i(\vec{R}) \quad (2.7)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2} + V_{IE}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{EE}(\vec{r}) \right] \Psi_E(\vec{r}, \vec{R}) = E_E \Psi_E(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.8)$$

İyonlar sabit kabul edildiğinden, iyonlar için kinetik enerji terimi ortadan kalkar. Burada elektron-iyon etkileşimi yalnızca elektronların konumuna bağlıdır. $X_i(\vec{R}) = E X_i(\vec{R})$

2.3. Hartree Yaklaşımı

Elektronik ve iyonik dalga fonksiyonlarının BO yaklaşımı ile ayrılmasından sonra Hartree, dalga fonksiyonunun sadece elektronik kısmını ele aldı ve elektronik dalga fonksiyonunun tek parçacıklı fonksiyon [14] ile temsil edilebileceğini varsaydı.

$$\Psi_H = \Psi(\vec{r}_1, \sigma_1) \Psi(\vec{r}_2, \sigma_2) \dots \Psi(\vec{r}_N, \sigma_N) \quad (2.9)$$

Burada $\Psi(\vec{r}_i, \sigma_i)$, i. elektronun dalga fonksiyonunu belirler ve \vec{r}_i , i. elektronun σ_i spinli konum koordinatıdır.

2.8 denkleminde verilen Hamiltonyen ifadesini ve 2.9 denkleminde verilen dalga fonksiyonunu kullanarak, elektronik parça için tam Schrödinger dalga denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_i|} \Psi_i + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \neq i \int \frac{e^2 |\Psi_j|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d^3r_j \right] = \epsilon_i \Psi_i \quad (2.10)$$

Denklemin sol tarafında verilen ilk terim kinetik enerjidir, ikinci terim yalnızca elektronun konumuna bağlı olan iyon-elektron etkileşimi (V_{iE}) ve son terim Hartree potansiyel V_H 'yi temsil eder. Denklem 2.10, Hartree denklemi olarak bilinir. Çözüm olarak verilen denklemin enerjisi E'nin beklenti değerini en aza indirerek kesin temel durum enerjisi sağlayan varyasyonel ilkesi ile verilir.

$$E = \frac{\langle \Psi_H | H | \Psi_H \rangle}{\langle \Psi_H | \Psi_H \rangle} \quad (2.11)$$

Hartree, birçok cisim problemini bağımsız elektron yaklaşımı olarak da bilinen tek bir elektron problemine dönüştürür. Bununla birlikte, elektronun bağımsızlığı korelasyonları elektronlar arasında ihmal eder. Ayrıca Hartree, elektronlar için asimetrik dalga fonksiyonunu dikkate almaz. Elektronlar, fermiyonlar olarak sınıflandırılır ve Pauli dışarlama ilkesine göre asimetrik doğa dikkate alınır.

2.4. Hartree-Fock Yaklaşımı

Dalga fonksiyonunun asimetrik doğasını ve korelasyonun etkisini anlamak için Hartree ve Fock, aşağıdaki denklemde verilen asimetrik dalga fonksiyonunu değerlendirdi:

$$\Psi_{HF}(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_i, \sigma_i, \dots, \vec{r}_j, \sigma_j, \dots) = -\Psi_{HF}(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_i, \sigma_i, \dots, \vec{r}_j, \sigma_j, \dots) \quad (2.12)$$

HF yaklaşımı, Slater'in determinantı olarak bilinen belirleyici formdaki yukarıdaki asimetrik dalga fonksiyonunu dikkate almaktadır [15].

$$\Psi_{HF}(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) = \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) & \Psi_1(\vec{r}_2, \sigma_2) \dots & \Psi_1(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1, \sigma_1) & \Psi_2(\vec{r}_2, \sigma_2) \dots & \Psi_2(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(\vec{r}_1, \sigma_1) & \Psi_N(\vec{r}_2, \sigma_2) \dots & \Psi_N(\vec{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

Dalga fonksiyonunun belirleyicisi şu şekilde yazılabilir:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^p P \Psi_1(x_1) \Psi_2(x_2) \dots \Psi_N(x_N) \quad (2.14)$$

Burada, $x = (\vec{r}, \sigma)$, P, permütasyon sayısıdır ve p, bu permütasyonu oluşturan değişimlerin sayısıdır. Değişkenlik ilkesinde belirleyici denklem formunun ikame edilmesi (denklem 2.11) Hamiltoniyen'in beklenen değerini verir:

$$E = \sum_i \int \Psi^*(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + V_l(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \iint \frac{e^2 |\Psi_i(x_i)| |\Psi_j(x_j)|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{j \neq i} \iint \frac{e^2 \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad (2.15)$$

Yukarıdaki denklemin ilk terimi kinetik enerji ve dış potansiyelin etkileşiminden oluşur, ikinci terim Hartree potansiyelini temsil eder ve son terim de Pauli dışarlama ilkesi nedeniyle ortaya çıkmıştır. Denklem 2.15'in küçültülmesi, Hartree-Fock denkleminin kanonik formunu oluşturur.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - V_l(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{j \neq i} \iint \frac{e^2 \Psi_i^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.16)$$

Dalga fonksiyonunun asimetrik doğasını alarak değişim enerjisinin dahil edilmesi Hartree yöntemini geliştirir. Bununla birlikte, toplam enerji ϵ_i , N parçacığının toplamı üzerinde minimizasyonu içerir, Slater determinantı (denklem 2.13) ve bu tip determinantlar oldukça büyüktür. Bu nedenle bu yaklaşım, hem büyük hem de küçük sistemler için hesaplama açısından çok maliyetli hale gelir.

2.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Maddenin elektronik yapısını tanımlamak için Yoğunluk Fonksiyonel teorisi alternatif bir çözümdür[16-19]. Temelde odaklanan nokta maddenin temel durumundaki elektronik yapısının dalga fonksiyonlarından ziyade sadece elektron yoğunluğu kullanmasıdır. Bir N cisimli dalga fonksiyonu Ψ_e göze önüne alındığında elektron yoğunluğu aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\rho(x) = N \int |\Psi_e(x, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_2 \dots dx_N \quad (2.17)$$

Bu x noktasındaki elektronun bulma olasılığıdır. İlk bakışta sadece bir elektron yoğunluğu ile keyfi sistemin elektronik yapısı açıklanamıyor çünkü ρ çok cisimli dalga

fonksiyonundan daha az bilgi içermektedir. Bununla birlikte hem dalga fonksiyonu hem de yoğunluk temel durumundaki bazı Hamiltonian operatörler ile fazlasıyla kısıtlanmıştır. Aslında Hohenberg ve Kohn elektronik bir sistemin dış potansiyeli temel durumun dejenere olmaması koşuluyla [17], temel durumundaki elektron yoğunluğunun bire bir olduğunu gösterdi. Dış potansiyeli tüm sistemi içeri alındığından, dalga fonksiyonu ve elektron yoğunluğu temel durumundaki enerjiyi benzersiz bir şekilde belirler.

Hohenberg-Kohn teoreminde [20] bir sistemin ρ yoğunluğuna sahip fonksiyonlu parçacıkların enerjisi minimum $E_{[\rho]}$ ile verilmektedir. Teorimin orijinal kanıtı bazı ince teknik problemlerden muzdariptir. Daha basit bir versiyonu Lavy [21,22] ve Lieb [23] tarafından verilmektedir. Rayleigh-Ritz prensibi aşağıdaki gibidir.

$$E = \min_{\Psi} \langle \Psi | H | \Psi \rangle, \quad (2.18)$$

Burda minimizasyon, parçacık değişimi olan tüm artan dalga fonksiyonlarına izin verilebilir ve iki bölüme ayrılır.

$$E = \min_{\rho(r)} \left(\min_{\Psi \rightarrow \rho(r)} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \right) \quad (2.19)$$

$$= \min_{\rho(r)} \left(\int dr V_{ext}(r) \rho(r) + \min_{\Psi \rightarrow \rho(r)} \langle \Psi | H_{ee} | \Psi \rangle \right) \quad (2.20)$$

İlk terim izin verilen tüm Ψ 'nin üzerinden alınmıştır. Bu da yoğunluğu $\rho(r)$ olması ile sonuçlanır. İkinci terim ise tüm $\rho(r)$ üzerindedir. Dış potansiyel $V_{ext}(r)$ ile etkileşimi tamamen ayırmak elektron-elektron enerjisinden $E_{ee}[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho(r)} \langle \Psi | H_{ee} | \Psi \rangle$, yoğunluğun evrensel bir işlemi ile tanımlanır. Örneğin toplam enerji işlevi şu şekildedir;

$$E[\rho] = \int dr V_{ext}(r) \rho(r) + E_{ee}[\rho].$$

Bu teorem bir enerji fonksiyonu tanımlarken yoğunluğu hesaplamak için pek yardımcı olmaz. Kohn-Sham teorisi [24] pratik bir yaklaşım geliştirmenin ilk adımıdır. Elektron-elektron coulomb etkileşimi $E_{ee}[\rho]$ 'yu etkileşim halinde olmayan kinetik enerji değeri T 'ye ve değiş-tokuş korelasyon E_{xc} enerjisi olarak ayırır,

$$E_{ee}[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho] \quad (2.21)$$

Yoğunluk, daha sonra bir dizi parçacık orbitalinde genişletilir, $\rho(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2$, ve etkileşimsiz kinetik enerji aşağıdaki gibi olur.

$$T[\rho] = \frac{1}{2} \sum_i^N \int dr |\nabla \phi_i(r)|^2 \quad (2.22)$$

Bu kinetik enerji coulomb terimi ve nükleer potansiyel ile birleşip atomlarının temel enerjisinin yaklaşık % 90'ını oluşturur. Kalan değişim korelasyon enerjisi E_{xc} olarak tanımlanır. Kuantum çok cisim etkilerini içerdiğinden beri bu terimi türetmek çok zor. Toplam enerjinin kabaca %10'unu temsil etse de, bu parça kimya ve katılmal fizikindeki tipik bağlanma enerjilerine kıyasla fazlaca büyüktür. Bu nedenle yararlı olması için bu son terime yine de doğru bir şekilde yaklaşılmalıdır.

2.6. Kohn-Sham Teorisi

Hohenberg-Kohn teoremlerinin pratik kullanımında daha fazla ilerleme, Kohn ve Sham tarafından yapılmıştır. Yük yoğunluğunun etkileşen sistemin temeli olarak bir dizi ortonormal orbital ortaya atmıştır [25].

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2.23)$$

burada $\psi_i(r)$ Kohn-Sham yörüngesi olarak bilinir.

Böylece etkileşemeyen sistemin kinetik enerjisini yazabiliriz:

$$T_S[n] = \sum_{i=1}^N \left\langle \Psi_i \left| -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \right| \Psi_i \right\rangle \quad (2.24)$$

Şimdi toplam enerji şu şekilde yazılabilir:

$$E[n] = T_S[n] + E_{xc}[n] + e^2 \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr' dr + \int V(r)n(r)dr \quad (2.25)$$

Bu şekilde toplam enerjiyi ve onun elektron yoğunluğuna sahip olan etkileşimsiz elektron sistemini elde edebiliriz. Bu denklemler temel durumu olan değişkenin uygulanması ile geliştirilebilir. Kohn ve Sham etkileşimsiz olan elektronu duruma $\Psi_i(r)$ göre toplam enerjiyi en aza indirgeyerek gösterdi. Schrödinger dalga denklemi çalışması daha basit olan tek parçacıklı Schrödinger denklemine dönüştürülerek yeni bir Kohn-Sham denklemini yazılabilir.

$$\hat{H}_{eff}\Psi_i(r) = \left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] = \varepsilon \Psi_i(r) \quad (2.26)$$

Burda $V_{eff}(r)$ etkileşmeyen parçacıkların hareket etmesi için gerekli olan etkin potansiyele karşılık gelmektedir. Böylece Hartree ve Exchange korelasyon potansiyeli yük yoğunluğu içeren yerel olmayan işlevlerdir.

$$V_{eff}(r) = V(r)V_{xc}(r) + e \int \frac{2n(r)}{|r-r'|} dr \quad (2.27)$$

Dolayısıyla etkin potansiyel, tüm noktadaki uzay elektron yüküne bağlıdır. $V_{xc}(r)$ aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (2.28)$$

K-S teorisi kendi kendine tutarlı bir şekilde çözümlenmelidir. Çünkü etkin potansiyel fonksiyonu olan yük yoğunluğu, etkili potansiyel tarafından belirlenmiştir.

2.7. Hohenberg-Kohn Teoremi

Yoğunluk fonksiyonel teorisi elektronik yapı teorisine alternatif bir yöntem olduğu bilinen, Hartree-Fock yöntemi gibi, Schrodinger tipi denklemleri çözmek için çok elektron dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluk dağılımının $\rho(\vec{r})$ merkezi bir rol oynar. N^2 – N^3 olarak ölçeklendiği için mevcut bilgisayar sisteminde 100-1000 atomun işlenmesine izin verir, burada N atom sayısıdır.

Hohenberg-Kohn iki dikkate değer teoreme dayanmaktadır:

- 1) Temel durumda, bir "harici" potansiyel $v(\vec{r})$ 'de, etkileşen elektronlardan oluşan bir sistemin elektronik yapısının tüm yönleri, tamamen elektronik yük yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ tarafından belirlenir.
- 2) Etkileşen elektron gazının temel durum enerjisi, yük yoğunluğunun $\rho(\vec{r})$ benzersiz bir fonksiyonudur.

Zor olan, maalesef fonksiyonun bilinmemesidir. Bununla birlikte, fonksiyonel ne olursa olsun, yük yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ doğru olduğunda $\rho(\vec{r})$ minimum bir değer alır. Pratik olarak, yük yoğunluğunu bulmak için bir değişim prensibi kullanılır. Matematiksel olarak, yukarıdaki ikinci teorem, bir dış potansiyelde etkileşen elektronların toplam enerji fonksiyoneli $E[\rho(\vec{r})]$ 'nin tam olarak taban elektron yoğunluğunun $\rho(\vec{r})$ bir fonksiyonu olarak verildiğini belirtir. İndirgeyici bir yaklaşımı kullanarak Hohenberg ve Kohn, gerçek temel durum yoğunluğunun $E[\rho(\vec{r})]$ 'yi en aza indiren yoğunluk olduğunu gösterdi. Hohenberg-Kohn formülasyonunda, temel durum enerjisi statik bir potansiyel $v_{ion}(\vec{r})$ içinde etkileşen homojen olmayan bir elektron gazı şöyle yazılır:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{\text{ion}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + F[\rho(\vec{r})] \quad (2.29)$$

Burada $F[\rho(\vec{r})]$, yük yoğunluğunun evrensel bir fonksiyonudur ve herhangi bir sayıda parçacık ve herhangi bir dış potansiyel için geçerlidir. Fonksiyonel $F[\rho(\vec{r})]$ tamamen korelasyon enerjisi ve düzgün bir elektron gazının lineer ve daha yüksek dereceli elektronik polarize edilebilirlikleri cinsinden ifade edilir. Burada, eğer $F[\rho(\vec{r})]$ biliniyorsa, bu ifadenin kesin olduğunu belirtmek önemlidir [26].

2.8. Klasik Moleküler Dinamik

2.8.1. Sabit Enerjili Moleküler Dinamik

Ab-initio ve Moleküler Dinamik (MD) gibi ana fikirleri anlamak için önce klasik mekanikten bazı kavramları gözden geçirmek faydalı olacaktır. Klasik MD, birçok hesaplama kimyası ve malzeme modellemesinde yaygın olarak kullanılan iyi geliştirilmiş bir yaklaşımdır [27].

V hacmine sahip N atomlu bir durumu ele alacağız ve bu atomların dinamiklerini anlamakla ilgileneceğiz. Atomların herhangi bir anda konfigürasyonunu belirtmek için, $3N$ konumlarını, $\{r_1, \dots, r_{3N}\}$ ve $3N$ hızlarını $\{v_1, \dots, v_{3N}\}$ belirlememiz gerekir.

Sistemimizin genel durumunu açıklamak için faydalı olan iki nicelik toplam kinetik enerjidir,

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i v_i^2 \quad (2.30)$$

Burada m_i , koordinat ile ilişkili atomun kütlesidir. Toplam potansiyel enerji ise aşağıdaki gibidir.

$$U = U(r_1, \dots, r_{3N}). \quad (2.31)$$

Newton'un hareket yasaları bu atomlar için geçerlidir çünkü hareketlerini klasik mekanik çerçevesinde ele alıyoruz.

$$F_i = m_i a_i = m_i \frac{dv_i}{dt}, \quad (2.32)$$

Burada F_i ve a_i sırasıyla kuvvet ve ivmedir. t ise zamandır. Bu kuvvet aynı zamanda toplam potansiyel enerji türevi ile de ilgilidir,

$$F_i = \frac{\partial U}{\partial r_i}. \quad (2.33)$$

Bu ilişkiler, $6N$ birinci dereceden adi diferansiyel denklemler sistemi olarak yazılabilen atomların hareket denklemlerini tanımlar:

$$\begin{aligned} \frac{dr_i}{dt} &= v_i \\ \frac{dv_i}{dt} &= \frac{1}{m_i} \frac{\partial U(r_1, \dots, r_{3N})}{\partial r_i}. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Bu denklemlerin önemli bir özelliği enerji tasarrufu sağlamalarıdır; yani E , $K+U$ zaman ilerledikçe değişmez. İstatistiksel mekanik dilinde, atomlar mikrokantonik bir topluluk içinde, yani sabit N , V ve E değerlerine sahip bir dizi olası durum içinde hareket eder.

Bu toplulukta korunan tek şey enerji değildir. Sistemdeki parçacıkların toplam momentumu da korunan bir şeydir. İzole bir parçacık koleksiyonu için, toplam açısız momentum da korunur, ancak bu miktar, periyodik sınır koşullarına sahip sistemlerde korunmaz. Sistemimizin özelliklerini fiziksel bir durumla ilişkilendireceksek, sistemin sıcaklığı olan T 'yi karakterize edebilmeliyiz. T sıcaklığında dengede olan atomların makroskopik bir sistemde, atomların hızları Maxwell-Boltzmann dağılımına göre dağıtılır. Bu dağılımın temel özelliklerinden biri, her bir serbestlik derecesinin ortalama kinetik enerjisi:

$$\frac{1}{2} m \overline{(v^2)} = \frac{k_B T}{2}. \quad (2.35)$$

Moleküler dinamikte bu ilişki, sıcaklığı tanımlamak için döndürülür.

$$\frac{K_B T_{MD}}{2} \equiv \frac{1}{6N} \sum_i^{3N} m_i v_i^2. \quad (2.36)$$

Kinetik enerji, K , yukarıdaki hareket denklemleri tarafından korunmadığından, mikrokanonik bir MD simülasyonunda gözlemlenen sıcaklığın zamanla dalgalanması gerektiğine dikkat edilmelidir.

Esasen fiziksel olarak ilginç olan tüm sistemlerde, yukarıdaki hareket denklemleri kapalı biçimde çözülemeyecek kadar karmaşıktır. Bu nedenle, atomların dinamiklerini takip etmek için bu denklemleri sayısal olarak entegre edebilmek önemlidir. Bunu yapmanın basit bir yolu, Taylor serisini kullanmaktır:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{dr_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2r_i(t)}{dt^2}\Delta t^2 + \frac{1}{6}\frac{d^3r_i(t)}{dt^3}\Delta t^3 + O(\Delta t^4). \quad (2.37)$$

Türevlerin adlarını sağ tarafa atayarak bu genişletme yeniden yazılır:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t)v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\frac{d^3r_i(t)}{dt^3}\Delta t^3 + O(\Delta t^4). \quad (2.38)$$

Üçüncü türev terimi (aynı zamanda ivmenin ilk türevidir) ayrıca bir ada sahiptir: Denklem (2.38) 'u pozitif ve negatif bir zaman adımı kullanarak ifade ederseniz ve iki ifadenin farkını alırsanız, bunu gösterebilirsiniz.

$$r_i(t + \Delta t) \cong 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{F_i(t)}{m_i}\Delta t^2 \quad (2.39)$$

Bu, Verlet algoritması olarak bilinir. Zaman adımının (Δt) yeterince küçük olması koşuluyla, bu algoritma Denklem (2.34) tarafından tanımlanan gerçek yörüngeye doğru bir yaklaşım verir. Newton'un ünlü $F=ma$ denklemini kullanarak yukarıdaki hareket denklemlerini Newton bakış açısıyla tanıttık. Klasik dinamikler içerisinde hareket denklemlerini tanımlamanın tek (hatta en iyi) yolu olmadığını anlamakta fayda var. Bu görevi başka bir güçlü yaklaşım olan, Lagrange, L denilen bir miktarı kinetik ve potansiyel enerji açısından inceleyelim;

$$L = K \quad U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i v_i^2 \quad U(r_1, \dots, r_{3N}). \quad (2.40)$$

Lagrange cinsinden her koordinat için hareket denklemleri:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial v_i} \right) = \frac{\partial L}{\partial r_i}. \quad (2.41)$$

Bu yaklaşımın yukarıdaki Newton yaklaşımından tanımladığımız hareket denklemlerinin aynısını tanımladığını sadece birkaç satırla doğrulayabilirsiniz.

2.9. Ab-Initio Moleküler Dinamik

Yukarıda verilen klasik MD'nin açıklaması, atomların potansiyel enerjisinin, U , $U(r_1, \dots, r_{3N})$ atomik koordinatların bir fonksiyonu olarak bilinmesi şartıyla, atomların dinamiklerinin tanımlanabileceğini vurgulamak anlamına gelmektedir. DFT-hesaplamalarının doğal kullanımının, DFT ile U , $U(r_1, \dots, r_{3N})$ hesaplayarak moleküler dinamikleri gerçekleştirmek olabileceği muhtemelen aklınıza gelmiştir. Yani, ilgilenilen sistemin potansiyel enerjisi, kuantum mekaniği kullanılarak "anında" hesaplanabilir. Bu, ab initio MD'nin temel konseptidir. Bu yaklaşım için Lagrange şöyle yazılabilir:

$$L = K \quad U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i v_i^2 \quad E[\varphi(r_1, \dots, r_{3N})] \quad (2.42)$$

burada $\varphi(r_1, \dots, r_{3N})$ sistemin elektronik temel durumu için Kohn-Sham tek elektronlu dalga fonksiyonlarının tamamını temsil eder. Bu Lagrange, hesaplamaların sıralı bir şekilde yapılmasını önermektedir: ilk olarak, temel durum enerjisi hesaplanır; daha sonra çekirdeklerin pozisyonları, MD'nin bir adımını kullanılarak ilerletilir. Daha sonra yeni temel durum enerjisi hesaplanır. DFT'den ab initio MD olarak hesaplanan kuvvetlerden klasik mekanik tarafından tanımlanan yörüngeler boyunca çekirdeklerin konumlarını ilerleten herhangi bir yöntemle atıfta bulunacağız. MD ile atılabilecek zaman adımlarının sınırlı boyutu nedeniyle, bu hesaplamaları büyük bir verimlilikle gerçekleştirmek için yöntemler

bulmak, onları fiziksel olarak ilginç problemler için uygun hale getirmek için son derece önemlidir.

Car ve Parrinello, ab initio MD'yi basitçe ilginç bir fikirden güçlü ve kullanışlı bir yöntemle dönüştüren önemli bir buluş oldu. Çekirdeklerin hareketini izleme ve konumları verilen elektronik temel durumu bulma gibi ayrı görevlerin, genişletilmiş bir Lagrange aracılığıyla birleşik bir şekilde ele alındığı bir algoritma geliştirdiler. Bu yaklaşımdaki ana fikir, moleküler dinamik kullanılarak aynı anda takip edilen hem çekirdek hem de elektronik serbestlik dereceleri için hareket denklemlerini tanımlamaktır. Car ve Parrinello'nun genişletilmiş Lagrange denklemi, Denklem (2.42) 'ye benzer çekirdek hareket denklemleri ve hayali dinamik değişkenler olarak elektronik serbestlik derecelerinin tanıtılmasıyla akıllıca yapılandırılmıştır. Şematik olarak, bu genişletilmiş Lagrange aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$L = \frac{1}{2} \sum_i^{3N} m_i v_i^2 - E[\varphi(r_1, \dots, r_{3N}) + \frac{1}{2} \sum_j 2\mu \int dr |\psi_j(r)|^2 + L_{ortho}]. \quad (2.43)$$

Sağ taraftaki ilk iki terim denklem (2.42) ile aynıdır. Son iki terim ise hayali serbestlik derecelerini sunar. Kinetik enerji biçimine sahip olan üçüncü terim, hayali bir kütle, μ 'yi ortaya koyarken, yukarıdaki son terim, tek elektronlu dalga fonksiyonlarını ortogonal tutmak için gereklidir. Denklem (2.43)'e dayalı dinamiklerle ilişkili hızlar bir sıcaklık atamak için kullanıldığında ve $T \rightarrow 0$, minimum E'nin denge durumuna ulaşılır ve Lagrange, potansiyel enerji yüzeyinde gerçek bir fiziksel sistemi tanımlar. Bu yöntem, Car–Parrinello moleküler dinamiği (CPMD) olarak adlandırılır.

Bir CPMD hesaplaması sırasında çekirdek ve elektronik serbestlik dereceleri eşzamanlı olarak yayıldığından, her bir zaman adımında hesaplanan toplam enerji, çekirdek koordinatları için gerçek Born – Oppenheimer potansiyel enerji yüzeyine tam olarak karşılık gelmez. CPMD sırasında elektronik serbestlik derecelerinin dinamiklerinin fiziksel olarak elektronların dinamikleri olarak yorumlanamayacağını anlamak da önemlidir. Elektronlar için hareket denklemleri, çekirdek dinamiklerinin sayısal olarak verimli bir şekilde üretilmesine izin veren yalnızca matematiksel bir araçtır.

Car – Parrinello yöntemi, başlangıçtaki moleküler dinamiklerin yanı sıra Kohn-Sham temel durumunun belirlenmesi için de benimsenmişti (çünkü teknikleri, matris köşegenleştirme için mevcut yöntemlerden daha hızlıydı). Bu durum 1990'larda değişti. Çünkü Kohn-Sham denklemlerini çözmek için tekrarlamalı doğrusal cebir yöntemlerine dayanan çeşitli verimli sayısal yöntemler geliştirildi ve yaygın olarak uygulandı. Uygun bir şekilde kullanıldığında, önceki bir MD adımından gelen elektronik bilgi, güncellenmiş çekirdek konumlarının temel durumu için iyi bir başlangıç yaklaşımı sağlayabilir ve yeni bir zaman adımı için enerji ve kuvvetlerin verimli bir şekilde hesaplanmasını sağlar. Bu yaklaşıma dayalı MD yöntemlerine genellikle Born-Oppenheimer moleküler dinamikleri (BOMD) adı verilir çünkü bunlar doğrudan Born-Oppenheimer potansiyel enerji yüzeyindeki çekirdeklerin dinamiklerini araştırırlar. Car ve Parrinello'nun genişletilmiş Lagrange yaklaşımı etkili olmaya devam etse de, her adımda Kohn-Sham denklemlerinin doğrudan minimizasyonuna dayanan hesaplamalar artık daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Ab initio MD'ye kısa genel bakışımızı bitirmek için, Denklem (2.42) ile tanımlanan dinamiklerin bir mikrokronik topluluğu tanımladığını not ediyoruz. Yani, bu Lagrange tarafından tanımlanan yörüngeler sistemin toplam enerjisini koruyacaktır. Klasik MD simülasyonları için duruma benzer şekilde, sabit bir sıcaklıkta dinamiklerle ilişkili yörüngeleri hesaplamak genellikle daha kullanışlıdır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. SIESTA Program

SIESTA, (**Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms**) moleküllerin ve katıların verimli elektronik yapı hesaplamaları ve ab initio moleküler dinamik simülasyonlarını gerçekleştirmek için hem bir yöntem hem de bir bilgisayar programı uygulamasıdır [28]. SIESTA'nın verimliliği, kesin olarak yerleştirilmiş temel setlerin kullanımından ve uygun sistemlere uygulanabilen doğrusal ölçeklendirme algoritmalarının uygulanmasından kaynaklanmaktadır. Kodun çok önemli bir özelliği, doğruluğunun ve maliyetinin, hızlı keşifsel hesaplamalardan, düzlem dalga ve tüm elektron yöntemleri gibi diğer yaklaşımların kalitesiyle eşleşen son derece hassas simülasyonlara kadar geniş bir yelpazede kullanılabilmesidir.

SIESTA,

- Ortak bir proje olarak doğdu.
- Sürekli gelişim içindedir.
- Çok popüler hale gelerek, yer bilimlari, biyoloji ve mühendislik alanındaki araştırmacılar tarafından giderek (malzeme fiziği ve kimyası doğal ortamındakiler dışında) daha fazla kullanılıyor.
- Van der Waals etkileşimlerini (VDW-DF) içeren yerel olmayan bir fonksiyonda olduğu gibi yerel yoğunlukta (LDA) ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımlarında (GGA) standart Kohn-Sham kendinden tutarlı yoğunluk fonksiyonel yöntemini kullanır.
- Sınırsız double zeta ve açılal momentuma izin veren polarizasyon ve saha dışı orbitaller, atomik orbitalleri temel set olarak kullanır. Her yörüngenin radyal şekli sayısaldir ve herhangi bir şekil, kullanıcı tarafından kullanılabilir ve sağlanabilir. Tek şartı sonlu bir desteğe sahip olması gerekir. Sonlu destek temel kümeleri, Hamilton ve örtüşme matrislerini hesaplamak için anahtardır.
- Hartree ve değiş-tokuş korelasyon potansiyellerini ve bunların matris elemanlarını hesaplamak için elektron dalga fonksiyonlarını ve yoğunluğu gerçek uzay sistemine yansıtır.

- Standart Rayleigh-Ritz özdurum yönteminin yanı sıra, işgal edilen orbitallerin lokalize doğrusal kombinasyonlarına izin vererek, bilgisayar zamanını ve bellek ölçüğünü atom sayısı ile doğrusal olarak yapar. Birkaç yüz atomlu simülasyonlar mevcut iş istasyonlarında yapılabilir.
- Fortran 95'te yazılmış ve bellek dinamik olarak tahsis edilir.
- Seri veya paralel yürütme için derlenebilir (MPI altında).

SIESTA, uygulanmasından bu yana yüzeyler, adsorbatlar, nanotüpler, nanokümler, biyolojik moleküller, amorf yarı iletkenler, ferroelektrik filmler, düşük boyutlu metaller vb. dahil olmak üzere çok çeşitli sistemlere uygulanmıştır.

SIESTA rutin olarak şunları sağlar:

- Toplam ve kısmi enerjiler.
- Atom kuvvetleri.
- Gerilme tensörü.
- Elektrik dipol moment.
- Atomik, yörünge ve bağ popülasyonları (Mulliken).
- Elektron yoğunluğu.

Ayrıca (tüm seçenekler uyumlu olmasa da):

- Yapı relax'ı, sabit veya değişken hücre.
- Sabit sıcaklık moleküler dinamikleri
- Değişken hücre dinamikleri (Parrinello-Rahman)
- Spin-polarize hesaplamalar (eşdoğrusal veya değil).
- Brillouin bölgesinin k-örneklemesi.
- Yerel ve yörüngesel durum yoğunluğu
- Dielektrik polarizasyon
- Titreşimler (fononlar).
- Bant yapısı.
- Denge dışı ortamda balistik elektron taşınması (TranSIESTA aracılığıyla)

SIESTA için bir dizi son işlem aracı geliştirilmiştir. Bu programlar, SIESTA çıktısını işlemeye veya programın fonksiyonlarını tamamlamaya yardımcı olabilir.

SIESTA, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) yöntemidir. Dolayısıyla YFT ile özünde ilişkili sınırlamaları sunar. Bu tür sınırlamaların en temel ilkelerden net bir şekilde anlaşılması, özel çözümler ve yaklaşımların geliştirilmesini sağlar. SIESTA, uygulandığı 1996 yılından bu yana sürekli gelişim içindedir. Mevcut sürümde (SIESTA 4.) uygulanan ana çözümler şunlardır:

- Doğrusal olmayan hesaplamalar, manyetik sistemler.
- TranSIESTA modülü taşıma hesaplamaları.
- Van der Waals etkileşimleri.

Yaygın olarak kullanılan YFT, birçok malzemenin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde oldukça iyi performans gösterir ve mühendislik ve temel alanlarda simülasyonlarda başarıyla uygulanır. Daha önce de belirtildiği gibi, SIESTA, YFT kodunun doğruluğu ve maliyeti, hızlı keşifsel hesaplamalardan son derece hassas simülasyonlara kadar geniş bir aralıkta uygulanabilir. Çok parçacıklı sistemlerin sorununu çözme olasılığı birçok disiplinde yeni fırsatlar yaratır. SIESTA, yer bilimleri, biyoloji ve mühendislik (malzeme fiziği ve kimyadaki doğal ortamdakiler dışında) alanındaki araştırmacılar tarafından giderek daha fazla kullanılmaya başlanmaktadır.

3.2. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Yaklaşım, değiş-tokuş korelasyon enerjisinin homojen olmayan sistemler için bilinmemesi nedeniyle yoğunluk fonksiyonel teorisine girer. En basit yaklaşım Kohn ve Sham tarafından önerilen Yerel Yoğunluk Yaklaşımıdır (LDA). Fikirleri, Kuantum Monte Carlo simülasyonu [29,30] kullanılarak hesaplanabilen homojen elektron gazının değiş-tokuş korelasyon enerjisini kullanmaktır. Burada $\rho = \rho(r)$ ve ρ 'nun özel bağımlılığını ihmal eder. O zaman r 'deki değiş-tokuş korelasyon enerjisi, ρ yoğunluğuna sahip homojen elektron gazının karşılık gelen enerjisi ile değiştirilir. Matematiksel olarak bu, şu şekilde tanımlanır. Serbest bir durumun değiş-tokuş korelasyon enerjisi olarak homojen elektron gazı şöyle verilir:

$$E_{xc}^{hom} = t f_{xc}^{hom} \quad (3.1)$$

E_{xc}^{hom} , homojen gazın uzamsal sabit değiş-tokuş korelasyon yoğunluğudur. Homojen olmayan sistemler için aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$F_{xc}^{LDA}(r) = f_{xc}^{hom}[t(r)] \quad (3.2)$$

Böylece

$$E_{xc}^{LDA}[t(r)] = 8drt(r)f_{xc}^{LDA}(r) \quad (3.3)$$

ve

$$V_{xc}^{LDA}[t(r)] = \frac{dE_{xc}^{LDA}[t(r)]}{dt(r)} \quad (3.4)$$

LDA'nın değiş-tokuş korelasyon potansiyeli için en basit şekli Slater ve diğerleri tarafından önerilmiştir, burada V_{xc} ,

$$V_{xc}([t]) = -\left(\frac{3a}{2}\right)\left(\frac{3t}{2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.5)$$

Değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli için bu seçim genellikle |a metot olarak adlandırılır. A katsayısı, elektron gazı için bilinen sonuçlardan belirlenebilir. Örneğin, elektron gazının değişim terimi için aynı formu verdiği bilinmektedir. Dolayısıyla, yalnızca elektron gazında değerlendirilen değişim terimi dikkate alınır, a = 2/3 elde edilir. Slater ve arkadaşları başlangıçta Hartree-Fock denkleminin değişim teriminin ortalamasını alarak a = 1 elde ettiler. LDA'nın bir uzantısı Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımıdır .

GGA, değiş-tokuş korelasyon enerjisinin yalnızca yerel yoğunluğun bir fonksiyonu olmadığını aynı zamanda değişiminin de bir fonksiyonu olduğunu açıklar.

$$E_{XC}^{GGA}[t(r)] = 8drt(r)f_{xc}^{GGA}(t(r), dt(r)) \quad (3.6)$$

Yaygın parametrelendirmelerde ϵ_{xc} , belirli bir koşulu yerine getirmek için tasarlanmış analitik bir fonksiyondur.

3.3 Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı

Yoğunluk fonksiyonel teorisi çerçevesinde değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli olarak kullanılan bir başka yaklaşım da Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı (GGA)'dır. Bu yaklaşımın kaynağı, gerçek homojensizliği doğru bir şekilde temsil etmek için sadece elektron yoğunluğunu değil, aynı zamanda gradyanını da dikkate alma fikridir [31,32].

1980'lerin başında Perdew [33], sadece elektron yoğunluğunun gradyanını dahil etmeyi önerdi ve GGA işlevlerini oluşturdu.

GGA için genel bir ifade yazalım;

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\alpha,\rho\beta}] = \int f(\rho_{\alpha,\rho\beta}, \nabla_{\rho\alpha}, \nabla_{\rho\beta}) dr \quad (3.7)$$

Bu ifadeyi değiş-tokuş ve korelasyon katkılarına bölecek olursak aşağıdaki ifadeyi elde ederiz.

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (3.8)$$

Dikkatimizi değişim işlevine odaklayarak, yeniden yazabiliriz

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int f(s_{\sigma}) \rho \sigma^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (3.9)$$

Burada s_{σ} , indirgenmiş yoğunluk gradyanıdır ve yerel homojen olmamayı açıklayan boyutsuz bir parametredir.

$$s_{\sigma}(r) = \frac{|\nabla \rho \sigma(r)|}{\rho \sigma^{\frac{4}{3}}(r)} \quad (3.10)$$

GGA değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli geliştirilebilmek için birçok çalışma yapılmıştır. Bunun için iki ana yaklaşım izlenmiştir. Yarı ampirik olarak bilinen birinci yaklaşım, 1988'de [34] Becke tarafından önerildi ve bilinen termokimyasal değerlere uyarak fonksiyonellerin parametrelerini türetmek için genel bir prosedür ortaya koydu. Bu yöntemin ardından türetilen ilk fonksiyonel çıkarım B88 diye adlandırılmıştır.

$$f^{B88} = \frac{\beta s_{\sigma}^2}{1 + 6\beta s_{\sigma} \sin h^{-1} s_{\sigma}} \quad (3.11)$$

Burada β parametresi, He ile Rn arasındaki nadir gaz atomlarının tam olarak bilinen değişim enerjilerine uyan en küçük kareler aracılığıyla türetilmiştir. İkinci yaklaşımda, ilk ilkeler fonksiyonellerine önderlik eden f integrali, herhangi bir yarı ampirik terim eklenmeden üretilen elektron yoğunluğunun ve gradyanının rasyonel bir fonksiyonu olarak genişletilir. Bu kategori, yaygın olarak kullanılan PW91 fonksiyoneli [35, 36] içerir:

$$f^{PW91} = \epsilon_X^{LDA} \frac{1 + s_{\sigma} \alpha_1 \sin h^{-1}(s_{\sigma} a_2) + (a_3 + a_4 e^{-b s_{\sigma}^2}) s_{\sigma}^2}{1 + s_{\sigma} \alpha_1 \sin h^{-1}(s_{\sigma} a_2) + a_5 s_{\sigma}^2} \quad (3.12)$$

Burada $a_1 \dots a_5$ uygun parametrelerdir ve Perdew Burke ve Ernzerhof (PBE) fonksiyoneldir [37].

Daha da karmaşık bir görev, ilgili GGA korelasyon fonksiyonlarını türetmektir. Çoğu durumda, çok karmaşık matematiksel ifadeler gereklidir. En çok kullanılan korelasyon fonksiyonları arasında, neon atomunun korelasyon enerjisinin uydurulmasıyla belirlenen yarı deneysel bir parametreyi içeren P86 [38] değişiminin karşılığında bahsediyoruz.

Birkaç yıl sonra Lee, Yang ve Parr [39] korelasyonu, Colle ve Salvetti [40] tarafından yapılan detaylı bir çalışmadan helyum atomunun korelasyon enerjisinin tanımıyla elde edilen tek bir parametreyi içeren LYP fonksiyoneli türetmiştir. Korelasyon fonksiyonellerinin, onların bunları türetmek için kullanılan fonksiyonel genişleme veya uydurma prosedürü yalnızca kısa aralıklı korelasyon etkilerini (dinamik korelasyon) içerir. Uzun mesafeli etkiler (sol-sağ veya dinamik olmayan korelasyon) dikkate alınmaz. Son zamanlarda Handy ve Cohen [41], sol-sağ korelasyon etkilerinin yerel değişim fonksiyonellerine dahil edildiğini vurguladı.

3.4. Pseudopotansiyel Metot

Pseudopotansiyel kavramını anlamak için, Periyodik Tabloya bakmamız yeterlidir. Elementler, üyeleri birçok atomik özelliği ve re-aktiviteyi paylaşan halojenler gibi gruplar halinde bulunur. Kimyasal olarak, flor ve iyotun oldukça benzer olmasının nedeni, her iki durumda da valans p kabuğunun dolu olmasıdır. Burada kor elektronları flor için $1s^2 2s^2$ ve iyot için $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$ şeklinde verilmiştir. Moleküler bir ortamda, kimyasal bağlanma üzerine en büyük değişime uğrayan değerlik valans elektronları olmasına rağmen kor elektron yoğunluğu çok az değişir. Kor elektron yoğunluğu, bir atom, moleküler bir ortama girdiğinde sabitmiş gibi düşünülebilir. Daha sonrasında, bu elektron yoğunluğu, pseudopotansiyel olarak bilinen bir potansiyel ile değiştirilebilir. Hamiltoniyene eklendiğinde çözüm olarak valans orbitallerini verecektir. Sözde pseudopotansiyel fikri yeni bir fikir değildir. Hellman [42] tarafından 1930'larda ortaya atıldı. Alkali metallerin potansiyel enerjisini şu şekilde ifade etti:

$$U(r) = -\frac{1}{r} + \frac{A}{r} e^{-2kr} \quad (3.13)$$

Burada ilk terim, çekirdeğe (+1 yükü ile) tek valans elektronunun Coulomb etkileşimini temsil eder ve ikinci terim sözde pseudopotansiyeldir. Gerçekte, alkali metal atomu, tek elektronlu hidrojen benzeri bir sisteme indirgenmiştir. Bir tür Pseudopotansiyelin elde edilebilmesi için temel denklem, Phillips-Kleinman [43] dönüşümüdür. Bu, dalga fonksiyonunun ters çevrilmesi yoluyla bir pseudopotansiyelin gelişimini açıklar,

$$(\hat{T} + \hat{V})\phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (3.14)$$

$$V(r) = \frac{(\varepsilon_i - \hat{T})\phi_i(r)}{\phi_i(r)} \quad (3.15)$$

Genel olarak, kor ve valans elektronları için dalga fonksiyonu şu şekilde yazılabilir:

$$\Psi_{total} = A[\Psi_{core}(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2, \dots, \vec{\xi}_{N_c})\Psi_{val}(\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2, \dots, \vec{\xi}_{N_v})] \quad (3.16)$$

Burada Ψ_{core} ve Ψ_{val} , sırasıyla N_c ve N_v kor ve valans elektronları için antisimetrik dalga fonksiyonlarıdır. A kor ve valans elektronları arasında permütasyonlara izin veren bir antisimetrizdir. Yalnızca HF dalga fonksiyonu gibi yaklaşık dalga fonksiyonları bu şekilde faktörlere ayrılabilir [44]. Valans Hamiltoniyen şu şekilde yazılabilir:

$$\hat{H}^{val}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_v}) = \sum_{i=1}^{N_v} \hat{h}(\vec{r}_i) + \sum_{j>i}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (3.17)$$

İkinci terim, valans elektron çiftleri ile tek elektron operatörü $\hat{h}(\vec{r}_i)$ arasındaki elektron-elektron itmesini temsil ettiği yerde şu şekilde tanımlanır:

$$\hat{h}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z-N_C}{|\vec{r}_i|} + V_{core}. \quad (3.18)$$

İlk terim valans elektronlarının kinetik enerjisine karşılık gelir, ikinci terim ise valans elektronları ile çekirdek yükü valans elektronların sayısı kadar düşürülmüş çekirdek arasındaki çekimdir. Pseudopotansiyel yöntemler, çekirdeğin valans elektronları tarafından mükemmel bir şekilde tarandığını varsayar ki bu hiçbir zaman böyle değildir. Valans elektronları tarafından kor bölgeye nüfuz ettiğinden, Pseudopotansiyel yaklaşım olması gerekenden daha az bağlı olan valans elektronlarına yol açmalıdır. Bunun hesaplanan moleküler özellikler üzerinde bir etkisi olabilir. Son terim olan V_{core} , kor potansiyeldir ve diğer her şeyi, özellikle de Coulomb'u ve valans ile kor elektronları arasındaki değişim etkileşimlerini temsil eder. Değişim etkileşimi nedeniyle, bu terim doğası gereği yerel değildir, ancak çoğu Pseudopotansiyel yöntem, onu kullanım kolaylığı için yerel bir potansiyel ile değiştirir. Ortak kullanımda iki sınıf pseudopotansiyel vardır. Etkili kor potansiyeller (ECP'ler) ve Model Kor Potansiyeller (MCP'ler). V_{core} teriminin temsil edilme şekli bakımından farklılık gösterirler.

3.4.1. Etkili Kor Potansiyeller

Etkili kor potansiyel (ECP) yönteminde valans orbitallerinin düğüm yapısı düşürülür. Düğümsüz pseudo-orbitaller, valans orbitallerinin dış lobuna uydurularak oluşturulur. Bu, kor bölgedeki yoğunluğu ihmal ederken, valans bölgesindeki referans yörüngesinin mükemmel bir temsilini verir. Örneğin, xenon, 5s valans orbitali dört düğüm içermelidir, ECP pseudo-orbitalinde hiç yoktur. Bu pseudopotansiyel orbitaller ve karşılık gelen yörünge enerjileri ϵ_i , daha sonra sayısal bir pseudopotansiyel oluşturmak için Phillips-Kleinman (3.15) denkleminde kullanılır. Son olarak, bu sayısal potansiyel bir analitik potansiyel formuna dönüşür:

$$r^2V_l(r) = \sum_k A_{l,k} r^{n_l}, k_{e^{-B_l k r^2}}, \quad (3.19)$$

Burada n ve l sırasıyla baş kuantum ve açısal momentum kuantum sayılarıdır. A_l ve B_l ; (ECP) kor potansiyel parametreleridir. A_l ve B_l parametrelerinin optimizasyonu çeşitli yollarla yapılmıştır ve bu, farklı ECP türleri arasındaki farkı tanımlar. Analitik forma

sayısal potansiyelin basit bir en küçük karesi hem Hay ve Wadt [45-48] hem de Ermler, Christiansen, Ross ve diğerleri [49-52] tarafından yapıldı. Maalesef, doğru bir uyum, potansiyelin hesaplama verimliliğini azaltan çok sayıda terimle sonuçlanabilir. Stevens ve diğerlerine [53-55] bağlı kompakt etkili kor potansiyeller (CEPs) farklı bir şekilde parametrelendirildi. HF hesaplamalarını büyük bir valans temel seti kullanarak gerçekleştirdiler ve hesaplanan valans orbitalleri ve yörünge enerjileri, referans valans orbitalleri ve enerjileri bir eşik dahilinde eşleşene kadar potansiyel parametreleri değiştirdiler. Bu, az sayıda kor parametreye izin verir. Örneğin, xenon için CEP [54] yirmi temel parametreye sahipken Hurley ve el tarafından xenon potansiyeli için kırk dört tane vardır [45]. Stuttgart potansiyellerini [56-60] geliştirmek için kullanılan üçüncü bir yöntem, parametreleri atomun valans elektron uyarılmış durum spektrumuna en iyi uyacak şekilde değiştirir.

3.4.2. Model Kor Potansiyelleri

Model Kor Potansiyel (MCP) yöntemi, Bonifacic ve Huzinaga [61-65] tarafından 1970'lerin ortalarında geliştirilmiştir. MCP yönteminin geliştirilmesine ilişkin yeni bir inceleme Klobukowski ve diğerleri tarafından yazılmıştır. [66]. MCP yönteminde, tek elektronlu operatör $\hat{h}(\vec{r}_i)$ şu şekilde tanımlanır:

$$\hat{h}(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z-N_c}{r_i} + V_{core}^{MCP}(\vec{r}_i) + \hat{\Omega}^{MCP}(\vec{r}_i) \quad (3.20)$$

Son terim $\hat{\Omega}^{MCP}(\vec{r}_i)$, çekirdek ve valans orbitalleri arasındaki ortogonaliteyi korumak için dahil edilen bir izdüşüm operatörüdür. Bu, valans orbitallerinin çekirdek içerisine çökmesini önüyor. İzdüşüm operatörünün aşağıdaki gibidir;

$$\hat{\Omega}^{MCP} = \sum_{c=1}^{N_c} B_c |\bar{\phi}_c\rangle\langle\bar{\phi}_c| \quad (3.21)$$

burada $\bar{\phi}_c$, referans atomik hesaplamalardan elde edilen (sabit) donmuş-kor yörüngelerdir ve B_c , kor yörünge enerjileri B cinsinden tanımlanan sayısal sabitlerdir:

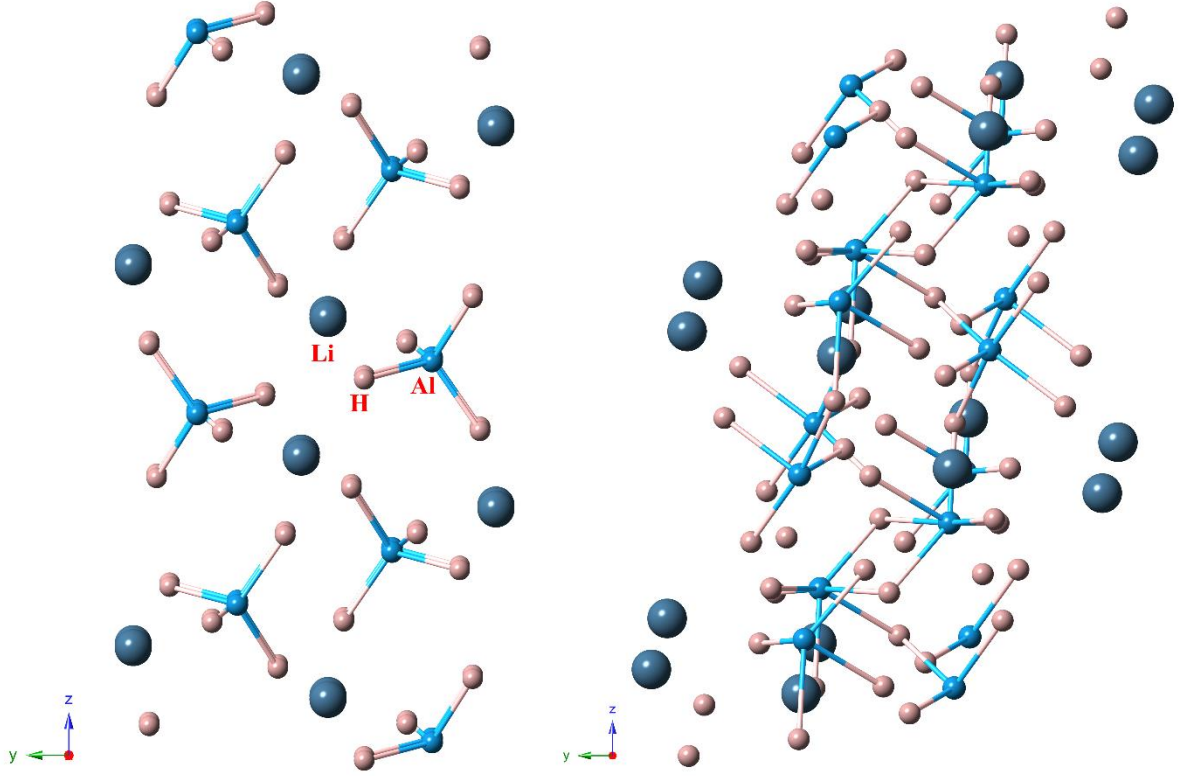
$$B_c = -f_{proj}\epsilon_c. \quad (3.22)$$

f_{proje} değerleri, bir atomdaki tüm orbitaller için kullanılan bir sabittir ve kullanılan parametreleme yöntemine bağlı olarak tam değer ile yaklaşık bir ile beş arasındaki değerler alır. Projeksiyon operatörü, kor yörüngelerini sanal alana kaydırarak valans yörüngelerini en düşük enerji çözümleri olarak bırakır. Değerlik orbitalleri çekirdek orbitallere diklik sağladıkları için, doğru düğüm yapısını sergilerler, örneğin Xenon'un 5s MCP yörüngesi istenen dört düğüme sahip olacaktır. Bunun hem avantajları hem de dezavantajları vardır. Doğru düğüm yapısı, çekirdeğin yakınındaki elektron yoğunluğuna bağlı özelliklerin daha doğru hesaplanmasına izin verir. Bu, r 'nin belirli beklenti değerlerini, dönme yörünge birleştirme özelliklerini ve kimyasal kaymalar gibi NMR özelliklerini içerir. Ayrıca elektron yoğunluğu orbital boyunca yayıldığında daha iyi tanımlandığı ve sadece dış lobda yoğunlaşmadığı için valans korelasyon enerjisinin [67] daha doğru değerlerini verebilir. Ancak, düğüm yapısını doğru bir şekilde tanımlamak için daha büyük bir valans temel seti gerekli olduğundan, MCP'lerde hesaplamalar daha uzun sürer. Örneğin, radon [54] için CEP temel seti, s ve p uzayında beş fonksiyon içerirken, radon için MCP'nin her boşlukta sekiz fonksiyonu vardır. Ek olarak, çalışmalar [68,69] bağ uzunlukları ve yörünge enerjileri gibi valans elektron özellikleri için doğru düğüm yapısını dahil etme avantajını göstermede başarısız olmuştur.

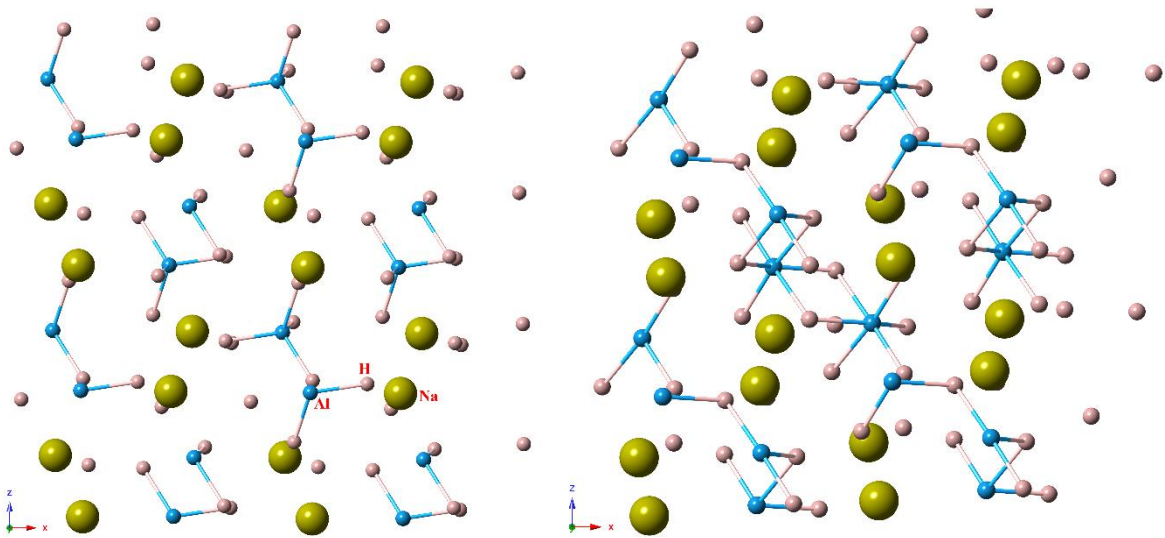
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Yapısal Özellikler

Bu çalışmada yüksek basınç altında, $XAlH_4$ ($X=Li, Na$) bileşiklerinin yapısal ve elektronik gibi bazı fiziksel özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi çerçevesinde incelenmiştir. Çevresel koşullarda $LiAlH_4$, uzay grubu $P2_1/c$ olan monoklinik yapıda kristallenmesine rağmen $NaAlH_4$, uzay grubu $I4_1/a$ olan tetragonal tipi yapıda kristallenir. Bu iki yapının da çevresel koşullarda birim hücresinde 24 atom bulunmaktadır. Hesaplamalara başlamadan önce $LiAlH_4$ ve $NaAlH_4$ 'ün sırası ile monoklinik ve tetragonal tipi yapıları gerekli optimizasyonlar sonucunda denge durumuna getirildi. Denge durumunda, $LiAlH_4$ için örgü parametreleri $a=5.0627\text{Å}$, $b=7.5699\text{Å}$ ve $c=7.9571\text{Å}$ ile $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 110.7225^\circ$ ve $\gamma = 90.00^\circ$ olarak elde edilirken $NaAlH_4$ için örgü parametreleri $a=5.0627\text{Å}$, $b=7.5699\text{Å}$ ve $c=7.9571\text{Å}$ ile $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 110.7225^\circ$ ve $\gamma = 90.00^\circ$ olarak elde edilmiştir. Daha sonra 0 GPa'da elde edilen bu yapılar üzerine 5 GPa'lık kademeli olarak artan simülasyon basınçları uygulandı. Uygulanan her bir basınç değeri, malzemenin örgü parametresi, atomik konumları ve uzay grubu hakkında bilgi veren KPlot programı ile analiz edildiğinde, $LiAlH_4$ için 10 GPa'lık basınç değerinde ve $NaAlH_4$ için 35 GPa'lık basınç değerinde $P2_1/c$ ve $I4_1/a$ yapılarından uzay grubu $P\bar{1}$ olan triklinik yapıya faz dönüşümlerinin gerçekleştiği gözlemlendi. $P\bar{1}$ fazına ait yapıların örgü parametreleri $LiAlH_4$ için $a=4.7302\text{Å}$, $b=5.5890\text{Å}$ ve $c=6.3317\text{Å}$ ile $\alpha = 102.0867^\circ$, $\beta = 90.7128^\circ$ ve $\gamma = 98.1438^\circ$ olarak elde edilmiştir. $NaAlH_4$ için $a=4.0292\text{Å}$, $b=4.7188\text{Å}$ ve $c=4.9598\text{Å}$ ile $\alpha = 111.4726^\circ$, $\beta = 108.5599^\circ$ ve $\gamma = 100.3073^\circ$ olarak elde edilmiştir. Bu yapıların CrystalMaker programı ile elde edilmiş görüntüleri Şekil 4.1 de $LiAlH_4$ ve Şekil 4.2'de $NaAlH_4$ için verilmiştir. $XAlH_4$ için 24 atomdan oluşan birim hücreler üzerine periyodik sınır koşullarının uygulanması ile atom sayıları 96'ya çıkartılmıştır. Atom sayılarının artırılması için sistem üzerine $2 \times 1 \times 2$ süpercell uygulanmıştır. Şekil 4.1 ve 4.2'de verilen görüntüler süpercell olmuş yapıya aittir. Çalışılan malzemelerin 0 GPa ve yüksek basınç altında elde edilmiş geçiş basıncı ve örgü parametresi değerleri Tablo 2 ve 3'de sırası ile $LiAlH_4$ ve $NaAlH_4$ için verilmiştir.



Şekil 4.1. LiAlH₄'ün uzay gruplar P2₁/c (sol) ve P $\bar{1}$ (sağ) olan fazlarına ait kristal yapıları.



Şekil 4.2. NaAlH₄'ün I4₁/a (sol) ve P $\bar{1}$ (sağ) fazlarına ait kristal yapıları.

Tablo 2: LiAlH₄'ün geçiş basıncı P_T (GPa) ve örgü parametresi değerleri.

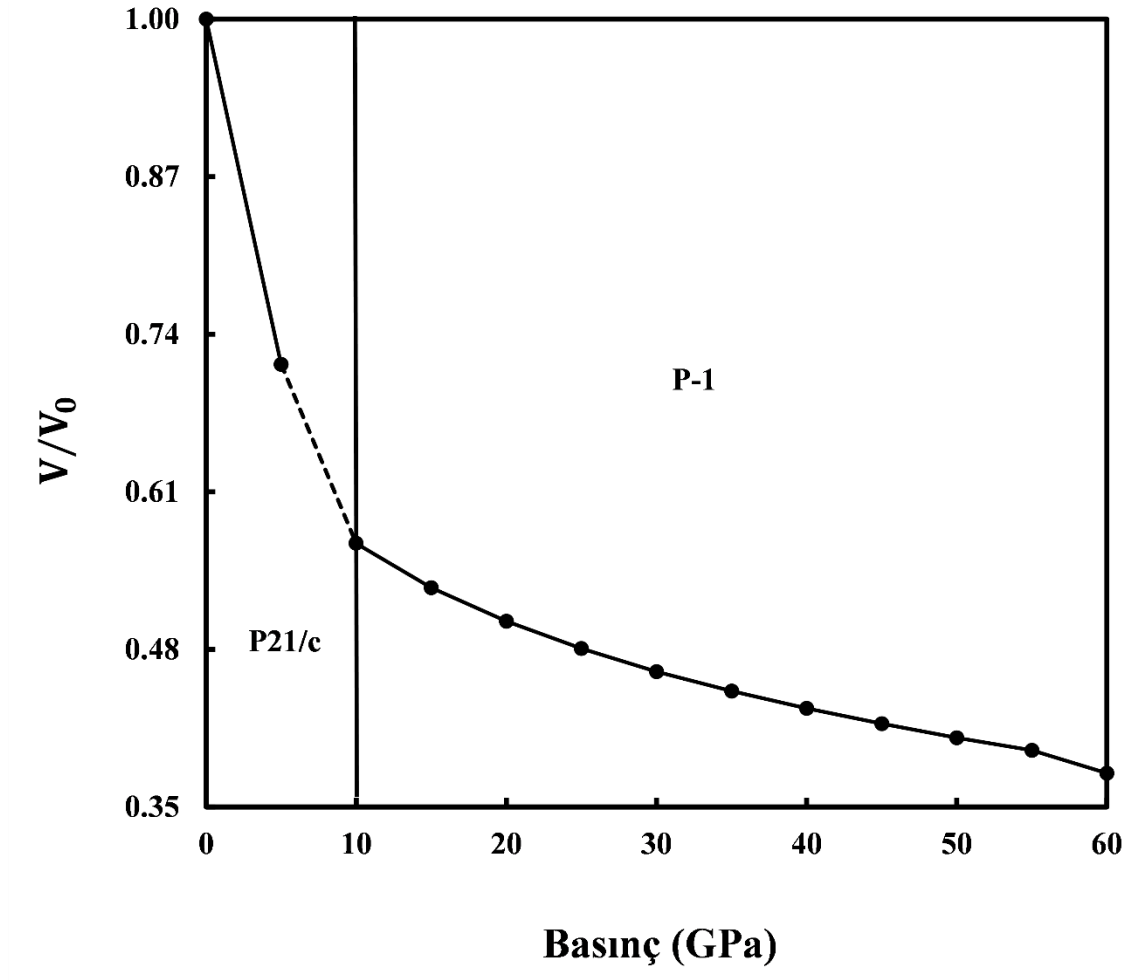
Faz	P _T (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Referans
P2₁/c	0	5.0627	7.5699	7.9571	Bu alışma
		4.8174	7.8020	7.8214	[70]
		4.6363	7.5551	7.5737	[71]
		4.5660	7.3948	7.4132	[71]
		4.9900	8.9600	8.3620	[72]
		4.8535	7.8259	7.8419	[73]
		4.7339	7.6586	7.8790	[74]
P$\bar{1}$	4.35	4.7302	5.5890	6.3317	Bu alışma

Tablo 3: NaAlH₄'ün geçiş basıncı P_T (GPa) ve örgü parametresi değerleri.

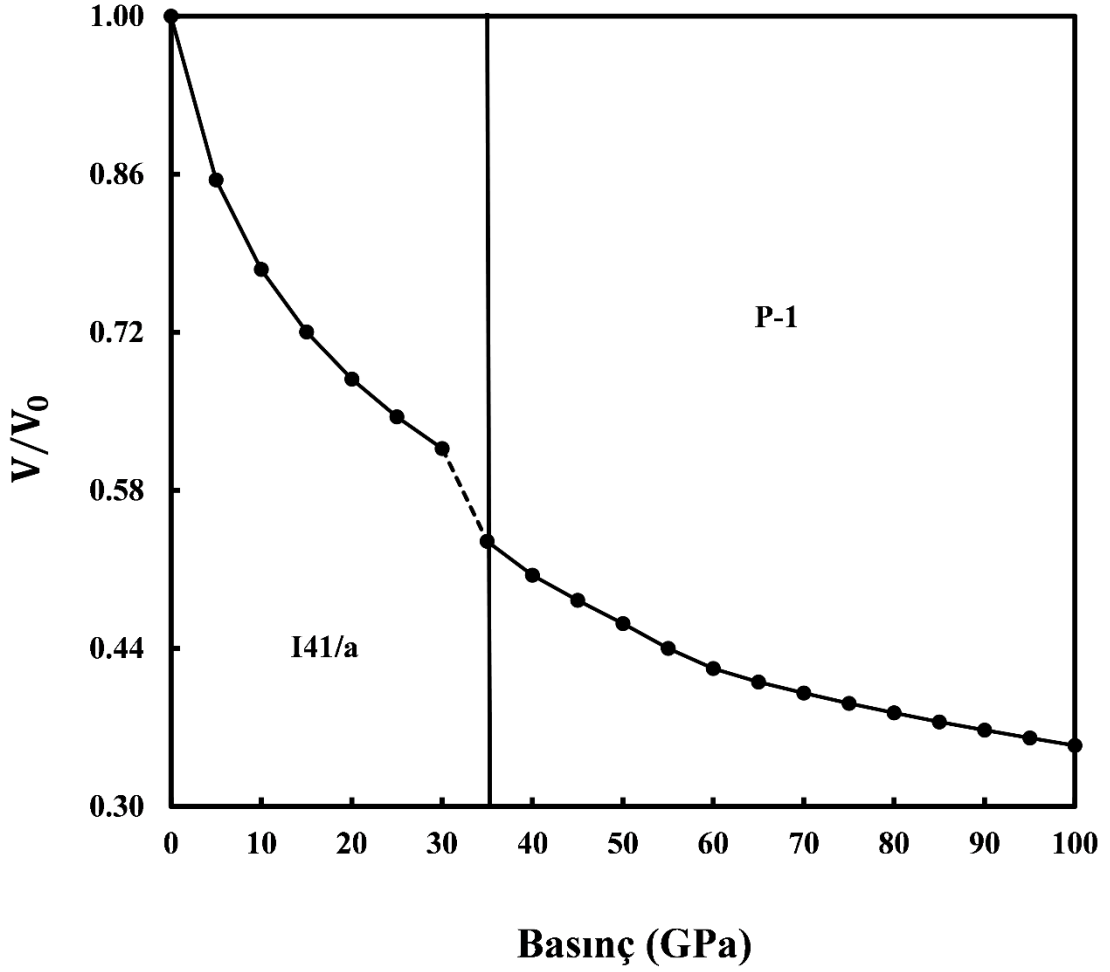
Faz	P _T (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Referans
I4₁/a	0	4.9672	4.9672	10.8742	Bu alışma
		4.9000	4.9000	11.0500	[72]
		5.0019	5.0019	11.2980	[72]
P$\bar{1}$	30.31	4.0292	4.7188	4.9598	Bu alışma

Termodinamik açıdan faz dönüşümü hakkında bilgi edinebilmek için XAlH₄'ün basınca karşılık hacim değerindeki değişim incelendi ve LiAlH₄ için, Şekil 4.3'de ve NaAlH₄ için Şekil 4.4'de verildi. Şekil 4.3 ve 4.4'den görüldüğü gibi hacim değeri LiAlH₄ için 5

GPa'dan 10 GPa'ya artırıldığında ve NaAlH₄ için 30 GPa'dan 35 GPa'ya artırıldığında hacim değerinde ani bir düşüş yaşanmaktadır. Bu ani düşüş faz geçişinin olduğunun kanıtıdır. Hacim değerinde görülen bu ani düşüş ayrıca faz dönüşümünün 1. dereceden olduğuna da işaret eder.



Şekil 4.3:LiAlH₄ için elde edilen basınç-normalize hacim grafiği.



Şekil 4.4: NaAlH₄ için elde edilen basınç-normalize hacim grafiği.

Bu tez çalışmasında tüm hesaplamalar hidrostatik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Basınç değeri, XAlH₄'ün 0 GPa'daki yapısı üzerine 5 GPa'lık kademeli (0, 5, 10, 15, 20...) olarak artan basınçlar şeklinde uygulanmıştır. Uygulanan bu simülasyon basınç değeri altında elde edilen faz dönüşüm değeri deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen faz dönüşüm basıncı değerinden biraz farklıdır. Bu farklılığın sebebi ise bazı simülasyon koşullarından kaynaklanmaktadır. Simüle edilmiş sistemlerde, periyodik sınır koşulları ve ideal bir yapının kullanılması nedeniyle yüzey etkisi ve kusur oluşmaz. Ek olarak, faz dönüşümlerini etkileyebilecek bir diğer kritik faktör, simülasyon zaman ölçeğinin deneyle karşılaştırıldığında çok kısa olmasıdır. Bu kısa sürede, fiziksel gevşeme veya yeniden yapılandırma gerçekleşmeyebilir ve bu nedenle simülasyonlarda donmuş haller ortaya çıkabilir. Ayrıca sistemlerin, bir fazdan bir başka faza geçerken dikkate değer bir enerji

bariyeri ile karşı karşıya kalmalarından kaynaklanmaktadır. Simüle edilmiş sistemler faz geçişi elde edebilmek için bu enerji bariyerini geçmek isteyecektir. Bundan dolayı da fazlaca basınca maruz kalacaktır.

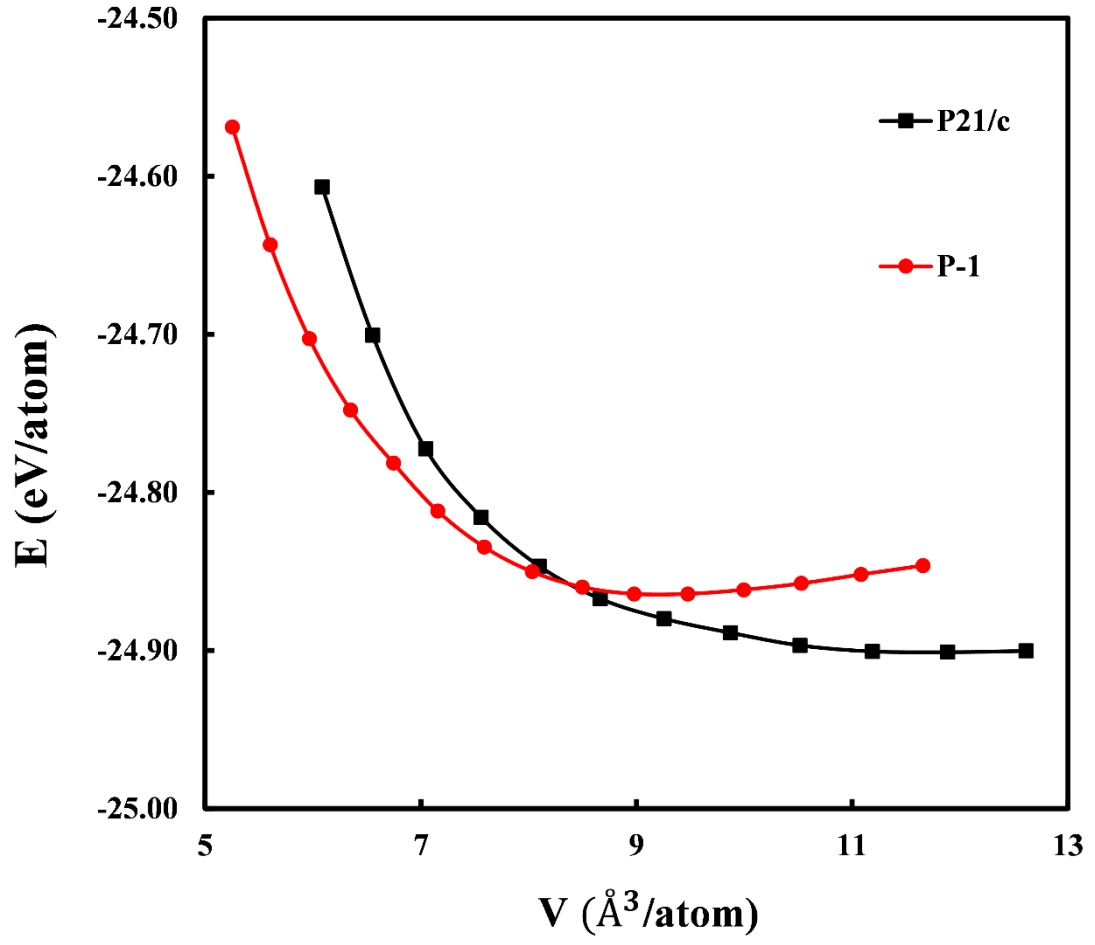
Deneysel sonuçlarla daha iyi uyum halinde olan faz dönüşüm basıncı değeri elde etmenin bir yolu ise bu çalışmada da hesaplanan basınç-entalpi ilişkisini iyi bilmekle olur. Entalpi hesabı yapılırken her bir uygulanan basınç değerindeki enerji değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu sebeple bir sonraki aşamada enerji-hacim ve basınç-entalpi hesaplamalarını yapacağız.

Eşitlik 4.1 de verilen 3. derece Birch-Murnaghan durum denklemi kullanılarak $XAlH_4$ için enerji-hacim değerleri hesaplandı ve Şekil 4.5 ve 4.6'da sırası ile $LiAlH_4$ ve $NaAlH_4$ için verildi.

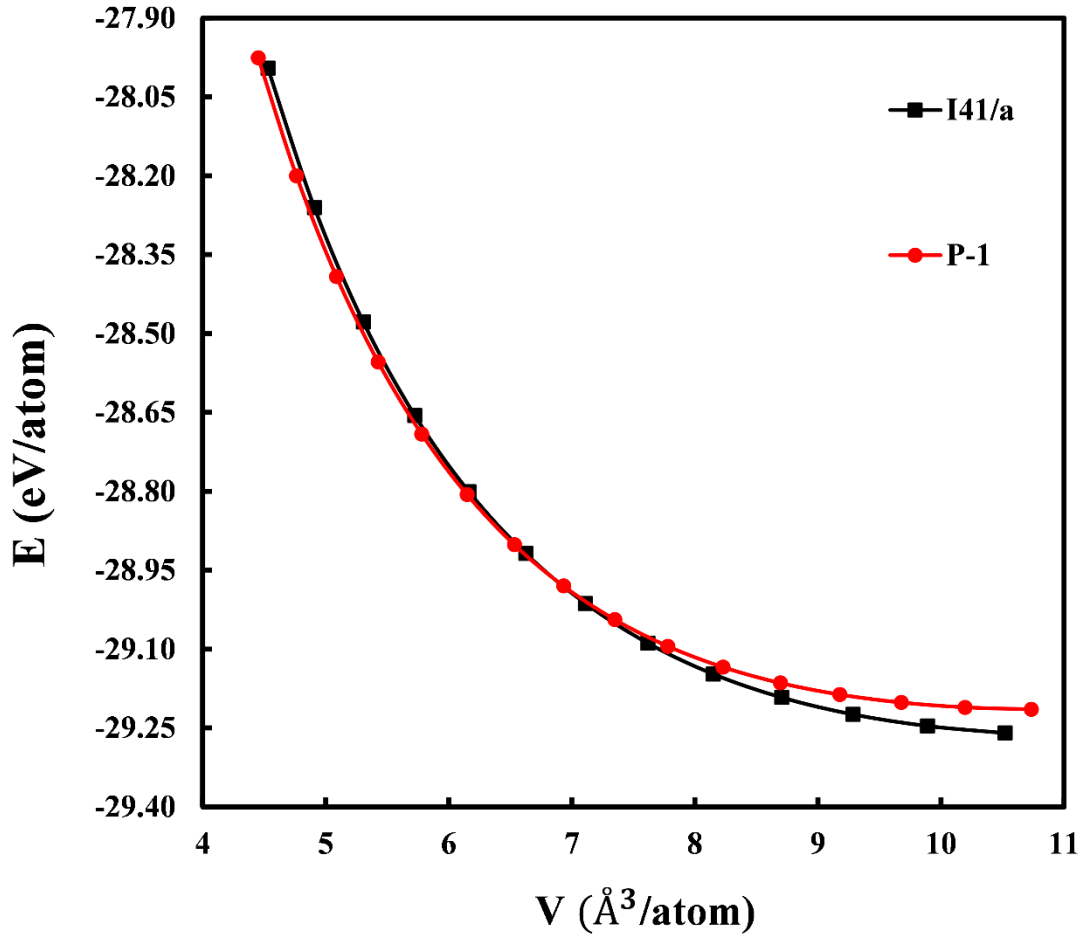
$$E = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1'de E_0 , V_0 , B_0 ve B_0' sırası ile enerji, hacim, bulk modülü ve bulk modülünün basınca göre türevidir. Denklem 4.1 de verilen enerji ifadesinin 0 K sıcaklıkta hacime göre türevi basıncı verir. Eşitlik 4.2 de basınç ifadesi verilmiştir.

$$P = - \left[\frac{\partial E}{\partial V} \right]_{T=0 K} = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad (4.2)$$



Şekil 4.5: LiAlH₄ için elde edilen kararlı fazların enerji-hacim eğrileri.



Şekil 4.6: NaAlH₄ için elde edilen kararlı fazların enerji-hacim eğrileri.

XAlH₄ bileşiği için elde edilen fazlardan hangisinin daha kararlı olduğunu anlayabilmek için enerji-hacim hesabı yapılmaktadır. Kararlılık şartı için çalışılan bileşiklerin minimum enerjiye sahip fazları belirlenmelidir. Bu kapsamda Şekil 4.5 ve 4.6'dan da görüldüğü gibi LiAlH₄ ve NaAlH₄ için P4/nmm fazları daha küçük enerji değerine sahiptir. Bu sebeple bu faz, XAlH₄'ün kararlı fazıdır.

Ayrıca uygulanan basınç ve sıcaklık değerinde termodinamik olarak çalışılan bileşiğin elde edilen fazlarından hangisinin en kararlı olduğuna karar verebilmek için Eşitlik 4.3'de verilen Gibbs serbest enerjisinden faydalanılmıştır.

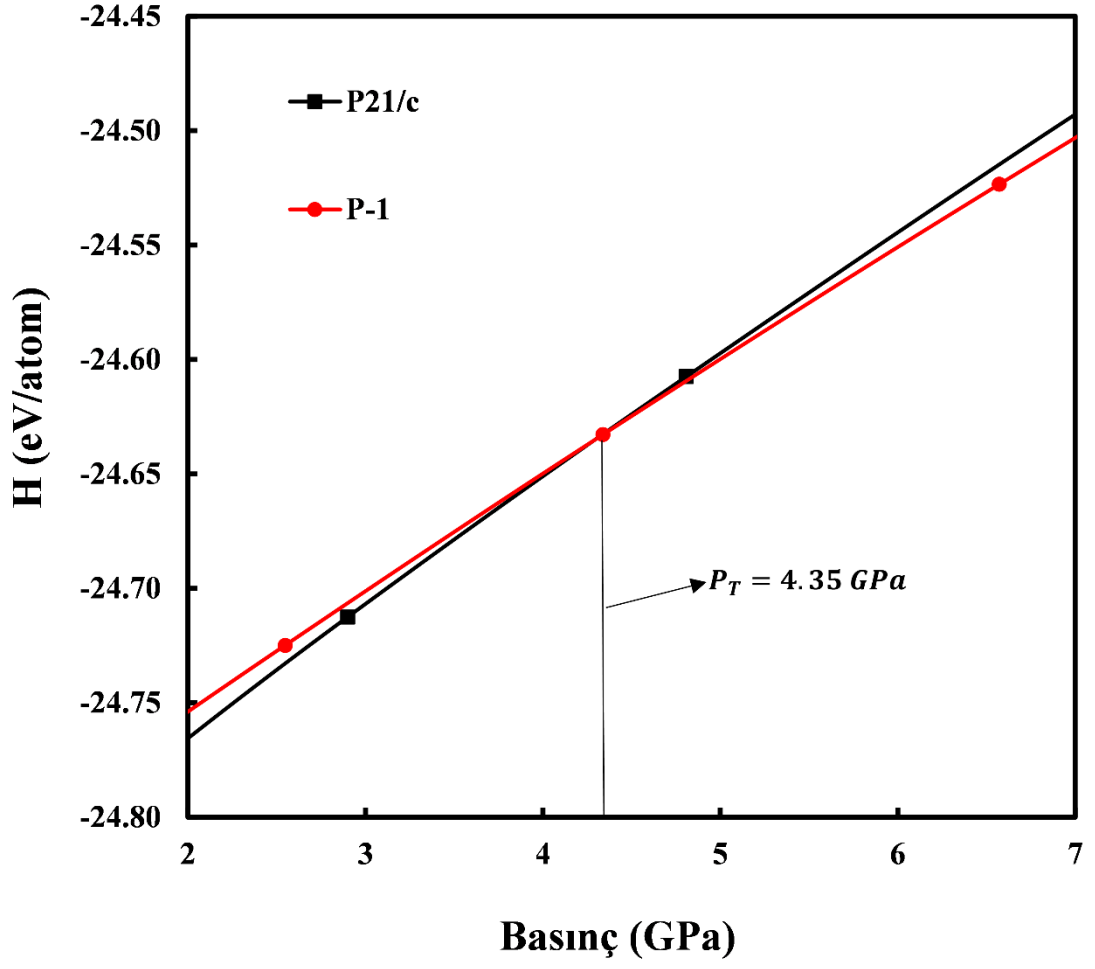
$$G = E_{\text{tot}} + PV - TS \quad (4.3)$$

Eşitlik 4.3’de E, toplam enerji, P, basınç, V, hacim ve S, entropiye karşılık gelmektedir. Yapmış olduğumuz simülasyon çalışması, 0 K sıcaklıkta gerçekleştirildi. Eşitlik 4.3’de T değeri yerine 0 K konulduğunda “TS” terimi sıfır olacağından ihmal edilir. Böylece, Eşitlik 4.3’de verilen Gibbs serbest enerjisi G, Eşitlik 4.4’de verilen entalpi (H)’ye eşit olur.

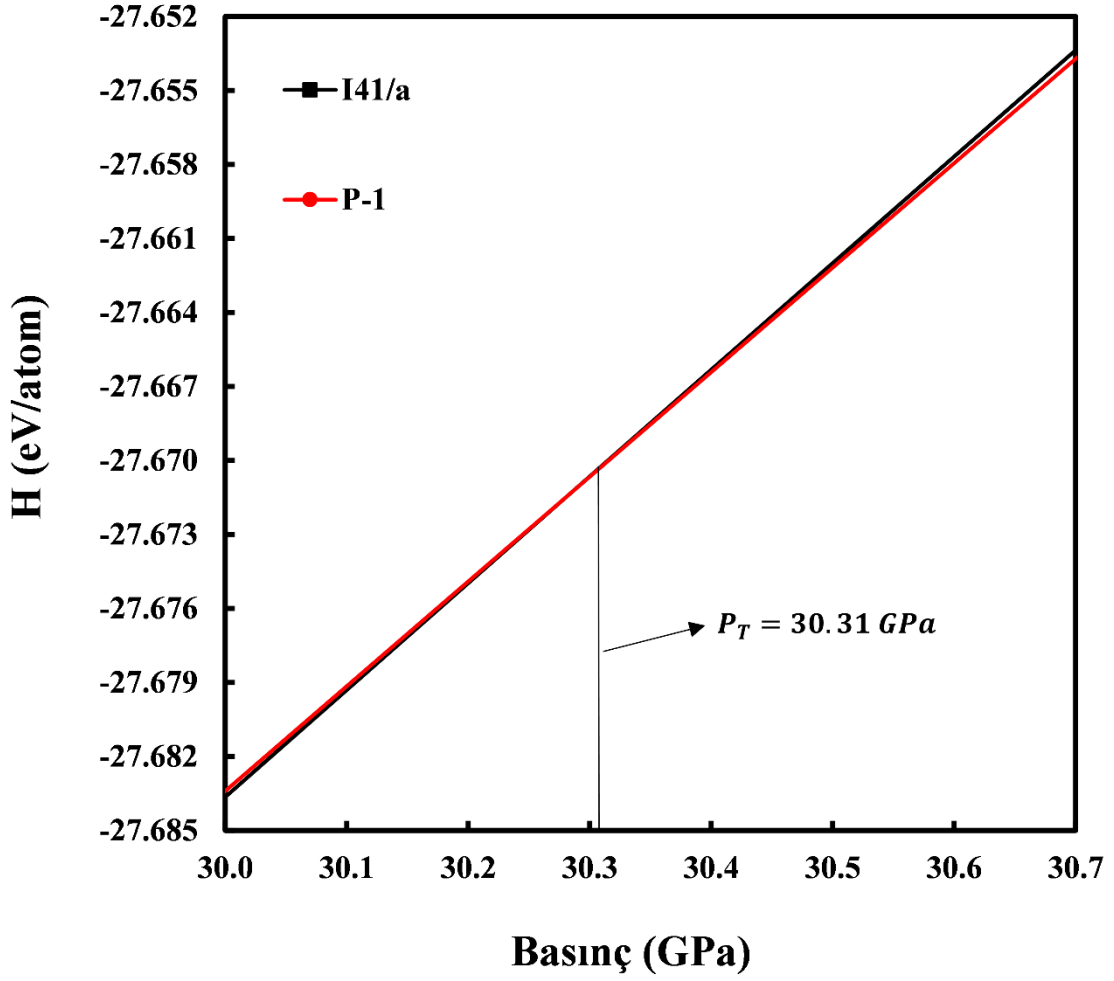
$$H= E_{\text{tot}}+PV \quad (4.4)$$

Eşitlik 4 de basınç değeri, $P = - \partial E_{\text{tot}} / \partial V$ şeklinde hesaplanır.

Simülasyon sonucu elde edilen geçiş basıncı değerinin deneysel sonuçlardan elde edilen geçiş basıncı değerinden farklı olabileceğini daha önceden tartışmıştık. Bu yüzden daha uyum halinde olan geçiş basıncı değerlerini elde edebilmek amacı ile basınca karşılık entalpi hesabı yapıldı ve Şekil 4.7 ve 4.8’de sırası ile LiAlH₄ ve NaAlH₄ için verildi. Bu hesaplama yapılırken enerji-hacim verileri kullanıldı. Şekil 4.7 ve 4.8’den görüldüğü gibi bir fazdan başka bir faza geçerken elde edilen geçiş basıncı değeri iki eğrinin birbirini kestiği noktadır ki bu değer deneysel sonuçlarla çok daha iyi uyum halinde sonuçlar vermektedir.



Şekil 4.7: LiAlH_4 'ün basınca karşılık entalpi eğrileri.



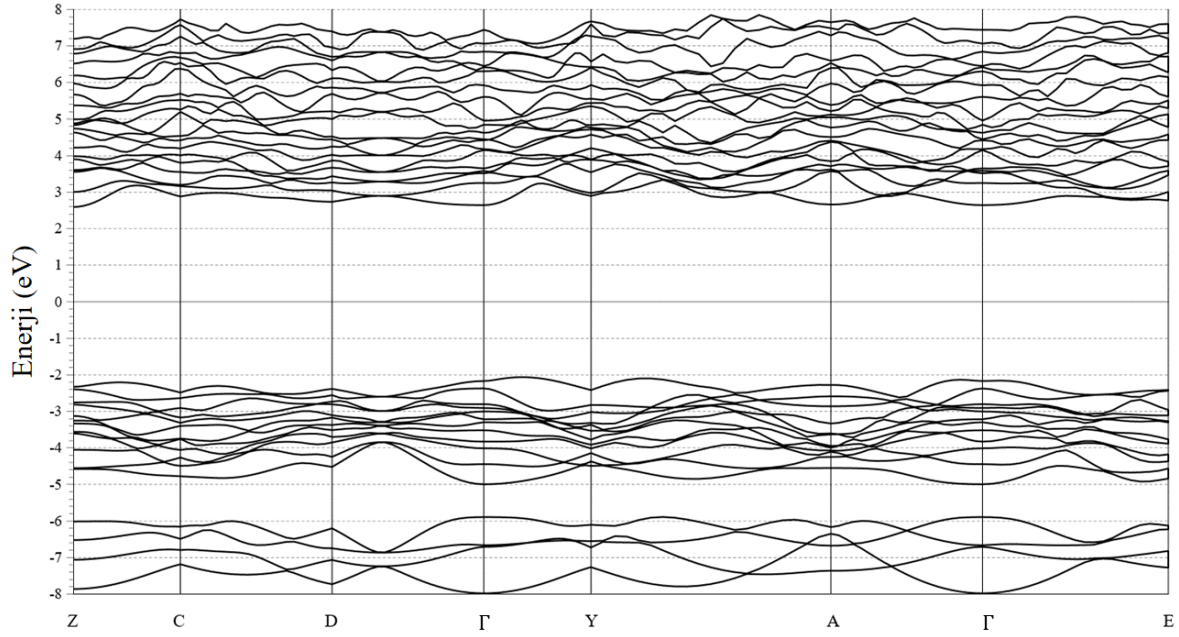
Şekil 4.8: NaAlH₄'ün basınca karşılık entalpi eğrileri.

LiAlH₄ ve NaAlH₄ için sırası ile faz geçiş basıncı değerleri 4.35 GPa ve 30.31 GPa olarak elde edilmiştir.

4.2. Elektronik Özellikler

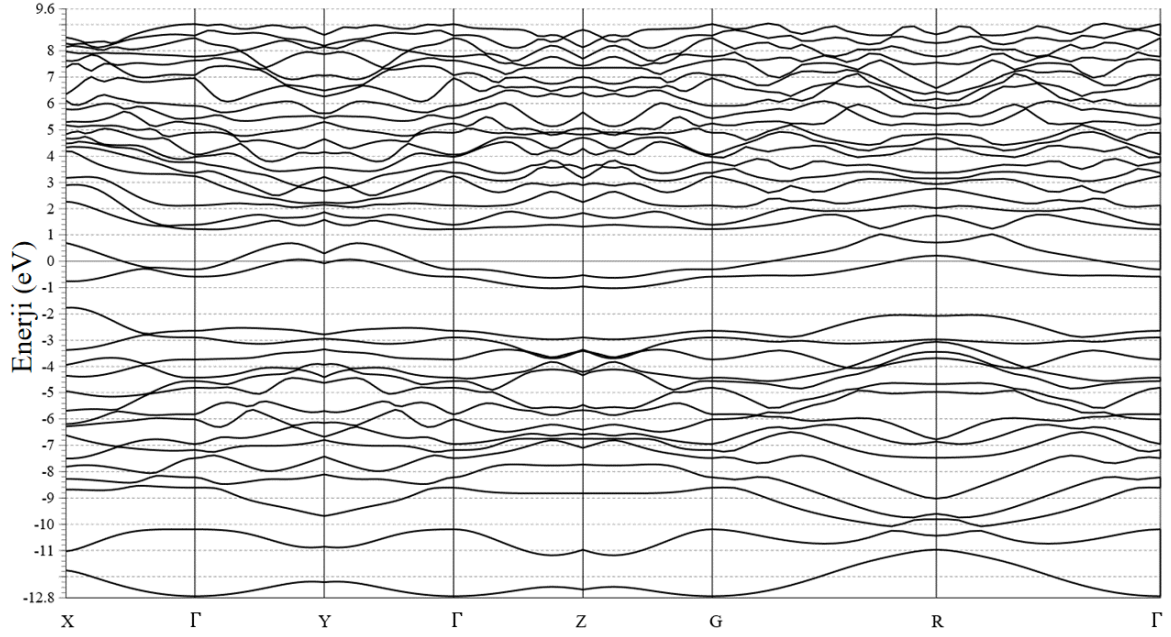
Yüksek basıncın etkisi altında XAlH₄'ün band yapısı ve durum yoğunluğu gibi elektronik özellikleri incelendi ve yüksek simetri noktaları boyunca çizildi. Hesaplamalarda Fermi Enerji seviyesi 0 GPa olarak ayarlandı. Fermi enerji seviyesinin altında valans bandı bulunmaktadır. Fermi enerji seviyesinin üstünde ise iletim bantları bulunmaktadır. Fermi enerji seviyesini bu bantlar kestiği takdirde malzeme metalik özellik sergiler. Eğer Fermi Enerji seviyesi civarında bir boşluk yani bant aralığı varsa malzeme yarıiletken yada

yalıtkan özellik sergiler. Ayrıca, Fermi Enerji seviyesinin altında valans bandının maksimum noktası ile Fermi Enerji seviyesinin üstünde iletim bandının minimum noktası aynı simetri noktasında ise malzeme doğrudan bant geçişli yarı iletken özelliğe sahiptir. Öte yandan valans bandının maksimum noktası ile iletim bandının minimum noktası farklı simetri noktalarında ise malzeme dolaylı bant geçişli yarı iletken özelliğe sahip olacaktır. Şekil 4.9’da LiAlH_4 ’ün $P2_1/c$ fazı için elektronik bant grafiği verilmiştir.



Şekil 4.9: LiAlH_4 ’ün uzay grubu $P2_1/c$ olan fazı için yüksek simetri yönleri boyunca elde edilen elektronik bant yapısı.

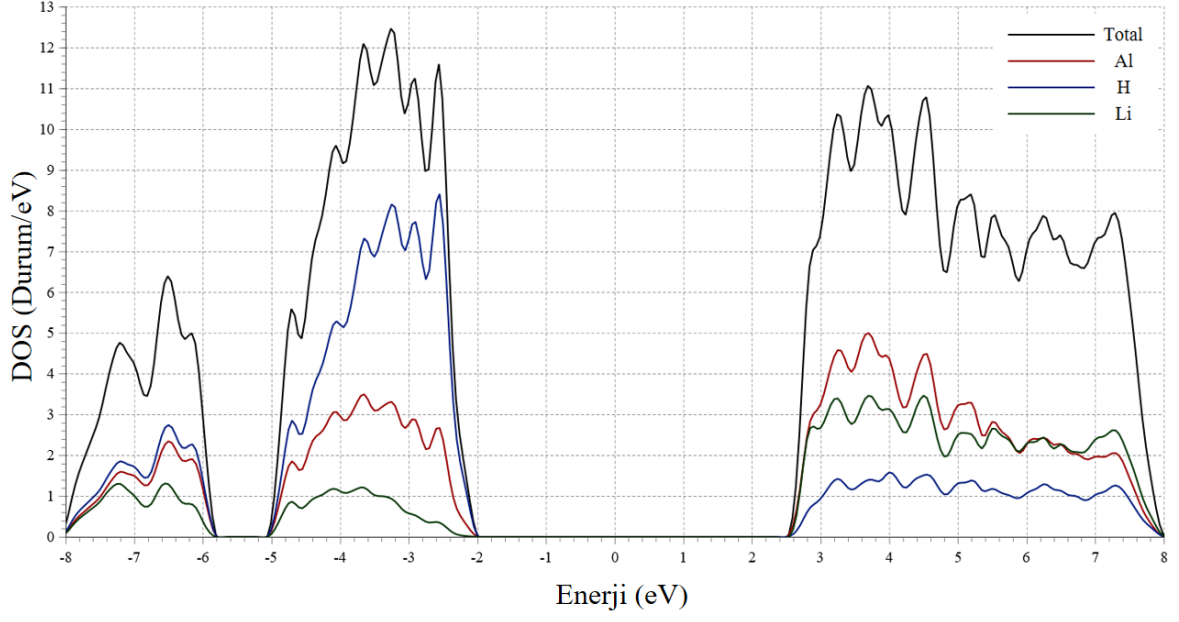
Şekil 4.9’den görüldüğü gibi Fermi Enerji Seviyesi civarında yaklaşık 4.5 eV luk bir bant aralığı mevcuttur. Bu yüzden $P2_1/c$ fazında LiAlH_4 , yüksek bant aralığından dolayı yalıtkan özelliğe sahiptir. LiAlH_4 ’ün yüksek basınç fazı olan $P\bar{1}$ için elektronik bant yapısı grafiği Şekil 4.10’da verilmiştir.



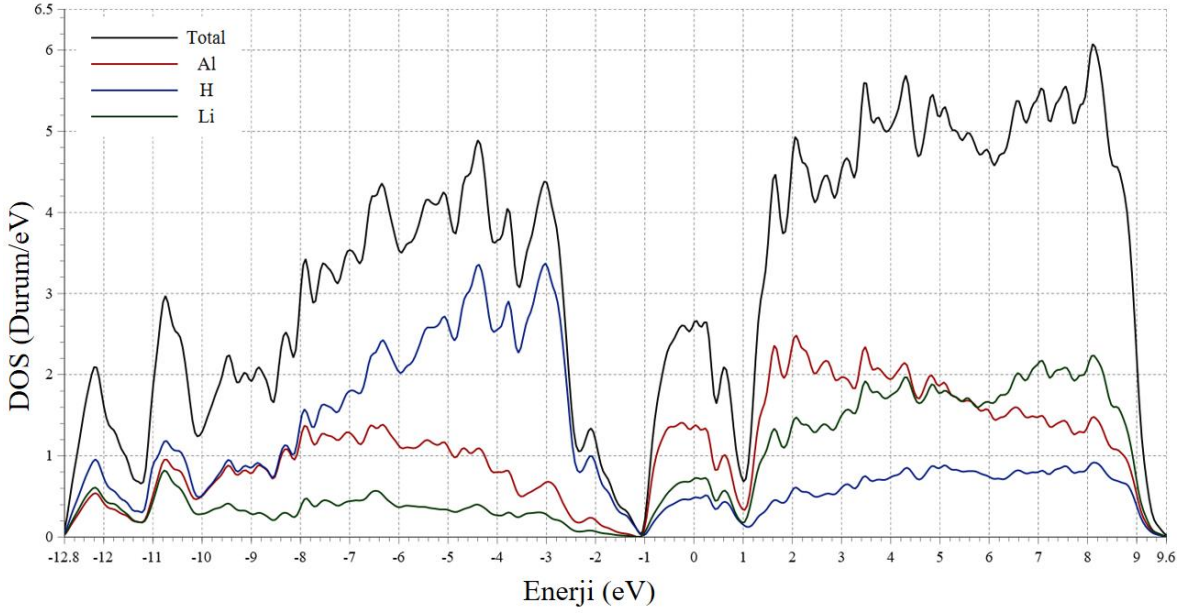
Şekil 4.10: LiAlH₄'ün uzay grubu $P\bar{1}$ olan fazı için yüksek simetri yönleri boyunca elde edilen elektronik bant yapısı.

Şekil 4.10'dan da görüldüğü gibi Fermi Enerji seviyesini kesen bantlar mevcuttur. Böylece LiAlH₄, $P\bar{1}$ fazında metalik özelliğe sahiptir. Malzeme üzerine kademeli olarak artan basınç uygulandığında malzeme faz geçişine uğramış ve yalıtkan özellikten metalik özelliğe bir dönüşüm gerçekleşmiştir.

LiAlH₄'ün elektronik özellikleri hakkında daha kapsamlı bilgiye sahip olabilmek için bir sonraki aşamada $P2_1/c$ ve $P\bar{1}$ fazları için durum yoğunluğu eğrileri (DOS) çizildi ve sırası ile Şekil 4.11 ve 4.12'de verildi.



Şekil 4.11: LiAlH₄'ün uzay grubu P2₁/c olan fazı için enerjiye karşılık durum yoğunluğu eğrileri.

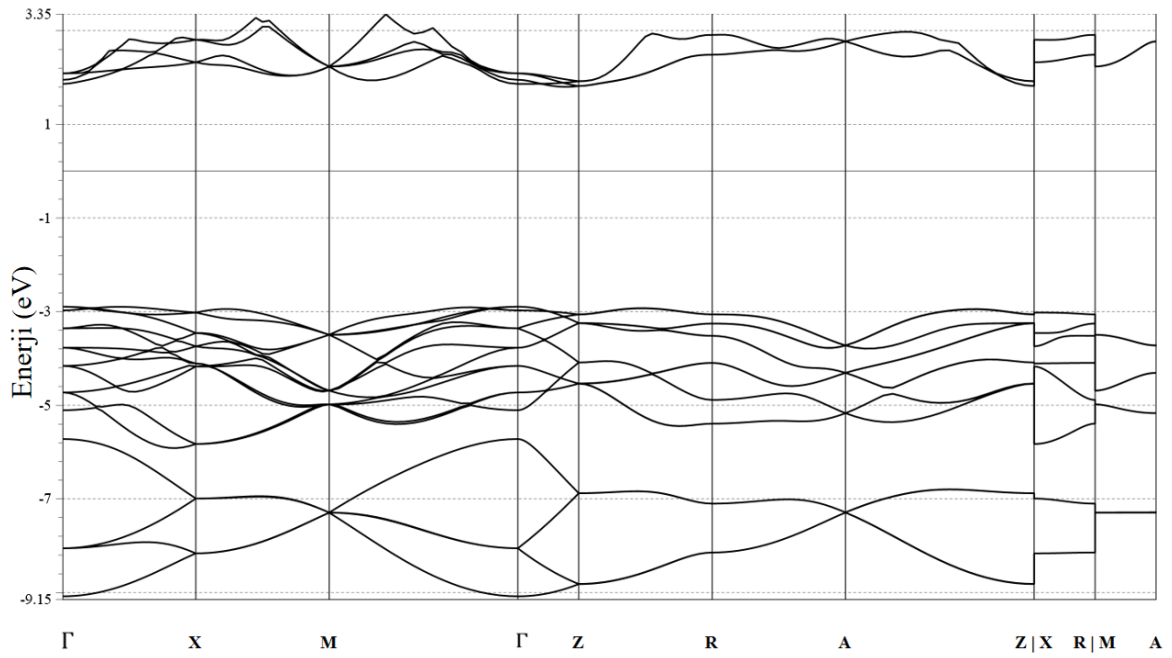


Şekil 4.12: LiAlH₄'ün uzay grubu P $\bar{1}$ olan fazı için enerjiye karşılık durum yoğunluğu eğrileri.

Şekil 4.11 ve 4.12'de Fermi Enerji Seviyeleri 0 eV olarak ayarlanmıştır. Şekil 4.11 ve 4.12'den görüldüğü gibi, LiAlH₄'ün P2₁/c ve P $\bar{1}$ fazları için Fermi Enerji seviyesinin

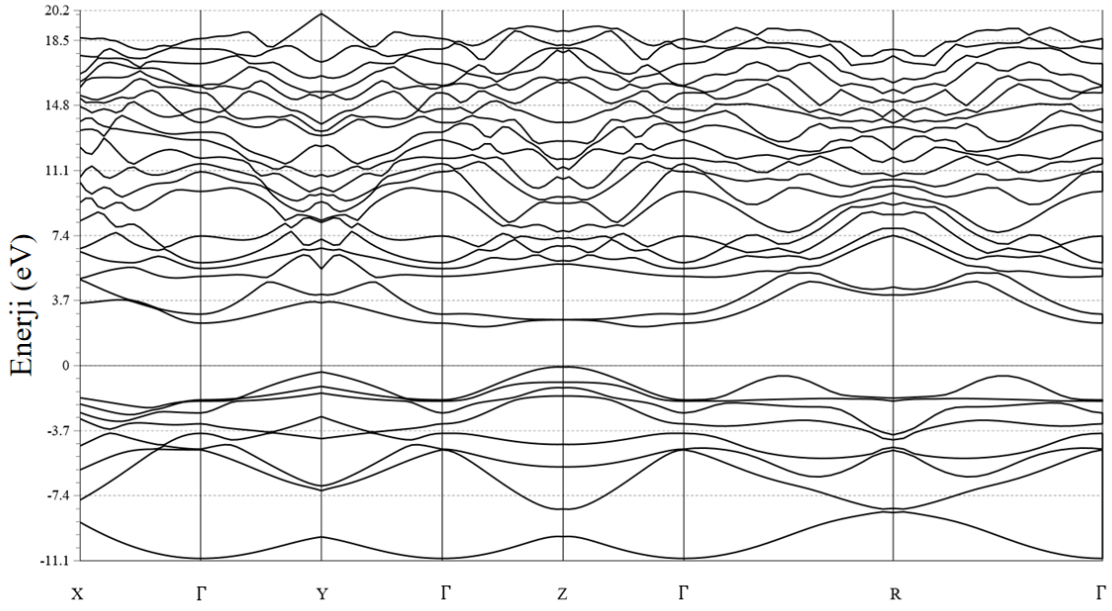
altında en büyük katkı Hidrojen (H) atomundan gelmiştir. Fermi enerji seviyesinin üstünde ise bu katkı çoğunlukla Aliminyum (Al) atomundan gelmiştir. Durum yoğunluğu eğrilerinden aynı zamanda bant aralığı değerleri de belirlenebilir. Bu değerler elektronik bant yapısı grafiğinden elde edilen değerler ile uyum halinde olmak zorundadır. Şekil 4.11'e baktığımızda 4.5eV luk bir bant aralığı vardır. Bu değer elektronik bant grafiğinden elde edilen bant aralığı değeri ile iyi uyum halindedir.

Şekil 4.13'de NaAlH_4 'ün $I4_1/a$ fazı için elektronik bant grafiği verilmiştir.



Şekil 4.13: NaAlH_4 'ün uzay grubu $I4_1/a$ olan fazı için yüksek simetri yönleri boyunca elde edilen elektronik bant yapısı.

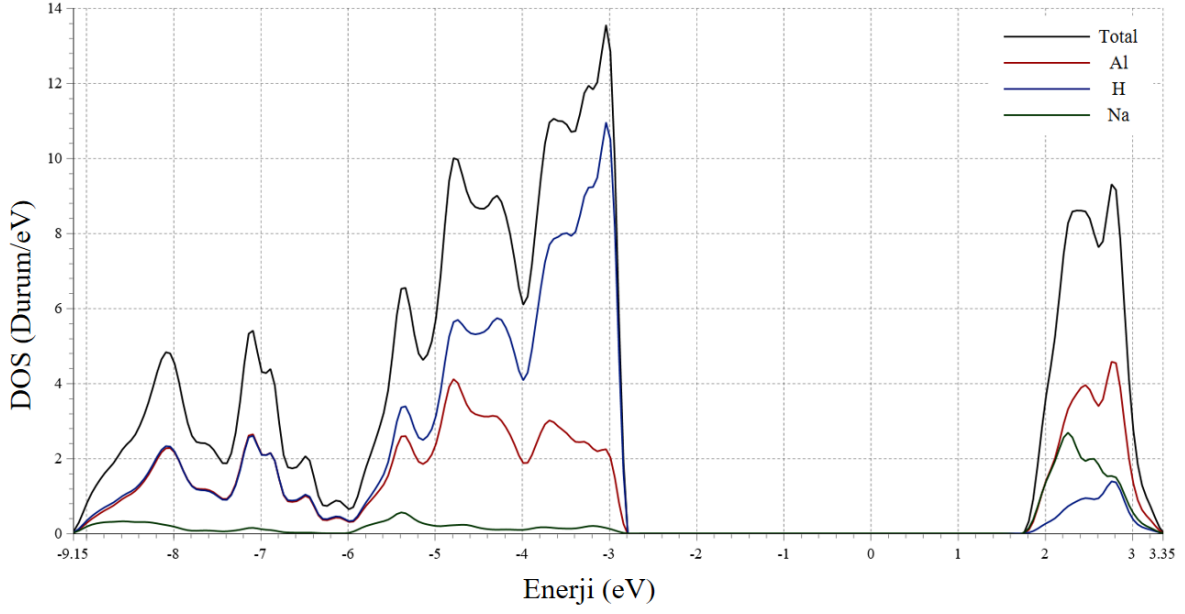
Şekil 4.13'den görüldüğü gibi Fermi Enerji Seviyesi civarında yaklaşık 4.5 eV luk bir bant aralığı mevcuttur. Bu yüzden $I4_1/a$ fazında NaAlH_4 , yüksek bant aralığından dolayı yalıtkan özelliğe sahiptir. NaAlH_4 'ün yüksek basınç fazı olan $P\bar{1}$ için elektronik bant yapısı grafiği Şekil 4.14'da verilmiştir.



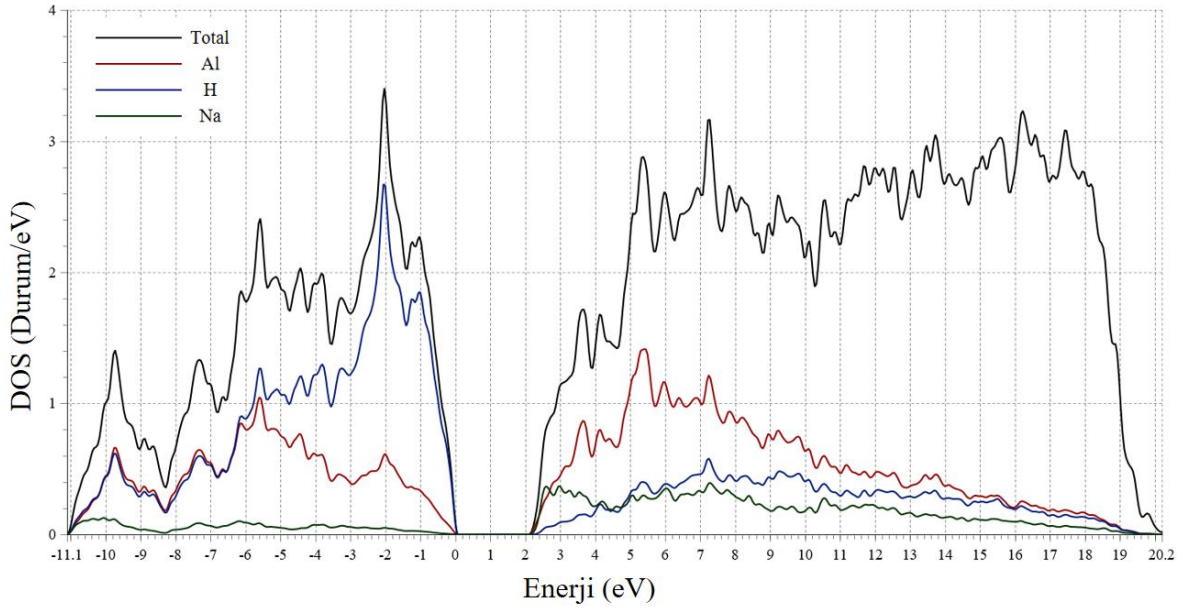
Şekil 4.14: NaAlH₄'ün uzay grubu $P\bar{1}$ olan fazı için yüksek simetri yönleri boyunca elde edilen elektronik bant yapısı.

Şekil 4.14'den görüldüğü gibi Fermi Enerji Seviyesi civarında yaklaşık 2.2 eV'luk bir bant aralığı mevcuttur. Bu yüzden $P\bar{1}$ fazında NaAlH₄, bant aralığından dolayı yarı iletken ($Z-\Gamma$) özelliğe sahiptir. Malzeme üzerine kademeli olarak artan basınç uygulandığında malzeme faz geçişine uğramış ve yalıtkan özellikten yarıiletken özelliğe bir dönüşüm gerçekleşmiştir.

NaAlH₄'ün elektronik özellikleri hakkında daha kapsamlı bilgiye sahip olabilmek için bir sonraki aşamada $I4_1/a$ ve $P\bar{1}$ fazları için durum yoğunluğu eğrileri (DOS) çizildi ve sırası ile Şekil 4.15 ve 4.16'de verildi.



Şekil 4.15: NaAlH₄'ün uzay grubu I₄₁/a olan fazı için enerjiye karşılık durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 4.16: NaAlH₄'ün uzay grubu P $\bar{1}$ olan fazı için enerjiye karşılık durum yoğunluğu eğrileri.

Şekil 4.15 ve 4.16'da Fermi Enerji Seviyeleri 0 eV olarak ayarlanmıştır. Şekil 4.15 ve 4.16'dan görüldüğü gibi, NaAlH₄'ün I₄/a ve P₁ fazları için Fermi Enerji seviyesinin altında en büyük katkı Hidrojen (H) atomundan gelmiştir. Fermi enerji seviyesinin üstünde ise bu katkı çoğunlukla Aliminyum (Al) atomundan gelmiştir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezde, yüksek basınç altında $XAlH_4$ ($X=Li, Na$) bileşiklerinin yapısal ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teori çerçevesinde Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) kullanılarak Siesta paket programı ile incelendi.

Çevresel şartlar altında, $LiAlH_4$, uzay grubu $P2_1/c$ olan monoklinik tipi yapıda kristalleşirken $NaAlH_4$, uzay grubu $I4_1/a$ olan tetragonal tipi yapıda kristalleşir. Bu yapılar üzerine kademeli olarak artan basınçlar uygulandığında her iki yapı uzay grubu $P\bar{1}$ olan triklinik tipi yapıya dönüşmektedir. $XAlH_4$ bileşiği için elde edilen tüm yapılar KPLOT programı ile analiz edildi ve malzemelerin örgü parametreleri, uzay grupları ve atomların yerleştiği konumlar hakkında bilgi edinildi. Bu değerler teorik ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırılarak tablo halinde verildi. Ayrıca KPLOT programından elde edilen sonuçlardan faydalanılarak Crystalmaker programında tüm yapıların görüntüleri çizildi ve tez çalışmasında kullanıldı.

$XAlH_4$ bileşiği için faz dönüşümlerinin termodinamik doğasını belirlemede basınç-normalize hacim ilişkisi incelendi. Artan basınç altında hacim değerindeki keskin düşüş faz geçişinin olduğunu kanıtladı.

$XAlH_4$ bileşiği için hesaplanan tüm yapılarda 0.60-1.40 aralığında kademeli olarak (0.02) artan çarpan değerleri çalıştırıldı. Hesaplanan her bir çarpan değeri sonucunda enerji ve hacim değerleri elde edildi. Hesaplanan yapıların birim hücrelerinin sahip oldukları atom sayısına elde edilen enerji hacim değerleri bölünerek birim atom başına enerji hacim değerleri bulundu. Daha sonra bu veriler 3. dereceden Birch-Murnaghan durum denkleminde uyduruldu. Bu sayede enerji-hacim grafiği çizildi. Grafikten çalışılan malzeme için elde edilen farklı yapılardan hangisinin daha kararlı olduğu sonucuna varıldı.

Hidrostatik basınç altında elde edilen faz geçiş basıncı değerleri deneysel sonuçlardan elde edilen değerlerle çoğu zaman uyum halinde sonuçlar vermez. Bu konuyu Bulgular ve Tartışma kısmında ayrıntılı bir şekilde vermiştik. Ancak bu tez çalışmasında yapılan entalpi hesaplamaları deneysel verilerle daha iyi uyum halinde sonuçlar vermektedir. Bundan dolayı basınca karşılık entalpi eğrisi çizildi. İki fazın birbirini kestiği yer geçiş

basıncı olarak elde edildi. Entalpi hesabında yapıların birim hücrelerinin enerji-hacim verileri kullanıldı.

$XAlH_4$ bileşiğinin uygulanan dış basınç altında yapısında nasıl bir değişim olduğunu görmek ve daha ayrıntılı bilgiye sahip olabilmek için elektronik özellikleri hesaplandı. $LiAlH_4$ ve $NaAlH_4$ 0 GPa basınç değerinde yalıtkan karaktere sahiptir. Uygulanan basınç altında $LiAlH_4$, metalik karakterin ve $NaAlH_4$ ise yarıiletken karakterin özelliklerini sergilemiştir.

GGA yaklaşımı kullanılarak $LiAlH_4$ bileşiğinin yapısal ve elektronik özellikleri üzerine yapılan çalışma uluslararası bir konferansta sözlü bildiri olarak sunulmuştur. $LiAlH_4$ ve $NaAlH_4$ için elde edilen $P\bar{1}$ uzay grubuna ait triklinik tipi yapısı yapılan literatür çalışmasına göre ilk olarak bu tez çalışmasında verilmiştir. Simülasyon çalışmalarından elde edilen bu farklı sonuçlar aslında deneysel sonuçlardan elde edilen farklı fazlarında yorumlanmasına yardımcı olmaktadır. Bu tez çalışmasında GGA yaklaşımı kullanılmıştır. Ancak bu bileşiklerin yapısı yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) da kullanılarak hesaplanabilir. GGA sonuçları örgü parametresi değerleri ve atomlar arası bağ uzunluklarının belirlenmesi konularında daha iyi sonuçlar vermesine rağmen LDA yaklaşımının kullanılması da farklı çalışmalarda fayda sağlayabilir. Ayrıca $XAlH_4$, bileşiğinin elastik ve fonon gibi mekanik ve dinamik özelliklerinin hesaplamaları da yapılabilir. Bu sayede malzemenin mekanik ve dinamik olarak kararlı olup olmadığı gibi bilgilere de ulaşılabilir.

Simülasyon çalışmalarında kullanılan yaklaşımların yanında farklı tekniklerin de kullanımı bize farklı sonuçlar verebilir. Bu tez çalışmasında GGA yaklaşımı ile Conjugate-Gradyant tekniği kullanılmıştır. GGA yaklaşımı ile Parrinello-Rahman tekniği de kullanılabilir. Bu sayede daha farklı uzay gruplarına ait yapılar elde edilebilir. Bu tez çalışmasında kullanılan yaklaşımlar binlerce farklı malzeme türü üzerinde denenebilir ve literatüre katkı sağlanabilir.

KAYNAKLAR

1. Öztürk, H., Güzel, Y., & Kürkçü, C. **2021**, Investigation of structural, electronic and elastic properties of matlockite-type SrFI under high pressure: An Ab-initio study. *Solid State Communications*, 336, 114399.
2. Durandurdu, M. **2008**, Pressure-induced phase transition of zinc-blende AlN: An ab initio molecular dynamics study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(11), 2894-2897.
3. Yoshida, M., Onodera, A., Ueno, M., Takemura, K., Shimomura, Pressure-induced phase transition in SiC *Phys. Rev. B* 48, 10587(R) – Published 1 October **1993**.
4. 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
5. Gonze X, Beuken JM, Caracas R, Detraux F, Fuchs M, Rignanese GM, Sindic L, Verstraete M, Zerah G, Jollet F, Torrent M, Roy A, Mikami M, Ghosez P, Raty JY and Allan DC **2002**, First-principles computation of material properties : the ABINIT software project. *Comp Mater Sci* 25:478-492
6. G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558. G. Kresse, J. Furthmüller, *Comp. Mater. Sci.* 6 **1996**, 15 G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
7. D. Singh, *Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, **1994**.
8. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, K. Schwarz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program For Calculating Crystal Properties, Techn. Univ. Wien, Austria, **2001**, ISBN 3-9501031-1-2
9. Al, S., Kurkcu, C., & Yamcicier, C. **2020**, High pressure phase transitions and physical properties of Li₂MgH₄; implications for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 4720-4730
10. Gokoglu, G., Durandurdu, M., & Gulseren, O. **2009**, First principles study of structural phase stability of wide-gap semiconductors MgTe, MgS and MgSe. *Computational Materials Science*, 47(2).
11. İnternet: <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/index.html>.
12. Razeghi, M. *Fundamentals of Solid State Engineering*, Kluwer Academic Publishers, USA, **2002**.
13. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science*, **2008**, 321, 385.

14. M. Pumera, A. Ambrosi, A. Bonanni, E. L. K. Chng, H. L. Poh, *Trends Anal. Chem.*, **2010**, 29, 954.
15. A. H. C. Neto, Guinea, F. N. M. R Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*, **2009**, 81, 109.
16. R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density functional theory*, Springer Verlag, New York, **1990**.
17. P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 **1964**, B864–B871.
18. W. Kohn and L. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 **1965**, A1133–A1138.
19. R. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, *International Series of Monographs on Chemistry*, Oxford University Press, New York, **1989**.
20. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 **1964**.
21. M. Levy, Universal variational functionals of electron densities, first order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1979**, 76, 6062.
22. M. Levy, Electron densities in search of Hamiltonians *Phys. Rev. A* 26, 1200 **1982**.
23. E. H. Lieb, Density functionals of coulomb system *Int. J. Quant. Chem* **1983**, 24, 243.
24. W. Kohn and L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects *Phys. Rev.* 140, A1113 **1965**.
25. Martínez, I., **2006**, *Pressure-Induced Phase Transition in ZnS*, Thesis(Master), The University of Texas at El Paso
26. Heng Luo B.S., **2009**, *Phase Stability And Electronic Structures Of Perovskite And Organic Optoelectronic Materials Via First-Principle Calculatios* Peking University, M.S., University of Memphis, **2011**, Boston University College Of Engineering Dissertation
27. Sholl, D. S., & Steckel, J. A. **2011**, *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons.
28. <https://www.simuneatomistics.com/products/siesta-code/>
29. Leblond, J., Meijer, P. H., & Papon, P. **2006**, *The Physics of Phase Transitions*. Springer.
30. Lee C., Yang W., Parr R. G., Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a funtional of the electron density *Phys. Rev. B* 37, 785, **1988**.

31. M. Rasolt and H. L. Davis, Exchange splitting of ferromagnetic nickel within the local potential approximation *Phys. Lett. A* 86, 45 **1981**.
32. M. Rasolt and D. J. W. Geldart, Exchange and correlation energy in nonuniform fermion fluid *Phys. Rev. B* 34, 1325 **1986**.
33. L. Kleinman and S. Lee, Gradient expansion of the exchange-energy density functional: Effect of taking limits in the wrong order *Phys. Rev. B* 37, 4634 **1988**.
34. D. C. Langreth and S. H. Vosko, *Adv. Quantum Chem.* **1990**, 21, 175.
35. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986); Erratum: *Phys. Rev. B* 40 3399 **1989**.
36. A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior *Phys. Rev. A* 38, 3098 **1988**.
37. J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids* P. Ziesche, H. Eschrig (eds.), **1991**, Akademie Verlag, Berlin.
38. K. Burke, J. P. Perdew and Y. Wang, *Electronic Density Functional Theory. Recent Progress and New Directions*, (J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das editors, Plenum Press, New York).
39. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996). Erratum: *Phys. Rev. Lett.* 78, 1396 **1997**.
40. J. P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas *Phys. Rev. B* 33, 8822 **1986**.
41. K. Molawi, A. J. Cohen and N. C. Handy, *Int. J. Quantum Chem.* 89, 86 **2002**.
42. J. C. Phillips and L. Kleinman New method of calculating wave functions in crystals and molecules *Phys. Rev.* 116 **1959**, 880.
43. S. Huzinaga *Can. J. Concept of electrons in Chemistry Chem.* 73 **1995**, 619.
44. T. H. Dunning, Jr. and P. J. Hay in *Methods of Electronic Structure Theory Vol. 2* H. F. Schaefer III, ed. Plenum Press: New York **1977**.
45. P. J. Hay and W. R. Wadt *J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals Chem. Phys.* 82 **1985**, 270.
46. P. J. Hay and W. R. Wadt *J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals Chem. Phys.* 82 **1985**, 284.

47. P. J. Hay and W. R. Wadt J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals *Chem. Phys.* 82 **1985**, 299.
48. L.F. Pacios and P. A. Christiansen J. Ab initio relativistic effective potential with spin-orbit operators. I. Li through Ar *Chem. Phys.* 82 **1985**, 2664.
49. M. M. Hurley, L. F. Pacios, P. A. Christiansen, R. B. Ross, and W. C. Ermler J. Ab initio relativistic effective potential with spin-orbit operators. II.K through Kr *Chem. Phys.* 84 **1986**, 6840.
50. L. A. LaJohn, P. A. Christiansen, R. B. Ross, T. Atashroo, and W. C. Ermler J. Ab initio relativistic effective potential with spin-orbit operators. III.Rb through Xe *Chem. Phys.* 87 **1987**, 2812.
51. R. B. Ross, J. M. Powers, T. Atashroo, W. C. Ermler, L. A. LaJohn, and P. A. Christiansen J. Ab initio relativistic effective potential with spin-orbit operators. IV.Cs through Rn *Chem. Phys.* 93 **1990**, 6654.
52. S. A. Wildman, G. A. DiLabio, and P. A. Christiansen J. Accurate relativistic effective potentials for the sixth-row main groups elements *Chem. Phys.* 107 **1997**, 9975.
53. W. J. Stevens, H. Basch, and M. Krauss, Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the first – and second-row atoms *J. Chem. Phys.* 81 **1984**, 6026.
54. W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, Can. Relativistic Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms *J. Chem.* 70 **1992**, 612.
55. T. R. Cundari and W. J. Stevens Effective core potentials methods for the lanthanides *J. Chem. Phys.* 98 **1993**, 5555.
56. T. R. Cundari and W. J. Stevens Effective core potentials methods for the lanthanides *J. Chem. Phys.* 98 **1993**, 5555.
57. P. Fuentealba, L. v. Szentpaly, H. Preuss, and H. Stoll Pseudopotential calculations for alkaline-earth atoms *J. Phys. B* 18 **1985**, 1287.
58. G. Igel-Mann, H. Stoll, and H.. Pseudopotentials for the main group elements (IIIa through VIIa) *Preuss Mol Phys.* 65 **1988**, 1321.
59. W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, and H. Ab initio pseudopotentials for Hg through Rn *Preuss Mol. Phys.* 74 **1991**, 1245.
60. A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, and H. Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of group 13-17 *Preuss Mol. Phys.* 80 **1993**, 1431.

61. V. Bonifacic and S. Huzinaga Atomic and molecular calculations with the model potential method.I J. Chem. *Phys.* 60 **1974**, 2779.
62. V. Bonifacic and S. Huzinaga Atomic and molecular calculations with the model potential method.II J. Chem. *Phys.* 62 **1975**, 1507.
63. V. Bonifacic and S. Huzinaga Atomic and molecular calculations with the model potential method.III J. Chem. *Phys.* 62 **1975**, 1509.
64. V. Bonifacic and S. Huzinaga Atomic and molecular calculations with the model potential method.IV J. Chem. *Phys.* 64 **1976**, 956.
65. V. Bonifacic and S. Huzinaga J. **1976**, Chem. *Phys.* 65 2332.
66. M. Klobukowski, S. Huzinaga, and Y. Model core potentials: Theory and Applications Sakai in Computational Chemistry: Reviews of Current Trends Vol. 3 World Scientific: Singapore, **1999**; Chapter 2.
67. B. Pittel and W. H. E. Schwarz Chem. *Phys. Lett.* 46 **1977**, 121.
68. G. Frenking, I. Antes, M. Bohme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, and S. F. Vyboishchikov in Reviews in Computational Chemistry Vol. 8 K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, eds. VCH Publishers: New York, **1996**; p. 63.
69. M. Klobukowski Theor. Chim. Acta 83 **1992**, 239.
70. B. C Hauback., H. W Brink., &, H. Fjellvåg **2002**, Accurate structure of LiAlH₄ studied by combined powder neutron and X-ray diffraction. *Journal of alloys and compounds*, 346(1-2), 184-189.
71. T. Ghellab., , Z. Charifi., H. Baaziz., Ş. Uğur., Uğur, G. Ö. K. A. Y., & F. Soyalp., **2016**, First principles study of hydrogen storage material NaBH₄ and LiAlH₄ compounds: electronic structure and optical properties. *Physica Scripta*, 91(4), 045804.
72. R. S. Kumar., E. Kim., O. Tschauner., A. L. Cornelius., M. P. Sulic., & C. M. Jensen., **2007**, Pressure-induced structural phase transition in Na Al H 4. *Physical Review B*, 75(17), 174110.
73. P. Vajeeston., P. Ravindran., R. Vidya., H. Fjellvåg., & A. Kjekshus.,**2003**, Huge-pressure-induced volume collapse in LiAlH₄ and its implications to hydrogen storage. *Physical Review B*, 68(21), 212101.
74. X. Huang., D. Duan., Li, X., Li, F., Y. Huang., Wu, G., ... & Cui, T. **2015**, High-pressure polymorphism as a step towards high density structures of LiAlH₄. *Applied Physics Letters*, 107(4), 041906.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Abdul QAYYUM
Doğum Yeri	
Doğum Tarihi	
Uyruğu	<input type="checkbox"/> T.C. <input checked="" type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	
E-Posta Adresi	
Web Adresi	

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi
Fakülte	Eğitim Fakültesi
Bölümü	Fen Bilgisi Öğretmenliği
Mezuniyet Yılı	2018

Yüksek Lisans	
Üniversite	Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Fizik Ana Bilim Dalı Tezli YL Programı
Programı	Fizik Tezli (YL)
Mezuniyet Tarihi	2022

Doktora	
Üniversite	
Enstitü Adı	
Anabilim Dalı	
Programı	Program Adı
Mezuniyet Tarihi	

Makale ve Bildiriler	
Qayyum, A., Yaşar, D., Kürkçü, C., 2021, Structural and electronic properties of LiAlH ₄ used as hydrogen storage material, 3rd International Hydrogen Energy Conference and Exhibitions (IHEC 2021), June 14-16, 2021, Gazi University, Ankara, TURKEY	